

Головко В.В., Нимич А.В., Баронецкий В.К.

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова
vbaronet@ukr.net

Распространение пламени по пленкам растворов высокомолекулярных соединений

Исследовано влияние диаметра подложки, концентрации ПММА в азидоэтаноле и толщины пленки раствора на скорость распространения пламени и температуру инертной подложки. Обнаружено, что повышение концентрации полимера в растворе приводит к снижению скорости распространения пламени. Это связано с затратами тепла для обеспечения протекания эндотермической реакции разложения ПММА. Показано, что скорость пламени по пленкам растворов полимера определяется не только тепловым состоянием слоевой системы, но и кинетикой химических реакций разложения компонентов смесового топлива.

Органические азиды, способные гореть с высокой скоростью в отсутствие внешнего окислителя, представляют интерес при разработке новых типов ракетных топлив и метательных зарядов. Для стабилизации горения органических азидов и обеспечения технологичности топлива применяют различные полимеры: полиуретан, клетчатка, полиметилметакрилат (ПММА) и др., образующие растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) [1], [2]. С целью повышения скорости горения топлив используют теплопроводящие элементы (ТЭ) из материалов с высокой теплопроводностью [3]. Горение таких модифицированных топлив практически не изучено.

Целью настоящей работы было выяснение особенностей распространения волн горения по пленкам растворов ПММА в азидоэтаноле (АЭ), нанесенных на медные проволоки (подложки). Исследовалось влияние диаметра ТЭ, концентрации ПММА в растворе и толщины пленки топлива на скорость распространения пламени и температуру инертной подложки.

Эксперименты проводились на установке и по методике, приведенных в работах [4], [5]. Физико-химические свойства полиметилметакрилата и азидоэтанола приведены в таблице.

Таблица. Физико-химические свойства компонентов раствора.

Горючее	$\mu, 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$	$\rho, 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	$T_p, \text{К}$	$k_0, \text{с}^{-1}$	$E, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$Q_p, \frac{\text{МДж}}{\text{кг}}$	$Q_{\text{сг}}, \frac{\text{МДж}}{\text{кг}}$
АЭ	87.1	1.14	450	$8 \cdot 10^{13}$	158.4	2.1	9.2
ПММА	10^6	1.19	473	$6 \cdot 10^8$	113.1	1.6	25

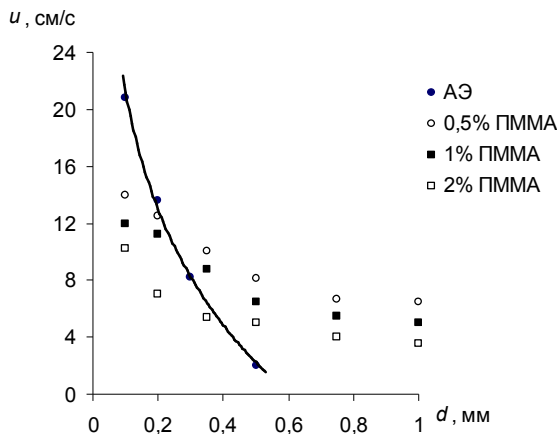


Рис. 1. Зависимость скорости распространения пламени от диаметра проволок для растворов с различным содержанием ПММА.

Обратимся к результатам экспериментов по влиянию диаметра подложки на скорость распространения пламени по пленкам топлива с различным содержанием полимера. Известно [4], что при распространении пламени сверху вниз по пленкам горючего на металлических подложках тепло от факела пламени передается опосредованно теплопроводностью по металлической подложке, прогревая топливо и обеспечивая стационарное горение. Поэтому качественная картина распространения пламени по пленкам растворов полимеров практически одинакова. При зажигании топлива внешним пламенем наблюдалось стационарное распространение пламени с постоянной скоростью. На рис. 1 приведены зависимости скорости пламени от диаметра подложки для исследуемых растворов при постоянной толщине пленки топлива ($\Delta r \approx 150$ мкм).

Видно, что скорость пламени уменьшается с увеличением диаметра проволоки. Аналогичные зависимости наблюдались и для других горючих, например, пленок спиртов, горящих на металлических проволоках [5]. Такое поведение скорости распространения пламени можно объяснить тем, что тепло подводимое от факела к проволоке $Q_1 \sim d$, а тепло, необходимое для нагрева проволоки $- Q_2 \sim d^2$. Следовательно, с увеличением диаметра проволоки большее количество тепла рассеивается в массе проволоки, соответственно, меньше тепла передается пленке топлива. Это приводит к уменьшению температуры пленки, что способствует снижению скорости пламени. При распространении пламени по пленкам растворов полимера зависимости скорости пламени от диаметра проволок подобны, причем, начиная с диаметра подложки 0,4 мм, скорость пламени почти не меняется с увеличением диаметра. Примерно такая же слабая зависимость скорости пламени от диаметра наблюдалась и при распростране-

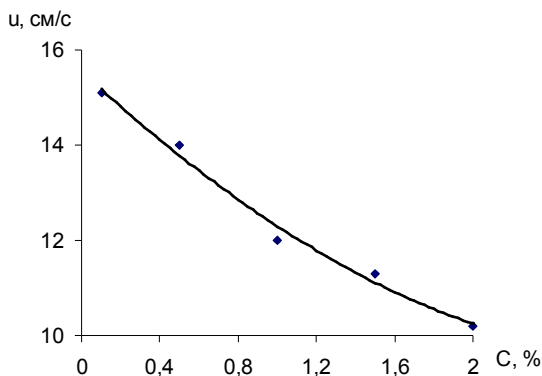


Рис. 2. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации полимера в растворе $d = 0,1$ мм.

нии пламени по пленкам чистого ПММА на медных проволоках [6], однако по абсолютной величине скорости горения пленок растворов полимера на порядок выше. Иная картина наблюдается при распространении пламени по тонким пленкам азидоэтанола ($\Delta r \approx 20$ мкм) (рис. 1). Видим, что скорость пламени резко уменьшается с увеличением диаметра и на диаметре проволоочки 0,5 мм горение прекращается. Столь резкая зависимость скорости пламени от диаметра подложки для пленок азидоэтанола и слабая при горении пленок полимера и его растворов связаны с механизмами горения АЭ и ПММА.

Так, азидоэтанол горит в кинетическом режиме, т. е. скорость горения определяется кинетикой экзотермического разложения азидной группы N_3 с энергией активации $E_1 = 158,4$ кДж/моль. Горение ПММА протекает в диффузионном режиме. Однако лимитирующим процессом является эндотермическая реакция разложения с энергией активации $E_2 = 113$ кДж/моль [7]. Поскольку $E_1 > E_2$, то чувствительность скорости распространения пламени по пленкам АЭ к изменению температуры пленки выше, чем при распространении пламени по пленкам чистого ПММА и его растворов. Как видим, не только условия теплообмена факела пламени с подложкой определяют вид зависимости $u(d)$, но и кинетика химических реакций разложения компонентов топлива.

Обсудим теперь влияние концентрации полимера в растворе на скорость распространения пламени. Как показывают результаты экспериментов (рис. 1 и рис. 2), увеличение концентрации полимера в растворе приводит к снижению скорости распространения пламени.

Однако, начиная с концентрации ПММА 0,5 %, характер зависимости $u(d)$ существенно отличается от зависимости $u(d)$ для пленок чистого АЭ. Очевидно, с повышением содержания ПММА в топливе, имеет место переход к параллельному протеканию реакций разложения АЭ и полиметилметакрилата, поскольку температуры разложения этих горючих близки. Здесь уместно вспом-

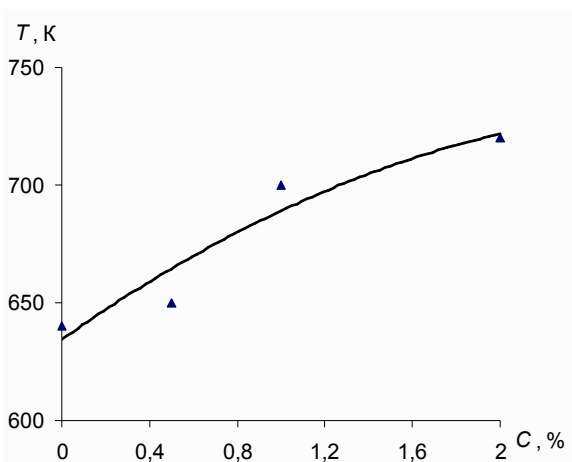


Рис. 3. Зависимость температуры подложки от концентрации полимера. $d = 0.5$ мм

нить, что реакция термического разложения ПММА эндотермическая и требует затрат тепла, сравнимых с теплотой экзотермического разложения АЭ. В результате разложения ПММА образуется смесь горючих газов, способных сгорать в воздухе, образуя диффузионное пламя с температурой ~ 1700 К [7]. По-видимому, с увеличением концентрации полимера в растворе необходимо учитывать как потери тепла на разложение ПММА, так и тепловыделение за счет диффузионного горения газообразных продуктов термического разложения.

С повышением концентрации полимера в растворе, повышается температура и увеличивается поверхность диффузионного факела [8]. Как следствие, возрастает и температура подложки (рис. 3), однако, незначительно. Это приводит к расширению диапазона устойчивого горения растворов полимера по сравнению с основным компонентом топлив – азидоэтанолом, а также более слабой зависимости скорости распространения пламени от диаметра проволок, чем при горении пленок чистого АЭ.

Вместе с тем, повышение концентрации ПММА в растворе, с одной стороны увеличивает температуру подложки (той части проволоки, которая находится в факеле пламени) (рис. 3), а с другой – скорость распространения пламени уменьшается (рис. 2). Это возможно лишь в том случае, если основная доля тепла, получаемого проволокой в результате теплообмена с факелом пламени, затрачивается на обеспечение эндотермической реакции разложения ПММА, а не на нагрев подложки и пленки топлива. Отсюда и слабая зависимость скорости распространения пламени по пленкам растворов ПММА от диаметра проволок. Действительно, тепловой эффект эндотермического разложения ПММА ~ 1.6 МДж/кг более чем на порядок превосходит теплотраты на нагрев подложки до температуры порядка 600 К. Это подтверждается и результатами экспериментов по влиянию толщины пленки раствора полимера на скорость пла-

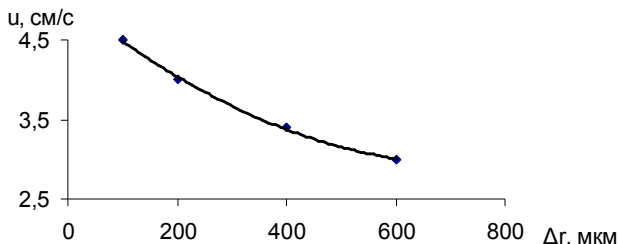


Рис. 4. Зависимость скорости распространения пламени от толщины слоя топлива.
 $d = 0.5$ мм, $C = 20\%$ ПММА

мени (рис. 4). Как видно из рисунка, скорость распространения пламени уменьшается с увеличением толщины пленки, поскольку для разложения большей массы ПММА требуется и большее количество теплоты.

Полученный результат хорошо согласуется с данными Н.Н. Бахмана по горению пленок ПММА на медных проволоках [6].

Таким образом, скорость распространения пламени по пленкам растворов полимера определяется как тепловым состоянием подложки и пленки топлива, так и кинетикой химических реакций, определяющих тепловыделение в волне горения на различных стадиях химического преобразования конденсированного топлива.

Литература:

1. *Сергеев В.В., Кожух М.С.* О горении 1,3 диазидпропанола-2 // Физика горения и взрыва. – 1975. – Т. 11, № 3. – С. 403-412.
2. *Головко В.В., Копейка А.К., Флорко А.В.* Горение азидозтанола, загущенного полимерами // Сб. Химическая и радиационная физика. – 2011. – Т. 4. – С. 214-220. / (Космический вызов XXI века). – 632 с.
3. *Рыбанин С.С., Соболев С.Л.* Скорость и пределы горения конденсированного вещества при теплообмене с инертной средой. – 1998, Черноголовка // Препринт РАН ОНХФ. – № 993.
4. *Коржавин А.А., Бунев В.А., Гордиенко Д.М., Бабкин В.С.* Поведение пламен, распространяющихся по тонким пленкам жидкого топлива на металлических подложках // Физика горения и взрыва. – 1998. – Т. 34, № 3. – С. 15-18.
5. *Головко В.В., Баронецкий В.К., Копейка А.К.* Распространение пламени по тонким пленкам жидкого топлива на металлических подложках // Физика аэродисперсных систем. – 2005. – №. 44. – С. 78-84.
6. *Алдабаев Л.И., Бахман Н.Н., Жилина И.Н., Кондриков Б.Н., Филиппов В.А.* Горение полимерных пленок // Сб. Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. – 1980. – Черноголовка. – С. 41-44.

7. Булгаков В.К., Кодолов В.Н., Липанов А.М. Моделирование горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
8. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука, 1981. – 280 с.

Головко В.В., Німіч А.В., Баронецький В.К.

Поширення полум'я по плівках розчинів високомолекулярних сполук.

АНОТАЦІЯ

Досліджено вплив діаметра підкладки, концентрації ПММА в азидоетанолі і товщини плівки розчину на швидкість поширення полум'я і температуру інертної підкладки. Виявлено, що підвищення концентрації полімеру в розчині призводить до зниження швидкості поширення полум'я. Це пов'язано з витратами тепла для забезпечення протікання ендотермічної реакції розкладання ПММА. Показано, що швидкість полум'я по плівках розчинів полімеру визначається не тільки тепловим станом шарової системи, але і кінетикою хімічних реакцій розкладання компонентів сумішевого палива.

Golovko V.V., Nimich A.V., Baronetskiy V.K.

Flame spread over the film of the high-molecular compounds.

SUMMARY

The influence of plate diameter, azid-ethanol PMMA concentration and solution film thickness on flame propagation velocity and inert plate temperature is investigated. The effect of flame velocity decrease due to polymer concentration increase is discovered. It is related to heat loss, caused by endothermic reaction of decomposition. It is shown, that polymer solution film flame speed is determined not only by layers system thermal state, but also by fuel composition components chemical reaction kinetics.