

УДК 677.017.56

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
СВОЙСТВ ГОРЮЧЕСТИ МАТЕРИАЛА***В. А. НИКИШИН, К. М. КИРИН***(Российский заочный институт текстильной и легкой промышленности,
Авиационный Сертификационный Центр ГосНИИ ГА)**

Международный характер гражданской авиации, совместные обязательства государств по созданию взаимоувязанных (гармонизированных) норм и требований, ограниченное финансирование исследований привели к необходимости выработки механизмов более глубокого и широкого сотрудничества в области исследований по повышению выживаемости пассажиров при авариях на воздушном транспорте [1...14].

С целью объединения усилий исследовательских центров разных стран, сокращения времени на исследования и повышения их эффективности были предприняты попытки разработки единых методов лабораторных исследований.

В настоящее время достаточно хорошо известны и широко применяются такие методы исследования свойств горючести материалов, как:

– “кислородная бомба” (Oxygen Bomb Calorimeter), позволяющий определить теплоту сгорания образца в среде чистого кислорода под высоким давлением по изменению температуры воды, в которую помещен прочный сосуд с образцом. ASTM D2382–88; D2015; D240–00;

– термогравиметрический анализ (Thermogravimetry), позволяющий определить температуру разложения образца (термическую стойкость) по изменению его массы при нагревании. ASTM E1131; E1641;

– кислородный индекс (Oxygen Index), позволяющий определить минимальную концентрацию кислорода, способную поддерживать устойчивое горение образца. ASTM D2863–87, ГОСТ 12.1.044–89;

– конический калориметр (Cone Calorimeter), позволяющий определить величину тепловыделения по величине расхода кислорода, а также изменение массы, время воспламенения, дымовыделение и выделяющиеся токсичные газы. ASTM E1354; E1474.

Однако ни один из этих методов не дает полной и всеобъемлющей характеристики свойств горения образца. Так, например, данные большинства термогравиметрических исследований горючести характеризуют какой-либо один из параметров термической стабильности, то есть величину обугливания или температуру термического разложения. Термогравиметрический метод по сути является количественным методом, но не дающим прямой информации о химических процессах при пламенном горении. Так, изменение массы (уменьшение), обусловленное отщеплением газообразных продуктов деструкции, в отдельных случаях может компенсироваться увеличением массы при протекании процессов окислительной деструкции.

При испытании методом “кислородная бомба” невозможно установить выделяющиеся продукты горения. По ограниченному числу измеряемых параметров невозможно дать полную характеристику свойств горючести материала, а также учесть их взаимодействие.

Кроме того, для проведения испытаний существующими методами калориметрирования требуется несколько образцов массой порядка 100 г каждый. На полученные результаты испытаний сильное влияние оказывают параметры источника воспламенения, толщины и ориентации

образца, стабильность вентиляции, а также их сочетание.

Для обеспечения выполнения фундаментальных исследований по повышению пожаробезопасности салонов самолетов был разработан более совершенный метод огневых лабораторных испытаний, позволяющий существенно ускорить разработку сверхогнестойких материалов за счет достаточно быстрого проведения экспериментов, небольшого количества образцов опытных экземпляров синтезированного материала (менее 1 г), необходимого для испытаний, и предсказывать их поведение в условиях реального пожара.

Ниже приведено описание калориметра микромасштабного горения (Microscale Combustion Calorimeter) – рис. 1.

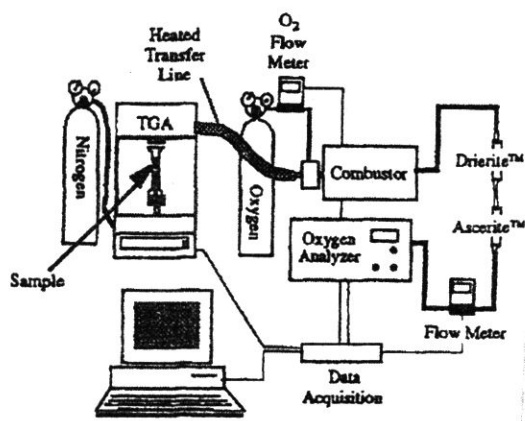


Рис. 1

Метод калориметрирования микромасштабного потока разработан для измерения параметров воспламеняемости по миллиграмму образца при условиях, близких к пламенному горению, и позволяет раз-

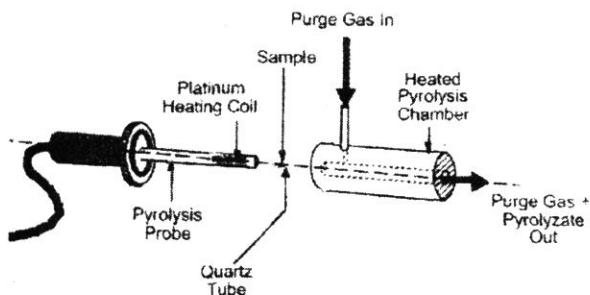


Рис. 2

Соотношение горючее/кислород и время пребывания в камере сгорания легко

дельно воспроизводить условия твердой и газообразной фазы процесса пламенного горения твердых материалов (при испытании открытое пламя отсутствует).

Новый микромасштабный калориметр достигает этой цели посредством быстрого (более 200 К/мин) теплового разложения миллиграмма образца при постоянном, откалиброванном тепловом потоке в термогравиметрическом анализаторе в инертной атмосфере, с последующим сжиганием при высокой температуре и избытке кислорода. Этот процесс аналогичен анаэробному термолузу, который совершается в бескислородной среде, или с пониженным содержанием кислорода в условиях для выделения газообразных продуктов разложения и угля в зоне разложения твердого образца и последующего окислительного горения в рассеянном пламени.

Снижение массы образца постоянно контролируется в процессе испытания в термогравиметрическом анализаторе; испаряющиеся продукты термического разложения в среде чистого инертного газа (азота) выносятся из камеры (рис. 2) по теплоизолированному трубопроводу и, смешавшись с кислородом в подогреваемом коллекторе, поступают в спиральную камеру сгорания (рис. 3), в которой поддерживается высокая температура – до 1200°C.

Полное окислительное горение газообразных продуктов разложения происходит в спиралеобразных трубах реактора аналогично процессу горения в хорошо вентилируемом рассеянном пламени.

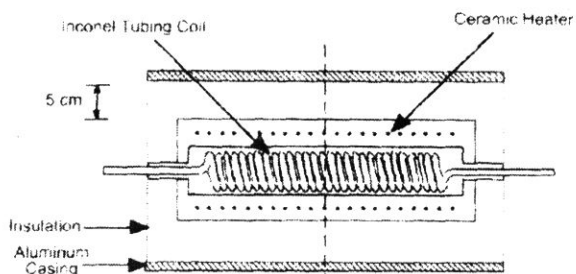


Рис. 3

контролируются в микромасштабном потоке калориметрическим методом посред-

ством регулирования расхода чистого газа и кислорода так, чтобы можно было обеспечить и неполное сгорание продуктов разложения (пиролизат). Продукты полного и неполного сгорания выделяются из потока газа на выходе из камеры сгорания.

Метод микромасштабного калориметрирования позволяет определить скорость выделения тепла (heat release rate, kW/g); величину выделившегося тепла (heat release capacity, J/g-K) и теплоту сгорания (heats of combustion, kJ/g).

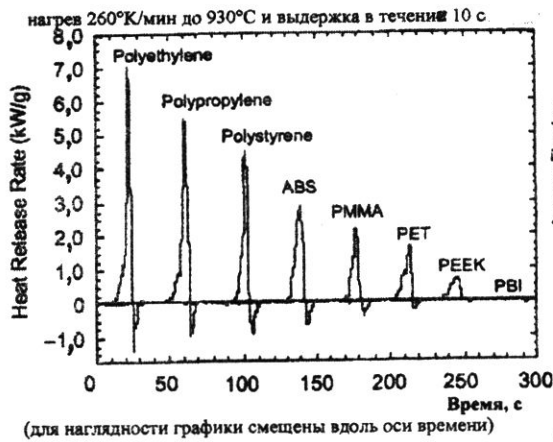
Величина выделившегося тепла рассчитывается из затрат кислорода и величины изменения массы, измеренной в потоке

газа на выходе из полярографического анализатора кислорода.

Полная теплота сгорания рассчитывается численным интегрированием изменения массы израсходованного кислорода:

$$Q_C = E \int_0^{\infty} \Delta m_{O_2}(t) dt, J,$$

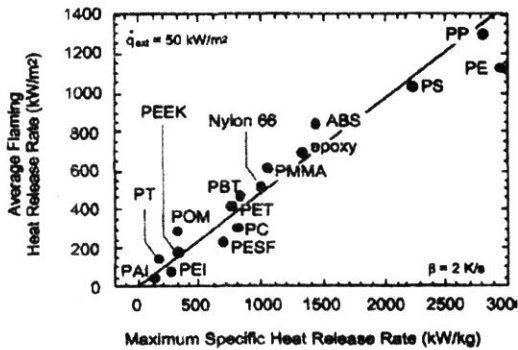
где $E = 419 \pm 19 \text{ kJ/mol-O}_2 = 13,1 \pm 0,6 \text{ kJ/g-O}_2$, $\Delta m_{O_2}(t)$ – изменение массы израсходованного кислорода, и представляет собой площадь под кривой скорости выделения тепла.



PE - polyethylene
PP - polypropylene
PS - polystyrene
PAI - polyamideimide

Рис. 4

ABS - acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer
PBI - polybenzimidazole
PMMA - polymethylmethacrylate
PET - polyethyleneterphthalate



Соотношение между величиной тепловыделения, полученной на стенде микромасштабного и конического калориметра при воздействии теплового потока 50 kW/m^2 (пламенное и беспламенное горение)

POM - polyoxymethylene
PEEK - polyetheretherketone
PC - polycarbonate
PEI - polyetherimide

Рис. 5

В табл. 1 приведены значения полной теплоты сгорания (heats of combustion, kJ/g), полученные методом микромасштабного калориметрирования (pyrolysis combustion

flow calorimetry - PCFC) и "кислородной бомбы". Эксперимент проводили в течение 2-х мин при температуре 930°C в среде сухого воздуха.

Таблица 1

Полимер	Heats of Combustion (kJ/g)	
	микромасштабный калориметр	"кислородная бомба"
Полиэтилен (PE)	44.1	43.3
Полистирен (PS)	40.1	39.8
Polyetheretherketone (PEEK)	30.9	30.2
Phenolic Triazine	29.5	29.8
Поликарбонат (PC)	29.1	29.8
Poly(p-aramid) (KEVLAR™)	28.1	27.8
Полибутиленэтерфталат	26.3	26.7
Полиметилметакрилат (PMMA)	25.0	24.9
Полиэтиленэтерфталат (PET)	23.2	21.8
Polyoxymethylene (POM)	15.0	15.9

В табл. 2 представлены значения величины выделившегося тепла (heat release capacity, J/g-K), полученные методом микромасштабного калориметрирования (pyrolysis combustion flow calorimetry - PCFC) и

термогравиметрическим газовым хроматограф/масс-спектрометром (thermogravimetric analyzer-gas chromatography/mass spectrometry – TGA/GC-MS).

Таблица 2

Полимер	Heat Release Capacity (J/g-K)	
	PCFC ($\beta=260$ K/min)	TGA/GC-MS ($\beta=10$ K/min)
Polyethylene (PE)	1600	1422
Polypropylene (PP)	1391	1338
Polystyrene (PS)	1198	1302
Poly(α -methyl)styrene	730	695
Polyphenyleneoxide (PPO)	553	635
Polyhexamethylenedipamide (nylon 6.6)	494	509
Polyethyleneterephthalate (PET)	393	407
Polycarbonate (PC)	390	470
Polymethylmethacrylate (PMMA)	376	360
Poly(p-aramide) (KEVLAR TM)	292	207
Polyoxymethylene (POM)	261	233
Polyetheretherketone (PEEK)	180	222
Polyphenylenesulfide (PPS)	156	118
Polyimide (PI)	29	31

ВЫВОДЫ

Применение единого универсального метода огневых испытаний материалов позволит избежать необходимости выполнения повторных экспериментов своими (внутригосударственными) методами для сравнения полученных результатов в различных лабораториях (в некоторых случаях это невозможно ввиду недоступности образцов материала). Кроме того, небольшое количество образца позволяет существенно ускорить изучение свойств вновь синтезированных материалов в лабораторных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. A microscale combustion calorimeter for determining flammability parameters of materials. Richard E. Lyon and Richard N. Walters, Fire Research Section AAR-423, Federal Aviation Administration, William J. Hughes Technical Center, Atlantic City International Airport. – New Jersey 08405 (США).

2. DOT/FAA/AR-01/117. A Microscale Combustion Calorimeter. Final Report, February 2002, Richard E. Lyon and Richard Walters, William J. Hughes Technical Center, and Galaxy Scientific Corp. – 2002.

3. Microscale Calorimetric Method for Determining Fire Properties of Materials, Richard N. Walters and Richard E. Lyon.

4. ASTM E1354. Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter.

5. ASTM E1474. Test method for determining the heat release rate of upholstered furniture and mattress component using a bench-scale oxygen consumption calorimeter.

6. Ten Years of Heat Release Research with the Cone Calorimeter by Dr. Vytenis Babrauskas, Fire Science and Technology Inc (США).

7. ASTM D2863–87. Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-like Combustion of Plastics (Oxygen Index).

8. ГОСТ 21793–76 (ГОСТ 12.1.044–89). Пластмассы. Метод определения кислородного индекса.

9. ASTM D240–00. Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter.

10. ASTM D2015. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Solid Fuel by the Adiabatic Bomb Calorimeter.

11. ASTM D2382–88. Standard Test Method for Heat of Combustion of Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter.

12. Quality Bomb Calorimeters for more than 100 Years. Parr Instruments Company.

13. ASTM E1131. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry.

14. ASTM E1641. Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry.

Рекомендована кафедрой технологии прядения РосЗИТЛП. Поступила 15.04.03.