

Пархоменко Р.В. (Львівський інститут пожежної безпеки МНС України)

ГОРЮЧІСТЬ ПОЛІМЕРСІРЧАНОГО БЕТОНУ І СПОСОБИ ЇЇ ЗНИЖЕННЯ

У статті наводяться дані про дослідження сірчаних бетонів з метою підвищення їх термічної стабільності і вогнестійкості. Описані способи зниження горючості сірки і сірчаних композицій, механізми дії антипіренів і інших добавок поліфункціонального призначення. Встановлено основні вимоги до домішок, які сповільнюють горіння сірки і сірчаних композицій.

В останні роки перспективність використання сірчаних корозійностійких бетонів у будівництві значно підвищилася у зв'язку з розробкою технології одержання модифікованого сірчаного в'яжучого, в основі якого лежить перехід кристалічної модифікації елементарної сірки в полімерну [1, 2, 3]. В'яжуче на її основі - сірчаний цемент, є досить довговічним матеріалом, який позбавлений недоліків, характерних для в'яжучих з використанням кристалічної модифікації сірки. Бетони, виготовлені на полімерному сірчаному цементі, відрізняються більш високими фізико-механічними властивостями і стійкістю в агресивних середовищах, менш чутливі до температурних впливів. Це дозволяє їм успішно конкурувати зі звичайними цементними бетонами в тих випадках, коли мова йде, у першу чергу, про високу корозійну стійкість будівельних матеріалів і виробів в агресивних середовищах, особливо, при їхній експлуатації в сольових і кислих середовищах.

Однак, одним з найбільш істотних недоліків бетонів, модифікованих сіркою, продовжує залишатися їхня низька термостійкість, термостабільність і вогнестійкість. Ці характеристики знаходяться в прямій залежності від низьких температур плавлення ($\approx 115^{\circ}\text{C}$) і займання ($\approx 260^{\circ}\text{C}$) сірки. Дослідження показують, що горючість сірки в складі бетону із традиційних мінеральних складових становить меншу небезпеку, чим варто було б очікувати. Сірка в бетоні при впливі температури може плавитися і займатися при дії відкритого полум'я, однак бетон не підтримує горіння, оскільки сірка складає не більш 15 % від загальної маси бетону й основну частину тепла, що виділяється при горінні, поглинають мінеральні негорючі компоненти, а низькотемпературне полум'я можна легко загасити, при цьому диоксид сірки, що утворився, навіть у малих кількостях, має специфічний запах, який легко виявити. Через низьку тепlopровідність сірчаного бетону ($\approx 0,4 \text{ Bt/m}^{\circ}\text{C}$) вироби під впливом температури знижують міцністні характеристики порівняно повільно, а теплоізоляція й вогнезахисні покриття можуть забезпечити їхню надійну експлуатацію.

Способи зниження горючості полімерних матеріалів.

Полімери, як відомо, є горючими матеріалами і цей недолік на сьогодні можна усунути тільки частково - знизвши їхню горючість. Це досягається різними способами, з яких найбільш перспективними є такі:

1. Зниження швидкості реакцій у постійній фазі або зміни їх характеру.
2. Захист поверхні покриттями, що утруднюють доступ кисню повітря і тим самим зменшують швидкість окисних реакцій.
3. Утворення великої кількості негорючих газів ($\text{N}_2, \text{CO}_2, \text{NH}_3, \text{SO}_2$), які зменшують концентрацію кисню в повітрі і в горючих газах, що виділяються при горінні, швидкість горіння і температуру матеріалу, навіть нижче температури запалення.
4. Провокування ендотермічних реакцій, що знижують температуру займання. Одним з ефективних способів є введення до складу матеріалу речовин з температурою близькою до температури його займання або розкладаються при нагріванні з поглинанням тепла. Прикладом цього є розкладання, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а також реакція $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$.

= 2CO + 2H₂O - 55,5 ккал (230 кДж), що відіграють певну роль в атмосфері бідній на кисень.

5. Уповільнення вільнорадикального процесу окислювання способом, при якому знижується швидкість утворення активних радикалів OH.

Зміна характеру реакції, що протікає в постійній фазі, є найкращим способом, тому що це сприяє зниженню кількості горючих летких речовин. Однак це не завжди можливо здійснити. Характерним прикладом є розкладання целюлози на вугілля, смолу і горючі гази. Ідеальної була б реакція, яка відбувається за схемою:



Відомо, що з'єднання, які містять фосфор, діють за таким же принципом. При цьому знижується кількість смоли, що утворюється, і збільшується кількість сажі і води (Little, 1951). Подібний принцип демонструє добавка фосфору до поліуретанової піни (Fenimore, Jones, 1966).

Ефективним способом захисту матеріалів від загоряння є нанесення на їхню поверхню покріттів, що сполучуються і діють за принципом фізичного бар'єра, що сповільнює процес тепломасопереносу між двома фазами. Спучене покриття утворить пористий теплоізоляційний шар, що захищає підкладку від загоряння і зменшує виділення летучих речовин. Механізм дії такого покриття при впливі високих температур розглянутий у роботі Т.Н.Шналя [4]. Покриття має у своєму складі 4 основних компоненти: речовина, що утворює при горінні вуглецеводібний пористий шар, каталізатор, що містить фосфор, речовина, яка при розкладанні утворює негорючі гази і штучну смолу, що грає роль в'язучого компонентів й утворює при розкладанні міцний шар на поверхні спученого покриття.

Механізм сполучування покриття можна представити таким чином. Кatalізатор при нагріванні розкладається з утворенням фосфорної кислоти, яка реагує з речовиною, що відповідає за формування вуглецеводібного шару. Утворений фосфоран розкладається на значну за об'ємом кількість вуглецу, воду і газ, звільняючи кислоту від подальшої реакції. Смола утворює кірку на вуглецеводібному матеріалі, а пароутворювач виділяє газ, утворюючи спінений термоізоляційний шар. Більшість покріттів цього типу містять один або більше компонентів, розчинних у воді, і покриття не можуть використовуватись для зовнішніх робіт.

Кожний фізичний бар'єр на поверхні полімерного матеріалу може перешкоджати тепло-, масопереносу між обома поверхнями. Установлено, що за таким способом діють з'єднання фосфору. Запропоновано як захисний шар використовувати фосфорну кислоту, що перешкоджає доступу повітря до покриття, а утворення метафосфорної кислоти створює постійний поверхневий шар (Piechota, 1965; Mellinder, 1971). Типове плавке покриття рекомендоване Британськими нормами BS 476. У його склад входять силікат натрію, каолін і вода.

Матеріали, що рекомендуються 3,4 і 5 способами зниження горючості, можна класифікувати як інгібітори горіння в пароподібній або газоподібній фазах. Найбільш ефективним, на наш погляд, є 5 спосіб хімічного інгібірування (ефект вільних радикалів).

Відомо, що уповільнення горіння в полімерах пов'язане в основному з дією елементів підгрупи хлорів-хлоридів, що за ефективністю розміщуються в такій послідовності: I > Br > Cl ≥ F, а також алюміній, бор, сурма і фосфор. Однак кожний з цих елементів і кожний конкретний ретордант, тобто повільно палаюча речовина (fire retardant), на процес термічного розкладання композиційних матеріалів здатні впливати за декількома різними механізмами. З'єднання йоду нестійкі для використання як добавки, а фтор настільки сильно зв'язує вуглець, що його не вистачає для захоплення радикалів (Rosser, Wise, Miller, 1959 Wilson, O'Donovan, Fristrom, 1968; Robinson, 1968; Waren, 1971; Jolles, 1971).

У літературі описані реакції росту, розгалуження і стабілізації реакційного полімерного ланцюжка, а також описані механізми, відповідальні за процес, який сповільнює запалення й

охоплює заміну активних радикалів носіїв ланцюжка H^{\cdot} і OH^{\cdot} менш активними хлоридами, наприклад бромом:



Утворені радикали знову утворять хлоридоводень, беручи участь в подальшому інгібуванні:



Вважається, що бром у 2 рази активніший за хлор, що видно з графіка (рис.1).

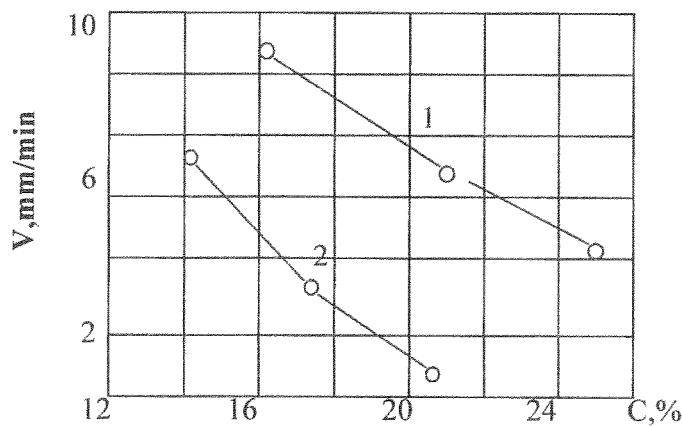


Рис. 1. Порівняння горючості затверділих поліефірних смол, отриманих з чотирихлорфталевого (1) або чотирибромфталевого ангідриду (2). С - вміст хлориду; V - швидкість горіння згідно з ASTM D - 757 [5].

Вплив порошків або ефект стінки, як відомо, використаний у вогнегасниках. На стінці балона або на поверхні часток порошку протікає реакція: $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}$, попередньої реакції $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO} + \text{O}$, а оскільки радикал HO^{\cdot} відносно малореакційний, це може бути причиною зниження поширення полум'я. Вважається, що за таким принципом діє порошок окису сурми, утворюючи в полум'ї галогениди сурму [6].

Фосфор, бром і хлор також відносяться до елементів, що знижують горючість, таких як бор, азот, сурма і деякі неорганічні солі такі як силікатів, вуглецю й обводнені.

Встановлено, що деякі суміші речовин сповільнюючи горючість діють більш ефективно, ніж окремі їх складові, що вводяться в суміш у тих самих пропорціях. Проектуючи склади, що володіють синергізмом, варто враховувати такі положення:

- явище синергізму полегшує перенос активних речовин в область їхньої дії;
- окремі компоненти діють у різних зонах реакцій;
- компоненти діють роздільно або спільно при різних температурах.

Відомо, що триоксид сурми Sb_2O_3 або точніше Sb_4O_6 впливає на процес гасіння полум'я при загоранні матеріалів і часто використовується в полімерних композиціях як ретордант горіння, особливо в поліолефінах. Однак він сам по собі не володіє високою здатністю сповільнювати горіння і, як правило, використовується разом з галогенидами й іншими речовинами, у суміші з якими спостерігається синергетичний ефект. Необхідність введення в систему галогенидів дозволяє припустити, що в системі утворюються з'єднання сурми, які містять галогени, імовірніше всього оксигалогениди, які є продуктами реакції Sb_4O_6 та ретордантів горіння (6), які містять галогени. Реакція проходить за схемою:



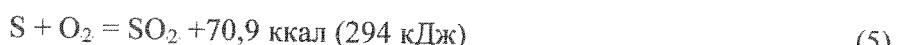
Продукти реакції, що протікає при температурі розкладання 170 °C, переносяться в газову фазу, утворюючи окис сурми, що створює ефект стінки, і хлорид, що діє як ретордант.

При нагріванні окису сурми з органічними галогенидами реакція між ними починається при різних температурах, наприклад суміш Sb₂O₃ з галогенопохідними в співвідношенні 1:3, що нагрівається в пробірці, показала такі температури початку реакції: хлорпафін (70 %Cl) + 220°C, п'ятибромофенілалітовий ефір + 310 °C, п'ятибромтолуол + 390 °C. Включення цих з'єднань у полімери змінює характер їхнього розкладання при нагріванні і цей напрямок є найбільш перспективним при проектуванні композиційних матеріалів зі зниженою горючістю (5).

Кількість антипіренів і Sb₂O₃, необхідних для одержання полімерів з пониженою горючістю і близькими величинами „кисневого індексу” [7] за даними [5] наведено в табл.1.

Способи пониження горючості сірки і сірчаних композицій.

Елементарна сірка представляє собою кристалічну речовину, що горить в повітрі і взаємодіє з киснем за формулою:



Це створює значні труднощі під час експлуатації матеріалів і виробів, які модифіковані сіркою, при впливі високих температур. Оскільки сірка, в результаті хімічного модифікування, може бути трансформована в неорганічний полімер, основні способи пониження горючості і підвищення вогнетривкості полімерних матеріалів можуть бути перенесені в технологію отримання сірчаних бетонів пониженої горючості. Вище було розглянуто такі способи. Тут ми зупинимось на способі створення композицій за участю сірки, антипіренів і речовин, які відомі своїми властивостями сповільнювати горіння полімерів.

Таблиця 1. Склади полімерів з добавками антипіренів і Sb₂O₃

Речовина	Вміст у композиції, %				
	100	100	100	100	100
Поліпропілен	-	-	-	-	-
Акрилонітрил-бутадієнстирен	-	100	-	-	-
Полістирен високоударний	-	-	100	-	-
Полістирен кристалічний	-	-	-	100	-
Полістирен, що спінюється	-	-	-	-	100
Фламмекс В10	30	16	12	-	-
Sb ₂ O ₃	10	4	3,4	-	-
Фламмекс Т23Р	-	-	-	5	-
Фламмекс 2АЕ	-	-	-	-	1,5
Кисневий індекс	24	25	24,5	23,5	25

В технології полімерних матеріалів відомо декілька прийомів підвищення їх вогнетривкості.

1. Введення молекули антипірену в макромолекулу полімеру в процесі синтезу. Реакції приєднання в процесі полімеризації проходять у жорстких умовах, з великими енерговитратами, з використанням дорогих каталізаторів і γ - випромінювання. З погляду технологів цей спосіб не дає можливості широкої варіації антипіренових властивостей матеріалу, тому що ці

властивості значною мірою залежать від змісту антипірену у вихідному матеріалі. Для області полімерних будівельних матеріалів, що є багатоетапним виробництвом, цей спосіб не можна вважати перспективним.

2. Введення в композицію пластифікаторів-антипіренів замість пальних пластифікаторів. Серед пластифікаторів, що підвищують вогнестійкість, найбільш поширені похідні ортофосфорної кислоти, а також з'єднання, що містять фосфоргалогени та володіють пластифікуючою дією. У кожному окремому випадку застосування того або іншого пластифікатора-антипіrena визначається його здатністю до сполучення з компонентами композиції, технологічністю переробки і властивостями готового виробу.

3. Введення в композицію антипіренових домішок, що відрізняються за агрегатним станом, дисперсністю, в'язкістю, наприклад окислів сурми, боратів металів, фосфоромістких з'єднань з різним ступенем галогенування. Шляхом підбору добавки можна не просто підвищити вогнестійкість матеріалу, а розробити найбільш доцільну композицію й одержати матеріал із заданим ступенем вогнестійкості.

Таким чином, представляється, що дослідження підвищення вогнетривкості сірки і сірчаних композицій варто вести в напрямку використання пластифікаторів-антипіренів і антипіренів-домішок, що вводяться в розплав сірки.

В якості добавок, що підвищують вогнетривкість сірки, досліджені стирол, малеїнова кислота, трикрезілфосфат, органічні фосфати і бромати та ненасичені вуглеводні, які використовуються в якості пластифікаторів, зокрема дициклопентадієн [11, 12].

Мета і методика досліджень.

Метою досліджень є зниження горючості сірки і будівельних матеріалів, модифікованих сіркою способом введення в розплав сірки органічних і неорганічних домішок-антипіренів.

Об'єктом досліджень є технічна сірка немодифікована і модифікована дициклопентадієном, сірчані мастики і бетони, у тому числі, армовані скловолокном.

Предметом досліджень було встановлення механізмів і закономірностей уповільнення горючості сірки й оцінка експериментальними методами горючості сірчаних композицій на її основі.

Як домішки досліджувалися речовини, які відомі своїми властивостями сповільнювати горіння, так і з'єднання, синтезовані у відділі хімії фосфоранів і отримані за угодою для проведення досліджень в Інституті органічної хімії Академії наук України. У дослідженнях брав участь К. Х. Н. Ю. Шермалович. При виготовленні сірчаних мастик і бетонів на їхній основі в якості дрібнодисперсного наповнювача з питомою поверхнею 310-350 м²/кг використовувалося кварцове борошно, як дрібний заповнювач - кварцовий пісок з модулем крупності Мкр=1,8 і гранітні висівки фракції до 5 мм.

При дослідах використовувалися такі методи експериментальної оцінки горючості дослідних складів: метод самостійного горіння, метод "кисневого індексу" і оцінка за поширенням полум'я по поверхні зразків.

Ефективність дії домішок на горючість сірки за методом самостійного горіння визначалася за наступною методикою. У розплав сірки при температурі 145-150 °С вводилася задана кількість добавки і після ретельного перемішування в термостаті суміш охолоджувалася. Після чого, завис в 5 г дрібно розтертого затверділого розплаву поміщувалася в металеву формочку розміром 5x5x1 см і витримувалася у полум'ї пальника. Визначалися час горіння і втрата маси зразка. У випадку використання як стабілізатора-пластифікатора кам'яновугільного дициклопентадієна С₁₀H₁₂ спочатку проводилося модифікування сірки за технологією описаною в роботі Ю. І. Орловського [2], а потім у розплав вводили досліджувану добавку.

Метод "кисневого індексу" уперше застосований Н. Г. Simmonson (1957) при вивчені горючості вуглеводніх палив і детально розроблений F. G. Martinom (7, 8) оснований на такому положенні. Однією з умов горіння матеріалів є достатня концентрація окислювача. При горінні виникає потік окислювача до поверхні матеріалу. Парціальний тиск і швидкість по-

дачі окислювача до поверхні визначає стійкість горіння. Концентрація кисню і киснево-азотної суміші, достатня для підтримки горіння, визначається як "кисневий індекс" (К. І.).

"Кисневий індекс" за методикою Мартіна визначається як граничний вміст кисню в двокомпонентній атмосфері (кисень + азот), при якому можливе стійке горіння матеріалу, який досліджується.

Установка для оцінки горючості (рис.2) представляє собою трубу з кварцевого скла діаметром 80, довжиною 600 мм. Гази для приготування робочої суміші (кисень + азот) по даються з балонів через ресивери до регулятора, після чого змішуються в спеціальній насадці і через шар пластмасових кульок надходять у трубу. Витрату газів вимірюють за допомогою ротаметрів з точністю 0,1 л/хв. Зразок, що випробовується, закріплюється в спеціальному пристрої і встановлюється в центрі труби у вертикальному положенні в декількох см від нижнього краю. При дослідах витрата газової суміші була постійною -10-12 л/хв, що відповідає швидкості потоку 3,8-4 см/с. Попередньо було встановлено, що "кисневий індекс самозгасання" (К. І._{сз}) практично не залежить від швидкості потоку в інтервалі 3-5 см/с. За допомогою регулювальних редукторів і кранів установлювали витрату кисню й азоту, після чого зразок підпалювали з верхнього торця за допомогою електроспіралі. Якщо зразок не займався збільшували вміст кисню в потоці, якщо займався - підпалюючий пристрій, забирали і якийсь час спостерігали за процесом горіння. Потім за допомогою регулятора витрати плавно зменшували вміст кисню з таким розрахунком, щоб збереглася сталість сумарної витрати газів. Поступово зменшувалася витрата кисню, визначали склад суміші, при якому відбувається самозгасання зразка, і обчислювали "кисневий індекс" за формулою:

$$К.І. сз = \frac{Q(O_2)}{Q(O_2) + Q(N_2)} \times 100 \quad (5)$$

де $Q(O_2)$ і $Q(N_2)$ – відповідно, витрати кисню й азоту.

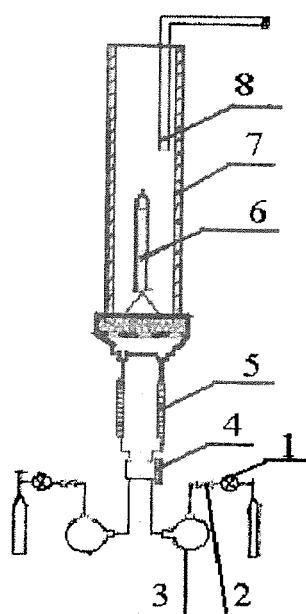


Рис. 2. Установка для визначення "кисневого індексу":

1 – редуктор; 2 – кран; 3 – ресивер; 4 – регулятор витрати; 5 – ротаметр; 6 – зразок;
7 – скляна трубка; 8 – електроспіраль.

Таким чином, кисневий індекс це вміст кисню в % у суміші з інертним газом, при якому відбувається самозгасання палаючого зразка. Так, якщо К.I.сз \leq 21, то зразок матеріалу горить на повітрі, якщо К.I.сз $>$ 21, то не загоряється. Чим вищий К. I. сз , тим матеріал менш горючий.

Досліди на поширення полум'я по поверхні зразків проводилися відповідно до вимог стандарту ISO 5658, згідно з яким матеріали поділяються на 3 групи. До першої групи відносяться матеріали, для яких величина поширення полум'я не менше 20 см і швидкість дорівнює нулю; до другої - величина і швидкість не перевищують, відповідно, 57 см і 0,5 см/с і третьої - якщо хоча б один з параметрів перевищує зазначені величини.

Результати досліджень і їх аналіз.

У табл.2 наведено результати випробувань зразків сірки за методом самостійного горіння з використанням домішок і антипіренів, які представлені Інститутом органічної хімії НАН України.

Дослідами встановлено, що найбільш істотний вплив на зниження горючості сірки робить добавка трис (морфоліно) сульфоній тетрафторборат і антипірен СКС-26, синтезовані в ІОХ НАН України. Як і слід було очікувати, з'єднання, які містять фосфор виявилися ефективнішими, ніж ті, що містять хлор.

Одним з основних технологічних умов ефективності використання домішок є їхня термічна сумісність з розплавом сірки (Compatibility), відсутність при змішуванні ліквациї і розшаруванні розплаву. Антипірени, представлені ІОХ НАН України, такі як Фламал 315А, А357, А366, А368 і А369 не дозволили отримати однорідний розплав при їхньому змішуванні з розплавом сірки і відбувалася його ліквация. Тому вони були виключені з подальших досліджень.

Вплив домішок на горючість сірки за методом "кисневого індексу" наведено в табл. 3 за результатами оцінки К. I.сз (%). Установлено, що К. I.сз технічної сірки без домішок складає 3,2 - 3,5. Це означає, що вона горить при концентрації кисню приблизно в 5,6 разів менший, ніж в атмосфері повітря. Більшість з досліджених добавок показали при горінні інгібуючий ефект, який залежить від їхньої концентрації в розплаві.

Таблиця 2. Час горіння і втрата маси зразків сірки з домішками

Домішка, антипірен	Час горіння, с	Втрата маси зразком, %
Однохлориста сірка SCl_2	280	60
Фламал 315А	180	42
Трис (2,2, 3,3, 4,4, 5,5) - октафтортрентил фосфіт	140	30
П'ятихлористий фосфор PCl_5	85	33
Трис(2,2,3,3, 4,4, 5,5)- октафтортрентил фосфат	85	24
СКС-26	45	10
Трис (морфоліно) сульфоній тетрафторборат	22	16

Дані таблиці показують, що найбільш перспективними є з'єднання, що містять бром, сурму і фосфор.

Відомо, що всі галогени знижують в'язкість розплаву сірки, тому з'єднання, які містять галогени, мають для сірчаних композицій найбільший практичний інтерес, особливо ті що використовуються для просочування пористих матеріалів, зокрема бетону. Але недостатньо отримати термічно сумісний однорідний розплав, необхідно перевірити вплив добавки на

фізико-механічні властивості, корозійну стійкість, тобто комплексно оцінити всі технічні і експлуатаційні характеристики матеріалу. Наприклад, як показали досліди, введення в розплав сірки гексабромбутену, з однієї сторони, суттєво знижено горючість сірки, а з другої – привело до зменшення щільності структури розплаву і зниження міцності композиту.

Вище зазначалось, що при введенні в полімерні матеріали з'єднань сурми, які містять галогени, збільшується “кисневий індекс” і, відповідно, знижується їх горючість. Можна припустити, що аналогічний ефект буде і в системі сірка + з'єднання сурми, які містять галогени, зокрема $SbCl_3$, в тому числі в системі з сіркою, модифікованою дициклопентадіеном.

Температура плавлення $SbCl_3$ $79^{\circ}C$ і вона добре зміщується з сіркою, утворюючи однорідну розплавлену речовину. При цьому її в'язкість знижується, що позитивно впливає на технологію виготовлення композиційних матеріалів. Температура кипіння $SbCl_3$ $223^{\circ}C$, що нижче температури зайнання сірки. При кипінні $SbCl_3$ розкладається і випаровується, завдяки чому температура горіння сірки понижується майже втрічі.

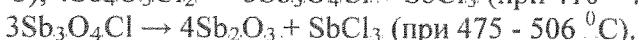
Механізм дії суміші Sb з Cl пов'язаний з безпосередньою реакцією в газовій фазі з радикалами, які складають ланцюг окислення, в результаті якого утворюються галогеноводні: $SbCl_3 + H \cdot \rightarrow SbCl_2 + HCl$; $SbCl_2 + H \cdot \rightarrow SbCl + HCl$; $SbCl + H \cdot \rightarrow Sb + HCl$.

Захисна дія галогеноводнів пов'язана з тим, що вони реагують з вільними дуже активними радикалами за схемою: $H \cdot + HCl \rightarrow H_2 + Cl \cdot$; $HO \cdot + HCl \rightarrow H_2O + Cl \cdot$.

Трихлориста сурма була введена в розплавлену сірку в кількості від 0,5 до 10 %. Було отримано однорідну розплавлену речовину, міцність якої в твердому стані складає 20 – 21 МПа, що близько до міцності на стиснення технічної сірки. При цьому К.І. суміші при вмісті $SbCl_3$ 10 % в 2,6 рази вищий за К.І. сірки.

Більш ефективним ретардантом горіння в суміші з окисом сурми SbO виявився трифенилфосфат хлорований (ТФФХ), що представляє собою кристалічну речовину, яка містить 35 – 50 % хлору з температурою плавлення $42^{\circ}C$. Композиція + окис сурми + ТФФХ показала малу тривалість тління без полум'яного горіння. Наявність в композиції хлору і фосфору сприяє утворенню хлоридів фосфору, пари яких менш леткі, ніж хлорний водень і більше ускладнюють доступ кисню до нагрітої поверхні. При наявності фосфору і термічного розкладення композиції виділяється метафосфорна кислота, яка схильна до полімеризації, утворюючи на поверхні полімерні з'єднання, які ускладнюють дифузію горючих газів. Наявність в композиції окису сурми веде до синергізму сурми з хлором з утворенням кінцевого продукту трихлористої сурми, механізм дії якої описаний вище.

Оксихлорид сурми розкладається з утворенням триоксиду і трихлориду, які є леткими речовинами. Розкладення відбувається в три стадії: $5SbOCl \rightarrow Sb_4O_5Cl_2 + SbCl_3$ (при $245 - 280^{\circ}C$); $4Sb_4O_5Cl_2 \rightarrow 5Sb_3O_4Cl + SbCl_3$ (при $410 - 475^{\circ}C$);



Проведені дослідження горючості композиції сірка + окис сурми + ТФФХ підтверджують, що основна роль суміші сурма + галоген, зокрема хлору, є вловлення радикалів різних типів, що присутні в газовій фазі в процесі горіння композиції. Ефективність системи, що розглядається, значно збільшується в присутності фосфору і в результаті того, що утворення активних частинок відбувається в широкому діапазоні температур, які співпадають з температурами розкладання багатьох органічних полімерів, синтетичних смол і полімерної сірки. Усі вище приведені реакції ендотермічні і їх приводять до пониження температури полум'я під час горіння композиції.

У результаті проведених досліджень були встановлені основні вимоги до домішок, які сповільнюють горіння сірки і сірчаних композицій.

Домішки повинні вводитися в розплав сірки в малих концентраціях, оскільки більші можуть негативно впливати на характеристики композицій і цілеспрямовано вступати або не вступати в реакції з компонентами.

Домішки повинні легко змішуватися з розплавом сірки, щоб гарантувати рівномірний розподіл їхньої ефективної концентрації в об'ємі композицій, тобто не повинна відбуватися ліквация розплаву і його розшарування.

Після затвердіння композиції домішка не повинна мігрувати й випаровуватися як у процесі виготовлення композиції, так і при її експлуатації.

Домішка повинна бути стабільною і забезпечувати стабільність композиції при підвищенні температури, дії тепла, світла і води, не повинна знижувати довговічності, опору механічним впливам, діелектричних і інших важливих експлуатаційних якостей матеріалу. В армованих елементах і конструкціях не повинна сприяти корозії арматури.

Домішка повинна бути нетоксичною в готовому виробі, тобто бути нешкідливою як для здоров'я людини, так і навколошнього середовища.

Домішки повинні добре сполучатися з іншими добавками функціонального призначення, наприклад біоцидними, пластифікуючими, стабілізуючими, забезпечуючи утворення багатокомпонентних комплексних систем на принципі синергізму.

У природі немає речовин, що одночасно задовольняють усім перерахованим вище вимогам. Багато з них значною мірою суперечливі. При виборі домішок, за можливістю, повинні бути враховані всі техніко - економічні переваги і недоліки, а також технологічні особливості виготовлення матеріалу для якого вони призначенні.

Таблиця 3. Вплив добавок на горючість сірки.

Добавка	%	K.I.	Характер розплавленої речовини
Технічна сірка	-	3,2-3,5	однорідна
Селен	3	6,25	однорідна
Йод	0,2	3,2	однорідна
Йод	0,5	3,4	однорідна
Йод	1,0	3,8	однорідна
Гексабромбензол C ₆ Br ₆	5,0	9,1	мутна
Дибромбутендіол	5,0	9,1	мутна
Гексабромбутен C ₄ H ₂ Br ₆	2,0	4,0	однорідна
Гексабромбутен C ₄ H ₂ Br ₆	3,5	6,5	однорідна
Гексабромбутен C ₄ H ₂ Br ₆	5,0	21	неоднорідна, на поверхні плівка, не горить
Трихлориста сурма SbCl ₃	0,5	4,8	однорідна
Трихлориста сурма SbCl ₃	3,0	6,3	однорідна
Трихлориста сурма SbCl ₃	5,0	7,7	однорідна
Трихлориста сурма SbCl ₃	10,0	9,1	однорідна
Дифеніл-2-етилгексилфосфіт C ₂₀ H ₂₇ O ₃ P ("Форстаб К-201")	5,0	5,5	однорідна
Окис сурми + трифенілфосфат хлорований	6+10	13,8	однорідна
Окис сурми + трифенілфосфат хлорований	4+13	14,2	однорідна
Окис сурми + трифенілфосфат хлорований	2+17	16,2	однорідна
Окис сурми + трифенілфосфат хлорований	1+20	17,3	однорідна

ЛІТЕРАТУРА:

1. Funke R. H., Mc Bee W. C. *An Industrial Application of Sulfur Concrete // New Souzes and Uses.* 1982. – Pp. 195 – 208.
2. Орловський Ю.И. Бетони, модифікованні серою : Дисс. д-ра техніческих наук : 05.23.05 – Харків, ХІСИ, 1992. – 529 с.
3. Zastosowanie polimeru siarki w budownictwie // Materiały budowlane. 2001, № 2. S. 65-56.
4. Шналь Т. Н. Свойства и оптимизация составов вспучивающихся покрытий для защиты металлических покрытий : Дисс. канд.тех.наук:05.23.05./05.26.02. – Львов,1995. – 248 с.
5. Rhys J. A. Dodatki Zmniejszające palność tworzyw sztucznych // Polimery tworzywa wielkocząsteczkowe . 1976, N2. S. 49-53.
6. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. – М.:Мир, 1988.-246 с.
7. Simmons H.G.e.a.// Combustion and Flame. 1957, №1. Pp. 155-157.
8. Martin F.G. // Combustion and Flame. 1968, №12. Pp.125-128.
9. Гутало А.П., Катович Б.П., Шаповалов О.Г. Хлорирование трифенилfosфата // Вестник Львовского государственного университета им. И.Я. Франко. – Вып. 16. – Львов: "Вища школа", 1974. – С. 40-42.
10. Корецкий Р.Э., Орловский Ю.И., Сколоздра М.М., Щукин В.И.Модифицирование серы дицикло-пентадиеном //Сб. Научных трудов Львовского филиала НИИСМИ: Разработка технических рекомендаций по исследованию и комплексному использованию природных минеральных ресурсов при производстве строительных материалов и изделий. –Кiev,МПСМ УССР,1988. – С.24-27.
11. Ludwig A.C., Dale I.M. Fire Retarding Elemental Sulphur //Journal of Materials. – 1967. –Vol.2. Part 1. – P. 131.
12. Рамачадран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж.Наука о бетоне. –М.:Стройиздат,1986. – С.207.

УДК 622.677:614.842

**О.В.Поркуян, к.ф.-м.н., доцент (Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля, Сєверодонецький технологічний інститут),
В.І.Лук'янчук (Калинівський технологічний технікум),
Б.В.Болібрух (Львівський інститут пожежної безпеки МНС України)**

РОЗРАХУНОК ВІДБИВАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АЛЮМІНІЄВОГО ПОКРИТТЯ ТЕПЛОІЗОЛЮЮЧИХ ПАКЕТІВ

У роботі проаналізовано теоретичні основи і зроблено розрахунок відбивальної і поглиняльної здатності алюмінієвого покриття теплоізолюючого пакета при різних температурних умовах. Експериментально показано, що зміна температури покриття впливає на відбивальну здатність алюмінієвого покриття, але не суттєво.

Спеціальні матеріали, виготовлені на тканій, нетканій або плівковій основі з одно- чи двостороннім металевим покриттям не завжди правильно використовуються за своїм призначенням. Причиною цього може бути недостатня теоретична обґрунтованість основних фізичних властивостей або відсутність методичних основ для їх розрахунків. Але оскільки металізовані матеріали використовуються як теплоізолюючі в різних галузях (металургія, космонавтика, хімічна та пожежна безпека тощо), то вивчення властивостей з метою їх створення за функціональним призначенням є актуальним.

Відомо, що теплоізолюючі пакети, які використовуються при високих температурах, застосовують металізовані покриття, найчастіше алюмінієві. Тому в даній роботі зроблений