

Д.Г. Трегубов, к.т.н., доцент, НУЦЗУ,
 О.В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. кафедри, НУЦЗУ,
 С.Г. Алфьоров, курсант, НУЦЗУ

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ САМОСПАЛАХУВАННЯ ЕФІРІВ РІЗНОЇ БУДОВИ

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

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

Ключові слова: температура самоспалахування, ефір, еквівалентна довжина карбонового ланцюга молекули.

Постановка проблеми. Для повітряних горючих сумішей існує температура самоспалахування, за якої відбувається самовільний спалах цієї суміші. Тому використання горючих рідин, газів та пилу створює небезпеку вибуху. Температура самоспалахування є одним з найбільш важливих показників пожежовибухонебезпеки сумішей горючих речовин з повітрям. Однак для її розрахунку не існує простої комплексної методики.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Докладне дослідження по розрахунковому визначенню параметрів пожежної небезпеки, в тому числі і t_{cc} складних ефірів, проведено О.Я. Корольченко [1]. Використовують методи розрахунку за залежністю t_{cc} від середньої довжини алкільного ланцюга органічної речовини $l_{сер}$ [2]:

- апроксимація залежності $t_{cc}(l_{сер})$ двома кривими;
- визначення t_{cc} за таблицями для різних гомологічних класів вуглеводнів;
- розрахунок t_{cc} за довжиною карбонового ланцюга алкан-радикала молекули

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

Для розрахунку t_{cc} газів і парів органічних сполук використовують формули В.Т. Монахова [3] за середньою довжиною ланцюга молекули $l_{сер}$:

$$t_{cc} = 300 + 116\sqrt{5 - l_{сер}} \quad \text{за } l_{сер} \leq 5, \quad (2)$$

$$t_{cc} = 300 - 38\sqrt{l_{сер} - 5} \quad \text{за } l_{сер} > 5. \quad (3)$$

Довжину l_i ланцюга молекули розраховують за сумою числа атомів карбону у ланцюзі m_{C_i} та еквівалентних довжин функціональних груп. Функціональні групи вважають і кінцевою, і проміжною групою

$$l_i = m_{C_i} + \sum l_e. \quad (4)$$

Якщо до молекули приєднано декілька функціональних груп, довжина кожної зменшується у відповідну кількість разів.

Еквівалентну довжину групи $-\text{COO}-$ для ефірів визначають методами:

- за кількістю атомів карбону у молекулі для групи $-\text{O}-$:

$$\text{прості ефіри} \quad l_e = 16,5 - 1,0m_c, \quad (5a)$$

$$\text{складні ефіри} \quad l_e = 10,0 - 0,5m_c, \quad (5б)$$

$$\text{інші сполуки} \quad l_e = 3,5, \quad (5в)$$

$$\text{- для групи } -\text{CO}-: \quad l_e = 1,2 - 0,4m_c, \quad (5г)$$

$$\text{- для групи } -\text{COO}- \quad l_e = 1. \quad (5д)$$

Дана методика має недоліки. 1. Формули (1) і (2) погано працюють для розрахунку t_{cc} сполук ізомерної та циклічної будови. 2. Багатостадійність розрахунку середньої довжини молекули.

Використовують розрахунок t_{cc} за довжиною карбонового ланцюга алкан-радикала молекули. Ефіри мають таких два: у кислотному та спиртовому залишку. Частіше в розрахунок беруть середню довжину алкан-радикалу спиртового залишку, а розрахунок ведуть за константами для форміатів, ацетатів, пропіонатів по кислотному залишку. Але існує багато ефірів, як похідних інших кислот. Тому іноді пропонують алкан-радикал обирати по більш довгому залишку, що заплутує методику розрахунку.

Стосовно t_{cc} складних ефірів нами раніше проведено дослідження [4], за яким еквівалентна довжина молекули ефіру визначається за схемою



де 1, 2, 3 – структурні компоненти метилформіату (зв'язки C-O , C=O), довжина кожного прийнята $l = 2$; R_1 – алкільний залишок спирту з довжиною за кількістю атомів карбону; 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, має довжину за кількістю атомів карбону; радикали R_2 , R_3 – одна складова молекули; $\text{R}_2 + \text{R}_3$ – алкільний радикал

залишку карбонової кислоти.

Визначення t_{cc} за цією методикою проводять з врахуванням t_{cc} алкан-радикалу спиртового залишку, діоксиду карбону та спиртового радикалу карбонової кислоти, для яких відомі, або легко визначаються. Отримано коефіцієнт кореляції 0,97. Але методика виявилася досить складною. Тому в даній роботі прийнято інший підхід до визначення t_{cc} складних ефірів.

Постановка задачі та її вирішення. Викладене вище, викликає необхідність поставити задачу розробки простого, комплексного та добре чутливого методу розрахунку t_{cc} до завершення дії ефектів перерозподілу електронної щільності у молекулі. Тому необхідно проаналізувати недоліки відомих методик розрахунку t_{cc} ефірів та запропонувати шляхи вирішення проблеми з врахуванням дії ефектів перерозподілу електронної щільності. У табл. 1 наведено порівняння такого розрахунку з довідниковими даними [5, 6].

Табл. 1. Довідникові та розраховані температури самоспалахування ефірів

Речовина	Хімічна формула	За довідником, °C	За формулами:			
			1	2, 3, 5д	6, 7	2, 3 та 8
ефіри нормальної будови						
метилформіат	C ₂ H ₄ O	456	496	501	456	501
метилацетат	C ₃ H ₆ O	470	476	490	485	517
метилпропіонат	C ₄ H ₈ O	455	476	464	456	501
бутилформіат	C ₅ H ₁₀ O	285	395	300	294	300
етилбутират	C ₆ H ₁₂ O	440	485	395	421	464
бутилпропіонат	C ₇ H ₁₄ O	385	381	300	394	382
пропилвалеріат	C ₈ H ₁₆ O	370	443	279	401	416
гептилацетат	C ₉ H ₁₈ O	230	228	254	245	262
октилацетат	C ₁₀ H ₂₀ O	220	206	246	235	253
децилацетат	C ₁₂ H ₂₄ O	215	217	231	224	240
октилвалеріат	C ₁₃ H ₂₆ O	235	228	224	235	253
коефіцієнт кореляції з даними довідника [5]			0,951	0,906	0,993	0,991
ефіри ізомерної будови						
ізопропілформіат	C ₄ H ₈ O	440	444	464	415	453
ізобутілформіат	C ₅ H ₁₀ O	425	444	434	405	430
ізопропілпропіонат	C ₆ H ₁₂ O	430	428	434	415	453
ізоамілформіат	C ₆ H ₁₂ O	320	416	395	327	358
ізопропілбутират	C ₇ H ₁₄ O	435	443	407	405	430
ізопропілізобутират	C ₇ H ₁₄ O	465	443	427	415	453
<i>трет</i> -амилацетат	C ₇ H ₁₄ O	410	424	427	401	416
2-етилбутилацетат	C ₈ H ₁₆ O	285	362	300	274	281
ізоамілбутират	C ₉ H ₁₈ O	335	412	283	327	358
ізоамілізобутират	C ₉ H ₁₈ O	390	412	300	397	400
ізоамілізовалеріат	C ₁₀ H ₂₀ O	310	412	289	327	358
коефіцієнт кореляції з даними довідника [6]			0,85	0,78	0,966	0,958
коефіцієнт кореляції для всіх ефірів			0,9	0,879	0,979	0,977

Найпростіший спосіб врахувати групу $-COO-$ при розрахунку середньої довжини молекули для формул (2) або (3) це принцип (5д). Тоді група $-COO-$ є і проміжною, і кінцевою з довжиною «1». Розраховувати середню довжину ефірів враховуючи групи $-CO-$ та $-O-$ окремо і враховувати їх, як окремі проміжні та кінцеві групи – це зайве ускладнення методики.

Можна побачити – для деяких сполук отримано велику похибку розрахунку, особливо для ефірів ізомерної будови, для яких коефіцієнт кореляції розрахунку склав 0,78. Частково це пояснюється тим, що для перших представників різних гомологічних рядів, спостерігається значна похибка розрахунку температури самоспалахування за формулами 2 та 3. А частково тим, що стандартна методика розрахунку середньої довжини молекули ефіру ізомерної будови взагалі не дозволяє отримати адекватний результат.

Зведена таблиця 2 показує, що залежність t_{cc} від кількості карбону у молекулі є не типовою (навіть для нормальних складних ефірів).

Табл. 2. Температури самоспалахування складних н-ефірів*, °C [5]

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	455	445	440	395	255	250	235	220
	3	435	435	430	420	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	235	-	-	-	-
	9	230	218	224	-	-	-	-	-	-

* – жирним шрифтом відмічені аномально низькі значення t_{cc} .

** – чарунки, що виділені, показують стабілізацію t_{cc} за довжини карбонового ланцюга.

За результатами аналізу даних таблиці 2 можна побачити аномально низькі значення t_{cc} для форміатів до гексилформіату включно та для ацетатів починаючи з бутилацетату. Водночас для пропіонатів та бутиратів починаючи з бутилпропіонату та бутилацетату спостерігається завищена t_{cc} .

Як і кетони, складні ефіри мають зв'язок $C=O$, який знаходиться посередині карбонового ланцюга, тому мезомерний ефект перерозподілу електронної щільності у молекулі розповсюджується у обидва боки. Тобто молекула отримує підвищену здатність до опору температурному впливу. З цього раніше [7] був зроблений висновок, що молекула кетону має еквівалентну довжину в два рази менше кількості атомів карбону. Це можна взяти як базовий принцип підходу для розрахунку t_{cc} складних ефірів, але аналіз t_{cc} різних гомологічних рядів

складних ефірів показує, що необхідно врахувати особливості їх будови. Розповсюдження мезомерного ефекту в обидва боки призводить до того, що при впливі температури молекула поводить себе як така, еквівалентна довжина якої в два рази коротша ніж кількість атомів карбону у молекулі.

Для кетонів t_{cc} різко знижується після десяти атомів карбону у молекулі і слабо залежить від її ізомерної або циклічної будови.

Для форміатів (один атом карбону у ланцюзі кислотного залишку складного ефіру) як для першого члена гомологічного ряду спостерігається аномальне зниження t_{cc} . Стосовно головної відмінності форміатів від інших складних ефірів необхідно зауважити, що зв'язок C=O знаходиться наприкінці молекули. Так само альдегіди відрізняються від кетонів. Що і проявляється у зниженні t_{cc} . Для форміатів ефект меншої кількості атомів карбону у молекулі починає перемагати лише після зростання кількості атомів карбону у спиртовому залишку до шести.

Тому була проведена спроба апроксимувати залежність t_{cc} ефірів від еквівалентної довжини молекули, як і для кетонів, наступними формулами:

$$l_e \leq 5 \quad t_{cc} = 200 + 100 \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{екв}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (6)$$

$$l_e \geq 5 \quad t_{cc} = 200 + \frac{100}{(2 \cdot l_{екв} - 9)^2} \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{екв}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (7)$$

де l_e – еквівалентна довжина молекули складного ефіру, яку розраховують, як половинну середню довжину карбонового ланцюга молекули

$$l_e = l_{сер}/2. \quad (8a)$$

Середню довжину молекули складного ефіру розраховують за кількістю атомів карбону та кисню у безперервному ланцюзі атомів між кінцевими групами з врахуванням еквівалентних довжин форміатної (за наявності) та -О- груп. Ці оксигенвмісні групи, на відміну від стандартної методики, не враховують як кінцеві.

Для форміатів прийнято еквівалентну довжину групи C=O як «3».

Для метилових, етилових, пропілових та для ефірів з більшою кількістю атомів карбону у кислотному залишку за «3» еквівалентну довжину групи -О- прийнято «1». Для ефірів з еквівалентною довжиною спиртового залишку більшою за «3,5», але з кислотним залишком

меншим за «4» еквівалентну довжину групи -O- прийнято за гомологічними рядами : формиати та ацетати – «4», пропіонати – «3», ізомерна будова – «2».

Якщо молекула має ізомерну будову, її середню довжину визначають за стандартною методикою (з зауваженням, що проміжні оксигенвмістні групи не враховують як кінцеві) [7], але її необхідно перерахувати на еквівалентну довжину з коефіцієнтом «1,5»:

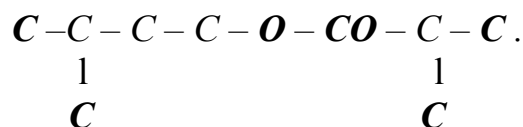
$$l_e = 1,5 \cdot l_{cep} / 2 = 0,75 \cdot l_{cep}. \quad (8б)$$

Для ефірів нормальної будови отримано коефіцієнт кореляції 0,993, для ізомерної будови – 0,966, а також отримано найменше стандартне відхилення ніж за іншими формулами.

За такої методики визначення довжини молекули були проведені також розрахунки формул (2) і (3). При цьому отримано коефіцієнт кореляції 0,991 для ефірів нормальної будови і 0,979 для ефірів ізомерної будови.

Приклади розрахунку t_{cc} складного ефіру ізомерної будови (ізоаміл-ізобутират $C_9H_{18}O$, $t_{cc} = 390$ °C) за різними методиками.

1) за стандартною методикою; карбонова будова молекули



Кількість кінцевих груп (виділено) та умовних ланцюгів у молекулі, формула (3): $M = 5$; $N = 10$.

Еквівалентна довжина групи -COO-, принцип (5д): $l_e = 1$.

Середня довжина карбонового ланцюга молекули:

$l_{cep} = (3 + 5 + 7 + 7 + 5 + 7 + 7 + 3 + 3 + 3) / 10 = 5,0$; за формулою (2) $t_{cc} = 300$ °C.

2) за запропонованою методикою. Кислотний залишок має більш ніж «3» атоми карбону, тому еквівалентну довжину групи -O- прийнято «1». Кількість кінцевих груп (без -O-CO-) та умовних ланцюгів у молекулі, формула (4): $M = 4$; $N = 6$. Середня довжина карбонового ланцюга $l_{cep} = (3 + 8 + 8 + 8 + 8 + 3) / 6 = 6,33$.

Еквівалентна довжина карбонового ланцюга ізомерної молекули $l_e = 1,5 l_{cep} / 2 = 1,5 \cdot 6,33 / 2 = 4,75$; за формулою (6): $t_{cc} = 397$ °C.

3) за формулою (2), але з використанням запропонованої схеми розрахунку еквівалентної довжини молекули: $l_e = 4,75$; $t_{cc} = 358$ °C.

Висновок. Пропонується метод розрахунку t_{cc} для складних ефірів різної будови, більш точний, ніж стандартний. Отримано коефіцієнт кореляції розрахунку t_{cc} 0,979 замість 0,879.

Для стандартної методики розрахунку t_{cc} кетонів різної будови запропоновано нову схему визначення еквівалентної довжини молекули, що підвищує коефіцієнт кореляції розрахунку t_{cc} з 0,879 до 0,977.

ЛІТЕРАТУРА

1. Корольченко А.Я. Расчет пожаровзрывоопасности веществ и материалов. II Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности // Пожаровзрывоопасность. № 1. 2003. с. 24 – 39.
2. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справ. изд. / А.Н. Баратов и др. – М.: Химия. – 1987. – 272 с.
3. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1979. – 424 с.
4. Трегубов Д.Г. Розрахунок температури самоспалахування складних ефірів / Трегубов Д.Г., Тарахно Е.В. // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: АГЗУ. – Вып. 19. – 2006. – С. 161-165.
5. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник в 2-х книгах / [Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н и др.]; под ред. Баратова А.Н. – М.: Химия, – 1990. – 272с.
6. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов / [Шебеко Ю.Н., Невцеля В.Ю., Копылов С.Н. и др.] – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, – 2002. – 80 с.
7. Трегубов Д.Г. Визначення температури самоспалахування кетонів різної будови / Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – Вып. 32. – 2012. – С. 168-174.

Д.Г. Трегубов, Е.В. Тарахно

Определение температуры самовоспламенения эфиров разного строения

Рассмотрено влияние особенностей строения молекулы эфиров на температуру их самовоспламенения. По результатам анализа массива температур самовоспламенения эфиров и способов перераспределения электронной плотности в их молекуле разработана универсальная методика расчета. Представлены коэффициенты корреляции расчета температур самовоспламенения эфиров по стандартной и предложенной методикам.

Ключевые слова: температура самовоспламенения, эфир, эквивалентная длина углеродистой цепи молекулы.

D.G. Tregubov, O.V. Tarahno

Determination of auto-ignition temperature for esters of different structure

The influence of the esters molecular structure characteristics on the auto-ignition temperature is considered. According to the analysis of the array auto-ignition temperature of esters and modes of redistribution of electron density in the molecule by a universal method of calculation is developed. The correlation coefficients for calculation of auto-ignition temperature esters according to the standard and the proposed methods are presented.

Keywords: auto-ignition temperature, ester, the equivalent length of carbon chain molecules.