

*О.Г. Барило, В.М. Жартівський, д.т.н., професор, Ю.В. Цапко, к.т.н., с.н.с., С.А. Ляшенко
(Український науково-дослідний інститут пожежної безпеки МНС України)*

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОГНЕБІОЗАХИСНОЇ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ТКАНИН І ПАПЕРУ

Наведено результати фізико-хімічних досліджень під час розроблення композиції на основі фосфатів сечовини та полімерного антисептика для вогнебіозахисту текстильних матеріалів і паперу

Як зазначалось в [1], для вогнезахисту целюлозних матеріалів пропонується значна кількість хімічних речовин, але визначені параметри їх застосування невідомі.

Вогнезахисний препарат для тканин і паперу, такий як фосфат сечовини (ФС), має деякі недоліки, а саме: ФС є кристалічною речовиною, яка проявляє недостатні адгезійні властивості до волокон тканин, сечовина, яка входить до складу вогнезахисного препарату ФС є поживним середовищем для біологічних об'єктів.

З цією метою були вивчені фізико-хімічні основи вогнебіозахисної композиції та проведено дослідження вогнезахисної ефективності на конкретних текстильних матеріалах та папері [2-4].

Внутрішня будова рідин значно складніша за внутрішню будову газів і кристалів.

У порівнянні з газами рідини мають, насамперед, у багато разів більшу густину [5]. Через те, що середня відстань між молекулами в рідинах набагато менша, ніж у газах (для звичайних рідин при кімнатних умовах приблизно в 10 разів і більше), відповідно густина рідини в сотні й у тисячі разів більше, ніж густина газу, а мольний об'єм відповідно менше. Від кристалічного ж стану в цьому відношенні рідини відрізняються мало. З підвищенням температури густина усіх рідин, як правило, зменшується.

При розробленні рецептури просочувальної композиції на основі фосфату сечовини були проведені дослідження з визначення залежності густини розчинів від концентрації, а також залежності водневого показника від співвідношення компонентів композиції. При цьому необхідно було врахувати зміну співвідношень компонентів композиції (фосфат сечовини), а саме: спочатку було проведено вимірювання густини розчину композиції за таких умов, коли кількість (в масових частках) ортофосфорної кислоти у розчині залишалась постійною, а змінювалась лише кількість сечовини ($m(\text{H}_3\text{PO}_4) : m(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 1,63:1,00; 1,63:1,25; 1,63:1,51; 1,63:1,6; 1,63:1,7; 1,63:2$). При цьому із збільшенням кількості сечовини у розчині збільшувалась не тільки концентрація сечовини (18,9 %; 25,66 %; 28,4 %; 30,61 %; 33,4 %; 37,8 % відповідно), а й густина розчину композиції (1,223 г/см³; 1,247 г/см³; 1,256 г/см³; 1,264 г/см³; 1,274 г/см³; 1,291 г/см³ відповідно). В іншому випадку вимірювання густини розчину композиції проводили за умов, коли кількість (в масових частках) сечовини у розчині залишалась постійною, а змінювалась лише кількість ортофосфорної кислоти ($m(\text{H}_3\text{PO}_4) : m(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 2,12:1; 2,3:1; 2,44:1; 2,5:1; 2,6:1$). В цьому випадку також збільшувалась не тільки концентрація ортофосфорної кислоти у розчині композиції (39,9 %; 43,6 %; 46,05%; 47,54 %; 49,12 % відповідно), а й і густина розчину композиції (1,282 г/см³; 1,3055 г/см³; 1,322 г/см³; 1,3311 г/см³; 1,341 г/см³ відповідно), як це видно з рис. 1.

Для вимірювання водневого показника (рН) розчину було приготовлено декілька розчинів композиції з різним співвідношенням компонентів $m(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) : m(\text{H}_3\text{PO}_4) = (1:1 (60 \text{ г} : 98 \text{ г}); (1,5:1 (90 \text{ г} : 98 \text{ г}); (1,75:1 (105 \text{ г} : 98 \text{ г}); 2:1 (120 \text{ г} : 98 \text{ г}); 3:1 (180 \text{ г} : 98 \text{ г}); 5:1 (300 \text{ г} : 98 \text{ г})$ відповідно).

Виявилось, що при збільшенні кількості сечовини у розчині збільшується і водневий показник, а саме: рН (1:1) = 2; рН (1,5:1) = 2,05; рН (1,75:1) = 2,13; рН (2:1) = 2,2; рН (3:1) = 2,3; рН (5:1) = 2,4, як це показано на рис. 2.

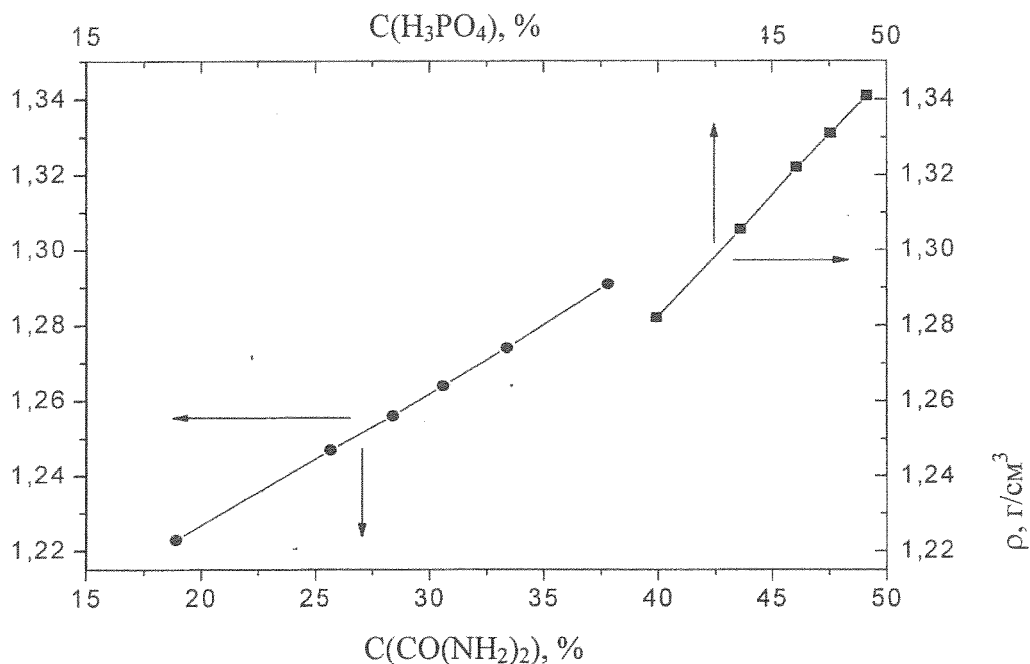


Рис. 1. Залежність густини розчину композиції від концентрації сечовини ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) та від концентрації ортофосфорної кислоти (H_3PO_4).

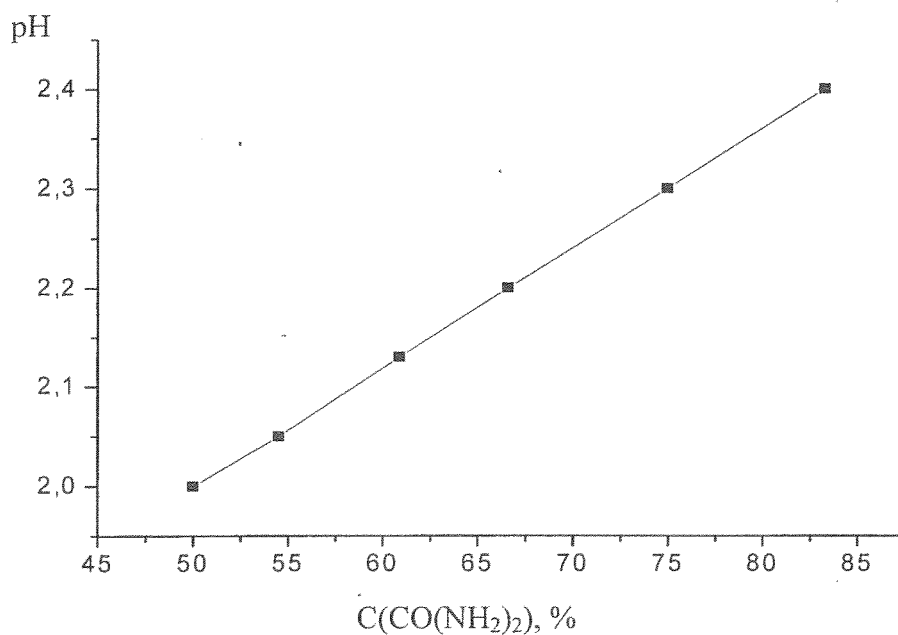


Рис. 2. Залежність водневого показника (pH) від концентрації сечовини у розчині.

Ці дослідження дали змогу зробити висновок про те, що стехіометричним співвідношенням компонентів композиції ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : (\text{H}_3\text{PO}_4)$) є співвідношення 2:1.

Також були проведені дослідження з визначення фізико-хімічних властивостей просочувальної композиції, яка являє собою водний розчин фосфату сечовини з антисептиком "Гембар". Співвідношення компонентів композиції ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : (\text{H}_3\text{PO}_4)$) становило 2:1, кількість "Гембара" - 1 %.

Густина композиції при 20°C становила $1,220 \text{ г/см}^3$, значення водневого показника (pH) композиції - 2,4.

Слід зазначити, що атоми, які утворюють хімічні сполуки, знаходяться в безупинному коливальному русі, інтенсивність якого залежить від температури і природи хімічної сполуки. Між коливальним рухом атомів у молекулах (сполуках) і електромагнітними коливаннями зовнішнього джерела світла при збіганні їх частот повинен спостерігатися резонанс, результатами якого є поглинання енергії і перехід молекули з основного на один із збуджених коливальних рівнів, саме тому для спектрів поглинання в ІЧ-області діє правило відбору: із квантово-механічної точки зору коливання активне в ІЧ-спектрі, якщо при коливанні змінюється дипольний момент молекули.

Для одержання ІЧ-спектра сполуки необхідно піддати її дії ІЧ-випромінювання і виміряти кількість світла кожної довжини хвилі, пропущеної цією сполукою. Максимальному поглинанню буде відповідати деяка частота коливань, яка є строго визначеною характеристикою для даного зв'язку, комбінації атомів, структурного елемента молекули і називається її смугою поглинання. Сукупність таких смуг, що характеризують дану молекулу, називається її ІЧ-спектром. Оскільки встановлено, що багато функціональних груп переходять із сполуки в сполуку без значного зсуву і зміни їх смуг, що характеризують поглинання ІЧ-спектра, порівняння ІЧ-спектра досліджуваної речовини з стандартом або з табличними значеннями характеристичних смуг поглинання функціональних груп дозволяє надійно ідентифікувати об'єкт дослідження або визначити за спектром присутність у молекулі різних груп і зв'язків і, тим самим, встановити будову молекули. Зовнішні і внутрішні фактори (електричні ефекти прилеглих груп, водневі зв'язки, адсорбований стан і т. ін.) викликають зсув смуг поглинання від їх нормального положення. На основі характеру і величини зсувів можна зробити висновки про стан молекул за даних умов.

Важливою характеристикою смуги поглинання є також її інтенсивність. Посилення коливання приводить до зміни розподілу заряду всередині молекули. Чим більша ця зміна, тим сильніше поглинання і тим вища інтенсивність смуги поглинання. Інтенсивність смуги поглинання залежить також від концентрації речовини. Ця залежність використовується в ІЧ-спектрофотометрії для кількісних визначень вмісту поглинаючих ІЧ-випромінювання компонентів (переважно у розчинах) на основі закону Бугера -Ламберта – Бера [6]:

$$\lg I_0/I = A_\lambda = k_\lambda lc \quad (1)$$

де I_0/I - відносна (в одиницях шкали вимірювального приладу) інтенсивність світлових потоків відповідно до і після проходження поглинаючого шару;

A_λ - оптична густина;

k_λ - десятковий коефіцієнт поглинання;

l - товщина поглинаючого шару;

c - концентрація.

Для проведення досліджень використовували двопробеневий спектрофотометр "Specord M-80", який має діапазон вимірювання $4000 - 200 \text{ см}^{-1}$. Джерелом випромінювання служить Ni - Cr випромінювач зі спіраллю розжарення діаметром 4 мм і висотою 14 мм. Фокусування променів здійснюється сферичними дзеркалами. Для одержання монохроматичного випромінювання служать чотири дифракційні решітки. Оптичний сигнал перетворюється в електричний у приймачі випромінювання, в якості якого використовують вакуумний термоелемент із лінзою з CsI.

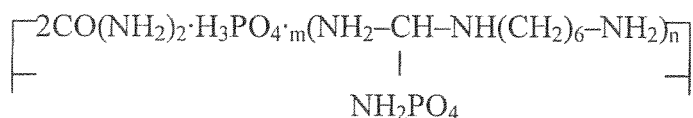
В результаті вимірювань отримують ІЧ-спектр досліджуваного зразка в координатах "хвильове число - % пропускання", де пропускання дорівнює відношенню I/I_0 .

Для дослідження застосовувалась методика приготування зразка твердої речовини у вигляді таблеток з KBr. Наважку досліджуваного зразка масою 8 мг і 392 мг оптично чистого калію бромистого ретельно перемішували з у агатовій ступці, а потім у вібромліні. Отриману суміш таблетували за допомогою прес-форми у прозору таблетку, яку розміщували у кюветному відділенні приладу.

В результаті проведених досліджень встановлено:

Тетраедричний ортофосфат-іон має, як і всі тетраедричні молекули та іони, чотири різні коливальні частоти, з яких в ІЧ-області активні і спостерігаються тільки дві інтенсивні смуги (іноді складна, розщеплена на окремі смуги) валентних коливань зв'язків PO в області 940-1100 cm^{-1} і смуга деформаційних коливань середньої інтенсивності близько 540-650 cm^{-1} , що також може розщеплюватися на окремі компоненти [6].

В ІЧ-спектрі сечовини присутні яскраво виражені дублети 1630, 1675 cm^{-1} (валентне коливання C=O) і 3345, 3445 cm^{-1} (валентні коливання груп NH) за якими можна легко ідентифікувати ці з'єднання в складних сумішах. З літературних даних [7] відомо, що за ІЧ-спектром можна не тільки однозначно встановити утворення комплексного з'єднання, але і визначити, як відбувається координація (через атоми азоту або кисню). У нашому випадку відбувається зменшення частоти валентного коливання C=O, при практично незмінних значеннях частот валентних коливань NH, що свідчить на користь утворення комплексу через атом кисню (рис.3):



Крім того, вигляд смуг поглинання свідчить про підвищення ступеня симетрії (зникає розщеплення на окремі смуги) і про утворення нових зв'язків.

Таким чином, можна із впевненістю говорити про утворення комплексу сечовини з фосфорною кислотою складу 1:1, що відповідає літературним даним [8, 9]. В інших випадках (рис. 3), очевидно утворюються суміші комплексу і сечовини.

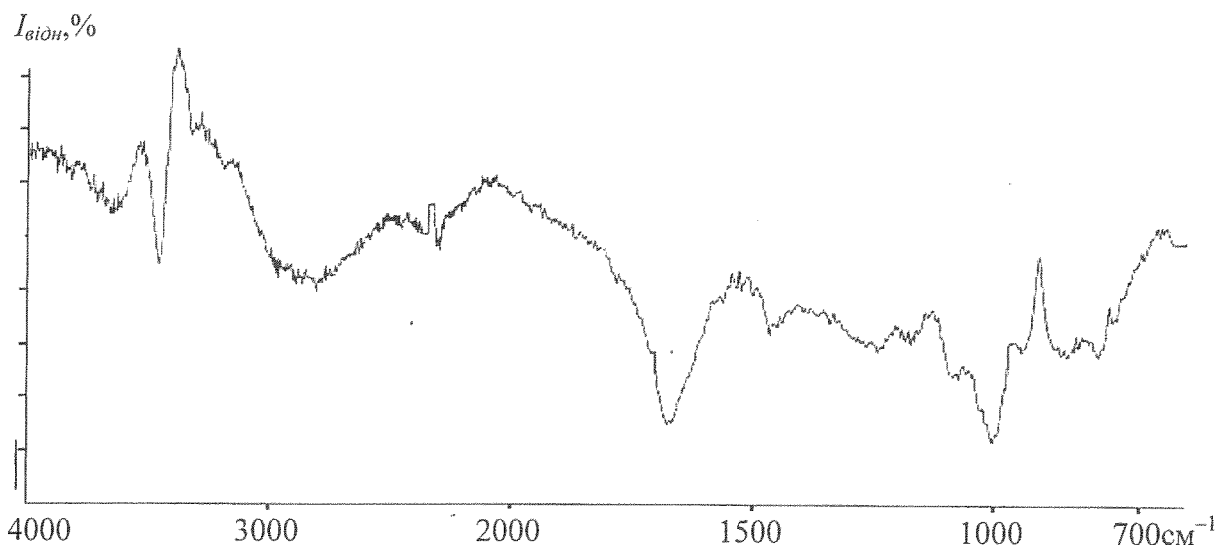


Рис. 3. ІЧ-спектр зразка зі співвідношенням компонентів $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 2:1$.

На жаль, спектр фосфату сечовини з Гембаром виходить малорельєфний через низький вміст Гембара (рис. 4), але по області 3700-3000 cm^{-1} відбувається взаємодія, тому, що ця область спектра відмінна і від спектра індивідуального комплексу, і від спектра полігексаметиленгуанідина, що є основною речовиною продукту Гембар.

$I_{\text{відн}}, \%$

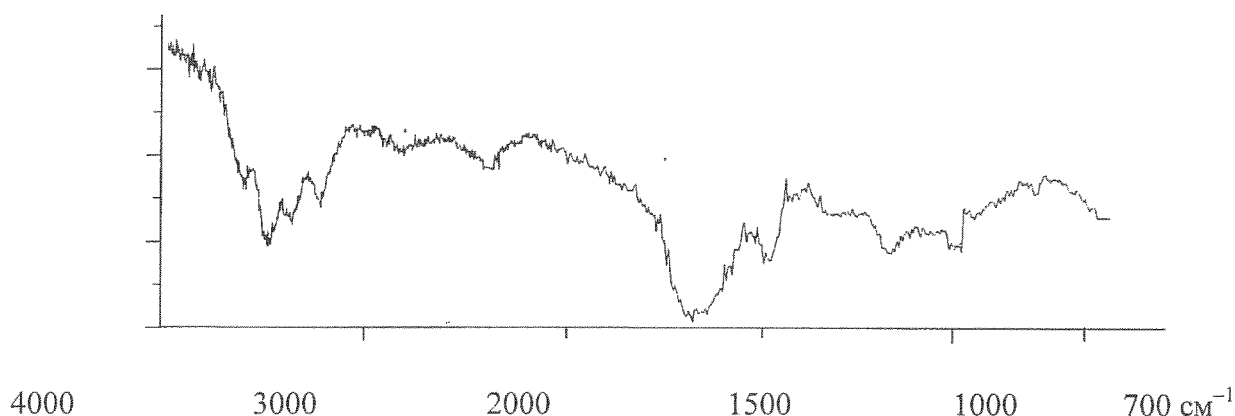


Рис. 4. ІЧ-спектр зразка зі співвідношенням компонентів $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 2:1$ з 1 % розчином "Гембару".

В результаті проведених ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлено, що в ІЧ-спектрі композиції фосфату сечовини з полігексаметиленгуанідинфосфатом зменшується частота валентного коливання $\text{C}=\text{O}$ (1675 cm^{-1} – для комплексу фосфату сечовини, 1630 cm^{-1} – для комплексу фосфату сечовини з полігексаметиленгуанідинфосфатом) при незмінних значеннях частот валентних коливань NH , що свідчить про утворення комплексу через атом кисню.

ЛІТЕРАТУРА

1. Таубкин С.И. Основы огнезащиты целлюлозных материалов. – М.: Изд. Министерства коммунального хозяйства РСФСР, 1960. – 346 с.
2. Цапко Ю.В., Барило О.Г. Сучасні підходи до вогнезахисту тканин та паперу // Матеріали науково-практичних заходів у рамках спеціалізованої виставки "Пожезна та техногенна безпека України 2005". – Київ. – 2005. – С.51.
3. Цапко Ю.В., Барило О.Г. Особенности огнебиозащиты тканей // Сборник тезисов докладов III Международной научно-практической конференции "Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация". – Минск. – 2005. – Том 3. – С.297–298.
4. Жартовський В.М., Цапко Ю.В., Барило О.Г. Вогнезахист тканин та паперових матеріалів // Тезиси докладов III Международной научно-технической конференции "Живучесть корабля и безопасность на море". – Севастополь. – 2005. – С. 23–24.
5. Химическая энциклопедия: В 5 т. – М.: Сов. энцикл., 1990.
6. Харитонов Ю.Я. Аналітична хімія (Аналітика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. – 2-е изд., испр. – М.: Высш. Шк., 2003. – 615 с.
7. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
8. Crystallographic properties of fertilizer compounds. // Chemical engineering bulletin, No.6, May 1967. Tennessee valley authority.
9. Ван Везер. Фосфор и его соединения. Пер. с англ. под ред. А.И.Шерешевского. – М.: Изд. ин. лит., 1962. 670 с.