

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 11

УДК 541.64 : 543.51

МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННОГО ПЛАМЕНИ ОТВЕРЖДЕННОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Ефремов В. Л., Колесников Б. Я., Ксандопуло Г. И.

Исследовано диффузионное пламя отверженной эпоксидной смолы ЭД-20. Горение цилиндрических образцов проводили в смеси кислорода и аргона при линейной скорости потока 5 см/сек. Продукты горения отбирали из пламени с помощью кварцевого микрозонда и анализировали на масс-спектрометре МИ-1305. Установлено присутствие в пламени кислорода, окиси и двуокиси углерода, а также ряда промежуточных продуктов горения. Показано, что внесение зонда в исследованное пламя не приводит к дополнительной турбулизации, а кислород, обнаруженный вблизи поверхности горения, является следствием конвективного подсоса с боков факела. Сделан вывод о значительной роли термоокислительной деструкции при горении эпоксидной смолы.

В последнее время уделяется большое внимание вопросу горения полимеров и влиянию различных факторов на их горение. Наиболее тщательные исследования были проведены в работах [1, 2], однако вследствие трудностей изучения проблемы и большого числа различных полимерных материалов невозможно процесс горения представить в виде простой модели. Закономерности горения, описанные в этих работах, относятся к полимерам, которые при горении деполимеризуются и не дают карбонизированного остатка [3]. Горение смол совершенно не изучено из-за трудностей получения стабильного пламени. При горении смол происходит энергичное «коксообразование», сильно осложняющее процесс горения. Для полного понимания механизма горения необходимо знание процессов, происходящих под поверхностью горящего полимера (термическая деструкция), на границе раздела конденсированной и газовой фаз (термоокислительная деструкция) и во фронте пламени (догорание продуктов термической и термоокислительной деструкции). Целью настоящей работы является изучение состава летучих продуктов горения отверженной эпоксидной смолы в различных точках фронта пламени.

Объектом исследования была выбрана чистая эпоксидная смола, отверженная *m*-фенилендиамином. Чистая смола была получена перегонкой технической смолы ЭД-20 в вакууме при 230°, отвердитель очищали возгонкой. Эта смола имела следующие физико-химические константы: ММ 340–360; эпоксидное число 23,3; т. пл. 40–41°; n_D^{20} 1,572. Образцы готовили в виде круглых стержней диаметром 20 мм. Отвержение проводили следующим образом: в эпоксидную смолу, подогретую до 50°, вносили *m*-фенилендиамин (12 вес. ч. отвердителя и 88 вес. ч. смолы), тщательно перемешивали и заливали в специальные формы. Эти формы выдерживали 3 часа при 50, 2 часа при 70 и 1 час при 100°. Эпоксидное число после отверждения составляло 0,5, кислородный индекс – 23,4%. Горелка для сжигания образцов представляла собой стеклянный цилиндр диаметром 60 мм, в центре которого была расположена оправа из кварцевого стекла, служившая для фиксирования образца. Цилиндр снизу имел подвод для газовой смеси, а сбоку отверстие для прохода пробоотборного зонда, соединенного с системой напуска масс-спектрометра. На дно горелки насыпали слой шариков силикагеля для создания равномерного потока газа. Вся горелка была смонтирована на подвижном основании и могла перемещаться относительно непод-

важного зонда. Вертикальное перемещение осуществлялось механизмом, прикрепленным к основанию горелки. Зонд для отбора проб из пламени был сделан из кварцевого стекла в виде конуса с углом раствора 20° , входным отверстием $60-100 \text{ мкм}$ и располагался в большинстве опытов параллельно горящей торцевой поверхности образца. Ввод пробы в масс-спектрометр осуществляли через систему, состоящую из ртутного чашечного манометра, баллона напуска и диафрагмы, обеспечивающей молекулярный режим натекания газовой смеси в ионный источник масс-спектрометра. Пробы анализировали на серийном масс-спектрометре МИ-1305 с модифицированной системой регистрации масс-спектров; детектирование сигнала производилось вторично электронным умножителем ВЭУ-6 с коэффициентом усиления 10^6 . Масс-спектр записывали на шлейфовом осциллографе Н-105. Время записи масс-спектра в диапазоне $200-15$ углеродных единиц составляло $1-1,5$ мин. Условия записи масс-спектров $U_{\text{ков}}=75 \text{ В}; I_{\text{зл}}=1,5 \text{ мА}$.

Горение образцов проводили в газовой смеси O_2+Ar различного состава и при разных скоростях потока. Образцы поджигали с торца посредством пропановой горелки. Получение стабильного пламени эпоксидной смолы в течение длительного времени является трудной задачей вследствие постепенного коксообразования на поверхности горящего образца; задача заключалась в поддержании стабильного пламени в течение $1,5-2$ мин.– времени, необходимого для отбора пробы. При горении образцов в чистом кислороде (скорость потока 5 см/сек) образец легко загорался, но быстро покрывался слоем кокса, толщина которого увеличивалась по мере горения образца. В газовой фазе не было замечено следов сажи, в то время как поверхность образца при горении покрывалась слоем кокса, который чрезвычайно затруднял отбор пробы. Фактически здесь наблюдается догорание продуктов термического пиролиза полимера, происходящего под слоем кокса. Использование смесей O_2+Ar , богатых кислородом (более 40% O_2), не давало существенных улучшений в картине пламени, однако горение в смесях, содержащих от 20 до 40% O_2 , проходило более стablyно; коксообразование на поверхности образца наблюдалось в меньшей степени, хотя пламя было более контактирующим. Цвет пламени менялся от ярко-белого в богатых кислородом смесях до желтого в бедных. Оптимальной оказалась смесь с $25\%-ным$ содержанием O_2 . Поэтому все дальнейшие эксперименты по определению концентраций летучих компонентов в пламени проводили при горении образцов в потоке с $25\% \text{ O}_2$ и линейной скоростью 5 см/сек .

Условия экспериментов были выбраны следующими: предварительно через систему отбора пробы прокачивали исходную смесь в течение 2 мин. Затем образец поджигали, и как только пламя охватывало всю торцевую поверхность, быстро вводили зонд в пламя. Координаты зонда относительно поверхности определяли до поджигания образца с помощью катетометра КТ-1. Во время отбора пробы образец не перемещался; при этом полагали, что расстояние от союза зонда до горящей поверхности полимера за время зондирования остается постоянным. В целом, точность определения координат при этих условиях можно оценить величиной $0,5 \text{ мм}$. Однако в данном случае местоположение «горящей поверхности» невозможно определить с более удовлетворительной точностью из-за интенсивной карбонизации. За промежуток времени существования стабильного пламени расстояние от зонда до «горящей поверхности» вначале несколько уменьшается, затем возрастает.

Образцы можно было использовать многократно. В этом случае торцевую поверхность перед поджиганием срезали на высоту, превышающую $3-4 \text{ мм}$, для удаления «коксовой шапки» и разложившегося полимера.

Перед отбором проводили промывку системы пламенными газами с целью насыщения стенок системы компонентами пробы. Время промывки для всех опытов составляло $10-15$ сек. После этого откачуку перекрывали и пробы вследствие разности давлений натекала в манометр системы напуска. Давление отобранный пробы составляло $2,5-9 \text{ тор}$.

Расшифровка масс-спектров позволила установить присутствие в пламени эпоксидной смолы кислорода, двуокиси углерода, окиси углерода, бензола, толуола, пропилена, этилена, ацетилена, метана, формальдегида, ацетальдегида и воды. Кислород был обнаружен только вблизи поверхности горящего образца; в пробах, отобранных на высотах более 4 мм от поверхности, он практически отсутствует. Из-за трудностей определения паров воды в нединамическом режиме концентрации остальных веществ рассчитывали без учета присутствия воды.

В таблице приведены концентрации продуктов горения эпоксидной смолы в различных точках пламени. Были сняты профили составов как вдоль поверхности горящего образца на расстоянии $1-2 \text{ мм}$, так и по высоте в центре пламени. Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что вблизи поверхности горящего образца пламя настолько турбулентно, что отсутствует видимая зависимость концентрации летучих продуктов горения от радиального положения точки отбора пробы.

Можно говорить лишь о среднем составе газовой фазы вблизи поверхности горения.

Внесение зонда в исследованное пламя не приводит к дополнительной турбулизации. Действительно, числа Рейнольдса для применяемого зонда в газовом потоке вблизи поверхности близки к единице. Следовательно, турбулентность пламени присуща самому процессу горения и носит, вероятно, мелко-масштабный характер. Кислород вблизи поверхности может появляться вследствие конвективного подсоса из окружающей атмосферы. Перенос же кислорода вблизи поверхности, обусловленный внесением зонда в пламя, преиебрежимо мал. В самом деле, если считать движение газа потенциальным, а зонд представить дискообразным стоком, ось которого перпендикулярна потоку, то скорость потока газа в любой точке пространства можно выразить как градиент некоторой потенциальной функции Φ : $v = \text{grad } \Phi$, а Φ в свою очередь определяется следующим уравнением:

$$\Phi = -1/2\pi \int (q ds/r),$$

где ds — элемент поверхности стока, q — мощность стока, r — расстояние от заданной точки до этого элемента.

Эта задача решается аналитически в единственном случае: когда заданная точка расположена на оси зонда и ее положение зависит только от одной координаты. Переходя к цилиндрическим координатам (рис. 1) и выражая z в единицах R (где R — радиус зонда), получим

$$\Phi = -\frac{q}{2\pi} \int_0^R \int_0^{2\pi} \frac{\rho' d\rho' d\varphi}{\sqrt{(\rho')^2 + z^2}} = -q \int_0^1 \frac{\rho' d\rho'}{\sqrt{(\rho')^2 + z^2}} = q(z - \sqrt{z^2 + 1})$$

$$v_z = \partial\Phi/\partial z = q(1 - z/\sqrt{z^2 + 1}).$$

Состав (об. %) летучих продуктов горения эпоксидной смолы на высоте 1—2 мм

a^*	C ₆ H ₆	CH ₃ C ₆ H ₅	C ₃ H ₆	CH ₃ CHO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO	HCHO	CH ₄	O ₂	Ar
0	3,4	0,8	1,2	1,8	22	6,6	3,7	16	2,3	4,2	—	28
5	3,1	0,8	0,6	—	22	5,8	4,5	10	2,0	9,6	—	42
9	2,0	0,5	0,9	0,9	21	4,6	2,9	16	2,0	5,6	12	31

* a — расстояние от оси образца.

Принимая типичные экспериментальные значения $q=170$ м/сек, $R=50$ мкм, $z=5$ мм = $100R$, получим, что боковая составляющая скорости газового потока v_z , обусловленная внесением зонда в пламя, достигает 0,86 см/сек. В то же время скорость потока газов в невозмущенном пламени составляет около 8 см/сек. Следовательно, при ширине зоны отбора порядка 20 диаметров зонда [4] отклонение газовой струи на расстоянии 5 мм от входного отверстия зонда составит около 0,1 мм. Сделанная оценка носит максимальный характер и показывает, что если входное отвер-

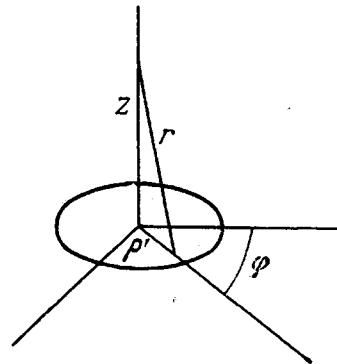


Рис. 1. Система координат и отверстие зонда при отборе пробы из пламени

стие зонда расположено на оси образца, то оно не влияет на перенос кислорода в пламени.

Профили концентраций летучих веществ в центре факела в зависимости от расстояния горящего образца от поверхности приведены на рис. 2. Зондирование пламени на высотах выше 8 мм оказалось невозможным, поскольку входное отверстие зонда мгновенно забивалось сажей, и количество отобранной пробы было недостаточным для анализа. Из графиков видно, что концентрация кислорода, достигающая у поверхности 10–12%, быстро уменьшается с высотой. Концентрации конечных продуктов — CO и CO₂ — растут сравнительно медленно. Содержание промежуточных продуктов уменьшается по мере увеличения расстояния от поверхности. Максимумы на кривых для ацетальдегида и пропилена можно объяснить вторичными реакциями во фронте пламени.

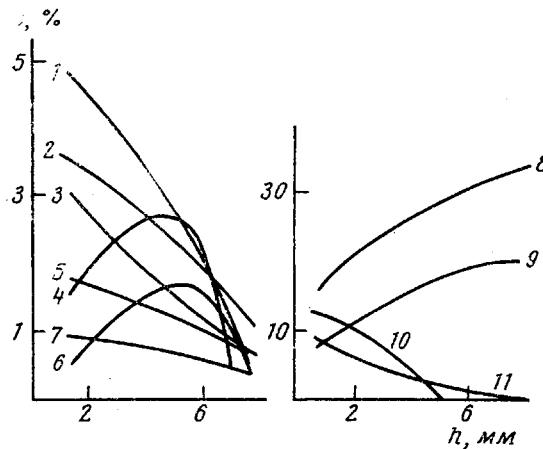


Рис. 2

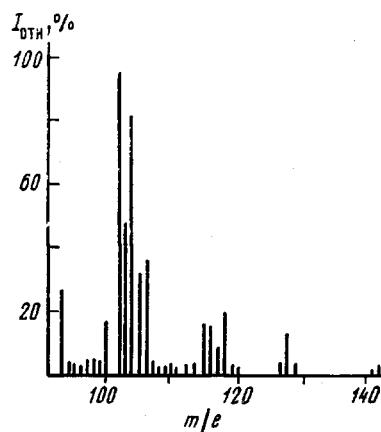


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость концентраций стабильных продуктов в пламени эпоксидной смолы от высоты над поверхностью образца:

1 — C₂H₄, 2 — C₂H₂, 3 — C₆H₆, 4 — CH₃CHO, 5 — HCHO, 6 — C₃H₆, 7 — CH₃C₆H₅, 8 — CO₂, 9 — CO,
10 — O₂, 11 — CH₄.

Рис. 3. Масс-спектр пробы в интервале 93–142 m/e (чувствительность прибора увеличена в 15 раз)

Следует отметить слабое изменение концентраций промежуточных продуктов (CH₄, C₂H₂, HCHO) с высотой. Это, вероятно, объясняется нехваткой кислорода, который может подсасываться лишь с боков факела вблизи горящей поверхности, вследствие чего указанные продукты довольно медленно догорают. С высотой кислород быстро исчезает, т. е. можно заключить, что реакция с кислородом в основном происходит уже на боковых краях факела, как в газовом диффузионном пламени.

Некоторые пики в области $m/e=93$ –142 не удалось идентифицировать вследствие их низкой интенсивности. Однако они стабильно присутствовали в каждом спектре и не могли быть отнесены к фоновым пикам. На рис. 3 представлен этот участок спектра, записанный при увеличенной в 15 раз чувствительности масс-спектрометра. Из сопоставления с литературными данными, а также с учетом возможных путей распада эпоксидной смолы [5] можно предположить присутствие алкил- и алкенилбензолов (в первую очередь стирола, а также этилбензола и изопропилбензола). Их концентрации невелики и составляют 0,02%.

Таким образом, при торцевом горении стержней из отверженной эпоксидной смолы кислород подсасывается из окружающей атмосферы и присутствует в любой точке вблизи горящей поверхности. Это означает,

что в условиях диффузионного пламени значительную роль в общем процессе газификации эпоксидной смолы может играть термоокислительная деструкция.

Авторы выражают благодарность В. В. Дубинину за обсуждение результатов работы.

Казахский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
26 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. D. E. Stuetz, A. H. DiEdwardo, F. Zitomer, B. P. Barnes, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 585, 1975.
2. F. G. Martin, Combustion and Flame, 12, 125, 1968.
3. S. P. Fenimore, G. V. Jones, J. Appl. Polymer Sci., 18, 1133, 1976.
4. Г. И. Ксандопуло, Б. Я. Колесников, В. В. Дубинин, Д. С. Однорог, Физика горения и взрыва, 13, 1977, 641.
5. И. М. Лукашенко, Р. А. Хмельницкий, Е. С. Бродский, Г. А. Калинкевич, Н. М. Ковалева, В. П. Батизат, Высокомолек. соед., A18, 1133, 1976.

STUDY OF THE DIFFUSIVE FLAME OF SOLIDIFIED EPOXY RESIN

Efremov V. L., Kolesnikov B. Ya., Ksandopulo G. I.

S u m m a r y

The diffusive flame of solidified epoxy resin of the ED-20 type has been investigated. The combustion of cylindrical specimens has been carried out in the mixture of oxygen and argon for the linear flow velocity equal to 5 cm/sec. The combustion products were sampled from the flame using a quartz microprobe and were analyzed using a MI-1305 mass-spectrometer. The presence in the flame of oxygen, carbon oxide and dioxide, as well as a number of the intermediate products of combustion has been found out. It is shown that the introduction of a probe into the flame investigated does not result in additional turbulization, and oxygen found nearby the combustion surface is a consequence of convective suction from the torch sides. The conclusion is made about a considerable role of thermo-oxidative degradation for the combustion of epoxy resin.
