

- ◆ при размерах $X_p \geq 0,25$, $Y_p \geq 0,25$ источников энергии предельным условием реализации зажигания в системе «одиночная частица – ПММА – воздух» является $\Theta_p = 0,75$;
- ◆ изменение теплосодержания (за счет Θ_p) «горячей» частицы характеризуется тремя режимами зажигания (по расположению зоны воспламенения в газовой фазе).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глушков Д.О., Захаревич А.В., Стрижак П.А. Зажигание жидкого конденсированного вещества погружающимся источником ограниченной энергоемкости // Химическая физика и мезоскопия. – 2012. – Т. 14, № 4. – С. 483-498.
2. Захаревич А.В., Стрижак П.А. Пожарная опасность взаимодействия источников ограниченного теплосодержания с легковоспламеняющимися жидкостями // Пожарная безопасность. – 2011. – № 4. – С. 70-75.
3. Glushkov D.O., Strizhak P.A. Heat and Mass Transfer at Ignition of Solid Condensed Substance with Relatively Low Calorific Power by a Local Energy Source // Journal of Engineering Thermophysics. – 2012. – Vol. 21, № 1. – P. 69-77.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор А.С. Заворин.

Глушков Дмитрий Олегович – Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Энергетический институт; e-mail: dmitriyog@tpu.ru; 634050, г. Томск, пр-т Ленина, 30; тел.: 83822701777 (доп. 1957), 89138626292; к.ф.-м.н.; ассистент.

Кузнецов Гений Владимирович – e-mail: elf@tpu.ru; тел.: 83822563613; зам. проректора-директора по научной работе; д.ф.-м.н.; профессор.

Стрижак Павел Александрович – e-mail: pavelspa@tpu.ru; тел.: 83822701777 (доп. 1910), 89039134829; д.ф.-м.н.; профессор.

Glushkov Dmitriy Olegovich – National Research Tomsk Polytechnic University, Power Institute; e-mail: dmitriyog@tpu.ru; 30, Lenina avenue, Tomsk, 634050, Russia; phone: +738227017771957, +79138626292; cand. of phys.-math. sc.; assistant.

Kuznetsov Geniy Vladimirovich – e-mail: elf@tpu.ru; phone: +73822563613; deputy director on research work; dr. of phys.-math. sc.; professor.

Strizhak Pavel Aleksandrovich – e-mail: pavelspa@tpu.ru; phone: +738227017771910, +79039134829; dr. of phys.-math. sc.; professor.

УДК 541.124

А.А. Палецкий, М.Б. Гончикжапов, И.К. Шундрин, О.П. Коробейничев

МЕХАНИЗМ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ДОБАВКАМИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ*

Методами зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, динамического масс-спектрометрического термического анализа, термогравиметрии, микротермопар, хромато/масс-спектрометрии и видеосъемки процесса горения изучено влияние трифенилфосфата на процесс горения и термического разложения образцов полиэтилена, отличающихся молекулярным весом. Показано, что добавка ТФФ в полиэтилен влияет на время задержки зажигания, скорость горения, скорость термического разложения, температуру поверхности при горении, изменение состава продуктов сгорания. ТФФ является эф-

* Работа частично поддержана СО РАН грантом № 49.

фактивным ингибитором, действующим как в газовой, так и в конденсированной фазе (к-фазе). Механизм действия ингибитора в газовой фазе пламени связан с обрывом цепей в результате реакции рекомбинации радикала (в основном ОН-радикала) с продуктами разложения ТФФ. Механизм действия ТФФ в к-фазе может быть связан с тем, что антипирен вступает в реакции с радикалами, тем самым препятствуя реакции переноса радикала в радикальном процессе разложения цепи ПЭ. Эффективность уменьшения горючести образцов ПЭ добавками ТФФ возрастает с уменьшением его молекулярной массы. Для моделирования процессов горения полимеров целесообразно использовать кинетические параметры, полученные в условиях высоких скоростей нагрева.

Полиэтилен; горение; зажигание; ингибирование; антипирен; горючесть; трифенилфосфат.

A.A. Paletsky, M.B. Gonchikzhapov, I.K. Shundrina, O.P. Korobeinichev

THE MECHANISM OF REDUCING COMBUSTIBILITY OF POLYETHYLENE OF DIFFERENT MOLECULAR WEIGHT BY ADDING PHOSPHORUS-CONTAINING COMPOUNDS

The methods of probe molecular-beam mass spectrometry, dynamic mass-spectrometric thermal analysis, thermal gravimetry, microthermocouples, chromato/mass spectrometry and video recording were used to investigate the effect of triphenylphosphate on the process of combustion and thermal decomposition of polyethylene specimens with different molecular weight. It has been shown that addition of TPP to polyethylene affects the ignition delay time, the burning rate, the rate of thermal decomposition, the surface temperature during combustion, and the composition of the pyrolysis products. TPP is an effective flame retardant, effectively acting both in the gas and condensed phase (K-phase). The mechanism of the action of the flame retardant in the gas phase of flame is related to the of the chain terminations as a result of radical recombination reactions (primarily with OH radicals) with the TPP decomposition products. The mechanism of TPP action in the K-phase may be related to the fact the flame retardant reacts with radicals, thus interfering with the reaction of radical transfer in the radical decomposition process of polyethylene chain rupture. The effectiveness of reducing the combustibility of polyethylene specimens by TPP additives increases, as its molecular weight decreases. To model the polymer combustion processes, it is reasonable to use the kinetic parameters obtained under conditions of high heating rates.

Polyethylene; combustion; ignition; inhibition; flame retardants; combustibility; triphenylphosphate.

Для снижения горючести полимеров в их состав вводят добавки антипиренов. Наиболее эффективными добавками являются химически активные антипирены, большой класс среди которых занимают фосфорсодержащие соединения. Так, например, по данным крупного производителя антипиренов ICL-Industrial Products (США) количество патентов с использованием фосфорсодержащих антипиренов (ФСА) за 2007–2012 гг. составило ~30 % (7900) от их общего количества [1].

Механизм снижения горючести добавками антипиренов является чрезвычайно сложным и мало изученным. Антипирены могут действовать как в конденсированной, так и в газовой фазе. Одним из наиболее важных механизмов действия антипиренов является ингибирование ими цепных реакций в пламени. Прямым доказательством этого механизма являются представленные на рис. 1 результаты измерения концентраций радикала ОН в метановоздушном предварительно перемешанном пламени при введении в пламя типичных фосфор-, бром- и серасодержащих антипиренов [2–5]. В работе [5] установлена корреляция между степенью снижения концентрации ОН в пламени метана, допированным указанными выше антипиренами, и их эффективностью в снижении горючести полистирола. Было показано, что ингибирование пламени добавками ФСА объясняется увеличением скорости рекомбинации Н и ОН в их реакциях с окислами и окси кислотами фосфора:

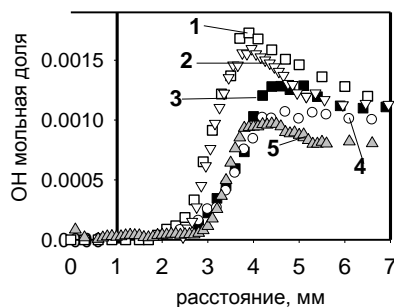
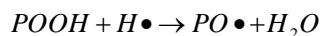
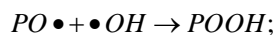
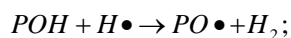
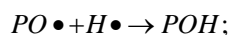


Рис. 1. Концентрация радикала OH в метано-воздушном пламени (1) при введении в пламя антипиренов: 2 – сера; 3 – гексабромциклододекан; 4 – трифенилфосфиноксид; 5 – трифенилфосфат

Анализ литературы показал, что трифенилфосфат (ТФФ), являющийся представителем ФСА, широко используется в различных полимерах таких, как поликарбонат [6], полиоксиметилен [7], поли(бутилен-терефталат) [8], полиуретановая пена [9], отвержденная эпоксидная смола [10]. Добавление ТФФ повышает кислородный индекс (КИ), уменьшает скорость распространения пламени, увеличивает термостойкость материалов.

Влияние ФСА носит сложный характер. Так, например, в работе [4] было показано, что добавление ФСА (ТФФ, оксид трифенилфосфина (ТФФО), сульфид трифенилфосфина (ТФФС)) к полистиролу увеличивает (а не уменьшает, как можно было бы предположить) скорость его разложения в конденсированной фазе.

Горючесть полимера и эффективность действия в нем антипирена зависит от его молекулярного веса. Количество таких работ крайне ограничено. Так, например, в работе [11] было показано, что горючесть полиэтилена низкого давления (ПНД) с $MW_1 = 35\ 000$ меньше, чем полиэтилена (ПЭ) с немного большим молекулярным весом $MW_2 = 72\ 000$. При пиролизе при $590\ ^\circ\text{C}$ ПНД с меньшим молекулярным весом количество образующихся легких углеводородов (C_1-C_8) больше, а тяжелых углеводородов (C_9-C_{38}) меньше, чем в случае пиролиза ПНД ($MW_2 = 72\ 000$). В работе [12] при исследовании методом термического анализа ПЭ с молекулярными весами, существенно отличающимися от использованных в работе [11] (сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ): $0.9 \cdot 10^6$, $2.5 \cdot 10^6$, $4.5 \cdot 10^6$; ПНД: $2.6 \cdot 10^5$), было показано, что молекулярный вес не влияет на процесс термического разложения ПЭ, а влияет на температуру и энтальпию его плавления.

Известно, что параметры термического разложения, зажигания и горения полимеров, а также полимеров с различными ингибирующими добавками используются в нормативных документах при оценке их класса горючести. Поэтому большинство исследовательских работ по этой теме имеют практическую направленность. Число работ, описывающих детальный механизм горючести полимеров с добавками антипиренов, очень ограничено из-за сложности протекающих физических и химических процессов в полимере в условиях возникновения и распространения пламени. Исследование этих процессов требует широкого спектра методов и применения дорогостоящего оборудования.

Целью данной работы является изучение влияния ТФФ на горючесть полиэтилена различного молекулярного веса с помощью широкого набора экспериментальных методик (молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, динамический масс-спектрометрический термический анализ (ДМСТА) [13–15], газовая хромато/масс-спектрометрия, термический анализ, метод микротермопар), включая стандартные (измерение кислородного индекса, задержки воспламенения). Метод ДМСТА позволяет определять кинетические параметры термического разложения полимеров в условиях высоких скоростей нагрева образцов (~ 150 К/с), близких к условиям их горения. Объектами исследования были образцы полиэтилена низкого давления ПЭ1 и ПЭ2, а также сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с молекулярными весами 10^5 , $3.8 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^6$ (Институт катализа СО РАН) соответственно без добавок и с добавками ТФФ. Полученные данные являются базой для анализа механизма снижения горючести полиэтилена добавками фосфорсодержащих соединений.

Влияние добавок ТФФ на снижение горючести СВМПЭ. В работах [13–15] авторы провели исследования термического разложения и горения СВМПЭ с добавками ТФФ с использованием перечисленных выше методов. Было показано, что добавление ТФФ ингибирует процесс термического разложения СВМПЭ в инертной среде только при быстрых темпах нагрева (~ 150 К/с). Было получено, что при добавлении 10 % ТФФ энергия активации термического разложения СВМПЭ в инертной среде увеличивается с 139 до 263 кДж/моль, кислородный индекс СВМПЭ/ТФФ повышается с 16,4 до 19,7, скорость горения прессованных образцов в воздухе уменьшается в ~ 2 раза. Уменьшение константы скорости термического разложения в инертной среде в ~ 10 раз при высоком темпе нагрева при добавлении 10 % ТФФ свидетельствует об ингибирующем действии антипирена в конденсированной фазе (К-фазе). Установлено, что добавление ТФФ к СВМПЭ приводит к снижению горючести полимера: отсутствовало стабильное горение образца при длительном нагреве верхнего его торца до температуры 400 °С, тогда как в образцах без добавки ТФФ при тех же условиях зажигания образец стабильно горел. При нагреве поверхности образцов СВМПЭ/ТФФ(10 %) до 600 °С образцы воспламенялись и горели стабильно, однако в измеренном температурном профиле вдоль центральной оси температура понизилась с 1600 до 1200 °С на расстоянии 5 мм от поверхности горения в сравнении с горением чистого СВМПЭ. При исследовании структуры диффузионного пламени установлено наличие паров ТФФ в газовой фазе на расстоянии до ~ 3 мм от поверхности горения. Таким образом, часть антипирена, выходит в газовую фазу в виде паров, что приводит, как показано выше, к понижению концентрации гидроксила в зоне пламени, ингибированию химических реакции в пламени и уменьшению скорости распространения пламени. Ингибирование пламени также подтверждается увеличением ширины светящейся зоны пламени в 1.5 раза при введении в образец антипирена (по результатам анализа видеосъемки процесса горения образца), что может быть объяснено снижением в присутствии паров ТФФ скорости распространения пламени. Анализ структуры пламени показал отсутствие кислорода в заметных количествах вблизи поверхности горения, т.е. при зажигании полимера его пиролиз идет в окислительной среде, а при диффузионном горении его пиролиз происходит в инертной атмосфере. Основным продуктом пиролиза СВМПЭ при его горении является бутadiен (~ 42 об. %), отсутствует этилен, практически все соединения являются нециклическими непредельными углеводородами (C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4}) и циклическими – бензол, циклопентадиен. Это существенно отличается от литературных данных по продуктам пиролиза ПЭНД, проводимых при низких значениях температуры, где основным продуктом является этилен ($\sim 30\div 35$ %) [16, 17], а другими продуктами - бутadiен и предельные углеводороды (C_nH_{2n+2}), но находится в соответствии с данными [18], где этилен образуется в незначительных количествах при температурах пиролиза ~ 600 °С и выше. Наличие у

большинства продуктов пиролиза при горении СВМПЭ соединений хотя бы с одной двойной связью подтверждает предположение о механизме разрыва цепи полимера, представленное в работе [18], которое связано с дроблением полимерной цепи до тех пор, пока не образуются производные летучих алканов. Анализ состава продуктов пиролиза при горении показал, что состав продуктов вблизи поверхности горения СВМПЭ с добавкой 10 % ТФФ качественно не изменяется, но количество легких продуктов пиролиза (бутадиен, пропилен) несколько уменьшается, а тяжелых (гексен, гептен) увеличивается. Такое изменение состава продуктов пиролиза при добавке ТФФ может быть связано с тем, что антипирен вступает в реакции с радикалами, тем самым препятствуя реакции переноса радикала в радикальном процессе разложения цепи ПЭ.

Таким образом, в работах [13–15], показано, что ТФФ является эффективным антипиреном для сверхвысокомолекулярного полиэтилена, который действует как в конденсированной, так и в газовой фазе.

Кинетика окислительной деструкции СВМПЭ по данным термического анализа. На рис. 2 в аррениусовских координатах представлена найденная нами константа скорости разложения СВМПЭ при его нагреве со скоростью 10 К/мин в зависимости от концентрации кислорода и добавки ТФФ (10 %). Константы скорости получены в предположении первого порядка реакции. 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 логарифм предэкспоненциального множителя $\lg k_0$ (13.2/9.3/7.7). Добавка ТФФ действует как катализатор, ускоряя процесс термического разложения СВМПЭ в окислительной среде, при этом тем сильнее, чем больше концентрация кислорода. 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. Полученные данные важны для понимания загорания образцов полиэтилена. Более высокая скорость окислительной деструкции СВМПЭ/ТФФ в сравнении с СВМПЭ, объясняет уменьшение задержки загорания СВМПЭ при добавлении ТФФ при температуре 400 °С [14]. Однако дальнейшее самоподдерживающееся горение образца СВМПЭ/ТФФ контролируется его деструкцией в инертной среде (кислород отсутствует вблизи поверхности горения), когда антипирен или не влияет на скорость деструкции (низкие скорости нагрева), или ингибирует разложение (высокие скорости нагрева). Поэтому без дальнейшего подогрева воспламенившихся образцов 90 % СВМПЭ+10 % ТФФ их стабильного самоподдерживающегося горения не наблюдается.

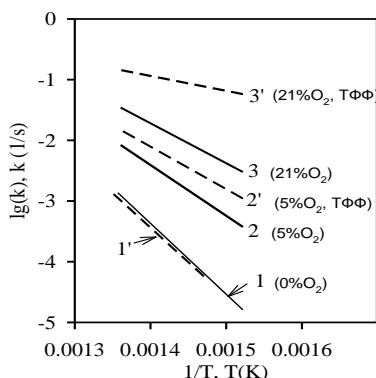


Рис. 2. Константа скорости разложения СВМПЭ и СВМПЭ/ТФФ(10 %) при низком темпе нагрева (10 К/мин) в зависимости от концентрации кислорода и добавки ТФФ

Кинетика деструкции ПЭ в инертной среде при высоком темпе нагрева (~150 К/с) в зависимости от молекулярного веса. На рис. 3 и в табл. 1 представлены кинетические параметры реакции термического разложения ПЭ различного молекулярного веса без добавки и с добавкой 10 % ТФФ в инертной среде при высоком темпе нагрева (~ 150 К/с). Видно, что разложение всех исследованных образцов ПЭ при высоком темпе нагрева протекает с близкой скоростью, хотя энергия активации для ПЭ1 немного больше, чем для ПЭ2 и СВМПЭ. Однако ингибирующее влияние добавки ТФФ различно: одинаково для ПЭ2 и СВМПЭ и существенно больше для ПЭ1. Эффективность влияния ТФФ на константу скорости разложения образцов ПЭ с разным молекулярным весом представлена на рис. 4.

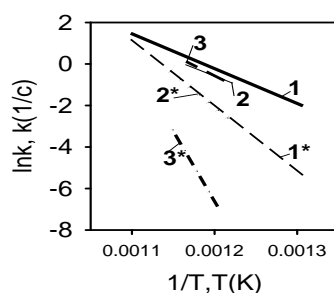


Рис. 3. Константа скорости разложения ПЭ и ПЭ/ТФФ(10%) в инертной атмосфере при высоком темпе нагрева (150 К/мин). 1 – СВМПЭ, 1* – СВМПЭ+10 % ТФФ; 2 – ПЭ2, 2* – ПЭ2+10 % ТФФ; 3 – ПЭ1, 3* – ПЭ1+10 % ТФФ ПЭ2+10 % ТФФ; 3–ПЭ1, 3*– ПЭ1+10 % ТФФ

Таблица 1

Кинетические параметры реакции термического разложения ПЭ различного молекулярного веса без добавки и с добавкой 10 % ТФФ в инертной среде при высоком темпе нагрева (~150 К/с)

| | Инертная среда (Аргон) | |
|-----------|------------------------|-------------|
| | lgk, k(1/c) | E, кДж/моль |
| ПЭ1 | 10,1 | 172 |
| ПЭ1/ТФФ | 32,4 | 561 |
| ПЭ2 | 7,9 | 139 |
| ПЭ2/ТФФ | 16 | 270 |
| СВМПЭ | 8,6 | 139 |
| СВМПЭ/ТФФ | 15,5 | 261 |

Таким образом, эффективность влияния ТФФ на термическое разложение ПЭ при высоком темпе нагрева носит не монотонный характер. Термическое разложение полимеров в инертной атмосфере является частью процесса их горения в диффузионном режиме.

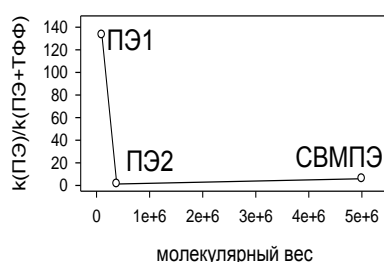


Рис. 4. Эффективность влияния 10 % ТФФ на константу скорости термического разложения ПЭ ($T = 833 \text{ K}$) при высоком темпе нагрева ($\sim 150 \text{ K/c}$) в зависимости от молекулярного веса

Влияние молекулярного веса полиэтилена на его горючесть и эффективность ингибирования его разложения и горения добавками ТФФ. Опыты показали, что уменьшение молекулярного веса ПЭ на порядок – СВМПЭ и ПЭ2 – не изменило время задержки воспламенения полимеров ($\sim 44 \text{ с}$) в окислительной среде при температуре поверхности $\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$. Зажигание ПЭ1 при этих условиях не происходило в течение 20 мин. При этом на поверхности образца образовывался углеродистый каркас, а сам образец становился прозрачным на расстоянии около 4 мм от поверхности нагрева, не изменяя исходной цилиндрической формы.

На рис. 5 представлены значения скорости горения образцов ПЭ и изменение состава продуктов разложения при их горении в зависимости от молекулярного веса. ПЭ с наименьшим молекулярным весом имеет максимальную скорость горения (0,3 мм/с), которая с увеличением веса полимера немонотонно 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 молекулярного веса ПЭ доля легких компонентов ($\text{C}_4\text{--}\text{C}_5$) уменьшается, а доля тяжелых ($\text{C}_6\text{--}\text{C}_7$) увеличивается, что находится в соответствии с данными [11]. Состав продуктов термического разложения ПЭ в инертной атмосфере приведен в табл. 2. Наличие более тяжелых продуктов пиролиза в газовой фазе при горении ПЭ с большим молекулярным весом требует больших затрат энергии на их дальнейший распад и окисление, чем более легких.

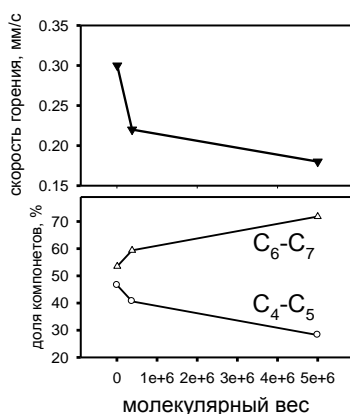


Рис. 5. Скорость горения образцов ПЭ в воздухе и доля легких ($\text{C}_4\text{--}\text{C}_5$) и тяжелых ($\text{C}_6\text{--}\text{C}_7$) углеводородных компонентов в продуктах термического разложения в инертной атмосфере в зависимости от молекулярного веса ПЭ

Таблица 2

Состав продуктов термического разложения образцов ПЭ различного молекулярного веса в инертной среде

| | СВМПЭ | ПЭ2 | ПЭ1 |
|---|-------|------|------|
| Бутадиен (C ₄ H ₆) | 12,7 | 22,6 | 27 |
| Пентен (C ₅ H ₁₀) | 11,5 | 12,4 | 13 |
| Пентан (C ₅ H ₁₂) | 4 | 5,6 | 6,5 |
| Гексен (C ₆ H ₁₂) | 45 | 39 | 35,9 |
| Гексан (C ₆ H ₁₄) | 5,8 | 5,6 | 5,4 |
| Гептен (C ₇ H ₁₄) | 13,8 | 9 | 7,6 |
| Гептан (C ₇ H ₁₆) | 6,9 | 5,6 | 4,4 |

На рис. 6 показано, что с уменьшением молекулярного веса ПЭ увеличивается эффективность ингибирования горения, т.е. скорость горения ПЭ1 при добавлении 10 % ТФФ уменьшается в 10 раз, а скорость горения СВМПЭ в 2 раза. Также при добавлении ингибитора уменьшается температура поверхности горения полимера: для ПЭ1 на ~ 45 градусов от 625 °С, и для СВМПЭ на ~15 от 605 °С. Эффективность ингибирования определялась как отношение изменения параметра при добавлении ингибитора к начальной величине параметра.

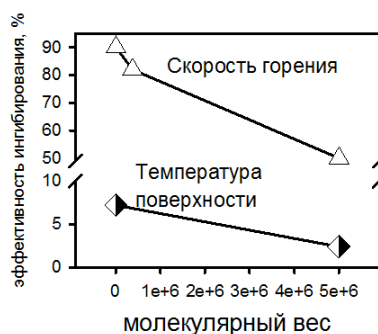


Рис. 6. Эффективность ингибирования скорости диффузионного горения и температуры поверхности ПЭ с различным молекулярным весом при добавлении 10 % ТФФ

На рис. 7 представлена структура диффузионного пламени СВМПЭ/ТФФ (10 %) вдоль центральной оси. Профили концентраций веществ были построены с использованием количественных данных по углеводородам, полученных хроматографическим анализом при отборе пробы на расстоянии 2 мм от поверхности горения и калибровочных экспериментов по парам ТФФ. Анализ материального баланса по данным структуры пламени показал, что половина ингибитора ТФФ выходит в газовую фазу в виде паров. Такие оценки проводятся впервые и могут быть использованы для развития модели ингибирования процессов горения полимеров как в конденсированной, так и в газовой фазе.

Измерение кислородного индекса для близких по свойствам образцов ПЭ при увеличении содержания ТФФ от 0 до 10 % показало монотонность его роста для ПЭ2 и СВМПЭ от 15,7 до 18,5 и от 16,4 до 19,7 соответственно.

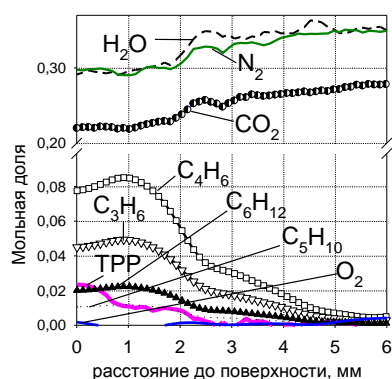


Рис. 7. Структура пламени СВМПЭ+10% ТФФ при диффузионном горении образцов в воздухе

Результаты и выводы. Методами зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, динамического масс-спектрометрического термического анализа, термогравиметрии, микротермопар, хромато/масс-спектрометрии и видеосъемки процесса горения изучено влияние трифенилфосфата на процесс горения и термического разложения полиэтиленов, отличающихся молекулярным весом (10^5 , $3,8 \cdot 10^5$, $5 \cdot 10^6$) при низких (0,17 град/с) и высоких скоростях нагрева (~ 150 град/с),

Показано, что время задержки зажигания полиэтилена с добавкой и без добавки ТФФ при фиксированной температуре вблизи поверхности горения коррелирует с кинетикой окислительной деструкции полиэтилена с антипиреном и без него, определяемой методом термогравиметрии.

Скорость горения полиэтилена с добавкой и без добавки ТФФ коррелирует с кинетикой деструкции полиэтилена с антипиреном и без него в инертной среде, определяемой методом ДМСТА.

Влияние ТФФ на скорость термического разложения ПЭ в инертной среде при быстром темпе нагрева и скорость его горения возрастает с уменьшением молекулярной массы.

Температура поверхности при горении ПЭ уменьшается при увеличении его молекулярной массы и при введении добавки ТФФ.

При увеличении молекулярной массы ПЭ и при введении антипирена в его состав возрастает количество тяжелых и уменьшается количество легких углеводородов в продуктах пиролиза в инертной среде и вблизи поверхности горения. Механизм ингибирования пиролиза и горения 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 ПЭ.

Эффективность уменьшения горючести образцов ПЭ добавками ТФФ возрастает с уменьшением его молекулярной массы. Для моделирования процессов горения полимеров целесообразно использовать кинетические параметры, полученные в условиях высоких скоростей нагрева.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Levchik S.V.* New developments and trends in phosphorus flame retardants” 2nd International Symposium on Flame Retardant Materials & Technologies (ISFRMT 2012) September 17-20, 2012, Chengdu, China.
2. *Shmakov A.G., Shvartsberg V.M., Korobeinichev O.P. Beach M.W., Hu T.I. and Morgan T.A.* Structure of a freely propagating rich CH₄/air flame containing triphenylphosphine oxide and hexabromocyclododecane // Comb. Flame. – 2007. – Vol. 149m № 4. – P. 384-391.

3. 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. Comb. Inst. – 2009. – Vol. 32. – P. 2625-2632.
4. 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. Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives // Polymer Degrad. Stab. – 2008. – Vol. 93, № 9. – P. 1664-1673.
5. Шмаков А.Г., Шварцберг В.М., Коробейников О.П., Бич М.В., Хью Т.И., Морган Т.А. Влияние добавок трифенилфосфиноксида, гексабромциклододекана и бромистого этила на $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламя при атмосферном давлении // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43, № 5. – С.12-20.
6. Jang B. N., Wilkie Ch. A. The effects of triphenylphosphate and recorcinolbis on the thermal degradation of polycarbonate in air // Thermochimica Acta. – 2005. – Vol. 433. – P. 1-12.
7. Jian Shi, Bo Jing, Xiaxuan Zou, Hongjun Luo, Wenli Dai. Investigation on thermal stabilization effect and nonisothermal degradation kinetics of the new compound additives on polyoxymethylene // J. Mater. Science. – 2009. – Vol. 44. – P. 1251-1257.
8. Junfeng Xiao et.al. Fire retardant synergism between melamine and triphenyl phosphate in poly(butylene terephthalate) // Polymer Degrad. Stab. – 2006. – Vol. 91. – P. 2093-2100.
9. 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 Science. – 2010. – Vol. 116. – P. 2260-2268.
10. 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 Sciences. – 2001. – Vol. 19. – P. 369-377.
11. Nakashima E., Ueno T., Yukumoto M., Takeda K. Effect of Molecular Weight of Polyethylene on Its Flammability // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – Vol. 122. – P. 436-443.
12. Rudnik E. and Dobkowski Z. Thermal degradation of uhmwpe // Journal of Thermal Analysis. – 1997. – Vol. 49. – P. 471-475.
13. Korobeinichev O.P., Paletsky A.A., Kuibida L.V., Gonchikzhapov M.B., Shundrina I.K. Reduction of flammability of ultrahigh-molecular-weight polyethylene by using triphenyl phosphate additives // Proceedings of the Combustion Institute. – 2013. – Vol. 34. – P. 2699-2706.
14. Гончикжапов М.Б., Палецкий А.А., Коробейников О.П. Исследование процесса термического разложения и горения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с добавлением трифенилфосфата // Вестник НГУ, серия: Физика. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 123-132.
15. Гончикжапов М.Б., Палецкий А.А., Куйбида Л.В., Шундрин И.К., Коробейников О.П. Снижение горючести сверхвысокомолекулярного полиэтилена добавками трифенилфосфата // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 97-109.
16. Font R., Aracil I., Fullana A., Conesa J.A. Semivolatile and volatile compounds in combustion of polyethylene // Chemosphere. – 2004. – Vol. 57. – P. 615-627.
17. Kawaguchi O., Ohtani T., Kojima H. Thermal decomposition process of a polyethylene pellet in a hot stagnation flow // Comb. Sc. Tech. – 1997. – Vol. 130. – P. 411-421.
18. 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. – Vol. 95. – P. 1862-1869.

Статью рекомендовал к опубликованию к.х.н. В.М. Шварцберг.

Палецкий Александр Анатольевич – Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН; e-mail: paletsky@kinetics.nsc.ru; 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3; тел.: 8383333346; к.ф.-м.н.; старший научный сотрудник.

Гончикжапов Мунко Баторович – e-mail: munko2010@yandex.ru; студент; магистр физики.

Коробейников Олег Павлович – e-mail: korobein@kinetics.nsc.ru; тел.: 8383332852; д.ф.-м.н.; профессор; г.н.с.

Шундрин Инна Казимировна – Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН; e-mail: ishund@nioch.nsc.ru; 630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 9; тел.: 89133885005; к.х.н.; с.н.с.

Paletsky Alexander Anatol'evich – Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; e-mail: paletsky@kinetics.nsc.ru; 3, Institutskaya, Novosibirsk, 630090, Russia; phone: +73833333346; cand. of phis.-math. sc.; senior researcher.

Gonchikzhapov Munko Batorovich – e-mail: munko2010@yandex.ru; student; master of physics.

Korobeinichev Oleg Pavlovich – e-mail: korobein@kinetics.nsc.ru; phone: +73833332852; dr. of phis.-math. sc.; professor; principal researcher.

Shundrina Inna Kazimirovna – N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry; e-mail: ishund@nioch.nsc.ru; 9, Lavrentjev ave., Novosibirsk, 630090, Russia; phone: +79133885005; cand. of chem. sc.; senior researcher.

УДК 678.74: 536.2.022: 661.174

Н.В. Черноусова, В.В. Матюшина, Г.П. Андрианова

**ВЛИЯНИЕ ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОЖАРООПАСНОСТИ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ
ИСКУССТВЕННЫХ КОЖ**

Работа посвящена изучению влияния интумесцентных систем на характеристики пожарной опасности и эксплуатационные свойства покрытий полиэфируретановых искусственных кож. Были использованы раствор полиэфируретана и интумесцентные добавки, такие как пентаэритрит, полифосфат аммония, полифосфат натрия, диоксид титана, гидроксид алюминия и меламин. Представляло интерес определить состав и количества вводимых систем для достижения наилучшего результата. Добавки были введены в различных соотношениях и количествах в раствор полиэфируретана. Для анализа структуры и свойств полученных модифицированных полиэфируретановых пленок были использованы традиционные методы исследования. Тепловые характеристики пленок были исследованы методом термогравиметрического анализа, определена термостабильность, горючесть по методу зажигания и воспламенения. Также были определены физико-механические характеристики пленок и показатели гигроскопичности. В результате проведенных исследований показано влияние количества и типа интумесцентных систем на характеристики пожаро-безопасности материалов и даны рекомендации по их использованию.

Пожаробезопасность; огнезащитные покрытия; интумесцентные системы; пентаэритрит; меламин; полиэфируретан; термостабильность; термогравиметрический анализ.

N.V. Chernousova, V.V. Matyushina, G.P. Andrianova

**THE INFLUENCE OF INTUMESCENCE SYSTEMS ON CHARACTERISTICS
OF FIRE DANGER OF POLIEFIRURETAN COVERINGS OF ARTIFISIAL
LEATHER**

The work is devoted to studying the influence of intumescence systems on characteristics of fire danger and operational properties of poliefiruretan coverings of artificial leather. The solution of poliefiruretan, intumescence additives, such as pentaerytol, ammonium polyphosphate, polyphosphate of sodium, titanium dioxide, aluminium hydroxide and melamine are used. It was of interest to determine the composition and quantity of input systems for the best results. The above additives were introduced in various ratios and quantities into the solution of poliefiruretan. For the analysis of the structure and properties of the received modified poliefiruretan films traditional methods of research were used. Thermal characteristics of films were investigated by the method of the thermogravimetric analysis, determination of thermal stability, combustibility on an ignition and spontaneous ignition method. Physicomechanica characteriatics of films and indica-