

Дослідження процесів горіння полімерних волокнистих матеріалів

*Н.І. Коровникова, канд. хім. наук, доцент УЦЗУ*  
*В.В. Олійник, канд. техн. наук, нач. кафедри УЦЗУ*  
*П.С. Шепєлев, студент групи ПБ-04-533*

В роботі розглянуто та проаналізовано наукові дослідження процесів горіння полімерних волокнистих матеріалів. Систематизація таких даних дозволяє не тільки встановити деякі загальні якісні закономірності, але і запропонувати аналітично-експериментальні і розрахунково-аналітичні методи оцінки пожежної безпеки продуктів горіння волокнистих матеріалів і виробів з них.

**Постановка проблеми.** Встановлення загальних закономірностей процесів перетворення синтетичних полімерних матеріалів, особливо хімічних волокон, що мають великі області використання, в кінцеві продукти горіння дає основні цілеспрямовані підходи до рішення проблем зменшення горючості цих матеріалів, прогнозувати їх поведінку на пожежі, науково обґрунтовувати оцінку їх основних небезпечних факторів – токсичність і здатність до задимлення. Волокнисті матеріали, підкоряючись загальним закономірностям процесу горіння, одночасно мають і свою специфіку, яку необхідно мати на увазі при експериментальному дослідженні виділення продуктів горіння синтетичних волокон [1-3]. Актуальність даної проблеми визначається великою токсичністю кінцевих продуктів горіння цих матеріалів, що призводить до великої екологічної небезпеки довкілля.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** На цей час існує кілька теорій, що пояснюють природу і сутність процесу горіння, які засновані на різному уявленні про внутрішній його механізм [2]. Основні з них – це теплова і ланцюгова теорії горіння. Їх задача полягає у встановленні залежностей швидкості горіння речовини від різних фізико-хімічних характеристик самого матеріалу і процесів, що протікають у відповідних стадіях. Виникнення процесу горіння пов'язано головним чином з тим, що тепло, яке виділяється внаслідок окислювально-відновної реакції, не встигає відводитись в навколишнє середовище і розігріває реагуючу систему, збільшуючи швидкість реакції.

Горіння волокон представляє собою дуже складний фізико-хімічний процес [3,4], який включає як хімічні реакції деструкції, зшивання і карбонізацію полімерів в конденсованій фазі, так і хімічні

реакції перетворення і окислення газових продуктів, а також фізичні процеси інтенсивних тепло- і масопередачі, що розвиваються з часом у просторі. Ці явища взаємопов'язані, їх інтенсивність і розвиток визначаються цілим рядом умов, багато з яких носять випадковий характер. Аналіз літератури свідчить, що, не дивлячись на достатню кількість інформації щодо проблеми горіння волокнистих матеріалів, ці дані мають суперечливий характер, внаслідок чого дуже складно встановити загальні закономірності щодо процесів їх горіння.

**Постановка завдання та його вирішення.** В роботі представлено обзорний матеріал щодо дослідження пожежної небезпеки процесів горіння полімерних волокнистих матеріалів. Їхньою основною характеристикою процесу горіння є швидкість вигорання. В літературі її прийнято виражати у вигляді масової або лінійної швидкості вигорання [4]. Остання залежить від специфіки процесів, що протікають в різних зонах. Необхідно відмітити, що горять не самі тверді горючі матеріали, а газоподібні продукти їх термічного розкладання - піролізу. Самий нижній шар - це незмінний матеріал, оскільки він не нагрітий до високої температури, що необхідна для його перетворення. Вище нього зона термічного розкладання, куди тепло підводиться за рахунок теплопровідності. Процес піролізу полімерних волокнистих матеріалів протікає у відсутності кисню повітря і потребує підводу великої кількості тепла, в наслідок чого здійснюється термічне розкладання волокна з утворенням пористого вуглеводного залишку, який часто називається коксом, і різноманітних газоподібних продуктів. Частина з них може бути негорючою (наприклад, пари води, вуглекислий газ), але основна маса продуктів, що утворюються в наслідок реакції горюча (окис вуглеводу, вуглеводень, альдегіди, кетони і інші [5]). Вони і підтримують процес горіння.

Вище зони термічного розкладання полімерних волокнистих матеріалів лежить шар коксу, який може бути різної товщини, але інколи він відсутній, це залежить від виду матеріалу [3]. Під час протікання реакції коксовий залишок як би просувається вглибину. Але і сам він поступово згорає в зоні контакту з повітрям. Проходячи через коксовий шар газоподібні продукти розкладання змішуються з повітрям і згоряють, утворюючи інколи видиме полум'я. Температура в зоні горіння досягає 700-1000°C і навіть вище. Газоподібні продукти, що утворилися в наслідок горіння, мають різний склад, що залежить від складу газів, які виділяються при піролізі газів, температури горіння і кількості повітря, що потрапило в зону горіння.

Можливість горіння матеріалу визначається енергетичним (тепловим) балансом цього процесу при температурі, яка забезпечує його достатньо великою швидкістю. Рівняння теплового балансу має наступний вигляд [3]:

$$Q_{\text{горіння}} = Q_{\text{нагрів}} + Q_{\text{піроліз}} + Q_{\text{повітря}} + Q_{\text{втрати}} + Q_{\text{прод. горіння}}, \quad (1.1)$$

де:  $Q_{\text{горіння}}$  – тепловий ефект горіння (виділення тепла при горінні);

$Q_{\text{нагрів}}$  – витрати тепла на нагрів матеріалу;

$Q_{\text{піроліз}}$  – витрати тепла на піроліз (газифікацію) матеріалу;

$Q_{\text{повітря}}$  – витрати тепла на нагрів повітря, що потрапляє в зону горіння;

$Q_{\text{втрати}}$  – загальна величина теплових втрат в навколишній простір за рахунок теплопровідності і випромінювання;

$Q_{\text{прод. горіння}}$  – виніс тепла з продуктами горіння.

Роздивимося і приблизно оцінимо складові теплового балансу. Виділення тепла залежить від складу горючого матеріалу, для нітрону складає 30,6-31,3 МДж/кг. Витрати тепла на нагрів матеріалу і його піроліз може бути оцінений в межах до 10-15 МДж/кг, а тепловтрати - в межах 10-25 МДж/кг. Горіння не може протікати, якщо тепловий баланс не втримується відповідно до нерівності:

$$Q_{\text{горіння}} < Q_{\text{нагрів}} + Q_{\text{піроліз}} + Q_{\text{повітря}} + Q_{\text{втрати}} + Q_{\text{прод. горіння}}, \quad (1.2)$$

Особливістю волокнистих матеріалів є їх пористість і відповідно мала теплопровідність, що зменшує тепловтрати, але в той же час полегшує доступ повітря в зону горіння [1]. Крім того, малий перетин волокон і нитей призводить до дуже швидкого їх розкладання і згорання, а наявність повітряних проміжок між волокнами сприяє швидкій передачі теплової енергії між волокнами і нитями шляхом випромінювання. Це суттєво підвищує інтенсивність реакції перетворення і викликає швидке розширення зони горіння. У випадку високої пористості волокнистого шару розповсюдження полум'я відбувається дуже швидко, охоплює великий об'єм і поверхню.

Крім наведених вище основних рівнянь теплового балансу процесу горіння волокнистих матеріалів, досить велике значення для його виникнення має показник мінімальної енергії запалювання, тобто та кількість тепла, яку необхідно підвести локально (в зону запалювання) до матеріалу для його нагріву до температури інтенсивного піролізу. Ця кі-

лькість тепла, крім вище вказаних факторів, дуже сильно залежить від розмірів частин (волокна) і пористості матеріалу: чим менша частинка і вище пористість матеріалу (звичайно до певної межі), тим менше буде енергія запалення для початку процесу горіння.

Особливо небезпечна волокниста пил, частинки якої мають в перетині 1-2 мікрметра і менше. В цьому випадку при локальному загорянні, наприклад, від іскри чи електричного розряду, відбувається інтенсивна передача тепла між волокнистими частинками за рахунок теплопровідності, при цьому із-за малого розміру вони самі так дуже швидко нагріваються [6]. В наслідок чого волокниста пилова суміш в повітрі згоряє настільки швидко, що цей процес по суті є вибухом зі всіма відповідними наслідками. Слід звернути увагу на те, що в реальних умовах процесу горіння волокнистих матеріалів можуть бути зони, куди обмежений доступ повітря. Це приводить до неповного окислення газів, що виділяються в наслідок піролізу, і відповідно утворенню більш шкідливих речовин для життя і здоров'я людей.

Пожежна небезпека матеріалів і виробів з них визначається: горючістю, тобто здатністю матеріалів загорятися, підтримувати і розповсюджувати полум'я; димовиділенням при горінні і впливі полум'я, токсичністю продуктів горіння і піролізу, вогнестійкістю конструкцій, тобто ступеню зберігання фізико-механічних і функціональних властивостей виробів при дії полум'я [7]. Та основними показниками в першу чергу виступають фізико-хімічні і пожежонебезпечні властивості речовин і матеріалів [1].

Для характеристики горючості полімерних волокнистих матеріалів мається ряд показників, що визначаються відповідними методами. Необхідно відмітити, що стандартні методики характеризують матеріал, але реальні умови виробництва і експлуатації матеріалів і виробів суттєво відрізняються від умов випробування по прийнятій методиці, що необхідно враховувати при оцінці пожежної небезпеки.

Горючість представляє собою комплексну характеристику, яка характеризується температурою спалаху, яка визначається за загорянням поступово нагрітого матеріалу від стандартного джерела запалювання (газової горілки) і його горіння після усунення цього джерела ( $t_{сп}$  нітрону (200-300°C)); температурою самоспалахування, що визначається за загорянням поступово нагрітого матеріалу без зовнішнього джерела запалювання ( $t_{сс}$  нітрону (500-510°C)); мінімальною енергією запалювання; тепловим ефектом горіння ( $Q_{гор}$  30,6- 31,3 МДж/кг); швидкістю вигорання і розповсюдження полум'я

по поверхні, та граничними параметрами, що обумовлюють можливість підтримання процесу горіння [3]. Важливою є характеристика продуктів горіння волокна і текстилю, що утворюються на пожежах, серед яких можуть бути і вельми шкідливі для організму людини [5].

При горінні полімерів спостерігаються критичні явища. Зниження температури полум'я за різних причин спричиняє до стрибкоподібного переходу від одного режиму окислення до іншого – дуже повільного окислення. Тому можна казати про існування критичних умов, що визначають межі можливості горіння даного матеріалу [2,3].

Для зниження показника горючості полімерних волокнистих матеріалів використовують методи хімічної модифікації, введення уповільнювачів горіння і поверхневу обробку. Найбільш відомими уповільнювачами горіння, що мають різний склад та ефективність дії, є неорганічні (38%), фосфорні (25%), бромові (24%), хлорні (7%), азотні (6%) сполуки [1,3,6]. Однак, слід відмітити, що введення антипіренів може призвести не тільки до зниження горючості, але і до появи в продуктах горіння більш токсичних речовин [1].

Специфічною особливістю реакції термоокислювального розкладання є наявність складного просторового розподілу температури і концентрацій вихідних і проміжних речовин і продуктів, а також для більшості полімерних волокнистих матеріалів [2,3,8].

**Висновки.** Велика кількість різноманітних продуктів деструкції як в конденсованій, так і в газовій фазі, передполум'яній області ускладнює експериментальні дослідження і створення суворих кількісних теорій горіння полімерів, які б враховувала всі особливості конкретних систем. Подальша систематизація та аналіз наукових досліджень дозволяє не тільки встановити деякі загальні якісні закономірності, але і запропонувати аналітично-експериментальні і розрахунково-аналітичні методи оцінки пожежної небезпеки продуктів горіння волокнистих матеріалів і виробів з них.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Баратов А.Н., Константинова Н.И., Молчадский И.С. Пожарная опасность текстильных материалов. - М.: Стройиздат, 2006. - 256 с.
2. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. - М.: Наука, 1981. - 290 с.
3. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соровский Образовательный журнала. - 1996. - №4. - С 16–24.
4. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. - М.: Химия, 1973. - 248 с.
5. Sumi S.K., Tsuchiya V.J. Combustion Toxicology // Journal Fire a Flame. - 2003. - №1. - P. 15–22. 21.
6. Зубкова Н.С. Методы снижения горючести полимерных волокнистых материалов // Полимерные материалы XXI века. - М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2007. - С. 43–75. 18.
7. ДБН В. 1.1.7 - 2002 Захист від пожеж. Пожежна безпека об'єктів будівництва. 20. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. - М.: Наука, 1981. - 290 с.
8. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // Химический журнал. - 2002. - №1. - С. 1–18.