

М. Б. Гончикжапов^{1,2}, А. А. Палецкий¹, О. П. Коробейничев¹

¹ Институт химической кинетики и горения СО РАН
ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: paletsky@kinetics.nsc.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ГОРЕНИЯ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ДОБАВЛЕНИЕМ ТРИФЕНИЛФОСФАТА

Исследован процесс термического разложения сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с добавками трифенилфосфата (ТФФ). Определены температуры появления продуктов в газовой фазе при термическом разложении порошков индивидуальных веществ (СВМПЭ, ТФФ) и их смесей. Исследована кинетика термического разложения чистого СВМПЭ и в смеси с ТФФ при высоких темпах нагрева (~100–200 К/с), определены эффективные значения константы скорости и энергии активации брутто-реакции термического разложения. Определены времена зажигания образцов в атмосфере воздуха при их нагреве со стороны верхней поверхности до температуры 350 и 400 °С. Исследования проводились методами динамического масс-спектрометрического термического анализа, микротермопар и визуализации процесса.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, трифенилфосфат, антипирен, кинетика реакции разложения, скорость горения.

Введение

Полиэтилен – один из самых распространенных искусственных полимерных материалов в современном мире. Это термопластичный полимер, являющийся продуктом полимеризации этилена и представляющий собой полупрозрачный, химически инертный, малопластичный материал с хорошими электроизоляционными свойствами. Из полиэтилена изготавливают различные изделия – от пластиковых бутылок до сверхпрочной брони. Существуют разные виды полиэтилена, отличающиеся физическими характеристиками. Предметом данной работы стал сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – конструкционный полимерный материал с уникальными физико-механическими свойствами для разнообразных областей применения, в том числе для экстремальных условий [1]. СВМПЭ обладает такими преимуществами, как морозостойкость (до –80 °С), высокая ударопроч-

ность (до 170 кДж/м²), стойкость к абразивному воздействию, коррозионная стойкость, низкий коэффициент трения (не более 0,1), физиологическая инертность. СВМПЭ образует высокопрочные нити (300–350 сН/текс), на основе которых изготавливается сверхпрочное волокно, ударопрочные, маслостойкие резинотехнические композиционные материалы, защитные полимерные покрытия, удлиняющие срок эксплуатации изделий. Из СВМПЭ изготавливают защитные покрытия горно-обогачительного оборудования, детали и элементы конструкций, подвергающиеся ударной нагрузке и истиранию в машиностроении, фильтры для химической и пищевой промышленности, сверхпрочные нити и ткани для изготовления средств бронезащиты, изготовление спортивного инвентаря (катки, скользящие поверхности лыж и т. п.) и многое другое.

СВМПЭ, как и все полимеры, является горючим соединением, поэтому одной из важных задач является улучшение его по-

жарной безопасности. Одним из известных методов повышения термической стойкости и снижения горючести полимеров является добавление антипиренов пламени в их состав. Современные и эффективные способы борьбы с возникновением и распространением пожаров в большинстве случаев предполагают наличие как антипирена в самом полимере, так и ингибитора в обдуваемом газе. Однако исследовательских работ по снижению горючести СВМПЭ в классических постановках экспериментов, известных из литературы, не было найдено.

В данной работе влияние антипирена на процесс термического разложения и горения полиэтилена было исследовано с помощью методов масс-спектрометрии, микротермопар и визуализации процесса.

В качестве антипирена был выбран трифенилфосфат (ТФФ). Согласно данным третьей ежегодной конференции по огнезащитным покрытиям (Fire Retardant Coatings III, Германия, Берлин, 2008 г.) органофосфорные соединения стоят на втором месте по объему продаж (25 %) в ряду огнезащитных пламегасителей. Следовательно, трифенилфосфат, исследованный в данной работе, в настоящее время рассматривается как антипирен для разных типов полимеров. Кроме того, актуальность применения ТФФ в качестве антипирена для полимеров подтверждается рядом работ, опубликованных в последнее время [2–6]. В них было исследовано влияние добавок трифенилфосфата на термические свойства различных полимерных соединений. Исследования проводились при низких темпах нагрева (обычно менее 50 градусов в минуту).

В [2] методами термогравиметрии и инфракрасной Фурье-спектроскопии исследовалось влияние ТФФ на термическое разложение поликарбоната в воздухе. В работе было показано, что при термическом разложении образцов, полученных литьем с 12 % добавлением ТФФ, продукты разложения ТФФ появляются в газовой фазе при температуре 550 °С, намного большей температуры появления продуктов разложения чистого ТФФ (250–300 °С).

В [3] методом термогравиметрии исследовалось влияние комбинированных добавок из различных веществ на термостабилизирующий эффект и кинетику неизотермического разложения полиоксиметилена. Исследованные комбинации состояли из трех

компонентов. В качестве компонентов использовались: окисленный полиэтиленовый воск, низкомолекулярный полиамид, ТФФ, бензамид, диэтаноламин и β -дикетон. Было показано, что добавление ТФФ в качестве одного из трех компонентов приводит к более значительному повышению термической стойкости полиоксиметилена по сравнению с комбинациями, не содержащими ТФФ.

В [4] исследовался синергетический эффект между меламинам (МА) и ТФФ при добавлении в поли(бутилен-терефталат) (ПБТ). В работе применен ряд методов: термогравиметрический анализ (ТГА), инфракрасная Фурье-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), определение кислородного индекса. Методом измерения кислородного индекса (КИ – минимальное процентное содержание кислорода в смеси с азотом, которое поддерживает постоянное диффузионное горение материала) было показано, что добавление 10 % по массе ТФФ в ПБТ увеличивает его значение 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 в ПБТ изменяет пути его термического разложения. Методами ДСК и GC/MS было показано, что добавление смеси МА + ТФФ изменяет процесс термического разложения ПБТ, модифицирует состав продуктов пиролиза в газовой и конденсированной фазах, а также усиливает образование кокса на поверхности образца. В газовой фазе на ингибирование пламени в большей степени оказывает влияние трифенилфосфат.

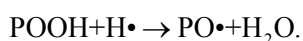
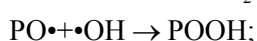
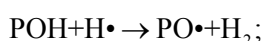
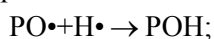
В [5] методами СЭМ и ТГА исследовалось влияние тригидрата алюминия и ТФФ на свойства полиуретановых пен. Также стандартными методами определялась горючесть полимера (UL-94 test [6]). Показано, что при добавлении 10 % по массе ТФФ в комбинации с меламинам в полиуретан (ПУ) повышается КИ от 22 до 23,2, и снижается скорость распространения пламени. Аналогичное увеличение КИ для ПУ проявляется только при добавлении 40 % по массе тригидрида алюминия.

В [7] методами ТГА и определения 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 ее поверхности, а также образованием фосфорной кислоты и ее ангидридов, что блокирует доступ воздуха к горючему материалу и затрудняет процесс горения. Образование фосфорсодержащих веществ происходит по схеме



где Ph – C₆H₅.

В [8] представлен обзор по химии горения фосфорорганических соединений (ФОС). Рассмотрены химические процессы, протекающие в пламенах при введении в них добавок, механизмы превращения ФОС, а также механизмы влияния этих соединений на скорость горения, структуру, пределы распространения водородных и углеводородных пламен. Проанализирован механизм ингибирования пламени добавками ФОС. Механизм ингибирования пламени в газовой фазе объясняется гибелью Н и ОН радикалов на окислах фосфора:



В [9–11] было исследовано влияние добавок фосфор- и бромсодержащих антипиренов на концентрацию активных частиц в метановоздушном предварительно перемешанном пламени. Прямыми измерениями было показано, что добавки фосфор- и бромсодержащих антипиренов снижают концентрацию Н и ОН радикалов в пламени. Тем самым было показано, что местом действия фосфорсодержащих антипиренов является газовая фаза.

В [12] исследовалось усиление скорости разложения полистирола с помощью добавок антипирена. В работе использовались методы ТГА, определения КИ, масс-спектрометрии, газовой хроматографии и динамической спектроскопии. В качестве антипиренов были выбраны гексабромцик-

лододекан (ГБЦД), ТФФ, трифенилфосфин оксид (ТФФО), трифенилфосфина сульфид (ТФФС) и сера. Было показано, что в газовой фазе наибольший эффект на ингибирование пламени оказывают ГБЦД, ТФФ и ТФФО. Также был найден синергизм между фосфорсодержащими соединениями и серой.

В ряде работ [13; 14] исследована кинетика процесса термического разложения разных видов полиэтилена с низкими молекулярными весами при разных условиях.

В [13] методом ТГА исследована кинетика термического разложения полиэтилена высокого давления (ПВД), полиэтилена низкого давления (ПНД) и линейного полиэтилена низкого давления (ЛПНД). В предположении первого порядка реакции были определены значения энергии активации 333,2–343,2, 187,5–199,1, 219,2–230,1 кДж/моль и предэкспоненциальные множители $\sim 3 \cdot 10^{19}$, $1,3 \cdot 10^{10}$, $1,1 \cdot 10^{12}$ для ПВД, ПНД и ЛПНД соответственно. Эксперименты проводились при темпах нагрева 0,17, 0,5, 0,83 К/с.

В [14] исследовалась кинетика и механизм пиролиза при термическом разложении для ПВД, ПНД и полипропилена методом ТГА. Получены энергии активации: 238–247 кДж/моль для ПВД, 215–221 кДж/моль для ПНД и 179–188 кДж/моль для полипропилена. Эксперименты проводились при скорости нагрева образца 0,03, 0,17, 0,33, 0,83 К/с.

Итак, анализ литературных данных показал, что ТФФ обладает ингибирующими свойствами, т. е. замедляет или предотвращает протекание реакций как в конденсированной, так и в газовой фазе в процессе горения. Хорошо исследовано влияние ТФФ на обычный полиэтилен и другие полимеры. Добавление ТФФ повышает кислородный индекс, уменьшает скорость распространения пламени, увеличивает термостойкость материалов. Однако для СВМПЭ подобные работы не проводились. Вследствие этого актуальна задача по исследованию влияния ТФФ на термические свойства СВМПЭ. Кроме того, в данной работе исследования проводились при высоком темпе нагрева полимера (до 200 К/с) в отличие от условий, описываемых в литературе [2–5; 13; 14] (до 0,83 К/с). Высокий темп нагрева полимера более соответствует реальным условиям, возникающим при высокой скорости рас-

пространения пламени. Высокая скорость нагрева может изменить характер и пути термического разложения полимера, а кинетические параметры, полученные при этих условиях, будут более достоверно описывать условия в моделях распространения пожаров.

Целью данной работы является исследование влияния трифенилфосфата на процесс термического разложения и горения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с помощью динамического масс-спектрометрического термического анализа, микротермопар и визуализации процесса горения.

Экспериментальная часть

Образцы. Объектами данного исследования стали порошки чистых веществ СВМПЭ (размер гранул ~ 60 мкм, MW $\sim 5 \cdot 10^6$, Институт катализа СО РАН) и ТФФ ($(C_6H_5O)_3PO$, размер кристаллов $\sim 40-60$ мкм, MW = 326, Aldrich, > 99 %, CAS Number: 115-86-6), смеси на их основе (СВМПЭ / ТФФ 90/10, 95/5 масс.%) и прессованные образцы, изготовленные из этих смесей. Смеси готовились механическим перемешиванием порошков в течение 15–20 мин. Прессованные образцы диаметром 6,25 мм и высотой 6–10 мм изготавливались на прессе с усилием 2 т. При сжигании образцов их боковая поверхность ничем не покрывалась.

Термическое разложение смеси СВМПЭ и ТФФ. Определение температуры появления продуктов пиролиза в газовой фазе при термическом разложении исследуемых по-

рошков СВМПЭ/ТФФ проводилось в проточном реакторе методом динамического масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА) [15]. Это эффективный метод изучения кинетики и механизма термического разложения конденсированных систем, который имеет преимущества перед другими методами исследования. Он позволяет определять температуру появления продуктов пиролиза конденсированных веществ при термическом разложении при высоких темпах нагрева образцов. Способ ввода пробы в режиме молекулярного пучка позволяет отбирать как стабильные, так и промежуточные вещества (активные частицы, атомы и радикалы, пары труднолетучих веществ), а также исключает попадание в анализатор веществ, образующихся в ходе возможных гетерогенных реакций продуктов распада на горячих стенках зонда. В качестве анализатора был использован времяпролетный масс-спектрометр МСХ-4, энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ.

Проточный реактор (рис. 1) [16] представляет собой кварцевую трубку диаметром 1 см, по которой снизу вверх подается поток аргона ~ 5 см³/с (н. у.). Внутри трубки располагается металлическая кювета общим объемом $\sim 0,037$ см³. Кювета представляла собой форму лодочки, в которую помещалась навеска. Кювета нагревается при пропускании через нее электрического тока. Темп нагрева $\sim 100-200$ К/с. Температура кюветы контролировалась хромель-копелевой термопарой, приваренной к ее центру. В кювету помещалась навеска исследуемого порошка весом $\sim 1-2$ мг.

Видеосъемка состояния порошка внутри кюветы камерой Panasonic M3000 показала, что при нагреве малой навески порошкообразный образец переходит в расплав до начала разложения образца. Для исследуемых навесок максимальная толщина расплавленного слоя составляла ~ 250 мкм. Начало разложения (появление продуктов разложения в газовой фазе), протекающее при более высоких температурах, чем образование расплава, определялось масс-спектрометрическим методом. Таким образом, в работе исследуется кинетика разложения тонких слоев расплава исследуемых порошков. Кроме того, расплав обеспечивает плотный контакт с кюветой, что позволяет в кинетических исследованиях принять температуру

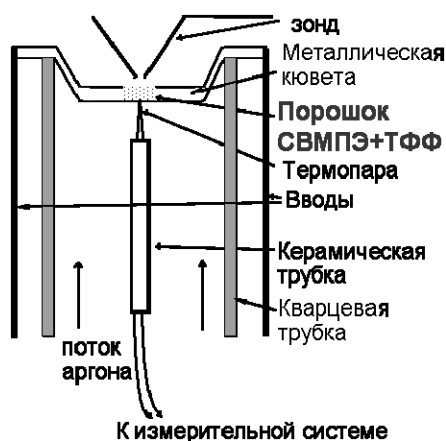


Рис. 1. Схема проточного реактора

образца равной температуре кюветы. Так же были проведены эксперименты с прессованным бруском полимера ($1 \times 1 \times 5 \text{ мм}^3$) из смеси порошков. Результат оказался аналогичным, т. е. прессованный образец, так же как и порошок, переходил в расплав до начала разложения образцов. Время полного прогрева прессованного образца по теоретическим расчетам составило примерно 4 с, что согласуется с экспериментом (за 4 с смесь и брусок превращались в сплав).

Определение кинетических параметров константы скорости реакции термического разложения конденсированных веществ. Основной принцип метода ДМСТА заключается в том, что регистрируемые с ее помощью интенсивности пиков I_i в масс-спектре пробы, отобранной на выходе реактора, прямо пропорциональны скоростям образования соответствующих продуктов разложения W_i :

$$W_i = W_{\text{Ar}} \frac{I_i}{I_{\text{Ar}}} \frac{1}{K_i}, \quad (1)$$

где K_i – калибровочный коэффициент; I_{Ar} , W_{Ar} – интенсивность массового пика аргона и объемная скорость потока аргона [15].

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 порядка n имеет вид

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

где k – константа скорости реакции: $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$; n – порядок реакции; α – доля образования i -го продукта, которая определялась как

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^t I_i dt}{\int_0^\infty I_i dt}. \quad (3)$$

На рис. 2 приведены типичные зависимости интенсивности массового пика 27 ($I_{27}(t)$) и температуры $T(t)$ при исследовании термического разложения смесей с СВМПЭ. Путем обработки экспериментальных зависимостей интенсивностей пиков масс i -го продукта с использованием формул (1)–(3) определялись значения α и $d\alpha/dt$ и вычислялись значения k для различных показаний

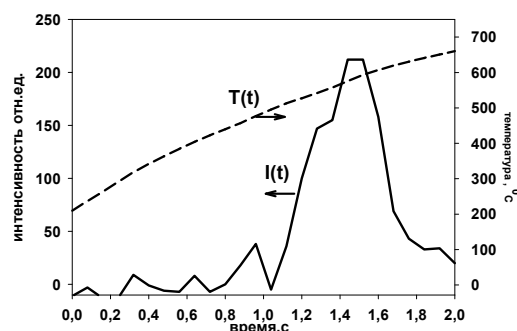


Рис. 2. Типичные зависимости интенсивности пика $m/z = 27$ (сплошная линия) и температуры нагревателя от времени (пунктирная линия) при исследовании термического разложения смесей с СВМПЭ

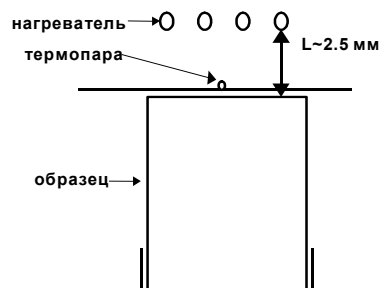


Рис. 3. Схема эксперимента для определения температуры и времени зажигания образцов с использованием термопар

температуры. Порядок реакции n варьировался таким образом, чтобы значения $k(1/T)$ описывались линейным уравнением. Полученные таким образом значения k в аррениусовских координатах позволяют определить энергию активации и частотный фактор константы скорости реакции, по которой образуется данный продукт.

Определение температуры и времени зажигания прессованных образцов СВМПЭ в воздухе проводились с применением микротермопар (рис. 3). Над верхним торцом образца, имеющим цилиндрическую форму диаметром 6,25 мм и высотой 6 мм, на расстоянии 2,5 мм располагался нихромовый нагреватель, который обеспечивал температуру вблизи поверхности верхнего торца прессованных образцов СВМПЭ / ТФФ около 400–500 °С. Образцы, расположенные в воздухе, нагревались вплоть до их воспламенения. Над поверхностью образца на

расстоянии 0,1–0,2 мм устанавливалась Pt/Pt-Rh термопара, покрытая антикаталитическим покрытием SiO_2 . Покрытие было необходимо для защиты термопары от перегорания при воспламенении образца из-за рекомбинации радикалов в пламени на ее поверхности. Диаметр проволок термопары 80 мкм, общий диаметр термопары вместе с покрытием 140 мкм. Показания АЦП переводились в температуру с помощью полинома для Pt/Pt-Rh, построенного по табличным данным [17]. Точность перевода милливольтов в температуру составила $\sim 1^\circ\text{C}$.

Результаты и обсуждение

Масс-спектрометрические исследования. Методами ДМСТА и микротермопар были получены зависимости интенсивностей пиков $I(t)$ продуктов разложения от времени

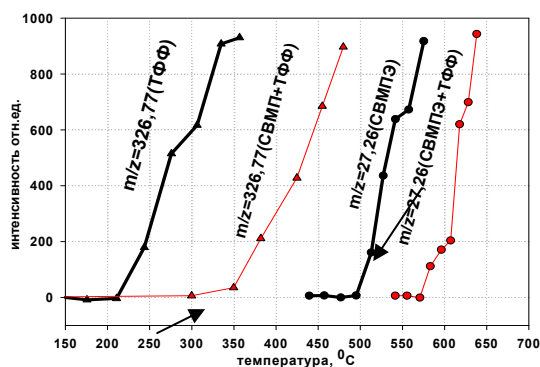


Рис. 4. Зависимость интенсивности массовых пиков продуктов пиролиза СВМПЭ, ТФФ (черная линия) и смеси 90/10 СВМПЭ / ТФФ (красная линия) от температуры

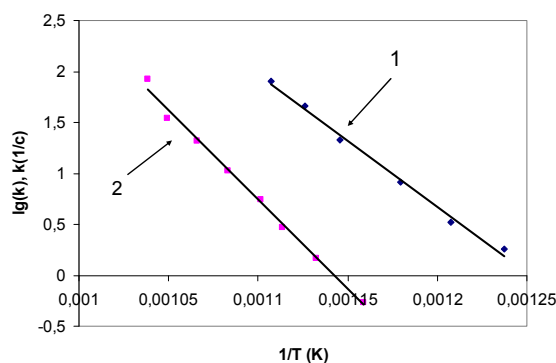


Рис. 5. Константа скорости реакции термического разложения СВМПЭ (линия 1) и смеси 90/10 СВМПЭ / ТФФ (линия 2)

и температуры смеси порошков от времени $T(t)$. На рис. 4 представлена зависимость интенсивности пиков продуктов пиролиза индивидуальных веществ (СВМПЭ, ТФФ) и смеси СВМПЭ + ТФФ от температуры. Видно, что температуры начала разложения (соответствует росту интенсивностей пиков на рисунке) индивидуальных веществ СВМПЭ и ТФФ (линии на рисунке) составляют ~ 210 и 500°C соответственно. Продукты разложения СВМПЭ и ТФФ, находящиеся в смеси, появляются при более высоких температурах (~ 300 и 570°C), чем индивидуальные вещества, и не одновременно. Первоначально в газовой фазе были зарегистрированы пики, соответствующие продуктам разложения ТФФ ($m/z = 326; 77$), а затем СВМПЭ ($m/z = 26; 27$).

Таким образом, обнаружено влияние трифенилфосфата на характер процесса термического разложения смеси порошкообразного СВМПЭ, выраженный в увеличении температуры начала появления в газовой фазе продуктов термического разложения СВМПЭ.

Кинетические параметры реакции термического разложения порошков чистого СВМПЭ и в смеси с 10 % ТФФ. Определение кинетических параметров (энергии активации и частотного фактора константы скорости) реакции термического разложения чистого СВМПЭ и в смеси с ТФФ (10%) проводилось по профилю интенсивности массового пика $m/z = 27$ с использованием формул (2), (3) в предположении порядка реакции $n = 1, 1,5, 2, 3, 4$. Для определения порядка реакции был выбран коэффициент детерминации (R^2).

На рис. 5 линией показана температурная зависимость константы скорости реакции термического разложения СВМПЭ и смеси 90/10 СВМПЭ / ТФФ, которая удовлетворительно описывает данные $k(T)$, полученные в эксперименте (символы). Установлено, что лучше всего процесс разложения СВМПЭ описывается реакцией второго порядка ($n = 2$) практически во всем диапазоне долей образования газообразного продукта разложения СВМПЭ ($\alpha \sim 0,007 \div 0,946$ для СВМПЭ + ТФФ, $\alpha \sim 0,06 \div 0,946$ для СВМПЭ).

Ниже приведены значения энергии активации (E_a) и частотного фактора (k_0) реакции термического разложения для чистого СВМПЭ и с добавкой 10 % ТФФ при темпе нагрева $\sim 150 \text{ K/c}$ (см. таблицу). Добавление

Кинетические параметры реакции термического разложения чистого СВМПЭ и с добавкой ТФФ при темпе нагрева ~ 150 К/с

Образец	$Ig(k_0^*), 1/c$	$E_a^*, \text{кДж/моль}$
СВМПЭ	$16,8 \pm 0,2$	249 ± 5
90 % СВМПЭ + 10 % ТФФ	$20,5 \pm 0,3$	340 ± 5

Примечание: (*) – эффективная реакция.

ТФФ увеличило энергию активации реакции термического разложения приблизительно на 90 кДж/моль, а также уменьшило в 15÷30 раз значение константы скорости термического разложения СВМПЭ в конденсированной фазе. Таким образом, ТФФ является антипиреном для СВМПЭ, местом действия которого является конденсированная фаза в процессе термического разложения.

Частотный фактор реакции термического разложения СВМПЭ ($10^{16,8}$ 1/с) и СВМПЭ / ТФФ (90/10) ($10^{20,5}$ 1/с) намного превышает характерное значение частотного фактора (k_0) элементарной реакции второго порядка, который составляет $\sim 10^{13}$ 1/с [18]. Это говорит о сложности реакции, а измеренные кинетические параметры являются эффективными.

Определение времени зажигания прессованных образцов СВМПЭ и СВМПЭ с добавкой 10 % ТФФ. Методом микротермопар были исследованы времена зажигания прессованных образцов СВМПЭ и с добавлением 10 % ТФФ. Зависимость температуры над образцом при нагреве, при зажигании и при стабильном горении от времени представлена на рис. 6 и 7. На кривой (см. рис. 6), полученной при нагреве образца при температуре 350 °С, зажигание образца произошло в момент времени 44 с, при этом нагрев образца продолжался еще 10 с. При выключении нагревателя пламя потухло. Дополнительный нагрев в течение еще 10 с (с 60 до 70 с на графике) привел к возникновению стабильного пламени. Дальнейшая зависимость температуры от времени соответствует температурному распределению в пламени СВМПЭ в воздухе при давлении 1 атм в зависимости от времени горения. В пламени наблюдается монотонный рост температуры примерно до 1 100 °С, так как поверхность образца движется от термопары со скоростью горения.

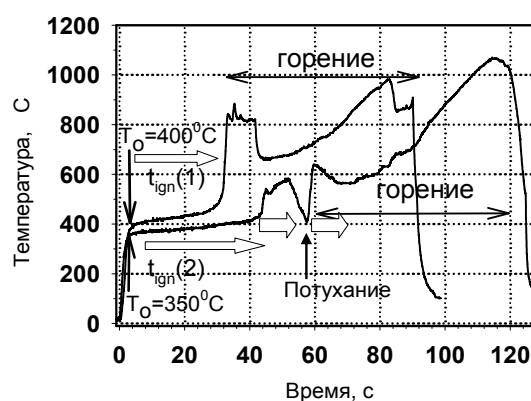


Рис. 6. Зависимость температуры в продуктах пиролиза и в пламени в зависимости от времени для чистого СВМПЭ при температурах пиролиза 350 и 400 °С

В случае нагрева образца до 400 °С пламя появилось через 30 с (см. рис. 6). При выключении нагревателя через 10 с, пламя не потухло и было стабильным. Ход кривой от 44 до 90 с также соответствует температурному распределению в пламени.

Таким образом, при температуре пиролиза (нагрева) равной 350 °С общее время зажигания образца СВМПЭ в атмосфере воздуха до возникновения стабильного пламени составило около 60–70 с, а при 400 °С уменьшилось в два раза.

Изучение задержки воспламенения чистого СВМПЭ и с добавкой 10 % ТФФ проводилось при температуре 400 °С, когда горение при воспламенении носило стабильный характер. На рис. 7 представлены две кривые, одна из которых соответствует кривой при температуре 400 °С на рис. 6. 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 на-

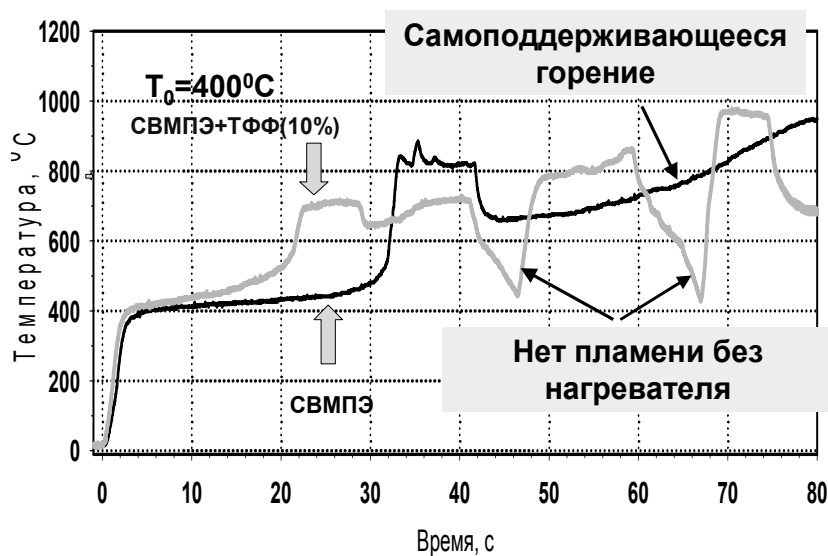


Рис. 7. Зависимость температуры над образцом и в пламени от времени для чистого СВМПЭ и с добавлением 10 % ТФФ при температуре пиролиза 400°C

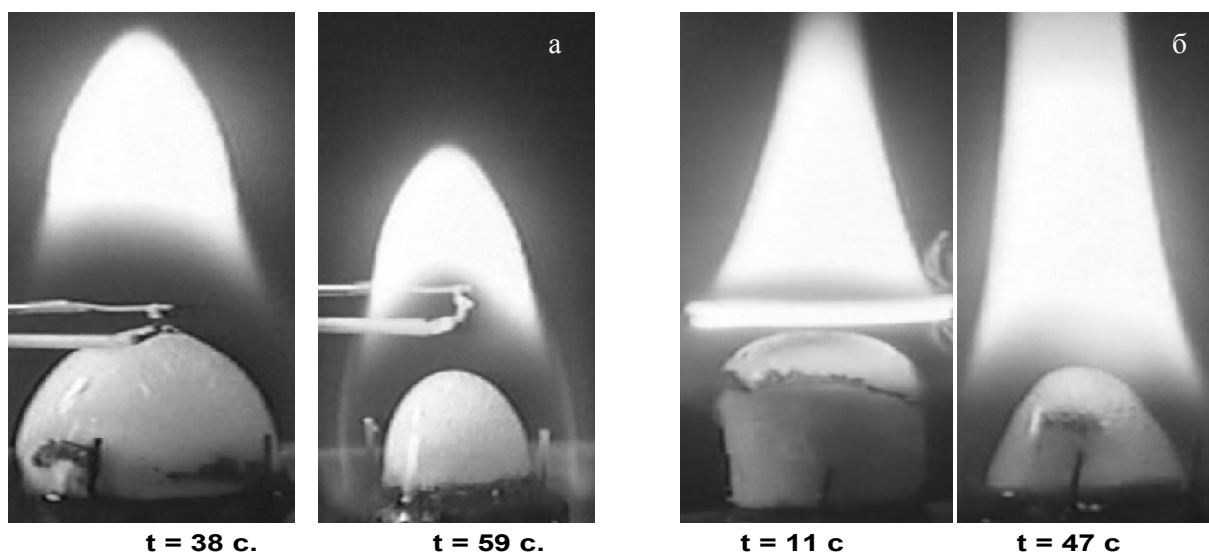


Рис. 8. Изображение пламени (по 2 кадра) в разные моменты времени в процессе горения образцов в воздухе при давлении 1 атм: а – чистый СВМПЭ; б – с добавкой 5 % ТФФ

блюдалось даже при многократном дополнительном нагреве во времена 32–40, 48–60, 66–74 с. Таким образом, добавка 10 % ТФФ к СВМПЭ привела к существенному снижению горючести СВМПЭ, характеризующейся отсутствием возникновения стабильного пламени при данных условиях воспламенения (периодический нагрев в течение 10 с).

Как показали масс-спектрометрические исследования пиролиза порошков ТФФ (см. рис. 3), продукты пиролиза ТФФ в смеси с СВМПЭ появляются в газовой фазе при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$. Этот факт также был отмечен в статье [2]. Можно предположить, что раннее появление пламени при пиролизе полиэтилена с добавкой трифенилфосфата

связано с вылетом в газовую фазу продуктов ТФФ.

Изменение визуальных характеристик пламени СВМПЭ с добавкой ТФФ. На рис. 8 показаны кадры в разные моменты времени в процессе горения образцов чистого СВМПЭ (см. рис. 8, а) и с добавкой 5 % ТФФ (см. рис. 8, б) в воздухе при давлении 1 атм. Характер горения образцов – свечобразный, пламя распространялось сверху вниз. Добавление ТФФ (5 %) повлияло на форму и светимость пламени (на рис. 8 видно только изменение формы). Пламя с добавкой ТФФ более желтое и коптящее. Увеличение светимости пламени образцов с ТФФ обусловлено образованием сажи в

пламени. Сажа в пламени образцов с ТФФ также наблюдалась на термопарах при проведении экспериментов по определению задержек воспламенения. Таким образом, на основании визуальных наблюдений можно заключить, что добавка ТФФ приводит к усиленному сажеобразованию в пламени. Нами было показано, что скорость разложения СВМПЭ с ТФФ существенно ниже, чем СВМПЭ (см. рис. 5). Можно предположить, что ингибирование процесса термического разложения СВМПЭ добавкой ТФФ в конденсированной фазе приводит к образованию более тяжелых соединений, вылетающих в газовую фазу, которые хуже разлагаются вблизи поверхности образцов и легко образуют сажу в зоне конечных продуктов при относительно невысокой температуре пламени (~ 1 100 °С).

При добавлении ТФФ (см. рис. 8, б) форма пламени становится вытянутой. Это свидетельствует об уменьшении скорости распространения пламени в газовой фазе. Таким образом, можно предположить, что добавка ТФФ ингибирует также скорость распространения диффузионного пламени, а местом действия трифенилфосфата как антипирена является также и газовая фаза.

Выводы

Методами динамического масс-спектрометрического термического анализа, микро-термопар и видеосъемки процесса исследовано влияние трифенилфосфата на процесс термического разложения сверхвысокомолекулярного полиэтилена при высокой скорости нагрева (~ 150 К/с), его воспламенения и горения.

Показано, что добавление трифенилфосфата в СВМПЭ изменяет характер процесса его термического разложения при пиролизе. Добавление 10 % трифенилфосфата (по массе) повышает температуру начала выхода продуктов пиролиза СВМПЭ до 570 °С по сравнению с разложением чистого СВМПЭ (~ 500 °С).

Установлено, что термическое разложение СВМПЭ эффективно описывается реакцией второго порядка в широких пределах по доле образования продуктов. Добавление 10 % трифенилфосфата приводит к повышению эффективного значения энергии активации реакции термического разложения СВМПЭ с 249 до 340 кДж/моль. Добавка

10 % ТФФ уменьшает скорость реакции разложения СВМПЭ в 15÷30 раз.

Добавка 10 % трифенилфосфата к СВМПЭ привела к существенному снижению горючести СВМПЭ, характеризующейся отсутствием возникновения стабильного пламени.

Добавление ТФФ влияет на форму и светимость диффузионного пламени СВМПЭ в воздухе, что связано с ингибирующим эффектом ТФФ на разложение СВМПЭ в конденсированной фазе и на скорость горения продуктов разложения в газовой фазе.

Таким образом, трифенилфосфат является эффективным антипиреном для сверхвысокомолекулярного полиэтилена и действует как в конденсированной, так и в газовой фазе. Результаты данной работы могут быть использованы на практике для снижения горючести материалов из СВМПЭ.

Список литературы

1. Галибеев С. С., Хайруллин Р. З., Архипеев В. П. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и Перспективы // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2008. Т. 2. С. 50–55.
2. Bok Nam Jang, Wilkie C. A. The Effects of Triphenylphosphate and Recorcinolbis on the Thermal Degradation of Polycarbonate in Air // *Thermochimica Acta*. 2005. Vol. 433. P. 1–12.
3. Jian Shi, Bo Jing, Xiaxuan Zou, Hongjun Luo, Wenli Dai. Investigation on Thermo-Stabilization Effect and Nonisothermal Degradation Kinetics of the New Compound Additives on Polyoxymethylene // *Journal Materials Science*. 2009. Vol. 44. P. 1251–1257.
4. Junfeng Xiao et al. Fire Retardant Synergism between Melamine and Triphenylphosphate in Poly(butylene terephthalate) // *Polymer Degradation and Stability*. 2006. Vol. 91. P. 2093–2100.
5. Thirumal M., Singha K., Dipak Khastgir. Halogen-Free Flame-Retardant Rigid Polyurethane Foams: Effect of Alumina Trihydrate and Triphenylphosphate on the Properties of Polyurethane Foams // *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. Vol. 116. P. 2260–2268.
6. UL-94 – Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Applications. Underwriters Laboratories Inc., 1996. Vol. 5.
7. Xiao W., He P., Hu G., He B. Study on the Flame-Retardance and Thermal Stability of

the Acid Anhydride-Cured Epoxy Resin Flame-retarded by Triphenyl Phosphate and Hydrated Alumina // *Journal of Fire Sciences*. 2001. Vol. 19. P. 369–377.

8. Коробейничев О. П., Шмаков А. Г., Шварцберг В. М. Химия горения фосфорорганических соединений // *Успехи химии*. 2007. Т. 76, вып. 11. С. 1094–1121.

9. Shmakov A. G., Shvartsberg V. M., Korobeinichev O. P., Beach M. W., Hu T. I., Morgan T. A. Structure of a Freely Propagating Rich CH₄/air Flame Containing Triphenylphosphine Oxide and Hexabromocyclododecane // *Combustion and Flame*. 2007. Vol. 149. No. 4. P. 384–391.

10. 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. Screening Approaches for Gas Phase Activity of Flame Retardants // *Proc. of the Combustion Institute*. 2009. Vol. 32. P. 2625–2632.

11. Shmakov A. G., Shvartsberg V. M., Korobeinichev O. P., Beach M. W., Hu T. I., Morgan T. A. Effect of the Addition of Triphenylphosphine Oxide, Hexabromocyclododecane, and Ethyl Bromide on a CH₄/O₂/N₂ Flame at Atmospheric Pressure // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2007. Vol. 43. No. 5. P. 501–508.

12. Beach M. W., Rondan N. G., Froese R. D., Gerhart B. B., Green J. G., Stobby B. G., Shmakov A. G., Shvartsberg V. M., Korobeinichev O. P. Studies of Degradation Enhancement of Polystyrene by Flame Retardant Addi-

tives // *Polymer Degradation and Stability*. 2008. Vol. 93. No 9. P. 1664–1673.

13. Jin Woo Park, Sea Cheon Oh, Hae Pyeong Lee, Hee Taik Kim, Kyong Ok Yoo. A Kinetic Analysis of Thermal Degradation of Polymers Using a Dynamic Method // *Polymer Degradation and Stability*. 2000. Vol. 67. P. 535–540

14. Aboulkas A., El harfi K., El Bouadil A. Thermal Degradation Behaviors of Polyethylene and Polypropylene. Part 1: Pyrolysis Kinetics and Mechanisms // *Energy Conversion and Management*. 2010. Vol. 51. P. 1363–1369.

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

16. Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., Shmakov A. G. Development and Application of Molecular Beam Mass-Spectrometry to the Study of ADN Combustion Chemistry // *Journal of Propulsion and Power*. 1998. Vol. 14. No. 6. P. 991.

17. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А. и др. Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1231 с.

18. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1974. 400 с.

Материал поступил в редакцию 14.09.2011

M. B. Gonchikzhapov, A. A. Paletsky, O. P. Korobeinichev

THE INVESTIGATION OF THERMAL DEGRADATION AND COMBUSTION OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT WITH THE ADDITION OF TRIPHENYLPHOSPHATE

The influence of triphenylphosphate (TPP) on ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) gasification under thermal decomposition was studied. The temperature at which formation of gaseous products begins was measured for pure and TPP-doped UHMWPE. The kinetics of thermal decomposition of pure UHMWPE and mixed with TPP at high rates of heating (~ 100–200 K/s) was studied. The activation energy and the pre-exponential factor of the rate constant of the decomposition reaction were determined for pure and TPP-doped UHMWPE. The time ignition of the samples in air at their heating from the top surface to a temperature of 350 and 400 °C was determined. The studies were conducted using dynamic mass-spectrometric thermal analysis (DMSTA) microthermocouples and visualization of process.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene, triphenylphosphate, flame retardant, kinetics of a reaction of decomposition, a rate of combustion.