

Использование природных продуктов в качестве пенообразователей позволяет сохранить природную среду от загрязнения. К таким веществам относятся сапонины, пектины, получаемые из растительных отходов, производные целлюлозы, лецитин, глюкозиды, пенообразователи на основе глюкозидов, сахаридов и высших спиртов.

### Литература

1. Г.А. Тихановская, Е.А. Фокичева «Физико-химические основы развития и тушения пожаров», Вологда, 2012г.
2. Е.В. Евсюнина, Д.О. Таран, Д.И. Стом, М.Н. Саксонов, А.Э. Балаян, М.А. Кириллова, Е.Н. Есимбекова, В.А. Кратасюк, «Сравнительная оценка токсического действия поверхностно-активных веществ методами биотестирования» Биология внутренних вод ФГУП "Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр "Наука" (Москва), №2, 2012, Стр 89 – 93.
3. С.А. Бобков, А.В. Бабурин, П.В. Комраков «Физико-химические основы развития и тушения пожаров», Москва, 2014г.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОДУКТОВ СИНТЕЗА БАКЛОФЕНА

*Шушпанов Александр Николаевич (shoo@count0.ru),  
Васин Алексей Яковлевич (vasin-aj@mail.ru),  
Аносова Евгения Борисовна (evgenia.anosowa@yandex.ru),  
Гаджиев Гарун Гамзатович (garun\_jan@mail.ru)*

Изучены пожаровзрывоопасные свойства полупродуктов синтеза баклофена (п-хлорнитростирола и метилового эфира 4-нитро-2-метоксикарбонил-3-(4-хлорфенил)-бутановой кислоты). Показано, что оба вещества являются горючими, а их пылевоздушные смеси, соответственно, пожароопасны и взрывоопасны. Для второго вещества определена энергия активации, характеризующая процесс термического разложения и испарения вещества.

*Ключевые слова:* п-хлор-нитростирол, метиловый эфир 4-нитро-2-метоксикарбонил-3-(4-хлорфенил)-бутановой кислоты, дифференциальная сканирующая калориметрия, дифференциальный термический анализ, теплота сгорания, энергия активации

## THERMAL DECOMPOSITION AND FIRE AND EXPLOSION HAZARD PROPERTIES OF INTERMEDIATES OF BAKLOFEN SYNTHESIS

*Shushpanov Aleksandr Nikolayevich (shoo@count0.ru),  
Vasin Aleksey Yakovlevich (vasin-aj@mail.ru),  
Anosova Yevgeniya Borisovna (evgenia.anosowa@yandex.ru),  
Gadzhiev Garun Gamzatovich (garun\_jan@mail.ru)*

This paper is dedicated to fire and explosive properties of intermediates of baklofen synthesis (p-chloro-nitrostyrene and methyl 4-nitro-2-methoxycarbonyl-3-(4-chlorophenyl) butanoic acid. It is shown that both substances are combustible, and their dust-air mixtures, respectively, are fire-hazardous and explosive. For the second substance was determined the

activation energy, which is characterizing the process of thermal decomposition and evaporation of matter.

*Keywords:* p-chloro-nitrostyrene, 4-nitro-2-methoxycarbonyl-3-(4-chlorophenyl)-butanoic acid methyl ester, differential scanning calorimetry, differential thermal analysis, heat of combustion, activation energy

В данной работе были исследованы пожаровзрывоопасные свойства п-хлор-нитростирола (ПП баклофена 1) и метилового эфира 4-нитро-2-метоксикарбонил-3-(4-хлорфенил)-бутановой кислоты (ПП баклофена 2), являющихся полупродуктами синтеза лекарственного препарата баклофен. Внешне ПП баклофена 1 представляет собой желтый комковатый порошок, а ПП баклофена 2 – кристаллический порошок белого цвета с желтым оттенком. Структурные формулы соединений  $C_8H_6ClNO_2$  и  $C_{13}H_{14}NCIO_6$ , соответственно. Химическое строение веществ было подтверждено при помощи ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре модели Nicolet 380 FT-IR в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Термический анализ образцов проводился методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе для синхронного анализа ТГ/ДСК NETZSCH STA 449 F3 Jupiter в АГЗ МЧС России. Термограммы образцов, полученные при скорости нагрева  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , представлены на рис. 1. Для ПП баклофена 1 при температуре  $106\text{ }^\circ\text{C}$  на кривой ДСК наблюдается эндоэффект, обусловленный плавлением вещества. При температуре  $140\text{ }^\circ\text{C}$  увеличивается скорость потери массы, а при температуре  $175\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается начало экзотермического эффекта с выделением теплоты  $16,04\text{ Дж/г}$ . Экзотермический пик сопровождается практически полной потерей массы.

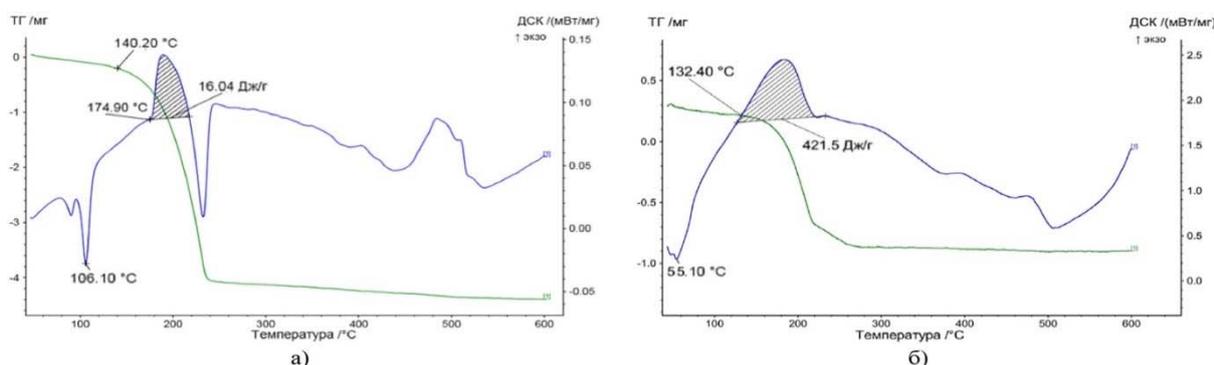


Рис. 1. Термограммы, полученные при скорости нагрева  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ :  
а) ПП баклофена 1; б) ПП баклофена 2

Небольшой эндоэффект, характеризующий плавление ПП баклофена 2 наблюдается на кривой ДСК при  $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ . При  $132\text{ }^\circ\text{C}$  начинается экзотермический эффект, сопровождаемый практически полной потерей массы, и выделением теплоты  $421,50\text{ Дж/г}$ . Экзотермический пик достигает максимума при  $190\text{ }^\circ\text{C}$ .

На стандартных установках по методике ГОСТ 12.1.044-89 [1] для исследуемых образцов были определены такие показатели пожаровзрывоопасности как температура воспламенения ( $t_{\text{воспл.}}$ ), температура самовоспламенения ( $t_{\text{сам.}}$ ) и нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР). По руководству [2] были рассчитаны максимальное давление взрыва ( $P_{\text{max}}$ ), максимальная скорость нарастания давления взрыва  $(dP/d\tau)_{\text{max}}$ , минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК) и НКПР. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Пожаровзрывоопасные свойства исследованных веществ**

Вещество	Свойства						
	$t_{\text{н.экз.р.}}$ , °С **	$t_{\text{воспл.}}$ , °С	$t_{\text{сам.}}$ , °С	НКПР, г/м <sup>3</sup>	$P_{\text{max}}$ *, кПа	$(dP/d\tau)_{\text{max}}$ *, МПа/с	МВСК*, % об.
ПП баклофена 1	175	186	465	375 (36,8*)	674,94	50,62	6,40
ПП баклофена 2	132	215	415	60 (40*)	703,63	52,5	6,57

\* – параметры пожаровзрывоопасности веществ, полученные расчетными методами [9];

\*\* – температура начала интенсивного экзотермического разложения определена методом ДСК

По полученным экспериментальным данным было установлено, что исследуемые образцы являются горючими веществами с низкой термостойкостью. Пылевоздушные смеси ПП баклофена 1 пожароопасны, а ПП баклофена 2 – взрывоопасны. На основании расчетных данных было выдвинуто предположение, что ПП баклофена 1 и ПП баклофена 2, доля инертных элементов (N, O) и хлора в химической структуре которых составляет, соответственно, 43 и 46 масс. % (что на  $\approx 10$  % меньше нижнего предела области неустойчивого флегматизирующего влияния инерта [3-5]), проявят пожаровзрывоопасные свойства. На практике же для ПП баклофена 1 было получено довольно высокое значение НКПР (375 г/м<sup>3</sup>), что можно объяснить склонностью вещества к адгезии (в частности, наблюдалось интенсивное образование крупных агломератов на воздухе). Тем не менее, нельзя исключать потенциальную возможность существования технологических условий, при которых опасные свойства могут проявиться.

Расчетными методами определены значения энтальпий образования и сгорания исследуемых соединений, которые приведены в табл. 2. Энтальпии образования исследуемых соединений для газообразной фазы рассчитывались методом аддитивных групповых вкладов, методом аддитивных связей [6], методом Бенсона [7] и с помощью интегрированного программного комплекса CS ChemBioUltra 14 [8]. Для определения достоверных значений энтальпий образования изученных веществ проводился расчет всеми

предложенными способами программы ChemOffice. Из 19 значений, полученных для каждого вещества, были отобраны наиболее близкие и взяты их средние значения. Вычеркнутые в таблице данные при расчете средних значений энтальпий образования не учитывались.

Таблица 2

**Величины энтальпий образования, сгорания и фазовых переходов исследуемых веществ**

Метод расчета	Вещество	
	ПП баклофена 1	ПП баклофена 2
$\Delta H_{f, г. ф.}$ , кДж/моль		
ChemOffice (среднее 16 методов)	102,34	-677,27
метод аддитивных связей	134,48	-519,74
метод аддитивных групповых вкладов	107,78	-235,99
метод Бенсона	15,90	-315,04
среднее значение	105,47	-668,01
$\Delta H_{пл}$ , кДж/моль		
формула Гамбилла	21,08	18,90
$\Delta H_{исп}$ , кДж/моль		
формула Трутона	51,04	69,32
$\Delta H_{f, тв. ф.}$ , кДж/моль		
	33,41	-756,22
$\Delta H^{\circ}_{сг}$ , МДж/кг		
Закон Гесса	-21,731	-19,998
метод Коновалова-Хандрика	-21,480	-20,068

Стандартные энтальпии образования были вычислены путём вычитания энтальпий фазовых переходов из полученных энтальпий образования газообразных веществ. Также для расчета по формуле Гамбилла методом капилляра определили температуры плавления исследуемых веществ. Температура плавления ПП баклофена 1 составила  $102^{\circ}\text{C}$ , а ПП баклофена 2 –  $60^{\circ}\text{C}$ .

Энтальпии сгорания соединений рассчитывались по закону Гесса [9] и формуле Коновалова-Хандрика [6]. Результаты расчета по данным метода дали хорошую сходимость, что подтверждает их достоверность. Энтальпия сгорания является одной из важных термодимических характеристик вещества и может использоваться как для расчета общего энергетического потенциала взрывоопасности технологических объектов и категорирования помещений по пожаровзрывоопасности, так и для расчета некоторых показателей пожаровзрывоопасности органических соединений.

Для ПП баклофена 2 провели определение энергии активации по ГОСТ 56722-2015 [10]. Данный метод подразумевает использование соотношения, предложенного Озава [10] и дополненного Флинном и Воллом [11]. В расчете использовались данные по убыли массы, полученные при

помощи микропроцессорного дериватографа типа С 3434 фирмы МОМ. Для проведения расчета были получены дериватограммы, снятые при скоростях нагрева 2, 5 и 15 °С/мин до 600 °С при массе навески ПП баклофена 2 равной 3,9 мг. Типичная дериватограмма приведена на рис. 2.

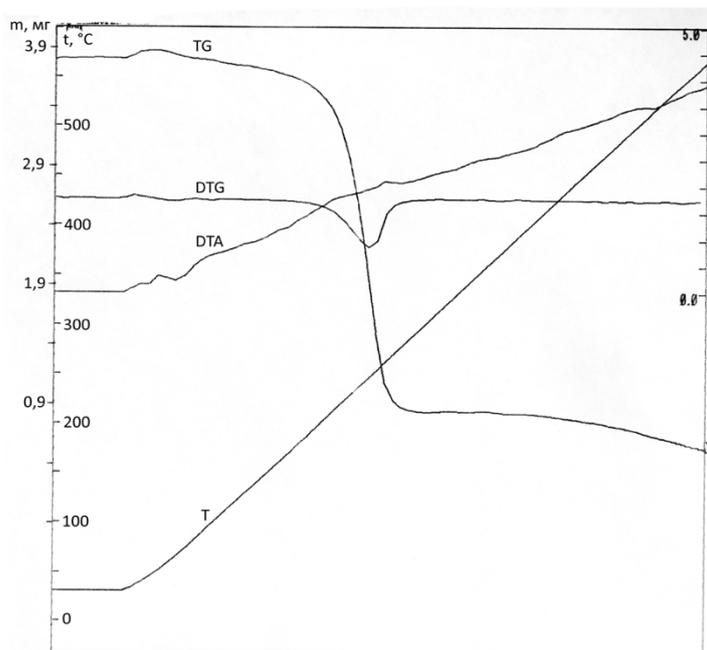


Рис. 2. Кривые термоанализа ПП баклофена 2, скорость нагрева 15 °С/мин

По изгибам кривой TG были рассчитаны степени превращения и для каждой скорости нагревания определены температуры. Были построены графики зависимости значения логарифма скорости нагрева ( $\log\beta$ ) от обратной температуры ( $T^{-1}$ ), которые представлены на рис. 3.

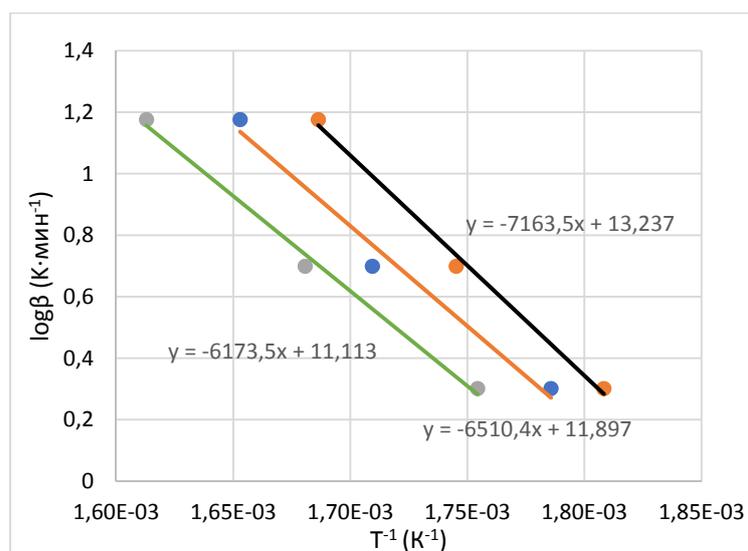


Рис. 3. Зависимость скорости нагрева ПП баклофена 2 от величины обратной температуры

По тангенсу угла наклона полученных прямых нашли энергию активации  $E_a = 148 \text{ кДж/моль} = 28 \text{ ккал/моль}$ .

Поскольку изучаемый процесс в данном диапазоне температур предположительно включает в себя не только термоллиз вещества, но и одновременное его испарение в неразложившемся виде, предстоит выделить действительную энергию активации термоллиза. Для полной оценки пожаровзрывобезопасности веществ наряду с этой задачей предстоит изучить поведение веществ при нагревании в инертной атмосфере и механизмы термодеструкции.

### Литература

1. ГОСТ 12.1.044-89 (84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 1989 г.
2. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. //Руководство, М., ВНИИПО, 2002, 77с.
3. Гаджиев Г.Г. Пожаровзрывоопасность некоторых органических соединений с explosиформными группами. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. — 2017. — 17 с.
4. Изучение влияния инертных элементов в структуре вещества и механических примесей на горение пылей / А. Я. Васин, Л. К. Маринина, Г. Г. Гаджиев и др. // Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов: материалы IV Всероссийской н/п конференции, посвященной Году гражданской обороны, Иваново, 18 апреля 2017 г. — 2017. — С. 17–23.
5. Изучение флегматизирующего действия инертных элементов в структуре вещества на горение пылей / С. А. Платонова, А. Н. Шушпанов, Г. Г. Гаджиев, А. Я. Васин // Сборник материалов XXVII Межд. н/п конференции Предупреждение. Спасение. Помощь. — 2017. — С. 81–84.
6. Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. - Москва: Химия, 1979, 416 с.
7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства жидкостей и газов. - Л.: Химия, 1982, 592 с.
8. Программное обеспечение / ChemOffice // ChemBio3D 14.0 UserGuide / ver. 2014 [электронный ресурс]. – Режим доступа [www.cambridgesoft.com](http://www.cambridgesoft.com) (дата обращения 20.02.2017)
9. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник. Часть 1. // М. Ассоциация «Пожнаука», 2004 г., 713 с.
10. ГОСТ Р 56722-2015. Пластмассы. Термогравиметрия полимеров. Часть 2. Определение энергии активации, 2015 г.
11. Ozava T. A new method of analyzing thermogravimetric data. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965, 38 p. 1881
12. Flynn J.H., Wall L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. J. Polym. Sci. 1966, 4 p. 323