

*Н.И. Коровникова, к.х.н., доцент, доцент каф., НУГЗУ,
В.В. Олейник, к.т.н., доцент, зам. нач. каф., НУГЗУ,
В.А. Шулика, курсант, НУГЗУ*

ПАРАМЕТРЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА

(представлено д.т.н. Киреевым А.А.)

Экспериментально получены термогравиметрические данные образцов модифицированного антипиренами целлюлозного волокна и рассчитаны порядок реакции, энергия активации процесса термической деструкции волокна в диапазоне температур от 100 до 600 °С. Установлено снижение термической устойчивости, кинетических параметров деструкции при модификации антипиреном образцов целлюлозного волокна.

Ключевые слова: комплексит ЦГ, антипирен, порядок реакции, энергия активации термической деструкции волокна.

Постановка проблемы. Волокнистые материалы представляют серьезную опасность при пожарах. Последствия возгораний, происходящих от незнания свойств, характеристик горючести волокон или пренебрежение ими, измеряются миллионами гривен, приводят к ожогам, отравлению продуктами горения и гибели людей [1]. При этом использование огнезащитных волокнистых материалов снижает вероятность их возгорания от малокалорийных источников зажигания. Поэтому проблема разработки методов снижения горючести волокнистых материалов и исследование их свойств является актуальной, а использование современных методов исследования, например, термического, является необходимым условием для быстрого выбора материала [1, 2].

Анализ последних исследований и публикаций. В области получения материалов со сниженной горючестью на основе целлюлозы накоплен большой материал [2-7]. При этом важными и недостаточно изученными остаются вопросы о закономерностях поведения волокон при повышенных температурах, кинетических характеристиках горения, процессах пиролиза, скорости нагревания поверхности волокна или интенсивности теплового потока, термохимических свойствах волокон. Поэтому дальнейшие исследования свойств модифицированных антипиренами целлюлозных волокон необходимы и актуальны.

Постановка задачи и ее решение. Целью данной работы является исследование термической деструкции и определение ее кинетических параметров ранее полученных образцов целлюлозных волокон до и после обработки антипиренами. Ранее нами было показано [5], что введение ионов никеля (II) в комплексит ЦГ приводит к небольшому повышению значений кислородного индекса (КИ, %) образцов, а дальнейшая обработка антипи-

реном фосфоновой кислотой целлюлозного волокна ВМКС ЦГ-Ni²⁺ снижает горючесть волокна (значения КИ увеличиваются на 7 единиц) [7].

Объектом исследования выбран сополимер с группами гидроксамовой кислоты и амидоксима (ЦГ), его высокомолекулярные комплексы (ВМКС) с никелем (II) (ВМКС ЦГ-Ni²⁺), а также обработанные антипиреном фосфоновой кислотой образцы ВМКС ЦГ-Ni²⁺. Природа реакционных центров, характеристики перечисленных объектов, а также показатели их огнезащищенности (горючести) – КИ, % [8] до и после обработки образцов фосфоновой кислотой приведены в [7]. Все испытуемые образцы волокон содержат достаточно разнообразный по свойствам ассортимент реакционных центров, отличающихся содержанием и природой групп, все относятся к полиэлектролитам [5, 7]. ВМКС ЦГ-Ni²⁺ имеет в матрице волокна свободные амидоксимные группы (не участвующие в комплексообразовании с ионом Ni²⁺) и остаточное количество гидроксамовых групп, не вступивших во взаимодействие с Ni (II) в кислой среде. Поэтому сорбционная способность этого образца несколько больше, чем по гидроксамовой группе волокна ЦГ. Обработку волокон проводили в статических условиях фосфоновой кислотой концентрации 0,2 моль/л [7].

Термические исследования вышеуказанных целлюлозных волокон, как и в работе [9], проводили на дериватографе системы Ф. Паулик – И. Паулик – Л. Эрдеи на воздухе, нагревая образцы полимеров до 600°C со скоростью подъема температуры 6 град/мин. Подготовка проб образцов и условия термогравиметрического анализа описаны в [10].

Скорость гетерогенных реакций можно описать уравнением [11]

$$dm/dt = K \cdot m^n, \quad (1)$$

где m – масса вещества, превратившаяся к времени t , n – порядок реакции, а зависимость величины K от температуры выражается уравнением Аррениуса

$$K = A_0 \exp(-E/RT), \quad (2)$$

где E – энергия активации гетерогенной реакции.

Кинетические параметры деструкции исследуемых образцов целлюлозных волокон были рассчитаны по методу Аллаhverдова – Степина [12, 13] из данных кривых дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) и термогравиметрического (ТГ) анализа. Как и в работе [9], кривую ДТГ разбивали линиями, параллельными оси ординат и для каждого значения температуры определяли уменьшение массы образца волокон. По методу [13] находили теплоту процессов термического разложения волокон.

Из рис. 1 видно, что термическая деструкция образцов волокон на воздухе имеет два основных этапа потери веса. Первый этап наблюдается при температурах 200-350 °C и образцы теряют до 30 % веса. Второй

этап связан с большей потерей массы для всех образцов и наблюдается при температуре примерно 450-500°C.

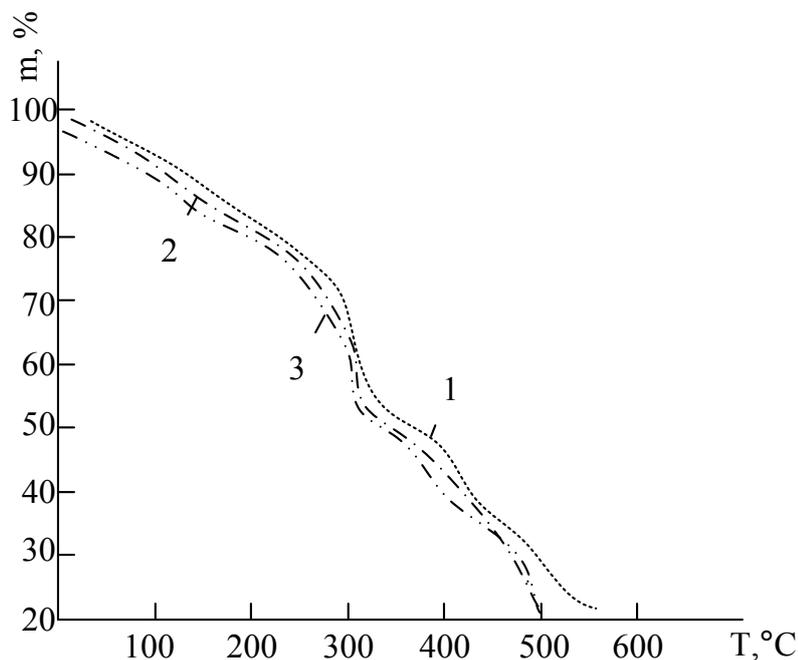


Рис. 1. Кривые термогравиметричного анализа (ТГ) комплексита ЦГ (1), ВМКС-ЦГ- Ni^{2+} (2), модифицированного антипиреном ВМКС-ЦГ- Ni^{2+} (3) в воздушной среде

Этим двум этапам потери массы образцов соответствуют два пика на кривых ДТГ (рис. 2).

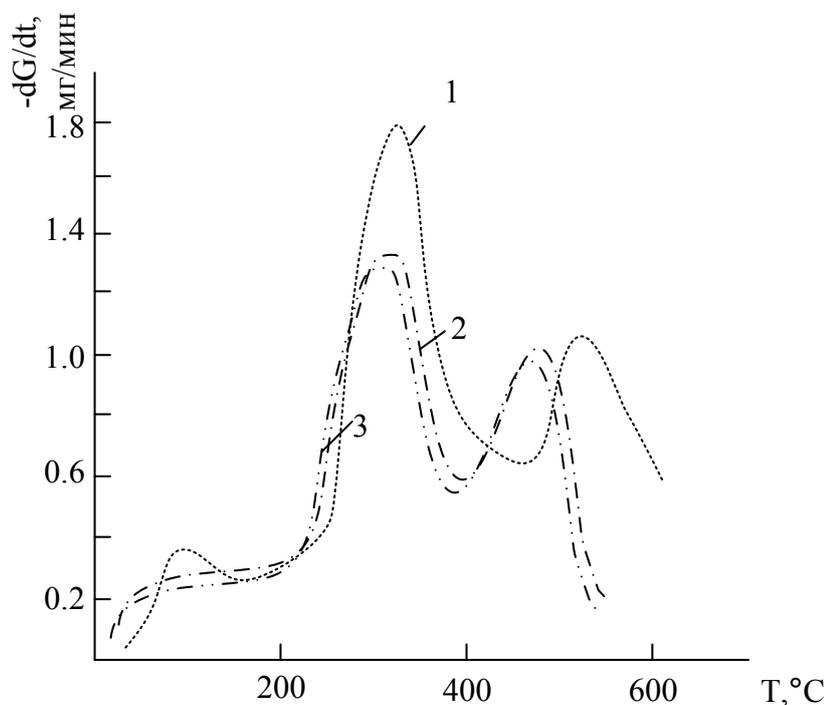


Рис. 2. Кривые дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТГ) комплексита ЦГ (1), ВМКС-ЦГ- Ni^{2+} (2), модифицированного антипиреном ВМКС-ЦГ- Ni^{2+} (3) в воздушной среде

Полученные данные термической деструкции исследуемых образцов волокон свидетельствуют о сложном механизме их термодеструкции, связанной с реакциями разложения матрицы, функциональных групп волокна, а также с введенными ионами Ni^{2+} и фосфоновой кислотой.

Изменение характера деструкции происходит для образцов комплексита ЦГ, функциональные группы которого образовали координационные узлы с ионами никеля (II) ВМКС-ЦГ- Ni^{2+} , а также для образцов ВМКС-ЦГ- Ni^{2+} , модифицированных раствором фосфоновой кислоты (кривые 2, 3, рис. 1). Для всех образцов волокон температуры, отвечающие началу процессов разложения, соответствуют, согласно данным авторов [12, 13], точкам перегибу прямых, построенных на определенных участках кривых ТГ. При этом у образцов 2 и 3 они находятся при более низких температурах по сравнению с образцом 1.

Такой характер деструкции исследованных объектов подтверждают рассчитанные по методу [12] значения n та E (табл. 1). Используемый нами метод расчета позволяет вычислять значения энергии активации, порядка реакции, предэкспоненты в уравнении Аррениуса, исходя из параметров только дифференциально-термогравиметрической кривой. Особое достоинство такого способа расчета состоит в том, что с его помощью возможно непосредственное вычисление кинетического параметра n .

Как видно з табл. 1, для образцов волокон ВМКС-ЦГ- Ni^{2+} , а также для ВМКС-ЦГ- Ni^{2+} , модифицированных раствором фосфоновой кислоты, величина E ниже, чем для ЦГ.

Табл. 1. Кинетические параметры деструкции модифицированных целлюлозных волокон в воздушной среде

Образец волокна	Температурный интервал, °С	% потери массы на ДТГ	E , ккал/моль	n	ΔH , ккал/моль
ЦГ	290-350	22,4	30,5	0,58	20,5
ВМКС-ЦГ- Ni^{2+}	280-340	20,0	26,6	0,7	21,0
ВМКС-ЦГ- Ni^{2+} , обработан антипиреном	270-335	18,0	24,2	0,8	21,5

Таким образом, введение в комплексит ЦГ ионов никеля (II), а также последующая обработка образцов антипиреном снижают термическую устойчивость объектов. При этом ранее полученные [7] значения КИ увеличиваются.

Выводы. Экспериментально получены термогравиметрические данные образцов модифицированного антипиренами целлюлозного волокна и рассчитаны порядок реакции, энергия активации процесса термической деструкции волокна в диапазоне температур от 100 до 600 °С. Установлено снижение термической устойчивости, кинетических параметров деструкции при модификации антипиреном образцов целлюлозного волокна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубкова Н.С. Снижение горючести текстильных материалов – решение экологических и социально-экономических проблем / Н.С. Зубкова, Ю.С. Антонов // Рос. хим. журн. – 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.І. Вплив модифікації волокна на його горючість / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник, С.Ю. Гонар // Проблеми пожежної безпеки. – Харків: НУГЗУ. – 2013. – Вып. 34. – С. 107–110. Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol34/korovnikova.pdf>.

5. Коровникова Н.І. Вогнезахисні властивості волокнистих матеріалів на основі целюлози / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник // Проблеми пожежної безпеки. – Харків: НУГЗУ. – 2014. – Вып. 35. – С. 122-125. Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol35/korovnikova.pdf>.

6. Бычкова Е.В. Научные и технологические основы модификации с целью снижения горючести целлюлозосодержащих полимерных материалов и полиакрилонитрильных волокон: дис.. доктора техн. наук: 05.17.06 / Бычкова Елена Владимировна. – Саратов, 2015. – 352 с.

7. Коровникова Н.І. Снижение пожарной опасности волокон на основе целлюлозы и полиакрилонитрила / Н.І. Коровникова, В.В. Олейник // Проблеми пожежної безпеки. – Харків: НУГЗУ. – 2016. – Вып. 40. – С. 108-111. Режим доступа: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol40/korovnikova.pdf>.

8. ГОСТ 12.1.044-89 Пожаровзрывоопасность веществ и материалов.

9. Коровникова Н.І. Вплив модифікації волокна на його горючість / Н.І. Коровникова, О.П. Михайлюк // Проблеми пожежної безпеки. – Харків: НУГЗУ, 2014. – Вып. 35. – С. 116-121. Режим доступа: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol35/korovnikova.pdf>.

10. Кузнецов Е.В. Практикум по химии и физике полимеров / Е.В. Кузнецов, С.М. Довгун, А.А. Бударина. – М.: Химия, 1977. – 256 с.

11. Дубына А.М. Исследование реакций комплексообразования ионов редких металлов с привитым сополимером целлюлозы, содержащим группы гидроксамовой кислоты и амидоксима: Дис.... канд. хим. наук. Харьков: Харьк. гос. ун-т, 1978.

12. Аллаhverдов Г.Р., Степин Б.Д. О новом варианте определения кинетических характеристик по данным термогравиметрического анали-

за / Б.Д. Степин, Г.Р. Аллахвердов // Журн. физ. химии. – 1969. – Т. 63, № 9. – С. 2268-2272.

13. Степин Б.Д. Определение теплоты термической диссоциации твердого вещества по данным термографического анализа / Б.Д. Степин, Г.Р. Аллахвердов, Г.М. Серебренникова // Журн. физ. химии. – 1969. – Т. 63, № 10. – С. 2452-2456.

Получено редколлегией 06.03.2017

Н.І. Коровникова, В.В. Олійник, В.О. Шуліка

Параметри термічної деструкції модифікованого целюлозного волокна

Експериментально отримані термогравіметричні дані зразків модифікованого антипіренами целюлозного волокна і розраховані порядок реакції, енергія активації процесу термічної деструкції волокна в діапазоні температур від 100 до 600 °С. Встановлено зниження термічної стійкості, кінетичних параметрів деструкції при модифікації антипіреном зразків целюлозного волокна.

Ключові слова: комплекс ЦГ, антипірен, порядок реакції, енергія активації термічної деструкції волокна.

N. Korovnikova, V. Oliynik, V. Shulika

Parameters of thermal destruction of modified cellulose fiber

The thermogravimetric data of samples of cellulosic fiber modified with flame retardants were experimentally obtained and the order of reaction, the activation energy of the process of thermal destruction of the fiber in the temperature range from 100 to 600 °C were calculated. A decrease in thermal stability, kinetic parameters of destruction during the modification of flame retardant samples of cellulose fiber was found.

Keywords: complexite TG, fire retardant, order of reaction, activation energy of thermal destruction of fiber.