

УДК 615.011, 614.838.12

Шушпанов А.Н., Гаджиев Г.Г., Васин А.Я., Аносова Е.Б.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ПОЛУПРОДУКТОВ СИНТЕЗА БАКЛОФЕНА

Шушпанов Александр Николаевич, аспирант кафедры Техносферной безопасности, e-mail: vremena@me.com;
Гаджиев Гарун Гамзатович, к.т.н., ассистент кафедры Техносферной безопасности;
Васин Алексей Яковлевич, д.т.н., профессор кафедры Техносферной безопасности
Аносова Евгения Борисовна, к.т.н., доцент кафедры Техносферной безопасности
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Расчетными и экспериментальными методами были определены пожаровзрывоопасные свойства полупродуктов синтеза баклофена, а именно *p*-хлор-нитростирола 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.

Ключевые слова: *p*-хлор-нитростирол, метиловый эфир 4-нитро-2-метоксикарбонил-3-(4-хлорфенил)-бутановой кислоты, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплота сгорания.

THERMAL ANALYSIS AND FIRE AND EXPLOSION HAZARD OF INTERMEDIATES OF SYNTHESIS OF BAKLOFEN

Shushpanov A.N., Gadzhiev G.G., Vasin A.Y., Anosova E. B.
 D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Fire and explosion hazard properties of intermediates of the synthesis of baclofen, namely, *p*-chloro-nitrostyrene and 4-nitro-2-methoxycarbonyl-3-(4-chlorophenyl)-butanoic acid methyl ether were determined by computational and experimental methods. It is shown that both substances are combustible, and their dust-air mixtures, respectively, are fire-hazardous and explosive.

Keywords: *p*-chloro-nitrostyrene, 4-nitro-2-methoxycarbonyl-3-(4-chlorophenyl)-butanoic acid methyl ether, the differential scanning calorimetry, heat of combustion.

Данная работа посвящена исследованию пожаровзрывоопасных свойств *p*-хлор-нитростирола (ПП баклофена 1) и метилового эфира 4-нитро-2-метоксикарбонил-3-(4-хлорфенил)-бутановой кислоты (ПП баклофена 2), которые являются полупродуктами синтеза баклофена. Внешне ПП баклофена 1 представляет собой желтый комковатый порошок, а ПП баклофена 2 – кристаллический порошок белого цвета с легким желтоватым оттенком. Молекулярные формулы соединений $C_8H_6ClNO_2$ и $C_{13}H_{14}NClO_6$, соответственно. Химическое строение веществ было подтверждено методом ИК-спектроскопии с использованием ИК-Фурье-спектрометра 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. На термограмме ПП баклофена 1 (рис. 1а) видно, что при температуре 106 °С на кривой ДСК наблюдается эндозффект, обусловленный плавлением вещества. При температуре 140 °С увеличивается скорость убыли массы, а при температуре 175 °С наблюдается начало экзотермического эффекта с выделением теплоты 16,04 Дж/г. Экзотермический пик сопровождается практически полной потерей массы.

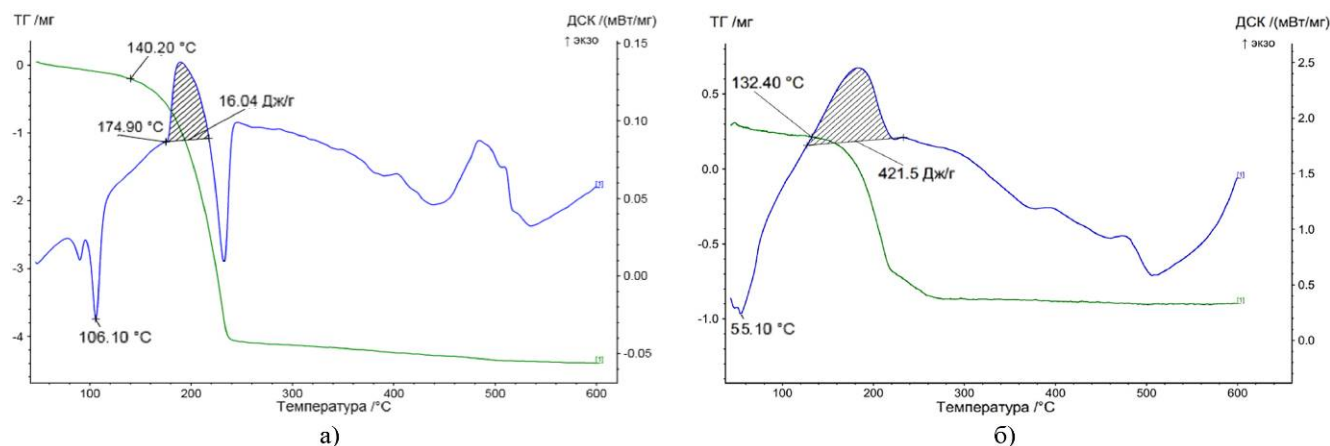


Рис. 1. Термограммы, полученные при скорости нагрева 5 °С/мин: а) ПП баклофена 1; б) ПП баклофена 2

Небольшой эндозффект, характеризующий плавление ПП баклофена 2 наблюдается на кривой ДСК при 50-60 °С (рис. 16). При 132 °С начинается экзоэффект, сопровождаемый практически полной убылью массы, и выделением теплоты 421,50 Дж/г. Экзотермический пик достигает максимума при 190 °С.

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

По полученным экспериментальным данным установили, что исследуемые образцы являются горючими веществами с низкой термостойкостью. Пылевоздушные смеси ПП баклофена 1 пожароопасны, а ПП баклофена 2 – взрывоопасны. На основании расчетных данных предполагалось, 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 ≈ 10 % меньше нижнего предела области неустойчивого флегматизирующего влияния инерта [3-5]), проявят пожаровзрывоопасные свойства. На практике было получено высокое значение НКПР ПП баклофена 1 (375 г/м³), что можно объяснить склонностью вещества к адгезии (в частности, быстрому образованию крупных агломератов на воздухе). Тем не менее, нельзя исключать потенциальную возможность существования условий, при которых опасные свойства проявятся.

Расчетными методами определены значения энтальпий образования и сгорания исследуемых соединений, которые приведены в таблице 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.

Таблица 1. Пожаровзрывоопасные свойства исследованных веществ

Вещество	Свойства					
	$t_{\text{н.экз.р.}}, ^\circ\text{C}^{**}$	$t_{\text{воспл}}, ^\circ\text{C}$	НКПР, г/м ³	$P_{\text{max}}, \text{кПа}$	$(dP/dt)_{\text{max}}, \text{МПа/с}$	МВСК*, % об.
ПП баклофена 1	175	186	375 (36,8*)	674,94	50,62	6,40
ПП баклофена 2	132	215	60 (40*)	703,63	52,5	6,57

* – параметры пожаровзрывоопасности веществ, полученные расчетными методами [2];

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

Таблица 2. Величины энтальпий образования, сгорания и фазовых переходов исследуемых веществ

Метод расчета	Вещество	
	ПП баклофена 1	ПП баклофена 2
$\Delta H_{\text{г.ф.}}, \text{кДж/моль}$		
ChemOffice (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
$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кДж/моль}$		
формула Гамбилла	21,08	18,90
$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/моль}$		
формула Тругона	51,04	69,32
$\Delta H_{\text{г.тв.ф.}}, \text{кДж/моль}$		
	33,41	-756,22
$\Delta H_{\text{сг}}, \text{МДж/кг}$		
Закон Гесса	-21,731	-19,998
метод Коновалова-Хандрика	-21,480	-20,068

Для получения стандартных энтальпий образования, из полученных энтальпий образования газообразных веществ вычитались значения энтальпий фазовых переходов. Для расчета по формуле Гамбилла экспериментально определяли температуру плавления исследуемых веществ. Температура плавления ПП баклофена 1 составила 102 °С, а ПП баклофена 2 – 60 °С.

Энтальпии сгорания соединений вычислялись по закону Гесса [9] и формуле Коновалова-Хандрика [6]. Результаты расчета по двум методам дали хорошую сходимость, что подтверждает достоверность расчетов. Энтальпия сгорания является очень важной термохимической характеристикой вещества. Она может использоваться для расчета общего энергетического потенциала взрывоопасности технологических объектов, при категорировании помещений по пожаровзрывоопасности, а также для расчета некоторых показателей пожаровзрывоопасности органических соединений.

Для полной оценки пожаровзрывоопасности требуется дальнейшее исследование веществ с целью определения температур самовоспламенения, изучения поведения веществ при нагревании в инертной атмосфере, изучения механизма термодеструкции.

Список литературы

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 экзпозифорными 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 (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.