

коливань піранового кільця -C-O-C-;  $\nu$  валентні  $1668 \text{ cm}^{-1}$  відповідають C=C в кільці, а  $\delta$  деформаційні  $852, 760 \text{ cm}^{-1}$  -CH в кільці.

1. Бельский М.Ф. Гетероциклы в органическом синтезе. – К.: Техніка, 1970. – С. 246–254.
2. Онищенко А.С. Диеновий синтез. – М., 1963.
3. Общая органическая химия / Под ред. С.В. Яроцкого. – М.: Химия, 1982. – Т. 2 – С. 543–545.
4. Shulz H., Wagner H. *Synthese und Umwandlungsprodukte des Acroleins* // *Angew. Chem.* – 1950. – Vol. 62. – 5. – P. 105–132.
5. Crombie L., Gold J., Happer S.H., Stoker B.J. // *J. Chem.Soc.* – 1956. – P. 136.
6. Shiraishi T., Ichimura K., Haga T. // *C.A.* – 1975. – Vol. 82. – 156072d.
7. Hsind-Pand, Shui-Tein Chen and Kung-Tsung Wang. *Microwave Induced of 3,4-Dihydro-2H-pyran-2-Carboxaldehyde: A Versatile Linker for Solid Phase Combinatorial Library* // *J. Chinese Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 44. – P. 597–600.
8. Stoner G.G., MsNulty J.S. *Methacrylaldehyde Dimer. Derivatives through the Cannizzaro Reaction* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1950. – Vol. 72. – P. 1531.
9. Кошель Г.Н., Фарберов М.И. Некоторые синтезы на основе метакролеина // *Изв. высш. учеб. зав. СССР. Химия и хим.технология.* – 1964. – № 4. – С. 110–112.
10. Сапрыгина В.Н., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Синтезы на основе 2-этилакролеина // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 1986. – Т. 29. – № 11. – С. 110–112.
11. Сеньків В.М., Маршалок Г.О., Ятчишин Й.Й., Федевич М.Д. Синтез алкіл акролейнів // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 2000. – № 414. – С. 135–138.

УДК 614.841

Г.І. Єлагін, М.М. Братичак\*

Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля,  
\*Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

## МЕЖІ ПОШИРЕННЯ ПОЛУМ'Я І ТЕМПЕРАТУРИ СПАЛАХУ ТРЕТИННИХ ЕТЕРІВ ГЛІЦИДОЛУ ТА ЇХ ПЕРОКСИДНИХ АНАЛОГІВ

© Єлагін Г.І., Братичак М.М., 2005

**Обговорюється вплив “зайвого” (пероксидного) кисню на пожежонебезпечність третинних пероксизаміщених етерів гліцидолу.**

**The influence “superfluous” (peroxydic) oxygen on fire danger of peroxysubstituted tertiary glycydyl's ethers is discussed.**

**Постановка проблеми.** Синтезовані у 1970 році  $\alpha$ -пероксизаміщені аналоги етерів гліцидолу – первинно-третинні діалкілперокси [1] викликали жвавий інтерес хіміків-дослідників як перспективні та доступні ініціатори процесів вільно радикальної полімеризації. У їх присутності можна отримувати телехельні алкілперокси- або епоксизаміщені високомолекулярні сполуки [2–4], а також підвищувати октанове число дизельного пального [5]. При використанні таких сполук виникають питання безпечності як їх одержання, так і застосування.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Найбільш поширеними та наочними показниками ступеню вибухо- і пожежонебезпечності горючих рідин є верхня і нижня концентраційні межі поширення полум'я (ВКМПП та НКМПП, та верхня і нижня температурні межі (ВТМПП та НТМПП) [6, 7]. Тому не завжди можна проводити пряму кореляцію між цими показниками і вибухо- та пожежонебезпечністю горючих рідин. Органічні пероксидні сполуки у багатьох випадках мають температуру термічного розкладу, нижчу, ніж НТМПП, або температуру спалаху. Важливим та актуальним є питання порівняння пожежонебезпечності для непероксидних етерів гліцидолу та їх пероксидних аналогів. Перші з них розкладаються лише за температур, які

перевищують 450–500 К. Пожежонебезпечність цих речовин безпосередньо пов'язана із НТМПП та температурою спалаху. Пероксидні ж аналоги, крім цих показників, вимагають і оцінки термічної стабільності.

**Мета роботи.** Методами, прийнятими у практиці пожежної охорони, розраховані концентраційні та температурні межі поширення полум'я, а також температуру спалаху для синтезованих пероксидних етерів гліцидолу та їх непероксидних аналогів.

**Вихідні речовини та методи досліджень.** Етери гліцидолу отримували і очищали (в основному перегонкою) за методиками, наведеними у [8], а їх пероксидні аналоги – поданими в [1]. Фізико-хімічні властивості досліджених речовин подано в табл. 1 та 2. Верхня і нижня концентраційні межі поширення полум'я визначалися, за прийнятою в практиці пожежної охорони, апроксимаційною формулою, як залежність від кількості молів кисню ( $\beta$ ), необхідної для спалювання одного молу даної речовини [6, 7]:

$$\varphi_n = \frac{100}{a\beta + b} \%,$$

де  $a$  та  $b$  – емпіричні константи, значення яких наводять в довідниках та підручниках.

Таблиця 1

**Фізико-хімічні властивості етерів гліцидолу** CC1OC(C)C1

№ з/п	R	T <sub>кип.</sub> , К (P, мм рт.ст.)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> , г/см <sup>3</sup>	[O] <sub>епі</sub> знайд., %	B
1	CH <sub>3</sub>	383–385	1,4044	0,9810	18,0±0,40	9,5
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	353–355 (90)	1,4083	0,9627	15,4±0,35	11,0
3	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	330–331 (10)	1,4175	0,9148	12,3±0,02	12,5
4	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	347–348 (10)	1,4209	0,8936	10,9±0,25	14,0

Таблиця 2

**Фізико-хімічні властивості епоксипероксидів** CC1OC(C)OC1

№ з/п	R	T <sub>кип.</sub> , К (P, мм рт. ст.)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> , г/см <sup>3</sup>	[O] <sub>епі.</sub> зн./вир., %	[O] <sub>акт.</sub> знайд./вир. %	$\beta$
1 пер.	CH <sub>3</sub>	313–314 (3)	1,4180	0,9609	(11,0±0,02)* /11,0	(11,0±0,05)* /11,0	9,0
2 пер.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	315–316 (0,3)	1,4245	0,9569	(10,3±0,25) /10,0	(9,4±0,60) /10,0	10,5
3 пер.	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	321–322 (0,1)	1,4290	0,9518	(9,5±0,25) /9,2	(8,8±0,50) /9,2	12,0
4 пер.	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	346–347 (0,1)	1,4325	0,9446	(8,7±0,20) /8,5	(8,1±0,50) /8,5	13,5
5 пер.	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	–	1,4345	0,9375	(8,1±0,20) /7,9	(7,6±0,40) /7,9	15,0

За розрахованими значеннями КМПП, з використанням формули P<sub>нас</sub> = 7,6·КМПП, знайдений тиск насиченої пари певної рідини, який відповідає концентрації її парів на нижній та верхній концентраційних межах поширення полум'я. Наближені значення температурних меж, тобто

температур, за яких реалізується такий тиск насиченої пари, знайдені інтерполяцією з експериментально визначених температур кипіння (перегонки) цих рідин за різних значеннях зовнішнього залишкового тиску. Розрахунок температури спалаху проводився за відомою апроксимаційною формулою:  $t_{сп} = 1,14 (НТМПП + 2)$  [6, 7] (формулу розроблено для умови, що температура приймається в °С).

**Результати досліджень та їх обговорення.** У табл. 3 наведено результати розрахунку КМПП, ТМПП та температури спалаху для етерів гліцидолу (епоксидовмісних непероксидних сполук), а у табл. 4 – відповідні дані для пероксидних аналогів цих речовин – 1,2-епокси-3-трет-алкілперокси-пропанів.

Таблиця 3

**Показники пожежної небезпечності етерів гліцидолу**

№ з/п	R	$\beta$	Нижня межа			Верхня межа			$T_{спал. К}$
			КМПП, %	$P_{нас.}$ мм рт. ст.	ТМПП, К	КМПП, %	$P_{нас.}$ мм рт. ст.	ТМПП, К	
1	CH <sub>3</sub>	9,5	1,1	8,7	312	7,2	54,9	354	320
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11,0	1,0	7,6	322	6,7	50,7	363	331
3	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	14,0	0,8	6,0	350	5,8	43,9	399	363
4	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	15,5	0,7	5,1	365	5,2	41,6	420	380

Таблиця 4

**Показники пожежної небезпечності епоксипероксидів**

№ з/п	R	$\beta$	Нижня межа			Верхня межа			$T_{спал. К}$
			КМПП, %	$P_{нас.}$ мм рт. ст.	ТМПП, К	КМПП, %	$P_{нас.}$ мм рт. ст.	ТМПП, К	
1 пер.	CH <sub>3</sub>	9,0	1,2	9,2	336	7,4	56,2	389	347
2 пер.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10,5	1,0	7,9	389	6,8	52,0	426	408
3 пер.	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	12,0	0,9	7,0	414	6,3	48,2	454	436
4 пер.	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	13,5	0,8	6,2	435	5,9	44,9	481	460
5 пер.	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	15,0	0,7	5,6	455	5,5	42,0	502	482

Порівнюючи температурні межі поширення полум'я і температуру спалаху пероксидних етерів гліцидолу, їх непероксидних аналогів, не важко побачити, що і НТМПП, і температура спалаху для епоксипероксидів мають суттєво більші значення. На перший погляд, це свідчить про меншу пожежну небезпечність пероксидних сполук. Але не треба забувати, що ідеться про НТМПП і температуру спалаху сумішей парів цих речовин з повітрям.

Зрозуміло, що менша леткість алкілпероксидних сполук, порівняно з відповідними етерами гліцидолу, приводить, за однакової температури, до нижчої концентрації парів алкілпероксидів у повітрі. Крім того, формалістичний розрахунок цих температурних параметрів не враховує головні під час роботи з нестійкими сполуками показники – термостабільність речовин різного класу і залежність їх термостабільності від домішок певної природи. Однак, як доведено [9, 10], вже при концентрації в 0,01 моль/л в розчині толуолу пероксид (1 пер.) за температури 403 К розкладається з константою швидкості  $1,66 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Домішки 0,001 моль/л FeCl<sub>3</sub> збільшують цю константу в 9–10

разів, а домішки такої самої кількості аскорбінової кислоти – в 20 разів. У звичайних умовах чисті епоксиперокси (1 пер.–5 пер.) зберігають свою стабільність до температури 380–390 К, але під час раптового нагрівання або в присутності вищевказаних і деяких інших домішок здатні розкладатися з утворенням вільних радикалів, що в певних умовах може привести до вибуху.

Таким чином, доведено, що температура спалаху всіх досліджених епоксидних первинно-третинних діалкілпероксидів, за винятком першого з них (1 пер.), вища за температуру їх розкладу. Отже, на відміну від етерів гліцидола, при роботі з їх пероксидними аналогами основну увагу треба звертати не на можливість спалаху і займання їх парів, а на можливість термічного або каталітичного розкладу речовини у рідкому стані.

1. А. с. 295755 СССР, МКИ С 07с 73/00. Способ получения эпоксиперекисей / Т.И. Юрженко, Г.И. Елагин, А.Н. Карпенко, Г.Н. Паладийчук (СССР). – № 1411255/23-4; Заявл. 16.03.1970; Оpubл. 12.11.1971, Бюл. № 8. 2. А. с. 382649 СССР, МКИ С 08f 23/00. Способ получения полистирола, содержащего эпоксигруппы / Е.И. Сембай, Г.И. Елагин, Т.И. Юрженко, Н.В. Карпяк (СССР). – № 1683173/23-5; Заявл. 19.07.1971; Оpubл. 23.05.1973, Бюл. № 23. 3. Братычак М.Н., Вострес В.Б., Пучин В.А. Синтез пероксидных олигомеров с использованием в качестве телогена 1,2-эпокси-3-трет-бутилпероксипропана // Высокомолекул. соед. Сер. Б. – 1988. – Т. 30, № 6. – С. 405–409. 4. Елагин Г.И., Мизюк В.Л., Раевская Л.П. Изучение спектров 1,2-эпокси-3-трет-бутилпероксипропана и его химических реакций с растворимыми производными целлюлозы // Вестн. Львов. ун-та. Сер.Химическая. – 1985. – Вып. 26. – С. 47–49. 5. Єлагін Г.І., Проценко Ю.В., Биков О.С., Капля А. М. Органічні пероксидні сполуки як модифікатори властивостей дизельного пального // Вісн. Черкаського інж.-технолог. ін-ту. – 2001. – № 3. – С. 48–51. 6. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. – М.: Химия, 1981. – 272 с. 7. Єлагін Г.І., Шкарабура М.Г., Кришталь М.А., Тищенко О.М. Основи теорії розвитку і припинення горіння (Скорочений курс). – Черкаси: ЧПБ, 2001. – 448 с. 8. А. с. 372218 СССР, МКИ С 07d 1/18. Способ получения простых эфиров глицидола / Т.И. Юрженко, Г.И. Елагин (СССР). – № 1615907/23-4; Заявл. 27.01.1971; Оpubл. 01.03.1973, Бюл. № 13. 9. Єлагін Г.І., Марковська Р.П., Кришталь М.А., Шутенко В.І. Дослідження термічного розкладу 1,2-эпокси-3-трет-бутилпероксипропана // Наук. зб. Черкаського ін-ту пожежної безпеки. – Черкаси: ЧПБ, 1998. – Вип. 1, кн. 1. – С. 32–34. 10. Єлагін Г.І., Проценко Ю.В. Залежність швидкості термічного розкладу діалкілпероксидозаміщених епоксидів від будови замісника // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 1. – С. 26–29.