

*Н.І. Коровникова, к.х.н., доцент, НУЦЗУ,
В.В. Олійник, к.т.н., нач. кафедри, НУЦЗУ*

ТЕРМІЧНА ТА ТЕРМООКИСЛЮВАЛЬНА ДЕСТРУКЦІЯ ВОЛОКНА НІТРОН

(представлено д-ром хім. наук Калугіним В.Д.)

Експериментально встановлено склад, кількість та кінетику виділення основних продуктів термічної та термоокислювальної деградації волокна нітрон в діапазоні температур від 100 до 600°C.

Ключові слова: нітрон, термічна деградація, зниження горючості синтетичного волокна

Постановка проблеми. Швидкість розкладання і горіння волокнистих полімерів здатна суттєво змінювати потенційну небезпеку від пожежі, впливати на утворення менш токсичних речовин, зменшувати димоутворюючу здатність в приміщенні. Вона визначається швидкостями трьох процесів: швидкістю хімічної реакції або фазового перетворення, швидкістю відводу газоподібних продуктів і швидкістю їх десорбції з зовнішньої поверхні. Швидкість процесу в цілому завжди визначається його найбільш повільною стадією. Попередні знання не тільки структурних перетворень волокна під час пожежі, а й даних з більш повної картини поведінки матеріалу під час підвищення температури є важливими при рішенні проблеми щодо зниження горючості синтетичних волокон за рахунок модифікації їх антипіренами [1-3], які змінюють процес термічного розкладання волокон за рахунок взаємодії з полімерною матрицею [4]. Накопичення таких даних дозволяють прийняти правильне рішення щодо вибору того чи іншого антипірену для конкретного волокна та способу його введення в полімер.

Дана робота продовжує дослідження [4-7] щодо вивчення впливу температури в окислювальному та інертному середовищі на синтетичне волокно нітрон.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідженням властивостей поліакрилонітрильних матеріалів та проблемою щодо зниження їх горючості займаються давно. У цій галузі накопичено багато експериментальних даних [1-3]. Однак кількість ефективних сповільнювачів горіння для таких волокон недостатня, що зумовлено рядом причин: складністю процесів, що супроводжують термічне розкладання полімеру, токсичністю антипіренів; їх високою вартістю, відсутністю хімічної взаємодії антипіренів з волокном, неможливістю їх промислового випуску внаслідок відсутності сировини [1]. Тому необхідні синтез, дослідження та апробація нових антипіренів та речовин, що впливають на термічні

властивості синтетичного волокна. При цьому дуже важливим є поведінка вивчаемого полімеру під час зміни температури протягом часу. Вищевказане зумовлює необхідність і актуальність продовження досліджень у цій області. Так автори [5,6,8] дослідили, що при нагріванні волокон до 175°C в основному протікають процеси пов'язані з циклізацією молекул поліакрилонітрилу, виділення газоподібних продуктів горіння практично не спостерігається [8]. В інертному середовищі циклізація уповільнюється, а в окислювальному - 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 [5,8] 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 завдання та його вирішення. В даній роботі досліджено кількісні характеристики термічної обробки волокна нітрон в інертному та окислювальному середовищі. Для дослідження використовували повітряно-сухі зразки волокна нітрон [6, 7]. В роботі використовували метод газової хроматографії. Дослідження проводили на приборі ЛХМ-8МД, який додатково обладнаний спеціальним пристроєм для уловлювання продуктів розкладання в камері згорання. Методика виконання експерименту описана в [5]. Вологість волокна при проведенні експерименту складала 2,0-3,5%, наважка нітрон - 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 20°C впродовж 48 годин.

Із даних рис.1а видно, що виділення помітної кількості водню починається після температури 350°C, а інтенсивне його утворення спостерігається при піролізі рис.1а (крива 1) за температури 400°C. За наявності кисню повітря (крива 2) при 500°C залежність виходу водню з підвищенням температури є прямо пропорційною.

Під час проведення деструкції волокна азот переважно відщеплюється у вигляді з'єднань з воднем [9]. При дослідженні виходу продуктів горіння за допомогою методу газової хроматографії був виявлений аміак, що утворюється при розкладанні більшості азотовмісних органічних з'єднань, хоча і стійкий при звичайній температурі. Утворення аміаку, ймовірно, є наслідком того, що в нітроні формуються ділянки з полімеризаційною структурою, що мають обмежену довжину і містять на кінцях аміногрупи, які відщеплюються при подальшому піролізі [8]. Присутність в летючих продуктах ціаністого водню вже на ранніх стадіях термообробки може бути наслідком вторинної взаємодії водневих з'єднань азоту з активними атомами вуглеводню.

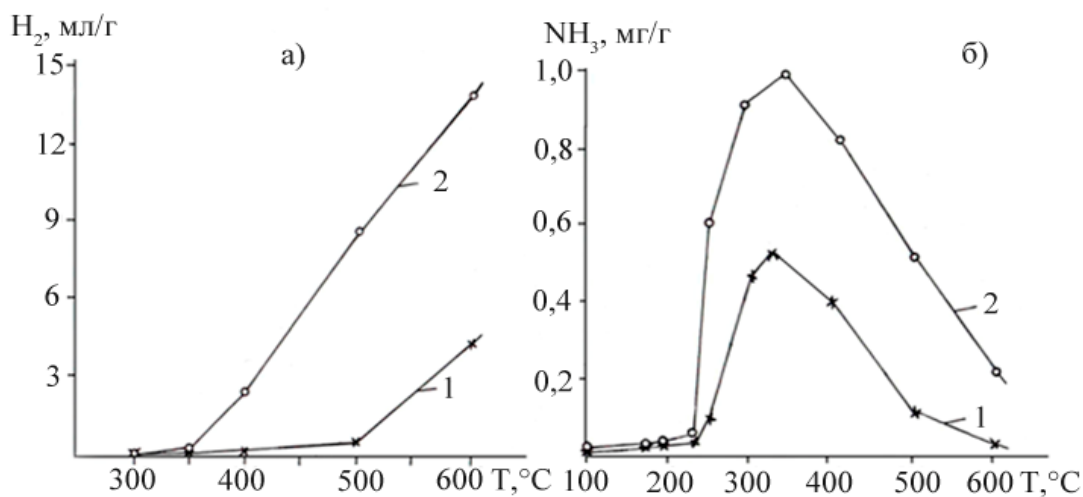


Рис. 1 – Практичний вихід водню (а) та аміаку (б) при розкладанні волокна нітрон в залежності від температури нагрівання в окислювальному (1) та інертному середовищах (2)

Виділення NH_3 в незначних кількостях починається та інтенсивно утворюється зі 100°C та 220-230°C відповідно. Якщо провести порівняльний аналіз (рис. 1б) між продуктами виділення під час проведення піролізу (в середовищі аргону) та термоокислювання (в середовищі кисню), можна відмітити, що менша кількість аміаку виділяється в першому випадку. Максимум виділення аміаку при піролізі складає 1 мг/г, а при обробці в окислювальному середовищі - майже в два рази менше. При температурі 350°C відбувається максимум на кривих 1, 2 (рис.1), після чого йде зменшення концентрації аміаку. Утворення ціанистого водню можна передбачити тільки при наявності неокислювальних ланок ланцюга нітрон [5]. Однак, це не пояснює чому вихід HCN в окислювальному середовищі більший, ніж в інертному. Очевидно при порівняно високих температурах HCN утворюється за іншим механізмом, зокрема, в наслідок глибокого окислення нафтиридинових циклів [7], що підтверджує кореляція між експериментально отриманими даними про виділення газів HCN, CO і CO_2 з підвищенням температури, а також близькістю температурних коефіцієнтів цих реакцій [7]. Експериментальні дані свідчать, що в продуктах перетворення виявлено ціанистий водень у вигляді бром ціану, вміст якого збільшується з підвищенням температурної обробки повітряно-сухого зразка волокна нітрон.

Тенденція щодо збільшенню вмісту ціанистого водню відображена на рис. 2, вона не припиняється і при 600°C, як і при виділенні аміаку (рис.1б). Це помітно особливо при температурі 250°C, коли при піролізі та термоокислювальному розкладанні нітрон починає збільшуватись кількісний вміст виявленої речовини. Кількість HCN в окислювальному середовищі майже в два рази більше, це свідчить про те, що в його утворенні активно бере участь кисень повітря. При піролізі наявність ціанистого водню відмічається при 230°C.

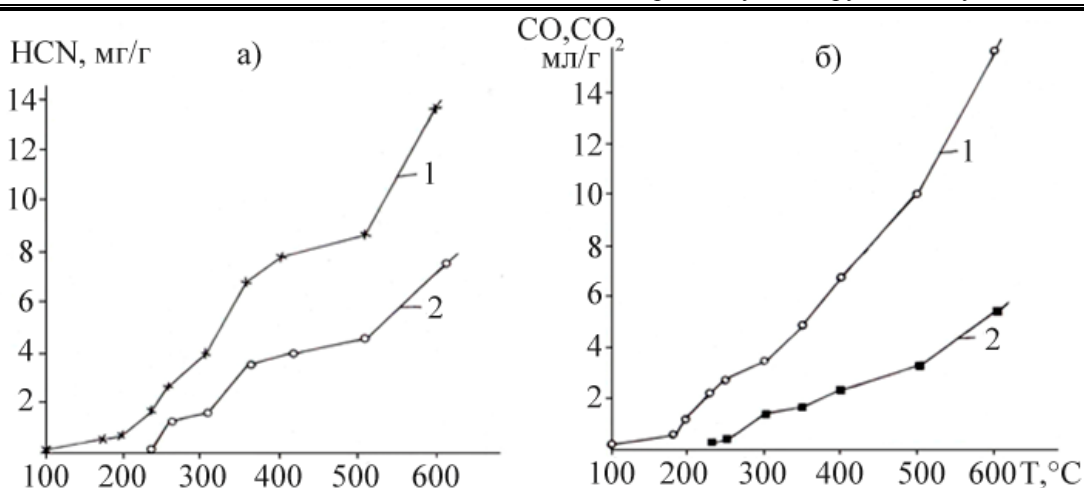


Рис. 2 – Практичний вихід ціанистого водню (а) при розкладанні волокна нітрон в залежності від температури нагрівання в окислювальному (1) та інертному середовищах (2) та окису вуглецю (1) і двоокису вуглецю (2) в окислювальному середовищі - (б)

Результати вивчення залежності концентрації ціанистого водню від швидкості нагріву під час підвищення температури при термоокислювальному розкладанні волокна нітрон свідчать про їх повну залежить від температурної обробки матеріалу (рис. 3) і тривалості процесу нагрівання. При неізотермічних умовах вихід ціанистого водню в процесі термоокислювального розкладанні збільшується зі зменшенням швидкості нагріву.

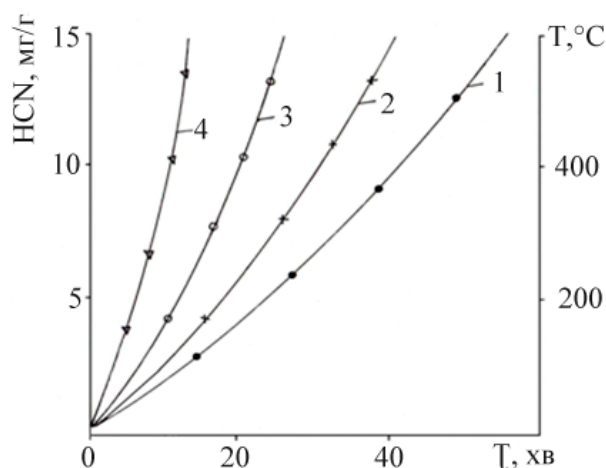


Рис. 3 – Практичний вихід ціанистого водню при розкладанні волокна нітрон при швидкості нагріву: 1 – 50°C/хв; 2 – 30°C/хв; 3 – 20°C/хв; 4 – 10°C/хв.

Відомо, що горіння більшості сполук на повітрі протікає в дві стадії: окислення вихідної речовини до CO і догорання CO до CO₂ [9]. Горіння нітрону при наявності кисню супроводжується утворенням окису і двоокису вуглецю (рис. 2б). Виділення вуглекислого газу спостерігається вже при 100°C, а утворення двоокису при

230°C відповідно. В процесі дослідження було встановлено, що вміст вуглекислого газу майже в три рази більше ніж двоокису вуглецю. Вже при температурі 600°C вміст в продуктах розкладання оксиду вуглецю складає майже 15,5 мл/г, а двоокису вуглецю - 5 мл/г. В летючих продуктах піролізу присутність CO і CO₂ не встановлено. Це можна пояснити відсутністю вторинних процесів взаємодії гідроксилів з активними атомами вуглеводню [8].

При розкладанні нітрону при температурах до 350°C мають місце наступні стадії утворення попередньої структури вуглеводного волокна при перетвореннях поліакрилонітрильного волокна: окислювальне дегідрування з утворенням води (вище 100°C); відщеплення водню і міжмолекулярне диспропорціонування його з утворенням NH₃ (вище 100°C); циклізація і ароматизація (вище 190°C); диполімеризація (вище 200°C); завершення процесу утворення гетероароматичних ланок з 4-5 нафтиридинових циклів (при 250°C) [8]. В інертному середовищі мають місце ті же процеси, крім окислювального дегідрування, але здійснюються при більш високих температурах. В окислювальному середовищі виділяється менше NH₃, більше HCN, максимум утворення HCN зміщено в бік низьких температур. Окислювальне середовище прискорює циклізацію і ароматизацію, подавляє деполімеризацію [8].

В процесі термоокислювальної деструкції суттєво змінюються фізико-хімічні властивості поліакрилонітрильного волокна. Щоб встановити кількісний взаємозв'язок між ними нами були отримані кінетичні криві втрати маси від тривалості термічної обробки волокна в окислювальному (рис.4а) та інертному (рис. 4б) середовищах. З результатів дослідження помітно, що втрата маси волокна збільшується як при збільшенні температури, так і при збільшенні часу витримки. Якщо провести співставлення отриманих даних при обробці зразка в інертному і окислювальному середовищах, то можна відмітити, що окисник сприяє збільшенню втрати маси. Однак помітна втрата маси (більше 2%) починається після 180°C в обох випадках. Ймовірно, це пояснюється початком інтенсивного протікання процесу деструкції полімерного волокнистого зразка, коли виділяються газоподібні продукти розкладання (горіння).

Таким чином, процес термічної обробки представляє собою сукупність гетерогенних хімічних реакцій і фазових перетворень, які супроводжуються звичайним виділенням тепла та виділенням летючих продуктів розкладання і це спричиняє втраті маси зразка волокна. Найбільша їх кількість виникає при термічній обробці волокна в окислювальному середовищі. Отримані дані не суперечать даним роботи [8], де дані кривих диференційно-термічного аналізу волокна представляють з одночасною реєстрацією втрат його маси при постійній швидкості нагрівання. Вони свідчать, що при досягненні тем-

пературі $230\pm 5^\circ\text{C}$ в волокні починається екзотермічний процес, який досягає максимум при $295\pm 5^\circ\text{C}$; одночасно різко зменшується маса зразка. В літературі існують докази того, що екзотермічний ефект є сумарним наслідком реакції циклізації і окислення нітрону [5, 8].

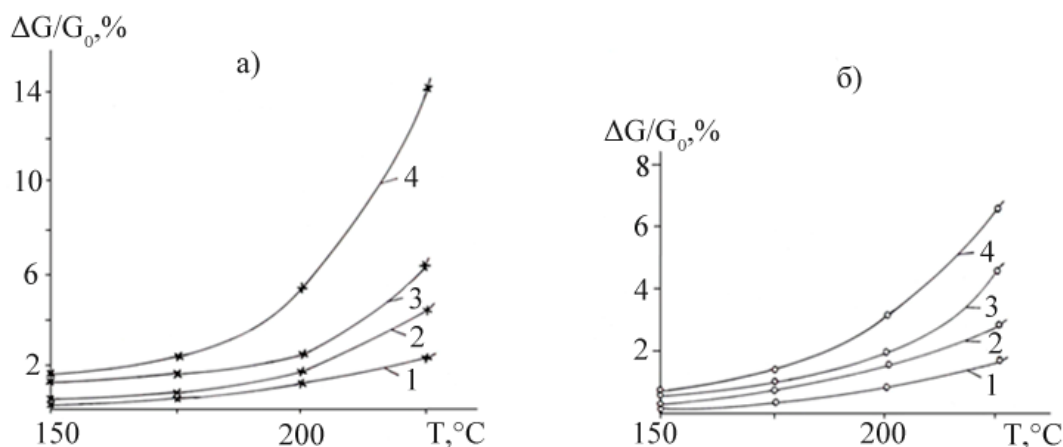


Рис. 4 – Залежність втрати маси зразка волокна від температури термоокислення (а) та піролізу (б) при різній тривалості реакції (в хв.): 1 – 20; 2 – 40; 3 – 30; 4 – 180.

Основними реакціями термоокислювальної деструкції і стабілізації волокна нітрон є [8]: циклізація, окислення циклічних структур до N-оксидів, окислювальне дегідрування з виділенням води і HCN в присутності кисню повітря. Специфіка формування мікроструктури волокна на стадії окислювальної стабілізації полягає в утворенні декількох типів структур з сильно пошкодженою ефективністю сполучень. Згідно наших досліджень ступінь окислення досліджуваної речовини залежить від тривалості його знаходження в зоні окислення. Так в результаті нагрівання при температурах в інтервалі від $150-175^\circ\text{C}$ в продовж 20 хвилин колір зразка стає рижим, потім, зі збільшенням тривалості перебування – коричневим, що говорить про утворенню проміжних структур, які визначають властивості вуглеводного волокна.

Висновки. В діапазоні температур від 100 до 600°C встановлено склад, кількість та кінетику виділення основних продуктів термічної деструкції волокна нітрон. Отримані дані дозволяють створити оптимальні умови для подальших розробок щодо підбору антипіренів з метою зниження горючості синтетичного волокна нітрон.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зубкова Н.С. Снижение горючести текстильных материалов – решение экологических и социально-экономических проблем / Н.С. Зубкова, Ю.С. Антонов // Российский хим. Журнал. – Т. XLVI. –

2002. - №1. – С. 96-103.

2. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Соровский Образовательный журнал. - 1996. - №4. – С. 16–24.

3. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепелкин // Химический журнал. - 2002. - №1. - С. 1–18.

4. Коровникова Н.И. Снижение горючести синтетического волокна нитрон / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник, А.А. Ковалева // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ.- 2009. - Вып. 26.- С. 44-48.

5. Коровникова Н.И. Влияние термической обработки волокна нитрон на его структурные преобразования / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ.- 2009.– Вып. 24. - С. 77-81.

6. Коровникова Н.И. Состав и токсичность продуктов горения химических волокон различной природы / Н.И. Коровникова, Н.В. Компаниец // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ.- 2006. - Вып. 21.- С. 109-112.

7. Коровникова Н.І. Вплив термічної обробки поліакрилонітрильного волокна на склад продуктів перетворення / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ.- 2008. – Вып. 24.- С. 75-78.

8. Канович М.М. Превращения полиакрилонитрила в инертных и окислительных средах / М.М. Канович, А.П., Руденко// Химические волокна. - 1982. - №2. - С. 19–22.

9. Коровникова Н.И. Влияние термической обработки волокна нитрон на его структурные преобразования / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ.- 2009 – Вып. 24. - С. 77-81.

nuczu.edu.ua

Н.И. Коровникова, В.В. Олейник

Термическая и термоокислительная деструкция волокна нитрон

Экспериментально установлен состав, количество и кинетика выделения основных продуктов термической и термоокислительной деструкции волокна нитрон в диапазоне температур от 100 до 600°C

Ключевые слова: нитрон, термическая деструкция, снижение горючести синтетического волокна.

N.I. Korovnikova, V.V. Oliynik

Thermal and thermo-oxidative degradation of the fiber nitron

In the temperature range 100-600°C is set up products and kinetics of release of the main products of thermal degradation of fiber nitron.

Keywords: nitron, thermal degradation, reduced flammability of synthetic fibers.