

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В.В. ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ГОНЧИКЖАПОВ МУНКО БАТОРОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ТРИФЕНИЛФОСФАТА НА КИНЕТИКУ
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

Специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Коробейничев О.П.

Новосибирск 2016

Оглавление

Введение.....	4
1. Литературный обзор	14
1.1. Характеристики и особенности СВМПЭ. Процесс термического разложения и горения полимеров	14
1.2. Механизмы термического разложения полиэтилена.....	16
1.3. Влияние молекулярной массы на горючесть полиэтилена	19
1.4. Методы изучения термического разложения полимеров.....	20
1.5. Методы снижения горючести полимеров.....	22
1.6. Горение полимеров на противотоке с воздухом	27
Постановка задачи.....	31
2. Описание методики эксперимента	33
2.1. Масс-спектрометрия	33
2.1.1. Масс-спектрометрический комплекс на базе времяпролетного масс-спектрометра ..	33
2.1.2. Масс-спектрометрический комплекс на базе квадрупольного масс-спектрометра с «мягкой» ионизацией.....	36
2.1.3. Масс-спектрометрический комплекс Hiden на базе квадрупольного масс-спектрометра.....	39
2.2. Методы изучения термического разложения	41
2.2.1. Термогравиметрия.....	41
2.2.2. Дифференциальный масс-спектрометрический термический анализ	41
2.3. Горелка на противоположно направленных струях	49
2.3.1. Устройство горелки	49
2.3.2. Равномерность распределения радиальных профилей скорости воздуха в потоке. Сопло Витошинского.....	52
2.3.3. Измерение радикалов в диффузионном пламени СВМПЭ и СВМПЭ+ТФФ в противотоке воздуха	53
2.4. Термопарные измерения.....	55
2.4.1. Измерение температуры свечеобразного и противоточного пламен.....	55
2.4.2. Радиационная поправка	57
2.4.3. Измерение температуры поверхности горения и градиента температуры в конденсированной фазе	58
2.5. Хроматографические исследования состава продуктов.....	59
2.5.1. Газовая хроматография.....	59
2.5.2. Жидкостная хроматография.....	59
2.6. Инфракрасная Фурье спектроскопия поверхности горения	60
2.7. Элементный анализ поверхности горения	60
2.8. Калибровочные эксперименты	60
2.8.1. Калибровка молекулярно-пучковой системы по индивидуальным веществам на АМСК на базе времяпролетного масс-спектрометра	60

2.8.2. Калибровка молекулярно-пучковой системы по индивидуальным веществам на АМСК на базе квадрупольного масс-спектрометра	61
2.8.3. Калибровка по индивидуальным веществам на комплексе Hiden с системой молекулярного натекания.....	62
2.9. Определение кислородного индекса	63
2.10. Приготовление образцов	64
2.10.1. Материалы	64
2.10.2. Приготовление прессованных образцов	64
2.10.3. Однородность образца	65
3. Результаты экспериментов и обсуждение	66
3.1. Воспламенение	66
3.1.1. Влияние молекулярной массы на воспламенение полиэтилена.....	66
3.2.2. Влияние ТФФ на воспламенение СВМПЭ	67
3.2. Термическое разложение.....	69
3.2.1. Влияние темпа нагрева	69
3.2.2. Быстрый нагрев	74
3.3. Свечеобразное горение полиэтилена	77
3.3.1. Состав продуктов горения при свечеобразном горении полиэтилена.....	77
3.3.2. Визуальные наблюдения. Скорость горения.....	80
3.3.2. Структура свечеобразного пламени	82
3.3.3. Температурные измерения	84
3.4. Пламя на противотоках.....	87
3.4.1. Элементный анализ поверхности горения.....	89
3.4.2. ИК-спектры поверхности образца	90
3.4.3. Жидкостная хроматография конденсированной среды.....	91
3.4.5. Температура поверхности	93
3.4.6. Структура пламени	95
3.4.7. Состав продуктов из темной зоны пламени.	97
3.4.7. Учёт тяжелых продуктов разложения	104
3.4.8. Влияние ТФФ на структуру противоточного пламени СВМПЭ.....	107
3.4.9. Измерение концентрации радикалов в диффузионном пламени СВМПЭ и СВМПЭ+ТФФ в противотоке воздуха	109
3.4.11. Определение параметров гашения пламен на противотоках.....	114
3.5. Тепловыделение на поверхности горения полимера.....	115
3.7 Роль реакций в конденсированной и газовой фазах при снижении горючести СВМПЭ добавками ТФФ.....	116
4. Основные результаты и выводы	119
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	121
6.Список литературы	122

Введение

Полиэтилен является одним из самых распространенных искусственных полимерных материалов в современном мире. Полиэтилен – это термопластичный полимер, являющийся продуктом полимеризации этилена, представляющий собой полупрозрачный, химически инертный, малопластичный материал с хорошими электроизоляционными свойствами. Полиэтилен применяется для изготовления самых различных изделий, начиная от пакетов и заканчивая сверхпрочной броней. Существуют разные виды полиэтилена, каждый из которых обладает своими уникальными физическими свойствами. Классифицируют полиэтилен по его плотности, и в самом общем случае полиэтилен можно разделить на три вида: полиэтилен низкого давления (ПЭНД), полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) высокой плотности. ПЭНД отличается малым количеством молекулярных ответвлений. Такая химическая структура полиэтилена имеет сильные межмолекулярные связи. Отсюда и большая прочность на разрыв. Особенность структуры ПЭВД – присутствие протяженных и коротких ответвлений, что позволяет достигать гибкости, мягкости и влагостойкости изделий из него.

Объектом данной работы был выбран сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). СВМПЭ - конструкционный полимерный материал с уникальными физико-механическими свойствами для разнообразных областей применения, в том числе для экстремальных условий. Основной особенностью СВМПЭ являются длинные линейные цепочки полиэтилена, ориентированные параллельно, где масса одной молекулы может достигать $6 \cdot 10^6$. Простая структура СВМПЭ практически не имеет боковых ответвлений и дополнительных двойных связей и не содержит сложных эфиров, амидов и других химических групп, вступающих в реакцию с агрессивными химическими веществами. Данная особенность обеспечивает СВМПЭ нетоксичность, высокую влагонепроницаемость и устойчивость к действию большинства химических веществ и ультрафиолетовому излучению.

Актуальность темы и степень ее разработанности

Широкое использование полиэтилена в современном мире, в том числе как строительного материала, требует от него повышенного уровня пожарной безопасности. Жизни людей напрямую зависят от того, насколько окружающие их материалы

устойчивы к термическому воздействию. Для понимания того, как наиболее эффективно можно понижать горючесть полимера, очень важно детально изучить процесс его горения, который является очень сложным и включает в себя несколько физико-химических стадий. Условно эти стадии можно разделить на химические и физические. К химическим относят реакции в конденсированной фазе (деструкция, сшивка, карбонизация) и реакции в газовой фазе (окисление, деструкция, превращения газообразных продуктов). К физическим стадиям относят теплоперенос, массоперенос, плавление и испарение. Важной особенностью горения является наличие сложного пространственного распределения температуры и концентрации веществ как в газовой, так и в конденсированной фазах. Почти для всех полимеров возникают трудности с определением состава продуктов деструкции, который включает в себе не один мономер, а целый спектр разнообразных соединений. Всё вышперечисленное затрудняет изучение процесса горения полимеров.

Общий принцип снижения горючести полимеров состоит из четырех аспектов: изменение теплового баланса за счет увеличения различного рода теплопотерь, снижение потока тепла от пламени за счёт создания защитных слоев, уменьшение скорости газификации и изменение соотношения между горючими и негорючими продуктами разложения материала. Одним из известных способов воздействия на эти аспекты является добавление антипиренов в состав полимеров. Применение данного подхода позволяет не только достичь эффективного понижения горючести, но и сохранить механические свойства полимеров.

Антипирен – это вещество, понижающее горючесть материала. Существуют разные виды антипиренов, которые различаются по способу действия на полимер: химическое (влияние на процессы горения, воспламенения и разложения) и физическое (образование покрытий, увеличение теплоотвода). Выбор антипирена для конкретного полимера основан на его эффективности, безопасности, экологичности и стоимости.

В данной работе в качестве антипирена был использован трифенилфосфат (ТФФ), который относится к классу химически активных антипиренов, актуальность применения которых в настоящее время очень высока. Основным преимуществом этого класса веществ являются высокая эффективность при малом количестве требуемой добавки. Согласно данным третьей ежегодной конференции по огнезащитным покрытиям (Fire Retardant Coatings III, Германия, Берлин, 2008 год),

фосфорорганические соединения стоят на втором месте по объему продаж (25 %) в ряду огнезащитных пламегасителей.

В настоящий момент основным используемым способом поиска подходящего антипирена для определённого вида полимера является тестирование известных ранее антипиренов стандартными методами или экспериментальный подбор новых веществ. При этом мало изучается фундаментальная составляющая влияния антипирена. Разными авторами в той или иной степени изучено горение и пиролиз различных полимеров, влияние фосфорсодержащих соединений на горючесть полимеров с помощью стандартных методов. В тоже время, химическая структура пламени полиэтилена с антипиреном не исследована. Открытым остается и вопрос о составе продуктов и о константе скорости пиролиза полиэтилена.

Цель работы

Целью данной работы является установление механизма действия трифенилфосфата, химически активного антипирена, на термическое разложение и горение полиэтилена.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Получить данные о кинетике реакции термического разложения полиэтилена с добавкой ТФФ и без нее с помощью методов дифференциального масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА, скорость нагрева ~ 150 К/с) и термогравиметрия (ТГА, скорость нагрева ~ 0,17 К/с).
- Установить зависимость горючести полиэтилена от его молекулярной массы.
- Установить место действия антипирена – конденсированная или газовая фаза?
- Установить химическую и тепловую структуру диффузионного свечеобразного пламени полиэтилена с добавкой ТФФ и без нее с помощью молекулярно пучковой масс-спектрометрии и микротермопар. Идентифицировать основные продукты пиролиза, промежуточные и конечные продукты горения, измерить их концентрации и профили этих концентраций.
- Установить химическую и тепловую структуру диффузионного пламени СВМПЭ с добавкой ТФФ и без нее в противотоке воздуха с помощью молекулярно пучковой масс-спектрометрии и микротермопар. Идентифицировать основные продукты пиролиза, промежуточные (включая радикалы Н и ОН, а также

фосфорсодержащие продукты - ингибиторы) и конечные продукты горения, измерить их концентрации и профили этих концентраций.

Новизна работы

Методами дифференциального масс-спектрометрического термического анализа, термогравиметрии и микротермопар установлено влияние добавки ТФФ и молекулярной массы полиэтилена на его термическое разложение и горение. Влияние ТФФ зависит также от среды, в которой происходит разложение. Как ингибитор процесса термического разложения, ТФФ действует только при быстром нагреве в инертной среде. Напротив, в окислительной среде при медленном темпе нагрева ТФФ ускоряет разложение. Молекулярная масса полиэтилена тоже оказывает влияние на его горючесть - при увеличении молекулярной массы термическая стойкость полиэтилена падает. Эффективность добавки ТФФ растёт с уменьшением молекулярной массы.

Зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрией и методом микротермопар изучена химическая и тепловая структура свечеобразного пламени СВМПЭ с добавлением ТФФ. Установлена ширина зон основных горючих продуктов пиролиза, продуктов горения и паров ТФФ. Установлено, что при горении СВМПЭ+10%ТФФ в газовую фазу в виде паров выходит только половина добавки.

Метод горения противоположно направленных струй был применен для изучения эффективности ингибирования антипиреном горения полимера. Изучена химическая структура противоточного пламени СВМПЭ с добавкой антипирена. Эксперименты проводились на двух масс-спектрометрических установках с зондовой системой отбора пробы. Показано влияние ТФФ на тепловую и химическую структуру противоточного пламени. Добавление ТФФ приводит к расширению зоны горения, понижению температуры, скорости горения и пределов гашения пламени. Кроме легких соединений, для пламени СВМПЭ был произведен учет тяжелых углеводородов (C_7-C_{25}) в структуре пламени. Показано, что добавление ТФФ смещает распределение состава тяжелых углеводородов в сторону более легких продуктов. Установлено, что только половина ТФФ выходит в газовую фазу. Показано, что ТФФ взаимодействует с продуктами деструкции СВМПЭ в конденсированной фазе.

Идентифицированы радикалы Н и ОН в противоточном пламени полимера с добавкой ТФФ и без нее, измерены профили их концентраций. Показано, что при

добавлении ТФФ в СВМПЭ концентрации Н и ОН в пламени уменьшаются в 1,5–2 раза и положение максимума радикалов смещается дальше от поверхности горения, что является следствием действия антипирена в газовой фазе. Идентифицированы лабильные соединения фосфора НОРО и НОРО_2 в пламени СВМПЭ+ТФФ, являющиеся катализаторами рекомбинации Н и ОН в пламени.

Теоретическое и практическое значение работы

В современных моделях по предсказанию распространения пожара для описания процессов термического разложения и горения конденсированного вещества используют упрощенные механизмы. Зачастую выводы о действии антипирена основаны на результатах, полученных с помощью стандартных методов тестирования на горючесть. Также для описания горения полимера и действия антипирена используются газофазные механизмы, которые создавались и проверялись на газовых пламенах. Полученные экспериментальные данные о химии горения изученных материалов дают возможность создания детальной модели горения полиэтилена с добавкой ТФФ и без нее, разработки механизма действия антипирена, а также апробации модели путем сравнения экспериментальных и теоретических профилей концентраций веществ. Знание детального механизма действия антипирена на радикалы в пламени полимера поможет развитию наших представлений о снижении горючести полимеров. Впервые примененный в работе для изучения механизма действия антипирена метод горелки с противоположно направленными струями может найти дальнейшее применение для снижения горючести полимеров.

Полученные с помощью метода ДМСТА данные о кинетике термического разложения полимеров в условиях, приближенных к условиям горения, могут найти дальнейшее применение для построения как моделей распространения пламени по полимеру, так и при моделировании пожара. В этих условиях скорости нагрева намного превышают скорости нагрева, используемые в обычно применяемом методе термического анализа ТГА.

Установлено, что действие добавки ТФФ является сложным – она может промотировать и ингибировать реакции в конденсированной фазе, а также ингибировать реакции в газовой фазе. Однако эффект действия в газовой фазе, приводящий к

понижению горючести, является доминирующим. И это необходимо учитывать при поиске наиболее активных антипиренов.

На защиту выносятся следующие положения:

- Установление влияния ТФФ на кинетику реакции термического разложения полиэтилена при разных скоростях нагрева.
- Зависимость горючести полиэтилена от его молекулярного веса.
- Состав продуктов термического разложения и состав продуктов пиролиза вблизи поверхности горения СВМПЭ. Влияние ТФФ на состав продуктов.
- Химическая и тепловая структура диффузионного свечеобразного пламени СВМПЭ с добавкой ТФФ и без нее.
- Химическая и тепловая структура диффузионного противоточного пламени СВМПЭ с добавкой ТФФ и без нее.
- Экспериментально измеренные профили концентраций радикалов Н и ОН в пламени СВМПЭ без добавки и с добавкой ТФФ, а также профили концентраций лабильных соединений фосфора (НОРО, НОРО₂) в пламени СВМПЭ с добавкой ТФФ.
- Установление места действия антипирена.

Методы исследования

Изучение термического разложения проводилось с помощью двух методов: дифференциального масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА, быстрый нагрев) и термогравиметрии (ТГА, медленный нагрев).

Изучение химической структуры пламени чистого полиэтилена и полиэтилена с добавкой трифенилфосфата проводилось на трех масс-спектрометрических установках. Две из них были разработаны в Лаборатории кинетики процессов горения Института химической кинетики и горения СО РАН, в которых используется молекулярно-пучковая система отбора пробы. В третьей установке с использованием модернизированного масс-спектрометрического комплекса (Hiden Analytical, Inc) используется система отбора пробы с молекулярным натеканием.

Также были использованы вспомогательные методы: такие, как газо-жидкостная хроматография, элементный анализ, ИК-Фурье спектроскопия и микротермопары

Апробация результатов

Результаты работы были представлены и обсуждались на 14 международных конференциях и симпозиумах: XXIII Международная конференция «Современная химическая физика» (Сочи, 2011), 50 Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2012), VI Всероссийской конференции по химии "Менделеев-2012" (Санкт-Петербург, 2012), 9th Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology (Хэфей, Китай, 2012), VIII Всероссийской конференции "Горение твердого топлива" (Новосибирск, 2012), 34th International symposium on combustion (Варшава, Польша, 2012), XX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2013), 7-ая Международная конференция «Полимерные материалы пониженной горючести» (Таганрог, 2013), 3rd International Symposium on Flame-Retardant Materials & Technologies (China, 2014), 5 Международная конференция-школа для молодежи «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и ее аналитические применения» (Санкт-Петербург, 2013), 8th International seminar on flame structure (Берлин, Германия, 2014), 1 Asia-Oceania Symposium on Fire Safety Materials Science and Engineering (China, 2015), 10 Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology (Japan, 2015), 15th European meeting Fire Retardancy and Protection Materials (Berlin, 2015).

Работа О.Р. Korobeinichev, М.В. Gonchikzhapov, А.А. Paletsky, А.Г. Tereshchenko, А.Г. Shmakov, I. E. Gerasimov, D.A. Knyazkov «Structure of counterflow flame of ultrahigh-molecular-weight polyethylene with and without triphenylphosphate» принята в качестве устного доклада на 36 Международной симпозиум по горению.

Часть результатов диссертационной работы была представлена и обсуждалась на конкурсе научных работ молодых ученых Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН в 2012 году.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 7 работ в рецензируемых журналах:

1) Korobeinichev O.P. Counterflow flames of ultrahigh-molecular-weight polyethylene with and without triphenylphosphate / O.P. Korobeinichev, M.B. Gonchikzhapov, A.A. Paletsky, A.G. Tereshchenko, I.K. Shundrina, L.V. Kuibida, A.G. Shmakov. // Combustion and Flame. - 2016. - Vol. 169. – P. 261-271. – DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.04.019.

2) Гончикжапов М.Б. Структура пламени сверхвысокомолекулярного полиэтилена в противотоке воздуха / М.Б. Гончикжапов, А.А. Палецкий, А.Г. Терещенко, И.К. Шундрина, Л.В. Куйбида, А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев. // Физика горения и взрыва. -2016. – том. 52, №3. – С.8-22. – DOI: 10.15372/FGV20160302.

3) Korobeinichev O.P. Reduction of flammability of ultrahigh-molecular-weight polyethylene by using triphenyl phosphate additives / O.P. Korobeinichev, A.A. Paletsky, L.V. Kuibida, M.B. Gonchikzharov, I.K. Shundrina // Proceedings of the Combustion Institute. – 2013. – Vol. 34. P. 2699-2706. – DOI: 10.1016/j.proci.2012.06.045.

4) Гончикжапов М.Б. Снижение горючести сверхвысокомолекулярного полиэтилена добавками трифенилфосфата / М.Б. Гончикжапов, А.А. Палецкий, Л.В. Куйбида, И.К. Шундрина, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2012. – том.48, №5. – С. 97-109. – DOI: 10.1134/S0010508212050097.

5) Korobeinichev O.P. Influence of triphenyl phosphate on degradation kinetics of ultrahigh-molecular-weight polyethylene in inert and oxidative media / Korobeinichev O.P., Paletsky A.A., Gonchikzharov M.B., Shundrina I.K., Chen H., Liu N. // Procedia Engineering. 2013. – Vol. 62. – P. 359-365. – DOI: 10.1016/j.proeng.2013.08.076.

6) Палецкий А.А. Механизм снижения горючести полиэтилена различного молекулярного веса добавками фосфорсодержащих соединений / Палецкий А.А., Гончикжапов М.Б., Шундрина И.К., Коробейничев О.П. // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2013. – том.145, № 8. – С. 57-67.

7) Гончикжапов М.Б. Исследование процесса термического разложения и горения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с добавлением трифенилфосфата / М.Б. Гончикжапов, А.А. Палецкий, О.П. Коробейничев. // Вестник НГУ, Серия: Физика. – 2011. – том. 6, №4. – С. 123-132.

Личный вклад соискателя

Личный вклад соискателя заключался в следующем: сбор и анализ литературных сведений; подготовка и проведение экспериментов; обработка полученных результатов; проведение численных расчетов и оценок. Анализ и обсуждение результатов исследований и подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Диссертационная работа выполнена в ФГБУН Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук в период 2013-2016 гг. в соответствии с планом аспиранта планом.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 132 страницах машинописного текста и содержит 73 рисунка. Работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), описание методики экспериментов (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), основных результатов и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы, состоящего из 101 наименования.

Автор выражает глубокую признательность главному научному сотруднику Лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН д.ф.-м.н., профессору Коробейничеву О.П. за руководство работой, обсуждение и интерпретацию результатов; благодарит старшего научного сотрудника к.ф.-м.н. Палецкого А.А. за помощь в проведении, обсуждении и интерпретации экспериментов; заведующего лабораторией КПП ИХКГ СО РАН к.х.н. Шмакова А.Г. за помощь в освоении масс-спектрометрического комплекса Niden; старшего научного сотрудника к.ф.-м.н. Князькова Д.А. и младшего научного сотрудника лаборатории КПП Герасимова И. Е. за помощь в проведении измерений радикалов в противоточном пламени; старшего научного сотрудника к.ф.-м.н. Терещенко А.Г. за помощь в создании горелки на встречных потоках; старшего научного сотрудника Лаборатории фотохимии ИХКГ СО РАН к.ф.-м.н. Куйбиду Л.В. за проведение анализа на хромато масс-спектрометре; заведующего лабораторией ГКС ИХКГ СО РАН к.ф.-м.н. Глотова О.Г. за обсуждение результатов, а также старшего научного сотрудника лаборатории термического анализа ИК СО РАН за проведение ТГА исследований к.х.н. Шундрину И.К..

1. Литературный обзор

1.1. Характеристики и особенности СВМПЭ. Процесс термического разложения и горения полимеров

СВМПЭ – полиэтилен с молекулярной массой более 6×10^6 г/моль. Сверхвысокая молекулярная масса этого полимера определяет его уникальные физико-механические свойства, резко отличающие его от всех других марок полиэтилена. В частности, СВМПЭ обладает повышенной жесткостью и исключительно высокой ударной прочностью, повышенным сопротивлением к абразивному воздействию (высокой износостойкостью), низким коэффициентом трения, сравнимым с коэффициентом трения для фторопластов, высокой стойкостью в агрессивных средах (коррозионной стойкостью) и высокой морозостойкостью. В целом, СВМПЭ можно определить как конструкционный полимерный материал с уникальными физико-механическими свойствами [1-2] для разнообразных областей применения, в том числе применения в экстремальных условиях, где обычные марки полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и многих других полимеров не выдерживают жестких условий эксплуатации. Поэтому снижение горючести СВМПЭ без потерь его физических свойств является важной задачей. Существует несколько способов снижения горючести полимеров. Основной способ это добавление антипирена в состав полимера.

Понимание механизма горения чистых полимеров и с добавками антипиренов при атмосферном давлении позволит помочь созданию более эффективных антипиренов. Для этого необходимо изучение термического разложения полимера, которое является одной из важных стадий его горения, в условиях, близких к условиям горения. Для понимания механизма действия антипиренов необходимо знать кинетику и механизм термического разложения полимеров без добавок и с добавками антипиренов.

Анализ литературных данных показал, что структура полимеров и их молекулярная масса существенно влияют на кинетику их разложения. В работах [3-4] методом ТГА в инертной среде (азот) при низких темпах нагрева (~10-50 градусов/мин) была исследована кинетика термического разложения двух видов полиэтилена (ПЭВД и ПЭНД) с молекулярными массами меньшими, чем СВМПЭ. В работе [5] было показано, что энергии активации термического разложения полимеров с близкими молекулярными массами - ЛПНД (линейный ПЭНД) и ПЭНД – близки (отличаются в ~1,15 раза). В то же время энергия активации термического разложения для ПЭНД,

имеющего меньшую молекулярную массу, меньше в $\sim 1,8$ раза, чем для ПЭВД. E_a для ПЭВД имеет близкие значения к E_a , полученной в [4], а значения E_a для ПЭВД существенно отличаются. Таким образом, имеющиеся в литературе кинетические данные термического разложения однотипных полиэтиленов с меньшей молекулярной массой, чем СВМПЭ, имеют большой разброс, что не позволяет прогнозировать их значения для полимеров с большими молекулярными массами, как, например, для СВМПЭ.

Для понимания механизма действия антипиренов также необходимо знать состав продуктов термического разложения и горения в различных условиях чистого полимера и с добавкой антипирена, а также скорость горения и структуру их пламени.

В [6] был исследован состав летучих и труднолетучих продуктов при пиролизе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) в окислительной и инертной среде. Эксперименты проводились при температуре 500 или 850 °С в кварцевом реакторе, помещенном в печь, в потоке воздуха (авторы [6] называют этот процесс горением) или азота. Пиролиз в окислительной атмосфере протекал в условиях сильного недостатка кислорода. Летучие и труднолетучие продукты пиролиза собирались на выходе реактора в течение всего эксперимента. Авторы определили осредненный по нескольким экспериментам состав продуктов пиролиза полиэтилена в окислительной и инертной среде. В составе продуктов пиролиза ПЭВД было обнаружено около 230 веществ. Концентрация основных продуктов окисления CO и CO₂ существенно превышает концентрацию остальных углеводородных продуктов пиролиза. Основными углеводородными продуктами при окислительном пиролизе ПЭВД при 500 °С (представлены в относительных объемных процентах) были этилен – 36,6 %, пропилен – 15,1 %, бутадиен – 9,9 %, бутан – 7,7 %, метан – 7,2 %, бутин – 7,1 %, бензол – 5,5 %, изобутан – 5,0 %. В малых количествах были идентифицированы и измерены пропин 2,8 %, этан 2 %, толуол 1,4 %. Основными продуктами горения ПЭВД при 850 °С являлись этилен 43,5 %, метан 21,5 %, бензол 19,2 %. В малых количествах были обнаружены пропилен (2,8 %), 1-бутин (2,7 %), бутадиен (2,6 %), изобутан (2,6 %), этан (1,5 %), 2-бутин (1,5 %), толуол (1,3 %). Легкие углеводороды (C₁-C₆) при пиролизе ПЭВД в инертной среде в работе [6] не измерялись.

В работе [7] в потоке гелия при пиролизе ПЭВД при температуре 750 °С были обнаружены легкие углеводороды в близких количествах: метан, этилен, этан,

пропилен. Аналогичные результаты были получены в работе [8] при термическом разложении ПЭНД в струе горячего воздуха. Методом газовой хроматографии было установлено, что основными компонентами разложения полиэтилена при 530 °С являются: пропилен (35 %), этилен (30 %), пропин (17 %), пропан (13 %), метан (5 %).

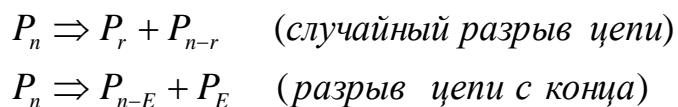
Можно было бы предположить, что такие же углеводороды будут образовываться при диффузионном горении ПЭВД и ПЭНД. Однако, анализ структуры диффузионного пламени полиэтилена низкой плотности в противотоке N_2/O_2 с различным содержанием кислорода при атмосферном давлении [9] лишь частично подтвердил высказанное выше предположение. В пламени вблизи поверхности горения полиэтилена были обнаружены только легкие углеводороды (C_1-C_2) CH_4+CO , $C_2H_2+C_2H_4$, C_2H_6 с максимумом концентрации на расстоянии $\sim 0,8$ мм от поверхности образца. Отбор пробы проводился кварцевым микрозондом с диаметром входного отверстия 75 мкм. Температура пламени измерялась Pt/PtRh термопарой. Общая ширина пламени составляла около 4 мм. В зависимости от концентрации кислорода (от $\sim 0,21$ до 0,25 мольной доли), максимальное значение температуры в пламени увеличивалось от 1720 К до 1960 К. Массовая скорость горения, измеренная в [9], была равна $6,6 \text{ г/м}^2/\text{с}$, (линейная скорость горения $\sim 0,007 \text{ мм/с}$), температура поверхности горения составляла 900 К. Оценки, выполненные в работе, показали, что окисление полимера за счет гетерогенных реакций на поверхности с диффундирующим к поверхности горения полимера кислородом дает около 20% тепла, необходимого для его пиролиза, остальное тепло поступает из пламени.

Термическое разложение СВМПЭ изучалось в работе [10] методами ДСК и дериватографии. Было показано, что молекулярная масса СВМПЭ ($0,9 \times 10^6$, $2,6 \times 10^6$, $4,6 \times 10^6$) не влияет на его термическое разложение. Сравнение с близкой по молекулярной массе полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП, $MW=0,2 \times 10^6$) показало, что СВМПЭ характеризуется более высокой температурой и теплотой плавления, чем ПЭВП.

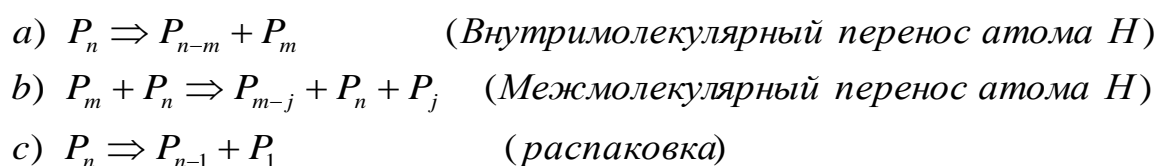
1.2. Механизмы термического разложения полиэтилена

В работе [11] приведены основные существующие механизмы распада различных полимеров, в том числе полиэтилена. Процесс термического разложения является многокомпонентным радикальным цепным процессом с характерными для него

стадиями: инициирование, продолжение, разветвление и обрыв цепи. Наиболее важными процессами, от которых зависит конечное распределение продуктов, являются инициирование и продолжение цепи. Для стадии инициирования (зарождение радикалов в жидкой фазе) выделяют два основных типа: случайный разрыв цепи и отрыв с конца. Схематично они могут быть представлены в следующем виде:



В первом случае, разрыв молекулы длиной в n -мономеров происходит в случайном месте, поскольку все связи в полиэтилене эквиваленты. Как следствие образуются длинные радикалы. Во втором случае, разрыв цепи идет с конца, при этом образуется короткий и длинный радикалы. В процессе продолжения цепи (разрыв образовавшегося радикала) выделяют три основных типа стадий: внутримолекулярный перенос водорода (случайный перенос), межмолекулярный перенос водорода (с участием сторонней молекулы) и распаковка (образование молекулы мономера и радикала меньшей длины). Схематично эти реакции выглядят так:



Первый тип реакции (рисунок 1.1а) заключается в переносе атома водорода с места одинарной связи в радикале на вакантное место. Значение m (число мономеров), как правило, варьируется от 1 до 4, при этом значение m не должно быть постоянным для конкретного полимера. Во втором типе реакции участвуют две молекулы: первая - радикал (P_m) со свободным электроном на конце цепи, вторая – молекула с двойной связью (P_n). При непосредственной пространственной близости их, радикал (P_m) отрывает атом водорода от молекулы (P_n). В результате образуются две молекулы (алкан (P_n) и алкадиен (P_{m-j})) и радикал (P_j). Третий тип реакции является эквивалентом деполимеризации, при которой с конца цепи отрываются мономеры.

Теоретическое исследование разложения полиэтилена изучалось в работе [12]. С помощью компьютерного моделирования был проведен количественный анализ двух схем разложения полиэтилена: случайный разрыв и отрыв от конца цепи. Результаты моделирования сравнивались с экспериментом. Экспериментальные данные по составу продуктов были получены с помощью тандемного прибора пиролизатор/газовая

хроматография/масс-спектрометрия (Пиролиз-ГХ/МС). Было показано, что при низкой скорости газификации распределение смещено в сторону легких продуктов. Это означает, что в начальной стадии разложения (от 0 до 5 % потери веса) преобладают вторичные разрывы, в результате получают легкие молекулы. Когда же скорость газификации высокая (5 – 95 % потери массы), то преобладает схема случайного разрыва связей, вследствие чего распределение продуктов смещено в сторону более тяжелых продуктов. В случае механизма случайного разрыва связей наблюдался триплет в хроматограммах: алкан/алкен/алкадиен. Доля продуктов, получаемых по механизму случайного разрыва связей при температуре разложения 590 °С, составляет 87,5 %. При температуре разложения 800 °С эта доля падает до 47 %.

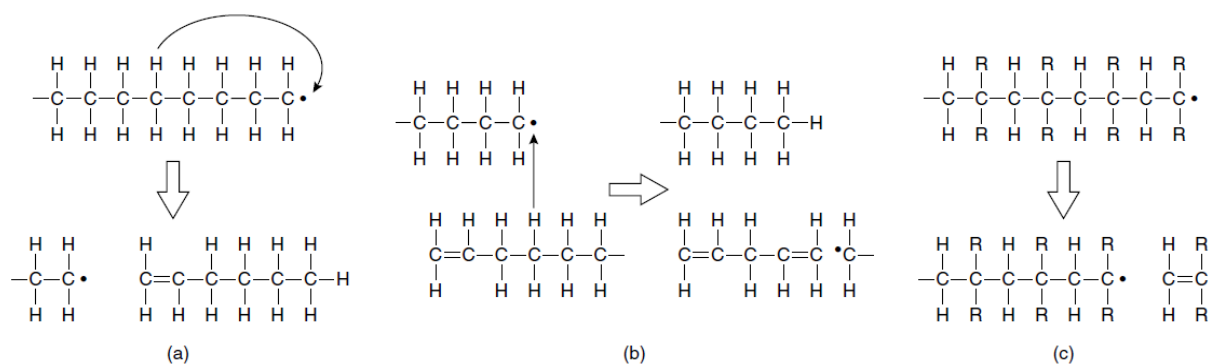


Рисунок 1.1. а) – внутримолекулярный перенос атома Н; б) – межмолекулярный перенос атома Н; в) – распаковка.

Построение механистической модели пиролиза полиэтилена проводилось несколькими группами ученых [13-16]. В [13] использовали метод моментов для оценки вероятности случайной величины, чтобы разработать модель, предназначенную для прогнозирования эволюции распределения продуктов в процессе пиролиза. В их модели использовались брутто-реакции, поэтому образование некоторых продуктов не было предсказано. В серии работ Фаравелли и его коллег [14-16] было разработано несколько версий механистической модели пиролиза полиэтилена. Первоначально их модель включала в себя только межмолекулярный перенос атома Н [14]. Впоследствии модель была улучшена с добавлением внутримолекулярного переноса атома Н, что позволило получить более достоверное распределение продуктов по молекулярной массе [15]. В более поздней работе по моделированию [16] представлен анализ конкуренции между внутри- и межмолекулярным переносом водорода при пиролизе полиэтилена, который показал, что пути распада по межмолекулярному переносу водорода дают больший

вклад в конечный выход продуктов. Мастраль и его коллеги [17] разработали модель высокотемпературного пиролиза полиэтилена, которая включала в себя формирование ароматических соединений, запрещала вторичные реакции и разрешала образование группы брутто-соединений. В [17] авторы не делали различия между внутри- и межмолекулярным переносом водорода, который не позволяет провести анализ конкуренции между ними. Путсма [18] использовал модель Монте-Карло для разветвления радикалов, чтобы рассмотреть конкуренцию между процессами распаковки, внутри - и межмолекулярным переносом. Модель Путсма показала, что распаковка (деполимеризация) оказывает меньшее влияние на разложение полимера, чем внутри - и межмолекулярный перенос. Таким образом, внутри - и межмолекулярный перенос оказывают большое влияние на формирование низкомолекулярных продуктов (НМП), но точно определить, что влияет больше, не удалось.

Детальная механистическая модель пиролиза высокомолекулярного полиэтилена была разработана в работе [19] и использована для изучения зависимости от времени количества образующихся низкомолекулярных продуктов. Модель позволяет отслеживать образование конкретных соединений. Особое внимание было уделено роли распаковки, внутримолекулярного переноса атома Н (авторы называют этот процесс *backbitting*) и межмолекулярного переноса атома Н (авторы называют это случайным разрывом цепи). Модель выявила 151 соединение, с использованием более чем 11 000 реакций. Результаты показали, что межмолекулярные взаимодействия являются более важными в формировании всех продуктов, в то время как внутримолекулярные взаимодействия играют вспомогательную роль. Анализ образования концевых радикалов показал, что распаковка имеет наименьшее влияние на процесс. Это подтверждается малым содержанием этилена в конечном распределении продуктов. Распределение продуктов пиролиза содержало углеводороды с C_1 - C_{23} .

1.3. Влияние молекулярной массы на горючесть полиэтилена

Очень редкими являются работы, посвящённые влиянию молекулярной массы полиэтилена на его горючесть. В [20] методами ТГА, хромато масс-спектрометрии и UL-94 исследовано влияние молекулярной массы на горючесть полиэтилена. В работе рассмотрены два полиэтилена низкого давления (ПЭНД), молекулярная масса которых

отличался в 2 раза ($MW_1 = 35\ 000$ и $MW_2 = 72\ 000$). Было показано, что полиэтилен меньшей молекулярной массы горит хуже, чем полиэтилен с большей молекулярной массой. Количество легких углеводородов (C_1-C_8) при пиролизе ПЭВД ($MW_1 = 35\ 000$) при $590\ ^\circ\text{C}$ было больше, чем в случае пиролиза ПЭВД ($MW_2 = 72\ 000$), а тяжелых углеводородов (C_9-C_{38}) - меньше.

1.4. Методы изучения термического разложения полимеров

Термическое разложение полимера является очень важной стадией процесса его горения и требует отдельного внимания. В [21] было проведено сравнение состава продуктов пиролиза ПЭВД ($MW=15\ 000$), полистирола и их смеси. Пиролиз проводился в автоклавном реакторе в инертной атмосфере. Анализ газовых продуктов пиролиза от C_1 до C_4 проводился на хроматографе Varian 3380 с пламенно-ионизационным детектором (GC/FID). Стабильные газы (N_2 , O_2 , CO_2) определялись на хроматографе Varian 3380 с двумя детекторами по теплопроводности. Конденсированные продукты (авторы их называют масляными) анализировались на хроматографе Erba HRGC 5300 Mega Series GC с пламенно-ионизационным детектором. В составе газовых продуктов пиролиза ПЭВД от C_1 до C_4 при температурах 400 и $425\ ^\circ\text{C}$ преобладают алканы. В жидкостной пробе были обнаружены углеводороды C_5-C_{30} , которые составляют 92 % от массы жидкой пробы. Среди них при температуре $425\ ^\circ\text{C}$ обнаружено 46 % алканов, 19 % точно не идентифицированных углеводородов (циклические углеводороды или алкины), 12 % алкенов, 12 % ароматических соединений, 2,7 % нафталинов. При увеличении температуры пиролиза до $500\ ^\circ\text{C}$ резко возрастает доля ароматических соединений до 68 %. Соотношение жидкость/газ/ углеродистый остаток (char) в составе продуктов при температуре $400\ ^\circ\text{C}$ равно 89,5/10/0,5 масс.%, при $425\ ^\circ\text{C}$ равно 72,4/25/2,6 масс. %, при $500\ ^\circ\text{C}$ равно 38/47/15,5 масс. %.

В [22] изучено влияние скорости нагрева на состав продуктов термического разложения ПЭВД ($MW=15\ 000$). Эксперименты при низкой скорости нагрева ($1\ \text{K/c}$) проводились на анализаторе SETARAM SetSys TGA/DSC. Высокоскоростной пиролиз ($100\ \text{K/c}$ и $20\ 000\ \text{K/c}$) был проведен на приборе High pressure flash pyrolysis system (CDS, 5200 HP), подключенном к хроматографу (Varian 3800), оборудованному пламенно-ионизационным детектором, работающим параллельно с масс-спектрометром (Varian Saturn 4000 with ion trap). Реактор представлял собой тонкостенную кварцевую трубку,

которая нагревалась металлической проволокой из платины, намотанной на трубку. Анализ газовых продуктов пиролиза от C_1 до C_8 проводился на колонке GS-CARBONPLOT, C_8 - C_{26} на колонке VF-5ht. В составе продуктов пиролиза (алканы (C_nH_{2n+2})/алкены (C_nH_{2n})/алкадиены (C_nH_{2n-2})) при скорости нагрева 100 град/с, давлении 1 атм, температуре 1000 К содержится соответственно 24%/68%/7%. Самые большие концентрации в мольных долях имели пропилен (5,5 %), пропан (5 %), нонен (9,5 %), децен (11,8 %), андецен (6,5 %). При высокоскоростном пиролизе существенно возросло количество легких алкенов: этилен (на 63 %), пропилен (на 40 %), гексен (на 20%). Авторы показали, что состав продуктов сильно зависит от условий (давление, температура, скорость нагрева, атмосфера).

В работе [23] исследовался термический анализ, пиролиз и структура пламени ПЭНД и ПЭВД. Пиролиз проводился в вертикальном проточном реакторе с использованием системы сбора газовой и жидкостной (тяжелые продукты) проб. Анализ газовой пробы проводился на хроматографе Hewlett Packard 5751. Легкие газы (N_2 , O_2 , CO , H_2 и CH_4) измерялись на колонке Molecular Sieve 5A, а CO_2 , H_2O и углеводороды были измерены на колонке Poropak QS. Основными газообразными продуктами пиролиза ПЭНД при 700 °С являются насыщенные углеводороды и углеводороды с одной двойной связью: 7 % в мольных долях этилен (C_2H_4), 5 % метан (CH_4), 3 % пропилен (C_3H_6), 2 % этан (C_2H_6), 0,5 % пропан (C_3H_8). Эксперименты по горению полимеров на противотоках в работе [23] проводились на установке, аналогичной использованной в работе [9]. Массовая скорость горения для ПЭВД и ПЭНД составила 4,6 г/м²с и 6 г/м²с соответственно. Максимальное значение температуры в пламени, измеренное Pt-PtRh (13%) термопарой диаметром 25 мкм, равно 1500 °С для ПЭНД.

В работе [24] изучался изотермический (500, 550, 600 °С) пиролиз ПЭВД на микро-термовесах. В составе продуктов были обнаружены насыщенные углеводороды (C_1 - C_4), линейные жидкие углеводороды (C_5 - C_{10}), ароматические соединения (с одним бензольным кольцом), парафины (C_{11}) и углеродистый остаток (char). Извлекаемого из реактора углеродистого остатка было мало (~0,1 масс.%), при этом его количество увеличивалось пропорционально росту температуры. Доля тяжелых парафинов в составе продуктов варьировалась от 44,1 масс. % до 65,8 масс. % в зависимости от условий, доля газовой фракции изменялась также в зависимости от условий от 20,2

масс. % до 43,7 масс. %. На основе полученных данных предложен и кинетически обоснован механизм термического разложения ПЭВД.

1.5. Методы снижения горючести полимеров

Как было уже сказано, существует несколько способов снижения горючести полимеров. Они основываются на следующих принципах: 1) изменение теплового баланса пламени за счет увеличения различного рода теплопотерь (инертные наполнители, армирование негорючими материалами); 2) снижение потока тепла из пламени в полимер за счет создания защитных слоев (коксование, вспенивающиеся слои); 3) уменьшение скорости газификации полимера 4) изменение соотношения горючих и негорючих продуктов разложения материала в пользу негорючих; 5) понижение температуры пламени за счет химически активных антипиренов в газовой фазе веществ 6) использование в качестве антипиренов веществ (гидроокиси металлов), эндотермическое разложение которых сопровождается поглощением тепла.

Обычно процент добавки инертного наполнителя в полимер составляет порядка 20 масс. % (может достигать до 40 %), что может приводить к потере физических свойств полимера. Образование углеродистого остатка или другого инертного продукта играет значительную роль, как правило, только при зажигании. Если же пламя все-таки возникнет, то этот углеродистый остаток сгорит в нем же, при этом давая значительное тепловыделение. Поэтому исследователи уделяют особое внимание повышению количества углеродистого остатка. Однако в некоторых случаях, количество образовавшегося углеродистого остатка недостаточно для предотвращения выхода горючих продуктов деструкции в газовую фазу.

Ввиду вышесказанного, большой интерес вызывает изучение влияния химически активных антипиренов на горение полимеров. Преимущество таких добавок заключается в том, что добавление малого количества (5 - 10 %) антипирена приводит к эффективному ингибированию горения и сохраняет уникальные физические свойства полимера. Особый интерес в качестве антипиренов представляют фосфорсодержащие соединения (ФСС). ФСС обладают рядом важных преимуществ перед бромсодержащими соединениями: они не являются парниковыми газами, не содержат экологически вредных галогенов, разрушающих озоновый слой атмосферы, а эффективность одного атома фосфора эквивалентна 6 атомам брома [25]. Согласно

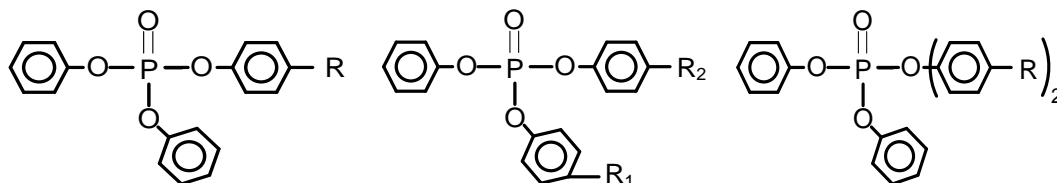
данным третьей ежегодной конференции по огнезащитным покрытиям (Fire Retardant Coatings III, Германия, Берлин, 2008 год), фосфорорганические соединения стоят на втором месте по объему продаж (25 %) в ряду огнезащитных пламегасителей. В настоящее время набирают оборот изучения tandemных соединений P-S (фосфорсульфаты) или P-N (фосфорамидаты) [26-31].

В данной работе в качестве антипирена был выбран трифенилфосфат (ТФФ). ТФФ в настоящее время рассматривается как антипирен для разных типов полимеров. В ряде работ, опубликованных в 2005-2010 годах [32-37], было исследовано влияние добавок ТФФ на термостабильность и снижение горючести различных полимерных материалов. В этих работах исследования термического разложения проводились при низких темпах нагрева (менее 50 град/мин).

В работах [32-36] было показано, что для ряда полимеров (поликарбонат [32], полиоксиметилен [33], поли(бутилен-терефталат) [34], полиуретановая пена [35], эпоксидная смола [36]) добавки ТФФ приводит к повышению кислородного индекса (КИ), уменьшению скорости распространения пламени, увеличению термостойкости материалов. Основными методами исследования были термогравиметрия, инфракрасная Фурье-спектроскопия, хромато/масс-спектрометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, сканирующая электронная микроскопия, а также стандартные тесты: КИ, UL-94 [38], конусный калориметр [40,43].

В работе [32] показано, что при термическом разложении поликарбоната с 12 % ТФФ в токе воздуха в начальный момент разложения (~ 360 °С, ~ 5 % потери массы) в газовой фазе присутствуют в значительном количестве вещества со связью P-O. При потере массы ~ 12 %, равной исходному количеству ТФФ, в образце поликарбоната с 12 % ТФФ ход кривой ТГА совпадал с ходом кривой ТГА для чистого поликарбоната. С помощью хромато/масс-спектрометрии было показано, что вплоть до 10% расходования массы образца потеря массы связана только с выходом ТФФ в газовую фазу в виде паров. Наличие малого количества соединений с P-O связью при температуре ~ 550 °С, которая выше температуры кипения ТФФ (370 °С), как предполагают авторы, связано с образованием труднолетучих углеводородных соединений, содержащих фосфор. При высокоскоростном пиролизе поликарбоната с 12% ТФФ в хроматограмме ПК/ТФФ исчезает m/z 228 (бисфенол А) и появляются новые пики, которые отвечают за разветвленные ароматические структуры. Авторы предполагают, что фосфаты приводят

к стабилизации поликарбоната при разложении путем образования разветвленных фосфорных структур, которые играют роль теплового барьера и уменьшают поток горючих продуктов с поверхности при горении ПК. Структура таких разветвленных фосфорсодержащих соединений, которые были идентифицированы, имеет следующий вид:



, где R, R₁, R₂ – OH, C₂H₃, C₂H₅, . Фосфаты были обнаружены как в образующихся продуктах при разложении ПК, так и в твердом углеродистом остатке. Однако, авторы полагают, что фосфаты более эффективны в газовой фазе. Добавление ТФФ к поликарбонату при скоростном пиролизе (образцы помещались на предварительно нагретую поверхность) повлияло на количество углеродистого остатка и не привело к самовоспламенению образцов при температуре 600 °С. При температуре 800 °С индукционные периоды воспламенения чистого поликарбоната и с добавкой практически не изменились. Отсюда был сделан вывод, что ингибирование воспламенения поликарбоната добавкой ТФФ более эффективно при более низкой температуре.

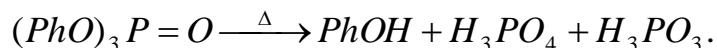
В [33] методом ТГА исследовалось влияние комбинированных добавок из различных веществ на термостабилизирующий эффект и кинетику неизотермического разложения полиоксиметилена. Исследованные комбинации состояли из трех компонент. В качестве компонент использовались: оксидированный полиэтиленовый воск, низкомолекулярный полиамид, трифенилфосфат, бензамид, диэтаноламин и β-дикетон. Было показано, что добавление трифенилфосфата в качестве одного из трех компонент приводит к более значительному повышению термической стойкости полиоксиметилена по сравнению с комбинациями, не содержащими трифенилфосфат.

В [34] исследовался синергетический эффект между меламинам (МА) и трифенилфосфатом при добавлении их в поли(бутилен-терефталат) (ПБТ). В работе применялись методы: ТГА, инфракрасная Фурье спектроскопия, хромато/масс-спектрометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и UL 94. С помощью измерения КИ было показано,

что добавление 10 % по массе ТФФ к ПБТ увеличивает значение КИ с 20,9 до 24,6, а зажигание образцов приобретает вероятностный характер (один из семи образцов зажегся). Результаты ТГА и ИК Фурье спектроскопии показали, что смесь МА+ТФФ (соотношение 1:2) при добавлении к ПБТ изменяет пути его термического разложения. Методами ДСК и ГХ/МС было показано, что добавление смеси МА+ТФФ влияет на процесс термического разложения поли(бутилен-терефталата), приводит к изменению состава продуктов пиролиза в газовой и конденсированной фазе, а также усиливает образование углеродистого каркаса на поверхности образца. На ингибирование пламени в газовой фазе в большей степени влияние оказывает ТФФ.

В [35] исследовалось влияние тригидрата алюминия и ТФФ на свойства полиуретановых пен. В работе использовались методы СЭМ, ТГА и стандартные методы определения горючести полимеров. Было установлено, что добавление 10 % (по массе) ТФФ в полиуретан уменьшает скорость распространения пламени и повышает КИ от 22 до 23,2, в то время как такой же эффект проявляется при добавлении 40% тригидрата алюминия.

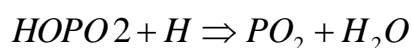
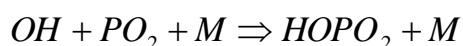
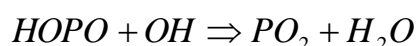
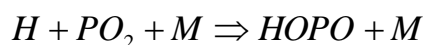
В [36] методами ТГА и КИ было исследовано влияние гидрата окиси алюминия и ТФФ на гашение пламени и термическую стабильность отвержденной эпоксидной смолы. В работе предложен механизм ингибирования процесса разложения эпоксидной смолы в конденсированной фазе при добавлении ТФФ. Влияние ТФФ на термическую стабильность эпоксидной смолы объясняется образованием кокса на её поверхности, а также образованием фосфорной кислоты и ее ангидридов, которые блокируют доступ кислорода к горючему материалу и затрудняют процесс горения. Образование фосфорсодержащих веществ происходит по схеме (где Ph есть фенольное кольцо C_6H_5):



В [37] добавление ТФФ не повлияло на изменение молекулярной массы продуктов термического разложения полистирола при температуре 350 °С в инертной среде. Моделирование [37] показало, что начальная реакция гомолитического распада ТФФ с образованием радикалов является реакцией разрыва Р-О связи с энергией 322 кДж/моль, которая превышает рассчитанное значение энергии начальной стадии распада чистого полистирола (273 кДж/моль). Таким образом, авторы предположили, что образование радикалов ТФФ в смеси ТФФ/полистирол не произойдет, пока не начнется распад полистирола. Отсутствие влияния ТФФ на распад полистирола в к-фазе

авторы также объясняют низкой температурой выхода ТФФ в виде паров (до 280 °С, согласно данным ТГА).

В обзоре [39] по химии горения ФСС рассмотрены химические процессы, протекающие в пламенах при введении в них добавок ФСС, механизмы превращения ФСС, а также механизмы влияния этих соединений на скорость горения, структуру, пределы распространения водородных и углеводородных пламен. Ингибирование углеводородных пламен добавками ФСС объясняется увеличением скорости рекомбинации радикалов ОН и Н в их реакциях с лабильными соединениями фосфора:



В ряде работ [40-44] исследовалось влияние ТФФ как антипирена на различные полимеры. В [40] изучалось влияние акрилофосфатов, в том числе ТФФ, на температуру разложения поликарбоната (ПК) и смесь ПК/АБС (ацетонитрил-бутадиен-стирол). Показано, что в ряду резорцин бис(дифенилфосфат) (РДФ), бис(дифенилфосфат) (БДФ) и ТФФ последний оказывает наименьшее влияние на температуру разложения смеси ПК/АБС. На основании этого делается вывод, что ТФФ не действует в конденсированной фазе. В [41] изучался механизм действия ТФФ, РДФ, БДФ на смесь ПК/АБС. Добавление ТФФ слабо влияет на термическое разложение смеси ПК/АБС/полиэтилен-терефталат по результатам ТГА. Однако по данным конусного калориметра [42-43], ТФФ сильнее всего понижает скорость тепловыделения. На основании этого в [42] утверждается, что ТФФ действует только в газовой фазе.

Газофазный механизм действия фосфорсодержащих антипиренов, проявляющийся в снижении концентраций радикалов Н и ОН в присутствии их в пламени, был подтвержден прямыми измерениями в метановоздушном предварительно перемешанном пламени при добавлении в него фосфорсодержащих антипиренов [37, 45÷47].

Влияние фосфорсодержащих антипиренов носит сложный характер, так как они могут действовать как в газовой, так и в конденсированной фазе. В работе [37] было показано, что добавление фосфорсодержащих антипиренов (ТФФ, трифенилфосфин оксид (ТФФО), трифенилфосфин сульфид (ТФФС)) к полистиролу увеличивает

скорость его термического разложения в конденсированной фазе, а не уменьшает, как можно было бы предположить. ТФФ и сера проявляют синергетический эффект в ингибировании горения полистирола.

В работах [37, 45-47] было исследовано влияние добавок антипиренов (гексабромциклододекан, трифенилфосфиноксид, ТФФ и серу) на снижение концентраций радикалов Н и ОН в метано-воздушном предварительно перемешанном пламени. Было показано, что наиболее эффективным антипиреном в газовой фазе является ТФФ. Эффективность антипирена определялась по его влиянию на снижение концентрации активных радикалов в пламени. ТФФ понижает концентрацию радикалов примерно в 2 раза.

В работе [48] показано, что ТФФ является термически стойким соединением и начинает разлагаться при температурах только выше 600 °С.

1.6. Горение полимеров в противотоке воздуха

Глубокое понимание механизма горения полимера необходимо для эффективного снижения его горючести. Эффективной методикой для изучения этого вопроса является горение на встречных потоках. Основным преимуществом используемой методики является квазиодномерность структуры получаемого диффузионного пламени, что позволяет описать пламя с помощью существующих простых модельных представлений.

В горелке со встречными потоками [49, 50], в которой поток горючего подается по одной трубке, и в результате взаимодействия с потоком окислителя, направленным навстречу из противоположной трубки, создается зона торможения

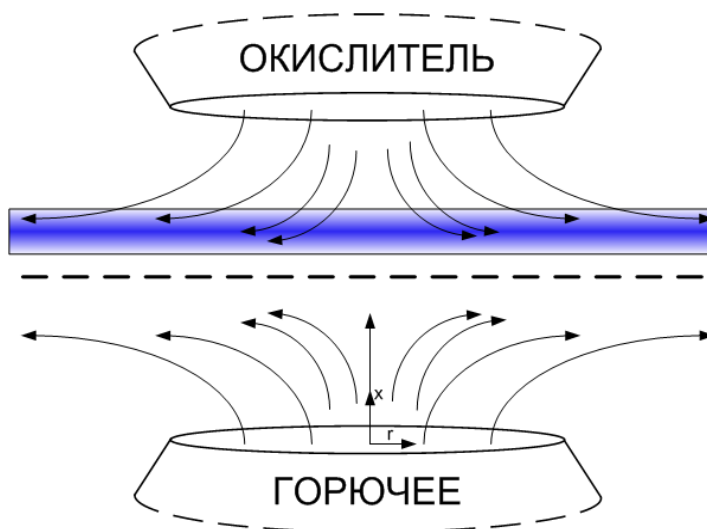


Рисунок 1.2. Диффузионное пламя на встречных потоках, образованных двумя соплами. При зажигании в такой системе формируется плоский фронт пламени (см. рис 1.2). Такая противоточная конфигурация уже достаточно давно используется для

изучения влияния различных пламегасителей на не перемешанные газовые пламена [50,51,52].

Аналогичный подход для чистых полимеров был применен в [53-56]. В [53] изучалась структура диффузионного пламени полиэтилена высокого давления (ПЭВД) в противотоке со смесью кислород/азот с использованием кварцевого микрозонда с диаметром отверстия 75 мкм. Скорость потока смеси кислород/азот на срезе из сопла диаметром 25,4 см составляла 48 см/с. Объектом исследования были образцы цилиндрической формы диаметром 12,7 мм и длиной более 30 мм, которые изготавливались методом горячего прессования ($P = 3,2$ МПа, $T = 180$ °С). Расстояние между срезом сопла и поверхностью образца ПЭВД было 12,7 мм. В работе [53] показано, что плоскость полного торможения потоков окислителя и горючего находится между поверхностью полимера и плоскостью пламени. Анализ отобранной газовой пробы проводился на хроматографе Hewlett Packard 5751. Концентрация легких газов (N_2 , O_2 , CO , H_2 и CH_4) измерялась на колонке Molecular Sieve 5A, а CO_2 , H_2O и углеводороды (только C_1 - C_2) были измерены на колонке Poropak Q. Сканирование зоны пламени проводилось вдоль оси на расстоянии 2 мм и 4,25 мм от центра образца. В работе варьировалась концентрация кислорода (21,2 %, 23,2 %, 25,3 %). При концентрации кислорода 21,2 % расстояние от поверхности горения полимера до светящейся зоны и ее ширина составили 1,36 и 0,7 мм соответственно (на расстоянии 4,25 мм от центра), максимальная температура пламени, измеренная Pt-PtRh(13%) термопарой диаметром 75 мкм, составила ~ 1450 °С. Концентрации H_2 и H_2O были рассчитаны с использованием материального баланса. Были измерены лишь профили суммы концентраций $CO + CH_4$, а также $C_2H_2 + C_2H_4$. Пламя имело форму купола (ширина пламени увеличивалась к центру) и не являлось одномерным по радиусу пламени. Массовая скорость горения при концентрации кислорода 21,2 % близкой к концентрации в воздухе в работе [53] не указана, а при концентрации 25,3 % O_2 она составила $6,6$ г/м²с (линейная скорость горения 7,3 мкм/с). Температура поверхности горения для 25,3 % O_2 составляла ~ 630 °С. Зона расходования кислорода была равна ~ 4 мм. Путем расчета градиента концентрации кислорода (для пламени с 25,3 % O_2) вблизи поверхности горения авторы оценили концентрацию кислорода ($\sim 0,54$ об.%) у поверхности горения. Были проведены оценки, показавшие, что тепло, которое выделяется на поверхности, в предположении полного окисления кислородом

образующегося на поверхности полимера этилена, составляет $\sim 20\%$ от тепла, необходимого для пиролиза топлива. Показано, что одним из критериев потухания пламени является достижение соотношения CO/CO_2 критического значения. При концентрации $21,2\%$ O_2 это соотношение было равно $0,43$.

В [54] изучалось горение различных полимеров, в том числе высокомолекулярного полиэтилена (ВМПЭ), в противотоке воздуха. Технические параметры горелки схожи с [53]. Получена зависимость линейной скорости горения ВМПЭ от скорости потока окислителя на срезе сопла в диапазоне от 75 см/с до 150 см/с . Экстраполяция этой зависимости на значение скорости потока 48 см/с дает значение скорости горения полиэтилена $\sim 15\text{ мкм/с}$. Максимальная температура в пламени, измеренная термопарой, составила, с учетом радиационной поправки, $1800\text{ }^\circ\text{C}$. Измерения проводились с помощью Pt-PtRh(13%) термопары диаметром 75 мкм .

В [55] исследовалась кинетика пиролиза ПЭВД на противотоке с горячим воздухом, разбавленным парами воды или углекислым газом. Разбавление окислителя проводилось с целью изучения возможности снижения выхода NO_x в промышленной технологии HiTAC [56]. Было показано, что кинетические параметры, найденные на основе полученных данных с использованием разработанного авторами метода, сильно отличаются от тех, которые были получены методом ТГА. Авторы рекомендуют использовать следующие кинетические параметры разложения полиэтилена в воздухе: $k_0 = 1,5 \times 10^4$, $E_a = 40\text{ кДж/моль}$. Найденная температура поверхности составила $520\text{ }^\circ\text{C}$. При разбавлении азотом, парами воды или углекислым газом рассчитаны следующие кинетические параметры разложения полиэтилена: $k_0 = 1,82 \times 10^4$, $E_a = 50\text{ кДж/моль}$; $k_0 = 1,09 \times 10^5$, $E_a = 55\text{ кДж/моль}$; $k_0 = 6,84 \times 10^4$, $E_a = 55\text{ кДж/моль}$.

Подводя итоги обзора литературы, можно сказать, что имеется достаточно большое количество работ по снижению горючести различных полимеров различными антипиренами. Очень часто в качестве антипирена используется как просто ТФФ, так и смеси ТФФ с другими антипиренами. Имеется большое количество данных по кинетике термического разложения и составу продуктов разложения полиэтилена разной молекулярной массы. Однако, отсутствует согласие по кинетическим параметрам их термического разложения. Состав продуктов разложения полиэтилена в разных работах сильно меняется в зависимости от условий. Используемые методы для изучения механизма влияния антипирена на разложение и горение полимеров ограничиваются

только ТГА и стандартными методами определения горючести. Химическая структура пламени полиэтилена, в том числе и с добавкой антипирена, не изучена. Исследование влияния антипиренов на структуру пламени проведено только для газовых пламен.

Постановка задачи

Из приведенного литературного обзора можно сделать вывод, что в некоторой степени изучены пиролиз и горение полиэтилена разной молекулярной массы в разных постановках, достаточно данных о кислородном индексе, температуре в пламени, скорости пиролиза при низких темпах нагрева. Имеется много работ по изучению влияния фосфорорганических соединений на горючесть различных полимеров. Хорошо изучен детальный механизм ингибирования водородных и углеводородных пламен добавками ФСС. Однако, не существует согласия в отношении состава продуктов деструкции полиэтилена. При изучении горения полиэтилена продуктами его пиролиза рассматривают только легкие углеводороды, тогда как при изучении его пиролиза было показано, что полиэтилен не разлагается с образованием мономера. Мало работ по изучению пиролиза полиэтилена при существенно разных скоростях нагрева. Нет четкого мнения о том, какие именно кинетические параметры пиролиза полиэтилена нужно использовать для корректного моделирования его горения. Не установлены зависимости параметров горения от молекулярной массы полиэтилена. Горючесть полимеров и влияние антипиренов на них в большинстве работ изучается поверхностно и сугубо стандартными методами. Фундаментальным аспектам уделяется мало внимания. Горение самого СВМПЭ изучено недостаточно. Не изучена химическая структура пламени полимера с добавкой фосфорсодержащего антипирена. Отсутствуют работы как по идентификации радикалов в пламени полимеров, в том числе в пламени СВМПЭ, измерению их концентраций, так и по влиянию добавок антипиренов, включая ФСС, на концентрацию радикалов в пламени полимера. Таким образом, изучение влияния фосфорсодержащих антипиренов на химическую структуру пламени полиэтилена позволит получить новые фундаментальные знания о механизме их действия и поможет пониманию механизма снижения горючести полиэтилена с помощью этих антипиренов.

Основные задачи исследования:

1. Выяснение влияния скорости нагрева, молекулярной массы, среды на термическое разложение и воспламенение чистого полиэтилена и с добавкой ТФФ; получение константы скорости пиролиза полимера с добавкой антипирена и без нее в условиях, близких к условиям его горения.

2. Установление химической и тепловой структуры свечеобразного горения СВМПЭ и СВМПЭ+ТФФ. Проверка эффективности ингибирования пламени полиэтилена добавками ТФФ. Определение места действия ТФФ как антипирена.
3. Установление химической и тепловой структуры горения СВМПЭ и СВМПЭ+ТФФ в противотоке воздуха. Определение состава продуктов пиролиза при горении СВМПЭ и СВМПЭ+ТФФ. Определение доли тяжелых углеводородов в продуктах пиролиза. Установление пределов гашения пламени СВМПЭ и влияния на них добавок ТФФ. Установление влияния добавки ТФФ на концентрации Н и ОН радикалов в пламени СВМПЭ.

2. Описание методики эксперимента

2.1. Масс-спектрометрия

2.1.1. Масс-спектрометрический комплекс на базе времяпролетного масс-спектрометра

2.1.1.1. Молекулярно-пучковая система отбора пробы. Зонд

Эксперименты по изучению термического разложения при высоком темпе нагрева полиэтилена (ПЭ), смесей ПЭ/ТФФ и структуры свечеобразного пламени проводились на автоматизированном масс-спектрометрическом комплексе (АМСК) [57] с зондовой молекулярно-пучковой системой отбора пробы на базе времяпролетного масс-спектрометра (МСХ 4, г. Сумы). Схема АМСК представлена на рисунке 2.1.

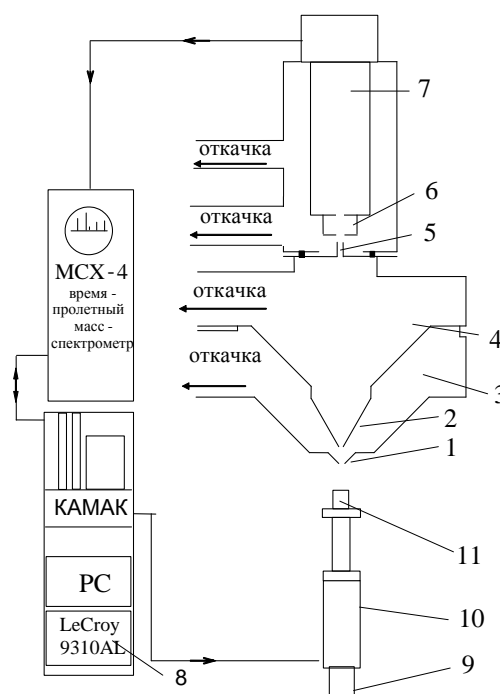


Рисунок 2.1. Схема автоматизированного масс-спектрометрического комплекса с молекулярно-пучковым зондовым отбором пробы для исследования термического разложения и структуры пламени конденсированных систем. 1) зонд; 2) скиммер; 3) камера зонд-скиммер; 4) камера скиммер-коллиматор; 5) коллиматор; 6) ионный источник; 7) труба дрейфа; 8) скиммер; 9) шаговый двигатель; 10) сканирующий механизм; 11) образец или проточный реактор;

Принцип работы комплекса заключается в следующем. С помощью зонда (1, рисунок 2.1) осуществляется отбор пробы, которая в режиме молекулярного пучка доставляется в ионный источник (6, рис 2.1) времяпролетного масс-спектрометра МСХ-

4. Зонд представляет собой усеченный конус с диаметром отверстия 70-80 мкм и с внутренним углом раствора 40° . Сверхзвуковая струя, образующаяся при расширении газа во внутреннем конусе зонда, попадает в камеру зонд - скиммер (3, рисунок 2.1), откачиваемую диффузионным вакуумным насосом БН-3 со скоростью 500 л/с до давления $\sim 10^{-4}$ торр. На расстоянии 20 мм от кончика зонда располагается скиммер (2, рисунок 2.1). Скиммер вырезает из струи центральную невозмущенную часть, пропуская её в вакуумную камеру скиммер - коллиматор (4, рисунок 2.1), откачиваемую диффузионным насосом Н-05 со скоростью 500 л/с до давления 2×10^{-5} торр. Скиммер представляет собой конус, изготовленный из нержавеющей стали, с внутренним углом при вершине 30° и внешним углом 40° . Диаметр отверстия скиммера составляет 1,2 мм, а толщина кромки ~ 20 мкм. Молекулярный пучок, выходящий из скиммера, проходит через коллиматор (5, рисунок 2.1) в камеру ионного источника. Диаметр отверстия коллиматора 10 мм. Расстояние между отверстиями скиммер-коллиматор 310 мм, а между отверстиями коллиматор-сетка ионного источника 50 мм. Камера ионного источника откачивается турбомолекулярным насосом ВМН-500 производительностью 500 л/с до давления 2×10^{-6} торр. Ионизация проводится электронным ударом, энергия электронов 70 эВ. Рассеянный газ из трубы дрейфа (7, рисунок 2.1.) масс-спектрометра откачивается турбомолекулярным насосом ТМН-500 производительностью 500 л/с. Образовавшиеся ионы, пройдя трубу дрейфа, регистрируются детектором (вторичный электронный умножитель ВЭУ-6). Сбор данных производился с помощью модулей КАМАК, управляемых программой, написанной на языке Паскаль.

Зонд - одна из определяющих деталей в системе формирования молекулярного пучка. В молекулярном пучке происходит замораживание химических реакций. Степень замораживания химических реакций зависит от формы и качества изготовления зонда. По литературным данным и собственным измерениям, температура пламени полиэтилена не превышает 1600°C при атмосферном давлении. При таких температурах наиболее подходящим материалом для изготовления зондов является кварц, который отличается своей прочностью и продолжительным сроком службы. Схематично зонд изображен на рисунке 2.2. Кварцевый зонд представляет собой конус высотой $\sim 15-20$ мм с внутренним углом раствора при вершине 40° , плавно увеличивающийся до $80-90^\circ$ вблизи основания. Угол раствора зонда 40° является оптимальным [58], т.к. не вносит заметных возмущений в пламя и в то же время обеспечивает возможность получения

молекулярного пучка. Диаметр отверстия зонда 80 мкм. Зонд своим основанием приклеивался к фланцу из нержавеющей стали с помощью эпоксидной смолы. Место склейки защищалось от прямого воздействия пламени асбестовой нитью и экраном из нержавеющей стали. Экспериментально измеренный расход через зонд составил 0,8 см³/с при н.у.

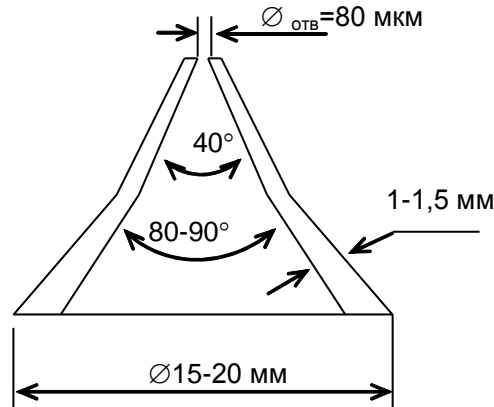


Рисунок. 2.2. Кварцевый зонд. Диаметр входного отверстия 80 мкм

Изготавливается зонд вручную из кварцевых трубок. Середину трубки, равномерно вращая в вертикальном положении, разогревают в пропан/кислородной горелке до момента, когда кварц становится текучим. Плавно вытягивают, формируя два конуса на каждой половине трубки до их разъединения. Вращение трубки относительно центральной оси при этом не прекращается. Получившийся конус повторно равномерно разогревают и затем в разогретом состоянии с помощью лекал-шаблона (металлический конус заданной геометрической формы с иридиевым наконечником) формируют нужную конфигурацию внутренней поверхности. Кончик конуса стачивается до появления отверстия нужного диаметра, с помощью пластинки с алмазным напылением. После внешнюю поверхность стачивают до нужной толщины стенок у вершины зонда.

2.1.2.2. Система сканирования структуры пламени конденсированных систем

Эксперименты по изучению структуры диффузионного пламени при горении прессованных образцов в воздухе проводились с помощью системы перемещения образца (рисунок 2.3). Прессованный образец устанавливался на подложке, над поверхностью образца располагался нихромовый нагреватель. После зажигания нагреватель отодвигался в сторону, а образец перемещался по направлению к зонду с

помощью шагового двигателя со скоростью V_m , превышающей скорость горения образца r_b . Таким образом, зонд производит отбор продуктов по всей ширине зоны пламени.

2.1.2. Масс-спектрометрический комплекс на базе квадрупольного масс-спектрометра с «мягкой» ионизацией

Исследование структуры диффузионного пламени СВМПЭ и СВМПЭ+ТФФ в противотоке воздуха проводилось на масс-спектрометрической установке с молекулярно-пучковой системой отбора пробы на базе квадрупольного масс-спектрометра [59, 60]. Данная установка оснащена системой ионизации электронным ударом при низких энергиях электронов («мягкая» ионизация).

Система «мягкой» ионизации позволяет идентифицировать радикалы в пламени и измерять их концентрацию. Установка успешно применялась для исследования структуры пламени предварительно перемещенных и противоточных диффузионных пламен [59-63], в которых идентифицировались также радикалы и измерялись профили их концентраций. Схема установки приведена на рисунке 2.4.

Первая камера комплекса откачивается паромасляным диффузионным насосом с производительностью 1100 л/с. Давление в 1-й камере с открытым зондом (режим напуска пробы) составляет 10^{-3} торр. На расстоянии 20 мм от вершины зонда находится скиммер, который вырезает центральную часть сверхзвуковой струи и пропускает ее во 2-ю камеру. Скиммер представляет собой конус из нержавеющей стали с внутренним углом при вершине 40° , внешним углом 60° и отверстием диаметром 0,64 мм с острыми кромками. 2-я камера откачивается турбомолекулярным насосом ТМН-500 производительностью 500 л/с. Давление в камере при напуске пробы составляет $\sim 3 \times 10^{-5}$ торр. Выходящий из скиммера молекулярный пучок проходит через отверстие коллиматора (диаметр 4 мм) в камеру ионного источника масс-спектрометра. После коллиматора установлена азотная ловушка. Давление в камере ионного источника поддерживалось при 6×10^{-8} торр за счёт откачки турбомолекулярным насосом АТН

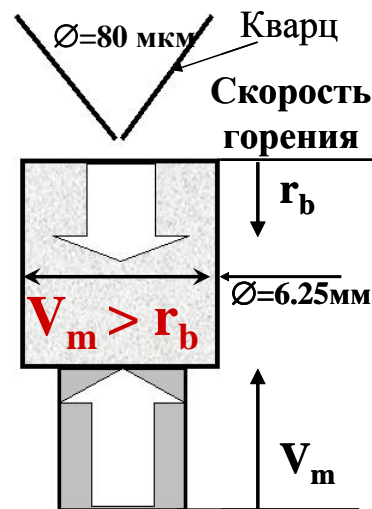


Рисунок 2.3. Схема перемещения образцов

500M (Pfeiffer Vacuum GmbH) производительностью 500 л/с. Расстояние между отверстиями «скиммер – коллиматор» составляет 350 мм, «коллиматор - ионный источник» - 50 мм. Во второй камере также был расположен модулятор пучка, представляющий собой диск с тремя прорезями, приводимый в движение шаговым двигателем.

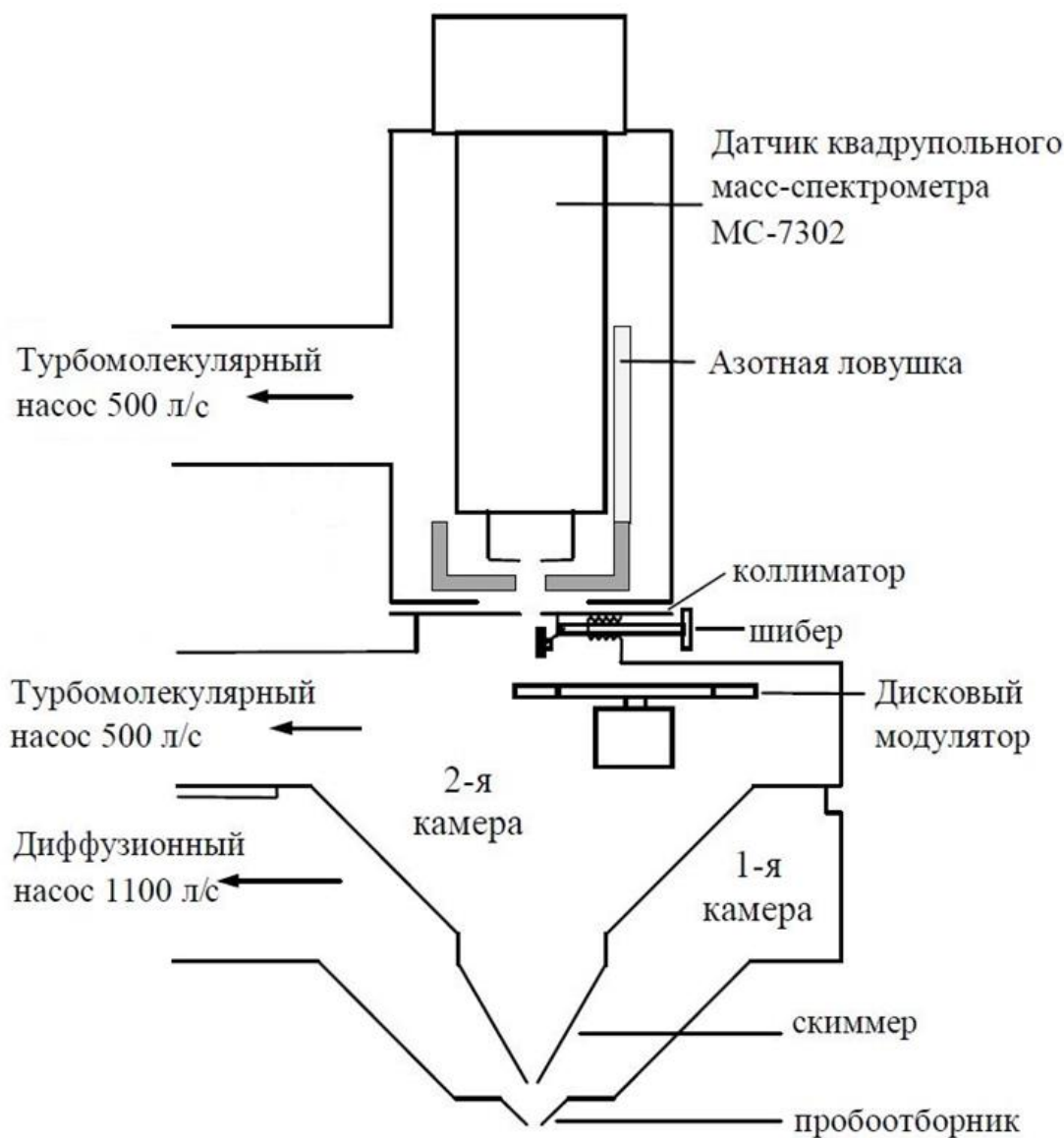


Рисунок 2.4. Схема установки на базе квадрупольного масс-спектрометра с молекулярно-пучковой системой отбора пробы и с ионизацией «мягким» электронным ударом для сканирования газовых пламён

В качестве детектора используется квадрупольный масс-спектрометр MC-7302. Система сбора данных создана на основе аппаратуры КАМАК, обеспечивающей регистрацию сигнала в режиме синхронного детектирования, а также управление настройками масс-спектрометра на массу и установку энергии ионизирующих

электронов ионного источника. Блок питания электродвигателя модулятора выполнен также в стандарте КАМАК. Импульсы с детектора (вторичного электронного умножителя ВЭУ-6), через усилитель-формирователь поступают на счетчик импульсов. Прерывание молекулярного пучка модулятором регистрируется фотодатчиком, сигнал от которого является опорным, и подается на входы таймеров, которые формируют разрешающие интервалы для счетчика импульсов. Выделение переменной составляющей сигнала производится компьютером. Значение измеряемой массы задается с компьютера путем подачи через цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) управляющего напряжения на генератор высокой частоты масс-спектрометра. Второй ЦАП управляет ионизирующим напряжением электронов ионного источника и позволяет задавать его в диапазоне от 8 до 20 В с точностью 2,5 мВ и изменять напряжение за время не более 0,02 с.

2.1.2.1. Молекулярно-пучковая система отбора пробы. Зонд. Масс-спектрометр. Система сбора данных

Для отбора пробы из пламени использовался «звуковой» зонд с отверстием 40 мкм, который по геометрическим параметрам аналогичен описанному ранее. Общая высота конуса составляла 25 мм. На рисунке 2.5 изображен «звуковой» зонд и узел его крепления к установке. Зонд приклеивался на латунный фланец с помощью эпоксидной смолы. Фланец, к которому крепился фланец с зондом, был изготовлен из нержавеющей стали и снабжен системой водяного охлаждения. Экспериментально измеренный расход через зонд составил 0,4 см³/с при н.у

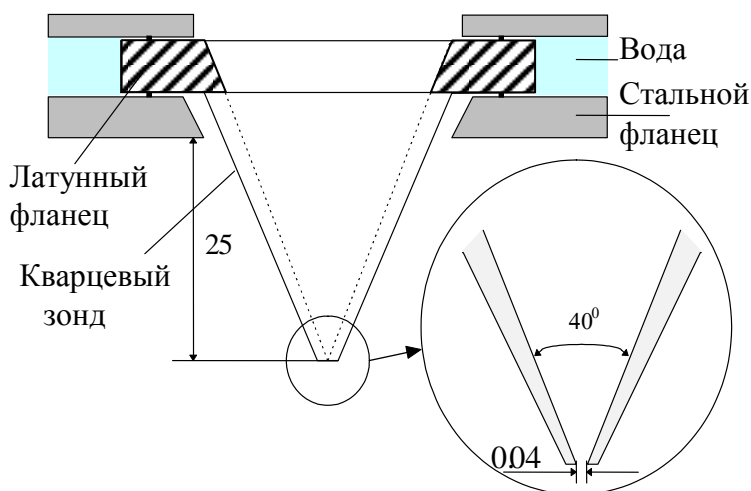


Рисунок 2.5. Крепление зонда к фланцу первой ступени.

2.1.2.2. Система «мягкой» ионизации

В установке был использован усовершенствованный ионный источник, который имеет небольшой разброс электронов по энергиям ($\pm 0,25$ эВ). Такой низкий разброс энергий ионизирующих электронов позволяет работать при энергиях, близких к потенциалу ионизации атомов, радикалов и молекул и таким образом служит для уменьшения (или исключения) фрагментации ионов при электронном ударе, что облегчает идентификацию веществ, и в определённых случаях позволяет избежать вкладов осколочных ионов других соединений в измеряемые масс-спектры.

2.1.3. Масс-спектрометрический комплекс Hiden на базе квадрупольного масс-спектрометра

2.1.3.1. Описание устройства комплекса Hiden

Структура пламени СВМПЭ и СВМПЭ+ТФФ также была исследована на комплексе Hiden HPR 60 [64-69]. Схема масс-спектрометрического комплекса Hiden HPR 60 изображена на рисунке 2.6. Комплекс состоит из трех камер. Первая камера модернизирована дополнительной откачкой, которая в базовой комплектации комплекса не предусмотрена. Первая камера откачивалась турбомолекулярным насосом ТМН-500, производительностью 500 л/с, до давления 1×10^{-2} торр в режиме напуска пробы в систему. К первой ступени установлен съемный входной фланец, к которому с помощью силиконовой трубки крепился канал доставки пробы. Давление в первой камере контролируется датчиком давления Edwards APGX-M-NW16/AL. На расстоянии 14 мм от входного отверстия расположен скиммер (скиммер среднего вакуума) первой камеры диаметром отверстия 0,4 мм, вырезающий центральную часть из входного потока. Проходя через скиммер, проба попадает во вторую камеру, откачиваемую турбомолекулярным насосом Edwards, производительностью 210 л/с, до давления $\sim 6 \times 10^{-6}$ торр. Во второй камере на расстоянии 15 мм от отверстия 1-го скиммера расположен второй скиммер (скиммер сверхвысокого вакуума) диаметром 0,7 мм. Далее проба попадет в третью камеру (камера сверхвысокого вакуума), откачиваемую турбомолекулярным насосом Edwards, производительностью 210 л/с, до давления $\sim 6 \times 10^{-8}$ торр. Для понижения фона (сигнала от паров воды), в третьей камере располагается азотная ловушка, представляющая собой цилиндрический стакан из нержавеющей стали. На расстоянии 20 мм от отверстия 2-го скиммера располагается

ионный источник. Попадая в ионный источник, молекулы ионизируются электронным ударом, с энергией электронов 70 эВ. Далее ионизированные молекулы попадают в квадрупольный разделитель и регистрируются детектором SEM Hiden.

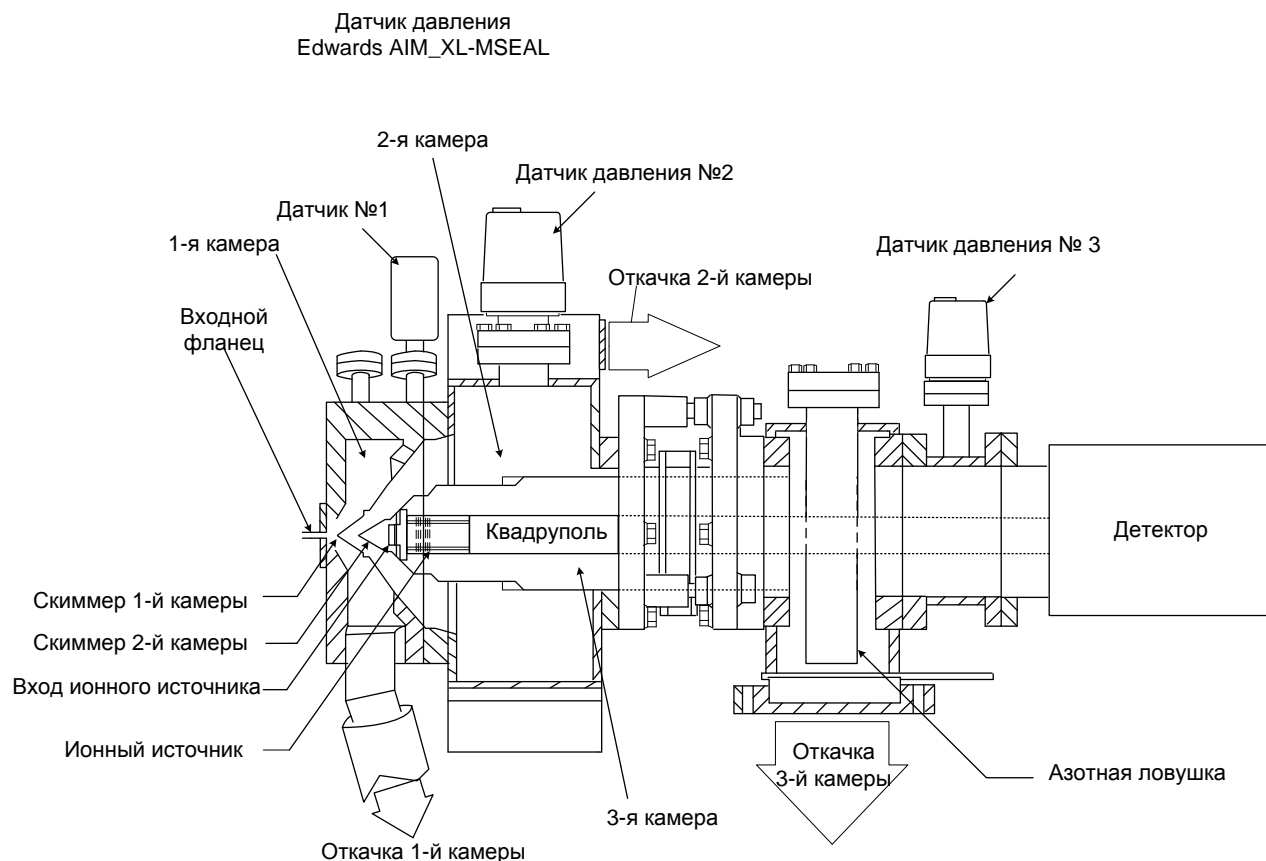


Рисунок. 2.6. Схема масс-спектрометрического комплекса Hiden HPR 60.

2.1.3.2. Система отбора пробы. Микрозонд

На масс-спектрометрическом комплексе Hiden использовался кварцевый микрозонд (рисунок 2.7) в режиме молекулярного натекания. Зонд представлял собой кварцевую трубку с внешним диаметром 6 мм и толщиной стенок 1 мм с вытянутым в конус одним из торцов. Диаметр входного отверстия был 60 мкм, а толщина стенки у вершины конуса 140 мкм. Внутренний угол раствора зонда в основании конуса составлял 20° . Экспериментально измеренный объёмный расход через зонд составлял $0,5 \text{ см}^3/\text{с}$ и $0,24 \text{ см}^3/\text{с}$ при 300 К (н.у.) и 1000 К, соответственно.

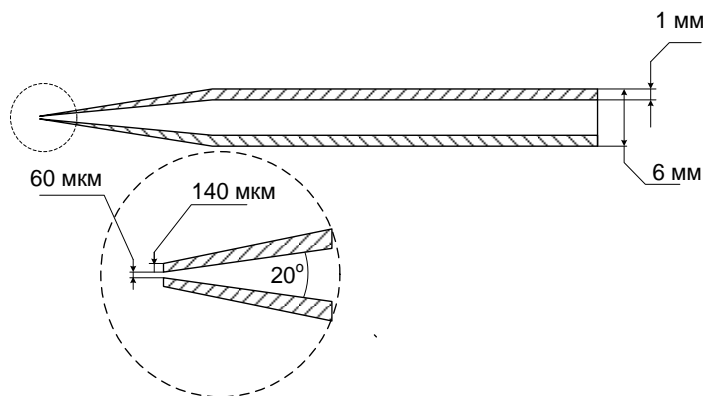


Рисунок 2.7. Микрозонд для молекулярного натекания

Проба доставлялась на вход масс-спектрометра по трубке длиной 1,5 м с внутренним диаметром 4 мм с двумя фильтрами тонкой очистки.

2.2. Методы изучения термического разложения

2.2.1. Термогравиметрия

Для исследования термического разложения при низком темпе нагрева ($\sim 0,17$ К/с) был использован метод термогравиметрического анализа (ТГА) [70]. ТГА – это метод, при котором регистрируется убыль массы образца в зависимости от температуры. Термогравиметрический анализ был проведен на синхронном ТГ/ДСК анализаторе STA 409 PC (Netzsch) с алюминиевым тиглем в среде гелия или гелия + 21 % O_2 . Масса навески 3÷4 мг. Нагрев проводился со скоростью 10 К/мин от 30 до 600 °С. После проведения экспериментов тигли оставались светлыми и блестящими, остаточная масса полимера практически равнялась нулю, т.е. разложение полиэтилена и полиэтилена+ТФФ проходило без образования сажи, копоти и углеродистого остатка.

2.2.2. Дифференциальный масс-спектрометрический термический анализ

Изучение кинетики процесса термического разложения полиэтилена при быстром темпе нагрева (~ 150 К/с) проводилось методом дифференциального масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА) [71].

Основной принцип метода ДМСТА заключается в том, что регистрируемые с помощью масс-спектрометра интенсивности пиков I_i в масс-спектре пробы, отобранной на выходе реактора, прямо пропорциональны скоростям образования соответствующих продуктов разложения W_i :

$$W = W_{Ar} \frac{I_i}{I_{Ar}} \frac{1}{K_i} \quad (1)$$

, где K_i - калибровочный коэффициент (коэффициент чувствительности) относительно аргона; I_{Ar} , W_{Ar} - интенсивность массового пика аргона и объемная скорость потока аргона.

Одновременное измерение зависимости температуры образца $T(t)$ и интенсивностей пиков масс $I_i(t)$ продуктов разложения от времени позволяет исследовать кинетику разложения. Скорость образования продукта разложения в предположении реакции n -го порядка имеет вид:

$$W = \frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

, где k - константа скорости реакции, n - порядок реакции, α - доля образования соответствующего продукта

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

, где k_0 - предэкспонент (частотный фактор), E_a - энергия активации, порядок реакции, T - температура. Доля образования продукта определялась по формуле 4.

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^t I_i dt}{\int_0^\infty I_i dt} \quad (4)$$

Обработка экспериментальных зависимостей интенсивности пиков масс, соответствующих i -му продукту, позволяет определить энергию активации и частотный фактор (k_0) константы скорости реакции, по которой образуется продукт

$$\left. \begin{aligned} k &= \frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^n} \\ k &= k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT}; \quad (5)$$

2.2.2.1. Проточный реактор

Изучение термического разложения при быстром темпе нагрева (сопоставимом с темпом нагрева в волне горения) дает первичную информацию о составе продуктов вблизи поверхности горения конденсированной системы и помогает пониманию протекания реального процесса горения. Эксперименты по термическому разложению с высоким темпом нагрева смеси порошков ПЭ и ТФФ проводились в проточном реакторе

(рисунок 2.8) в токе аргона. Проточный реактор располагался под зондом АМСК. Реактор представляет собой кварцевую трубку диаметром 1 см, по которой идет поток аргона $\sim 5 \text{ см}^3/\text{с}$ (н.у.). Внутри трубки установлена металлическая кювета (лодочка глубиной 2 мм, шириной 2 мм и длиной 6 мм) общим объемом $\sim 0,024 \text{ см}^3$, к которой по центру с наружной стороны приварена хромель-копелевая термопара для контроля за температурой. Кювета нагревалась электрическим током со скоростью $\sim 150 \text{ К/с}$. В кювету насыпалась навеска порошка (весом 1-2 мг, насыпная плотность полиэтилена $\sim 0,5 \text{ г/см}^3$) чистого полиэтилена и в смеси с ТФФ в процентном соотношении 90/10 %. Видеозапись процесса показала, что при нагреве смесь порошков полностью успевает расплавиться до момента достижения температуры, при которой появляются продукты разложения в газовой фазе. Таким образом, обеспечивается хороший контакт исследуемого образца с кюветой. Обоснование этого утверждения будет рассмотрено более подробно ниже. Также были проведены эксперименты с прессованным бруском из смеси порошков, результат оказался аналогичным - до появления массовых пиков продуктов разложения в газовой фазе, образец уже был в виде расплава. Таким образом, в работе исследовалось термическое разложение тонких слоев расплава. Максимальная толщина расплава $\sim 250 \text{ мкм}$.

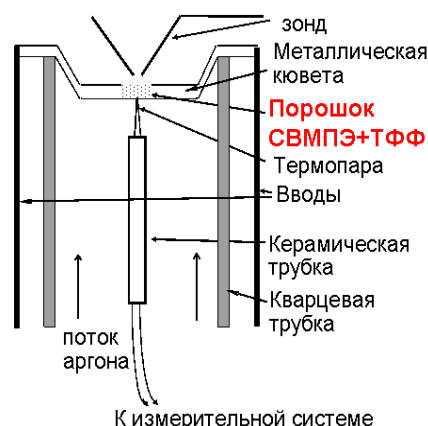


Рисунок 2.8. Схема проточного реактора.

2.2.2.2. Обоснование применимости метода ДМСТА

2.2.2.2.1. Нагрев лодочки

Применение подобного метода с использованием быстрого нагрева может вызывать ряд вопросов, одним из которых является равномерность прогрева образца. Для ответа на этот вопрос был проведен ряд независимых экспериментов. К танталовой пластине (заготовка лодочки) были приварены 3 Pt/PtRh (10 %) термопары, как показано на рисунке 2.9. Поскольку лодочка и заготовка будут нагреваться одинаково, было решено сделать термопарные эксперименты на пластине, чтобы избежать сложностей с креплением термопар внутри лодочки. Были также проведены эксперименты с

перевернутой лодочкой, к которой термопары были приварены изнутри. Результаты получились схожие.

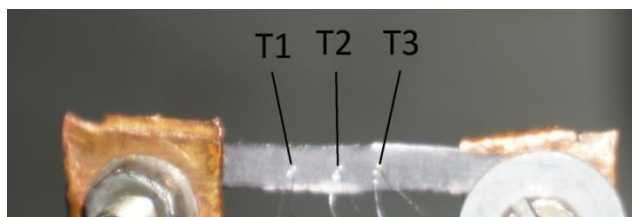


Рисунок 2.9. Расположение термопар на танталовой пластине.

Нагрев проводился электрическим током. Сбор данных проводился АЦП-Lcard и коммутатором-8 КАМАК (рисунок 2.10) для сравнения разных способов сбора данных. Расстояние между первой и второй термопарами ~2 мм. Как можно видеть, ход кривой для T1 и T2 идентичен. Разница в конечной температуре 130-140 °С.

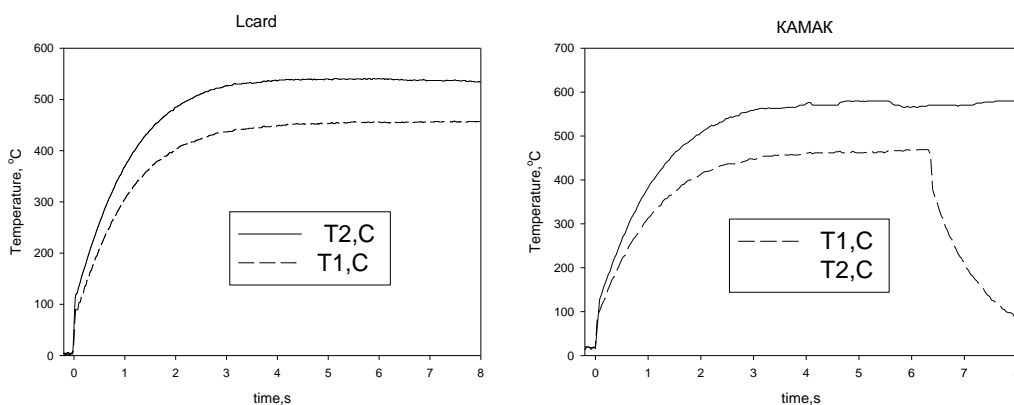


Рисунок 2.10. Зависимость температуры на T1 и T2 от времени при нагреве пластины.

С помощью тепловизора СВИТ 101 [72] было показано, что танталовая лодочка греется симметрично (рисунок 2.11). Рабочая зона от 600 до 620 °С составляет ~4 мм. Разница температур между центром и точкой, лежащей на 2 мм от центра, составляет ~150 °С.

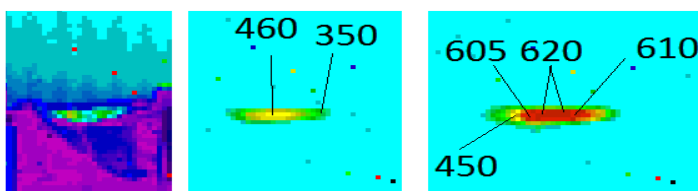


Рисунок 2.11. Измерение пространственного распределения температуры при нагреве лодочки-пластины с помощью тепловизора СВИТ 101.

Результаты по измерению 3 термопарами показаны на рисунке 2.12. Как можно видеть конечная температура у 1 и 3 термопары примерно одна и та же, значит, они расположены на одинаковом расстоянии от 2 термопары, которая приварена примерно посередине. Все три выходят на конечную температуру одновременно.

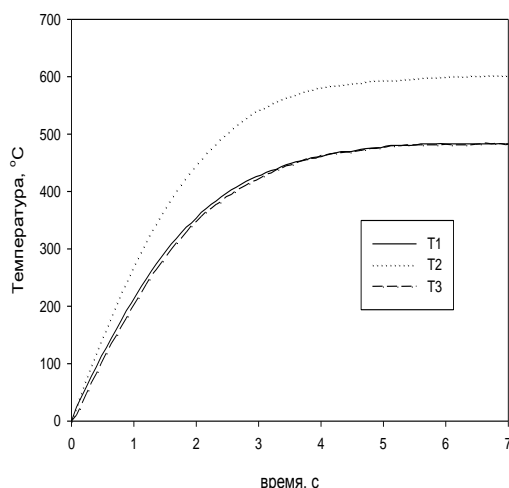


Рисунок 2.12. Зависимость температуры на T1, T2 и T3 от времени при нагреве пластины.

Также были проведены измерения температуры лодочки при нагреве с помощью спектрального яркостного пирометра [73-76] (рисунок 2.13). Ниже приведены тепловые картины и распределение температуры вдоль лодочки в разные моменты времени в процессе ее нагрева. Вертикальными сплошными линиями на рисунке 2.13. обозначена область лодочки. Как можно видеть, нагрев лодочки идет симметрично и выходит на максимальное значение за 3-4 секунды. Область равномерного прогрева лодочки до максимальной температуры (4-5 секунда) с разбросом 10-15 градусов составляет ~3 мм. Длина всей лодочки составляет 5 мм. Таким образом, можно выделить рабочую зону лодочки ~3/5 от ее длины. Разница температуры в центре лодочки и на её краю составляет ~50 градусов.

Полученный возможный разброс в температуре вдоль лодочки (15-50 градусов) дает поправку к показателю предэкспонента [$\pm 0,13 \dots \pm 0,4$] и для энергии активации [± 4 кДж/моль... $\pm 0,14$ кДж/моль]. Так как область равномерного прогрева составляет больше 3/5 от всей лодочки, а площадь, занимаемая рабочей навеской, составляет 1/5 лодочки (1×1 мм), то можно считать, что «реальная» погрешность в получаемой константе лежит ближе к значениям $\pm 0,13$ для предэкспонента и ± 4 кДж/моль для энергии активации.

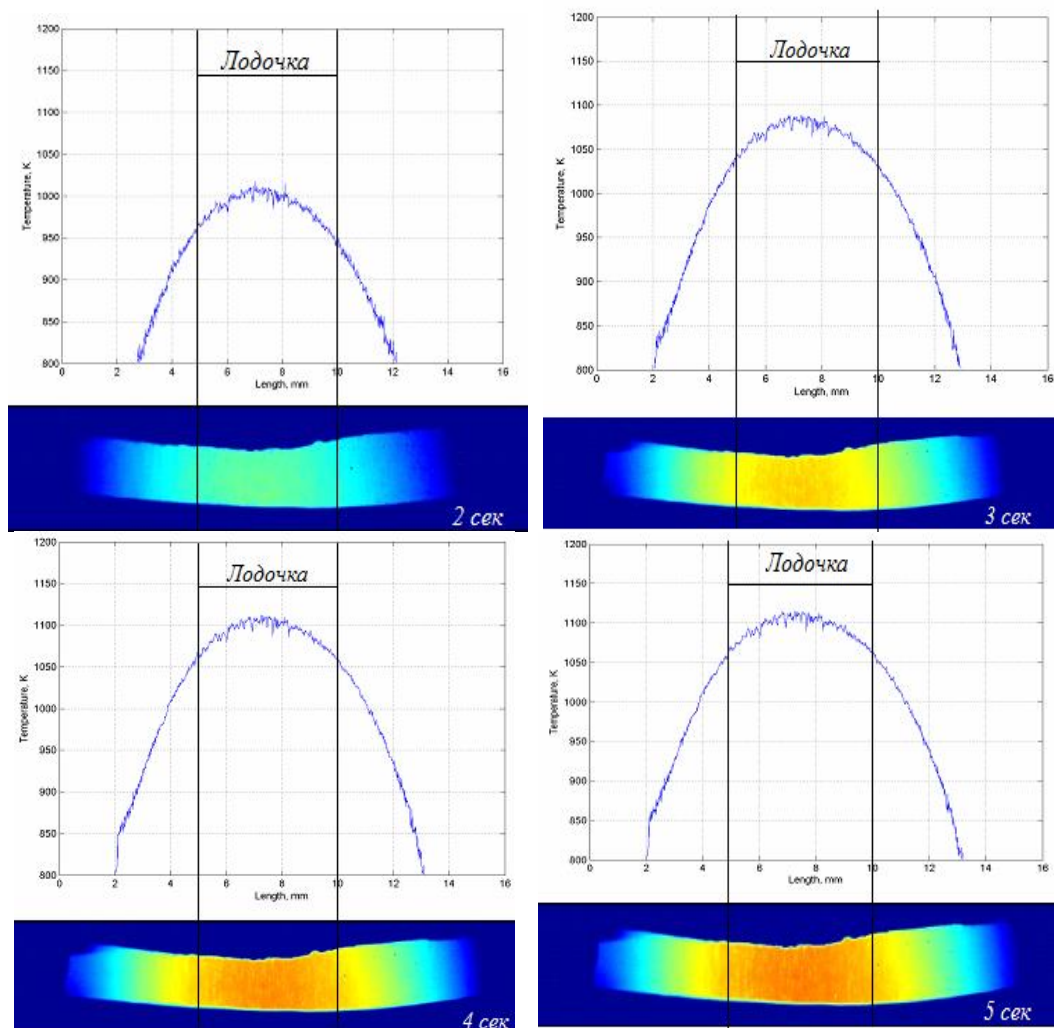


Рисунок 2.13. Тепловые картины и распределение температуры вдоль лодочки.

2.2.2.2.2. Прогрев образца

Как уже было сказано выше, полимер при нагреве успевает расплавиться, тем самым обеспечивая плотный контакт с лодочкой. Для экспериментальной демонстрации этого была проведена съёмка процесса разложения полимера. Схема эксперимента по съёмке процесса разложения полимера изображена на рисунке 2.14. Реактор устанавливался под лабораторный микроскоп МБС-9. Температура лодочки измерялась термопарой хромель-копель, сбор данных проводился с помощью АЦП Lcard 14-140. Изображение с окуляра снималось на веб-камеру. Измерения температуры и съёмка лодочки были синхронизованы по времени. Навеска была намеренно завышена и составляла ~5 мг.

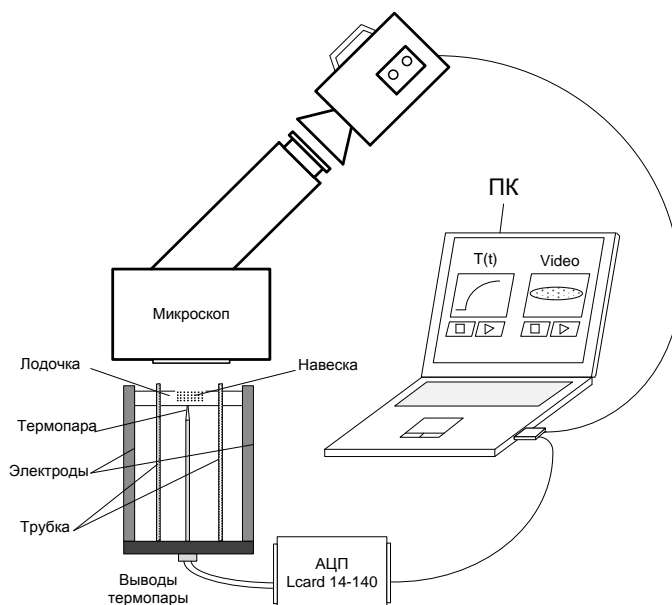
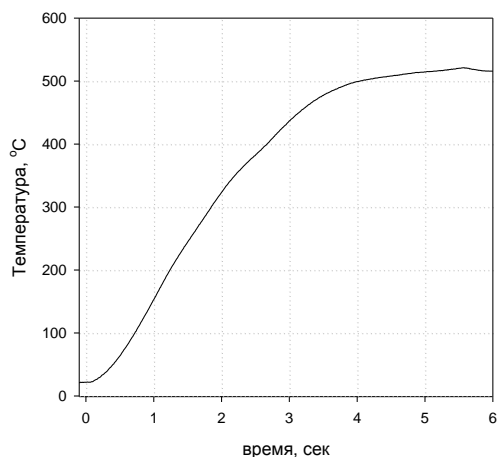


Рисунок 2.14. Схема проведения эксперимента по съёмке процесса разложения.

На рисунке 2.15 изображена зависимость температуры от времени и изображение полимера в лодочке в разные моменты времени при нагреве. Как можно видеть, при нагреве полимер постепенно плавится от стенки к центру, и растекается по лодочке. Полностью полимер расплавился за 1,7 секунды, тем самым обеспечивая хороший контакт с лодочкой. Температура в этот момент была равна 270 °С, что меньше температуры деструкции (~500 °С), при которой в газовой фазе появляется массовый пик m/z 27 (входит в масс-спектры всех углеводов, как будет показано в разделе «Результаты»). Тем самым можно утверждать, что при скоростном нагреве (~150 град/сек) навески полимера, используемой в данной методике, она вся успевает расплавиться до выхода в газовую фазу продуктов пиролиза.



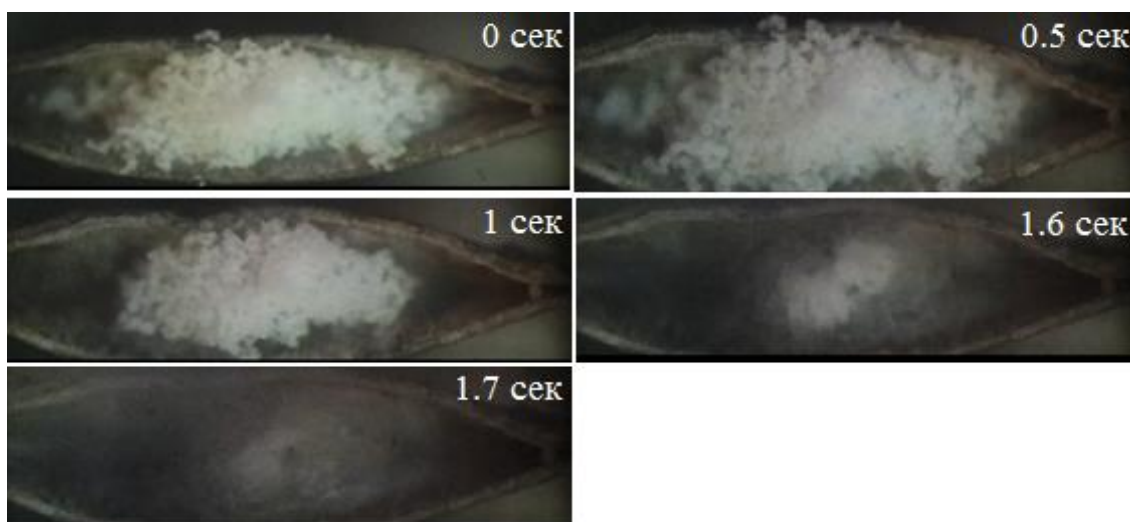


Рисунок 2.15. Зависимость температуры лодочки от времени и кадры процесса нагрева, при скоростном нагреве полимера.

Однако, насколько температура полимера совпадает с температурой лодочки? Чтобы ответить на этот вопрос, дополнительно в навеску по центру вводилась термопара, которая контролировала температуру полимера. Расположение термопар показано на рисунке 2.16. Термопара 1 – контролирует температуру лодочки, Термопара 2 – контролирует температуру полимера.



Рисунок 2.16. Расположение термопар на лодке и внутри лодки.

Эксперимент проводился по схеме, изображенной на рисунке 2.14. На рисунке 2.17 показана температура лодочки и температура внутри навески. Как можно видеть, на участке от 0 до 2,2 секунды температура в центре навески запаздывает относительно стенки лодочки, что связано с неплотным контактом термопары и навески. Однако, на 2,2 сек ($430\text{ }^{\circ}\text{C}$) температура в центре навески сравнивается с температурой лодочки, до того как продукты пиролиза появляются в газовой фазе. При времени 2,2 секунды навеска полимера уже полностью расплавилась (рисунок 2.18). На участке от 2,2 сек до 4 сек показания термопары, находящейся внутри, превышают температуру лодочки.

Возможно, это связано с процессом нагрева полимера в ходе его окислительного пиролиза. Конечные показания двух термопар совпадают с разницей в 10 градусов. Данная разность, скорее всего, связана с использованием разных термопар. Тем самым, можно утверждать, что в случае скоростного нагрева навеска полимера (1-2 мг) успевает расплавиться и прогреться до того, как начинается процесс пиролиза.

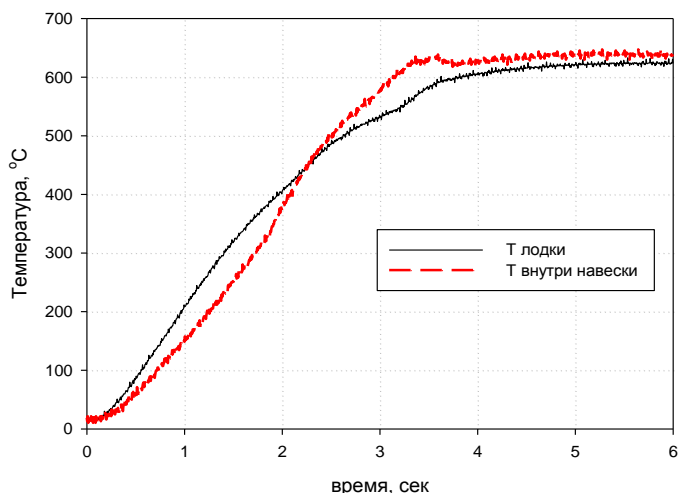


Рисунок 2.17. Температура лодки и навески полиэтилена при скоростном нагреве.

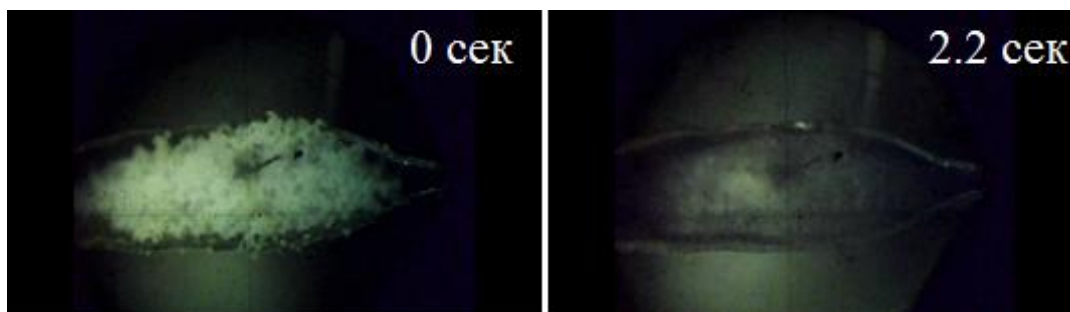


Рисунок 2.18. Изображение лодочки при скоростном нагреве в разные моменты времени (0 и 2,2 сек).

2.3. Горелка на противоположно направленных струях

2.3.1. Устройство горелки

Исследование структуры пламени полимера в противотоке воздуха проводилось на специально разработанной горелке, с близкими параметрами устройства используемого в [9, 54, 55]. Горелка на противотоках состояла из механизма подачи полимера и сопла специальной формы, с помощью которого формировался поток воздуха к поверхности образца полимера. Устройство механизма подачи образца изображено на рисунке 2.19. В работе горелки были использованы два независимо работающих шаговых двигателя, один из которых отвечал за вращение образца (6,

рисунок 2.19), второй - за его линейное перемещение (7, рисунок 2.19). Во время горения образцы вращались с частотой ~ 1 Гц внутри термостатируемого металлического стакана (4, рисунок 2.19) при температуре $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Верхняя часть образца (~ 4 мм) была изолирована от стенок металлической оболочки кольцом из фторопласта (14, рисунок 2.19), которое уменьшало охлаждение расплава СВМПЭ на поверхности образца во время горения.

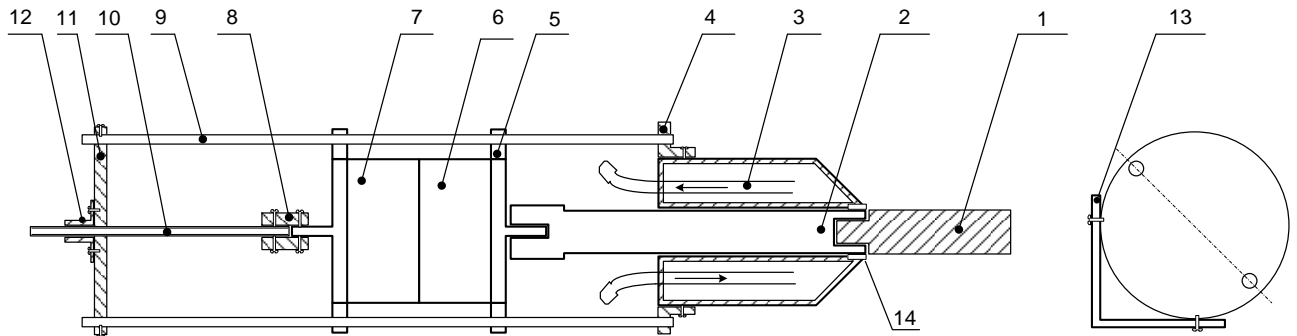


Рисунок 2.19. Устройство механизма подачи образца.

1. Образец. 2. Держатель. 3. Термостатируемый стакан. 4. Крепление стакана. 5. Крепление шаговых двигателей. 6. Шаговый двигатель №1(вращение). 7. Шаговый двигатель №2 (подача образца). 8. Переходная муфта. 9. Стержни фиксации ШД. 10. Шток для подачи образца. 11. Опорное кольцо. 12. Крепежная гайка. 13. Угловое основание. 14. Тefлоновое кольцо.

Фотография горелки на противотоках и схема проведения эксперимента на комплексе Hiden изображены на рисунке 2.20. Расстояние между соплом и поверхностью образца во всех экспериментах составляло 14 мм, линейная скорость воздуха (при нормальных условиях) на выходе из сопла равнялась 43,9 см/с. Расход через сопло составлял $270\text{ см}^3/\text{с}$ и устанавливался с помощью расходомера MKS (Type 247, отклонение - 0,3 %), что обеспечивало скорость на выходе из сопла с точностью $\pm 0,13\text{ см/с}$ (от 43,9 см/с). После зажигания образцов раскаленной нихромовой спиралью, стабилизация пламени в пространстве осуществлялась путем перемещения штока с помощью второго шагового двигателя с фиксированной скоростью, равной скорости горения. Скорость перемещения образца определялась в специальных предварительных экспериментах. Стабилизация пламени осуществлялась путем стабилизации поверхности образца относительно края горелки во время горения при прочих равных

условиях обдува воздухом. Точность стабилизации поверхности горящего образца контролировалась визуально с помощью катетометра и составляла не более 50 мкм за общее время проведения эксперимента, равное 10 - 15 мин. Проба из пламени отбиралась микрозондом, анализ пробы проводился на масс-спектрометрическом комплексе Hiden.

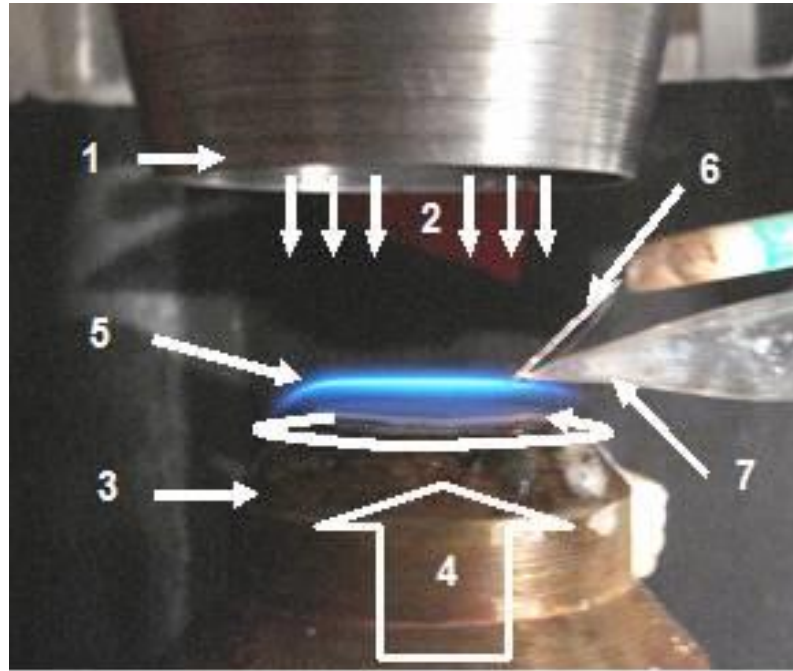


Рисунок 2.20а. Фотография горелки на противотоках: 1 – сопло, 2 – поток воздуха, 3 – термостатируемая оболочка; 4 – образец внутри оболочки; 5 – пламя, 6 – термопара, 7 – пробоотборник.

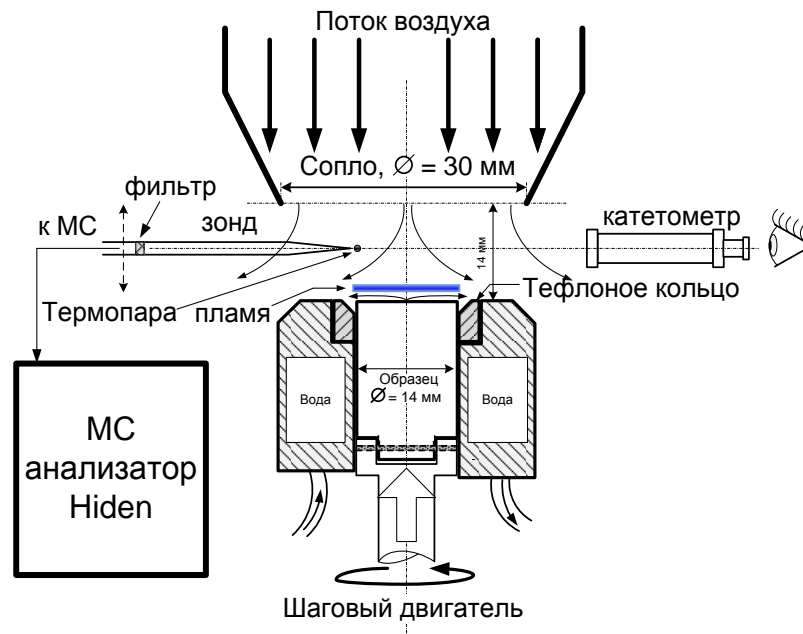


Рисунок 2.20б. Схема проведения эксперимента по зондированию противоточного пламени полимера.

2.3.2. Равномерность распределения радиальных профилей скорости воздуха в потоке. Сопло Витошинского

Для получения одномерного (плоского) пламени нужны встречные потоки горючего и окислителя с равномерным распределением радиальных профилей скорости. Поток горючего с поверхности горения образца можно считать равномерным, если температура во всей площади полимера во время горения одинакова. Для того чтобы убедиться в этом, был использован тепловизор TI 400 фирмы Fluke [77]. На рисунке 2.21 изображен тепловой снимок горелки на противотоках с зажженным пламенем СВМПЭ. Как можно видеть, температура по всей поверхности полимера во время горения практически одинаковая.

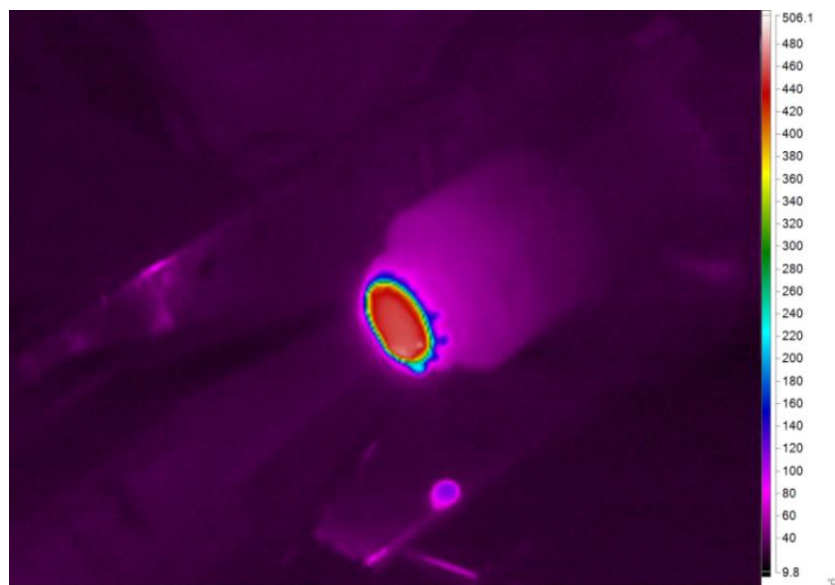


Рисунок 2.21. Тепловой снимок поверхности СВМПЭ при горении в противотоке воздуха.

Для обеспечения одномерности потока окислителя использовалось нерегулируемое сужающееся сопло Витошинского [78], обеспечивающее на выходе равномерный П-образный профиль скорости. Чтобы убедиться в равномерности профиля скорости, был измерен профиль скорости вдоль диаметра сопла в отсутствие пламени с помощью предварительно откалиброванного (от 0,1 до 2 м/с) проволочного анемометра фирмы DISA (Pt, 10 мкм). Точность измерения скорости потока составила 1 %. На рисунке 2.22. изображен профиль скорости вдоль диаметра на расстоянии 5 мм от сопла. Видно, что скорость потока воздуха в области расположения образца практически одинакова.

Таким образом, можно утверждать, что со стороны и горючего и окислителя обеспечиваются плоские встречные потоки.

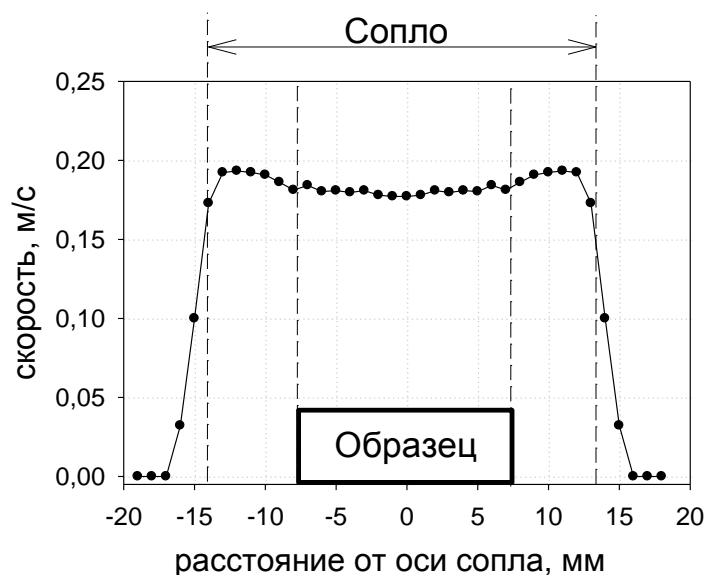


Рисунок 2.22. Профиль скорости потока вдоль диаметра на расстоянии 5 мм от сопла.

2.3.3. Измерение радикалов в диффузионном пламени СВМПЭ и СВМПЭ+ТФФ в противотоке воздуха

Измерения радикалов в противоточном пламени СВМПЭ проводилось с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки с системой «мягкой» ионизации (раздел 2.1.2.). Схема проведения эксперимента показана на рисунке 2.23. Горелка располагалась под зондом в горизонтальном положении (рисунок 2.24). Зонд устанавливался на расстоянии ~ 1 мм от края образца. Перемещение горелки относительно зонда производилась с помощью микровинтов. Движение начиналось из дальней зоны к поверхности образца. Набор измеряемых масс и энергий ионизации приведен в таблице 1. В таблице 1 также указан метод калибровки: прямой — определение коэффициента чувствительности относительно газа носителя. Коэффициенты чувствительности для НОРО и НОРО_2 были взяты из работы [61], которая проводилась на данной установке, и пересчитаны в соответствии с используемой энергией ионизации аргона.

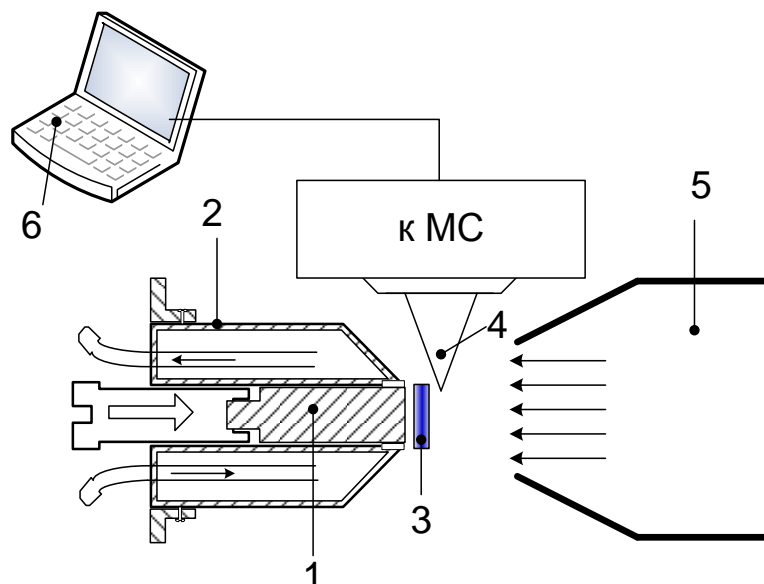


Рисунок 2.23. Схема проведения эксперимента по измерению радикалов в противоточном пламени СВМПЭ. 1 – образец, 2 – термостатируемый стакан, 3 – пламя, 4 – зонд, 5 – сопло, 6 – компьютер.

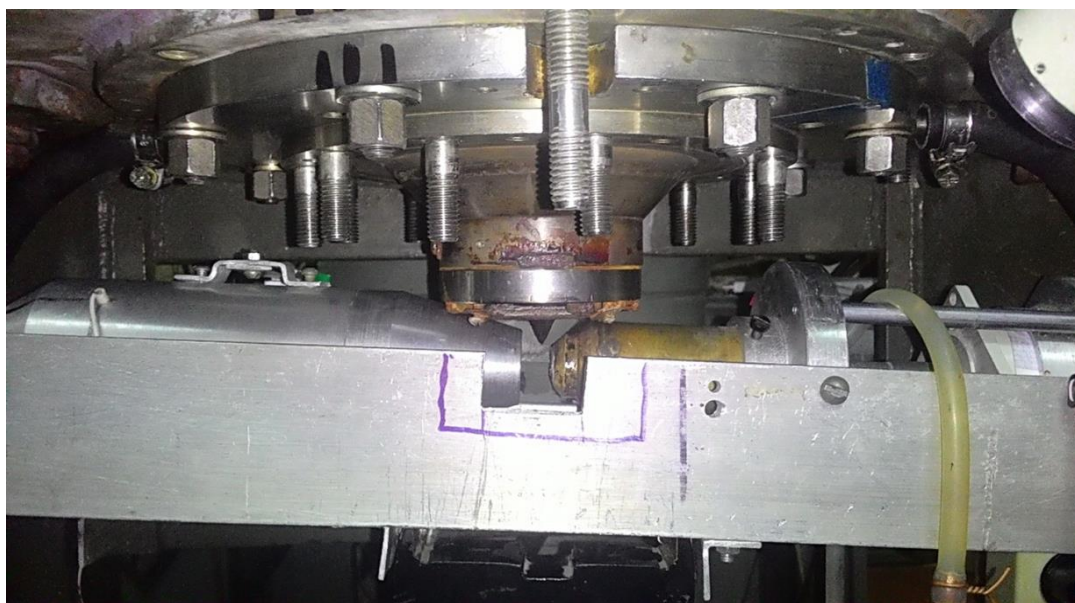


Рисунок 2.24. Фото расположения горелки под зондом масс-спектрометрической установки с системой мягкой ионизации.

Таблица 1. Измеряемые массы и их энергии ионизации.

m/z	формула	Название соединения	Энергия ионизации (эВ)	Метод калибровки
1	H	Атомарный водород	16,65	Отношений сечений ионизации к H ₂
2	H ₂	Молекулярный	20	Прямая

водород				
17	ОН	Гидроксил	16,65	Отношение сечений ионизации к Н ₂ О
18	H ₂ O	Вода	15,4	Прямая
28	C ₂ H ₄	Этилен	12,3	Прямая
28	СО	Оксид углерода	14,35	Прямая
32	O ₂	Молекулярный кислород	14,35	Прямая
40	Ar	Аргон	16,2	Прямая
44	СО ₂	Диоксид углерода	15,4	Прямая
64	НОРО	Фосфорноватистая кислота	12,4	[61]
80	НОРО ₂	Метафосфорноватистая кислота	14,5	[61]

Полученные сигналы интенсивности переводились в относительные концентрации (относительно постоянного элемента в пламени - аргона) с помощью калибровочных коэффициентов по формуле:

$$X_i = \frac{I_i X_{Ar}}{I_{Ar} k_i} \quad (6)$$

, где X_i – концентрация, I_i – интенсивность, k_i – коэффициент чувствительности.

2.4. Термопарные измерения

2.4.1. Измерение температуры свечеобразного и противоточного пламен

Для измерения температуры в свечеобразном и противоточном пламенах при давлении 1 атм использовались Pt/Pt 10%Rh П-образные термопары покрытые антикаталитическим покрытием SiO₂ [79], которое защищает термопару от перегрева в ходе рекомбинации радикалов на ее поверхности в пламени. Диаметр термопар с покрытием составлял около 60 мкм. Для

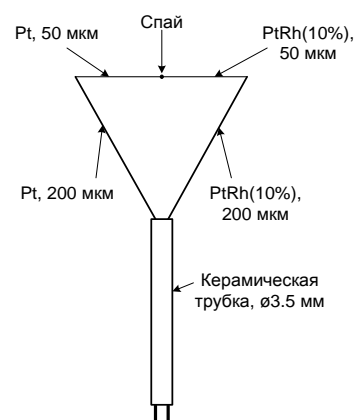


Рисунок 2.25. Устройство термопары.

изготовления термопар использовались платиновая и платино-родиевая проволоки диаметром 50 мкм, которые сваривали методом точечной сварки под микроскопом.

Затем готовая термопара приваривалась к узлу крепления термопары, показанному на рисунке 2.25. Для пренебрежения теплотерями в концы длина плеча термопары должна составлять, как минимум, 100 диаметров [80]. Длина плеч термопары для свечеобразного пламени составляла 8 мм, для противоточного пламени 16 мм. Для предотвращения рекомбинации радикалов на поверхности термопары она покрывалась тонким слоем SiO_2 . Покрытие наносилось путем внесения термопары в пламя этилового спирта, на фитиль которой помещалась капля силиконового масла. Основным продуктом разложения силиконового масла в пламени этилового спирта является двуокись кремния, которая осаждалась на термопаре. Общий диаметр термопары вместе с покрытием составлял 60-70 мкм.

Измерение времени задержки воспламенения прессованных образцов проводилось следующим образом. Над торцом образца, имеющим цилиндрическую форму диаметром 6,25 мм и высотой 8 мм, располагался нихромовый нагреватель на расстоянии 2,5 мм (рисунок 2.26). Показания термопары регистрировались с помощью АЦП с интервалом 20 миллисекунд. Данные АЦП переводились в милливольты с помощью калибровочного коэффициента. Градуировочный полином для Pt/Pt-Rh термопары был построен по справочным данным [81].

В случае измерения температуры поверхности и температурного профиля (рисунок 2.27) в пламени, при свечеобразном горении, термопара изготавливалась в форме дуги для того, чтобы термопара повторяла форму поверхности и находилась в изотермических условиях [82]. Данная форма термопары позволяет избежать

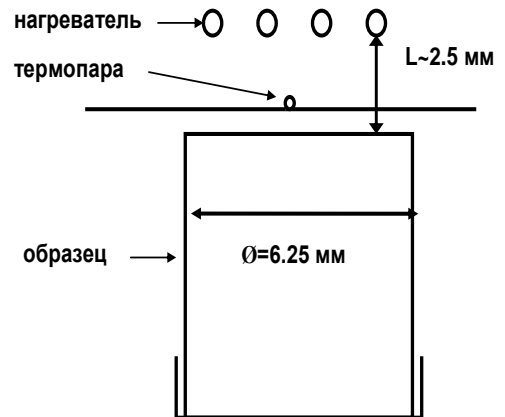


Рисунок 2.26. Схема эксперимента по определению времени задержки воспламенения образцов.

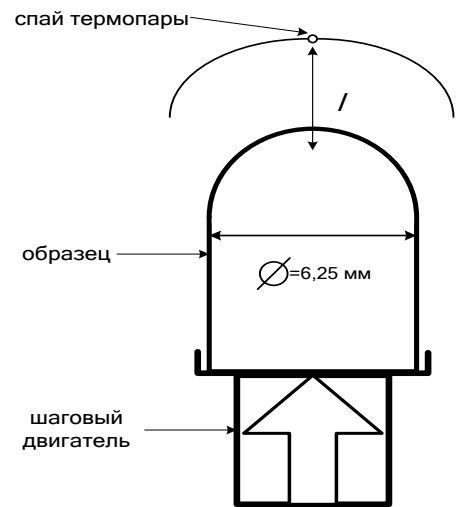


Рисунок 2.27. Схема эксперимента по измерению температурного профиля при свечеобразном горении прессованных образцов.

некорректного измерения температуры поверхности. Перемещение образца производилось с помощью шагового двигателя до тех пор, пока термопара не окажется в расплавленной поверхности образца. Термопара была того же типа, что и при измерении времени зажигания.

Для измерения температуры при горении на противотоках использовалась Pt-PtRh (10 %) термопара диаметром 50 мкм. Для измерения температуры в газовой фазе термопара покрывалась антикаталитическим покрытием SiO_2 , длина плеч термопары составляла 16 мм. Термопара располагалась на расстоянии 350 мкм от входного отверстия зонда вверх по потоку. Температурные измерения (рисунок 2.28) без зонда показали ширину зоны пламени 4,3 мм и абсолютное значение температуры 1380 °С, близкими к измерениям в присутствии зонда. Таким образом, зонд не оказывает заметного влияния на структуру пламени. Также необходимо отметить, что измерения температуры без зонда производились как на периферии (5 мм от оси образца), так и по центру пламени.

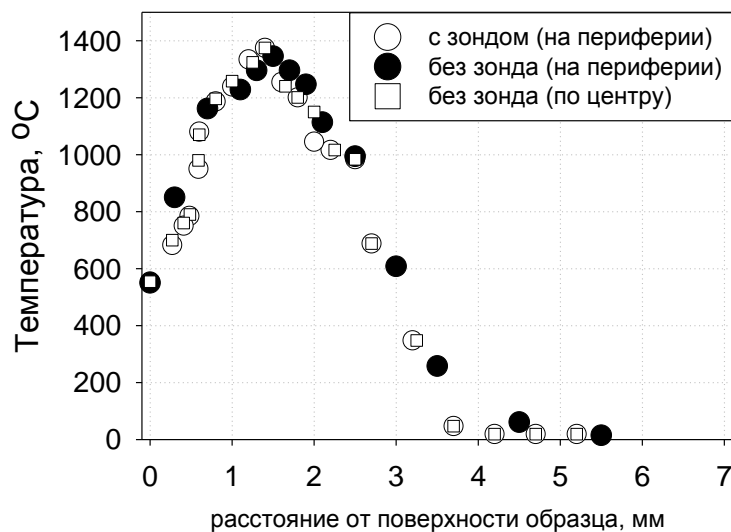


Рисунок 2.28. Температурные профили в пламени чистого СВМПЭ, измеренные на периферии в присутствии зонда и без него, а также по оси горелки без зонда

2.4.2. Радиационная поправка

При нагреве термопары до температур, при которых она начинает излучать, ее показания занижаются вследствие потерь на излучение ее поверхностью. Лучистый поток из газа на термопару много меньше тепловых потерь термопары излучением и слабо влияет на конечное значение температуры [83, 84]. Истинная температура пламени (T_T) отличается от температуры, которую показывает термопара (T_c). Для учета

занижения температуры за счет тепловых потерь излучением использована формула (7) [85]:

$$\Delta T = T_g - T_c = [\varepsilon \sigma d (T_c^4 - T_w^4)] / (2\lambda) \quad (7)$$

, где T_g - температура газа, T_c - температура спая термопары, T_w - температура стенок камеры сгорания, ε - степень черноты термопары, d - диаметр термопары, σ - постоянная Стефана-Больцмана, λ - коэффициент теплопроводности газа. Эта поправка была также вычислена с использованием более точной формулы Кескена [86]:

$$\Delta T = T_g - T_c = [1.25 \varepsilon \sigma d^{3/4} (T_c^4 - T_w^4) (\eta / \rho v)^{1/4}] / \lambda \quad (8)$$

, где η , ρ , v - вязкость, плотность и скорость газа.

Значение радиационной поправки становится заметным при температурах более 1000 К. Так, например, при использовании Pt-PtRh(10%) термопары диаметром 0,05 мм при горении СВМПЭ при давлении 1 атм и температуре 1200 °С поправка составляет порядка 150 °С.

2.4.3. Измерение температуры поверхности горения и градиента температуры в конденсированной фазе

Для измерения температуры в конденсированной фазе в образец помещалась термопара, как показано на рисунке 2.29. В образце просверливались под углом отверстия размером 500 мкм, затем в получившийся канал помещалась термопара (50 мкм, Pt-PtRh(10%)). Чтобы исключить смещение термопары по бокам образца, просверленный канал заправлялся. Похожий подход использовался для измерения температуры поверхности при горении полиметилметакрилата [87]. Сбор данных с термопары производился АЦП модулем Lcard E14-140.

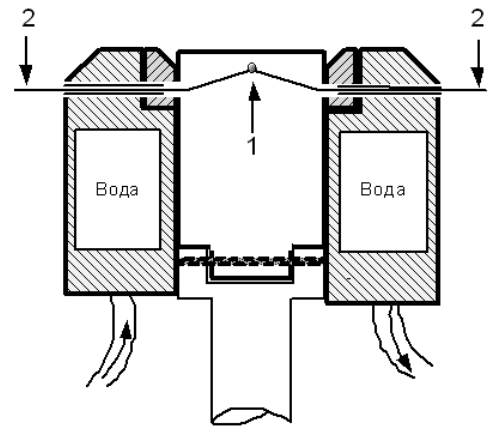


Рисунок 2.29. Способ размещения термопары внутри образца. 1- спай термопары. 2- выходы термопары.

2.5. Хроматографические исследования состава продуктов

2.5.1. Газовая хроматография

Для идентификации продуктов термического разложения вблизи поверхности горения прессованных образцов использовался метод ГХ/МС (газовая хроматография/масс-спектрометрия). Проба продуктов горения вблизи поверхности образца отбиралась через металлический тонкостенный капилляр с внутренним диаметром 0,7 мм из темной зоны пламени (шириной ~ 1 мм для чистого СВМПЭ и 2 мм для СВМПЭ с добавкой ТФФ) при горении СВМПЭ и СВМПЭ + 5% ТФФ. Объем пробы ~ 1 см³. Анализ пробы проводился на хромато масс-спектрометре Agilent HP 6890N/5973N. Использовалась колонка типа DB-1 длиной 30 м, внутренним диаметром 250 мкм и толщиной покрытия (силоксан [OSi(CH₃)₂]_n) 0,25 мкм. Колонка продувалась потоком гелия со скоростью 1 см³/мин. Начальная температура в колонке 35 °С поддерживалась в течение 3 минут, затем производился нагрев колонки со скоростью 25 °С/мин до конечной температуры 250 °С (предельная для данного прибора). Полное время измерений 36 минут. Анализ пробы проходил в два этапа. На первом этапе в хроматограф вводилась газовая часть пробы. Расшифровка масс-спектров производилась автоматически с использованием программного обеспечения прибора.

Поскольку колонка DB-1 не позволяет по времени разделить N₂, CO₂ и СО, был проведен дополнительный анализ газовой пробы на хроматографе Kristall 2000 с цеолитовой и угольной колонками. Отбор производился через кварцевый зонд (с диаметром отверстия 60 мкм) на расстоянии 0,8 мм от поверхности полимера. Объем пробы 90-100 см³.

2.5.2. Жидкостная хроматография.

После отбора пробы из пламени чистого полиэтилена на стенках сосуда появлялся белый налет предположительно сконденсированных продукты пиролиза полиэтилена. В случае отбора из пламени СВМПЭ+ТФФ визуально количество белого налета было существенно меньше. После ввода газовой части пробы шприц промывался гексаном, и полученный раствор вводился в хромато масс-спектрометр (второй этап анализа).

Анализ продуктов образующихся на поверхности при горении СВМПЭ+ТФФ проводился на жидкостном хромато масс-спектрометре LC Agilent Technologies 1200/MS microTOF-Q Bruker Daltonics с колонкой Precol+SB-C18. Проба представляла

собой экстракцию продуктов из гранул стекшего расплава, которая получалась замачиванием их в ацетоне. После нескольких часов полученная экстракция отделялась от нерастворенного остатка и вводилась в LC Agilent Technologies 1200/MS microTOF-Q Bruker Daltonics.

2.6. Инфракрасная Фурье спектроскопия поверхности горения

ИК спектры частей прессованных образцов были получены на спектрометре Tensor 27 (Bruker). ИК-спектры регистрировались для образца, запрессованного в бромиде калия (150 мг бромида калия, 1 мг образца).

2.7. Элементный анализ поверхности горения

Элементный анализ поверхности образцов на содержание С, Н, О до горения и затушенных образцов проводился на анализаторе Eurovector EA 3000. Точность определения С по массе составляла – 0,3%, по Н – 0,05%. Определение содержания фосфора (Р) проводилось методом спектрофотометрии по «синему» фосфорномолибденовому комплексу [88]. Точность определения Р по массе составляла – 0,03 %.

2.8. Калибровочные эксперименты

2.8.1. Калибровка молекулярно-пучковой системы по индивидуальным веществам на АМСК на базе времяпролетного масс-спектрометра

Для определения мольных долей в структуре пламени необходимо проведение калибровочных измерений по индивидуальным газовым компонентам. Калибровочные эксперименты проводились в проточном ректоре (рисунок 2.8). Калибруемый газ и газ носитель подавались в проточный реактор через тройник. Твердые и жидкие вещества испарялись в лодочке.

Интенсивность пика (I_i) индивидуального компонента (i) в смеси при молекулярно-пучковом отборе прямо пропорциональна его парциальному давлению (P_i) в камере источника:

$$I_i = K_i \times P_i, \quad (9)$$

и следовательно $\Delta I_i = K_i \times \Delta P_i$ (10)

Эксперименты проводились в условиях постоянного давления в камере сгорания, в которую устанавливался реактор:

$$\begin{aligned} P_{Ar} + P_i &= const, \\ \Delta P_{Ar} &= -\Delta P_i. \end{aligned} \quad (11)$$

Используя равенства (10) и (11), коэффициент чувствительности ($K_{i/Ar}$) индивидуального газового компонента по отношению к газу-носителю (Ar), определялся из соотношения (12):

$$K_{i/Ar} = -\frac{\Delta I_i}{\Delta I_{Ar}} \quad (12)$$

Все коэффициенты чувствительности были определены по отношению к интенсивности пика аргона с $m/z=40$, затем пользуясь коэффициентом $K_{N_2/Ar}$ коэффициенты были пересчитаны по отношению к интенсивности азота $m/z=28$. В таблице 2 приведены коэффициенты чувствительности индивидуальных веществ относительно азота.

Таблица 2. Коэффициенты чувствительности веществ по азоту.

	CO ₂ (m/z 44)	H ₂ O (m/z 18)	O ₂ (m/z 32)	N ₂ (m/z 28)	ТФФ (m/z 326)	C ₃ H ₆ (m/z 27)	C ₄ H ₆ (m/z 27)	C ₅ H ₁₀ (m/z 27)	C ₆ H ₁₂ (m/z 27)
$K_{i/m28(N_2)}$	1,4	0,3	1	1	0,5	0,13	0,13	0,13	0,13

Поскольку с наличием чистого пентена и гексена возникли сложности, было решено сделать предположение, что на данной установке МПМС углеводороды пропилен, буталиен, пентен, гексен будут иметь одинаковый коэффициент чувствительности по пику с $m/e=27$.

2.8.2. Калибровка молекулярно-пучковой системы по индивидуальным веществам на АМСК на базе квадрупольного масс-спектрометра

Коэффициенты чувствительности на МПМС установке с квадрупольным масс-спектрометром для всех соединений кроме Н, ОН, НОРО, НОРО₂ были получены в предварительных калибровочных экспериментах. Коэффициенты для Н и ОН были оценены из отношения сечений ионизации к Н₂ и Н₂О при соответствующих энергиях. Коэффициенты для НОРО и НОРО₂ были получены ранее сотрудниками лаборатории КПП [61]. Поскольку концентрация кислорода и аргона в дальней зоне известны, то для

них определялся абсолютный коэффициент чувствительности. Коэффициенты чувствительности относительно аргона приведены в таблице 3.

Таблица 3. Коэффициенты чувствительности относительно аргона.

H	H ₂	OH	H ₂ O	C ₂ H ₄	CO	CO ₂	HOPO	HOPO ₂
8,06	3,73	12,2	3,5	2,7	1,85	2,2	0,32	0,59

2.8.3. Калибровка по индивидуальным веществам на комплексе Hiden с системой молекулярного натекания

Калибровочные эксперименты на установке Hiden проводились в режиме молекулярного натекания. Калибровка проводилась по схеме, показанной на рисунке 2.30. На кварцевый зонд (1, рисунок 2.30) надевалась резиновая трубка (2, рисунок 2.30), в которую подавался калибруемый газ (4, рисунок 2.30). В случае жидких веществ (бензол) в трубку помещалась пропитанная вата (3, рисунок 2.30) с веществом. Дополнительного нагрева не требовалось, поскольку бензол обладает хорошей летучестью при н.у.

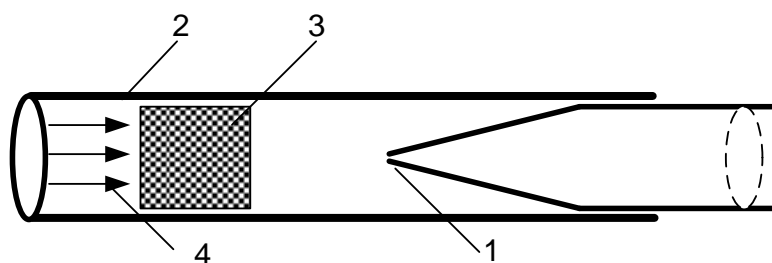


Рисунок 2.30. Схема калибровочных экспериментов при молекулярном натекании. 1 – зонд; 2 – силиконовая трубка; 3 – вата. 4 – напускаемый газ.

В таблице 4 указаны коэффициенты чувствительности для основных веществ, которые рассматривались при горении полиэтилена в противотоке воздуха. В скобках указаны массы, по которым определялся коэффициент чувствительности.

Таблица 4. Калибровочные коэффициенты для основных веществ. Hiden

	O ₂	CO ₂	CO	H ₂ O	C ₃ H ₄	C ₄ H ₆	C ₆ H ₆
	(m/z 32)	(m/z 44)	(m/z 28)	(m/z 18)	(m/z 42)	(m/z 54)	(m/z 78)
K _{i/m28(N₂)}	0,84	0,86	1	0,33	1,18	0,37	1,5

2.9. Определение кислородного индекса

Одним из основных на данный момент способов классифицирования горючести материалов является тест на кислородный индекс (КИ). Данный тест даёт информацию о минимальном содержании кислорода в окружающей среде, при котором возможно самоподдерживающееся горение.

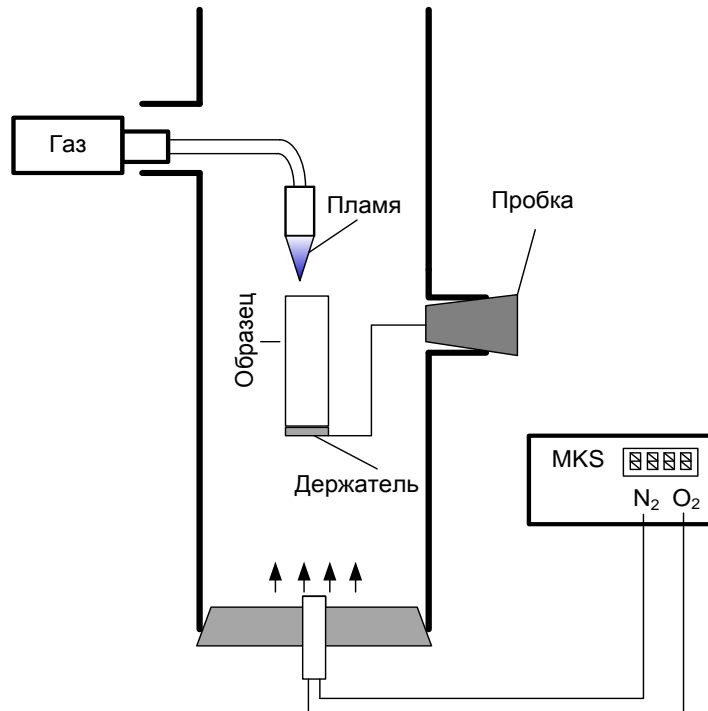


Рисунок 2.31. Схема проведения экспериментов по измерению кислородного индекса.

Первоначально определение кислородного индекса проводилось для пластин типа № 1 (длина 80-150 мм, ширина $10 \pm 0,5$ мм, толщина $4 \pm 0,5$ мм) в соответствии со стандартом [89] в трубе диаметром 55 мм и длиной 1 м. Объемная скорость потока смеси N_2/O_2 , подаваемой через нижний конец трубы, составляла $95 \text{ см}^3/\text{с}$, что обеспечивало линейную скорость потока 4 см/с. Поскольку стандарты образцов по ГОСТу требуют большого количества материала, было решено провести эксперименты на цилиндрических образцах диаметром 6,25 мм и длиной 30 мм. Результат для пластин и цилиндров оказался одинаковым, поэтому дальнейшие эксперименты проводились с цилиндрическими образцами. Схема эксперимента показана на рисунке 2.31. Образец крепился на держатель и через отверстие устанавливался в трубу, по которой шел поток смеси азот-кислород. Поток смеси азот/кислород задавался контроллером MKS (Type 247). Поджигание проводилось в потоке 79 % N_2 / 21 % O_2 с помощью газовой горелки в течение 3 секунд. После зажигания образца включался необходимый поток, в случае

стабильного горения содержание кислорода в потоке уменьшалось, а содержание азота увеличивалось, чтобы суммарный поток оставался неизменным. Кислород уменьшался до тех пор, пока образец не потухнет.

2.10. Приготовление образцов

2.10.1. Материалы

Объектами исследования были порошки чистых полиэтиленов различной молекулярной массы ($MW_1=10^5$, $MW_2=3.8 \times 10^5$, $MW_3=5 \times 10^6$), их смеси с ТФФ и прессованные образцы из этих смесей, состоящие из полиэтилена (ПЭ) (предоставлен Институтом Катализа СО РАН) и ТФФ (заказанный по каталогу Aldrich, чистота >99%, CAS Number: 115-86-6).

Характеристики СВМПЭ: размер гранул ~ 60 мкм, молекулярная масса $\sim 5 \times 10^6$, температура плавления 142 °С.

Характеристики ПНД₁: размер гранул ~ 100 мкм, молекулярная масса $\sim 10^5$, температура плавления 135 °С.

Характеристики ПНД₂: размер гранул ~ 80 мкм, молекулярная масса $\sim 3,8 \times 10^5$, температура плавления 138 °С.

Характеристики ТФФ: размер кристаллов $\sim 40-60$ мкм, молекулярная масса ~ 326 , брутто формула - $(C_6H_5O)_3PO$, температура плавления $40-50$ °С, температура вспышки 220 °С, температура кипения 370 °С.

2.10.2. Приготовление прессованных образцов

В работе использовались смеси порошков ПЭ/ТФФ 90/5 и 90/10 (в % соотношении по массе). Смесей порошков готовились путем их механического перемешивания в течение 15-20 минут в стеклянном стакане. Образцы ПЭ и ПЭ+ТФФ готовились методом горячего прессования из смеси порошков при температуре 140 °С и давлении 100 атм. Плотность образцов чистого ПЭ равнялась $0,94$ г/см³, при добавлении 5 и 10 % ТФФ плотность изменялась незначительно и составляла $0,93$ г/см³.

Образцы для изучения горения на противотоках были диаметром 14 мм и длиной 30-40 мм. Образцы для изучения свечеобразного горения были диаметром 6,25 мм и длиной 8 мм.

2.10.3. Однородность образца

Для изучения влияния добавок на горение конденсированных веществ очень важным вопросом является однородность распределения добавки внутри образца. Для того, чтобы ответить на этот вопрос, от образца СВМПЭ + 5 % ТФФ диаметром 14 мм с верхнего торца и середины были отрезаны диски толщиной 1 мм. Затем каждый диск был разрезан на сектора так, как показано на рисунке 2.32. Для каждого сектора был проведен термогравиметрический анализ с медленной скоростью нагрева. При медленной скорости нагрева продукты разложения добавки ТФФ и полимера выходят в газовую фазу последовательно, как будет показано в разделе «Результаты». Тем самым определялось количество ТФФ в каждом секторе.

Результаты ТГА анализа секторов двух сечений приведены в таблице 5. Как можно видеть, содержание ТФФ в двух сечениях имеет некоторое распределение, однако в целом можно сказать, что оно равномерное по сечению. Среднее значение содержания ТФФ равно 4,97 % . На основании этих данных можно утверждать, что в образцах ТФФ распределен равномерно.

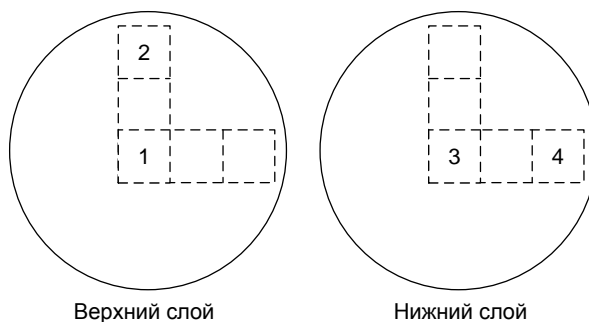


Рисунок 2.32 Анализируемые сектора образца.

Таблица 5. Результаты ТГА анализа секторов диска образца СВМПЭ + 5 % ТФФ.

№ сектора	1	3	3	4
% ТФФ в образце	5,01	4,94	5,10	4,83

3. Результаты экспериментов и обсуждение

3.1. Воспламенение

3.1.1. Влияние молекулярной массы на воспламенение полиэтилена

Методом микротермопар были измерены времена зажигания прессованных образцов полиэтиленов различной молекулярной массы. Зависимость температуры над поверхностью образца СВМПЭ и ПНД₂ от времени при нагреве, зажигании и горении представлена на рисунке 3.1. Поскольку термопара не лежала на поверхности, а была на расстоянии ~ 1 мм от нее, то корректно использовать термин «температура» над поверхностью образца $T_{\text{пов}}$. Из рисунка 3.1 видно, что при нагреве поверхности до температуры 350 °С зажигание образцов СВМПЭ и ПНД₂ происходило одновременно в момент, равный времени 44 с. При выключении нагревателя пламя в случае образца СВМПЭ исчезло. Повторный нагрев в течение 10 с (с 60 до 70 с на графике) и выключение нагревателя привело к возникновению самоподдерживающегося горения.

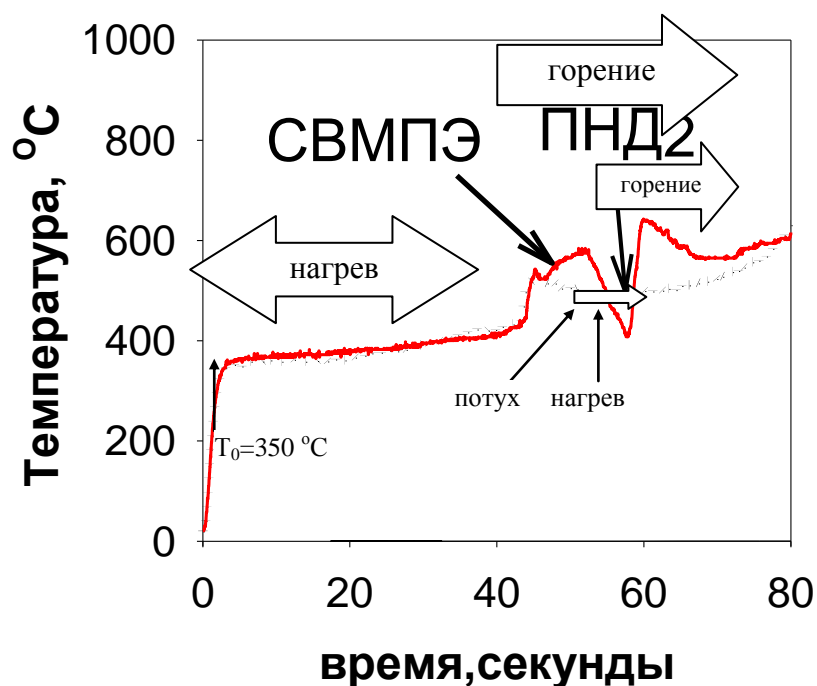


Рисунок 3.1. Измерение зависимости от времени $T_{\text{пов}}$ при зажигании образцов СВМПЭ и ПНД₂ при $T_{\text{пов}}=350$ °С.

В случае нагрева поверхности ПНД₁ ($MW=10^5$), при тех же условиях, зажигание образца не происходило. Процесс нагрева ПНД₁ в разные моменты времени изображен на рисунке 3.2. При нагреве образец постепенно плавился, однако возгорания не происходило. На поверхности образца, примерно после 2 минут с момента начала

нагрева, начинало образовываться углеродное покрытие, которое препятствовало подводу тепла от нагревателя.

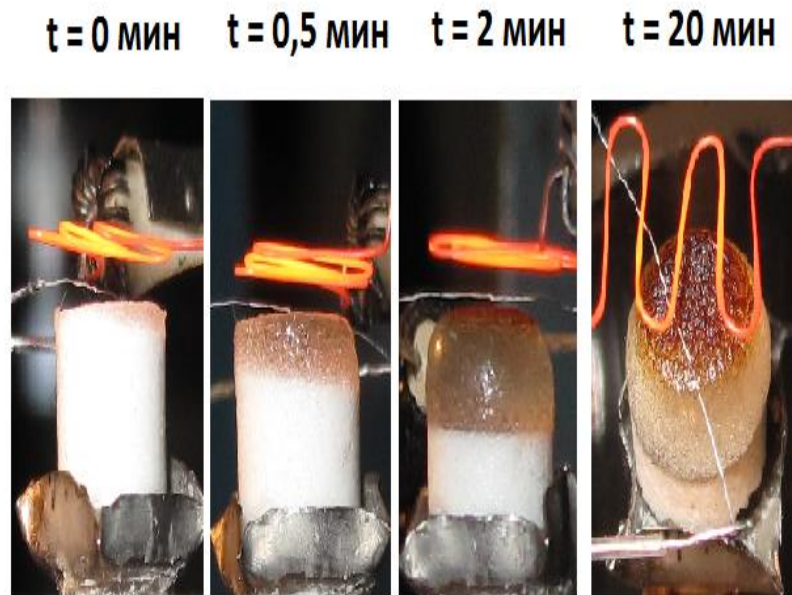


Рисунок 3.2. Процесс нагрева поверхности прессованного образца ПНД₁ ($MW=10^5$) до $T_{\text{пов}} \sim 350$ °С в различные моменты времени.

Зажигание ПНД₁ не происходило, так как температура поверхности (~ 350 °С) была не достаточна для воспламенения. Таким образом, показано, что полиэтилен с меньшей молекулярной массой (10^5) обладает лучшей термической стойкостью.

3.2.2. Влияние ТФФ на воспламенение СВМПЭ

Методом микротермопар были измерены времена зажигания прессованных образцов СВМПЭ и с добавлением 10% ТФФ. Зависимость температуры над образцом от времени при нагреве, зажигании и горении представлена на рисунке 3.3 и 3.4. На кривой (рисунок 3.3), полученной при температуре 350 °С над поверхностью образца, зажигание образца произошло в момент времени 44 с, при этом нагрев образца продолжался еще 10 с. При выключении нагревателя пламя исчезло. Повторный нагрев в течение еще 10 с (с 60 до 70 с на графике) и затем выключение нагревателя привело к возникновению и дальнейшему самоподдерживаемому стабильному горению. Дальнейший ход кривой температуры от времени соответствует температурному распределению в пламени СВМПЭ в воздухе при давлении 1 атм. В пламени

наблюдается монотонный рост температуры до ~ 1100 °С, т.к. поверхность образца движется от термопары со скоростью горения.

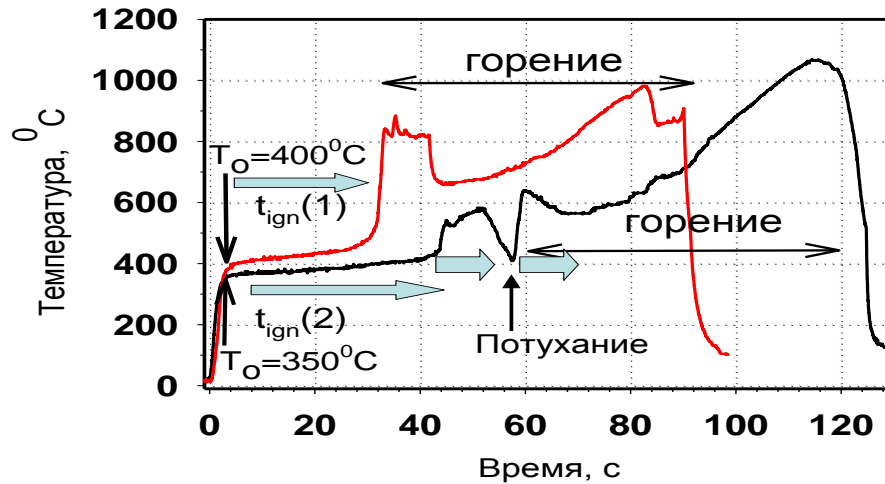


Рисунок 3.3. Зависимость температуры в продуктах пиролиза и в пламени в зависимости от времени для чистого СВМПЭ при температурах над поверхностью образца 350 и 400 °С.

Когда температура над поверхностью составляла 400 °С, пламя (рисунок 3.3) появилось через 30 с. При выключении нагревателя через 10 с температура у поверхности образца снизилась, но пламя не потухло и горение было стабильным. Ход кривой от 44 с до 90 с также соответствует температурному распределению в пламени.

Таким образом, при температуре нагрева спирали равной 350 °С, общее время зажигания образца СВМПЭ в воздухе до возникновения стабильного пламени составило около 60-70 с, а при 400 °С уменьшилось в два раза.

Изучение задержки воспламенения СВМПЭ с добавкой 10 % ТФФ проводилось при температуре 400 °С, когда горение после воспламенения носило стабильный характер. Как показано на рисунке 3.4, при добавлении 10% ТФФ воспламенение образца происходило раньше (при ~ 22 с), чем в случае СВМПЭ без добавления ТФФ (~ 32 с). Однако без дальнейшего подогрева стабильного самоподдерживающегося горения образцов 90 % СВМПЭ + 10 % ТФФ не наблюдалось даже при многократном повторном включении нагревателя во времена 32-40 с, 48-60 с, 66-74 с. Таким образом, добавка 10 % ТФФ к СВМПЭ привела к существенному снижению горючести СВМПЭ, заключающемуся в отсутствии стабильного горения после выключения нагревателя (четырежды повторное включение нагревателя на 10 с).

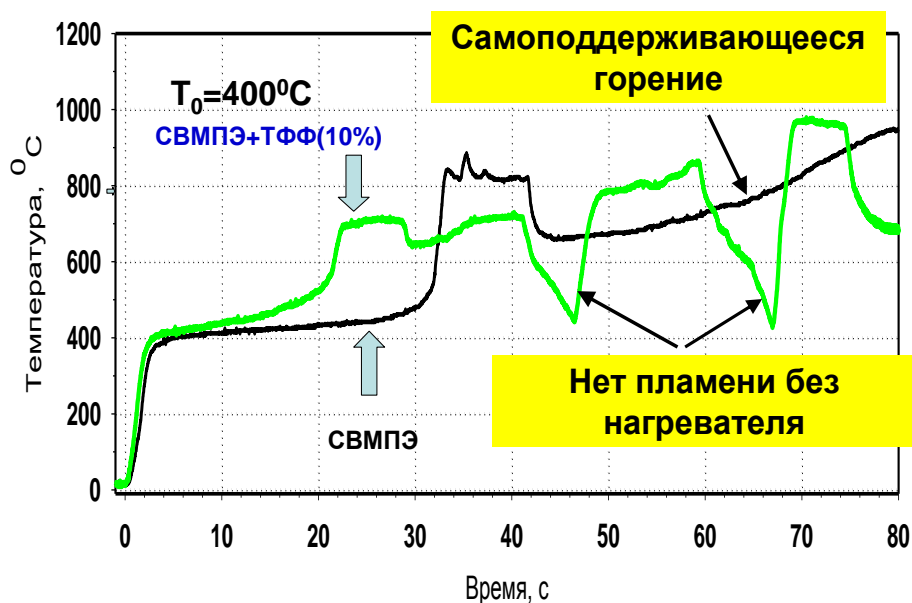


Рисунок 3.4. Зависимость температуры над поверхностью образца СВМПЭ без добавки и с добавлением 10 % ТФФ в зависимости от времени. Температура у поверхности образца 400°C .

Снижение времени зажигания полиэтилена при добавлении к нему ТФФ связано с образованием легче воспламеняемых паров антипирена, которые образуются раньше, чем образуются продукты пиролиза СВМПЭ. В следующей главе будет показано, что при пиролизе порошков СВМПЭ + ТФФ (рисунки 3.7 и 3.8), продукты пиролиза ТФФ в смеси с СВМПЭ появляются в газовой фазе при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$.

3.2. Термическое разложение

3.2.1. Влияние темпа нагрева

3.2.1.1. Медленный темп нагрева

Воспламенение полимера связано с его термическим разложением, в процессе которого происходит образование газообразных горючих продуктов. Для детального исследования влияния молекулярной массы на кинетику термического разложения полиэтилена был использован метод ТГА. Скорость нагрева образцов составила $0,17\text{ K/c}$ (10 K/мин).

На рисунке 3.5а показаны зависимость убыли массы навески от температуры при разложении порошков трех полиэтиленов. Видно, что разложение СВМПЭ и ПНД₂ начинается при одной температуре $\sim 350^\circ\text{C}$. Разложение ПНД₁ начинается при более высокой температуре 430°C . Это объясняет результаты экспериментов по зажиганию

прессованных образцов. Температура, до которой нагревалась поверхности полимера (350 °С), была недостаточна для зажигания ПНД₁. При этой температуре процесс термического разложения ПНД₁ и, соответственно, образование газообразных горючих соединений не происходит.

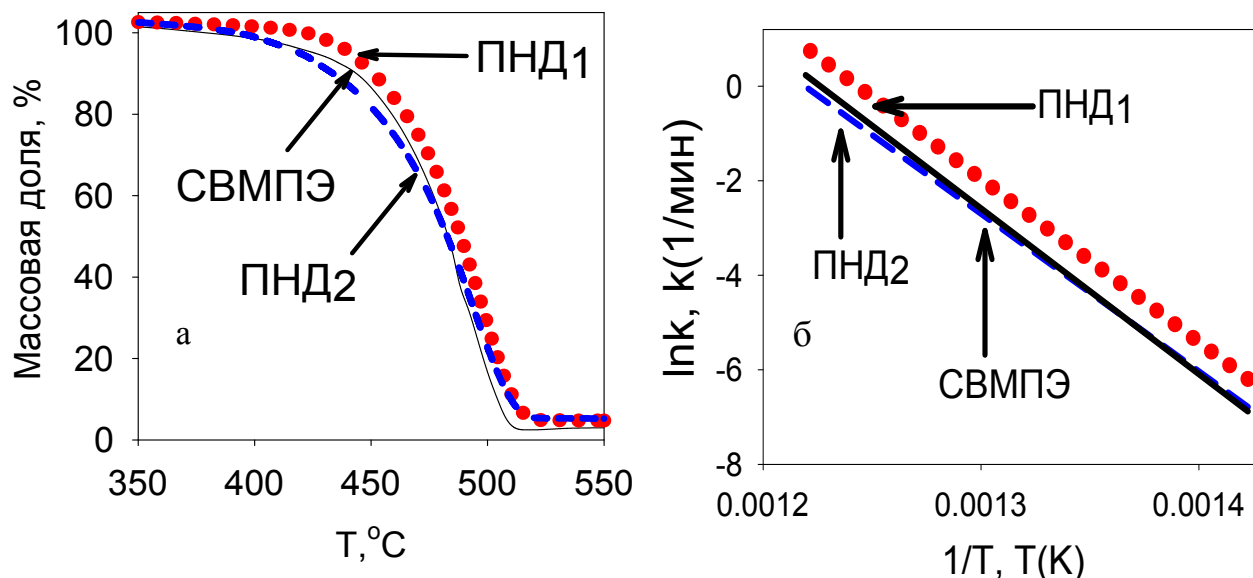


Рисунок 3.5. а) Зависимость убыли массы от времени при разложении для трех видов полиэтилена в инертной среде. б) Константа скорости реакции первого порядка для термического разложения трех видов полиэтилена в арренуисовских координатах.

На рисунке 3.5б показана зависимость константы скорости реакции термического разложения от температуры в области 430-550 °С для трех видов полиэтилена в инертной среде. Расчет кинетических параметров проводился по методу [5], позволяющему определить порядок реакции термического разложения. Константа скорости имеет вид $k = k_0 T^{0.5} \exp(-E_a/RT)$. Затем полученные кинетические параметры варьировались так, чтобы теоретические кривые убыли и скорости убыли массы описывали экспериментальные данные (рисунок 3.6). Варьирование проводилось специально написанной программой в пакете Matlab, которая использовала генетический алгоритм. Аналитическое выражение для убыли массы при разложении образца в предположении реакции первого порядка имеет вид $m = m_0 \exp(-kt)$, где $m_0 = 100\%$.

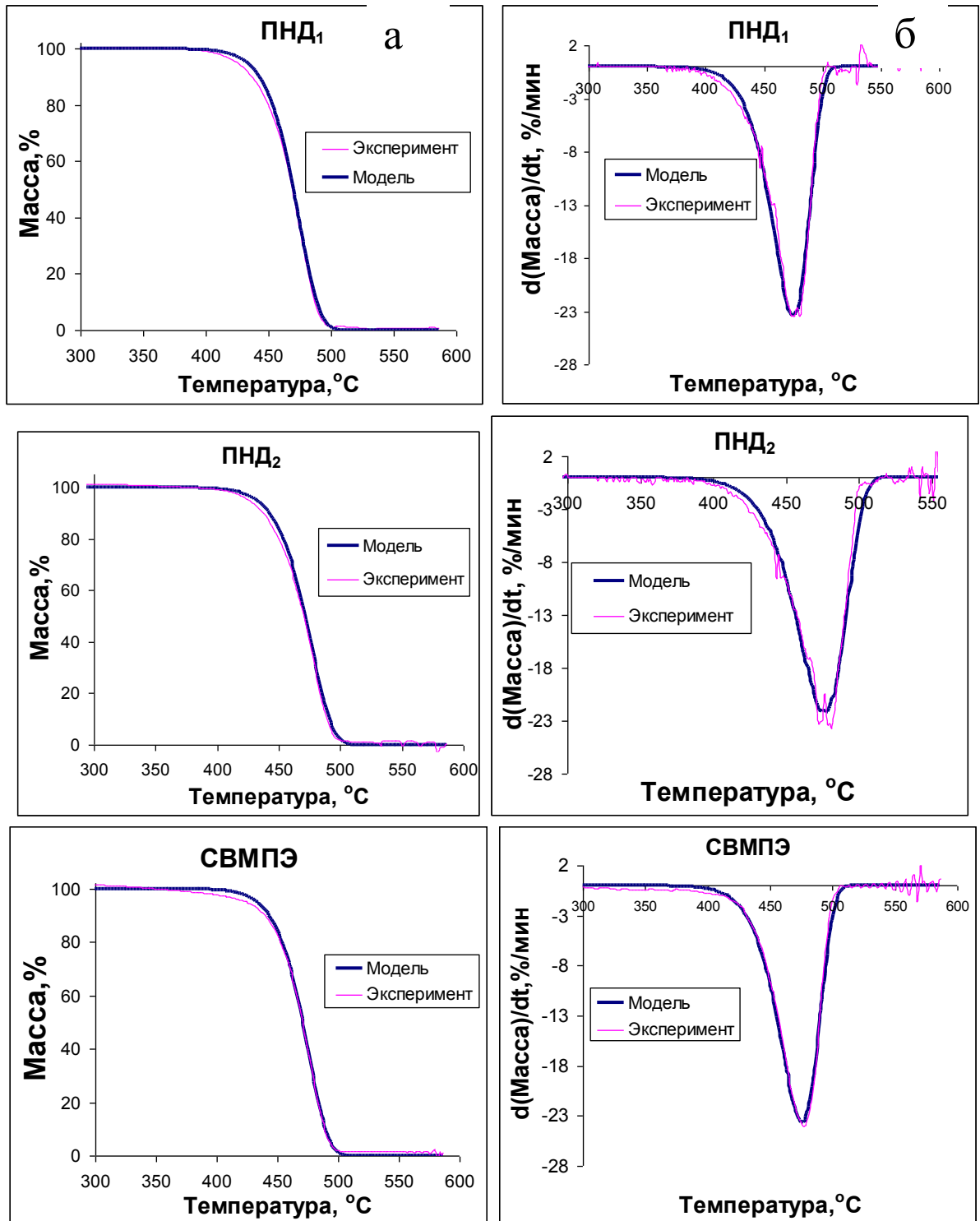


Рисунок 3.6. Экспериментальные и теоретические зависимости убыли массы (а) и скорости убыли масс (б) от температуры при термическом разложении ПНД₁, ПНД₂ и СВМПЭ.

В таблице 6 представлены кинетические параметры реакции термического разложения ПНД₁, ПНД₂ и СВМПЭ в инертной среде.

Таблица 6. Кинетические параметры реакции термического разложения ПНД₁, ПНД₂ и СВМПЭ в инертной среде (гелий). Вид константы $k = k_0 T^{0,5} \exp(-E_a/RT)$.

ПЭ(МВ)	Кинетические параметры	
	lg(k ₀), 1/мин	E _a , кДж/моль
ПНД ₁ (10 ⁵)	17	285
ПНД ₂ (3,8*10 ⁵)	16	274
СВМПЭ (5*10 ⁶)	17	288

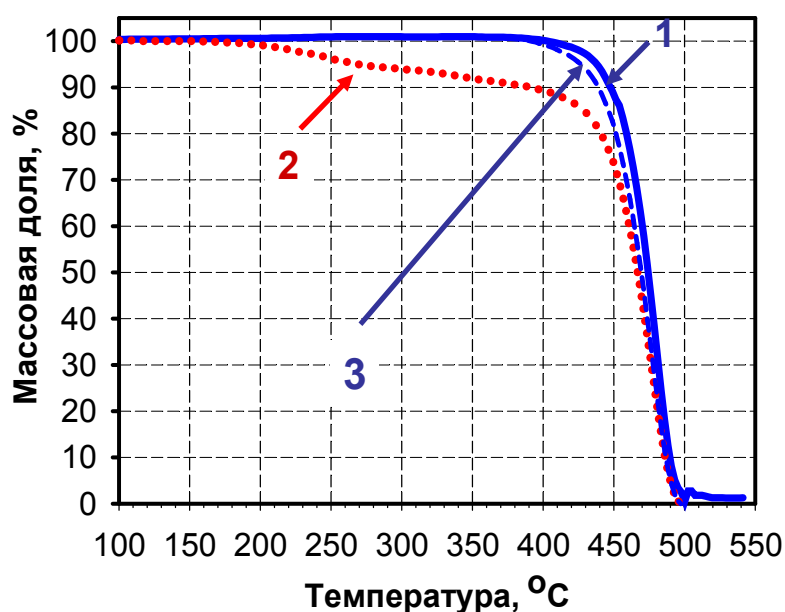


Рисунок 3.7. Термическое разложение образцов СВМПЭ и СВМПЭ+10 % ТФФ при низком темпе нагрева. 1 – 100% СВМПЭ, 2 – 90% СВМПЭ+10%ТФФ, 3 – 90 на 100% СВМПЭ.

Также методом ТГА было исследовано термическое разложение порошков СВМПЭ и СВМПЭ +10 % ТФФ при низком темпе нагрева ~10 К/мин. На рисунке 3.7 видно, что при нагреве смеси СВМПЭ + 10 % ТФФ (кривая 2, рисунок 3.7) заметная убыль массы начинается при температуре $T \approx 200$ °C. Это значение температуры соответствует температуре кипения ТФФ. Поведение кривой ТГА для смеси СВМПЭ +10 % ТФФ аналогично представленному в [32] для смеси ПК + ТФФ. Убыль массы при термическом разложении СВМПЭ + 10 % ТФФ имеет два характерных участка. На

первом участке при нагреве образца до 400 °С наблюдается убыль массовой доли ТФФ от 100 до 90 %. Эта доля равна доле исходного ТФФ, т. е. он весь выделяется из смеси. На втором участке (400÷500 °С) происходит разложение оставшейся доли (90 %) исходной массы смеси. Результат нормировки 90 % массы к 100 % в диапазоне 400÷500 °С (получен умножением на 100/90) представлен на рисунке 3.7 кривой 3. Видно, что кривые 1 (100% СВМПЭ) и 3 почти совпадают. Данный факт указывает на то, что в смеси остался только СВМПЭ. Это говорит о том, что ТФФ и СВМПЭ в смеси при низком темпе нагрева в инертной среде не взаимодействуют друг с другом. Продукты их разложения/испарения выделяются по отдельности: вначале испаряется весь ТФФ, потом разлагается СВМПЭ. Аналогичный эффект наблюдался для ПНД₁ и ПНД₂.

3.2.1.2 Влияние кислорода на термическое разложение полиэтилена

На рисунке 3.8 в аррениусовских координатах представлена константа скорости разложения СВМПЭ в зависимости от концентрации кислорода и добавки ТФФ (10%) при нагреве со скоростью 10 К/мин. Константы скорости вычислены в предположении первого порядка реакции. Вид константы тот же, что и при разложении в инертной среде. С ростом концентрации кислорода (0/5/21 %) скорость разложения и константа скорости разложения увеличиваются, при этом энергия активации разложения СВМПЭ уменьшается (223/160/134 кДж/моль), и уменьшается значение предэкспонента $\lg k_0$ (13,2/9,3/7,7). На основании этого можно сказать, что добавка ТФФ действует как катализатор, ускоряя процесс термического разложения образцов полиэтилена в инертной среде,

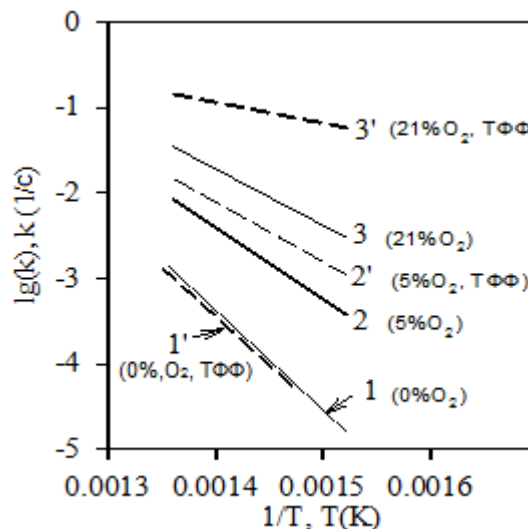


Рисунок 3.8. Константа скорости разложения СВМПЭ и СВМПЭ/10%ТФФ при низком темпе нагрева (10 К/мин) в зависимости от концентрации кислорода и добавки ТФФ.

разложения СВМПЭ в окислительной среде. Каталитический эффект на реакцию термического разложения возрастает как при увеличении концентрации кислорода, так и количества добавки ТФФ. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель при разложении СВМПЭ/ТФФ с ростом концентрация кислорода (0/5/21 O₂ %) составляют соответственно 213/126/47 кДж/моль и $\lg k_0$: 12,5/7,5/2,5. Раннее появление паров в газовой фазе и каталитический эффект объясняют эксперименты по воспламенению полиэтилена.

3.2.2. Быстрый нагрев

В предыдущем разделе было показано, что при изучении термического разложения смеси СВМПЭ+ТФФ методом ТГА влияния ТФФ на процесс разложения полиэтилена в инертной среде обнаружено не было. Это связано с тем, что ТФФ и ПЭ имеют разные температуры плавления и кипения (см. 2.10.1), т.е. при медленном темпе нагрева, который используется в ТГА, составляющие смеси газифицируются отдельно, не взаимодействуя между собой. В случае горения полимера скорость его нагрева в волне горения существенно больше.

На рисунке 3.9 представлена зависимость интенсивности пиков продуктов пиролиза индивидуальных веществ (СВМПЭ, ТФФ) и их смеси от температуры при быстром темпе нагрева. Видно, что температуры начала разложения индивидуальных веществ ТФФ (кривая 1 на рисунке 3.9) и СВМПЭ (кривая 3 на рисунке 3.9) составляют ~210 и ~500 °С, соответственно. Продукты разложения СВМПЭ и ТФФ, находящихся в смеси, появляются при более высоких температурах, чем индивидуальные вещества: ТФФ (кривая 2, рисунок 3.9) при ~300 °С и СВМПЭ (кривая 4, рисунок 3.9) при ~570°С. Продукты разложения появляются не одновременно. Первоначально в газовой фазе были зарегистрированы пики, соответствующие продуктам разложения ТФФ, $m/z=326$ (материнский пик); $m/z=77$ (осколочный пик), а затем продуктам разложения СВМПЭ ($m/z=26$; 27). Заметим, что массовые пики 27 и 26 могут также принадлежать двум основным углеводородам в продуктах горения: пропилену и бутадиену (см. 3.2.2). Эти данные находятся в соответствии с результатами работы [32] и подтверждают тот факт, что до начала разложения полимера в газовую фазу выходят только пары ТФФ, являющегося антипиреном, эффективно работающего по данным [47] в газовой фазе.

Однако, с другой стороны, ТФФ затрудняет выход продуктов разложения СВМПЭ в газовую фазу, действуя в конденсированной фазе как ингибитор.

Таким образом, обнаружено ингибирующее влияние трифенилфосфата на скорость термического разложения СВМПЭ при быстром темпе нагрева, заключающееся в увеличении температуры начала появления в газовой фазе продуктов термического разложения СВМПЭ.

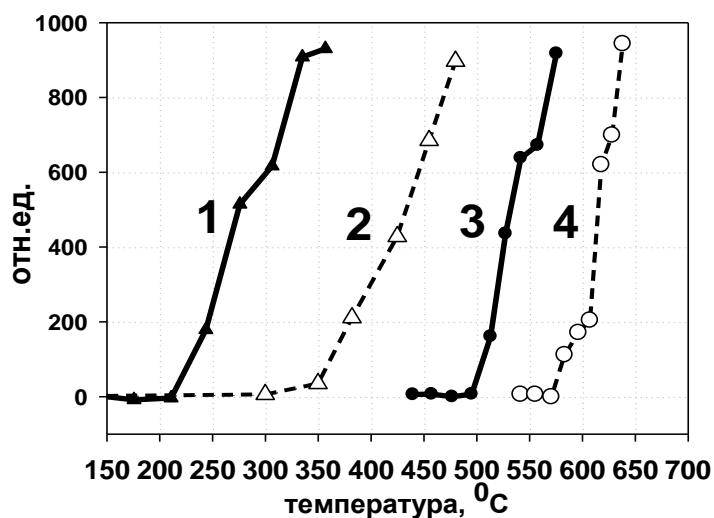


Рисунок 3.9. Зависимость интенсивности массовых пиков 27 (3, 4) и 326 (1, 2), зарегистрированных в продуктах пиролиза СВМПЭ (3), ТФФ (1) и смеси СВМПЭ/ТФФ (2, 4) от температуры.

На рисунке 3.10 приведен график зависимости константы скорости реакции от температуры в аррениусовских координатах для полиэтилена без добавки и с добавкой 10 % ТФФ в инертной среде (аргон) при быстрой скорости нагрева навески. Порядок реакции предполагался первый. При данном порядке реакции удавалось добиться линейной зависимости константы скорости в координатах Аррениуса на наибольшем участке температур. В таблице 7 представлены кинетические параметры реакции термического разложения для образцов полиэтилена без добавки и с добавкой 10 % ТФФ при темпе нагрева $\sim 150\text{-}200$ К/с в инертной среде.

Видно, что для случая разложения образцов полиэтилена без добавки константы скорости реакции лежат близко друг к другу, т.е. полимеры разлагаются примерно с одной скоростью. Такую же картину показали эксперименты при медленных скоростях нагрева, проводимые методом ТГА. Однако, из таблицы 7 видно, что при уменьшении молекулярной массы энергия активации реакции разложения увеличивается. Этот факт

объясняет трудности при зажигании ПНД₁. При добавлении ТФФ наблюдался ингибирующий эффект (уменьшение константы скорости) на термическое разложение чего не наблюдалось при медленной скорости нагрева. Наибольшее ингибирующее влияние ТФФ на константу скорости реакции термического разложения было в случае ПНД₁. Это видно из рисунка 3.10 и таблицы 7. При добавлении ТФФ к СВМПЭ и ПНД₂ наблюдается увеличение энергии активации реакции разложения в 2 раза (с 139 до 261 кДж/моль для СВМПЭ, с 139 до 270 для ПНД₁), а для ПНД₁ в 3 раза (с 172 до 532 кДж/моль). Можно сделать вывод, что эффективность ТФФ при высокой скорости нагрева в инертной среде увеличивается при уменьшении молекулярной массы полиэтилена.

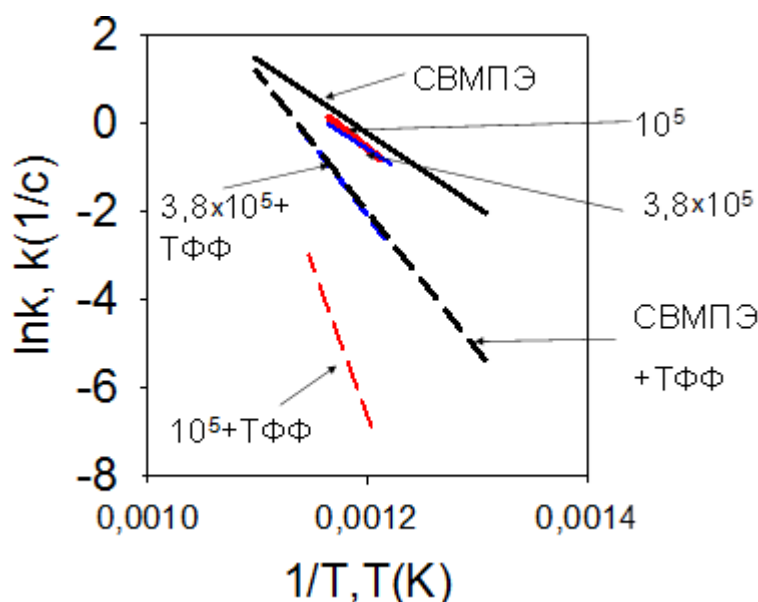


Рисунок 3.10. Константы скорости реакции термического разложения образцов полиэтилена без добавки и их смесей с добавкой 10% ТФФ при быстром темпе нагрева (ДМСТА, 150 К/с).

Таблица 7. Кинетические параметры реакции термического разложения в инертной среде образцов полиэтилена без добавки и их смесей с 10% ТФФ при быстром темпе нагрева.

	Инертная среда (Аргон)	
ПЭ (MW)	lgk, k(1/c)	E, кДж/моль
ПНД ₁ (10 ⁵)	10,1	172

ПНД ₁ (10 ⁵)/ТФФ	32,4	561
ПНД ₂ (3,8×10 ⁵)	7,9	139
ПНД ₂ (3,8×10 ⁵)/ТФФ	16	270
СВМПЭ(5×10 ⁶)	8,64	139
СВМПЭ(5×10 ⁶)/ТФФ	15,5	261

3.3. Свечеобразное горение полиэтилена

3.3.1. Состав продуктов горения при свечеобразном горении полиэтилена

Для понимания механизма ингибирования ПЭ добавкой ТФФ нужно знать состав продуктов его пиролиза и горения. Так как масс-спектрометрическое определение состава продуктов горения сложных органических соединений является крайне трудной задачей для обычной масс-спектрометрии, были проведены эксперименты с применением анализа пробы на хромато масс-спектрометре. Качественный состав углеводородных продуктов представлен в таблице 8. Основными из них вблизи поверхности горения являются пропилен, бутадиен, бензол. Их концентрации воспроизводились в различных экспериментах, а концентрации гексена, гептена, циклопентадиена сильно изменялись. Можно предположить, что последние являются промежуточными в зоне отбора и их концентрации сильно зависят от места отбора пробы, которое точно не контролировалось. Наличие у большинства соединений хотя бы одной двойной связи подтверждает предположение о механизме разрыва цепи полимера, представленное в работе [12]. Дробление полимерной цепи предположительно идет до тех пор, пока не образуются производные летучих алканов. Об этом факте свидетельствует очень низкое содержание предельных углеводородов с большой массой. Добавление 10 % ТФФ приводило к появлению новых соединений (в таблице 8 не представлены) по сравнению с горением чистого СВМПЭ, концентрация которых была ниже 1 %. Качественно основные компоненты состава остались теми же, однако, количественно было замечено увеличение тяжелых углеводородов (гептен, гексен) и уменьшение легких (бутадиен), что говорит об ингибировании СВМПЭ добавками ТФФ. Появление новых соединений, скорее всего, связано с

взаимодействием ТФФ с СВМПЭ в конденсированной фазе, которое изменяет пути его разложения.

Таблица 8. Состав продуктов горения вблизи поверхности горения в диффузионном пламени СВМПЭ и СВМПЭ+10 % ТФФ.

Название	Формула	Концентрация, %	
		СВМПЭ	СВМПЭ+10%ТФФ
Пропилен	C_3H_6	23	24
Бутадиен	C_4H_6	50	41
Пентен	C_5H_{10}	4	7
Циклопентадиен	C_5H_6	5	7
Гексен	C_6H_{12}	8	11
Бензол	C_6H_6	9	8
Гептен	C_7H_{14}	1	2
ТФФ	$(C_6H_5O)_3PO$		обнаружен

Анализ полученных результатов показал, что два основных углеводородных соединения (пропилен и бутадиен) содержатся как в составе продуктов пиролиза ПЭВД и ПЭНД [6, 8], так и в составе продуктов вблизи поверхности горения СВМПЭ. Существенным отличием является отсутствие этилена в составе продуктов вблизи поверхности горения СВМПЭ, тогда как в продуктах пиролиза ПЭНД и ПЭВД он составляет почти треть всех углеводородных соединений. Это отличие можно объяснить тем, что в работах [6, 8] термическое разложение образцов ПЭНД и ПЭВД проводилось при недостаточно высокой температуре. В работе [12] этилен практически отсутствовал в продуктах пиролиза ПЭНД при температуре 590 и 700 °С. Еще одно важное отличие заключается в том, что большинство других продуктов пиролиза ПЭНД и ПЭВД (кроме бутана) являются предельными углеводородами (C_nH_{2n+2}): метан, этан, пропан и бутан. В случае горения СВМПЭ практически все соединения — это нециклические непредельные углеводороды (C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4}) и циклические (бензол, циклопентадиен).

В составе продуктов вблизи поверхности горения (таблице 8) концентрация паров ТФФ не определена, поскольку они конденсировались на стенках шприца и не

вводились вместе с газовой пробой. Их наличие было установлено анализом на хромато/масс-спектрометре продуктов смыва со стенок шприца.

В таблице 9 приведен состав продуктов термического разложения образцов полиэтилена различной молекулярной массы в проточном реакторе (рисунок 2.8) в токе аргона при быстром темпе нагрева. Выбор инертной среды обусловлен тем, что предварительные масс-спектрометрические эксперименты показали отсутствие кислорода вблизи поверхности горения полиэтилена при его диффузионном горении.

Таблица 9. Состав продуктов термического разложения полиэтиленов различной молекулярной массы в инертной среде, %.

	Формула	ПНД($3,8 \times 10^5$)	ПНД(10^5)	СВМПЭ(5×10^6)
Бутадиен	C_4H_6	22,6	27	12,7
Пентен	C_5H_{10}	12,4	13	11,5
Пентан	C_5H_{12}	5,6	6,5	4
Гексен	C_6H_{12}	39	35,9	45
Гексан	C_6H_{14}	5,6	5,4	5,8
Гептен	C_7H_{12}	9	7,6	13,8
Гептан	C_6H_{14}	5,6	4,4	6,9

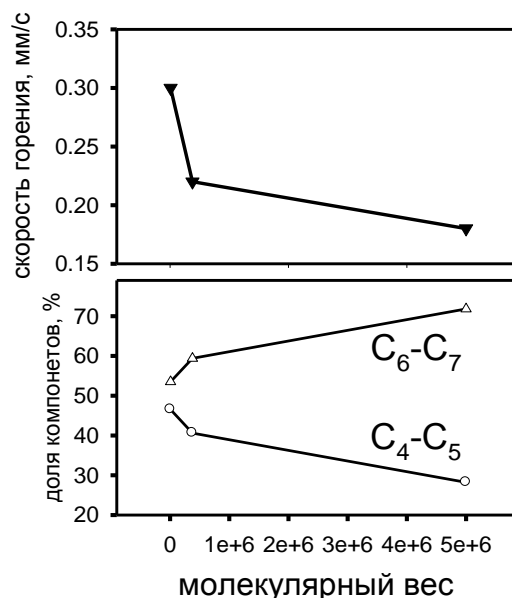


Рисунок 3.11. Скорость горения образцов ПЭ в воздухе, доля легких (C_4-C_5) и тяжелых (C_6-C_7) углеводородных компонентов в продуктах термического разложения в инертной атмосфере в зависимости от молекулярной массы ПЭ.

Основными продуктами термического разложения полиэтилена являлись углеводороды с двойными связями (гексен, бутadiен, пентен). В зависимости от молекулярной массы полиэтилена состав продуктов термического разложения качественно не менялся. Из таблицы 9 видно, что при уменьшении молекулярной массы доля легких углеводородов в продуктах разложения возрастает, а доля более тяжелых падает.

Составы продуктов термического разложения СВМПЭ в инертной среде и продуктов вблизи его поверхности при диффузионном горении СВМПЭ отличаются.

На рисунке 3.11 представлены значения скорости горения образцов ПЭ в режиме свечи и изменение состава продуктов разложения в зависимости от молекулярной массы. ПЭ с наименьшей молекулярной массой имеет максимальную скорость горения (0,3 мм/с), которая с увеличением молекулярной массы полимера монотонно падает (до 0,18 мм/с). На этом же графике приведен состав продуктов пиролиза при высокой скорости нагрева, который близок к составу продуктов, отобранных из зоны пламени вблизи поверхности горения. Видно, что при увеличении молекулярной массы ПЭ доля легких компонентов (C_4-C_5) уменьшается, а доля тяжелых (C_6-C_7) увеличивается, что находится в соответствии с данными [20]. Состав продуктов термического разложения ПЭ в инертной атмосфере приведен в таблице 9. Более тяжелые продукты пиролиза в газовой фазе при горении ПЭ с большей молекулярной массой требуют больших затрат энергии на их дальнейший распад и окисление, чем более легкие.

3.3.2. Визуальные наблюдения. Скорость горения

На рисунке 3.12 показаны кадры видеозаписи в разные моменты времени процесса горения образцов чистого СВМПЭ (рисунок 3.12а) и с добавкой 5 % ТФФ (рисунок 3.12б) в воздухе при давлении 1 атм. Характер горения образцов – свечеобразный, пламя распространялось сверху вниз. Как видно из рисунка, добавление ТФФ (5 %) повлияло на форму и светимость пламени. Пламя с добавкой ТФФ более желтое и коптящее, видны сажистые языки в пламени. Увеличение светимости пламени образцов с ТФФ обусловлено образованием сажи в пламени. Сажа в пламени образцов с ТФФ

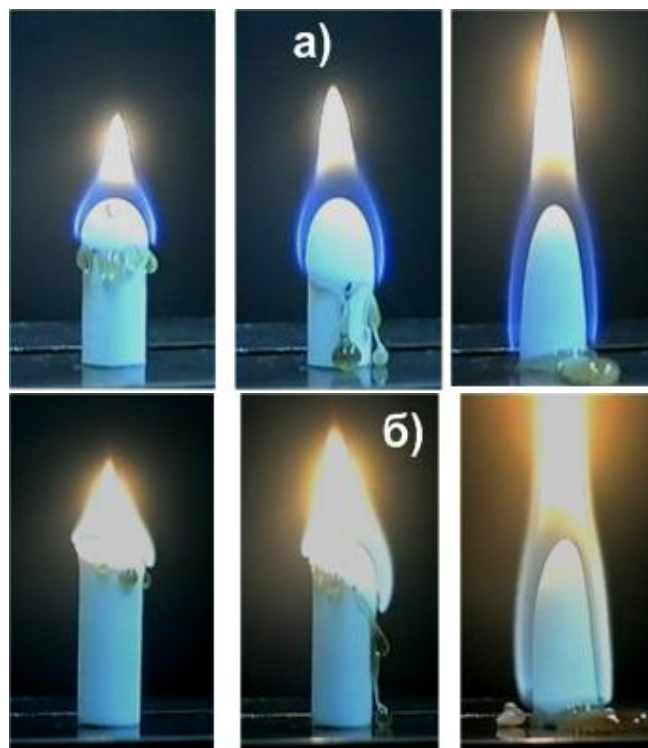


Рисунок 3.12. Изображение пламени в разные моменты времени в процессе горения образцов в воздухе при давлении 1 атм: а) чистого СВМПЭ; б) с добавкой 5 % ТФФ.

также осаждалась на термопарах при проведении экспериментов по определению задержки воспламенения и измерению температурного профиля. Таким образом, на основании визуальных наблюдений можно сказать, что добавка ТФФ приводит к сильному образованию сажи в пламени. В разделе 3.2.2 было показано, что константа скорости реакции термического разложения СВМПЭ с ТФФ существенно ниже, чем СВМПЭ (рисунок 3.10). Можно предположить, что ингибирование процесса термического разложения СВМПЭ добавкой ТФФ в конденсированной фазе приводит к образованию более тяжелых соединений, которые хуже разлагаются вблизи поверхности образцов и легко образуют сажистые соединения в зоне конечных продуктов при относительно невысокой температуре пламени (~ 1100 °С).

При добавлении ТФФ (рисунок 3.12 б) ширина зоны пламени увеличилась, что свидетельствует об уменьшении скорости распространения пламени в газовой фазе. Таким образом, можно предположить, что добавка 5 % ТФФ также ингибирует скорость распространения диффузионного пламени.

Методом обработки видеоизображения получены локальные скорости горения образцов диаметром 10 мм, изготовленных из СВМПЭ и СВМПЭ с добавкой ТФФ. Установлено, что добавка ТФФ в количестве 5 % по массе уменьшает скорости горения

вдоль оси и вдоль поверхности образцов примерно в 2÷2,5 раза (с 0,1 мм/с до 0,04 мм/с и с 0,25 до 0,11 мм/с, соответственно).

3.3.2. Структура свечеобразного пламени

Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии была изучена структура диффузионного свечеобразного пламени СВМПЭ + 10% ТФФ в атмосфере воздуха. Сканирование пламени проводилось вдоль центральной оси образца. На рисунке 3.13 показана зависимость мольных долей основных зарегистрированных продуктов (CO_2 , H_2O , ТФФ, пропилен (C_3H_6), бутадиен (C_4H_6), гексен (C_5H_{10}), гептен (C_6H_{12})) в диффузионном свечеобразном пламени в зависимости от расстояния l до поверхности горения образца. Процедура определения мольных долей описана в [90]. Идентификация углекислого газа, воды, паров ТФФ, азота и кислорода проводилась по массовым пикам 44, 18, 326, 28 и 32, соответственно. Основные продукты разложения полиэтилена (~85 %) при горении были идентифицированы хромато масс-спектрометрией. Эти продукты имеют в своем масс-спектре пик с $m/z = 27$. Зная масс-спектры основных продуктов и соотношение между ними, которое было получено методом хромато масс-спектрометрии, измеренный профиль пика массы с $m/z = 27$ был разделен на 4 профиля основных продуктов (пропилен, бутадиен, пентен, гексен). Коэффициенты чувствительности ($K_{i/m28}$) относительно азота для каждого из веществ представлены в таблице 2.

Кислород в этой зоне пламени не был обнаружен вплоть до расстояния 5 мм от поверхности горения СВМПЭ, т.е. при зажигании полимера его термическое разложение идет в окислительной среде, а при диффузионном горении его пиролиз происходит в инертной атмосфере. Зона расщепления продуктов разложения в пламени составила 5 мм.

В газовой фазе на расстоянии от поверхности горения 0÷4 мм обнаружены пары ТФФ, что свидетельствует о том, что при горении СВМПЭ + 10 % ТФФ часть антипирена выходит в газовую фазу. В таблице 10 представлены интенсивности пиков в калибровочном масс-спектре ТФФ, полученном при испарении ТФФ в проточном реакторе, а также в масс-спектре соответствующих пиков, обнаруженных в пламени. Соотношение интенсивностей материнского пика ТФФ ($m/z = 326$) и трех его основных осколочных пиков в пламени, близкое к соотношению этих пиков в масс-спектре ТФФ,

позволяет сделать вывод о наличии паров ТФФ при горении СВМПЭ + 10 % ТФФ в воздухе. Доля ТФФ, вышедшего в газовую фазу в виде паров, составила ~40 %. Это указывает на то, что местом действия антипирена ТФФ является не только конденсированная, но и газовая фаза.

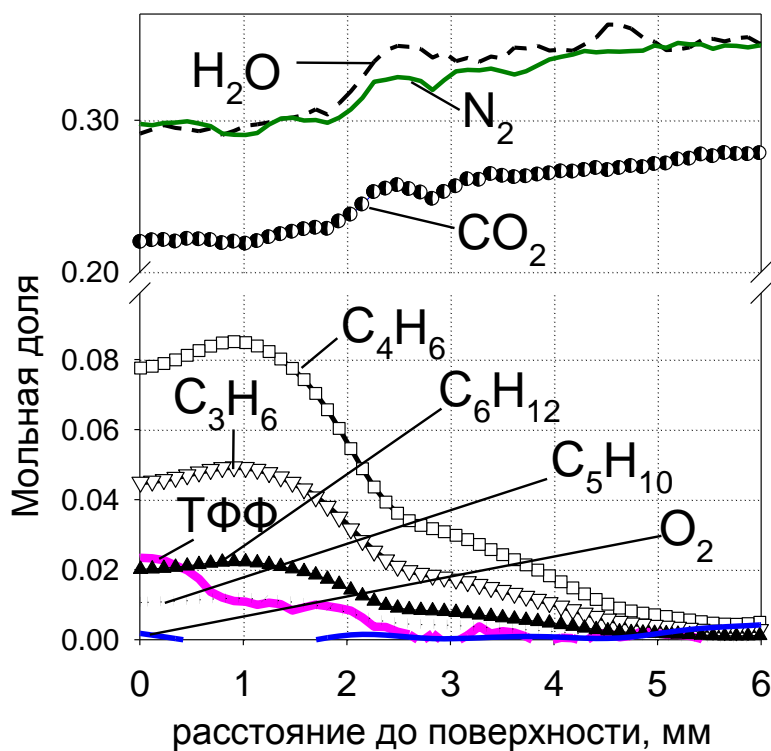


Рисунок 3.13. Структура пламени при диффузионном горении СВМПЭ + 10 % ТФФ в воздухе.

Механизм ингибирования термического разложения ПЭ добавками ТФФ может быть связан с тем, что антипирен вступает в реакции с радикалами, тем самым препятствуя реакции переноса радикала в радикальном процессе разложения цепи полиэтилена.

Как уже говорилось, добавление ТФФ (5 %) влияет на форму и светимость пламени. Оно становится более желтым и коптящим, наблюдаются сажистые языки в верхней части пламени. Последний кадр на рисунке 3.12 для обоих образцов свидетельствует о том, что при добавлении ТФФ ширина фронта пламени на боковой поверхности увеличилась. Так как скорость горения при добавке ТФФ снизилась примерно в два раза, скорость потока продуктов пиролиза также уменьшилась. Если бы при этом пары ТФФ не влияли на дальнейшие реакции окисления продуктов пиролиза в пламени, ширина зоны реакций в пламени также сократилась бы. Однако, она не только

не уменьшилась, но даже несколько увеличилась. Это можно объяснить тем, что пары ТФФ ингибируют реакции окисления продуктов пиролиза в пламени.

Таблица 10. Масс-спектр ТФФ в сравнении с масс-спектром соответствующих пиков, обнаруженных в пламени (%).

m/e	Интенсивность, %	
	ТФФ	ТФФ в пламени
326	100	100
77	44	33
65	33	27
51	20	25

3.3.3. Температурные измерения

На рисунке 3.14 представлены температурные профили в диффузионном пламени СВМПЭ и СВМПЭ + 10 % ТФФ, полученные с помощью П-образной термопары и системы сканирования зоны пламени конденсированных систем. Измерения проводились вдоль оси образца. Пунктирной линией выделена температура в пламени СВМПЭ с добавлением 10 % ТФФ. Как видно, при добавлении 10 % ТФФ в СВМПЭ температура в пламени на одном и том же расстоянии от поверхности понизилась. Понижение температуры и вытягивание пламени свидетельствуют об ингибирующем эффекте добавки. Также можно отметить, что температура поверхности (точка ноль на оси абсцисс) образцов при добавлении ТФФ не изменилась. Так как постановка эксперимента не позволяет корректно измерить температуру поверхности образцов (подводящие концы находятся в неизотермическом температурном поле, что приводит к неточности измерений), то температуру поверхности нужно измерять отдельно с помощью изогнутой термопары.

Для изучения влияния ТФФ на процесс горения образцов полиэтилена различной молекулярной массы были измерены температурные профили пламени при диффузионном горении прессованных образцов, которые представлены на рисунке 3.15. Измерения проводились вдоль центральной оси образца с выгнутой термопарой (пункт 2.4.1). Точность воспроизведения температуры ± 15 °С (установлена в ходе многократных повторений). Установлено, что температура пламени и поверхности при

горении образца СВМПЭ + 10 % ТФФ (1*, рисунок 3.15) и ПНД₁ + 10 % ТФФ (2*, рисунок 3.15) ниже, чем при горении чистого СВМПЭ (1, рисунок 3.15) и чистого ПНД₁ (2, рисунок 3.15). Температура поверхности и пламени для ПНД₁ и ПНД₂ (3, рисунок 3.15) была выше на ~ 20 °С, чем для СВМПЭ. То есть, с уменьшением молекулярной массы полиэтилена температура поверхности понижается сильнее при добавлении ТФФ.

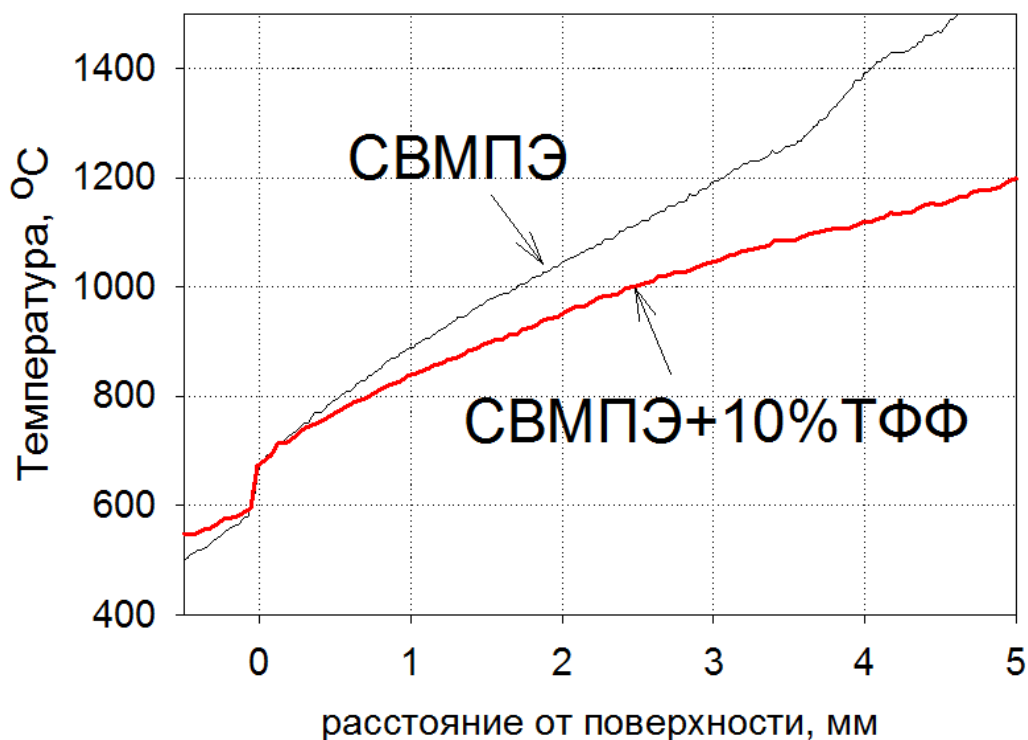


Рисунок 3.14. Температурные профили в диффузионном пламени при свечеобразном горении в воздухе СВМПЭ (сплошная линия) и СВМПЭ + 10 % ТФФ (пунктирная линия).

В таблице 11 приведены температуры вблизи поверхности и скорости распространения пламени ($V_{п}$) по поверхности прессованных образцов. Скорость распространения пламени по поверхности образцов при свечеобразном горении измерялась с помощью обработки видеозаписи процесса горения. Из таблицы 11 видно, что при добавлении ТФФ к полиэтилену скорость распространения пламени по поверхности понижается, т.е. происходит ингибирование процесса горения. Однако эффект понижения скорости ТФФ для каждого вида полиэтилена был разным. Ингибирующий эффект ТФФ на скорость горения полиэтилена возрастает при уменьшении молекулярной массы. При добавлении ТФФ к СВМПЭ скорость распространения пламени падала в 2 раза, к ПНД₂ в 5 раз, к ПНД₁ в 10 раз.

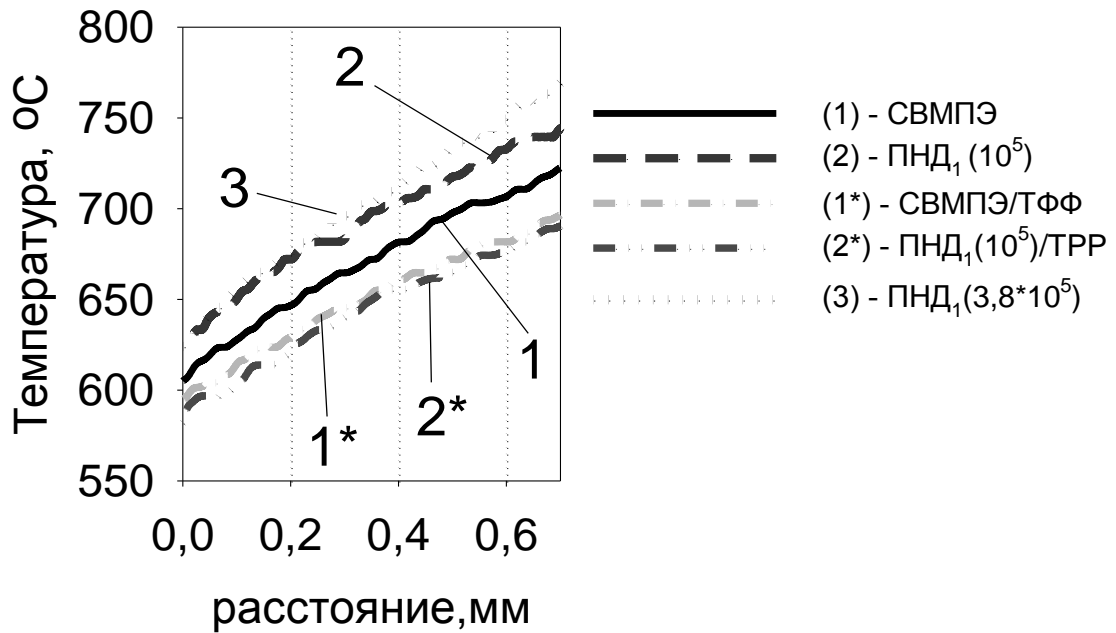


Рисунок 3.15. Температурные профили в диффузионном пламени над поверхностью при горении прессованных образцов ПЭ и ПЭ + 10 % ТФФ.

Также из таблицы 11 можно заметить, что скорость горения полиэтилена без добавки увеличивается при уменьшении молекулярной массы. Это коррелирует с более высоким значением константы скорости разложения для ПНД₁, чем СВМПЭ и ПНД₂ в инертной среде при больших значениях температуры.

Таблица 11 Значения температуры поверхности и скорости распространения пламени по поверхности прессованных образцов при диффузионном горении. Добавка ТФФ 10 %.

	$T_{\text{поверх}}, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{п}}, \text{мм/с}$
СВМПЭ	605	0,18
СВМПЭ+ТФФ	590	0,09
ПНД ₂ ($3,8 \cdot 10^5$)	625	0,22
ПНД ₂ +ТФФ	600	0,04
ПНД ₁ (10^5)	625	0,3
ПНД ₁ +ТФФ	580	0,03

Как видно из таблицы 12 видно, что полиэтилен меньшей молекулярной массы, чем у СВМПЭ, имеют значение кислородного индекса больше. Влияние ТФФ на

кислородный индекс полиэтилена оказалось примерно одинаковым для всех трех типов (таблица 12). При увеличении ТФФ добавки с 0 до 10% кислородный индекс увеличивался примерно на одно и то же значение.

Таблица 12. Кислородный индекс для полиэтиленов различной молекулярной массы при разном % добавки ТФФ

ТФФ, масс. %	ПЭНД ₁ (10^5)	ПЭНД ₂ ($3,8 \times 10^5$)	СВМПЭ (5×10^6)
0	17,5	17,6	16,4
5	19	18,9	18,2
10	20,1	19,9	19,7

3.4. Пламя на противотоках

На рисунке 3.16а изображено пламя СВМПЭ в противотоке воздуха. Как можно видеть, пробоотборник при зондировании пламени не вызывает заметных возмущений. Пламя имеет форму диска, который на краях немного искривлён. Расстояние от поверхности горения полиэтилена до середины светящейся зоны – 1,7 мм, ширина светящейся зоны – 1,3 мм, при горении наблюдается стекание расплава полиэтилена с поверхности горения образца в виде капель. При уменьшении скорости подачи образца стекание удалось существенно уменьшить. Однако, при этом пламя уменьшалось в диаметре и при внесении зонда быстро тухло. Это можно объяснить тем, что тепла выделившегося в газовой фазе не хватало для пиролиза СВМПЭ. В таблице 13 представлены данные по скорости горения СВМПЭ: M_1 – полная массовая скорость горения, M_2 - массовая скорость горения за вычетом стекающей с поверхности горения части.

При добавлении ТФФ светящийся диск пламени СВМПЭ/ТФФ отделился от поверхности (рисунок 3.16б). Увеличилась ширина светящейся зоны пламени (с 1,3 мм до 2 мм) и расстояние от поверхности образца до середины пламени (с 1,7 мм до 2 мм). Пламя приобрело светло-бирюзовый цвет. На основании экспериментов со свечеобразным горением, можно утверждать, что ТФФ также выходит в газовую фазу. Это приводит к ингибированию скорости горения продуктов термического разложения

и в результате к расширению зоны пламени. Стеkanie в виде расплава уменьшилось до 10 %, что также свидетельствует о влиянии ТФФ на процессы в к-фазе.

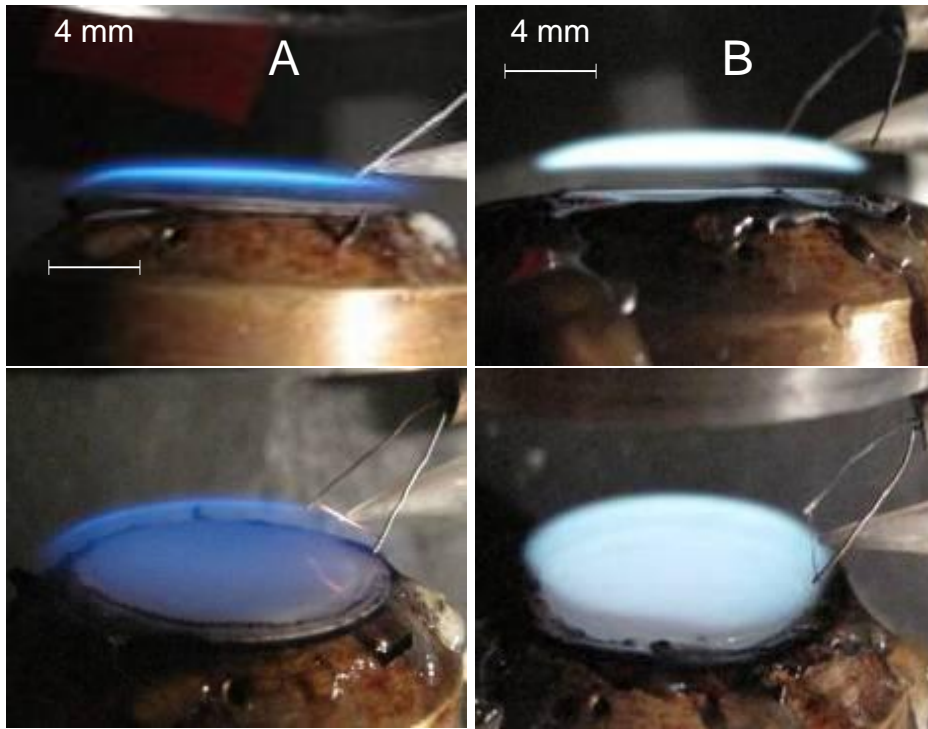


Рисунок 3.16. Изображение пламени СВМПЭ. А – чистый СВМПЭ. В – СВМПЭ+5% ТФФ.

Полученная величина массовой скорости горения для СВМПЭ выше, чем та, что была измерена в работах [9], что связано с различием в молекулярной массе исходного полиэтилена. Линейная скорость горения СВМПЭ близка к скорости горения высокомолекулярного полиэтилена [54], равной ~ 15 мкм/с. Линейная скорость горения рассчитана по изменению длины сгоревшего образца за время горения. Массовая и линейная скорости горения СВМПЭ с добавкой 5 % ТФФ уменьшились примерно в 2 раза. Похожий результат по уменьшению скорости горения наблюдался при свечеобразном горении. Массовая скорость горения (M_2), связанная только с выходом продуктов в газовую фазу, уменьшается значительно меньше ($\sim 1,4$ раза), чем линейная скорость горения.

Также необходимо отметить, что стекающие капли расплава при горении СВМПЭ + 5 % ТФФ стали черного и темно-коричневого цвета (рисунок 3.17). Изменение цвета расплава на поверхности свидетельствует о взаимодействии ТФФ и СВМПЭ в конденсированной фазе.

Таблица 13. Скорость горения прессованных образцов СВМПЭ.

Образец	M_1 , г/м ² с	M_2 , г/м ² с	Линейная скорость горения, мкм/с
Чистый СВМПЭ	14,4 (±1)	9,9 (±1)	18 (±2)
СВМПЭ+5% ТФФ	7,9 (±1)	7,2 (±1)	7.7(±1)
Отношение скоростей	1,83	1,4	2,3

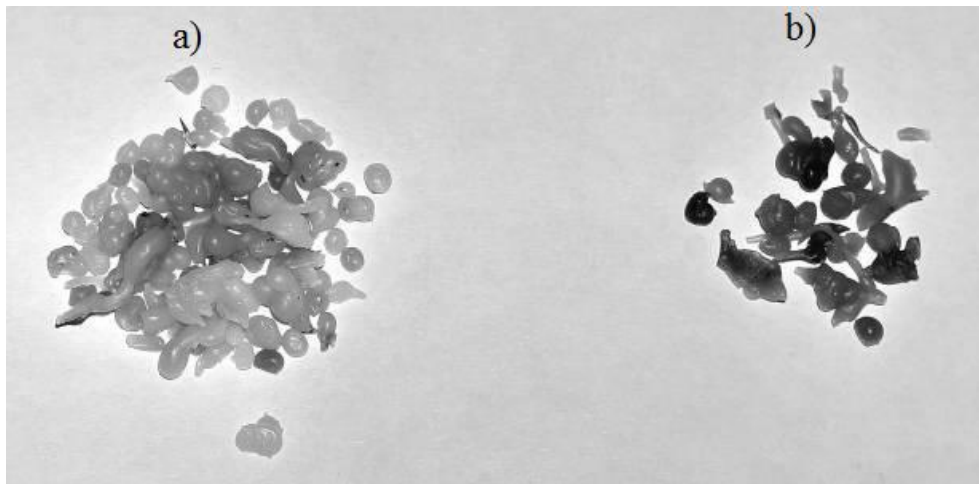


Рисунок 3.17. Изображение стекшего расплава при горении СВМПЭ (а) и СВМПЭ + 5 % ТФФ (б).

3.4.1. Элементный анализ поверхности горения

В таблице 14 показаны результаты анализа элементного состава: исходного СВМПЭ; стекших капель; конденсированных продуктов, осевших на фильтрах тонкой очистки внутри линии доставки пробы в масс-спектрометр. Как можно видеть, соотношение Н/С равно 2 только в исходном веществе. В двух других случаях это соотношение уменьшилось, что указывает на частичное разложение полимера с образованием новых продуктов разложения. Кислород в стекших каплях и осадке на фильтрах обнаружен не был. Это означает, что термическое разложение на поверхности горения идет без участия кислорода, диффундирующего к поверхности горения, или что образующиеся продукты окисления имеют высокую летучесть.

Таблица 14. Элементный анализ состава исходного СВМПЭ, стекающего расплава и конденсированных продуктов, образующихся при его сгорании.

Элемент	Исходный образец, %	Стекшие капли расплава, %	Осадок на фильтре, %
С	85,6	86	86,2
Н	14,31	13,98	13,85
Н/С по кол-ву атомов	2,007	1,95	1,93

В таблице 15 представлены результаты элементного анализа образца СВМПЭ+5% ТФФ и соотношение между элементами («Н/С по количеству атомов») для смеси СВМПЭ+5% ТФФ. Были проанализированы исходный образец (до горения), потушенная поверхность горения и стекающий при горении расплав. Небольшое отклонение по С (на 0,85 %), Н (на 0,43 %), Р (на 0,06 %) между исходным образцом и «соотношением» связано с точностью определения молекулярной массы полиэтилена и аккуратностью приготовления образцов. По полученным данным (содержание 0,53 % Р в исходном образце) количество добавки ТФФ в образце оставляет 5,6 %. Количество фосфора в исходном образце и в потушенной поверхности горения отличаются. Однако, в стекшем расплаве, который образуется при частичном выходе продуктов пиролиза полимера в газовую фазу, количество фосфора в два раза меньше, чем в исходном образце. Таким образом, половина исходного ТФФ остается в конденсированной фазе, а часть выходит в газовую фазу. Это подтверждает полученный ранее результат при свечеобразном горении СВМПЭ/ТФФ в покоем воздухе.

Таблица 15. Элементный анализ образца СВМПЭ+5% ТФФ, масс.%.

Элемент	«Соотношение», %	Исходный образец, %	Поверхность горения, %	Стекшая расплав, %
С	84,6	85,45	85,51	85,47
Н	14,45	14,02	14,01	14,06
Р	0,47	0,53	0,47	0,275

3.4.2. ИК-спектры поверхности образца

Действие ТФФ в конденсированной фазе подтверждает также данные FTIR спектроскопия. На рисунке 3.18 показаны ИК спектры стекающего расплава при

горении СВМПЭ и СВМПЭ+5% ТФФ. В ИК спектре СВМПЭ без добавки присутствуют линии, отвечающие колебанию CH_2 фрагмента: валентное антисимметричное (2919 см^{-1}), валентное симметричное (2850 см^{-1}), деформационное ножничное (1472 см^{-1}). Присутствует деформационное колебание $(\text{CH}_2)_x$ фрагмента (719 см^{-1}) характерное для полиэтилена. При добавлении ТФФ в СВМПЭ в спектре появляются линии, отвечающие валентным колебаниям $\text{P}=\text{O}$ (1189 см^{-1}) и $\text{P}-\text{O}$ (966 см^{-1}), которые присутствуют в индивидуальном ИК спектре ТФФ. В области 1400 до 1000 см^{-1} появляется богатый спектр фосфатов, эфиров и карбонатов. Это прямо показывает, что ТФФ как присутствует в конденсированной фазе в виде индивидуального вещества, так и взаимодействует с продуктами деструкции СВМПЭ в конденсированной фазе.

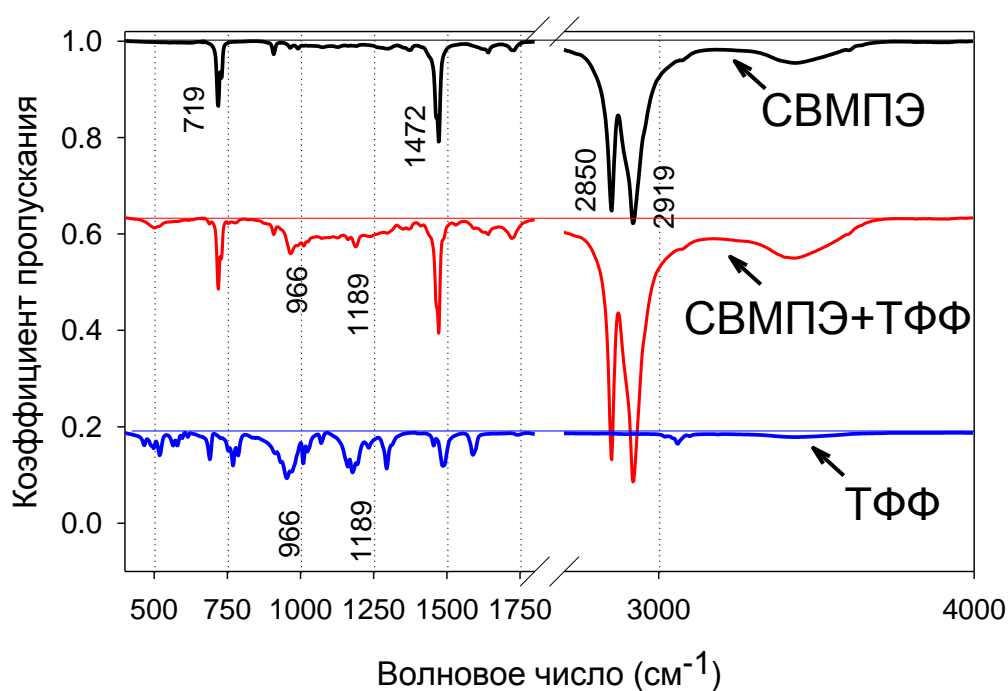


Рисунок 3.18. ИК спектры ТФФ, спекшего расплава при горении СВМПЭ и СВМПЭ+5% ТФФ.

3.4.3. Жидкостная хроматография конденсированной среды

Расшифровка очень богатого ИК-спектра (практически непрерывного, без разрешенных линий) для образца СВМПЭ+5% ТФФ (рисунок 3.18) является крайне сложной задачей. Для решения этой задачи требуется большое количество калибровочных экспериментов по индивидуальным веществам. Поэтому для выяснения того, какие продукты образуются при взаимодействии ТФФ и продуктов деструкции

СВМПЭ в конденсированной фазе при горении была проанализирована экстракция из стекших капель, полученная путем их замачивания в ацетоне. На рисунке 3.19 показана хроматограмма экстракции из гранул стекшего расплава при горении СВМПЭ+5% ТФФ. Кроме самого ТФФ были обнаружены такие продукты, как дифенил-гидроксифенил-фосфат, 4-метил-фенил-дифенил-фосфат, 4-этил-фенил-дифенил-фосфат. Эти соединения являются продуктами похожими на ТФФ, где один водород замещен другой функциональной группой (рисунок 3.20). Похожий результат был получен в работе [32]. Другие линии в хроматограмме четко идентифицированы не были, однако, можно сказать, что это карбонаты, фосфаты и эфиры с присоединенными кусками полиэтилена. Для чёткой идентификации были необходимы калибровки по каждому веществу.

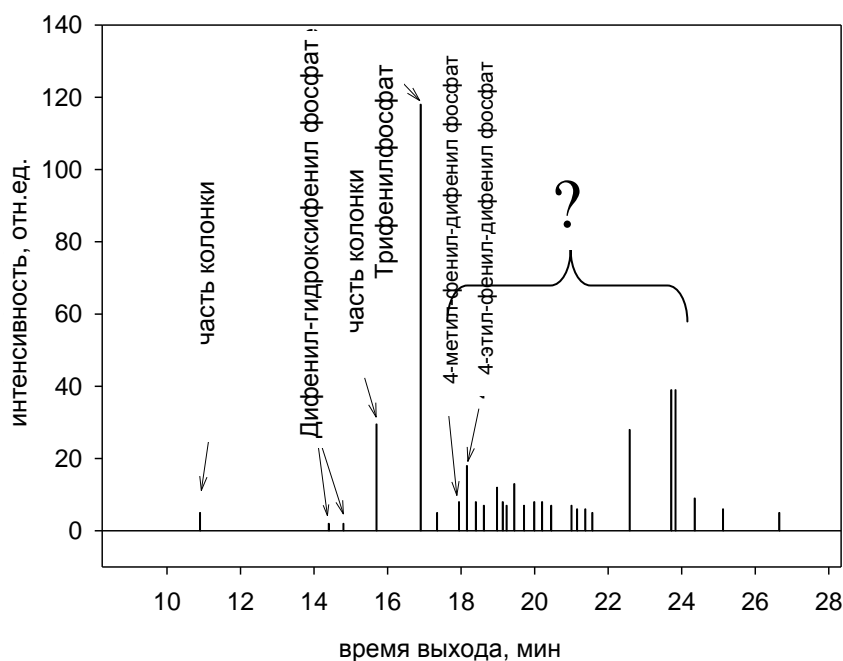


Рисунок 3.19. Хроматограмма экстракции из капель стекшего расплава при горении СВМПЭ + 5 % ТФФ.

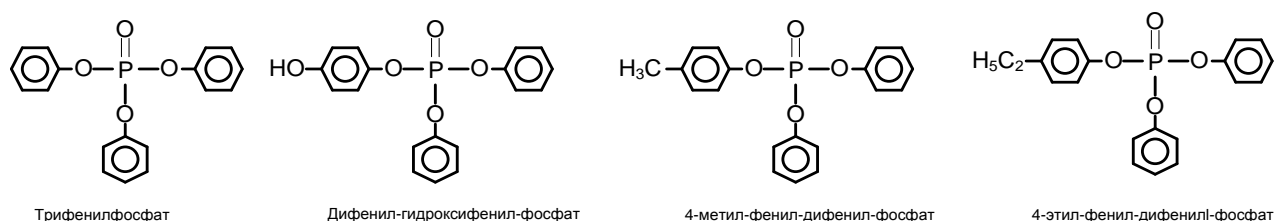


Рисунок 3.20. Структурные формулы соединений, зарегистрированные ЖХ/МС.

3.4.5. Температура поверхности

Температура поверхности при горении СВМПЭ в противотоке воздуха определялась путем подвода П-образной термопары из газовой фазы к поверхности до касания. Температурой поверхности считался момент, когда термопара обволакивалась расплавленным жидким слоем. Момент контакта с поверхностью фиксировался визуально. Поскольку при визуальном контроле термопара могла проникать глубже в слой, вышеописанная процедура проводилась многократно. На рисунке 3.21 показана зависимость температуры от времени при измерении температуры поверхности. Как можно видеть, температура поверхности чистого СВМПЭ и с добавкой 5% ТФФ, измеренная таким способом, оказалась одинаковой и равна 522 ± 8 °С.

Для проверки температуры поверхности образцов при горении были проведены эксперименты с «запрессованной» термопарой. Начальное расстояние спая термопары – поверхность не контролировалось. Использовалась термопара с углом 150 градусов, помещенная внутрь образца (рисунок 2.29). После поджигания образец перемещался шаговым двигателем без вращения. Момент выхода спая фиксировался видео камерой

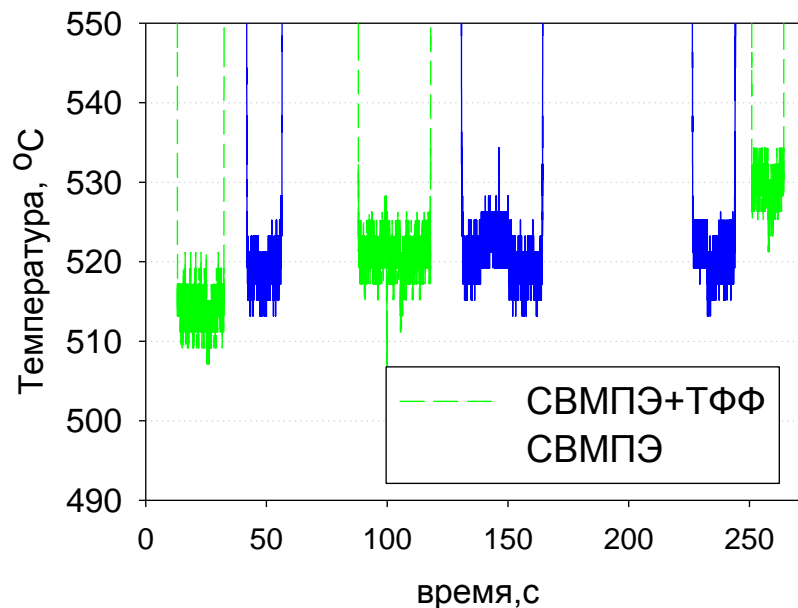


Рисунок 3.21. Зависимость температуры от времени при измерении температуры поверхности. СВМПЭ – сплошная, СВМПЭ + 5 % ТФФ – пунктир.

Panasonic M3000, синхронизованной с модулем сбора данных с термопары. На рисунке 3.22 показано изображение выхода спая термопары из поверхности горения и

температурные профили в конденсированной и газовой фазах, полученные в разных экспериментах.

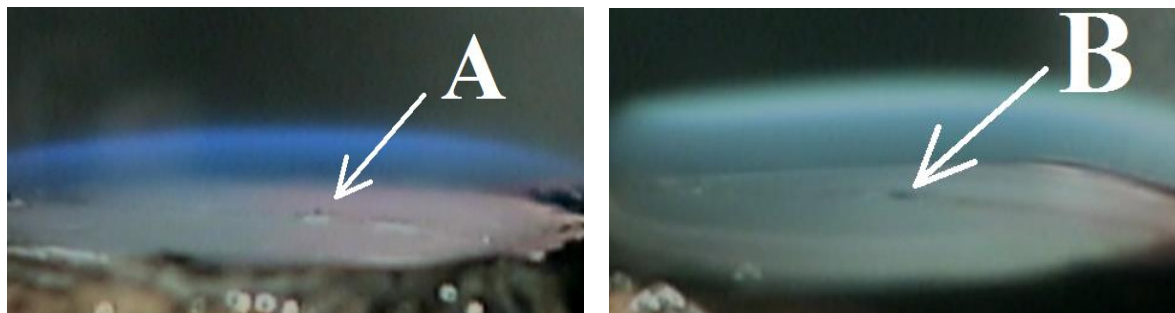


Рисунок 3.22. Изображение выхода термопары из полимера. А- СВМПЭ без добавки, В – с добавкой ТФФ.

На профиле температуры в конденсированной фазе (рисунок 3.23) для обоих образцов наблюдается два характерных участка. Первый (от 70 °С до ~430 °С) – нарушение кристаллизации и плавление. Второй участок (~430 °С до температуры поверхности 522 °С) – разложение жидкого слоя полиэтилена (в соответствии с TGA данными).

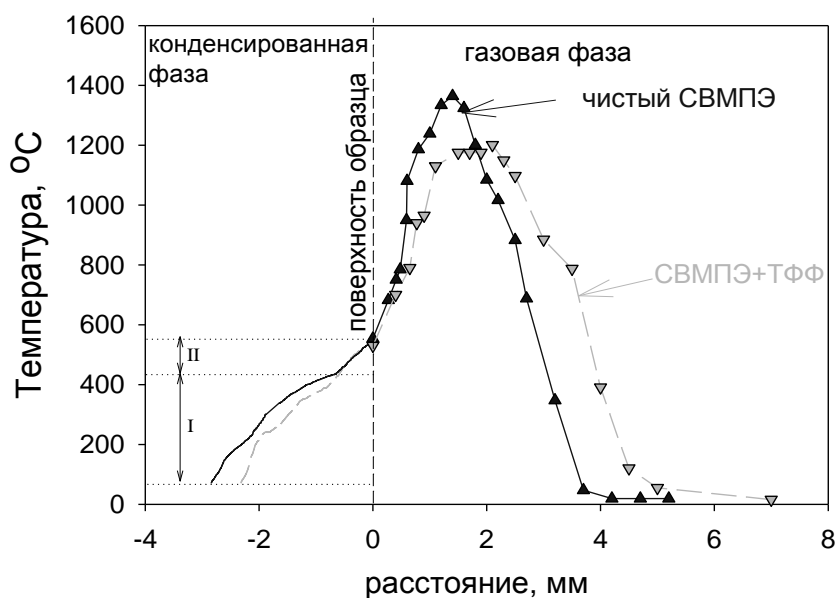


Рисунок 3.23. Температурные профили в газовой и конденсированной фазах при горении СВМПЭ (сплошная) и СВМПЭ+5% ТФФ (пунктир).

Добавление 5% ТФФ изменило тепловую структуру пламени СВМПЭ. Согласно температурному профилю (рисунок 3.23), добавление ТФФ к СВМПЭ привело к увеличению общей ширины зоны пламени в ~1,35 раза (с 3,7 мм до 5 мм), смещению

точки максимума температуры с 1,5 мм до 2,2 мм и уменьшению максимального значения температуры на 150 °С (с 1380 °С до 1230 °С).

Участок температурного профиля вблизи поверхности показан на рисунке 3.24. Градиент температуры в конденсированной фазе вблизи поверхности равен для СВМПЭ без добавки 130 К/мм и для СВМПЭ + 5 %

ТФФ 100 К/мм. Градиент температуры в газовой фазе вблизи поверхности равен для СВМПЭ без добавки 500 К/мм и для СВМПЭ + 5 % ТФФ 430 К/мм.

Температура поверхности, полученная при измерении запрессованной термопарой, для СВМПЭ ~550 °С и для СВМПЭ+5% ТФФ ~530 °С. Измерение температуры поверхности с помощью запрессованной термопарой (550 °С) немного превышает значения (522 °С),

полученные при измерении температуры термопарой в газовой фазе. Однако, точность измерения в случае многократного подхода из газовой фазы выше, чем в случае выхода запрессованной термопары. Таким образом, можно считать, что ТФФ не влияет на температуру поверхности полимера чистого и с добавкой, которая равна 522 ± 8 °С.

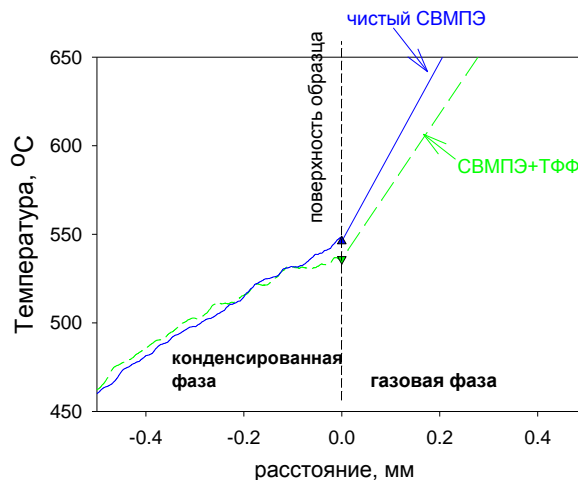


Рисунок 3.24. Температурные профили вблизи поверхности полимера.

3.4.6. Структура пламени

Согласно результатам работы со свечеобразным горением СВМПЭ, основными продуктами его разложения являются пропилен (C_3H_6), бутadiен (C_4H_6) и бензол (C_6H_6). Идентификация этих соединений в пламени проводилась по их материнским массовым пикам 42, 54, 78, интенсивности которых в первичных масс-спектрах среди 40 измеренных пиков были самыми высокими. Определение концентраций этих веществ в пламени проводилось с использованием калибровочных коэффициентов (таблица 4).

Система отбора пробы не позволяла измерять концентрацию H_2O . Профиль концентрации H_2O был построен с использованием профиля CO_2 . Было сделано предположение о том, что профиль воды подобен профилю CO_2 , который измерялся в эксперименте. Профиль H_2O был получен умножением профиля CO_2 на равновесное

отношение концентраций H_2O к CO_2 . Отношение концентраций H_2O к CO_2 было рассчитано в точке максимума температуры в предположении условия термодинамического равновесия в этой точке при окислении основных продуктов пиролиза (пропилен (C_3H_6), бутадиев (C_4H_6) и бензол (C_6H_6)) кислородом воздуха.

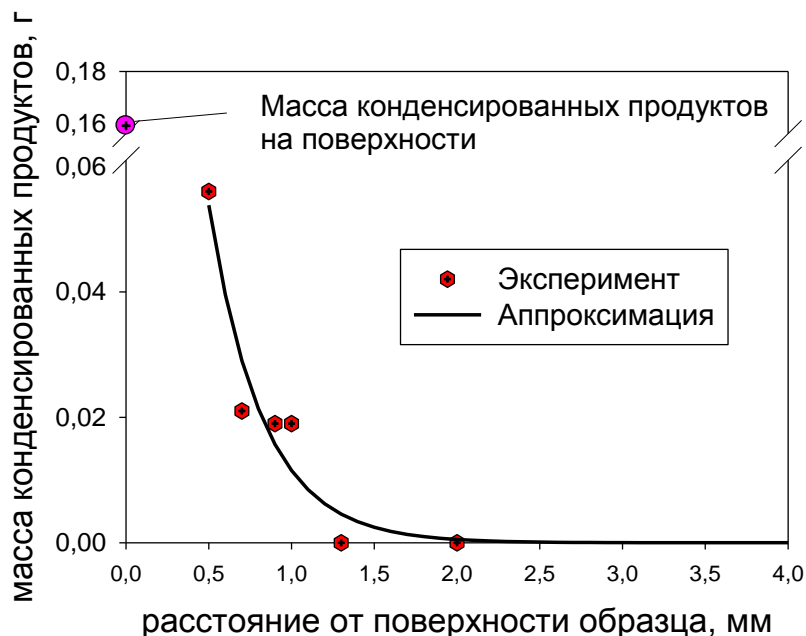


Рисунок 3.25. Масса конденсированных продуктов пиролиза СВМПЭ на фильтрах тонкой очистки системы отбора пробы (время отбора 600 сек).

С помощью газовой хроматографии были получены на расстоянии $\sim 0,8$ мм соотношения концентраций для соединений, которые масс-спектрометрическим методом определить не удалось. В отобранной пробе концентрации CO и CO_2 составляли 3,2 и 9,7 об. %, соответственно. Отношение $\text{CO}_2/\text{CO} \sim 3$. Также были измерены концентрации следующих соединений H_2 – 0,68 об. %, CH_4 – 0,18 об. %, C_2H_4 – 0,92 об. %. При отборе пробы из пламени на фильтрах тонкой очистки в линии доставки пробы в масс-спектрометр остается белый налет, предположительно состоящий из тяжелых углеводородов, образовавшихся при термическом разложении полиэтилена [21, 22]. Была измерена зависимость массы конденсированных веществ, проходящих через зонд, от расстояния до поверхности горения. Измерялась разница между массой фильтров до и после отбора пробы из пламени в течение 10 минут. На рисунке 3.25 показана зависимость этой массы от расстояния до поверхности горения, которая была аппроксимирована экспонентой. Концентрация тяжелых углеводородов на расстоянии 1,2 мм от поверхности горения близка к нулю, что согласно визуальным наблюдениям совпадает с шириной темной зоны пламени. Можно предположить, что на

расстоянии от 0,7 мм до 0 (поверхность полимера) масса конденсированных продуктов (тяжелые углеводороды) будет увеличиваться и приблизится к 100% продуктов, выходящих с поверхности полимера.

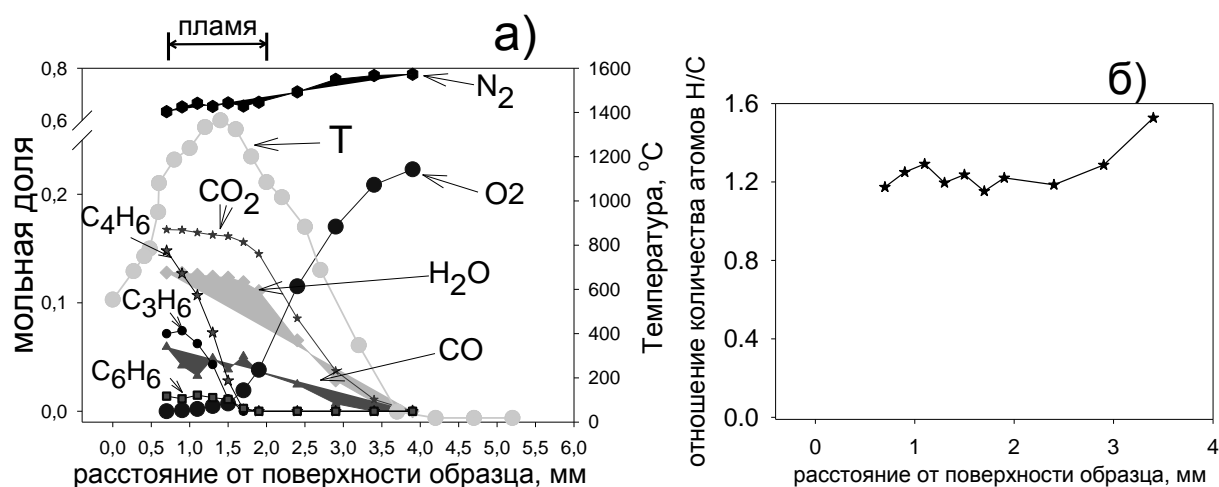


Рисунок 3.26. Зависимость молярных долей веществ (а) и отношение количества атомов Н/С (б) в пламени СВМПЭ в противотоке воздуха с учетом воды.

На рисунке 3.26 представлены структура пламени СВМПЭ в противотоке воздуха без учёта тяжелых продуктов разложения (а) и зависимость отношения количества атомов Н/С (б). Из материального баланса видно, что соотношение Н/С~1,2 далеко от исходного соотношения в СВМПЭ (Н/С=2). Также необходимо заметить, что молярная доля CO₂ постоянно растет при приближении к поверхности горения, а не уменьшается, как можно было бы ожидать. Все это указывает на то, что учтены не все горючие продукты в этой системе.

Белый налет, собранный при отборе пробы из пламени на фильтрах тонкой очистки, вероятно, связан с тяжелыми углеводородами, образовавшимися при термическом разложении полиэтилена.

3.4.7. Состав продуктов из темной зоны пламени.

В таблице 16 приведен состав тяжелых углеводородов (C₇-C₂₅) в продуктах, отобранных из пламени на расстоянии 0,8 мм от поверхности горения СВМПЭ и СВМПЭ + 5% ТФФ, определенный методом газо-жидкостной хромато масс-спектрометрии при анализе газовой и конденсированной проб. Приведенные данные являются осреднением по 3 экспериментам. Предварительно была проведена калибровка раствора смеси алканов C₈-C₂₀ (Sigma Aldrich Alkane standard solution C₈-C₂₀)

и C_{21} - C_{40} (Sigma Aldrich Alkane standard solution C_{21} - C_{40}) в ацетоне. Получены их времена выхода и коэффициенты чувствительности. На рисунке 3.27 приведен участок калибровочной хроматограммы, интенсивность каждого алкана соответствует концентрации 4 нанограмм/мл.

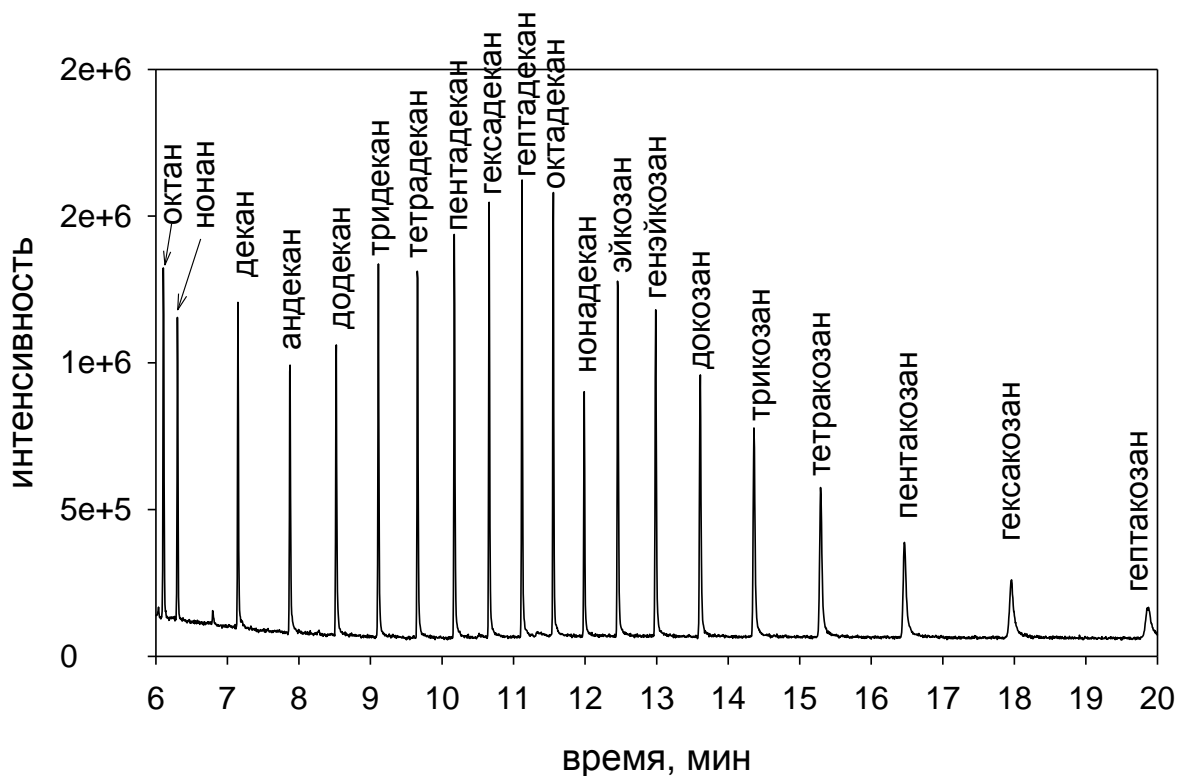


Рисунок 3.27. Участок калибровочной хроматограммы для раствора алканов (C_8 - C_{40}).

Поскольку в газовой части пробы присутствует большое количество азота, то начальный участок хроматограммы «размыт», и определить процентное содержание пропилена, бутадиена, бензола в пробе не удалось. Состав продуктов представляет собой широкий набор линейных углеводородов от C_7 до C_{25} . Углеводороды с числом атомов С большим 26 обнаружены не были. Этилен и метан обнаружены не были. Близкие результаты по составу продуктов разложения были получены в работах [21, 22]. На рисунке 3.28 представлено распределение тяжелых углеводородов (C_7 - C_{25}) в продуктах, отобранных из пламени на расстоянии 0,8 мм от поверхности горения СВМПЭ. Для каждого n (количество атома углерода в углеводороде) приведены массовые доли алкана, алкена и алкадиена.

Средневзвешенная молекулярная масса, полученная из распределения продуктов (рисунок 3.28), равна 258,7 г/моль. В таблице 16 также представлены данные работы [22] по составу продуктов пиролиза полиэтилена высокого давления при 1000 К при

скорости нагрева 100 К/с. Согласно [22], в продуктах пиролиза полиэтилена наблюдается триплет (алкан (C_nH_{2n+2})/алкен (C_nH_{2n})/алкадиен (C_nH_{2n-2})). Суммарное соотношение в триплете (алкан/алкен/алкадиен) в массовых процентах для СВМПЭ 42/45/13, соответственно. Данное соотношение соответствует механизму межмолекулярного переноса радикала Н при разрыве цепи полиэтилена [11, 12], по которому предсказывается образование продуктов с достаточно большой молекулярной массой ($C_{18}-C_{25}$).

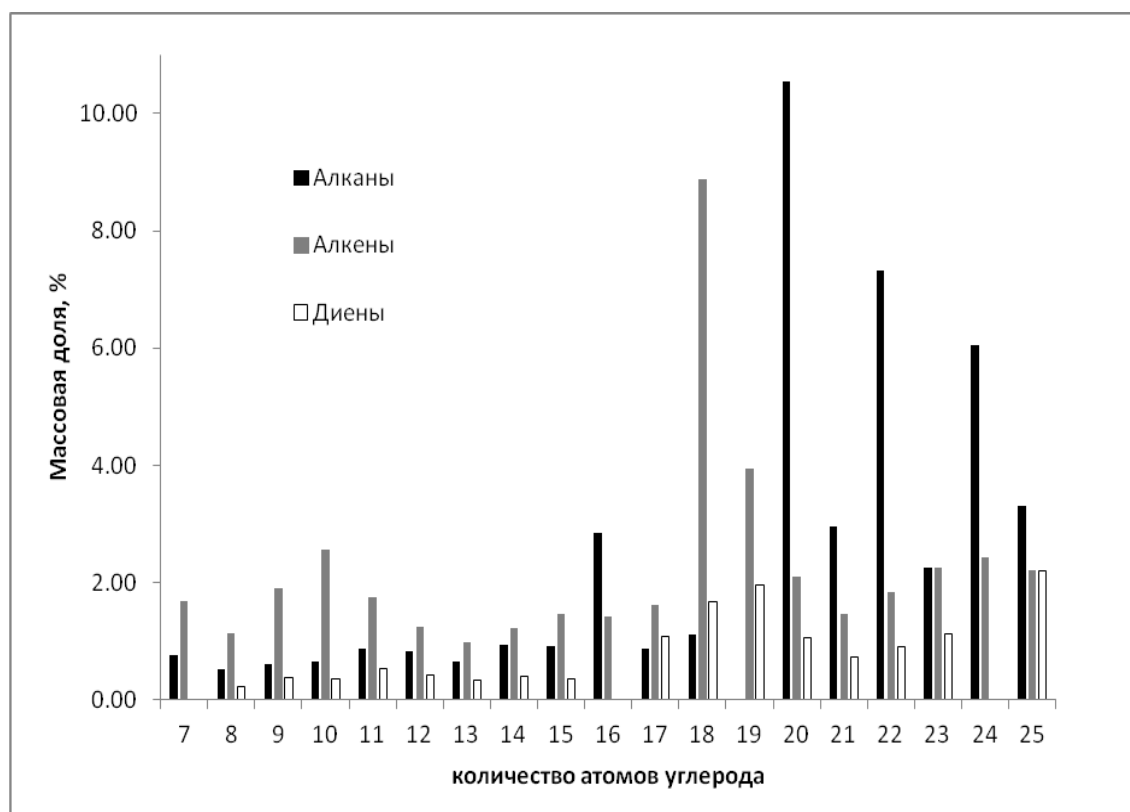


Рисунок 3.28. Распределение тяжелых углеводородов (C_7-C_{25}) в продуктах горения, отобранных из пламени на расстоянии 0,8 мм от поверхности СВМПЭ, по количеству атомов углерода (n) в соединении.

Из таблицы 16 видно, что соотношение между углеводородами в триплете изменяется с ростом числа атомов углерода в соединении. От C_7 до C_{17} в триплете преобладают алкены, но их концентрация в триплете с ростом атомов С падает, а концентрация алканов постепенно растет. Это приводит к тому, что с C_{18} до C_{25} в триплете преобладают алканы. Сравнивая данные этой работы и работы [22], можно видеть, что в распределении углеводородов максимум находится при $C_{10}-C_{11}$, тогда как в данной работе (рисунок 3.27) - при $C_{18}-C_{20}$. Смещение максимума распределения можно

объяснить тем, что температура пиролиза в работе [22] была выше, чем температура поверхности образца в данной работе. Однако, процентное соотношение внутри триплета для C_9-C_{14} имеет хорошее согласие с результатами данной работы.

Стоит отметить, что результаты хроматографического анализа растворенного белого налета со скиммера и стекающих с образца капель расплава в гексане дали похожее распределение по молекулярной массе углеводородов, которое было получено в пламени на расстоянии 0,8 мм от поверхности образца. Из этого можно сделать вывод, что состав газообразных продуктов деструкции полиэтилена, исходящих с поверхности образца, практически соответствует составу, измеренному в газовой фазе.

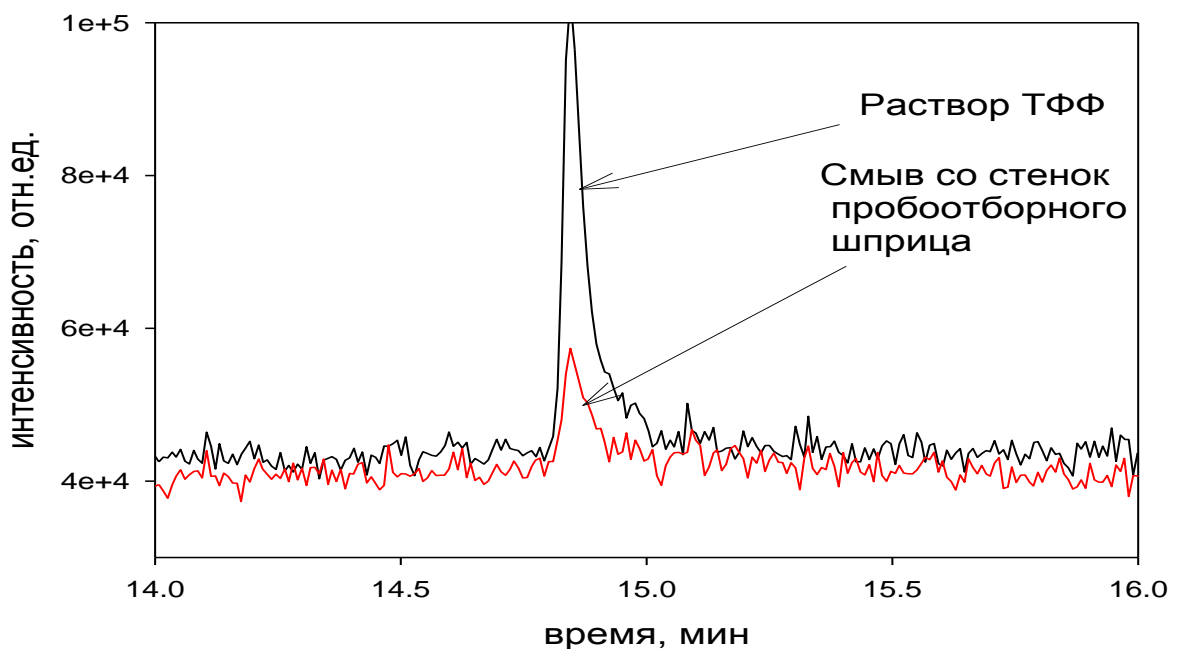


Рисунок 3.29. Хроматограммы раствора ТФФ и смыва со стенок шприца, используемого для отбора газовой пробы из пламени СВМПЭ+ТФФ.

В таблице 16 приведен состав продуктов, отобранных из пламени, вблизи поверхности горения СВМПЭ и СВМПЭ + 5 % ТФФ. При добавлении ТФФ происходит смещение максимума в распределении продуктов (рисунок 3.30) в сторону продуктов с меньшей молекулярной массой. Для образцов с добавкой антипирена углеводородов C_7-C_{12} стало существенно больше. Средневзвешенная молекулярная масса, полученная из распределения, уменьшается с 258,7 г/моль до 129,7 г/моль при добавлении 5 % ТФФ. В отобранных продуктах из пламени СВМПЭ+ТФФ был найден ТФФ (время выхода 14,8 минуты), что указывает на выход ТФФ в газовую фазу в виде паров. Калибровочная хроматограмма представлена на рисунке 3.29.

При добавлении ТФФ соотношение в триplete изменилось: алканы – 28 %/алкены – 53,5 %/алкадиены – 7,5 %. Изменение соотношения (алканы/алкены/алкадиены) в составе продуктов горения указывает на изменение механизма распада полиэтилена в конденсированной фазе, учитывая, что образовавшиеся за счет реакций в к-фазе продукты выходят в газовую фазу. Увеличение количества алкенов в составе продуктов горения указывает на то, что количество разрывов при развале длинной молекулы СВМПЭ увеличивается, и, следовательно, образуются продукты с «относительно» низкой молекулярной массой (C_7-C_{12}). Подобное поведение характерно для механизма внутримолекулярного переноса радикала Н при развале молекулы полиэтилена, рассмотренного в работе [11, 12].

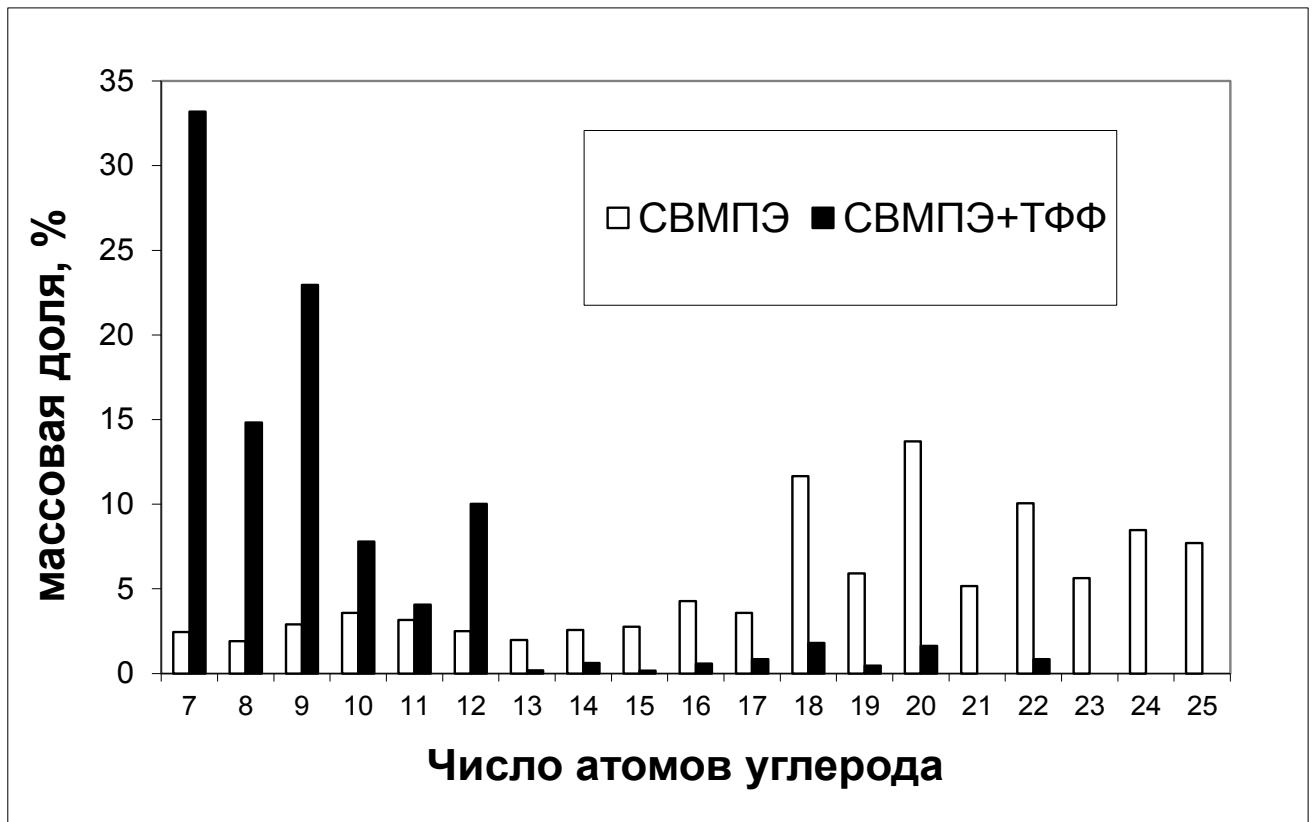


Рисунок 3.30. Распределение тяжелых углеводородов (C_7-C_{25}) в продуктах горения, отобранных из пламени на расстоянии 0,8 мм от поверхности СВМПЭ и СВМПЭ + 5 % ТФФ, по количеству атомов углерода (n) в соединении.

Таблица 16. Состав тяжелых углеводородов (C₇-C₂₅) в продуктах, отобранных на расстоянии 0,8 мм (T~1400 К) от поверхности горения СВМПЭ без добавки и с добавкой ТФФ.

Название	Формула	СВМПЭ wt %	Соотношение в триplete для СВМПЭ (алкадиен/алкен/алкан)		Соотношение в триplete для СВМПЭ+ТФФ (алкадиен/алкен/алкан)		Соотношение в триplete [22]
			СВМПЭ+5 % ТФФ wt %	СВМПЭ	СВМПЭ+ТФФ	wt %	
Гептадиен	C ₇ H ₁₂	0		0		0	
Гептен	C ₇ H ₁₄	1,68	0/69/31	7,06	0/31/69	0,06	0/7/93
Гептан	C ₇ H ₁₆	0,76		15,54		0,77	
Октадиен	C ₈ H ₁₄	0,23		2,47			
Октен	C ₈ H ₁₆	1,14	12/60/28	8,83	16/60/24	0,89	н/р
Октан	C ₈ H ₁₈	0,53		3,53			
Нонадиен	C ₉ H ₁₆	0,38		3,53		0	
Нонен	C ₉ H ₁₈	1,91	13/66/21	17,65	15/77/8	9,52	0/71/29
Нонан	C ₉ H ₂₀	0,61		1,77		3,93	
Децидиен	C ₁₀ H ₁₈	0,37		1,02		2,64	
Децен	C ₁₀ H ₂₀	2,56	10/71/18	6,78	13/87/0	11,8	14/64/22
Декан	C ₁₀ H ₂₂	0,66		0,00		4,01	
Андецидиен	C ₁₁ H ₂₀	0,53		0,41		1,7	
Андецен	C ₁₁ H ₂₂	1,76	17/56/28	2,03	10/50/40	6,47	14/52/34
Андекан	C ₁₁ H ₂₄	0,88		1,63		4,17	
Додецидиен	C ₁₂ H ₂₀	0,42		0,00		1,25	
Додецен	C ₁₂ H ₂₄	1,25	17/50/33	0,39	0/4/96	2,91	17/40/43
Додекан	C ₁₂ H ₂₆	0,83		9,64		3,08	
Тридецидиен	C ₁₃ H ₂₄	0,33		0,06		1,02	
Тридецен	C ₁₃ H ₂₆	0,99	17/50/33	0,06	33/33/33	1,81	24/42/34
Тридекан	C ₁₃ H ₂₈	0,66		0,06		1,45	
Тетрадецидиен	C ₁₄ H ₂₂	0,41		0,00		0,73	
Тетрадецен	C ₁₄ H ₂₈	1,22	16/47/37	0	0/0/100	1,52	32/68/0
Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	0,95		0,63		0	
Пентадецидиен	C ₁₅ H ₂₈	0,37	13/53/33	0,06	33/33/33	3,06	н/р

Пентадецен	$C_{15}H_{30}$	1,48		0,06			
Пентадекана	$C_{15}H_{32}$	0,92		0,06			
Гексадецедиен	$C_{16}H_{30}$	0		0			
Гексадецен	$C_{16}H_{32}$	1,43	0/33/67	0,05	0/9/91	2,81	н/р
Гексадекана	$C_{16}H_{34}$	2,85		0,53			
Гептадецедиен	$C_{17}H_{32}$	1,08		0,05			
Гептадецен	$C_{17}H_{34}$	1,63	30/45/24	0,05	6/6/88	2,44	н/р
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	0,87		0,75			
Октадецедиен	$C_{18}H_{34}$	1,67		0			
Октадецен	$C_{18}H_{36}$	8,89	14/76/10	1,29	0/72/28	2,43	н/р
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	1,11		0,51			
Нонадецедиен	$C_{19}H_{36}$	1,97		0		2,24	
Нонадецен	$C_{19}H_{38}$	3,94	33/67/0	0,46	0/100/0		н/р
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	0		0			
Эйкосадиен	$C_{20}H_{38}$	1,06		0			
Эйкосен	$C_{20}H_{40}$	2,11	8/15/77	0	0/0/100	3,07	н/р
Эйкосан	$C_{20}H_{42}$	10,55		1,63			
Генэйкосадиен	$C_{21}H_{40}$	0,74		0			
Генэйкосен	$C_{21}H_{42}$	1,48	14/29/57	0	-	3,46	н/р
Генэйкосан	$C_{21}H_{44}$	2,95		0			
Докосадиен	$C_{22}H_{42}$	0,92		0			
Докосен	$C_{22}H_{44}$	1,83	9/18/73	0	0/0/100	2,82	н/р
Докосан	$C_{22}H_{46}$	7,32		0,85			
Трикосадиен	$C_{23}H_{44}$	1,13		0			
Трикосен	$C_{23}H_{46}$	2,25	20/40/40	0	-	2,12	н/р
Трикосан	$C_{23}H_{48}$	2,25		0			
Тетракосадиен	$C_{24}H_{46}$	0		0			
Тетракосен	$C_{24}H_{48}$	2,42	0/29/71	0	-	0,16	н/р
Тетракосан	$C_{24}H_{50}$	6,05		0			
Пентакосадиен	$C_{25}H_{48}$	2,20		0			
Пентакосен	$C_{25}H_{50}$	2,20	29/29/43	0	-	0,3	н/р
Пентакосан	$C_{25}H_{52}$	3,30		0			

н/р- не разделенный пик в хроматограмме.

3.4.7. Учёт тяжелых продуктов разложения

На рисунке 3.31а представлена структура пламени СВМПЭ в противотоке воздуха с учетом тяжелых углеводородов (C_7-C_{25} , обозначены - heavy) в виде одного гипотетического вещества со средневзвешенной молекулярной массой 258 г/моль. Профили концентраций для легких горючих продуктов пиролиза СВМПЭ, имеющих низкую концентрацию, приведены на отдельном графике внизу. Измерение температуры на расстоянии от 0 до 0,7 мм производилась без зонда. Максимальная температура в зоне пламени составила 1380 °С. Профиль мольной доли тяжелых углеводородов был получен путем пересчета представленной на рисунке 3.25 зависимости следующим образом. Масса конденсированных продуктов была пересчитана в моли через средневзвешенную молекулярную массу. Мольная доля газообразных продуктов была рассчитана с использованием измеренного расхода газа через зонд.

При добавлении профиля мольной доли тяжелых продуктов к полученной ранее структуре пламени без их учёта (рисунок 3.26а) была проведена перенормировка мольных долей. При приближении к поверхности горения доля конденсированных продуктов возрастает. Зона расходования горючих продуктов разложения составляет 1,7-1,8 мм. Концентрация кислорода падает до нуля на расстоянии 1,2 мм от поверхности горения. Точность измерения концентрации кислорода составляла $\pm 0,3$ %. Углекислый газ присутствует вплоть до расстояния 0,7 мм от поверхности горения. Отношение CO_2/H_2O в максимуме их концентрации $\sim 1,33$, что близко к равновесному для пламени горючей смеси ($0,35 \cdot C_3H_6 + 0,55 \cdot C_4H_6 + 0,1 \cdot C_6H_6$). Также необходимо заметить, что мольные доли H_2O и CO_2 слабо изменяются при приближении к поверхности горения. Учет тяжелых углеводородов в мольных долях слабо повлиял на профили мольных долей веществ; однако, он привел к заметному понижению массовой доли (рисунок 3.31б) CO_2 и H_2O при приближении к поверхности горения. Массовая доля тяжелых углеводородов (C_7-C_{25}) на расстоянии 0,7 мм от поверхности составляет около 0,2. Существование большого градиента концентраций тяжелых углеводородов также позволяет предположить их высокую концентрацию (вплоть до 100 %) вблизи поверхности полимера. Анализ структуры пламени показывает, что при распаде тяжелых углеводородов на более легкие (например, бутадиен, пропилен и бензол) нет значительного роста их концентраций в качестве промежуточных, но зато наблюдаются

высокие концентрации конечных продуктов сгорания – CO_2 и H_2O . Это может быть связано с тем, что плоскость торможения потоков лежит ближе к поверхности горючего, чем плоскость пламени. Поэтому продукты, образовавшиеся во фронте пламени, диффундируют к поверхности горения. Ниже будет показано, что плоскость торможения потоков лежит между фронтом пламени и поверхностью полимера.

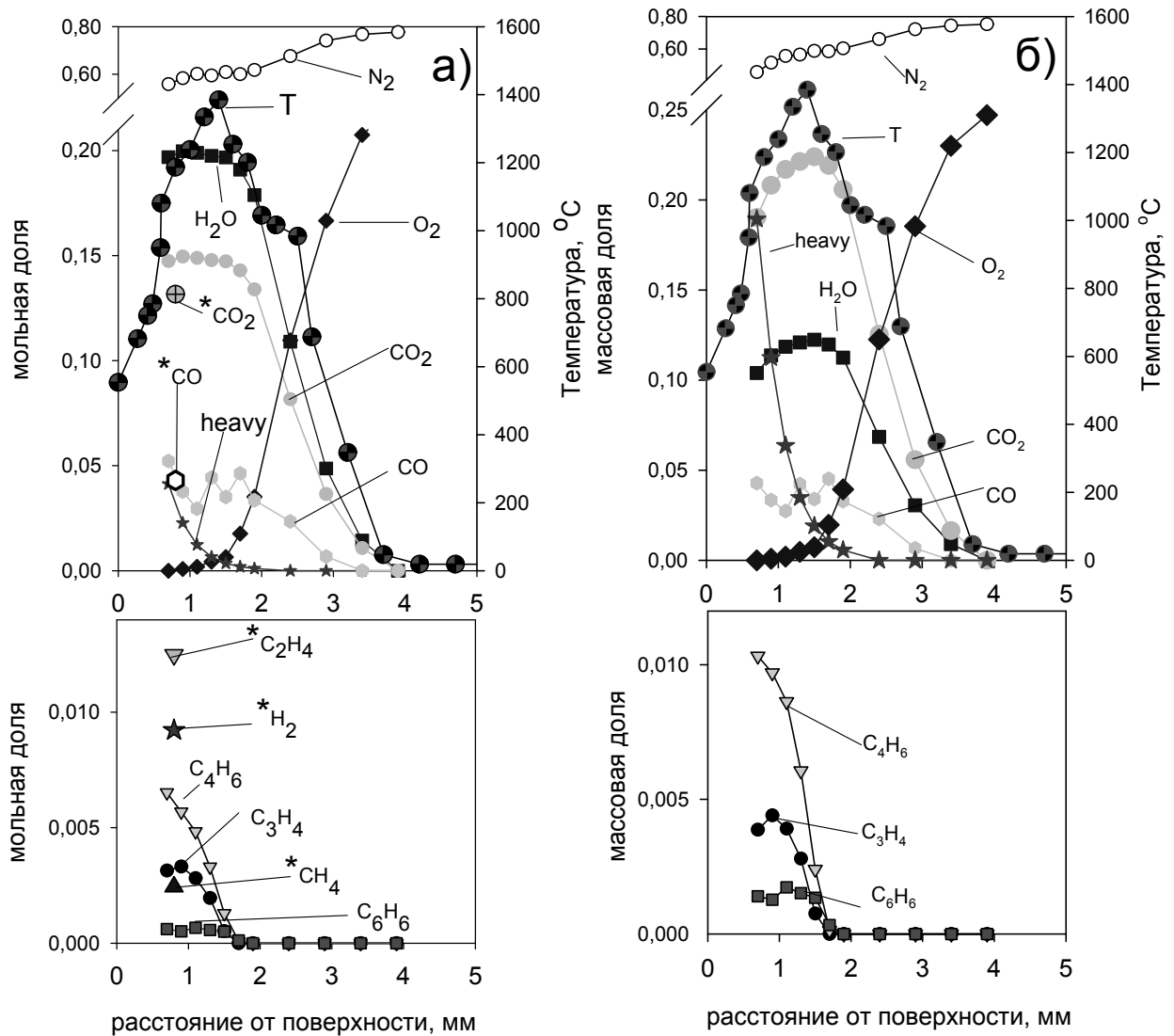


Рисунок 3.31. Структура пламени СВМПЭ в противотоке воздуха. а – концентрации веществ в мольных долях. б – в массовых долях.

*- данные газовой хроматографии при отборе пробы на расстоянии 0,8 мм.

Таким образом, наличие конечных продуктов горения CO_2 и H_2O вблизи поверхности горения обусловлено не протеканием химической реакции на поверхности горения, а их диффузией к поверхности горения. Полученная оценка содержания тяжелых углеводородов является нижней, т.к. эксперименты показали, что даже при

наличии фильтров в линии доставки пробы в МС на скиммере всё равно появляется белый осадок, но в значительно меньших количествах, чем без фильтров. Это означает, что фильтры задерживают не все тяжелые продукты разложения.

Таблица 17. Состав продуктов и температура в пламени СВМПЭ на расстоянии 0,8 мм от поверхности горения.

	T,°C	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂ O	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₆	C ₆ H ₆	C ₇ -C ₂₅
1	1180	0,58	0	0,14	0,04	0,2	0,009	0,002	0,012	-	0,003	0,006	0,0001	0,03
2	1270	0,72	0,002	0,11	0,05	0,14	0,001	0,004	*0,05	0,012	-	-	-	-
3	-	0,72	0,02	0,12	0,03	0,02	-	-	0,012	-	0,003	-	-	-

1— данная работа; 2 – Pitz [9]; 3 – Richard[22]; * - сумма C₂H₂ и C₂H₄ (не смогли разделить в экспериментах).

Всего в продуктах пиролиза горючего и продуктах их горения были определены 11 соединений, включая воду и гипотетическое вещество со средневзвешенной молекулярной массой, описывающее более 50 углеводородов.

В таблице 17 приведен состав продуктов и температура в пламени СВМПЭ на расстоянии 0,8 мм от поверхности горения, полученные в данной работе и в работах [9, 54]. Концентрации H₂, CH₄, C₂H₄ были измерены с помощью газового хроматографа Kristall. Полученные в данной работе концентрации CO₂, CO, H₂, CH₄, C₂H₄ близки к измеренным в [9]. Однако, в [9, 54] обнаружены только лёгкие углеводороды C₁-C₂. Из приведённых профилей мольных долей видно, что концентрации CO₂ и CO, полученные методом газовой хроматографии, очень близки к измеренным масс-спектрометрическим методом. Это подтверждает достоверность измерения профиля концентрации CO в пламени.

Возможно, большая молекулярная масса СВМПЭ по сравнению с полиэтиленом, описанным в литературе, привел к появлению новых углеводородов C₄H₆, C₆H₆ в составе продуктов пиролиза. C₃H₆ был зарегистрирован в работе [54]. В работе [9] концентрация C₂H₄ не была измерена, а была измерена сумма концентраций C₂H₄ и C₂H₂. В работе [49] концентрация C₂H₄ была близкой к измеренной концентрации в данной работе.

Приведенная на рисунке 3.32 зависимость соотношения элементов в продуктах горения СВМПЭ от расстояния до поверхности горения с учетом изменения числа молей и нормировки на максимальную массу показывает, что отношение H/C~2 с

учетом тяжёлых продуктов разложения сохраняется по всей зоне от расстояния до поверхности горения от 0,7 мм до 3 мм. Отношение N/O при приближении к поверхности горения падает и выходит на постоянное значение в зоне пламени. Таким образом, можно утверждать, что получена более достоверная структура пламени, учитывающая тяжелые продукты деструкции полимера.

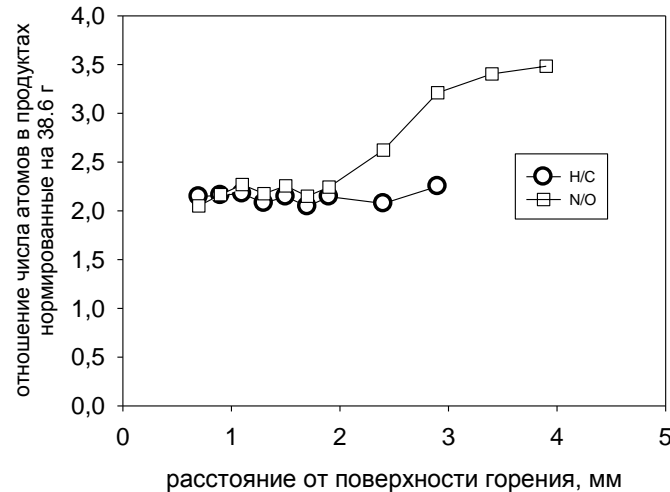


Рисунок 3.32. Зависимость соотношения элементов в продуктах горения СВМПЭ от расстояния до поверхности горения с учетом изменения числа молей и нормировки на максимальную массу.

3.4.8. Влияние ТФФ на структуру противоточного пламени СВМПЭ.

На рисунке 3.33 изображено сравнение структуры пламени СВМПЭ и СВМПЭ + 5 % ТФФ. Добавление ТФФ привело к появлению в пламени новых массовых пиков (m/z 50, 51, 65, 94), характерных для ТФФ. В таблице 18 представлены соотношения интенсивностей некоторых пиков масс (в относительных %) в пламени чистого СВМПЭ и СВМПЭ с добавкой 5 % ТФФ. Из таблицы 18 видно, что m/z 50 (C_4H_2 и/или N_3PO) и m/z 51 (C_4H_3 , и/или N_4PO) присутствуют в пламени как чистого СВМПЭ, так и СВМПЭ с добавкой ТФФ. Эти массы (m/z 50, 51) содержатся с малой интенсивностью (от 0 до 2 %) в масс-спектрах практически всех углеводородов из таблицы 16. Однако, m/z 65 и m/z 94 присутствуют только в пламени СВМПЭ+ТФФ. Поэтому можно утверждать, что ТФФ выходит с поверхности в газовую фазу при горении, что и подтвердили данные хроматографии и элементного анализа. Зона расходования паров ТФФ составляет ~ 2,5 мм. Пики m/z 73 и 45 в СВМПЭ+ТФФ, а 50 и 51 в чистом СВМПЭ являются уникальными при решении масс-спектрометрической задачи. Пики с m/z 65 и 94 присутствуют в масс-спектре ТФФ, и можно предположить, что эти пики относятся к

ТФФ в масс-спектре продуктов горения СВМПЭ/ТФФ. Так как масс-спектр ТФФ при калибровочных экспериментах отличается от представленного в данных NIST [91], то для идентификации продуктов был использован полученный нами масс-спектр ТФФ. Полученное соотношение 50 и 51 совпадает с соотношением масс-пиков в СВМПЭ без добавки. Полученные соотношения между пиками в пламени СВМПЭ/ТФФ находятся в соответствии с калибровочными пиками ТФФ и СВМПЭ. Таким образом, масс-спектрометрическим методом показано присутствие паров ТФФ в пламени СВМПЭ/ТФФ.

Таблица 18 Соотношение между некоторыми массовыми пиками в пламени СВМПЭ без добавки и с добавкой 5% ТФФ (в относительных %). * - данная работа.

m/z	ТФФ (TOF)*	ТФФ (NIST)	СВМПЭ*	СВМПЭ+ТФФ*
50		25 (H_3PO^+)	100(C_4H_2^+)	90 (C_4H_2^+ , H_3PO^+)
51	60 (H_4PO^+)	83 (H_4PO^+)	88 (C_4H_3^+)	100 (C_4H_3^+ , H_4PO^+)
65	100 (H_2PO_2^+)	100 (H_2PO_2^+)	0 (C_5H_5^+)	73 (H_2PO_2^+)
94		33 (PhOH^+)	0 (PhOH^+)	45 (PhOH^+)

Ширина зоны расходования продуктов сгорания от поверхности образца до полного их исчезновения, определенная по осколочной массе с $m/z = 27(\text{C}_2\text{H}_3^+)$, характерной для большинства линейных углеводородов, увеличилась с 1,5 мм до 2,5 мм, что близко к увеличению ширины зоны пламени (с 1,3 мм до 2 мм) по визуальным наблюдениям. Кроме того, снижение скорости окисления углеводородов в зоне реакции при добавлении 5 % ТФФ привело к появлению малого количества O_2 на расстоянии 0,7 мм от поверхности. Можно было предположить, что удаление пламени обусловлено увеличением потока горючего с поверхности. Однако, эксперименты показали снижение массовой скорости горения. Отсюда следует вывод, что отдаление пламени от поверхности горения обусловлено ингибированием процесса окисления продуктов разложения полимера парами ТФФ или продуктами его распада.

Таким образом, при добавлении ТФФ уменьшилась скорость окисления углеводородов, увеличилась зона их окисления, что привело к понижению скорости тепловыделения и уменьшению максимального значения температуры. Это указывает на ингибирование трифенилфосфатом процесса окисления горючих продуктов термического разложения полиэтилена.

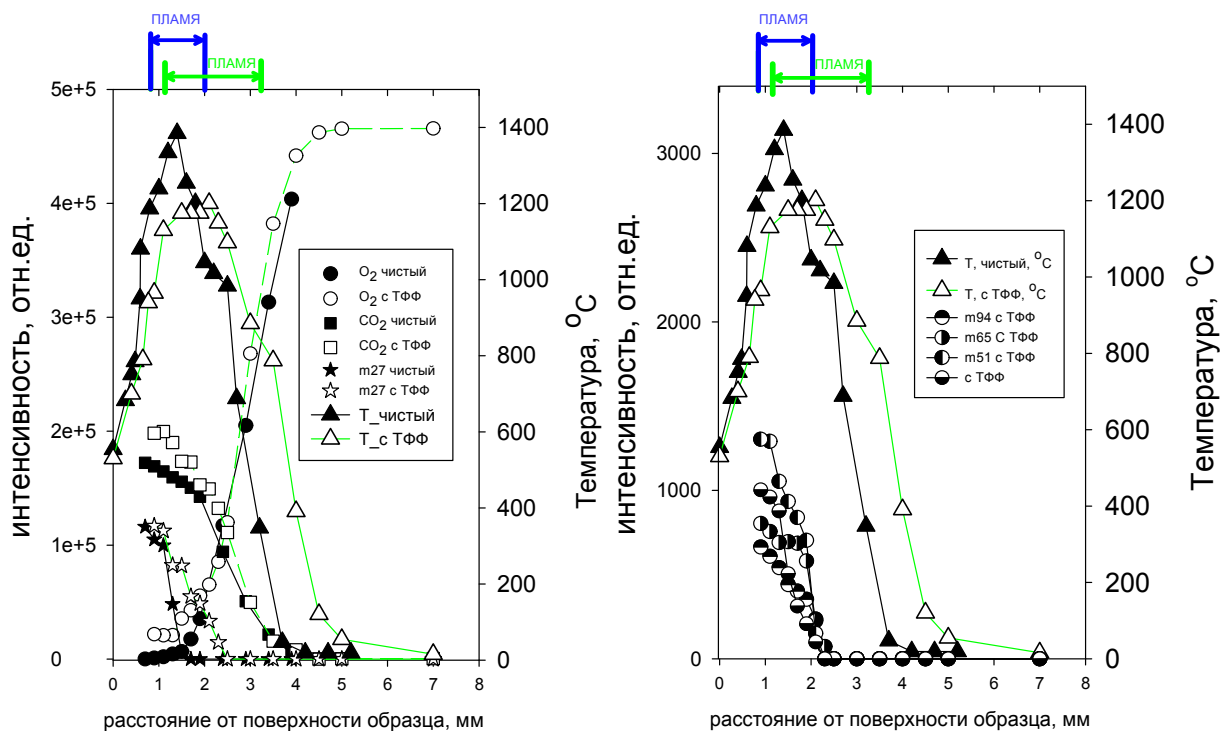


Рисунок 3.33. Сравнение температуры и массовых пиков (m/z 27 ($C_2H_3^+$), m/z 32 (O_2), m/z 44 (CO_2) в пламени СВМПЭ и СВМПЭ + 5 % ТФФ. Без добавки – темные символы, с добавкой – светлые символы.

3.4.9. Измерение концентрации радикалов в диффузионном пламени СВМПЭ и СВМПЭ+ТФФ в противотоке воздуха

3.4.9.1. Пламя СВМПЭ без добавки

Структура диффузионного пламени СВМПЭ без добавки и с добавкой ТФФ в противотоке воздуха была исследована на молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установке с системой «мягкой ионизации» молекул (раздел 2.1.2). Основной задачей данной установки было измерение радикалов в противоточном пламени. На рисунке 3.34 показаны мольные доли основных компонентов в пламени чистого СВМПЭ. Концентрация кислорода падает практически до нуля уже на расстоянии 1 мм, как показано ранее. Ширина зоны для CO_2 составила примерно 4 мм, тогда как для H_2O 5 мм. Описанные выше результаты эксперимента на установке Hiden показали, что ширины зон для CO_2 и H_2O должны быть равны. Полученная разница скорее всего связана с образованием кластеров [92 - 94] молекул воды в холодной зоне пламени. Зона расходования продуктов определялась на данной установке по профилю C_2H_4 и составила ~2 мм. Ширина зоны по H_2 немного больше, чем для C_2H_4 , и имеет явно выраженный максимум, что говорит о том, что H_2 является промежуточным

продуктом в пламени. Ширины зон горючего и основных продуктов горения хорошо согласуются с результатами, полученными на масс-спектрометре Hiden с системой молекулярного натекания.

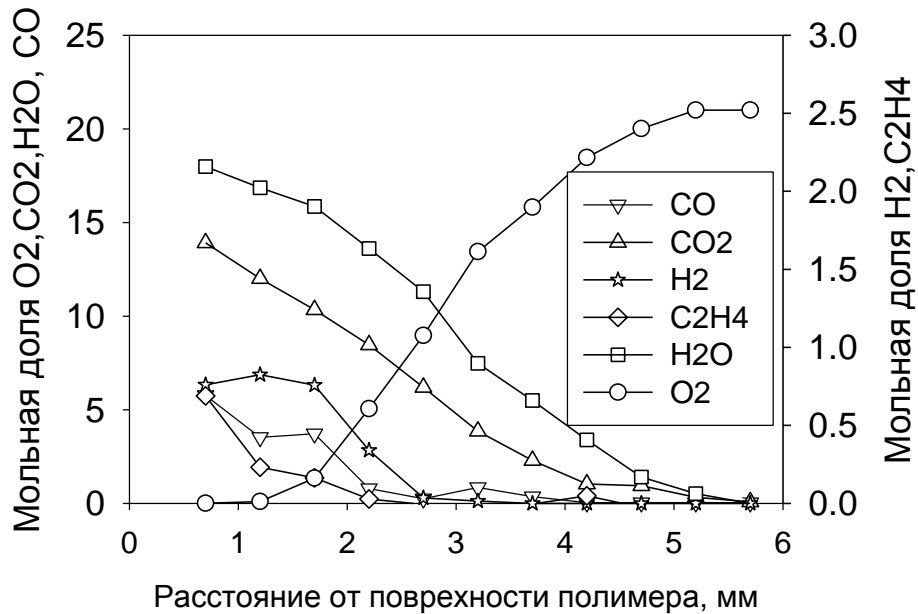


Рисунок 3.34. Мольные доли основных продуктов в пламени СВМПЭ без добавки в противотоке воздуха.

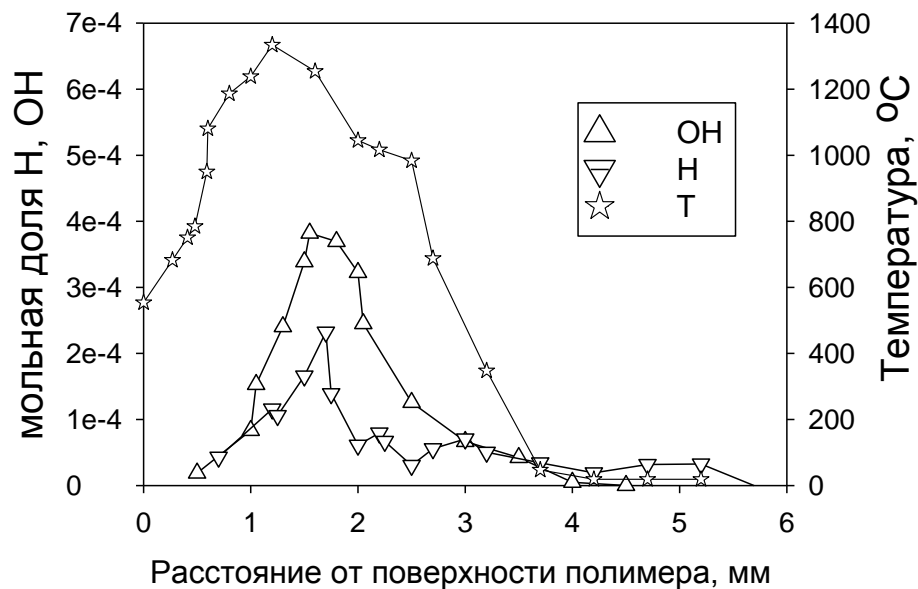


Рисунок 3.35. Мольные доли радикалов H и OH в пламени СВМПЭ без добавки в противотоке воздуха.

На рисунке 3.35 показаны профили температуры и концентраций основных радикалов H и OH в пламени СВМПЭ без добавки. Как ожидалось, профили концентраций H и OH имеют максимумы, которые близки к положению максимальной

температуры. Максимальная концентрация Н 2×10^{-4} меньше максимальной концентрации ОН $3,8 \times 10^{-4}$.

3.4.10.2. Пламя СВМПЭ с добавкой ТФФ.

На рисунке 3.36 представлены мольные доли основных компонентов в диффузионном пламени СВМПЭ + 5 % ТФФ в противотоке воздуха. При добавлении 5% ТФФ кислород еще присутствует на расстоянии 1,3 мм от поверхности. Зона горючих продуктов (C_2H_4) стала шире и составила 2,5 мм. Профили концентраций CO_2 и H_2O близки по размерам. Концентрация этилена в пламени с добавкой стала больше, чем концентрация водорода. В пламени без добавки соотношение между ними было обратным. Изменение соотношения между этиленом и водородом может быть связано с влиянием антипирена и продуктов его распада на процесс образования этилена и водорода в пламени из продуктов пиролиза полиэтилена.

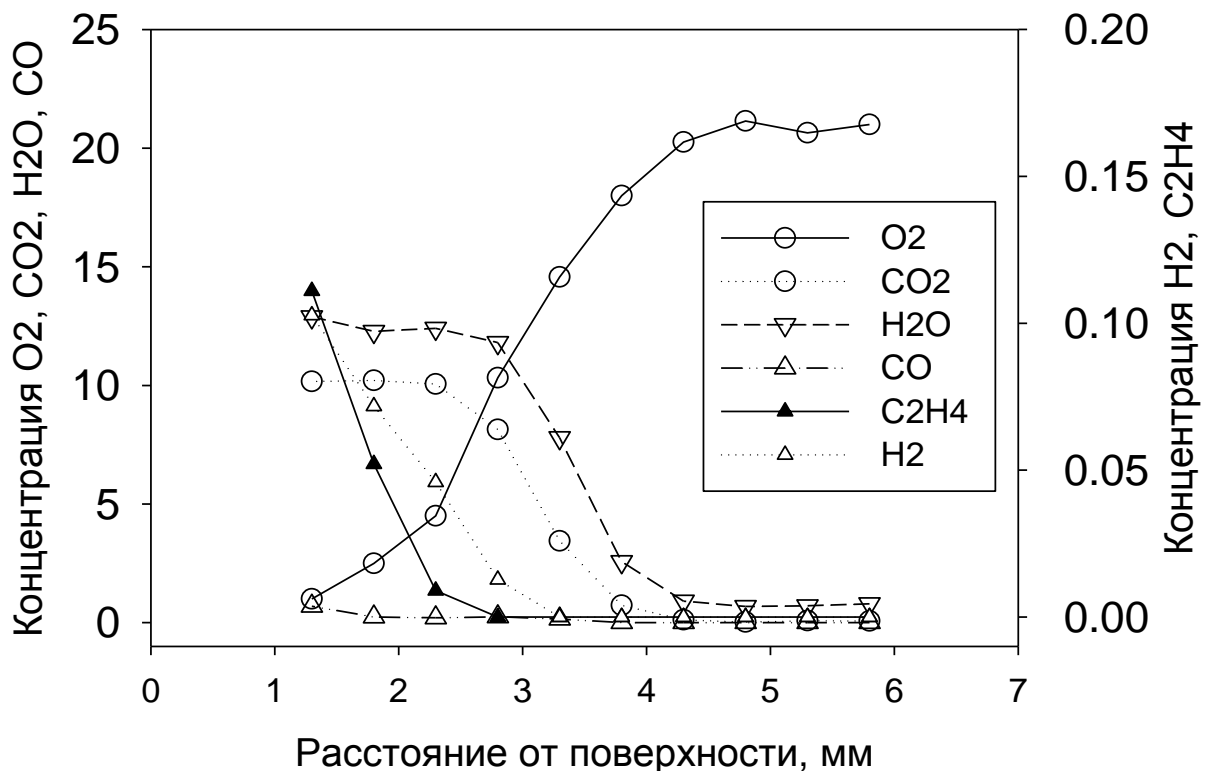
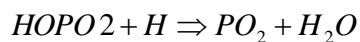
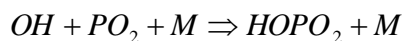
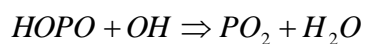
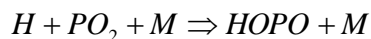


Рисунок 3.36. Профили мольных долей основных продуктов в пламени СВМПЭ + 5 % ТФФ в противотоке воздуха.



Рисунок 3.37. Профили мольных долей радикалов Н и ОН, а также кислот фосфора НОРО, НОРО₂ в пламени СВМПЭ с добавкой 5 % ТФФ в противотоке воздуха.

На рисунке 3.37 показаны профили мольных долей радикалов Н и ОН в пламени СВМПЭ+5% ТФФ, а также лабильных соединений фосфора НОРО, НОРО₂, продуктов разложения ТФФ, являющихся катализаторами каталитического цикла реакций рекомбинации радикалов Н и ОН, ответственных за снижение горючести полимера:



Профили концентраций радикалов Н и ОН имеют максимум. Максимумы концентраций НОРО, НОРО₂ расположены вблизи максимума температуры на расстоянии ~1,6 мм от поверхности горения, на 0,7 – 0,9 мм ближе к поверхности горения, чем максимумы концентраций Н и ОН.

Соотношение между Н и ОН сильно изменилось, их максимальные концентрации стали близкими. При добавлении ТФФ профиль концентрации Н остался более узким, чем профиль концентрации ОН, как и в пламени СВМПЭ без добавки.

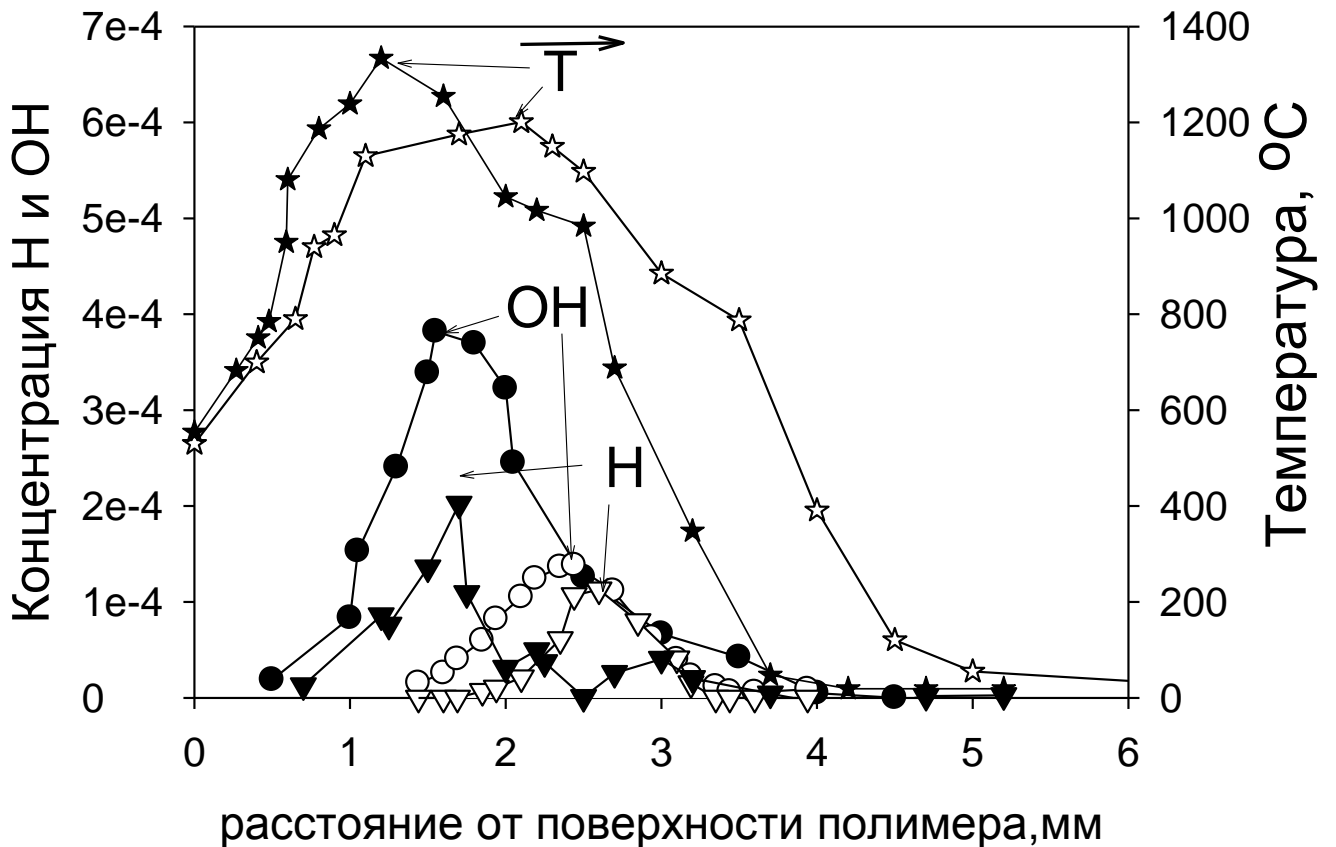


Рисунок 3.38. Профили относительных концентрации H и OH в пламени СВМПЭ без добавки (черные символы) и с добавкой 5 % ТФФ (белые символы).

Сравнив результаты измерения профилей концентрации радикалов H и OH в пламени СВМПЭ без добавки и с добавкой 5 % ТФФ (рисунок 3.38), можно заметить, что при добавлении 5 % ТФФ концентрации H и OH падают примерно в 2 раза и максимумы их сдвигаются примерно на 1 мм от поверхности горения. Таким образом, прямыми экспериментами продемонстрировано, что действие антипирена состоит в участии в реакциях обрыва цепей.

Ингибирующий эффект окислов фосфора приводит к падению концентрации H и OH, что объясняет понижение температуры в пламени. Необходимо отметить, что абсолютное значение концентрации радикалов на данной установке может отличаться от реального примерно в 1,5-2 раза, однако, относительное соотношение между измеряемыми концентрациями радикалов в одном эксперименте является довольно точным и составляет не более 15 %.

3.4.11. Определение параметров гашения пламен на противотоках

Важной характеристикой для пламен на противотоках является степень растяжения пламени при гашении (Extinction strain rate, СРП). Степень растяжения пламени определяется по формуле (13) [95-97]

$$a = \frac{2V_{ox}}{L} \left(1 + \frac{V_{fuel}}{V_{ox}} \sqrt{\frac{\rho_{fuel}}{\rho_{ox}}} \right), \quad (13)$$

где a , V , L , ρ_{fuel} , ρ_{ox} обозначают, соответственно, степень растяжения пламени, скорость потока, расстояние между соплами, плотность горючего и окислителя в потоке.

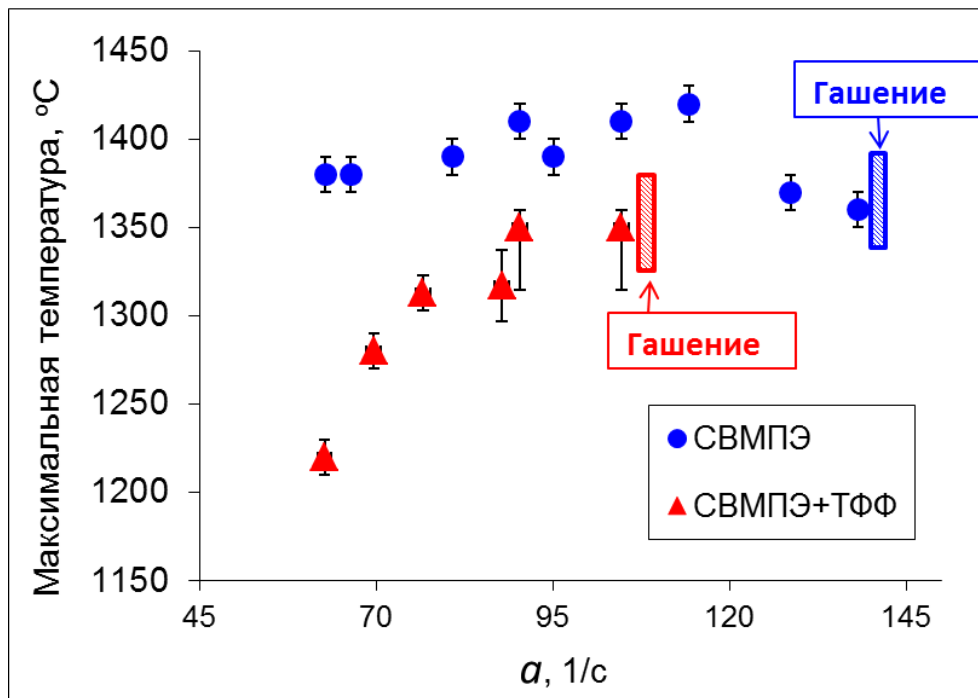


Рисунок 3.39. Зависимость максимальной температуры от степени растяжения пламени.

На рисунке 3.39 представлена зависимость максимальной температуры пламени от степени растяжения пламени (a) при горении чистого СВМПЭ и СВМПЭ+5% ТФФ. Можно заметить, что в случае горения СВМПЭ+5%ТФФ с ростом степени растяжения максимальная температура пламени растет. Однако, начиная с $a = 85$ 1/с (со скорости окислителя 60 см/с), пламя СВМПЭ + 5 %ТФФ начинает сильно колебаться и прижиматься к поверхности. Поэтому возникают сильные осцилляции в районе максимума на профиле температуры при сканировании пламени. Значение скорости потока окислителя, при котором гаснет пламя, для СВМПЭ составило 120 см/с, а для СВМПЭ + 5 % ТФФ 80 см/с. Из рисунка 3.39 видно, что при добавлении ТФФ к СВМПЭ степень растяжения пламени при гашении уменьшается.

3.5. Тепловыделение на поверхности горения полимера

В работе [9] авторы подчеркивают важность диффузии кислорода к поверхности топлива и последующего поверхностного окисления. В своей оценке, энергия, выделенная за счет окисления полимера на поверхности, составляет двадцать процентов энергии, необходимой для пиролиза топлива. Остальная часть энергии поступает на поверхность из пламени через процессы теплопередачи. Мы сделали такую оценку с помощью другого подхода.

Количество тепла Q_s , выделяющегося на поверхности полимеров в процессе его горения, можно рассчитать по тепловому балансу на поверхности полимера с помощью формулы (14).

$$\lambda_g \left(\frac{dT}{dx} \right)_g - \varepsilon \sigma T_s^4 - \lambda_c \left(\frac{dT}{dx} \right)_c + q_r = -\rho U Q_s \quad , \quad (14)$$

где λ_g , λ_c , q_r , Q_s , ε , σ , $(dT/dx)_g$, $(dT/dx)_c$ теплопроводность в газовой и конденсированной фазах, радиационный поток тепла от пламени, тепловыделение на поверхности полимера, коэффициент серости поверхности полимера, константа Стефана-Больцмана, температурные градиенты вблизи поверхности горения полимера со стороны газовой и конденсированной фазы.

В статье [98] для ПЭВД и ПЭНД коэффициент теплопроводности падает с ростом температуры от комнатной до момента плавления, потом выходит на постоянное значение $\sim 0,21$ Вт/мК до 200 °С. Измерения для СВМПЭ [99] дали такое же значение (0,21 Вт/мК) при температуре 100 °С. Т.к. данных при более высоких температурах, равной температуре поверхности полимера при горении в литературе нет, то для оценки мы использовали значение 0,21 Вт/мК.

Для основных компонентов газовой фазы при горении СВМПЭ коэффициент теплопроводности при температуре 600 °С (~ 870 К) [85] равен 0,055 Вт/мК для N_2 , 0,055 для CO_2 , 0,08 для H_2O , 0,054 для толуола (C_7H_8 при 700 К), 0,056 для циклогексана (C_6H_{12} , при 600 К), 0,057 для CO , для бензола, н-бутана, н-гексана, н-гептана около 0,053 при ~ 600 К. Таким образом, коэффициент теплопроводности смеси в газовой фазе можно оценить как 0,055 Вт/мК.

Радиационный поток был рассчитан в предположении оптический тонкой модели [100] по формуле 15.

$$q_r = 2\varepsilon_p \int_0^{L_g} \sigma K_p (T^4 - T_s^4) dx \quad (15)$$

Здесь K_p это средний коэффициент поглощения Планка, рассчитанный по формуле 16.

$$K_p = \sum_i K_{p_i}(T_i)Y_i \quad (16)$$

, где $i = \{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}\}$. Для i -го компонента Y_i есть объемная концентрация компонентов определенная экспериментально. K_{p_i} средний коэффициент поглощения Планка, в соответствии с данными [101].

Достоверных данных в литературе о коэффициенте серости горящей поверхности полимера нет. Поэтому расчеты были проведены для $\varepsilon_p = 0,3$. Радиационный поток от пламени на поверхность полимера при добавлении 5 % ТФФ падает ~ 35 %.

Расчеты показали, что если предположить, что коэффициент излучения поверхности при введении антипирена не меняется и равен 0,3, то Q_s равно 20 % от энтальпии деполимеризации полимера (3,8 кДж/г) (согласуется с результатом, полученным в [9]) и 13 % для полиэтилена + 5 % ТФФ.

Поскольку на поверхности горения полимера с добавкой ТФФ были обнаружены ароматические соединения, которые способствуют образованию сажи, и цвет потушенной поверхности изменился (стал желтым), можно полагать, что коэффициент излучения поверхности при добавлении антипирена увеличивается. Анализ показал, что Q_s сильно зависит от ε_p . Если предположить, что коэффициент излучения поверхности при введении антипирена равен 0,5, то Q_s возрастает и равен 30 % от энтальпии деполимеризации полимера. Последний результат согласуется с увеличением концентрации кислорода у поверхности при добавлении антипирена.

3.7 Роль реакций в конденсированной и газовой фазах при снижении горючести СВМПЭ добавками ТФФ

Анализ полученных данных показал, что реакции в конденсированной и газовой фазах в пламени играют противоположные роли в механизме снижения горючести СВМПЭ добавками ТФФ. Обычно, вывод относительно эффекта газофазного механизма снижения горючести антипиреном основывается на том факте, что он не оказывает влияния на термическое разложение полимера, которое определяется с помощью метода

ТГА, как в случае [40-41, 104], когда изучалось влияние ТФФ на горючесть поликарбоната (ПК) и ПК/акрилонитрил-бутадиен-стирол. Однако как показывают данные, добавление ТФФ в СВМПЭ ингибирует его термическое разложение в инертной атмосфере при высокой скорости нагрева (~150 К/с) и не оказывает влияния при низких скоростях нагрева (0,17 К/с). Это подтверждает заключение, основанное на данных ТГА, о том, что пламегаситель действует в газовой фазе, не всегда является верным. Следующие результаты полученные в данной работе показывают, что действие ТФФ в конденсированной фазе увеличивает горючесть СВМПЭ:

1. Формирование фосфорсодержащих соединений (фосфатов, эфиров, карбонатов) на поверхности образца СВМПЭ+ТФФ понижает долю ТФФ, выходящую в газовую фазу, где он эффективно понижает концентрацию радикалов.
2. Понижение молекулярной массы тяжелых углеводородных продуктов примерно в два раза при термическом разложении СВМПЭ с добавкой ТФФ. Легкие углеводороды горят с более высокой скоростью.
3. Понижение скорости горения приводит к уменьшению скорости потока продуктов разложения с поверхности горения СВМПЭ. Ожидается, что пламя станет ближе к поверхности горения и тепловой поток на поверхность увеличится.
4. Увеличение концентрации кислорода вблизи поверхности горения, обнаруженное при добавлении ТФФ в полимер, может только увеличить тепловыделение, полученное ранее [9], потому что на поверхности идут реакции окисления полимера с кислородом, диффундирующем из пламени.

В тоже время, следующие факты, полученные в данной работе подтверждают газофазный механизм, посредством которого ТФФ снижает горючесть полимера:

1. Уширение зоны пламени в 1,5 раза и понижение максимальной температуры пламени на 150 °С приводит к снижению теплового потока из пламени на поверхность полимера. Последнее было получено прямыми измерениями градиентов температуры вблизи поверхности горения.
2. Снижение СРП в 1,5 раза является важной характеристикой горючести материала. Это было впервые зарегистрировано с помощью диффузионного противоточного пламени полимера.

3. Снижение концентраций радикалов Н и ОН при добавлении ТФФ к СВМПЭ, что является свидетельством действия антипирена как катализатора реакций рекомбинации радикалов в пламени полимера.

Таким образом, несмотря на то, что действие ТФФ в конденсированной фазе полимера приводит к повышению его горючести, эффект действия в газовой фазе, приводящий к понижению горючести, является доминирующим. Это приводит к тому факту, что добавление ТФФ в конце концов понижает горючесть.

4. Основные результаты и выводы

1. Методом зондовой молекулярно пучковой масс-спектрометрии установлена химическая и тепловая структура свечеобразного пламени СВМПЭ с добавлением ТФФ. Измерены ширины зон основных горючих продуктов пиролиза, продуктов горения и паров ТФФ. Показано, что при горении СВМПЭ + 10 % ТФФ в газовую фазу выходит только половина добавки.

2. Методом дифференциального масс-спектрометрического термического анализа, термогравиметрии и микротермопар установлено влияние добавки ТФФ и молекулярной массы полиэтилена на его термическое разложение и горение. Показано, что ТФФ действует как ингибитор процесса термического разложения только при быстром нагреве в инертной среде. ТФФ промотирует воспламенение и разложение при медленном темпе нагрева в окислительной среде, но уменьшает скорость распространения пламени при свечеобразном горении полиэтилена. Горючесть полиэтилена падает при уменьшении молекулярной массы. Эффективность добавки ТФФ растёт с уменьшением молекулярной массы.

3. Химическая и тепловая структура пламени СВМПЭ и СВМПЭ + 5 % ТФФ в противотоке воздуха установлена с помощью двух масс-спектрометрических установках с зондовой системой отбора пробы и методом микротермопар. Найдено, что добавление ТФФ приводит к расширению зоны горения, понижению температуры, скорости горения и пределов гашения пламени. Методом хромато масс-спектрометрии получен состав продуктов пиролиза и горения СВМПЭ без добавки и с добавкой ТФФ и показано, что при введении добавки максимум в распределении концентрации продуктов пиролиза по числу атомов углерода в молекуле вблизи поверхности горения полимера смещается в сторону легких молекул. Установлено взаимодействие ТФФ с продуктами деструкции СВМПЭ в конденсированной фазе.

4. Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с мягкой ионизацией электронным ударом идентифицированы основные радикалы Н и ОН в противоточном пламени СВМПЭ без добавки и с добавкой ТФФ, измерены их концентрации и их профили. Установлено, что концентрация радикалов Н и ОН падает при введении ТФФ в СВМПЭ и положение максимума концентрации радикалов отдалается от поверхности, что является следствием действия антипирена как катализатора реакций рекомбинации радикалов в пламени полимера. Идентифицированы в качестве промежуточных

продуктов разложения антипирена кислоты фосфора HPO и HPO_2 , катализирующие рекомбинацию радикалов в пламени СВМПЭ+ТФФ.

5. Установлено, что несмотря на то, что действие ТФФ в конденсированной фазе полимера приводит к повышению его горючести, эффект действия в газовой фазе, приводящий к понижению горючести, является доминирующим.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

СВМПЭ – сверхвысокомолекулярный полиэтилен.

ТФФ – трифенилфосфат, $(C_6H_5O)_3PO$.

ПЭНД – полиэтилен низкого давления.

ПЭВД – полиэтилен низкого давления.

ЛПЭНД – линейный полиэтилен низкого давления.

ТГА – термогравиметрия.

E_a – энергия активации реакции.

k_0 – предэкспоненциальный фактор.

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.

MW – молекулярная масса.

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности.

ГХ/МС – газовая хроматография/масс-спектрометрия.

ЖХ/МС – жидкостная хроматография/масс-спектрометрия.

FID – пламенно-ионизационный детектор.

ФСС – фосфорсодержащие соединения.

КИ – кислородный индекс.

МА – меламин.

ПБТ – полибутилен терефталат.

ВМПЭ – высокомолекулярный полиэтилен.

ПЭ – полиэтилен.

ПК – поликарбонат.

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

ТФФО – трифенилфосфин оксид.

ТФФС – трифенилфосфин сульфид.

Pt – платина.

PtRh – платина-родий.

ДМСТА – динамический масс-спектрометрический термический анализ.

АМСК – автоматизированный масс-спектрометрический комплекс.

МС – масс-спектрометр.

6.Список литературы

1. Галибеев С.С. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы / Галибеев С.С., Хайруллин Р.З., Архиреев В.П. // Вестник Казанского технологического университета. - 2008. - Том. 2. - С. 50-55.,
2. Mark H.F. Encyclopedia of polymer science and technology / Mark H.F., Bikales N.M., Overberger Ch.G., Mendes G. // New York: A Wiley Interscience Publication, 1986. - Vol. 6. - P. 490.
3. Zhiming G. A thermogravimetric study on thermal degradation of polyethylene / Zhiming Gao, Iwao Amasaki, Masahiro Nakada // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis – 2003 – Vol. 67 – P. 1–9.
4. Aboulkas A. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms / Aboulkas A., El Harfi K., El Bouadil A. // Energy Conv. Management. - 2010. - Vol. 51. - P. 1363–1369.
5. Jin Woo Park. A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method / Jin Woo Park, Sea Cheon Oh, Hae Pyeong Lee, Hee Taik Kim, Kyong Ok Yoo. // Polymer Degrad. Stab. - 2000. - Vol. 67. - P. 535-540.
6. Font R. Semivolatile and volatile compounds in combustion of polyethylene / Font R., Aracil I., Fullana A., Conesa J. A. // Chemosphere. - 2004. - Vol. 57. - P. 615-627.
7. Wampler T.P. Thermal Behavior of Polyolefins / Wampler T.P. // J. Anal. App. Pyrol. – 1989 - Vol. 15 - P. 187-195.
8. Kawaguchi O. Thermal decomposition process of a polyethylene pellet in a hot stagnation flow / Kawaguchi O., Ohtani T., Kojima H. // Comb. Sc. Tech. - 1997. - Vol. 130. - P. 411-421.
9. Pitz W.J. The Structure of a Poly(ethylene) Opposed Flow Diffusion Flame / Pitz W.J., Brown N.J., Sawyer R.F. // Proc. Symp. (Int.) Comb. – 1981. – Vol. 18 - P.1871-1879.
10. Rudnik E. Thermal degradation of UHMWPE / Rudnik E., Dobkowski Z. // J. Th. Anal. - 1997. - Vol. 49. - P. 471-475.

11. Beyler C. Thermal decomposition of polymers / C. Beyler, M. Hirschler // Chapter in SFPE Handbook of Fire Protection Engineering / Ed. P.J. DiNenno. - 2th Edition. – Boston: SFPE, 1995, P. 1/110 – 1/131.
12. Ueno T. Quantitative analysis of random scission and chain-end scission in the thermal degradation of polyethylene / Ueno T., Nakashima E., Takeda K. // Polymer Degrad. Stab. – 2010. - Vol. 95. – P. 1862-1869.
13. Sezgi N.A. Polyethylene pyrolysis: theory and experiments for molecular-weight distributions kinetics / Sezgi N.A, Cha W.S, Smith J.M, McCoy B.J. // Ind Eng Chem Res. – 1998 – Vol. 37.- P. 2582–2591.
14. Ranzi E. Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation / Ranzi E, Dente M, Faravelli T, Bozzano G, Fabini S, Nava R. // J Anal Appl Pyrolysis. – 1997. – Vol. 40–41. P. 305–319.
15. Faravelli T. Gas product distribution from polyethylene pyrolysis / Faravelli T, Bozzano G, Scassa C, Perego M, Fabini S, Ranzi E. // J Anal Appl Pyrolysis. – 1999. – Vol. 52. P. - 87–103.
16. Marongiu A. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of vinyl polymers / Marongiu A, Faravelli T, Ranzi E. // J Anal Appl Pyrolysis. – 2007. – Vol.78. P. 343–362.
17. Mastral J.F. Modeling of the pyrolysis of high density polyethylene product distribution in a fluidized bed reactor / Mastral J.F, Berrueco C, Ceamanos J. // J Anal Appl Pyrolysis. – 2007. – Vol. 79. – P. 313–322.
18. Poutsma M.L. Reexamination of the pyrolysis of polyethylene: data needs, freeradical mechanistic considerations, and thermochemical kinetic simulation of initial product-forming pathways / Poutsma M.L // Macromolecules. – 2003. – Vol. 36. P. 8931–8957.
19. Levine S.E. . Detailed mechanistic modeling of high-density polyethylene pyrolysis: Low molecular weight product evolution / Seth E. Levine, Linda J. Broadbelt // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – Vol. 94. – P. 810–822.

20. Nakashima E. Effect of Molecular Weight of Polyethylene on Its Flammability / E. Nakashima, T. Ueno, M. Yukumoto, K. Takeda. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. - Vol. 122. P. 436–443.
21. Onwudili J.A. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time / J.A. Onwudili, N. Insura, P.T. Williams // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2009. –Vol. 86. P. 293–303.
22. Gascoin N. Experimental flash pyrolysis of high density polyethylene under hybrid propulsion conditions / N. Gascoin, G. Faua, P. Gillard. // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2013. – Vol. 101. P. 45–52.
23. Richard J.R. Flammability and combustion properties of polyolefinic materials / J.R. Richard, C. Volvelle, R. Delbourgo. // *Proc. Combust. Inst.* – 1975. – Vol. 15. – P. 205-216.
24. Al-Salem S.M. Kinetic study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis / S.M. Al-Salem, P. Lettieri // *Chemical engineering research and design*. – 2010. – Vol. 88. P. 1599–1606.
25. Beach M. W. Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives / M. W. Beach, N. G. Rondan, R. D. Froese, B. B. Gerhart, J. G. Green, B. G. Stobby, A. G. Shmakov, V. M. Shvartsberg, O. P. Korobeinichev // *Polym. Degrad. Stab.* – 2008. – Vol. 93. P. 1664–1673.
26. Liang S. Flame retardancy and thermal decomposition of flexible polyurethane foams: Structural influence of organophosphorus compound / Shuyu Liang, Matthias Neisius, Henri Mispreuve, Reinold Naescher, Sabyasachi Gaan. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2012. - Vol.97. P. 2428-2440.
27. Gaan S. Thermal decomposition and burning behavior of cellulose treated with ethyl ester phosphoramidates: Effect of alkyl substituent on nitrogen atom / Sabyasachi Gaan, Patrick Rupper, Viktoriya Salimova, Manfred Heuberger, Stefan Rabe, Frederic Vogel. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009. - Vol. 94. P.1125–1134.

- 28.. Neisius M. Phosphoramidate-Containing Flame-Retardant Flexible Polyurethane Foams / Matthias Neisius, Shuyu Liang, Henri Mispereuve, and Sabyasachi Gaan // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. - Vol.52. – P. 9752–9762.
- 29.Gaan S. Thermal degradation of cellulose acetate in presence of bis-phosphoramidates / Sabyasachi Gaan, Laurie Mauclaire, Patrick Rupper, Viktoriya Salimova, Thuy-Tien Tran, Manfred Heuberger. // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2011. - Vol. 90. P. 33–41.
30. Novel phosphoramidate and phosphorothioamidate oligomeric compounds // European patent specification № 0 751 948 B1.
31. Karanewsky D.S. Phosphoramidate Compounds / Donald. S. Karanewsky and Edgard Patrillo // *United States Patent* № 443297.
32. Jang B.N. The effects of triphenylphosphate and resorcinolbis on the thermal degradation of polycarbonate in air / Jang B. N., Wilkie Ch. A. // *Thermochimica Acta*. - 2005. - Vol. 433. - P. 1-12.
33. Shi J. Investigation on thermo-stabilization effect and nonisothermal degradation kinetics of the new compound additives on polyoxymethylene / Jian Shi, Bo Jing, Xiaxuan Zou, Hongjun Luo, Wenli Dai. // *J. Mater. Science*. - 2009. - Vol. 44. - P. 1251-1257.
34. Xiao J. Fire retardant synergism between melamine and triphenyl phosphate in poly(butylene terephthalate) / Junfeng Xiao, Yuan Hua, Ling Yanga, Yibing Caia, Lei Songa, Zuyao Chenb, Weicheng Fana // *Polymer Degrad. Stab.* - 2006. - Vol. 91. - P. 2093-2100.
35. Thirumal M. Halogen-Free Flame-Retardant Rigid Polyurethane Foams: Effect of alumina trihydrate and triphenylphosphate on the properties of polyurethane foams / Thirumal M., Singha K., Khastgir D // *J. Appl. Polymer Science*. - 2010. - Vol. 116. - P. 2260-2268.
36. Xiao W. Study on the Flame-retardance and Thermal Stability of the Acid Anhydride-cured Epoxy Resin Flame-retarded by Triphenyl Phosphate and Hydrated Alumina / Xiao W., He P., Hu G., He B. // *J. Fire Sciences*. - 2001. - Vol. 19. - P. 369-377.

37. Beach M.W. Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives / Beach M.W., Rondan N.G., Froese R.D., Gerhart B.B., Green J.G., Stobby B.G., Shmakov A.G., Shvartsberg V.M. and Korobeinichev O.P. // *Polymer Degrad. Stab.* - 2008. - Vol. 93, № 9. - P. 1664-1673.
38. Underwriters Laboratories Inc. UL-94 – Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Applications – 1996 – V. 5.
39. Коробейничев О.П. Химия горения фосфорорганических соединений / Коробейничев О. П., Шмаков А. Г., Шварцберг В. М. // *Успехи химии.* - 2007. - т. 76, № 11. С. 1094–1121.
40. Perret B. Fire retardancy mechanisms of arylphosphates in polycarbonate(PC) and PC/acrylonitrile-butadiene-styrene The key role of decomposition temperature. / B. Perret, K. Pawlowski, B. Scharrel. // *Journal Thermal Analysis and Calorimetry.* – 2009. – Vol. 97. – P. 949–958.
41. Pawlowski K. Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene blends / and Bernhard Scharrel // *Polym Int.* – 2007. – Vol. 56. – P.1404–1414.
42. Babrauskas V. Development of the cone calorimeter—a bench scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption / Babrauskas V. // *Fire Mater.* – 1984. – Vol. 8. – P.81–95.
43. Scharrel B. Development of fire-retarded materials - interpretation of cone calorimeter data / Scharrel B, Hull TR. // *Fire Mater.* – 2007. – Vol. 31. – P.327–54.
44. Scharrel B. Some comments on the use of cone calorimeter data / Scharrel B, Bartholmai M, Knoll U. // *Polym Degrad Stab.* – 2005. – Vol. 88. – P. 540–547.
45. Shmakov A.G. Structure of a freely propagating rich CH₄/air flame containing triphenylphosphine oxide and hexabromocyclododecane / Shmakov A.G., Shvartsberg V.M., Korobeinichev O.P. Beach M.W., Hu T.I. and Morgan T.A. // *Comb. Flame.* - 2007. - Vol. 149, № 4. - P. 384-391.

46. Beach M.W. Screening approaches for gas phase activity of flame retardants / Beach M.W., Morgan T.A., Hu T.I., Vozar S.E., Filipi S.Z., Sick V., Shmakov, A.G., Shvartsberg V.M., Korobeinichev O.P. // Proc. Comb. Inst. - 2009. - Vol. 32. - P. 2625–2632.
47. Shmakov A.G. Effect of the addition of triphenylphosphine oxide, hexabromocyclododecane, and ethyl bromide on a CH₄/O₂/N₂ flame at atmospheric pressure / Shmakov A.G., Shvartsberg V.M., Korobeinichev O.P. Beach M. W., Hu T.I. and Morgan T.A // Comb. Expl. Sh. Waves. - 2007. - Vol. 43, №. 5. - P. 501-508.
48. Lhomme V. Thermal Behavior of Some Organic Phosphates / V. Lhomme , C. Bruneau, N. Soyer , A. Brault // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. – 1984. Vol. 23, № 1. P. 98-102.
49. Du D.X. Experiments on the sooting limits of aerodynamically-strained diffusion flames / Du D.X., Axelbaum R.L., Law C.K. // Proc. Combust. Inst. - 1989. – Vol. 22. - P. 387.
50. Milne T.A. The use of counterflow diffusion flame in studies of inhibition effectiveness of gaseous and powdered agents / Milne T.A., Green C.L., Benson D.K. // Combust. Flame. - 1970. - Vol. 15. - P. 255.
51. Kent J.H. Extinction of laminar diffusion flames for liquid fuels / Kent J.H., Williams F.A. // Proc. Combust. Inst. - 1975. – Vol. 15. - P. 315.
52. Niioka T. Experimental study on inhibited diffusion and premixed flames in a counterflow system / Niioka T., Mitani T., Takahashi M. // Combust. Flame. - 1983. - Vol. 50. - P. 89-97.
53. Pitz W.J. Deflection Mapping in the Study of Polymer Burning / W.J. Pitz, N.J. Brown, and R.F. Sawyer // Proc. West. Stat. Sect. Combust. Inst. – 1977. No. 77-21 and University of California Report UCB-FRG-77-5.
54. Holve D.J. Diffusion controlled combustion of polymers / Holve D.J., Sawyer R.F. // Proc. Combust. Inst. – 1975. – Vol. 15 – P. 351–361.
55. Ogami Y. Experimental Study on Polymer Pyrolysis in High-Temperature Air Diluted by H₂O and CO₂ Using Stagnation-Point Flow / Ogami Y., Mori M., Yoshinaga K., Kobayashi H. // Comb. Sci. Tech. – 2012. – Vol. 184 – P. 735–749.

56. High Temperature Air Combustion: From Energy Conversion to Pollution Reduction / Tsuji H., Gupta A. K., Hasegawa T., Katsuki M., Kishimoto K., Morita M. – Boca Raton, CRC Press LLC, 2003.
57. Korobeinichev O.P. Study of solid propellant flame structure by mass spectrometric sampling / Korobeinichev O.P., Kuibida L.V., Paletskii A.A., Chernov A.A. // Comb. Sci. Tech. – 1996. - Vol. 113-114. - P. 557-571.
58. Biordi J.C. Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetics of reactions in flames. 1. Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probes. / Biordi J.C., Lazarra C.P., Papp J.F. // Comb. Flame. – 1974. – Vol. 23, №1, P.73-82.
59. Korobeinichev O.P. Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in H₂/O₂/Ar flame studied by molecular beam mass spectrometry / Korobeinichev O.P., Ilyin S.B., Mokrushin V.V., Shmakov A.G. // Combustion Science and Technology. - 1996. - Vol. 116-117. - P. 51-67.
60. Korobeinichev O.P. The destruction chemistry of organophosphorus compounds in flames—I: quantitative determination of final phosphorus-containing species in hydrogen-oxygen flames / Korobeinichev O.P., Ilyin S.B., Shvartsberg V.M., Chernov A.A. // Combustion and Flame. – 1999. - Vol. 118, №410 - P. 718-726.
61. Knyazkov D.A. Application of molecular beam mass spectrometry in studying the structure of a diffusive counterflow flame of CH₄/N₂ and O₂/N₂ doped with trimethylphosphat / Knyazkov D.A., Shmakov A.G., Korobeinichev O.P. // Combustion and Flame. – 2007. - Vol. 151. - P. 37-45.
62. Gerasimov I.E. Structure of atmospheric-pressure fuel-rich premixed ethylene flame with and without ethanol / Gerasimov I.E., Knyazkov D.A., Yakimov S.A., Bolshova T.A., Shmakov A.G., Korobeinichev O.P. // Combustion and Flame. – 2012. - Vol. 159, № 5. - P. 1840-1850.
63. Beach M.W. Application of Combustion Science Diagnostic Techniques to an Improved Understanding of Flame Retardant GasPhase Activity / M. W. Beach, S.E.Vozar, S.Z.Filipi,

V.Sick, A. G. Shmakov, V. M. Shvartsberg, O. P. Korobeinichev, T. A. Morgan, M.A.Leugers, T. I. Hu // *Polymeric materials: Science and Engineering*. – 2008. – Vol. 98. – P. 716-717.

64.Dünnbieret M. Ambient air particle transport into the effluent of a cold atmospheric-pressure argon plasma jet investigated by molecular beam mass spectrometry / A. Schmidt-Bleker, J. Winter, S. Reuter. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 46, №43. – P. 5203

65.Gledhill S. The reaction mechanism of the spray Ion Layer Gas Reaction process to deposit In₂S₃ thin films / R. Allison, N. Allsop, Y. Fu, E. Kanaki, R. Sáez-Araoz, M. Lux-Steiner, C. Fischer // *Thin Solid Films*. – 2011. - Vol. 519, №19. – P. 6413-6419.

66.Aranda Gonzalvo Y. Atmospheric pressure plasma analysis by modulated molecular beam mass spectrometry / Y. Aranda Gonzalvo, T. D. Whitmore, J. Alan Rees, D. L. Seymour, E. Stoffels // *J. Vac. Sci. Technol. A* - 2006. – Vol. 24, №3. – P. 550 – 553.

67.Stoffels E. A plasma needle generates nitric oxide / E. Stoffels, Y. Aranda Gonzalvo, T. D. Whitmore, D. L. Seymour J., Alan Rees. - *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 15. – P. 501-506.

68.Skalny J.D. A mass spectrometric study of ions extracted from a point-to-plane dc corona discharge in N₂O at atmospheric pressure / Skalny J.D.J.Orszagh, N.J. Mason, J. A. Rees, Y. Aranda-Gonzalvo, T. D. Whitmore // *J.Phys. D: Appl. Phys.* - 2008. Vol. 41, №8.

69.Beck A.J. Positive Ion Mass Spectrometry during an Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers. / A.J. Beck, Y. Aranda Gonzalvo, A. Pilkington, A. Yerokhin, A. Matthews // *Plasma Process. Polym.* - 2009. –Vol. 6. – P. 521-529.

70.Уэндландт. У. Термические методы анализа; перевод с англ. В. А. Степанова, В. А. Бернштейна - М.: Мир, 1978.

71.Коробейничев О.П. Динамическая зондовая масс-спектрометрия для изучения горения конденсированных систем // *Физика горения и взрыва*. - 1987. – том 5. - С. 64.

72.http://www.ckp-rf.ru/ckp/equipped/?SECTION_ID=3411&ELEMENT_ID=250335

73. Dolmatov A.V. The optical control system of dispersed phase properties in thermal spray process / Dolmatov A.V., Gulyaev I.P., Jordan V.I. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. Vol. 8, №1.
74. Бороненко М.П. Оценка скорости и температуры дисперсной фазы в струях плазменно-дугового напыления / Бороненко М. П., Гуляев И.П., Гуляев П. Ю., Долматов А. В. // Фундаментальные исследования. – 2014. – Vol. 11, №10. - С. 2135-2140.
75. Ермаков К.А. Система оптического контроля скорости и температуры частиц в технологиях газотермического напыления / Ермаков К.А., Долматов А.В., Гуляев И.П. // Вестник ЮГУ. – 2014. - том 33, №2. - С. 56-68.
76. Долматов А.В. Комплекс автоматизированной калибровки тепловизионной системы на базе Matlab / Долматов А.В., Ермаков К.А., Лавриков В.В., Маковеев А.О. // Вестник ЮГУ. – 2012. - том 25, №2. - С. 59-63.
77. <http://www.fluke.com/fluke/ruru/termografiq/fluke-ti400.htm?pid=77090>
78. Козлов Г.В. Влияние начальных условий на срезе сопла на структуру круглой струи / Г.В. Козлов, Г.Р. Грек, А.М. Сорокин, Ю.А. Литвиненко // Теплофизика и аэромеханика. – 2008. - том 15, № 1. - С. 59 – 73.
79. Madson J.M. SiO₂ coated thermocouples / Madson J.M., Theby E.A. // Comb. Sci. and Tech. – 1984. - Vol.36, - P.209.
80. Zenin A.A. Thermal Structure of Solid Flames. // Pure & Appl. Chem . – 1990. - Vol. 62, №5. - P.889-897.
81. Справочник Физические величины / Под ред. Григорьева И.С. // Энергоатомиздат. 1991.
82. Зенин А.А. Экспериментальное исследование механизма горения ТРТ и течения продуктов их сгорания: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: 01.04.17 / Зенин Анатолий Афанасьевич. - Москва, 1976.
83. Зенин А.А. Структура температурного распределения при стационарном горении пороха. // Физика горения и взрыва. – 1966. – том 2, №3. - С.67.

84. Зенин А.А. Измерение излучения пламен микрокалориметрами / Зенин А.А., Глазков А.П., Лейпунский О.И., Боболев В.К. // Физика горения и взрыва. – 1968. – том 4, №2. - С. 196.
85. Фристром Р.М. Структура пламени / Фристром Р.М., Вестенберг А.А. – Москва: Металлургия, 1969. - С.139.
86. Kaskan, W.E. The Dependence of Flame Temperature on Mass Burning Velocity // Proc. Comb. Inst. – 1957. – Vol. 6. - P.134.
87. Ishihara A. Correlation between burning surface temperature and regression rate for polymethylmethacrylate / A. Ishihara, Y. Sakai, K. Konishi, E. Andoh // Proc. Combust. Inst. – Vol. 2005. – Vol. 3. – P. 2123-2130.
88. I.M. Moryakina, L.N. Diakur, Zh. Vses. Khim. Obshchest. im. D. I. Mendeleeva (Russ.). – 1967. – Vol. 12. P. 698–699.
89. ГОСТ № 21793-76 «Метод определения кислородного индекса».
90. Korobeinichev O. Development and Application of Molecular Beam Mass-Spectrometry to the Study of ADN Combustion Chemistry / O Korobeinichev, L Kuibida, A Paletsky, A Shmakov. // Journal of Propulsion and Power. – 1998. - Vol. 14. - P. 991-1000.
91. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
92. Сидоров Л.Н. Молекулы, ионы и кластеры в газовой фазе // Соровский образовательный журнал. – 2000. - № 11. С. 46–51.
93. Сидоров Л.Н. Газовые кластеры и фуллерены // Соровский образовательный журнал. – 1998. - №3. - С. 65–71.
94. Ходорковский М.А. Исследование состава смеси паров воды с аргоном методом масс-спектрометрии сверхзвукового молекулярного пучка / М.А. Ходорковский, Т.О. Артамонова, С.В. Мурашов, D. Michael, Л.П. Ракчеева, А.А. Беляева, Н.А. Тимофеев, А.С. Мельников, А.Л. Шахмин // Журнал технической физики. – 2007. - том 77, № 10. - С.22-29.

95. Seshadri K. Laminar flow between parallel plates with injection of a reactant at high reynolds number / K. Seshadri, F.A. Williams // *Int.J. Heat Mass Transfer.* – 1978. - Vol. 2. – P. 251-253.
96. MacDonald M.A. Variation of Chemically Active and Inert Flame-Suppression Effectiveness with Stoichiometric Mixture Fraction / MacDonald M.A., Jayaweera T.M., Fisher E.M., Gouldin F.C. // *Proc. Combust. Inst.* - 1998. – Vol. 27. P. 2749-2756.
97. Fisher E.M. Determination of the strain in counterflow diffusion flames from flow conditions / Fisher E.M., Williams B.A., Fleming, J.W. // *Proceedings of the Eastern States Section of the Combustion Institute.* - 1997. - P. 191-194.
98. Kikuchi T., Takahashi T., Koyama K. // *Kobun. Ronbun.* – 2003. – Vol. 60. – P. 347-353.
99. Черданцев В.В. Теплопроводность полимерных нанокомпозитов на основе СВМПЭ и полисульфона / Черданцев В.В., Бойков А.А. // *Журнал Науковедение.* – 2013. - №4.
100. Yoshinaga K. Numerical Study of Radiation Effects on Polypropylene Combustion Using High-Temperature Oxidizer Diluted with H₂O and CO₂ / Yoshinaga, K., Kobayashi, H. // *Journal of Thermal Science and Technology.* – 2008. – Vo. 3 – P. 167-178.
101. Hongmei Z. Evaluation of the Planck-mean Absorption Coefficients from HITRAN and HITEMP Databases / Hongmei, Z., Modest, M. F. // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* – 2002. - Vol. 73. - P. 649–653.