

*Н.І. Коровникова, канд. хім. наук, доцент, УЦЗУ,
В.В. Олійник, канд. техн. наук, нач. кафедри, УЦЗУ*

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ ПОЛІАКРИЛОНІТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА НА СКЛАД ПРОДУКТІВ ПЕРЕТВОРЕННЯ

(представлено доктором хім. наук В.Д. Калугіним)

Газохроматографічним методом в залежності від термічної обробки встановлено склад основних продуктів термічного розкладання синтетичного волокна на основі поліакрилонітрилу. При термоокислювальному розкладанні волокна нітрон виділяються газоподібні продукти, які містять в основному складі аміак, синильну кислоту, водень, окис і двоокис вуглецю.

Постановка проблеми. Пожежі, що обумовлюються займанням і горінням полімерних волокнистих матеріалів, щорічно наносять великі матеріальні збитки національному господарству, призводять до людських жертв, знищення історичних пам'яток культури. Поліакрилонітрильні волокна горять з виділенням великої кількості диму і токсичних газоподібних продуктів, основні з яких являють собою угарний і вуглекислий газ, хлористий водень, фосген, оксиди азоту, ціанистий водень [1]. Встановлено [2], що інгаляційні отруєння є головною причиною загибелі людей на пожежах. Нещасні випадки в більшій мірі обумовлені не тільки дією відкритого полум'я, а токсичним впливом продуктів піролізу. В більшості випадків прояв небезпечних концентрацій продуктів перетворення можливий раніше за появи високих температур. Тому виділення продуктів горіння синтетичних волокон представляють велику екологічну небезпеку, а дослідження їх термічної обробки є актуальною проблемою.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В літературі є достатня кількість інформації, що стосується процесу термічної обробки хімічних синтетичних поліакрилонітрильних волокон [3-5], але дані про температурні інтервали виділення газоподібних продуктів горіння значно суперечливі.

Відомо, що процес термічної обробки поліакрилонітрилу супроводжується рядом хімічних реакцій: циклізацією, зшиванням, деструкцією та іншими, характер протікання яких визначається середовищем, швидкістю нагрівання, масою речовини, природою добавок [4]. На дослідження процесу термічної деструкції велике значення відіграє спосіб нагрівання. При нагріванні волокон до 175⁰С в основному протікають процеси пов'язані з циклізацією молекул поліакрилонітрилу, виділення газоподібних продуктів горіння практично не спостерігається [5]. В інертному середовищі циклізація уповільню-

ється. Друга фаза окислення – деструкція – супроводжується більш глибокими процесами виділення газоподібних продуктів розкладу. Активний процес газоутворення починається при температурі вище 180°C . Основними продуктами розкладу є вода, аміак, синильна кислота. На основі досліджень М.М. Кановича і А.П. Руденко [6] до складу продуктів розкладання поліакрилонітрильних волокон при температурі до 350°C в інертному середовищі крім твердого залишку і рідких продуктів входять ціаністий водень, азот, а на повітрі ще додатково – оксид вуглецю, двооксид вуглецю і вода.

Постановка задачі та її вирішення. Для визначення впливу термічної обробки волокна нітрон на склад газів, що виділяються при розкладанні поліакрильного волокна, використовували спеціальний метод уловлювання продуктів розкладання в камері згорання, які потім визначали на газовому хроматографі ЛХМ - 8 МД.

В дослідженнях використовували камеру згорання місткістю $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, що виконана з листової нержавіючої сталі товщиною $(2,0 \pm 0,1)$ мм і з'єднана з експозиційною камерою перехідним рукавом. Внутрішня поверхня камери ізольована азбоцементними плитами товщиною 20 мм. В камері встановлений екранований електронагрівальний випромінювач розмірами (120×120) мм і підтримувач зразка розмірами $(120 \times 120 \times 25)$ мм.

Розділення компонентів суміші газів здійснюється в хроматографічній колонці. Перша колонка – заповнена цеолітом NaX, де здійснюється розділення газів. В ході дослідження на ній визначали кисень, азот, окис вуглецю. Друга колонка була заповнена силікагелем АСК. На цій колонці визначали водень, метан, етан, двоокис вуглецю. В якості газу носія використовували аргон (3,0 - 3,6) мл/с, швидкість якого регулювали реометром. Кількість пропущеного газу визначали за допомогою газових годинників. Виходячи з печі газ пропускали через дрекселі, заповнені 0,01 М сульфатом і розчином полісульфідом амонію. Завдяки своїм властивостям газ носій аргон не реагує з нерухомою фазою і розділяючими речовинами.

В роботі використовували повітряно-сухі зразки волокна нітрон. Вологість волокна при проведенні експерименту складала 2,0-3,5%. Наважка нітрону складала 0,5 г, а похибка зважування – 0,01 г. Для одного експерименту використовували не менше 5 зразків волокна, які витримували в лабораторних умовах при температурі 23°C впродовж 48 годин. В роботі також використовували водні розчини 0,01 М сульфату і полісульфідом амонію, що були приготовані за гравіметричним методом. Ці розчини заливали в дрексель і використовували з метою поглинання аміаку і ціаністого водню відповідно.

Горіння волокна нітрон проводили в інтервалі температур $100-600^{\circ}\text{C}$ в інертному середовищі та в присутності повітря. Проби газу періодично відбирали через кожні 100°C .

Отримані дані свідчать, що процес горіння (розкладання) волокна нітрон супроводжується значним газоутворенням. Вплив температурної обробки ПАН на склад і вихід продуктів перетворення в інертному і окислювальному середовищі в ізотермічному режимі наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Вплив температурної обробки нітрону на склад і вихід продуктів перетворення, мг на 1г полімеру, для CO, CO₂-мл на 1г полімеру

T, C	H ₂		NH ₃		HCN		CO	CO ₂
	I*	II*	I*	II*	I*	II*	II*	
100	–	–	0,010	0,005	0,000	0,081	0,000	0,100
170	–	–	0,015	0,007	0,000	0,380	0,000	0,370
190	–	–	0,024	0,015	0,000	0,400	0,000	1,000
230	–	–	0,041	0,019	0,020	1,524	0,011	2,017
250	–	–	0,059	0,031	1,000	2,435	0,221	2,410
300	0,001	0,001	0,093	0,045	1,203	3,841	0,545	3,109
350	0,030	0,001	1,000	0,510	3,225	6,791	1,224	4,706
400	2,200	0,020	0,836	0,378	3,817	7,500	2,101	6,500
500	8,354	0,590	0,050	0,001	4,154	8,434	3,081	9,872
600	13,831	4,520	0,021	0,000	7,120	14,020	5,090	15,410

I* - в інертному середовищі; II* - в середовищі з окислювачем;

*Похибка наведених даних в таблиці 1 знаходиться в межах значень $\pm (0,001-0,003)$ і в середньому складає $\pm 0,002$.

Водень у вихідних продуктах розкладання поліакрилонітрильного волокна при температурі до 300°C нами не виявлений. Аналогічні дані були отримані в роботі [6], автори якої вважають, що перенос водню при циклізації і ароматизації в інертному середовищі може здійснюватися лише за рахунок процесу міжмолекулярного диспропорціонування з відщепленням аміаку. В ході нашої роботи виділення помітної кількості водню починається після температури 350°C. Інтенсивне його утворення спостерігається при піролізі за температури 400°C. Виділення NH₃ в незначних кількостях починається зі 100°C. При температурі 230°C йде інтенсивне утворення токсичної речовини. Максимум виділення при піролізі складає 1 мг/г, а при обробці в інертному газі аргоні майже в два рази менше, ці значення припадають на температуру 350°C, після якої йде зменшення його вмісту, і вже при 600°C вони незначні. Кисень повітря сприяє незначному виділенню досліджуваної речовини. При дослідженні в продуктах перетворення нами був виявлений ціанистий водень у вигляді бромціану. Вміст якого збільшується з підвищенням темпера-

турної обробки повітряно-сухого зразка волокна нітрон.

Горіння волокна нітрон на повітрі супроводжується утворенням окисі і двоокисі вуглецю на відміну від продуктів, що виділяються при піролізі (таблиця 1). Вихід цих компонентів з підвищенням температури збільшується прямопропорційно. При цьому інтенсивно протікає поглинання кисню повітря. Виділення вуглекислого газу спостерігається вже при 100°C, а утворення двоокису відмічається при 230°C. В процесі дослідження було встановлено, що вміст вуглекислого газу майже в три рази більше ніж двоокису вуглецю. При 600°C вміст в продуктах розкладання оксиду вуглецю складає майже 15,5 мл/г, а двоокису вуглецю — 5 мл/г. Присутність CO і CO₂ в летючих продуктах піролізу не встановлено. Це можна пояснити відсутністю вторинних процесів взаємодії гідроксилів з активними атомами вуглеводню.

Висновки. Газохроматографічним методом встановлений склад та кількість основних продуктів термічного розкладання текстильного синтетичного волокна на основі поліакрилонітрилу в залежності від температурної обробки в діапазоні температур від 100 до 600°C. При термоокислювальному розкладанні виділяються газоподібні продукти, які містять в основному складі аміак, синильну кислоту, водень, окис і двоокис вуглецю. Встановлено, що в інертному середовищі кількість аміаку та водню значно більша, ніж при термоокислювальному процесі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Баратов А.Н., Константинова Н.И., Молчадский И.С. Пожарная опасность текстильных материалов. - М.: Стройиздат, 2006. - 256 с.
 2. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соровский Образовательный журнала. - 1996. - №4. - С 16–24.
 3. Горбачева В.О., Михайлова Т.К., Федоркина С.Г. Исследование с помощью термографии и термогравиметрии термического поведения полиакрилонитрильных волокон, сформированных различными способами // Химические волокна. - 1973. - №5. - С. 16–17.
 4. Федосеев С.Д., Комарова Т.В. Окисление полиакрилонитрильных волокон // Химические волокна. - 1976. - №6. - С. 24–25.
 5. Варшавский В.Я. Химические превращения при высокотемпературной обработке полиакрилонитрильной нити // Химические волокна. - 1996. - №6. - С. 18–23.
 6. Канович М.М., Руденко А.П. Превращения полиакрилонитрила в инертных и окислительных средах // Химические волокна. - 1982. - №2. - С. 19–22.
- nuczu.edu.ua

Стаття надійшла до редакції 12.09.2008 р.