

УДК 331.436

Н.І. Коровникова, канд. хім. наук, доцент НУЦЗУ
В.В. Олійник, канд. техн. наук, нач. кафедри НУЦЗУ
А.А. Ковальова, студентка НТУ «ХП»
Ю.Ю. Рупало, студентка НУЦЗУ

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДАННЯ СИНТЕТИЧНОГО ВОЛОКНА ЗІ ЗНИЖЕНОЮ ГОРЮЧИСТЮ

(Представлено д-ром _____ наук _____)

Газохроматографічним методом досліджено вплив модифікації антипіреном волокна нітрон на склад основних продуктів під час його термічного розкладання. Встановлено, що модифікація волокна антипіреном впливає на температурні області виділення газоподібних продуктів термічного розкладання, не змінює їх основний склад та знижує їх кількість.

Ключові слова: нітрон, метилфосфонамід, горючість синтетичного волокна, термічне розкладання

Постановка проблеми. При горінні поліакрилонітрильних волокон виділяється 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]. Ці хімічні речовини в більшості випадків є головною причиною загибелі людей на пожежах, а прояв небезпечних концентрацій вищевказаних продуктів перетворення можливий раніше за появи високих температур [1]. Для зниження горючості синтетичних волокон зараз інтенсивно використовують антипірени [3-5], які змінюють процес термоокислювального розкладання волокон за рахунок взаємодії з полімерною матрицею [6]. Дана робота продовжує дослідження щодо вивчення впливу модифікації синтетичного волокна нітрон фосфоровміщуючим уповільнювачем горіння метилфосфонамідом на склад основних продуктів його термічного розкладання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Кількість інформації, що стосується процесу термічної обробки хімічних синтетичних поліакрилонітрильних волокон [1,3-5] є достатньою, але дані про температурні інтервали виділення газоподібних продуктів горіння значно суперечливі. Крім того велика різноманітність уповільнювачів горіння різної природи не дозволяє систематизувати данні щодо впливу вказаних речовин на термічне розкладання вже модифікованих полімерів.

Процес термічної обробки поліакрилонітрилу супроводжується рядом хімічних реакцій: циклізацією, зшиванням, деструкцією та іншими, характер протікання яких визначається середовищем, швидкістю нагрівання, масою речовини, природою добавок [1-4]. Автори [4,5] дослідили, що при нагріванні волокон до 175°C в основному протікають процеси пов'язані з циклізацією молекул поліакрилонітрилу, виділення газоподібних продуктів горіння практично не спостерігається [5]. В інертному середовищі циклізація уповільнюється. Друга фаза окислення – деструкція – супроводжується більш глибокими процесами виділення газоподібних продуктів розкладу. Активний процес газоутворення починається при температурі вище 180°C . Основними продуктами розкладу є вода, аміак, синильна кислота. На основі досліджень [6] до складу продуктів розкладання поліакрилонітрильних волокон при температурі до 350°C в інертному середовищі крім твердого залишку і рідких продуктів входять ціаністий водень, азот, а на повітрі - ще додатково оксид вуглецю, двооксид вуглецю і вода.

Постановка завдання та його вирішення. В даній роботі досліджено вплив термічної обробки волокна нітрон, модифікованого фосфоровміщуючим уповільнювачем горіння метилфосфонамідом, на склад газів, що виділяються при розкладанні полімеру. Для цього використовували спеціальний метод уловлювання продуктів розкладання в камері згорання, які потім визначали на газовому хроматографі ЛХМ - 8 МД. В дослідженнях використовували камеру згорання місткістю $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, що виконана з листової нержавіючої сталі товщиною $2,0 \pm 0,1 \text{ мм}$ і з'єднана з експозиційною камерою перехідним рукавом. Внутрішня поверхня камери ізольована азбоцементними плитами товщиною 20 мм. В камері встановлений екранований електронагрівальний випромінювач розмірами $120 \times 120 \text{ мм}$ і підтримувач зразка розмірами $120 \times 120 \times 25 \text{ мм}$.

Розділення компонентів суміші газів здійснювалось в хроматографічній колонці. Перша колонка була заповнена цеолітом NaX. В ході дослідження на ній визначали кисень, азот, окис вуглецю. Друга колонка була заповнена силікагелем АСК. На цій колонці визначали водень, метан, етан, двоокис вуглецю. В якості газу носія використовували аргон (3,0 - 3,6 мл/с), швидкість якого регулювали реометром. Кількість пропущеного газу визначали за допомогою газових годинників. Виходячи з печі газ пропускали через дреселі, заповнені 0,01 М сульфатом і розчином полісульфідом амонію. Завдяки своїм властивостям газ носій аргон не реагує з нерухомою фазою і розділюючими речовинами.

В роботі використовували повітряно-сухі зразки волокна нітрон, модифікованого антипіреном за методикою, що вказана в [7]. Вологість волокна при проведенні експерименту складала 2,0-3,5%. Наважка нітрону складала 0,5 г, а похибка зважування – 0,01 г. Для одного експерименту використовували не менше 5 зразків волокна, які витримували в лабораторних умовах при температурі 20°C впродовж 48 годин. В роботі також використовували водні розчини 0,01 М сульфату і полісульфіту амонію, що були приготовані за гравіметричним методом. Ці розчини заливали в дрексель і використовували з метою поглинання аміаку і ціанистого водню відповідно.

Термічне розкладання модифікованих зразків волокна нітрон проводили в інтервалі температур 100-600°C в інертному середовищі та в присутності повітря. Проби газу періодично відбирали через кожні 100°C. Отримані дані свідчать, що процес розкладання волокна супроводжується значним газоутворенням. Вплив температурної обробки волокна нітрон, обробленого метилфосфонамідом [7], на склад і вихід продуктів перетворення полімеру в інертному і окислювальному середовищах в ізотермічному режимі наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Вплив температурної обробки волокна нітрон, обробленого метилфосфонамідом [7]. на склад і вихід продуктів його перетворення, мг на 1г полімеру, для CO, CO₂ - мл на 1г волокна

T, C	H ₂		NH ₃		HCN		CO	CO ₂
	I*	II*	I*	II*	I*	II*	II*	
100	–	–	0,00	0,00	0,000	0,051	0,000	0,000
170	–	–	0,010	0,003	0,000	0,180	0,000	0,170
190	–	–	0,015	0,010	0,000	0,200	0,000	0,090
230	–	–	0,020	0,011	0,020	0,524	0,010	1,017
250	–	–	0,040	0,030	1,000	1,435	0,121	1,410
300	-	-	0,070	0,035	1,003	2,141	0,345	2,109
350	0,010	-	0,090	0,037	2,025	4,791	1,004	3,706
400	1,800	0,020	0,836	0,378	2,617	5,500	1,101	4,500
500	6,304	0,290	0,050	0,001	2,900	6,110	2,081	7,872
600	10,132	4,220	0,021	0,000	5,020	12,020	4,090	12,410

I* - в інертному середовищі;

II* - в середовищі з окислювачем;

*Похибка наведених даних в таблиці 1 знаходиться в межах значень $\pm 0,001-0,003$ і в середньому складає $\pm 0,002$.

Отримані нами експериментальні дані у порівнянні з даними [4, табл.1] свідчать про те, що в результаті термічної обробки як вихідного зразка нітрон [4] так і модифікованого нітрон [7], концентрації газів, що виділилися під час піролізу (в інертному середовищі) скрізь більше, ніж концентрації газів, що виділилися під час термоокислювальної обробки. При співставленні в однакових умовах отриманих термічних даних обох зразків нітрон видно, що для зразків нітрон, модифікованого антипіреном, виділення H_2 , NH_3 починається при більш вищих температурах. Так, водень в вихідних продуктах розкладання вихідного поліакрилонітрильного волокна [4] при температурі до $300^\circ C$ нами не виявлений. Аналогічні дані були отримані в роботі [6], автори якої вважають, що перенос водню при циклізації і ароматизації в інертному середовищі може здійснюватися лише за рахунок процесу міжмолекулярного диспропорціонування з відщепленням аміаку. В ході нашої роботи виділення помітної кількості водню починається після температури $400^\circ C$. Інтенсивне його утворення спостерігається при піролізі за температури $500^\circ C$. Виділення NH_3 в незначних кількостях починається зі $170^\circ C$. При температурі $400^\circ C$ йде інтенсивне утворення токсичної речовини. Максимум виділення при піролізі складає 1 мг/г , а при обробці в інертному газі аргоні майже в два рази менше, ці значення припадають на температуру $350^\circ C$, після якої йде зменшення його вмісту, і вже при $600^\circ C$ вони незначні. Кисень повітря сприяє незначному виділенню досліджуваної речовини. При дослідженні в продуктах перетворення нами був виявлений ціанистий водень у вигляді бром ціану вміст якого збільшується з підвищенням температурної обробки повітряно-сухого зразка волокна нітрон.

Горіння волокна нітрон на повітрі супроводжується утворенням окисі і двоокисі вуглецю на відміну від продуктів, що виділяються при піролізі (таблиця 1). Вихід цих компонентів з підвищенням температури збільшується прямопропорційно. При цьому інтенсивно протікає поглинання кисню повітря. Виділення вуглекислого газу спостерігається вже при $100^\circ C$, а утворення двоокису відмічається при $230^\circ C$. В процесі дослідження було встановлено, що вміст вуглекислого газу майже в три рази більше ніж двоокису вуглецю. При $600^\circ C$ вміст в продуктах розкладання оксиду вуглецю складає майже 12 мл/г , а двоокису вуглецю — 4 мл/г . Присутність CO і CO_2 в

летючих продуктах піролізу, як і в [4], не встановлено. Це можна пояснити відсутністю вторинних процесів взаємодії гідроксилів з активними атомами вуглеводню.

Висновки. Газохроматографічним методом встановлений склад та кількість основних продуктів термічного розкладання модифікованого фосфоровміщуючим уповільнювачем горіння метилфосфонамідом текстильного синтетичного волокна нітрон в залежності від температурної обробки в діапазоні температур від 100 до 600°C. Наявність антипірену в зразках волокна змінює процес термічного розкладання та знижує концентрацію газоподібних продуктів, що виділяються.

ЛІТЕРАТУРА

1. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горю чести / А.А. Берлин // Соровский Образовательный журнал. - 1996. - №4. – С. 16–24.
2. 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.
3. Зубкова Н.С. Снижение горючести текстильных материалов – решение экологических и социально-экономических проблем / Н.С. Зубкова, Ю.С. Антонов // Российский хим. Журнал. – Т. XLVI. – 2002. - №1. – С. 96-103.
4. Коровникова Н.И. Влияние термической обработки полиакрилонитрильного волокна на состав продуктов перетворения / Н.И. Коровникова, В.В. Олейник // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ.- 2008. – Вып. 24.- С. 75-78.
5. 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.
6. Канович М.М. Превращения полиакрилонитрила в инертных и окислительных средах / М.М. Канович, А.П., Руденко// Химические волокна. - 1982. - №2. - С. 19–22.
7. 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.

Коровникова Н.И., Олейник В.В., Ковалева А.А., Рыпало Ю.Ю.

Исследование термического разложения синтетического волокна пониженной горючести

Газохроматографическим методом исследовано влияние модификации антипиреном волокна нитрон на состав основных продуктов при его термическом разложении. Установлено, что модификация волокна антипиреном влияет на температурные области выделения газоподобных продуктов термического разложения, не изменяет их основной состав и снижает их концентрацию.

Ключевые слова: нитрон, метилфосфонамид, горючесть синтетического волокна, термическое разложение.

Korovnikova N.I., Oliynik, VV, Kovaleva AA, Ripalo Y.Y.

The Thermal Decomposition of Synthetic Fiber lowered combustibility

The Gas chromatographic method for the influence of modification of flame retardant fiber nitron on the composition of the main products during its thermal decomposition has been explored. It was established that the modification of fiber flame retardant effect on the temperature of gas-like selection of products of thermal decomposition, do not change their basic structure and reduces their concentration.

Keywords: nitron, metilfosfonamid, flammability of synthetic fiber, thermal decomposition.