

УДК 541(64+126)

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ НА СКОРОСТЬ  
РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ПО ПОВЕРХНОСТИ*Лалаян В. М., Халтуринский Н. А., Берлин А. Л. А.*

Исследовано влияние теплофизических и термохимических свойств полимеров на скорость распространения пламени. Показано, что поведение полимера при концентрациях кислорода выше 35% может быть охарактеризовано теплотой горения и коэффициентом температуропроводности. Получено корреляционное соотношение  $v_p = (0,14 + 1,8 \cdot 10^{-8} Q/k_s) Y_0^{(1,35 + 0,88 \cdot 10^{-4} Q)}$ . Рассмотрены некоторые случаи использования данного соотношения для оценки скорости распространения пламени по поверхности полимеров и композиционных материалов.

Развитие методов ингибирования и защиты полимерных материалов требует выяснения основных закономерностей процесса горения, что имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение. В последние годы появились работы, связанные с развитием теоретических моделей распространения пламени по поверхности полимеров [1, 2]. Эти модели включают различные ограничения, позволяющие упростить основные уравнения и в ряде случаев получить аналитическое решение. Однако недостаток экспериментальных данных [3–5] не позволяет, с одной стороны, оценить справедливость вводимых ограничений, а с другой – использовать полученные данные для практического изучения горения. В этой связи представляло интерес провести изучение влияния свойств полимерного материала и внешних условий на скорость распространения пламени.

Эксперименты по измерению скорости распространения пламени  $v_p$  проводили в условиях натекающего потока окислителя – смесь азота и кислорода – в кварцевой трубе диаметром 40 мм и длиной 400 мм. Скорость потока и концентрацию кислорода задавали с помощью вентиляй тонкой регулировки и расходомеров. Образец полимерного материала (термически толстые материалы) размером 20×3×100 мм помещали в подложку из асбосцемента, в которую был вмонтирован подогреватель и спираль для поджига. Численные значения скорости распространения определяли по времени прохождения фронтом пламени заданного расстояния (30 мм).

Для выбора оптимальных условий проведения эксперимента исследовано влияние скорости натекающего потока и расстояния от места поджига на величину  $v_p$ . При расходах  $w > 3$  л/мин скорость распространения пламени не зависит от величины потока, что согласуется с данными других авторов [5]. Измерения проводили на стационарном участке горения, начиная с 15 мм от места поджига при  $w = 4$  л/мин. В этих условиях точность полученных результатов во всем диапазоне измерений была не ниже 5%.

Для выяснения влияния характеристик полимерного материала на  $v_p$  были выбраны полимеры с различными теплофизическими и термохимическими свойствами. В табл. 1 приведены некоторые характеристики исследованных полимеров; данные взяты из работ [6–8]. Образцы для испытаний получены горячим прессованием промышленных полимерных материалов. Эпоксидную композицию на основе смолы ЭД-20 и ТЭТА отверждали в форме при 100° в течение 5 час.

Зависимость скорости распространения пламени от концентрации кислорода  $Y_0$  обнаруживает характерные для различных полимеров особенности (рис. 1). При низких  $Y_0$  существует критическая концентрация

Таблица 1  
Тепловые характеристики полимеров

Полимер	$C_p$ , кал/г·град	$\lambda \cdot 10^{-4}$ , кал/сек·см. град	$Q \cdot 10^3$ , кал/г
Полиэтилен низкой плотности	0,55	8,0	11,2
Полипропилен	0,46	2,8	10,6
Полиформальдегид	0,35	7,0	4,0
Полиметилметакрилат	0,35	6,0	6,4
Полистирол	0,32	2,0	9,9
Эпоксидная композиция на основе смолы ЭД-20	0,25	4,5	8,2

Таблица 2  
Критические характеристики горючести

Полимер	Распространение пламени по поверхности $Y_{0, kp}$ , кр	Свечевое горение, кислородный индекс
Полиэтилен	29	17,4
Полипропилен	26	17,4
Полистирол	25	18,1
Полиформальдегид	24	15,0
Полиметилметакрилат	21	17,3
Эпоксидная композиция	29	22,0

Таблица 3  
Значение параметров  $K$  и  $n$  в эмпирическом соотношении (1)

Полимер	$K$	$n$
Полиэтилен	0,29	2,34
Полипропилен	0,44	2,28
Полистирол	0,45	2,20
Полиформальдегид	0,17	1,70
Полиметилметакрилат	0,43	1,90
Эпоксидная композиция	0,25	1,95

кислорода, при которой пламя начинает распространяться  $Y_{0, kp}$ . Сравнение значений  $Y_{0, kp}$  и кислородных индексов показывает различие критических параметров для двух типов горения полимеров: распространения пламени и свечевого горения (табл. 2).

Как известно из литературы [3], при высоких концентрациях кислорода зависимость скорости распространения пламени от концентрации кислорода может быть выражена эмпирическим соотношением

$$v_p = K Y_0^n, \quad (1)$$

где  $K$ ,  $n$  — постоянные для каждого полимера величины. Справедливость приведенного соотношения при концентрациях кислорода выше 35% подтверждается линейной зависимостью  $\ln v_p$  от  $\ln Y_0$  (рис. 2). Полученные данные позволяют найти характерные для каждого полимера параметры  $K$  и  $n$ , которые, по-видимому, отражают влияние свойств материала на скорость распространения пламени (табл. 3).

Можно предположить, что существует связь показателя степени  $n$  и теплоты сгорания  $Q$ . Коэффициент пропорциональности  $K$ , равный скорости распространения при  $Y_0=1,0$ , связан со скоростью прогрева в пред-

пламенной области. Эта скорость определяется соотношением тепла, поступающего на единицу поверхности и рассеиваемого во внутрь полимера. Приведенные на рис. 3 корреляционные зависимости показывают, что величины  $K$  и  $n$  могут быть связаны с тепловыми свойствами материала простыми соотношениями

$$n=a+bQ; \quad K=c+d\frac{Q}{k_s}, \quad (2)$$

где  $k_s$  — коэффициент температуропроводности,  $\text{см}^2/\text{сек}$ ;  $Q$  — теплота сгорания,  $\text{кал}/\text{г}$ ;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  — постоянные для всех полимеров величины, равные:  $a=1,35$ ;  $b=0,88 \cdot 10^{-4}$ ;  $c=0,14$  и  $d=1,8 \cdot 10^{-8}$ .

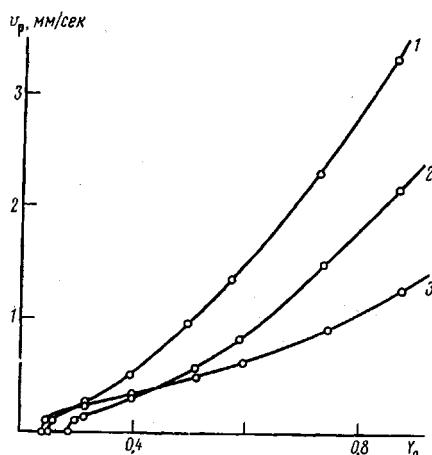


Рис. 1

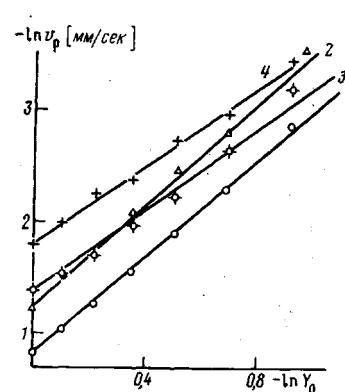


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации кислорода для полистирола (1), полиэтилена (2) и полиформальдегида (3)

Рис. 2. Зависимость  $\ln v_p$  от  $\ln Y_0$  для полистирола (1), эпоксидной композиции на основе ЭД-20 (2), полиэтилена (3) и полиформальдегида (4)

Таким образом, можно записать эмпирическое соотношение для зависимости скорости распространения пламени  $v_p$  ( $\text{см}/\text{сек}$ ) по поверхности полимеров от концентрации кислорода в натекающем потоке в виде

$$v_p = \left( 0,14 + 1,8 \cdot 10^{-8} \frac{Q}{k_s} \right) Y_0^{(1,35+0,88 \cdot 10^{-4} Q)} \quad (3)$$

Анализ экспериментальных результатов позволяет сделать некоторые основные замечания о применимости полученного соотношения для различных полимерных материалов.

Корреляционная зависимость (2), связывающая коэффициенты  $K$  и  $n$  с теплофизическими свойствами полимеров, справедлива для гладких, однородных (размер неоднородности меньше величины прогретого слоя) материалов. При этом, как следует из соотношения (3), введение инертных наполнителей, меняющих теплофизические свойства композиции, может привести к значительному изменению скорости распространения. На рис. 4 приведено семейство кривых для наполненного полиэтилена. Введение вспученного перлита приводит к увеличению скорости, а введение металлических (медных) опилок — к значительному снижению ее. При этом величина  $n$  для всех наполненных образцов не отличается от чистого полиэтилена (рис. 3), а изменение теплофизических свойств сказывается на  $K$ , причем  $K \sim 1/k_s$ .

В общем случае при распространении пламени величина  $K$  должна учитывать состояние поверхности материала: шероховатость, наличие

углублений, выступов и т. п. Кроме того, при горении ряда полимеров перед фронтом пламени образуется «наплыв», что также приводит к иска-  
жению соотношения (2). Этим объясняется высокое значение  $K$  для по-  
лиметилметакрилата (рис. 3). Подобный результат получен при распро-  
странении пламени по поверхности ориентированного полистирола, также  
образующего перед фронтом пламени «наплыв»:  $K_{\parallel} \approx 2K$ ,  $K_{\perp}=K$ , где  $K_{\parallel}$ ,  
 $K_{\perp}$  относятся к распространению пламени вдоль и перпендикулярно на-  
правлению ориентирования (при этом величина  $n$  не изменяется).

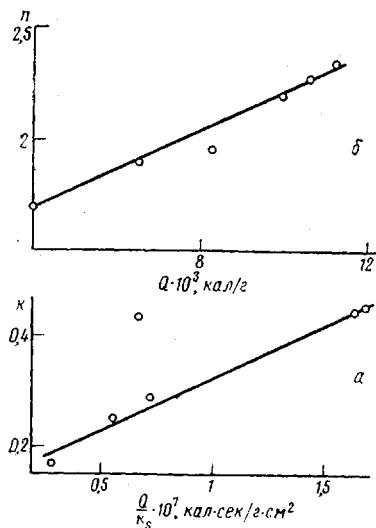


Рис. 3

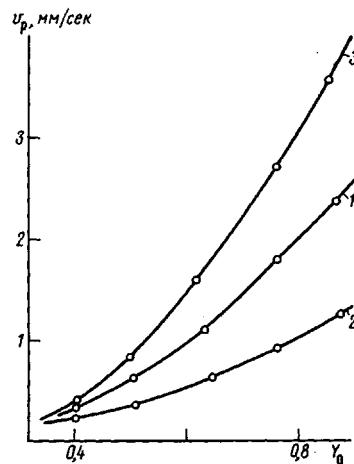


Рис. 4

Рис. 3. Корреляционные зависимости для параметров распространения пламени  $K$   
(a) и  $n$  (b)

Рис. 4. Влияние инертных наполнителей (70 вес. %) на скорость распространения  
пламени для чистого полиэтилена (1) и полиэтилена, наполненного металлической  
стружкой (2) и вспученным перлитом (3)

Специальными опытами было показано, что наличие в полимерном материале неоднородностей, соизмеримых с размером прогретого слоя, может привести к зависимости  $K$  от концентрации кислорода.

Значения величин  $Q$  и  $Q/k_s$  для большинства полимеров лежат внутри исследованной области их изменения. Таким образом, можно предположить, что корреляционная зависимость (3) будет справедлива для широкого класса полимеров и композиционных материалов.

Авторы выражают благодарность С. С. Рыбанину за обсуждение полу-  
ченных результатов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 III 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. C. Рыбанин, Докл. АН СССР, 235, 1110, 1977.
2. W. A. Sirignano, Combustion Sci. Technol., 6, 95, 1972.
3. R. F. McAlevy, R. S. Magee, 12th Symposium (International) on Combust Poitiers, 1969.
4. Nakakuki Atsushi, J. Fire and Flam., 1972, N 3, 146.
5. L. E. Perrins, K. Pettett, J. Fire and Flam., 1974, N 1, 85.
6. Справочник по пластическим массам, под ред. В. М. Котаева, «Химия», 1975.
7. Flammability handbook for plastics, ed. Hilado Carlás, N. Y., 1975.
8. Ю. К. Годовский, Термофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976.

**T I T L E   EFFECT OF THERMAL PROPERTIES OF POLYMERS ON A FLAME  
PROPAGATION VELOCITY OVER A SURFACE**

*Lalayan V. M., Khalturinsky N. A., Berlin Al. Al.*

S u m m a r y

The effect of thermophysical and thermochemical properties of polymers on a flame propagation velocity is investigated. It is shown that the polymer behavior at the oxygen concentrations above 35% can be characterized by combustion heat and the temperature conductivity coefficient. The correlation relation

$$v_p = (0.14 + 1.8 \cdot 10^{-6} Q/k_s) Y_O^{(1.35 + 0.88 \cdot 10^{-4} Q)}$$

has been obtained. Some cases concerning the use of the present relation have been considered to estimate the flame propagation velocity over a surface of polymers and composites.