

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 1

УДК 541.64:536.4

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПИРОЛИЗ ПОЛИМЕРОВ

Гальченко А. Г., Халтуринский Н. А., Берлин А. А. А.

Изучены процессы переноса тепла на границе газ – твердое тело при деструкции полимеров в условиях, имитирующих воздействие пламени, и определены связанные с этим процессом величины скорости испарения и температуры поверхностного слоя полимерных материалов (ПММА, ПС, ПЭ, ПП, ПОМ). Обсуждены вопросы влияния параметров внешней среды (состав и температура газа) на эти величины. Определены значения энергий активации пиролиза для ПММА, ПС и ПЭ.

Для изучения процесса горения полимерных материалов существенным вопросом является исследование его первой стадии, т. е. прогревания и испарения испытуемого материала. В работах [1, 2] утверждается, что при увеличении скорости прогревания полимерного материала процесс деструкции «запределяется». Штейнберг с сотр. [3] показали, что в случае высокотемпературного пиролиза ПММА при умеренных скоростях пиролиза микрокинетика процесса хорошо описывается изотермической кинетикой деструкции, определенной в области температур 290–370°. При больших скоростях линейного пиролиза происходит смена механизма разложения, связанная с изменением кинетического механизма процесса и эффектом диспергирования. Жубановым и сотр. [4] приведена температура поверхности горящего ПММА, равная 530°, которая не зависит от температуры пламени, а в работе [5] найдено, что при линейном пиролизе этого полимера под действием мощного потока лучистой энергии происходит увеличение температуры его поверхности в зависимости от мощности теплового потока. Ткаченко [6] отметил тот факт, что температура поверхности пиролизуемого ПММА растет с мощностью теплового потока и затем стабилизируется вблизи значений 430–450° и что при ~400° процесс деструкции полимерного материала определяется кинетикой термического распада, протекающего в «горячем» слое полимера, а при 450° он протекает в области, близкой к внешней диффузационной (теплоперенос). При оценке влияния содержания кислорода в окружающей среде на скорость пиролиза полиметилметакрилата Шур [7] установил, что в потоке воздуха она значительно больше, чем в потоке азота. С другой стороны, Брауманом [8] было изучено влияние кислорода на скорость линейного пиролиза ПС, стирол-бутадиенового сополимера и смесей ПС с фталевой, малеиновой кислотами и с пропиленгликолем и показано, что присутствие кислорода не влияет на поверхностный пиролиз этих полимеров. Как видно, в настоящее время существует целый ряд работ по изучению пиролиза полимерных материалов (в частности, ПММА), однако до сих пор нет единого мнения о стадии, определяющей процесс пиролиза полимеров, и о влиянии на эту стадию параметров окружающей среды, ее температуры и состава.

В нашей работе была поставлена задача изучить процесс переноса тепла на границе газ – твердое тело при деструкции полимерных материалов в условиях, имитирующих воздействие пламени, и определить свя-

занные с этим процессом величины скорости испарения и температуры поверхности слоя полимеров. Изучение указанных вопросов необходимо для исследования кинетики деструкции полимерных материалов, что, в свою очередь, помогает раскрыть механизм разложения полимерных материалов при высоких температурах. Исследования проводили на ПММА, ПС, ПЭ, ПП и ПОМ с молекулярными массами 149 000, 290 500, 248 000, 203 000 и 61 500 соответственно.

Схема установки для исследования испарения полимерных материалов приведена на рис. 1.

Для исследования процесса испарения брали образец полимера 3 диаметром 1,5–2 мм (начальная масса $4-5 \cdot 10^{-3}$ г), который помещали на спай 2 платино-платинородиевой микротермопары диаметром 30 мкм. На образец надвигали электропечь 4, через которую продували газ (азот, гелий или воздух) со скоростью обдува 4 см/сек. Скорость потока была выбрана исходя из результатов предварительного эксперимента, который показал, что константы скорости испарения, так же как и константа скорости выгорания, в широких пределах (3–9 см/сек) остается практически по-

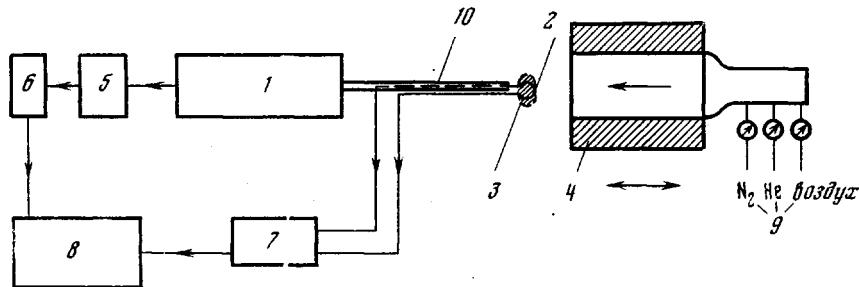


Рис. 1. Схема установки:

1 — механотрон МХ-1С; 2 — спай микротермопары; 3 — образец полимера; 4 — электропечь; 5 — электронный преобразователь; 6 — усилитель (микровольт-микроамперметр Ф-116/2); 7 — усилитель (Топаз-2); 8 — светолучевой осциллограф (Н-115); 9 — капиллярные расходомеры; 10 — керамическая соломка

стоянной (рис. 2). В электропечи поддерживали заданную температуру. После ввода в печь образец расплавлялся и повисал на колечке термопары в виде жидкой капли. При этом спай ее находился в поверхностном слое образца и регистрировал температуру поверхности T_s . После испарения капли спай термопары регистрировал температуру продуваемого газа T_∞ . Изменение массы образца регистрировали с помощью электронной лампы с подвижным анодом 1 (механотрон марки МХ-1С). Сигнал от механотрона через электронный преобразователь 5 и усилитель 6 подавали на шлейфовый осциллограф Н-115 8, где проводили записи изменения массы образца с точностью до $\pm 0,042 \cdot 10^{-3}$ г, что составляет $\sim 2\%$ от его первоначального веса. Температуру регистрировали с помощью усилителя постоянного тока 7 и осциллографа 8.

Условные обозначения: k — константа скорости испарения, см²/сек; d_0 — начальный диаметр образца, см; d — текущий диаметр образца, см; r — текущий радиус образца, см; m — текущая масса образца, г; T_s — температура поверхности образца, °С; T_∞ — температура окружающей среды, °С; t — время испарения, сек.; ρ — плотность, г/см³; λ — коэффициент теплопроводности, кал/см·сек·град; C_p — удельная теплоемкость, кал/г·град; L — теплота испарения полимера, кал/г; \dot{q}_1 — скорость теплоприхода из внешней среды к полимеру, кал/сек; \dot{q}_2 — скорость теплонаглощения в результате реакции деструкции полимера, кал/сек; K_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации деструкции полимера, ккал/моль.

Для изучения кинетики деструкции различных полимерных материалов было исследовано влияние температуры окружающей среды (продуваемого газа) T_∞ на скорость испарения и температуру поверхности слоя T_s полимеров. Опыты проводили на образцах малого размера, прогревание которых осуществлялось достаточно быстро (рис. 3, кривая 2, область I). После прогревания градиент температуры внутри капли полимера практически отсутствовал. Затем измеряли скорость испарения (кривая 1) и температуру капли (область II), после испарения регистрировали температуру продуваемого газа (область III).

Испарение капли полимера формально описывается законом Срезневского, выведенного для случая испарения капли жидкого топлива [9]

$$d^2 = d_0^2 - k\tau \quad (1)$$

Из кривых зависимости массы образца от времени (кривая I, рис. 3) по уравнению

$$k = \left(\frac{6}{\pi \rho} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{\Delta m^{\frac{1}{3}}}{\Delta \tau}, \quad (2)$$

выведенному из уравнения (1), были получены значения констант скорости испарения в атмосфере азота для различных полимеров в зависимости

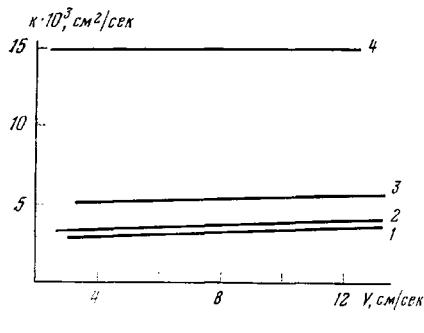


Рис. 2

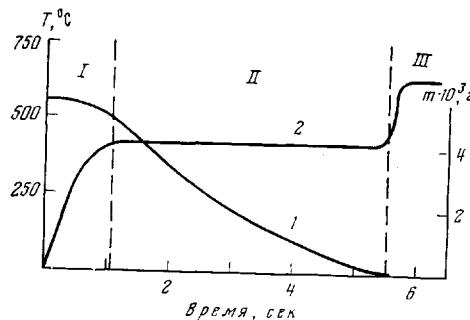


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость констант скорости испарения (1-3) и выгорания ПММА (4) от линейной скорости газового потока:
1 — гелий, $T_\infty = 500^\circ$; 2 — азот и воздух, $T_\infty = 560^\circ$; 3 — гелий, $T_\infty = 560^\circ$; 4 — воздух, $T_\infty = 880^\circ$

Рис. 3. Изменения массы (I) и температуры образца (2) в процессе испарения полимера:

I — прогревание образца, II — испарение образца, III — регистрация T_∞

сти от T_∞ , приведенные в табл. 1* (значения k для ПММА хорошо согласуются с данными работы [10]).

Значения температур поверхности T_s для исследованных полимеров в зависимости от температуры окружающей среды T_∞ (в атмосфере азота) приведены в табл. 2.

Для изучения теплопереноса пами была исследована зависимость скорости испарения полимеров от теплопроводности окружающей среды. В качестве модели использовали серийный ПММА [11], в качестве теплоносителей — азот, гелий и воздух. Применение в качестве теплоносителя воздуха позволило сделать выводы о влиянии кислорода на процессы пиролиза и испарения полимеров.

Значения констант испарения k в зависимости от теплопроводности среды λ [12] приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что при увеличении коэффициента теплопроводности среды приблизительно на один порядок (азот и гелий) скорость испарения существенно не увеличивается, следовательно, теплоперенос от окружающей среды к поверхности испаряющегося полимера определяется в основном свойствами продуктов деструкции его в поверхностном слое. Присутствие кислорода в окружающей атмосфере практически не влияет на скорость испарения полимера. Это свидетельствует о том, что при пиролизе полимерного материала происходит только термическая деструкция без каких-либо окислительных процессов. Кислород же участвует только во второй стадии — в горении.

* Плотность ρ в расчетах была выбрана средней между плотностью полимера и мономера [3].

Таблица 1

Значения k некоторых полимеров

Полимер	$k \cdot 10^3$ (см ² /сек) для температур T_∞ , °C					
	500	600	700	800	900	1000
ПММА	1,7	4,7	8,0	11,3	14,7	18,3
ПС	1,0	4,0	7,5	12,5	19,5	28,5
ПЭ	2,0	6,8	14,5	24,0	34,0	45,0

Таблица 2

Значения T_s исследованных полимеров

Полимер	T_s , (°C) при температуре T_∞					
	500	600	700	800	900	1000
ПММА	410	440	460	470	480	485
ПОМ	450	490	515	530	535	540
ПС	465	500	525	545	555	565
ПЭ	485	535	570	595	610	620
ПП	480	525	560	585	600	610

Таблица 3

Значения констант испарения для ПММА

Теплоноситель	$\lambda \cdot 10^{-6}$ ($T=450^\circ$), кал/см·сек· град	$k \cdot 10^3$ (см ² /сек) при температуре T_∞					
		400	500	600	700	800	900
Азот	98	0,5	2,5	4,8	7,0	9,6	13,0
Воздух	99	0,4	2,2	4,2	6,2	—	—
Гелий	670	1,5	3,0	5,0	7,5	11,0	15,5

Все дальнейшие выводы и рассуждения сделаны на основе результатов экспериментов по испарению полимерных материалов в атмосфере азота. Они могут быть отнесены к любому газу-теплоносителю.

При изучении зависимости T_s от T_∞ было показано, что для различных полимеров осуществляются различные температурные режимы на поверхности испаряющегося полимера при увеличении температуры окружающей среды (рис. 4). Так, для ПММА наблюдаются достаточно низкие значения T_s , а самые высокие температуры реализуются при пиролизе ПЭ и ПП.

На рис. 5 приведена зависимость константы скорости испарения k от величины $\Delta T = T_\infty - T_s$. Видно, что k растет линейно с ростом ΔT для всех изученных нами полимеров. В соответствии с существующей теорией об испарении капель жидкостей [13] зависимость k от ΔT может быть представлена в виде

$$k = \frac{8\lambda}{C_p \rho} \ln \left(1 + \frac{C_p \Delta T}{L} \right) \quad (3)$$

При малых значениях параметра переноса $B = \frac{C_p \Delta T}{L}$ уравнение (3)

можно записать в виде

$$k = \frac{8\lambda}{\rho} \cdot \frac{\Delta T}{L}, \quad (4)$$

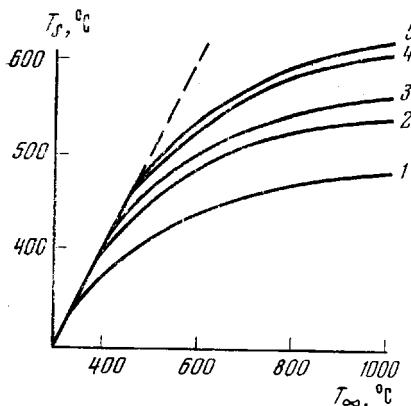


Рис. 4

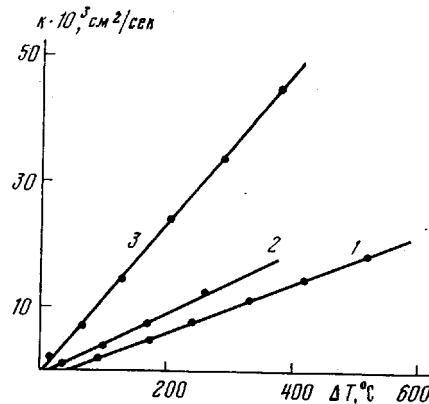


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость температуры поверхности полимеров от температуры внешней среды (в потоке азота): 1 – ПММА, 2 – ПОМ, 3 – ПС, 4 – ПП, 5 – ПЭ

Рис. 5. Зависимость константы скорости испарения полимеров от величины ΔT : 1 – ПММА, 2 – ПС, 3 – ПЭ

т. е. линейная зависимость k от ΔT , полученная нами, при малых значениях ΔT хорошо согласуется с теорией испарения.

Исходя из того, что $k = \frac{2}{\pi r} \cdot \left(-\frac{dm}{d\tau} \right)$, уравнение (4) запишется в виде

$$-\frac{dm}{d\tau} = \frac{4\pi\lambda r \Delta T}{L} \quad (5)$$

С другой стороны, скорость деструкции полимера в соответствии с кинетической теорией должна расти с ростом температуры капли по уравнению Аррениуса

$$-\frac{dm}{d\tau} = m k_0 e^{-E/RT_s} \quad (6)$$

Приравнивая выражения (5) и (6), получаем

$$\frac{4\pi\lambda r}{1} (T_\infty - T_s) = m K_0 e^{-E/RT_s} L \quad (7)$$

Левая часть уравнения (7) определяет скорость теплоприхода \dot{q}_1 из окружающей среды к поверхности полимера, правая – скорость тепlopоглощения \dot{q}_2 в результате реакции деструкции полимера, а в целом уравнение – связь кинетических параметров деструкции полимера с температурой его поверхности T_s (или $T_{\text{капли}}$), температурой окружающей среды T_∞ и теплофизическими параметрами пограничного слоя испаряющегося полимера.

На рис. 6 приведены значения температур поверхности в точках пересечения экспоненты тепlopоглощения \dot{q}_2 с набором прямых теплоприхода \dot{q}_1 для различных значений температуры окружающей среды. Из рисунка видно, что при увеличении значений E полимеров зависимость T_s от T_∞ будет ослабляться, что соответствует полученным экспериментальным данным (рис. 4).

Из уравнения (7) графически были получены (рис. 7) значения энергии активации деструкции E для некоторых полимеров ($E_{\text{ПММА}}=34,0 \pm 2,0$; $E_{\text{ПС}}=32,0 \pm 2,0$; $E_{\text{ПЭ}}=29,0 \pm 2,0$ ккал/моль). Значения энергии активации деструкции для ПММА хорошо согласуются с данными работ [3, 14, 15], для ПЭ они совпадают со значениями E , полученными в работе [16], где исследовали скорость газификации его из расплава, но сильно отличаются

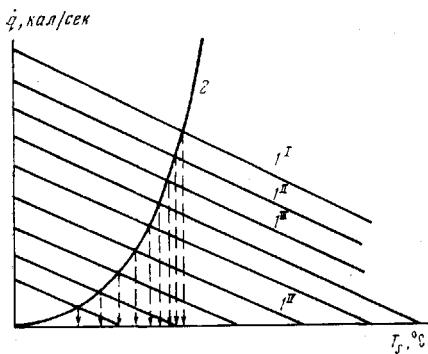


Рис. 6

Рис. 6. Иллюстрация графического решения уравнения (7)

$\Pi - IV$ — набор прямых скорости теплоприхода q , из окружающей среды к полимеру для различных значений T_∞ ($T_\infty^I > T_\infty^{II} > T_\infty^{III} > T_\infty^{IV}$); 2 — скорость теплопоглощения q_2 в результате реакции деструкции полимера

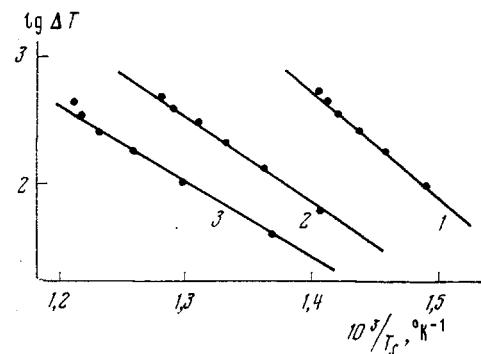


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость $\lg \Delta T$ от $1/T_s$: 1 — ПММА, 2 — ПС, 3 — ПЭ

от значений, полученных при низких температурах деструкции [15]. Это может быть связано с падением скорости выделения летучих продуктов при термической деструкции ПЭ по мере увеличения степени превращения. Из приведенных в работе [17] данных следует, что значения эффективной энергии активации процесса деструкции ПЭ уменьшаются с увеличением степени превращения. По-видимому, полученные в нашей работе данные относятся к достаточно большим степеням превращения, и поэтому значения E малы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

- С.Б. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 375.
- В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969, стр. 40.
- А. С. Штейнберг, В. Б. Ульбин, Э. И. Долгов, Г. Б. Манелис, Материалы III Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, «Наука», 1972, стр. 124.
- Б. А. Жубанов, Т. Х. Довлигин, К. М. Гибов, Высокомолек. соед., Б17, 746, 1975.
- Р. Ш. Гайнутдинов, Р. Ш. Еналеев, В. И. Аверко-Антонович, Материалы III Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, «Наука», 1972, стр. 120.
- Е. В. Ткаченко, В. Б. Ульбин, А. С. Штейнберг, Тезисы докладов I Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, «Наука», 1968, стр. 49.
- А. М. Шур, Высокомолекулярные соединения, «Высшая школа», 1971, стр. 489.
- S. K. Brauman, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 15, 1507, 1977.
- Ф. А. Вильямс, Теория горения, «Наука», 1971, стр. 76.
- R. H. Essenhoff, W. L. Dreier, AIAA 5th Aerospace Sci. Meet., N. Y., 1967, p. 23.
- В. Дебский, Полиметилметакрилат, «Химия», 1972.
- Таблицы физических величин, под ред. И. К. Кикоина, Атомиздат, 1976.
- Д. Б. Спэлдинг, Основы теории горения, Госэнергоиздат, 1959, стр. 171.
- H. Savada, Thermodynamics of polymerization, N. Y., 1976.
- С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
- Agame Akimi, Yoshida Tadashi, Kano Hisao, Bull. Japan Petrol. Inst., 17, 226, 1975.
- L. A. Wall, R. E. Florin, J. Res. Natl. Bur. Standards, 60, 451, 1958.

HIGH TEMPERATURE PYROLYSIS OF POLYMERS
Gal'chenko A. G., Khalturinskii N. A., Berlin At. Al.

Summary

The heat transfer processes has been studied at the gas — solid surface with the destruction under conditions simulating the flame action. Magnitudes have been determined connected with this process such as evaporation rate and the temperature in the surface layer of polymers (PMMA, PS, PE, PP, POM). The problems have been discussed about the influence of external medium parameters (composition and gas temperature) on these quantities. The values of activation energies for PMMA, PS and PT are determined.