

части равенства, и после возведения в квадрат получим

$$\left(1 - \frac{3}{2} \delta\right)^{2/3} \approx \frac{1}{\delta^2} \left[\frac{s^2 C^{1/3}}{2} - 2\beta \right]^2 \approx \frac{1}{\delta^2} \left(\frac{s^4 C^{2/3}}{4} - 2\beta s^2 C^{1/3} \right).$$

Приравнявая левые части с (37), имеем $(s^2 - \delta^2) = 8\beta C \frac{1}{\delta}$. Подставим в это выражение δ из (36), в результате находим $C = 3^{15/4} 2^{3/4} \beta^{3/4}$. Соответственно для расстояния ξ_* имеем выражение

$$\xi_* = 2^{1/4} 3^{5/4} \beta^{5/4}.$$

Сделаем несколько замечаний.

Уравнение (10) при переходе к новой независимой переменной $y = 2/\sqrt{p}$ принимает вид

$$\frac{d^2 V}{dy^2} + \frac{1}{y} \frac{dV}{dy} + \delta \left(1 + \frac{1}{2} y \frac{dV}{dy} \right) e^V = 0$$

с граничными условиями для V :

$$V|_{y \rightarrow 0} < \infty, \quad V|_{y=2} = 0.$$

Но это — задача о стационарном тепловом взрыве для цилиндрического сосуда радиуса 2 с необычным источниковым членом. Следовательно, физика формирования стационарного ламинарного пламени (в данном случае при $Le = 0$) тесно связана с механизмом установления термодинамического равновесия в цилиндрическом сосуде с реакционноспособной средой.

Изложенный способ решения задачи о распространении пламени имеет по сравнению с известным методом сращиваемых асимптотических разложений более глубокий физический смысл, к тому же, математический проще. Здесь, кроме выражения для скорости пламени, находятся более удобные аналитические формулы для распределения температуры и концентрации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сабденов К. О., Постышков С. И. К теории ламинарного пламени (сообщение I) // ФГВ.— 1993.— 29, № 1.

г. Томск

Поступила в редакцию 20/IV 1991.
после доработки — 4/II 1993

УДК 541.427+541.64+621.375.826

Э. Е. Саид-Галиев, Л. Н. Никитин, Н. М. Беломоина, Е. С. Кронгауз

ВЛИЯНИЕ ГАЛОИДИРОВАНИЯ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНА НА ЕГО ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ В ПОЛЕ ЛАЗЕРНОГО ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ

Исследовано влияние химически связанного галоида на индукционный период вспышки полифенилхивоксалина в условиях линейного пиролиза. В качестве источника зажигания использовали CO₂-лазер непрерывного действия. Установлено, что зависимость периода вспышки от плотности мощности носит гиперболический характер. Введение в структуру полимера галоида эффективно повышает стойкость к воспламенению.

Использование лазера в качестве источника нагрева интересно тем, что позволяет рассчитать с некоторой погрешностью (связанной с ошибкой определения теплофизических и оптических свойств образца) плотность энергии E , соответствующую различным стадиям нагрева полиме-

© Э. Е. Саид-Галиев, Л. Н. Никитин, Н. М. Беломоина, Е. С. Кронгауз, 1993.

Рис. 1. Схема лазерной установки.

1 — непрерывный CO₂-лазер марки ИЛГН-709 ($\lambda = 10,6$ мкм, 100 Вт, диаметр луча 16,5 мм); 2 — затвор; 3 — пакет окон из AgBr и NaCl — ослабитель потока; 4 — линза из NaCl ($F = 25$ см); 5 — камера; 6 — образец; 7 — секторный ослабитель потока; 8 — калориметр ИМО-2Н с приемной головкой для измерения мощности потока; 9 — фотодиод ФД-24; 10 — осциллограф С8-13 для измерения τ_B .

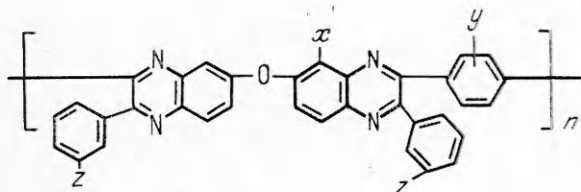
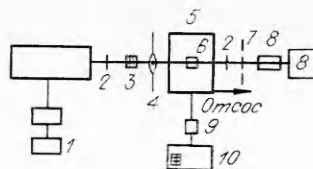
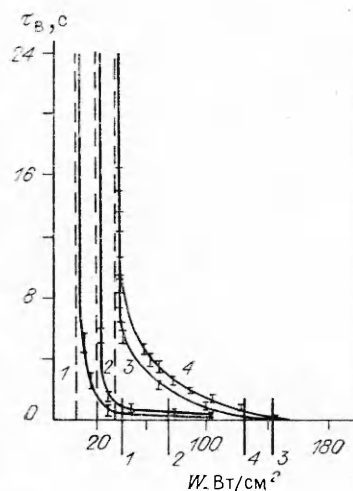


Рис. 2. Строение полимеров; X = Y = Z = H (ПФХ), X = Br, Y = Z = H (ПФХ — 13 % Br), X = Y = Br, Z = H (ПФХ — 19 % Br), X = Y = H, Z = I (ПФХ — 33 % I).

Рис. 3. Зависимость величины индукционного периода вспышки от плотности мощности лазерного излучения.

1 — ПФХ; 2 — ПФХ — I; 3 — ПФХ — 13 % Br; 4 — ПФХ — 19 % Br. Штриховые линии — $W_{гр}$, вертикальные штрихи — W_* .



ра: плавлению, декомпозиции, вспышке и др. Это важно для процессов резки, сварки, сверления, травления полимеров, пиролиза и модификации их поверхности и т. д.

Лазерный нагрев обладает высокой плотностью мощности. Скорость подъема температуры поверхности образца достигает нескольких тысяч градусов в секунду. Фактически — это мощный тепловой удар [1, 2].

Лазерное ИК-излучение с плотностью мощности W выше некоторой $W_{кр}$ ($\approx 8 \div 10$ Вт/см²) вызывает вспышку полимеров, содержащих в своей структуре водород. Часто в лазерных технологических процессах горение полимеров нежелательно или их вспышку необходимо задерживать. Отсюда возникает задача увеличения индукционного периода вспышки τ_B либо $W_{кр}$, которая в обычных условиях горения решается, как известно, применением термостабилизаторов, антиоксидантов и антипиренов. Однако для условий лазерного зажигания эффективность известных методов антипирирования не проверялась.

Данная работа посвящена проверке эффективности одного из методов антипирирования — введения химически связанного галогена в условиях лазерного зажигания. На примере галоидзамещенных полифенилхинокаллинов (ПФХ) исследуется влияние химически связанных Br и I на величину τ_B в поле излучения CO₂-лазера ($\tau_B = \tau_1 - \tau_2$, где τ_1 — момент падения луча на образец; τ_2 — момент воспламенения, определяемый по появлению пламени и фиксируемый с помощью фотодиода).

Схема экспериментальной установки для измерения времени вспышки в условиях лазерного зажигания приведена на рис. 1. Объекты исследования ПФХ — самозатухающие термопластичные полигетероарилены, перспективные в качестве связующего для современных композиционных материалов [3]. На воздухе без действия лазерного луча полимер самозатухает, однако горение в начальный период наблюдается. В поле лазерного излучения образец воспламеняется и устойчиво горит до полной потери газообразных веществ, поддерживающих горение. Поэтому процесс можно охарактеризовать как горение под действием внешнего энергетического фактора. Негалоидированный ПФХ синтезировали по методике [4]. Строение полимеров показано на рис. 2.

Бромированный образец (ПФХ — 13 % Br) получили непосредственным бромированием ПФХ по методике [5]. Дополнительное бромирование этого образца давало полимер ПФХ — 19 % Br. Иодированный полимер ПФХ — 33 % I получали согласно [4] из соответствующего иодированного бис- α -дикетона. Образцы для исследования прессовались при давлении 70 МПа и температуре 293 К в цилиндры диаметром 6 и высотой 5 мм.

Время вспышки полимера или индукционный период воспламенения τ_b зависит от времени достижения критической концентрации горючих газов, выделяющихся в результате пиролиза, что близко связано с временем нагрева до температуры активной деструкции образца. Величина τ_b в случае лазерного нагрева при постоянных условиях эксперимента (химическое строение, теплофизические свойства, масса и геометрия образца, характеристики окружающей среды) зависит от скорости подвода энергии $E/(s \cdot \tau)$ (Дж/(см² · с)) или от плотности мощности потока W (Вт/см²).

В работе измеряли зависимость $\tau_b = f(W)$ (рис. 3). Поскольку диаметр луча больше диаметра образца, соблюдались условия линейного пиролиза.

За величину $W_{кр}$ условно принимали значение плотности мощности лазерного излучения, при котором $\tau_b = 50$ с. При $W > W_{кр}$ воспламенение происходит при $\tau_b < 50$ с. Когда $W < W_{кр}$ воспламенение маловероятно и при $\tau_b > 50$ с, так как выравниваются скорости теплоподвода и диссипации энергии лазерного излучения, и температура образца стабилизируется, оставаясь меньше критической, необходимой для воспламенения полимера.

При $W \rightarrow \infty$ $\tau_b \rightarrow 0$, и полимер можно характеризовать величиной W_* — плотностью мощности, соответствующей мгновенной (произвольно выбранной, например $\tau_b < 0,5$ с) вспышке.

Исследуемые образцы отличались по характеру поведения в поле лазерного излучения. При $W > W_{кр}$ ПФХ воспламенялся и горел коптящим пламенем с самозатуханием при выносе из потока. Образцы, содержащие галоид, медленно раскалялись на всю толщину, постепенно расщепляясь с торца, с непрерывным выбросом микрофакела сгорающих летучих продуктов навстречу лазерному потоку, а лишь затем следовала общая вспышка. Сажеобразование в пламени полностью отсутствовало.

Анализ графиков показывает, что у ПФХ, содержащих Br и I, зависимость $\tau_b(W)$ заметно сдвинута в область высоких значений W . Верхняя ветвь гиперболы стремится к асимптоте, соответствующей $W_{кр}$, в области которой наблюдается большой разброс по τ_b . Причина такого разброса заключается в том, что режим лазерного пиролиза нагрева близок здесь к обычному, большую роль играют теплофизические свойства, и, следовательно, качество образца.

С ростом W режим нагрева все больше отклоняется от обычного. При $W \rightarrow \infty$ толщина прогретого до температуры деструкции слоя стремится к нулю. В этих условиях деструкции подвергается только поверхность образца. Чем больше W , тем меньше разброс данных.

Наряду с воспламенением происходит диспергирование полимера (для ПФХ отчетливо наблюдается в вакууме при $W > 50$ Вт/см²). Этот режим близок, видимо, к третьему режиму линейного пиролиза [6, 7]. При $W \geq 1 \div 2$ кВт/см² полимеры подвергались диспергированию (абляции) без горения.

Известно, что эффективность замедления пламенных реакций для галогеносодержащих органических соединений изменяется в ряду $F < Cl < Br < I$ [6]. Анализ рис. 3, показывающего влияние связанного галоида на замедление вспышки полимера, приводит к результатам, представленным в табл. 1. Из этих данных можно заключить, что введение в полимер I приводит к росту порога воспламенения в ~ 2 раза. Рост τ_b у ПФХ-I по сравнению с ПФХ происходит до $W \approx 75$ Вт/см², однако уже после $W \geq 45$ Вт/см² эта разница незначительна. При

Таблица 1

Влияние связанного галоида в полимере на время вспышки в поле лазерного излучения *

Полимер	$W_{кр}$, Вт/см ²	W_* , Вт/см ²
ПФХ	14,0	50
ПФХ — I	27,5	60
ПФХ — 13 % Br	40,0	140
ПФХ — 19 % Br	40,0	120

* W_* соответствует $\tau_B = 0,4$ с. Воспламенение отсутствует, если $\tau_B > 50$ с.

Таблица 2

Элементный анализ исходных и пиролизованных полимеров

Полимер	Исходный		Пиролитический остаток	
	H, %	галогид, %	H, %	галогид, %
ПФХ	4,0	—	2,47	—
ПФХ — I	2,42	33,75	2,33	4,32
ПФХ — 13 % Br	3,45	13,50	2,00	сл.
ПФХ — 19 % Br	—	19,50	—	сл.

$W > 75$ Вт/см² различий в величине τ_B не наблюдается. Введение Br (ПФХ — 13 % Br) повышает $W_{кр}$ в ~ 3 раза. Зависимость $\tau_B(W)$ сдвинута в область высоких значений W ($W_{*} \text{ ПФХ — 13 \% Br} / W_{*} \text{ ПФХ} \approx 3$). Дополнительное бромирование несколько снижает τ_B , но значение $W_{кр}$ фактически не меняется. Зависимость $\tau_B = f([Br])$ носит, вероятно, экстремальный характер.

Необходимо отметить, что строгой корреляции влияния галоида на увеличение кислородного индекса (КИ) и устойчивость к воспламенению не наблюдается. Так, введение 33 % I и 13 % Br повышает КИ с 40 до 46,5 и 50, а $W_{кр}$ возрастает в 2 и 3 раза, соответственно. Кроме того, тип галоида заметно влияет на стойкость к воспламенению, а КИ к нему малочувствителен [8]. То же самое относится к содержанию Br.

Изменение состава полимера при лазерном пиролизе можно проследить по данным элементного анализа (табл. 2). Пиролитический остаток представлял собой разрыхленный пористый кокс большого объема, чем начальный образец, но сохраняющий форму искривленного цилиндра и не рассыпающийся в порошок. Например, предельная потеря массы для образца ПФХ — 19 % Br при $W = 70$ Вт/см² и времени облучения несколько минут, составила 18 %. Из таблицы следует, что после пиролиза содержание водорода в полимере снижается, а галоид расходуется почти полностью. Отсюда можно предположить, что ингибирование в условиях лазерного облучения может быть связано с выделением галоидоводорода. Одновременно галоид, отщепляясь, возможно, принимает участие в предпламенной стадии пиролиза как ингибитор радикальных реакций. Галоидоводород и галоид могут также обрывать реакции в пламени. Механизм требует специального изучения.

Таким образом, химически связанный галоид в условиях лазерного пиролиза способствует увеличению индукционного периода вспышки полигетероарилена. Галоидирование полимера препятствует образованию дыма при горении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. Термохимическое действие лазерного излучения // Успехи физ. наук.— 1982.— 138, вып. 1.— С. 45.
2. Коршак В. В., Никитин Л. Н., Меринов И. Г. и др. Нестационарное тепловое поле, создаваемое лазерным излучением с длиной волны 10,6 мкм на поверхности изделий из полифениленоксида // Механика композит. материалов.— 1985.— № 6.— С. 1074.
3. Коршак В. В., Грибова И. А., Слонимский Г. Л. и др. Зависимость антифрикционных свойств наполненных полимерных систем на основе полифенилхиноксалина от способа введения наполнителя // Трение и износ.— 1988.— 9, № 1.— С. 26.
4. А. с. 483409 СССР, МКИ. Способ получения полифенилхиноксалинов/В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин.— Оpubл. 19.02.74. Бюл. № 33.
5. А. с. 615098 СССР, МКИ. Способ получения галогенированных полифенилхиноксалинов/В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Х. Фроммельт и др.— Оpubл. 28.08.76. Бюл. № 26.
6. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов.— М.: Наука, 1981.

7. Штейнберг А. С., Улыбин В. Б., Долгов Э. И. и др. Эффект диспергирования в процессах линейного пиролиза и горения полимеров // Горение и взрыв: Материалы III Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— М.: Наука, 1972.— С. 124.
8. Беломонна Н. М., Вахтангишвили Л. Б., Бабич С. А. и др. Ограниченно горючие полифенилхиноксалины // Первая Междунар. конф. по полимерам повышенной горючести: Тез. докл.— Алма-Ата, 1990.— Т. 2.— С. 46.

г. Москва

Поступила в редакцию 30/VII 1991,
после доработки — 11/III 1993

УДК 535.853

Б. Ф. Бояршинов, А. А. Волков, С. Ю. Федоров

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАРС-СПЕКТРОМЕТРА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕМПЕРАТУР И КОНЦЕНТРАЦИЙ В ВОДОРОДОВОЗДУШНОМ ПЛАМЕНИ

Опираясь на преимущества, которые появляются при использовании чисто вращательных спектров водорода, создан сравнительно простой КАРС-спектрометр. С его помощью в струе и факеле водорода проведены одновременные измерения мгновенных значений температуры и концентрации горючего с высоким пространственным разрешением. Приводятся данные по пульсационной структуре течения.

При исследовании турбулентных течений, в том числе и с горением, необходима аппаратура с высоким временным и пространственным разрешением (порядка 1—100 нс и 0,1 мм). Этим требованиям отвечают оптические средства диагностики, основанные на использовании спектрометрии когерентного антистоксового рассеяния света (КАРС-спектрометрия). Физические принципы метода изложены в большом количестве работ (см. в [1]).

С помощью мощных импульсных лазерных пучков возбуждается излучение света в ограниченном объеме газа, энергетический и спектральный состав которого позволяет получить данные о концентрации выбранного компонента газовой смеси и о температуре, не внося возмущений в исследуемый объект. В работе [2] одновременно измерены температура и концентрация азота в турбулентном пропановоздушном пламени с разрешением 10 нс и 1 мм соответственно. Подобные данные позволяют проанализировать пульсационную структуру пламени, определить в опытах функции плотности вероятности, которые необходимы для построения различных теоретических моделей.

Использование азота в качестве определяемого вещества оправдано тем, что он присутствует во всех областях пламени в качестве пассивной примеси. Однако возбуждение и обработка КАРС-спектров азота с целью получения данных о мгновенной температуре предъявляет повышенные требования к излучающей и приемной аппаратуре. При изучении водородовоздушного пламени, а также при создании двигателей, работающих на водороде, может быть полезным измерение температуры и концентраций именно этого вещества. Заметные преимущества появляются при работе с вращательными спектрами водорода, которые состоят из серии изолированных линий сравнительно высокой интенсивности. Это удобно с точки зрения регистрации и обработки результатов измерений и в конечном счете приводит к упрощению аппаратуры, делает ее доступной для лаборатории не только спектрометрического профиля.

В настоящей работе описан сравнительно простой КАРС-спектрометр для одновременных измерений мгновенных температур и концентраций водорода. Он создан на базе серийно выпускаемого лазера ЛЖИ-501.

© Б. Ф. Бояршинов, А. А. Волков, С. Ю. Федоров, 1993.