

зон воспламенений удобнее определять по наименьшей из рассчитанных по формулам (1) и (3), что подтверждается и распределением концентрации в струе, истекающей из сопел 2 (см. рис. 1, в, г).

Таким образом, полученные результаты позволяют определять размеры зон воспламенений в струйных выбросах из прямоугольных и кольцевых (веерных) отверстий практически любых горючих газов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Абрамович. Теория турбулентных струй. М.: Физматгиз, 1960.
2. Г. Г. Шевяков, В. П. Томилин, Ю. А. Кондрашков. ВИНИТИ, № 3671—80 Деп.
3. И. В. Переезчиков, Д. М. Якубович, В. Ф. Плещаков и др. В кн.: Криогенное и вакуумное машиностроение. М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1983.
4. Г. Н. Абрамович. Изв. АН СССР. МЖГ, 1983, 1.
5. Ю. А. Кондрашков, В. П. Томилин, Г. Г. Шевяков и др.— В кн.: Химическое и нефтяное машиностроение, № 5. М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1978.

Поступила в редакцию 28/VIII 1985

### ВЛИЯНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ГОРЮЧЕСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н. Н. Бахман, В. И. Кодолов, К. И. Ларионов, И. Н. Лобанов

(Москва)

Методы оценки горючести полимерных материалов [1—4] можно условно разделить на две группы, с помощью которых исследуются характеристики стационарного горения (массовая скорость горения, линейная скорость распространения пламени по поверхности материала, теплота сгорания) либо параметры нестационарного горения (критические условия, время самостоятельного горения стандартного образца до его затухания, выделяющееся при этом тепло и т. д.).

Среди критических условий горения чаще всего изучается концентрационный предел по разбавлению окислителя — так называемый кислородный индекс (КИ) [5] (минимальная концентрация кислорода в смеси  $O_2-N_2$ , при которой сгорает стандартный образец полимера в стандартной установке). Рассматриваются также пределы по толщине (диаметру) образца, пределы по давлению  $p$  и начальной температуре  $T_0$ . Важно подчеркнуть, что критические условия горения взаимосвязаны. Например, величина КИ может существенно снижаться при увеличении  $p$  и  $T_0$ .

В работах [6—9] в качестве характеристики горючести полимера использована минимальная толщина слоя  $\Delta_{kp} = (\Delta_+ + \Delta_-)/2$  (где  $\Delta_+$  — наименьшая толщина пластины, при которой горениешло устойчиво, а  $\Delta_-$  — наибольшая толщина, при которой горение затухало), при которой становится возможным устойчивое горение полимера. Такой предел естественно назвать нижним по размеру образца ( $\Delta_{kp}$ )<sub>в</sub> в отличие от аналогичного верхнего предела ( $\Delta_{kp}$ )<sub>в</sub>, который будет рассмотрен в дальнейшем. В [6—9] на основе ( $\Delta_{kp}$ )<sub>в</sub> и критической нормальной скорости горения  $w_{kp}$  построен критерий устойчивости диффузионного горения полимеров, аналогичный критерию Зельдовича для устойчивости горения гомогенных газовых смесей [10]. Однако все опыты в [6—9] проведены только с одним полимером — ПММА.

В данной работе измерена скорость распространения пламени  $w$  и  $\Delta_{kp}$  для пластин модельного композита на основе эпоксидно-диановой смолы<sup>1</sup> ЭД-20 и вискозной ленты ЛТТ (степень наполнения  $N$ , т. е. мас-

<sup>1</sup> Для отверждения смолы использовался полиэтиленполиамин (при соотношении ЭД-20/ПЭПА = 9/1).

сное содержание ленты ЛТТ и толщина пластины  $\Delta$  варьировались). Применялись две методики проведения опытов.

1) Пластина исследуемого композита приклеивалась с нижней стороны к массивной медной подложке, температура которой  $T_{\text{п}}$  поддерживалась постоянной за счет циркуляции воды, подаваемой из термостата в рубашку, приваренную к подложке. Образец поджигался с одного конца электроспиралью, ширина которой равнялась ширине образца (время поджигания  $\sim 30$  с). Боковые стороны бронировались с помощью дюралевой рамки, которая с малым зазором одевалась на образец, так что горение шло только по верхней стороне пластины. В данной работе по этой методике исследовались только горизонтальные образцы.

2) Исследуемая пластина закреплялась с одного конца в обойме, устанавливавшейся под углом  $\varphi$  к горизонту и поджигалась электроспиралью со свободного конца. Причем пламя практически одновременно начинало распространяться по всем сторонам пластины (всестороннее горение). Через некоторое время вырабатывалась стационарная зона горения, скорость распространения которой была одинаковой по любой из сторон пластины. Угол  $\varphi$  менялся в пределах от  $-90^\circ$  (горение вертикально вниз) до  $+90^\circ$  (горение вертикально вверх). Значение  $\varphi = 0$  отвечало горизонтальным образцам.

Скорость распространения пламени вдоль поверхности образцов в рамках обеих методик измерялась с помощью перегораживающих проволочек (с регистрацией на осциллографе Н-117) и секундомером.

**Горение образцов на массивной медной подложке.** При горении образцов без наполнителя ( $N = 0$ ) за фронтом горения находилась область расплава продуктов деструкции связующего шириной 20–25 мм, над которой располагалось желто-оранжевое диффузионное пламя, а за ней — область обугленного полимера, покрытого вспененным коксом. Следует отметить, что в зоне расплава наблюдалось его диспергирование. Мелкие капли расплава хорошо заметны на поверхности образца перед фронтом горения.

При горении композита с  $N \approx 10\%$  за фронтом горения отмечены области расплава шириной 15–25 мм, где наблюдалось диспергирование расплава, но более слабое, чем при  $N = 0$ ; догорания расплава на обугленной ткани шириной 10–20 мм и обугленной ткани с наплы়ами кокса. Диффузионное пламя располагалось над первыми двумя зонами.

При горении высоконаполненных ( $N \geq 20–30\%$ ) композитов ширина зоны горения уменьшается тем сильнее, чем выше  $N$ . За фронтом горения можно было различить область «выпотевания» связующего (в виде капель и струй продуктов газификации) из частично обугленной ткани, над которой располагается диффузионное пламя, состоящее из совокупности отдельных факелов, и зону обугленной ткани. После окончания горения на медной подложке остается недогоревший остаток, который состоит из примыкающего к подложке слоя относительно слабоизмененного композита толщиной  $\Delta_{\text{oct}}$ , и застывший вспененный коксовый остаток. Величина  $\Delta_{\text{oct}}$  возрастала с увеличением  $N$ , при  $\Delta = 6$  мм  $\Delta_{\text{oct}} = 0,3 \div 0,5$  мм, если  $N = 0$ , и  $\Delta_{\text{oct}} = 2$  мм, если  $N \approx 20\%$ . Толщина коксового остатка на оси образца составляла 10–12 мм при  $N = 0$  и 5–6 мм при  $N = 5 \div 10\%$ , на краях образца она уменьшалась.

На рис. 1 показана зависимость скорости пламени вдоль поверхности горизонтальных образцов от толщины пластины композита, приклейенной к медной подложке, при различной степени наполнения. Чем тоньше пластина, тем медленнее она горит<sup>2</sup>, а при  $\Delta \rightarrow (\Delta_{\text{kr}})_{\text{п}}$  наступает срыв горения. Этот результат согласуется с данными работы [8] для ПММА и объясняется ростом теплопотерь в подложку. Из табл. 1 следует, что по мере увеличения  $N$  значение  $(\Delta_{\text{kr}})_{\text{п}}$  существенно повышается.

<sup>2</sup> При достаточно большой толщине пластины  $\Delta \geq \Delta_*$  величина  $w$  перестает зависеть от  $\Delta$  [7, 8], что согласуется с теоретической моделью [11].

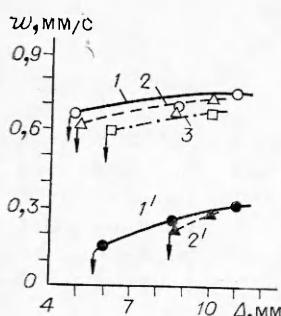


Рис. 1. Зависимость  $w(\Delta)$  при  $T_{II} = 70$  (1—3) и  $20^{\circ}\text{C}$  (1', 2'):  $N = 0$  (1, 1'), 5,3 (2, 2') и 10,6% (3).

Скорость пламени снижается с ростом  $N$  (см. рис. 1). В табл. 1 приведены значения  $w(N)$  при  $\Delta = 10$  мм. Падение скорости пламени и рост  $(\Delta_{kp})_n$  по мере увеличения степени наполнения свидетельствуют о снижении горючести рассматриваемого композита. Отчасти этот эффект связан с тем, что лента ЛТТ обработана фосфорсодержащим замедлителем горения; соответственно увеличение  $N$  означает повышение содержания ингибитора в композите.

Из данных табл. 1 и рис. 1 видно, что повышение температуры подложки снижает  $(\Delta_{kp})_n$  и увеличивает скорость пламени. Первое связано с уменьшением теплопотерь от горящего образца в подложку, а второе — с ростом начальной температуры образца. Отметим, что влияние  $T_{II}$  на  $w$  оказалось сильнее, чем на  $(\Delta_{kp})_n$ .

**Двухстороннее горение плоских образцов без подложки.** При горении образцов без наполнителя или с малой степенью наполнения ( $N \leq 10\%$ ) наблюдалось стекание расплавленных продуктов деструкции связующего. Этот эффект сильно зависел от угла наклона образца и направления горения. При  $\varphi = -90^{\circ}$  (горение вертикально вниз) расплав стекает медленно и при этом не горит. При  $\varphi = -70^{\circ}$  и особенно при  $\varphi = -50^{\circ}$  стекание усиливается на обеих сторонах образца. Этот эффект, вероятно, связан с интенсификацией теплопередачи от пламени к образцу по мере роста  $\varphi$ . На верхней стороне образца стекание расплава часто сопровождается его горением. Иногда расплав горит и на нижней стороне образца.

При  $\varphi = -30^{\circ}$  стекание расплава замедляется, а в диапазоне  $\varphi = -10^{\circ} \div +10^{\circ}$  от образца начинают отрываться капли расплава. При  $\varphi \geq +30^{\circ}$  расплав стекает по обугленному остатку образца и догорает, не отрываясь от этого остатка. Коксовый остаток ненаполненного полимера имеет вид бесформенной пористой губки, а наполненного полимера — обугленного наполнителя, покрытого губчатым вспененным коксом. Толщина слоя кокса больше на верхней стороне образца. Доля коксового остатка при горении образцов толщиной  $\Delta = 9 \div 10$  мм вертикально вверх ( $\varphi = +90^{\circ}$ ) составила 11,15 и 23% от начальной массы образца при  $N = 5,3$ ; 10,6 и 31,2% соответственно.

Если считать, что в коксовый остаток превращается  $a\%$  ленты ЛТТ и  $b\%$  связующего, и в первом приближении принять, что  $a$  и  $b$  не зависят от  $N$ , то приведенные значения  $a \approx 70\%$  и  $b \approx 8\%$ .

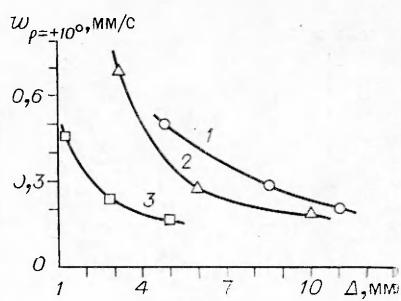
При горении плоского образца с обеих сторон вид зависимости  $w(\Delta)$  (рис. 2) противоположен наблюдавшемуся для образцов на подложке. Если на рис. 1 по мере уменьшения толщины  $\Delta$  скорость пламени убывала, то в данном случае она возрастает. Физический смысл

Таблица 1

$N, \%$	$(\Delta_{kp})_n, \text{мм}$		$\frac{(\Delta_{kp})_{20^{\circ}}}{(\Delta_{kp})_{70^{\circ}}}$	$w, \text{мм/с}$		$\frac{w_{70^{\circ}}}{w_{20^{\circ}}}$
	$T_{II} = 20^{\circ}\text{C}$	$T_{II} = 70^{\circ}\text{C}$		$T_{II} = 20^{\circ}\text{C}$	$T_{II} = 70^{\circ}\text{C}$	
0	5,4	4,0	1,35	0,29 *	0,72 *	2,48
5,3	7,3	4,8	1,52	0,28	0,72	2,57
10,6	7,8	5,4	1,44	—	0,69 **	—
31,8	—	9,1	—	—	0,30	—

\* Интерполяция.  
\*\* Экстраполяция.

Рис. 2. Зависимость скорости двухстороннего горения от толщины пластины при  $N = 0$  (1), 5,3 (2) и 31,8% (3).



кривых  $w(\Delta)$ , показанных на рис. 2, состоит в том, что при двухстороннем горении волны прогрева, распространяющиеся от верхней и нижней сторон пластины, «склоняются». Чем тоньше пластина, тем сильнее она прогревается, что и приводит к росту  $w$  по мере уменьшения  $\Delta$  [12].

Разумеется, это не означает, что при двухстороннем горении может гореть бесконечно тонкий образец. Дело в том, что с уменьшением  $\Delta$  падает тепловыделение при сгорании единицы площади пластины, и теплопотери в окружающий воздух в конце концов должны привести к затуханию горения при некоторой достаточно малой толщине пластины  $(\Delta_{kp})_n$ . В данной работе значение  $(\Delta_{kp})_n$  для двухстороннего горения не было определено; очевидно лишь, что для рассматриваемого композита <sup>3</sup>  $(\Delta_{kp})_n < 1$  мм. Зато при определенных условиях для двухстороннего горения обнаружен верхний предел  $(\Delta_{kp})_v$ . Например, образец композита с  $N = 31,8\%$  горел вертикально вниз устойчиво при  $\Delta = 1,2$  мм и затухал при  $\Delta = 2,8$  мм, отсюда  $(\Delta_{kp})_v = (1,2 + 2,8)/2 = 2$  мм.

Следует сразу остановиться на физическом смысле верхнего предела горения по толщине образца. Если взять достаточно толстый лист полимерного материала, наклоненный под углом  $\varphi$  к горизонту, то его способность гореть на воздухе зависит от  $T_0$ : имеется некоторое значение  $(T_0)_{kp}$ , такое, что при  $T_0 > (T_0)_{kp}$  лист устойчиво горит, а при  $T_0 < (T_0)_{kp}$  — затухает. Если лист горит с обеих сторон, волны прогрева взаимодействуют между собой, что в определенном смысле эквивалентно увеличению  $T_0$  образца. Поэтому полимер, который при заданном  $\varphi$  не горит в виде толстого листа, может гореть в виде тонкого листа.

Значение  $(\Delta_{kp})_v$  растет по мере увеличения  $\varphi$ . Так, если  $N = 31,8\%$ ,  $(\Delta_{kp})_v = 2$ ; 7,5 и 10 мм при  $\varphi = -90^\circ$ , 0 и  $+20^\circ$ . Это связано с интенсификацией конвективной теплопередачи от пламени к свежему полимеру. В случае  $\varphi = -90^\circ$  газообразные продукты сгорания оттекают в сторону, противоположную направлению распространения пламени, а при  $\varphi = +90^\circ$  они омывают еще не воспламенившийся образец и интенсивно нагревают его. Из сказанного очевидно, что, чем меньше горючесть данного материала, тем меньше  $(\Delta_{kp})_v$  при двухстороннем горении.

Выше отмечено, что горючесть рассматриваемого композита падает по мере роста  $N$ , о чем свидетельствовали увеличение  $(\Delta_{kp})_n$  на подложке и падение  $w$ . Согласно этим результатам,  $(\Delta_{kp})_v$  уменьшается с ростом  $N$ :  $(\Delta_{kp})_v = 9,8$ ; 8,0 и 2,0 мм при  $N = 0$ ; 5,3 и 31,8% соответственно.

В только что проведенном рассмотрении в качестве определяющего параметра использовалась толщина листа и исследовалась зависимость

Таблица 2

$\Delta, \text{мм}$	$w, \text{мм/с при } \varphi, \text{град}$								
	$-90$	$-70$	$-50$	$-30$	$-10$	$0$	$+10$	$+20$	$+30$
1,2	0,09	0,10	0,13	0,19	0,26	0,31	0,46	0,57	0,62
2,8	Не горит		0,05	0,07	0,12	0,18	0,24	0,30	0,37
5,0			Не горит			0,16	0,17	0,23	0,28
10,0				Не горит				0,10	0,17

<sup>3</sup> В работе [13] изучено горение горизонтальных капроновых нитей на воздухе при начальной температуре  $T_0 = \text{var}$ . При  $T_0 = -18^\circ\text{C}$   $(d_{kp})_n \approx 200$  мкм, а при  $T_0 = -10^\circ\text{C}$  и  $+20^\circ\text{C}$  определить  $(d_{kp})_n$  не удалось, так как в этих условиях самая тонкая ( $d = 90$  мкм) из изученных нитей все еще горела без затухания.

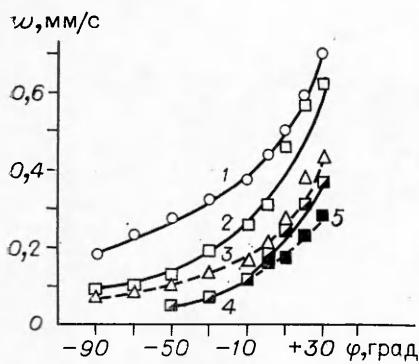


Рис. 3. Зависимость  $w(\phi)$ . Двухстороннее горение.  
1 —  $N=0$  ( $\Delta=4,8$  мм); 3 —  $N=5,3\%$  ( $\Delta=6$  мм);  
2, 4, 5 —  $N=31,8\%$  ( $\Delta=1,2; 2,8; 5,0$  мм соответственно).

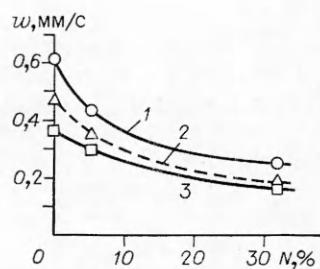


Рис. 4. Зависимость  $w(N)$ . Двухстороннее горение при  $\phi = +30^\circ$ . Точки интерполированы по кривым  $w(\Delta)$ .  
 $\Delta$ , мм: 1 — 6, 2 — 8, 3 — 10.

$(\Delta_{kp})_b = f(\phi, N)$ . Разумеется, это рассмотрение можно обратить, взяв в качестве определяющего параметра угол наклона образца. Тогда для данной толщины пластины имеется значение  $\Phi_{kp}$ , которое по аналогии с величиной  $\Delta_{kp}$  можно определить как  $\Phi_{kp} = (\phi_+ + \phi_-)/2$ , где  $\phi_+$  — наименьшее значение угла наклона, при котором образец устойчиво горит, а  $\phi_-$  — наибольшее значение, при котором образец затухает.

Из табл. 2 (для композита с  $N=31,8\%$ ) следует, что величина  $\Phi_{kp}$  тем больше, чем толще исследуемая пластина ( $\Delta=2,8, 5,0$  и  $10$  мм при  $\Phi_{kp}=-60, -5$  и  $+15^\circ$ ).

Значение  $\Phi_{kp}$  возрастает при повышении  $N$ . Так, при  $\Delta=10 \div 11$  мм  $\Phi_{kp}=-80, -40$  и  $+15^\circ$ , если  $N=0, 5,3$  и  $31,8\%$ .

Обратимся теперь к скорости распространения пламени при двухстороннем горении. Из рис. 3 видно, что горение монотонно ускоряется с увеличением  $\phi$ . Этот результат связан с усилением роли конвективной теплопередачи от факела пламени к свежему полимеру. Из рис. 4 следует, что скорость  $w$  снижается с увеличением степени наполнения. Таким образом, форма кривых  $w(N)$  для двухстороннего горения такая же, как для одностороннего горения образца на подложке (см. табл. 1), и не зависит от  $\phi$ .

Результаты данной работы позволяют предположить, что параметры  $\Delta_{kp}$  и  $\Phi_{kp}$  могут быть положены в основу метода оценки горючести полимерных материалов. Широко распространенный в настоящее время метод кислородного индекса имеет тот принципиальный недостаток, что горючесть полимера оценивается фактически по степени отклонения состава газообразного окислителя, при котором горение теряет устойчивость, от атмосферного воздуха. Между тем в подавляющем большинстве случаев интерес представляет оценка горючести именно на воздухе, как это и осуществляется при определении  $\Delta_{kp}$  и  $\Phi_{kp}$ . При этом для полимерных материалов с высокой горючестью следует определять нижний предел по  $(\Delta_{kp})_b$  при горении на подложке, а для полимерных материалов с низкой горючестью — верхний предел  $(\Delta_{kp})_b$  и  $\Phi_{kp}$  при двухстороннем горении.

Следует подчеркнуть, что толщина (диаметр) образца полимерного материала и его ориентация в пространстве являются, в отличие от кислородного индекса, естественными параметрами, отражающими практические условия применения полимерных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. Hilado. Flammability Handbook for plastics, Technomic Corp., Stamford, Conn., 1969.
2. В. Т. Монахов. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1972.

3. В. И. Кодолов. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980.
4. Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.
5. С. Р. Fenimore, F. J. Martin. Mod. Plast., 1966, 44, 141.
6. Л. И. Алдабаев, Н. Н. Бахман, Б. Н. Кондриков и др. Докл. АН СССР, 1978, 241, 5, 1109.
7. N. N. Bakhman, L. I. Aldabaev, B. N. Kondrikov e. a. Combust. Flame, 1981, 41, 1, 17, 35.
8. Л. И. Алдабаев, Н. Н. Бахман, Б. Н. Кондриков и др. ФГВ, 1981, 17, 2, 82.
9. Н. Н. Бахман, Б. Н. Кондриков, С. О. Раубель и др. ФГВ, 1983, 19, 4, 7.
10. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 159.
11. J. N. de Ris. 12-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1969.
12. Н. Н. Бахман, В Всесоюз. конф. по горению полимеров. Волгоград, 1983.
13. Н. Н. Бахман, Л. И. Алдабаев. Arch. termodynamiki i spalania, 1978, 9, 2, 299.

Поступила в редакцию 18/VI 1985

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОПЫТНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В ЗАДАЧАХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

*O. Я. Романов, B. C. Тархов*

(Ленинград)

В теоретических исследованиях скорости нестационарного горения конденсированных веществ [1, 2 и др.] обычно рассматриваются приложения разработанных математических моделей к решению практических задач, что позволяет оценить качество моделирования путем сопоставления с экспериментальными данными. Проведение прямых измерений скорости нестационарного горения при стандартных воздействиях внешних факторов дает возможность их обобщения методами теории автоматического управления в форме, также пригодной для приложений [3]. В настоящей статье на ряде примеров иллюстрируется применение опытных динамических параметров, допускающее сравнение с результатами феноменологической теории.

Основная информация о динамических свойствах зоны горения конденсированных веществ содержится в передаточных функциях  $W$  и соответствующих им импульсных переходных функциях  $k(t)$ . Не умаляя общности, можно рассматривать для определенности вариант воздействия переменных давлением. Согласно опытным данным, для пороха типа Н, исследованного в [3], передаточная функция скорости горения по давлению  $W_p$  дается соотношением

$$W_p(\tilde{p}) = v \frac{1 + a\sigma + b\tilde{p}}{1 + (2\lambda\tilde{p} + \tilde{p}^2)/\omega_0^2}, \quad (1)$$

где  $\tilde{p}$  — оператор дифференцирования;  $v$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $\lambda$ ,  $\omega_0$  — опытные динамические параметры, численные значения которых приведены в [3];  $\sigma = \sqrt{\tilde{p} + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2}$ ;  $\operatorname{Re} \sqrt{\tilde{p} + \frac{1}{4}} \geq 0$ .

**Скорость нестационарного горения в линейном приближении** определяется по формуле [1, 2]

$$\bar{v} = W_p(\tilde{p}) \bar{\eta}. \quad (2)$$

Здесь величина с чертой — изображения по Лапласу безразмерных скорости  $v = u/u_0 - 1$  и давления  $\eta = p/p_0 - 1$ , причем  $u$ ,  $p$  — соответствующие размерные функции времени  $t$ , а с индексом 0 — их стационарные значения.

Медленным изменениям давления соответствует линеаризованная относительно  $\tilde{p}$  передаточная функция (1). К безразмерной скорости  $v$  в линейном приближении перходим с помощью применения обратного