

4. Ю. И. Никаноров, М. С. Медведева. Сверхтвёрдые материалы, 1979, 2.
 5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М., Наука, 1964.
 6. А. Р. Уббелохде, Ф. А. Льюис. Графит и его кристаллические соединения. М., Мир, 1965.
 7. Л. С. Понтрягин. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М., Наука. 1965.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ГОРЕНИЯ И СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ВДОЛЬ ПЛОСКИХ СЛОЕВ ИММА

Л. И. Алдабаев, Н. Н. Бахман,

Б. Н. Кондриков, Л. А. Шутова

(Москва)

В работе [1] изучены критические условия горения пленок ПММА на медных проволоках и стеклянных нитях. Эта задача представляет интерес для оценки горючести изоляционных покрытий на электропроводах, а также горючести стеклопластиков. В данной работе проведены аналогичные опыты для плоских слоев ПММА на различных подложках, что может быть полезным для оценки горючести лакокрасочных покрытий, а также остатков полимерных материалов на стенках технологического оборудования.

Методика нанесения пленок из раствора в летучем растворителе, которая обеспечивала хорошую воспроизводимость результатов для тонких пленок на проволоках и нитях [1], оказалась непригодной для пленок ПММА на металлических пластинах, так как в этом случае минимальная толщина пленок (Δ_{kp}), способных к устойчивому горению, гораздо выше, чем в цилиндрическом случае. Между тем нанесение толстых пленок указанным методом требует много времени, равномерность толщины пленок при больших Δ резко ухудшается, к тому же толстые пленки легко отслаиваются от пластины.

Опыты проводились со слоями порошкообразного ПММА (средний размер частиц 3—5 мкм), подпрессованными до различной плотности. Использовалась дюралевая кювета, состоявшая из плиты (длиной 280, шириной 40 и толщиной 15 мм) со сквозным отверстием, в котором с помощью микрометрического винта перемещался поддон шириной 26 и толщиной 15 мм (длина поддона 200 мм). Перед проведением опыта поддон устанавливался так, чтобы поверхность слоя ПММА находилась заподлицо с поверхностью дюралевой плиты. Поджигание производилось никромовой спиралью по всей ширине заряда. Скорость пламени w вдоль поверхности слоя измерялась с помощью перегораживающих проволочек и шлейфного осциллографа. Ширина слоя b выбрана такой, чтобы скорость пламени не зависела от нее.

Из табл. 1, где приведены критические параметры горения горизонтальных слоев ПММА, следует, что величина Δ_{kp} лежит в пределах

Таблица 1

ρ , г/см ³	δ	Δ_{kp} , мм	$w_{kp} \cdot 10^2$, см/с	$u_{kp} \cdot 10^3$, см/с	$w_{kp} \Delta_{kp} \cdot 10^3$, см ² /с	$u_{kp} \Delta_{kp} \cdot 10^4$, см ² /с	$\rho u_{kp} \Delta_{kp} \cdot 10^4$, г/(см·с)
0,70	0,59	2,7	1,45	0,8	3,9	2,3	1,6
0,45	0,38	2,3	1,60	1,4	3,6	3,1	1,4
0,30	0,25	2,0	2,30	2,2	4,5	4,4	1,3

Таблица 2

Материал прокладки	Δ_{kp} , мм	$w_{kp} \cdot 10^2$, см/с	$w_{kp} \Delta_{kp} \cdot 10^3$, см ² /с	$\rho w_{kp} \Delta_{kp} \cdot 10^3$, г/(см·с)
Без прокладки	2,7	1,4	3,9	2,7
1 лист бумаги толщиной 70 мкм	1,9	2,0	3,9	2,7
5 склеенных листов бумаги общей толщиной 630 мкм	1,4	1,9	2,7	1,9
Слюдя толщиной 250 мкм	<0,7	2,0	—	—

2—2,7 мм (в то время как в [1] для пленок ПММА на горизонтальных проводах диаметром 150 и 700 мкм $\Delta_{kp} = 40$ и 165 мкм). При уменьшении плотности слоя ρ величина Δ_{kp} уменьшается. Этот результат понятен: чем ниже ρ , тем ниже теплопроводность слоя ПММА и тем меньше теплопотери от пламени в подложку.

Критическая скорость пламени w_{kp} вдоль поверхности слоя ПММА составляла 0,15—0,25 мм/с, а критическая нормальная скорость горения $w_{kp} = w_{kp} \sin \gamma$ (где γ — угол выгорания слоя ПММА) — на порядок меньше; при этом w_{kp} и w_{kp} возрастают при уменьшении ρ .

При горении пленок ПММА после прохождения пламени на поверхности проволоки (нити) остаются лишь отдельные островки сажи и других продуктов пиролиза ПММА. Напротив, при горении слоя ПММА на дюралевой пластине оставалась прозрачная пленка застывшего расплава ПММА; на поверхности этой пленки имеются островки продуктов пиролиза и остатки несгоревшего порошкообразного ПММА (особенно на краях пластины). При $\Delta \approx \Delta_{kp}$ суммарный вес остатка составлял около 20% от веса исходного ПММА.

Величина Δ_{kp} уменьшается не только при падении теплопроводности слоя ПММА, но и теплопроводности подложки. Проведены опыты, в которых между слоем ПММА и дюралевой пластинкой помещалась прокладка из бумаги или слюды. Данные, полученные при плотности слоя ПММА 0,7 г/см³, приведены в табл. 2.

При введении в ПММА тетрабромпараксилона (ТБПК) — одной из добавок, используемых для снижения горючести полимерных материалов, — величина Δ_{kp} возрастает (табл. 3). Это показывает, что Δ_{kp} можно использовать в качестве одной из характеристик горючести материалов. Величина w_{kp} при введении добавки ТБПК снижается.

Для смесей ПММА с перхлоратом аммония (ПХА) Δ_{kp} значительно ниже, чем для чистого ПММА. Так, для смесей 15% ПММА + 85% ПХА и 23% ПММА + 77% ПХА (и $\rho = 0,9$ г/см³) слой толщиной 0,5 мм устойчиво горел (в рамках принятой методики получить слой с равномерной плотностью и толщиной менее 0,5 мм не удавалось). Лишь для смеси

Таблица 3

ρ , г/см ³	ТБПК, %	Δ_{kp} , мм	$w_{kp} \cdot 10^2$, см/с	$w_{kp} \Delta_{kp} \cdot 10^3$, см ² /с	$\rho w_{kp} \Delta_{kp} \cdot 10^3$, г/(см·с)
0,70	0	2,7	1,4	3,9	2,7
	10	3,8	0,9	3,4	2,4
0,45	0	2,2	1,6	3,6	1,6
	10	3,1	1,3	4,0	1,8

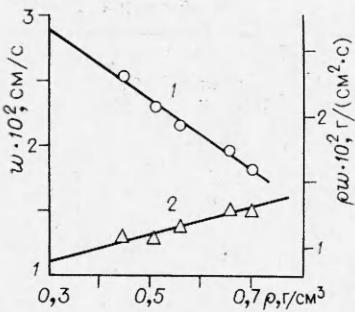


Рис. 1. Зависимость линейной (1) и массовой (2) скорости пламени вдоль поверхности горизонтального плоского слоя ПММА (толщиной 4,5 мм) от плотности слоя.

При горении полимерных пленок на проволоке (нити) факел пламени и струи продуктов сгорания снаружи окружены воздухом и отдают тепло главным образом за счет конвекции. Теплообмен между внутренней частью факела и проволокой (нитью) сильно зависит от направления горения. При достаточно высокой теплопроводности проволока может служить эффективным теплопроводящим элементом, передающим тепло от факела пламени к свежей пленке.

Рассмотрим вопрос о возможности применения величины $\rho u_{kp} \Delta_{kp}$ в качестве критерия устойчивости горения в плоском случае. Значение этой величины для плоского горизонтального слоя ПММА на дюралевой пластине при плотности слоя ПММА $0,3-0,7 \text{ г}/\text{см}^3$ (относительная плотность $\delta = 0,25-0,59$) лежит в пределах $(1,3-1,6) \cdot 10^4 \text{ г}/(\text{см} \cdot \text{с})$, в то время как для пленок ПММА ($\delta = 1$) на горизонтальных медных проволоках (диаметром 150—700 мкм) и стеклянных нитях (диаметром 250—350 мкм) она равна $(0,72-1,0) \cdot 10^4 \text{ г}/(\text{см} \cdot \text{с})$ [1]. Таким образом, для плоского и цилиндрического случаев различие в абсолютной величине $\rho u_{kp} \Delta_{kp}$ не превышает 1,5—2 раза (в то время как Δ_{kp} для плоского случая в несколько десятков раз больше, а критическая нормальная скорость горения — в несколько десятков раз меньше, чем для цилиндрического случая).

Учитывая также различия в условиях теплоотвода в плоском случае (тепло от носика пламени отводится в массивную пластину, температура которой во время горения остается практически постоянной) и в цилиндрическом случае (для медных проволок может быть существенным подвод тепла от факела пламени к свежей пленке ПММА), полученную разницу не следует считать чрезмерной. Отсюда следует, что $\rho u_{kp} \Delta_{kp}$ можно рассматривать в качестве параметра, характеризующего устойчивость горения полимерных пленок как в цилиндрическом, так и в плоском случае.

Помимо критических условий горения изучена зависимость скорости пламени (при $\Delta > \Delta_{kp}$) вдоль поверхности плоского горизонтального слоя ПММА от плотности и толщины слоя. Из рис. 1 видно, что при увеличении ρ массовая скорость пламени медленно возрастает, а линейная быстро падает. Зависимости $w(\rho)$ и $\rho w = f(\rho)$ для ПММА формально аналогичны зависимостям $u(\rho)$ и $\rho u = f(\rho)$ для летучих взрывчатых веществ. Для последних при отсутствии теплопотерь $\rho u = \text{const}$, а при их наличии ρu возрастает с увеличением ρ [3], так как тепловыделение в единице объема пропорционально ρ , а теплопотери зависят от плотности относительно слабо. Однако полная аналогия здесь не достигается, поскольку w не является нормальной скоростью горения (последняя в этих опытах не измерялась).

30% ПММА + 70% ПХА в части опытов слой толщиной 0,5 мм затухал (т. е. $\Delta_{kp} \sim 0,5 \text{ мм}$).

По аналогии с критерием устойчивости горения $Pe = Pe_{kp} = \text{const}$, предложенным Я. Б. Зельдовичем [2] для газовых смесей, в [1] показано, что произведение $\rho u_{kp} \Delta_{kp}$ характеризует устойчивость горения пленок ПММА на проволоках и нитях. Существование такой аналогии отнюдь не было очевидным. Помимо различий в режиме горения (кинетический для гомогенных газовых смесей и диффузионный для полимерных пленок), следует учесть также сильные различия в геометрии задачи. В случае газовых смесей пламя распространяется внутри цилиндрической трубы. При горении полимерных пленок на проволоке (нити) факел пламени и струи продуктов сгорания снаружи окружены воздухом и отдают тепло главным образом за счет конвекции. Теплообмен между внутренней частью факела и проволокой (нитью) сильно зависит от направления горения. При достаточно высокой теплопроводности проволока может служить эффективным теплопроводящим элементом, передающим тепло от факела пламени к свежей пленке.

Рассмотрим вопрос о возможности применения величины $\rho u_{kp} \Delta_{kp}$ в качестве критерия устойчивости горения в плоском случае. Значение этой величины для плоского горизонтального слоя ПММА на дюралевой пластине при плотности слоя ПММА $0,3-0,7 \text{ г}/\text{см}^3$ (относительная плотность $\delta = 0,25-0,59$) лежит в пределах $(1,3-1,6) \cdot 10^4 \text{ г}/(\text{см} \cdot \text{с})$, в то время как для пленок ПММА ($\delta = 1$) на горизонтальных медных проволоках (диаметром 150—700 мкм) и стеклянных нитях (диаметром 250—350 мкм) она равна $(0,72-1,0) \cdot 10^4 \text{ г}/(\text{см} \cdot \text{с})$ [1]. Таким образом, для плоского и цилиндрического случаев различие в абсолютной величине $\rho u_{kp} \Delta_{kp}$ не превышает 1,5—2 раза (в то время как Δ_{kp} для плоского случая в несколько десятков раз больше, а критическая нормальная скорость горения — в несколько десятков раз меньше, чем для цилиндрического случая).

Учитывая также различия в условиях теплоотвода в плоском случае (тепло от носика пламени отводится в массивную пластину, температура которой во время горения остается практически постоянной) и в цилиндрическом случае (для медных проволок может быть существенным подвод тепла от факела пламени к свежей пленке ПММА), полученную разницу не следует считать чрезмерной. Отсюда следует, что $\rho u_{kp} \Delta_{kp}$ можно рассматривать в качестве параметра, характеризующего устойчивость горения полимерных пленок как в цилиндрическом, так и в плоском случае.

Помимо критических условий горения изучена зависимость скорости пламени (при $\Delta > \Delta_{kp}$) вдоль поверхности плоского горизонтального слоя ПММА от плотности и толщины слоя. Из рис. 1 видно, что при увеличении ρ массовая скорость пламени медленно возрастает, а линейная быстро падает. Зависимости $w(\rho)$ и $\rho w = f(\rho)$ для ПММА формально аналогичны зависимостям $u(\rho)$ и $\rho u = f(\rho)$ для летучих взрывчатых веществ. Для последних при отсутствии теплопотерь $\rho u = \text{const}$, а при их наличии ρu возрастает с увеличением ρ [3], так как тепловыделение в единице объема пропорционально ρ , а теплопотери зависят от плотности относительно слабо. Однако полная аналогия здесь не достигается, поскольку w не является нормальной скоростью горения (последняя в этих опытах не измерялась).

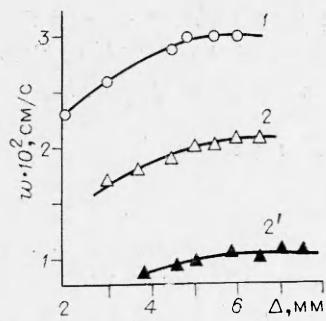


Рис. 2. Зависимость скорости пламени вдоль поверхности горизонтального слоя ПММА (1, 2) и смеси 90% ПММА+10% ТБПК (2') от толщины слоя.
Плотность вещества в слое, г/см³: 1 — 0,3, 2, 2' — 0,7.

Зависимость $w(\Delta)$ для ПММА и смесей ПММА с ТБПК или ПХА оказалась одинаковой (рис. 2, 3): по мере увеличения Δ скорость пламени сначала возрастает, а затем при некотором $\Delta = \Delta_*$ выходит на плато ($w = \text{const} = w_*$).

Чем меньше теплопотери в подложку, тем меньше Δ_* . Так, для ПММА с $\rho = 0,7$ г/см³ на дюралевой пластине прокладка из слюды (толщиной 250 мкм) уменьшает Δ_* от ~ 6 до ~ 1 мм.

Естественно ожидать, что величина Δ_* должна возрастать при уменьшении скорости пламени из-за увеличения времени теплообмена между носиком пламени и подложкой. Действительно, такая корреляция прослеживается для смесей ПММА + ПХА: здесь при снижении w_* (за счет уменьшения содержания ПХА) в 3,5 раза величина Δ_* увеличивается вдвое. Парадоксально, однако, что при переходе от смеси 30% ПММА + 70% ПХА к чистому ПММА, когда скорость пламени уменьшается в ~ 30 раз, величина Δ_* возрастает всего в 1,5 раза.

Нужно отметить, что форма кривой $w(\Delta)$, показанная на рис. 2, неожиданна для диффузионного горения, где при уменьшении Δ , как правило, наблюдается рост скорости горения. Так в [4] для горизонтального слоя ПММА ($\delta = 1$), приклеенного к асбестовой подложке, получено:

Δ , мм	20	10	7	5	2	1
$w \cdot 10^2$, см/с	6,5	6,6	6,7	6,8	7,7	8,5

Такое различие можно объяснить следующим образом. При низкой теплопроводности подложки (асбест) увеличение w по мере уменьшения Δ связано с падением теплопотерь на прогрев листа ПММА. Действительно, в двумерной задаче тепло, отводимое от носика пламени в глубь слоя горючего, идет на нагревание глубинных слоев, которые сгорят далеко от носика пламени за пределами зоны, влияющей на скорость пламени. Тем самым часть тепла теряется, что снижает w . Чем меньше Δ , тем меньше указанные теплопотери и выше w . Однако, если теплопроводность подложки велика (меди, алюминий), скорость пламени при уменьшении Δ начнет снижаться из-за увеличения теплопотерь в подложку, как это и наблюдается на рис. 2.

ЛИТЕРАТУРА

- Л. И. Алдабаев, П. П. Бахман и др. Докл. АН СССР, 1978, 241, 5, 1109.
- Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 159.
- Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев и др. ПМТФ, 1964, 1, 131.
- A. Fernandez-Pello, F. A. Williams. Proc. of 15-th Symp. (International) on Combustion, p. 217.

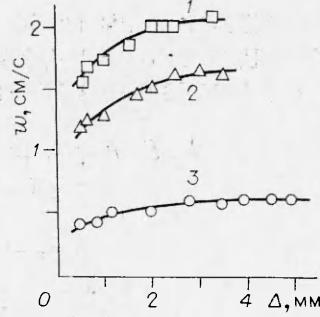


Рис. 3. Зависимость скорости пламени вдоль поверхности горизонтального слоя от толщины слоя.
Смесь x % ПММА+(100— x) % ПХА: 1 — $x=15\%$, $\alpha=1$; 2 — $x=23\%$, $\alpha=0,6$; 3 — $x=30\%$, $\alpha=0,4$.