

УДК 541(126+64)

**КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ
3,4-ДИХЛОР-1,3-БУТАДИЕН-2-ФОСФОНАТОВ**

Репкин В. Ю., Асеева Р. М., Рубан Л. В., Лыков А. Д.,
Машляковский Л. Н., Заиков Г. Е.

Изучены важнейшие предельные характеристики горения пленок полифосфонопропов ряда поли-3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонатов в зависимости от их строения, концентрации окислителя, направления распространения пламени и потока окислителя. Показано, что значения кислородного индекса, скорости распространения пламени на пределе затухания и критической ширины самозатухания в чистом кислороде уменьшаются с ростом числа углеродных атомов в алкильном радикале и в целом увеличиваются при переходе к полимерам с ароматическим или фторалкильными заместителями. Критическая массовая скорость горения изучаемых полифосфонопренов более чем на порядок превышает скорость горения термопластов, не содержащих атомов фосфора и галогенов.

В настоящее время установлены критические условия (пределы) горения полимеров по многим параметрам (концентрации кислорода, скорости потока окислителя, давлению и температуре среды, толщине слоя горючего материала, уровню перегрузок и т. п.) [1]. Наличие пределов пламенного горения полимеров является следствием понижения температуры пламени и скорости химической реакции из-за тепловых потерь и неблагоприятных условий подвода реагентов в зону пламени [2]. Максимальная температура пламени соответствует температуре стехиометрической реакции горючего с окислителем, отражая таким образом химическую природу реагентов. При наличии тепловых потерь температура пламени может достигнуть критического значения. При прочих равных условиях влияние химической природы полимеров особенно ярко должно проявиться вблизи пределов диффузионного горения, когда в соотношении между скоростями тепловыделения и теплопотерь важную роль играют кинетические факторы.

Ранее было показано, что полифосфонопрены ряда поли-3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонатов (ПДБФ), представляющие большой интерес для производства различных полимерных материалов, не горят на воздухе при поджигании пламенем газовой горелки, а карбонизуются с образованием плотного коксового остатка [3]. Однако горючность ПДБФ и, в частности, показатели, характеризующие критические условия их горения, до сих пор не были количественно оценены.

Цель настоящей работы — установление взаимосвязи между химическим строением и критическими параметрами горения ПДБФ общей формулы $\sim\text{CH}_2-\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]=\text{CCl}-\text{CHCl}\sim$, где R=CH₃ (ПДБФ-1), C₂H₅ (ПДБФ-2), C₃H₇-n (ПДБФ-3), C₃H₇-изо (ПДБФ-4), C₄H₉-n (ПДБФ-5), C₆H₅ (ПДБФ-6), CH₂CF₃ (ПДБФ-7), CH₂(CF₂)₂H (ПДБФ-8). Физико-химические свойства полимеров, полученных по известной методике, соответствовали описанным в литературе [3].

Образцы полимеров в виде пленок толщиной от 25 до 450 мкм готовили из растворов в хлороформе наливом на поверхность фторопласта или металлической ртути. После испарения растворителя пленку отделяли от подложки и выдерживали в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

Горючесть ПДБФ оценивали по значениям кислородного индекса (КИ) и критическим размерам пленок на пределе затухания пламенного горения. КИ определяли при различных направлениях распространения пламени и потока окислителя:

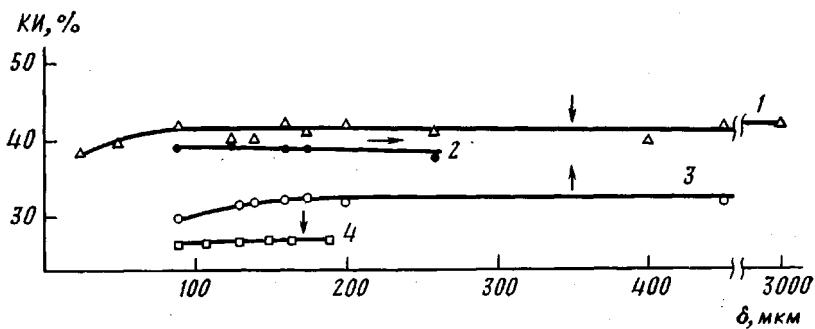


Рис. 1. Влияние толщины пленок полифосфонопренов ПДБФ-1 (1–3) и ПДБФ-2 (4) на кислородный индекс при горении в разных направлениях (указано стрелкой)

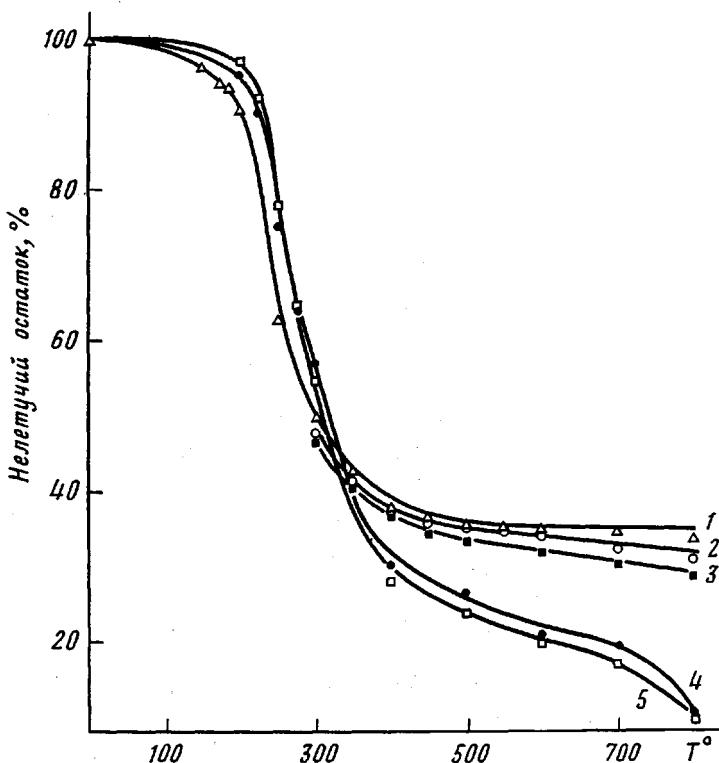


Рис. 2. Влияние температуры на выход нелетучего остатка при пиролизе ПДБФ-1 (1), ПДБФ-2 (2), ПДБФ-3 (3), ПДБФ-7 (4) и ПДБФ-8 (5)

1) образец расположен вертикально, направление горения сверху вниз, поток окислителя направлен против движения пламени; 2) образец расположен вертикально, горит снизу вверх, направление потока окислителя совпадает с направлением распространения пламени; 3) образец расположен горизонтально, направления движения фронта пламени и газового потока противоположны.

Ширина и длина образцов, линейная скорость потока окислителя и размеры реактора, в котором протекало горение полимеров, во всех случаях соответствовали ГОСТ 21793-76. Держатель образцов был изготовлен в виде рамки из асбоземента.

При горении образцов сверху вниз регистрировали скорость распространения пламени v_p при критической и более высокой концентрации кислорода в потоке окислителя. В качестве критического размера пленок выбрана минимальная ширина l_{kp} между V-образными теплопроводными пластинами, при которой еще наблюдается устойчивое горение полимера в чистом кислороде [4].

Методом флеш-пиролиза в инертной среде определен выход нелетучего остатка ПДБФ в интервале 150–900° после пятиминутной экспозиции, а с помощью пиролитической газовой хроматографии – состав летучих. Для этой цели использовали хроматограф «Цвет-100» с пиролитической ячейкой (двухметровая стальная колонка, наполнитель Рогорак-Q). Температуру термостата варьировали от 40 до 175°.

Таблица 1

Критические параметры горения полимеров 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонатов

Полимер	KИ↓	KИ→	KИ↑	l_{kp} , см	v_{kp} , см·с ⁻¹	\dot{m}_{kp} , г·см ⁻² ·с ⁻¹	ρ , г·см ⁻³
	об. %						
ПДБФ-1	42,0	38,5	32,0	0,245	0,51	0,476	1,504
ПДБФ-2	27,0	25,7	25,0	0,220	0,36	0,293	1,385
ПДБФ-3	26,5	24,8	22,0	0,190	0,28	0,248	1,319
ПДБФ-4	25,5	24,8	21,6	0,190	0,29	0,261	1,306
ПДБФ-5	26,0	23,4	21,2	0,176	0,37	0,340	1,259
ПДБФ-6	44,5	—	34,0	0,220	0,48	0,464	1,466
ПДБФ-7	63,0	51,5	42,5	0,205	0,57	0,800	1,563
ПДБФ-8	48,2	41,0	36,5	0,173	0,55	0,805	1,626

Примечание. Стрелкой у кислородного индекса указано направление горения.

Таблица 2

Влияние температуры на выход алкилхлоридов при пиролизе ПДБФ

T°	Выход RCl, вес. %			T°	Выход RCl, вес. %		
	CH ₃ Cl	C ₂ H ₅ Cl	C ₃ H ₇ Cl		CH ₃ Cl	C ₂ H ₅ Cl	C ₃ H ₇ Cl
300	40,0	47,5	64,1	550	14,6	21,8	—
350	30,4	32,0	35,0	600	12,5	19,5	20,4
400	28,5	30,0	31,0	700	11,5	13,1	19,0
450	26,8	29,3	30,2	800	10,1	12,8	13,6
500	19,4	22,4	22,9	900	8,0	8,5	11,1

Полученные результаты (рис. 1) свидетельствуют о существенном влиянии на кислородный индекс ПДБФ направления процесса горения. Самые высокие его значения наблюдаются при горении в направлении сверху вниз. При горении снизу вверх, когда пламя охватывает значительную часть поверхности и прогревает образец в этой зоне, кислородный индекс ПДБФ-1 уменьшается на 10 абсолютных единиц; теплопотери из кромки пламени в данном случае минимальны.

На примере ПДБФ-1 и ПДБФ-2 установлено, что толщина пленок от 100 до 450 мкм практически не влияет на значения КИ при горении в разных направлениях (рис. 1). Лишь при толщине <100 мкм наблюдается некоторая тенденция к уменьшению КИ. Блочный образец ПДБФ-1 толщиной 3 мм имеет такой же КИ, как и пленочные образцы. Однако следует ожидать наличия δ_{kp} , при которой КИ будет резко расти из-за больших теплопотерь и недостатка горючего.

В табл. 1 приведены КИ исследуемых полимеров при горении пленок толщиной 100–120 мкм в разных направлениях. В ряду алкилзамещенных ПДБФ горючесть пленок растет с увеличением числа углеродных атомов в радикале R. При R=C₃H₇ и C₄H₉ полимеры способны гореть в направлении снизу вверх уже при концентрации кислорода, близкой к его содержанию в воздухе. Замена алкильных радикалов на фторалкильные или фенильный приводит к значительному увеличению КИ полимеров. При этом среди фторированных производных наблюдается такая же тенденция к уменьшению КИ с ростом числа углеродных атомов в радикале, что и у алкилзамещенных ПДБФ.

Если сравнить изменения КИ с результатами высокотемпературного пиролиза полимеров (рис. 2), нетрудно заметить, что выход нелетучего остатка у алкилзамещенных ПДБФ при одинаковой температуре уменьшается в той же последовательности, что и КИ. Газохроматографический анализ продуктов пиролиза этих полимеров показал, что значительную часть летучих при 300° составляет RCl (табл. 2). Легкие газы (CO, CO₂, водород и углеводороды) не обнаружены. Образование алкилхлоридов может быть связано со взаимодействием диалкилфосфонатных групп с

образующимся HCl, а также с реакциями внутри- и межмолекулярного деалкилирования, приводящими к появлению циклических и спиртовых фрагментов. Расчет показывает, что относительное содержание HCl в продуктах пиролиза рассматриваемого ряда полимеров (при учете реакции дегидрохлорирования и деалкилирования по одной эфирной группе) уменьшается больше при переходе от ПДБФ-1 к ПДБФ-2. Кроме того, горючесть CH₃Cl, выделяющегося при пиролизе ПДБФ-1, значительно ниже, чем горючесть C₂H₅Cl и C₃H₇Cl, образующихся при пиролизе ПДБФ-2 и ПДБФ-3 (температуры самовоспламенения составляют 632, 517 и 520° соответственно [5, 6]; температура воспламенения хлористого метила 333°, хлористого этила –50° [7]). Таким образом, не только меньшее количество летучих, но и их природа, а также обогащение их состава HCl обусловливает более высокие значения кислородного индекса ПДБФ-1 по сравнению с другими алкилзамещенными полифосфонопренами.

Атомы фтора в радикале R, как и в случае фенила [8], повышают стабильность ПДБФ при умеренных температурах (рис. 2). Однако если сравнить значения нелетучих остатков при 800°, оказывается, что у фторированных полифосфонопренов они самые низкие. Более того, найденные значения ниже расчетных, полученных при предположении вклада в нелетучий остаток четырех атомов углерода в цепи звена, сохранении фосфора и отрыва двух радикалов R. Следовательно, можно сделать вывод, что высокотемпературный пиролиз фторированных полифосфонопренов сопровождается интенсивной деструкцией макроцепей и возможным улетучиванием фосфорсодержащих осколков; высокие же значения КИ фторированных ПДБФ обусловлены не уменьшением количества летучих продуктов пиролиза, а обогащением их состава негорючими в данной окислительной среде компонентами.

Влияние химической природы полимеров четко прослеживается и при анализе l_{kp} пленок при горении в чистом кислороде (табл. 1). В ряду ПДБФ-1 – ПДБФ-5 наблюдается закономерное уменьшение критической ширины самозатухания. Однако в случае ПДБФ-6 – ПДБФ-8 значения l_{kp} существенно ниже, чем можно было бы ожидать, исходя из величин их КИ. В чистом кислороде фторированные полимеры являются более горючими, чем их углеводородные аналоги. Это может быть вызвано двумя причинами: 1) вдали от предела затухания по концентрации кислорода (высокая температура пламени) эффективность ингибирующего действия галогенов падает, и они могут катализировать реакции в пламени [9]; 2) в механизме тепловых потерь из зоны реакции горения в данных условиях велик вклад теплопередачи через конденсированную фазу.

Известно, что с увеличением объема заместителей в цепи полимера теплопроводность λ его заметно понижается [10]. Теплопроводность фторированных ПДБФ должна быть меньше, чем у их углеводородных аналогов; соответственно будут меньше и тепловые потери через полимер. О существенном вкладе в теплопотери передачи тепла через конденсированную фазу свидетельствует зависимость l_{kp} от толщины пленки ПДБФ-1 (рис. 3).

Скорость распространения пламени на пределе затухания ПДБФ v_{kp} имеет конечное значение, отличное от нуля (табл. 1) и определяемое теплофизическими свойствами системы. С помощью степени выгорания¹ ε можно вычислить критическую массовую скорость горения $\dot{m}_{kp} = v_{kp} \rho \varepsilon$, где ρ – плотность полимера. Как видно из табл. 1, \dot{m}_{kp} колеблется от 0,25 до 0,81 г·см⁻²·с⁻¹. При этом большие значения массовой скорости выгорания пленок полифосфонопренов наблюдаются у полимеров с более высокими значениями КИ. Следует отметить, что \dot{m}_{kp} для ПДБФ более чем на порядок превышает значения \dot{m}_{kp} , наблюдавшиеся при горении тер-

¹ Степень выгорания принята равной суммарной потере веса при 800°. В независимом эксперименте по определению потери веса при горении пленок ПДБФ-1 ($\delta=100$ мкм) установлено, что степень выгорания полимера по весу на пределе затухания пламени равна 61% и близка к результатам пиролиза при 800°.

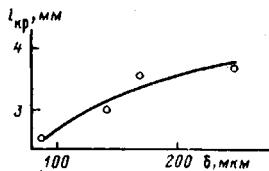


Рис. 3

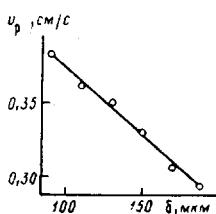


Рис. 5

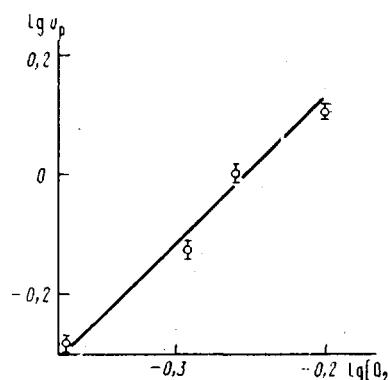


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость критического размера $l_{\text{кр}}$ от толщины пленки при горении ПДБФ-1 в кислороде

Рис. 4. Логарифмическая зависимость скорости распространения пламени в направлении сверху вниз при горении ПДБФ-1 от концентрации кислорода

Рис. 5. Зависимость скорости распространения пламени от толщины пленок ПДБФ-2 $[O_2]=27\%$

мопластов, не содержащих атомов фосфора и галогенов в звене макромолекул [11].

Установлено, что скорость распространения пламени при горении ПДБФ увеличивается с ростом концентрации кислорода в окружающей среде $[O_2]$, причем эта зависимость описывается уравнением $v_{\text{рн}}=k[O_2]^n$, где k и n – константы. В частности, для пленок ПДБФ-1, горящих в направлении сверху вниз, $k=2,3$, $n=1,47$ (рис. 4). Как и предсказывает теория горения полимеров для термически тонких материалов [12], при концентрации кислорода выше (или равной) критической скорость распространения пламени обратно пропорциональна толщине пленок (рис. 5).

Используя данные о физико-химических и теплофизических свойствах ПДБФ-1 ($\lambda=0,1622$ Вт·м·град, $C=3060$ Дж/кг·град, $a=3,5 \cdot 10^{-8}$ м²/с, где C – теплоемкость, a – коэффициент температуропроводности), а также характеристику распространения пламени, можно ориентировочно оценить теплофизические свойства газовой фазы в горящей системе. Размер зоны расплыва полимера перед фронтом пламени X равен 0,1 см при концентрации кислорода в атмосфере 51%, скорости распространения пламени 0,75 см/с и средней скорости потока окислителя $u_{\text{ср}}=4$ см/с. Истинная скорость натекающего потока окислителя u_a в этих условиях определяется скоростью потока за счет естественной конвекции u_e : $u_a=u_e+\alpha u_{\text{ср}}$, где $u_e=10$ см/с, α – константа, принятая равной 0,11 [13].

Из уравнения Михельсона для распределения температуры в волне горения можно определить коэффициент температуропроводности a_r

$$a_r = - \frac{u_a X}{\ln(1 - T_r/T_s)} = - \frac{10,44 \cdot 0,1}{\ln(1 - 208/400)} = 1,422 \text{ см}^2/\text{с} = \\ = 1,422 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$$

Здесь $T_r=208$ и $T_s=400^\circ$ – температуры текучести и горящей поверхности соответственно.

Коэффициент теплопроводности газовой фазы λ_r оценим из уравнения скорости распространения пламени для термически тонких материалов [12]

$$v_p = \frac{\sqrt{2} \lambda_r (T_f - T_s)}{\rho C \delta (T_s - T_0)},$$

где T_f — температура пламени, равная $\sim 1700^\circ$, $T_0=25^\circ$. Тогда $\lambda_r = \frac{v_p \rho C \delta (T_s - T_0)}{\sqrt{2} (T_f - T_s)} = \frac{0,75 \cdot 1,504 \cdot 3,060 \cdot 0,012 \cdot 375}{\sqrt{2} \cdot 1300} = 8,45 \cdot 10^{-3}$ Вт/см·град = 0,845 Вт/м·град. Поскольку $a_r = \lambda_r / \rho_r \cdot C_r$, то $\rho_r C_r = 0,845 / 1,422 \cdot 10^{-4} = 5,94 \cdot 10^3$ Дж/м³·град.

Полученные результаты, таким образом, показывают, что высокий кислородный индекс ПДБФ-1 связан не только с карбонизацией полимера при горении, но и с образованием продуктов с высокой теплоемкостью, обусловливающей увеличение стока тепла из зоны реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М., 1981. 280 с.
2. Зельдович Я. Б. // Журн. техн. физики. 1949. Т. 19. № 10. С. 1199.
3. Лыков А. Д., Машляковский Л. Н., Репкин В. Ю., Охрименко И. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1252.
4. Марголин А. Д., Крупкин В. Г. А. с. 587378 СССР // Б. И. 1978. № 1. С. 130.
5. Ockhley E. // Chem. Engng Techn. 1954. V. 26. P. 97.
6. Scott G. S., Jones G. W., Scott F. E. // Analyt. Chem. 1948. V. 20. P. 238.
7. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. М., 1980. 274 с.
8. Репкин В. Ю., Лыков А. Д., Машляковский Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 452.
9. Lovachev L. A., Lovachev L. N. // Comb. Sci. Techn. 1980. V. 23. № 5/6. P. 181.
10. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М., 1977. С. 599.
11. Туманов В. В., Берлин А. А., Халтуринский Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2784.
12. De Ris J. // 12th Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1969. P. 241.
13. Акопян С. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982. 97 с.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
9.1.1986

Институт химической физики
АН СССР

THE CRITICAL PARAMETERS OF BURNING OF POLYMERS OF 3,4-DICHLORO-1,3-BUTADIENE-2-PHOSPHONATES

Repin V. Yu., Aseeva R. M., Ruban L. V., Lykov A. D.,
Mashlyakovskii L. N., Zaikov G. Ye.

Summary

The most important limiting characteristics of burning of poly-3,4-dichloro-1,3-butadiene-2-phosphonates films have been studied for various their structure, oxidant concentration, direction of flame spreading and oxidant flow and so on. The values of the oxygen index, the rate of flame spreading on the limit of going out and the critical width of self-dumping in pure oxygen are shown to be decreased with increasing of the number of carbon atoms in the alkyl fragment and to be increased as a whole for polymers having aromatic or fluoroalkyl substituents. The critical mass rate of burning of polyphosphonoprenes under study is one order higher than the rate of burning of thermoplasts without phosphorus and halide atoms.