

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

Физический факультет  
Кафедра общей физики  
Петров Игорь Сергеевич

КУРСОВАЯ РАБОТА

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

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №18301

**Научный руководитель:**

Д. ф.-м. н. Палецкий А.А.

Оценка научного руководителя

\_\_\_\_\_

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Преподаватель практикума**

К.ф.-м.н. Гетманов Я.В.

Оценка преподавателя практикума

\_\_\_\_\_

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Куратор практикума:**

К. т. Н. Астрелин В.Т.

Итоговая оценка

\_\_\_\_\_

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

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

**Петров Игорь Сергеевич**

Физический факультет. Электромагнитный практикум. Курсовая работа.

Группа № 18301, 3 семестр, 2019 год.

Научный руководитель:

**д. ф.-м. н. Палецкий Александр Анатольевич**

## **Аннотация**

Целью работы являлось определение кинетических характеристик термического разложения твердого полиуретана методом динамической масс-спектрометрии с применением времяпролетного масс-спектрометра и системы сбора данных на базе модулей КАМАК. Ввод пробы осуществлялся в режиме молекулярного пучка. Также была выполнена калибровка временной зависимости интенсивностей пиков по известной массе и времени пролета.

Ключевые слова: динамическая масс-спектрометрия, времяпролетный масс-спектрометр, константа скорости химической реакции.

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

## Оглавление

<b>Введение.....</b>	<b>1</b>
<b>Глава 1. Теоретическая часть .....</b>	<b>2</b>
1.1. Масс-спектрометрия.....	5
1.2. Времяпролетный масс-спектрометр .....	5
<b>Глава 2 Экспериментальная часть.....</b>	<b>5</b>
2.1. Экспериментальная установка.....	5
2.2. Работа на установке.....	6
2.3. Ход работы.....	7
2.4. Обработка результатов.....	9
<b>Глава 3 Результаты и выводы .....</b>	<b>12</b>
3.1. Результаты .....	12
3.2. Выводы.....	12
<b>Список литературы.....</b>	<b>13</b>

## Введение

В настоящее время все большее распространение в промышленности получают разные виды полиуретанов, различающиеся структурой цепей, молекулярными массами и степенью кристалличности, в зависимости от чего меняются их физико-химические характеристики в очень широком диапазоне. Полиуретаны могут быть вязкими жидкостями или являться твёрдыми веществами в аморфном или кристаллическом состоянии. Таким образом, они находят применение в таких сферах, как автомобильная промышленность (твёрдые полиуретаны), тепло- и звукоизоляция помещений (пенополиуретаны), изготовление высокопрочных клеев (жидкие полиуретаны) и др., что обусловлено их способностью противостоять условиям агрессивной среды и большей долговечностью, по сравнению с другими материалами.

В связи с этим является актуальной проблема изучения кинетических характеристик полиуретанов, что и послужило целью данной курсовой работы. В исследования был использован метод динамической масс-спектрометрии, а в качестве образца 12 PUR 2009.

# Глава 1. Теоретическая часть

## 1.1. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия – метод определения концентрации компонентов пробы, основанный на ионизации молекул вещества и дальнейшем определении отношения массы к заряду по измеренной интенсивности ионного тока. Широко применяется при анализе органических веществ, так как обеспечивает достаточно точную идентификацию как относительно простых, так и сложных молекул. Важнейшим требованием является возможность ионизации молекул. Анализ проводится при помощи масс-спектрометров, принцип работы которых подразделяется на несколько типов и зависит от установки. Классифицируются масс-спектрометры по типу масс-анализатора, т.е. по способу разделения ионов по массам.

Существуют следующие типы масс-анализаторов:

### 1. Непрерывные масс-анализаторы

- Магнитный и электростатический секторный масс-анализатор
- Квадрупольный масс-анализатор

### 2. Импульсные масс-анализаторы

- Времяпролётный масс-анализатор
- Ионная ловушка
- Квадрупольная линейная ловушка
- Масс-анализатор ионно-циклотронного резонанса с Фурье-

преобразованием

- Орбитрэп

Основные принципы работы являются общими для всех вышеперечисленных анализаторов. С помощью приборов определяется из каких молекул состоит вещество на основании законов движения частиц в электромагнитном поле.

Масс-спектрометры состоят из 3 основных частей: ионный источник, масс – анализатор и детектор. Различие между масс-анализаторами заключается в способах ионизации и способе подачи ионов в регистратор

## 1.2. Времяпролетный масс-спектрометр

В данной работе использовался времяпролетный масс-спектрометр. Схема анализатора данного типа представлена на (Рис. 2.).

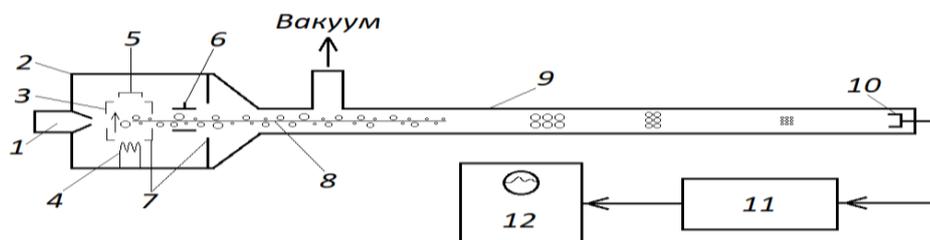


Рис. 1. Времяпролетный масс-спектрометр. 1-система напуска; 2-ионный источник; 3-выталкивающий электрод; 4-катод; 5-анод; 6-фокусирующие электроды; 7-ускоряющие электроды; 8-ионы; 9-трубка дрейфа ионов; 10-коллектор ионов; 11-усилитель; 12-осциллограф.

Принцип работы времяпролетных анализаторов основан на законах классической механики. Сначала ионы разгоняются под действием электрического поля в узком пространстве между металлическими сеточками, на которые подается напряжение. Далее они выталкиваются в бесполевого пространство пролетной трубы. В ней они разделяются в соответствии массам, так как легкие частицы имеют большую скорость, чем тяжелые, что следует из закона сохранения энергии. В трубе происходит дрейф ионов по направлению к детектору, который регистрирует их время прилета. Для работы с полученной шкалой ее калибруют, для чего решается задача.

В качестве примера рассмотрим задачу, которая была решена в данной работе для калибровки шкалы масс-спектра и анализа полученных данных.

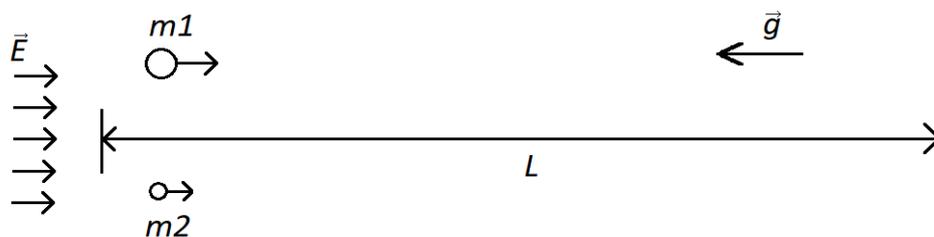


Рис. 2. Принцип работы времяпролетного масс-спектрометра

Калибровка начинается с определения пика известной массы, в нашем случае это  $m_1 = 28$  и время прилета массы  $T_1 = 15,8$  мкс. Как правило для калибровки используется масса 18 или 28, которые соответствуют молекулам воды и азота, так как их пики хорошо различимы и присутствуют при эксперименте из-за натекания воздуха в установку. Время прилета неизвестной массы  $T_2 = 20$  мкс, тогда для определения  $m_2$  решим систему (1):

$$\begin{cases} \frac{mv^2}{2} = Eql, \\ T = \frac{L}{v}; \end{cases} \Rightarrow \frac{mL^2}{2T^2} = Eql \Rightarrow T = \sqrt{\frac{mL^2}{2Eql}} \quad (1)$$

Решая систему получаем выражение (2) для определения нужной массы:

$$\frac{T_1}{T_2} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \quad (2)$$

Таким образом, необходимая масса  $m_2 = 43,2$ , но так значения массы целочисленные получаем  $m_2 = 43$ . При решении задачи предполагалось, что все частицы имеют заряд  $+1$ . С помощью знания положения на шкале масс-спектра этих двух масс возможно разбиение ее на деления для определения масс остальных компонент.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Экспериментальная установка

Данная работа проводилась при помощи времяпролетного масс-спектрометра (МСХ-4) с молекулярно-пучковой системой ввода пробы в анализатор. Схема установки изображена на (Рис. 2).

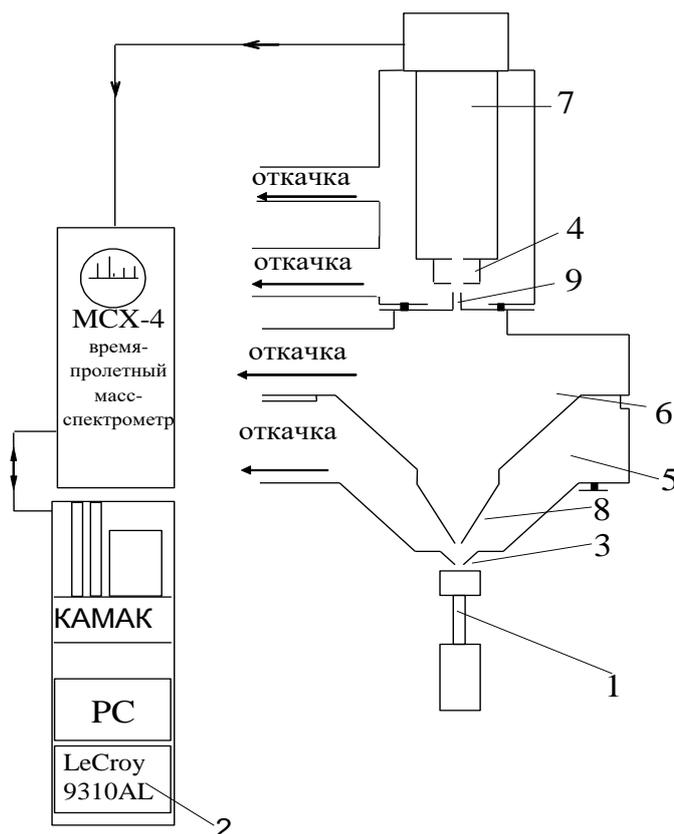


Рис. 3. Автоматизированный масс-спектрометрический комплекс с молекулярно-пучковым зондовым пробоотбором. 1-образец; 2-цифровой запоминающий осциллограф; 3-зонд; 4-ионный источник; 5-камера зонд-скиммер; 6-камера скиммер-коллиматор; 7-труба дрейфа; 8-скиммер; 9-коллиматор;

Работает данный масс-спектрометр по следующему принципу: с помощью зонда осуществляется отбор пробы образца, помещенного на подложку с приваренной термопарой, нагреваемую электрическим током до 550 – 600 °С. Проба 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.). 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.). Молекулярный пучок, выходящий из скиммера, проходит через коллиматор (9, Рис.3.) в камеру ионного источника, где он подвергается бомбардировке электронов. Для их получения используется прямонакальный катод – вольфрамовая нить. Далее рассеянный газ накапливается между двумя металлическими сеточками, на которые подается запирающий потенциал, удерживающий ионы внутри камеры. За счет увеличения потенциала на нижней сеточке ионы выталкиваются в бесполеное пространство трубы дрейфа (7, Рис.3.) и движутся к детектору. На пути ионного пучка стоит регулирующая сетка, которая делит поток ионов на импульсы длительностью 0,25 мкс с частотой 10000 Гц. В случае если бы ионы попадали в трубку непрерывно, не было бы возможности измерить время пролета какого-то определенного иона. Сбор данных, поступающих с выхода масс-спектрометра, производится с помощью аппаратуры на базе модулей КАМАК. Система сбора данных регистрирует интенсивность отдельных пиков путем накопления и последующего усреднения.

## **2.2. Работа на установке**

Перед началом эксперимента нужно подготовить проточный реактор (Рис. 4). Его предназначение заключается в том, чтобы производить нагрев образца, уложенного на металлической пластинке с приваренной термопарой хромель-копель и с помощью нее снимать показания температуры в ходе эксперимента, которые подаются на компьютер для обработки результатов. Пластинка согнута в форме «лодочки», чтобы улучшить контакт нагреваемой поверхности с образцом. В нашем эксперименте изучался твердый полиуретан, а в качестве газа носителя использовался аргон.



Рис. 4. Проточный реактор

Далее требуется откачать воздух из установки диффузионным насосом БН-3 со скоростью 500 л/с до давления  $\sim 10^{-4}$  торр, после чего давление становится достаточно низким для безопасного включения турбомолекулярного насоса ВМН-500 производительностью 500 л/с до давления  $2 \cdot 10^{-7}$  торр, при котором и проводился эксперимент. Включать насос при более высоком давлении нельзя, так как это может вывести его из строя. После откачки в системе все равно остаются трудно устранимые вещества (фоновый масс-спектр), такие как пары масла от масляного насоса, появляющиеся из-за натекания.

### 2.3. Ход работы

После выхода установки на режим (достижение вакуума для включения масс-спектрометра) можно непосредственно переходить к работе. В качестве изучаемого образца выступал твердый полиуретан 12 PUR 2009. Изучения его кинетики проводились в условиях, описанных в предыдущем пункте. Первоначально проводился пробный эксперимент, который был записан на видео. В ходе него при нагреве образовалось облако густого дыма продуктов разложения полиуретана, с помощью которого получилось синхронизировать момент запуска нагревателя и начало разложения образца. Время на видео совпало с полученным при записи системой сбора данных, которое составляло время между началом и концом эксперимента (Рис. 5), а также изменение температуры пластинки от времени. На графике (Рис.6) представлена зависимость температура пластинки от времени.

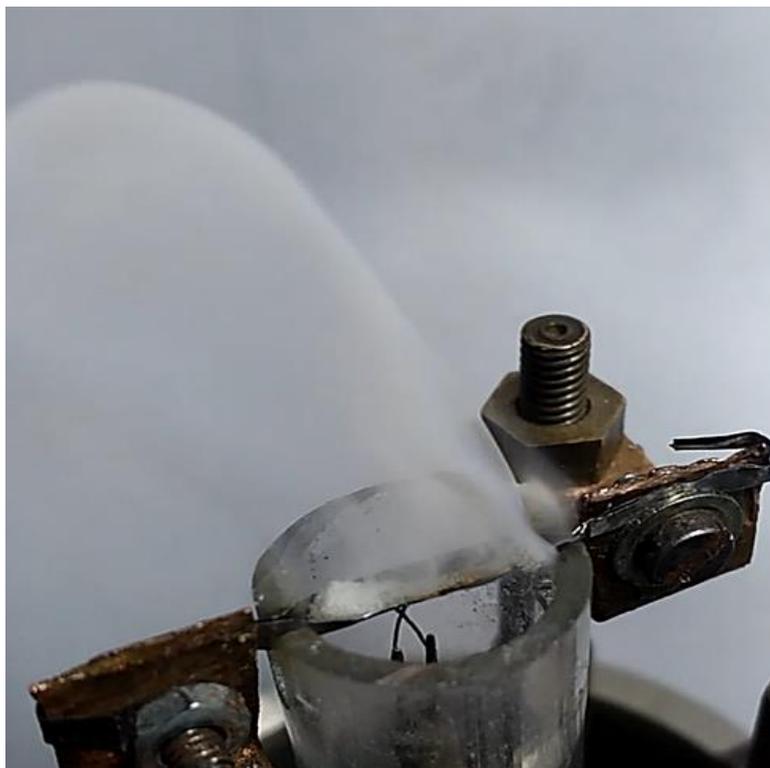


Рис. 5 Процесс термического разложения полиуретана.

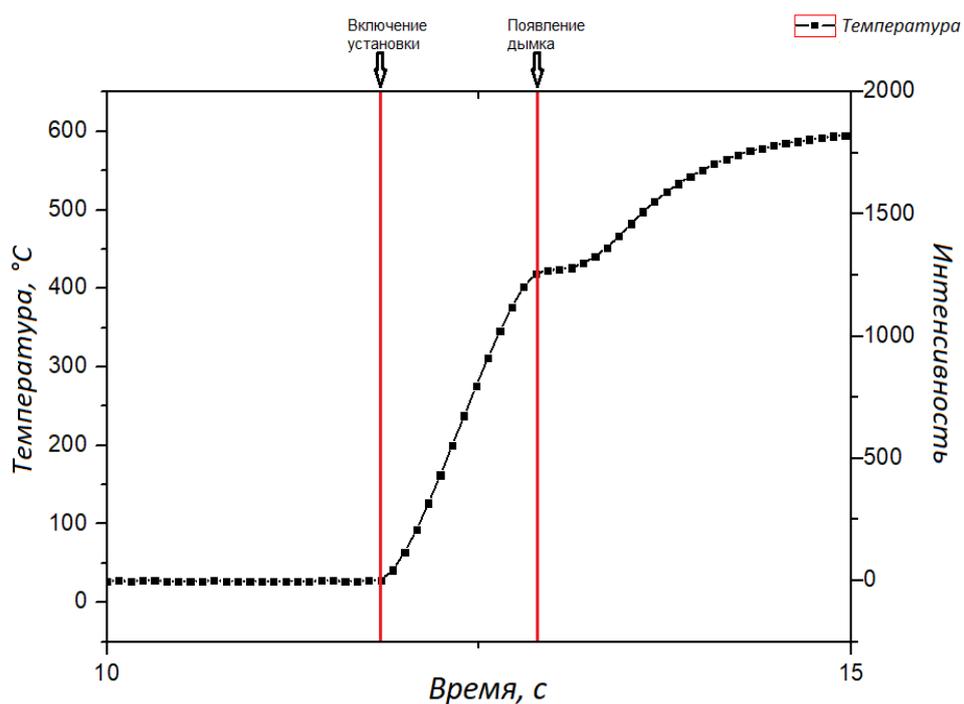


Рис. 6 Зависимость температуры нагревателя от времени

## 2.4. Обработка результатов

Определение характеристик твердого полиуретана осуществлялось с помощью динамического масс-спектрометрического анализа. Это связано с

тем, что он позволяет определять кинетические параметры процесса разложения и регистрировать продукты реакции.

Основной принцип динамического масс-спектрометрического анализа 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 ( $w_i$ ):

$$w_i = W_{Ar} \frac{I_i}{I_{Ar}} \frac{1}{K_i} \quad (3)$$

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:

$$w = \frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \quad (4)$$

где  $\alpha$  – доля соответствующего продукта, которая образовалась к времени  $t$  и определяется как:

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^t I_i dt}{\int_0^\infty I_i dt} \quad (5)$$

$k$  – константа скорости реакции:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (6)$$

Формула (6) – 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 предэкспоненциального множителя ( $k_0$ ), по которой образуется данный продукт.

Для начала нужно выделить участок, по которому будет вестись обработка (Рис. 7). На нем изображены зависимость температуры пластинки и интенсивность массы к заряду  $m/e = 43$  от времени. С помощью этих зависимостей

можно найти образовавшуюся долю продукта  $\alpha$ . Таким образом, строится зависимость  $\alpha$  от времени (Рис.8) и по формуле (4) находится скорость образования продуктов разложения.

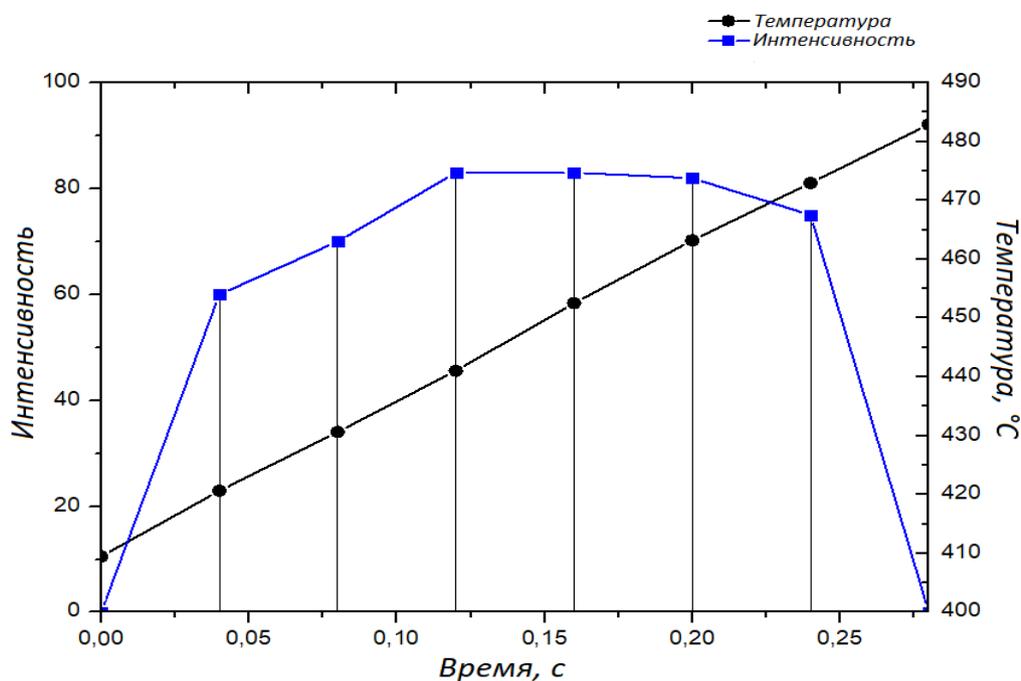


Рис. 7 Зависимость температуры и интенсивности пика продукта разложения полиуретана от времени

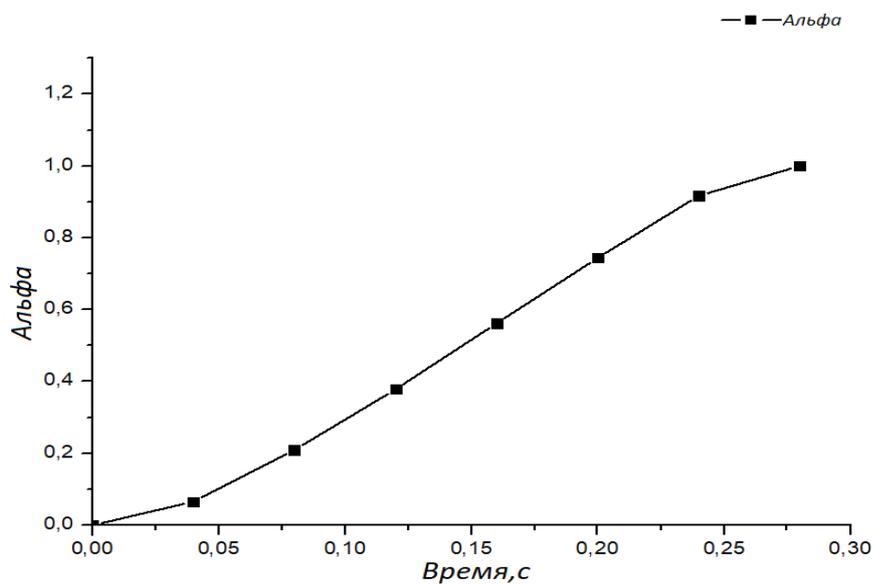


Рис. 8 Образовавшаяся доля  $\alpha$

Имея  $\alpha(t)$  можно построить график  $\log(k)$  (Рис. 9), найденную по формуле (6) и после его аппроксимации определить предэкспоненциальный коэффициент  $k_0$  и энергию активации.

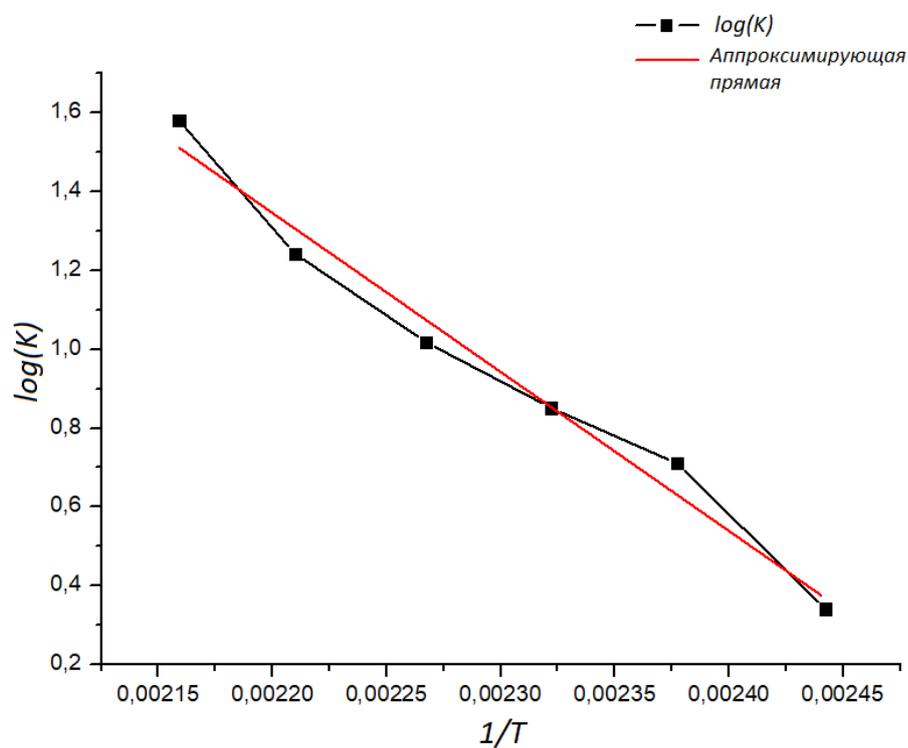


Рис. 9 Константа скорости реакции термического разложения полиуретана в аррениусовских координатах.

## Глава 3. Результаты и выводы

### 3.1. Результаты

Описав экспериментальные данные с помощью линейной аппроксимации можно найти предэкспоненциальный коэффициент  $k_0$  и энергию активации  $E$  по формуле (7):

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E}{R} * \frac{1}{T} \quad (7)$$

Таким образом,  $k_0$  находится как точка пересечения аппроксимирующей прямой с осью ординат. В итоге получились следующие значения:

$k_0$	10,2 1/с
$E$	77,2 кДж/моль

Данная энергия активации оказалась очень близка по значению к энергии, найденной другими методами. В 2013 году в Китае в State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology была получена энергия активации 78,1 кДж/моль, при скорости нагрева  $\sim 2$  К/с в то время как в данном эксперименте она была  $\sim 250$  К/с.

### 3.2. Вывод

Методом динамического масс-спектрометрического термического анализа были определены кинетические характеристики термического разложения твердого полиуретана, которые удовлетворительно согласуются с результатами, полученными в других экспериментах, и могут быть использованы при построении модели его горения.

## Список литературы

1. Korobeinichev O.P., Kuibida L.V., Paletsky A.A., Chernov A.A., "Study of Solid Propellant Flame Structure By Mass-Spectrometric Sampling" Combustion Science and Technology, 1996, Vols. 113-114, pp.557-571.
2. Палецкий А.А., Будацев Н.В., Коробейничев О.П., "Механизм и кинетика термического разложения 5-аминотетразола", Кинетика и катализ, т.50, №5, с.653-662 (2009)
3. Supan Wang, Haixiang Chen, Linhe Zhang. 2013. Thermal Decomposition Kinetics of Rigid Polyurethane Foam and Ignition Risk by a Hot Particle.
4. YAN Yongbin, XU Jingwei, PANG Hao1, ZHANG Rongli1, LIAO Bing. 2009. Thermal Decomposition and Kinetics of Rigid Poly- urethane Foams Derived from Sugarcane Bagasse