

приближается к нулю, поэтому в данном случае определять время полного истечения из емкости не имеет практического смысла.

Предложенная компьютерная модель представляет практический интерес для прогнозирования динамики аварийного истечения участков трубопроводов и емкостей, содержащих легковоспламеняющиеся жидкости. Эти вопросы имеют большое значение для определения материального и экологического ущерба от аварии, а также для расчета страховых выплат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бубнов В. Б., Куликов И.М. Анализ подходов к прогнозированию динамики аварийного истечения газов. Сборник материалов III Международной научно-практической конференции «Современные пожаробезопасные материалы и технологии» (11.12.2019). С. 53-56.

2. Бубнов В.Б., Елин Н.Н., Куликов И.М. Прогнозирование процессов аварийных выбросов в системах нефтесбора/ Современные проблемы гражданской защиты. № 2 (35), 2020. С. 42-47.

УДК 544.452:614.841.41

А. Я. Васин, Т. Х. До, Г. Г. Гаджиев, А. Н. Шушпанов, А. К. Протасова
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ТЕРИЗИДОН

Проведено исследование термического разложения препарата Теризидон (4-[[4-[(3-Оксо-1,2-оксазолидин-4-ил)иминометил]фенил]метилен-амино]-1,2-оксазолидин-3-он) методом ДТА. Определены кинетические параметры термической деструкции вещества по методу Киссинджера.

Ключевые слова: теризидон, пожаровзрывоопасность веществ, термический анализ, энергия активации.

A. Y. Vasin, Do T. H., G. G. Gadzhiev, A. N. Shushpanov, A. K. Protasova

THERMAL ANALYSIS OF THE DRUG TERIZIDONE

Research of the thermal decomposition of the drug Terizidone (4-[[4-[(3-Oxo-1,2-oxazolidin-4-yl) iminomethyl] phenyl] methylene-amino]-1,2-oxazolidin-3-one) was investigated by the DTA method. Kinetic parameters of thermal decomposition of a substance was determined by the Kissinger method.

Key words: terizidone, fire and explosion hazard of substances, thermal analysis, activation energy.

Обеспечение пожаровзрывобезопасности предприятий фармацевтической промышленности не перестает быть актуальным в связи с разработкой новых лекарственных препаратов. Одним из важных аспектов изучения пожаровзрывоопасных свойств веществ является изучение кинетических параметров термодеструкции.

Теризидон - бактериостатический антибиотик с широким спектром действия, был синтезирован ФГУП «ГНЦ «НИОПиК» в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации № ВЗ-П-12 (подписано 6 марта 2008 г.) о развитии российской фармацевтической промышленности с перспективой до 2025 года.

Образец теризидона представляет собой мелкодисперсный (диаметр частиц фракции менее 100 мкм) белый порошок, содержание влаги в котором не превышает 2 %. Эмпирическая формула $C_{14}H_{14}N_4O_4$. На рис. 1 изображена структурная формула соединения.

Химическое строение теризидона было подтверждено [1] в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева с помощью метода ИК-спектроскопии посредством ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 380 FT-IR.

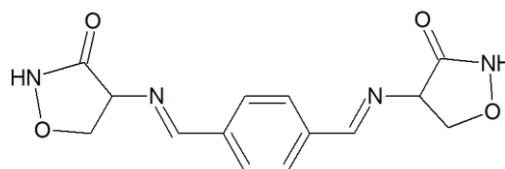


Рис. 1. Структурная формула теризидона

В статье [1] также представлены пожаровзрывоопасные свойства теризидона. Было показано, что теризидон – горючее вещество повышенной опасности. Повышенная опасность обусловлена довольно низкой температурой вспышки вещества (115 °С), а также взрывоопасностью его пылевоздушной смеси (НКПР = 63 г/м³).

Термогравиметрический анализ теризидона выполнен на дериватографе типа “С” Паулиг-Паулиг-Эрдей при различных скоростях нагрева. Полученные дериватограммы содержат 4 линии: Т – температура в печи, TG – кривая потери массы, DTA – линия, отражающая тепловые эффекты (пик вниз – эндотермический; пик вверх – экзотермический), DTG – производная от DTA.

На рис. 2 (а) представлена типичная дериватограмма теризидона, снятая в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °С/мин. На кривой DTA видно, что при 132 °С (точка А) начинается интенсивный экзотермический эффект, сопровождающийся 5 % потерей массы (участок С). Максимум эффекта достигается при 160 °С (точка В). При соотношении площади пика теризидона с площадью пика фазового перехода эталонного вещества (аммиачной селитры с известной энтальпией фазовых переходов) [2], получено количество теплоты процесса 526 кДж/кг.

Чтобы понять обусловлен ли первый экзотермический пик на кривой DTA термоокислительными реакциями с участием кислорода воздуха или нет, была исследована дериватограмма в атмосфере инертного газа – азота (рис. 2 (б)). Видно, что характер экзотермического эффекта (а также площадь пика) и характер кривой убыли массы не изменились, из чего следует, что кислород воздуха не участвует в процессах термодеструкции теризидона.

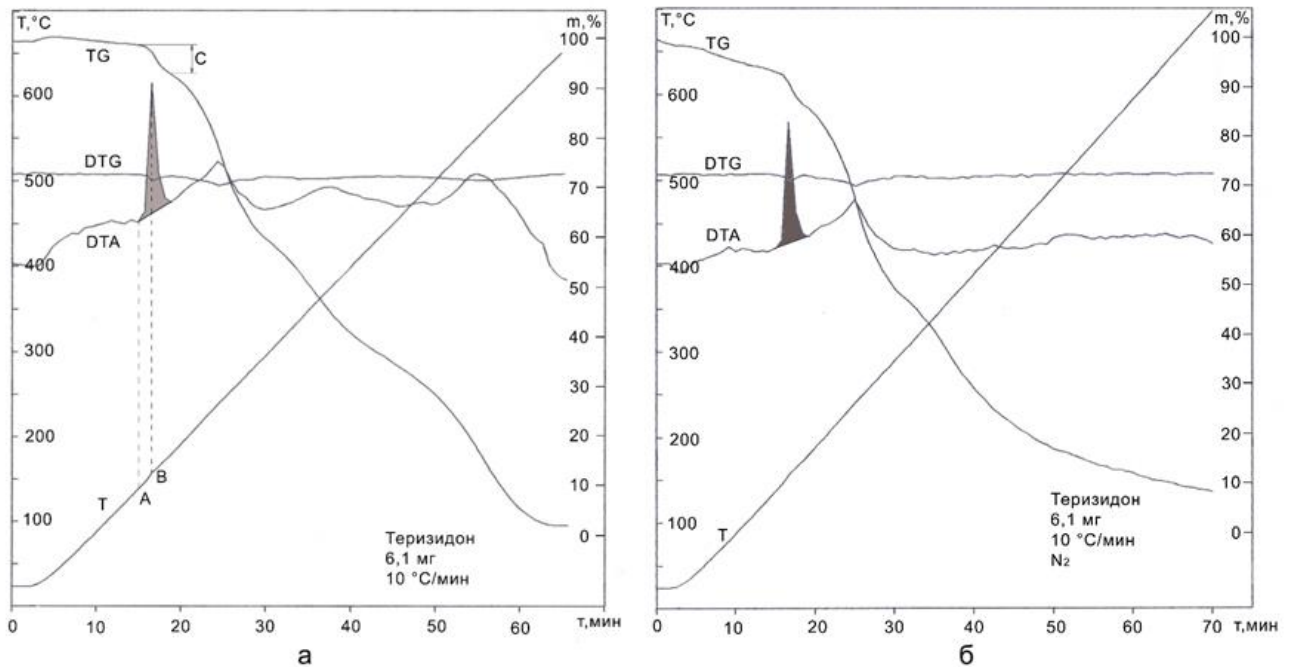


Рис. 2. Дериватограммы теризидона при скорости нагрева 10 °С/мин:
а) атмосфера воздуха, б) атмосфера азота

Для определения энергии активации и предэкспоненциального множителя процесса разложения теризидона по методу Киссинджера [3] были сняты дериватограммы при разных скоростях нагрева (2,5; 5; 10 и 15 °С/мин), представленные на рис. 3.

Далее определялись температуры максимумов экзотермических пиков и рассчитывались необходимые для определения кинетических параметров значения, представленные в таблице.

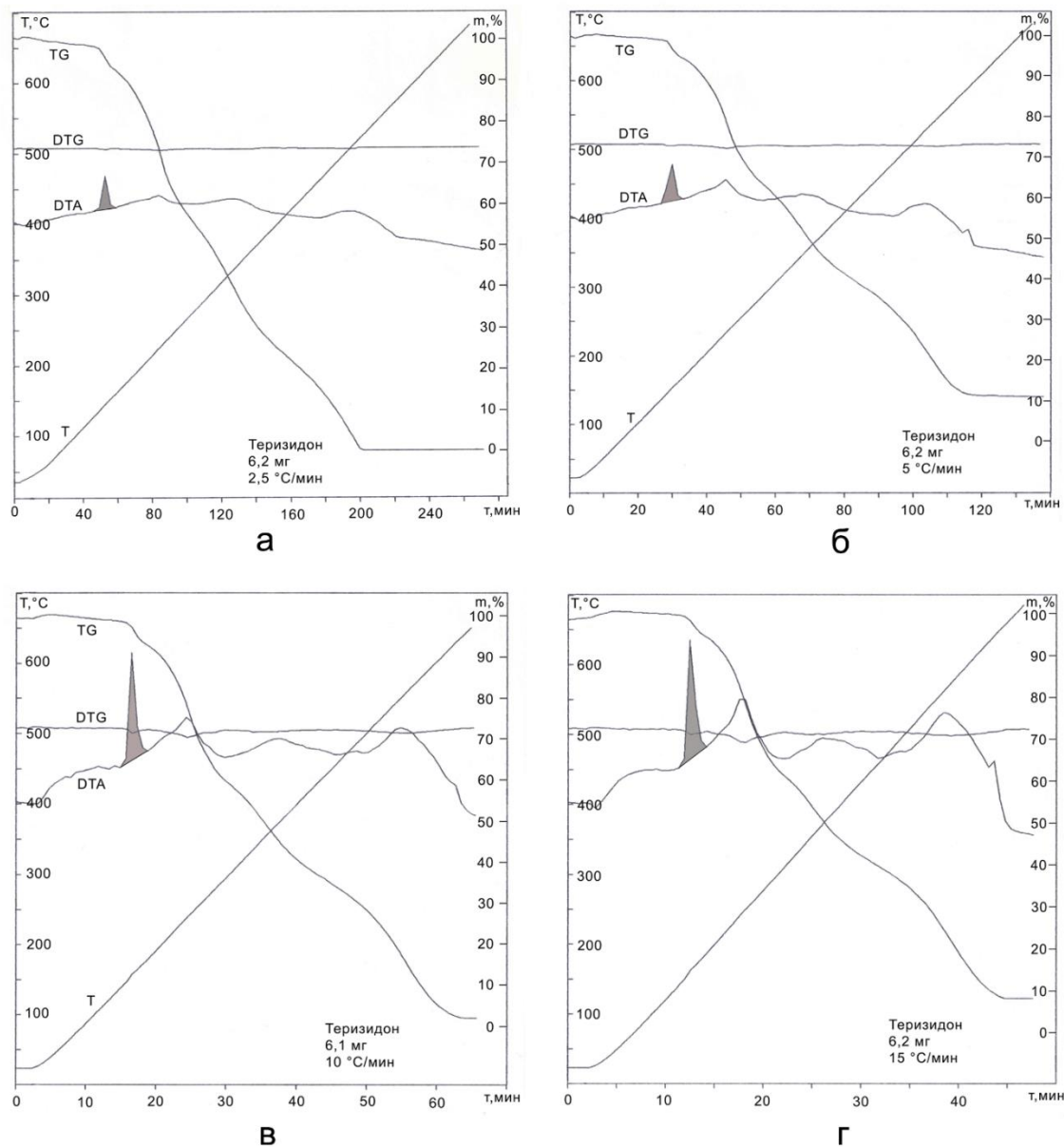


Рис. 3. Дериватограммы теризидона в атмосфере воздуха, скорость нагрева:
а) 2,5 °С/мин; б) 5 °С/мин; в) 10 °С/мин; г) 15 °С/мин

Таблица 1. Значения, использованные при определении кинетических параметров термического разложения теризидона

φ, К/мин	φ, К/с	t _{max} , °С	T _{max} , К	1/T _{max}	ln (φ/T ² _{max})	k, с ⁻¹	ln k
2,5	0,0416	145	418	0,00239	-15,249	0,00429	-5,451
5	0,0833	152	425	0,00235	-14,589	0,00830	-4,791
10	0,1667	159	432	0,00231	-13,929	0,0161	-4,131
15	0,2500	162	435	0,00230	-13,537	0,02377	-3,739

Метод Киссинджера позволяет определять кинетические параметры на основании данных, получаемых из кривой ДТА, а именно температуры максимума пика экзотермического эффекта (T_{\max}). В построении зависимости также фигурирует скорость нагрева (φ). Зависимость $\ln(\varphi/T_{\max}^2)$ от $1/T_{\max}$ представляет собой прямую линию, представленную на рис. 4. Энергия активации вычисляется исходя из тангенса угла наклона этой прямой. Свободный член уравнения (27,776) позволяет определить предэкспоненциальный множитель А.

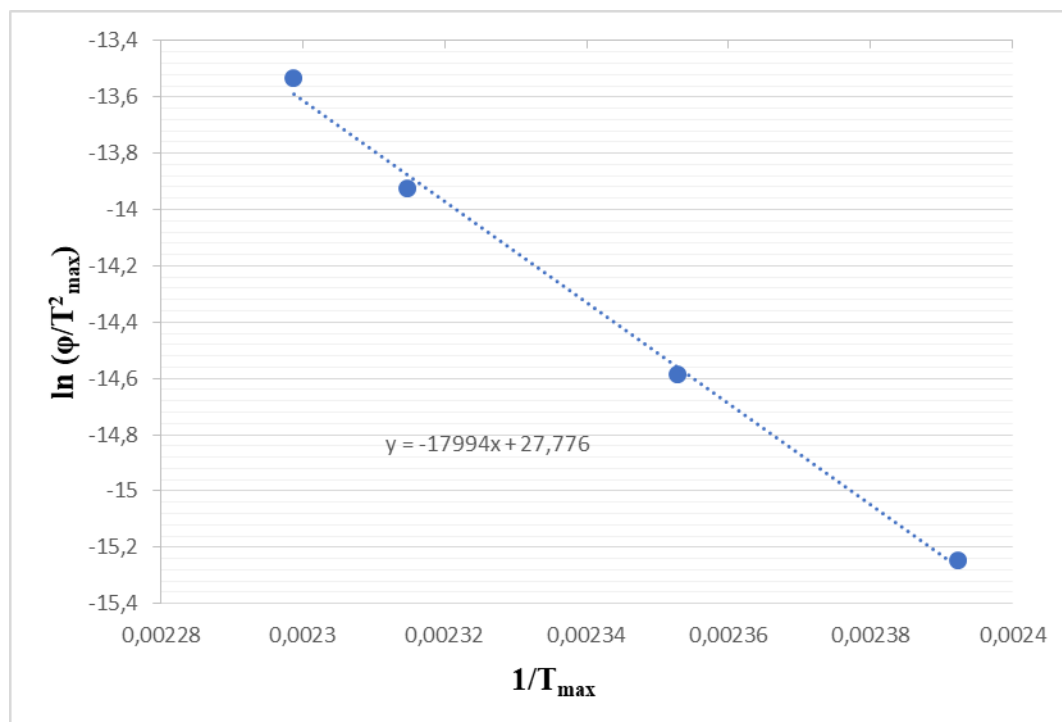


Рис. 4. Зависимость $\ln(\varphi/T_{\max}^2)$ от $1/T_{\max}$ для теризидона

Значения энергии активации (E_a) и десятичного логарифма предэкспоненты ($\lg A$), полученные по методу Киссинджера для теризидона составили 149,6 кДж/моль (35,76 ккал/моль) и 16,32 соответственно. В монографии [4] отмечается, что необходимо тщательно проводить исследования стабильности веществ с E_a ниже 37 ккал/моль, так как вещество может оказаться малостабильным или нестабильным. Небольшая энергия активации и достаточно большое значение предэкспоненты у теризидона согласуется с низкой температурой вспышки (115 °С) и позволяет отнести данное вещество к малостабильным.

Полученные данные могут использоваться технологами в целях снижения пожаровзрывоопасности производства на всех его этапах, включая начальный – стадию синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хынг Д. Т., Васин А. Я., Протасова А. К. Оценка пожаровзрывоопасных свойств лекарственного препарата теризидон // IV Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам технологической безопасности: материалы конференции. — РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2020. — С. 16–20.
2. Термический анализ и пожаровзрывоопасность новых лекарственных препаратов / А. Я. Васин, А. Н. Шушпанов, Е. Б. Аносова и др. // Химическая промышленность сегодня. — 2018. — № 5. — С. 48–55.
3. Homer E. Kissinger. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. ANALYTICAL CHEMISTRY, Vol. 29, No. 11, November 1957, 1702-1706.
4. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов // М.: Наука, 1996. - 223 с.