

ближенных к стандартным, лучшие образцы композиционного полимерного термовспенивающегося материала обеспечивали в 1,5 раза более высокий предел огнестойкости полимерной конструкции по сравнению с зарубежным аналогом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резина губчатая. Метод определения остаточного сжатия: ГОСТ 11722-78 (с изм. 1, 2). – Введ. 29.03.1978. – М.: Издательство стандартов, 1978. – 14 с.

УДК 614.838.12

*А. Я. Васин, А. Н. Шушпанов, Е. Б. Аносова,
И. И. Черепихина, О. С. Канаева*

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева»

ОЦЕНКА ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ АДР-1205 И АДК-175

Изучено термическое разложение и определены пожаровзрывоопасные свойства новых лекарственных препаратов – обезболивающего АДР-1205 и антиаритмического АДК-175. Расчетными методами определены значения энтальпий образования и теплот сгорания исследуемых соединений.

Ключевые слова: пожаровзрывоопасные свойства, горение пылей, АДК-175, АДР-1205, флегматизирующие добавки, инертные элементы.

A. Y. Vasin, A. N. Shushpanov, E. B. Anosova, I. I. Cherepakhina, O. S. Kanaeva

A STUDY OF COMBUSTION AND EXPLOSION CHARACTERISTICS FOR ADK-175 AND ADR-1205

We studied thermal decomposition and investigated the combustion and explosion properties for modern drugs - painkiller ADR-1205 and antiarrhythmic ADK-175. The values of enthalpies of formation and heats of combustion for the given compounds were determined by calculation methods.

Keywords: fire hazard properties, explosive properties, dust combustion, ADK-175, ADR-1205, phlegmatization additives, inert elements.

В современной химической промышленности широко используются ароматические соединения. Одним из крайне важных направлений применения данных соединений является фармацевтическая отрасль, а именно - синтез но-

вых лекарственных средств. В данном исследовании были рассмотрены именно такие препараты – АДР-1205 и АДК-175, синтезированные и полученные из НИИ фармакологии им. В.В. Закусова.

Актуальность работы обусловлена высокими темпами роста фармацевтической промышленности, что приводит к увеличению уровня риска возникновения аварий на производстве. Для снижения риска возникновения и ликвидации последствий аварий и катастроф необходимо знать пожаровзрывоопасные свойства технологических сред, обращающихся на производстве. Сведения о пожаровзрывоопасных свойствах ранее исследованных лекарственных препаратов и их полупродуктов синтеза приведены в литературе [1- 6].

При выполнении работы в ходе исследования использовались современные экспериментальные установки и расчетные методы по определению показателей пожаровзрывоопасности, такие как установка ОТМ (группа горючести), установка ОТП (температурные показатели пожарной опасности), стеклянный взрывной цилиндр, дифференциальный сканирующий калориметр фирмы NETZSCH, программный комплекс ChemOffice для расчета значений энтальпий образования.

Полученные вещества представляют собой белые кристаллические порошки (АДК-175 имеет желтоватый оттенок, при воздействии света желтеет сильнее). Порошок АДР-1205 труднорастворим в воде и спирте. Порошок АДК-175 хорошо растворим в воде, этаноле, хлороформе, практически не растворяется в ацетоне и эфире. Эмпирическая формула АДР-1205 - $C_{21}H_{23}Cl_2FN_4O \cdot 2HCl$. Эмпирическая формула АДК-175 - $C_{28}H_{44}N_4O_4 \cdot HCl$. Структурные формулы соединений приведены на рис. 1 и 2.

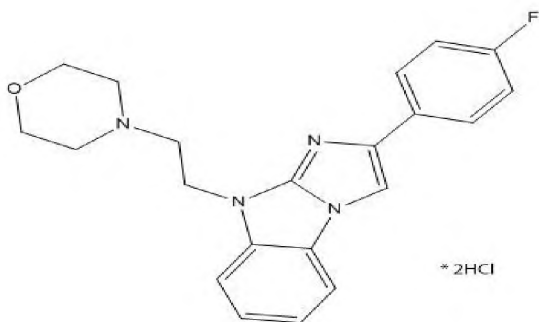


Рис. 1. Структурная формула АДР-1205

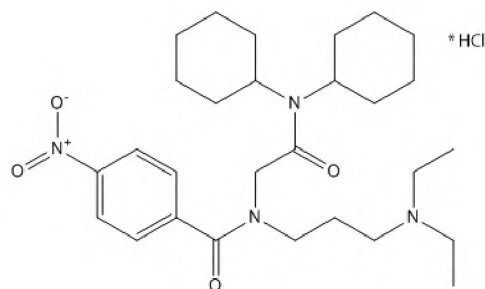


Рис. 2. Структурная формула АДК-175

По своим биологическим свойствам АДР-1205 - фармакологически активное вещество, обладающее каппа-опиоидной агонистической активностью, обезболивающее. АДК-175 – антиаритмический препарат.

Химическое строение веществ подтверждено спектральным методом и элементным анализом. Использовался метод ИК-спектроскопии посредством ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 380 FT-IR. Соотнесение спектров выполнялось при помощи [7, 8, 9]. Наличие соответствующих полос поглощения стало подтверждением химического строения вещества. Были обнаружены характерные для обоих веществ полосы поглощения связей $C_{аром}—C$ (1482 см^{-1}), $C_{аром}—H$ (1019 см^{-1}), $—CH_2—$ (2862 см^{-1}), а также характерные для каждого соединения элементы – группа морфолиноэтила (3060 см^{-1}) и связь $C_{аром}—F$ (1106 см^{-1}) для АДР-1205, и связи групп NO_2 (733 см^{-1}) и C_2H_5 (1074 см^{-1}) для АДК-175. Дополнительно для АДК-175 на спектрограмме была обнаружена полоса поглощения еще одного характерного признака этого вещества - двух групп $C=O$ в разных циклах (1645 см^{-1}).

Для соединений проводился элементный анализ [10]. Для АДР-1205 он показал следующие результаты: определено - C (56,61 %), H (5,37 %), Cl (16,12 %), F (4,41 %), N (12,88 %); вычислено - C (57,67 %), H (5,30 %), Cl (16,21 %), F (4,34 %), N (12,81 %). Для АДК-175 определено - C (62,58 %), H (6,64 %), N (10,22 %), Cl (6,95 %), вычислено - C (62,61 %), H (8,44 %), N (10,43 %), Cl (6,6 %). Хорошая сходимость найденных и рассчитанных значений элементов подтверждает химическое строение веществ.

Для оценки термического воздействия на вещества был использован метод TG-DSC на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Исследование данным методом позволяет измерять изменения массы и тепловых эффектов при температуре до $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

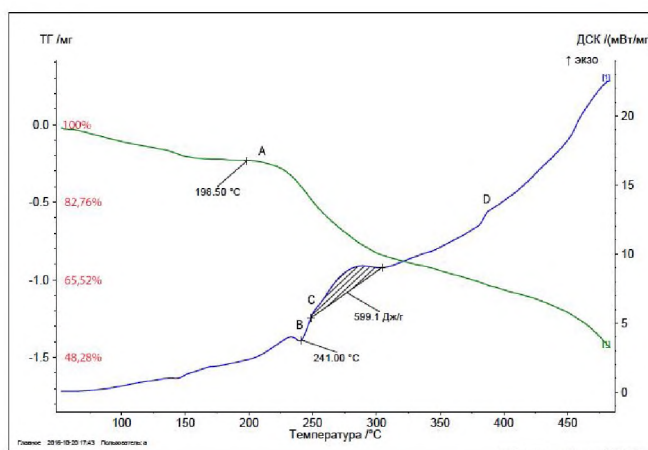


Рис. 3. Термограмма АДР-1205, скорость нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Термограмма АДР-1205 приведена на рис. 3. Из термограммы видно, что при нагревании образца до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит равномерная потеря массы до 9 %, которую можно объяснить испарением влаги (точка A) – вещество довольно гигроскопично. При $241\text{ }^{\circ}\text{C}$ (точка B) наблюдается эндоэффект с потерей массы 10 %, который, видимо, обусловлен отрывом групп HCl [11]. При $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ начи-

нается экзотермический эффект (точка С) с выделением теплоты 599,1 кДж/кг, связанный с разложением вещества.

На рис. 4 представлена термограмма АДК-175, из которой видно, что при температуре 196,4 °С на кривой ДСК наблюдается заметный эндоэффект, обусловленный плавлением вещества (точка А). При температуре 241 °С наблюдается начало убыли массы без выделения тепла (точка В), которое, видимо, также обусловлено отрывом группы НСl, как и в случае с АДР-1205 [11]. При температуре (250—300) °С наблюдается экзотермический эффект с потерей массы до 40 масс. %, обусловленный дальнейшим разложением вещества. Величина экзоэффекта составила 319,7 кДж/кг.

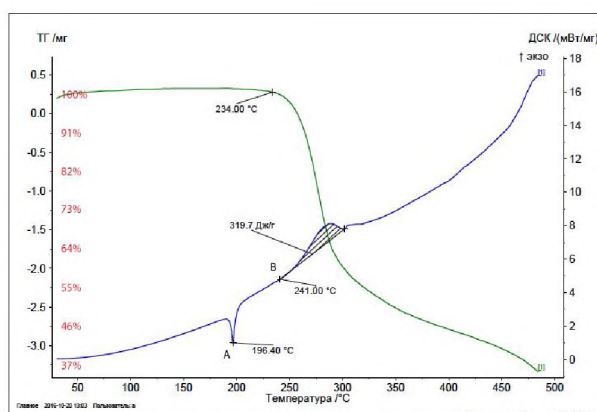


Рис. 4. Термограмма АДК-175, скорость нагрева 5 °С/мин

Экзотермический распад вещества, согласно [12], видимо связан с молекулярными реакциями с участием нитрогрупп (распад нитросоединений в жидкой фазе) и разрывом одной из связей С-N, что подтверждается ИК-спектром газопарообразных продуктов распада при 250 °С, в котором были обнаружены пики, характерные для нитрилов (2191 см⁻¹). Для данного анализа была использована приставка ИК-Фурье-спектрометра TGA-IR (производства Bruker Optics, Германия).

Для предварительной оценки пожаровзрывоопасных характеристик веществ производились расчеты для вычисления таких показателей, как энтальпия образования и теплота сгорания. Определялись температуры воспламенения и самовоспламенения.

Энтальпии образования исследуемых соединений для газообразной фазы рассчитывались при помощи программного комплекса CS ChemBioUltra 14 [13] с пакетом MORAC [14] по двум методам - минимизации энергии молекул и методу поиска переходных состояний, дополнительно был выполнен ручной расчет несколькими аддитивными методами. Из 18 значений, полученных для каждого вещества, были отобраны наиболее близкие и взяты их средние значения. Определялись значения энтальпий плавления и испарения. С учетом их

значений была рассчитана энтальпия образования веществ в твердом состоянии. На основании полученных значений энтальпий образования веществ были рассчитаны их энтальпии сгорания (по закону Гесса). Теплота сгорания также рассчитывалась методом Коновалова-Хандрика [15]. В качестве справочных величин рекомендованы энтальпии сгорания, рассчитанные по закону Гесса, как более достоверные. Значения энтальпий приведены в табл. 1.

Таблица 1. Величины энтальпий образования и сгорания исследуемых веществ

Метод расчета	Вещество	
	АДР-1205	АДК-175
	$\Delta H_{f.f.}$, кДж/моль	
Метод аддитивных связей [16]	168,24	-513,14
Метод Бенсона [17]	-	-486,63
Chemoffice	88,96	-483,68
Среднее значение	94, 25 (-4,84*)	-489,0 (-613,89*)
	$\Delta H_{сг}$, МДж/кг	
Закон гесса	-31,278	-33,541
Метод коновалова-хандрика	-32,141	-33,379

* - рассчитанные энтальпии образования веществ для твердой фазы с учетом энтальпий плавления и испарения.

Полученные показатели пожаровзрывоопасности двух исследованных веществ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Пожаровзрывоопасные свойства исследованных веществ

Вещество	Свойства						
	Аэрогель				Аэровзвесь		
	$t_{н.экз.p}$, °C**	$t_{вос}$, °C	$t_{сам}$, °C	Группа горючести	P_{max} , кПа*	$(dP/d\tau)_{max}$, МПа/с*	НКПР, г/м ³
АДР-1205	250	305	390	Горючее, средней воспламеняемости	-	-	до 500 - нет
АДК-175	250	262	365	Горючее, средней воспламеняемости	464,1	34,81	57

* – параметры пожаровзрывоопасности веществ, полученные расчетными методами [15];

** – температура начала интенсивного экзотермического разложения определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева 5 °C/мин.

В состоянии аэрогеля определялись такие показатели пожаровзрывоопасности, как температура начала экзотермического разложения ($t_{н.экз.p}$), температуры воспламенения ($t_{вос}$) и самовоспламенения ($t_{сам}$), группа горючести. В состоянии аэровзвеси определялись величины значений нижних концентрационных пределов распространения пламени (НКПР), максимальное давления взры-

ва (P_{\max}) и максимальная скорость нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{\max}$. Значения $t_{\text{н.экз.р}}$ определялись по данным термограмм. По методике ГОСТ [18] определялись следующие величины: $t_{\text{вос}}$ и $t_{\text{сам}}$ на установке ОТП, группа горючести на установке ОТМ, величина НКПР в стеклянном взрывном цилиндре.

Как видно из табл. 2, при испытании АДР-1205 до концентрации 500 г/м^3 взрыва не наблюдалось. Таким образом пылевоздушная смесь АДР-1205 является пожаровзрывобезопасной при естественных условиях хранения. По всей видимости, это обусловлено высокой склонностью к адгезии и гигроскопичностью вещества, потенциалом к комкованию, а также присутствием инертных элементов N, O, галогена F и 2 групп HCl (суммарно 36,92 масс. %) в структуре вещества [19]. Присутствие одновременно всех этих трех факторов делает пылевоздушную смесь пожаровзрывобезопасной. Для АДК-175 было получено значение 57 г/м^3 , что значительно превышает рассчитанную величину (24 г/м^3) [15]. Это может быть обусловлено высокой термической стойкостью вещества и столь же значительным содержанием инертных элементов в структуре вещества, как и в случае с АДР-1205 (здесь суммарно 31,3 масс. %) [20]. По классификации Годжелло пыль вещества АДК-175 относится к группе взрывоопасных.

Вещества в процессе опыта на установке ОТП интенсивно выделяли пары – тёмно-серые в случае АДК-175 и белые в случае АДР-1205. Температура самовоспламенения АДР-1205 составила $390 \text{ }^\circ\text{C}$, которая соответствует второму экзоэффекту (рис. 3, точка D), обусловленному термоокислением вещества. Оба препарата по итогам испытаний по группе горючести относятся к горючим веществам средней воспламеняемости. При этом воспламенение обоих веществ обусловлено продуктами их термического разложения.

Полученные в работе данные о пожаровзрывоопасности новых лекарственных соединений имеют большое практическое значение. Они будут переданы в НИИ фармакологии им. В.В. Закусова с целью создания безопасных условий ведения технологических процессов, непосредственно связанных с веществом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васин А.Я., Маринина Л.К., Аносова Е.Б., Гаджиев Г.Г. Пожаровзрывоопасность новых фармацевтических препаратов и полупродуктов их синтеза // Химическая промышленность сегодня, 2012, № 5, с. 40-46.
2. Васин А.Я., Маринина Л.К., Аносова Е.Б., Гаджиев Г.Г. Пожаровзрывоопасность некоторых новых лекарственных препаратов и их полупродуктов // Успехи в специальной химии и химической технологии: труды Всероссийской н/т конференции, посвященной 80-летию ИХТ ф-та РХТУ им. Д.И. Менделеева: - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, ДеЛи плюс, 18-20 ноября 2015, с. 354-357.
3. Васин А.Я., Гаджиев Г.Г., Маринина Л.К. Влияние различных функциональных заместителей и групп на взрывоопасность пылей лекарственных препаратов. Успехи в химии и химической технологии. Т. XXIX // М., 2015, №8, с. 39-41

4. *Аносова Е.Б., Васин А.Я., Ляшенко С.М., Гаджиев Г.Г., Маринина Л.К.* Термическая устойчивость и пожаровзрывоопасность продуктов и полупродуктов синтеза лекарственных препаратов // *Пожарная опасность*, 2016. № 1, с. 163-168
5. *Васин А.Я., Гаджиев Г.Г., Райкова В.М., Аносова Е.Б., Шушпанов А.Н.* О взрывоопасности некоторых органических соединений с эксплозифорными группами. // *Химическая промышленность сегодня*, 2016, № 12, с. 50-55.
6. *Васин А.Я., Маринина Л.К., Аносова Е.Б.* Пожаровзрывоопасность производных фенацетина и бензимидазола. Вектор науки ТГУ. // *Тольятти*, 2011, №3(17), с. 37-41.
7. *Беллами Л. Дж.* Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. / Под ред. Ю. А. Пентина // М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. – 592 с.
8. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы, МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии // М., 2015, 55 с.
9. *Анисимова Н.А.* Идентификация органических соединений. Учебное пособие // Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009. — 95 с. (+ рисунки - всего 118 с.)
10. *Баженова Л.Н.* Количественный элементный анализ органических соединений. Уральский государственный университет им. А. М. Горького. Кафедра органической химии. Екатеринбург: 2008. - 356 с.
11. *Васин А. Я.* Взаимосвязь химического строения и пожаровзрывоопасности органических красителей, лекарственных средств и их аэрозвесей /автореферат на соискание ученой степени д.т.н., М., 2008. - 32 с.
12. *Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. // М.: Наука, 1996. - 223 с.
13. Программное обеспечение / ChemOffice // ChemBio3D 14.0 [электронный ресурс]. – Режим доступа <http://www.cambridgesoft.com> (дата обращения 29.05.2017)
14. Программное обеспечение / MOPAC2016, Version: 16.060W, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry // Режим доступа <http://OpenMOPAC.net> (дата обращения: 29.05.2017)
15. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. Руководство // М., ВНИИПО, 2002. - 77с.
16. *Монахов В. Т.* Методы исследования пожарной опасности веществ. - Москва: Химия, 1979. - 416 с.
17. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства жидкостей и газов. - Л.: Химия, 1982. - 592 с.
18. ГОСТ 12.1.044-89 (84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 1989 г
19. *Васин А.Я.* Изучение влияния различных функциональных заместителей и групп на взрывоопасность органических пылей // *Химическая промышленность сегодня*, 2007, №1, с. 35-39
20. *Васин А. Я., Соболева Л. И., Платонова С. А.* Влияние хлора и инертных элементов в структуре вещества на взрывоопасность органических пылей // *Современные пожаробезопасные материалы и технологии: сб. материалов II Межвузовской научно-практической конференции Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России*, 2016, с. 27-31