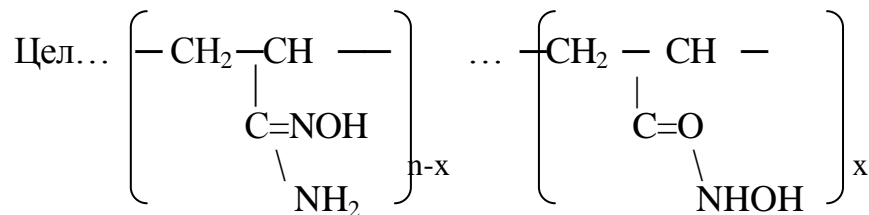


полімеру, термохімічні й теплофізичні властивості полімерних матеріалів.

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- 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- 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°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°C. Для одного експерименту використовували не менше 5 повітряно-сухих зразків волокон, які витримували в лабораторних умовах при температурі 20°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.

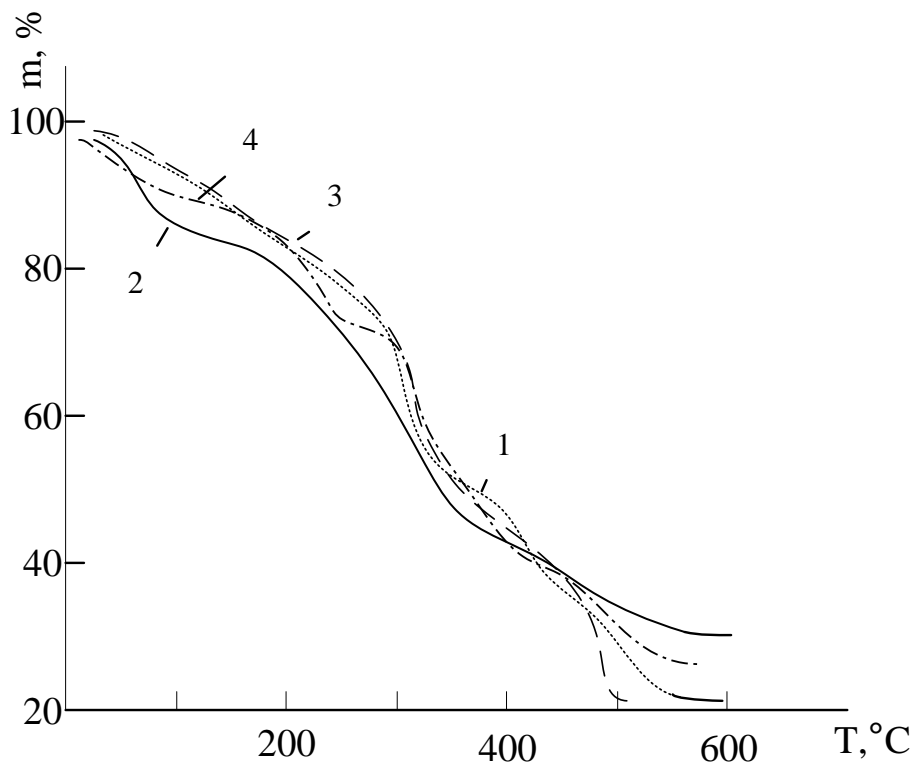


Рис. 1 Криві термогравіметричного аналізу (ТГ) комплекситу ЦГ (1,2) та ВМКС-ЦГ-Cu²⁺ (3,4) в середовищі повітря (1,3) та аргону (2,4).

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 ВМКС-ЦГ- Cu^{2+} . Це свідчить з кривих ТГ (рис.1). Якщо за початок процесів розкладання брати температури, які відповідають точкам перетину прямих [11,12], проведених через ділянки ТГ, то стає очевидним, що у ВМКС-ЦГ- 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.

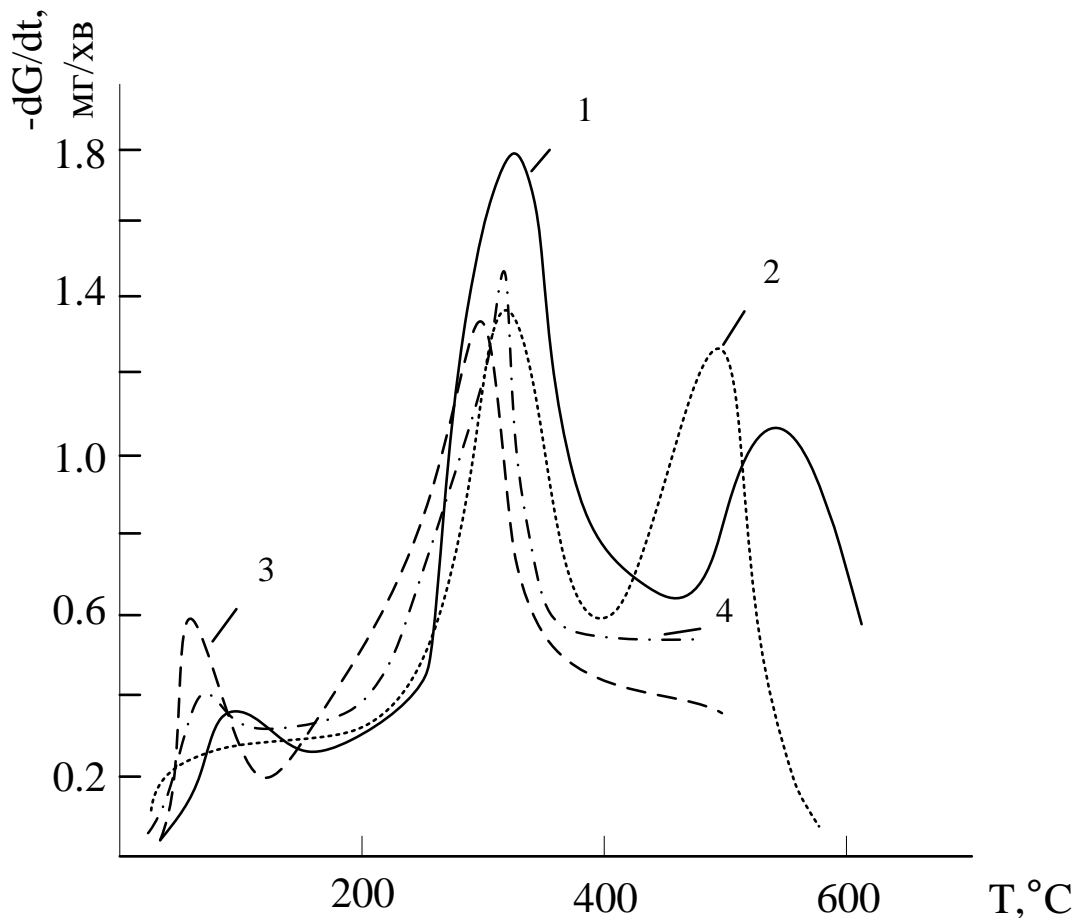


Рис. 2 Криві диференційно-термогравіметричного аналізу (ДТГ) комплексу ЦГ (1,3) та ВМКС-ЦГ- Cu^{2+} (2,4) в середовищі повітря (1,2) та аргону (3,4).

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- Cu^{2+} нижче, ніж для зразків ЦГ. Отже введення у комплексит ЦГ міді (II) знижує термічну стійкість зразків целюлозного волокна.

Таблиця 1 Кінетичні параметри процесів деструкції зразків целюлозних волокон

Полімер	Температурний інтервал °С	% втра-ти маси на ДТГ	E , ккал/моль	n	ΔH , ккал/моль
повітря					
ЦГ ВМКС-ЦГ- Cu^{2+}	295-340	22,4	30,5	0,58	20,5
	290-335	19,0	27,8	1,0	22,9
аргон					
ЦГ ВМКС-ЦГ- Cu^{2+}	285-335	20,0	26,2	0,6	18,7
	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 комплексу ЦГ та його комплексів з іонами міді (II).

ЛІТЕРАТУРА

1. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Соревольский 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. - 446 с.

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 гидроксамовоислые 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. - 256 с.
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.И. Кінетичні параметри термічної деструкції волокна нітрон / Н.И. Коровникова, В.В. Олійник, С.Ю. Гонар // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ.- 2012.– Вып. 32. - С. 113-118.

Н.И. 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.