

*Н.І. Коровникова, к.х.н., доцент, доцент каф., НУЦЗУ,  
О.П. Михайлюк, к.х.н., доцент, професор каф., НУЦЗУ*

## **КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ВОЛОКОН НА ОСНОВІ ЦЕЛЮЛОЗИ**

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

Експериментально отримані термогравіметричні дані, розраховано порядок реакції, енергію активації процесів термічної деструкції волокон на основі целюлози в діапазоні температур від 100 до 600°C.

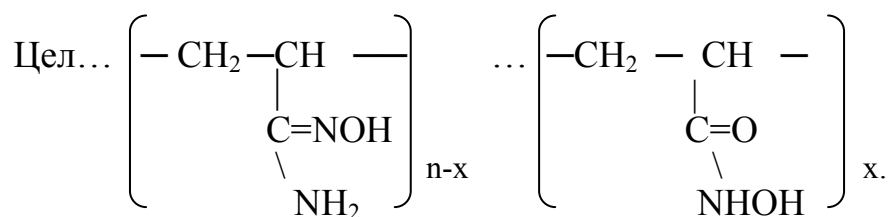
**Ключові слова:** термічна деструкція, комплексит ЦГ, порядок реакції термічної деструкції, енергія активації, термогравіметричний аналіз.

**Постановка проблеми.** Статистика показує, що загоряння текстильних матеріалів є причиною більшості пожеж в житлових та громадських будівлях. Особливо зростає ризик загорянь і тяжкість наслідків у місцях громадського призначення: в магазинах, лікарнях, готелях, залізничному транспорті, літаках, автомобілях, де широко використовуються целюлозні текстильні матеріали. При цьому стійкість до впливу небезпечних факторів пожежі, а саме впливу дії теплових потоків різної інтенсивності, має велике значення для цих матеріалів. При дії теплового потоку на поверхню волокна відбувається його прогрівання і термічна деструкція [1]. Тому дані щодо термічного розкладання полімерів саме на перших етапах підвищення температури можуть бути використані для спрямованої зміни їхніх властивостей з метою створення пожежобезпечних матеріалів на основі целюлозних волокон [2, 3].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Детальне обговорення питань термічної деструкції полімерів на основі різних видів волокон [1, 3], а також теоретичні аспекти залежності механізмів розкладання полімерів від їхньої будови проведено авторами Грассі, Мадорським [4, 5]. 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 кінетичні закономірності процесу піролізу, вплив навколишньої атмосфери, швидкість нагріву поверхні волокна або потужність теплового потоку, структуру полімеру, термохімічні й теплофізичні властивості полімерних матеріалів.

Дана робота продовжує наші дослідження [6, 7] щодо вивчення термічної деструкції целюлозних волокон з метою створення нових целюлозних матеріалів із зниженою горючістю та накопичення експериментальних даних, з подальшим використанням щодо розробки оптимальних засобів зниження горючості полімерів.

**Постановка завдання та його вирішення.** Предметом дослідження даної роботи є комплексит ЦГ [8] та його високомолекулярні комплексні сполуки з іонами міді (II) – ВМКС-ЦГ- $\text{Cu}^{2+}$ . Комплексит ЦГ представляє собою нерозчинний прищеплений сополімер целюлози і поліакрилонітрилу, який містить елементарні ланки акриламідоксиму й акрилгідроксамової кислоти. Важливими характеристиками волокна ЦГ є вміст азоту та повна обмінна ємність, що визначається статичним методом за 0,1 н розчином NaOH. Аналіз на азот показав, що комплексит ЦГ містить 8,5 % азоту, а повна обмінна ємність його складає 4,0 ммоль/г [9]. Отже, будову елементарної ланки волокнистого комплекситу ЦГ можна представити наступним чином:



ВМКС іонів міді (II) з комплекситом ЦГ - ВМКС-ЦГ- $\text{Cu}^{2+}$  отримували обробкою комплекситу ЦГ водним розчином хлориду міді (II) кваліфікації «х.ч.» з вихідною концентрацією металу  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Термічні дослідження зразків вищевказаних целюлозних волокон проводили в атмосфері аргону та повітря на дериватографі системи Ф. Паулік, І. Паулік, Л.Ердеї марки “3427-1000 С”. Зразки нагрівали до  $600^\circ\text{C}$  зі швидкістю нагріву 6 градусів за хвилину, наважка полімеру 50 мг, похибка зважування складала 0,01 г. Для з’ясування температурного інтервалу, в якому відбувається руйнування функціональних груп у в волокні, зразки нагрівали від  $100$  до  $600^\circ\text{C}$ . Для одного експерименту використовували не менше 5 повітряно-сухих зразків волокон, які витримували в лабораторних умовах при температурі  $20^\circ\text{C}$  впродовж 48 годин. Підготовка проб і умови термогравіметричного аналізу описані в [10].

В роботі експериментально отримано криві термогравіметричного аналізу (ТГ) та динамічного термогравіметричного аналізу (ДТГ) термічної обробки волокон в інертному (аргон) та окиснювальному (повітря) середовищах.

Такі кінетичні параметри процесів деструкції досліджених зразків полімерів, як теплота термічної дисоціації, кінетичний параметр n-порядок реакції деструкції полімерів та енергія активації  $E_a$  були розраховані методом Г.Р. Аллахвердова та Б.Д. Стьопіна [11, 12] на основі отриманих нами експериментальних даних ДТГ та ТГ. За методом, який описаний в роботі [12] знаходили теплоту процесів термічного розкладання досліджених зразків целюлозних волокон. Як і в роботі [13], криву ДТГ розбивали лініями, що паралельні осі ординат (осі

втрати ваги зразком) та для кожної заданої температури визначили відповідну їй втрату маси наважки целюлозних волокон.

З рис. 1 видно, що під час нагрівання зразків волокон у повітрі термічна деструкція характеризується двома основними ступенями втрати маси в різних температурних інтервалах. Перша ступінь спостерігається при 200-300°C, коли наважки нітрону втрачають від 14 до 30 % маси. Процес на другому ступені здійснюється при більших температурах і закінчується приблизно при 600°C з втратою ваги від 25 до 46 %. При цьому двом стадіям термічної деструкції волокон відповідають дві групи піків на кривих ДТГ.

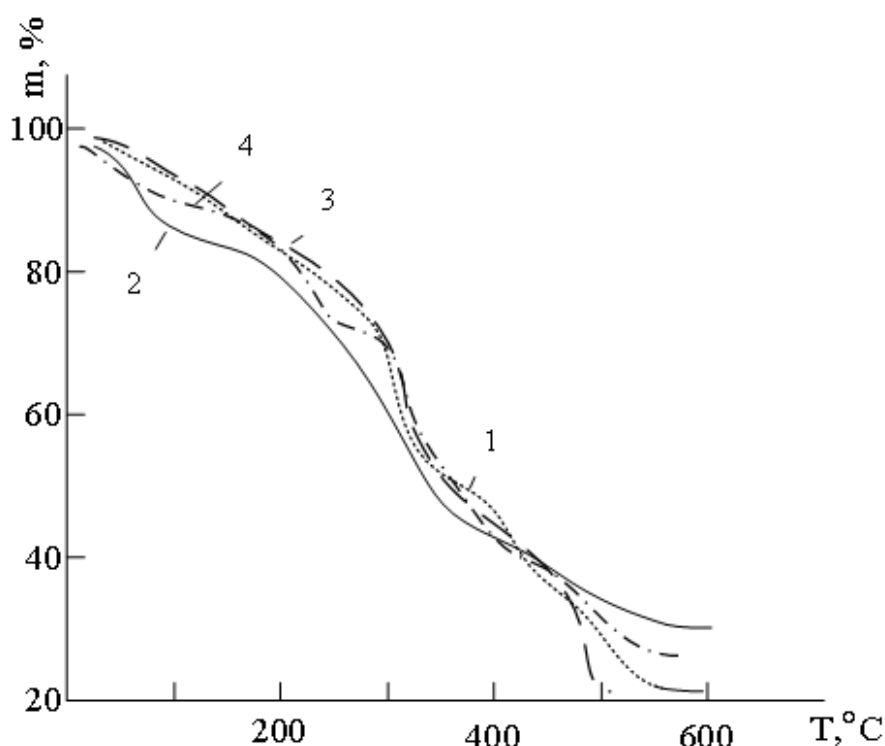


Рис. 1. Криві термогравіметричного аналізу (ТГ) комплексу ЦГ (1, 2) та ВМС-ЦГ- $\text{Cu}^{2+}$  (3, 4) в середовищі повітря (1, 3) та аргону (2, 4)

В атмосфері аргону при нагріванні до 600°C досліджені зразки втрачають до 70 % ваги (рис. 1). На кривих ДТГ виявляється одна група піків в області 250-300°C (рис. 2), а друга група піків, що спостерігається при деструкції в повітрі відсутня. Очевидно цей факт пов'язаний з тим, що в повітрі при температурі вище за 400°C істотну роль відіграють окислювальні процеси за участю кисню. Механізм термодеструкції целюлозних волокон є складним і включає процеси розкладу целюлозного, поліакрилонітрильного залишків і функціональних груп, які введено в макромолекулу.

Утворення координаційного вузлу іонів міді (II) з функціональними групами комплексу ЦГ призводить до зміни характеру деструкції зразків ВМС-ЦГ- $\text{Cu}^{2+}$ . Це свідчить з кривих ТГ (рис. 1). Якщо за початок процесів розкладання брати температури, які відповідають то-

чкам перетину прямих [11, 12], проведених через ділянки ТГ, то стає очевидним, що у ВМКС-ЦГ- $\text{Cu}^{2+}$  під час деструкції в повітрі, ці точки знаходяться при більш низьких температурах, ніж у комплексу ЦГ (табл. 1). При цьому на кривій ДТГ (табл. 1) температури, що відповідають максимумам швидкості втрати ваги у ВМКС, більш низькі.

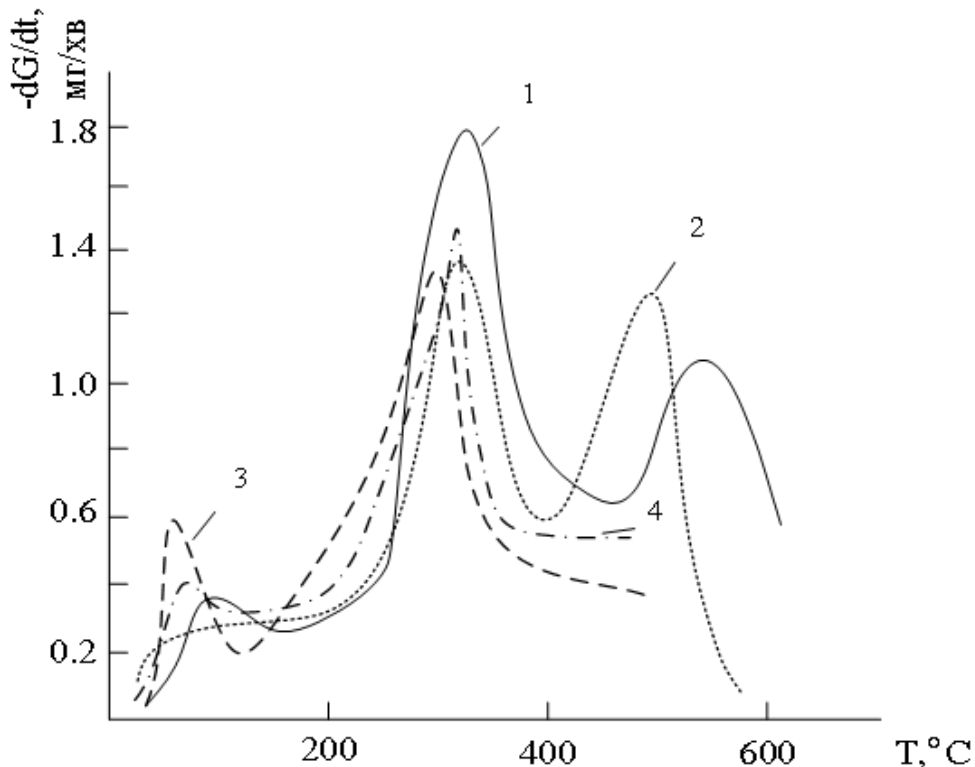


Рис. 2. Криві диференційно-термогравіметричного аналізу (ДТГ) комплексу ЦГ (1, 3) та ВМКС-ЦГ- $\text{Cu}^{2+}$  (2, 4) в середовищі повітря (1, 2) та аргону (3, 4)

Відмінності в характері деструкції комплексу ЦГ на першому ступені підтверджуються розрахованими значеннями  $n$  та  $E$ . Як видно з табл. 1, у всіх випадках величина  $E$  для зразків ВМКС-ЦГ- $\text{Cu}^{2+}$  нижче, ніж для зразків ЦГ. Отже введення у комплексит ЦГ міді (II) знижує термічну стійкість зразків целюлозного волокна.

Табл. 1. Кінетичні параметри процесів деструкції зразків целюлозних волокон

Полімер	Температурний інтервал °С	% втрати маси на ДТГ	$E$ , ккал/моль	$n$	$\Delta H$ , ккал/моль
повітря					
ЦГ	295-340	22,4	30,5	0,58	20,5
ВМКС-ЦГ- $\text{Cu}^{2+}$	290-335	19,0	27,8	1,0	22,9
аргон					
ЦГ	285-335	20,0	26,2	0,6	18,7
ВМКС-ЦГ- $\text{Cu}^{2+}$	270-330	18,6	22,9	0,5	32,9

Таким чином, результати даного дослідження свідчать про вплив на характер термічної деструкції зразків целюлозних волокон атмосфери, в якій проводиться розкладання полімерів, та введення іонів міді (II) в комплексит ЦГ у дослідженому інтервалі температур.

**Висновки.** В роботі експериментально отримані термогравіметричні дані та розраховано порядок реакції, енергію активації процесів термічної деструкції волокон на основі целюлози в діапазоні температур від 100 до 600°C, а також встановлено вплив основних факторів на процес деструкції комплекситу ЦГ та його комплексів з іонами міді (II).

## ЛІТЕРАТУРА

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

2. 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.

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. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Д. Скотт [пер. з англ.]. – М.: Мир, 1988. – 446с.

5. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорский [пер. з англ. под ред. С.Р. Рафикова]. – М.: Мир, 1967. – 328 с.

6. Коровникова Н.И. Исследование термического разложения синтетического волокна на основе целлюлозы / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник, Л.С. Шостак // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ. – 2008. – Вып. 23. – С. 97-100.

7. Коровникова Н.И. Дослідження процесів горіння полімерних волокнистих матеріалів / Н.И. Коровникова, В.В. Олійник // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ. – 2008. – Вып. 24. – С. 69-74.

8. Владимиров Т.В. Синтез производных целлюлозы, содержащих амидоксимные и гидроксамовокислые группы / Т.В. Владимиров // Известия ВУЗов. Серия химическая. – 1968.-Т.11, № 5. – С.594-596.

9. 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.

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

11. 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.

12. 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.

13. Коровникова Н.І. Кінетичні параметри термічної деструкції волокна нітрон / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник, С.Ю. Гонар // Проблеми пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – 2012. – Вып. 32. – С. 113-118.

Н.І. Коровникова, А.П. Михайлюк

**Кинетические параметры термической деструкции волокон на основе целлюлозы**

Экспериментально получены термогравиметрические данные, рассчитаны порядок реакции, энергия активации процессов термической деструкции волокон на основе целлюлозы в диапазоне температур от 100 до 600°C.

**Ключевые слова:** термическая деструкция, комплексит ЦГ, порядок реакции термической деструкции, энергия активации, термогравиметрический анализ.

N.I. Korovnikova, A.P. Mihaylyuk

**Kinetic parameters of the thermal degradation of the cellulose fibers**

The experimentally obtained data thermogravimetric calculated reaction order, the activation energy of thermal degradation of cellulose-based fibers in the temperature range from 100 to 600 °C.

**Keywords:** thermal degradation, CG complexite, thermal degradation reaction order, activation energy, thermal gravimetric analysis.