

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXVI**

**№ 10**

Москва  
2022

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35  
У78

Рецензент:  
Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева

**Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXVI,  
У78 № 10 (259). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 130 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2022», XXXVI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2022», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

Кузина Е.А., Ильичева Н.Н., Степанова Е.Р.

**ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТА К-7 НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАУЧУКА СКДМ-80 С ХИНОЛОВЫМ ЭФИРОМ .....74**

Козлов К.С., Аносова Е.Б.

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НЕКОТОРЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ ШАТУРСКОГО РАЙОНА МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ.....77**

Ермакова Е.С., Ильичева Н.Н., Степанова Е.Р.

**ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТА К-7 НА РЕОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ КАУЧУКА СКИНЛ-М .....80**

Ермаков А.В., Мануйлова А.М., Рудаков Г.Ф.

**СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ 3-(3,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-В][1,2,4,5]ТЕТРАЗИН-7-АМИНОВ .....83**

Губина А.О., Смирнова А.Д., Синдицкий В.П., Парахин В.В., Смирнов Г.А.

**ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД АЛКИЛНИТРАМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕНТАНИТРОГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА .....86**

**Тимофеева В.А., Батогова Д.М., Васин А.Я., До Т.Х., Шушпанов А.Н.**

**ОЦЕНКА ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОДУКТА БАКЛОФЕНА –П-ХЛОР-НИТРОСТИРОЛА ..... 89**

Кувалдин Я.Н., Кондакова Н.Н.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ.....92**

Ванданова Н.Б., Григорьева В.В., Колесов В.И., Левшенков А.Н., Манахова Е.С., Синдицкий В.П.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К УДАРУ 3,6-ДИФЕНИЛ-1,2,4,5-ТЕТРАОКСАНА.....96**

Ярмизина М. В., Готфрид С. Д., Михалёв Д. Б.

**ИЗУЧЕНИЕ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ЗАМЕДЛИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ .....99**

Готфрид С.Д., Макринов Д.В., Михалёв Д.Б.

**ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА КОЭФФИЦИЕНТ ДЫМООБРАЗОВАНИЯ И ОГНЕТУШАЩУЮ СПОСОБНОСТЬ АЭРОЗОЛЕОБРАЗУЮЩЕГО ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО СОСТАВА .....102**

Устинова С.В., Шушпанов А.Н., Колосков С.А., Васин А.Я.

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРООПАСНОСТИ АЗОРУБИНА .....105**

Аверьянов А.А., Гулаков М.Ю., Денисюк А.П.

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗАТОР ГОРЕНИЯ ДЛЯ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ .....108**

Сидорова П.Г., Моисеев Д.М., Сизов В.А.

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ МАРГАНЦА НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ БАЛЛИСТИЧНЫХ ТОПЛИВ .....112**

УДК 615.011

Тимофеева В.А., Батогова Д.М., Васин А.Я., До Т.Х., Шушпанов А.Н.

## ОЦЕНКА ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОДУКТА БАКЛОФЕНА – П-ХЛОР-НИТРОСТИРОЛА

Тимофеева Валерия Александровна - бакалавр 4-го года обучения кафедры техносферной безопасности. lera.timofeeva.2000@mail.ru.

Батогова Дарья Максимовна - бакалавр 4-го года обучения кафедры техносферной безопасности.

Васин Алексей Яковлевич - доктор технических наук, профессор кафедры техносферной безопасности.

До Тхань Хынг - аспирант 4-го года обучения кафедры техносферной безопасности.

Шушпанов Александр Николаевич - доцент кафедры техносферной безопасности.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрен термический анализ п-хлор-нитростирола – полупродукта синтеза лекарственного препарата баклофена. Методами Киссинджера и Озавы-Флинна-Уолла определены параметры уравнения Аррениуса первичного акта термического распада вещества – энергия активации  $E$  (93,4 и 94,0 кДж/моль соответственно) и предэкспоненциальный множитель  $\log A$  (9,2). Рассчитана энтальпия образования твердого вещества (1,4 кДж/моль) и теплота сгорания (-21,6 МДж/кг). Определен нижний концентрационный предел распространения пламени. Установлено, что п-хлор-нитростирол является горючим и термически нестабильным веществом, а его аэрозоль пожаровзрывоопасной.*

*Ключевые слова: п-хлор-нитростирол, термический анализ, энергия активации, энтальпия образования, теплота сгорания.*

## EVALUATION OF THE FIRE-EXPLOSIVE PROPERTIES OF THE BACLOFEN SEMI-PRODUCT P-CHLORO-NITROSTYRENE

Timofeeva V.A.<sup>1</sup>, Batogova D.M.<sup>1</sup>, Vasin A.Y.<sup>1</sup>, Do T.H.<sup>1</sup>, Shushpanov A.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the thermal analysis of p-chloro-nitrostyrene - a semiproduct of baclofen medication synthesis. The parameters of the Arrhenius equation of the primary act of thermal decomposition of a substance are determined using the Kissinger and Ozawa-Flynn-Wall methods. The activation energy  $E_A$  (93,4 and 94,0 kJ/mol, respectively) and the pre-exponential factor  $\log A$  (9,2). The enthalpy of solid formation has been calculated (1,4 kJ/mol) and the heat of combustion has been estimated (-20,9 MJ/kg). The lower concentration limit of flame propagation has been determined. It has been found that the p-chloro-nitrostyrene is combustible and thermally unstable substance, and its aerosol suspension is explosive.*

*Keywords: p-chloro-nitrostyrene, thermal analysis, activation energy, enthalpy of formation, enthalpy of combustion.*

## Введение

Современная химическая промышленность богата разнообразием отраслей. Одной из самых важных и влиятельных на данный момент является фармацевтическая промышленность, которая активно развивается и растет. Это осуществляется благодаря применению современных методов разработки и производства лекарственных средств. Однако на различных стадиях получения лекарственных препаратов стоит соблюдать предельные меры осторожности, т. к. при особых условиях некоторые препараты могут обладать повышенной пожаровзрывоопасностью.

Для того, чтобы свести к минимуму или полностью устранить риск воспламенения и горения лекарственных средств, который в итоге, возможно, приведет к пожару и взрыву, необходимо тщательно исследовать пожаровзрывоопасные свойства индивидуальных соединений [1-4].

Цель данного исследования заключается в изучении термического разложения и определении пожаровзрывоопасности п-хлор-нитростирола. Объект исследования является полупродуктом синтеза баклофена. Баклофен – лекарственный

препарат, применяемый при лечении особенностей поведения скелетной мышечной ткани, а также последствий, возникших в результате рассеянного склероза и поражения спинного мозга. Внешне п-хлор-нитростирол представляет из себя желтый комковатый порошок. Эмпирическая формула  $C_8H_6ClNO_2$ . Содержит в составе эксплозифорную группировку ( $NO_2$ ), которая при определенных условиях, например, при нагревании повышает взрывоопасность соединений. Молекулярная масса: 183,6 г/моль. Имеет при 760 мм рт. ст. температуру плавления 102 °С и температуру кипения 299 °С, рассчитанную с помощью программы ACDlab. Ранее на кафедре проводились исследования п-хлор-нитростирола, но из-за малого количества вещества, исследования не были выполнены в полном объеме [5]. В данной статье представлены кинетические параметры процесса термического разложения, перерасчет и уточнение пожаровзрывоопасных характеристик п-хлор-нитростирола.

## Экспериментальная часть

Термический анализ п-хлор-нитростирола проводили на ДСК в диапазоне температур 25–600 °С со скоростями нагрева 5, 10 и 20 °С/мин в

окислительной атмосфере (воздух). В исследовании был использован прибор для синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter ("NETZSCH", Германия), позволяющий проводить эксперименты по измерению различий массы и тепловых эффектов. Масса образца во всех случаях составляет 10 мг. При скорости нагрева 10 °С/мин (Рис. 1.) и достижении температуры 92 °С наблюдается эндотермический эффект, связанный в основном с испарением влаги и примесей. При 111 °С возникает второй эндотермический эффект без потери массы, связанный с плавлением вещества. После этого при 119 °С начинается одновременный процесс испарения и экзотермического разложения, который проявляет доминантный характер, и на кривой ДСК возникает экзо-эффект, в процессе которого наблюдается потеря массы порядка 50 %. Наличие экзотермического разложения является характеристикой пожаровзрывоопасности вещества.

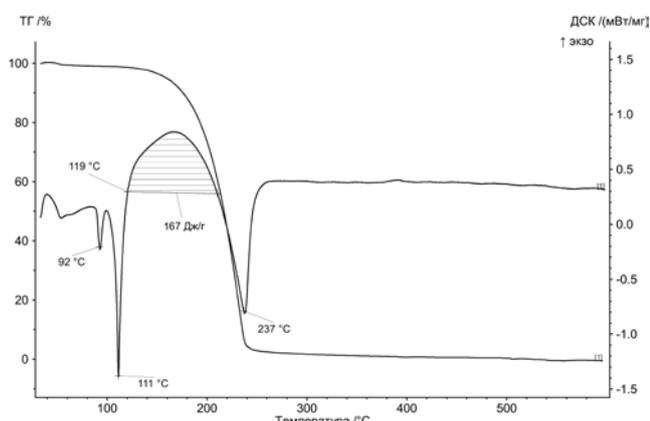


Рис.1. TG-ДСК кривая нагрева n-хлор-нитростирола со скоростью нагрева 10 °С/мин

С использованием полученных TG-ДСК кривых при помощи двух методов была рассчитана энергия активации. Первый метод – метод Киссинджера основан на определении температурных максимумов экзо-эффектов при разных скоростях нагрева. При построении прямой методом линейной аппроксимации (Рис. 2.) получают уравнение касательной, из которого находится предэкспоненциальный множитель и энергия активации.

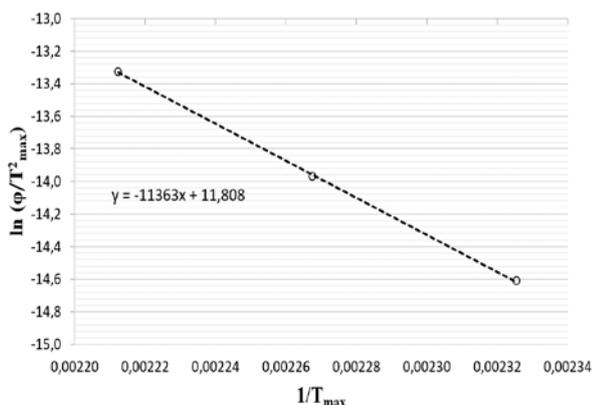


Рис. 2. Построение прямой методом Киссинджера. Второй метод – метод Озавы-Флинна-Уолла базируется на определении температур,

соответствующих определенному проценту потери массы при разных скоростях нагрева. Методом линейной аппроксимации строятся столько прямых, сколько скоростей нагрева бралось (Рис. 3.), и рассчитывается энергия активации. [6]. Расчетные значения энергии активации близки друг к другу и равны соответственно для методов Киссинджера и Озавы-Флинна-Уолла 93,4 и 94,0 кДж/моль. С помощью метода Киссинджера получено значение предэкспоненциального множителя ( $\log A = 9,2$ ). Установлено, что вещество является термически нестабильным.

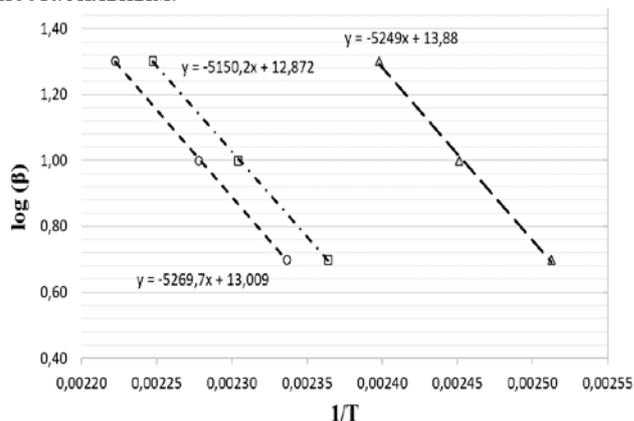


Рис. 3. Построение прямых методом Озавы-Флинна-Уолла

Теплота сгорания является показателем пожарной опасности веществ и материалов, для ее определения по закону Гесса, необходимо определить энтальпию образования в газовой фазе и энтальпии фазовых переходов. Для определения энтальпии образования в газовой фазе был задействован программный комплекс ChemBio+MOPAC 2016 (пакет для квантовых расчетов по полуэмпирическим базисам). Результаты расчетов приведены в таблице 1. Зачёркнутые значения при расчетах учтены не были.

Гамильтонианы квантового полуэмпирического метода	Метод минимизации энергии молекул, кДж/моль	Среднее значение, кДж/моль
PM7-TS	<del>223,22</del>	83,01
PM7	89	
PM6	88,78	
PM6-D3H4	80,29	
PM6-DH+	79,52	
PM6-DH2	79,52	
PM6-DH2X	79,53	
PM6-D3	69,03	
PM5	89	
AM1	130,87	
RM1	102,32	
MNDO	182,34	
MNDO-d	183,4	
PM3	92,46	
Аддитивные связи [5]	134,48	
Аддитивные групп. вклады [5]	107,78	
Бенсон [5]	15,9	

В работе рассчитана энтальпия плавления по формулам Гамбилла и Бретшнайдера, энтальпия испарения по формуле Трутона и с помощью программы ACDlab, энтальпия образования в твердом состоянии и теплота сгорания по закону Гесса. Данные представлены в таблице 2.

В связи с тем что было получено более точное значение теплоты сгорания необходимо было произвести перерасчет пожаровзрывоопасных характеристик п-хлор-нитростирола. С использованием руководства [7] установлены значения максимального давления взрыва ( $P_{max}$ ), максимальной скорости нарастания давления взрыва ( $(dP/dt)_{max}$ ), минимального взрывоопасного содержания кислорода в пылевоздушной смеси

(МВСК) и нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР), которые приведены в таблицк 3. Для определения величины НКПР образец предварительно высушивался и просеивался через сито 100 мк. Посредством методики [8] экспериментально определили значение нижнего концентрационного предела распространения пламени, равное  $87 \text{ г/м}^3$ . Полученное значение выше расчетного, это объясняется тем, что в структуре исследуемого вещества имеются атом галогена и инертные элементы (N и O), которые влияют на процесс горения пылей и повышают значение НКПР. Все полученные показатели пожаровзрывоопасности п-хлор-нитростирола представлены в таблице 3.

Таблица 2

Значения энтальпий фазовых переходов и теплота сгорания п-хлор-нитростирола

$\Delta H_{пл}$ , кДж/моль (Гамбилл)	$\Delta H_{пл}$ , кДж/моль (Бретшнайдер)	$\Delta H_{исп}$ , кДж/моль (Трутон)	$\Delta H_{исп}$ , кДж/моль (ACDlab) [5]	$\Delta H_{ф.т.ф.}$ , кДж/моль	$\Delta H_{сг}$ , МДж/кг (по закону Гесса)
30,6	21,2	50,4	51,7	6,1	-21,6

Таблица 3

Пожаровзрывоопасные характеристики п-хлор-нитростирола

$t_{н.э.р.}$ , °C	$t_{восп.}$ , °C [5]	НКПР, г/м <sup>3</sup>	НКПР*, г/м <sup>3</sup>	$P_{max}$ , кПа*	$(dP/dt)_{max}$ , МПа/с*	МВСК, % об.*
120	186	87	37	645,9	48,5	10,9

\*показатели пожаровзрывоопасности п-хлор-нитростирола, полученные расчетным методом

По полученным экспериментальным и расчетным значениям, приведенных в таблице 3 можно говорить о том, что п-хлор-нитростирол является гоющим веществом и термически нестабильным, а его пылевоздушная смесь является пожароопасной. При работе с данным веществом необходимо соблюдать технику безопасности и избегать возможности нагревания вещества.

### Список литературы

1. Оценка пожаровзрывоопасности лекарственного препарата АДР-1205/ А. Н. Шушпанов, И. И. Черепяхина, 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 АЛК-175/ А. Н. Шушпанов, И. И. Черепяхина, 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.

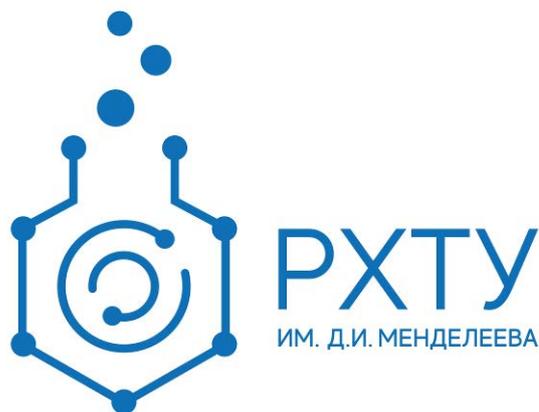
5. Пожаровзрывоопасность п-хлор-нитростирола/ О. С. Канаева, И. И. Черепяхина, А.Н. Шушпанов, А. Я. Васин, Л. К. Маринина// III Межд. н/п конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. - Т. 2019. - РХТУ им. Д. И. Менделеева Москва, 2017. С. 25–29.

6. ГОСТ Р 57951. Композиты полимерные. Определение кинетических параметров разложения материалов с использованием термогравиметрии и метода Озавы-Флинна-Уолла, 2017г.

7. Расчёт 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.

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Совета молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)  
РХТУ им. Д.И. Менделеева**

**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXVI**

**№ 10 (259)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9