

УДК 541(64+126)

ПРЕДЕЛЬНЫЕ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Воробьев В. Н., Бычихина Л. В., Базенкова Е. Н.,
Перов Б. В.*

Исследована горючесть пленочных материалов из ПЭ, полиамида-12, поликарбоната и полисульфона в предельных по концентрации кислорода условиях. Изучено влияние толщины пленок и направления горения на показатели горючести и концентрации кислорода на скорость распространения пламени. Обнаружены характерные особенности для различных пленочных материалов. Для некоксующихся полимеров – ПЭ и полиамида-12 – с ростом толщины пленок значения кислородного индекса уменьшаются, а для коксующихся материалов типа поликарбоната и полисульфона – увеличиваются. Установлено, что в предельных по концентрации кислорода условиях произведение массовой скорости на толщину материала есть величина постоянная.

Использование полимерных пленочных материалов в качестве декоративно-отделочных, тары и упаковки, связующих при изготовлении композиционных материалов, требует детального изучения их показателей горючести, которые также представляют интерес для сопоставления с данными теоретических работ по горению полимеров [1, 2].

Критические условия горения тонких слоев полимеров, покрытий на различных подложках изучали в работах [3–6]. Показано, что с увеличением толщины материала скорость распространения пламени падает; произведение массовой скорости на толщину покрытия в критических условиях меняется незначительно при изменении температуропроводности подложки на два порядка и характеризует устойчивость диффузионного горения пленок полимеров [6].

В настоящей работе исследована горючесть пленочных материалов разной природы в предельных по концентрации кислорода условиях, изучено влияние толщины пленок и направления горения на показатели горючести и влияние концентрации кислорода на скорость распространения пламени.

В качестве объектов исследования выбраны пленки из ПЭ, полиамида-12, поликарбоната и полисульфона. Использовали серийную полистиленовую пленку из ПЭ низкой плотности с $M=25\ 000$. Полиамидная пленка получена экструзией в опытном производстве из полиамида-12 с $M=18\ 000$. Поликарбонатную и полисульфоновую пленки изготавливали методом полива из раствора в метиленхлориде в опытном производстве из поликарбоната марки «Дифлон» с $M=34\ 000$ и из полисульфона марки ПСК-1 с $M=30\ 000–32\ 000$.

Пределы горения и скорость распространения пламени измеряли на установке по определению кислородных индексов фирмы «CEAST». Образец размером 45×120 мм закрепляли в рамке из нержавеющей стали и устанавливали вертикально. Линейная скорость газового потока составляла 4 см/с. Воспламенение образца осуществляли электрической спиралью. За величину кислородного индекса принимали минимальную концентрацию кислорода в смеси кислорода и азота, при которой вертикально расположенный образец сгорал сверху вниз по длине не менее 50 мм. За величину критической концентрации кислорода $[O_2]_{cr}$ принимали минимальную концентрацию кислорода, при которой наблюдало устойчивое горение образца снизу вверх [7]. Численные значения скорости распространения пламени v определяли по времени прохождения фронтом пламени фиксированного расстояния (100 мм).

В предельных по концентрации кислорода условиях устойчивое распространение пламени возможно только при определенном соотношении горючего и окислителя. Это обуславливает некоторые особенности горения термопластичных пленок: во-первых, трудность их воспламенения за счет

недостатка газообразного топлива в зоне химической реакции и образования расплава; во-вторых, влияние реологии расплава на скорость распространения пламени. При воспламенении происходит оплавление полимера, образующийся расплав в зависимости от реологических свойств и поверхностного натяжения либо стекает вниз, либо удерживается пленкой в форме «цилиндра». Это приводит к увеличению деструктирующей поверхности расплава, над которой происходит взаимная диффузия паров горючего и окислителя.

Предельные показатели горючести пленочных материалов

Полимер	ρ , г/см ³	δ , мкм	$[O_2]_{kp}$	v , мм/с	$v\delta$, мм ² /с	Кислородный индекс	v , мм/с	$v\delta$, мм ² /с
							горение снизу вверх	
Полиэтилен	0,922	60	18	21,0	1,3	20	7,0	0,42
		120	18	9,6	1,2	18	1,9	0,23
Полиамид-12	1,02	60	18	28,0	1,7	28	9,0	0,54
		200	18	9,0	1,8	25	2,8	0,56
		500	18	3,5	1,8	23	1,2	0,60
Полисульфон	1,25	30	16	20,0	0,60	21	4,7	0,14
		60	18	9,4	0,56	19	2,5	0,15
		140	28	—	—	24	—	—
		500	29	1,6	0,80	26	0,5	0,25
Поликарбонат «Дифлон»	1,2	25	15	30,0	0,75	16	9,0	0,22
		60	16	14,0	0,84	16	3,6	0,22
		500	20	2,0	1,0	22	0,6	0,30

Между линейной скоростью распространения пламени и массовой скоростью выгорания \dot{m} существует взаимосвязь

$$v\delta\rho l = \dot{m}S, \quad (1)$$

где δ — толщина материала, ρ — плотность в твердой фазе, S — поверхность расплава, в случае цилиндра равная πdl , d — диаметр наплыva. Из соотношения (1) следует, что линейная скорость распространения пламени прямо пропорциональна массовой скорости выгорания, поверхности расплава и обратно пропорциональна толщине пленки.

В таблице приведены предельные показатели горючести исследованных материалов, а также скорости распространения пламени и значения произведения скорости распространения пламени на толщину материала $v\delta$. Видно, что значения пределов по концентрации кислорода и скорости распространения пламени обнаруживают характерные для различных пленочных материалов особенности.

Для некоксующихся полимеров (ПЭ и полиамида-12) с увеличением толщины пленок значения кислородного индекса уменьшаются, а величины $[O_2]_{kp}$ не меняются. Наибольший эффект влияния толщины и направления горения на значения кислородного индекса и $[O_2]_{kp}$ проявляется в случае полиамида-12. Различие в пределах по концентрации кислорода от направления горения для полиамида-12 толщиной 60 мкм составило 10 единиц. При воспламенении сверху с увеличением толщины материала наблюдается понижение кислородного индекса, а произведение скорости распространения пламени на толщину материала остается практически постоянным, несмотря на увеличение толщины пленки в ~10 раз. Поскольку с уменьшением концентрации кислорода массовая скорость выгорания падает, а произведение $v\delta$ остается постоянным, согласно соотношению (1), поверхность расплава должна увеличиваться. Рост поверхности расплава повышает концентрацию горючих продуктов в единице объема и понижает предел по концентрации кислорода. Для ПЭ увеличение толщины с 60 до 120 мкм привело к значительному понижению значения

*v*б. При горении ПЭ-пленки толщиной 120 мкм наблюдалось стекание расплава по пленке, и после быстрого прекращения горения характерный наплыв в виде «цилиндра» не образовывался. Поскольку величина поверхностного напряжения расплава полиамида-12 выше, чем ПЭ [8], эффект стекания расплава для ПЭ должен проявиться при меньшей толщине, чем для полиамида-12, что и наблюдается (таблица). Стекание расплава приводит к незначительному увеличению зоны химической реакции по сравнению с увеличением наплыва и поэтому скорость распространения пламени уменьшается не пропорционально толщине пленки.

При распространении пламени снизу вверх омыается невоспламененная часть образца, направление движения горючих продуктов и распространение пламени совпадают в отличие от горения сверху вниз. Это способствует повышению температуры расплава, увеличению его поверхности и расширению зоны химической реакции горения. В результате скорость распространения пламени в ~3 раза выше, чем при горении сверху вниз, а значения $[O_2]_{kp}$ от толщины материала практически не зависят. Реология расплава при воспламенении снизу полизиленовых и полиамидных пленок разной толщины, вероятно, не проявляется, поскольку произведение *v*б остается постоянным.

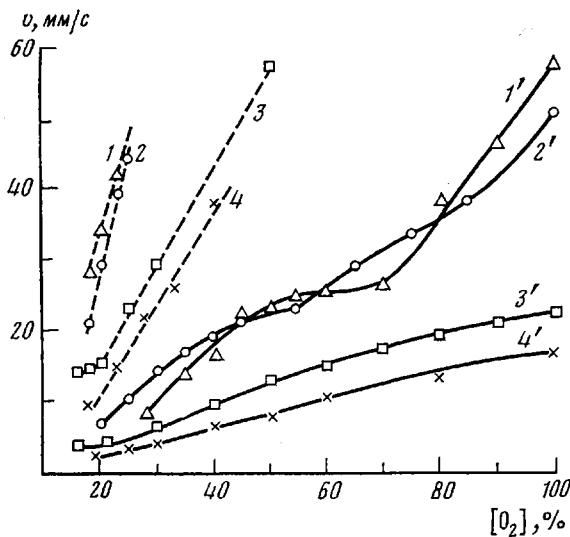
Для пленок из полисульфона и поликарбоната с ростом толщины наблюдается увеличение пределов горения по кислороду. Отличительной особенностью этих полимеров является способность их к образованию кокса. Термогравиметрические исследования показали, что в случае полисульфона и поликарбоната существуют две характерные температурные области — газификации и коксообразования. Область газификации характеризуется высокой скоростью разложения. Температуры, соответствующие началу интенсивного разложения для поликарбоната и полисульфона, равны 450 и 460° соответственно. Переход в область коксообразования сопровождается резким уменьшением скорости разложения. Температуры, соответствующие излуку на кривой потери веса, принятые за температуру начала коксообразования, составляют 500° для полисульфона и 530° для поликарбоната. При дальнейшем повышении температуры обнаружена вторая область разложения, которая начинается при 580° для полисульфона и при 560° для поликарбоната. Таким образом, температурный интервал коксообразования составляет 80° для полисульфона и 30° для поликарбоната. Температуре начала коксообразования соответствует потеря веса 44% для полисульфона и 63% для поликарбоната. Особенность разложения этих полимеров сказывается на пределах горения пленок разной толщины. Для пленок толщиной 60 мкм различия в пределах горения практически не наблюдается: полимеры легко воспламеняются и горят без остатка. По мере увеличения толщины материала масса кокса увеличивается, образуя коксовый скелет за фронтом пламени. Поскольку для полисульфона выход кокса существенно выше, чем для поликарбоната, а температура начала коксообразования ниже, то эффект коксообразования должен проявиться у полисульфона при меньшей толщине, чем у поликарбоната. Как видно из представленных результатов по пределу горения, для полисульфона эффект влияния толщины проявился при 140 мкм, а для поликарбоната при толщине менее 500 мкм. Для этих полимеров при толщинах 60 мкм и меньше произведение *v*б также постоянно. Скорость распространения пламени для коксующихся материалов в 2–3 раза меньше скорости горения некоксующихся материалов; низкая скорость горения обусловлена эффектами коксообразования. Образующийся на поверхности образцов кокс препятствует выходу горючих продуктов и способствует отводу тепла, поэтому для поддержания устойчивого горения требуется большее количество кислорода, что подтверждается полученными результатами.

Обычно предел по концентрации кислорода при распространении пламени снизу вверх ниже или равен пределу свечевого горения сверху вниз [9]. Для полисульфоновых пленок толщиной 140 и 500 мкм обнаружен аномальный эффект: значения $[O_2]_{kp}$ больше значений кислородного индекса. Несмотря на то что полисульфон, так же как и поликарбонат, легко

воспламеняется при $[O_2] = 20\%$, пламя не распространяется по образцу. Устойчивое распространение пламени снизу для полисульфона наблюдается только при концентрации кислорода 28%, а сверху при значении кислородного индекса 24%.

Нами установлено, что при горении снизу вверх величина коксового остатка больше, чем при горении сверху вниз. Достаточно широкий температурный интервал коксообразования для полисульфона (80°) по сравнению с поликарбонатом (30°) и существенный отвод тепла за счет высокой температуропроводности коксового остатка, возможно, обусловливают высокие значения $[O_2]_{kp}$ по сравнению с кислородным индексом в случае полисульфона.

На рисунке представлены зависимости изменения скорости распространения пламени от концентрации кислорода для пленочных материалов



Влияние концентрации кислорода на скорость распространения пламени (сплошные линии – горение сверху вниз, штриховые – горение снизу вверх): 1,1' – полиамид-12; 2,2' – ПЭ; 3,3' – поликарбонат; 4,4' – полисульфон

толщиной 60 мкм. С увеличением концентрации кислорода скорость распространения пламени растет. Наибольшее влияние кислорода проявляется при горении снизу вверх, особенно для некоксующихся полимеров (ПЭ и полиамида-12), когда незначительное изменение концентрации кислорода с 18 до 26% приводит к увеличению скорости распространения пламени в 2 раза. Резкое увеличение скорости горения, вероятно, вызвано существенным увеличением поверхности расплава, омыываемого пламенем.

При распространении пламени сверху вниз проявляются реологические особенности ПЭ и полиамида-12. Для этих полимеров обнаружены области, в которых повышение концентрации кислорода не приводит к увеличению скорости горения. Для полиамида-12 эта область наиболее ярко выражена и находится в интервале 45–70% O_2 , для ПЭ – в интервале 45–55% O_2 . Замедление процесса горения с увеличением концентрации кислорода, вероятно, обусловлено стеканием расплава по пленке, что приводит к увеличению ее толщины и понижению скорости горения. При дальнейшем увеличении концентрации кислорода пламя охватывает весь расплав (значительно увеличивается зона химической реакции), в связи с этим резко возрастает скорость распространения пламени.

ЛИТЕРАТУРА

- Марголин А. Д., Крупкин В. Г. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 6, с. 1369.
- Рыбанин С. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 4, с. 915.
- Марголин А. Д., Крупкин В. Г. Докл. АН СССР, 1976, т. 288, № 6, с. 1395.
- Марголин А. Д., Крупкин В. Г. Физика горения и взрыва, 1978, т. 14, № 2, с. 56.

5. Алдабаев Л. И., Бахман Н. Н., Жилина И. Н., Кондриков Б. Н., Филиппов В. А. В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980, с. 41.
6. Алдабаев Л. И., Бахман Н. Н., Кондриков Б. Н., Филиппов В. В., Шутова Л. А. В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980, с. 45.
7. ОСТ 190295-80.
8. Гуль В. Е., Дьяконова В. П. Физико-химические основы производства полимерных пленок. М.: Высшая школа, 1978, с. 62.
9. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981, с. 217.

Поступила в редакцию
6.V.1983

LIMITING RATES OF BURNING OF POLYMER FILM MATERIALS

*Vorob'ev V. N., Bychikhina L. V., Bazenkova Ye. N.,
Perov B. V.*

Summary

Combustibility of film materials from PE, polyamide-12, polycarbonate and polysulfone has been studied in limiting conditions towards the oxygen concentration. The influence of thickness of films and direction of burning on combustibility parameters and oxygen concentration on the rate of flame spreading was studied. Some characteristic features for various film materials were found. For non-coking polymers, PE and polyamide-12, the values of the oxygen index were decreased with increasing of thickness of films, while for coking materials of polycarbonate and polysulfone type they were increased. In limiting conditions towards the oxygen concentration the product of the mass rate into thickness of material was shown to be a constant.