УДК 331.436

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

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ОКИСЛЮВАЛЬНИХ АГЕНТІВ НА ТЕРМІЧНУ ДЕСТРУКЦІЮ ВОЛОКНА НІТРОН

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

Визначено вплив основних факторів проведення термічного окислення полімеру на фізико-хімічні властивості волокна нітрон. Встановлено прискорення процесу циклізації волокна в умовах наявності в газовому потоці кисню та хлориду водню та різке зменшення міцності на розрив при температурах більших 180°С.

Ключові слова: нітрон, термічна деструкція, окисник, міцність волокна на розрив.

Постановка проблеми. В більшості випадків головною причиною загибелі людей на пожежах під час горіння волокнистих матеріалів, в тому числі й поліакрилонітрильних волокон, що дуже розповсюджені в побуті, є велика кількість диму і токсичних газоподібних продуктів, основні з яких являють собою угарний і вуглекислий газ, хлористий водень, фосген, оксиди азоту, ціанистий водень [1, 2]. При цьому прояв небезпечних концентрацій вищевказаних продуктів перетворення можливий раніше за появи високих температур [1]. Тому необхідні вичерпні експериментальні данні щодо поведінки таких об’єктів під час начального збільшення температур. Дана робота продовжує наші дослідження щодо вивчення впливу різних факторів на термічного розкладання волокна нітрон [3, 4] з метою отримання нових даних, які дозволять впливати на розробки оптимальних засобів зниження горючості полімеру.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Часто досліди з термічної деструкції полімерів проводять в середовищі повітря. При цьому спостерігається поглинання значної кількості кисню, який призводить до інтенсивного зшивання молекул полімеру. Але роль кисню в цьому складному процесі остаточно до сих пір не визначено, не дивлячись на обширний експериментальний матеріал [5, 7]. Питання 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 їх розкладання вивчалися авторами [5, 6].

Це дослідження продовжує цикл робіт [3, 4, 8] щодо вивчення термічної деструкції промислового синтетичного волокна нітрон з метою накопичення експериментальних даних та їх використання щодо розробки часу евакуації з приміщень, де обертаються речовини на ос-

нові поліакрилонітрилу, й оптимальних засобів зниження горючості волокна нітрон.

Постановка завдання та його вирішення. В даній роботі досліджено процеси окислення промислового волокна нітрон [4] при різних температурних режимах з використанням в якості окислювальних агентів кисню, суміші кисню й азоту, а також з додаванням активуючої добавки хлористого водню. Експериментальні досліди проводили на спеціальній установці (рис. 1). Випробування зразків проводили в режимі поступового нагрівання та термоудару.

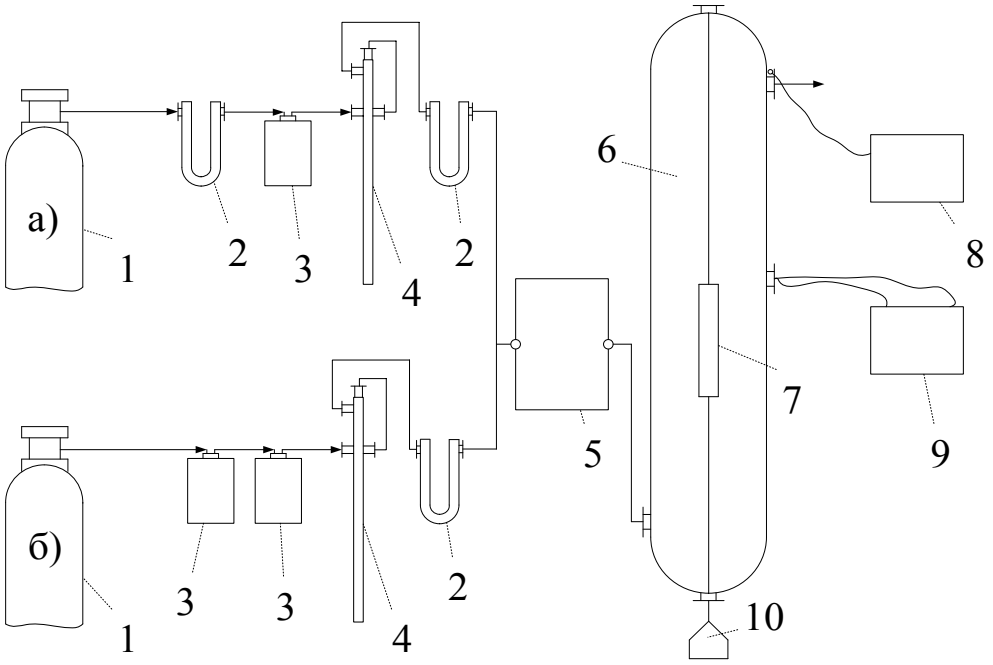

Рис. 1 – Схема установки: 1 – балони з газом а) кисень, б) азот; 2 – трубка з розчином КОН і $CaCl_2$; 3, 5 – осушувальні склянки з сірчаною кислотою; 4 – реометр; 6 – реактор; 7 – зразок нітрону; 8, 9 – вимірювальний пристрій; 10 – фіксатор

Під час обробки волокна нітрон киснем до температури 170°С практично не спостерігається виділення газоподібних продуктів та втрата маси нітрону не перевищує 4 % (рис. 2). Очевидно, що в цьому інтервалі температур в основному проходять процеси, що пов′язані з циклізацією молекул поліакрилонітрилу.

Процеси деструкції тут також мають місце, але доля їх є незначною. Про це ж свідчать дані ІЧ-спектрів, що свідчать про зменшення C≡N груп. Як ми й очікували, в інертному середовищі циклізація молекул нітрону уповільнюється.

Друга стадія окислення нітрону, якою є деструкція, супроводжується більш глибокими процесами з виділенням газоподібних продуктів розкладання. Раніше ми встановили [4], що активний процес газоутворення починається при температурах вище 180°С. При цьому головними продуктами розкладання є вода, аміак, синильна кислота.

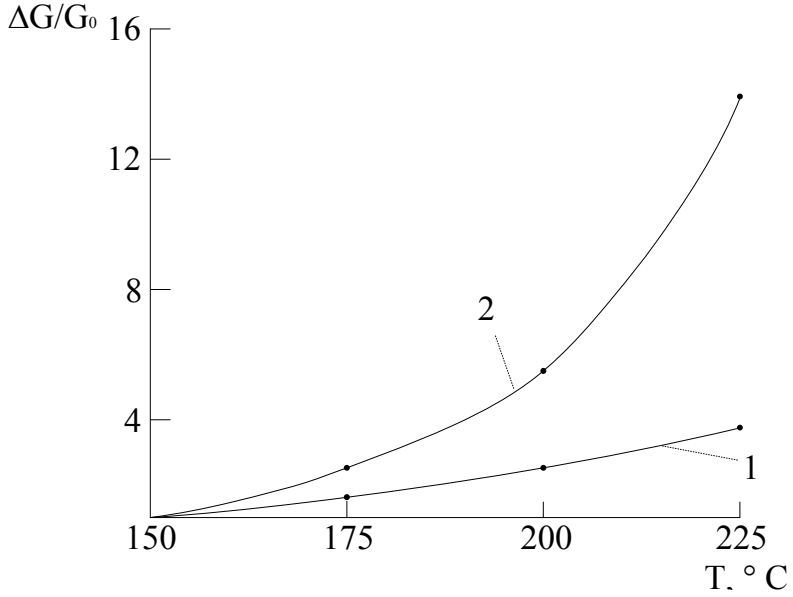

Рис. 2 – Залежність втрати маси зразка волокна від температури його окислення при 15 (а) та 90 (б) хв тривалості реакції

У процесі окислення нітрону істотно змінюються фізико-хімічні властивості волокна. Міцність волокна на розтяг [9] різко знижується при нагріванні зразка вище 180°С (рис.3), так як в цьому інтервалі температур проходять реакції деструкції, що знижують міцність волокна нітрон.

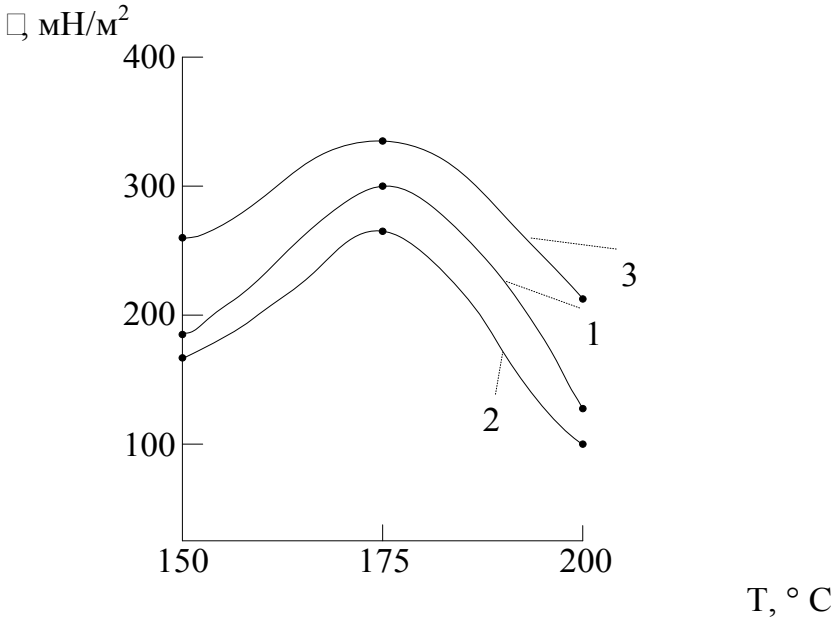

Рис. 3 – Залежність міцності волокна від температури його окислення протягом різної тривалості процесу в хв.: 1-30; 2 – 180; 3 – 60

Наші дослідження свідчать про значний вплив способу нагріву волокна. Так , внесення зразка нітрону в реактор, нагрітий до заданої температури дозволяє проводити окислення нітрону практично в ізотермічних умовах. Саме такий спосіб дозволяє робити висновки про хімічні перетворення , які проходять у полімері [7].

Від тривалості знаходження зразка в реакторі залежить ступінь окислення нітрону. Так, в результаті нагрівання зразка при 140-180°С протягом 20 хв колір зразка стає рудим, а потім і коричневим (при збільшенні часу реакції). Цей факт свідчить про утворення проміжних структур, що визначають властивості волокна.

В цій області є можливим розрив зв'язків у волокні. Тому, якщо утримувати волокно нітрон і далі в реакторі, можна отримати вуглецеве волокна с конкретною кількість вуглецю [5].

Для вивчення структури вихідного й окислювального волокна нітрон були зняті ІЧ-спектри [10]. Так, у вихідного зразка волокна виявляються виявлені смуги 2252 $см^{-1}$, відповідні поглинанню груп C≡N, і смуги 2930 $см^{-1}$, відповідні поглинанню груп CH_2. У спектрах окислених волокон спостерігається зменшення і зникнення інтенсивної смуги 2930 $см^{-1}$, характерною для групи CH_2, причому найбільш інтенсивне зменшення спостерігається в разі термоудару в порівнянні з плавним нагріванням і майже повне зникнення в разі обробки волокна парами HCl. Порівнюючи ІЧ-спектри поступово нагрітих зразків зі спектрами вихідного волокна можна зробити наступні висновки. Під час зростання швидкості нагріву волокна зменшується зміст груп CH_2 і C≡N, а зміст –C=N- збільшується у волокні, про що свідчить з'явлення смуги при 1600 $см^{-1}$ [10].

Як свідчить аналіз літературних даних, механізм взаємодії кисню з нітроном є не вивченим, при цьому деякі дані [6,7] свідчать про інтенсивну зшивку молекул полімеру в присутності кисню. Та більшість авторів [7,8,11] вважає наявність структур з шестичленними циклами.

Як свідчать отримані нами дані елементарного аналізу, в окислювальному волокні нітрон міститься до 25 % кисню. Збільшення вмісту кисню у газовій фазі та збільшення тривалості обробки волокна призводить до збільшення вмісту кисню в полімері. Також при окисленні волокно дегідрується, при цьому зміст водню знижується до 2 %.

***Висновки*:** встановлено, що циклізація волокна проходить в основному при температурі 180°С, а збільшення температури подальше - до протікання процесів деструкції. Ці данні підтверджують експериментальні результати [4]. Вміст кисню в газовому потоці прискорює процес циклізації волокна нітрон тому що кисень хімічно взаємодіє з полімером. При цьому зміст HCl значно скорочує тривалість процесу окислення волокна.

ЛІТЕРАТУРА

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

2. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепел-

кин // Химический журнал. - 2002. - №1. - С. 1–18.

3. 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.

4. 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.

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

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

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

8. 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.

9. ГОСТ Р 53226-2008 Методы определения прочности. Полотна нетканые.

10. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1957. – 444 с.

11. Варшавский В.Я. Химические превращения при высокотемпературной обработке полиакрилонитрильной нити // Химические волокна. - 1996. - №6. - С. 18–23.

nuczu.edu.ua

Н.И. Коровникова, В.В. Олейник

Влияние температуры и окислительных агентов на термическую деструкцию волокна нитрон

Определено влияние основных факторов термического окисления полимера на физико-химические свойства волокна нитрон. Установлено ускорения процесса циклизации волокна в условиях наличия в газовом потоке кислорода и хлорида водорода и резкое уменьшение прочности на разрыв при температурах более 180°С.

Ключевые слова: нитрон, термическая деструкция, окислитель, прочность волокна на разрыв

N.I. Korovnikova, V.V. Oliynik

Effect of temperature and oxidation agents on the thermal degradation of fiber nitron

Effect of major factors of thermal degradation with oxidation on polymer physico-chemical properties of fibers nitron was obtained. Installed acceleration process cyclization fiber anyone conditions in the gas flow of oxygen and hydrogen chloride and sharp reduction strength at temperatures of more than 180°C.

Keywords: nitron, thermal degradation, oxidation agents, sharp reduction strength.