

УДК 536.46

Головко В.В., Копейка А.К., Флорко А.В.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
кафедра общей и химической физики*

Устойчивость горения растворов высокомолекулярных соединений на основе азидоэтанола

Исследовалось влияние небольших добавок полиметилметакрилата и ацетилцеллюлозы к азидоэтанола на устойчивость, температуру и скорость горения растворов при пониженных давлениях в воздухе. Показано, что загущение азидоэтанола полиметилметакрилатом приводит к пульсационному горению и переходу горения на турбулентный режим при более низких давлениях, чем для чистого азидоэтанола. Добавки ацетилцеллюлозы расширяют диапазон устойчивого горения азидоэтанола, но снижают скорость горения и температуру в зоне разложения азидной группы.

Устойчивое горение органических азидов в тонких трубах возможно при давлении среды ниже атмосферного [1 – 4]. При повышении внешнего давления нормальный режим горения азидоэтанола (АЭ) переходит в турбулентный, существенно отличающийся большими скоростями горения [3, 4].

Известно, что для расширения диапазона устойчивого горения жидких ВВ используется повышение их вязкости, например, загущением нитроклетчаткой [2, 5]. Однако, стабилизирующее действие вязкости начинает сказываться при сравнительно высоких значениях вязкости желатинированных ВВ $\sim 0,1$ кг/(м·с), [6]. При меньших коэффициентах вязкости стабилизирующим горение фактором является поверхностное натяжение жидких ВВ [1, 7].

Целью настоящей работы было изучение влияния небольших, меньше 1 % по массе, добавок полиметилметакрилата (ПММА) и ацетилцеллюлозы (АЦ) к азидоэтанола (АЭ) на устойчивость, температуру и скорость горения высокомолекулярных растворов.

Эксперименты проводились при давлениях воздуха ниже атмосферного в вакуумной камере со смотровыми окнами. В опытах использовались цилиндрические трубки диаметром 6 мм из молибденового стекла с толщиной стенок 0.2 мм и длиной 40 мм, которые наполнялись исследуемым веществом. Поджиг загущенного АЭ осуществлялся искровым разрядом либо нихромовой нитью, через которую пропускался электрический ток. Скорость горения рассчитывалась по времени прохождения мениском жидкого ВВ участка определенной длины в средней части трубки. Для более детального изучения пульсационного горения применялась кино- и фотосъемка процесса, а для определения периода пульсаций использовался микрофон МД-47, включённый в цепь осциллографа. В ходе экспериментальных исследований проводилось термографирование

Таблица. Физические свойства горючих

Вещество	Плотность ρ , 10^3 , кг/м ³	Вязкость η , 10^{-3} , кг/(м·с)	Поверхностное натяжение σ , 10^{-3} , Н/м
АЭ	1.14	2.2	36
АЭ + 0.2 % ПММА	1.16	4.4	53
АЭ + 0.3 % АЦ	1.15	3.7	43
ММА	0.94	0.95	20

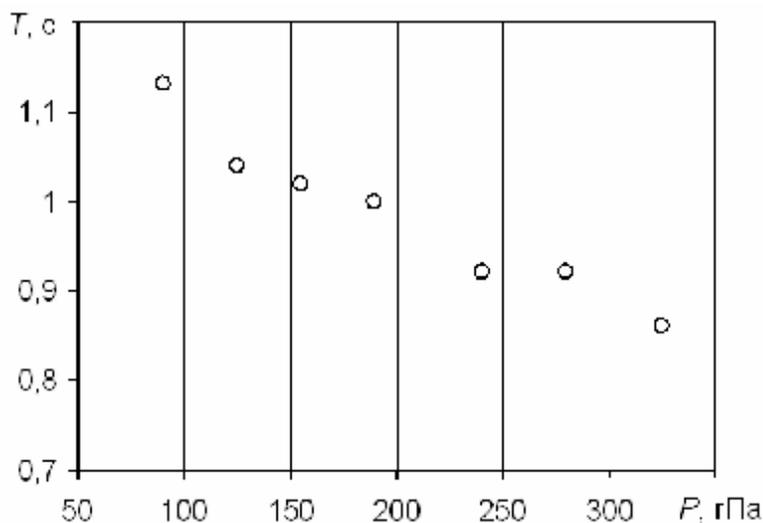


Рис. 1. Зависимость периода пульсаций от внешнего давления

процесса горения по методике, предложенной в работе [8]. Физические свойства исследуемых растворов, определенные стандартными методами, приведены в таблице.

В отличие от горения чистого АЭ, горение раствора ПММА имеет пульсирующий характер вплоть до перехода на турбулентный режим. Короткие периоды равномерного распространения зоны разложения азидной группы чередовались регулярными всплесками пламени, которые сопровождалась звуковым эффектом (хлопком). По мере повышения внешнего давления период пульсаций уменьшался (рис. 1). Это связано с тем, что при увеличении внешнего давления зона пламени разложения приближается к поверхности жидкости. Соответственно, температура прогретого слоя раствора, обогащенного полимером, увеличивается, что приводит к уменьшению вязкости слоя.

Отметим, что в отличие от пульсационного горения АЭ в нетермостатируемых трубках [9], при горении загущенного АЭ, период пульсаций слабо зависел от внешнего давления, вместе с тем, в обоих случаях пульсации скорости горения имеют четко выраженный релаксационный характер.

Визуальные наблюдения и киносъемка показали, что при горении загущенного полиметилметакрилатом АЭ, перед вспышкой, видимый фронт пламени разложения практически останавливался, а граница раздела фаз продолжала

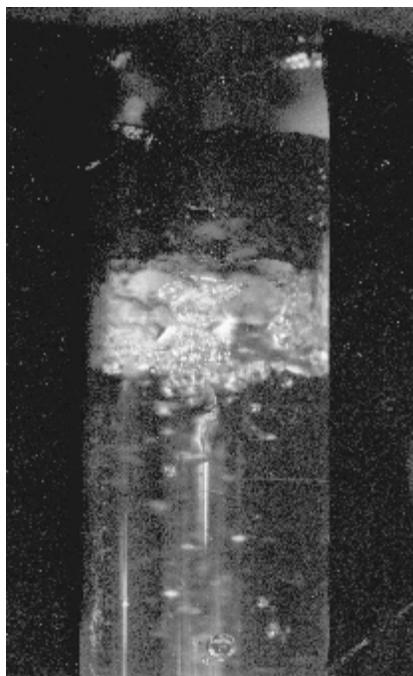


Рис. 2. Поверхностный слой к-фазы при горении АЭ, загущенного ПММА ($d_{\text{тр}} = 8$ мм, $P = 240$ гПа).

очень медленно перемещаться вдоль трубки со скоростью $\sim 0,01$ см/с, т.е. значительно меньшей, чем средняя скорость горения. При этом, вблизи границы раздела фаз происходило образование слоя сложной структуры, состоящего из полимера, локальных вихрей, пузырьков жидкости и пара, замкнутых полимерной пленкой (рис. 2). Когда давление паров АЭ становилось довольно велико, пленка прорывалась и в зону пламени выбрасывалось значительное количество пара и увлеченных капель раствора, которые сгорали в виде вспышки. Затем цикл повторялся.

Механизм такого типа пульсаций рассмотрен в [10] и базируется на особенностях испарения растворов высокомолекулярных соединений. Так при горении загущенного АЭ испаряется и сгорает более летучий азидоэтанол, соответственно поверхностный слой к-фазы оказывается обогащенным полимером, который препятствует испарению АЭ. Это обстоятельство и обуславливает периоды депрессии горения. Очевидно, что структура поверхностного слоя определяется скоростью процессов выравнивания концентраций компонент с остальной частью жидкого горючего в трубке.

Горение растворов АЦ в АЭ протекало равномерно без возникновения пульсаций. Также как и при горении чистого АЭ, вблизи поверхности жидкости образовывалась тонкая светящаяся зона разложения паров АЭ, которая по мере выгорания вещества равномерно перемещалась по трубке. В процессе горения стенки трубки покрывались слоем конденсированных продуктов темнокоричневого цвета. По-видимому, при низких скоростях горения раствора АЦ, конвективные и диффузионные процессы успевают выравнивать концентрации полимера в поверхностном слое и остальном объеме жидкости в трубке. Обра-

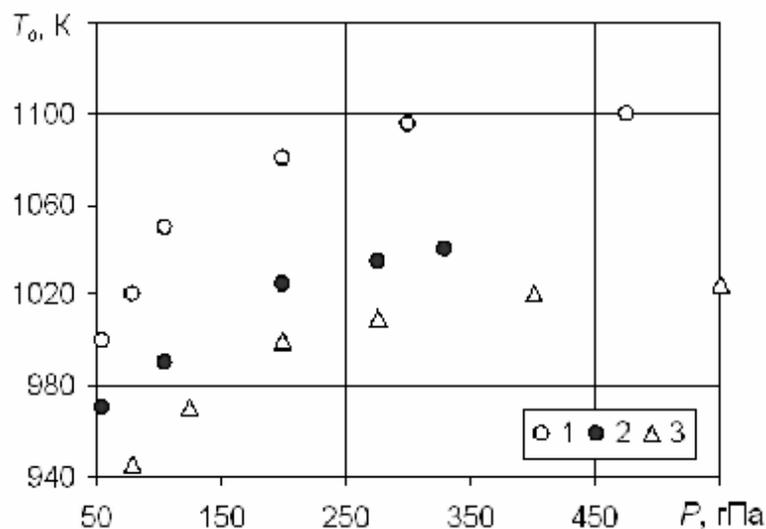


Рис. 3. Зависимость температуры пламени разложения от внешнего давления:
 1 – АЭ; 2 – АЭ + 0.2 % ПММА; 3 – АЭ + 0.3 % АЦ.

зующаяся тонкая полимерная пленка создаёт постоянное гидродинамическое сопротивление потоку паров АЭ, что и определяет температуру T_0 и скорость горения.

Как видно из рис. 3, температурные зависимости $T_0(P)$ для исследованных горючих подобны, т.е. процесс горения определяется кинетикой разложения азидной группы N_3 . Температура пламени разложения уменьшается при загущении АЭ полимерами, что обусловлено снижением скорости подвода паров АЭ в зону разложения.

Несмотря на более низкие температуры пламени, средняя скорость пульсационного горения раствора ПММА оказалась несколько выше, чем скорость горения азидоэтанола (рис. 4).

Это можно объяснить тем, что в моменты пульсаций выбрасывается в зону пламени разложения и сгорает бóльшая масса вещества, чем при нормальном горении АЭ. Соответственно сокращается время выгорания столбика горючего в трубке и увеличивается средняя скорость горения.

Кроме того, переход на турбулентный режим горения (рис. 4), отличающийся резким возрастанием скорости горения, происходил при меньших давлениях среды, чем при горении чистого АЭ, имеющего более низкие значения коэффициентов вязкости и поверхностного натяжения. Такой результат является неожиданным и, по нашему мнению, связан с термической деструкцией ПММА в поверхностном слое раствора на жидкий мономер – метилметакрилат (ММА), имеющий меньшее значение σ , чем АЭ. В этом случае, согласно гидродинамическому условию Л.Д. Ландау, переход горения на возмущенный режим должен наблюдаться при меньших давлениях, чем у АЭ.

Скорость горения растворов АЦ слабо увеличивалась с повышением внешнего давления вплоть до атмосферного. Как видно из рис. 4, по сравнению с чистым АЭ и раствором ПММА, диапазон устойчивого горения раствора АЦ

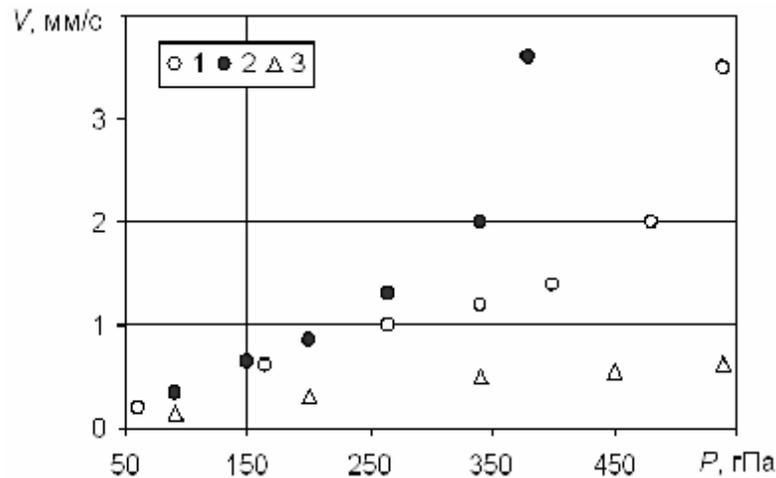


Рис. 4. Зависимость скорости горения от внешнего давления:
 1 – АЭ; 2 – АЭ + 0.2 % ПММА; 3 – АЭ + 0.3 % АЦ.

существенно больше, что связано с более высоким значением коэффициента поверхностного натяжения. Низкие скорости горения обусловлены сравнительно невысокими температурами горения.

Таким образом, в зависимости от структуры и свойств поверхностного слоя к-фазы, образующегося при горении загущенного полимерами АЭ, возможно как пульсационное горение (раствор ПММА), так и стационарное в широком диапазоне давлений среды (раствор АЦ), но с низкими скоростями горения.

Литература:

1. Кожух М.С., Сергеев В.В. Предельные условия горения некоторых органических азидов // Физика горения и взрыва. – 1977. – Т. 13, №5. – С. 690-697.
2. Сергеев В.В., Кожух М.С. О горении 1,3-диазидопропанола-2 // Физика горения и взрыва. – 1975. – Т. 11, №3. – С. 403-412.
3. Канашин С.П., Кожух М.С., Кулагин А.Н., Токарев Н.Н. Предельные условия горения β -азидоэтанола // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17, №3. – С. 22-26.
4. Копейка А.К., Головкин В.В., Золотко А.Н., Канашин С.П. Предельные условия горения β -азидоэтанола в нетермостатируемых трубках // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32, №4. – С. 25-32.
5. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. – М.: Наука, 1966. – 346 с.
6. Левич В.Г. К вопросу об устойчивости фронта пламени при медленном горении жидкостей // Доклады АН СССР. – 1956. – Т. 109, №5. – С. 975-978.
7. Ландау Л.Д. К теории медленного горения // Журнал экспериментальной и технической физики. – 1944. – Т. 14. – С. 240.
8. Исаев Б.М., Канашин С.П., Кожух М.С., Токарев Н.П. Исследование процесса горения некоторых органических азидов // Кинетика химических реакций.

Материалы VI Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. – Черногловка, 1980. – С. 97-101.

9. Копейка А.К. Пульсационный режим горения азидоэтанола // Физика горения и взрыва. – 1998. – Т. 34, №4. – С. 23-25.
10. Гольбиндер А.И., Горячев В.В. О пульсирующем горении жидких взрывчатых веществ, загущенных растворением полимеров. // Физическая химия. – 1961. – Т. 35. – С. 1808-1812.

Golovko V.V., Kopeyka A.K., Florko A.V.

The stability of combustion of high-molecular solutions on the basis of ethanol azide

SUMMARY

The influence of the small components of a polymethyl methacrylate and a cellulose acetate to an ethanol azide on stability of combustion process of solutions was investigated. At subatmospheric pressure of values of burning rate and the combustion temperatures were determined. It was shown, that the addition of a polymethyl methacrylate to an ethanol azide is the cause of appearance of pulsations. The transition of combustion of solution in a turbulent regime takes places at lower values of pressure than ones for the pure ethanol azide. It was found, that the additions of cellulose acetate extended range of pressure for a stable combustion. However, the values of burning rate and temperature into a zone of decomposition of an ethanol azide decreased.

Головко В.В., Копійка О.К., Флорко О.В.

Стойкість горіння розчинів високомолекулярних сполук на основі азидоетанола

АНОТАЦІЯ

Досліджувався вплив невеликих домішок поліметілметакрилату і ацетатцелюлози до азидоетанола на стабільність, температуру і швидкість горіння розчинів у повітрі при значеннях тиску нижче за атмосферний. Було показано, що загущення азидоетанола поліметілметакрилатом призводить до пульсаційного горіння і переходу горіння на турбулентний режим при більш низьких значеннях тиску, ніж для чистого азидоетанола. Домішки ацетатцелюлози розширюють діапазон стабільного горіння азидоетанола, але знижують швидкість горіння і температуру в зоні розкладу азидної групи.