

4. Г. В. Шагалов, К. Хусейнов, Б. И. Михантьев, Е. Н. Позина, Высокомолек. соед., Б19, 294, 1977.
5. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974, стр. 50.
6. М. Дьюар, Сверхсопряжение, «Мир», 1965.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 54.

УДК 541(64+126):536.46

ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫГОРАНИЯ ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ ПО ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Лалаян В. М., Товмасян Ю. М., Халтуринский Н. А.,
Берлин Ал. А.*

При горении полимерных материалов одной из основных характеристик, определяющих скорость распространения пламени по поверхности, является количество тепла, выделяемое в области фронта пламени. Это тепло образуется в результате окисления газообразных продуктов разложения полимера и, следовательно, связано со скоростью их выделения. Однако в литературе практически отсутствуют данные по непосредственному измерению массовой скорости выгорания при распространении пламени [1], что связано со значительными экспериментальными трудностями. В настоящей работе использован косвенный метод измерения по профилю поверхности выгорания погашенного образца.

Эксперименты проводили на установке, аналогичной описанной ранее [2]. Методика гашения состояла в следующем: в режиме установившегося горения (на расстоянии не менее 50 мм от места поджига) на пламя быстро надвигали медную пластину, при этом пламя мгновенно гасло и полимер быстро охлаждался. В каждом опыте также измеряли и величину скорости распространения пламени. Анализ профиля поверхности проводили при помощи профилометра.

На рис. 1 приведен характерный профиль поверхности ПММА при $[O_2] \sim 75\%$. Перед фронтом пламени образуется наплыв, размеры которого могут быть использованы для косвенной оценки величины прогретой области. Величина l пропорциональна размеру δ -области полимера. Характер изменения l с концентрацией кислорода (рис. 2, а) подтверждает полученные ранее данные [3], что δ -область уменьшается при увеличении $[O_2]$ до 40% и далее практически не меняется. Высота наплыва H характеризует толщину прогретого слоя и меняется, как следует из рис. 2, б, обратно пропорционально скорости распространения.

Под фронтом пламени начинается интенсивное выгорание полимера. Для определения величины массовой скорости выгорания по профилю поверхности использовано соотношение: $\dot{m} = \rho V \operatorname{tg} \alpha$, где \dot{m} , $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ — массовая скорость выгорания; ρ , $\text{г}/\text{см}^3$ — плотность полимера; V , $\text{см}/\text{сек}$ — скорость распространения пламени; α — угол наклона кривой выгорания.

В области фронта пламени можно выделить две характеристики процесса выгорания: начальную скорость, определяемую соотношением $\dot{m}_1 = -\rho V \operatorname{tg} \alpha_1$ и стационарную $\dot{m}_2 = -\rho V \operatorname{tg} \alpha_2$, где α_1, α_2 — угол наклона касательной к кривой выгорания на начальном участке и на участке постоянного наклона (рис. 1). На рис. 3 приведена зависимость \dot{m}_1 и \dot{m}_2 от концентрации кислорода. При низких концентрациях ($Y_0 < 0,4$) на большом участке под пламенем, около 5 мм, скорость выгорания практически не меняется $\dot{m}_1 \approx \dot{m}_2 \approx 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ и не зависит от концентрации кислорода. При высоких концентрациях ($Y_0 > 0,4$) \dot{m}_2 остается постоянной, а \dot{m}_1 возрастает, причем разность $\dot{m}_1 - \dot{m}_2$ пропорциональна V^2 .

Полученные данные позволяют оценить одно из критических условий распространения пламени по поверхности ПММА. Используя постоянство

массовой скорости выгорания при низких концентрациях кислорода можно считать, что для распространения пламени необходимо, чтобы в газовую фазу поступало $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ продуктов разложения полимера. Наличие минимального массового потока топлива следует из теплового баланса во фронте пламени, уравнение которого может быть записано в следующем общем виде: $\dot{m} \cdot q = Q_r + Q_t + \dot{m}L$, где \dot{m} — массовый поток горючего (про-

Рис. 1. Профиль поверхности выгорания ПММА ($Y_0 \sim 0,75$)

Рис. 2. Изменение характерных размеров $l(a)$ и $H(b)$ с концентрацией кислорода в потоке

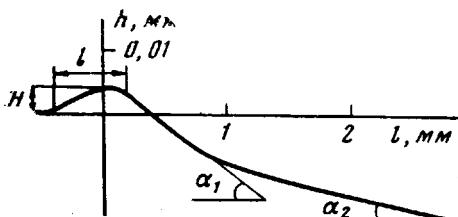


Рис. 1

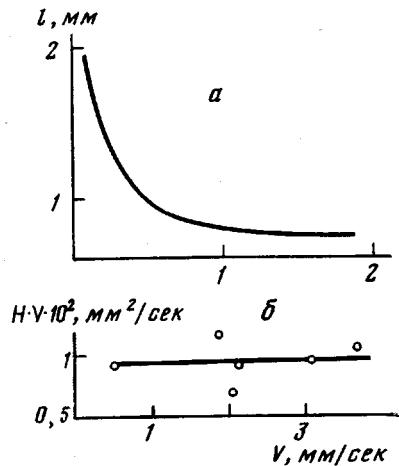


Рис. 2

дукты деструкции ПММА); q — теплота сгорания летучих продуктов деструкции; Q_r — тепло, идущее на нагрев натекающего потока окислителя и потока топлива до температуры пламени; Q_t — тепло, отводимое в полимер для повышения температуры поверхности в зоне прогрева от T_0 до T_s и тепловой поток под фронтом пламени.

При низких концентрациях кислорода (а следовательно, и низкой скорости распространения пламени) $Q_t < Q_r$ и массовый поток горючего определяется величиной тепловых потерь в газовой фазе, которые слабо зависят от концентрации кислорода в натекающем потоке. Поэтому для оценки минимального массового потока можно воспользоваться соотношением $\dot{m}_{\min} \sim Q_r/Q$, где Q — теплота сгорания ПММА.

Таким образом, минимальный тепловой поток на поверхность, необходимый для распространения пламени, определяется соотношением $Q_{\min} \approx \dot{m}L \approx 0,72 \text{ кал} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, где L — теплота газификации. Результаты измерения тепловых полей [3] показывают, что при критической концентрации кислорода тепловой поток на поверхность равен $0,8 \text{ кал} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Для расчета использованы значения $L = 400 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1}$; теплопроводность газовой фазы $\lambda = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ кал} \cdot \text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$; $\rho = 1,2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Полученные данные показывают, что наличие критической концентрации кислорода (для ПММА в условиях эксперимента $Y_{\text{окр}} \approx 0,21$) в основном определяется величиной Q_{\min} .

Вопросы газификации полимеров при распространении пламени тесно связаны с задачей определения температуры поверхности материалов под фронтом пламени. Однако имеющиеся в литературе данные по температурным измерениям при различных концентрациях кислорода носят противоречивый характер. Это связано с экспериментальными трудностями точного измерения температуры при использовании термопарного метода в условиях больших градиентов температуры в конденсированной и газовой фазах. Эти градиенты при высоких концентрациях кислорода могут достигать $10^5 \text{ град} \cdot \text{см}^{-1}$, поэтому даже незначительный выход термопары в газовую фазу при отсутствии плотного контакта с поверхностью или «заглубление» в зоне расплава полимера приводит к значительным ошибкам.

Для повышения точности измерения температуры в данной работе использован П-образный платина — платинородиевый термопарный зонд. Диаметр проводов 30 мкм. Плотный контакт с поверхностью в течение всего измерения обеспечивался упругостью термопарных проводов. Для превращения заглубления зонда в расплав полимера измерительный

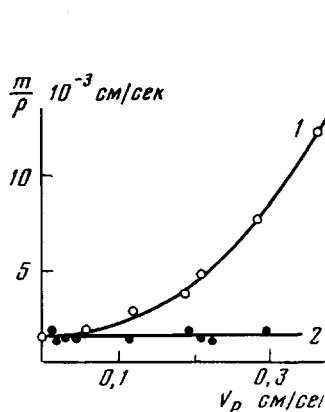


Рис. 3. Зависимость максимальной \dot{m}_1 (1) и стационарной \dot{m}_2 (2) массовой скорости выгорания от концентрации кислорода

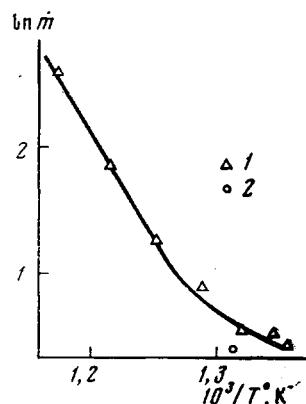


Рис. 4. Связь массовой скорости выгорания с температурой поверхности под фронтом пламени (1) и на стационарном участке (2)

конец термопары был развалцована до сечения $\sim 8 \times 100$ мкм. Значение температуры при каждой концентрации принимали средним по трем измерениям, при этом воспроизводимость результатов во всем диапазоне измерений была не хуже 10°.

Ниже приведены значения максимальной температуры поверхности при различных концентрациях кислорода.

T_s макс, °С	0,25	0,3	0,4	0,5	0,65	0,8	1,0
	465	470	485	500	525	550	580

Полученные данные, можно использовать для определения эффективной энергии активации процесса газификации ПММА. На рис. 4 приведена зависимость массовой скорости выгорания от температуры поверхности. При концентрации кислорода в натекающем потоке выше 40% эта зависимость хорошо спрямляется в аррениусовых координатах, давая значение эффективной энергии активации $E \sim 34$ ккал·моль⁻¹, что согласуется с известными литературными [4]. При низких концентрациях экспериментальные точки отклоняются от линейной зависимости в сторону более высоких значений массовой скорости выгорания. Это отклонение, по-видимому, связано с передачей тепла по конденсированной фазе, которая, как было показано ранее [3], играет существенную роль при низких скоростях распространения пламени. В этих условиях наряду с поверхностным пиролизом может протекать также и объемный пиролиз, вклад которого в массовую скорость выгорания возрастает с уменьшением концентрации окислителя.

За фронтом пламени, как отмечалось, массовая скорость выгорания стремится при различных концентрациях кислорода к постоянному значению \dot{m}_2 . Подобным образом ведет себя и температура поверхности, которая стремится к значению $\sim 485^\circ$ и в диапазоне концентраций от 40 до 100% практически не меняется. Из рис. 4 видно, что данные для выгорания за фронтом пламени также неплохо согласуются с приведенной линейной зависимостью.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
15 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

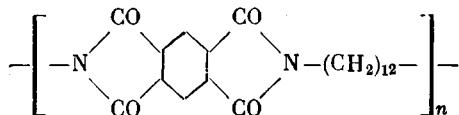
1. M. Sibulkin, A. Hansen, Combustion Science and Technology, 10, 85, 1975.
2. В. М. Лалаян, Н. А. Халтуринский, Ал. Ал. Берлин, Высокомолек. соед., А21, 825, 1979.
3. В. М. Лалаян, Н. А. Халтуринский, Ал. Ал. Берлин, Высокомолек. соед., А21, 1139, 1979.
4. С. Л. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.

УДК 541.64:539.3

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИАЛКАНИМИДЕ

Лущекин Г. А., Джуманбаев Х. Д., Чернова А. Г.,
Седых В. М., Шинаева Н. К., Воробьев В. Д.,
Шмелёкова В. П.

Полиалканимид — новый термостойкий полимер, химическое строение которого отличается своеобразием, полимерные цепи включают довольно длинные полиметиленовые цепочки (12 метиленовых групп, соединенных последовательно) и остатки пиromеллитового диангидрида. Полиметиленовые цепочки гибкие. Остатки пиromеллитового диангидрида отличаются исключительной жесткостью; их присутствие повышает термостойкость полимера. Структурная формула полимера



Химическое строение полиалканимода (ПАИ) определяет ряд его специфических свойств. В отличие от ароматических полиимидов ПАИ переходит в вязкотекучее состояние и может перерабатываться в изделия методом литья под давлением. ПАИ обладает повышенной склонностью к кристаллизации и в зависимости от предыстории образцов степень кристалличности, по данным рентгеноструктурного анализа, составляет 40–80%.

Релаксационные явления в ПАИ были недавно изучены в работе [1] методом свободных крутильных колебаний. В указанной работе установлен ряд переходов в полимере, однако вследствие только одной частоты и одного метода измерений характеристики релаксационных процессов полностью не определены. Кроме того, ПАИ предназначен для использования в первую очередь в электротехнике вследствие его способности сохранять электроизоляционные свойства в широком температурном диапазоне, поэтому получение диэлектрических характеристик имеет и практическую ценность. Цель данной работы — изучение релаксационных явлений в ПАИ методами диэлектрической спектроскопии в широком температурно-частотном диапазоне.

Исследования проводили на стандартных образцах — дисках диаметром 50 и толщиной 2 м.м., изготовленных методом литья под давлением. Температура литья 325°, температура формы 160°, удельное давление при литье $1,2 \cdot 10^8$ Па. ПАИ перед литьем сушили при 130° в течение 3 час.

Измерения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь проводили в диапазоне температур — 60—+300°.

На рис. 1 приведены температурные зависимости диэлектрических потерь. В области положительных температур наблюдается максимум диэлектрических потерь α при 100—120°, который смещается в сторону более высоких температур с повышением частоты поля. При температурах выше 200° наблюдается монотонное возрастание диэлектрических потерь. Зависимость логарифма частоты максимума потерь от обратной абсолют-