

ХИМИЧЕСКАЯ 2 / 2025 ПРОМЫШЛЕННОСТЬ СЕГОДНЯ

Тема номера:

РАЗРАБОТКА
МОДУЛЬНОЙ
УСТАНОВКИ
ЭЛЕКТРОСПИННИНГА
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
МИКРО- И НАНОВОЛОКОН
НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ



Над номером работали:

Главный редактор: д.х.н., проф.
Роман Анатольевич Козловский, наука@chemprom.org

Генеральный директор: Ярцева Дарья Вадимовна,
chef@chemprom.org

Руководитель отдела подписки Артем Вашурин,
av@chemprom.org

Заведующая научным отделом:
Сария Козлова, red@chemprom.org

Дизайн и верстка: Станислав Игнатов

Члены редколлегии:

д.х.н., проф. Аветисов И. Х.
д.т.н., проф. Акинин Н. И.
д.х.н., проф. Бухаркина Т. В.
д.т.н., проф. Ваграмян Т. А.
член-корр. РАН, д.т.н., доцент Вошкин А. А.
д.т.н., проф. Грунский В. Н.
д.т.н., проф. Каграманов Г. Г.
д.т.н., проф. Кузнецов А. Е.
д.т.н., проф. Макаров Н. А.
член-корр. РАН, д.х.н., проф. Максимов А. Л.
академик РАН, д.т.н., проф. Мешалкин В. П.
академик РАН, д.х.н., проф. РАН Новаков И. А.
член-корр. РАН, д.т.н., проф. Носков А. С.
д.т.н., проф. Пантелеев И. Б.
д.т.н., проф. Панфилов В. И.
д.т.н., доцент Растунова И. Л.
д.т.н., проф. Сафин Д. Х.
к.б.н., доцент Сахаров Д. А.
д.х.н., проф. Степанов С. И.
д.х.н., проф. Сульман М. Г.
д.т.н., проф. Тимошенко А. В.
д.х.н., проф. Флид В. Р.

Издается под эгидой Российского Союза химиков
и Российского химико-технологического университета
им. Д. И. Менделеева, ФГУП «НТЦ Химвест»

По вопросам оформления подписки:

направьте в любом формате письмо
с запросом по адресу:
av@chemprom.org, Вашурин Артем

По вопросам размещения рекламы:

Коммерческая служба: +7 (495) 970-21-90,
reklama@chemprom.org

Журнал «Химическая Промышленность сегодня» включен
в Перечень ведущих рецензируемых научных изданий,
в которых должны быть опубликованы основные результаты
диссертаций на соискание ученой степени кандидата
наук и ученой степени доктора наук. Также журнал входит
в базу данных Russian Science Citation Index (RSCI) на
платформе Web of Science, и входит в Международную
реферативную базу Chemical Abstracts.

Редакция оставляет за собой право редакционной правки
публикуемых материалов. Редакция может опубликовать
статьи в порядке обсуждения, не разделяя точку зрения
автора. При перепечатке ссылка на журнал обязательна.

Адрес редакции:

Россия, 125047 Москва А-47, Миусская пл., 9,
РХТУ им. Д. И. Менделеева, ООО «Химпром Сегодня».
Тел./факс: +7 (495) 970-21-90 www.chemprom.org

Отпечатано в ООО «Интерпак».

6 выпусков в год. Тираж 1000 экз.

Издание зарегистрировано Министерством РФ по делам
печати, телерадиовещания и средств массовых коммуни-
каций. Свидетельство о регистрации ПИ №77-13131

Дата выхода: 15 марта 2025 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

ТЕМА НОМЕРА РАЗРАБОТКА МОДУЛЬНОЙ УСТАНОВКИ
ЭЛЕКТРОСПИННИНГА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРО-
И НАНОВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ
2–9

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ЧАСТИЦ НА СКОРОСТЬ
ИСТЕЧЕНИЯ СЫПУЧЕГО МАТЕРИАЛА ИЗ ОТВЕРСТИЯ
10–14

БЕЗОПАСНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ДОПУСТИМЫХ
ОБЪЕМОВ ЛВЖ ПРИ ХРАНЕНИИ В ПОЖАРООПАСНЫХ
ПОМЕЩЕНИЯХ
15–22

**ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ НЕКОТОРЫХ
СИНТЕТИЧЕСКИХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ
ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ**
23–30

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ОБОСНОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ
РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ПРЯМОГО ОСМОСА
31–36

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬГИНАТНЫХ ЧАСТИЦ АЭРОГЕЛЯ
С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗЕИНА В КАЧЕСТВЕ
ПОРООБРАЗУЮЩЕГО КОМПОНЕНТА
37–41

ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЬГИНАТНЫХ ЧАСТИЦ
С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНОГО
ВЕЩЕСТВА НА СТАДИИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ
42–49

ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

АЛКОГОЛИЗ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА
КАЛИЯ
50–61

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

НОВАЯ АНТИДЕТОНАЦИОННАЯ ПРИСАДКА НА ОСНОВЕ
5-МЕТИЛ-3-ГЕПТАНОНА ДЛЯ МОТОРНОГО ТОПЛИВА
62–68

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА
НА КАТАЛИЗАТОРАХ Ni-Co/MFI И ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
69–76

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

СНИЖЕНИЕ ЭМИССИИ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ РЕСПУБЛИКИ СОЮЗА МЬЯНМА
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ
77–82

ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ НЕКОТОРЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Васин А. Я., Миловидов П. Д., Шушпанов А. Н., Гаджиев Г. Г.
Российский Химико Технологический университет
им. Д. И. Менделеева, Москва.

В работе, выполненной с целью обеспечения безопасности на производстве и создания безопасных условий труда, рассматриваются пожаровзрывоопасные характеристики современных лекарственных препаратов терафтал, фотосенс и тиосенс, применяемых в фотодинамической терапии злокачественных новообразований. Установлено, что вещества термически стабильны, температура начала их интенсивного экзотермического разложения лежит в интервале 370–410 °С. Установлены температуры начала интенсивного экзотермического разложения препаратов, составившие 410, 395 и 370 °С соответственно. Для терафтала, фотосенса и тиосенса рассчитаны энтальпии образования в газовой фазе (–2378, –1459 и –1052 кДж/моль) и теплоты сгорания (–17,92; –16,94 и –29,30 МДж/кг), соответственно. Из данных термического анализа получены кинетические параметры стадии интенсивного экзотермического разложения. Также определен ряд показателей пожаровзрывоопасности по ГОСТ 12.1.44. Получено значение нижнего концентрационного предела распространения пламени для аэрозвеси тиосенса – 115 г/м³. Установлено, что на начальной стадии процесса термического разложения фотосенса и терафтала происходит разрыв связи [–С–N–] в изоиндолном фрагменте молекулы, а пожарная опасность исследованных соединений обусловлена горением продуктов их термического разложения.

Ключевые слова: фотосенс, тиосенс, терафтал, термический анализ, пожаровзрывоопасность, термическое разложение, энтальпии образования

Благодарность: авторы выражают благодарность АО «НИОПИК» за предоставленные образцы; центр коллективного пользования РХТУ имени Д. И. Менделеева за оперативно полученные ИК-спектры.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

THERMAL CHARACTERISTICS, FIRE AND EXPLOSION HAZARD OF SOME SYNTHETIC PHOTOSENSITIZERS FOR PHOTODYNAMIC THERAPY

Vasin A. Y., Milovidov P. D., Shushpanov A. N., Gadzhiev G. G.
D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow.

Abstract: in the work carried out in order to ensure safety at work and create safe working conditions, the fire and explosion hazardous characteristics of modern medicines teraphthal, photosens and thiosens used in photodynamic therapy of malignant neoplasms are considered. It is established that the substances are thermally stable, the temperature of the beginning of their intensive exothermic decomposition lies in the range of 370–410 °C. The temperatures of the onset of intensive exothermic decomposition of the preparations were set at 410, 395 and 370 °C, respectively. Enthalpy of formation in the gas phase (–2378, –1459 and –1052 kJ/mol) and calorific value (–17.92; –16.94 and –29.30 MJ/kg) were calculated for teraphthal,

photosense and thiosense, respectively. Kinetic parameters of the stage of intensive exothermic decomposition were obtained from the data of thermal analysis. A number of fire and explosion hazard indicators according to GOST 12.1.44 have also been determined. The value of the lower concentration limit of flame propagation for thiosense air suspension is 115 g/m³. It has been established that at the initial stage of the thermal decomposition of photosense and teraphthal, the [–C–N–] bond breaks in the isoindole fragment of the molecule, and the fire hazard of the studied compounds is due to the combustion of their thermal decomposition products.

Key words: photosens, thiosens, teraphthal, thermal analysis, fire and explosion hazard, thermal impact, enthalpies of formation.

Gratitude: The authors express their gratitude to NIOPIK, JSC for the samples provided; the center for collective use of the D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia for the promptly removed IR spectra.

The authors declare that there is no conflict of interest.

1. Введение

За последние двадцать лет фармацевтическая отрасль в России сделала прорыв в разработке и производстве отечественных лекарственных препаратов для лечения серьезных жизнеугрожающих заболеваний, являющихся основными причинами смертности на территории Российской Федерации. К таким заболеваниям относятся и злокачественные онкологические новообразования. Главная цель мирового сообщества по борьбе с онкологией — увеличение комфорта и продолжительности жизни людей с выявленным заболеванием. Достаточно грубая оценка показателя заболеваемости онкологией в России составляет 458,7 человек на 100 000 населения на 2023 год и это число выросло на 7,7 % с 2022 года [1]. Некоторый оптимизм ситуации состоит в том, что вероятно, на данный показатель повлияла выявляемость, но и рост числа заболевших нельзя списывать со счета. Более 4 млн человек в России состоят под диспансерным наблюдением и получают помощь в виде современных фармацевтических разработок и новых методов лечения. К таким разработкам относятся препараты на основе комплексных соединений металлов, доказавшие свою эффективность и активно применяющиеся для комбинированной терапии опухолей с помощью фотодинамической терапии (ФДТ). В частности, лекарственные препараты терафтал, фотосенс и тиосенс относятся к классу синтетических фотосенсибилизаторов второго поколения для флуоресцентной диагностики и ФДТ злокачественных новообразований и применяются наряду с оперативным лечением и лучевой терапией, а также в качестве паллиативного лечения при некоторых разновидностях опухолей.

Поскольку вышеперечисленные препараты относятся к классу синтетических, следует уделить пристальное внимание обеспечению безопасности на производстве. Для этого необходимо подробно изучить пожаровзрывоопасные характеристики лекарств терафтал, фотосенс, тиосенс с целью последующего написания технологических регламентов и создания безопасных условий труда на производстве субстанций.

Данная работа – логическое продолжение ряда исследований [2–5] и представляет собой исследовательскую работу по изучению термических характеристик,

стабильности и показателей пожаровзрывоопасности препаратов терафтал, фотосенс, тиосенс. Молекулярный остов исследуемых субстанций имеет схожее строение и относится к классу фталоцианинов — это макрогетероциклические ароматические соединения, молекулы которых имеют структуру, образованную изоиндольными фрагментами, соединенными через тригональные атомы азота в тетробензотетраазапорфириновое кольцо. Фталоцианины являются структурными аналогами порфиринов — широко распространенных пигментов, именно благодаря этим схожим свойствам могут использоваться в качестве фотодинамической терапии онкологических новообразований.

В медицине терафтал применяется в бинарной терапии злокачественных опухолей, которая основана на инициации активных форм кислорода в опухоли путем химических взаимодействий. Препарат повышает эффективность цисплатиновой химиотерапии и в разы сокращает дозы облучения. Субстанция представляет из себя порошок темно-синего цвета с фиолетовыми отблесками, умеренно растворимый в воде. Характеристика терафтала представлена в таблице 1.

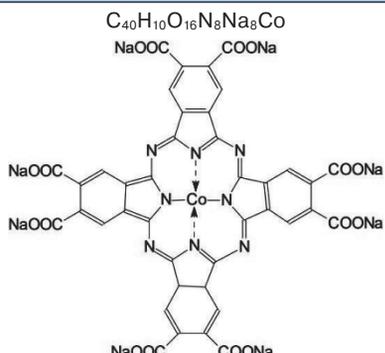
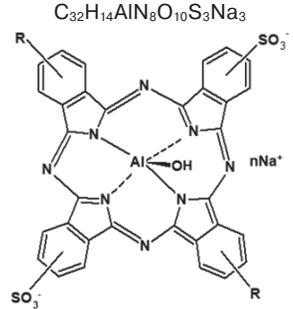
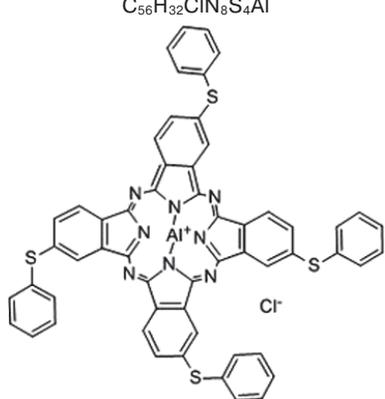
Фотосенс — препарат для радикального применения при опухолях слизистых оболочек, раке кожи, желудка, а также в качестве паллиативного агента при раке пищевода и молочной железы. Вещество в выпускной форме выглядит, как мелкодисперсная пыль в осевшем состоянии, темно-синего цвета с зеленоватым оттенком, без запаха. Характеристика фотосенса представлена в таблице 1.

Лекарственный препарат тиосенс применяется при лечении первичных злокачественных образований головного мозга. Это один из «молодых» препаратов в своей категории, проявляет гидрофобные свойства и эффективно создает липосомальные комплексы, таким образом участвует в системе доставки фотосенсибилизатора к мишеням в организме. Тиосенс — растворимый в воде порошок темно-зеленого цвета, без запаха, характеристика представлена в таблице 1.

Анализ химической структуры веществ был подтвержден методом инфракрасной спектроскопии с использованием ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 380 FT-IR. Эксперименты были поставлены в центре коллективного пользования РХТУ имени Д. И. Менделеева.

ТАБЛИЦА 1

ФОРМУЛЫ И МОЛЯРНЫЕ МАССЫ ИССЛЕДУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Название вещества	Эмпирическая и структурная формула	М, г/моль
Терафтал (Натриевая соль 4,5-октакарбокси-фталоцианина кобальта (II))	$C_{40}H_{10}O_{16}N_8Na_8Co$ 	1101
Фотосенс (Гидроксиалюминия трисульфопфталоцианин)	$C_{32}H_{14}AlN_8O_{10}S_3Na_3$ 	863
Тиосенс (Алюминий 2,9,16,23 – тетрааксис (фенилтио) -29 Н, 31 Н – хлорид фталоцианина)	$C_{56}H_{32}ClN_8S_4Al$ 	1008

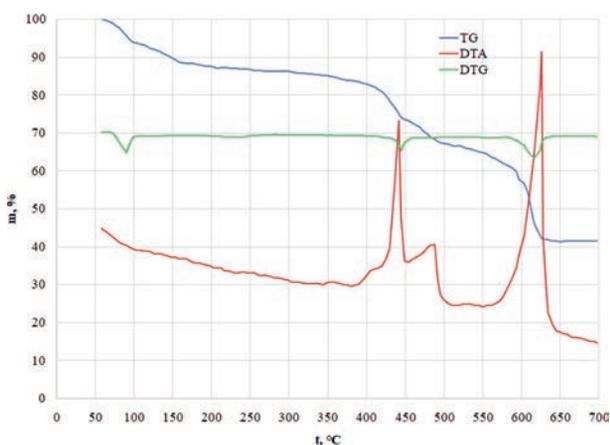
Экспериментальная часть

Образцы были подвергнуты термическому анализу с использованием метода термогравиметрии/дифференциального термического анализа (TG-DTA) на дериватографе модели «С» Паулик-Паулик-Эрдей. Данная совокупность методов позволяет определить изменения массы и тепловые эффекты при равномерном нагреве образцов, причём скорость нагрева может варьироваться в довольно широком интервале от 1 до 20 °С/мин, что даёт возможность исследовать кинетические параметры процесса термического разложения с помощью неизотермических методов. В данной работе будут представлены кривые TG-DTA, полученные при скорости нагрева 10 °С/мин, в атмосфере воздуха и нагревании до 700 °С. Следует отметить, что характер кривых для каждого препарата оставался неизменным при других скоростях нагрева.

На рисунке 1 представлены TG-DTA кривые терафтала. Начальное нагревание образца до 160 °С сопровождается потерей массы порядка 12 %, обусловленной испарением воды и удалением легколетучих примесей. Дальнейший нагрев происходит без значительных изменений, однако при достижении 410 °С наблюдается увеличение скорости потери массы, сопровождающееся интенсивным экзотермическим эффектом, при котором изменение массы составляет 11 %. Сразу после первого экзотермического эффекта при 450 °С возникает второй, менее интенсивный экзотермический эффект, связанный с потерей массы примерно 6 %. Третий ярко выраженный экзотермический эффект возникает при 570 °С, характеризуется потерей массы 24 % и, вероятно, связан с интенсивным термоокислением образца. Два первых экзотермических эффекта указывают на двухстадийный процесс термического разложения вещества, что видно и по кривой TG.

РИС. 1

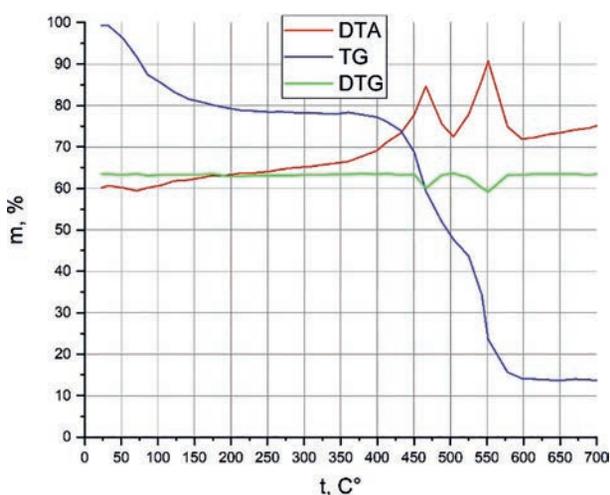
TG-DTA КРИВЫЕ ТЕРАФТАЛА, СКОРОСТЬ НАГРЕВА 10 °С/МИН (ВОЗДУХ)



На рисунке 2 представлены TG-DTA кривые препарата фотосенс. Первоначальная потеря массы обусловлена удалением воды и легколетучих примесей. На кривой DTA заметны два выраженных экзотермических эффекта, первый из которых начинается при 390 °С и завершается при 504 °С, приводя к потере массы около 30 %. Форма кривой TG указывает на процесс термического разложения. Второй экзотермический эффект возникает при 504 °С и заканчивается при 584 °С, потеря массы образца при этом составляет 34 %. Вероятно, второй экзоэффект связан с интенсивным термоокислением вещества.

РИС. 2

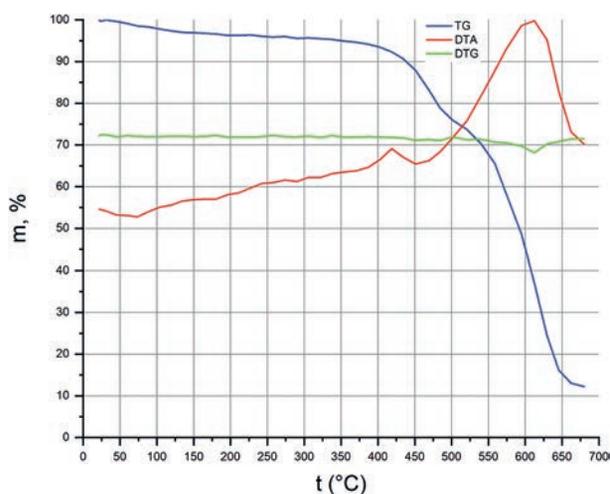
TG-DTA КРИВЫЕ ФОТОСЕНСА, СКОРОСТЬ НАГРЕВА 10 °С/МИН (ВОЗДУХ)



Кривые TG-DTA тиосенса показаны на рисунке 3. Быстрая потеря массы, вызванная распадом вещества, начинается при 370 °С и достигает 17 %. Второй этап ускоренной потери массы начинается при 520 °С, сопровождается выделением тепла и может быть связан с самовоспламенением образца. Общая потеря массы составляет 90 %.

РИС. 3

TG-DTA КРИВЫЕ ТИОСЕНСА, СКОРОСТЬ НАГРЕВА 10 °С/МИН (ВОЗДУХ)



Из полученных данных видно, что все исследованные соединения обладают высокой термической стойкостью, температура начала их интенсивного экзотермического разложения ($t_{\text{нпр}}$) лежит в интервале 370–410 °С.

Показатели пожаровзрывоопасности

Исследование характеристик пожаровзрывоопасности было проведено в соответствии с методиками ГОСТ 12.1.044-89 [6]. Температуру воспламенения, самовоспламенения и тления определяли на установке ОТП, нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР) определяли с помощью стеклянного взрывного цилиндра. Результаты анализа внесены в таблицу 2.

Группу горючести аэрогелей определяли косвенно по другим показателям пожаровзрывоопасности. Тиосенс имеет температуру воспламенения, поэтому его можно отнести к горючим веществам.

У терафталла и фотосенса наблюдается беспламенное горение в виде тления, однако отсутствие температур воспламенения и самовоспламенения переводят эти вещества в группу трудногорючих.

При проведении экспериментов по определению НКПР все образцы предварительно подвергались сушке и просеиванию через сито с размером ячейки 100 мкм. При распылении лекарственного препарата терафталл во взрывном цилиндре не наблюдалось видимых изменений вплоть до концентрации 500 г/см³, поэтому аэрозоль пожаровзрывобезопасна (ПВБ). Во время испытаний фотосенса в стеклянном взрывном цилиндре при концентрации пыли до 240 г/м³ никаких видимых изменений не происходило. Однако при повышении концентрации пыли сначала наблюдалось искрение на спирали, а затем при концентрациях от 360 до 500 г/м³ были замечены вспышки на спирали высотой около 2–3 см. Согласно методике ГОСТ 12.0.44 опыт считается положительным, если пламя в цилиндре поднимается вверх от раскаленной

ТАБЛИЦА 2

СВОДНАЯ ТАБЛИЦА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ

Вещество	Аэрогель				Группа горючести	Аэрозоль НКПР, г/м ³
	t _{нир} , °C ^a	t _{тл} , °C	t _{вос} , °C	t _{сам} , °C		
Терафтал	410	475	нет	нет	трудногорючее	до 500 – нет
Фотосенс	395	395	нет	нет	трудногорючее	до 500 – нет
Тиосенс	370	–	415	520	горючее	115

^a Температура начала интенсивного разложения определена методом ДТА при скорости нагрева 10 °С/мин.

спирали на 2/3 высоты цилиндра. Здесь распространение пламени по цилиндру практически отсутствовало, поэтому аэровзвесь фотосенса считается ПВБ. Аэровзвесь тиосенса пожаровзрывоопасна, причем значение НКПР оказалось довольно низким, составив 115 г/м³.

Отсутствие взрыва у терафтала объясняется большим содержанием инертного флегматизирующего «балласта» в структуре вещества, представленного в виде карбоксильных групп (–COONa) и азота (N), которые суммарно составляют 59 % от общей массы молекулы. Более подробно о влиянии групп –COONa и инертных элементов N и O в структуре вещества на процесс горения пылей говорится в работах [4, 7].

Пыль фотосенса не взрывается благодаря наличию в её структуре нескольких функциональных групп –SO₃Na. Содержание этих групп в веществе составляет примерно 35,8 % масс. Согласно исследованию [8], группа –SO₃Na эффективно ингибирует процесс горения пылей, и пылевоздушные смеси становятся пожаровзрывобезопасными при содержании групп –SO₃Na в количестве 20 % масс. и более. В данном случае массовая доля групп –SO₃Na значительно выше, поэтому пылевоздушная смесь признана ПВБ.

В структуре тиосенса отсутствуют функциональные группы –SO₃Na и –COONa, влияние же инертного элемента N и одного атома хлора незначительно, их суммарная массовая доля составляет 14,7 %, поэтому аэровзвесь тиосенса способна воспламениться.

Сравнение величин t_{нир} и температурных показателей пожарной опасности (t_{тл} или t_{вос}), которые приведены в таблице 2 показывает, что они имеют близкие значения. Тление терафтала и фотосенса наступает после

начала интенсивного экзотермического разложения. Воспламенение тиосенса возникает при более высокой температуре, разница между t_{вос} и t_{нир} составляет 45 °С. Эти данные говорят о том, что горючесть исследованных веществ обусловлена горением выделяющихся газопаровоздушных продуктов их термического разложения. Таким образом показана взаимосвязь между термической стойкостью и пожарной опасностью данного ряда соединений. Ранее, аналогичная взаимосвязь была установлена для ароматических азосоединений и ариламиноантрахиноновых красителей [9].

Кинетические параметры

С целью расчета энергии активации по неизотермической методике Киссинджера для фармацевтических субстанций фотосенс и терафтал были получены кривые TG-DTA при разных скоростных режимах нагрева, а именно 2,5; 5; 10; 15 °С/мин. Для получения значений кинетических параметров необходимо установить связь температуры максимумов экзотермических процессов термического разложения со скоростью нагрева образцов в соответствии с уравнением:

$$\ln \frac{\varphi}{T_{\max}^2} = \ln \frac{AR}{E_A} - \frac{E_A}{RT_{\max}}$$

которое описывает взаимосвязь между скоростью нагрева (φ , °С/с); температурой максимума экзотермического пика (T_{\max} , К); предэкспоненциальным множителем (A , с⁻¹); энергией активации (E_A , Дж/моль) и универсальной газовой постоянной (R , Дж/(моль·К)).

Температуры максимумов первых экзотермических пиков, а также рассчитанные значения E_A приведены в таблице 3.

ТАБЛИЦА 3

ТЕМПЕРАТУРЫ МАКСИМУМОВ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПИКОВ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Ф, °С/мин	Фотосенс				Терафтал			
	T _{max} , К	1/T _{max} , К ⁻¹	E _A , кДж/моль (ккал/моль)	lgA, с ⁻¹	T _{max} , К	1/T _{max} , К ⁻¹	E _A , кДж/моль (ккал/моль)	lgA, с ⁻¹
2,5	732	0,00137	205 (49)	9,9	692	0,00145	143 (34)	8,0
5	746	0,00134			709	0,00141		
10	761	0,00131			731	0,00137		
15	–	–			740	0,00135		

На основании полученных данных вычислена зависимость логарифма константы скорости реакции $\ln \frac{\varphi}{T_{\max}^2}$ от обратной температуры максимума экзотермического эффекта $\frac{1}{T_{\max}}$ – это кинетические координаты Аррениуса. При помощи программы Microsoft Excel был построен график в аррениусовских координатах по методу линейной аппроксимации, рисунок 4.

РИС. 4
ЗАВИСИМОСТЬ $\ln(\varphi/T_{\max}^2)$ ОТ $1/T_{\max}$ ДЛЯ ПЕРВЫХ ЭКЗОЭФФЕКТОВ ФОТОСЕНСА И ТЕРАФТАЛА

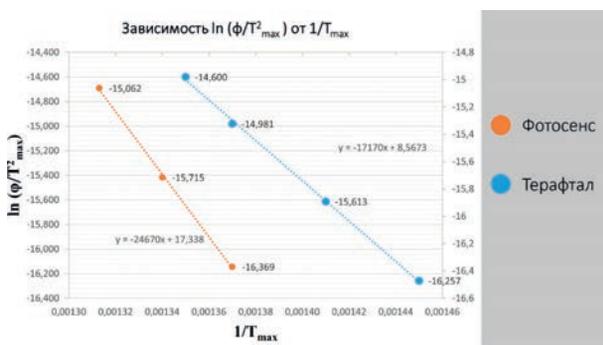
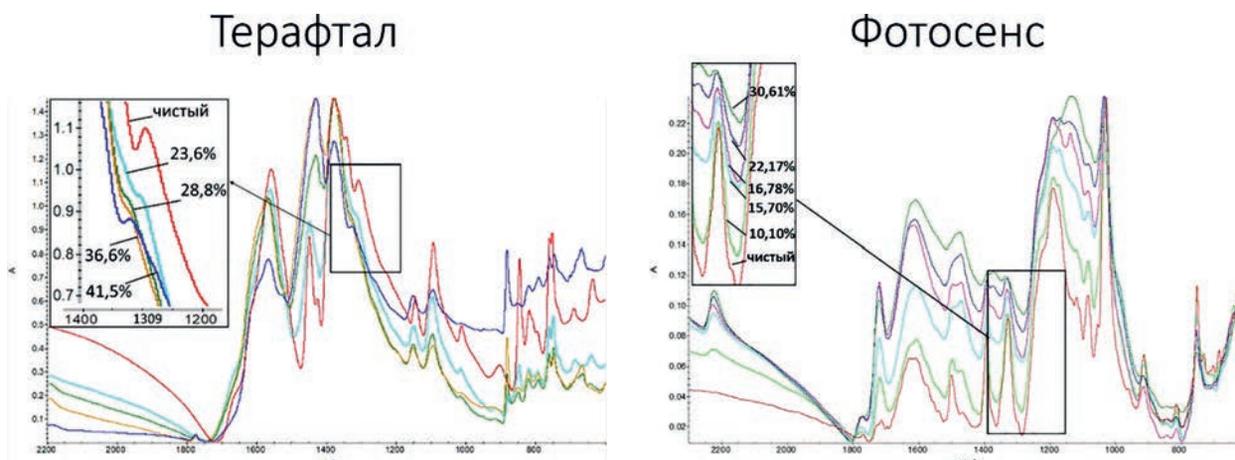


ТАБЛИЦА 4
УСЛОВИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ ВЕЩЕСТВ

№ опыта	Фотосенс			Терафтал		
	Температура испытания, °С	Время воздействия, мин	Потеря массы, %	Температура испытания, °С	Время воздействия, мин	Потеря массы, %
1	400	20	23,6	400	30	10,10
2	400	45	28,8	420	40	15,70
3	400	90	36,6	420	70	16,78
4	450	60	41,5	440	30	22,17
5	–	–	–	440	60	30,61

РИС. 5
СОВМЕЩЕННЫЕ ИК-СПЕКТРЫ ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ ТЕРАФТАЛА И ФОТОСЕНСА



Зная значение тангенса углов наклона, которые равны отношению E_A/R , были рассчитаны значения E_A (таблица 3). Численные выражения энергии активации для терафталла (143 кДж/моль (34 ккал/моль)) и фотосенса (205 кДж/моль (49 ккал/моль)) достаточно высокие, а также низкие значения предэкспоненциальных множителей IgA ($9,9 \text{ с}^{-1}$ для фотосенса и $8,0 \text{ с}^{-1}$ для терафталла), указывают на то, что исследуемые вещества термостабильны[10].

Механизм первичной стадии термического разложения

Для соединений терафтал и фотосенс была проведена оценка механизма термического разложения методом ИК-спектроскопии, в которой анализировали продукты термообработки исследуемых лекарств при разных температурах и разном времени воздействия на образец с использованием установки ОТП. Оценка химического строения молекул лекарств давали по различиям строения, обнаруживаемым при разных степенях разложения в ходе сопоставления соответствующих ИК-спектров. Таким образом удалось сделать вывод о разрыве химических связей в молекулах при воздействии повышенной температуры и предположить механизм первичной стадии термического разложения. Для предотвращения быстрого достижения чрезмерно высоких степеней распада, температуры пробоподготовки были выбраны

на уровне температур начала интенсивного экзотермического разложения, которые ранее были определены методом TG-DTA. Условия термообработки представлены в таблице 4.

На рисунке 5 представлено сравнение ИК-спектров терефталата и фотосенса с учетом термообработки образцов. На ИК-спектрах образцов терефталата наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения при 1309 см^{-1} , что соответствует связи $[-C-N-]$ в изоиндольном фрагменте молекулы. Аналогичное снижение интенсивности полосы $[-C-N-]$, наблюдается и в случае с фотосенсом. При этом, полосы поглощения для интересующей связи у образцов с максимальной степенью распада практически исчезают, что указывает на разрыв связи $[-C-N-]$ в изоиндольном фрагменте вещества.

Расчетная часть

Теплота сгорания – ключевой показатель при изучении пожаровзрывоопасных свойств пылей в виде аэрогеля. Для ее расчета по закону Гесса необходимо предварительно определить энтальпию образования вещества в газообразной фазе, затем учесть величины фазовых переходов и получить энтальпию образования в твердой фазе.

Для изучаемых веществ расчетными методами были определены энтальпии образования в газообразной фазе при помощи квантовых полуэмпирических методов пакета MOPAC2016. В рамках программы расчет был получен десятью разными методами с учетом разных гамильтонианов, отобраны наиболее схожие по значению показатели, и вычислены средние $\Delta H_{\text{ггаз.}}^{\circ}$, которые были взяты за искомую величину. Энтальпии образования в газообразной фазе составили для терефталата $\Delta H_{\text{ггаз.}}^{\circ} = -2378 \text{ кДж/моль}$; для фотосенса $\Delta H_{\text{ггаз.}}^{\circ} = -1459 \text{ кДж/моль}$; для тиосенса $\Delta H_{\text{ггаз.}}^{\circ} = 1052 \text{ кДж/моль}$.

Расчет энтальпий образования в твердой фазе ($\Delta H_{\text{тв.}}^{\circ}$) для всех образцов проводился по формуле:

$$\Delta H_{\text{тв.}}^{\circ} = \Delta H_{\text{ггаз.}}^{\circ} - \Delta H_{\text{исп.}} - \Delta H_{\text{пл.}}$$

где $\Delta H_{\text{исп.}}$ — энтальпия испарения, $\Delta H_{\text{пл.}}$ — энтальпия плавления.

Энтальпии плавления были найдены по уравнению (1) [11]:

$$\Delta H_{\text{пл.}} \approx 56,5 \cdot T_{\text{пл.}} \quad (1)$$

где $T_{\text{пл.}}$ — температура плавления.

Температуру плавления определяли экспериментально на установке ОТП [6], при этом было обнаружено, что вещества плавилась и одновременно начиналось их термическое разложение, которое сопровождалось выделением серых паров и газов. Величины $T_{\text{пл.}}$ веществ равны значениям $t_{\text{нир}}$, которые приведены в таблице 2.

Энтальпии испарения рассчитаны с помощью соотношения (2) [11]:

$$\Delta H_{\text{пл.}} = 0,356 \Delta H_{\text{исп.}} \quad (2)$$

Энтальпии образования в твердой фазе составили: для терефталата $\Delta H_{\text{тв.}}^{\circ} = -2524 \text{ кДж/моль}$; для фотосенса $\Delta H_{\text{тв.}}^{\circ} = -1602 \text{ кДж/моль}$; для тиосенса $\Delta H_{\text{тв.}}^{\circ} = 913 \text{ кДж/моль}$.

Теплота сгорания для всех веществ была рассчитана по закону Гесса, значения составили: для терефталата $\Delta H_{\text{ср.}}^{\circ} = -17,92 \text{ МДж/кг}$; для фотосенса $\Delta H_{\text{ср.}}^{\circ} = -16,94 \text{ МДж/кг}$; для тиосенса $\Delta H_{\text{ср.}}^{\circ} = -29,30 \text{ МДж/кг}$.

Ввиду того, что аэрозвесь тиосенса пожаровзрывоопасна, для нее были рассчитаны другие показатели пожаровзрывоопасности, такие как максимальное давление взрыва ($P_{\text{max}} = 757,7 \text{ кПа}$), максимальная скорость нарастания взрыва $((dp/dt)_{\text{max}} = 55,8 \text{ МПа/с})$, а также минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК = 12 % об.). Показатели получены согласно руководству [12].

Выводы

Определены основные показатели пожаровзрывоопасности аэрогелей и аэрозвесей трех фталоцианиновых веществ. Показано, что терефталат и фотосенс являются трудногорючими, а тиосенс горючим веществом. Установлено, что аэрозвеси тиосенса способны образовывать взрывоопасные смеси, а пыли терефталата и фотосенса пожаровзрывобезопасны, что объясняется наличием солеобразующих заместителей $-SO_3Na$ и $-COONa$, которые присутствуют в структуре веществ в достаточно большом количестве и оказывают ингибирующее и флегматизирующее влияние на процесс горения аэрозвесей этих веществ.

Установлено, что все исследованные вещества обладают высокой термической стойкостью, температура начала их интенсивного экзотермического разложения лежит в интервале $370-410 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Показано, что пожарная опасность исследованных соединений обусловлена горением продуктов их термического разложения.

Сделано предположение о механизме начальной стадии термического разложения терефталата и фотосенса, который в обоих случаях проходит с разрывом связи $[-C-N-]$ в изоиндольном фрагменте молекулы. Это обусловлено схожим химическим строением лекарств – фталоцианиновым остовом молекул.

Полученные данные способствуют снижению пожаровзрывоопасности на всех этапах производства, включая стадию синтеза. Результаты исследования пожаровзрывоопасности трех образцов переданы производителю в ФГУП «ГНЦ «НИОПик».

Статья написана на основе данных, полученных в Испытательной лаборатории по определению показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов, и по защите древесины РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Условные обозначения

DTA – дифференциальный термический анализ;

TG – кривая убыли массы;

T – температурная кривая;

DTG – кривая производной убыли массы по времени (гравиметрическая кривая);

$t_{\text{нир}}$ – температура начала интенсивного экзотермического разложения, °C;

ИК – инфракрасная спектроскопия;

НКПР – нижний концентрационный предел распространения пламени, г/м³;

E_a – энергия активации, кДж/моль;

P_{max} – максимальное давление взрыва, кПа;

(dP/dt)_{max} – максимальная скорость нарастания давления взрыва, МПа/с;

МВСК – минимальное взрывоопасное содержание кислорода, %;

φ – скорость нагревания, °C/мин.

Библиография:

- Каприн А. Д., Старинский В. В., Шахзадова А. О. Состояние онкологической помощи населению России в 2023 году. Москва: МНИОИ им. П. А. Герцена – филиал ФГБУ «НМИЦ радиологии» Минздрава России, 2024, 262 с.
- Махалова Д. М., Миловидов П. Д., Васин А. Я. О механизме термического разложения субстанции лекарственного препарата терафтал // Москва: Успехи в химии и химической технологии, 2023, Том XXXVII, № 10, 102–104 с.;
- Васин А. Я., Миловидов П. Д. Термический анализ и пожаровзрывоопасность препарата фотосенс // Пожарная и аварийная безопасность: сборник материалов XVIII Международной научно-практической конференции – Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2023, 779–783 с.;
- Батогова Д. М., Тимофеева В. А., Васин А. Я., Шушпанов А. Н., Гаджиев Г. Г. Оценка пожаровзрывоопасных свойств лекарственного препарата терафтал // V Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. – РХТУ им. Д. И. Менделеева/М.: Москва, 2022, 111–115 с.;
- Некрасова Д. М., Шушпанов А. Н., Васин А. Я. Оценка пожаровзрывоопасных свойств лекарственного препарата тиосенса // Москва: Успехи в химии и химической технологии, 2021 – Том XXXV, № 10, 44–46 с.;
- ГОСТ 12.1.044-89 (84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 1989.;
- Платонова С. А., Шушпанов А. Н., Гаджиев Г. Г., Васин А. Я. Изучение флегматизирующего действия инертных элементов в структуре веществ на горение пылей // Сборник материалов XXVII научно-практической конференции Предупреждение. Спасение. Помощь., 2017, 81–84 с.;
- Васин А. Я., Блохина О. А., Маринина Л. К. Изучение ингибирующего действия групп –SO₃Na на воспламенение аэрозолей ароматических сульфосолей натрия. // Наука производству, 2004, № 7, 26–30 с.;
- Васин А. Я., Маринина Л. К., Аносова Е. Б. Исследование взаимосвязи пожароопасности и термической устойчивости твердых органических соединений // Химическая промышленность сегодня, 2007, № 3, 46–50 с.;
- 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.;
- Косинцев В. И., Михайличенко А. И., Крашенинникова Н. С., Миронов В. М., Сутягин В. М. Основы проектирования химических производств: Учебник для вузов // М.: ИКЦ «Академкнига», 2010, 378 с.;
- Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов // Руководство. М.: ВНИИПО, 2002, 77 с.

Краткая информация об авторах:

Васин Алексей Яковлевич

Д.т.н., профессор. Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева.
Адрес: 125047, Москва А-47, Миусская пл., 9.
E-mail: vasin.a.ya@muctr.ru

Миловидов Павел Дмитриевич*

Аспирант каф. техносферной безопасности. Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева.
Адрес: 125047, Москва А-47, Миусская пл., 9.
E-mail: pasha.milovidov@yandex.ru

Шушпанов Александр Николаевич

Доцент каф. техносферной безопасности, кандидат технических наук. Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева.
Адрес: 125047, Москва А-47, Миусская пл., 9.

Гаджиев Гарун Гамзатович

К.т.н., доцент. Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева.
Адрес: 125047, Москва А-47, Миусская пл., 9.
E-mail: gadzhiev.g.g@muctr.ru

References.

- Kaprin A. D., Starinsky V. V., Shakhzadova A. O. (2024) The state of oncological care for the population of Russia in 2023. Moscow: P. A. Herzen Moscow State Medical Research Institute – branch of the Federal State Budgetary Institution «NMIC of Radiology» of the Ministry of Health of the Russian Federation, p. 262.;
- Makhalova D. M., Milovidov P. D., Vasin A. Y. (2023) On the mechanism of thermal decomposition of the substance of the medicinal product teraphthal. Moscow: Advances in Chemistry and Chemical Technology. Volume XXXVII, 10, pp. 102–104.;
- Vasin A. Y., Milovidov P. D. (2023) Thermal analysis and fire and explosion hazard of the drug photosens. Fire and emergency safety: collection of materials of the XVIII International scientific and practical conference – Ivanovo: Ivanovo Fire and Rescue Academy of the Ministry of Emergency Situations of Russia. pp. 779–783.;
- Batogova D. M., Timofeeva V. A., Vasin A. Y., Shushpanov A. N., Gadzhiev G. G. (2022) Assessment of fire and explosive properties of the medicinal product teraftal. V International scientific and practical conference of young scientists on problems of technosphere safety: conference materials. – D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. Moscow, 2022, pp. 111–115.;
- Nekrasova D. M., Shushpanov A. N., Vasin A. Y. (2021) Assessment of fire and explosive properties of the medicinal product thiosens. Moscow: Advances in Chemistry and Chemical Technology, Volume XXXV, 10 – pp. 44–46.;
- ГОСТ 12.1.044-89 (84) ССБТ. (1989) Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indicators and methods of their determination.;
- Platonova S. A., Shushpanov A. N., Gadzhiev G. G., Vasin A. Y. (2017) The study of the phlegmatizing effect of inert elements in the structure of matter on the combustion of dust. Collection of materials XXVII scientific and practical conference Prevention. Salvation. Help., pp. 81–84.;
- Vasin A. Y., Blokhina O. A., Marinina L. K. (2004) Study of the inhibitory effect of SO₃Na groups on the ignition of aerosols of aromatic sodium sulfosols. // Science for production, 7, pp. 26–30.;
- Vasin A. Y., Marinina L. K., Anosova E. B. (2007) Study of the relationship between fire hazard and thermal stability of solid organic compounds. Chemical Industry Developments, 3, pp. 46–50.;
- Manelis G. B., Nazin G. M., Rubtsov Yu. I., Strunin V. A. (1996) Thermal decomposition and gorenje of explosives and gunpowders. M.: Nauka, p. 223.;
- Kosintsev V. I., Mikhaylichenko A. I., Krashenninnikova N. S., Mironov V. M., Sutyagin V. M. Fundamentals of chemical production design: Textbook for universities // Moscow: ICTS «Akademkniga», 2010, 378 p.;
- Calculation of the main indicators of fire and explosion hazard of substances and materials. (2002) Manual. M.: VNIIPPO, p.77.

Autors

Vasin Alexey Yakovlevich

Professor, Department of Technosphere Safety, Doctor of Technical Sciences. D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology .
Address: 125047, Moscow, Miusskaya square, 9.
E-mail: vasin.a.i@muctr.ru

Milovidov Pavel Dmitrievich*

PhD Student, Department of Technosphere Safety. D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology.
Address: 125047, Moscow, Miusskaya square, 9.
E-mail: pasha.milovidov@yandex.ru

Shushpanov Alexander Nikolaevich

Associate Professor, Department of Technosphere Safety, PhD in Engineering sciences. D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology.
Address: 125047, Moscow, Miusskaya square, 9

Gadzhiev Garun Gamzatovich

Associate Professor, Department of Technosphere Safety, PhD in Engineering sciences. D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology.
Address: 125047, Moscow, Miusskaya square, 9.
E-mail: gadzhiev.g.g@muctr.ru