УДК 614.84:536.7

ПОРІВНЯННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ТА РОЗРАХУНКОВИХ ЗНАЧЕНЬ ТЕПЛОТ ЗГОРАННЯ АЛКІЛГЛІЦИДНИХ ЕТЕРІВ, ЯК ЕЛЕМЕНТ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЦИВІЛЬНОЇ БЕЗПЕКИ

https://doi.org/10.33269/nvcz.2025.1.(19).4-14

Нуянзін В. М.*, ORCID iD 0000-0003-4785-0814
Майборода А. О., ORCID iD 0000-0001-6108-9772
Даник О. М., ORCID iD 0009-0003-6849-3403
Журбинський Д. А., ORCID iD 0000-0002-7225-5606
Гончар С В., ORCID iD 0000-0003-4806-7012
Ножко І. О., ORCID iD 0000-0003-1554-0088
E-mail: nuyanzin@gmail.com

Національний університет цивільного захисту України, Україна

ІНФОРМАЦІЯ ПРО СТАТТЮ

Надійшла до редакції: 10.04.2054
Пройшла рецензування: 25.04.2025

КЛЮЧОВІ СЛОВА:

теплота згорання, етери гліцидолу, експериментальні методи, розрахункові способи, порівняння точності методів.

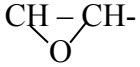
АНОТАЦІЯ

Проведено співставлення теплот згорання чотирьох етерів гліцидолу - найбільш типових представників епоксидних сполук, визначених експериментально і розрахованих методами, які застосовуються в теорії горіння. В довідниках і в літературних джерелах відомості по цих значеннях наведені лише для окремих представників і лише визначені експериментально. Між тим, починаючи з середини минулого сторіччя, епоксидні сполуки набули широкого використання в промисловості і в побуті. Маючи в своєму складі значний відсоток карбону та гідрогену всі вони відносяться до речовин горючих. До того ж, нижчі представники цього ряду достатньо летючі (температура кипіння метилгліцидолу 110^0С), що вимагає уваги до забезпечення цивільної безпеки при їх виробництві і застосуванні. Одним із найважливіших показників пожежонебезпечності речовин є теплота згорання. Останню оперативно і без значних витрат в кожному конкретному випадку можна визначити розрахунком. Але, зважаючи на наявність значної енергії напруженості в епоксидному циклі, розрахунок за відомими методами в цьому випадку супроводжується значними похибками. Для отримання надійних даних необхідно оцінити ці похибки, які в даному випадку дає кожен з методів, і визначити напрямки вдосконалення найбільш придатного з методів. Розрахунок теплоти згорання метилгліцидолу, етилгліцидолу, н-бутилгліцидолу та трет.-бутилгліцидолу проведено за формулою Д.І. Менделєєва, за методом Хандрика та за різницею енергій зв'язків між атомами у вихідних етерах гліцидолу і у продуктах їх згорання. Похибка розрахунку за кожним з методів оцінювалась порівнянням отриманих значень з дійсними величинами теплот згорання, знайденими раніше експериментальним спалюванням цих етерів у калориметричній бомбі. Виявлено, що розрахунок теплоти згорання етерів гліцидолу за формулою Д.І.Менделєєва дає результат, більший дійсного на 3,0%, розрахунок за методом Хандрика – результат, більший дійсного на 1,7%. Формальний же розрахунок за енергіями зв'язків не враховує внутрішньомолекулярного впливу атомів і груп атомів та міжмолекулярного впливу молекул, а головне, енергії напруженості в епоксидному циклі. Напруженість же в епоксидному циклі значно ослаблює і карбон-карбонові і карбон-оксигенові зв'язки. Останнє виливається в отримання результатів, значно (порядку 20%) нижчих за дійсні. За результатами дослідження рекомендовано при оцінці теплоти згорання епоксидних сполук на даний момент обирати розрахунок за методом Хандрика. Не дивлячись на емпіричність цього способу, він забезпечує достатньо прийнятні результати. В подальшому ж, для використання теоретично обґрунтованого методу розрахунку за енергіями зв'язків між атомами, необхідно встановити точне значення енергії напруженості в епоксидному циклі.

Постановка проблеми. Моноепоксидні сполуки, зокрема етери гліцидолу широко використовуються в промисловості в якості розріджувачів епоксидних смол і в якості напівпродуктів для синтезів великої кількості товарних продуктів органічної хімії. Значний вміст в молекулах цих речовин карбону (55% і більше) та гідрогену (9% і більше) і певна летючість (нижчі представники мають температуру кипіння в районі 110^0C) вимагають значної уваги до питань забезпечення цивільної безпеки при їх виробництві і використанні. Між тим, в літературних джерелах дані про показники пожежонебезпечності моноепоксидів, зокрема про їх теплоти згорання, практично відсутні. Лише в одній із знайдених робіт наведено результати експериментального визначення теплоти згорання алкілових етерів гліцидолу. Спроб же застосування для визначення цього показника розрахункових методів не зафіксовано. А саме розрахунок, на відміну від експерименту, дає можливість визначити потрібну величину оперативно, без великих витрат часу і без складного та дорогого обладнання. В епоксидних сполуках розрахунок теплоти згорання відомими методами ускладнюється наявністю в молекулах явища напруженості епоксидного циклу. На сьогоднішній день проблема придатності для розрахунку теплоти згорання епоксидних сполук кожного з відомих методів не вирішена і вимагає ретельного дослідження.

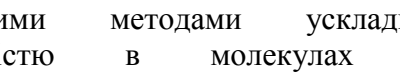
Аналіз останніх досліджень та публікацій.

Синтезовані в середині минулого сторіччя сполуки з епоксидним кільцем -



швидко набули широкої популярності [1]. Найбільший їх споживач - виробництво епоксидних смол. В такому виробництві в якості затверджувача переважно застосовуються ді- та поліаміни і ді- та поліоли. В якості ж основного зшиваючого агента – виключно сполуки, які містять дві і більше епоксидні групи. На жаль, безпосередня взаємодія діепоксидів із затверджувачами дає вироби міцні, але крихкі, повністю позбавлені пластичності. Для отримання потрібного балансу між міцністю і пластичністю застосовують активні розріджувачі – етери гліцидолу різної молекулярної маси [2]. Маючи групу, аналогічну діепоксидним мономерам, ці сполуки на різних стадіях поліконденсації вбудовуються в тримірні полімерні утворення і, в залежності від своєї молекулярної маси і активності, забезпечують потрібний комплекс властивостей готового виробу.

Крім застосування в якості розріджувачів епоксидних смол, мономерні епоксиди знайшли і самостійне значення. Наявність реакційноздатного епоксидного кільця робить їх незамінними у виробництві великої кількості похідних, зокрема поліолів, целозольвів і інших пластифікаторів для полімерних сполук [3,4]. В Україні мономерні епоксиди найбільш активно досліджуються у Львівській Політехніці. Тут вперше у світовій практиці були синтезовані сполуки, які містять в одній молекулі епоксидну і пероксидну групи: 1,2—епокси-3-трет.- бутилпероксипропан



та його трет.-амілові і трет-гексилові аналоги [5]. В хімії високомолекулярних сполук епоксипероксиди забезпечують проведення прищепленої співполімеризації мономерів з подвійними зв’язками до матриць з гідроксильними групами. Зокрема, такі процеси були проведені з отриманням бісфенолових похідних [6], метакриловмісної похідної діанової смоли ЕД-22 [7], монометакрилатної похідної смоли ЕД-24 [8], карбоксилвмісних пероксидних олігомерів з епоксидними групами [9], олігомерів на основі епоксидної смоли та акрилової кислоти [10]. Дослідження епоксипероксиду в якості просочувального агенту текстильного корду для шин великовантажних автомобілів, проведені в інституті шинної промисловості (м. Дніпро), показали значне підвищення такого важливого експлуатаційного

показника як міцність на розрив [5]. Пероксидна група цих сполук вбудовується в гумову основу шини, а епоксидна – зв'язується з гідроксилами корду. Кожного року хіміки синтезують і запускають у виробництво все нові і нові сполуки такого типу і всі вони, маючи у своїй структурі значний відсоток гідрогену і карбону, здатні горіти з виділенням великої кількості теплоти. Між тим пожежонебезпечність епоксидів, зокрема достатньо летючих мономерних представників цього класу, досліджується недостатньо. В-основному увага приділяється отриманню нових типів епоксидних смол. Досліджується можливість надання їм термопластичності [11] та термостабільності [12], підвищення адгезійних властивостей [13], застосування нових отверджувачів [14] і нових модифікаторів [15], навіть модифікація електрогідравлічним ударом [16]. Увага ж на пожежонебезпечність, якщо і зверталася, то лише у випадку готових високомолекулярних виробів. Досліджувалося зниження горючості цих виробів шляхом використання гліциділсиланових [17] і фосфорних сполук [18], надання епоксидним композиціям властивостей самозатухання модифікацією їх купрум сульфатом [19] та купрум карбонатом [20], тощо. Дослідження ж показників пожежонебезпечності низькомолекулярних епоксидів лишається поза увагою дослідників, хоча саме ці сполуки значно небезпечніші, ніж їх високомолекулярні похідні.

В Національному університеті цивільного захисту України проводиться планомірне вивчення теплотехнічних характеристик епоксидних мономерів і інших похідних гліцидолу. Експериментальне визначення теплоти згорання вимагає складного обладнання, великих працевитрат і не завжди є обов'язковим. До того ж, в деяких випадках воно просто неможливе. Так, епоксиди, які містять пероксидну групу, при спробі спалювання їх у калориметричній бомбі, вибухають, не встигнувши прореагувати з киснем. В багатьох випадках можна обійтися достатньо точним розрахунком потрібного показника. Розрахункові методи визначення набагато простіші і оперативніші, ніж експериментальні. Але епоксидний цикл відрізняється помітною енергією напруженості і розрахунок відомими методами енергетичних характеристик сполук, які містять такий цикл, супроводжується значними помилками. Визначити придатність кожного з методів розрахунку для визначення потрібних показників певного класу сполук можна порівнявши результати розрахунків окремих представників цього класу з даними, отриманими для цих представників експериментально.

Формулювання цілей дослідження. Провести дослідження з оцінки точності визначення теплоти згорання сполук, які містять епоксидний цикл, прийнятими розрахунковими методами. Зробити висновок про похибки, якими супроводжується використання кожного з методів і там, де необхідно, запропонувати розробку поправок, які б збільшували достовірність отримання потрібної величини розрахунковим методом.

Виклад основного матеріалу.

На прикладі чотирьох етерів загальної формули

$CH_2 - CH - OR$, де $R = CH_3$, C_2H_5, н-C_4H_9

O

та трет.-C_4H_9,

проведено співставлення значень теплот згорання, отриманих експериментальним шляхом і розрахунком за методами, які звичайно застосовуються в теорії розвитку та припинення горіння. Абсолютно точні значення будь-якої величини дає лише ретельно виконаний експеримент. В даній роботі за точні значення теплот згорання обраних етерів гліцидолу взято дані, наведені в [21], де вони були отримані шляхом спалювання в сучасній калориметричній бомбі з ізотермічною оболонкою ретельно очищених метил-,

етил-, н-бутил- та трет.-бутилгліцидолу у кисні, звільненому від домішок.

Із розрахункових методів визначення теплоти згорання будь-якої речовини найточнішим безперечно є розрахунок за наслідком із закону Геса. За цим методом теплоту згорання речовини, яка досліджується, визначають як різницю між сумою теплот утворення продуктів реакції згорання і сумою теплот утворення вихідних речовин, тобто в даному випадку сумою теплоти утворення спалюваної речовини і теплоти утворення кисню. Остання для кисню у формі O_2 дорівнює 0. Для етерів гліцидолу теплоти утворення у довідниках відсутні, а їх значення, наведені в [21], розраховані за наслідком із закону Геса на основі експериментально визначених теплот згорання. Отже порівнювати ці величини немає ніякого сенсу. Ясно, що збіг буде стовідсотковим.

З інших методів найпростішим є розрахунок за формулою Д.І.Менделєєва [22]. В основу цієї формули Д.І. Менделєєв заклав знайдене експериментально: «несомненное» (з точністю до 1%) на той час значення теплоти згорання чистої клітковини (4190 ккал/кг), середнє значення для нафтового палива і середнє значення для жирного кам'яного вугілля (8110 ккал/кг). Значення 34500 ккал/кг для водню (гідрогену), запропоноване до того Дюлонгом, він замінив на 30000 ккал/кг. Для оксигену та нітрогену було введено величини зі знаком «-», знов-таки знайдені експериментально. Формула, яку запропонував Д.І. Менделєєв, мала вигляд:

$$Q_в = 81C + 300H – 26(O+S) \text{ ккал/кг}. \quad (1)$$

Після переведення одиниць виміру з ккал у кДж за цим методом орієнтовне значення вищої теплоти згорання речовини і донині вираховують за формулою

$$Q_в = 339,4C + 1257H - 108,9 (O+N-S) \text{ кДж/кг, де} \quad (2)$$

C, H, O, N, S – масова відсоткова кількість у суміші відповідно карбону, гідрогену, оксигену, нітрогену та сульфуру. Перевірку методу будо проведено на статистичних даних із спалювання вуглеводнів лінійної структури та оксиген-, сульфур- і нітрогенпохідних цих вуглеводнів. Прості, здебільшого sp^3 - sp^3 σ-зв'язки в цих сполуках мало впливають на їх енергетичні характеристики і у випадку таких речовин застосування цієї формули значних похибок не викликає. В більш складних молекулах на результат помітно впливають внутрішньомолекулярна і міжмолекулярна взаємодія між собою хімічних елементів і їх угрупувань: індукційний вплив, впливи хімічного поля, енергія напруги і інше. І чим молекула складніша, тим достовірність отриманих даним розрахунком значень менша. По суті, метод є емпіричним, позбавленим будь-якого теоретичного обґрунтування.

Значно ближчими до дійсного значення є результати розрахунку за методом Хандрика [23], в якому основний розрахунок за інгредієнтами, пов'язаними з атомарним складом, доповнюється поправками на особливість будови даної молекули, зокрема на розгалуженість кістяку, присутність карбонових циклів, наявність в молекулі подвійних чи потрійних зв'язків, гідроксильних, карбонільних чи карбоксильних груп, гетерозамісників і ін. Поправки знов-таки емпіричні, і розрахунок вимагає таблиць з цими попередньо визначеними константами на наявні структурні особливості. В стандартній формулі

$$-\Delta H^\circ_{зг.} = 4,184(\sum a_1+2\beta\sum b_1) \quad (3)$$

коефіцієнт β визначається як стехіометрій коефіцієнт перед молекулою кисню у хімічному рівнянні згорання даної речовини в кисні. Це, до речі, супроводжується деякими похибками. Адже в хімічному рівнянні згорання, для всіх ізомерних сполук коефіцієнт β буде однаковим, а теплота згорання, яка

залежить і від будови молекули, насправді відрізняється. Зокрема, це стосується молекул, які в структурі містять гетерогенні, наприклад гліцидні, циклі, і ізомерних ним молекул без таких особливостей структури. Основні структурні константи a_1 та b_1 вважаються сталими для насичених нерозгалужених вуглеводнів і наведені у відповідних таблицях. Додаткові поправки теж зведені у таблицях і повинні додаватися (або, в залежності від наведеного знаку, відніматися) до основних структурних констант. Метод більш точний, але менш зручний. До того ж, врахувати всі різновиди структурних видозмін органічних молекул неможливо і для багатьох молекул метод просто непридатний.

Теоретично найбільш обґрунтованим виглядає метод визначення теплоти згорання із залученням енергій зв'язків між атомами [24]. Потрібне значення вираховується за різницею суми таких енергій в продуктах реакції і у вихідних речовинах:

$$-\Delta H^{\circ}_{зг.} = \sum E_{пр.} - \sum_{вих.} \quad (4)$$

Це дає змогу врахувати взаємний вплив на теплоту згорання молекули атомів, пов'язаних між собою (ближній вплив). Але взаємний внутрішньомолекулярний і міжмолекулярний вплив груп атомів і тут залишається поза увагою.

Проведення розрахункових досліджень

За формулою Д.І. Менделєєва

При розрахунках за цією формулою спочатку обчислювалися молекулярна маса кожної сполуки (М) і відсотковий вміст в ній карбону [С], гідрогену [Н] та оксигену [О]. Далі за формулою (2) знаходилася вища теплота згорання ($Q_{вища}$) у кДж/кг, яка переводилася у мольну теплоту згорання за формулою

$$\Delta H^{\circ}_{зг.} = MQ_{вища}/1000(кДж/моль) \quad (5)$$

Отримані результати наведені в таблицях 1 та 2.

Таблиця 1 – Склад досліджених етерів гліцидолу

№ з/п	Речовина	Валова формула	М	Вміст, %		
				[С]	[Н]	[О]
1	2	3	4	5	6	7
1	Метилгліцидол	$C_4H_8O_2$	88	54,55	9,09	36,36
2	Етилгліцидол	$C_5H_{10}O_2$	102	58,82	9,80	31,38
3	н-Бутилгліцидол	$C_7H_{14}O_2$	130	64,62	10,76	24,62
4	трет.-Бутилгліцидол	$C_7H_{14}O_2$	130	64,62	10,76	24,62

Таблиця 2 – Розрахунок за формулою Д.І. Менделєєва теплоти згорання досліджених етерів

№ з/п	Речовина	339,4С	1257Н	-108,9О	$Q_{вища}$, кДж/кг	М	$-\Delta H^{\circ}_{зг.}$, кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Метилгліцидол	18514,27	11426,13	-3959,60	25980,80	88	2286,31
2	Етилгліцидол	19963,51	12318,60	-3417,28	28864,83	102	2944,21
3	н-Бутилгліцидол	21932,03	13525,32	-2681,12	32776,23	130	4260,91
4	трет.-Бутилгліцидол	21932,03	13525,32	-2681,12	32776,23	130	4260,91

За методом Хандрика

При цих розрахунках спочатку з хімічного рівняння згорання кожного етеру гліцидолу у кисні визначався стехіометричний коефіцієнт β.

$C_4H_8O_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 4H_2O$ β=5

Метилгліцидол

$C_5H_{10}O_2 + 6{,}5O_2 = 5CO_2 + 5H_2O$ β=6,5

Етилгліцидол

$C_7H_{14}O_2 + 9{,}5O_2 = 7CO2 + 7H_2O$ β=9,5

Бутилгліцидоли

Основні структурні константи для нерозгалужених насичених вуглеводнів за нормальних умов в стані рідини дорівнюють: a_1=5,7; $в_1$=52,08 [23]. З чотирьох досліджених етерів гліцидолу розгалуження карбонового кістяку має тільки трет.-Бутилгліцидол. Тож у випадку цієї сполуки до константи a_1 треба додати (-3.7). а до константи $в_1$ +0,09 [23]. Всі чотири похідні гліцидолу за нормальних умов знаходяться в стані рідини і містять етерну групу. Тому до константи a_1 треба додати 15,5, а до константи $в_1$ 0,02 [21]. Крім того, у всіх чотирьох рідинах наявне епоксидне кільце. Це виливається в необхідність додати до константи a_1 41,0, а до константи $в_1$ (-1,05). В методі Хандрика за формулою (3) теплота згорання отримується у мольній формі: $\Delta H^\circ_{зг.} = 4{,}184(\sum a_1 + 2\beta\sum b_1)$. Задля наочності вона перераховувалася і у більш звичні одиниці виміру за формулою

$$\text{и } Q_{вища} = 1000\Delta H^\circ_{зг}/M \qquad (6)$$

Отримані результати наведені в таблицях 3 та 4.

Таблиця 3 – Розрахунок констант формули Хандрика для досліджених етерів гліцидолу

№ з/п	Речовина	Константи									
		a_1					$в_1$				
		Осн.	Додаткові			Разом	Осн.	Додаткові			Разом
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Метилгліцидол	5,7	-	15,5	41,0	62,2	52,08	-	0,02	-1,05	51,05
2	Етилгліцидол	5,7	-	15,5	41,0	62,2	52,08	-	0,02	-1,05	51,05
3	н-Бутилгліцидол	5,7	-	15,5	41,0	62,2	52,08	-	0,02	-1,05	51,05
4	трет.-Бутилгліцидол	5,7	-3,7	15,5	41,0	58,5	52,08	0,09	0,02	-1,05	51,14

Таблиця 4 – Розрахунок за формулою Хандрика теплоти згорання досліджених етерів

№ з/п	Речовина	β	a_1	$в_1$	$-\Delta H^\circ_{зг.}$, кДж/моль	M	$Q_{вища}$, кДж/кг
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Метилгліцидол	5	62,2	51,05	2396,18	88	27229,28
2	Етилгліцидол	6,5	62,2	51,05	3036,96	102	29774,08
3	н-Бутилгліцидол	9,5	62,2	51,05	4318,52	130	33219,35
4	трет.-Бутилгліцидол	9,5	58,5	51,14	4310,19	130	33155,30

За різницею енергій зв'язків

Утворення з атомів хімічного зв'язку між ними супроводжується виділенням певної кількості енергії. При умові вимірювання за стандартних умов, цю кількість позначають як енергію даного типу зв'язків. Сума таких енергій при утворенні речовини визначається як енергія утворення речовини (Е) і вимірюється у кДж/моль. Ця енергія являє собою міру міцності зв'язку між атомами в даній молекулі. На розрив зв'язку чисельно необхідно витратити ту ж кількість енергії, яка була виділена при його утворенні. За умов ненадходження енергії (теплоти) ззовні, реакції між речовинами, у тому числі реакція горіння, можливі лише, якщо утворення продуктів реакції супроводжується виділенням більшої кількості енергії за рахунок створення нових зв'язків, ніж її витрачається на розрив старих, тобто коли загальна енергія системи зменшується. В реакціях горіння зменшення енергії системи відбувається шляхом виділення теплоти згорання. Отже, вимірюючи теплоту згорання в термоізольованому приладі, можна точно визначити різницю між сумою енергій зв'язків продуктів згорання і сумою енергій зв'язків вихідних речовин. А, значить, законною є і зворотна операція – розрахунок теплоти згорання за різницею між сумою енергій зв'язків продуктів згорання і сумою енергій зв'язків вихідних речовин. Енергії найбільш типових

зв'язків визначалися великою кількістю дослідників і найбільш вірогідні значення наводяться в довідниковій літературі. Однак переоцінювати точність цього методу теж не варто, так як в літературі представлені дані, отримані при спалюванні лише відносно простих речовин: молекул H_2, CO, CH_4 і т.п. А енергія зв'язку між атомами в молекулі залежить не тільки від атомів, пов'язаних між собою, а і від їх хімічного оточення, яке результується в індукційний вплив, ефект впливу кратних зв'язків і, як в нашому випадку, ефект напруженості епоксидного циклу. Тим не менше, застосування цього методу у випадку простих речовин, завдяки своїй простоті, має певні переваги. З структурних формул досліджених етерів гліцидолу можна зробити висновок про типи зв'язків між атомами в їх молекулах і про кількість таких зв'язків, а з наведених вище хімічних рівнянь згорання цих речовин в кисні – про типи зв'язків між атомами в продуктах згорання і, відповідно, про кількість таких зв'язків.

Метилгліцидол

$CH_2 - CH - CH_2 - O - CH_3$ (O) — 2 C - C, 8 C – H, 4 C - O

Етилгліцидол

$CH_2 - CH - CH_2 - O - C_2H_5$ (O) — 3 C - C, 10 C – H, 4 C - O

н-Бутилгліцидол

$CH_2 - CH - CH_2 - O - C_4H_9$ (O) — 5 C - C, 14 C – H, 4 C – O

трет.-Бутилгліцидол

$CH_2 - CH - CH_2 - O - C(CH_3)_3$ (O) — 5 C - C, 14 C – H, 4 C – O

O_2 — 1 O = O

H_2O — 2 O - H

CO_2 — 2 C = O

При розрахунках приймалося (після переводу довідкових даних з ккал/моль до кДж/моль): E_{C-C}=262,93 кДж/моль; E_{C-H}=358,39 кДж/моль; $E_{O=O}$=490,69 кДж/моль; E_{O-H}=418,68 кДж/моль; $E_{C=O}$(в CO_2)=703,38 кДж/моль; E_{C-O}(в етерах)=314,01 кДж/моль; з огляду на відсутність даних, для E_{C-O}(в епоксидах), цю величину прийнято такою ж, 314,01 кДж/моль.

Отримані результати розрахунку сумарних значень енергій зв'язків наведені в таблицях 5 та 6.

Таблиця 5 – Сумарне значення енергій зв'язків в молекулах лівої частини хімічного рівняння реакції горіння однієї молекули речовини

№ з/п	Речовина	Енергія зв'язків, кДж/моль				
		C - C	C – H	C – O	O = O	Разом
1	2	3	4	5	6	7
1	Метилгліцидол	2x262,93 =525,86	8x358,39 =2867,12	4x314,01 =1256,04	5x490,69 =2453,45	7102,83
2	Етилгліцидол	3x262,93 =788,79	10x358,39 =3583,90	4x314,01 =1256,04	6,5x490,69 =3189,49	8818,22
3	н-Бутилгліцидол	5x262,93 =1314,65	14x358,39 =5017,46	4x314,01 =1256,04	9,5x490,69 =4661,56	12249,71
4	трет.-Бутилгліцидол	5x262,93 =1314,65	14x358,39 =5017,46	4x314,01 =1256,04	9,5x490,69 =4661,56	12249,71

Таблиця 6 – Сумарне значення енергій зв'язків в молекулах правої частини хімічного рівняння реакції горіння однієї молекули речовини

№ з/п	Речовина	Енергія зв'язків, кДж/моль		
		O - H	C = O	Разом
1	2	4	5	6
1	Метилгліцидол	8x418,68 = 3349,44	8x703,38 = 5627,04	8976,48
2	Етилгліцидол	10x418,68 = 4186,80	10x703,38 = 7033,80	11220,60
3	н-Бутилгліцидол	14x418,68 = 5861,52	14x703,38 = 9847,32	15708,84
4	трет.-Бутилгліцидол	14x418,68 = 5861,52	14x703,38 = 9847,32	15708,84

Результати розрахунку теплоти згорання досліджених етерів гліцидолу за методом різниці суми енергій зв'язків між атомами в продуктах згорання цих речовин і суми енергій зв'язків між атомами у вихідних речовинах наведені в таблиці 7.

Таблиця 7 – Розрахунок теплоти згорання етерів гліцидолу

№ з/п	Речовина	Енергія зв'язків, кДж/моль		$-\Delta H^{\circ}_{зг.}$, кДж/моль	M	$Q_{вища}$, кДж/кг
		Продуктів згорання	Вихідних речовин			
1	2	4	5	6	7	8
1	Метилгліцидол	8976,48	7102,83	1873,50	88	2129,15
2	Етилгліцидол	11220,60	8818,22	2408,36	102	2361,16
3	н-Бутилгліцидол	15708,84	12249,71	3459,13	130	2660,87
4	трет.-Бутилгліцидол	15708,84	12249,71	3459,13	130	2660,87

Результати порівняння значень теплоти згорання досліджених етерів гліцидолу, отриманих розрахунковими методами, зі знайденими раніше експериментальними даними [21] і абсолютні та відносні похибки кожного розрахунку наведені в таблиці 8.

Таблиця 8 – Порівняння значень теплоти згорання

№ з/п	Речо-вина	Результати визначення теплоти згорання, $-\Delta H^{\circ}_{зг.}$, кДж/моль									
		Експер.	Розрахунок								
			За Менделєєвим			За Хандриком			За енергіями зв'язків		
			$-\Delta H^{\circ}_{зг}$	Δ	δ, %	$-\Delta H^{\circ}_{зг}$	Δ	δ, %	$-\Delta H^{\circ}_{зг}$	Δ	δ, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1	2355,6	2286,3	69,3	2,9	2396,2	40.6	1,7	1873,5	482,1	20,5
2	2	3033,9	2944,2	86,4	2,8	3037,0	3.1	0,1	2408,3	625,6	20,6
3	3	4392,2	4260,9	131,3	3,0	4318,5	73,7	1,7	3459,1	933,1	21,2
4	4	4379,0	4260,9	131,3	3,0	4310,2	68,8	1,6	3459,1	919,9	21,0

Висновки та напрями подальших досліджень. Розрахунок теплоти згорання етерів гліцидолу за формулою Д.І.Менделєєва дає результат, більший дійсного на 3,0%, розрахунок за методом Хандрика – результат, більший дійсного на 1,7%. Формальний же розрахунок за енергіями зв'язків не враховує внутрішньомолекулярного впливу атомів і груп атомів та міжмолекулярного впливу молекул, а головне, енергії напруженості в епоксидному циклі. А напруженість в циклі



значно ослаблює і зв'язки С-О, і зв'язок С-С.

Отже, дійсна сума енергій зв'язків в лівій частині реакції згорання етерів гліцидолу менша, ніж розрахована за формальною процедурою. Відповідно, в дійсності, різниця між сумою енергій

зв’язків між атомами в продуктах згорання цих речовин і сумою енергій зв’язків між атомами у вихідних речовинах є більшою за розраховану.

В подальшому планується на основі результатів, отриманих в даному дослідженні, розрахувати дійсне значення суми енергій зв’язку С-О і зв’язку С-С в цьому циклі. Це дозволить (після перевірки на інших епоксидних сполуках) при розрахунку теплоти горіння для подібних речовин користуватися не помилковими (для даного випадку) значеннями енергій зв’язку С-О і зв’язку С-С в епоксидах, а безпосередньо сумою енергій цих зв’язків, більш наближеною до реальності.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. May, C. (2021). *Epoxy Resins: Chemistry and Technology* (3-тє вид.). CRC Press.
2. Crivello, J. V., & Lee, H. (2014). Epoxy Resins. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley. https://doi.org/10.1002/0471440264.pst060
3. Zhang, K., Feng, Y., та ін. (2017). *Method for preparing epoxy-peroxides and use thereof in polymeric materials* (Пат. US 20170114041A1). США. № 15/348317.
4. Gutierrez, L., Fisher, R., та ін. (2019). *Rubber composition based on unsaturated elastomers and method for improved sulfur vulcanization* (Пат. US 20190328622A1). США. № 16/161372.
5. Єлагін, Г. І. (2000). Епоксипероксид. Синтез, властивості, застосування. *Хімічна промисловість України*, *3*, 37-39.
6. Jeong Tai, Z. Kim. (2009). 3-Aminopropyltriethoxysilane effect on thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced epoxy composites. *Composite Materials*, *43*(22), 2533-2541.
7. Червінський, Т. І., Яцишин, О. І., & Братичак, М. М. (2011). Одержання пероксидної метакриловмісної похідної діанової епоксидної смоли ЕД-22 та її застосування. *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”*, *(700)*, 446–451.
8. Jatsyshyn, O., Astakhova, O., Lazorko, O., та ін. (2013). Monomethacrylate Derivative of Derivative of ED-24 Epoxy Resin and its Application. *Chemistry and Chemical Technology*, *7*(1), 73–77.
9. Братичак, М. М., Башта, Б. Б., Дончак, В. А., та ін. (2014). Карбоксилвмісний пероксидний олігомер з епоксидними групами. *Український хімічний журнал*, *80*(6), 117–122.
10. Івашків, О. П., Астахова, О. Т., & Братичак, М. М. (2015). Реакційноздатний олігомер на основі гідроксилпохідної епоксидної смоли та акрилової кислоти. В *Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (APCTOS2): Матеріали II Міжнародної наукової конференції* (с. 75). Львів.
11. Мустафа, Л. М., Ізмайлов, М. Б., & Санін, А. Ф. (2020). Дослідження впливу пластифікаторів і термопластиків на жорсткість і міцність епоксидних смол. *Науковий вісник Національного гірничого університету*, *(4)*, 63-68.
12. Лавренюк, О., Кочубей, В., Баланюк, В., Лінінська, О., & Бутуліна, Н. (2007). Оцінка термостабільності композиційних матеріалів на основі епоксидних смол. *Пожежна безпека*, *(11)*, 37-42.
13. Букетов, А. В., Акімов, О. В., & Браїло, М. В. (2015). Дослідження адгезійних властивостей полімерних композитів на основі епоксидної смоли, полімеризованої ізометилтетрагідрофталевим ангідридом. *Вісник Херсонського національного технічного університету*, 93–98.
14. Полоз, О. Ю., Просяник, О. В., Фарат, О. К., & Ебіч, О. Р. (2024). Оцінка активності амінних отверджувачів епоксидних смол. *Питання хімії і хімічної технології*, *(2)*, 83-89.
15. Jeong Tai, Z. Kim. (2009). 3-Aminopropyltriethoxysilane effect on thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced epoxy composites. *Composite Materials*, *43*(22), 2533-2541.
16. Стухляк, П. Д., Букетов, А. В., & Тотосько, О. В. (2014). Модифікація епоксидних матеріалів електрогідравлічним ударом. *Вісник Технологічного університету Поділля*, *(1)*, 47–49.
17. Mercado, L. A., Reina, J. A., & Galia, M. (2006). Flame retardant Epoxy resins Based on Diglycidyloxymethylphenylsilane. *J. Piolym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, *(44)*, 5580–5587.
18. Sponton, M., Mercado, L. A., Reina, J. A., & Galia, M. (2008). Preparation, thermal properties and flame retardancy of phosphorus- and silicon-containing epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*, *(93)*, 2025–2031.
19. Лавренюк, О., Міхалічко, Б., Пастухов, П., & Петровський, В. (2014). Модифіковані купрум сульфатом самозгасаючі епоксиамінні композиції: технологія отримання та горючі властивості. *Пожежна безпека*, *25*.
20. Пастухов, П., Лавренюк, О., Міхалічко, Б., & Петровский, В. (2018). Особливості впливу купрум карбонату на схильність до займання епоксіамінних композицій. *Пожежна безпека*, *(33)*.
21. Нуянзін, В., Майборода, А., Мельник, О., Даник, О., Ведула, С., & Лесечко, Д. (2024). Визначення теплоти утворення алкілгліцидних етерів для оцінки їх пожежної небезпеки. *Збірник наукових праць Черкаського інституту пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України «Надзвичайні ситуації: попередження та ліквідація»*, *8*(2).
22. Greenwood, N. (2019). Mendeleev and the Periodic Table. *Nature Chemistry*, *11*, 391–393.
23. Handrick, G. R. (1956). Heats of Combustion of Organic Compounds. *Industrial and Engineering Chemistry*, *48*(8), 1366-1374.
24. Єлагін, Г. І., Алексєєв, А. Г., & Наконечний, В. В. (2000). Аналіз методів розрахунку теплоти згорання матеріалів. *Пожежна безпека. Теорія і практика. Збірник наукових праць*, *(3)*, 37-39.

REFERENCES

1. May, C. (2021). *Epoxy Resins: Chemistry and Technology* (3rd ed.). Boca Raton: CRC Press. [in English]
2. Crivello, J. V., & Lee, H. (2014). Epoxy Resins. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hoboken, NJ: Wiley. https://doi.org/10.1002/0471440264.pst060 [in English]
3. Zhang, K., Feng, Y., et al. (2017). *Method for preparing epoxy-peroxides and use thereof in polymeric materials* (U.S. Patent No. US 20170114041A1). United States Patent and Trademark Office. [in English]
4. Gutierrez, L., Fisher, R., et al. (2019). *Rubber composition based on unsaturated elastomers and method for improved sulfur vulcanization* (U.S. Patent No. US 20190328622A1). United States Patent and Trademark Office. [in English]
5. Yelahin, H. I. (2000). Epoksyperoksyd. Syntez, vlastyvosti, zastosuvannia [Epoxy peroxide. Synthesis, properties, application]. *Khimichna promyslovist Ukrainy* [Chemical Industry of Ukraine], *(3)*, 37-39. [in Ukrainian]
6. Jeong Tai, Z. Kim. (2009). 3-Aminopropyltriethoxysilane effect on thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced epoxy composites. *Composite Materials*, *43*(22), 2533-2541. [in English]
7. Chervinskyi, T. I., Yatsyshyn, O. I., & Bratychak, M. M. (2011). Oderzhannia peroksydnoi metakrylovvmisnoi pokhidnoi dianovoi epoksydnoi smoly ED-22 ta yii zastosuvannia [Obtaining a peroxide-containing methacrylic derivative of diane epoxy resin ED-22 and its application]. *Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politekhnika"* [Bulletin of the Lviv Polytechnic National University], *(700)*, 446–451. [in Ukrainian]
8. Jatsyshyn, O., Astakhova, O., Lazorko, O., et al. (2013). Monomethacrylate Derivative of Derivative of ED-24 Epoxy Resin and its Application. *Chemistry and Chemical Technology*, *7*(1), 73–77. [in English]
9. Bratychak, M. M., Bashta, B. B., Donchak, V. A., et al. (2014). Karboksilvmisnyi peroksydnyi olihomer z epoksydnymy hrupamy [Carboxyl-containing peroxide oligomer with epoxy groups]. *Ukrainskyi khimichnyi zhurnal* [Ukrainian Chemical Journal], *80*(6), 117–122. [in Ukrainian]
10. Ivashkiv, O. P., Astakhova, O. T., & Bratychak, M. M. (2015). Reaktsiinozdatnyi olihomer na osnovi hidroksylpokhidnoi epoksydnoi smoly ta akrylovoi kysloty [Reactive oligomer based on a hydroxyl derivative of epoxy resin and acrylic acid]. In *Aktualni problemy khimii ta tekhnolohii orhanichnykh rechovyn (APCTOS2): Materialy II Mizhnarodnoi naukovoi konferentsii* [Current problems of chemistry and technology of organic substances (APCTOS2): Proceedings of the II International Scientific Conference] (p. 75). Lviv. [in Ukrainian]
11. Mustafa, L. M., Izmailov, M. B., & Sanin, A. F. (2020). Doslidzhennia vplyvu plastyfikatoriv i termoplastykiv na zhorstkist i mitsnist epoksydnykh smol [Investigation of the effect of plasticizers and thermoplastics on the rigidity and strength of epoxy resins]. *Naukovyi visnyk Natsionalnoho hirnychoho universytetu* [Scientific Bulletin of the National Mining University], *(4)*, 63-68. [in Ukrainian]
12. Lavrenyuk, O., Kochubei, V., Balaniuk, V., Lininska, O., & Butulina, N. (2007). Otsinka termostabilnosti kompozytsiinykh materialiv na osnovi epoksydnykh smol [Evaluation of the thermal stability of composite materials based on epoxy resins]. *Pozhezhna bezpeka* [Fire Safety], *(11)*, 37-42. [in Ukrainian]
13. Buketov, A. V., Akimov, O. V., & Brailo, M. V. (2015). Doslidzhennia adheziinykh vlastyvostei polimernykh kompozytiv na osnovi epoksydnoi smoly, polimeryzovanoi izometyltetrahidroftalevoyu anhidrydu [Investigation of the adhesive properties of polymer composites based on epoxy resin polymerized with isomethyltetrahydrophthalic anhydride]. *Visnyk Khersonskoho natsionalnoho tekhnichnoho universytetu* [Bulletin of the Kherson National Technical University], 93–98. [in Ukrainian]
14. Poloz, O. Yu., Prosyanyk, O. V., Farat, O. K., & Ebich, O. R. (2024). Otsinka aktyvnosti aminnykh otverdzhuva-chiv epoksydnykh smol [Evaluation of the activity of amine hardeners of epoxy resins]. *Pytannia khimii i khimichnoi tekhnolohii* [Problems of Chemistry and Chemical Technology], *(2)*, 83-89. [in Ukrainian]
15. Jeong Tai, Z. Kim. (2009). 3-Aminopropyltriethoxysilane effect on thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced epoxy composites. *Composite Materials*, *43*(22), 2533-2541. [in English]
16. Stukhliak, P. D., Buketov, A. V., & Totosko, O. V. (2014). Modyfikatsiia epoksydnykh materialiv elektrohidravlichnym udarom [Modification of epoxy materials by electrohydraulic shock]. *Visnyk Tekhnolohichnoho universytetu Podillia* [Bulletin of the Technological University of Podillya], *(1)*, 47–49. [in Ukrainian]
17. Mercado, L. A., Reina, J. A., & Galia, M. (2006). Flame retardant Epoxy resins Based on Diglycidyloxymethylphenylsilane. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, *(44)*, 5580–5587. [in English]
18. Sponton, M., Mercado, L. A., Reina, J. A., & Galia, M. (2008). Preparation, thermal properties and flame retardancy of phosphorus- and silicon-containing epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*, *(93)*, 2025–2031. [in English]
19. Lavrenyuk, O., Mikhalichko, B., Pastukhov, P., & Petrovskyi, V. (2014). Modyfikovani kuprum sulfatom samozhasaiuchi epoksiaminni kompozytsii: tekhnolohiia otrymannia ta horiuchi vlastyvosti [Copper sulfate modified self-extinguishing epoxy-amine compositions: production technology and combustible properties]. *Pozhezhna bezpeka* [Fire Safety], *25*. [in Ukrainian]
20. Pastukhov, P., Lavrenyuk, O., Mikhalichko, B., & Petrovskyi, V. (2018). Osoblyvosti vplyvu kuprum karbonatu na skhylnist do zaimannia epoksiaminnykh kompozytsii [Features of the effect of copper carbonate on the flammability of epoxy-amine compositions]. *Pozhezhna bezpeka* [Fire Safety], *(33)*. [in Ukrainian]
21. Nuianzin, V., Maiboroda, A., Melnyk, O., Danyk, O., Vedula, S., & Lesechko, D. (2024). Vyznachennia teploty utvorennia alkilhlytsydnykh eteriv dlia otsinky yikh pozhezhnoyi nebezpeky [Determination of the heat of formation of alkyl glycidyl ethers to assess their fire hazard]. *Zbirnyk naukovykh prats Cherkaskoho instytutu pozhezhnoyi bezpeky imeni Heroiv Chornobylia Natsionalnoho universytetu tsyvilnoho zakhystu Ukrainy «Nadzychayni sytuatsii: poperedzhennia ta likvidatsiia»* [Collection of Scientific Works of the Cherkasy Institute of Fire Safety named after the Heroes of Chernobyl of the National University of Civil Protection of Ukraine "Emergency Situations: Prevention and Liquidation"], *8*(2). [in Ukrainian]
22. Greenwood, N. (2019). Mendeleev and the Periodic Table. *Nature Chemistry*, *11*, 391–393. [in English]
23. Handrick, G. R. (1956). Heats of Combustion of Organic Compounds. *Industrial and Engineering Chemistry*, *48*(8), 1366-1374. [in English]
24. Yelahin, H. I., Aleksieiev, A. H., & Nakonechnyi, V. V. (2000). Analiz metodiv rozrakhunku teploty zhorannia materialiv [Analysis of methods for calculating the heat of combustion of materials]. *Pozhezhna bezpeka. Teoriia i praktyka. Zbirnyk naukovykh prats* [Fire Safety. Theory and Practice. Collection of Scientific Papers], *(3)*, 37-39. [in Ukrainian]

COMPARISON OF EXPERIMENTAL AND CALCULATED VALUES OF COMBUSTION HEAT OF ALKYL GLYCIDE ETHERS AS AN ELEMENT OF ENSURING CIVIL SAFETY

V. Nuianzin, A. Maiboroda, O. Danyk, D. Zhurbynskyi, S. Honchar, I. Nozhko

National University of Civil Protection of Ukraine, Ukraine

KEYWORDS

heat of combustion, glycidol ethers, experimental methods, calculation methods, comparison of the accuracy of methods

ABSTRACT

The heats of combustion of four glycidol ethers - the most typical representatives of epoxy compounds, determined experimentally and calculated by methods, used in the theory of combustion - were compared. In reference books and literary sources, information on these values is given only for individual representatives and only determined experimentally. Meanwhile, since the middle of the last century, epoxy compounds have been widely used in industry and in everyday life. Having a significant percentage of carbon and hydrogen in their composition, they all belong to combustible substances. In addition, the lower representatives of this series are quite volatile (the boiling point of methyl glycidol is 110^0C), which requires attention to ensuring civil safety during their production and use. One of the most important indicators of the fire hazard of substances is the heat of combustion. The latter can be determined quickly and without significant costs in each specific case by calculation. But, given the presence of significant strain energy in the epoxy cycle, the calculation by known methods in this case is accompanied by significant errors. To obtain reliable data, it is necessary to estimate these errors, which in this case each of the methods gives and to determine the directions of improvement of the most suitable of the methods. The calculation of the heat of combustion of methyl glycidol, ethyl glycidol, n-butyl glycidol and tert.-butyl glycidol was carried out according to the formula of D.I. Mendeleev, according to the Handrick method and according to the difference in bond energies between atoms in the initial glycidol ethers and in the products of their combustion. The calculation error by each of the methods was estimated by comparing the obtained values with the actual values of the heats of combustion, found earlier by experimental combustion of these ethers in a calorimetric bomb. It was found that the calculation of the heat of combustion of glycidol ethers according to the D.I. Mendeleev formula gives a result that is 3.0% higher than the actual value, while the calculation according to the Handrick method gives a result that is 1.7% higher than the actual value. The formal calculation according to bond energies does not take into account the intermolecular effect of atoms and groups of atoms and the intermolecular effect of molecules, and most importantly, the energy of tension in the epoxy cycle. The tension in the epoxy cycle significantly weakens both carbon-carbon and carbon-oxygen bonds. The latter results in obtaining results that are significantly (about 20%) lower than the actual ones. According to the results of the study, it is recommended to choose the calculation according to the Handrick method when estimating the heat of combustion of epoxy compounds at the moment. Despite the empirical nature of this method, it provides quite acceptable results. In the future, to use a theoretically justified method of calculation based on bond energies between atoms, it is necessary to establish the exact value of the tension in the epoxy cycle.