

Д.Г. Трезубов, к.т.н, викладач, УЦЗУ,  
А.І. Шепелева, к.х.н, ст. викладач, УЦЗУ

## РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУРИ САМОСПАЛАХУВАННЯ СКЛАДНИХ ЕФІРІВ

(представлено д-ром хім. наук В.Д. Калугіним)

Розглянуто вплив на температуру самоспалахування ( $t_{cc}$ ) складних ефірів особливостей будови молекули. За результатами аналізу масиву  $t_{cc}$  складних ефірів та напрямків перерозподілу електронної щільності в їх молекулі розроблена універсальна методика розрахунку  $t_{cc}$ . Наведені коефіцієнти кореляції розрахунку  $t_{cc}$  складних ефірів за стандартною та запропонованою методиками.

**Постановка проблеми.** При використанні горючих рідин та газів, наявності пилу в осілому або завислому стані завжди існує небезпека утворення і запалення суміші з повітрям від низькотемпературного джерела тепла. Для всіх горючих речовин існує деяка мінімальна температура, за якої відбувається самодовільне запалювання (самоспалахування) суміші з повітрям. Для більшості речовин ця температура потрапляє в діапазон 200 – 500 °С. Але існують речовини, які спалахують і за меншої температури (наприклад сірковуглець само спалахує за 102 °С [2], з врахуванням коефіцієнту безпеки максимальна безпечна температура для нього – лише 81,6 °С). Тому використання горючих рідин створює небезпеку для життєдіяльності як у домашніх умовах, так і на виробництві (навіть за відсутності безумовних джерел запалювання). Тепловим джерелом для ініціювання самоспалахування можуть стати перегріті дроти або підшипники, закриті електронагрівачі, осередки екзотермічної реакції та інші нагріті поверхні. Тому температура самоспалахування ( $t_{cc}$ ) є одним з найбільш важливих показників пожежовибухонебезпеки сумішей горючих речовин з повітрям (газів, пар, пилів). Однак для розрахунку цього показника не існує простої комплексної методики визначення.

**Аналіз останніх досягнень та публікацій.** Докладне дослідження по розрахунковому визначенню параметрів пожежної небезпеки, в тому числі і  $t_{cc}$  складних ефірів, проведено О.Я.Корольченко [1]. В даний час найчастіше вживають методи розрахунку, що використовують залежність  $t_{cc}$  від середньої довжини алкільного ланцюга органічної речовини  $l_{сер}$  [4]:

- апроксимація залежності  $t_{cc}(l_{сер})$  для алканів двома кривими;
- визначення загального виду залежності  $t_{cc}(l_{сер})$  за допомогою таблиць, що складаються окремо для різних гомологічних класів вуглеводнів (алканів, спиртів, ароматичних вуглеводнів) з

- врахуванням наявності деяких функціональних груп;
- визначення  $t_{cc}$  вуглеводнів різних гомологічних рядів за середньою довжиною вуглеводневого радикала хімічної сполуки та температурою самоспалахування відповідного алкану  $t_{cc}^{алк}$  за формулою:

$$t_{cc} = a \cdot t_{cc}^{алк} + b, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (1)$$

Насичені алкани є найбільш простими та дослідженими вуглеводнями, тому їх  $t_{cc}$  приймаються як базис для таких розрахунків. Це дозволяє за єдиною методикою розраховувати  $t_{cc}$  вуглеводнів одного гомологічного ряду, у тому числі й ізомерної будови. Так,  $t_{cc}$  ефірів розраховують за гомологічними рядами форміатів, ацетатів та пропіонатів. Розрахунки лінійної кореляції для ефірів за даною формулою наведені в таблиці 1.

**Таблиця 1 - Коефіцієнти кореляції для розрахунку  $t_{cc}$  складних ефірів\***

Гомологічний ряд	Розрахункові коефіцієнти		Коефіцієнт кореляції**
	a	b	
Форміати	0,7719	81,5	0,9288
Ацетати	0,7909	52,0	0,9955
Пропіонати	0,7556	91,3	0,9867

\* - значення  $t_{cc}$  складних ефірів та  $t_{cc}^{алк}$  взяті за довідником [2];

\*\* - при розрахунках за коефіцієнтами для пропіонатів за формулою (1) для всіх ефірів **нормальної** будови  $R = 0,8526$ ; для ефірів **нормальної та ізомерної** будови  $R = 0,6575$ .

**Постановка задачі та її рішення.** З метою отримання більш універсальної залежності був проведений аналіз взаємозв'язку  $t_{cc}$  складних ефірів з будовою молекули. Було проаналізовано 80 сполук за різними гомологічними рядами ефірів. Масив експериментальних значень  $t_{cc}$  нормальних складних ефірів наведений у таблиці 2.

**Таблиця 2 – Температури самоспалахування складних n-ефірів,  $^\circ\text{C}$  [2]**

Кількість атомів карбону	у ланцюгу кислотного залишку									
	1	2	3	4	5	6	7	8	10(14)	
у ланцюгу спиртового залишку	1	456	470	455	455	420	255	245	-	(225)
	2	440	446	445	440	395	255	250	235	220
	3	450	435	-	390	370	-	-	-	-
	4	285	330	385	350	-	240	-	230	-
	5	265	290	300	290	-	-	-	-	-
	6	250	255	260	255	-	-	-	-	-
	7	250	230	240	240	-	-	-	-	-
	8	240	220	230	230	-	-	-	-	-
	9	230	218	224	-	-	-	-	-	-

---

В порівнянні з іншими гомологічними рядами вуглеводнів залежність  $t_{cc}$  складних ефірів від довжини карбонового ланцюга має як спільні риси, так і відмінні. Так, як і для інших вуглеводнів, зі збільшенням довжини як кислотного, так і спиртового залишку,  $t_{cc}$  складних ефірів зменшується. Але, як показав аналіз масиву  $t_{cc}$  складних ефірів, має місце стабільність значень  $t_{cc}$  при довжинах кислотного залишку до  $5^{-10}$  атому карбону та спиртового залишку до  $3^{-10}$  атому карбону. Крім того, помітно, що зі збільшенням кількості атомів карбону у кислотному залишку має місце аномальне зниження  $t_{cc}$  форміатів (в межах до  $6^{-10}$  атому карбону спиртового залишку) та підвищене значення  $t_{cc}$  ефірів з максимумом спочатку для ацетатів, а після  $3^{-10}$  атому карбону спиртового залишку - для пропіонатів. Така поведінка  $t_{cc}$  ефірів ускладнює її розрахункове визначення. Тому розрахункова методика повинна базуватись на теоретичному обґрунтуванні зміни  $t_{cc}$  в гомологічних рядах ефірів.

Складні ефіри характеризуються складним перерозподілом електронної щільності в молекулі, що і визначає їх особливі властивості. Основним чинником цього перерозподілу є мезомерний ефект у функціональній групі  $>C=O$  [3] (кратний, сильно поляризований зв'язок), який відтягує електронну хмару та зменшує поляризованість (наслідки дії індукційного ефекту) у кислотному залишку. Це стабілізує кислотний залишок в межах  $4^{-x}$  зв'язків C–C (відповідно до властивостей затухаючих процесів).

Молекула складного ефіру характеризується наявністю ще двох індукційних ефектів, спрямованих назустріч один одному: по ланцюгу атомів карбону спиртового залишку та по зв'язку C–O. Виникає результуючий пом'якшений індукційний ефект. Внаслідок цього має місце стабілізація спиртового залишку в межах лише  $2^{-x}$  зв'язків C–C. Чим довший карбоновий ланцюг спиртового залишку, тим більше він впливає на перерозподіл електронної щільності в кислотному залишку та призводить до більш швидкого затухання в ньому індукційного ефекту. У форміатів відсутній карбоновий ланцюг у кислотному залишку та зменшений відповідний індукційний ефект, тому молекула має більш виражену поляризацію зв'язків і меншу  $t_{cc}$ . У метилових ефірів карбонових кислот відсутній карбоновий ланцюг у спиртовому залишку та зменшений відповідний індукційний ефект, що зменшує поляризацію зв'язків і збільшує  $t_{cc}$ .

Ці міркування дозволили нам обґрунтувати запропоновану нижче схему розрахунку  $t_{cc}$  складних ефірів

Аналіз показав, що відповідно до будови молекули складних ефірів можна виділити складові, що впливають на їх  $t_{cc}$ :  $C_nH_{2n+1}-$ ;  $C_nH_{2n-1}O-$ ;  $>C=O$ . Відповідно обираються  $t_{cc}$ : за алканами, спиртами

відповідної довжини та для монооксиду карбону CO. Але виявилось, що кислотний залишок та спиртовий залишок мають різний внесок в  $t_{\text{екв}}$  ефіру. В методиці розрахунку, що пропонується, це було враховано еквівалентною довжиною молекули. Для розрахунку еквівалентної довжини молекули була прийнята схема, відповідно до якої базою розрахунку прийнята структура метилформіату:



де 1, 2, 3 – структурні компоненти метил форміату (зв'язки C-O, C=O), довжина кожного прийнята  $l = 2$ ;

$R_1$  – алкільний радикал, довжина якого дорівнює кількості атомів карбону, залишок спирту;

$R_2$  – алкільний радикал в ацетатних і більш довгих групах кислотного залишку, до валеріату включно, його довжина приймається  $l = 2$ ;

$R_3$  – алкільний радикал в гексаноатах та більш довгих групах, його довжина приймається за кількістю в ньому атомів карбону; радикали  $R_2$  та  $R_3$  враховуються разом як одна складова молекули;

$R_2 + R_3$  – алкільний радикал залишку карбонової кислоти.

Розрахункова еквівалентна довжина молекули розраховується як середньоарифметична за довжиною її складових відповідно до вище викладеної методики. Довжина груп ізо-будови приймається за стандартною методикою за їх середньою довжиною [1]. Так, розрахункова еквівалентна довжина бутилоктаноату (має 5 складових) буде дорівнювати:

$$l_{\text{екв}} = \frac{R_1 + 2 + 2 + 2 + (R_2 + R_3)}{5} = \frac{4 + 2 + 2 + 2 + (2 + (8-5))}{5} = 3,0;$$

метилвалеріату (має 4 складових):

$$l_{\text{екв}} = \frac{2 + 2 + 2 + R_2}{4} = \frac{2 + 2 + 2 + 2}{4} = 2.$$

Розрахункова еквівалентна довжина ефірів з метиловою та етиловою групами від форміатів до валеріатів виявляється однаковою - "2". Це говорить про те, що за обраною методикою розрахунку  $t_{\text{екв}}$  цих ефірів не залежить додатково від кількості атомів карбону в ланцюгах, а визначається лише  $t_{\text{екв}}$  складових ефіру.

Оскільки з точки зору хімічного походження складний ефір є похідною спирту та карбонової кислоти, спирт, в свою чергу, - алкану, а

---

карбонова кислота – спирту, як проміжного ланцюга: тому для розрахунку були прийняті наступні варіанти умовного складу ефірів по групах: 1."алкан+СО+спирт". 2."Спирт+спирт". 3."алкан+спирт". 4."алкан+алкан". Найменші похибки розрахунку отримані для варіанту №1.

Проведемо розрахунок  $t_{cc}$  ефіру за  $t_{cc}$  складових ефіру – алкану, спирту та СО – за формулою:

$$t_{cc} = (t_{cc}^{алк} + t_{cc}^{сп} + t_{cc}^{СО}) \cdot 0,6 / l_{екв}.$$

Розрахункова  $t_{cc}$  бутилоктаноату ( $t_{cc}$  бутану – 405 °С, октанового спирту – 215 °С, СО – 605 °С [2]):

$$t_{cc} = (405 + 215 + 605) \cdot 0,6 / 3 = 245,0 \text{ °С (за довідником – 230 °С [2])}.$$

Розрахункова  $t_{cc}$  метилвалеріату ( $t_{cc}$  метану – 537 °С, амілового спирту – 300 °С, СО – 605 °С [2]):

$$t_{cc} = (537 + 300 + 605) \cdot 0,6 / 2 = 432,6 \text{ °С (за довідником – 420 °С [2])}.$$

Коефіцієнт кореляції при розрахунку  $t_{cc}$  складних ефірів нормальної та ізомерної будови за загальною формулою складає 0,97.

#### **Висновки:**

1. Результати розрахунків показують, що запропонована методика розрахунку  $t_{cc}$  складних ефірів нормальної будови досить точно відбиває їх реальні властивості  $R = 0,97$ .

2. Спроби створити формулу, яка не враховує групу С=О показали, що похибка розрахунку значно збільшується. Можна сказати, що ця група стабілізує  $t_{cc}$  складних ефірів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Корольченко А.Я. Расчет пожаровзрывоопасности веществ и материалов. II Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности // Пожаровзрывоопасность. № 1. 2003. с. 24 - 39.

2. Баратов А.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник в 2-х книгах. - М.: Химия, 1990. – 882с.

3. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. – М: Химия.- 1977. – 320 с.

4. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справ. изд. / А.Н. Баратов и др. – М.: Химия. - 1987. – 272 с.

*Стаття надійшла до редакції 15.09.2006 р.*