

*Л. ПАНОВА, Айли КОГЕРМАН, Серафима АРТЕМЕНКО,
О. КИРРЕТ, С. ВИЛКОВА, Н. ХАЛТУРИНСКИЙ*

О СОДЕРЖАНИИ HCN В ГАЗАХ ПИРОЛИЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ВОЛОКНАМИ

Проблема снижения токсичности газов пиролиза композиционных материалов (КМ) является весьма актуальной, но недостаточно изученной. Особенно слабо изучен состав продуктов пиролиза КМ, армированных химическими волокнами. К наиболее токсичным газам, выделяющимся из применяемых для армирования волокон, относятся HCN, HCl, CO и др. [1, 2]. Изучению содержания HCN в газах пиролиза КМ на основе химических волокон и посвящена данная работа.

В исследованиях использовали: 1) химические волокна, получаемые в промышленных масштабах: полиакрилонитрильное (ПАН), хлорсодержащее ПАН-волокно, представляющее собой сополимер акрилонитрила (60% мас.) с винилхлоридом (40%) (АН/ВХ), поливинилхлоридное (ПВХ); 2) КМ на основе фенолоформальдегидной смолы СФ-342А и перечисленных выше волокон.

Образцы КМ получали способом прессования при температуре $145 \pm 5^\circ\text{C}$, давлении 8 МПа и соотношении наполнитель:связующее 1:1.

Термическую устойчивость волокон изучали методом термогравиметрии (ТГ) с использованием дериватографа системы Паулик—Паулик—Эрдей в среде воздуха при скорости нагревания $10^\circ/\text{мин}$.

Состав продуктов пиролиза исследовали методом ступенчатой пиролитической газовой хроматографии в среде гелия, в интервале температур $200\text{—}550^\circ$. Колонка: длина 2,4 м, диаметр 6 мм, температура 90° , носитель — сепарон СНН.

По данным ТГ-анализа, химическим процессам, протекающим в волокнах при температуре до 200° , сопутствуют небольшие (до 1,5%) потери массы. Деструкция всех исследуемых волокон протекает в две стадии с максимальными потерями массы на основной стадии в интервале температур $220\text{—}360^\circ$ (см. таблицу). Величина потерь массы различна и зависит от химического состава волокон.

Так, термически более устойчивым, сохраняющим до 30% массы при температурах выше 800° , является ПАН-волокно. Введение хлора в макромолекулу полимера (АН/ВХ-волокно) приводит к снижению термической устойчивости волокна: начальная температура деструкции снижается на 10° , интервал основной стадии деструкции расширяется на 30° , потери массы увеличиваются в 1,5 раза. Это связано с наличием в сополимерном волокне термически менее стойкой связи (энергии связи $\text{C}\equiv\text{N}$ и C—Cl составляют 624—856 и 293,3—331,8 кДж/моль соответственно [3]).

С целью выявления взаимного влияния ПАН- и ПВХ-составляющих волокна изучали наряду с сополимером АН/ВХ и механическую смесь

Данные термогравиметрического анализа волокон

Тип волокна	Химический состав волокон	Основная стадия деструкции		Потери массы, %, при температурах, °C				
		$T_n - T_k$, °C	потери массы, %	400	500	600	700	800
ПАН	$-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}\equiv\text{N}$	240—290	2—18	25	35	43	57	68
Сополимер АН/ВХ	$-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN})_n-$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}\equiv\text{N} \quad \quad \text{Cl}$	230—310	2—31	37	54	62	72	83
Механическая смесь ПАН/ПВХ*	$-(\text{CH}_2-\text{CH})_n- +$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}\equiv\text{N}$ $+ -(\text{CH}_2-\text{CN})_n-$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{Cl}$	220—280	2—28	34/39	44/50	56/61	69/79	82
ПВХ	$-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{Cl}$	230—360	2—57	61	73	88	98	—

* В знаменателе приведены расчетные данные, полученные из аддитивности свойств ПАН- и ПВХ-волокон.

ПАН- и ПВХ-волокон, содержащую такое же, как АН/ВХ-волокна, количество АН (60%).

Установили, что потери массы при термодеструкции механической смеси ПАН/ПВХ-волокон несколько меньше, чем у сополимерного АН/ВХ-волокна. Основная стадия деструкции этой смеси приходится на тот же температурный интервал, что и ПАН- и ПВХ-составляющих. Однако в результате взаимного влияния этих составляющих начальная температура деструкции снижается, температурный интервал сужается и потери массы отклоняются от рассчитанных исходя из аддитивности свойств ПАН- и ПВХ-волокон.

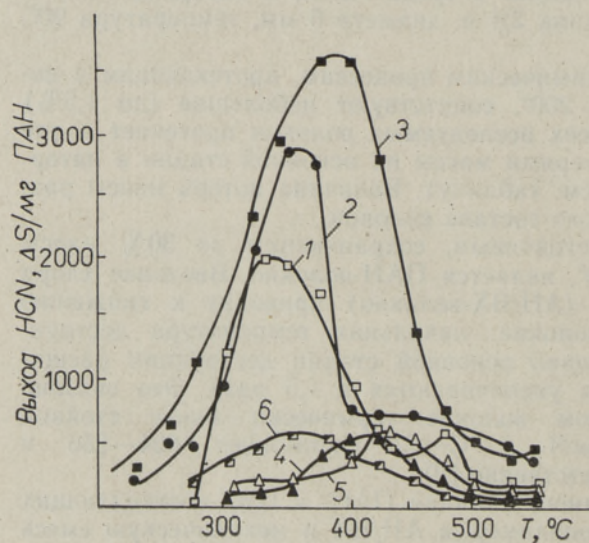


Рис. 1. Выход HCN из волокон и композиционных материалов на их основе: ПАН-волокно (1), АН/ВХ-волокно (2), КМ на основе АН/ВХ-волокна (3), механическая смесь ПАН/ПВХ-волокон (4), КМ на основе смеси ПАН/ПВХ-волокон (5), ПАН-волокно, модифицированное 2,3-дибромпропилфосфатом (6).

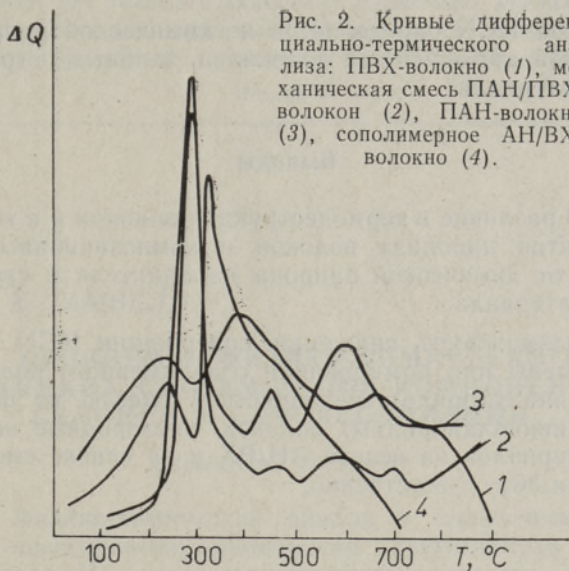


Рис. 2. Кривые дифференциально-термического анализа: ПВХ-волокно (1), механическая смесь ПАН/ПВХ-волокон (2), ПАН-волокно (3), сополимерное АН/ВХ-волокно (4).

Изучение состава летучих продуктов пиролиза показало, что при разложении волокон и КМ на их основе образуются главным образом HCN, CO, CO₂, NH₃, N₂, HCl, H₂O, причем выход наиболее токсичного HCN значительно зависит от химического состава армирующих волокон и состава КМ.

Выход HCN (рис. 1) из всех видов волокон и КМ в интервале исследованных температур (220—550°) носит экстремальный характер. Из ПАН-волокон наибольший выход HCN происходит при 350° и по количеству соответствует выделившемуся HCN из незациклизованных участков цепи [4].

Способность сополимерного АН/ВХ-волокна к выделению HCN выше, чем у волокна из гомополимера ПАН. Это связано, очевидно, с тем, что введение в макромолекулу винилхлоридных групп препятствует циклизации в результате стерических затруднений, вызванных появлением несопряженных нитрильных групп.

В свою очередь, способность к выделению HCN при пиролизе механической смеси волокон почти в 6 раз меньше, чем при пиролизе АН/ВХ-волокна. Это, возможно, вызвано взаимодействием выделяющихся при разложении компонентов смеси газов пиролиза между собой в момент их возникновения.

Из данных дифференциально-термического анализа, характеризующих тепловые процессы при деструкции волокон (рис. 2), установлено, что разложение как ПАН-волокон, так и механической смеси ПАН/ПВХ-волокон сопровождается характерными для процессов циклизации экзотермическими эффектами [4], максимальная величина которых приходится на 280° для обоих видов волокон.

Для АН/ВХ-волокон сначала отмечен эндотермический эффект с максимумом при 265°, характерный для процесса дегидрохлорирования, а лишь затем, в области более высоких температур, — экзотермический эффект с максимумом при 310°, вызванный процессами циклизации.

Для КМ на основе исследуемых волокон и смолы СФ-342А также отмечено различие в способности к выделению HCN под воздействием повышенных температур. Так, из КМ на основе АН/ВХ-волокон выделяется HCN больше, чем из самого волокна, в то время как из КМ на основе смеси ПАН/ПВХ-волокон количество выделившегося HCN соответствует выходу его из волокна. Это может свидетельствовать

ô том, что выход HCN определяется не химической природой связующего, а природой армирующего волокна и, вероятно, структурой образовавшегося материала.

Выводы

1. Установлено различие в термодеструкции волокон и в количественном составе продуктов пиролиза волокон и композиционных материалов в зависимости от химической природы наполнителя и структуры образовавшегося материала.
2. Показана возможность снижения содержания HCN в газах пиролиза путем замены при армировании сополимерного волокна из акрилонитрила с винилхлоридом механической смесью из полиакрилонитрильных и поливинилхлоридных волокон: кислородные индексы композиционных материалов на основе АН/ВХ и на основе смеси ПАН/ПВХ составляют 34 и 36 соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Канович М. М., Руденко А. Л. Превращения полиакрилонитрила в инертной и окислительной средах. — Хим. волокна, 1982, № 3, 19—21.
2. Mitera, J. Produkty tepelne degradace chlorovanych vinylovych polymern. — Chem. průmysl., 1976, 26, N 8, 417—420.
3. Таблицы физических величин. (Под ред. Кикоина И. К.). М., 1976, 257.
4. Термо-жаростойкие и негорючие волокна. (Под ред. Конкина А. А.). М., 1978, 271.

Саратовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
27/XII 1983

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

L. PANOVA, Aili KOGERMAN, Serafima ARTEMENKO,
O. KIRRET, S. VILKOVA, N. HALTURINSKI

HCN-i SISALDUSEST POLÜAKRÜÜLNITRIILI SISALDAVATE KIUDUDEGA ARMEERITUD KOMPOSITSIOONI- MATERJALIDE PÜROLÜÜSIPRODUKTIDES

On uuritud erineva koostisega polüakrüülnitriilkiududega armeeritud kompositsiooni-materjalide pürolüüsi ja selgitatud, et HCN-i sisaldus pürolüüsi produktides varieerub võrdlemisi suure ulatuses ja sõltub otseselt mitte üksnes kiu keemilisest struktuurist, vaid ka kompositsioonimaterjali koostisest. HCN-i sisalduse vähendamiseks pürolüüsi produktides on soovitatud süttimiskindlate armeeritud plastikute saamiseks kopolümeerse kloori sisaldava kiu asemel kasutada mehhaanilist segu polüakrüülnitriil—polüvinüülkloori.

L. PANOVA, Aili KOGERMAN, Serafima ARTEMENKO,
O. KIRRET, S. VILKOVA, N. KHALTURINSKI

THE HCN CONTENT IN PYROLYSIS OF GAS PRODUCTS OF MATERIALS REINFORCED WITH POLYACRYLNITRILE FIBRES

The composition of gas products from the thermodestruction of materials reinforced by polyacrylnitrile fibres of different chemical structure is presented.

It was found that the HCN yield of pyrolysis products varies considerably and depends not only on the chemical structure of the fibre but on the composition materials as well. For reducing the HCN yield in pyrolysis products of flameproof reinforced material one can use the mechanical mixture of polyacrylnitrile — the polyvinylchloride fibres instead of the copolymeric fibre kanekalone.