

<https://doi.org/10.15407/geotech2019.29.073>

УДК 614.841.3

Магльована Т.В., Долін В.В.

Магльована Т.В., к.х.н., доц., Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля НУЦЗ України
Долін В.В., докт. геол. н., проф., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища» НАН України

МЕХАНІЗМ ВЗАЄМОДІЇ ПОХІДНИХ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ З ГОРЮЧИМИ БІОМАТЕРІАЛАМИ ЛІСОВИХ ЕКОСИСТЕМ

Обґрунтовано науковий підхід до створення превентивних засобів пожежогашіння лісових горючих матеріалів шляхом іммобілізації на поверхні нітрогенфосфоромісної катіонної полімерної поверхнево-активної речовини полігексаметиленгуаніду, що одночасно має властивості четвертинної амонійної солі та поліелектроліту і відноситься до малотоксичних речовин IV класу небезпеки. Показано, що фіксація солей полігексаметиленгуанідину на поверхні лісових горючих матеріалів можлива за рахунок хімічної взаємодії (разом з фізичною) між речовиною і деревиною. Встановлено, що взаємодія похідних полігексаметиленгуанідину з горючими компонентами лісових екосистем, зокрема деревиною та органами дерев, відбувається за рахунок утворення багатоцентрових водневих зв'язків між гідроксильними групами (переважно целюлози) поверхні та аміногрупами полімеру, внаслідок чого солі полігексаметиленгуанідину достатньо міцно адсорбуються на поверхні лісових горючих матеріалів, що є підставою для отримання стійкого вогнезахисного покриття. Унаслідок іммобілізації на поверхні лісових горючих матеріалів утворюється полімерний інгібуєчий шар, що підтверджено методами термічного аналізу та ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням. Розроблено вогнегасні композиції, на основі солей полігексаметиленгуанідину, які після висихання на поверхні целюлозовмісних матеріалів утворюють водостійкі полімерні плівки з високими характеристиками міцності і пролонгованим біоцидним ефектом, що обумовлено наявністю гуанідинових груп, які об'єднані в загальний полімерний ланцюг. Випробування вогнезахисної ефективності запропонованих композицій зменшують лінійну швидкість поширення полум'я майже у 3-4 рази в порівнянні з необробленими зразками лісових горючих матеріалів. Вперше запропоновано використання розроблених вогнезахисних композицій, на основі солей полігексаметиленгуанідину, для прокладання профілактичних загороджувальних смуг в найбільш пожежонебезпечних напрямках (періодах) і опорних смуг під час локалізації лісових пожеж та для проведення профілактичних заходів з метою захисту лісових насаджень від шкідників.

Ключові слова: лісові горючі матеріали, полігексаметиленгуанідин, превентивний захист, пожежогашіння.

Вступ.

Згідно даних, отриманих за допомогою супутникової системи MODIS, щорічно в Україні виникає приблизно 25412 лісових пожеж. Середня площа пошкоджених пожежами лісових екосистем в період з 2001 по 2017 роки складає 1 981 333 га за рік, що становить 3,3% від загальної площі території, це майже в 10 разів більше ніж в США, де даний показник складає 0,35%. Крім значних економічних збитків лісові пожежі мають негативні екологічні наслідки, оскільки супроводжуються виділенням в атмосферу продуктів повного та неповного згорання, що містять в своєму складі оксиди Карбону, Нітрогену, Сульфуру, аерозолі твердих і рідких частинок у вигляді пилу та диму. Шкідливий екологічний вплив лісових пожеж обумовлений кожним компонентом окремо, а в деяких випадках може проявлятися і ефект синергізму. Під час лісових пожеж може утворюватися складна суміш продуктів повного і неповного згорання, що залежить від умов пожежі, хімічного складу горючого ма-

теріалу та від того, на якій стадії ліквідовано пожежу [1-3].

Додаткове екологічне навантаження становлять лісові пожежі на радіоактивно забруднених територіях, які в залежності від масштабу, можуть істотно змінювати загальну картину забруднення, оскільки значна частина радіонуклідів виноситься з продуктами горіння як у газовій, так і в твердій фазі, створюючи загрози додаткового опромінення особового складу пожежних підрозділів з формуванням зон вторинного радіоактивного забруднення [1].

Аналізуючи зарубіжний досвід вдалого лісокористування, можна зазначити, що ключовим фактором у збереженні цілісності лісових екосистем є превентивні (профілактичні) заходи, що включають в себе прокладання мінералізованих та загороджувальних смуг, загороджувальних смуг безпосередньо перед кромкою пожежі та опорних смуг на лісових масивах [2-6]. Відомі способи гашіння лісових пожеж шляхом прокладання загороджувальних смуг із вико-

ристанням водних розчинів амоній фосфату, амоній сульфату, карбаміду, хлоридів, сульфатів лужних (лужноземельних) металів або алюмінію. Основними недоліками відомих композицій на основі неорганічних солей є їхня низька змочувальна здатність, незадовільні адгезійні властивості та висока корозійна активність. Для підвищення змочувальної здатності водних розчинів до них додають поверхнево-активні речовини та високомолекулярні сполуки [7-8].

Із вогнезахисних засобів, що використовуються для прокладання загороджувальних смуг, найбільш поширеними є ОСБ-1, ОС-А1, ОС-А2, ОС-5, ОС-5У, що виробляються в РФ (водорозчинні сумішкикарбонатів, фосфатів, хлоридів натрію, амонію, кальцію, магнію), а також пастоподібні вогнезахисні засоби «Метафосил» для деревини і «Тафосил» для торфу, що виробляються в Білорусі. Відомі композиції з антипіренними властивостями: FR CROS 134T (Франція), Амідфосфат КМ і Фукам (Росія). Вони виготовляються на основі синергічних сумішей неорганічних солей I, II, III груп Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва, а також термостійких мінеральних в'язучих компонентів типу бентоніту. Робочі концентрації цих вогнезахисних композицій знаходяться в широких межах: від 8 % для ОС-5У до 100 % для Фукам [3-4].

Найбільш ефективними речовинами для створення загороджувальних смуг є солі на основі ортофосфатної і поліфосфатної кислот або нітрогенфосфоровмісні сполуки, що здатні утворювати на поверхні горючого матеріалу непроникні для кисню плівки поліфосфатів та під дією температури розкладаються на фосфоровмісні йони, внаслідок чого підвищується ефективність інгібування ланцюгових реакцій горіння органічних речовин. Окрім того, компоненти таких композицій, маючи властивості антипіренів, одночасно проявляють властивості мінеральних добрив. Проте закріплення їх на поверхні лісових горючих матеріалів окреслює низку проблемних питань, до яких належить здатність адсорбуватися на поверхні целюлозовмісних матеріалів та стійкість утворених комплексів [9-10]. Ці проблеми визначаються неможливістю за реальних умов змінити вогнестійкість лісових горючих матеріалів шляхом просочення їх в автоклаві або в центрифугі з подальшою термофіксацією. Тому актуальною є розробка ефективних вогнезахисних композицій з можливістю закріплення на поверхні лісових горючих матеріалів шляхом фізичної адсорбції.

Слід зазначити, що нітрогенфосфоровмісні сполуки, які найчастіше використовуються для розробки вогнезахисних композицій довготривалої дії, є антагоністами до поверхнево-активних речовин (ПАР), що містяться в змочувачах і піноутворювачах

[4]. Тому додавання змочувачів до вогнезахисних композицій довготривалої дії не дає бажаного результату, оскільки його змочуючі властивості не збільшуються пропорційно кількості введеної ПАР.

Для підвищення ефективності організації гасіння лісових пожеж та з метою удосконалення спеціалізованих засобів пожежогасіння розглянуто доцільність використання у якості вогнезахисних засобів нітрогенфосфоровмісних солей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ), що одночасно проявляють властивості ПАР, серійно виготовляються в Україні, є екологічно безпечними речовинами та належать до IV класу токсичності [11], що дозволяє вирішити екологічну задачу і відмовитися від шкідливих речовин, які застосовувалися раніше.

Метою даного дослідження є дослідження механізму взаємодії солей полігексаметиленгуанідину для розроблення засобів превентивного захисту лісових насаджень та запобігання лісових пожеж.

Матеріали і методи.

Сорбційні властивості солей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) вивчали в статичному режимі. Для цього в конічні колби об'ємом 50 см³ з притертими пробками вносили 0,3-0,5 г лісових горючих матеріалів у вигляді подрібненої стружки і додавали 25 см³ розчину, який містив полігексаметиленгуанідин гідрофосфат (ПГМГ-ГФ). Колби закривали пробками і перемішували за кімнатної температури протягом часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги, що складає не більше 3-5 хв. Стружку відділяли фільтруванням.

Рівноважні концентрації ПГМГ-ГФ визначали спектрофотометрично з еозином-Н за рН=9,8, використовуючи кювети l=1см при λ =540нм. Для цього в мірні колби на 25 см³ вносили 2 см³ розчину еозину, додавали 5 см³ буферного розчину, вносили аліквоту ПГМГ-ГФ і доводили до мітки буферним розчином [11].

Концентрацію ПГМГ-ГФ у фазі целюлозовмісного матеріалу розраховували за різницею між вихідною і рівноважною концентрацією у водній фазі. Ступінь адсорбції ПГМГ-ГФ розраховували за формулою:

$$R = (m_{\text{ads}}/m_0) \cdot 100\% = (m_0 - [m]/m_0) \cdot 100\%,$$

де m_0 - маса ПГМГ-ГФ у вихідному розчині, m_{ads} - маса адсорбованого ПГМГ-ГФ, $[m]$ - маса ПГМГ-ГФ у рівноважному розчині після адсорбції [14].

Дослідження спектрів поглинання здійснювали на інфрачервоному спектрометрі фірми Bruker Vertex 70 (Німеччина) з приставкою Platinum ATR з елементом порушеного повного внутрішнього відбиття (алмазне вікно). Програмне забезпечення OPUS 65 дозволяє реєструвати і обробляти FTIR спектри у

діапазоні довжин хвиль 400-4500 cm^{-1} з точністю вимірювання 0,5 cm^{-1} .

Вогнезахисну ефективність оброблених лісових горючих матеріалів визначали за двома параметрами: втрата маси вогнезахисного зразка лісового горючого матеріалу; лінійна швидкість поширення полум'я (це швидкість поширення полум'я по поверхні горючого матеріалу, тобто, відстань, яку проходить фронт горіння за одиницю часу (м/хв) [9].

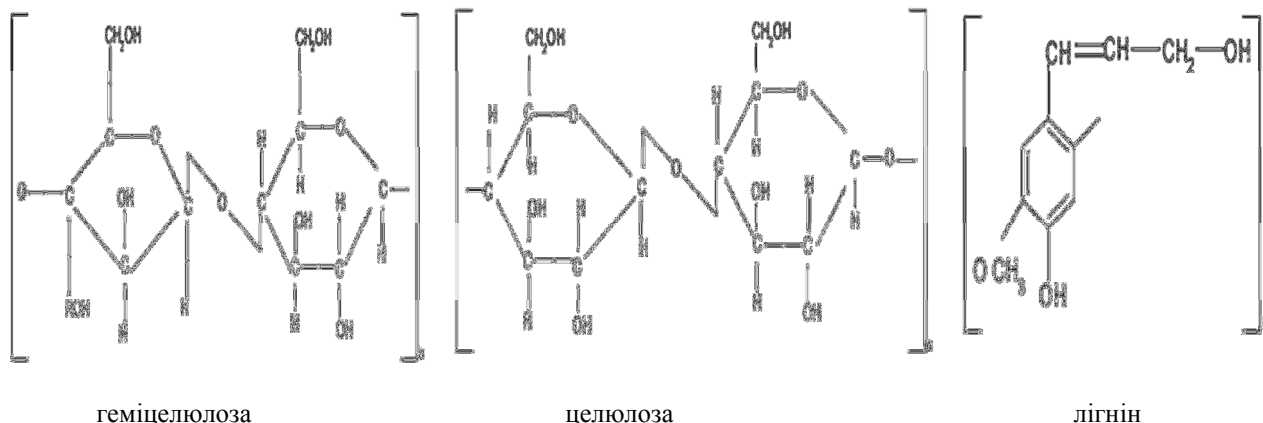
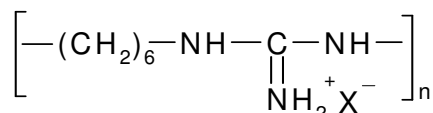


Рис. 1. Структурна формула основних компонентів лісових горючих матеріалів
Fig. 1. Structural formula of the main components of forest fuels

Високу адгезію до аніоноактивно заряджених матеріалів, а саме до лісових горючих матеріалів, мають катіонні поверхнево-активні речовини гуанідинового ряду - (ПГМГ) полігексаметиленгуанідину у вигляді його сольових форм[11]:



(де $\text{X} = \text{H}_2\text{PO}_4^-; \text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ $n=30-90$) полігексаметиленгуанідин гідрофосфату (ПГМГ-ГФ), полігексаметиленгуанідин фосфат карбаміду (ПГМГ-ФК), що серійно виготовляються в Україні під торговими назвами «Гембар» та ФСГ-1 відповідно.

Солі ПГМГ є високомолекулярними похідними специфічної нітрогеновмісної сполуки – гуанідину, що відноситься до класу сильних поліоснов, є поліелектролітом, який містить іоногенні гуанідинові та гексаметиленові групи, що обумовлюють здатність до адсорбції на границі розділу фаз [11,13]. Ізотерми адсорбції в координатах «величина адсорбції (Γ)» та «рівноважна концентрація [C_R]» з високою достовірністю (R^2 0,98–0,99) описуються кривою вигляду:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{max}} (1 - e^{-kC_R}), \quad (1)$$

де Γ_{max} – максимальна величина адсорбції ($\Gamma \cdot 10^{-2}$ г/г) ПГМГ-ГФ залежно від видового складу деревини, k –

Результати дослідження та їх обговорення

Виходячи з теорії будови твердого тіла, лісові горючі матеріали є полімерами рослинного походження, що складаються із суміші природних полімерів: целюлози, лігніну, геміцелюлози та мають негативний заряд поверхні за рахунок наявності гідроксильних груп [12] (рис. 1).

коefficient адсорбції, який визначає форму («крутизну») кривої адсорбції, C_R – рівноважна концентрація ПГМГ-ГФ у розчині при обробленні лісових горючих матеріалів (г/г).

Аналізуючи вигляд кривих ізотерм адсорбції (рис.2) можна зазначити, що адсорбція проходить за моделлю Ленгмюра, оскільки криві мають опуклу форму з насиченням, що круто піднімаються вгору, це дозволяє припустити про наявність хімічної взаємодії (разом із фізичною) між речовиною і деревиною.

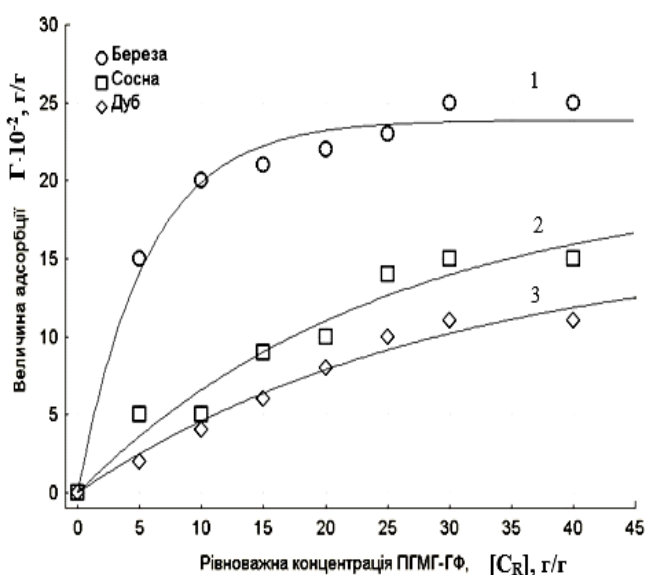


Рис. 2. Ізотерми адсорбції полігексаметиленгуанідин гідрофосфату: 1- береза, 2- сосна, 3- дуб
Fig. 2. Isotherms of adsorption of polyhexamethylene guanidine hydrophosphate: 1- birch, 2- pine, 3- oak

На початковій ділянці ізотерми вігнуті відносно осі концентрації, для березових зразків процес досягає насичення, що відображено у вигляді плато. У випадку сосни та дубу вигляд ізотерм близький до лінійного, що може свідчити про можливість монофункціонального характеру адсорбції, особливо на початковій стадії [14].

Максимальна сорбційна ємність ПГМГ-ГФ на зразках деревини визначається з рівняння (1) та становить від 0,16 до 0,24 г/г залежно від видового складу деревини (табл. 1).

Таблиця 1. Параметри адсорбції ПГМГ-ГФ залежно від видового складу деревини

Table 1. Absorption parameters of PGMG-GF for different wood species

Вид деревини	$\Gamma \cdot 10^{-2}$, г/г	k
Береза	23,9	0,179
Сосна	19,9	0,0403
Дуб	15,9	0,0342

За цих умов величина рівноважної концентрації ПГМГ-ГФ, необхідна для формування напівнасиченого захисного шару становить (г/г): для березових порід – 3,87; для соснових – 17,2; для дубових – 20,3.

Результати експериментального дослідження адсорбції ПГМГ-ГФ на зразках тирси лісових горючих матеріалів аналізували у відповідності з кінетичними моделями псевдопершого і псевдодругого порядку [14]. За моделлю псевдодругого порядку швидкість процесу визначається швидкістю стадії взаємодії між сорбатом та сорбентом, проте в області високих концентрацій, хоча кінетичні криві і лінеризуються найкраще в координатах рівняння псевдодругого по-

рядку, коефіцієнти кореляції за рівнянням псевдопершого порядку є близькими до 1. Така особливість може свідчити про те, що в області низьких концентрацій лімітуючою стадією є взаємодія між ПГМГ-ГФ та гідроксильними групами поверхні. Тоді як в області високих концентрацій свій внесок робить ще й внутрішня дифузія [14].

Загальний процес адсорбції ПГМГ на поверхні целюлозовмісного матеріалу може лімітуватися однією або кількома стадіями: координацією ПГМГ за рахунок гідроксильних груп целюлози, геміцелюлози, лігніну або комплексоутворенням за рахунок координаційних зв'язків з атомами Нітрогену чи Фосфору. Тому подальші дослідження були присвячені встановленню можливої структури утворених на поверхні комплексів. Достатньо інформативним сучасним методом дослідження природної сировини (лісових горючих матеріалів) є інфрачервона спектроскопія (ІЧ) з Фур'є перетворенням, що включає в себе не просто суму смуг поглинання окремих компонентів лісових горючих матеріалів, а включає смуги, що характеризують зв'язки між молекулами целюлози, геміцелюлози та лігніну [15].

Для рослинних матеріалів, до складу яких входить целюлоза, характерні наступні смуги: $3600-3000\text{cm}^{-1}$ ($-\text{OH}$ і $-\text{NH}_2$), 3000 і 2800cm^{-1} ($-\text{CH}-$ і $-\text{CH}_2-$), 1660 і 1600cm^{-1} ($-\text{NH}_2$ і $-\text{C}=\text{O}$), 1430 і 1320cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$), 1380cm^{-1} (кутове коливання $-\text{CH}-$ в $-\text{CHOH}-$), 1160cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$), 1080cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}-$) [15]. Під час адсорбції ПГМГ-ГФ на поверхні лісових горючих матеріалів (соснових зразків) спостерігається зменшення інтенсивності смуги лігніну 1509cm^{-1} (рис.3) по відношенню до стандартизованої смуги целюлози 1028cm^{-1} .

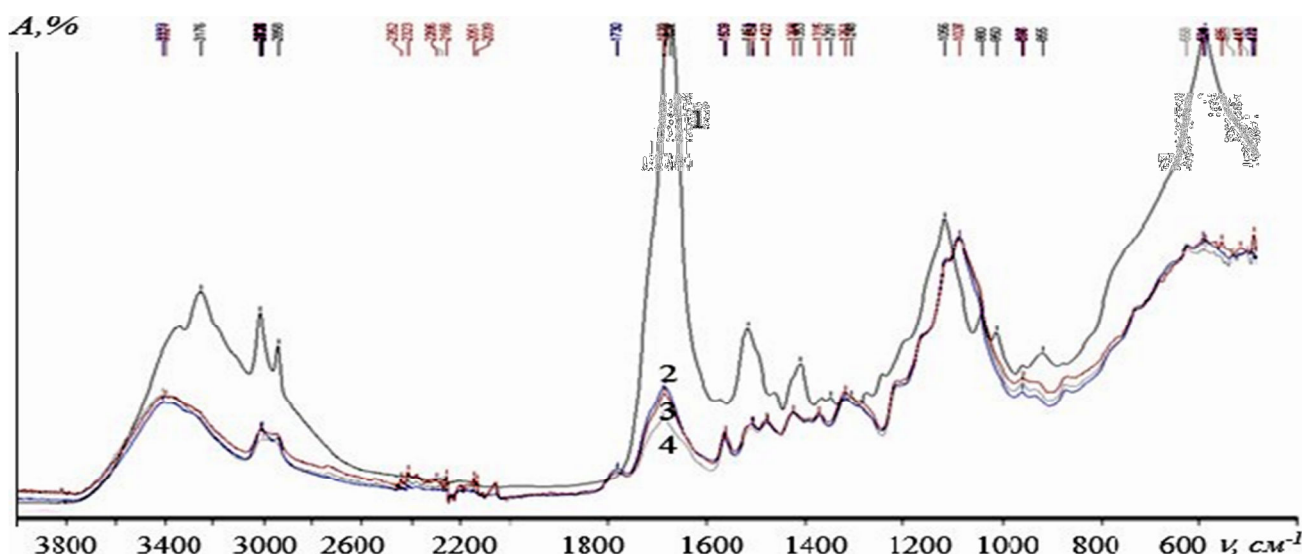


Рис. 3. Спектри ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням ПГМГ-ГФ: 1 – розчин ПГМГ-ГФ 24%, 2 – соснові зразки модифіковані 12% розчином ПГМГ-ГФ; 3– соснові зразки модифіковані 6% розчином ПГМГ-ГФ; 4– соснові зразки модифіковані 3% розчином ПГМГ-ГФ

Fig. 3. Spectra of Fourier Infrared Spectroscopy by the conversion of PGMG-GF: 1 - solution of PGMG-GF 24%, 2 - pine specimens modified with 12% PGMG-GF solution; 3- pine specimens modified with 6% PGMG-GF solution; 4- pine specimens modified with 3% PGMG-GF solution.

За концентрації полімеру 3-12% зміщення смуги лігніну 1509 cm^{-1} не спостерігається, що вказує на переважно фізичний механізм адсорбції через гідроксильні групи целюлози, яка складає майже 70% маси лісових горючих матеріалів. Структурна формула утвореного на поверхні комплексу може бути представлена формулою (рис.4.) Аналізуючи структу-

ру утвореного на поверхні комплексу (рис.4), слід зазначити, що у хімічній взаємодії бере участь лише частина гуанідинових груп, а вільні групи здатні надавати речовині біоцидних властивостей, що може бути використано для проведення профілактичних заходів з метою захисту лісових насаджень від шкідників.

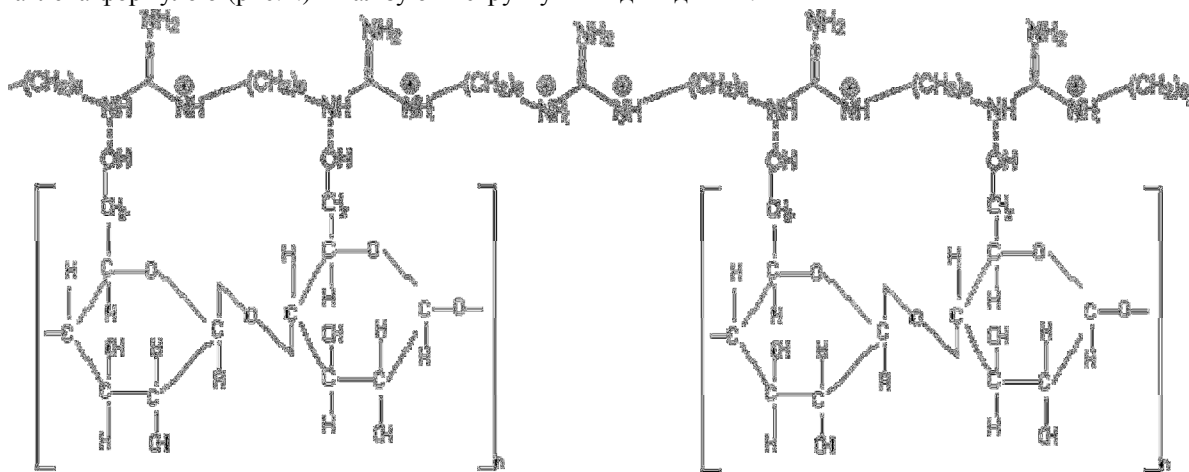
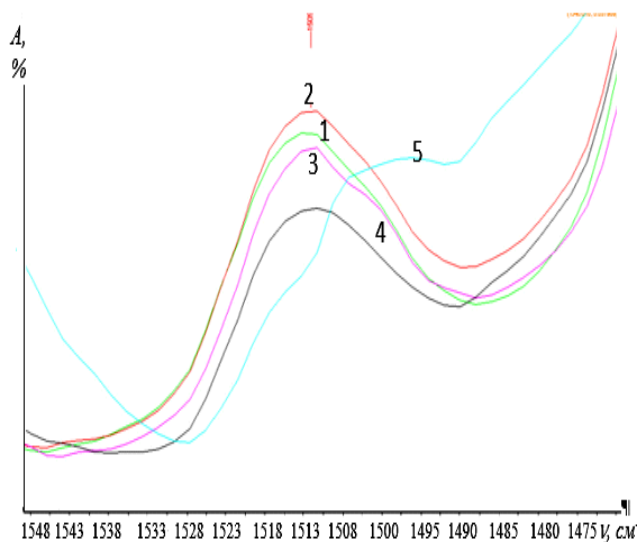


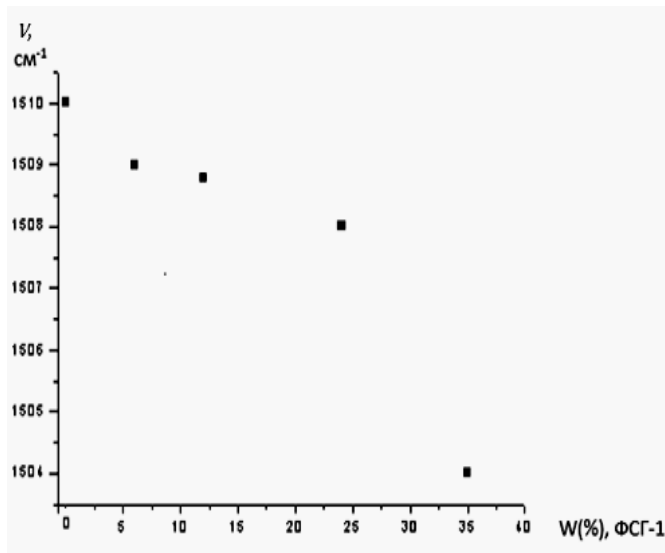
Рис. 4. Структурна формула можливого комплексу ПГМГ-ГФ, утвореного з целюлозою на поверхні лісових горючих матеріалів
Fig. 4. Structural formula of a possible complex of PGMG-GF formed with cellulose on the surface of forest combustible materials

В ІЧ-спектрах соснових зразків лісових горючих матеріалів, оброблених ФСГ-1, спостерігається зміщення смуги поглинання лігніну в короткохвильову область від 1509 cm^{-1} до 1504 cm^{-1} із збільшенням концентрації ФСГ-1 (рис.5-а та 5-б), що обумовлено адсорбцією ФСГ-1 на поверхні лісових

горючих матеріалів, у тому числі і за рахунок гідроксильних груп лігніну. Також в ІЧ-спектрах соснових зразків деревини, оброблених ФСГ-1, спостерігається зменшення інтенсивності смуги поглинання лігніну $1505\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$ по відношенню до смуги геміцелюлози в області 1222 cm^{-1} .



а



б

Рис. 5. Залежність смуг поглинання лігніну від концентрації ФСГ-1: а – фрагмент ІЧ-спектру: 1–соснові зразки не модифіковані, соснові зразки модифіковані 6%(2), 12%(3), 24%(4), 35%(5) розчином ФСГ-1; б – графік зміщення смуги поглинання залежно від концентрації ФСГ-1

Fig. 5. The dependence of lignin absorption bands on the concentration of FSH-1: a - fragment of the infrared spectrum: 1-pine specimens not modified, pine specimens modified 6% (2), 12% (3), 24% (4), 35% (5) FSH-1 solution; b - graph of the displacement of the absorption band depending on the dose of FSH-1.

Виходячи із результатів дослідження, можна констатувати, що шляхом фізичної адсорбції (імобілізації) на поверхні лісових горючих матеріалів є можливим закріплення нітрогенфосфоровмісного полімеру, що одночасно проявляє властивості ПАР.

Закріплення на поверхні лісових горючих матеріалів солей ПГМГ відбувається за рахунок утворення багатоцентрових водневих зв'язків між гідроксильними групами поверхні та аміногрупами ПГМГ. За рахунок утворення багатоцентрових зв'язків солі

ПГМГ достатньо міцно адсорбуються на поверхні лісових горючих матеріалів, що є підставою для отримання стійкого вогнезахисного покриття. У табл. 2 наведено результати експериментального дослідження вогнезахисної ефективності оброблених зразків за кількістю втрати маси зразків лісових горючих матеріалів (гравіметричним методом) та лінійної швидкості поширення полум'я. Виходячи з цих результатів, можна констатувати, що найменшу втрату маси до 7,7% мають зразки деревини, оброблені обприскуванням 35% розчином ФСГ-1 за умови витрат 350 г/м².

Таблиця 2. Вогнезахисна ефективність водних розчинів похідних гуанідину по відношенню до лісових горючих матеріалів
Table 2. Fire resistance of aqueous solutions of guanidine derivatives in relation to forest flammable materials

Хімічний склад вогнезахисної композиції	Втрата маси, %	Лінійна швидкість поширення полум'я, м/хв	Вогнезахисна ефективність на поверхні лісових горючих матеріалах, г/м ²
ПГМГ-ГФ 15%	8,9	0,334	350
ФСГ -1 35%	7,7	0,230	350
ФСГ-1 24%	8,4	0,242	350
ФСГ -1 12%	8,8	0,278	350
Необроблений зразок	80	0,925	–

При визначенні лінійної швидкості поширення полум'я оброблених ФСГ-1 лісових горючих матеріалів (соснові зразки) встановлено її зменшення приблизно у 3-4 рази в порівнянні з необробленими зраз-

ками, а візуальні спостереження вказують на помітне затухання оброблених (обприскуванням) ФСГ-1 зразків лісових горючих матеріалів (рис. 6).

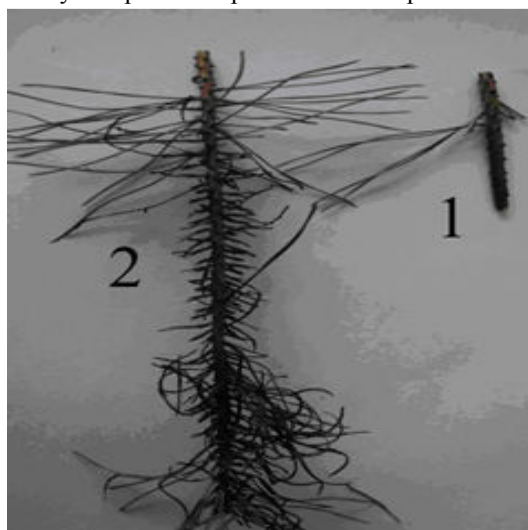


Рис.6. Соснові зразки лісових горючих матеріалів, необроблених (1) і оброблених (2) експериментальними рецептурами (ФСГ-1) після вогневих випробувань.

Fig.6. Pine forest fossil material samples of raw (1) and processed (2) experimental formulations (FSH-1) after fire tests.

Ступінь вигорання біомаси після оброблення ФСГ-1 зменшується за експоненціальним законом (рис. 7).

За параметрами експоненціального тренду розраховано дозу ФСГ-1, яка призводить до двократного зменшення ступеня вигорання, та становить близько 100 г/м².

В інтервалі температур 25-350⁰С ПГМГ є термостійким полімером [13], що уповільнює швид-

кість горіння на початковій стадії, а вище 350⁰С спостерігається розкладання солей ПГМГ на горючій поверхні з утворенням великої кількості нітрогенвмісних йонів (NH₄⁺, NH₃⁺, NH₂⁺, NH₃⁻, NO⁺, NO₂⁺, NO₃⁺), які вступаючи в реакції радикального механізму горіння інгібують активні центри полум'я, а наявність йонів H₂PO₄⁻, HPO₄⁻, PO₃⁻, PO₃⁺, P₂O, P₂O₂⁺, P₂O₃⁺ підвищує ефективність як до гомогенного, так і до гетерогенного інгібування ланцюгових реакцій горіння [13,16].

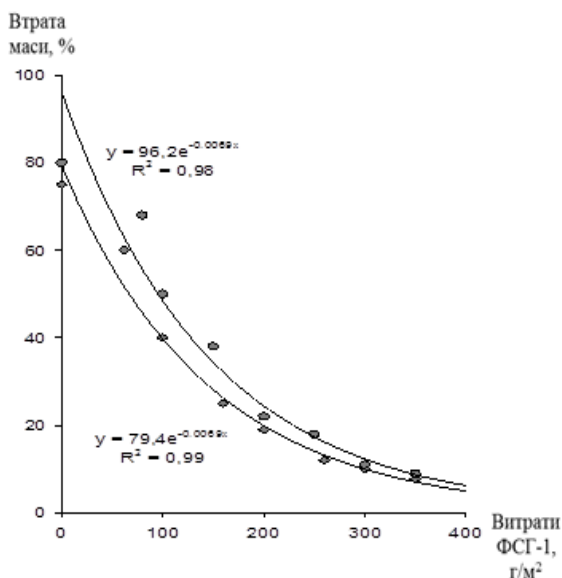
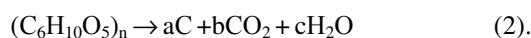


Рис. 7. Вигорання лісових горючих матеріалів при обробленні полігексаметиленгуанідин фосфат карбамідом (ФСГ-1): 1- сосна червона смолиста, 2 – сосна чорна.

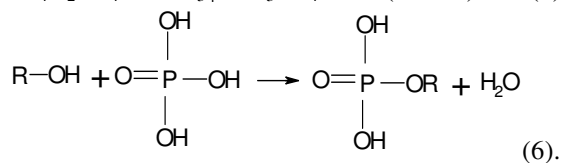
Fig. 7. Burning of forest combustible materials in the treatment of polyhexamethylene guanidine phosphate carbamide (FSG-1): 1- Pinusresinosa, 2- Pinus nigra.

Під час термодеструкції на поверхні целюлозовмісного матеріалу утворюються кислі солі (гідрофосфати, дигідрофосфати) та ортофосфатна кислота, що володіє водовіднімаючими властивостями. За цих умов основна дія H_3PO_4 зводиться до каталізу реакції дегідратації. Наявність H_3PO_4 змінює співвідношення CO/CO_2 у напрямку інгібування прямого окиснення карбону в CO_2 (зменшуючи утворення горючого газу CO), за цих умов значною мірою знижується екзотермічний ефект процесу [10].

Прискорювальна дія H_3PO_4 на процес обуглювання пояснюється гідролітичним розщепленням целюлозовмісного матеріалу до сахарози у присутності кислот із послідовною дегідратацією до вугілля:



Крім того, H_3PO_4 може вступати в реакцію етерифікації з частиною гідроксильних груп з утворенням кислих ефірів. Зазначені процеси можна описати наступними реакціями:



Фосфорилювання целюлози призводить до включення в структуру целюлозовмісного матеріалу фосфатних груп з утворенням газоподібних продуктів розкладу $(NH_4)_3PO_4$ [10].

Отже, завдяки своєму хімічному складу солі полігексаметиленгуанідину можуть одночасно реалізувати декілька параметрів припинення горіння (ізолювання, інгібування, флегматизацію, охолодження) і також можуть бути ефективно закріплені на поверхні целюлозовмісних матеріалів за рахунок багаточисленних водневих зв'язків.

Крім того, досліджені полімери не містять компонентів, які за ступенем дії на організм відносяться до небезпечних або надзвичайно небезпечних. Оскільки саме продукти піролізу лігніну беруть участь в утворенні метилового спирту, оцтової кислоти, газів, зокрема метану та смолистих речовин, то координація полімеру через гідроксильні групи лігніну може призвести до зміни продуктів піролізу деревини у бік зменшення їхньої токсичності, що в рамках даного дослідження породжує потенційно цікавий напрям подальших досліджень. Вони, зокрема, можуть бути орієнтовані на аналіз продуктів термічної деструкції модифікованих солями полігексаметиленгуанідину лісових горючих матеріалів.

Висновки

1. Встановлено, що взаємодія похідних полігексаметиленгуанідину з горючими компонентами лісових екосистем, зокрема деревиною та органами дерев, відбувається за рахунок утворення водневих зв'язків між гідроксильними групами (переважно целюлози) поверхні та аміногрупами полімеру.

2. Показано, що іммобілізація солей полігексаметиленгуанідину збільшує термостійкість целюлозовмісного матеріалу. Утворена на поверхні органів дерев полімерна плівка в умовах лісової пожежі є термостійкою за температури до $350^\circ C$. За вищих температур полімерна плівка розкладається з утворенням нітроген- та фосфорвмісних іонів, які, вступаючи в реакції радикального механізму горіння інгібують активні центри полум'я.

3. Розроблено вогнегасні композиції, які після висихання на поверхні целюлозовмісних матеріалів утворюють водостійкі полімерні плівки з високими характеристиками міцності і пролонгованим біоцидним ефектом, що обумовлено наявністю в складі полігексаметиленгуанідину гуанідинових груп, які об'єднані в загальний полімерний ланцюг.

4. Визначено, що запропоновані композиції, на основі солей ПГМГ, зменшують лінійну швидкість поширення полум'я майже у 3-4 рази в порівнянні з необробленими зразками лісових горючих матеріалів.

5. Вперше запропоновано використання розроблених вогнезахисних композицій, на основі солей полігексаметиленгуанідину, для прокладання профілактичних загороджувальних смуг в найбільш пожежонебезпечних напрямках (періодах) і опорних смуг під час локалізації лісових пожеж та для проведення профілактичних заходів з метою захисту лісових насаджень відшкідників.

Література

1. Основи лісової радіоекології / [Патлай І.М., Давидов М.М., Ландін В.П. та ін.] Київ: Ярмарок, 1999. 251с.
2. Смирнов А.П. Лесная пирология: Учебное пособие / А. П. Смирнов, Е. С.Мельников// СПб: СПбГЛТА.2006. 60с .
3. Иванов В.А. Справочник по тушению природных пожаров/ В.А. Иванов, Г.А. Иванова, С.А. Москальченко // - 2-изд., перераб. и доп. Красноярск, 2011. 130 с.
4. Гуцев Н.Д. Результаты изучения свойств современных огнетушащих составов для борьбы с лесными пожарами /Н.Д. Гуцев, Н.В. Михайлова// Тезисы докладов V Международной научно-практической конференции, 31 мая – 2 июня 2016 г., Санкт-Петербург, ФБУ «СПбНИИЛХ». СПб: СПбНИИЛХ, 2016. 161 с.
5. Арцыбашев Е.С. и др. Разработка огнетушащего состава на основе фосфорноаммонийных солей. / Е.С. Арцыбашев и др. //Лесные пожары и борьба с ними: Сб. ЛенНИИЛХ / Под ред. Е.С. Арцыбашева. Л.: ЛенНИИЛХ, 1989. С.61-69.
6. Арцыбашев Е. С. Разработка огнетушащих составов на основе природного сырья и технологических отходов минеральных удобрений / Арцыбашев Е. С., Гурылев С. М., Пирогова Т. Г. // Борьба с лесными пожарами: труды С-ПбНИИЛХ / Под ред. Е. С. Арцыбашева. С-Пб., 1998. С.60-68.
7. Антонов А.В. Вогнегасні речовини /А.В. Антонов, В.О. Боровиков, В.П. Орел, В.М. Жартовський, В.В. Ковалишин. Київ: Пожінформтехніка, 2004. 176 с.
8. Ковалишин В.В. Пінне гасіння. В.В. Ковалишин, О.К. Васильєва., И.М.Козьяр// -Львів, СПОЛОМ. 2007. 168 с.
9. Демидов П.Г. Горение и свойства горючих веществ: учеб. пособие— 2-е изд., перераб. П.Г. Демидов, В.А. Шандыба, П.П. Щеглов. М. 1981.272 с.
10. Корольченко А. Я. Процессы горения и взрыва /А. Я. Корольченко/ М.: Пожнаука, 2007. 266 с.
11. Гембицкий П. О. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин. П. О. Гембицкий, И. И. Воинцева. Запорожье “Полиграф”, 1998. 44с.
12. Базарнова Н. Г. Химическое модифицирование древесины / Н. Г. Базарнова, И.Б. Катраков, В. И. Маркин. Рос. хим. ж. 2004. № 1 (38). С. 108–115.
13. Магльована Т.В. Екологічні аспекти використання гуанідинових полімерів в умовах надзвичайних ситуацій: [Монографія] Видання друге/ Т. В. Магльована, Т. Ю. Нижник, С. В. Жартовський. Черкаси: видавець ФОП Гордієнко Є.І.,

2017–210 с.

14. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений /Г.В. Лисичкин, А. Ю. Фадеев, А. А. Сердан и др. Под ред. Лисичкина Г. В. М.: Физматлит, 2003.592с.

15. Купцов А.Х. Фурье-спектры комбинационного рассеивания и инфракрасного поглощения полимеров. А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. М.: Физматлит,2001.656с.

16. Каганюк Д.С. Полуэмпирический метод расчета ряда физико-химических параметров. Д.С. Каганюк, В.М. Жартовский. Монография. К.: ИПЦ «Киевский университет», 2006. 273с.

References

1. Patlay, I.M., Davydov, M.M., Landin, V.P. (1999), *Fundamentals of forest radioecology*, Kyiv, 251p.
2. Smirnov, A.P. (2006), *Forest pyrology*, SPBGLTA, 60 p.
3. Ivanov, V.A. (2011), *Handbook for quenching natural fires*, Krasnoyarsk, 130p.
4. Gutsev, N.D. (2016), *Abstracts of the reports of the 5th International Scientific and Practical Conference*, Petersburg, pp.161.
5. Artsybashev, E.S. (1989) *Forest fires and the fight against them*, pp.61-69.
6. Artsybashev, Ye.S., Gurylev, S.M., Pirogova T.G. (1998), *Fighting forest fires* p.60-68.
7. Antonov, A.V., Borovykov, V.O., Orel, V.P., Zhartovskyy, V.M., Kovalyshyn, V.V. (2004), *Extinguishing agents*, Kyiv: Pozhshintekhnika, 176p.
8. Kovalishin, V.V., Vasiliev, O.E., Kozyar, N.M. (2007), *Foam extinguishing*, Lviv, Spolom, 168p.
9. Demidov, V.A., Shandyba, P.P., Shcheglov, P.G. (1981) *Combustion and properties of combustible substances*, Moscow, 272p.
10. Korolchenko, A. Ya. *Combustion and explosion processes*, Moscow, Pozhnauka, 266p.
11. Hembitsky, P.A. (1998), *Polymer biocidal drug polyhexamethyleneguanidine*, Zaporozhe, 44p.
12. Bazarmova, N. G., Katrakov, I. B., Markin, V.I. (2004), *Ros. Chemical Journal*, - № 1 (38). - pp.108–115.
13. Maglyovana, T.V., Nyzhnyk, Y.U., Zhartovsiy S. V. (2017), *Environmental aspects of the use of guanidine polymers in emergency situations*, Monograph, Cherkassy, 210pp.
14. Lisichkin, G.V., Fadeev, A. Yu, Serdan, A.A. (2003), *Chemistry of Surface Grafted Compounds*, Fyzzmatlit, Moscow, 592p.
15. Kuptsov, A.Kh., Zhizhin, G.N. (2001), *Fourier spectra of Raman scattering and infrared absorption of polymers*, Moscow, Fizmatlit, 656 p.
16. Kaganyuk, D.S., Zhartovsky, V.M. (2006), *Semi-empirical method for calculating a number of physicochemical parameters*, Monograph , «Kiev University», 273p.

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА С ГОРЮЧИМИ БИОМАТЕРИАЛАМИ ЛЕСНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Маглевая Т.В., к.х.н., доц., Черкасский институт пожарной безопасности имени Героев Чернобыля НУГЗ Украины
Долін В.В., докт. геол. н., проф., ГУ «Институт геохимии окружающей среды» НАН Украины

Обоснованно научный подход к созданию превентивных средств пожаротушения лесных горючих материалов путем иммобилизации на поверхности азотфосфоросодержащего катионного полимерного поверхностно-активного вещества полигексаметиленгуанидина, что обладает свойствами четвертичной аммонийной соли и полиэлектролита и относится к малотоксичным веществам IV класса опасности. Показано, что фиксация солей полигексаметиленгуанидина на поверхности лесных горючих материалов возможна за счет химического взаимодействия (наряду с физическим) между веществом и древесиной. Установлено, что взаимодействие производных полигексаметиленгуанидина с горючими компонентами лесных экосистем, в частности древесиной и органами деревьев, происходит за счет образования многоцентровых водородных связей между гидроксильными группами (преимущественно целлюлозы) поверхности и аминогруппами полимера, в результате чего соли полигексаметиленгуанидина достаточно прочно адсорбируются на поверхности лесных горючих материалов, что является основанием для получения устойчивого огнезащитного покрытия. В результате иммобилизации на поверхности лесных горючих материалов солей полигексаметиленгуанидина образуется полимерный ингибирующий слой, что подтверждено методами

термического анализа и ИК спектроскопии с Фурье преобразованием. Разработаны огнетушащие композиции на основе солей полигексаметиленгуанидина, которые после высыхания на поверхности целлюлозосодержащих материалов образуют водостойкие полимерные пленки с высокими прочностными характеристиками и пролонгированным биоцидным эффектом, что обусловлено наличием гуанидиновых групп в общей полимерной цепи. Испытания огнезащитной эффективности предложенных композиций указывают на уменьшение линейной скорости распространения пламени почти в 3-4 раза по сравнению с необработанными образцами лесных горючих материалов. Впервые предложено использование разработанных огнезащитных композиций на основе солей полигексаметиленгуанидина, для формирования профилактических заградительных полос в наиболее пожароопасных направлениях (периодах) и проведения профилактических мероприятий с целью защиты лесных насаждений от вредителей.

Ключевые слова: лесные горючие материалы, полигексаметиленгуанидин, превентивная защита, пожаротушение.

MECHANISM OF INTERACTION OF DERIVATIVE POLYHEXAMETHYLENUGANIDIN DERIVATIVES WITH BIOMATERIALS OF FOREST ECOSYSTEMS

Maglyovana T.V., Ph.D., Associate Professor, Cherkasy Fire Safety Institute named after Heroes of Chernobyl, National University of Civil Protection of Ukraine, maglyovana_t@ukr.net

Dolin V. V. D. Sc. (Geol.), SI "Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine"

The scientific approach to creation of preventive means of fire fighting of forest combustible materials is substantiated by immobilization on the surface of a cationic polymeric surfactant of polyhexamethylene guanide, which simultaneously possesses the properties of quaternary ammonium salt and polyelectrolyte and relates to low-toxic substances of the IV class of danger. It is shown that the fixation of polyhexamethyleneguanidine salts on the surface of forest combustible materials is possible due to the chemical interaction (together with the physical) between the substance and the wood. It is shown that immobilization of salts of polyhexamethylene guanidine increases the thermal stability of cellulosic material. As a result of immobilization on the surface of forest combustible materials, a polymeric inhibitory layer is formed, which is confirmed by methods of thermal analysis and Fourier transformation infrared spectroscopy. The polymer film formed on the surface of the organs of wood in the conditions of a forest fire is heat-resistant at temperatures up to 350°C. At higher temperatures, the polymer film decomposes with the formation of nitrogen and phosphorus-containing compounds, which, entering into the reaction of the radical combustion mechanism, inhibit the active centers of the flame. Tests of fire protection efficiency of aqueous solutions of polyhexamethylene guanidine showed a decrease in the linear burning rate by almost 3-4 times compared with untreated samples of forest combustible materials. Fire extinguishing compositions have been developed which, after drying, on the surface of cellulosic materials form waterproof polymer films with high strength characteristics and prolonged biocidal effect due to the presence of guanidinium polyhexamethylene guanidine in the composition of the general polymer chain. For the first time, the use of developed fire protection compositions for laying prophylactic barriers in the most fire hazardous areas (periods) during localization of forest fires and for carrying out preventive measures for the protection of forest plantations from pests is proposed.

Key words: forest combustible materials, polyhexamethylene guanidine, preventive protection, fire extinguishing.