

А.А. Мичко, д.т.н., проф., М.М. Клим'юк, к.т.н., А.С. Лин (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОСТІЙКОСТІ СПЕЦІАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ДІЇ ВІДКРИТОГО ПОЛУМ'Я

В статті проаналізовані результати досліджень, стійкості до дії відкритого полум'я, синтетичних матеріалів на основі поліефіуретанового та поліакрилнітрильного покриття з використанням бромовмісних та фосфоровмісних антипіренів різних концентрацій

**Ключові слова:** терmostійкість, синтетичні матеріали, поліефіуретанове та поліакрилнітрильне покриття, бромовмісні та фосфоровмісні антипірени

**Вступ.** Під поняттям «горіння», розуміють швидкий самоприскорений екзотермічний процес, який охоплює окисно-відновні перетворення речовин і матеріалів і характеризується наявністю летких продуктів і світлового випромінювання. На практиці процес горіння поділяють на гомогенне та гетерогенне. При гомогенному горінні поверхня розподілу фаз між компонентами реакції відсутня, а при гетерогенному, навпаки, присутня і прикладом для цього може бути горіння металу. Щодо полімерних матеріалів, то слід зазначити, що тут є одночасна наявність гомо- і гетерогенних процесів і це зумовлено тим, що їх високотемпературне розкладання супроводжується утворенням нової фази – карбонізованого шару [1]. Окрім цього, момент загорання і власне процес горіння залежить, в першу чергу, від таких факторів, як природа полімерного покриття і текстильної основи, оптичні характеристики взірця (наявність віддзеркалення, поглинання або проходження теплової енергії), інтенсивність високотемпературного джерела тощо.

Тому вивчення терmostійкості матеріалів проводять експериментальним способом, використовуючи при цьому газовий пальник, за вимогами ДСТУ EN 532, та газ пропан, бутан або їх суміш із ступенем очищення не меншим за 95% [7].

**Постановка проблеми.** Відомо, що жоден матеріал на органічній основі не може протистояти вогню, а тому таке поняття, як «негорючі полімери» слід розуміти як «полімери із підвищеною терmostійкістю», виготовлення та розробка яких і сьогодні є питанням проблематичним. Так, і досі відсутня загальна теорія горіння полімерних матеріалів, тому що немає детального механізму реакцій перетворення всіх компонентів їх складових у кожній окремо взятій зоні процесу. Тому для запобігання запалювання, а також сповільнювання чи погашення процесу горіння, використовують різні способи та хімічні реактиви - антипірени [2]. Використання антипіренів – найбільш розповсюджений метод зниження горючості полімерних матеріалів. Це, як правило, органічні і неорганічні сполуки, до складу яких входять галогени (хлор, фтор, бром, йод), фосфор, азот тощо, але залежно від того, як вони взаємодіють з полімером, антипірени розділяються на інертні (адитивні) та реакційно здатні. В нашому випадку було використано антипірени восьми найменувань, чотири із яких відносяться до галогеновмісних (броманти), один – до гідроксиду алюмінію (всі випускаються КНПО «Йодобром» м. Саки), а три інших (екзоліт AP 422, OP 550 і пекофлам NPP) в своєму складі мають фосфор (табл. 1).

Антипірени як інгібітори переважно діють при підвищених температурах, утворюючи продукти, які характеризуються слабким загоранням, в порівнянні з вихідним полімером. Процес інгібування полум'я галогеновмісними реагентами протікає за схемою:



де R – органічний радикал; X – галоген.

Слід зазначити, що для вказаних однотипних хімічних сполук, їх ефективність зменшується в такій послідовності:

йодні → бромисті → хлорні → фтористі.

Таблиця 1

Деякі характеристики антипіренів, взятих для інгібування процесу горіння

Найменування антипірену	Агрегатний стан	Масова частка, %	Температура плавлення, °С	Розчинник
Бромант Д-50	рідина	60 брому	60-70	толуол
Бромант Д-31	порошок	78 брому	230-255	толуол
Гідроксид алюмінію	порошок	-	-	-
Бромант Д-50 +Фазант-1	кристалічна речовина	-	80-90	толуол
Бромант Р-36	кристалічна речовина	70 брому	52-67	толуол
Екзоліт АР 422	порошок	32 фосфору	-	нерозчинний
Екзоліт ОР 550	рідина	17 фосфору	-	вода
Пекофлам NPP	рідина	50 фосфору	-	вода

Фосфоровмісні антипірени також мають широке застосування, особливо при виготовленні термостійких поліуретанів, поліефірів, епоксидних смол тощо. Механізм дії вказаних антипіренів до кінця не вивчений, але є припущення, що інгібування процесу горіння протікає за наявності радикалів  $\text{HPO}_2$ , які обривають ланцюгову реакцію [3].

**Експериментальні дослідження.** Оскільки для створення взуття різного призначення більше рекомендуються синтетичні шкіри на основі поліуретанового та поліакрилонітрильного покриття, то нами і були проведені експерименти з указаними перспективними представниками полімерів. Для проведення експериментів було виготовлено п'ять взірців синтетичних шкір (СШ). Три взірці на основі поліефіруретанового покриття (СШ ПУЕ+100% поліефірна тканина з оздобленням; СШ ПУЕ +неткане полотно без оздоблення; СШ ПУЕ +бавовняна тканина без оздоблення) і два взірці на основі поліакрилонітрильного покриття (СШ ПАН +неткане полотно без оздоблення і СШ ПАН+каркасна основа). Фізико-механічні, геометричні та деякі гігієнічні характеристики даних матеріалів, для верху спеціального взуття, вивчені за допомогою 14 показників [4].

Експерименти проводились згідно з умовами розробленого методичного забезпечення [5] та вимогами стандарту [6]. Час дії відкритого полум'я дорівнює 4 с, а критерієм оцінки вибрані тривалість залишкового горіння і залишкового тління, які повинні бути в межах теж 4 с. Попередні дослідження показали, що для цього слід взяти матеріали типу СШ ПАН+НТ полотно та СШ ПУЕ+100% ПЕ тканина [4]. Товщина полімерного покриття для всіх взірців була в межах 0,2 і 0,4 мм, а для інгібування процесу їх загорання були використані антипірени, до складу яких входив бром і фосфор у різних концентраціях (табл. 1), як і до складу робочих розчинів (табл. 2).

При проведенні аналізу отриманих результатів (табл. 2), у першу чергу слід зазначити, що така сполука, як гідроксид алюмінію  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , незалежно від його концентрації в робочих розчинах, товщини і природи полімерного покриття, не може бути використаний як антипірен при заданих умовах дослідження. Що стосується інших сполук, до складу яких окремо входить бром і фосфор, то їх вплив на процес загорання проб, швидкість горіння, залишкове горіння та тління, суттєвий.

## Стійкість проб матеріалів синтетичних шкір до дії відкритого полум'я

Найменування антипіренів і їх концентрація, %	Товщина полімерного покриття, мм	Матеріали для верху спеціального взуття						
		СШ ПАН+НТ полотно			СШ ПУЕ+100% ПЕ тканина			
		швидкість горіння, мм/с	залишкове горіння, с	залишкове тління, с	швидкість горіння, мм/с	залишкове горіння, с	залишкове тління, с	
Бромант Д-50 10	0,2	2,4	горить	тліє	1,3	14,1	6,0	
	0,4	1,9	горить	тліє	1,2	12,3	5,8	
	20	0,2	1,7	горить	тліє	1,1	10,0	5,2
		0,4	1,6	18,3	відсутнє	0,7	8,5	5,0
Бромант Д-31 10	0,2	1,5	14,0	відсутнє	0,3	5,7	відсутнє	
	0,4	1,3	13,8	відсутнє	0,3	5,2	відсутнє	
	20	0,2	1,2	13,2	відсутнє	0,3	5,0	відсутнє
		0,4	1,0	12,0	відсутнє	0,3	4,8	відсутнє
Гідроксид алюмінію 10	0,2	3,2	горить	тліє	1,7	горить	тліє	
	0,4	3,0	горить	тліє	1,6	горить	тліє	
	20	0,2	2,8	горить	тліє	1,4	горить	тліє
		0,4	2,1	горить	тліє	1,2	горить	тліє
Бромант Д-50 +фазант-1 10	0,2	2,4	горить	тліє	0,8	11,7	7,6	
	0,4	1,7	18,6	відсутнє	0,8	10,0	7,0	
	20	0,2	1,7	13,0	відсутнє	0,8	8,8	6,1
		0,4	1,6	11,3	відсутнє	0,5	6,3	5,0
Бромант Р-36 10	0,2	1,7	16,3	6,0	1,0	8,0	відсутнє	
	0,4	1,7	15,0	5,1	1,0	7,2	відсутнє	
	20	0,2	1,7	14,1	відсутнє	0,6	6,1	відсутнє
		0,4	1,6	13,4	відсутнє	0,3	5,8	відсутнє
Екзоліт АР 422 10	0,2	1,6	11,7	7,7	1,2	8,0	4,2	
	0,4	1,1	10,0	4,2	0,8	6,7	3,3	
	20	0,2	0,9	10,0	4,8	0,4	5,2	відсутнє
		0,4	0,9	9,2	3,2	0,3	5,2	відсутнє
Екзоліт ОР 550 10	0,2	2,0	21,4	12,0	1,0	9,5	5,4	
	0,4	1,8	15,0	9,4	1,0	9,0	5,2	
	20	0,2	1,4	16,7	9,6	0,8	6,8	5,0
		0,4	1,0	12,1	6,8	0,6	5,2	5,0
Пекофлам NPP 10	0,2	1,2	7,8	відсутнє	0,3	3,2	відсутнє	
	0,4	1,0	6,0	відсутнє	0,2	2,8	відсутнє	
	20	0,2	1,0	5,3	відсутнє	0,1	1,6	відсутнє
		0,4	0,9	4,4	відсутнє	0,1	1,0	відсутнє

Так, якщо проаналізувати результати експериментів, отриманих при дослідженні проб матеріалів із СШ ПАН+НТ полотно, то тільки антипірени бромант Д-31, бромант Д-50+фазант-1 і бромант Р-36 частково захищає від впливу відкритого полум'я, залишкового горіння та тління. Але швидкість розповсюдження полум'я знаходиться в межах 1,3-2,4 мм/с, залишкове горіння (найменше за значенням) спостерігається для антипірену бромант Р-36 20% концентрації. Товщина ПАН полімерного покриття дорівнює 0,4 мм, залишкове горіння проби дорівнює 8,6 с, а залишкове тління при цьому дорівнювало 8,0 с для товщини полімерного покриття 0,2 мм і 8,3 с – для товщини, 0,4 мм (табл. 2).

Якщо узагальнити отримані результати, то можна зробити висновки про те, що антипірени, до складу яких входить галоген-бром, можуть виконувати роль інгібіторів для СШ ПАН+НТ повільно. Причому швидкість розповсюдження полум'я вздовж проби, а також час залишкового горіння зменшується при збільшенні масової долі бромиду як у рецептурі антипірену (60...78%), так і в робочому розчині (10% і 20%) та товщині полімерного покриття (табл. 2). Щодо залишкового тління, то воно спостерігалось тільки при дії 10% антипірену бромант Р-36 і при товщині покриття 0,2 мм дорівнювало 6,0 с, а при товщині покриття 0,4 мм – 5,1 с. В усіх інших випадках залишкового тління не було, але причина цих закономірностей не вивчалася.

Аналогічні дослідження були проведені і відносно СШ ПАН+НТ повільно та антипіренів на основі фосфору. Було встановлено, що збільшення масової долі фосфору в антипіренах (17%, 32% і 50%), а відтак і в робочих розчинах (10%, 20%) та товщині матеріалу від 0,2 мм до 0,4 мм призводять до зменшення швидкості горіння проб від 2,0 мм/с до 0,9 мм/с (табл. 2). Причому найменше її значення спостерігається при дії антипірену екзоліт АР 422, до складу якого входить 32% фосфору і робочого розчину 20% концентрації. Така ж закономірність була встановлена, коли до полімерної композиції додавали 20% розчин антипірену пекофлам NPP, що містить 50% фосфору. Проведені дослідження, відповідно до зазначених умов, показали, що фосфоровмісні антипірени за результатами залишкового горіння і залишкового тління відносно проб матеріалів із СШ ПАН+НТ повільно не спроможні виконувати інгібуючу функцію до дії відкритого полум'я (табл. 2). Дослідження, які були проведені із пробами матеріалів, виготовлених на основі СШ ПУЕ+100% ПЕ тканина, показали, що бромовмісні полімери можуть бути ефективними інгібіторами, особливо при збільшенні бромиду в розчинах, але в тому випадку, коли значення критеріїв оцінок будуть іншими, тобто завищеними. Так, під час експериментів було встановлено, що швидкість розповсюдження полум'я залежить від кількості бромиду в структурі антипірену. При концентрації 78% бромиду (бромант Д-31) швидкість горіння для 10% і 20% робочого розчину та товщини полімерного ПУ покриття 0,2 мм і 0,4 мм дорівнює 0,3 мм/с. Залишкове горіння при цьому зменшується від 5,7 с до 4,8 с, а залишкове тління – відсутнє (табл. 2). Якщо кількість бромиду в антипірені зменшити, наприклад, до 60% (бромант Д-50), то у 10% робочому розчині, швидкість горіння полімерного покриття товщиною 0,2 мм дорівнює 1,3 мм/с, а залишкове горіння і залишкове тління дорівнюватиме, відповідно, 14,1 с і 6,0 с. Такі ж закономірності простежуються і для антипірену бромант Р-36, до складу якого входить 70% бромиду, а саме, якщо масову частку в реактиві збільшувати, то інгібування процесу горіння зростає.

Нами було проведено також експерименти з указаними пробами матеріалу, до полімерної композиції якого були включені фосфоровмісні антипірени різної концентрації. Аналіз отриманих результатів показав, що, як і у випадку з бромовмісними антипіренами, збільшення концентрації фосфору як в готовому реагенті, так і в робочих розчинах, призводить до ефективного захисту від дії відкритого полум'я, наприклад, антипірен екзоліт ОР 550, до складу якого входить 17% фосфору і при 20% концентрації робочого розчину та товщині полімерного покриття 0,2 мм і 0,4 мм швидкість горіння дорівнює 0,8 мм/с і 0,6 мм/с. Залишкове горіння при цьому дорівнює 6,8 с і 5,2 с, а величина залишкового тління має значення 5,0 с.

Якщо концентрацію фосфору збільшити до 32% (екзоліт АР 422), то при робочому розчині, концентрація якого становить 20%, швидкість горіння для проби товщиною 0,2 мм уже дорівнює 0,4 мм/с, а для проби 0,4 мм – 0,3 мм/с, тобто зменшується у 17 разів. Залишкове горіння дорівнює 5,2 с, а залишкове тління відсутнє (табл. 2).

Найбільш результативні дані були отримані при використанні для експерименту антипірену пекофлам NPP, до складу якого входить 50% фосфору. Проведений аналіз показав, що при 10% концентрації робочого розчину, швидкість горіння полімерного

покриття, товщиною 0,2 мм, дорівнює 0,3 мм/с, а товщиною 0,4 мм – 0,2 мм/с, а залишкове горіння в першому випадку дорівнює 3,2 с, а в другому – 2,8 с, при відсутності залишкового тління (табл. 2).

#### **Висновки.**

1. Проведені дослідження показали, що в процесі впливу відкритого полум'я швидкість горіння (мм/с) має зворотну залежність від концентрації антипірену в робочому розчині та від товщини полімерного покриття, незалежно від їх природи і складу.
2. Швидкість горіння зменшується при збільшенні кількості інгібітора (бromу, фосфору) в такому готовому продукті антипірену, як бромант Д-31(78% брому) і пекофлам NPP (50% фосфору).
3. Залишкове тління для синтетичних шкір, з використанням поліефіуретанового і поліакрилонітрильного полімерного покриття, нехарактерне.
4. Синтетичну шкіру, СШ ПУЕ+100% ПЕ тканина, оздоблену антипіреном пекофлам NPP, можна вважати термостійкою до впливу відкритого полум'я. Але слід зазначити, що вказаний антипірен дає позитивні результати тільки в тому випадку, коли полімерна композиція створена на основі ПУЕ і поліефірної (100%) тканини, теж просоченої «Пекофламом NPP», та з двох сторін (лицевої і зворотної) покрита полімером, тобто був отриманий двошаровий матеріал.
5. Антипірен на основі гідроксиду алюмінію не відповідає вимогам інгібуючого реактиву, не залежно від концентрації робочого розчину, природи полімерного покриття та його товщини.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:**

1. Асеева Р. М. Горение полимерных материалов / Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. – М. : Наука, 1981. – 280 с.
2. Качановская Л. Д. Огнестойкие полимерные композиции / Л. Д. Качановская, Л. М. Самохвалова, Л. П. Синчук. – М. : НИИТЭХИМ, 1974. – 66 с.
3. Green B.I. Plast compaund. – 1984. – V. 7. – № 7. – P. 30-38.
4. Клим'юк М. М. Характеристика спеціальних матеріалів верху захисного взуття пожежників-рятувальників / М. М.Клим'юк, А.А. Мичко // Пожежна безпека: Зб. наук. праць. – Львів, 2008. – №13. - С. 30-35.
5. Клим'юк М. М. Удосконалення існуючих та розробка нових методів вибору і оцінки захисних властивостей матеріалів верху взуття пожежників: Дис. ... канд. техн. наук: 21.06.02 / М. М. Клим'юк . – Л., 2007. – 176 с.
6. Взуття пожежника захисне. Загальні технічні вимоги та методи випробувань: ДСТУ 4446: 2005. – [Чинний від 2005-09-07]. – К. : Держспоживстандарт, 2004. – 37 с.
7. ДСТУ 4047-2001. Газы вуглеводневі скраплені паливні для комунально-побутового споживання. Технічні умови.

*А.А. Мичко, д.т.н., проф., М.М. Клим'юк, к.т.н., А.С. Лын*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОРЕСТОЙКОСТИ СПЕЦИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОТКРЫТОГО ПЛАМЯ**

В статье проанализированы результаты исследований, устойчивости к воздействию открытого пламени, синтетических материалов на основе полиефиуретанового и полиакрилонитрильного покрытия с использованием бромовмисных и фосфоровмисных антипиренов различных концентраций.

**Ключевые слова:** термостойкость, синтетические материалы, полиефиуретановое и полиакрилонитрильное покрытие, бромовмисные и фосфоровмисные антипирены

*A.A. Mychko, Doctor of Science (Engineering), Professor, M.M. Klymyuk, Candidate of Science (Engineering), A.S. Lyn*

## THE INVESTIGATION OF THERMAL STABILITY OF SPECIAL MATERIALS IN AN OPEN FIRE

The investigation results of resistance in an open fire of synthetic materials with polyether and polyacrylic covering with the use of bromine and phosphorus included inhibitor of different concentrations are analyzed in the article.

**Key word:** thermal stability, synthetic materials, polyether and polyacrylic covering, bromine and phosphorus included inhibitor

УДК 548.736:546.561:614.84

*Н.М. Годованець, Б.М. Михалічко, д.х.н., проф., О.М. Щербина, к.фарм.н., доц.  
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

### УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСУ $[H_2NC_4H_8NH_2]CuCl_3$ В СИСТЕМІ $CuCl$ –піперазин– $HCl$ ЯК ЕФЕКТИВНИЙ ЧИННИК ІНГІБУВАННЯ ГОРІННЯ ОРГАНІЧНИХ АМІНІВ

Ґрунтуючись на результатах рентгеноструктурного аналізу синтезованого в системі  $CuCl - HNC_4H_8NH - HCl$  ( $HNC_4H_8NH$  – піперазин) кристалічного комплексу  $[H_2NC_4H_8NH_2]CuCl_3$  (просторова група симетрії  $C2/c$ , параметри моноклінної комірки:  $a = 10,968(3)$ ,  $b = 6,770(2)$ ,  $c = 13,304(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96,289(9)^\circ$ ,  $Z = 4$ ) вивчено комплексоутворення піперазиний хлориду з купрум(I) хлоридом; протонування атомів нітрогену молекули піперазину та електростатична взаємодія між іонами в комплексі розглядається крізь призму процесу інгібування горіння органічних амінів

**Ключові слова:** Інгібітори горіння органічних амінів, синтез, кристалічна структура, купрум(I) хлоридний комплекс з піперазиний хлоридом.

**Вступ і постановка проблеми.** Швидкий темп зростання світової (як, зрештою, й української) економіки без розвитку хімічної промисловості неможливий [1]. Насамперед, йдеться про широкомасштабне промислове виробництво різноманітних полімерних матеріалів, переробку нафти й газу, де у величезних кількостях продукуються або використовуються дуже небезпечні в пожежному плані [2] нітрогенвмісні органічні речовини, такі як піперазин [3-5], акрилонітрил, ацетонітрил, моноетаноламін, гексаметилендіамін, амінопіридини тощо. Тому першочерговим завданням є забезпечення пожежної безпеки на таких виробництвах [6]. Це завдання слід вирішувати через пошук хімічних речовин – інгібіторів горіння та розробку на їх основі спеціальних технологій використання. Такими речовинами можуть бути негорючі неорганічні солі перехідних металів, які спроможні зв'язувати органічні амінами у міцні комплекси [7].

Раніше в роботах [8, 9] на прикладі рентгеноструктурно вивченої сполуки  $[Cu_2Cl_2(NC_5H_4NH_2)]$  нами досліджувався вплив солей купруму(I) (зокрема  $CuCl$ ) на пониження горючих властивостей 2-амінопіридину. Однак, серед нітрогенвмісних горючих речовин, що також широко використовуються у різних галузях хімічної промисловості, медицині й ветеринарії [10], особливої уваги заслуговує піперазин. Так, в промисловості піперазин та його солі широко використовують як інгібітори корозії металів, прискорювачі полімеризації хлоропрену, а співполімеризацією піперазину з хлорангідридом фталевої