

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 ЭФИРОМ74

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-М80

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-АМИНОВ83

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

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД АЛКИЛНИТРАМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕНТАНИТРОГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА86

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

ОЦЕНКА ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОДУКТА БАКЛОФЕНА – П-ХЛОР-НИТРОСТИРОЛА89

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-ТЕТРАОКСАНА96

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

ИЗУЧЕНИЕ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ ЗАМЕДЛИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ99

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

ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА КОЭФФИЦИЕНТ ДЫМООБРАЗОВАНИЯ И ОГНЕТУШАЩУЮ СПОСОБНОСТЬ АЭРОЗОЛЕОБРАЗУЮЩЕГО ПИРОТЕХНИЧЕСКОГО СОСТАВА102

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 АММОНИЯ108

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

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ МАРГАНЦА НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ БАЛЛИСТИЧНЫХ ТОПЛИВ112

УДК 614.835

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

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРООПАСНОСТИ АЗОРУБИНА

Устинова Софья Валерьевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры Техносферной безопасности
 Шушпанов Александр Николаевич – к.т.н., доцент кафедры Техносферной безопасности;
 shushpanov.a.n@muctr.ru

Колосков Сергей Анатольевич – аспирант кафедры Технологии тонкого органического синтеза и химии красителей

Васин Алексей Яковлевич – д.т.н., профессор кафедры Техносферной безопасности
 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва,
 125047, Миусская площадь, дом 9.

Для пищевого азокрасителя Азорубин установлена склонность к интенсивному экзотермическому превращению, осуществлен подход к уточнению справочных данных по температуре плавления (332 °С), рассчитана энтальпия образования в газовой фазе (–1024 кДж/моль), энтальпии фазовых переходов плавления и испарения (127 и 29 кДж/моль соответственно), энтальпия образования твердого вещества (–1180 кДж/моль), а также вычислена теплота сгорания (–18,55 МДж/моль). Выяснено, что пылевоздушная смесь азокрасителя пожаровзрывобезопасна (ПВБ).

Ключевые слова: азорубин, E122, температура плавления, энтальпия образования, теплота сгорания.

THERMAL ANALYSIS AND DETERMINATION OF SOME INDICATORS OF FIRE HAZARD OF AZORUBIN

Ustinova S.V., Shushpanov A.N., Koloskov S.A., Vasin A.Ya.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

For the food azo dye Azorubine, a tendency to intense exothermic transformation was established, an approach was made to refine the reference data on the melting temperature (332 °C), the enthalpy of formation in the gas phase (–1024 kJ/mol), the enthalpies of phase transitions of melting and evaporation (127 and 29 kJ/mol, respectively), the enthalpy of solid formation (–1180 kJ/mol), and the heat of combustion (–18.55 MJ/mol) was calculated. It was found out that the dust-air mixture of azo dye is fire and explosion proof.

Key words: Azorubin, E122, melting temperature, enthalpy of formation, heat of combustion.

Текущая ситуация с импортзамещением в России остро ставит многие вопросы перед химической промышленностью. Не последнее место среди этих вопросов занимает постоянное совершенствование и создание новых синтетических красителей, в том числе пищевых. Важно всесторонне изучать получаемую продукцию, чтобы полученные вещества не были вредны или токсичны, а производство было пожаровзрывобезопасно.

Исследуемый краситель Азорубин (динатрий-4-гидрокси-2-[(Е)-(4-сульфонато-1-нафтил)дiazенил] является синтетическим пищевым красителем темно-бордового цвета и в производственной номенклатуре встречается еще под несколькими названиями: кармуазин, краситель органический кислотный красный 2С, пищевая добавка E122 [1]. Указанный краситель широко применяется в фармацевтике, парфюмерной и косметической промышленности, пищевой промышленности. Природных аналогов у данного красителя нет.

Азорубин относится к азокрасителям нафталинового ряда. Хорошо растворим в воде, запаха и вкуса не имеет, имеет низкую чувствительность к свету и устойчив к термообработке. Эмпирическая формула $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$, молекулярная масса 502,44 моль. Структурная формула вещества приведена на рис. 1.

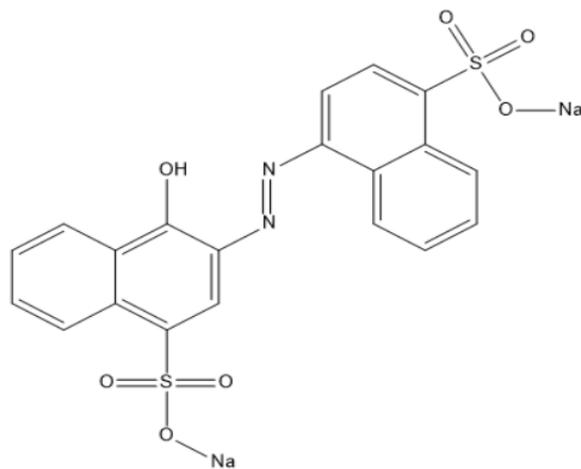


Рис. 1. Структурная формула Азорубина

Образец для исследования предоставлен ассоциацией «ЦЕМЕСС», образец сравнения синтезирован на кафедре «Технологии тонкого органического синтеза и химии красителей» РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Перед началом исследований структурная формула азорубина и чистота образца были подтверждены методом ИК-спектроскопии, выполненной в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 FT-IR. Расшифровку спектров проводили по

справочнику [2]. Были обнаружены основные спектры поглощения для бензольных колец (1604 , 1574 и 1774 см^{-1}), нафтола (140 см^{-1}), гидроксигруппы (654 см^{-1}) и азогруппы (1435 см^{-1}).

Далее для образца азорубина провели термический анализ методом TG-DTA в окислительной (воздух) среде. Соответствующие кривые, полученные при скорости нагрева 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ представлены на рис. 2.

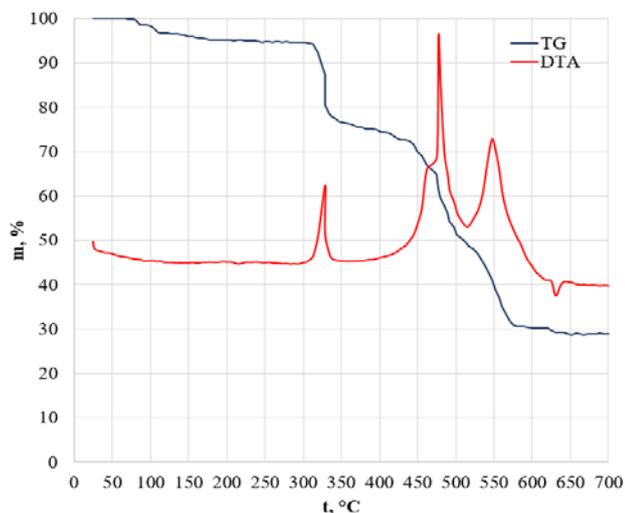


Рис. 2. TG-DTA кривые Азорубина в интервале температур 25 – 700 $^{\circ}\text{C}$ при скорости нагрева 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, среда: воздух

Азорубин показал хорошую термическую устойчивость в пределах заявленных потребительских свойств, присущих пищевому красителю, который находит применение, например, в выпечке. Экзотермический эффект, который можно связать с термоллизом, начинается при относительно высокой температуре в 299 $^{\circ}\text{C}$, достигая пика при 329 $^{\circ}\text{C}$. Потеря массы при этом составляет 23 %. Наличие экзотермического пика на первичном этапе разложения вещества говорит о склонности вещества к экзотермическому разложению, что является показателем пожароопасности.

При 418 $^{\circ}\text{C}$ начинается окончательное разложение, связанное с самовоспламенением, очевидно, протекающее в два этапа – на это указывают перекрывающиеся экзотермические эффекты, имеющие максимумы при 477 и 547 $^{\circ}\text{C}$ и имеющие дифференцированные ступени потери массы в 23 и 20 % соответственно. Всего в ходе эксперимента образец теряет 70 % массы, в тигле остается легко вынимающийся плотный сажевый каркас.

Для определения теплоты сгорания по закону Гесса, как предписывает пособие [3], потребовалось

определить энтальпию образования в газовой фазе и энтальпии фазовых переходов. Для определения энтальпии образования в газовой фазе был задействован ранее хорошо зарекомендовавший себя программный комплекс ChemBio+MOPAC 2016 [4]. Наилучшие результаты для данного класса веществ дают гамильтонианы группы PM6-, было получено среднее значение энтальпии образования -1024 $\text{кДж}/\text{моль}$.

Для подхода к расчёту энтальпий фазовых переходов азорубина необходимо было определиться с его температурами плавления и кипения. Справочные данные о температуре кипения отсутствуют, а о температуре плавления не слишком точны, будучи ограничены указанием на то, что она “превышает 300 $^{\circ}\text{C}$ ” (CAS, Reaxys). Рассмотрение кривых TG-DTA позволило вынести предположение о том, что плавление происходит одновременно с разложением, схожее поведение ранее показывали нафтохинондиазиды (НХД) [5].

Как и в случае с НХД, за температуру плавления была принята температура начала потери массы при разложении, 313 $^{\circ}\text{C}$, что не противоречит справочным данным. Наконец, был применен расчет в программе EPI Suite, который также дал непротиворечивое значение в 350 $^{\circ}\text{C}$. За итоговую температурой плавления взяли среднее полученное значение в 332 $^{\circ}\text{C}$. Температуру кипения также рассчитали в EPI Suite, она составила 908 $^{\circ}\text{C}$.

Энтальпии плавления и кипения рассчитали по формулам Гамбилла и Кистяковского-Фиштайна соответственно, согласно работе [6]. Теплота сгорания была рассчитана по закону Гесса, расчет был проверен методом Коновалова-Хандрика (также [6]). Методы дали близкие значения, что свидетельствует о правильности расчетов. Полученные значения приведены в таблице 1.

Для Азорубина был поставлен опыт в стеклянном взрывном цилиндре с целью нахождения нижнего концентрационного предела распространения пламени в пылевоздушной смеси. Образец оказался пожаровзрывобезопасным (ПВБ). В результате эксперимента вещество дало последовательные отказы при массе навески в форкамере взрывного цилиндра 2 г, что соответствует концентрации 500 $\text{г}/\text{м}^3$. Такой результат объясним ингибирующей способностью групп $-\text{SO}_3\text{Na}$, общая доля которых в молекуле составляет 38% , что значительно превышает предел ингибирования для данной группы [7].

Таблица 1. Теплоты сгорания Азорубина и промежуточные данные для их получения

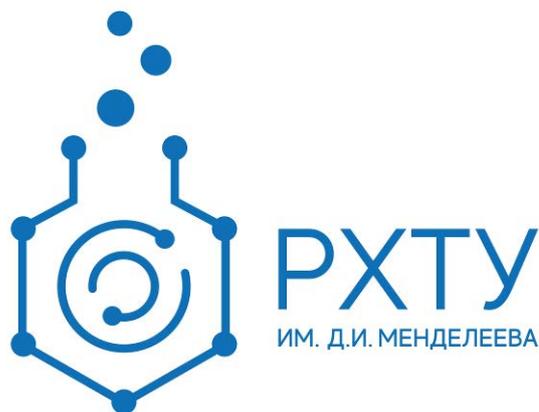
$t_{\text{кип}}$ $^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{пл}}$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{ф.г.ф.}}$ $\text{кДж}/\text{моль}$	Энтальпия фазовых переходов		$\Delta H_{\text{ф.т.ф.}}$ $\text{кДж}/\text{моль}$	$\Delta H_{\text{сг}}$, $\text{МДж}/\text{кг}$	
			$\Delta H_{\text{пл}}$, $\text{кДж}/\text{моль}$	$\Delta H_{\text{исп}}$, $\text{кДж}/\text{моль}$		по закону Гесса	по Коновалову-Хандрику
332	908	-1024	532	113	-1670	-17,89	-17,81

Резюмируя проведенные исследования и расчеты, можно сказать, что Азорубин представляет большой интерес с точки зрения его пожаровзрывоопасности – вещества, склонные к экзотермическому разложению, пусть и сравнительно термостойкие, должны быть тщательно и подробно изучены. Начало исследованиям положено, и коллектив авторов планирует продолжать работу в данном направлении для получения максимального спектра показателей пожаровзрывоопасности Азорубина.

Список литературы

1. Смирнов Е.В. Пищевые красители. Справочник / Е. В. Смирнов – Санкт-Петербург: Издательство «Профессия», 2009.– 352с.
2. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б. Н. Тарасевич – Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, 2012.– 55с.
3. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. Руководство / – Москва: ВНИИПО, 2002.– 77с.
4. Васин А.Я. Пожаровзрывоопасность баклофена и его полупродуктов, полученных новым способом / Васин А.Я., Шушпанов А.Н., Гаджиев Г.Г. // Химическая промышленность сегодня – 2020. – № 2 – С.52–59.
5. Шушпанов А.Н. Пожаровзрывоопасность ряда нафтохинондиазидных фоторезистов: дис. кандидата технических наук: 05.26.03 / А. Н. Шушпанов – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021.– 178с.
6. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. - Москва: Химия, 1979, 416 с. / В. Т. Монахов – Москва: Химия, 1979.– 416с.
7. Васин А. Я. Взаимосвязь химического строения и пожаровзрывоопасности органических красителей, лекарственных средств и их аэрозвесей: дис. доктор технических наук: 05.17.07 – 2008.

**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