

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРЕНОВ

А.Е. Мыльников,

Д.Ю. Панченко,

А.Ф. Тангатаров, доцент, к.т.н.,

О.Ю. Исаева, доцент, к.т.н.,

Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа

В последнее время в качестве отделочного материала широкое распространение получил пенополистирол (ППС). Однако применение ППС в качестве теплоизоляционного материала сопряжено с рядом серьезных вопросов. Причем часть из них в достаточной степени устранить или компенсировать практически невозможно - главным образом из-за свойств этого материала. Один из таких существенных недостатков – высокая пожарная опасность.

ППС различных марок относится группам горючести ГЗ (нормально горючий) и Г4 (сильно горючий). Учитывая это свойство, нормативные документы обязывают использовать ППС только «в качестве среднего слоя строительной ограждающей конструкции». При таком подходе возможность воспламенения материала исключается. Воспламенение же открытого материала, вне конструкции, может произойти от любого источника. Однако, как известно, принцип среднего слоя соблюдается далеко не всегда.

Для уменьшения вероятности его возгорания от случайных источников был разработан специальный тип ППС с добавками антипиренов, который получил название «самозатухающий» - ППС-С. В состав ППС-С с целью снижения пожарной опасности добавляют хлор- или броморганические соединения (антипирены, одновременно являющиеся и пластификаторами). Несмотря на относительно низкую вероятность возгорания ППС-С, данный материал не является негорючим. Кроме того, из-за ввода в состав пенополистирола хлорсодержащих антипиренов, в результате их термического разложения могут образовываться токсичные вещества.

Так, в работах [1-4] инструментальными методами анализа было показано, что в результате пиролиза ППС с добавлением хлорсодержащих антипиренов, образуется ряд токсичных соединений: хлороводород (HCl), хлорметан (CH₃Cl), хлорэтан (C₂H₅Cl), дихлорангидрид угольной кислоты (CCl₂O), хлорфуранметил (C₈H₈Cl₂O₃), хлорфуран (C₄H₃ClO).

Нами была поставлена задача теоретически обосновать возможность образования CCl₂O и его аналогов при температурной деструкции ППС. В качестве добавок в ППС рассматривались:

1. антипирен хлорпарафин ХП-470 в виде C₁₅H₂₆Cl₆;
2. антипирен хлорпарафин ХП-66 в виде C₂₅H₃₀Cl₂₂;
3. антипирен лорированный алкилфосфат три (2-хлорэтил) фосфат (ClCH₂CH₂O)₃P.

В качестве метода исследований был выбран метод химической термодинамики, который играет невторостепенную роль в изучении процессов горения. Выбор данного метода исследования обусловлен тем, что при сравнительно нетрудоёмких теоретических выкладках при использовании несложного математического аппарата можно решить поставленные задачи.

Для этого необходимо знать некоторые термодинамические константы горючего вещества и продуктов горения. Результатами термодинамических расчётов является определение изобарно-изотермического потенциала реакции горения ΔG_T , по величине которой судят о возможности протекания реакции. Пороговым значением является значение $\Delta G^0 < -41,8$ кДж/моль. Если для рассматриваемой реакции расчётами получено значение $\Delta G^0 < -41,8$ кДж/моль, то данная реакция будет протекать как в стандартных, так и в нестандартных условиях.

Стандартная теплота образования продуктов реакции определялась в соответствии с законом Гесса с учетом стехиометрических коэффициентов по формуле (1):

$$\Delta H_p^0 = \sum_{i=1}^n [v_i (\Delta H_{\text{обр}}^0)_i]_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^n [v_i (\Delta H_{\text{обр}}^0)_i]_{\text{исх}}, \quad (1)$$

где ΔH_p^0 – тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях (определялись в соответствии с [5]);

v_i – стехиометрические коэффициенты.

Для веществ, у которых отсутствовало в справочниках значение стандартной теплоты образования вещества ΔH_f^0 при 298 К, то её вычисляли по методу определения аддитивных связей [6]:

$$\Delta H_f^0 = \sum \Delta(\Delta H_f^0)_i \cdot n_i \quad (2)$$

где n_i – число связей i -го типа в молекуле соединения;

$\Delta(\Delta H_f^0)_i$ – аддитивный вклад связи i -го типа, величины аддитивных вкладов представлены в [4].

Величину теплового эффекта в диапазоне температур (323...1273 К) определяли по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta H_p^T = \Delta H^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (3)$$

где ΔH_p^T – тепловой эффект химической реакции при температуре T ;

ΔC_p – разность теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta C_p = \sum_{i=1}^n [v_i (C_p)_i]_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^n [v_i (C_p)_i]_{\text{исх}}, \quad (4)$$

где C_p – теплоемкости соответствующих веществ (определяли по справочникам химической термодинамики). Если теплоемкость вещества при стандартных условиях неизвестна, то её рассчитывали по формуле:

$$C_p = \frac{\Delta H_f^0}{298 \cdot M \cdot n} \quad (5)$$

где ΔH_f^0 – теплота образования вещества; M – молярная масса вещества;
 n – количество вещества.

Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала проводился по уравнению (6):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0, \quad (6)$$

где ΔS_{298}^0 - разность стандартных абсолютных энтропий продуктов реакции и исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов.

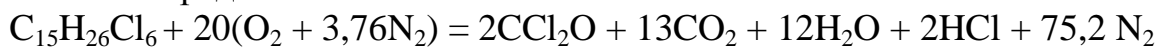
$$\Delta S_p^0 = \sum_{i=1}^n [v_i (\Delta S_{298}^0)_i]_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^n [v_i (\Delta S_{298}^0)_i]_{\text{исх}}. \quad (7)$$

В случае отсутствия в справочниках значения энтропии вещества, то её рассчитывали по формуле (8):

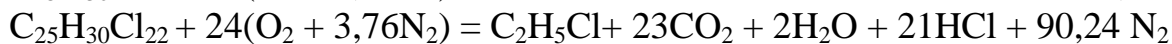
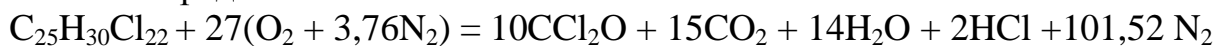
$$\Delta S = \int_0^T \frac{C_p}{T} \cdot dT = \int_0^{298} \frac{dT}{T} = C_p \cdot \ln T \quad (8)$$

В качестве продуктов горения рассматривали образование таких соединений, как: хлорэтан (C_2H_5Cl), дихлорангидрид угольной кислоты (CCl_2O), хлорметилфуран (C_5H_5ClO), хлорфуран (C_4H_3ClO). Реакции термического разложения хлористых парафинов в окислительной среде с образованием вышеперечисленных соединений и графики расчётов изменения изобарно-изотермического потенциала в диапазоне температур [323...1273 K] представлены на рисунке.

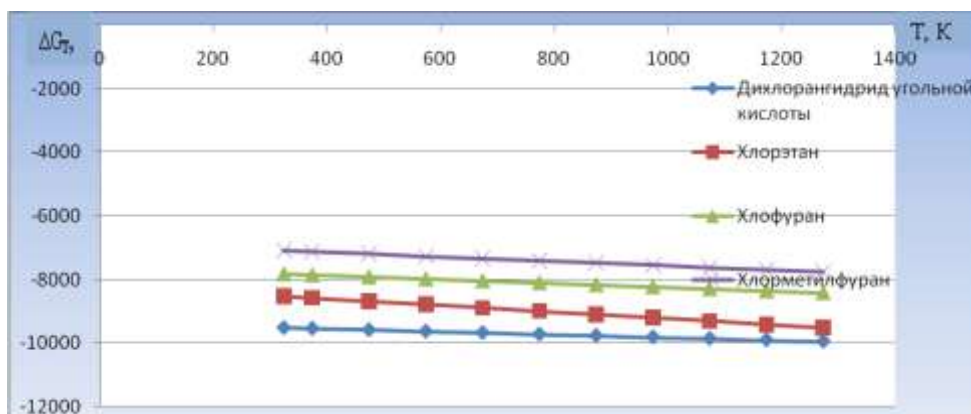
1. Термическое разложение хлорированного парафина $C_{15}H_{26}Cl_6$ в окислительной среде:



2. Термическое разложение хлорированного парафина $C_{25}H_{30}Cl_{22}$ в окислительной среде:



$C_{15}H_{26}Cl_6$



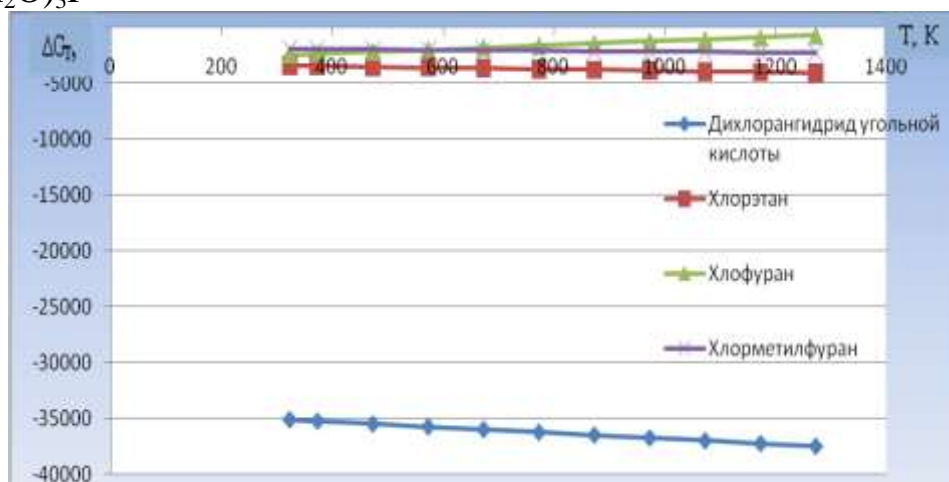
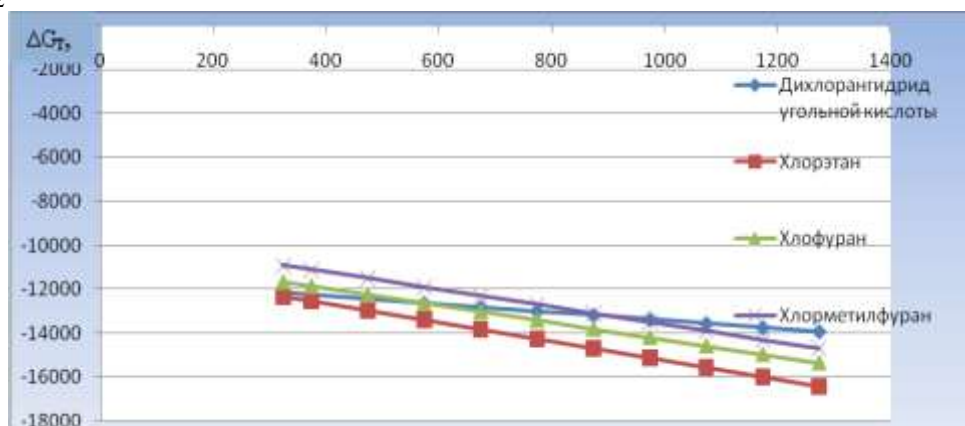
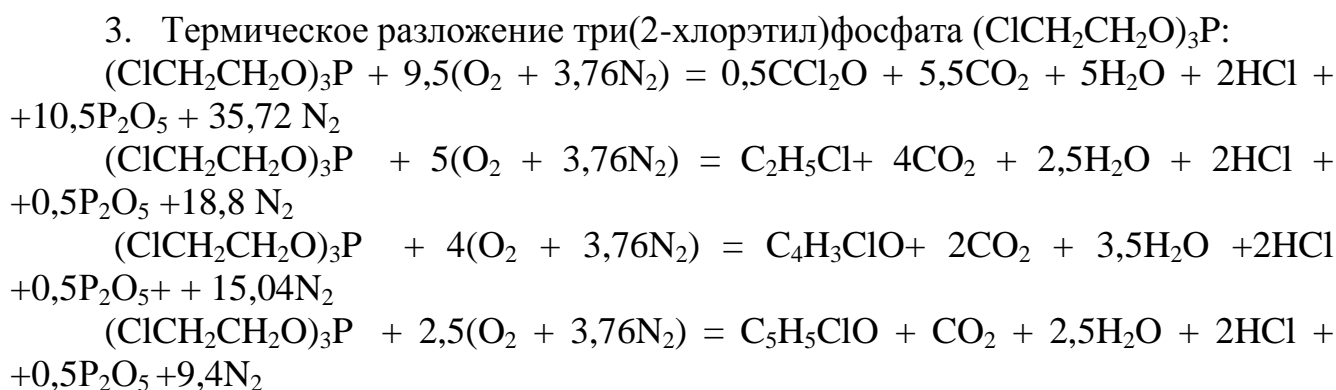


Рис. Изменение изобарно-изотермического потенциала реакции разложения хлорированных парафинов с образованием дихлорангидрида угольной кислоты, хлорэтана, хлорфурана, хлорметилфурана в интервале температур [323...1273] К



Таким образом, факт образования дихлорангидрида угольной кислоты в результате термического разложения в окислительной среде пенополистирола, содержащего хлористые антипирены, подтверждается термодинамическими расчётами. Причём, наиболее вероятна реакция процесса горения с образованием дихлорангидрида угольной кислоты при термической деструкции такого хлористого парафина, как алкилфосфат (три (2-хлорэтил) фосфат $(ClCH_2CH_2O)_3P$).

В заключение хочется отметить, что несмотря на то, что за последние 35 лет отмечен 15-кратный рост числа зарегистрированных патентов по безгалогенным антипиреновым системам, применение которых позволяет отказаться от хорошо известных галогенсодержащих добавок, российский рынок строительных материалов отстает от общемировых.

Список использованной литературы

1. Баталин Б.С., Карманов В.В., Кетов А.А. Пожарная опасность пенополистирола самозатухающего. Строительные материалы. – 2012. - № 8.
2. Жуков Д.Д., Красновских М.П. Термическое разложение пенополистирола самозатухающего. Современные наукоёмкие технологии. 2014. - № 4.
3. Кетов А.А., Красновских М.П., Максимович Н.Г. Пожарная опасность самозатухающего пенополистирола. Пожарная безопасность. 2014. - № 1.
4. Кетов А.А., Красновских М.П., Максимович Н.Г., Жуков Д. Продукты термической деструкции самозатухающего пенополистирола. Строительный рынок. 2014. – № 2.
5. Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой. – Л.: Химия, 1983. - 232 с.
6. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник / 1 ч. – М.: Ассоциация «Пожнаука», 2004. - 713 с.