

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ЛИНЕЙНЫЙ ПИРОЛИЗ И ГОРЕНИЕ ПОЛИАМИДА-6

Б. А. Жубанов, М. И. Абдикаримов

(Алма-Ата)

В последнее время большое внимание исследователей уделяется изучению процессов диффузионного горения различных полимеров в зависимости от концентрации кислорода, мощности теплового потока, начальной температуры [1—3]. Однако термическая деструкция и горение, а также способы повышения огнестойкости полиамида-6 (ПА-6) изучены недостаточно подробно. В работе [4] показано, что поликонденсационные полимеры быстро разлагаются гидролитически, поэтому при горении и разложении выделяются преимущественно идентичные компоненты.

В настоящей работе описано влияние добавок и начальной температуры на процессы пиролиза, горения и на повышение кислородного индекса промышленного полиамида-6 марки ПА-6-211-ДС. В качестве добавок использовались соединения, выделяющие кислород при разложении: двуоксид марганца, хлорновато-кислый калий (ХК), нитрид натрия (НН), а также некоторые кислоты: тримеллитовая (ТМК), пиromеллитовая (ПМК), терефталевая (ТФК), коричная (КК), гидрокоричная (ГКК), аммоний фосфорно-кислый однозамещенный (АФ), многоатомный спирт пентаэритрит (ПЭР), которые в ряде случаев способствуют образованию карбонизованного остатка. Кроме того, использованы наполнители, влияющие на теплофизические параметры: стекло (СВ) — графитовые волокна (ГВ) с длиной нити 5—8 мм и 8—10 мм, натрий-силикатное стекло (НСС) и асбест.

Опыты по измерению скорости линейного пиролиза (ЛП) и горения проводили на установке, описанной в [3]. Температурные профили фиксировали с помощью хромель-алюмелевых термопар с диаметром проволок 50 мк, помещенных в полимерный образец. Если происходило оплавление образца, то оплав собирали и его вес делили на время эксперимента. Эта скорость вычиталась из общей скорости потери веса твердого полимера, что давало скорость линейного пиролиза. Порошкообразные добавки смешивали с ПА-6 и готовили цилиндрические стержни диаметром 6 мм прессованием при температуре 240—260°C и давлении 15 МПа. Испытания на горючесть полимеров проводили по методу кислородного индекса.

Скорости линейного пиролиза, оплавления и кислородные индексы К образцов полимера-6 с добавками

Добавка	В аргоне				На воздухе				К, %
	v , мм/ мин	v , г/(см ² · мин)	$u_{л.п.}$, г/(см ² · мин)	$u_{опл.}$, г/(см ² · мин)	v , мм/ мин	v , г/(см ² · мин)	$u_{л.п.}$, г/(см ² · мин)	$u_{опл.}$, г/(см ² · мин)	
ПА-6	3,35	0,335	0,143	0,192	2,14	0,214	0,082	0,132	22,0
НСС	4,26	0,426	0,119	0,307	3,56	0,356	0,167	0,189	26,0
КК	3,28	0,328	0,128	0,200	—	—	—	—	23,0
ХК : КК = 1 : 1	5,17	0,517	0,231	0,286	10,6	1,06	0,682	0,378	23,0
ГКК	5,85	0,585	0,282	0,303	5,80	0,580	0,138	0,442	23,0
ПЭФ	3,30	0,330	0,098	0,232	—	—	—	—	28,5
ПЭР : ТМК = 1 : 1	9,30	0,930	0,623	0,307	—	—	—	—	23,0
ПЭР : АФ = 1 : 1	2,90	0,290	0,09	0,200	0,79	0,079	0,045	0,034	28,0
НН	4,30	0,430	0,238	0,192	4,30	0,430	0,266	0,164	22,0

При изучении процессов горения ПА-6 обнаружено, что на поверхности полимера образуется карбонизованный слой. Это согласуется с данными [5], где показано, что полиамиды на воздухе легко подвергаются термоокислительной деструкции при 140°C и выше. При увеличении начальной температуры T_0 скорость горения ПА-6 растет. При введении добавок смеси ПЭР с АФ степень карбонизации возрастает и скорость разложения резко понижается.

В таблице приведены значения скоростей линейного пиролиза ($v_{\text{л.п.}}$) и оплавления ($v_{\text{опл}}$) в потоках аргона и воздуха, а также значения кислородного индекса полиамида-6 с добавками. Как следует из таблицы, карбоновые кислоты не влияют на скорость оплавления и горючесть ПА-6. Эффективными добавками являются пентаэритрит и смесь пентаэритрита с аммонием фосфорно-кислым однозамещенным, которые значительно понижают скорость линейного пиролиза и повышают кислородный индекс ПА-6. Это происходит вследствие образования мелкопористого негорючего пенококса со степенью вспенивания 2,0—2,2.

Таким образом, исследованиями показано, что кислород является коксообразующим реагентом. Высокая огнестойкость композиции на основе полиамида-6, содержащего смесь пентаэритрита с аммонием фосфорно-кислым, обусловлена появлением вспененного коксового слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Жубанов, Т. Х. Довличин, К. М. Гибов. Высокомолекулярные соединения, 1975, 17Б, 10, 746.
2. А. Г. Гальченко, Н. А. Халтуринский, А. А. Берлин. Высокомолекулярные соединения, 1980, 22А, 1, 16.
3. К. М. Гибов, М. Н. Абдикаримов, Б. А. Жубанов. Высокомолекулярные соединения, 1978, 20А, 12, 2688.
4. D. E. Stuetz, A. H. Diedwardo, F. Zitomer a. o. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1975, 13, 3, 585.
5. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина. Высокомолекулярные соединения, 1961, 3, 1, 21.

УДК 536.46

РЕЖИМЫ СВЕТОВОГО ГОРЕНИЯ

Э. Н. Руманов

(Черноголовка)

1. В теории горения изучены два типа медленных тепловых волн. Первый тип — волны горения [1], волны перехода от метастабильной горючей смеси к равновесному химическому составу продуктов реакции. Такие волны могут распространяться лишь в одном направлении — в сторону свежей смеси; изменение абсолютной величины скорости под влиянием теплопотерь невелико, достаточно большие потери тепла приводят не к уменьшению скорости, а к срыву режима горения [2].

Ко второму типу принадлежат поверхностные волны перехода между диффузионным и кинетическим режимами гетерогенной экзотермической реакции [3]. Так как и начальное, и конечное состояния в этом случае неравновесны, направление распространения волны может меняться, по мере увеличения потерь тепла скорость распространения диффузионного режима проходит через нуль и становится отрицательной.

Оба типа волн горения имеют ряд аналогов в системах с нехимическими источниками тепла, качественное описание которых дано в [4, 5]. К числу таких аналогов принадлежит процесс светового горения, обнаруженный [6] при инициировании облачка поглощающей плазмы в фокусе лазерного луча. Область плазмы распространялась от точки инициирования в обоих направлениях вдоль светового канала. В опытах [7] при высоком давлении волна светового горения распространялась лишь в одном