УДК 541.124

СНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ДОБАВКАМИ ТРИФЕНИЛФОСФАТА

М. Б. Гончикжапов[1,2], А. А. Палецкий[1], Л. В. Куйбида[1], И. К. Шундрина[3], О. П. Коробейничев[1]

[1]Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, paletsky@kinetics.nsc.ru
[2]Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск
[3]Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, 630090 Новосибирск

Методами молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, динамического масс-спектрометрического термического анализа, микротермопар, термогравиметрии, газовой хромато/масс-спектрометрии исследовано термическое разложение и горение сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с добавками трифенилфосфата (ТФФ) при атмосферном давлении. Изучена кинетика термического разложения чистого СВМПЭ и в смеси с ТФФ при высоком (≈150 К/с) и низком (0.17 К/с) темпах нагрева. Определены эффективные значения константы скорости и энергии активации реакции термического разложения. Измерены скорости горения и профили температур в пламени СВМПЭ и СВМПЭ + ТФФ. Определен состав продуктов горения в зоне пламени, прилегающей к поверхности горения образцов. Обнаружены пары́ ТФФ в пламени. Установлено, что добавление ТФФ к СВМПЭ приводит к снижению горючести полимера. Показано, что ТФФ как антипирен действует как в конденсированной, так и в газовой фазе.

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

ВВЕДЕНИЕ

Существуют разные виды полиэтилена, отличающиеся физическими характеристиками. В настоящей работе исследован сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ).

СВМПЭ — полиэтилен с молекулярной массой более $1.5 \cdot 10^6$ г/моль. Сверхвысокая молекулярная масса 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), высокой морозостойкостью. В целом СВМПЭ можно определить как конструкционный полимерный материал с уникальными физико-механическими свойствами [1, 2], позволяющими применять его в разнообразных областях, в том числе в экстремальных условиях, где обычные марки полиэтилена низкого давления и многих других полимеров не выдерживают жестких условий эксплуатации.

СВМПЭ, как и все полиолефины, относится к горючим соединениям, поэтому вопросы снижения его горючести играют важную роль. Одним из известных методов повышения термической стойкости и снижения горючести полимеров является добавление антипиренов в их состав. Однако работ по снижению горючести СВМПЭ в литературе нет.

В качестве антипирена выбран трифенилфосфат (ТФФ). Согласно данным III ежегодной конференции по огнезащитным покрытиям (Fire Retardant Coatings III, Германия, Берлин, 2008 г.) фосфорорганические соединения (ФОС) стоят на втором месте по объему продаж (25 %) в ряду антипиренов. ТФФ в настоящее время рассматривается как антипирен для разных типов полимеров. В ряде работ, опубликованных в 2005–2010 гг. [3–8], исследовалось влияние добавок ТФФ на термические свойства различных полимерных соединений; эти исследования проводились при низких темпах нагрева (менее 50 К/мин).

© Гончикжапов М. Б., Палецкий А. А., Куйбида Л. В., Шундрина И. К., Коробейничев О. П., 2012.

В работах [3–7] было показано, что для ряда полимеров (поликарбонат [3], полиоксиметилен [4], поли(бутилен-терефталат) [5], полиуретановая пена [6], отвержденная эпоксидная смола [7]) добавление ТФФ повышает кислородный индекс, уменьшает скорость распространения пламени, увеличивает термостойкость материалов. Основными методами исследования были термогравиметрия (ТГА), инфракрасная фурье-спектроскопия, хромато/масс-спектрометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), сканирующая электронная микроскопия, а также стандартные и обязательные тесты на измерение кислородного индекса и горючесть полимеров (тест UL-94 [9]).

В работе [3] установлено, что при термическом разложении поликарбоната с 12 % ТФФ в потоке воздуха в начальный момент разложения (≈360 °С, ≈5 % потери массы) в газовой фазе присутствуют в значительном количестве вещества со связью Р—О. При потере массы ≈12 %, равной исходному количеству ТФФ в образце, ход кривой ТГА совпадал с ходом кривой ТГА для чистого поликарбоната. Методом хромато/масс-спектрометрии обнаружено, что при расходе массы образца вплоть до 10 % потеря массы связана только с выходом ТФФ в газовую фазу в виде паров. Малое количество соединений со связью Р—О при $T \approx 550$ °С, превышающей температуру кипения ТФФ (370 °С), как предполагают авторы, обусловлено образованием труднолетучих углеводородных соединений с участием ТФФ. Добавление ТФФ к поликарбонату при скоростном пиролизе (образцы помещались на предварительно нагретую поверхность) влияет на количество углеродистого остатка и не приводит к самовоспламенению образцов при $T = 600$ °С. При $T = 800$ °С индукционные периоды чистого поликарбоната и с добавкой практически не изменяются. Отсюда был сделан вывод, что ингибирование воспламенения поликарбоната добавкой ТФФ эффективнее действует при более низкой температуре.

В работе [10] было показано, что добавка 10 % ТФФ к СВМПЭ привела к существенному снижению горючести СВМПЭ, стабильное пламя не возникало вплоть до нагрева верхнего торца исследуемых образцов до $T = 400$ °С.

В обзоре [11] рассмотрены химические процессы в пламенах при введении в них добавок ФОС, механизмы превращения ФОС, а также механизмы влияния этих соединений на скорость горения, структуру, пределы распространения водородных и углеводородных пламен. Ингибирование пламени добавками ФОС авторы объясняли увеличением скорости рекомбинации Н и ОН в реакциях с оксидами и оксикислотами фосфора:

$$\mathrm{PO\cdot} + \mathrm{H\cdot} \rightarrow \mathrm{POH},$$

$$\mathrm{POH} + \mathrm{H\cdot} \rightarrow \mathrm{PO\cdot} + \mathrm{H_2},$$

$$\mathrm{PO\cdot} + \cdot\mathrm{OH} \rightarrow \mathrm{POOH},$$

$$\mathrm{POOH} + \mathrm{H\cdot} \rightarrow \mathrm{PO\cdot} + \mathrm{H_2O}.$$

Газофазный механизм действия фосфорсодержащих антипиренов, проявляющийся в снижении концентраций радикалов Н и ОН в пламени, был подтвержден прямыми измерениями в метановоздушном, предварительно перемешанном пламени при добавлении в него фосфорсодержащих антипиренов [12–14].

Влияние фосфорсодержащих антипиренов носит сложный характер, поскольку они могут действовать как в конденсированной, так и в газовой фазе. Так, например, в работе [8] было показано, что добавление фосфорсодержащих антипиренов (ТФФ, оксид трифенилфосфина, сульфид трифенилфосфина) к полистиролу увеличивает (а не уменьшает, как можно было бы предположить) скорость его разложения в конденсированной фазе, а ТФФ и сера проявляют синергетический эффект в ингибировании горения полистирола.

Одной из стадий процесса горения полимеров является их термическое разложение. Поэтому для понимания 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 [15, 16] методом ТГА в инертной среде (азот) при низких темпах нагрева (≈10 ÷ 50 К/мин) была исследована кинетика термического разложения полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и низкого давления (ПЭНД) с молекулярными массами, меньшими, чем у СВМПЭ. В работе [15] показано, что энергии активации E_a термического разложения полимеров с близкими молекулярными массами — линейный ПЭНД

и ПЭНД — отличаются всего лишь в ≈1.15 раза. В то же время энергия активации термического разложения ПЭНД, имеющего меньшую молекулярную массу, меньше в ≈1.8 раза, чем у ПЭВД, молекулярная масса которого больше. Значения E_a для ПЭНД близки [15, 16], а для ПЭВД существенно отличаются. Таким образом, опубликованные кинетические данные термического разложения однотипных полиэтиленов с молекулярными массами, меньшими, чем у СВМПЭ, имеют большой разброс, что не позволяет прогнозировать их значения для полимеров с большими молекулярными массами, как, например, СВМПЭ.

Для понимания воздействия антипиренов необходимо знать кинетику и механизм разложения полимеров без добавок и с добавками антипиренов, включая состав продуктов их термического разложения и горения в различных условиях, а также скорость горения и структуру их пламени.

В [17] был исследован состав летучих и полулетучих продуктов при пиролизе полиэтилена высокого давления в окислительной и инертной средах. Эксперименты проводились при T = 500 или 850 °C в кварцевом реакторе, помещенном в печь, в потоке воздуха (авторы [17] называют этот процесс горением) или азота. Пиролиз в окислительной среде протекал в условиях сильного недостатка кислорода. Летучие и полулетучие продукты пиролиза собирались на выходе реактора в течение всего эксперимента. Авторы определили осредненный состав продуктов пиролиза (около 230 веществ) в окислительной и инертной средах. Концентрация основных продуктов окисления CO и CO_2 существенно превышает концентрацию остальных углеводородных продуктов пиролиза. Основными углеводородными продуктами окислительного пиролиза ПЭВД при T = 500 °C (представлены в относительных 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 зарегистрированы пропин (2.8 %), этан (2 %), толуол (1.4 %). Основными углеводородными продуктами горения ПЭВД при T = 850 °C являлись этилен (43.5 %), метан (21.5 %), бензол (19.2 %). В малых количествах обнаружены пропилен (2.8 %), 1-бутин (2.7 %), бутадиен (2.6 %), изобутан (2.6 %), этан (1.5 %), 2-бутин (1.5 %), толуол (1.3 %). К сожалению, легкие углеводороды (C_1—C_6) при пиролизе ПЭВД в инертной среде в работе [17] не измерялись.

В работе [18] при пиролизе ПЭВД в потоке гелия при T = 750 °C обнаружены легкие углеводороды в близких количествах: метан, этилен, этан, пропилен. Аналогичные результаты получены в работе [19] при термическом разложении ПЭНД в струе горячего воздуха. Методом газовой хроматографии установлено, что основными компонентами разложения полиэтилена при T = 530 °C 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 [20] лишь частично подтвердил высказанное предположение. В пламени вблизи поверхности горения полиэтилена обнаружены лишь легкие углеводороды (C_1—C_2) CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 с максимумом концентрации на расстоянии ≈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 около 4 мм. В зависимости от концентрации кислорода ($\approx 0.21 \div 0.25$ молярной доли) максимальное значение температуры в пламени увеличивалось от 1 720 до 1 960 K. Скорость горения, измеренная в [20], была равна 6.6 г/(м$^2 \cdot$ с) (≈0.007 мм/с), температура поверхности горения составляла 900 K. Оценки, выполненные в работе [20], показали, что окисление полимера за счет гетерогенных реакций на поверхности дает около 20 % тепла, необходимого для его пиролиза, остальное тепло поступает из пламени.

Термическое разложение СВМПЭ изучалось в работе [21] методами ДСК и дериватографии. Показано, что молекулярная масса СВМПЭ ($0.9 \cdot 10^6$, $2.6 \cdot 10^6$, $4.6 \cdot 10^6$) не влияет на термическое разложение полиэтилена. Сравнение с близким по молекулярной массе полиэтиленом высокой плотности (MW = $0.2 \cdot 10^6$) показало, что СВМПЭ характеризуется более высокой температурой и теплотой плавления.

Таким образом, из литературы известны состав продуктов пиролиза полиэтиленов раз-

личных типов, кинетические параметры процесса термического разложения, состав продуктов горения. В литературе нет данных по влиянию фосфорсодержащих антипиренов на кинетику и состав продуктов разложения СВМПЭ. Кроме того, 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 ряда полимеров. В литературе достаточно хорошо описано влияние ТФФ на различные полимеры. Однако для СВМПЭ подобные исследования не проводились.

Выяснилось также, что в литературе отсутствуют работы по изучению кинетики разложения полимеров без добавок и с добавками антипиренов в условиях высоких скоростей нагрева (≈150 К/с), близких к условиям их горения.

Целью данной работы является изучение механизма действия антипиренов на горючесть полимеров на примере исследования влияния трифенилфосфата на процесс термического разложения и горения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, динамического масс-спектрометрического термического анализа, газовой хромато/масс-спектрометрии, термогравиметрического анализа, микротермопар и визуализации процесса горения. Исследование термического разложения полимеров проводилось при высоком темпе их нагрева (≈150 К/с). Высокий темп нагрева полимера более соответствует реальным условиям, возникающим при их горении. Высокая скорость нагрева может изменять характер и пути термического разложения полимера, а кинетические параметры, полученные при этих условиях, будут более достоверно описывать термическое разложение полимеров в условиях их горения, что позволит более корректно предсказывать их горючесть и эффективность действия антипиренов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами данного исследования были порошки чистых веществ: СВМПЭ, синтезированного в Институте катализа СО РАН (размер гранул ≈60 мкм, MW $\approx 5 \cdot 10^6$), и ТФФ ($(C_6H_5O)_3PO$, размер кристаллов $\approx 40 \div 60$ мкм, MW = 326, Aldrich > 99 %, CAS Number 115-86-6); смеси СВМПЭ + ТФФ (90/10, 95/5 % (по массе)) и прессованные из них образцы. Смеси готовили механическим перемешиванием порошков в течение $15 \div 20$ мин. Образцы диаметром 6.25 или 10 мм, высотой $6 \div 20$ мм изготавливали на прессе с усилием 2 т. При сжигании боковую поверхность образцов ничем не покрывали.

Определение температуры появления продуктов пиролиза в газовой фазе при термическом разложении исследуемых порошков СВМПЭ и СВМПЭ + ТФФ проводилось в проточном реакторе методом динамического масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА) [10, 22]. Проточный реактор (рис. 1) [23] представляет собой кварцевую трубку диаметром 1 см, по которой снизу вверх подается поток аргона ≈5 см^3/с (н. у.). Внутри трубки располагалась кювета (в форме лодочки), изготовленная из ленточной танталовой фольги толщиной 0.1 мм и высотой ≈2 мм, общим объемом ≈0.037 см^3. Кювета нагревалась при пропускании через нее электрического тока. Темп нагрева $\approx 100 \div 200$ К/с. Температура кюветы контролировалась хромель-копелевой термопарой диаметром 50 мкм, приваренной к ее центру. В кювету помещалась навеска исследуемого порошка массой $\approx 1 \div 2$ мг. Видеосъемка камерой Panasonic M3000 состояния порошка внутри кюветы показала, что при нагреве малой навески порошкообразный образец переходит в расплав до начала разложения образца. Для исследуемых навесок мак-

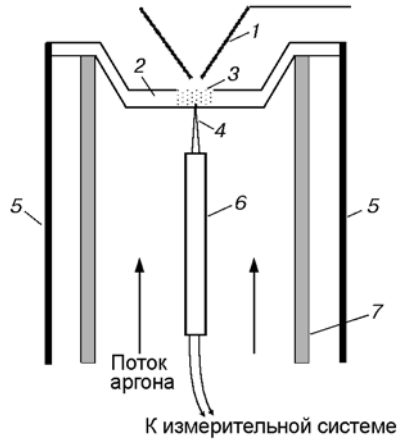

Рис. 1. Схема проточного реактора:

1 — зонд, *2* — металлическая кювета, *3* — порошок СВМПЭ + ТФФ, *4* — термопара, *5* — электровводы, *6* — керамическая трубка, *7* — кварцевая трубка

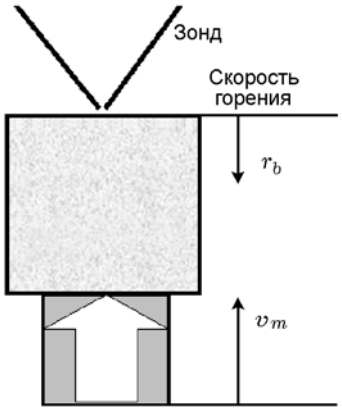

Рис. 2. Схема постановки эксперимента для исследования структуры пламени

симальная 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 образца равной температуре кюветы. Эксперименты по изучению структуры диффузионного пламени при горении прессованных образцов в воздухе проводились с помощью шагового двигателя, перемещающего горящий образец по направлению к зонду (рис. 2). Прессованный образец устанавливался на подложке, на расстоянии 2.5 мм от его поверхности располагался нихромовый нагреватель в форме спирали, витки которой находились в плоскости, параллельной поверхности образца. После поджигания нагреватель отодвигался в сторону, а образец перемещался по направлению к зонду со скоростью v_m, превышающей скорость горения образца r_b. Относительная скорость сближения образца и зонда составляла ≈0.3 мм/с. Таким образом, зонд производил отбор продуктов горения из пламени на различных расстояниях от поверхности горения. По такой же схеме регистрировался температурный профиль в пламени СВМПЭ и СВМПЭ + ТФФ, только вместо зонда параллельно поверхности образца на расстоянии 10 мм от нее располагалась Pt-PtRh термопара, покрытая антикаталитическим покрытием SiO_2. Диаметр проволок термопары 80 мкм, общий диаметр термопары вместе с покрытием 140 мкм. После воспламенения образец перемешался по направлению к термопаре со скоростью, превышающей скорость горения образца, вплоть до касания спаем термопары поверхности образца.

Для идентификации состава продуктов в пламени при горении прессованных образцов использовался также метод хромато/масс-спектрометрии. Проба продуктов вблизи поверхности горения отбиралась через металлический капилляр диаметром 0.6 мм с толщиной стенки ≈0.1 мм из зоны пламени синеватого цвета (шириной ≈3 мм) при горении СВМПЭ и СВМПЭ + 10 % ТФФ. Объем пробы составлял около 1 см^3. Анализ пробы проводился на хромато/масс-спектрометре Agilent HP 6890N/5973N. В хромато/масс-спектрометре использовалась колонка типа DB-1 длиной 30 м, внутренним диаметром 250 мкм и толщиной покрытия селаксан $[OSi(CH_3)_2]_n$ 0.25 мкм. Расшифровка масс-спектров выполнялась автоматически с помощью встроенного программного обеспечения.

Термогравиметрический анализ был проведен на синхронном ТГ/ДСК анализаторе STA 409 PC (Netzsch) с алюминиевым тиглем в среде гелия. Масса навески $3 \div 4$ мг. Нагрев проводился со скоростью 10 К/мин от 30 до 550 °С. После проведения экспериментов тигли оставались светлыми и блестящими, остаточная масса полимера практически равнялась нулю, т. е. разложение СВМПЭ проходило без образования сажи, копоти и углеродистого остатка.

Скорость горения образца (осевая скорость горения) и скорость распространения пламени вдоль его боковой поверхности измерялись по записям процесса на видеокамеру Panasonic M3000. Скорости горения вдоль оси и вдоль поверхности определялись путем деления длины сгоревшей части образца и расстояния, пройденного пламенем вдоль боковой поверхности, на время.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическое разложение СВМПЭ без добавки и с добавкой ТФФ при существенно отличающихся темпах нагрева

На рис. 3 представлена зависимость интенсивности пиков продуктов пиролиза инди-

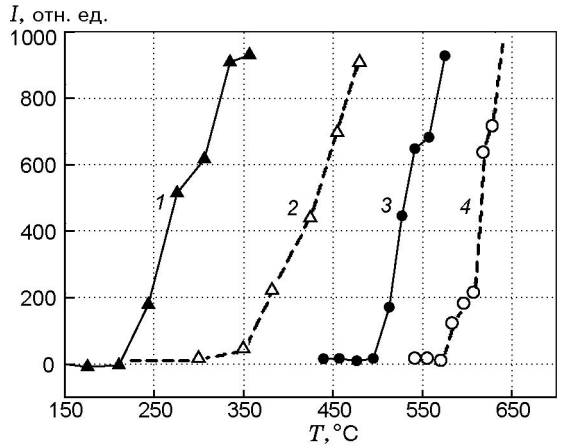

Рис. 3. Зависимость интенсивности массовых пиков 27 для СВМПЭ и 326 для ТФФ, зарегистрированных в продуктах пиролиза СВМПЭ (*3*), ТФФ (*1*) и смеси СВМПЭ/ТФФ (*4*, *2*) от температуры

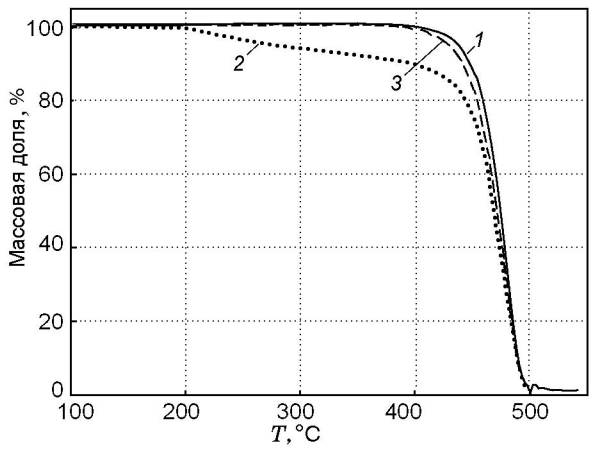

Рис. 4. Термогравиметрические кривые для СВМПЭ и СВМПЭ + 10 % ТФФ:

1 — СВМПЭ, *2* — СВМПЭ + 10 % ТФФ, *3* — получена из кривой *2* (см. текст); темп нагрева 10 К/мин

видуальных веществ (СВМПЭ, ТФФ) и их смеси от температуры. Видно, что температура начала разложения индивидуального ТФФ (кривая *1*) составляет ≈210 °С, индивидуального СВМПЭ (кривая *3*) — ≈500 °С. Разложение СВМПЭ и ТФФ, находящихся в смеси, начинается при более высоких температурах, чем разложение индивидуальных веществ: ТФФ (кривая *2*) при $T \approx 300$ °С и СВМПЭ (кривая *4*) при $T \approx 570$ °С. Продукты разложения появляются не одновременно. Вначале в газовой фазе были зарегистрированы пики, соответствующие продуктам разложения ТФФ, $m/z = 326$ (материнский пик), $m/z = 77$ (осколочный пик), а затем — соответствующие продуктам разложения СВМПЭ, $m/z = 26$, 27.

Заметим, что массовые пики 27 и 26 могут принадлежать двум основным углеводородам — пропилену и бутадиену. Эти данные находятся в соответствии с результатами работы [3] и подтверждают тот факт, что до начала разложения СВМПЭ в газовую фазу выходят только пары ТФФ, являющегося антипиреном, по данным [14] эффективно действующим в газовой фазе.

Таким образом, обнаружено ингибирующее влияние ТТФ на скорость термического разложения СВМПЭ, заключающееся в увеличении температуры начала появления в газовой фазе продуктов термического разложения СВМПЭ.

Методом ТГА было исследовано термическое разложение образцов СВМПЭ и СВМПЭ + 10 % ТФФ при низком темпе нагрева (≈10 К/мин). На рис. 4 видно, что при нагреве смеси СВМПЭ + 10 % ТФФ заметная убыль массы начинается при температуре $T \approx 200$ °С. Это значение температуры соответствует появлению паров ТФФ при его быстром нагреве (кривая *1* на рис. 3). Таким образом, ТФФ в смеси с СВМПЭ ведет себя при низком темпе нагрева как индивидуальное вещество и не взаимодействует с СВМПЭ. Картина нагрева смеси ТФФ + СВМПЭ аналогична обнаруженной в [3] для смеси ТФФ + поликарбонат. 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 ТТФ от 100 до 90 %. Эта доля равна исходному количеству ТФФ, т. е. он весь выделяется из смеси. На втором участке ($400 \div 500$ °С) происходит разложение оставшихся 90 % исходной массы смеси. Результат нормировки 90 % массы к 100 % в диапазоне $400 \div 500$ °С (получен умножением на 100/90) представлен на рис. 4 кривой *3*. Видно, что кривые *1* и *3* почти совпадают. Данный факт указывает на то, что в смеси остался только СВМПЭ. Это подтверждает сделанный ранее вывод, что ТФФ и СВМПЭ в смеси при низком темпе нагрева не взаимодействуют друг с другом. Продукты их разложения/испарения вы-

Таблица 1

Кинетические параметры реакции термического разложения СВМПЭ и СВМПЭ + 10 % ТФФ при различных темпах нагрева

Материал	n	dT/dt, К/с	$\lg(k_0$, [с$^{-1}$])	E_a, кДж/моль	E_a, кДж/моль [16]
СВМПЭ[1]	1	0.17	13.2 ± 0.2	223 ± 5	ПЭВД: 243 ± 5 ПЭНД: 218 ± 3
СВМПЭ + ТФФ(90/10) [1]	1	0.17	12.5 ± 0.3	213 ± 5	—
СВМПЭ[2]	2	150	16.8 ± 0.2	249 ± 5	—
СВМПЭ/ТФФ(90/10)[2]	2	150	20.5 ± 0.3	340 ± 5	—

Примечание. [1]ТГА, [2]ДМСТА, n — порядок реакции.

деляются по отдельности: вначале испаряется весь ТФФ, потом разлагается СВМПЭ.

В табл. 1 (1-я, 2-я строки) представлены кинетические параметры термического разложения СВМПЭ и СВМПЭ + ТФФ при медленном темпе нагрева (0.17 К/с), полученные путем обработки термогравиметрических кривых (см. рис. 4) по методике, описанной в [10, 22]. Видно, что значения энергии E_a и скорости разложения k_0 для СВМПЭ с добавкой ТФФ и без нее близки, т. е. добавление 10 % ТФФ не влияет на кинетику распада СВМПЭ в условиях низкого темпа нагрева. Этот результат вполне очевиден, так как ТФФ полностью выходит в газовую фазу до начала разложения СВМПЭ. Значение E_a при низком темпе нагрева СВМПЭ близко к литературным данным [16] для других типов полиэтилена (ПЭНД, ПЭВД).

На рис. 5 в аррениусовских координатах представлены константы скорости термического разложения СВМПЭ, полученные при обработке результатов экспериментов при низком темпе нагрева (метод ТГА). Видно, что в области температур $400 \div 500$ °С эти константы скорости, экстраполированные в область высоких температур, лежат ниже значений, установленных для СВМПЭ методом ДМСТА при высоком темпе нагрева в области более высоких температур ($530 \div 730$ °С). Данные по константам скорости термического разложения ПЭНД и ПЭВД из работы [15] не обсуждаются, так как их абсолютные значения меньше на три порядка, чем для СВМПЭ, полученные двумя разными методами. Результаты для ПЭНД из работы [24] близки к константам скорости термического разложения СВМПЭ и СВМПЭ + ТФФ, полученным при обработке данных ТГА.

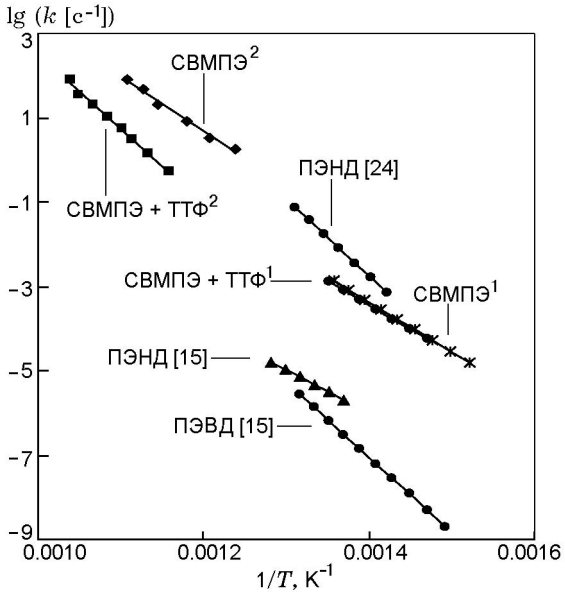

Рис. 5. Константы скорости термического разложения различных видов полиэтилена (СВМПЭ, ПЭНД и ПЭВД) при различных темпах нагрева:

данные настоящей работы: [1]метод ТГА ($\approx 0.17 \div 0.33$ К/с), [2]метод ДМСТА (150 К/с) [10]

Для сравнения в табл. 1 приведены значения E_a и частотного фактора k_0 того же процесса при существенно более высоком (в $\approx$900 раз) темпе нагрева ($\approx$150 К/с) [10], полученные методом ДМСТА. Видно, что эти константы скорости термического разложения чистого СВМПЭ выше, чем определенные с помощью ТГА. Энергии активации этого процесса (см. табл. 1), полученные разными методами, близки между собой, а значения k_0 отличаются на три порядка (в случае метода ДМСТА — еще больше). Можно предположить, что более высокая скорость разложения

СВМПЭ при существенно более высоком темпе нагрева связана с изменением путей разложения в конденсированной фазе, и можно ожидать различные составы продуктов разложения.

В случае термического разложения при высоком темпе нагрева смеси константы скорости для СВМПЭ и СВМПЭ + ТФФ оказались различными (рис. 5 и табл. 1, строки 3 и 4), что, в отличие от низкого темпа нагрева, свидетельствует о влиянии ТФФ на термическое разложение СВМПЭ при высоком темпе нагрева. Добавление ТФФ увеличило энергию активации реакции термического разложения на ≈90 кДж/моль, а также уменьшило в $15 \div 30$ раз константу скорости термического разложения СВМПЭ. Таким образом, при высоком темпе нагрева (≈150 К/с) ТФФ понижает скорость разложения СВМПЭ, т. е. может быть ответственным за снижение горючести полимера.

Различие значений константы скорости при существенно отличающихся темпах нагрева свидетельствует об изменении процесса термического разложения СВМПЭ при переходе в область более высоких температур, а следовательно, кинетические данные, полученные при высоких (а не низких) темпах нагрева, больше подходят для моделирования процессов горения полимеров без добавок и с добавками антипиренов.

Структура пламени при горении СВМПЭ без добавки и с добавкой ТФФ

Методом обработки видеоизображения получены локальные скорости горения образцов диаметром 10 мм, изготовленных из СВМПЭ и СВМПЭ + ТФФ. Установлено, что добавка ТФФ в количестве 5 % по массе уменьшает скорости горения вдоль оси и вдоль поверхности образцов примерно в $2 \div 2.5$ раза (с 0.1 до 0.04 мм/с и с 0.25 до 0.11 мм/с соответственно). Скорость горения чистого СВМПЭ в неподвижном воздухе в ≈14 раз выше, чем в условиях [20], когда на торец образца полиэтилена направлен поток воздуха.

На рис. 6 представлены профили температур в диффузионном пламени СВМПЭ и СВМПЭ + 10 % ТФФ, полученные с помощью системы сканирования зоны пламени полимера и микротермопар. Температура измерялась вдоль оси образца. Видно, что при добавлении 10 % ТФФ температура пламени понизилась по всей зоне. Так, например, на расстоянии $l = 5$ мм от поверхности горения понижение температуры составило ≈400 °С (от 1 600 до 1 200 °С). Температура поверхности горения образцов СВМПЭ (≈670 °С) при добавлении ТФФ не изменилась, а ее абсолютное значение близко к данным [20] (≈630 °С) при горении полиэтилена низкой плотности.

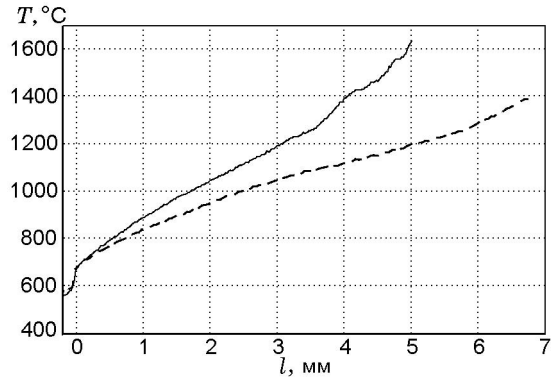

Рис. 6. Профили температуры в диффузионном пламени при горении в воздухе СВМПЭ (сплошная линия) и СВМПЭ + 10 % ТФФ (штриховая линия)

На рис. 7 показана зависимость интенсивности массовых пиков 44, 18, 27, 26, 326 основных продуктов (CO_2, H_2O, ТФФ), образующихся в пламени, от расстояния l до поверхности горения образца. Кислород в этой

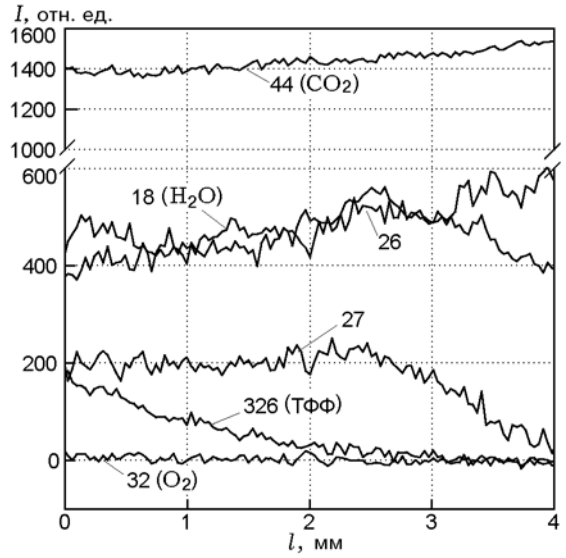

Рис. 7. Зависимость интенсивности массовых пиков (m/z = 27, 26, 326, 44, 18) веществ, отобранных из пламени, от расстояния до поверхности горения образца СВМПЭ + 10 % ТФФ

зоне пламени не обнаружен вплоть до расстояния 4 мм от поверхности горения СВМПЭ. Таким образом, пиролиз СВМПЭ протекает без участия кислорода. Согласно хромато/масс-спектрометрическому анализу, результаты которого представлены ниже, массовые пики 27 и 26 могут принадлежать двум основным углеводородам, обнаруженным в пламени, — пропилену и бутадиену.

В газовой фазе на расстоянии $l = 0 \div 3$ мм обнаружены пары ТФФ, что свидетельствует о том, что и при горении СВМПЭ + 10 % ТФФ антипирен (по крайней мере, часть его) выходит в газовую фазу. В табл. 2 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. Согласно данным [8, 11–14] пары ТФФ ингибируют углеводородные пламена. Это указывает на то, что местом действия антипирена ТФФ является не только конденсированная, но и газовая фаза.

На рис. 8 показаны кадры видеосъемки пламени в различные моменты времени в процессе горения в воздухе при давлении 1 атм образцов чистого СВМПЭ (рис. 8,*а*) и с добавкой 5 % ТФФ (рис. 8,*б*). Как и при горении свечи, пламя распространялось сверху вниз. Как видно из рисунка, добавление ТФФ (5 %) влияет на форму и светимость пламени. Оно стало более желтым и коптящим, видны сажистые языки в верхней части пламени. Последний кадр на рис. 8 для обоих образцов свидетельствует о том, что при добавлении ТФФ ширина фронта пламени на боковой поверхности увеличилась. Так как массовая 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.

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 на хромато/масс-спектрометре. Этим методом был определен состав продуктов термического разложения чистого СВМПЭ, отобранных из зоны пламени на расстоянии $1 \div 3$ мм от поверхности горения образца. Ко-

Таблица 2

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

m/z	Интенсивность пиков	
	ТФФ	ТФФ в пламени
326	100	100
77	44	33
65	33	27
51	20	25

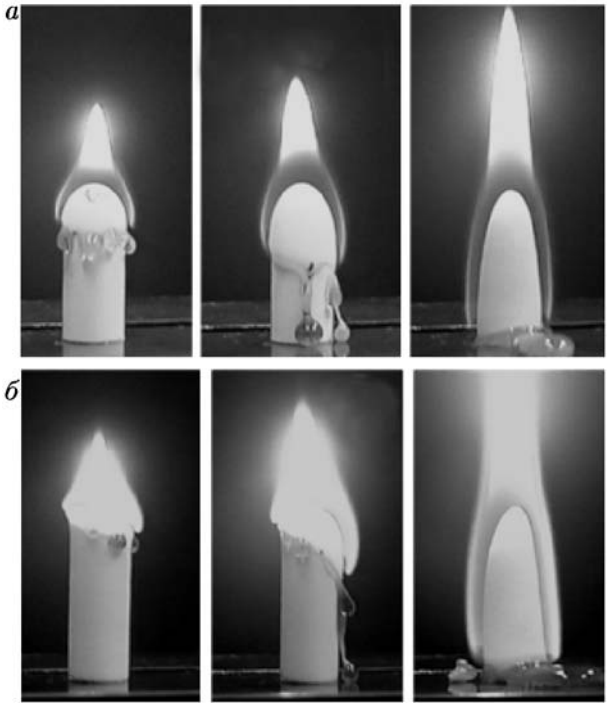

Рис. 8. Изображение пламени в различные моменты времени в процессе горения образцов в воздухе при давлении 1 атм:

а — чистый СВМПЭ, *б* — СВМПЭ с добавкой 5 % ТФФ

Таблица 3

Объемный состав продуктов горения (%), отобранных из зоны пламени СВМПЭ и СВМПЭ + 10 % ТФФ (не менее 0.5 %), прилегающей к поверхности горения, и состав продуктов пиролиза ПЭВД и ПЭНД

Название	Брутто-формула	СВМПЭ	СВМПЭ + 10 % ТФФ	ПЭВД [17]	ПЭНД [19]
Пропилен	C_3H_6	27 ± 5	24 ± 5	15.1	35
Пропин	C_3H_4	8.6 ± 2	—	2.8	17
Бутадиен	C_4H_6	42.9 ± 2	41 ± 4	9.9	—
Циклопентадиен	C_5H_6	4.5 ± 2	6.7 ± 2	—	—
Пентен	C_5H_{10}	3 ± 0.4	6.5 ± 0.5	—	—
Бензол	C_6H_6	8.3	8.3	5.5	—
Гексен	C_6H_{12}	7	11 ± 1	—	—
Гептен	C_7H_{14}	0.8	2.2 ± 0.4	—	—
Другие предельные углеводороды	C_nH_{2n+2}	<0.5	—	—	—
Гексадиен	C_6H_{10}	—	<1	—	—
Гептан	C_7H_{16}	—	<0.5	—	—
Метан	CH_4	—	—	7.2	5
Этан	C_2H_6	—	—	2	—
Этилен	C_2H_4	—	—	36.6	30
Пропан	C_3H_8	—	—	—	13
Бутан	C_4H_{10}	—	—	7.7	—
Бутин	C_4H_6	—	—	7.1	—

личественный состав углеводородных продуктов представлен в табл. 3. Основными из них вблизи поверхности горения являются пропилен, бутадиен, пентен, пропин, бензол. Их концентрации воспроизводились в различных экспериментах, а концентрации гексена, гептена, пентена, циклопентадиена сильно изменялись. Можно предположить, что последние являются промежуточными в этой зоне и их концентрации сильно зависят от места отбора пробы, которое точно не контролировалось. Наличие у большинства соединений (см. табл. 3) хотя бы одной двойной связи подтверждает предположение о механизме разрыва цепи полимера, представленное в работе [25]. Дробление полимерной цепи предположительно идет до тех пор, пока не образуются производные летучих алканов. Об этом факте свидетельствует очень маленькое содержание предельных углеводородов с большой массой.

Добавление 10 % ТФФ, как видно из табл. 3, приводит к появлению новых соединений по сравнению с горением чистого СВМПЭ. Однако основные компоненты остались теми же. Появление новых соединений, скорее всего, связано с влиянием ТФФ на окисление продуктов пиролиза СВМПЭ. Возможно также, что ТФФ взаимодействует с СВМПЭ в конденсированной фазе и изменяет пути его разложения.

Анализ табл. 3 показал, что два основных углеводородных соединения (пропилен и бутадиен) содержатся как в составе продуктов пиролиза ПЭВД и ПЭНД [17, 19], так и в составе продуктов вблизи поверхности горения СВМПЭ. Существенным отличием является отсутствие этилена в продуктах 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 [17, 19] термическое разложение образцов ПЭНД и ПЭВД проводилось при недостаточно высокой темпе-

ратуре. В работе [25] этилен практически отсутствовал в продуктах пиролиза ПЭНД при температуре 590 и 700 °C. Еще одно важное отличие заключается в том, что большинство других продуктов пиролиза ПЭНД и ПЭВД (кроме бутина) являются предельными углеводородами (C_2H_{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 табл. 3 в составе продуктов горения пары ТФФ не представлены, поскольку они конденсировались на стенках шприца. Это было установлено анализом на хромато/масс-спектрометре продуктов смыва со стенок шприца.

ВЫВОДЫ

Методами зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, динамического масс-спектрометрического термического анализа, термогравиметрии, микротермопар, хромато/масс-спектрометрии и видеосъемки процесса изучено влияние трифенилфосфата на горение и термическое разложение сверхвысокомолекулярного полиэтилена при низких (0.17 К/с) и высоких скоростях нагрева (≈150 К/с).

Путем обработки полученных данных найдены скорости и константы скорости термического разложения СВМПЭ без добавки и с добавкой ТФФ. Установлено, что скорость и константы изменяются при переходе от низких к высоким скоростям нагрева, близким к условиям в волне горения полимера. Поэтому для моделирования процессов горения полимеров необходимо использовать кинетические параметры, полученные в условиях высоких скоростей нагрева.

Показано, что добавление трифенилфосфата в СВМПЭ ингибирует его термическое разложение. Добавка 10 % ТФФ уменьшает скорость реакции разложения СВМПЭ в $\approx 15 \div 30$ раз.

Идентифицированы ключевые вещества (пропилен, бутадиен, ТФФ), измерены распределения интенсивностей пиков их масс в зоне пламени смеси СВМПЭ + ТФФ, прилегающей к поверхности горения. Добавление ТФФ понижает температуру по всей зоне пламени и увеличивает ширину зоны пламени, что связано с ингибирующим эффектом ТФФ на скорость окисления продуктов пиролиза СВМПЭ в пламени. Это соответствует результатам ранее проведенных исследований, согласно которым добавка ТФФ в углеводородные пламена понижает концентрацию гидроксила в пламени.

Таким образом, ТФФ 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.

Авторы выражают благодарность В. А. Захарову за предоставленные образцы сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Галибеев С. С., Хайруллин Р. З., Архиреев В. П.** Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы // Вестн. Казан. технол. ун-та. — 2008. — Т. 2. — С. 50–55.
2. **Mark H. F., Bikales N. M., Overberger Ch. G., Mendes G.** Encyclopedia of polymer science and technology. — New York: A Wiley Interscience Publ., 1986. — V. 6. — P. 490.
3. **Jang B. N., Wilkie Ch. A.** The effects of triphenylphosphate and recorcinolbis on the thermal degradation of polycarbonate in air // Thermochim. Acta. — 2005. — V. 433. — P. 1–12.
4. **Jian Shi, Bo Jing, Xiaxuan Zou, Hongjun Luo, Wenli Dai.** Investigation on thermostabilization effect and nonisothermal degradation kinetics of the new compound additives on polyoxymethylene // J. Mater. Sci. — 2009. — V. 44. — P. 1251–1257.
5. **Junfeng Xiao et al.** Fire retardant synergism between melamine and triphenyl phosphate in poly(butylene terephthalate) // Polymer Degrad. Stab. — 2006. — V. 91. — P. 2093–2100.
6. **Thirumal M., Singha K., Khastgir D.** Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foams: Effect of alumina trihydrate and triphenylphosphate on the properties of polyurethane foams // J. Appl. Polymer Sci. — 2010. — V. 116. — P. 2260–2268.
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 // J. Fire Sci. — 2001. — V. 19. — P. 369–377.
8. **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 additives // Polymer Degrad. Stab. — 2008. — V. 93, N 9. — P. 1664–1673.

9. **Underwriters** Laboratories Inc. UL-94 — Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Applications. — 1996. — V. 5.
10. **Гончикжапов М. Б., Палецкий А. А., Коробейничев О. П.** Исследование процесса термического разложения и горения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с добавлением трифенилфосфата // Вестн. НГУ. Сер. Физика. — 2011. — Т. 6, № 4. — С. 123–132.
11. **Коробейничев О. П., Шмаков А. Г., Шварцберг В. М.** Химия горения фосфорорганических соединений // Успехи химии. — 2007. — Т. 76, № 11. — С. 1094–1121.
12. **Shmakov A. G., Shvartsberg V. M., Korobeinichev O. P., Beach M. W., Hu T. I., Morgan T. A.** Structure of a freely propagating rich CH_4/air flame containing triphenylphosphine oxide and hexabromocyclododecane // Combust. Flame. — 2007. — V. 149, N 4. — P. 384–391.
13. **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. Combust. Inst. — 2009. — V. 32. — P. 2625–2632.
14. **Шмаков А. Г., Шварцберг В. М., Коробейничев О. П., Бич М. В., Хью Т. И., Морган Т. А.** Влияние добавок трифенилфосфиноксида, гексабромциклододекана и бромистого этила на пламя смеси $CH_4/O_2/N_2$ при атмосферном давлении // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 5. — С. 12–20.
15. **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 Degrad. Stab. — 2000. — V. 67. — P. 535–540.
16. **Aboulkas A., El Harfi K., El Bouadil A.** Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms // Energy Conv. Management. — 2010. — V. 51. — P. 1363–1369.
17. **Font R., Aracil I., Fullana A., Conesa J. A.** Semivolatile and volatile compounds in combustion of polyethylene // Chemosphere. — 2004. — V. 57. — P. 615–627.
18. **Wampler T. P.** Thermal behavior of polyolefins // J. Anal. Apll. Pyrol. — 1989. — V. 15. — P. 187–195.
19. **Kawaguchi O., Ohtani T., Kojima H.** Thermal decomposition process of a polyethylene pellet in a hot stagnation flow // Combust. Sci. Technol. — 1997. — V. 130. — P. 411–421.
20. **Pitz W. J., Brown N. J., Sawyer R. F.** The structure of a poly(ethylene) opposed flow diffusion flame // Proc. 18th Symp. (Intern.) Combust. — 1981. — P. 1871–1879
21. **Rudnik E., Dobkowski Z.** Thermal degradation of UHMWPE // J. Therm. Anal. — 1997. — V. 49. — P. 471–475.
22. **Коробейничев О. П.** Динамическая зондовая масс-спектрометрия пламен и процессов разложения конденсированных систем // Физика горения и взрыва. — 1987. — Т. 23, № 5. — С. 64–76.
23. **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 // J. Propulsion and Power. — 1998. — V. 14, N 6. — P. 991.
24. **Ceamanos J., Mastral J. F., Millera A., Aldea M. E.** Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene. Comparison of isothermal and dynamic experiments // J. Anal. Appl. Pyrol. — 2002. — V. 65. — P. 93–110.
25. **Ueno T., Nakashima E., Takeda K.** Quantitative analysis of random scission and chain-end scission in the thermal degradation of polyethylene // Polymer Degrad. Stab. — 2010. — V. 95 — P. 1862–1869.

Поступила в редакцию 14/XII 2011 г.,
в окончательном варианте — 6/IV 2012 г.