

Определение кинетических характеристик термического разложения твёрдых полиуретанов методом динамической масс-спектрометрии

Гладких Семён Александрович

Физический факультет. Электромагнитный практикум. 3 семестр.

Группа №18312, 2019.

Научный руководитель:

Палецкий А. А., ведущий научный сотрудник ЛКПГ

Аннотация

В данной работе были определены кинетические параметры термического разложения твёрдого пенополиуретана (ПУР) с добавкой пламягасителя (меламин полифосфат) с помощью метода динамического масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА). Эксперименты проводились в проточном реакторе, соединённом с автоматизированным масс-спектрометрическим комплексом на базе времяпролётного масс-спектрометра. Ввод пробы в анализатор осуществлялся в режиме молекулярного пучка. Также в качестве примера для понимания принципа действия времяпролётного масс-спектрометра, была решена задача по определению неизвестной массы по двум временам пролёта и одной известной массы.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, константа скорости реакции, энергия активации, метод динамического масс-спектрометрического анализа.

Работа выполнена в лаборатории кинетики процессов горения Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Гладких Семён Александрович

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Определение кинетических характеристик термического разложения
твёрдых полиуретанов методом динамической масс-спектрометрии**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №18312

Научный руководитель:

Ведущий научный сотрудник ЛКПГ
д.ф.-м.н. Палецкий А. А.
Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

к.ф.-м.н. Чуркин Д. С.
Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

Итоговая оценка
к.т.н. Астрелин В.Т.

«_____» _____ 20__ г.

Новосибирск, 2019

Аннотация

В данной работе были определены кинетические параметры термического разложения твёрдого пенополиуретана (ПУР) с добавкой пламягасителя (меламин полифосфат) с помощью метода динамического масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА). Эксперименты проводились в проточном реакторе, соединённом с автоматизированным масс-спектрометрическим комплексом на базе времяпролётного масс-спектрометра. Ввод пробы в анализатор осуществлялся в режиме молекулярного пучка. Также в качестве примера для понимания принципа действия времяпролётного масс-спектрометра, была решена задача по определению неизвестной массы по двум временам пролёта и одной известной массы.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, константа скорости реакции, энергия активации, метод динамического масс-спектрометрического анализа.

Работа выполнена в лаборатории кинетики процессов горения Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН.

Оглавление

1. Введение.....	4
2. Теоретическая часть.....	5
2.1 Времяпролётный масс-спектрометр.....	6
3. Экспериментальная часть.....	9
3.1. Схема установки.....	9
3.1.1. Схема комплекса на базе времяпролётного масс-спектрометра МСХ-4.....	9
3.1.2. Проточный реактор	11
3.2. Основной принцип действия времяпролётного масс-спектрометра. Определение неизвестной массы через время пролёта двух частиц	11
3.3. Динамический масс-спектрометрический термический анализ	12
4. Результаты и обсуждение	13
4.1. Метод определения кинетических параметров реакции термического разложения твёрдых полиуретанов с добавкой пламягасителя	13
4.2. Кинетические параметры термической реакции разложения твёрдых полиуретанов с добавкой пламягасителя	14
5. Заключение	16
6. Список литературы	16

1. Введение

Масс-спектрометрия – метод исследования вещества, основанный на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации компонентов пробы. Этот способ качественной идентификации веществ, также допускает количественное определение. Метод масс-спектрометрии широко используется в анализе органических веществ, так как обеспечивает точную идентификацию как простых, так и сложных молекул. Для работы данного метода требуется единственное общее условие – молекула должна подвергаться ионизации. Однако на данный момент времени придумано множество способов ионизации компонентов пробы, так что масс-спектрометрию можно считать почти всеохватным методом. Результат обработки полученного масс-спектра используется в методе динамического масс-спектрометрического термического анализа с целью изучения процесса термического разложения твёрдых веществ.

В настоящее время твёрдые полиуретаны применяются в строительной промышленности из-за уникальных теплоизоляционных и звукоизоляционных свойств. Исследование кинетических параметров термического разложения является одной из обязательных проверок при рассмотрении применимости нового вида данного материала.

Следовательно, целью данной работы являлось определение кинетических параметров твёрдого пенополиуретана с добавкой пламягасителя. В качестве добавки выступает меламин полифосфат.

2. Теоретическая часть

Масс-спектрометр – прибор, который используется в методе масс-спектрометрии. Масс-спектрометры работают с молекулами и атомами вещества. Используя законы движения частиц в электрическом или магнитном поле, масс-спектрометры позволяют идентифицировать различные вещества. Данный прибор состоит из трёх основных частей:

1. Ионный источник, в котором осуществляется формирование ионного пучка
2. Масс-анализатор, где производится разделение сформированного потока на компоненты, отличающиеся величиной отношения их массы к заряду
3. Устройства регистрации частиц, принцип действия которых основан на измерении интенсивности ионного тока каждого компонента

Масс-спектрометры классифицируются по типу масс-анализатора. Существуют следующие масс-анализаторы:

1. Непрерывные масс-анализаторы
 - Квадрупольный масс-анализатор
 - Магнитный и электростатический секторный масс-анализатор
2. Импульсные масс-анализаторы
 - Времяпролётный масс-анализатор
 - Ионная ловушка
 - Квадрупольная линейная ловушка
 - Масс-анализатор ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием
 - Орбитрэп

В непрерывных масс-анализаторах ионы поступают непрерывно, в импульсных же ионы поступают порциями через определённые промежутки времени, в этом и состоит главное отличие.

Также различаются способы ионизации компонентов пробы. Их можно классифицировать по фазам, в которых находятся вещества перед ионизацией:

1. Газовая фаза

- Электронная ионизация
- Химическая ионизация
- Электронный захват
- Ионизация в электрическом поле

2. Жидкая фаза

- Термоспрей
- Ионизация при атмосферном давлении
- Электроспрей
- Химическая ионизация при атмосферном давлении
- Фотоионизация при атмосферном давлении

3. Твёрдая фаза

- Прямая лазерная десорбция – масс-спектрометрия
- Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация
- Масс-спектрометрия вторичных ионов
- Бомбардировка быстрыми атомами
- Десорбция в электрическом поле
- Плазменная десорбция

2.1 Времяпролётный масс-спектрометр

В данной работе был использован времяпролётный масс-спектрометр с молекулярно-пучковой системой ввода пробы в анализатор. Этот прибор состоит из импульсного ионного источника, трубы дрейфа и вторичного электронного умножителя.

Основной принцип действия данного типа масс-спектрометра основан на следующей задаче. Частица массы m заряда q в течение некоторого времени t , двигаясь под действием электрического поля E , проходит известное

расстояние l . После частица попадает в пространство для дрейфа и проходит некоторое расстояние L за время T . Нужно найти время T в зависимости от массы и от заряда частицы (рис.1).



Рис. 1. Принцип работы времяпролётного масс-спектрометра

Под действием электрического поля ионы разгоняются, а потом попадают в бесполовое пространство (трубу дрейфа). Определим время пролёта частицы T из системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{mv^2}{2} = Eql, \\ T = \frac{L}{v}; \end{cases} \Rightarrow \frac{mL^2}{2T^2} = Eql \Rightarrow T = \sqrt{\frac{mL^2}{2Eql}} \quad (2.1)$$

Для случая нескольких частиц, предположим, что они имеют одинаковый заряд, например $+1$. Тогда если считать величины E , L , l , q постоянными для разных масс, то получим следующее соотношение:

Т.е. по известной массе и двум известным временам пролёта в трубе дрейфа можно определить неизвестную массу иона.

$$\frac{T_1}{T_2} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \quad (2.2)$$

Основной принцип действия времяпролётного масс-спектрометра базируется на том, что в бесполовом пространстве (труба дрейфа) ионизированные молекулы в процессе движения разделяются на пучки, близкие по отношению массы к заряду ионов (рис. 2).

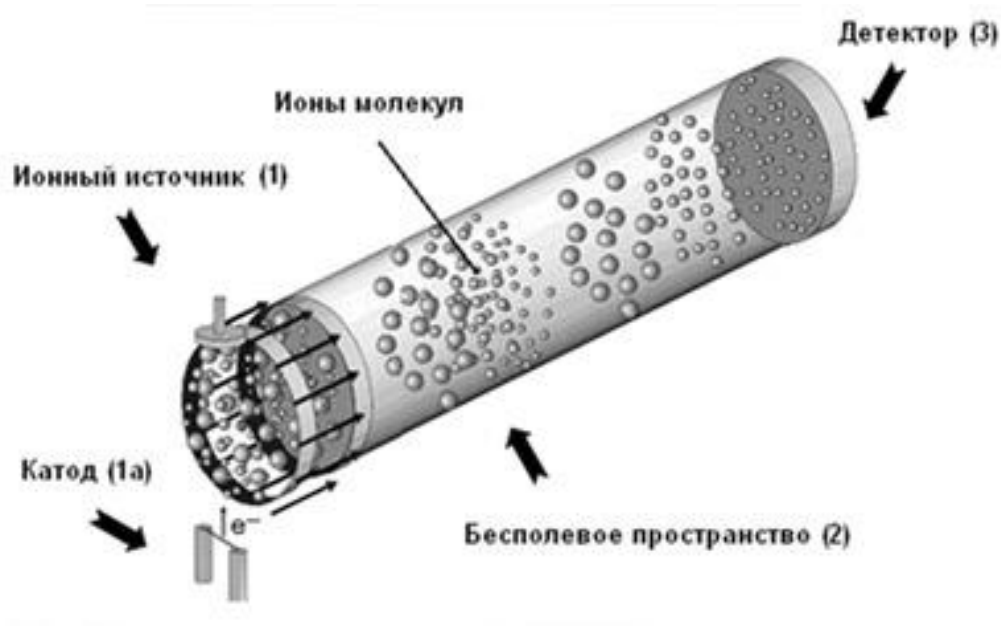


Рис. 2. Общая схема времяпролётного масс-спектрометра

В ионном источнике (1) осуществляется ионизация молекул пробы пучком электронов. Электроны, полученные с помощью прямонакального катода – вольфрамовой нити (1а), под действием фокусирующего и ускоряющего электродов формируют плоский направленный пучок электронов. Данный электронный пучок пересекает поток газа, вследствие чего происходит столкновение электронов с нейтральными молекулами и в зависимости от энергии электронов молекулы ионизируются. Ионизованные молекулы задерживаются ловушкой. Далее с помощью подачи напряжения на электрод ионного источника (выталкивающий импульс), ионы выталкиваются в бесполовое пространство (трубу дрейфа) (2). По мере пролёта по трубе ионы разделяются по отношению массы к заряду, следовательно лёгкие молекулы попадают на детектор (3) быстрее, а тяжёлые – позднее. Частицы в виде отдельных пучков попадают на детектор (3), на выходе которого регистрируется масс-спектр. Сбор данных, получаемых с выхода масс-спектрометра, производится с помощью системы сбора данных на базе модулей КАМАК. Данная система регистрирует интенсивность пиков путём накопления и последующего усреднения.

3. Экспериментальная часть

3.1. Схема установки

3.1.1. Схема комплекса на базе времяпролётного масс-спектрометра МСХ-4

Схема установки изображена на рис. 3.

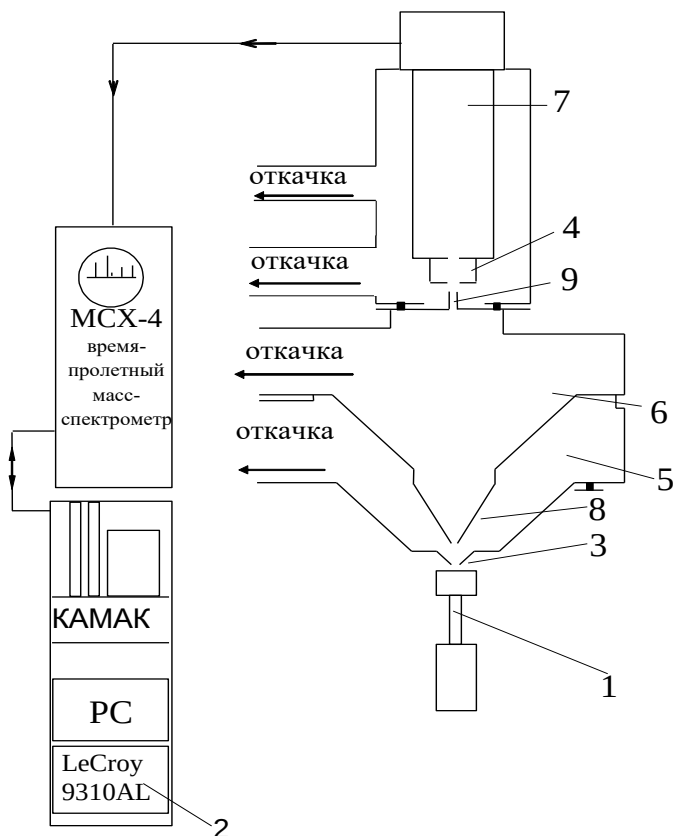


Рис. 3. Автоматизированный масс-спектрометрический комплекс на базе времяпролётного масс-спектрометра МСХ-4 с молекулярно-пучковым зондовым пробоотбором для исследования структуры пламени. 1) Образец; 2) Цифровой запоминающий осциллограф; 3) Зонд; 4) Ионный источник; 5) Камера зонд-скиммер; 6) Камера скиммер-коллиматор; 7) Труба дрейфа; 8) Скиммер; 9) Коллиматор

Измерения проводились на автоматизированном масс-спектрометрическом комплексе (АМСК) на базе времяпролётного масс-спектрометра (МСХ-4) с молекулярно-пучковой системой отбора пробы. С помощью зонда осуществляется отбор пробы, которая в режиме молекулярного пучка доставляется в ионный источник (4, рис.3.) времяпролетного масс-спектрометра МСХ-4.

Сверхзвуковая струя, образующаяся при расширении газа во внутреннем конусе зонда, попадает в камеру зонд-скиммер (5, рис.3.), откачиваемую диффузионным вакуумным насосом БН-3 со скоростью 500 л/с до давления $\sim 10^{-4}$ торр. На расстоянии 20 мм от кончика зонда располагается скиммер (8, рис.3.). Скиммер вырезает из струи центральную невозмущенную часть, пропуская её в вакуумную камеру скиммер-коллиматор (6, рис.3.), откачиваемую диффузионным насосом Н-05 со скоростью 500 л/с до давления 2×10^{-5} торр. Скиммер представляет собой конус, изготовленный из нержавеющей стали, с внутренним углом при вершине 30° и внешним углом 40° . Диаметр отверстия скиммера составляет 1,2 мм, а толщина кромки ~ 10 мкм. Молекулярный пучок, выходящий из скиммера, проходит через коллиматор (9, рис.3.) в камеру ионного источника. Диаметр отверстия коллиматора 10 мм. Расстояние между отверстиями скиммер-коллиматор 310 мм, коллиматор-сетка ионного источника 50 мм. Камера ионного источника откачивается турбомолекулярным насосом ВМН-500 производительностью 500 л/с до давления 2×10^{-7} торр. Рассеянный газ из трубы дрейфа (7, рис.3.) масс-спектрометра откачивается турбомолекулярным насосом ТМН-500 производительностью 500 л/с. На рис. 4 показан внешний вид установки.



Рис. 4. Фото масс-спектрометрического комплекса на базе времяпролётного масс-спектрометра МСХ - 4

3.1.2. Проточный реактор

Проточный реактор используется для исследования термического разложения твёрдых веществ. Проточный реактор состоит из стеклянной трубки, по которой подаётся газ-носитель, металлической кюветы в форме «лодочки», нагреваемую электрическим током, в которую помещается образец. К нагревателю приварена термопара, которая регистрирует температуру в ходе эксперимента. В качестве газа-носителя выступает аргон. Расход аргона 300 мл/мин. На рис.5 показан проточный реактор с образцом твёрдого пенополиуретана.



Рис. 5. Общий вид проточного реактора

3.2. Основной принцип действия времяпролётного масс-спектрометра.

Определение неизвестной массы через время пролёта двух частиц

Для получения масс-спектра нужно вывести установку на рабочий режим, т.е. обеспечить давление 10^{-6} торр в ионном источнике масс-спектрометра. Затем с помощью цифрового запоминающего осциллографа LeCroy 9310AL получить развёртку по времени измеряемого сигнала – масс-спектр. Для определения неизвестной массы с использованием временной развёртки масс-спектра на осциллографе измеряем время пролёта до известного пика, например, 18-й массовый пик (вода), и время пролёта до интересующего нас

неизвестного массового пика. Массовый пик – отношение m/e , соответствующее определённому веществу. Значение массы неизвестного пика рассчитывается (2.2). Например, если $m_1 = 28$ (азот), $T_1 = 16$ мкс, $T_2 = 22,5$ мкс, то получим $m_2 = 55,3$. Так как масс-спектр состоит из целочисленных значений, то $m_2 = 55$. На рис.6 приведён пример масс-спектра.

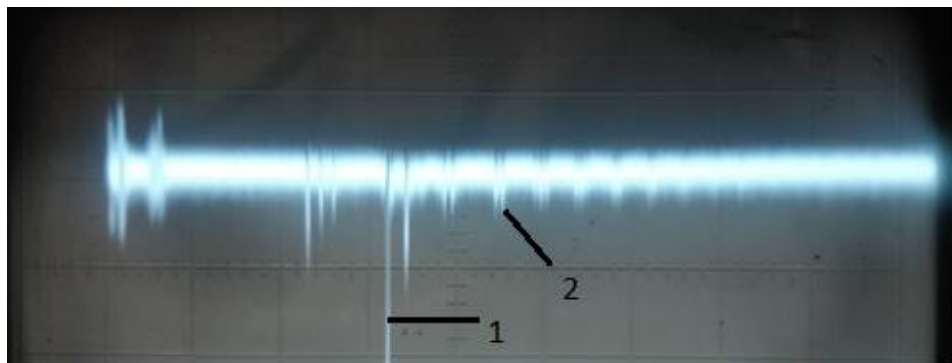


Рис. 6. Масс-спектр. 1) Массовый пик m/e 28; 2) Массовый пик m/e 55

3.3. Динамический масс-спектрометрический термический анализ

Исследование состава продуктов и кинетики термического разложения проводили методом динамического масс-спектрометрического анализа (ДМСТА). Одним из преимуществ этого метода перед другими методами исследования является возможность определения кинетических параметров процесса разложения конденсированных веществ с одновременной идентификацией образующихся газообразных продуктов.

Основной принцип ДМСТА заключается в том, что регистрируемые с его помощью интенсивности пиков (I_i) в масс-спектре пробы, отобранной на выходе из реактора, прямо пропорциональны скоростям образования продуктов разложения (w_i):

$$w_i = W_{Ar} \frac{I_i}{I_{Ar}} \frac{1}{K_i} \quad (3.1)$$

Где K_i – калибровочный коэффициент, I_{Ar} , W_{Ar} – интенсивность массового пика аргона и объёмная скорость потока аргона

Одновременное измерение зависимости температуры образца и интенсивностей пиков масс продуктов разложения от времени позволяет изучить кинетику разложения. Скорость образования продукта разложения имеет вид:

$$w = \frac{dx}{dt} = k(1-x) \quad (3.2)$$

где x – доля соответствующего продукта, которая образовалось к времени t и определяется как:

$$x(t) = \frac{\int_0^t I_i dt}{\int_0^\infty I_i dt} \quad (3.3)$$

k – константа скорости реакции:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.4)$$

Формула (3.4) – это форма записи константы скорости реакции (k), где $R = 8.31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная, T – температура, E – энергия активации. Обработка экспериментальных зависимостей интенсивностей пиков масс, соответствующих i -му продукту в аррениусовских координатах позволяет определить энергию активации (E) и значение предэкспонциального множителя (k_0), по которой образуется данный продукт.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Метод определения кинетических параметров реакции термического разложения твёрдых полиуретанов с добавкой пламягасителя

Определение энергии активации и предэкспонента константы скорости реакции термического разложения проводилась путём обработки результатов, полученных методом ДМСТА, по массовому пику 43 (основной продукт

разложения). На рис.7 приведены зависимости температуры и интенсивности пика 43 от времени при исследовании термического разложения кусочка твёрдого полиуретана весом 2 мг (первичные данные).

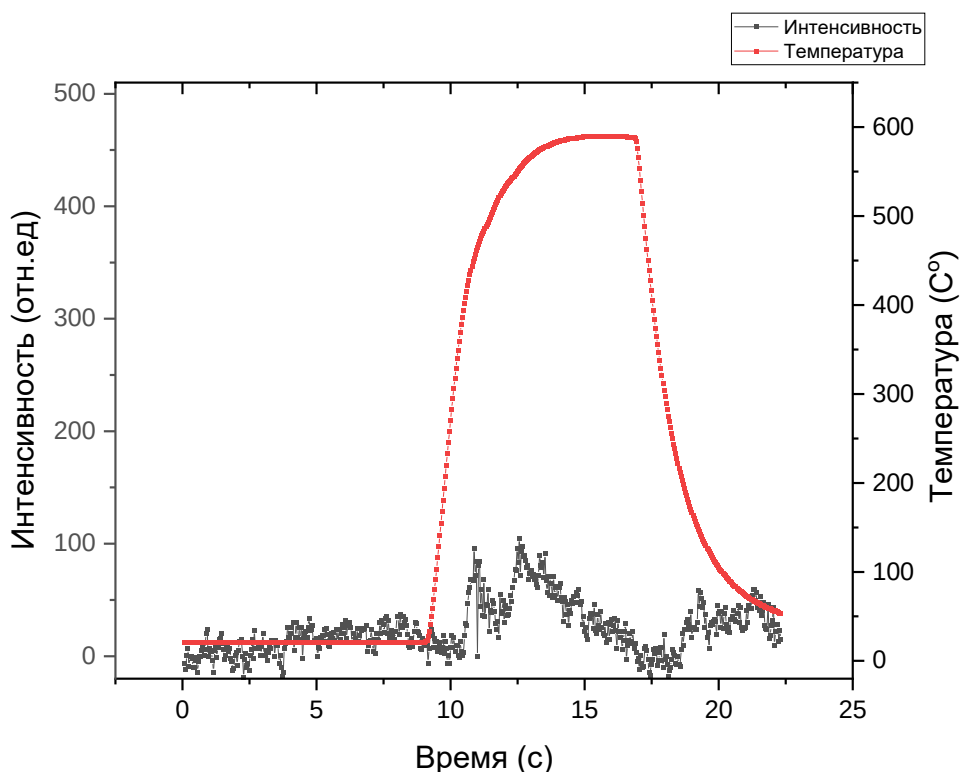


Рис. 7. Зависимость интенсивности пика m/e 43 и температуры от времени

Доля образующихся продуктов (x) определяется по формуле (3.3). Значения dx/dt определяются путём дифференцирования зависимости $x(t)$. Выражая из формулы (3.2) константу скорости реакции, подставляем её в формулу (3.4) и получаем выражение:

$$k = \frac{\frac{dx}{dt}}{(1-x)^n} \quad (4.1)$$

Полученные таким образом значения k в аррениусовских координатах ($\ln(k)$, $1/T$) позволяют определить энергию активации и предэкспонент константы скорости реакции, по которой образуется данный продукт.

4.2. Кинетические параметры термической реакции разложения твёрдых полиуретанов с добавкой пламягасителя

Рассчитанные значения константы скорости реакции термического разложения в зависимости от температуры в химической кинетике принято представлять в аррениусовских координатах. Результаты приведены на рис.8.

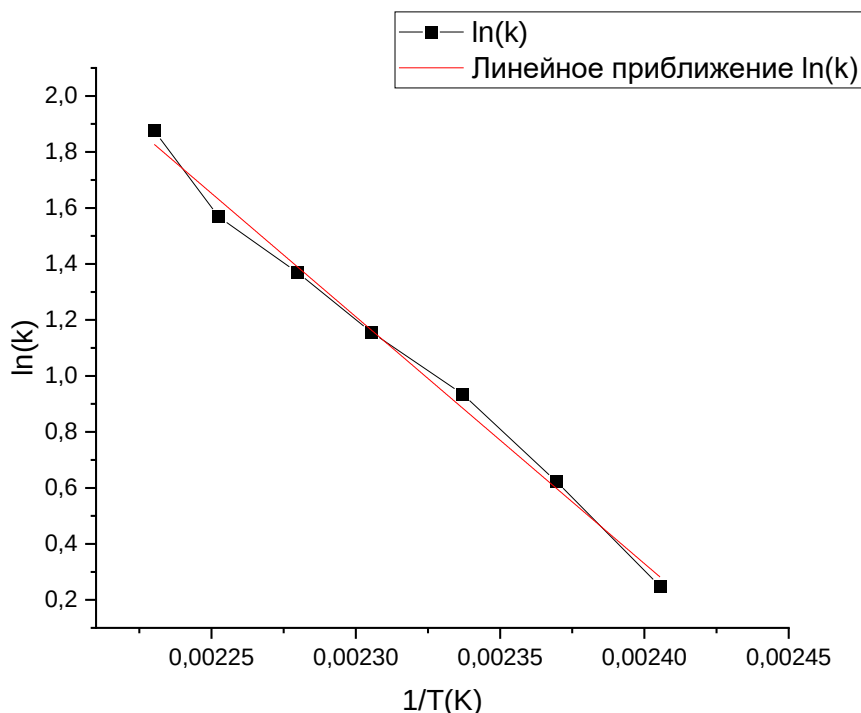


Рис. 8. Константа скорости реакции в аррениусовских координатах

Для нашей цели работы предполагается первый порядок реакции из-за того, что при больших степенях разложения реакция очень сложная с перекрёстными реакциями продуктов разложения, что затрудняет анализ данных. Для того чтобы определить предэкспонциальный множитель, мы логарифмируем формулу (3.4):

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.2)$$

Таким образом, $\ln(k_0)$ с очень хорошей точностью определяется линейным приближением (рис.8).

Из формулы (4.2) видно, что угол наклона линейного приближения равен E/R . Следовательно, энергию активации мы также определяем через линейное приближение.

В результате работы были получены следующие значения:

- Предэкспонциальный множитель $k_0 = 10^{12} \text{ с}^{-1}$
- Энергия активации $E = 73\,277,58 \text{ Дж/моль}$

Полученные значения можно использовать для рассмотрения применимости данного материала в современной жизни.

5. Заключение

В работе были определены кинетические параметры процесса термического разложения твёрдого пенополиуретана добавкой пламягасителя (меламин полифосфат) методом динамического масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА) с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, которые могут быть использованы при построении моделей их горения.

6. Список литературы

1. Палецкий А.А., Будаев Н.В., Коробейничев О.П., “Механизм и кинетика термического разложения 5-аминотетразола”, Кинетика и катализ, т.50, №5, с.653-662 (2009)
2. <http://ru.wikipedia.org/wiki/Википедия>
3. Kamila Salasinska, Monika Borucka, Milena Leszczyn'ska, Wojciech Zatorski, Maciej Celin'ski, Agnieszka Gajek, Joanna Ryszkowska; “Analysis of flammability and smoke emission of rigid polyurethane foams modified with nanoparticles and halogen-free fire retardants”, 2017.
4. O.P. Korobeinichev, A.A. Paletsky, M.B. Gonchikzhapov, R.K. Glaznev, I.E. Gerasimov, Y.K. Naganovsky, I.K. Shundrina, A.Yu. Snegirev, R. Vinu; “Kinetics of thermal decomposition of PMMA at different heating rates and in a wide temperature range”, 2019.