

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Богданова В.В., Тихонов М.М.* Исследование эксплуатационных и огнезащитных свойств пенополиуретановых конденсированных пен // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2013. – № 1. – С. 24-28.
2. *König A., Kroke E.* Flame retardancy working mechanism of methyl-DOPO and MPPPin flexible polyurethane foamönig // Fire and Materials. – 2012. – № 36. – P. 1-15.
3. *Лучкина Л.В., Рудь Д.А., Рудакова Т.А., Сухов А.В.* Влияние концентрации антипирена и химической структуры жестких пенополиуретанов на их пожароопасность // Полимерные материалы пониженной горючести: Тр. VI междунар. конф. Вологда, 14-18 мая 2011. – Вологда, 2011. – С. 43-45.

Статью рекомендовал к опубликованию к.х.н., доцент А.В. Врублевский.

Богданова Валентина Владимировна – Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета; e-mail: bogdanova@bsu.by; 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 14; тел.: +375172264697; д.х.н.; профессор; зав. лабораторией огнетушащих материалов.

Тихонов Максим Михайлович – «Командно-инженерный институт» МЧС Республики Беларусь; e-mail: max_t@tut.by; 220118, г. Минск, ул. Машиностроителей, 25; тел.: 80173403556; адъюнкт.

Bogdanova Valentina Vladimirovna – Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University; e-mail: bogdanova@bsu.by; 14, Leningradskaya street, Minsk, 220030; phone: +375172264697; dr. of chem. sc.; professor; head of the laboratory of fire retardant materials.

Tikhonov Maxim Mixajlovich – The State Educational Establishment «Institute for Command Engineers» of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus; e-mail: max_t@tut.by; 25, Mechanical Engineers street, Minsk, 220118, Belarus; phone: 80173403556; adjunct.

УДК 536.468

Д.О. Глушков, Г.В. Кузнецов, П.А. Стрижак

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЗАЖИГАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ЛОКАЛЬНЫМИ ИСТОЧНИКАМИ ЭНЕРГИИ***

Выполнено численное исследование тепломассопереноса при газофазном заживании полимерного материала одиночной нагретой до высоких температур частицей в форме параллелепипеда. Математическая модель процесса учитывает взаимосвязанные физико-химические процессы (кондуктивный теплоперенос и термическую деструкцию в конденсированной фазе, диффузионно-конвективный тепломассоперенос и окисление в газовой фазе). В результате исследований определены зависимости основной интегральной характеристики процесса – времени задержки заживания полимера от начальной температуры источника энергии. Установлены режимы заживания, характеризующиеся изменением положения зоны локализации ведущей реакции окисления в газовой фазе.

Диффузионно-конвективный тепломассоперенос; локальный источник энергии; полимерный материал; заживание; моделирование.

* Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-08-33002).

D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak

**MATHEMATICAL MODELLING OF HEAT AND MASS TRANSFER
PROCESSES AT IGNITION OF POLYMERIC MATERIALS BY LOCAL
POWER SOURCES**

Numerical research of heat and mass transfer at gas-phase ignition of a polymeric material by the single particle heated to high temperatures is executed. The mathematical model of process considers the interconnected physical and chemical processes (conductive heat transfer and thermal destruction in the condensed phase, a diffusive and convective heat and mass transfer and oxidation in a gas phase). As a result dependences of the main integrated characteristic of process – ignition time delay of polymer from the initial temperature of energy source are defined. The ignition modes are established. They are characterized by change of oxidation localization in a gas phase.

Diffusive and convective heat and mass transfer; local power source; polymeric material; ignition; modeling.

Введение. Предотвращение возгораний и последующего горения полимерных материалов (ПМ) является предметом многочисленных исследований. В качестве источников возникновения пожаров могут выступать одиночные разогретые до высоких температур частицы различного физического происхождения. Численно и экспериментально установлено [1, 2], что металлические и неметаллические «горячие» частицы способны инициировать возгорание конденсированных веществ. Поэтому целесообразны более детальные представления о закономерностях физико-химических процессов в течение индукционного периода при локальном нагреве широко распространенных ПМ источниками ограниченного теплосодержания.

Целью работы является численное моделирование процесса зажигания полимерного материала одиночными нагретыми до высоких температур металлическими и неметаллическими частицами в рамках модели, учитывающей химическое реагирование и диффузионно-конвективный массоперенос газообразных продуктов пиролиза в среде окислителя.

Постановка задачи. Рассматривалась система «частица – полимерный материал – воздух» $\tau=0$ (рис. 1) В качестве локальных источников энергии приняты одиночные нагретые до высоких температур металлические (сталь, алюминий) и неметаллические (керамика, углерод) частицы в форме параллелепипеда с характерными размерами X_p и Y_p .

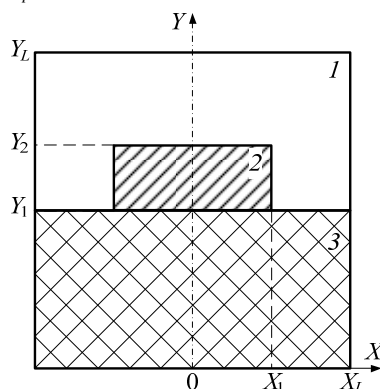


Рис. 1. Схема области решения задачи зажигания при $\tau=0$:
1 – воздух, 2 – «горячая» частица, 3 – полимерный материал

Предполагалось, что источник ограниченного теплосодержания в начальный момент времени ($\tau = 0$) находится на поверхности типичного полимерного материала – полиметилметакрилата (ПММА). В результате прогрева приповерхностного слоя ПМ ($0 < \tau < \tau_d$) за счет тепла, аккумулированного «горячей» частицей, ускоряются процессы термического разложения горючего материала. Путем диффузионно-конвективного массопереноса газообразные продукты пиролиза перемешиваются с окислителем – воздухом. Прогрев газовой смеси происходит при ее движении вдоль боковых граней (рис. 1) источника энергии ($X = X_1, Y_1 < Y_2$). При достижении достаточных для воспламенения значений концентраций горючих компонентов и температуры газовой смеси происходит зажигание.

Математическая модель, описывающая взаимосвязанные процессы теплопереноса и термического разложения в конденсированной фазе, а также теплопереноса и окисления в газовой фазе, представлена системой [1, 3] нелинейных, нестационарных дифференциальных уравнений в безразмерных переменных, соответствующих основным положениям общей теории теплопереноса в химической кинетике и смешанной конвекции.

Результаты исследования. В результате выполненных численных исследований установлены зависимости времени задержки зажигания (τ_d) ПММА от начальной температуры (Θ_p) металлических (сталь, алюминий) и неметаллических (керамика, углерод) частиц при $0,75 \leq \Theta_p \leq 1,5$ (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость времени задержки зажигания от начальной температуры источника энергии

Θ_p	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1	0,9	0,8	0,75
Материал	τ_d								
Сталь	0,0318	0,0353	0,0397	0,0456	0,0537	0,0674	0,0922	0,1468	0,2139
Алюминий	0,0318	0,0354	0,0401	0,0462	0,0541	0,0685	0,0937	0,1477	0,2204
Керамика	0,0322	0,0355	0,0403	0,0465	0,0546	0,0689	0,0946	0,1519	0,2213
Углерод	0,0374	0,0427	0,0477	0,0559	0,0671	0,0894	0,1253	0,2233	0,3521

Минимальная температура источника энергии ($\Theta_p \approx 0,75$) может считаться пороговой. При снижении $\Theta_p < 750$ К как металлических, так и неметаллических частиц в рассматриваемой системе (рис. 1) отсутствовало воспламенение.

Установленные зависимости $\tau_d = f(\Theta_p)$ (табл.) иллюстрируют масштабы влияния начальной температуры и материала источника энергии на основную интегральную характеристику процесса – τ_d . Теплофизические характеристики и температура материала совместно с размерами источника зажигания определяют его теплосодержание:

$$Q_p = \rho_2 C_2 V_p (T_p - T_0),$$

где V_p – объем частицы, м³ ($V_p = x_p y_p z_p$).

При $\Theta_p = 1$ и $X_p = Y_p = 0,25, Z_p = 0,1$: $Q_p = 29,2$ Дж – сталь; $Q_p = 10,6$ Дж – алюминий; $Q_p = 15,5$ Дж – керамика; $Q_p = 8,2$ Дж – углерод.

Согласно результатам, представленным в табл. при увеличении аккумулированной энергии источником зажигания снижается продолжительность индукционного периода. Максимальному значению Q_p стальной частицы соответствует минимальное время задержки зажигания. Более длительная стадия индукционного периода характерна для процесса зажигания ПМ углеродистой частицей с минимальным значением Q_p . При анализе зависимостей $\tau_d = f(\Theta_p)$ для алюминиевых и керамических частиц наблюдается обратное. Меньшему теплосодержанию алюминиевой частицы по сравнению с керамической соответствует менее продолжительный индукционный период.

Это можно объяснить существенным превышением теплопроводности алюминия по сравнению с керамическим материалом (алюминий – $\lambda = 98$ Вт/(м·К), керамика – $\lambda = 20$ Вт/(м·К)). В этом случае приповерхностный слой ПМ прогревается быстрее, так как алюминиевая частица, интенсивно отдает тепло. При $\tau_d \approx 0,2$ температура алюминиевой частицы уменьшается относительно начальной на 2,5 %, в то время как температура керамической частицы изменяется менее существенно – на 1,7 %.

На рис. 2 показаны характерные изотермы (Θ) в момент зажигания ПММА «горячей» частицей (на примере углеродистой). В результате анализа изотерм в момент зажигания в системе «одиночная частица – ПММА – воздух» установлено, что при варьировании теплосодержания (за счет Θ_p) как металлических, так и неметаллических источников смещается положение ведущей реакции окисления в газовой фазе. Это изменение обусловлено длительностью стадии прогрева горячей смеси до момента воспламенения. Выделено три характерных режима. При относительно высоких начальных температурах ($\Theta_p \geq 1300$ К) зажигание реализуется на границе «ПММА – воздух» в окрестности боковой грани источника (рис. 2,а). Снижение начальной температуры ($800 \text{ К} \leq \Theta_p < 1300$ К) ведет к смещению зоны воспламенения (рис. 2,б) в направлении движения продуктов термической деструкции ПМ. При относительно низких начальных температурах ($\Theta_p < 800$ К) зажигание газовой смеси реализуется над частицей (рис. 2,в) на оси симметрии в области максимальных градиентов температур.

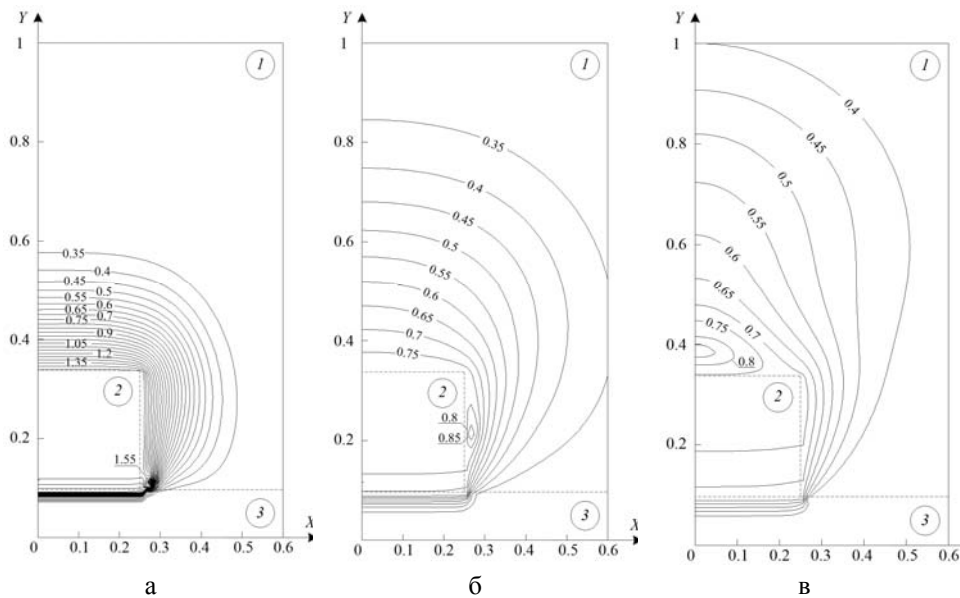


Рис. 2. Изотермы Θ в момент зажигания $\tau_d = 0,3521$ при $\Theta_p = 0,75$ (а), $\tau_d = 0,2233$ при $\Theta_p = 0,8$ (б), $\tau_d = 0,0374$ при $\Theta_p = 1,5$ (в): 1 – воздух, 2 – «горячая» углеродистая частица, 3 – ПММА

Заключение. В результате численных исследований процесса зажигания ПММА одиночными, нагретыми до высоких температур, металлическими (сталь, алюминий) и неметаллическими (керамика, углерод) частицами установлено следующее:

- ♦ локальные источники ограниченного теплосодержания с высокой вероятностью могут инициировать процесс стационарного горения ПММА;

- ◆ при размерах $X_p \geq 0,25$, $Y_p \geq 0,25$ источников энергии предельным условием реализации зажигания в системе «одиночная частица – ПММА – воздух» является $\Theta_p = 0,75$;
- ◆ изменение теплосодержания (за счет Θ_p) «горячей» частицы характеризуется тремя режимами зажигания (по расположению зоны воспламенения в газовой фазе).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глушков Д.О., Захаревич А.В., Стрижак П.А. Зажигание жидкого конденсированного вещества погружающимся источником ограниченной энергоемкости // Химическая физика и мезоскопия. – 2012. – Т. 14, № 4. – С. 483-498.
2. Захаревич А.В., Стрижак П.А. Пожарная опасность взаимодействия источников ограниченного теплосодержания с легковоспламеняющимися жидкостями // Пожарная безопасность. – 2011. – № 4. – С. 70-75.
3. Glushkov D.O., Strizhak P.A. Heat and Mass Transfer at Ignition of Solid Condensed Substance with Relatively Low Calorific Power by a Local Energy Source // Journal of Engineering Thermophysics. – 2012. – Vol. 21, № 1. – P. 69-77.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор А.С. Заворин.

Глушков Дмитрий Олегович – Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Энергетический институт; e-mail: dmitriyog@tpu.ru; 634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30; тел.: 83822701777 (доп. 1957), 89138626292; к.ф.-м.н.; ассистент.

Кузнецов Гений Владимирович – e-mail: elf@tpu.ru; тел.: 83822563613; зам. проректора-директора по научной работе; д.ф.-м.н.; профессор.

Стрижак Павел Александрович – e-mail: pavelspa@tpu.ru; тел.: 83822701777 (доп. 1910), 89039134829; д.ф.-м.н.; профессор.

Glushkov Dmitriy Olegovich – National Research Tomsk Polytechnic University, Power Institute; e-mail: dmitriyog@tpu.ru; 30, Lenina avenue, Tomsk, 634050, Russia; phone: +73822701777 (ext. 1957), +79138626292; cand. of phys.-math. sc.; assistant.

Kuznetsov Geniy Vladimirovich – e-mail: elf@tpu.ru; phone: +73822563613; deputy director on research work; dr. of phys.-math. sc.; professor.

Strizhak Pavel Aleksandrovich – e-mail: pavelspa@tpu.ru; phone: +73822701777 (ext. 1910), +79039134829; dr. of phys.-math. sc.; professor.

УДК 541.124

А.А. Палецкий, М.Б. Гончикжапов, И.К. Шундрин, О.П. Коробейничев

МЕХАНИЗМ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ДОБАВКАМИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ*

Методами зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, динамического масс-спектрометрического термического анализа, термогравиметрии, микротермопар, хромато/масс-спектрометрии и видеосъемки процесса горения изучено влияние трифенилфосфата на процесс горения и термического разложения образцов полиэтилена, отличающихся молекулярным весом. Показано, что добавка ТФФ в полиэтилен влияет на время задержки зажигания, скорость горения, скорость термического разложения, температуру поверхности при горении, изменение состава продуктов сгорания. ТФФ является эф-

* Работа частично поддержана СО РАН грантом № 49.