

## **ВИЗНАЧЕННЯ СТІЙКОСТІ ВИХІДНИХ І ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ АКРИЛОНІТРИЛУ ДО ТЕРМІЧНОЇ І ТЕРМООКИСНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ**

Гараніна О.О., Романюк Є.О., Єрошенко С.М.

*Київський національний університет технологій та дизайну*

The work is devoted to the study of thermal and thermooxidative destruction of nanomodified textile materials based on acrylonitrile copolymers. The resistance of modified fibrous materials to thermal (in an atmosphere of dry nitrogen) and thermooxide (in air) destruction was determined in a dynamic mode in an inert environment and in air in the temperature range from 293 to 973 °K with a temperature rise rate of 10 °K/min with constant removal of destruction products using the method of thermogravimetric analysis. Obtained the dependences of thermal effects on the temperature in the material and on the mass loss during destruction for each sample.

### **Вступ**

Розвиток текстильної промисловості тісно пов'язаний з питаннями якості готового продукту. Використання нових технологій зумовлено необхідністю покращення експлуатаційних властивостей [1,2]. Текстильні матеріали на основі кополімерів акрилонітрилу на ряду з комплексом цінних властивостей володіють деякими небажаними, наприклад, електризуємість та низька гідрофільність [3,4]. Процес функціоналізації поліакрилонітрильних (ПАН) текстильних матеріалів на основі кополімерів акрилонітрилу в рідкій фазі – один із шляхів подолання проблем подібного характеру. Робота спрямована визначення термічних характеристик досліджуваних модифікованих зразків ПАН текстильних матеріалів на основі кополімерів акрилонітрилу [4,5] з використанням методу термогравіметричного аналізу для дослідження впливу функціоналізації ПАН-волокнистого матеріалу на стійкість до термоокисної і термічної деструкції.

## Матеріали і методи досліджень

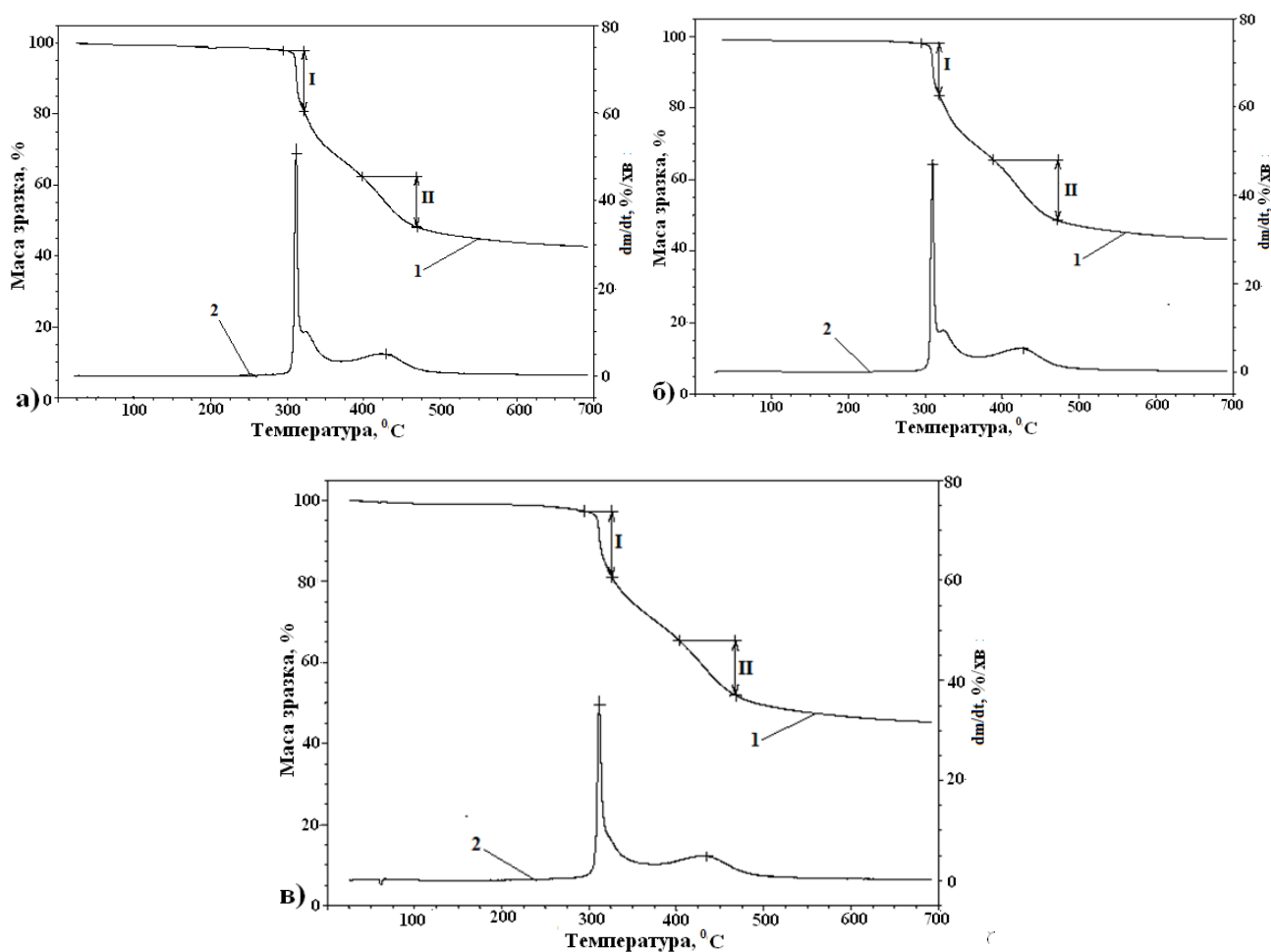
Для визначення термічних характеристик досліджуваних зразків на основі кополімерів акрилонітрилу використовувався метод термогравіметричного аналізу (ТГА), який є найбільш чутливим щодо втрати маси зразків при дії температур, а також втрати води, вміст якої варіюється при зміні поверхні, зокрема, при функціоналізації. Стійкість модифікованих ПАН волокнистих матеріалів до термічної (в атмосфері сухого азоту) і термоокисної (на повітрі) деструкції визначали в динамічному режимі з використанням приладу "Setaram TG TDA92" в інертному середовищі і на повітрі в інтервалі температур від 293 до 973 К зі швидкістю підйому температури 10 К/хв при постійному видаленні продуктів деструкції. Маса зразків становила  $0,01 \pm 0,015$  г. Для кожного зразка одночасно записували криві термогравиметрії (ТГ) і диференціальної термогравиметрії (ДТГ). Точність вимірювання температурних параметрів деструкції складала  $\pm 3$ К, помилка визначення втрати маси становила  $\leq 1,0\%$ .

## Результати досліджень та їх обговорення

Функціоналізацію текстильного матеріалу на основі кополімерів акрилонітрилу проводили за реакцією Радзишевського. У роботі реакцію проводили, варіюючи кількість пероксид гідрогену при рН 8. Функціоналізацію попередньо підготовлених зразків проводили при температурі 80°C при модулі ванни 1:20, кількість пероксид гідрогену (35%) 100 г/л (ПАН<sub>ВМ</sub>100) і 180г/л (ПАН<sub>ВМ</sub>180). ПАН<sub>ВМ</sub> 0 – вихідний зразок. Тривалість обробки - 60 хв. Після функціоналізації проводили промивку водою до нейтральної реакції.

На рис. 1 показано, що криві, отримані за допомогою термогравіметричного аналізу мають досить чіткі перегини. Характер кривих швидкості розкладання полімеру можна описати як двомодальний, що свідчить про протікання процесу термолізу з підвищеною швидкістю розкладання в двох областях.

Як показують дані результатів дослідження, при використанні різної кількості  $H_2O_2$  практично не змінюються температурні області деструкції і відповідна температура максимальної деструкції. Температура максимальної деструкції, яка для першої стадії лежить в області 294-326°C, становить 309-312°C. Дещо інша ситуація спостерігається на другій стадії при різних умовах обробки.

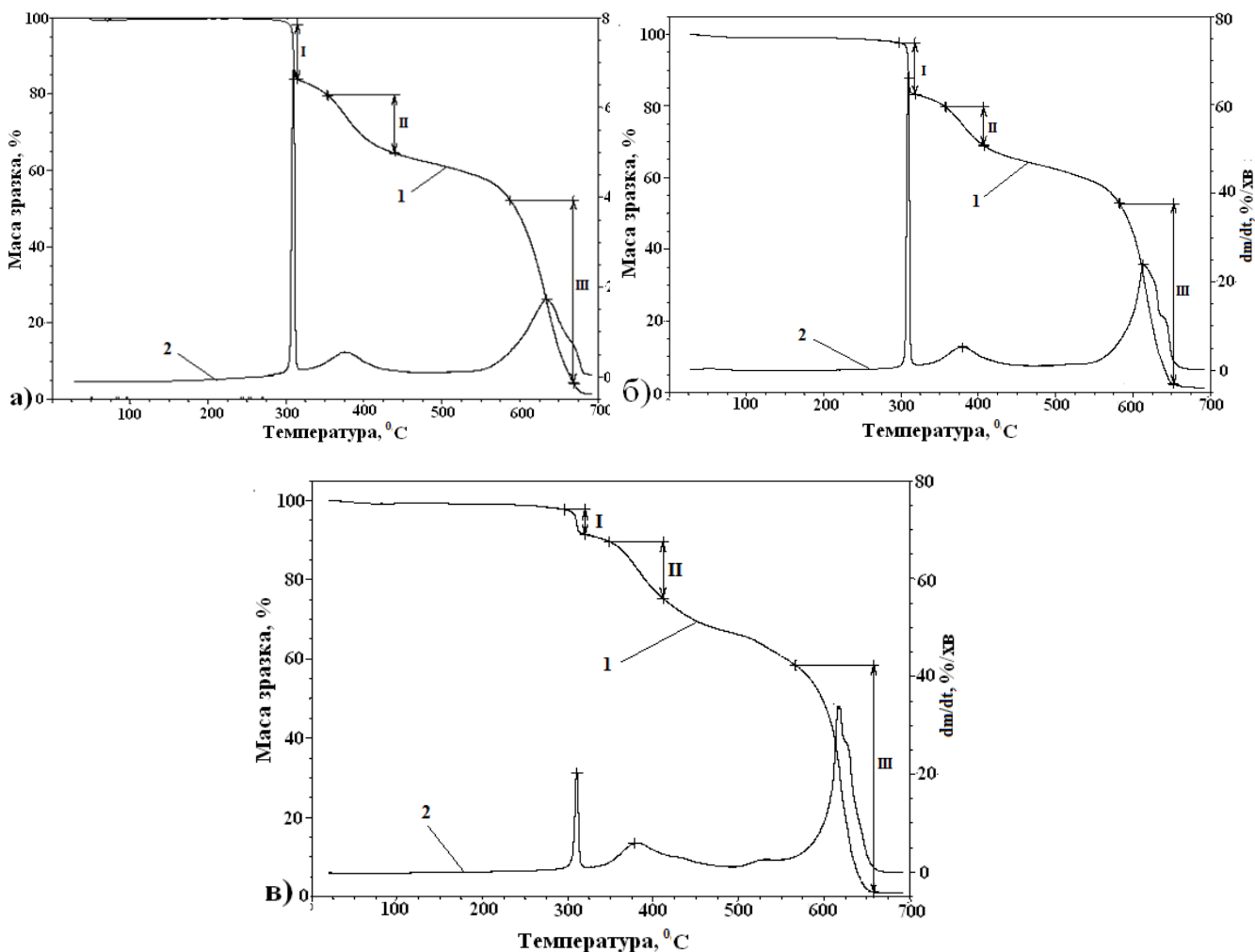


**Рисунок 1** Типові ТГА криві: (1) в інертному середовищі та відповідні диференціальні криві ДТГ (2) для зразків: а)  $PAN_{VM}0$ ; б)  $PAN_{VM}100(8,0)$ ; в)  $PAN_{VM}180(8,0)$

При практично незмінних температурних межах слід зазначити збільшення температури максимальної деструкції. При цьому спостерігається тенденція зменшення швидкості деструкції на першій стадії, яка для  $PAN_{VM}0$  склала 50,7%/хв, для  $PAN_{VM}100(8,0)$  – 47 %/хв, і для  $PAN_{VM}180(8,0)$  - 35,1 %/хв. При цьому втрата маси поетадійно залишається постійною.

На рис. 2 наведені ТГА та відповідні ДТГ-криві, що показують вплив термоокисної деструкції на властивості ПАН волокнистих матеріалів. Аналіз

ТГА термоокиснення ПАН зразків показує, що вони зберігають складний ступінчастий характер розкладання, властивий вихідному волокнистому матеріалу. Однак, з'являється ще один чітко виражений інтервал з максимальною температурою розкладання.



**Рисунок 2** - Типові ТГА криві: (1) на повітрі та відповідні диференціальні криві ДТГ (2) для зразків: а) ПАН<sub>ВМ</sub>0; б) ПАН<sub>ВМ</sub>100(8,0); в) ПАН<sub>ВМ</sub>180(8,0)

Таким чином, криві носять тримодальний характер з відповідними трьома стадіями. У той же час спостерігається зміщення температурних областей розкладання. Швидкості падіння маси зразка з наростанням температури різні: більш високі на початковій ділянці і плавні на кінцевому. У міру зростання кількості амідних груп у зразках, зміщення точки перегину в область високих температур може свідчити про взаємодію макромолекул і утворення напівштитих систем. Для зразка ПАН<sub>ВМ</sub>0 спостерігається більш широкий пік на 3-й стадії деструкції. Подібна ситуація і для зразка ПАН<sub>ВМ</sub>180

(8,0) на 2-й стадії. Також з підвищенням кількості  $H_2O_2$  при обробці зменшується максимальна швидкість деструкції на першій стадії, яка становить 68,4 %/хв для ПАН<sub>ВМ0</sub>, 64,9 %/хв - для зразка ПАН<sub>ВМ100</sub> (8,0), для зразка ПАН<sub>ВМ180</sub> (8,0) - 20,6 %/хв. При цьому друга стадія супроводжується збільшенням втрати маси: 15,6% - для зразка ПАН<sub>ВМ0</sub> і 23,0% - для ПАН<sub>ВМ180</sub> (8,0). В процесі проведення функціоналізації відбувається зміна швидкості термоокисної деструкції, відбувається зміна показника втрати маси зразка при різних умовах проведення функціоналізації, що свідчить про зміну поверхні.

### **Висновки**

Проведено дослідження термоокисної та термічної деструкції зразків за допомогою термогравіметричного аналізу. Встановлено, що в процесі проведення функціоналізації відбувається зміна швидкості термоокисної деструкції, відбувається зміна показника втрати маси зразка при різних умовах проведення функціоналізації, що свідчить про зміну поверхні

### **References**

1. Aizenshtein E.M. Production and use of chemical fibers in 2010 / E.M. Aizenshtein // *Fibre Chemistry*. – 2012. - Vol. 43, №. 6. - P. 395-405
2. Morton W.E. Physical Properties of Textile Fibres / W.E. Morton, J.W. Hearle. - Manchester, Butterworths, London: The Textile Institute, 1993. – 443 p.
3. Matzke R.R. The acrylic fiber industry today / R.R. Matzke // *Acrylic Fiber Technology and Applications* / [ed. J.C. Masson]. - New York: Marcel Dekker, 1995. - P. 11–35.
4. Бардаш Н.А., Гаранина О.А. Функционализации поверхностного нанослоя волокнистых ПАН-материалов // *Материалы международной научной конференции «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы»*. Тезисы докладов, 12-16 мая 2013, Санкт-Петербург. - С. 26.
5. Романкевич О.В. Капиллярность волокнистых материалов / Романкевич О.В., Гаранина О.А., Бардаш Н.А. // *Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности*. – 2013. - №1. – С. 3-6.