

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Серебряков. Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет. М., Оборонгиз, 1962.

## О ГОРЕНИИ ПОЛИМЕРОВ В ПОЛЕ ПЕРЕГРУЗОК

*А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин*

*(Москва)*

Инерционные перегрузки в определенных условиях существенно влияют на устойчивость и скорость горения различных конденсированных и газовых систем [1—5]. Известно, что под действием повышенных ускорений происходит срыв горения полимеров и горючих жидкостей в окислительной атмосфере [6, 7]. В настоящей работе проведено исследование влияния ускорений на пределы горения полимеров и скорость распространения пламени по их поверхности. Перегрузки в опытах достигали 150 *g*, содержание кислорода в смеси с азотом в окислительной атмосфере изменялось от 10 до 95%. Изучалось горение образцов полиметилметакрилата (ПММА), бумаги (целлюлозы), поливинилхлорида (ПВХ), целлулоида.

### Методика экспериментов

Эксперименты проводились на центрифуге — цилиндрической камере диаметром 40 см, объемом 10 л. Камера откачивалась с помощью форвакуумного насоса до давления 10 торр, а затем заполнялась окислительной атмосферой ( $N_2 + O_2$ ) с необходимым содержанием кислорода. Центрифуга приводилась во вращение с помощью электродвигателя. Для обеспечения вращения атмосферы внутри камеры устанавливались радиальные лопасти. Образцы полимера (цилиндрические стержни ПММА и ПВХ, полоски целлулоидной пленки и бумаги, закрепленные в специальных рамках) располагались в камере в радиальном направлении. Поджигание осуществлялось с помощью нихромовой спирали. Масса образца подбиралась таким образом, чтобы во время опыта содержание кислорода в атмосфере уменьшалось не более чем на 2%.

На крышке камеры располагались смотровые окна, через которые можно наблюдать и фотографировать процесс горения. Скорость распространения пламени по поверхности полимера и качественная картина процесса определялись по фотокадрам. Все опыты проводились при атмосферном давлении.

### Результаты опытов

Качественную картину горения полимеров при повышенных ускорениях рассмотрим на примере горения стержня ПММА. При распространении пламени в направлении от центра (что соответствует горению «сверху вниз» в нормальных условиях) газовый факел отклоняется от радиального направления в сторону вращения центрифуги из-за кориолисова ускорения.

В нормальных условиях (при ускорении  $a = 1g$ ) цвет факела пламени изменяется от бледно-голубого вблизи передней кромки пламени до светящегося желтого в верхней части. Увеличение перегрузок приводит к уменьшению высоты факела в целом и к уменьшению его све-

тящейся части. Одновременно наблюдается уменьшение высоты конуса зоны пиролиза.

При достаточной больших перегрузках распространение пламени по поверхности полимера становилось невозможным, образец самопроизвольно затухал. Срыв горения полимеров под действием перегрузок в настоящих опытах осуществлялся двумя путями.

1. При постоянной угловой скорости центрифуги перегрузки возрастают линейно с радиусом вращения, поэтому при распространении пламени по поверхности полимера в направлении от центра передняя кромка пламени находится в переменном, возрастающем по мере продвижения фронта пламени поле ускорений. Когда величина перегрузок на передней кромке пламени достигала критического значения, пламя переставало распространяться. Далее горение полимера происходило уже при постоянных перегрузках, но процесс принимал нестационарный характер. Происходило выгорание конуса зоны пиролиза, образовавшегося к моменту достижения критических перегрузок. Конус зоны пиролиза постепенно выгорал и поверхность горения становилась плоской. Перед потуханием горела только центральная часть этой плоской поверхности, над горячей частью находился бледно-голубой округлый купол пламени. В целом картина погасания полимера под действием перегрузок аналогична картине погасания полимеров под действием уменьшения концентрации кислорода в составе атмосферы [8], увеличения скорости обдувающего потока окислителя с заданным содержанием кислорода [9], уменьшения диаметра горения полимера [6].

2. После формирования стационарного конуса зоны пиролиза при перегрузках, много меньших критических, резко (за время, меньшее времени выгорания конуса) увеличивалась угловая скорость центрифуги. В этом случае, если новый уровень перегрузок в 2—3 раза или более превышал критическое значение, срыв горения происходил без предварительного выгорания конуса; если же новый уровень перегрузок превосходил критический не более чем в 2—3 раза, то перед затуханием горения наблюдалось частичное выгорание конуса. Факел пламени, образующийся при горении полимера, устойчив вплоть до срыва в отличие от диффузионного факела, образованного при горении предварительно перемешанных газов, который вблизи предела по перегрузкам становился неустойчивым и начинал пульсировать [5].

При распространении пламени по поверхности полимера в направлении к оси вращения (что соответствует горению «снизу вверх» в нормальных условиях) скорость распространения пламени не измерялась, а определялись только предельные перегрузки, при которых происходил срыв горения. Факел пламени и в этом случае отклонялся от радиального направления в сторону вращения центрифуги. Сразу после поджигания образца пламя под действием конвективных потоков быстро охватывало всю его поверхность. Образец прогревался и терял свою механическую прочность. Под действием перегрузок (меньших критических) происходило его растяжение и даже отрыв частей образца. Предельные перегрузки, при которых пламя срывалось при горении к центру, оказались в 3—5 раз больше, чем предельные перегрузки на тех же образцах, но горящих от центра («сверху вниз») (табл. 1, 2). Этот результат находится в качественном согласии с известными данными: в нормальных условиях (при  $a = 1g$ ) предельный кислородный индекс полимеров при горении снизу вверх больше, чем кислородный индекс при горении сверху вниз.

При заданном содержании кислорода в составе атмосферы стационарная скорость распространения пламени по поверхности полимера при возрастании перегрузок вдали от предела практически не меняется, а по мере приближения к пределу начинает уменьшаться (рис. 1, 2). Затем пламя вообще перестает распространяться по поверхности образ-

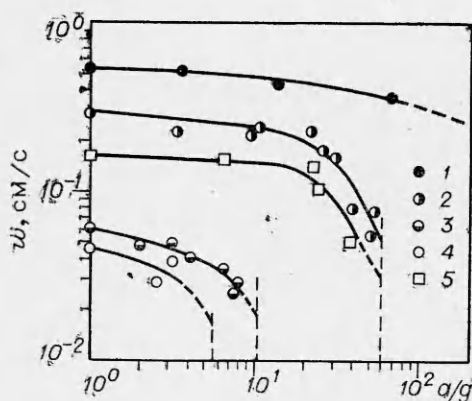


Рис. 1. Зависимость скорости распространения пламени по поверхности цилиндрического стержня ПММА от перегрузок. Концентрация кислорода ( $y$ ): 1—0,75, 2—0,5, 3—0,25, 4—0,21, 5—0,5; 1+4— $d=0,2$  см, 5— $d=0,4$  см.

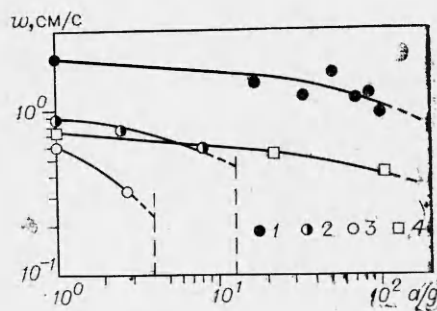


Рис. 2. Зависимость скорости распространения по бумаге от перегрузок.  $y$ : 1—0,5, 2—0,25, 3—0,21, 4—0,5; 1+3—1 слой, 4—4 слоя.

ца, т. е. скорость распространения пламени на пределе горения скачком падает до нуля. Предельная скорость в 2—3 раза меньше, чем при  $a=1g$ . Опыты проводились при различном содержании кислорода в составе атмосферы. В условиях перегрузок, так же как и при  $a=1g$ , для данного образца полимера скорость распространения пламени возрастает при увеличении содержания кислорода в составе атмосферы. При этом возрастает также устойчивость горения, т. е. срыв горения при увеличении содержания кислорода происходит при больших перегрузках (см. рис. 1—3). На нашей установке ( $a < 150g$ ) удалось получить гашение цилиндрических образцов ПММА диаметром 0,2 см при  $Y < 0,75$  (см. рис. 1) и листов бумаги толщиной  $6,5 \cdot 10^{-3}$  см при  $Y < 0,5$  (см. рис. 2). Отметим, что скорости распространения пламени по ПММА и бумаге при одинаковом содержании кислорода в атмосфере отличаются почти на порядок, а предельные перегрузки для этих двух материалов при одинаковом содержании кислорода в атмосфере практически совпадают.

Таблица 1

Критические значения перегрузок при горении бумаги

Количество слоев	$y$		
	0,21	0,25	0,5
1	4; 41	13; 58	>100; >100
2	2,6; 25	13; 58	>100; >100
4	При 1g не горит	11; 60	>100; >100

Примечание. Первая цифра соответствует распространению пламени сверху вниз, вторая — снизу вверх.

Таблица 2

Критические значения перегрузок при горении цилиндрических стержней ПММА

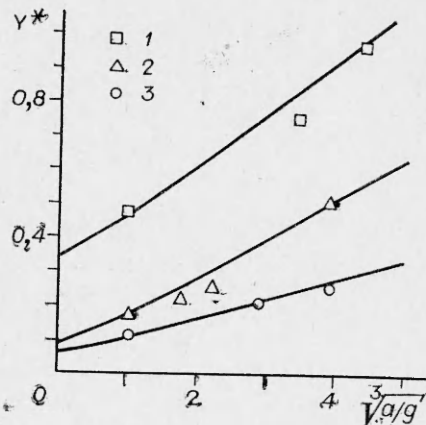
$d$ , мм	$y$			
	0,21	0,25	0,5	0,75
2	5,5; 15	11; 30	60; >100	>100; >100
4	—	9; 30	51; >100	—
6 *	—	11	—	—

\* Распространение пламени сверху вниз.

Увеличение диаметра (толщины) образца приводит к уменьшению скорости распространения пламени. Предельные перегрузки при малом содержании кислорода в составе атмосферы несколько уменьшаются, а при повышенном — практически не зависят от диаметра образца (см. табл. 1, 2, рис. 1, 2).

Кроме ПММА и бумаги, опыты проводились с цилиндрическими стержнями ПВХ диаметром 0,2 см и целлулоидными

Рис. 3. Зависимость критического кислородного индекса полимеров от перегрузок. 1 — ПВХ; 2 — ПММА; 3 — целлюлоид (кривые — расчет по формуле (5)).



пленками толщиной  $1,2 \cdot 10^{-3}$  см. Эти полимеры существенно отличаются друг от друга по горючести. Их стандартные кислородные индексы равны: для целлюлоида  $Y^* = 0,11$ , для ПММА —  $0,174$ , для ПВХ —  $0,48$ . Различен также характер горения этих материалов: у ПВХ факел пламени ярко-желтый, горение сопровождается обильным сажеобразованием; пламя ПММА — желто-голубое, этот полимер сгорает без образования конденсированного остатка; у целлюлоида пламя желтое, после сгорания остается сажистый каркас. В опытах определялись предельные перегрузки, при которых происходил срыв горения в атмосфере с заданным содержанием кислорода. Эти данные по сути дела представляют собой предельные кислородные индексы полимеров в зависимости от перегрузок (см. рис. 3). По мере увеличения перегрузок наблюдался монотонный рост предельных кислородных индексов всех исследованных полимеров.

#### Обсуждение результатов

По мере роста перегрузок возрастают архимедова сила и скорость конвективного подъема горячих продуктов сгорания. Это приводит к подосу холодного окислителя из окружающей атмосферы к поверхности горения полимеров. Интенсивность поступления реагентов в газовое диффузионное пламя при определенных условиях может превысить критическую величину, пламя «захлебывается» холодным окислителем и после выгорания конуса зоны пиролиза погаснет.

Скорость распространения пламени по поверхности полимера и устойчивость его горения определяются процессами, происходящими на передней кромке газового пламени, где горение протекает вблизи критических условий и существенно кинетика химических реакций горения. Характерный размер  $l$  передней кромки (носика) пламени при горении полимеров  $l \propto \kappa/u_0 = \lambda/c(\rho u)_0$ , где  $(\rho u)_0$  — массовая скорость выгорания полимера на передней кромке пламени. Эта скорость не равна скорости распределения пламени по поверхности полимера  $w$ .

Кроме характерных размера и скорости в критерий конвективного срыва пламени должно войти ускорение  $a$ . Безразмерные комбинации, от которых зависит конвективное движение газа в пламени, есть критерии Фруда  $Fr = al/u^2$  и Галилея  $Ga = al^3/v^2$ . При условии, что коэффициенты переноса, т. е. коэффициенты вязкости  $\nu$ , температуропроводности  $\kappa$  и диффузии  $D$  равны между собой, а характерный размер системы и скорость связаны соотношением  $l \propto \kappa/u_0$ , эти критерии становятся тождественными. Таким образом, критерий конвективного срыва горения можно в первом приближении записать в виде

$$Fr = Ga = \frac{al}{u^2} = \frac{a\kappa}{u^3} \propto \frac{a\rho^2}{(\rho u)_0^3} = \text{const}, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность газа, пропорциональная давлению в окружающей полимер атмосфере.

Размер газового факела может быть значительно больше, чем  $l$ , однако если рассматривать горение достаточно длинного стержня полимера, то процесс горения не будет зависеть от размера пламени, пламя

будет распространяться с постоянной скоростью. Поэтому характерный размер факела пламени в первом приближении в критерий срыва входить не должен. В принципе критерий срыва может слабо зависеть от толщины образца и размера пламени.

Процесс горения может зависеть также от кинетических параметров, т. е. от  $RT_{\max}/E$  и  $T_{\max}/T_0$ , где  $T_{\max}$  — максимальная температура горения,  $E$  — эффективная энергия активации реакции горения. При рассмотрении полимера одного сорта  $E$  и  $T_{\max}$  меняться не будут, поэтому ими можно пренебречь. При исследовании группы полимеров следует учесть, что косвенно кинетические параметры горения входят в интегральную характеристику процесса горения: наибольшую скорость выгорания полимера  $(\rho u)_0$ , поэтому наиболее сильную экспоненциальную зависимость от этих параметров критерий (1) учитывает.

Массовая скорость выгорания полимера на передней кромке пламени  $(\rho u)_0$  является функцией состава и строения полимера, давления  $p$ , содержания кислорода в составе атмосферы  $Y$ , начальной температуры полимера  $T_0$  и т. д. В работе [10] в результате обработки опытных данных по предельным размерам горения полимеров получена зависимость

$$(\rho u)_0 \sim Y p^{0,75} / A, \quad (2)$$

где  $A$  — константа для данного сорта полимера,  $A = 1$  для ПММА и полиэтилена,  $A = 1,51$  для ПВХ и  $A = 0,53$  для целлулоида. Подставив  $(\rho u)_0$  из выражения (2) в критерий (1), получим зависимость между предельными перегрузками и давлением и составом окружающей атмосферы

$$Y^* \sim \frac{A u^{1/3}}{p^{0,1}}. \quad (3)$$

Таким образом, в первом приближении критический кислородный индекс полимеров, вызванный чисто конвективными теплотерями, должен быть пропорционален корню кубическому из значения перегрузок, слабо зависеть от давления и не зависеть от размеров образца.

Опыты с ПММА и бумагой показали, что критические перегрузки действительно, в соответствии с критерием (3), практически не зависят от диаметра (толщины) образца (см. табл. 1). При горении бумаги на воздухе ( $Y = 0,21$ ) критические перегрузки несколько уменьшаются с увеличением толщины образца, что можно объяснить горением вблизи предела по толщине. Действительно, четырехслойные образцы бумаги не горели в воздухе даже при нормальной силе тяжести.

Исследование зависимости критического кислородного индекса полимеров от давления в условиях повышенных ускорений не проводилось, однако известно, что при  $a = 1g$  кислородные индексы ПММА и полиэтилена от давления практически не зависят [11], что согласуется с (3). Для выяснения связи кислородного индекса полимеров с перегрузками опытные данные в соответствии с критерием (3) откладывались в координатах  $Y^*$ ,  $a^{2,33}$  (см. рис. 3). При больших перегрузках экспериментальные точки ПВХ, ПММА и целлулоида действительно группировались вдоль прямых. Отношение наклонов прямых для этих полимеров равно отношению соответствующих значений констант  $A$ , полученных ранее из других экспериментов [10]. Таким образом, критерий (3) удовлетворительно описывает условия конвективного срыва горения не только для одного полимера, но и для группы полимеров.

Точки, соответствующие нормальным условиям ( $a = 1g$ ), лежат на графике выше прямых линий  $Y \sim a^{2,33}$ , если их провести через начало координат. Отметим, что эти прямые соответствовали бы условиям чисто конвективного срыва пламени, если  $(\rho u)_0 \sim Y p^{0,75} / A$  во всей области изменения  $Y$  и  $p$ . Фактически в области пониженной концентрации

кислорода и малых давлений на границе экспериментальной области определения соотношения (2) массовая скорость выгорания полимера может отклоняться от этой зависимости. Кроме того, при малых перегрузках могут стать существенными другие, отличные от конвективных, источники теплопотерь. В частности, теплопотери излучением.

В зависимости от сорта полимера и состава продуктов сгорания интенсивность излучения пламени может сильно изменяться. Если факел пламени при горении полимеров прозрачен, то излучать могут трехатомные молекулы углекислого газа и паров воды [12]. Если при горении полимера образуются сажистые частицы и факел непрозрачен, то излучение будет происходить с поверхности пламени. В работе [8] рассмотрен также случай излучения с твердой поверхности зоны пиролиза.

Для определенности предположим, что факел пламени прозрачен. Тогда в условиях невесомости (конвекции нет) на пределе горения отношения потерь тепла излучением из зоны носика газового пламени к полному тепловыделению в этой зоне должно быть, согласно [12, 13], порядка

$$\frac{\sigma T_{\max}^4 l S}{q(\rho u)_0 S} \simeq \frac{RT_{\max}}{E},$$

где  $S$  — рассматриваемая поверхность пламени. Считая в первом приближении, что  $T_{\max} \sim Y^{0,25}$ ,  $l \sim \kappa/u_0$ , и заменяя  $(\rho u)_0$  по (2), получим критерий срыва горения за счет теплопотерь излучением:

$$\frac{A^2}{Y p^{0,5}} = \text{const или } Y^* = C_1 \frac{A^2}{p^{0,5}}. \quad (4)$$

В критерии (4) константа  $C_1$  может изменяться при переходе от одного сорта полимера к другому.

Интерполяционное выражение, учитывающее конвективные и радиационные теплопотери, представим в виде

$$C_1 \frac{A^2}{Y^* p^{0,5}} + C_2 \frac{a^{0,33} A}{p^{0,1} Y^*} = 1. \quad (5)$$

Константы  $C_1$  и  $C_2$  в (5) получены путем подгонки зависимости (5) к опытным данным (см. рис. 3). Константа  $C_2 = 0,13$  независимо от сорта полимера, а  $C_1 = 0,15$ ;  $0,08$  и  $0,22$  для ПВХ, ПММА и целлулоида соответственно.

Таким образом, в работе проведено экспериментальное исследование горения полимеров в условиях повышенных ускорений. Показано, что при достаточно больших перегрузках происходит срыв горения полимеров, причем критические значения перегрузок пропорциональны кубу концентрации кислорода в составе окислительной атмосферы и практически не зависят от диаметра образца. При малых ускорениях критический кислородный индекс полимеров обусловлен конвективными потерями и потерями излучением.

Поступила в редакцию  
11/XI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

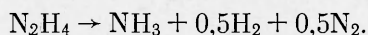
1. В. Н. Кривулин, Л. А. Ловачев и др. Горение и взрыв. М., Наука, 1972.
2. Э. И. Штессель, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1973, 9, 6, 855.
3. А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин и др. ФГВ, 1978, 14, 6, 29.
4. В. С. Бабкин, С. С. Хлевной. ФГВ, 1972, 8, 4, 597.
5. R. A. Altenkirch, R. Eichhorn et al. XVI Sympos. (Intern.) of Combustion, 1976, 1165.
6. А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин. ФГВ, 1978, 14, 2, 56.
7. A. D. Margolin, V. P. Karrov. SAE J., 1974, 74/165, 1.

8. M. Sibulkin, M. W. Little. Combustion and Flame, 1978, 31, 197.
9. A. S. Fernandez-Pello, S. R. Ray, I. Glassman. Comb. Sci. Techn., 1978, 19, 1—2, 19.
10. А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин. Химическая физика горения и взрыва. Горение гетерогенных и газовых систем. Черноголовка, 1977.
11. C. P. Fenimore, G. W. Jones. J. Appl. Pol. Sci., 1969, 13, 285.
12. Я. Б. Зельдович ЖЭТФ, 1941, 11, 1, 159.
13. А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин. Докл. АН СССР, 1978, 242, 6, 1326.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ЖИДКОГО ГИДРАЗИНА С ОТБОРОМ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ ПЛАМЕНИ

А. П. Алексеев, Г. Б. Манелис  
(Черноголовка)

Горение гидразина в трубках разного диаметра рассматривалось в [1—3]. Установлено, что тепловые потери существенно сказываются на виде зависимости скорости горения и от давления  $p$ . При давлениях ниже атмосферного в трубках малого диаметра, несмотря на относительно большие тепловые потери (по сравнению с трубками большого диаметра), массовая скорость горения оказывается выше вследствие искривления фронта пламени. При давлениях выше атмосферного зависимость  $u(p)$  в трубках малого диаметра имеет характерный вид: вначале горение происходит по насыщающейся кривой, а затем с повышением давления наступает переход к ускоренному горению. Начиная с диаметров трубки больше 10 мм, зависимость  $u(p)$  имеет плавный ход. Распространение пламени происходит в ограниченных пределах давлений. Так, в трубке с  $d = 5$  мм пламя 100%-ного гидразина распространяется только в интервале давлений 0,2—50 атм [4]. Разложение гидразина идет по уравнению



Столь полное изучение гидразина делает его удобным объектом исследования, если последнее проводится с целью отработки методики или получения новых данных.

В работе исследуется горение жидкого гидразина с отбором и анализом газообразных продуктов, взятых непосредственно из пламени при давлениях выше атмосферного.

### Экспериментальная часть

Исходный гидразин содержал  $\sim 2\%$  воды. Количество влаги остается постоянным, так как все подготовительные операции с гидразином проводятся в герметичном боксе, заполненном сухим аргоном. Горение гидразина осуществлялось в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона. Гидразин горел в кварцевых трубках диаметром 8 и 10,8 мм. Скорость горения измерялась фиксированием моментов прохождения света от пламени через две щели, которые располагались на расстоянии 6,5 мм друг от друга: свет проходил через щели, окно бомбы и попадал на фотоэлектронный умножитель; сигнал регистрировался шлейфовым осциллографом. Давление измерялось с помощью индуктивного датчика ДД-10. Температурные измерения проводились с помощью прокатанных вольфрам-ренийевых термопар толщиной 10 мкм. Погрешность измерения температуры составляла  $\pm 30^\circ\text{C}$ .