

*К.А. Афанасенко, преподаватель, НУГЗУ,
А.П. Михайлюк, к.х.н., доцент, профессор кафедры, НУГЗУ*

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, СКЛОННЫХ К ИНТЕНСИВНОМУ КОКСООБРАЗОВАНИЮ, НА ПОКАЗАТЕЛИ ГОРЮЧЕСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

(представлено д-ром хим. наук Калугиным В.Д.)

Исследована горючесть пленочных (монослойных) композиционных материалов на основе эпоксидных связующих в предельных по концентрации кислорода условиях. Изучено влияние концентрации кислорода на скорость распространения пламени при различных направлениях горения. Установлено, что в предельных и близких по концентрации кислорода условиях критическая массовая скорость выгорания композитов определяется степенью его карбонизации при самостоятельном горении и, соответственно, выходом коксового остатка.

Ключевые слова: скорость горения, кислородный индекс, массовая скорость выгорания.

Постановка проблемы. Изучение процесса самостоятельного горения полимерных композиционных материалов в сочетании с тепловыми характеристиками полимерных композиционных материалов представляет несомненный интерес в плане установления основных закономерностей распространения пламени по их поверхности в условиях пожара [1]. Значение таких параметров, как концентрация кислорода и толщина слоя горючего материала, дает экспериментальные сведения, которые наиболее ярко отражают основные кинетические закономерности горения [2]. Особый интерес представляет поведение при горении коксующихся полимеров, для которых свойственно «поэтапное» выгорание органического вещества при распространении волны горения. При прочих равных условиях немаловажными факторами, определяющими степень и скорость выгорания связующего, должны являться начальные условия теплового воздействия, при которых формируется достаточно прогретый по толщине слой топлива [3]. При склонности материала к быстрой карбонизации температурные условия на поверхности твердой фазы (перед фронтом пламени) соответственно изменяются, что, как правило, ведет к снижению доли газифицируемого конденсированного вещества на стадии, предшествующей его коксообразованию и сопровождается неустойчивым горением. В соответствии с этим, для снижения горючести полимерных материалов, в ряде случаев, выгоднее осуществлять их модификацию путем формирования в структуре более прочных атомных связей, а в частности – образования фрагментов ароматического характера, нежели использовать реакционноспособные антипирены. В особенности это касается полимерного связующего для композиционных (армированных) материалов, кото-

рым свойственна собственная специфика самостоятельного горения.

Анализ последних исследований и публикаций. Наиболее часто наблюдаемый вид горения, особенно важный с точки зрения развития пожара, – это распространение пламени по поверхности полимерного материала. Для этого случая рассмотрены разные математические модели [4-6]. Они отличаются между собой трактовкой ведущего механизма передачи тепловой энергии от пламени к воспламеняемой поверхности и роли кинетического или диффузионного режима в зоне реакции. Основным недостатком таких моделей является то, что в них отсутствует детализация химических превращений полимерного вещества. Если при этом рассматривать неоднородность строения полимерного материала, например, армированную систему, то задача заметно усложняется в силу различий тепловых характеристик связующего, наполнителя, а также, возможно и межфазного слоя [7]. На такие особенности впервые было обращено внимание при проведении испытаний на зажигание и прохождение волны горения по ортотропному стеклопластику [8]. При этом общепризнанным остается тот факт, что реакции в конденсированной фазе подчиняются температурной зависимости скорости по закону Аррениуса, а для поддержания устойчивого стационарного режима горения реакции в конденсированной фазе должны «подстраиваться» под газофазные. Поэтому, для правильной интерпретации поведения (горения) композиционного материала в условиях развитого пожара и получения достоверных результатов при оценке его уровня пожарной безопасности считаем целесообразным предварительно изучить основные характеристики самостоятельного горения монослойных образцов стеклопластика на пределе допустимых концентраций окислителя.

Постановка задачи и ее решение. В настоящей работе исследована горючесть пленочных и монослойных стеклонаполненных материалов на основе полиэпоксидов. Испытания проводились на различных по толщине образцах в предельных по концентрации кислорода условиях. Изучалось влияние направления распространения волны горения на показатели горючести, а также влияние концентрации кислорода на скорость распространения пламени.

В качестве объектов исследования выбраны пленки из полиэпоксидов. Для проведения сравнительных исследований были выбраны: промышленный эпоксициановый олигомер ЭД-20 и опытный – эпоксидированный диоксидафталин [9].

Пределы горения и скорость распространения пламени измеряли на экспериментальной установке по определению кислородных индексов (КИ). Образец размерами 40x120 мм, закрепленный в стальной рамке, размещали вертикально. Воспламенение образцов осуществляли от электрической спирали. При исследовании изучали два вида горения образца: сверху вниз и снизу вверх. В последнем случае определяли величину критической концентрации кислорода $[O_2]_{кр}$, что соответствовала минимальной его концентрации, при которой наблюдалось устойчивое горение. При горении образцов сверху вниз реги-

стрировали скорость распространения пламени (v) на фиксированном расстоянии (100мм) при предельной и более высокой концентрации кислорода в потоке окислителя.

Степень выгорания принимали равной потере веса при горении пленочных и монослойных образцов толщиной 250 мкм и 450 мкм соответственно. Долю (%) выгоревшего образца определяли путем взвешивания его на аналитических весах.

Полученные результаты для сшитых полимеров и композитов свидетельствуют о существенном влиянии на кислородный индекс направления процесса горения. Так, для пленочных образцов полиэпоксидов самые высокие его значения наблюдаются при горении в направлении сверху вниз. При этом пламя охватывает значительную часть поверхности и прогревает образец в данной зоне; теплотери из кромки пламени в этом случае минимальны. Кислородный индекс уменьшается в среднем на 3,5–4,5 единицы, как для полиэпоксида на основе ЭД-20, так и для нафтилсодержащего олигомера. С увеличением толщины пленки (δ) от 200 мкм значения КИ практически не меняются при горении в разных направлениях. Однако при толщине <200 мкм наблюдается некоторая тенденция к снижению.

Материалы горят коптящим пламенем с различной степенью выгорания. Если, в случае применения связующего на основе дифенилолпропанового олигомера, стеклопластик выгорает практически по всей длине образца с появлениями на его поверхности отдельных участков чистой стеклоткани, то в случае применения нафталинсодержащего связующего на образце оставался черный карбонизированный слой.

Как следует из данных высокоскоростного термического анализа, присутствие нафталиновых фрагментов сетчатой структуры повышают стабильность стеклопластика при умеренной температуре. Такая же зависимость соблюдается и для значений выхода нелетучих остатков при 800°C (табл.1). Следовательно, можно предположить, что высокотемпературная термоокислительная деструкция нафталинсодержащего полиэпоксида на стеклянном волокне не сопровождается столь интенсивным разрывом макроцепей и улетучиванием окисленных углеводородных газов.

Таблица 1 – Характеристики процесса деструкции полиэпоксидных связующих

Диглицидиловый эфир	Характеристические температуры (данные ТГ и ДТГ), °С*			Количество коксового остатка, %
	$T_{н.р.}$	$T_{н.к.}$	$T_{н.и.к.}$	
дифенилолпропана	220	480	540	19
динафтила	270	440	520	41

* $T_{н.р.}$ - температура начала интенсивного разложения (при потере веса 10%); $T_{н.к.}$ - температура начала коксообразования; $T_{н.и.к.}$ - температура начала интенсивного коксообразования.

Из данных характеристических температур следует, что динафтильный олигомер обладает более широким температурным интерва-

лом коксообразования и большим выходом коксового остатка.

Следовательно, особенность разложения этих полимеров может сказываться на пределах горения пленок и монослойных стекло-наполненных образцов. В данном случае столь интенсивное образование кокса при разложении должно в большей степени препятствовать выходу горючих продуктов и, очевидно, способствовать отводу тепла. Поэтому для поддержания устойчивого горения, в случае нафталинсодержащего связующего, требуется большее количество кислорода, что подтверждается полученными результатами.

С точки зрения оценки пожароопасности нафталинсодержащего материала, было необходимо проведение сравнительных испытаний его на скорость и степень выгорания с близким ему по значению кислородного индекса стеклопластиком. Для этого был выбран аналог – стеклопластик на основе известной смесевой системы эпоксидных олигомеров: эпоксидианового и бромсодержащего. Образцы поджигались и горели при предельном содержании кислорода в кислородно-азотной смеси 27 об. ч. При этом скорость распространения пламени на пределе затухания ($v_{кр}$) имеет конечное значение, отличное от нуля и определяемое теплофизическими свойствами системы. С помощью этой величины, а также степени выгорания (ϵ) можно вычислить критическую массовую скорость горения [10]:

$$m_{кр} = v_{кр} \cdot \epsilon \rho, \quad (1)$$

где ρ – плотность полимера (связующего).

Степень выгорания принимали равной суммарной потере массы при 800°C в токе заданной кислородно-азотной смеси. Так, критическая массовая скорость горения для связующего на основе нафтилсодержащего олигомера приблизительно в 1,3 раза ниже по сравнению с бромсодержащим. С увеличением объемной доли кислорода массовые (эффективные) скорости выгорания резко повышаются. Причем для пластика на основе бромсодержащего связующего этот процесс проходит более интенсивно.

Установлено, что скорость распространения пламени при горении испытуемых образцов также увеличивается с ростом концентрации кислорода в окружающей среде, причем в этом случае зависимости описываются уравнением: $v_{р.п.} = k [O_2]^n$, где k и n – константы. Вместе с этим, по абсолютной величине значения ($v_{р.п.}$) при концентрациях кислорода выше 27% имеют близкие значения, что в конечном итоге отражает сохранение параметров k и n для данных полимеров. Последние по данным [1,2,10] отражают влияние свойств материала на скорость распространения пламени. Так, показатель степени (n) связывают с теплотой сгорания, а коэффициент пропорциональности (k) – со скоростью прогрева материала в предпламенной зоне.

Такое заключение допустимо только для материалов (в частности, армированных) с относительно высокой теплопроводностью при

рассмотрении их в качестве термически тонких материалов. Что касается массовых скоростей выгорания, то их величины для представленных стеклопластиков допустимо сопоставлять с количеством коксового остатка, образованного при самостоятельном горении материалов.

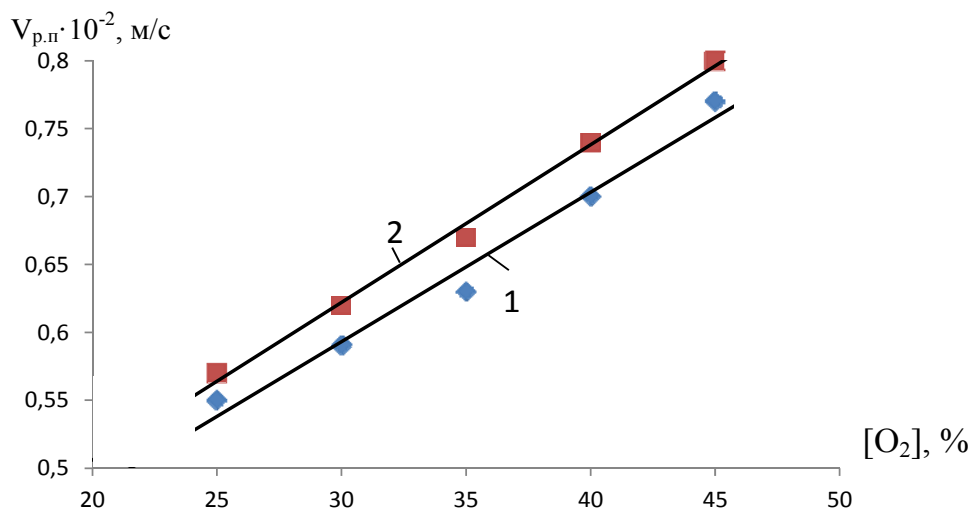


Рис. 1 – Зависимость скорости распространения пламени от концентрации кислорода для стеклопластиков на основе бромсодержащей эпоксидной системы (1) и эпоксидированного динафтола (2)

Однако следует отметить, что такое сравнение не является вполне корректным, поскольку нахождение истинной массовой скорости выгорания полимера возможно только при условии его горения в диффузионно-кинетическом режиме. Последний реализуется в районе носика пламени, где массовая скорость выгорания пропорциональна массовой скорости горения, перемешанной газовой смеси продуктов разложения полимера с окислителем при стехиометрическом соотношении.

Выводы. Результаты проведенных исследований по самостоятельному горению полимерных композиционных материалов показали, что решающую роль при этом играют термохимические превращения за счет прогрева материала в предпламенной зоне. Отличительной особенностью исследуемых материалов является их различная склонность к карбонизации, что влияет на характер горения. Установлено, что в условиях горения при соответствующих предельных концентрациях кислорода, массовая скорость выгорания композита снижается по мере повышения выхода коксового остатка. Данные результаты представляют несомненный интерес для сравнительной оценки пожароопасных свойств полимерных композитов в условиях развития пожара.

ЛИТЕРАТУРА

1. Халтуринский Н.А. Особенности горения полимерных композиционных материалов / Н.А. Халтуринский, В.М. Лалаян, А.А. Берлин // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева.- 1989.- т. 34, № 5.- С. 560-566.

2. Машляковский Л.Н. Органические покрытия пониженной горючести / Л.Н. Машляковский, А.Д. Лыков, В.Ю. Репкин – Л.: Химия. 1989. -184 с.

3. Билым П.А. Основные закономерности зажигания гетерогенных систем при радиационно-конвективном теплообмене / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2007.- Вып. 22., С.48-55.

4. Shannon L.J. Composite Solid Propellant Ignition by Radiant Energy // AIAA Journal, 1970.- v. 8, № 2.- p.192-202.

5. Р. П. Фитцджеральд, М. К. Брюстер Горение слоевых топлив (обзор). 2. Теоретические исследования // Физика горения и взрыва.- 2006.- № 1.- С.3-25.

6. Рашковский С.А. Нестационарное горение слоевых конденсированных систем. Параллельное горение компонентов / С.А. Рашковский // Физика горения и взрыва, 2003.-т.39, № 2.- С. 75-85.

7. Холистер Г.С. Материалы, упрочненные волокнами / Г.С.Холистер, К. Томас.Пер. с англ. Под ред. В.С. Ивановой. – М.: Металлургия., 1969.- 149 с.

8. Композиционные материалы: Справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др.; Под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского.- М.: Машиностроение, 1990.-512 с.

9. Билым П.А. Исследование условий воспламенения и терморрадиационных свойств материалов на основе полимеров / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2007.- Вып. 22., С.37-42.

10. Канторович В.В. Основы теории горения и газификации твердого топлива / Канторович В.В. – М.: АН СССР, 1958.-402с.

nuczu.edu.ua

К.А. Афанасенко, О.П. Михайлюк

Вплив полімерних зв'язуючих, схильних до інтенсивного коксоутворення, на показники горючості композиційних матеріалів

Досліджена горючість плівкових (моношарових) композиційних матеріалів на основі епоксидних зв'язуючих в граничних по концентрації кисню умовах. Вивчений вплив концентрації кисню на швидкість поширення полум'я при різних напрямках горіння. Встановлено, що в граничних і близьких по концентрації кисню умовах критична масова швидкість вигорання композитів визначається ступенем карбонізації при самостійному горінні і, відповідно, виходом коксового залишку.

Ключові слова: швидкість горіння, кисневий індекс, масова швидкість вигорання.

A. Mikhailuk, K. Afanasyenko

Influence of polymeric connective, inclined to intensive chark formation, on indexes of combustibility of composition materials

Combustibility of pellicle composition materials is investigational on the basis of epoxy connective in maximum on the concentration of oxygen terms. Influence of concentration of oxygen is studied on speed of distribution of flame at different directions of burning. It is set that in maximum and near on the concentration of oxygen terms stalling mass speed of burning down of compos is determined the his carbonating degree at the independent burning and, accordingly, output of coke remain.

Keywords: speed of burning, oxygen index, mass speed of burning down.