

*Н.И. Коровникова, канд. хим. наук, доцент, УГЗУ,
В.В. Олейник, канд. техн. наук, нач. кафедры, УГЗУ*

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ВОЛОКНА НИТРОН НА ЕГО СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

(представлено д-ром хим. наук В.Д. Калугиным)

Методами рентгено-структурного анализа, инфракрасной спектроскопии и изучения элементарного состава исследованы структурные преобразования термически обработанных в инертной среде в интервале температур 20-1000°C образцов полиакрилонитрильного волокна нитрон. Показано, что при нагревании нитрона в инертной среде аргона происходит значительное нарушение его исходной текстуры.

Постановка проблемы. Неумение прогнозировать поведение материалов, в том числе полиакрилонитрильных волокон, при горении, а также создавать материалы с предварительно заданным комплексом физико-химических свойств [1] обуславливают утраты материальных ценностей, причиняемые пожарами. При этом очень часто отсутствует научное обоснование оценок основных пожароопасных факторов [2]. Указанная проблема, вероятно, может быть решена при накоплении базы экспериментальных данных об изменениях в волокнах в самой начальной степени развития пожара [1-4]. Первым шагом решения вышесказанного, по нашему мнению, являются исследования влияния термической обработки полиакрилонитрильного волокна на его структурные изменения [1, 2].

Анализ последних достижений и публикаций. В литературе представлено достаточное количество информации о процессах термической обработки полиакрилонитрильных волокон [3, 4]. При этом данные о температурных интервалах выделения газоподобных продуктов при горении волокон противоречивы [1]. Недостаточно внимания также уделено структурно-химическим изменениям, происходящем в волокне [3]. Отмеченные недостатки не позволяют дать полную картину поведения волокна в первые секунды возгорания. Накопление вышеуказанного экспериментального материала во взаимосвязи с данными о газообразных продуктах выделения при горении синтетических волокон, в том числе волокна нитрон [5], представляют большой интерес и актуальны.

Постановка задачи и ее решение. Данная работа продолжает исследования авторов [5]. Целью настоящей работы явилось выяснение структурно-химических преобразований полиакрилонитрильного волокна нитрон при его нагревании в интервале температур 20-1000°C. Исследования проводили на образцах нитрона, используемых в [5], со следующими характеристиками: молекулярный вес по-

лимера - 35000, прочность волокна – 40 кгс/мм², удлинение – 9%, средний диаметр волокна – 20 мкм путем исследования элементного состава волокна. Кроме того, в работе использовали метод рентгено-структурного анализа [6, 7] и инфракрасной (ИК) спектроскопии.

Данные рентгено-структурного анализа свидетельствуют (рис. 1) что исходное волокно характеризуется упорядоченной структурой с наличием нескольких отчетливо выраженных максимумов интенсивности дифракции рентгеновских лучей. Из них наиболее интенсивные максимумы, отвечающие периодам 5,2 и 3,0Å [6, 7].

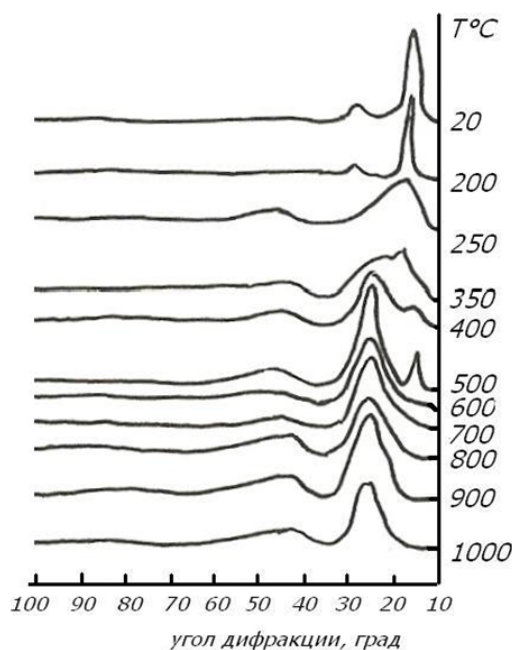
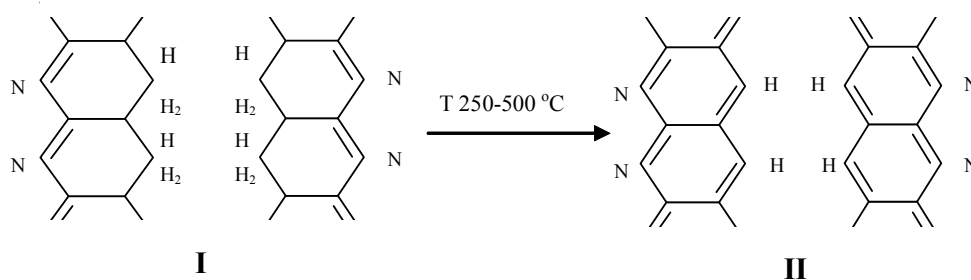


Рисунок 1 – Зависимость интенсивности дифракции рентгеновских лучей в волокне нитрон в зависимости от его температуры нагрева в среде аргона

При температуре до 250°C, т.е. до термической деструкции, наряду с реакциями межмолекулярного сшивания имеют место реакции циклизации [8]. При этом исчезают на рентгенограмме максимумы интенсивности, отвечающие периоду 3Å и появляется новый максимум с периодом 4,0Å. Эта дифракционная картина сохраняется до температуры 360°C. С повышением температуры до 500°C возрастает соотношение углерода к водороду в карбонизованном волокне [5], характеризующее дегидрирование циклизованных участков, преобразованных на ранней стадии нагревания [3]. Преобразование структуры волокна в этих температурных пределах можно представить следующей схемой:

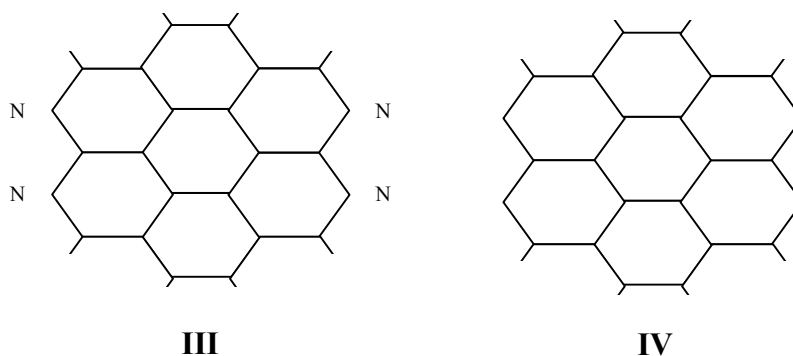


На дифракционной картине в указанном интервале температур возникают максимумы, отвечающие периодам 5,8 и 3,6Å.

В интервале температур 500-900°C дифракционная картина показывает образование структуры III в виде системы поликонденсированных слоев углерода, включающих азот, с межслоевым периодом 3,6Å и внутри слоевым 2,0Å. Указанная на схеме структура волокна, вероятно, образуется за счет соединения соседних структур II при выделении водорода [3].

Полученные нами данные согласуются с результатами работы [8] о преимущественном направлении угольных слоев вдоль молекулярной цепи волокна.

Данные элементного анализа образцов волокон, обработанных при температурах 800-900°C, свидетельствуют о резком уменьшении содержания азота. Именно выделение последнего вызывает, вероятно, дальнейшее преобразование карбонизованного волокна в структуру типа IV, что не противоречит данным авторов [3, 8].



При этом преобразование поликонденсированных слоев углерода имеется на рентгенограммах и отмечается уменьшение межслоевого периода до величины 3,3Å, характерной для неграфитирующегося углерода [7].

ИК-спектр исходного волокна нитрон (рис. 2) при 20°C характеризуется наличием ряда полос поглощения, что подтверждается рядом исследований [3, 9]. При нагревании в среде аргона до 200°C

ИК-спектр нитрона немного изменяется и в нем незначительно уменьшается интенсивность полосы валентных колебаний С-С связи при 1070 см^{-1} [9, 10]. Интенсивность полосы поглощения нитрильных групп с частотой 2240 см^{-1} при нагревании до 250°C уменьшается и при этом возрастает интенсивность полосы сопряженных С=N связей (1590 см^{-1}), что подтверждает протекание внутримолекулярных реакций циклизации [10].

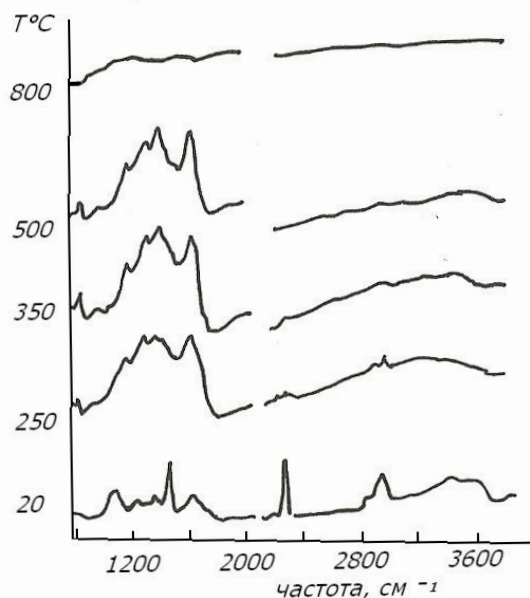


Рисунок 2 – ИК-спектры поглощения образцов волокна нитрон при температурах $20\text{--}800^\circ\text{C}$ в инертной среде.

Появление полосы поглощения при 3200 см^{-1} , характерной для группировки =NH, свидетельствует о протекании реакций между звеньями соседних молекулярных цепей с образованием валентных связей между ними [9, 10]. Кроме того, происходит частичное дегидрирование полимера, приводящее к образованию С=С связей в некоторых участках главной цепи. Об этом свидетельствует появляющиеся полосы поглощения при 810 см^{-1} , характерной для =СН группы. Некоторое уменьшение интенсивности полос с частотой 1450 см^{-1} (деформационные колебания групп CH_2 [9]) и полос с частотой 2870 и 2900 см^{-1} (валентные колебания групп CH_2 [9]).

Повышение температуры до 500°C приводит к практически полному исчезновению полосы поглощения нитрильных групп (частота 2240 см^{-1}) и дальнейшему увеличению интенсивности полосы при частоте 810 см^{-1} .

При дальнейшем повышении температуры до 600°C и выше, когда заканчивается основное разложение волокна нитрон, значительно увеличивается общее поглощение, характерное для простран-

ственно сшитой полимерной структуры вещества [3]. ИК-спектры поглощения в указанной температурной области подтверждают сделанное ранее предположение об образовании плоских поликонденсированных слоев углерода.

Выводы. Методами рентгеновского структурного анализа, инфракрасной спектроскопии и изучения элементного состава показана схема структурных изменений при термической обработке волокна нитрон в инертной среде. При нагревании нитрона до 900°C преобладает процесс увеличения размеров углеродных слоев. В работе показано, что при нагревании волокна нитрон в инертной среде аргона происходит значительное нарушение исходной текстуры волокна. Полученные экспериментальные результаты позволяют в сопоставлении с данными, приведенными в [5], исследовать изменения в нитроне в самой начальной степени развития пожара

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // Химический журнал. - 2002. - №1. - С. 1–18.
2. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соровский Образовательный журнала. - 1996. - №4. - С 16–24.
3. Варшавский В.Я. Химические превращения при высокотемпературной обработке полиакрилонитрильной нити // Химические волокна. - 1996. - №6. - С. 18–23.
4. Федосеев С.Д., Комарова Т.В. Окисление полиакрилонитрильных волокон // Химические волокна. - 1976. - №6. - С. 24–25.
5. Коровникова Н.І., Олійник В.В. Вплив термічної обробки поліакрильного волокна на склад продуктів перетворення // Проблеми пожеарної безпеки. - 2008. - вып. 24. - С.75-78.
6. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. – М.: Химия, 1960. – 432 с.
7. Асланов Л.А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа.-М.: изд-во МГУ, 1983.- 288 с.
8. Grassie N., Hay J.N. // J. Polymer Sci. V.31.- № 211. 1978.-P. 312.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1957. – 444 с.
10. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилсодержащих полимеров // Успехи химии. – 1986. – Т. 60, № 1. - С. 62-78.

nuczu.edu.ua

Статья поступила в редакцию 18.03.2009 г.