

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

КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ВОЛОКНА НІТРОН

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

Експериментально отримані термогравіметричні дані та розраховано кінетичні параметри (порядок реакції, енергію активації) процесів термічної деструкції волокна нітрон в діапазоні температур від 100 до 600°C.

Ключові слова: нітрон, термічна деструкція, порядок реакції термічної деструкції, енергія активації, термогравіметричний аналіз.

Постановка проблеми. У зв'язку з безперервним зростанням виробництва і застосування поліакрилонітрильних волокон [1] величезне значення набуває їх стійкість до впливу зовнішніх факторів, зокрема до дії теплових потоків різної інтенсивності. При дії на поверхню синтетичного волокна теплового потоку відбувається його прогрівання і термічна деструкція, яка має важливе значення з різних точок зору [2]. Багато синтетичних хімічних волокон призначаються для використання при високих температурах навколишнього середовища, а також можуть зазнавати впливу потужних теплових потоків від полум'я та інших джерел. Тому знання механізму термічного розкладання полімерів може бути використане для спрямованої зміни їх властивостей з метою створення пожежобезпечних синтетичних полімерних матеріалів [3, 4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Детальне обговорення питань термічної деструкції полімерів, в тому числі й волокон на основі поліакрилонітрилу та інших синтетичних волокон [1,2,4], розгляд теоретичних аспектів, спроба встановити залежність механізму розкладання полімерів від їхньої будови активно проводяться дослідниками та з цього приводу написано вичерпні монографії Грассі [5], Мадорського [6]. Для того, щоб визначити кінетичні характеристики горіння, ефективність теплозахисту, ефективність вогнезахисних полімерних покриттів і параметри інших процесів, які характеризуються наявністю високих температур і високих теплових потоків, необхідно мати уявлення про кінетичних закономірності процесу піролізу, вплив на нього навколишньої атмосфери, швидкості нагріву поверхні полімеру або потужності теплового потоку, структури полімеру, термохі-

мічних і теплофізичних властивостей полімерних матеріалів і т. д. Згідно існуючим поглядам [1, 5], полімери за типом термічної деструкції можна розподілити на три види: в першому - деструкція проходить з розривом основного ланцюга; другий тип термічної деструкції включає відрив бічних фрагментів і ці полімери дають летючі газоподібні продукти і коксовий залишок [4, 7-9]; в третьому - зшиті полімери, що дають мало летких продуктів і багато коксу.

На сьогоднішній день основним завданням під час вивчення термічної деструкції полімерів є встановлення лімітуючої стадії процесу піролізу синтетичного волокна при високих температурах і зв'язок кінетичних параметрів цього процесу з його кінетичними характеристиками термічної деструкції. Відповідь на це питання можна дати лише проаналізувавши експериментальні дані високотемпературної деструкції синтетичного волокна нітрон. Це дослідження продовжує цикл робіт [4, 7-9] щодо вивчення термічної деструкції промислового синтетичного поліакрилонітрильного волокна нітрон з метою накопичення експериментальних даних та їх використання щодо розробки оптимальних засобів зниження горючості волокна нітрон.

Постановка завдання та його вирішення. В даній роботі експериментально отримано криві термогравіметричного аналізу (ТГ) та динамічного термогравіметричного аналізу (ДТГ) термічної обробки волокна нітрон, який являє собою потрійний сополімер акрилонітрилу, метилметакрилату та ітаконової кислоти, що містить ~92,5, ~6,0, ~1,5-2,0 % сомономірних ланок відповідно [10] в інертному середовищі (аргон) та окислювальному (повітря). Для дослідження використовували повітряно-сухі зразки волокна нітрон [4, 8].

Термічні дослідження нітрону проводили в атмосфері аргону та повітря на дериватографі. Зразки нагрівали в інтервалі від 100 до 600°C зі швидкістю нагріву 6 градусів за хвилину, наважка полімеру 50 мг, похибка зважування складала 0,01 г. Для одного експерименту використовували не менше 5 зразків волокна, які витримували в лабораторних умовах при температурі 20°C впродовж 48 годин. Підготовка проб і умови термографічного аналізу описані в [11].

Кінетичні параметри процесів деструкції досліджених зразків полімеру: теплота термічної дисоціації, кінетичний параметр n - порядок реакції деструкції полімеру та енергія активації E_a були розраховані методом Г.Р. Аллахвердова та Б.Д. Степіна [12, 13] на основі експериментальних даних ДТГ та ТГ. Теплоту процесів термічного розкладання досліджених зразків нітрону розраховували за методом, який описаний в роботі [13].

Згідно методу Г.Р. Аллахвердова та Б.Д. Степіна криву ДТГ розбивали лініями, що паралельні осі ординат (осі втрати ваги зразком) та для кожної заданої температури визначили відповідну їй втрату ма-

си наважки нітрону.

З рис. 1 бачимо, що під час нагрівання зразків нітрону на повітрі та в середовищі аргону термічна деструкція волокна характеризується двома основними ступенями втрати маси в різних температурних інтервалах. перша ступінь спостерігається при 200-350°C, коли наважки нітрону втрачають до 20 % маси.

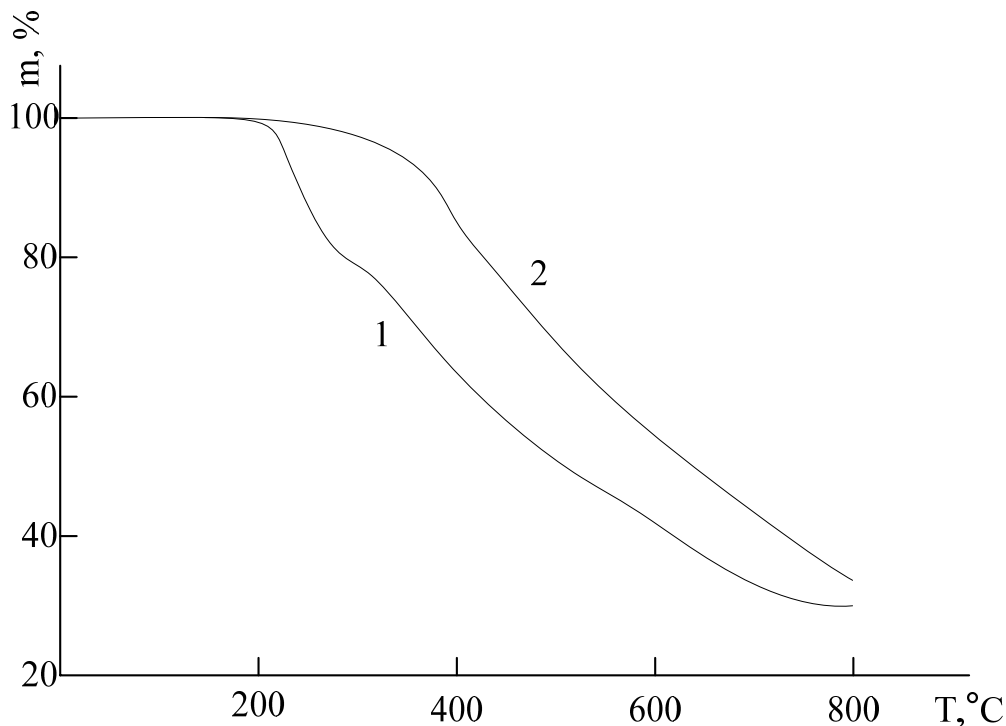


Рис. 1 – Дані ТТГ волокна нітрон в середовищі аргону (1) та повітря (2)

В атмосферах повітря та аргону втрата маси при температурі 600°C досягає 60 та 50% відповідно. На кривих ДТГ (рис.2) виявляється піки в області 200-300°C. Саме в цих областях, згідно даних [7,8], виділяється HCN та в окислювальному середовищі його майже в два рази більше, тому, що в його утворенні активно бере участь кисень повітря. При піролізі наявність ціанистого водню відмічається при 230°C [7]. Відомо, що процес термічної обробки твердої речовини 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 ДТГ волокна представляють з одночасною реєстрацією втрат його маси при постійній швидкості нагрівання. Вони свідчать, що при досягненні температури $230 \pm 5^\circ\text{C}$ в волокні починається екзотермічний процес, який досягає

максимум при $295 \pm 5^\circ\text{C}$; одночасно різко зменшується маса зразка.

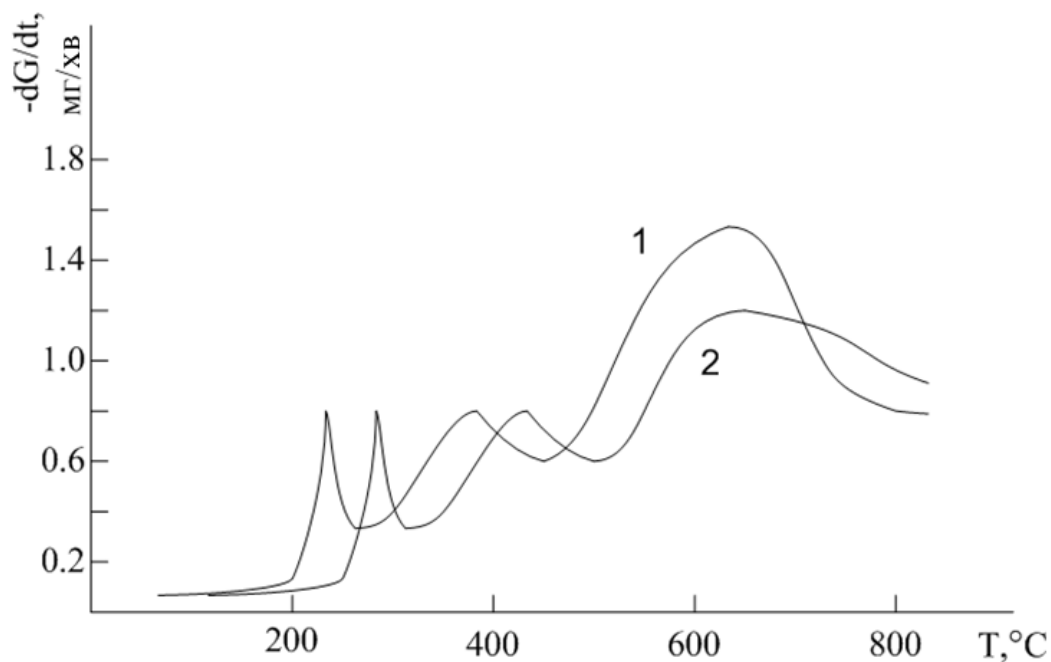


Рис. 2 – Дані ДТГ волокна нітрон в середовищах аргону (1) та повітря (2)

В літературі існують докази того, що екзотермічний ефект є сумарним наслідком реакції циклізації і окислення нітрону [5, 14]. Якщо за початок процесів деструкції волокна нітрон у різних середовищах взяти, згідно [11], температури, що відповідають точкам перетину прямих, що проводиться через ділянки кривих ДТГ (рис.2), що передують точці перетину та розміщені за нею, стає очевидним, що термічна деструкція нітрон у середовищі аргону проходить при більших температурах, ніж в середовищі повітря. Такі дані свідчать про різний механізм деструкції волокна в залежності від середовища, що не суперечить даним [8].

Згідно методиці, наведеній в роботі [13] розраховано кінетичні параметри процесів деструкції полімеру. Такі дані наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Кінетичні параметри процесів деструкції волокна нітрон

№	Температурний інтервал, °C	% втра-ти маси на ДТГ	E, ккал/моль	n	ΔH, ккал/моль
1	200-350	20	49	1,1	51,2
2	400-420	30	30	0,6	72,1
3	600-620	55	15	0,3	43,7

Із табл.1 видно, що із збільшенням температури величини E, n та ΔH зменшуються.

Висновки. Результати термічного аналізу свідчать про відмінність процесів термічної деструкції волокна нітрон і середовищах аргону та повітря. Ці процеси характеризуються позитивним значення теплоти термічного розкладання ΔH (табл. 1).

ЛІТЕРАТУРА

1. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепелкин // Химический журнал. - 2002. - №1. - С. 1–18.
2. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Соровский Образовательный журнал. - 1996. - №4. – С. 16–24.
3. Зубкова Н.С. Снижение горючести текстильных материалов – решение экологических и социально-экономических проблем / Н.С. Зубкова, Ю.С. Антонов // Российский хим. Журнал. – 2002. - Т. XLVI, №1. – С. 96-103.
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. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Д. Скотт [пер. з англ.]. - М.: Мир, 1988. - 446 с.
6. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорский [пер. з англ. под ред. С.Р. Рафикова]. - М.: Мир, 1967. - 328 с.
7. 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.
8. 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.
9. Коровникова Н.И. 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.
10. Коровникова Н.И. Протолитические и комплексообразующие свойства волокнистых комплекситов в смесях вода-диоксан: Дис.... канд. хим. наук: 02.00.04 / Наталия Ивановна Коровникова. - Харьков: Харьк. нац. ун-т, 2002. - 254 с.
11. Кузнецов Е.В. Практикум по химии и физике полимеров /

Е.В. Кузнецов, С.М. Довгун, А.А. Бударина. - М.: Химия, 1977. - 256 с.

12. Аллахвердов Г.Р., Степин Б.Д. О новом варианте определения кинетических характеристик по данным термогравиметрического анализа / 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.

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

nuczu.edu.ua

Н.И. Коровникова, В.В. Олейник, С.Ю. Гонар

Кинетические параметры термической деструкция волокна нитрон

Экспериментально получены термогравиметрические данные и рассчитаны кинетические параметры (порядок реакции, энергию активации) процессов термической деструкции волокна нитрон в диапазоне температур от 100 до 600°C.

Ключевые слова: нитрон, термическая деструкция, порядок реакции термической деструкции, энергия активации, термогравиметрический анализ.

N.I. Korovnikova, V.V. Oliynik, S.Y. Gonar

Kinetic parameters of the thermal degradation of fiber nitron

Thermogravimetric data were obtained experimentally and calculated kinetic parameters (reaction order, activation energy) processes of thermal degradation nitron fiber in the temperature range from 100 to 600 °C.

Keywords: nitron, thermal degradation, reaction order of thermal decomposition, activation energy, thermal gravimetric analysis.