СОВРЕМЕННЫЕ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ V МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

ИВАНОВО, 14 ОКТЯБРЯ 2021 г.



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ИВАНОВСКАЯ ПОЖАРНО-СПАСАТЕЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПРОТИВОПОЖАРНОЙ СЛУЖБЫ МИНИСТЕРСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ»

СОВРЕМЕННЫЕ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ V МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ, ИВАНОВО, 14 ОКТЯБРЯ 2021 Г.

MODERN FIRE-PROOF MATERIALS AND TECHNOLOGIES

COLLECTION OF MATERIALS OF THE V INTERNATIONAL CONFERENCE SCIENTIFIC AND PRACTICAL CONFERENCES
IVANOVO, OCTOBER 14, 2021

Современные пожаробезопасные материалы и технологии: сборник материалов V Международной научно-практической конференции. Иваново, 14 октября 2021 г. – Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2021. – 562 с.

В сборник включены материалы V Международной научно-практической конференции «Современные пожаробезопасные материалы и технологии». В сборнике рассмотрены вопросы исследования пожарной опасности веществ и материалов, зданий и сооружений, разработки современных способов снижения пожарной опасности; современные научно-технические достижения в области разработки систем противопожарной защиты объектов, систем и средств пожарной безопасности и спасения людей; проблемные вопросы развития системы технического регулирования в области пожарной безопасности, совершенствования системы стандартизации и сертификации материалов и технологий.

The collection includes materials of V International scientific-practical conference «Modern fireproof materials and technologies». The collection examines questions of the study of fire hazard of substances and materials, buildings and structures, development of modern methods to reduce fire hazard; modern scientific and technical achievements in the development of fire protection systems of objects, systems and means of fire safety and rescue; problem questions of development of system of technical regulation in the field of fire safety, improve the system of standardization and certification of materials and technologies.

Редакционная коллегия:

канд. техн. наук, доцент Д. Б. Самойлов (председатель редколлегии) д-р техн. наук, ст. науч. сотр. А. Л. Никифоров (заместитель председателя редколлегии) канд. техн. наук, доцент А. Х. Салихова канд. хим. наук, доцент С. Н. Ульева канд. техн. наук, доцент Попов В.И. канд. филол. наук Ю. В. Шмелева

© Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2021

УДК 544.45

М. М. Казантинова, А. Н. Шушпанов, А. Я. Васин, Е. Б. Аносова Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОЛИЗА ГИДРОХЛОРИДА 5-АМИНОЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В работе проведен термический анализ гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты (5-АЛК) в окислительной атмосфере (воздух) при разных скоростях нагрева, а также определены кинетические параметры начального этапа термической деструкции вещества по методу Озава-Флинна-Уолла. Получено значение энергии активации 208 кДж/моль.

Ключевые слова: 5-АЛК, дифференциальная сканирующая калориметрия, термический анализ, пожаровзрывоопасность лекарственных препаратов, кинетические параметры, Озава-Флинн-Уолл.

M. M. Kazantinova, A. N. Shushpanov, A. Ya. Vasin, E. B. Anosova

DETERMINATION OF THE KINETIC PARAMETERS OF THERMOLYSIS OF 5-AMINOLEVULINIC ACID HYDROCHLORIDE

This work is dedicated to thermal analysis of 5-aminolevulinic acid hydrochloride (5-ALA) in an oxidizing atmosphere (air) at different heating rates and determination of the kinetic parameters of the initial stage of thermal destruction of a substance by the Ozawa-Flynn-Wall method. The obtained activation energy value is 208 kJ/mol.

Key words: 5-ALK, differential scanning calorimetry, thermal analysis, fire and explosion hazard of pharmaceuticals, kinetic parameters, Ozawa-Flynn-Wall.

Препарат 5-аминолевулиновой кислоты гидрохлорид (5-АЛК гидрохлорид) находит широкое применение в различных областях — в основном, как лекарственный препарат. В медицине препарат используют не только при флуоресцентной диагностике опухолей для их визуализации, но и при их лечении. В косметологии 5-АЛК гидрохлорид применяют для лечения различных дефектов кожи, таких как угревая сыпь и пигментные пятна. И даже в сельском хозяйстве препарат находит применение как удобрение и гербицид. Столь универсально и активно применяемое в разных сферах вещество нуждается в наиболее полном анализе его свойств, чтобы предотвратить и снизить риск возникновения пожароопасных ситуаций на производстве и при хранении. Термический анализ и последующий расчет кинетических параметров процесса термического разложения вещества может дать широкий диапазон сведений — от температур нача-

_

 $^{{\}Bbb C}$ Казантинова М. М., Шушпанов А. Н., Васин А. Я., Аносова Е. Б., 2021

СОВРЕМЕННЫЕ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ: V МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ла интенсивного экзотермического разложения, критичных для производственных процессов, до ряда кинетических параметров процесса разложения, при помощи которых в дальнейшем можно оценить не только общую стабильность вещества, но и сделать выводы о сроках и условиях хранения.

5-АЛК гидрохлорид (гидрохлорид 5-аминолевулиновой или 5-амино-4-оксопентановой кислоты) представляет собой белый кристаллический порошок (средний размер частицы < $100\,$ мкм). Вещество не имеет запаха, обладает хорошей растворимостью в воде и этиловом спирте, но почти не растворимо в ацетоне. Молекулярная масса 5-АЛК гидрохлорида составляет $168\,$ г/моль. Эмпирическая формула $C_5H_9NO_3$. Структурная формула вещества представлена на рис. $1.\,$ Хлороводород в указанной структуре присоединяется к аминогруппе, увеличивая растворимость препарата при употреблении и стабильность при хранении.

Рис. 1. Структурная формула 5-АЛК гидрохлорида

Структура исследуемого вещества было проверена и подтверждена методом ИК-спектроскопии. На рис. 2 приведены полученные в результате анализа спектры. Обнаружены характерные волновые числа для функциональных групп, подтверждающих строение вещества, а именно: аминогруппа (3450 см⁻¹), карбонильная (1743 см⁻¹), гидроксильная (950 см⁻¹) и карбоксильная (1740 см⁻¹) группы.

Для термического анализа исследуемого образца был применен метод TG/DSC, реализованный на приборе синхронного анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Эксперименты были проведены в окислительной атмосфере (воздух) при скоростях нагрева 2, 5, 10 и 20 °С/мин. Характерные TG-DSC кривые представлены на рис. 3 (скорость нагрева 10 °С/мин). Предел нагревания установили в 600 °С, наиболее интересующая область эксперимента – 100–300 °С, именно в ней наблюдался эндотермический эффект, указывающий на плавление образца – данный эффект имеет максимум при 157 °С, но не сопровождается потерей массы. Далее, при температуре 160 °С, плавление стимулирует разложение, и по кривой TG наблюдается потеря массы, а эндо-эффект на кривой DSC прекращает монотонное возрастание в направлении базовой линии, указывая на возникновение второго, перекрывающегося эффекта. Потеря массы по окончании процесса – 40 %. На основании полученных данных можно сделать предположение о механизме первичного акта термолиза в форме отрыва хлороводорода, как показано, например, в работе [1].

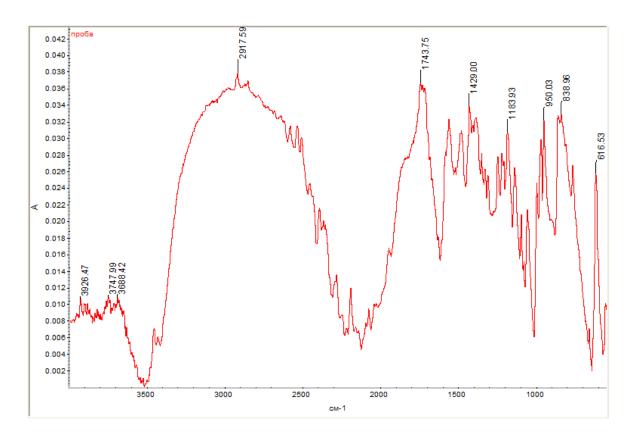


Рис. 2. ИК-спектры чистого 5-АЛК гидрохлорида

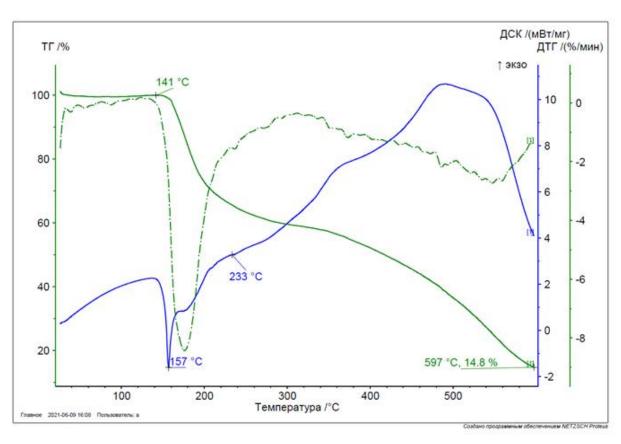


Рис. 3. TG-DSC кривые 5-АЛК гидрохлорида в окислительной атмосфере (воздух), скорость нагрева $10~^{\circ}$ С/мин 53

СОВРЕМЕННЫЕ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ: V МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

Существует большое количество способов получения кинетических параметров процессов из результатов экспериментов по термическому анализу, однако не всегда полученный набор данных позволяет применять тот или другой из них. Так, применение метода Киссинджера, показывающего хорошие результаты для веществ сходного строения (например, метиловый эфир 5-нитролевулиновой кислоты, 5-НЛК [2]), невозможно при отсутствии выраженного экзотермического эффекта на кривой DSC. В этом случае возможно применение метода Озава-Флинна-Уолла, который ранее успешно применялся авторами в аналогичных условиях для получения кинетических параметров фармацевтических препаратов (баклофена и его полупродуктов синтеза — в работе [3], 5-НЛК — в работе [4]).

Данные для выполнения построения в координатах Аррениуса по Озава-Флинну-Уоллу, извлеченные из результатов термического анализа, сгруппированы в таблицу. Само построение приведено на рис. 4.

Таблица. Экспериментальные данные термического анализа

Степень превраще- ния, β %	0,01	0,02	0,05	0,09					
Скорость нагрева, °С/мин	Абсолютные температуры				Рассчитанные параметры				
	Т1	T2	Т3	T4	log(β)	1/ T1	1/ T2	1/ T3	1/ T4
2	150,1	152,6	155,1	157,6	0,30103	6,66E-03	6,56E- 03	6,45E- 03	6,35E- 03
5	163,6	166,1	168,6	173,6	0,69897	6,11E-03	6,02E- 03	5,93E- 03	5,76E- 03
10	166,0	169,0	167,0	174,0	1	6,02E-03	5,92E- 03	5,99E- 03	5,75E- 03
20	170,0	173,0	176,0	183,0	1,30103	0,005882	0,00578	0,0056 82	0,0054 64

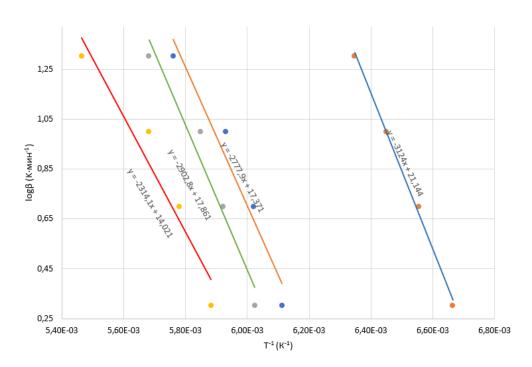


Рис. 4. Построение по Озава-Флину-Уоллу для расчета кинетических параметров начального этапа термического разложения 5-АЛК гидрохлорида

Из угловых коэффициентов прямых рис. 4 были найдены значения энергии активации E_A для каждой степени превращения. После усреднения был получен результат в **208 кДж/моль** (49 ккал/моль), указывающий на относительную стабильность вещества и сопоставимый с результатами, ранее полученными для гидрохлоридов лекарственных препаратов в работе [5].

Полученные данные могут быть применены в ряде расчетных методик и использованы для дальнейшего изучения пожаровзрывоопасных свойств 5-АЛК гидрохлорида.

Авторы благодарны ЦКП РХТУ им. Д. И. Менделеева за оперативную и точную аналитическую работу в области ИК-спектроскопии и АГЗ МЧС России за помощь с термическим анализом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Аносова Е. Б., Васин А. Я.* Изучение термического разложения некоторых гидрохлоридов замещенных аминов // Материалы научно-практического семинара Безопасность-жизнедеятельности: проблемы и пути решения, образование. РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2007. С. 66–72.
- 2. *Vasin A. J.* Combustion and explosion characteristics of 5-aminolevulinic acid hydrochloride and its intermediate product / Vasin A.J., Shushpanov A.N., Anosova E.B., Raikova V.M., Gadzhiev G.G., Platonova S.A. // Proc. 21st Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials 2018. C. 1126–1131.

СОВРЕМЕННЫЕ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ: V МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

- 3. Шушпанов А. Н. Термическое разложение и пожаровзрывоопасные свойства полупродуктов синтеза баклофена / Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Аносова Е.Б., Гаджиев Г.Г. // Исторический опыт, современные проблемы и перспективы образовательной и научной деятельности в области обеспечения пожарной безопасности: сборник тезисов докладов международной научно-практической конференции 2018. С. 834—839.
- 4. Васин А. Я. Пожаровзрывоопасность и термический анализ 5- аминолевулиновой кислоты и её полупродукта синтеза / Васин А.Я., Шушпанов А.Н., Гаджиев Г.Г. // Технологии техносферной безопасности − 2019. − Т. 4 − № 86 − С. 13–27.
- 5. *Аносова Е. Б.* Пожаровзрывоопасность новых фармацевтических препаратов и полупродуктов их синтеза: дис. кандидата технических наук: 05.26.03 / Е. Б. Аносова Москва, 2009.– 17с.

УДК 614.841.12

Б. А. Клементьев ООО «Арктик СПГ 2»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕБУЕМЫХ ПРЕДЕЛОВ ОГНЕСТОЙКОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ СТОХАСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

На практике реализован подход определения требуемых пределов огнестойкости, основанный на стохастическом методе — на сравнении расчетного времени эвакуации / времени спасения персонала при пожаре на объекте топливно-энергетического комплекса (ТЭК) и предела огнестойкости строительных конструкций, а также на праве собственника опасного производственного объекта рисковать своим имуществом при обязательном соблюдении требований части 3 статьи 93 Федерального закона от 22.07.2008 года №123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».

Ключевые слова: стохастический метод, предел огнестойкости, время эвакуации, пассивная противопожарная защита, время спасения, огнестойкость, требования пожарной безопасности, строительные конструкции.

B. A. Klementev

DETERMINATION OF THE REQUIRED LIMITS OF FIRE RESISTANCE OF BUILDING STRUCTURES BY THE STOCHASTIC METHOD

In practice, an approach has been implemented for determining the required fire resistance limits, based on the stochastic approach – on comparing the estimated time of evacuation / rescue time for personnel in case of a fire at a fuel and energy complex (FEC) facility and the fire resistance limit of building structures, as well as on the right of the own-

_

[©] Клементьев Б. А., 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Аоакумов А. В., Гаратанов Н. А. Установление очаговой зоны по результатам
измерений скорости прохождения ультразвуковой волны
Алексеева Н. А., Богатеев Г. Г., Гилазова А. Н., Миндубаева М. М. Влияние
природы полимеров и наполнителей на характеристики защитных покрытий7
Афанасьева А. С., Панкратова М. В. Эффективность нанотехнологий в области
противопожарной защиты10
Белобородова О. И., Гисмятов Р. Р., Никитина Э. Г., Шарипов А. Н.
Исследование влияния различных факторов на огне-стойкость теплоизоляционных материалов
Богданова В. В., Кобец О. И., Шукело З. В. Влияние природы модифицикаторов
на огнезащитную эфективность составов для отделки полиэфирных тканей21
Гагиев Х. Э., Топоров А. В. Исследование микроструктуры упрочняющего
покрытия режущей части гидравлического аварийно-спасательного инструмента 24
покрытия режущей части гидравлического аварийно-спасательного инструмента 24 До Т. Х., Гаджиев Г. Г., Васин А. Я., Шушпанов А. Н. Чувствительность к удару
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
d-циклосерина, теризидона и их полупродукта синтеза
Чернова Н. Л. Текстильные материалы с огнезащитными полимерными
T T
Журов М. М., Лямцев И. В., Рыжков М. Б. Исследование дальности подачи огнетушашего порошкового состава
J , T
Иванов И. Ю., Кондакова Я. А., Навроцкий О. Д. Обзор основных характеристик
пленкообразующих пенообразователей и способы их контроля
Исмаилов И. Ш., Акулова М. В., Ульева С. Н. О пожарной опасности
искусственных композиционных материалов
Казантинова М. М., Шушпанов А. Н., Васин А. Я., Аносова Е. Б. Определение
кинетических параметров термолиза гидрохлорида 5-аминолевулиновой
кислоты
<i>Клементьев Б. А.</i> Определение требуемых пределов огнестойкости строительных
конструкций стохастическим методом
Колбашов М. А., Давиденко О. А., Филлипов Д. В., Елисеева Е. Е., Фетисов А.
В., Комельков В. А. Исследование реологических свойств смазочных масел с
экологически чистыми присадками
Коробейникова Е. Г. Энергетические характеристики взрывного разложения
аммиачной селитры
Криворогова А. С., Ильиных С. А., Гельчинский Б. Р., Крашанинин В. А.,
Девяткин Н. О. Применение плазмонапыленных комбинированных
многокомпонентных покрытий в экстремальных условиях и агрессивных средах 71 <i>Ксенофонтов С. И., Васильева О. В., Лепаев А. Н. Роль</i> сажи в излучении
пламени пиротехнических составов