

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Асеева Р. М., Колосова Т. Н., Рубан Л. В.,
Заиков Г. Е., Коршак В. В.

Ацетаты целлюлозы издавна применяют в технике для производства пленочных, волокнистых материалов, покрытий и пластмасс. Однако до сих пор не выяснены многие вопросы, касающиеся кинетики и механизма разложения этих полимеров в разных условиях теплового воздействия, а также особенностей их горения.

В настоящей работе исследовали закономерности распространения пламени по пленочным ацетилцеллюлозным материалам.

Пленки ацетата целлюлозы (АЦ) со степенью замещения гидроксильных групп в мономерном звене 2,28 и $M_w=6,27 \cdot 10^5$ получали из раствора в ацетоне. После полного испарения растворителя образцы для стабилизации свойств выдерживали в экскаторе.

Для определения пределов и скорости распространения пламени температурных полей при горении АЦ использовали две установки. Первая аналогична по схеме прибору для определения кислородного индекса полимеров (ГОСТ 12.1.044-84). Образец закрепляли в U-образной асбосцементной рамке с внутренним размером 20 и длиной 100 мм, поджигали сверху пламенем газовой горелки. Вторая установка включала горизонтальный реактор, оборудованный столиком с асбосцементной платой, на которой размещали пленочный образец. Поджиг осуществляли раскаленной никромовой спиралью. Направления горения и потока окислителя противоположны. Обе установки были оснащены термопарными зондами, точное положение которых фиксировали при помощи специального держателя и регулировали микрометрическим винтом. Сигнал от термопар усиливался прибором «Топаз-1» и записывался на осциллографе Н-115. Используемые термопары (WRe-20/5, диаметр 30 мкм и Pt-Pt/Rh, диаметр 20 мкм) имели П-образную форму с длиной плеча 5 мм. Поверхность спая защищали тонким кремнеземным слоем, наносимым в пламени диметилсилоxана.

Скорость распространения пламени, v_{pp} определяли по времени прохождения полной горения расстояния между двумя метками на пленке. Время регистрировали визуально по секундомеру (при малых значениях v_{pp}) или по записи сигналов от двух термопар, установленных на заданном расстоянии друг от друга.

Кислородный индекс (КИ) — предел затухания пламени по концентрации кислорода в атмосфере N_2+O_2 зависит от толщины пленки АЦ, наличия подложки, направления горения. Пленки АЦ толщиной $\delta=100$ мкм при горении в вертикальном направлении сверху вниз имеют КИ 21 об.%, а в горизонтальном на подложке — 27,6%. Зависимость КИ от толщины образцов АЦ при горении сверху вниз имеет сложный характер, обусловленный изменением тепловых потерь пламени [1]. При толщине пленок 100–500 мкм КИ остается практически постоянным (рис. 1).

Скорость распространения пламени на пределе его затухания у образцов АЦ толщиной 4 мм (КИ=23%) составляет $0,08 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, а в случае пленок с $\delta=90\text{--}100$ мкм — $0,20\text{--}0,15 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. При концентрации кислорода выше критической v_{pp} уменьшается с увеличением толщины образцов до 2 мм и затем практически не меняется (рис. 2). Наблюдаемая обратная зависимость v_{pp} от толщины пленок АЦ в пределах $\delta=0,1\text{--}1,0$ мм характерна для термически тонких материалов [2].

Установлено, что v_{pp} при горении пленок АЦ в среде, содержащей 26% кислорода, не меняется при увеличении скорости потока окислителя от 4 до 20 л/мин. Эта закономерность также соответствует теоретически предсказываемой для термически тонких материалов [3]. Зависимость скорости распространения пламени вдоль пленок АЦ сверху вниз от концентрации кислорода описывается соотношением $v_{pp}=5,25 Y_{O_2}^{1,6} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$.

В этих условиях горения пленок АЦ температура на горячей поверхности T_s на пределе затухания ($Y_{O_2}=20,5\text{--}21\%$) равна $330\text{--}340^\circ$, а при

$Y_{O_2}=35\%$ достигает 400° . Максимальная температура пламени T_s на пределе составляет $1300-1400^\circ$. Она наблюдалась на расстоянии 2 мм от поверхности пленок и около 6 мм за кромкой пламени. С увеличением кон-

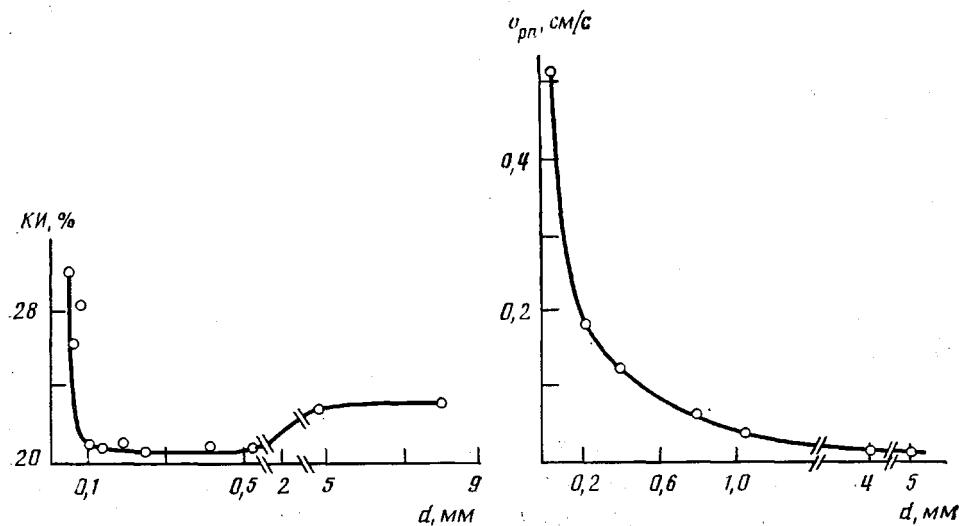


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость кислородного индекса АЦ от толщины образца d
Рис. 2. Зависимость скорости распространения пламени от толщины образца АЦ

центрации кислорода в потоке до 35% максимальная температура пламени возрастала до 1750° и наблюдалась на расстоянии $y=1,5$ мм.

Таким образом, с увеличением концентрации кислорода в потоке пламя теснее прилегает к поверхности полимера. В кромке пламени темпера-

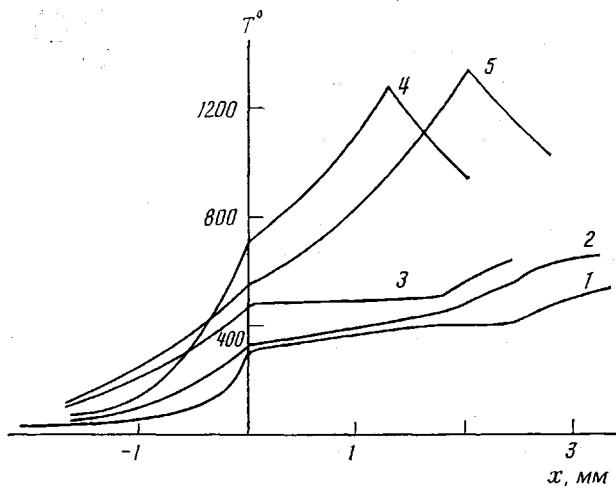


Рис. 3. Распределение температуры на поверхности и в газовой фазе при горизонтальном горении пленки АЦ на подложке. $y=0$ (1); 0,25 (2); 0,75 (3); 1,0 (4) и 1,5 мм (5)

тура на пределе затухания не превышает 800° . На основании данных о распределении температуры на поверхности и в газовой фазе исходя из определяющей роли передачи тепла от пламени к невоспламеняемой поверхности через газовую фазу рассчитаны тепловые потоки на полимер q_r .

При изменении концентрации кислорода от 21 до 35% q_r возрастает с 1,92 до 3,05 Дж/см²·с, обусловливая, таким образом, увеличение скорости распространения пламени [3].

При горении пленок АЦ в горизонтальном направлении на подложке при концентрации кислорода 30%, т. е. слегка превышающей предельное

значение, пламя распространяется со скоростью 0,12–0,13 см·с⁻¹. Это значение v_{pp} немного ниже, чем на пределе горения пленок АЦ такой же толщины сверху вниз. Если же сравнивать наблюдаемое значение v_{pp} со скоростью распространения пламени сверху вниз при $Y_{O_2}=30\%$, то оно оказывается на порядок меньше. Из анализа полученных данных следует, что вне зависимости от ориентации образцов и направления горения на пределе минимальная массовая скорость выгорания АЦ одинакова и составляет $3,2-3,5 \cdot 10^{-3}$ г/с.

Проведено измерение распределения температуры на поверхности полимера и в газовой фазе (на расстоянии $y=0,25-2,0$ мм с шагом 0,025 мм) при горизонтальном горении пленок АЦ (рис. 3). Установлено, что зона прогревания полимера в предпламенной области не превышает 2 мм. При этом зона интенсивного нагревания довольно узка

Рис. 4. Тепловые потоки в предпламенной области при горизонтальном горении пленки АЦ на подложке: 1 – поток тепловой энергии, 2 – поток от пламени через газовую фазу, 3 – поток через конденсированную фазу

(0,4–0,5 мм). Температура поверхности $T_s=325-330^\circ$. Максимальный температурный градиент, при котором достигается температура интенсивного разложения полимера, $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x,y=0}=0,9 \cdot 10^4$ град/см. Кромка пламени устанавливается на расстоянии $y=1$ мм. Самая высокая температура пламени устанавливается на высоте $y=1,75$ мм и расстоянии $x=3$ мм от кромки пламени и составляет $T_f=1600^\circ$.

Скорость распространения пламени по поверхности материала определяется теплопередачей от пламени. В рассматриваемом случае ламинарного диффузионного горения небольших по размеру пленочных образцов АЦ теплопередачей от пламени к невоспламеняемой поверхности полимера за счет излучения можно пренебречь.

На рис. 4 показано изменение тепловых потерь в предпламенной области при горении пленки АЦ толщиной 100 мкм на подложке при концентрации кислорода 30%. Тепловые потоки рассчитывали по данным, полученным при измерении температурных профилей. Поток тепловой энергии:

$$q = \int_{-\delta}^0 \rho v_{pp} \left(\int_{T_0}^T c dT \right) dy; \text{ поток от пламени через газовую фазу: } q_r = \\ = Nu \int_{-\infty}^{T_0} \lambda_r \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{x,y} dx; \text{ поток через конденсированную фазу: } q_k = \\ = \int_{-\delta}^0 \lambda_k \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x,y} dy,$$

где λ_k , ρ , c – теплофизические параметры АЦ.

$$\lambda_k = 8 \cdot 10^{-4} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{град}); \rho = 1,1 \text{ г}/\text{см}^3; c = 0,3 \text{ кал}/\text{г} \cdot \text{град}.$$

Из представленных результатов следует, что в зоне, тесно примыкаю-

щей к кромке пламени ($x < 0,2$ мм) значителен вклад передачи тепла через конденсированную фазу. С удалением от фронта пламени теплопередача через газовую фазу становится определяющей, как и при горении пленок АЦ сверху вниз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марголин А. Д., Крупкин В. Г. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 6. С. 1369.
2. Agee R. S., MacAlevy R. F. // J. Fire and Flammab. 1971. V. 2. № 2. P. 271.
3. Рыбанин С. С., Соболев С. Л., Стесик Л. Н. Химическая физика горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем/Под ред. Мержанова А. Г. Черноголовка, 1980. С. 32.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
30.VII.1986