

ЛИТЕРАТУРА

1. Лиссон Г. А., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1862.
2. Старцев В. М., Чалых А. Е., Ненахов С. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 836.
3. Пономарева Т. И., Ефремова А. И., Смирнов Ю. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 1958.
4. Nielson L. E. J. Macromolec. Sci. C, 1969, № 1, p. 69.
5. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 247 с.
6. Mijovic J., Tsay L. Polymer, 1981, v. 22, № 7, p. 902.
7. Козлов П. В., Панков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 224 с.
8. Петрова И. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1973. 20 с.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
1.IV.1985

УДК 541.(64+126)

О СВЯЗИ КИСЛОРОДНЫХ ИНДЕКСОВ С ПРЕДЕЛЬНЫМИ СКОРОСТЯМИ ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Жубанов Б. А., Гибов К. М., Жубанов Т. Б.

В настоящее время для оценки горючести полимеров наиболее распространен метод «кислородного индекса» (КИ), показывающий, при какой минимальной концентрации кислорода в азоткислородной атмосфере может гореть материал. Было обнаружено, что с повышением начальной температуры образца (или температуры окружающей среды) значение КИ снижается. Этим обусловлено появление нового термина «температурный индекс», определяющего минимальную начальную температуру горения полимера в воздушной атмосфере [1]. Существование таких предельных условий остается невыясненным. В связи с этим были изучены процессы горения некоторых полимеров в условиях, соответствующих значениям КИ.

Использовали промышленные образцы ПММА, ПС и ПОМ, представлявшие собой цилиндрические стержни диаметром 10 и длиной 50 мм. В ряде случаев в центр образцов внедряли хромель-алюмелевые термопары с диаметром 50 мкм, с помощью которых измеряли температурные профили при горении полимеров. Для измерения тепловых потоков использовали трубчатые образцы ПММА с внешним диаметром 10 и внутренним 3,2 мм. Экспериментально было определено, что КИ и скорости горения таких образцов не отличаются от сплошных.

Опыты проводили на установке, схематически изображенной на рис. 1. Образец полимера 1 помешали в трубку 2, сквозь которую пропускали термопару, подсоединенную к потенциометру. Начальную температуру образца задавали с помощью системы нагревания 3 с точностью $\pm 5^\circ$. Термостат, используемый для нагревания полимера, был теплоизолирован с внешней стороны, что практически не сказывалось на температуре газовой среды. Образец зажигали с верхнего торца нагретой никромовой проволокой. Над поверхностью полимера пропускали луч гелийнеонового лазера ЛГ-78, падавший на фотодиод, включенный в одно из плеч мостовой схемы. По мере прогорания образца освещенная часть фотодиода увеличивалась, и включался реверсивный двигатель, который через систему блоков выдвигал трубку, а вместе с ней и полимер до перекрывания светового луча. Продви-

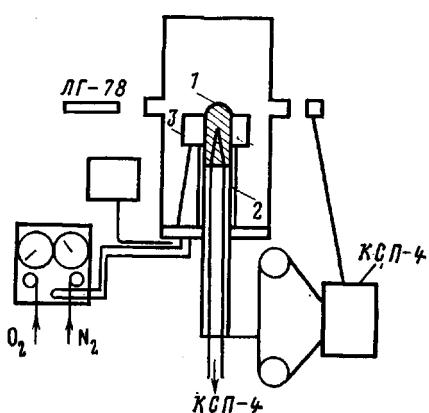


Рис. 1

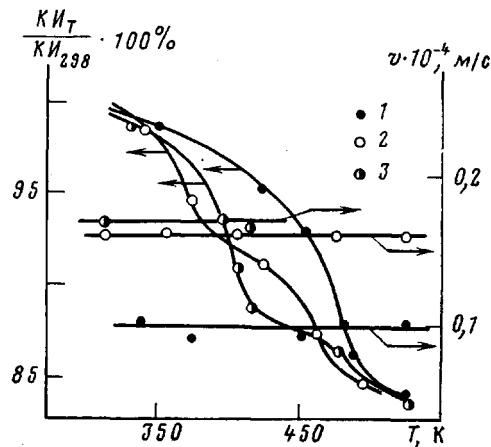


Рис. 2

Рис. 1. Схема установки: 1 – образец полимера, 2 – трубка, 3 – нагреватель

Рис. 2. Зависимость относительного КИ и скорости горения полимеров от начальной температуры образцов ПС (1), ПММА (2) и ПОМ (3)

жение образца записывалось на ленте потенциометра, скорость горения вычислялась с точностью $\pm 5\%$. Необходимую концентрацию кислорода задавали с помощью расходомеров.

Для измерения тепловых потоков от пламени на полимер использовали медный калориметр, представлявший собой конус диаметром 3 и высотой 1 мм с впрессованной термопарой и теплоизолированным основанием. В процессе горения образца калориметр выдвигали вровень с горящей кромкой и по прямолинейному участку кривой подъема температуры определяли значение теплового потока. При проведении таких опытов калориметр не контактировал с полимером, что обеспечивало минимальный приток тепла в калориметр от конденсированной фазы.

При определении влияния начальной температуры образца на процессы горения температуру нагревателя меняли в диапазоне 40–250° и образцы предварительно выдерживали при температуре опыта в течение 20 мин.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные, характеризующие горючесть ПММА, ПС и ПОМ в зависимости от начальной температуры полимеров. Видно, что с повышением температуры значения КИ уменьшаются и, кроме того, на кривых отмечаются перегибы. Отклонения от линейной зависимости наблюдаются при температурах изменения теплофизических характеристик полимеров [2, 3]. На аналогичное изменение

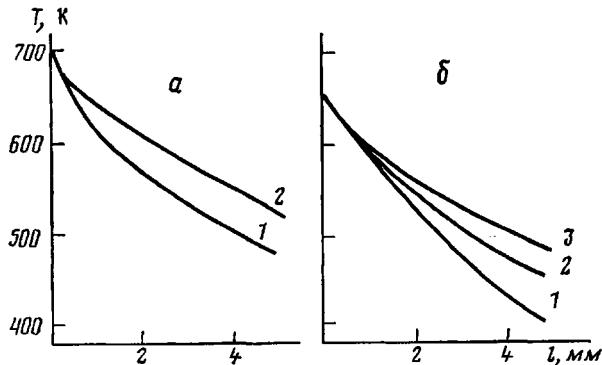


Рис. 3. Температурные профили конденсированной фазы при горении полимеров с различной начальной температурой в атмосфере, соответствующей КИ. а: ПС, 1 – 60, 2 – 110°; б: ПММА, 1 – 60, 2 – 115, 3 – 170°

КИ от начальной температуры для ПС указывают авторы работы [4]. Измерения же скоростей горения полимеров при разных температурах в атмосфере, соответствующей КИ, показали, что они не меняются в широком диапазоне температур. Следует отметить, что скорость, определяемая в атмосфере, соответствующей КИ, является предельной минимальной скоростью горения полимера в данных условиях.

На рис. 3 показано распределение температур в конденсированной фазе ПММА и ПС при горении, из которого следует, что температуры поверхностей и температурные поля вблизи поверхности, т. е. в зоне протекания реакции деструкции, одинаковы соответственно для каждого из полимеров независимо от начальных температур. Равнозначность температурных профилей в поверхностных слоях свидетельствует об идентичности продуктов пиролиза, поступающих в зону горения при различных начальных температурах в условиях, соответствующих КИ. Это также является причиной постоянства скоростей горения полимеров при предельных условиях.

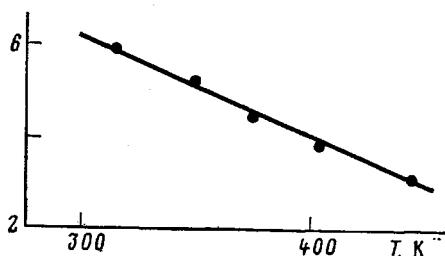


Рис. 4. Изменение теплового потока в зависимости от температуры образца ПММА при горении в атмосфере, соответствующей КИ. На оси ординат представлена величина $Q \cdot 10^{-4}$ в Вт/м²

Согласно уравнению теплового баланса, описывающему горение полимеров, постоянство скорости горения возможно, если отношение количества тепла, поглощенного полимером из пламени, к теплоте газификации и затратам тепла на нагревание полимера до температуры поверхности постоянно. Поскольку наблюдается идентичность температурных профилей в поверхностных слоях, то, очевидно, изменение КИ в зависимости от начальной температуры полимеров обусловлено изменением температуры пламени. Возможное окисление конденсированной фазы с выделением тепла исключается, так как показано, что имеющийся в пламени кислород не влияет на скорость разложения этих полимеров [5].

Прямые измерения тепловых потоков, поступающих из пламени, в опытах с трубчатыми образцами ПММА, отображен на рис. 4, из которого видно, что их величина линейно уменьшается с возрастанием начальной температуры.

Таким образом, постоянство минимальной скорости горения полимеров показывает, что эта величина определяет критические условия диффузионного горения полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981, с. 78.
2. Griskey R. G., Hubbell D. O. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, № 4, p. 853.
3. Karasz F. E., Bair H. E., O'Reilly J. M. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 8, p. 2657.
4. DePietro J., Stepnitska H. J. Fire and Flame, 1971, № 2, p. 36.
5. Гибов К. М., Абдикаримов М. Н., Жубанов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2688.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
2.IV.1985