



Таким образом, по сорбции холестерина липопротеидов низкой плотности из рассмотренного ряда анионитов дали хорошие результаты АМХ-2 и АМХ-1-У, и при этом на них не наблюдается сорбция протромбина и антитромбина III. Данные сорбенты могут быть рекомендованы для целей плазмосорбции.

В дальнейшем планируется проведение модификации сорбента АМХ-2 уксусным ангидридом, а также синтез некоторых модифицированных сорбентов на основе матрицы сорбента АМХ-1 с целью повышения селективности к ЛПНП.

Список литературы

1. Лопухин, Ю.М. Холестериноз/ Ю.М.Лопухин, А.И.Арчаков, Ю.А.Владимиров, Э.М.Коган. – М.: Медицина, 1983. – 352 с.
2. Лопухин, Ю.М. Гемосорбция/ Лопухин Ю.М., Молоденков М.Н. – М.: Медицина, 1978. – 302 с.
3. Полимеры в медицине/ Под ред. Н.А. Платэ.. – М.: «Мир», 1969. – 240 с.

УДК 614.838.12+614.833.2

Е.Б. Аносова, Т.С. Кабанова, А.Я. Васин

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ПРИМЕНЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ И ДТА ДЛЯ ОЦЕНКИ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИСПЕРСНЫХ ВЕЩЕСТВ

According to standard procedures the parameters of fire and explosion hazards of four materials used in a pharmaceutical industry are defined. Their behavior at carrying out of thermochemical explorations in the open and closed crucibles is investigated. Their heat of combustion with application of calculated methods are defined.

По методикам ГОСТ 12.1.044 определены показатели пожаровзрывоопасности четырех веществ, используемых в фармацевтической промышленности. Изучено их поведение при проведении дериватографических исследований в открытых и закрытых тиглях. Расчетными методами определены их теплоты сгорания.

Для обеспечения безопасных условий в лаборатории и на производстве необходимо знать о пожаровзрывоопасности производственных сред. Для веществ, находящихся в порошкообразном состоянии существует ряд показателей, характеризующих их пожаро- и взрывоопасные свойства: температура воспламенения ($t_{\text{восп}}$), температура самовоспламенения ($t_{\text{самов}}$), теплота сгорания ($\Delta H_{\text{сг}}^{\circ}$), нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР).

Для четырех веществ, производных бензола, сходных по структуре, были определены показатели пожаровзрывоопасности по методикам ГОСТ 12.1.044-89 [1], которые приведены в таблице 1.

Для изучения поведения веществ при нагревании применяется метод дифференциально-термического анализа (ДТА). Высокая чувствительность метода обуславливает его широкое применение. С помощью ДТА можно определить температуру начала экзотермического разложения образца [2], которая является важной характеристикой пожаровзрывоопасности веществ и материалов.

Линии ДТА дериватограмм исследованных веществ в условиях открытых тиглей показывают эндотермические эффекты (рис.1), первый из которых соответствует плавлению. Согласно [4] можно определить величину эндотермического эффекта, соответ-



ствующего плавлению – важную физико-химическую характеристику вещества, влияющую на его пожароопасность. В таблице 2 приведены значения теплоты плавления, а также эндотермического эффекта, соответствующего убыли массы веществ. Исследованные вещества при нагревании проявляют склонность к испарению и возгонке – процессам, не связанным с разрушением химической структуры. Это следует из кривых убыли массы, вид которых характерен для испарения веществ. Температура начала второго эндотермического эффекта близка к температуре воспламенения, а его максимум соответствует значительной (до 46-68%) убыли массы за малый (10-12 мин) промежуток времени (таблица 2). Полная потеря массы в открытых тиглях достигается при температурах 400 - 450 °С. Таким образом, исследованные вещества при нагревании в открытых тиглях переходят в жидкую фазу, а их воспламенение связано с воспламенением насыщенных паров.

Табл. 1. Показатели пожаровзрывоопасности производных бензола

Вещество	$t_{пл.}, ^\circ C$	$t_{воспл.}, ^\circ C$	$t_{самов.}, ^\circ C$	НКПР, г/м ³
1. Фенацетин	132 - 134	210	493	48
2. 3-нитрофенацетин	101 - 103	197	385	55
3. Нитрофенетидин	109 - 111	205	377	86
4. п-нитроанилин	146 - 148	215	460	42

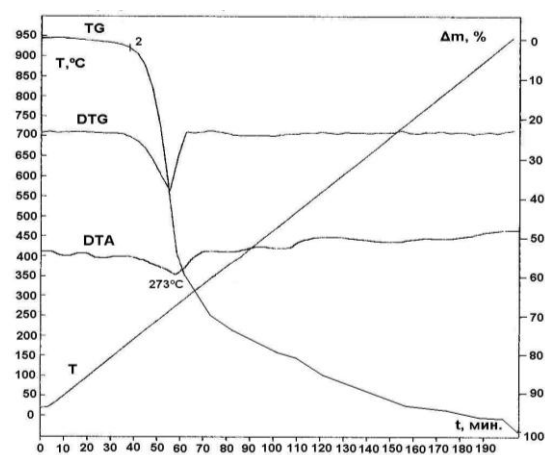


Рис. 1. Дериватограмма 3-нитрофенацетина, скорость нагрева °С/мин.

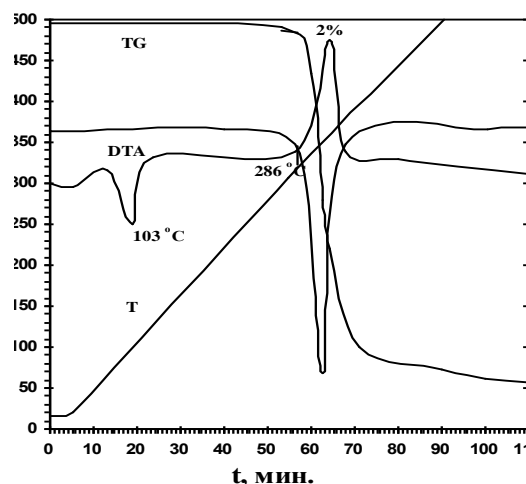


Рис. 2. Дериватограмма 3-нитрофенацетина в условиях собственной атмосферы, скорость нагрева 5 °С/мин

В связи с тем, что процесс получения исследованных веществ происходит в закрытых емкостях, были получены дериватограммы в закрытых тиглях, расшифровка которых приведена в табл. 3. При этом вид основных кривых дериватограмм нитропроизводных бензола меняется: изменение массы в интервале температур около 280-300°С сопровождается сильным экзотермическим эффектом (рис.2). Фенацетин не содержит нитрогруппу и его кривая DTA не имеет экзотермического эффекта. На основании этого можно предположить, что при нагревании в закрытых тиглях рассмотренные нитросоединения разлагаются в парах.

Как известно из литературы, разложение ароматических нитросоединений происходит с разрывом связи $C_{ароматич} - NO_2$. Температура начала убыли массы совпадает с



температурным интервалом, в котором начинается разложение нитросоединений, описанное в литературе [3]. Можно предположить, что в условиях закрытых емкостей была определена температура начала экзотермического разложения ($t_{н.экз.}$) исследованных веществ. Это - важная величина, характеризующая пожаровзрывоопасность вещества, недавно введенная в нормативно-справочную литературу.

Как видно из значений $t_{н.экз.}$ исследованных веществ, величины их достигают больших значений (табл. 3), которые недостижимы при нормальном ведении технологического процесса (процесс нитрования осуществляют при температуре 8-12 °С). Следовательно, исследованные вещества в закрытых емкостях представляют пожаро- и взрывоопасность в условиях повышенных температур.

Табл. 2. Расшифровка дериватограмм производных фенацетина при скорости нагрева 5 °С/мин в условиях открытых тиглей

Вещество	Тепловой эффект и соответствующая температура, °С	Величина теплового эффекта, кДж/кг (кДж/моль)	Убыль массы, соответствующая максимуму эффекта, %
1. Фенацетин	-эндо, 125 -эндо, 225 (начало) 279 (максимум)	68,1 (12,2) 80 (14,3)	- 68
2. 3-нитрофенцетин	-эндо, 94 -эндо, 213 (начало) 273 (максимум)	77,1 (17,3) 34,3 (7,7)	- 46
3. Нитрофенетидин	-эндо, 111 -эндо, 220 (начало) 271 (максимум)	124,2 (22,6) 59,1 (10,8)	- 50
4. п-нитроанилин	-эндо, 145 -эндо, 225 (начало) 285 (максимум)	100,3 (13,9) 60,2 (8,3)	- 57

Табл. 3. Температурные характеристики производных фенацетина в условиях собственной атмосферы при скорости нагрева 5 °С/мин

Вещество	Тепловой эффект и соответствующая ему температура, °С	$t_{н.экз.}$, °С	Величина теплового эффекта, кДж/кг (кДж/моль)	Убыль массы, %	Конечная убыль массы, %
1. п-нитроанилин	-эндо, 148 -экзо, 285	285	175,9 (24,3) 407,1 (56,2)	- 2	100
2. 3-нитрофенацетин	-эндо, 103 -экзо, 286	286	88,0 (19,7) 378,0 (84,8)	- 2	89
3. Нитрофенетидин	-эндо, 111 -экзо, 239	239	166,7 (30,4) 985,3 (179,5)	- 1,5	90
4. Фенацетин	-эндо, 136 -эндо, 353	-	296,4 (53,1) 415,0 (74,4)	- 63	100

Для оценки пожароопасности вещества важнейшее значение имеет теплота сгорания ($\Delta H_{сг}^{\circ}$). Данные о теплотах сгорания используются при экспериментальном определении температуры самонагрева веществ, при расчете пределов воспламенения, группы горючести, удельной теплоты пожара.

Теплота сгорания используется при определении категории технологических блоков. Теплоту сгорания рассчитывали по закону Гесса [5]:

$$\Delta H_{сг}^{\circ} = \sum_{i=0}^n \Delta H_{fi}^{\circ} \nu_i - \Delta H_f^{\circ}$$



где: ΔH_f^0 –энтальпия образования исходного вещества; ΔH_{fi}^0 – энтальпия образования продуктов горения; v_i – число молей продуктов реакции.

Для веществ состава $C_aH_bO_cN_d$ расчет $\Delta H_{ог}^0$ (низшей теплоты сгорания) проводился в предположении, что продуктами горения являются CO_2 , H_2O (газ) и N_2 . Значения энтальпии образования рассчитывались с помощью пакета прикладных программ CS ChemOffice, в алгоритм которого заложены квантово-химические методы расчета.

Пакет квантово-химических прикладных программ ChemOffice позволяет построить пространственную структурную формулу молекулы и рассчитывать энтальпию образования в предположении минимизации внутренней энергии молекулы (Min. en.) или оптимизации переходного состояния (Opt. Trans. St.). При каждом из этих предположений может быть применено пять квантово-химических теоретических способов расчета. В квантово-химические методы заложен учет специфики химических связей в веществе. Однако на практике пользователь, не владеющий знаниями в области квантовой химии, считает по всем десяти вариантам и затем выбирает совпадающие или наиболее близкие результаты. Значения энтальпии образования в газовой фазе исследованных веществ приведены в табл.4.

Переход к энтальпиям образования в жидком и твердом состоянии осуществляли расчетным путем, пользуясь константой Трутона [6] для определения энтальпии испарения и экспериментально определенными энтальпиями плавления веществ. Полученные таким образом значения энтальпий образования веществ в твердом состоянии и теплоты сгорания приведены в табл.4.

Табл. 4. Расчетная энтальпия образования и расчетная теплота сгорания исследованных веществ

Вещество	Энтальпия плавления, (кДж/кг)	Энтальпия испарения, (кДж/кг)	Энтальпия образования (т.ф.), (кДж/кг)	Теплота сгорания, (кДж/кг)
1. Фенацетин	175,9	-453,46	-2135,9	-31767,53
2. 3-нитрофенацетин	88,0	-268,44	-1193,78	-24407,44
3. Нитрофенетидин	166,7	-495,14	-678,9	-23766,85

Данные по пожаровзрывоопасности веществ, полученные расчетными и экспериментальными методами переданы в НИИ Фармакологии РАМН, где были использованы при составлении лабораторного технологического регламента. Эти данные послужат основой обеспечения пожаровзрывобезопасности производств исследованных соединений.

Список литературы

- ГОСТ 12.1.044-89 Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. Москва, 1990.
- Васин А.Я. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук Взаимосвязь химического строения и пожаровзрывоопасности органических красителей, лекарственных средств и их аэрозвесей. Москва, 2008, 268 с.
- Максимов Ю.Я. Термическое разложение ароматических полинитросоединений в парах. ЖФХ, 1972, №7, с. 1726-1731.
- У. Уэндлант. Термические методы анализа. М., «Мир», 1978, 678 с.
- Стал Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. // М., Химия, 1971, 807 с.
- Монахов В.Т. Методы исследований пожарной опасности веществ. // 2-е изд., перераб. М., Химия, 1979, 424 с.