

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

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(представлено д.т.н. Ключкой Ю.П.)

Получены кинетические параметры термодеструкции модифицированных полимеров на основе целлюлозы по данным термогравиметрии в диапазоне температур от 100 до 600°C. Установлено влияние основных факторов на процесс деструкции образцов полимеров.

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

Постановка проблемы. Возгорание волокнистых материалов является причиной большого количества пожаров. Токсичность, плотность дыма, выделяемого при горении таких текстильных материалов, связана с использованием большого ассортимента химических волокон для отделки помещений [1]. При этом устойчивость к воздействию опасных факторов пожара, а именно влияния действия тепловых потоков различной интенсивности, имеет большое значение для таких полимеров. Так, воздействие теплового потока на поверхность волокна приводит к прогреву и термической деструкции [2, 3]. Поэтому исследование термического разложения полимеров на первых этапах повышения температуры является актуальной проблемой, решение которой расширит возможности направленного изменения свойств с целью создания новых пожаробезопасных материалов на основе целлюлозных волокон [4–7], позволит рассчитать характеристики процесса горения, например, критического теплоотведения от нагретого тела, скорости линейного пиролиза [8].

Анализ последних исследований и публикаций. Наиболее полно вопросы термической деструкции полимеров на основе различных видов волокон [2, 8, 9], а также теория зависимости механизмов разложения полимеров от их строения приведены в монографиях [4, 9]. Известно, что для определения характеристик горения, эффективности теплозащиты, параметров других процессов, которые характеризуются наличием высоких температур и высоких тепловых потоков, необходимыми являются данные о кинетических закономерностях процесса пиролиза, влиянии среды, скорости нагрева поверхности волокна или мощности теплового потока, структуре полимера, термохимических и теплофизических свойствах волокон [9–13]. Литературные данные, однако, не дают полного представления о процессах, происходящих на первых этапах термического разложения полимеров на основе модифицированных целлюлозных волокон.

Постановка задачи и ее решение. Целью данной работы является получение кинетических параметров термодеструкции модифицированных полимеров на основе целлюлозы по данным термогравиметрии.

Данные исследования продолжают цикл работ [14–15].

Объектом исследования выбрана целлюлоза (ЦЛ), привитой сополимер ЦЛ и полиакрилонитрила (ЦПАН) [16], сополимер ЦПАН с группами гидроксамовой кислоты и амидоксима (ЦГ) и его высокомолекулярные комплексы (ВМКС) с молибденом (VI) (ВМКС ЦГ-Мо(VI)) [17]. Природа реакционных центров, и физико-химические характеристики исследуемых образцов волокон описаны в [12]. Ранее было показано [16], что введение ионов Мо(VI) в комплексит ЦГ, а также последующая обработка образцов фосфоновой кислотой (антипиреном) приводит к повышению значений кислородного индекса (КИ, %) образцов.

Термические исследования целлюлозных волокон, как и в работе [14, 15], проводили на дериватографе системы Ф. Паулик – И. Паулик – Л. Эрдеи на воздухе, нагревая образцы полимеров до 600 °С со скоростью подъема температуры 6 град/мин. Подготовка проб образцов и условия термогравиметрического анализа описаны в [15]. Как и в работах [14, 15, 18], кинетические параметры деструкции исследуемых образцов целлюлозных волокон были рассчитаны из данных кривых дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) и термогравиметрического (ТГ) анализа. Кривую ДТГ разбивали линиями, параллельными оси ординат и для каждого значения температуры определяли уменьшение массы образца волокон.

Рост температуры приводит к процессам деструкции химических волокон. Эти процессы происходят с различной скоростью. Величина эффективной энергии активации термического разложения (E) является одним из важнейших показателей, характеризующих устойчивость полимеров к действию высоких температур и используемых при описании механизма термической деструкции.

Реакцию термического разложения полимеров можно представить схематически [8]



Расчеты кинетических параметров по термогравиметрической кривой основаны на формальном кинетическом уравнении, которое хорошо описывает кинетику термического разложения твердых веществ [9]

$$-\frac{dW}{dt} = kW^n, \quad (2)$$

где W – масса образца волокна, вступившая в реакцию, k – константа скорости реакции, n – порядок реакции, t – время.

Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$-\frac{dW}{dT} = A \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \times W^n, \quad (3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая

постоянная, T – температура.

На практике применяют различные приближенные методы расчета данного уравнения [8, 11, 12]. При этом существует различное количество методик для идентификации коэффициентов в уравнении (3). Кинетические параметры процессов деструкции исследованных образцов полимеров – теплота термической диссоциации, кинетический параметр n – порядок реакции деструкции полимеров и энергия активации E были рассчитаны методом Р. Аллахвердова и Б.Д. Степина [10, 11, 17] на основе полученных нами экспериментальных данных ДТГ и ТГ. По методу, который описан в работе [11], находили теплоту процессов термического разложения исследованных образцов целлюлозных волокон. Экспериментальные 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 $Mo(VI)$ и фосфоновой кислотой. Полученные данные кинетических параметров термической деструкции образцов волокон приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что для образцов волокон ВМКС ЦГ- $Mo(VI)$ [17], а также для ВМКС ЦГ- $Mo(VI)$, модифицированных раствором фосфоновой кислоты, температурный интервал, соответствующий температурам разложения полимеров, снижается. При этом также снижается потеря веса образцов и значения максимальной температуры исследуемых образцов ДТГ.

Табл. 1. Кинетические параметры процессов деструкции в атмосфере воздуха образцов волокон на основе целлюлозы

№	Образец волокна	Температурный интервал, °C	Потеря веса	$T_{\text{макс. на ДТГ}}$	E , ккал/моль	n	ΔH ккал/моль
I	ЦПАН	270-345	28,0	320	28,7	1,3	20,8
II	ЦГ	295-340	22,4	340	30,5	0,6	20,5
III	ВМКС ЦГ- $Mo(VI)$ [17]	230-295	14,0	270	9,7	0,4	12,8
IV	ВМКС ЦГ- $Mo(VI)$, обработанный антипиреном	220-275	12,7	265	8,2	0,5	12,0

Рассчитанная величина E ниже, чем для ЦПАН и ЦГ и падает при переходе от I к IV образцу. Величины теплоты процессов термического разложения исследованных образцов целлюлозных волокон ΔH , ккал/моль, также снижаются для образцов I-IV.

Таким образом, введение в комплексит ЦГ ионов молибдена(VI), последующая обработка образцов II антипиреном снижают термическую устойчивость объектов. При этом значения КИ исследуемых образцов увеличиваются [16]. Полученные экспериментальные данные согласуются с подобными результатами для систем волокнистых полимеров на основе целлюлозы с ионами меди(II) и никеля(II) [14, 15].

Выводы. По данным дифференциальных термогравиметрических кривых рассчитаны порядок реакции, энергия активации процессов термической деструкции образцов модифицированных волокон на основе целлюлозы в диапазоне температур от 100 до 600°C. Установлено влияние основных факторов на процесс деструкции образцов полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сырбу С.А. Разработка огнезащитных составов для текстильных материалов / С.А. Сырбу, В.А. Бурмистров, Д.Б. Самойлов, А.Х. Салихова // Технологии техносферной безопасности. – 2011, №5. – С. 1–7.
2. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Д. Скотт [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1988. – 446 с.
3. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Соровский Образовательный журнал. – 1996. – №4. – С. 16–24.
4. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепелкин // Химический журнал. – 2002. – №1. – С. 1–18.
5. Коровникова Н.І. Вплив модифікації волокна на його горючість / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник, С.Ю. Гонар // Проблеми пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – 2013. – Вып. 34. – С. 107–110. Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol34/korovnikova.pdf>.
6. Коровникова Н.І. Вогнезахисні властивості волокнистих матеріалів на основі целюлози / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник // Проблеми пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – 2014. – Вып. 35. – С. 122–125. Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol35/korovnikova.pdf>.
7. Коровникова Н.И. Снижение пожарной опасности волокон на основе целлюлозы и полиакрилонитрила / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник // Проблеми пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – 2016. – Вып. 40. – С. 108–111. Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol40/korovnikova.pdf>.
8. Уэндланд У. Термические методы анализа / У. Уэндланд. – М.: Мир, 1978. – 528 с.
9. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорский [пер. с англ. под ред. С.Р. Рафикова]. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
10. Аллахвердов Г.Р. 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.
11. 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.
12. Khalifah A. Flammability of Cellulose-Based Fibers and the Effect

of Structure of Phosphorus Compounds on Their Flame Retardancy / A. Khalifah, M. Jovic, A. Ragaisiene, Z. Rukuiziene, R. Milasius, D. Mikucioniene, S. Gaan // *Polymers*. – 2016. – V. 8, № 8. – P. 293-299.

13. Fanfarová A. The reaction to fire test for fire retardant and for combustible material / A. Fanfarová, L. Mariš // *Transactions of the VŠB: Technical University of Ostrava, Safety Engineering Series*. – 2016. – V. 11, № 2. – P. 22-28.

14. Коровникова Н.І. Вплив модифікації волокна на його горючість / Н.І. Коровникова, О.П. Михайлюк // *Проблемы пожарной безопасности*. – Харьков: НУГЗУ, 2014. – Вып. 35. – С. 116–121. <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol35/korovnikova.pdf>.

15. Коровникова Н.И. Параметры термической деструкции модифицированного целлюлозного волокна / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник, В.А. Шулика // *Проблемы пожарной безопасности*. – Харьков: НУГЗУ. – 2017. – Вып. 41. – С. 92-97. Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol41/korovnikova.pdf>.

16. Коровникова Н.И. Пути придания огнезащитности волокнам на основе целлюлозы / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник // *Проблемы пожарной безопасности*. – Харьков: НУГЗУ. – 2015. – Вып. 37. – С. 116-119. Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol37/korovnikova.pdf>.

17. 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.

18. Коровникова Н.І. Кінетичні параметри термічної деструкції волокна нітрон / Н.І. Коровникова, В.В. Олійник, С.Ю. Гонар // *Проблемы пожарной безопасности*. – Харьков: НУГЗУ. – 2012. – Вып. 32. – С. 113-118. Режим доступа к журн.: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol32/korovnikova.pdf>.

Получено редколлегией 12.10.2018

Н.І. Коровникова, В.В. Олійник

Оцінка параметрів термічної деструкції модифікованих волокон на основі целюлози

Отримано кінетичні параметри термодеструкції модифікованих полімерів на основі целюлози за даними термогравіметрії в діапазоні температур від 100 до 600 °С. Встановлено вплив основних факторів на процес деструкції зразків полімерів.

Ключові слова: термічна деструкція, комплекс ЦГ, порядок реакції термічної деструкції, енергія активації.

N. Korovnikova, V. Oliynik

Assessment of thermal destruction parameters of modified fibers on the basis of cellulose

The kinetic parameters of thermal degradation of modified polymers based on cellulose were obtained from thermogravimetric data in the temperature range from 100 to 600°C. The influence of the main factors on the process of degradation of polymer samples was established.

Keywords: thermal destruction, complex of TG, the order of the reaction of thermal destruction, activation energy.