

ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ П-ХЛОР-НИТРОСТИРОЛА

О.С. Канаева, И.И. Черпахина, А.Н. Шушпанов, А.Я. Васин
Российский Химико Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
Москва

Одним из важных направлений современной химической промышленности является фармацевтическая отрасль. Это такая отрасль промышленности, которая связана с исследованием, разработкой и массовым производством лекарственных средств. Главная задача при исследовании и работе с лекарственными препаратами – это определение их уровня безопасности при различных условиях.

Оценка пожаровзрывоопасности лекарственных препаратов при рассмотрении их индивидуальных свойств, определяющих их способность к распространению и возникновению горения, следствием которого может являться пожар или взрыв, позволит снизить или вообще исключить риск пожаров или взрывов при работе с ним. Пожаровзрывоопасные свойства новых лекарственных препаратов и их полупродуктов синтеза опубликованы в работах [1-4].

Целью данного исследования была оценка пожаровзрывоопасных свойств вещества расчетными и экспериментальными методами. В данной работе рассматривался полупродукт синтеза баклофена, а именно п-хлорнитростирол. Вещество представляет собой желтый комковатый порошок. Его эмпирическая формула $C_8H_6ClNO_2$. Структурная формула соединения приведена на рис. 1.

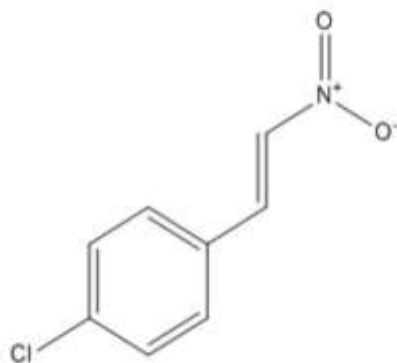


Рис.1. Структурная формула п-хлор-нитростирола

Химическое строение вещества подтверждалось методом ИК-спектроскопии при помощи ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 380 FT-IR. Соотнесение спектров представлено в табл. 1 [5]. Наличие указанных в таблице полос поглощения является подтверждением химического строения вещества.

В данном исследовании проводилась оценка термической устойчивости для п-хлорнитростирола. Вещество подвергалось исследованию методом ДТА на приборе фирмы NETZSCH STA 449 F3 Jupiter для синхронного анализа ТГ/ДСК. Из термограммы (рис. 2) видно, что при температуре 106,10 °С на кривой ДСК наблюдается эндоэффект, обусловленный плавлением вещества. При температуре 140,20 °С начало

убыли массы. При температуре 174,90 °С наблюдается начало экзотермического эффекта с выделением теплоты 16,04 Дж/г.

Таблица 1

Идентификация результатов ИК-спектров п-хлор-нитростирола

Структурные фрагменты и признаки	Волновые числа справочные (см ⁻¹)	Волновые числа экспериментальные (см ⁻¹)
C _{аром} —C	1524-1475 1590-1575	1515,32 1486,62 1587,74
C _{аром} —H	3080-3030	3042,08
Cl	1815-1785	1790,00
C—NO ₂	1560-1500 1356-1340	1551,98 1335,55
C _{аром} —Cl	750-700	738,14
C=C	≈1625	1631,07

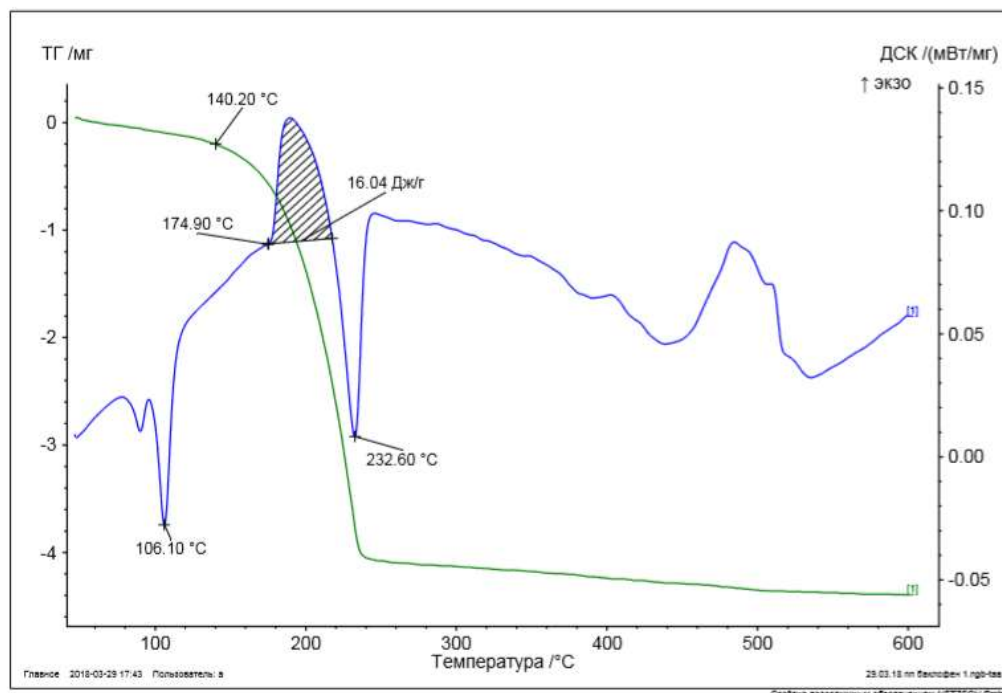


Рис. 2. Термограмма п-хлор-нитростирола, скорость нагрева 5 °С/мин

Следующим этапом исследования данного вещества было определение энтальпии образования. По методу минимизации энергии молекул и методу поиска переходных состояний были произведены компьютерные вычисления при помощи программы ChemBio3D. Результаты расчетов представлены в таблице 2. Зачеркнутые значения в дальнейшем не учитывались.

Таблица 2

Энтальпия образования п-хлор-нитростирола в газообразной фазе

Метод	Метод минимизации энергии молекул, КДж/моль	Метод поиска переходных состояний, КДж/моль	Среднее значение, КДж/моль
AM1	130,94	130,94	105,47
MNDO	190,31	190,3	
MNDOd	191,15	183,41	
PM3	92,46	107,39	
PM5	90,15	94,28	
PM6	89,02	92,77	
PM7	90,15	-	
RM1	105,29	-	
Аддитивные связи	134,48		
Аддитивные групповые вклады [9]	107,78		
Бенсон [10]	15,9		

В работе температура плавления была определена экспериментальным путем и составила 102 °С. С учетом этого значения была рассчитана энтальпия плавления ($\Delta H_{пл}=21,078$ кДж/моль). Также расчетным путем были найдены энтальпия испарения ($\Delta H_{исп}= 51,04$ кДж/моль) и энтальпия образования вещества в твердом состоянии ($\Delta H_{тв}=33,412$ кДж/моль).

Также расчетным путем были найдены энтальпия испарения и энтальпия образования вещества в твердом состоянии.

На основании полученных значений была найдена энтальпия сгорания по закону Гесса и методом Коновалова-Хандрика [6]. Значения этими методами показали хорошую сходимость и составили -21,731 МДж/кг и -21,48 МДж/кг.

С помощью руководства [7] расчетным путем были найдены такие пожаровзрывоопасные характеристики, как нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР), максимальное давление взрыва

(P_{max}), максимальная скорость нарастания давления взрыва (dP/dt) и МВСК. И экспериментальным путем по методике ГОСТ [8] определены НКПР и температура воспламенения. Они представлены в таблице 3.

Таблица 3

Показатели пожаровзрывоопасности для п-хлор-нитростирола

Вещество	$t_{н.э.р.},$ °С	$t_{восп.},$ °С	НКПР, г/м ³	$P_{max}^*,$ кПа	$(dP/dt)_{max},$ МПа/с	МВСК*, % об.
п-хлор- нитростирол	175	186	375 (36,8*)	674,9 4	50,62	6,40

*Параметры пожаровзрывоопасности вещества, полученные расчетными методами.

По данным табл. 3 можно сделать следующие выводы: исследуемый образец относится к группе горючих веществ, а его пылевоздушная смесь является пожароопасной.

На основании расчетных данных предполагалось, что п-хлор-нитростирол, доля инертных элементов (N, O) и хлора в химической структуре которого составляет 43 % (что на $\approx 10\%$ меньше нижнего предела области неустойчивого флегматизирующего влияния инерта [11-13]), проявит пожаровзрывоопасные свойства. На практике было получено высокое значение НКПР (375 г/м³), что можно объяснить достаточно высоким содержанием инертных элементов и хлора в структуре вещества, а также 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. Для получения полной оценки пожаровзрывоопасности требуется дальнейшее исследование вещества.

Список литературы

1. Оценка пожаровзрывоопасности лекарственного препарата АДР-1205 / А. Н. Шушпанов, И. И. Черепахина, О. С. Канаева, А. Я. Васин // II Межд. н/п конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. — Т. 2017. — РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2017, С. 21–24.
2. Оценка пожаровзрывоопасности лекарственного препарата АДК-175 / А. Н. Шушпанов, И. И. Черепахина, О. С. Канаева, А. Я. Васин // II Межд. н/п конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. — Т. 2017. — РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2017, С. 17–21.
3. Исследование пожаровзрывоопасных свойств гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты и его полупродукта синтеза / С. А. Платонова, А. Н. Шушпанов, А. Я. Васин, Г. Г. Гаджиев //

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI, № 13, Москва. — Т. 31 из 13. — РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. — С. 78–80.

4. Пожаровзрывоопасность гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты и его полупродукта синтеза / С. А. Платонова, А. Я. Васин, А. Н. Шушпанов, Г. Г. Гаджиев // II Межд. н/п конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. — Т. 2017. — РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2017. — С. 14-17.
5. 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.
6. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ // М.: Химия, 1972, 416 с.
7. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. Руководство // М., ВНИИПО, 2002, 77с.
8. ГОСТ 12.1.044-89 (84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 1989 г.
9. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию. Учебное пособие для университетов //М: Высшая школа, 1974, 446 с.
10. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства жидкостей и газов //Л.:Химия, 1982, стр. 216-236.
11. 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.
12. 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.
13. 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.