

УДК 614.842

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ГИДРОФОБНОСТИ ОГNETУШАЩИХ ПОРОШКОВ

С. Н. БОБРЫШЕВА¹, кандидат технических наук, доцент

Л. О. КАШЛАЧ¹, преподаватель

В. Б. БОДНАРУК¹, адъюнкт

О. Г. ГОРОВЫХ², кандидат технических наук, профессор

¹УО «Гомельский инженерный институт» МЧС Республики Беларусь, г. Гомель, Беларусь

²ГУО «Институт переподготовки и повышения квалификации» МЧС Республики Беларусь, пос. Светлая Роща, Борисовский район, Минская обл., Беларусь

Рассмотрены существующие методы гидрофобизации, применяемые для улучшения эксплуатационных параметров огнетушащих порошков, и приведены сравнительные характеристики наиболее распространенных гидрофобизаторов. Обоснована целесообразность использования для целей гидрофобизации липидных соединений, что дает возможность привести параметры слеживаемости, водопоглощения и водоотталкивания разработанного огнетушащего порошка в соответствие с требованиями НПБ 13-2000.

Ключевые слова: огнетушащие порошковые составы, дисперсность, модификаторы, гидрофобизация, жидкие кристаллы.

Введение. Как известно, основные порошкообразные компоненты огнетушащих составов (ОПС), независимо от состава и назначения, склонны к влагопоглощению, слеживанию при хранении и эксплуатации в емкостях ручных, перевозных, передвижных и стационарных систем порошкового пожаротушения. Необходимость производства ОПС с повышенной устойчивостью к изменению влажности и, следовательно, не изменяющейся способностью транспортироваться под давлением по трубопроводам, безотказностью при использовании и сохранению свойств, при хранении обуславливает поиск надежных, качественных функциональных добавок, компонентов, модификаторов, обеспечивающих гидрофобные свойства основы и ОПС в целом. Такие свойства ОПС как слеживаемость и влажность интегрально отражаются в эксплуатационном параметре текучести. Для обеспечения гидрофобности и текучести в состав ОПС вводят добавки нерастворимых в воде солей жирных кислот некоторых

металлов (меди, алюминия, железа), талька, асбеста, вермикулита, перлита, слюды, производных кремниевой кислоты, окиси цинка и магния, катионно-активных поверхностно-активных веществ (ПАВ), низко- и высокомолекулярных кремнийорганических веществ. Гидрофобные покрытия в виде мономолекулярных слоев или тонких пленок получают обработкой порошков растворами, эмульсиями, парами гидрофобизаторов, слабо взаимодействующих с водой, но прочно удерживающихся на поверхности [1, 2].

Огнетушащая способность ОПС в значительной мере зависит от дисперсного состава основного компонента. Однако снижение размеров частиц до ультрадисперсного, с одной стороны, повышает огнетушащую способность порошка, с другой – затрудняет сохранение его эксплуатационных характеристик (в результате высокой реакционной способности). Высокая поверхностная энергия способствует активации всех физико-химических процессов. Это преимущество ультрадисперсных материалов можно целенаправленно использовать для обеспечения функциональных свойств путем их модификации.

Постановка задачи: На этапе оптимизации рецептуры разрабатываемых огнетушащих порошковых составов на основе бентонитовых глин ставилась задача подбора модификатора, позволяющего путем прививки на силикатные структурные фрагменты функциональных групп обеспечить требуемые свойства, в данном случае гидрофобные. Существует несколько способов модификации ультрадисперсных систем. Основными требованиями при выборе оптимального способа являются наименьшая энергозатратность и возможность совмещения с процессами модификации. Перспективно использование метода механохимии, позволяющего комплексно решить эти вопросы. Технологические процессы с химическими превращениями веществ под действием механических сил используются в самых разнообразных отраслях промышленности для получения материалов с заданными свойствами. В связи с этим предстояло адаптировать существующие технологии к специфике получения огнетушащих порошковых составов.

Основная часть. Способность бентонитовых глин к принудительному диспергированию является предпосылкой возможности его модифицирования. [3] Основанием для такого вывода служат следующие положения. В результате механического диспергирования резко повышается удельная поверхность порошка и происходит возбуждение различных активных центров:

свободных радикалов, возникающих при разрыве химических связей; электронов и электронных пар, захваченных отрицательными вакансиями решеток и свободных;

активных атомов, находящихся на гранях и дефектах с некомпенсированными валентностями, и др.

Таким образом, на свежееобразованных поверхностях находятся активные центры различной природы, обуславливающие реакционную активность ультрадисперсного порошка, что является положительным фактором для модифицирования, однако, существует и негативное проявление такой химической активности, это приводит, в первую очередь, к агломерации частиц, взаимодействию их с влагой воздуха и другими веществами окружающей среды [4]. Усилить положительное проявление диспергирования и снизить до минимума негативное является задачей всех механохимических процессов и в производстве ОПС, в частности. В практике разработки огнетушащих составов в качестве модификатора –гидрофобизатора для минеральных солей основы (фосфатов, хлоридов, карбонатов) наиболее часто используются кремнийорганические соединения:

- алкилсиликонаты;
- алкоксисиланы;
- гидросодержащие силаны;
- гидроксилсодержащие силоксаны (каучуки);
- соли щелочных, щелочноземельных металлов и жирных кислот

Исследования взаимодействия кремнийорганических соединений (алкилсиликоната натрия, полиалкилгидросилоксана) с поверхностью неорганической основы, показали, что происходит их хемосорбция с образованием на поверхности частиц слоев гидрофобной природы. Причем степень гидрофобизации можно регулировать, меняя концентрацию кремнийорганических соединений. Кроме того, наличие определенных свойств ПАВ у этих соединений позволяет влиять на степень дисперсности минерала. Кремнийорганические жидкости широко применяются в практике гидрофобизации минеральных материалов, недороги и не дефицитны. Технологии их использования отработаны, применяемое оборудование доступно. Гидрофобизаторы первого типа наиболее дешевые и популярные. Необходимо отметить, что функциональным

модифицированием можно обеспечить не только гидрофобность порошка, но и создать в поверхностном слое частиц молекулярные фрагменты, ингибирующие реакции горения. Для обеспечения гидрофобных свойств порошковой основы были выбраны в качестве модификаторов кремнийорганическая жидкость (КО) и мезоген холестерического типа, относящийся к классу липидов. Выбор мезогена обусловлен следующими причинами: наличием в молекуле функциональной группы, способной взаимодействовать со структурными единицами монтмориллонита, порообразующего минерала бентонитовой глины; наличием поверхностно-активных и гидрофобных свойств; кроме того, для выбранного мезогена характерен диапазон мезофазы, включающий температуру в интервале $20 - 45^{\circ}\text{C}$, позволяющий изменением температуры регулировать протекание процесса диспергирования [5]. Важным аспектом является также высокое коксовое число для мезогена, что вносит дополнительный вклад в механизм огнетушения. Необходимо отметить, что дешевым источником мезогенных соединений могут быть отходы жирового производства.

В настоящее время для гидрофобизации высокодисперсных соединений, в том числе и ОПС, используются различные технологии нанесения их на поверхность минерала:

- предварительно высушенный порошок минерала измельчается в шаровых мельницах, затем в смесителях вводят гидрофобные порошкообразные опудривающие ингредиенты;
- исходный порошок основы обрабатывают кремнийорганическими модификаторами, растворенными в органических растворителях, сушат, удаляя растворитель, дополнительно измельчают и вводят добавки, повышающие текучесть;
- жидкие модифицирующие добавки (кремнийорганические жидкости, ПАВ) распыляют в специальных аппаратах на поверхность порошковой основы, затем вводят специальные добавки;
- процесс получения основы совмещают с его гидрофобизацией в распылительной сушилке.

Учитывая высокую степень дисперсности, что требовало обеспечения смачиваемости, и растворимость модификаторов только в органических растворителях, наиболее приемлемым являлся механохимический способ,

позволяющий в результате механического действия интенсифицировать химическую реакцию или, наоборот, посредством химической реакции обеспечить эффективность механического воздействия. Для применения этого способа необходимо специальное оборудование [6].

Известно применение этого метода при модифицировании минеральных солей – основ ОПС. Модифицирование проводилось в энергонапряженных вибромельницах или дезинтеграторах. В качестве модификаторов использовались традиционные вещества, а также, высокодисперсный гидрофобный аэросил и др. Измерения удельной поверхности, влагопоглощения и огнетушащей поверхности как выходных параметров показали, что ПАВ и кремнийорганические соединения интенсифицируют процесс диспергирования, а диспергирование, в свою очередь, обеспечивает более качественное модифицирование минеральной основы. В конечном счете, получается высокодисперсная основа ОПС и улучшаются ее гидрофобные свойства.

С учетом вышеизложенного для бентонитовой глины разработан метод модификации и гидрофобизации, который состоял в следующем. Из предварительно очищенной глины готовили суспензию, которую затем интенсивно смешивали с гидрогелем Na - производного соединения. Этим достигалась диссоциация глинистых минералов, содержащих в основном межслоевые катионы Mg^{2+} Ca^{2+} , и перевод их в натриевую форму, что способствовало проникновению модификатора в межслоевое пространство и закреплению его на поверхности базальных граней [7]. Полная компенсация межслоевых катионов достигается при соотношении 95 миллиэквивалентов Na - производного соединения на 100 г глины. Полученная суспензия высушивалась, а материал обрабатывался раствором модификаторов в органическом растворителе. Концентрация подбиралась таким образом, чтобы обеспечить полную смачиваемость порошка. После тщательного перемешивания в течение 30 мин обработанный материал сушился в печи при температуре 80-100⁰С до полного испарения растворителя и отверждения модификаторов. Затем порошок измельчался в планетарной мельнице фирмы «Fritsch» в течение 20 минут с четырехэтапным реверсом. Масса образца составляла 250 г, количество циркониевых шаров – 50 шт., диаметр шара – 10 мм, скорость вращения барабана – 400 об/мин. Качество помола и дисперсность частиц исследовались и

анализировались с использованием грохота и набора сит (40-140 мкм) фирмы «Fritsch» и экспериментально-вычислительного комплекса «НАНОТОП- 203». Микрофотографии рассева порошка с дисперсностью ниже 40 мкм, представленные на рис.1, позволяют судить о дисперсности модифицированного и немодифицированного материала и, в конечном счете, об эффективности модификатора.

По результатам исследований можно сделать вывод о влиянии поверхностно-активных свойств модификаторов на процесс диспергирования: для модифицированной глины свойственно преобладание частиц с минимальными размерами. Кроме того, в результате высокой реакционной способности ультрадисперсных частиц в поверхностном слое частиц произошла прививка модификатора.

Для подтверждения возможности модификации глины и ее гидрофобизации проводился анализ спектров, полученных с использованием ИК-Фурье спектрометра. Наличие характеристических полос для модифицированного материала и отсутствие их в исходной глине свидетельствует об взаимодействии и образовании новых соединений монтмориллонита и модификатора (рис. 2).

Спектры подтверждают тот факт, что кремнийорганические жидкости не являются инертными пленкообразующими веществами, а способны взаимодействовать как с порошкообразной основой, так и добавками по механизму хемосорбции, обеспечивая различной степени гидрофобизирующий эффект.

Вероятно такой же механизм свойственен и взаимодействию глина – кремнийорганическая жидкость, глина - мезоген. Так как структура монтмориллонита представляет собой связанные катионами слои, то при взаимодействии с модификатором эти катионы могут замещаться на органические ионы модификатора или связываться с поверхностью глины водородной связью.

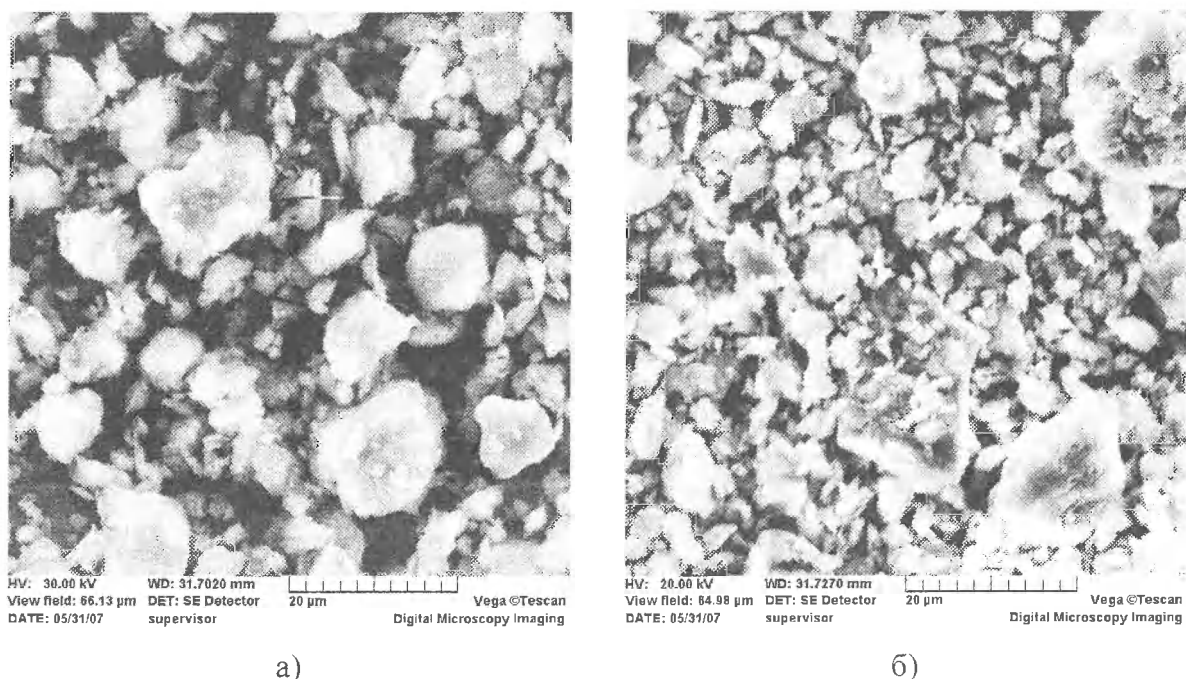


Рисунок 1 – Микрофотографии дисперсных порошков после помола:
а) немодифицированных; б) модифицированных.

Первый путь - образование химических соединений более вероятен для мезогена, обладающего ненасыщенной алифатической цепочкой. Второй путь с образованием водородных связей присущ метиленовой группе кремнийорганической жидкости. Причем такие соединения более химически стабильны, чем при замещении катионов по классическому способу получения органоглин.

Необходимо отметить, что в настоящее время существует оборудование, позволяющее совмещать процессы диспергирования и модификации. Степени дисперсности минерального порошка, соответствующие наноразмерам, достигаются ступенчатым размолотом грубой суспензии с помощью бисерных мельниц с мешалками, заполненными мелкими стеклянными шариками диаметром 2.5мм. Для достижения размера частиц менее 40 мкм размер мелющих тел необходимо значительно уменьшить. Для проведения модификации в суспензию добавляется соответствующий модификатор.

Степень гидрофобности полученных модифицированием порошков определялась путем сравнения гидрофобизированных образцов с исходной глиной по величине влагопоглощения, слеживаемости и водоотталкивания. Результаты испытаний сведены в таблицу.

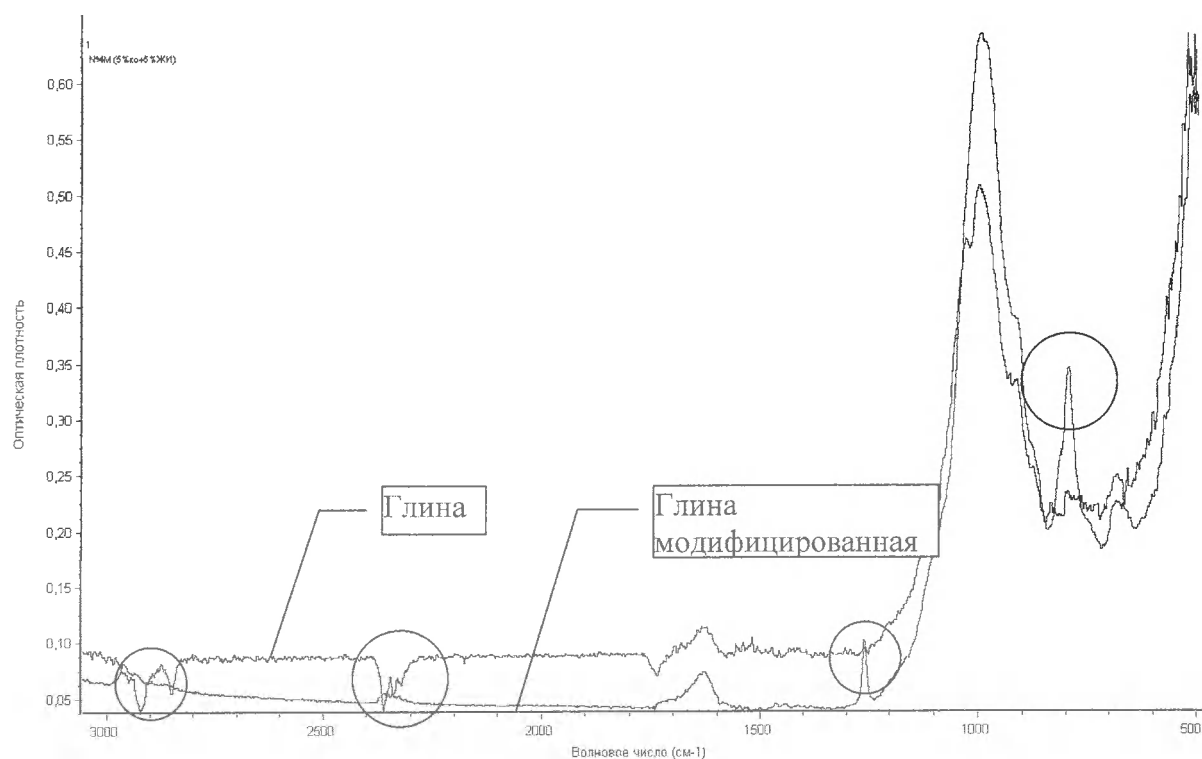


Рисунок 2 – ИК-спектры поглощения для модифицированной и не модифицированной бентонитовой глины

Таблица 1 – Влияние модификации на гидрофобные свойства глины

Состав модификатора - гидрофобизатора.	Влагопоглощение, Норма не > 3	Слеживаемость, % Норма не > 2	Водоотталкивание, мин, Норма не < 120±5
Без гидрофобизатора	3,26	2,5	сразу впитывает влагу
1% ПМС-200	2,254	1,67	≤30
5% ПМС-200	2,54	1,2	≤30
3% мезогена	3,8	0,19	≤30
7% мезогена	3,3	0,89	<120
5% (2,5 мезогена+2,5 ПМС-200	2,81	0,56	Соответствует норме
10% (5 мезогена+5 ПМС-200	3,2	1,1	180

Выводы. Анализ данных таблицы показал, что оптимальным гидрофобизатором-модификатором является 5% смесь (2,5 мезогена+2,5 КО).

Полученные результаты позволяют подтвердить вывод о том, что выбранные вещества не являются инертными пленкообразующими веществами, а взаимодействуют с минеральной основой по типу хемосорбции. Для 10 % состава (5% мезогена +5% КО) соответствие показателей гидрофобных свойств требованиям нормативов достигается за счет резкого снижения текучести порошков, что является результатом эффекта так называемого «перемасливания».

На основании полученных данных можно сделать вывод, что модифицированная бентонитовая глина соответствует требованиям НПБ – 13-2000 по критерию гидрофобности, а также вследствие прививки функциональных фрагментов (мезогенных веществ) на поверхности дисперсных частиц вносить вклад в огнетушащую способность порошков [6].

Литература

1. Огнетушащие порошковые составы: Сб. научных трудов. М.: ВНИИПО, 1985, 1982.
2. Гидрофобизация. Теория и практика. http://www.vashdom.ru/articles/mavix_1.htm
3. Герасин В.А. и др. Структура формирующихся на Na^+ монтмориillonите слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами // Высокомолекулярные соединения, 2. № 9, 2005, с. 1635-1650
4. Смирнов Е.П., Абызов А.М., Алесковский В.Б. Разработка фундаментальных основ химического модифицирования поверхности. получение нанокристаллических функциональных порошковых материалов //Сб. тр. Межвузовской научно-технической конфер. «Функциональные порошковые материалы 2001, С.-Петербург ГТИ.
5. Бобрышева С. Н., Боднарук В.Б., Демченко Н.А. Влияние поверхностно-активных и адсорбционных характеристик жидких кристаллов на свойства конденсированных сред /Материалы международной научно-практической школы конференции «Славянтрибо-7», июнь 2006, С.-Петербург, С.7-15.6. Бобрышева С. Н., Боднарук В. Б., Марченко М. В. Проблемы разработки современных эффективных средств универсального назначения /Матер. 4 Междунар. науч.-практ. конфер. «Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация» Минск, 6-8 июня, 2007, С. 249-258.
6. Бобрышева С.Н., Марченко М.В., Боднарук В.Б. Дисперсная основа огнетушащих порошков // Чрезвычайные ситуации: образование и наука, 1(3), 2008, С. 10-19.

7. Титорский И.А., Покидько Б.В. Эластомерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами // Каучук и резина. Структура слоистых силикатов, строение и получение нанокомпозитов, 5, 2004, С. 23-29.

Поступила в редакцию 4.04.2008

S.N. Bobrysheva, L.O. Kashlach, V.B. Bodnaruk O.G. Gorovykh
TECHNOLOGICAL PECULIARITIES OF PROVIDING THE UTILIZATION
CHARACTERISTICS OF FIRE EXTINGUISHING DRY POWDERS.

The existing water-repelling methods for improving the utilization characteristics of dry powders are considered. The main characteristics of widely used water repelling substances are given. The authors consider it worthwhile to use lipid combination for water repelling, which makes it possible to bring the characteristics of caking and water absorbing in accordance with national fire standards of НПБ 13-2000.