

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу ДО ТХАНЬ ХЫНГА «Пожаровзрывоопасность некоторых лекарственных препаратов, способных к интенсивному экзотермическому разложению», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.26.03 Пожарная и промышленная безопасность (химическая технология) (технические науки)

Кандидатская диссертация До Тхань Хынга посвящена исследованию пожаровзрывоопасных свойств ряда новых лекарственных препаратов отечественного производства. Изучение пожаровзрывоопасных свойств веществ и материалов, обращающихся на различных химических производствах, является одной из основных задач пожарной профилактики, направленной на предупреждение пожаров и взрывов.

Актуальность работы.

Среди структурных групп, повышающих пожаровзрывоопасность соединений часто выделяют такие группы как нитрогруппа, нитрозогруппа, пероксидная и диазогруппа и др. В работе были рассмотрены вещества, содержащие изоксазолидиновую группу, по которой приведено довольно мало данных в литературных источниках. Особенность исследованных соединений заключается в том, что в них присутствует группа $[-C-O-N-]$ в пятичленном гетероцикле с низкой термической стабильностью. Эти вещества не относятся к взрывчатым, но низкая стабильность тепловыделяющих фрагментов требует внимательного изучения. В этой связи диссертационная работа До Тхань Хынга, посвященная детальному исследованию термической стабильности с помощью дифференциально-термического анализа, а также физико-химических и пожаровзрывоопасных свойств ряда новых фармпрепаратов, несомненно, является **актуальной**.

К **научной новизне** диссертационной работы До Тхань Хынга следует отнести определение кинетических параметров начальной стадии термического разложения новых лекарственных препаратов, оценку величины экзотермических эффектов начальной стадии их термоллиза, определение показателей их пожаровзрывоопасности, а также расчет энтальпий образования и теплот сгорания этих соединений и определение их чувствительности к механическим воздействиям. Впервые установлено, что группа $[-C-O-N-]$ в составе пятичленного гетероцикла значительно повышает пожаровзрывоопасность вещества и является эксплозифорной.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и выводов, списка литературы (116 наименований) и приложения.

В литературном обзоре диссертант последовательно рассмотрел вопросы, с которыми столкнулся в своих исследованиях: от общей информации о фармпрепаратах и характеристики исследуемых веществ до вопросов термоллиза, пожаровзрывоопасности органических пылей, чувствительности к удару и определения энтальпии образования. На основании литобзора автор приходит к выводу о том, что сведения о пожаровзрывоопасности выбранных для исследования соединений отсутствуют и ставит перед собой задачу их определить.

Автор начинает свои исследования с изучения термической стабильности лекарственных препаратов в неизотермических условиях методом термогравиметрии и дифференциально-термического анализа (TG-DTA). С помощью указанного метода анализа автор установил, что интенсивное термическое разложение D-циclosерина и теризидона начинаются при довольно низких температурах 120 – 125 °C и сопровождается заметным (294 – 527 кДж/кг) выделением тепла. Автор оценил кинетические параметры начальной стадии термического разложения, которые в дальнейшем использовал для расчетов. В этой главе также приводятся результаты изучения механизма начальных стадий термоллиза исследованных веществ с помощью ИК-спектроскопии твердых продуктов разложения. Автор убедительно показал,

что термический распад изученных соединений начинается с разрушения группы $[-C-O-N-]$ в пятичленном гетероцикле (с наибольшей вероятностью, за счёт разрыва связи $N-O$).

В следующей главе До Тхань Хынг перешел к исследованию пожаровзрывоопасных свойств изучаемых соединений. Определив температуры интенсивного экзотермического разложения ($t_{\text{изр}}$), температуры воспламенения ($t_{\text{вос}}$), температуры самовоспламенения ($t_{\text{сам}}$), нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР), группы горючести, автор делает вывод, что все вещества являются горючими и легковоспламеняемыми. Наибольшую опасность показали теризидон и D-циклосерин. Все исследованные вещества продемонстрировали взрывоопасность и пожароопасность также и в виде аэрозвесей. У D-серина самый высокий НКПР, автор объясняет это связью с низкой величиной теплоты сгорания и большой массовой долей инертных элементов (кислорода и азота) в структуре вещества. D-серин был оценен как наиболее безопасный из ряда исследованных веществ, так как при проведении анализа на ранних стадиях пиролиза проявлялся эффект эндотермического разложения с большой потерей массы. Фонтурацетам и п-хлор-нитростирол показали относительно высокие температуры воспламенения и температуры самовоспламенения.

Для расчета теплоты сгорания автору необходимо было определить энтальпии образования веществ в твердой фазе. Диссертант рассчитал несколькими аддитивными методами и полуэмпирическими квантовыми методами энтальпии образования веществ в газовой фазе и учел энтальпии фазовых переходов, которые также оценил разными эмпирическими методами. Затем в программе REAL по уравнению состояния идеального газа были рассчитаны давление, температура и теплота горения в замкнутом объеме. Теплота горения веществ при таком расчете составляет 3400 – 3600 кДж/кг, что в несколько раз превосходит их теплоту разложения.

Используя полученные кинетические и термодинамические параметры разложения, диссертант оценил критерии взрывчатости двух веществ: D-

цикloserина и теризидона. Полученные значения критерия по порядку величины близки к 10^{-2} , что свидетельствует о возможности самораспространяющегося процесса. В свою очередь, это дало автору право оценить температуру вспышки этих веществ, используя модель теплового взрыва по Н.Н. Семенову. Результаты расчета критической температуры самовоспламенения (вспышки) согласуются с экспериментальными данными, полученными различными методами.

Также диссертант провел исследования механической чувствительности веществ (к удару) с регистрацией критического давления взрыва. Учитывая то, что чувствительность к удару обратно пропорциональна критическому давлению, теризидон является наиболее чувствительным к удару из исследованных веществ, а D-серин – наименее чувствительным. Все это дает важную информацию для промышленной безопасности в производственном секторе. Результаты исследований переданы во ФГУП «ГНЦ «НИОПиК» — для внесения в технологические регламенты и технические условия производства.

Таким образом, полученные в ходе работы результаты исследований обладают несомненной **практической значимостью**, поскольку позволяют обеспечить безопасные режимы работы оборудования и эксплуатации производств, позволяют установить или уточнить категории промышленных зданий по взрывопожарной и пожарной опасности и категории взрывоопасности технологических блоков.

Достоверность полученных результатов подтверждается сходимостью теоретических и экспериментальных результатов, современным уровнем проведенных практических и теоретических исследований, согласием с литературными данными.

По работе следует сделать ряд замечаний:

1. С использованием программы REAL по уравнению состояния идеального газа были рассчитаны давление, температура и теплота горения в замкнутом объеме. Теплота горения веществ при таком расчете составляет 3400 – 3600 кДж/кг, что в несколько раз превосходит их теплоту разложения. Похоже,

что расчетные значения завышены, однако автор работы не дает пояснений большому расхождению значений расчетных и экспериментальных данных.

2. В таблице 3.15 приведены расчетные значения температуры вспышки для D-циclosерина и теризидона, полученные по формуле, являющейся следствием решения задачи о тепловом взрыве по критерию Семенова. Расчет значений температуры вспышки D-циclosерина и теризидона по формуле (3.3) был сделан двумя способами. В первом способе за значение Q принималась экспериментально полученная теплота первой стадии пиролиза (300-527 кДж/кг). Во втором способе бралась 1/2 величины расчетного значения Q_v по программе REAL, что составляет около 1750 кДж/кг. Несмотря на значительное расхождение значений Q , расчетные значения температуры вспышки, полученные разными способами, имеют близкие значения. В работе отсутствуют полноценные объяснения данного явления.

3. На стр. 121 (таблица 3.9) Прибор № 2 указан как «нестандартный» прибор, но никаких пояснений, что это значит не приводится. В ГОСТ 4545-88 также отсутствует описание Прибора № 2 как «нестандартного».

4. В работе отсутствуют экспериментальные результаты по определению энтальпии образования соединений путем калориметрии. Это бы позволило проверить теоретические расчеты данной характеристики веществ.

Сделанные выше замечания не снижают общего впечатления от диссертационной работы До Тхань Хынга, которая выполнена на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне. Ее результаты могут быть использованы на предприятии ФГУП «ГНЦ «НИОПиК», а также в учебных курсах на кафедрах по техносферной безопасности университетов и ВУЗов страны.

Результаты работы в достаточной степени представлены на научных конференциях и опубликованы в журналах, входящих в список рекомендованных ВАК и Scopus (3 публикации). Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. По актуальности, объему проведенных исследований, а также по значимости полученных результатов

диссертационная работа До Тхань Хынга соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «РХТУ им. Д.И. Менделеева» в части требований, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук и отвечает паспорту специальности 05.26.03 Пожарная и промышленная безопасность (химическая технология, технические науки)», пункт 5: «Разработка научных основ, моделей и методов исследования процессов горения, пожаро- и взрывоопасных свойств веществ, материалов, производственного оборудования, конструкций, зданий и сооружений».

Работа является законченным исследованием, в котором изложены научно обоснованные подходы и решения по пожаровзрывоопасности новых лекарственных препаратов, имеющие важное значение для наукоемких производств, а ее автор, До Тхань Хынга, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата технических наук.

Доцент кафедры химии и технологии
органических соединений азота
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
к.х.н.

Подпись Колесова Василия Ивановича
заверяю
Ученый секретарь Ученого совета
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
к.т.н.



10/43 Колесов В. И.

23.05.2022

10/43 Калинина Н.К.

Адрес:

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, строение 2

Тел.: (495) 496-75-21, факс: (495) 496-75-21

E-mail: kolesov.v.i@muctr.ru