

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева

# **УСПЕХИ В СПЕЦИАЛЬНОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Всероссийская научно-техническая конференция,  
посвященная 90-летию  
Инженерного химико-технологического факультета  
РХТУ им. Д. И. Менделеева,  
120-летию профессора К. К. Андреева,  
130-летию профессора А. С. Бакаева**

Москва, РХТУ им. Д. И. Менделеева  
24–25 апреля 2025 года

Материалы конференции

Москва, 2025

УДК 544+547+622+614

ББК 35.63

У78

*Рецензенты:*

Доктор химических наук, профессор, декан ИХТ факультета  
Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева  
*Синдицкий В. П.*

Доктор химических наук, руководитель группы 20  
Института органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН  
*Шереметев А. Б.*

**Успехи в специальной химии и химической технологии:**  
У78 Всероссийская научно-техническая конференция, посвященная  
90-летию Инженерного химико-технологического факультета РХТУ  
им. Д. И. Менделеева, 120-летию профессора К. К. Андреева, 130-ле-  
тию профессора А. С. Бакаева. Материалы конференции. – М. : РХТУ  
им. Д. И. Менделеева, 2025. – 360 с.  
ISBN 978-5-7237-2188-3

Сборник содержит материалы докладов, представленных на Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии». Основными проблемно-тематическими направлениями работы конференции стали: Синтез, свойства, технология и химическая физика энергонасыщенных материалов и их компонентов, Физическая химия и технология порохов, ТРТ и пиротехнических композиций, Пожаровзрывобезопасность химико-технологических производств.

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

УДК 544+547+622+614

ББК 35.63

**Организационный комитет конференции:**

Синдицкий В. П. – декан ИХТ факультета,  
заведующий кафедрой ХТОСА, д.х.н., профессор  
Петров В. А. – заведующий кафедрой ХТВМС, д.т.н., профессор  
Акинин Н. И. – заведующий кафедрой ТСБ, д.т.н., профессор  
Денисюк А. П. – профессор кафедры ХТВМС, д.т.н., академик РАН  
Серушкин В. П. – профессор кафедры ХТОСА, к.т.н.  
Сизов В. А. – доцент кафедры ХТВМС, к.т.н.  
Беляков А. В. – доцент кафедры ХТВМС, к.т.н.  
Шушпанов А. Н. – доцент кафедры ТСБ, к.т.н.  
Чернецкая М. Д. – доцент кафедры ТСБ, к.т.н.

ISBN 978-5-7237-2188-3

© Российский химико-технологический  
университет им. Д. И. Менделеева, 2025

<i>Алимов А.Р., Петров В.А., Гибадуллин М.Р., Мадыкин В.Ф.</i> СТРУКТУРА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ВАКУУМ-ИМПУЛЬСНОМ НИТРОВАНИИ	253
<i>Певченко Б.В., Петров Е.А., Лайлов С.В., Кузнецов А.В., Шакирзянов К.А.</i> ПРОИЗВОДСТВО НИТРОЭФИРОВ И ВЫСОКОПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫХ ВВ	257
<i>Свиридов А. Ф., Нугманов О. К., Петров В.А.</i> ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ	259
<i>Черникова И.В., Воронов А.А., Жуков И.О., Пчелинцев К.А., Джеваков П.Б., Кувалдин Я.Н.</i> ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДИФЕНИЛАМИНА, N-НИТРОЗОДИФЕНИЛАМИНА И 1,2-ДИБУТОКСИБЕНЗОЛА В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НИТРОЭФИРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ЭКС НА ЕГО ОСНОВЕ	263
<b>СЕКЦИЯ 4 – ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ</b>	266
<i>Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Златкина В.Л., Семёнов М.С., Михайлов А.А.</i> НАПРАВЛЕНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ГОРЮЧИХ И ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ	266
<i>Заломленков В.А., Галимова Г.А., Тюгашова В.М., Сафронова А.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ НА НАЛИЧИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВЗРЫВЧАТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ	270
<i>Дмитриев Н.В., Акинин Н.И., Журба И.А.</i> СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К УДАРУ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ	273
<i>Васин А.Я., Миловидов П.Д., Махалова Д.М.</i> ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ СУБСТАНЦИЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ	277
<i>До Тхань Хынг, Шушпанов А.Н.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН СНИЖЕНИЯ КАЧЕСТВА ГЛИЦЕРИНА, ИСПОЛЪЗУЕМОГО ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕСПУБЛИКИ ВЬЕТНАМ	281
<i>Райкова В.М., Шикотько М.А., Шушпанов А.Н.</i> <b>АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ</b>	<b>286</b>
<i>Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Солодухин Е.С.</i> ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ РЯДА НАФТОХИНОНДИАЗИДОВ	290
<i>Панфилов С.Ю., Терентьева А.А., Михеев Д.И., Мельников Н.О.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ	295
<i>Панфилов С.Ю., Мельников Н.О., Терентьева А.А., Акинин Н.И.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ	298
<i>Давидова А.А., Колесова В.Ю., Монахов А.А., Мельников Н.О.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИПИРЕНОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ	301

## АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

*Райкова В.М., Шикотько М.А., Шушпанов А.Н.*

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

**Аннотация:** Проведен сравнительный анализ физико-химических свойств и показателей пожаровзрывоопасности для органических пероксидов различных классов. Рассчитаны энтальпии образования пероксидов и сопоставлены с литературными данными. Определены зависимости периода индукции адиабатического теплового взрыва (TMR) от начальной температуры.

**Ключевые слова:** органические пероксиды, термическое разложение, адиабатический тепловой взрыв

## THERMAL HAZARD ANALYSIS OF LIQUID ORGANIC PEROXIDES OF VARIOUS STRUCTURES

*Raikova V.M., Shikotko M.A., Shushpanov A.N.*

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology

**Abstract:** The physicochemical properties and fire and explosion hazard indicators for various classes of organic peroxides are compared. The formation enthalpies of peroxide are calculated and compared with scientific literature data. The dependences of the induction period of an adiabatic thermal explosion (TMR) on the initial temperature are determined.

**Key word:** organic peroxides, thermal hazard, adiabatic thermal explosion

Органические пероксиды производятся в большом количестве, широко используются в химической и нефтехимической промышленности. Их производство и применение сопряжено со значительной опасностью, так как они относятся к термически нестабильными соединениям, имеют низкую энергию активации распада и невысокую температуру самовоспламенения [1]. Их термическая нестабильность обусловлена наличием в составе молекулы пероксогруппы. При повышенной температуре, в присутствии концентрированных кислот или катализаторов пероксидная связь O–O разрывается, и молекула расщепляется на несколько свободных радикалов или ионов. Разложение обычно протекает с выделением тепла и в большой массе может привести к тепловому взрыву. Органические пероксиды подразделяются на 7 типов (A–G) согласно их степени опасности [2].

Важным параметром, характеризующим термическую нестабильности органических пероксидов, является температура самоускоряющегося разложения (ТСУР). Параметр ТСУР используется в качестве критерия для отнесения опасных веществ к классу самореагирующих веществ [3]. Самореагирующие вещества, согласно определению, могут быть термически нестабильными веществами или их смесями. Они способны к сильному экзотермическому разложению, даже без наличия кислорода. К этому классу веществ относятся органические пероксиды. Основной опасностью для них, как и для взрывчатых веществ является потенциальная возможность теплового взрыва.

В настоящей статье представлены результаты анализа термической опасности жидких пероксидов различного строения. Физико-химические свойства и температура вспышки в закрытом тигле изученных пероксидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Брутто-формула, молярная масса (М), плотность (ρ), температура кипения (t<sub>к</sub>) и температура вспышки (t<sub>всп</sub>) пероксидов [4, 5]**

Название	Брутто-формула	М, г/моль	ρ, г/см <sup>3</sup>	t <sub>к</sub> , °С	t <sub>всп</sub> , °С
Трет-бутил гидропероксид	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90,12	0,860	46	43
Ди-н-пропил пероксидкарбонат	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	206,19	1,143	219,5	85,8
Ди-трет-бутил пероксид	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	146,22	0,800	110	4
Трет-амил пероксипивалат	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	188,26	0,924	204	59,2
Ди-трет-амил пероксид	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	174,28	0,818	177,7	41,1
Бис (3-метоксибутил) пероксидкарбонат	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>	294,30	1,132	328	139,1
Трет-амил перокси-2-этилгексаноат	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	230,34	0,900	267,6	76
1,1-бис- (трет-бутилперокси) циклогексан	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	260,36	1,0	278,8	97,3
Трет-амил пероксинеодеcanoат	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	258,39	0,903	298,8	80,9
2,5-диметил-2,5-ди (трет-бутилперокси) гексан	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	290,43	0,877	306,5	106,1
Бис (3,5,5-триметилгексаноил) пероксид	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	314,45	0,942	359,5	149,8
Кумил пероксинеодеcanoат	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	306,43	0,974	375	108,1

По температуре вспышки жидкие пероксиды можно разделить на две группы. К легковоспламеняющимся жидкостям относятся 4 пероксида, а именно: трет-бутил гидропероксид, ди-трет-бутил пероксид, трет-амил пероксипивалат и ди-трет-амил пероксид. Остальные 8 пероксидов относятся к горючим жидкостям. С ростом температуры кипения от 46 °С до 375 °С отмечается тенденция увеличения температуры вспышки в интервале 4–150 °С, но четкой корреляционной зависимости не наблюдается.

Для всех изученных пероксидов был проведен расчет энтальпий образования в газовой и жидкой фазах. Стандартные энтальпии образования в газовой фазе органических пероксидов рассчитывали с помощью двух методов: по методу аддитивных связей [4] и с применением программного средства МОРАС-2016 [6].

Расчеты по методу аддитивных связей проводились по уравнению:

$$\Delta H_{f298(r)}^{\circ} = \sum \Delta(\Delta H_f^{\circ})_i n_i,$$

где n<sub>i</sub> – число связей i-го типа в молекуле соединения; Δ(ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup>)<sub>i</sub> – аддитивный вклад связи i-го типа.

МОРАС-2016 – это компьютерная программа, которая используется для расчета электронных структур и химических свойств молекул и соединений. С помощью внесения структурной формулы, выбора методики и ввода других данных МОРАС-2016 проводит вычисления различных химических параметров, в том числе энтальпии образования вещества в газовой фазе.

Результаты расчета энтальпии образования органических пероксидов в газовой фазе, выполненные двумя методами сопоставлены с данными, приведенными в книге [1], (рис. 1).

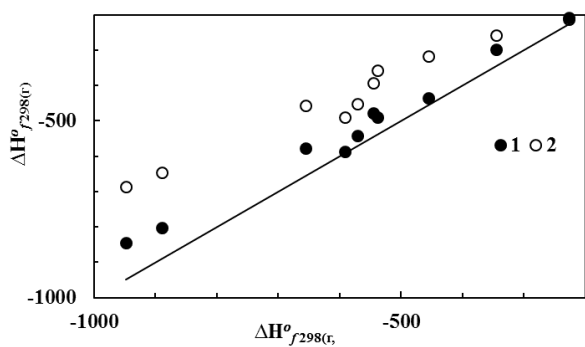


Рис. 1. Сравнение расчетных значений энтальпии образования в газовой фазе (кДж/моль) с данными [1]: 1 – МОРАС-2016; 2 – метод аддитивных связей

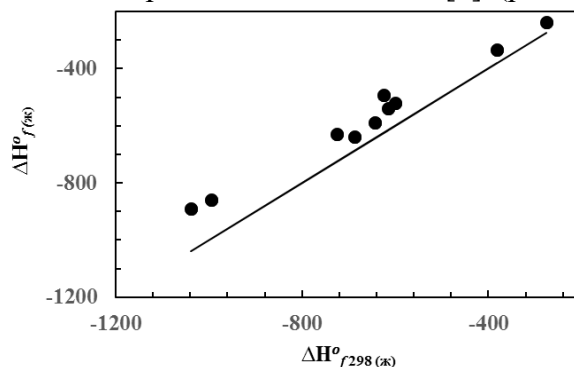


Рис. 2. Сравнение расчетных значений энтальпии образования в жидкой фазе (кДж/моль) с данными [1]

Метод аддитивных связей дает более значительные отклонения от данных [1] по сравнению с МОРАС-2016. Среднее отклонение результатов расчета для МОРАС 2016 составляет около 8,6%, а для метода аддитивных связей – 25%.

Энтальпию образования в жидкой фазе рассчитывали по уравнению:

$$\Delta H^{\circ}_{f(ж)} = \Delta H^{\circ}_{f298(г)} - \Delta H^{\circ}_{исп},$$

где  $\Delta H_{исп}$  – энтальпия испарения.

Для вычисления энтальпии испарения при температуре кипения применялось правило Трутона:

$$\Delta H^{\circ}_{исп} \approx 88 * T_{кип}.$$

В расчете  $\Delta H^{\circ}_{f(ж)}$  использовали значения  $\Delta H^{\circ}_{f298(г)}$  полученные с применением МОРАС 2016. Результаты расчета представлены на рис. 2 в сравнении со значениями  $\Delta H^{\circ}_{f298(ж)}$ , приведенными в монографии [1]. Результаты расчета  $\Delta H^{\circ}_{fж}$  выше данных [1] в среднем на 13%.

Как уже отмечалось в начале статьи, термическая опасность органических пероксидов связана с возможностью возникновения теплового взрыва. Потенциальная термическая опасность, присущая химическому веществу, в наибольшей степени характеризуется периодом индукции адиабатического теплового взрыва, который определяется уравнением классической теории горения и взрыва:

$$\tau_{ад} = \frac{C_v * R * T_0^2}{Q_r * E_a * A} * \exp\left(\frac{E_a}{R * T_0}\right),$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К);  $T_0$  – начальная температура вещества, К;  $C_v$  – теплоемкость вещества, кДж/(кг·К);  $E_a$  – энергия активации, кДж/моль;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $Q_r$  – теплота реакции разложения, кДж/кг.

Период индукции адиабатического теплового взрыва был рассчитан для 5 пероксидов в интервале значений  $T_0 = 50\text{--}150$  °С. Энергия активации разложения растворов этих пероксидов приведена в монографии [1]. Там же приведены значения температуры периодов полураспада  $\tau_{1/2}$ , равных 1 часу и 10 часам. На основании этих данных был произведен расчет констант скорости первого порядка:

$$k = \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2}}.$$

Значения предэкспоненциального множителя найдены из уравнения Аррениуса:

$$A = k * e^{\frac{E_a}{RT}}$$

В табл. 2 представлены характеристики процесса термического разложения для пяти пероксидов. Номера веществ соответствуют табл. 1.

Таблица 2

**Энергия активации (E), предэкспоненциальный множитель (logA),  
теплота разложения (Q<sub>r</sub>) и ТСУР пяти органических пероксидов**

№	E, кДж/моль	logA (с <sup>-1</sup> )	Q <sub>r</sub> , кДж/моль	ТСУР, °С
2	113,0	13,6	1824	-5
3	161,2	16,2	464	78
7	145,2	17,1	1067	35
8	143,9	15,8	989	60
11	125,5	15,0	767	27

Для этих веществ был рассчитан период индукции адиабатического теплового взрыва в интервале значений T<sub>0</sub> = 50–150 °С и построена зависимость периода индукции от начальной температуры (рис. 3).

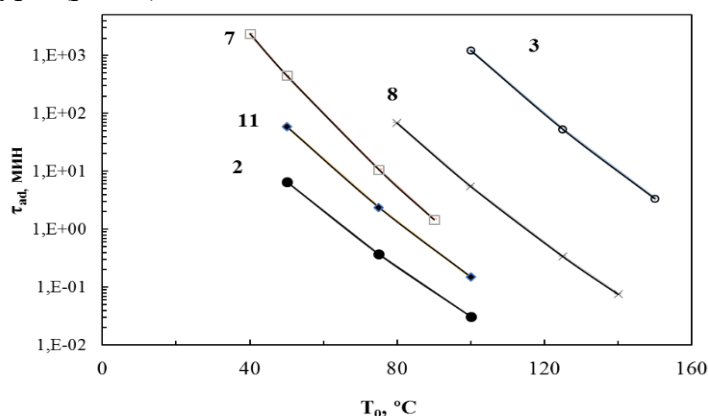


Рис. 3. Зависимость периода индукции адиабатического теплового взрыва органических пероксидов от температуры

Порядок расположения зависимостей τ(T<sub>0</sub>) снизу вверх на рис. 3 соответствует порядку увеличения энергии активации и возрастания ТСУР (табл. 2). Наиболее термически опасным пероксидом является ди-н-пропил пероксидкарбонат: E<sub>a</sub> = 113,0 кДж/моль, ТСУР = -5 °С, период индукции при 100 °С составляет 2 с. Для ди-трет-бутил пероксида (E<sub>a</sub> = 161,2 кДж/моль, ТСУР = 78 °С) период индукции при 100 °С равен 20 час.

**Список литературы**

1. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. Физическая химия органических пероксидов // М.: ИКЦ «Академкнига». – 2003. – Т. 391. – 391 с.
2. ГОСТ 32419-2022 Классификация опасности химической продукции. Общие требования: дата введения 01.01.2023. – Москва: Российский институт стандартизации, 2022. – 47 с.
3. Wang B. et al. Prediction of the self-accelerating decomposition temperature of organic peroxides using QSPR models // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Т. 128. – С. 399–406.
4. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник в 2-х томах. - 1-й том изд. – М.: Пожнаука, 2004. – 713 с.
5. Chemical Trading Guide [Электронный ресурс]. URL: <https://www.guidechem.com/encyclopedia> (дата обращения 15.03.2025).
6. Stewart Computational Chemistry, MOPAC2016 // – 2016.