

УДК 614.849:538.9

DOI: 10.46548/21vek-2022-1159-0022

КОНЦЕПТУАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПРИ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИИ ОГНЕТУШАЩИХ И ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ

© Автор 2022

SPIN: 6886-9928

AuthorID: 792929

ORCID: 0000-0002-4854-9321

ResearcherID: A-3805-2015

ИВАНОВ Алексей Владимирович, кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «Пожарная безопасность технологических процессов и производств»
Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы
(196105, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 149, e-mail: ivanov.av@igps.ru)

Аннотация. Одним из перспективных направлений повышения эффективности систем противопожарной защиты промышленных предприятий является применение технологий наномодифицирования жидкостей, входящих в основу огнетушащих и огнезащитных составов. Обозначены основные проблемы создания и применения наножидкостей в качестве основного компонента для водосодержащих огнетушащих составов и жидкой фазы компонентов вспучивающихся огнезащитных составов. В работе приведены данные лазерной корреляционной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, результаты измерений поверхностного натяжения и объемного электрического сопротивления наножидкостей для обоснования возможности применения способа модификации базовых жидкостей с помощью углеродных наноструктур в сочетании с электрофизическим воздействием. Показано, что наночастицы являются дополнительными центрами кластерообразования, а при электрофизическом воздействии происходит образование кластеров с меньшими размерами в сравнении с немодифицированными жидкостями. Дано теоретическое обоснование механизма наномодифицирования огнетушащих и защитных составов, который основывается на применении электрофизического воздействия в объеме жидкостей и на границе раздела фаз «жидкость-твердая частица» и «жидкость-жидкость», обеспечивающего необходимые характеристики материалов на стадиях их подготовки и применения.

Ключевые слова: наножидкость, углеродные наноструктуры, кластеры, электрофизическое воздействие, самоорганизация, пожаротушение, огнезащита.

**NANOMODIFICATION OF FIRE-EXTINGUISHING AND PROTECTIVE COMPOSITIONS:
CONCEPTUAL SUBSTANTIATIONS MECHANISM OF PROPERTY
CONTROL IN TWO-COMPONENT SYSTEMS**

© The Author 2022

IVANOV Alexey Vladimirovich, candidate of technical sciences, associate professor,
associate professor at the department of fire safety technological processes and production
Saint-Petersburg University of State fire service of EMERCOM of Russia
(196105, Russia, St. Petersburg, Moskovsky prospect, 149, e-mail: e-mail: ivanov.av@igps.ru)

Abstract. The technologies of nanomodification of base liquids, which are the basis of materials, are one of the promising directions for improving the performance of fire extinguishing compositions and intumescent fire retardant materials. The main problems of the creation and application of nanofluids as the main component for water-containing fire extinguishing compositions and the liquid phase of the components of intumescent fire retardant compositions are outlined. The article presents the data of laser correlation spectroscopy, atomic force microscopy, the results of measurements of surface tension and volumetric electrical resistance of nanofluids to justify the possibility of using the method of modifying base fluids using carbon nanostructures in combination with electrophysical action. It is shown that nanoparticles are additional centers of cluster formation, and under electrophysical action, clusters with smaller sizes are formed in comparison with unmodified liquids. The conceptual mechanism of nanomodification is based on the application of electrophysical action in the substance and at the interface between the phases "liquid-solid particle" and "liquid-liquid". This increases the stability of nanofluids and provides the necessary characteristics of materials at the stages of their preparation and application.

Keywords: nanofluid, carbon nanostructures, clusters, electrophysical action, self-organization, fire extinguishing, fire protection.

Для цитирования: Иванов А.В. Концептуальный механизм управления свойствами двухкомпонентных систем при наномодифицировании огнетушащих и огнезащитных составов / А.В. Иванов // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2022. – Т. 11. – № 3(59). – С. 147-153. – DOI: 10.46548/21vek-2022-1159-0022.

Введение. Основными целевыми показателями в повышении эффективности систем противопожарной защиты промышленных предприятий являются увеличение огнетушащей способности установок пожаротушения, улучшение технических средств их применения, а также повышение огнезащитной эффективности составов [1]. Многокомпонентные огнетушащие жидкости (далее – ОТВ) (растворы пенообразователей, гидрогели и др.), а также огнезащитные составы (далее – ОС), содержащие в своей структуре растворители, наполнители, вспучивающиеся компоненты, антипирены и другие компоненты, представляют собой коллоидные системы и дисперсии [2, 3]. Диспергирование углеродных наноструктур (УНС) в концентрациях до 1-5 об. % в базовые жидкости позволяет изменить их физические свойства и улучшить эксплуатационные характеристики конечного продукта [4]. При модифицировании базовых жидкостей углеродными наноструктурами наблюдалось увеличение удельной теплоты парообразования [5, 6] и снижение интенсивности испарения наножидкостей [9]. Результаты, изложенные в работах [5-8], позволяют сделать выводы о возможности применения наномодифицированных жидкостей в системах противопожарной защиты. Однако до настоящего времени применение технологий наномодифицирования ОТВ и ОС не нашло широкого применения ввиду целого ряда ограничений, таких как относительная дороговизна модификаторов, сложность их введения в базовую жидкость, а также невозможность длительного сохранения свойств наножидкостей [10].

Улучшение эксплуатационных характеристик модифицированных веществ и материалов, обусловленные явлениями переноса между взаимодействующими молекулярными и ван-дер-ваальсовыми кластерами [11], наблюдаются при размерах наноструктур порядка 10-100 нм и сильно зависят от их стабильности в базовом веществе [12]. Стабильность наноструктур, обеспечивающее сохранение свойств ОТВ и ОС, возможно обеспечить при использовании поверхностно-активных веществ (ПАВ), либо электростатической функционализации [5, 13]. Результаты исследований влияния переменных электрических полей на физико-химические свойства жидкостей позволили выдвинуть предположение о возможности управления адгезионными и когезионными взаимодействиями, за счет изменения надмолекулярной структуры вещества, что, в свою очередь, может обеспечить изменение свойств ОТВ и ОС [14].

Целью работы было исследование структуры наножидкостей на основе воды и этанола, а также обоснование возможности применения отдельных аллотропных форм углеродных наночастиц, в сочетании с электрофизическим механизмом стабилизации наноструктур, при получении ОТВ и компонентов ОС.

Методология. В качестве модельных жидкостей

были использованы вода, являющаяся основным компонентом жидких ОТВ, а также этанол, как наиболее известный представитель класса спиртов, являющихся пожароопасными жидкостями и применяющимися в качестве растворителей для лакокрасочных материалов. Наножидкости были получены путем диспергирования с помощью источника ультразвука (частота 22 кГц, мощность 2,5 кВт, время воздействия 10 мин.) углеродных наночастиц (УНС): многослойных углеродных нанотрубок (MWCNT), тороидальных наночастиц – астраленов (*Astr*). Ряд образцов подвергался воздействию переменного электрического поля (электрофизическое воздействие) напряженностью 1,5-2,0 кВ/м и частотой 50 Гц [15].

В исследовании применялись методы: лазерной корреляционной спектроскопии (ЛКС) жидкостей [16], атомно-силовой микроскопии (АСМ) твердого остатка наночастиц после испарения наножидкости [17], определения поверхностного натяжения (ПН) наножидкостей методом отрыва капель [18], определения удельного объемного электрического сопротивления (УОЭС) наножидкостей [19].

Результаты. Результаты ЛКС, полученные на установке «ЛКС-03» с гелий-неоновым лазером с длиной волны 632 нм показали, что при электрофизическом воздействии происходит относительное изменение размеров и концентрации кластеров в исследуемых жидкостях. Распределение размеров кластеров в дистиллированной воде можно охарактеризовать наличием трех пиковых мод 4-5 нм, 90-100 нм и 1000 нм. При электрофизической обработке в дистиллированной воде доля кластеров с размерами 4-5 нм увеличилась в 1,5 раза. Также наблюдалось увеличение количества кластеров размерами 90-100 нм на 35%, кластеры с размером 100-900 нм практически не наблюдались, но фиксировалось до 5 об. % кластеров диаметром 2000-3000 нм (рис. 1).

Распределение размеров кластеров в этаноле можно охарактеризовать наличием двух пиковых мод 40-60 нм и 6000-10000 нм. При электрофизическом воздействии доля кластеров в этаноле с размерами 40-60 нм увеличилась в 4 раза. Также наблюдалось уменьшение количества кластеров размерами 6000-10000 нм приблизительно 2 раза (рис. 2).

Следует отметить, что в течение 5-10 мин после прекращения электрофизического воздействия распределение кластеров в жидкостях возвращалось к исходному состоянию.

При исследовании УНС методом АСМ на установке «*Niegra-Spectra*» (сканирующий модуль «*SN40830*», полуконтактный метод, стеклянные подложки размерами 10x10 и 5x5 мкм) наблюдалось уменьшение размеров агломераций наночастиц при электрофизическом воздействии в сравнении с контрольными образцами (рис. 3).

В контрольных образцах агломерации УНС в дистиллированной воде неоднородны по размеру

и форме, их средний диаметр составляет 2,4 мкм и 2,1 мкм для *MWCNT* и *Astr* соответственно. При электрофизическом воздействии средний линейный размер агрегатов уменьшился до 0,2 мкм и 0,15 мкм *MWCNT* и *Astr* соответственно.

При диспергировании УНС в этаноле агрегации *MWCNT* и *Astr* имеют размеры 2-3 мкм и также

неоднородны по размеру. При электрофизическом воздействии размеры агрегатов существенно уменьшаются и составляют 0,1 и 0,08 мкм для *MWCNT* и *Astr* соответственно. Также для отдельных образцов *MWCNT* в условиях электрофизического воздействия наблюдалась взаимная ориентация наночастиц на подложке (рис. 4).

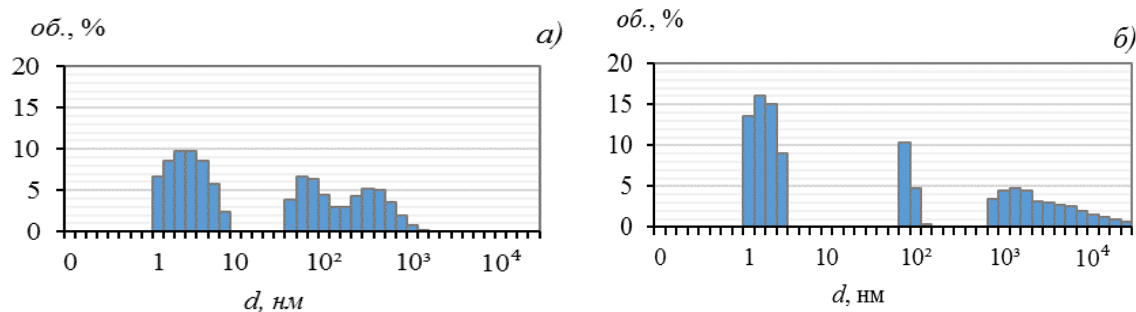


Рисунок 1 – Объемное распределение кластеров в дистиллированной воде по размерам: контрольный образец (а), при электрофизическом воздействии (б)

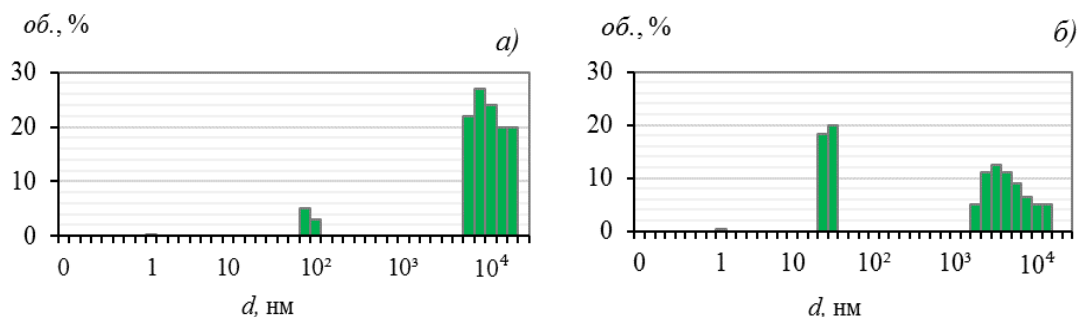


Рисунок 2 – Объемное распределение кластеров в этаноле по размерам: контрольный образец (а), при электрофизическом воздействии (б)

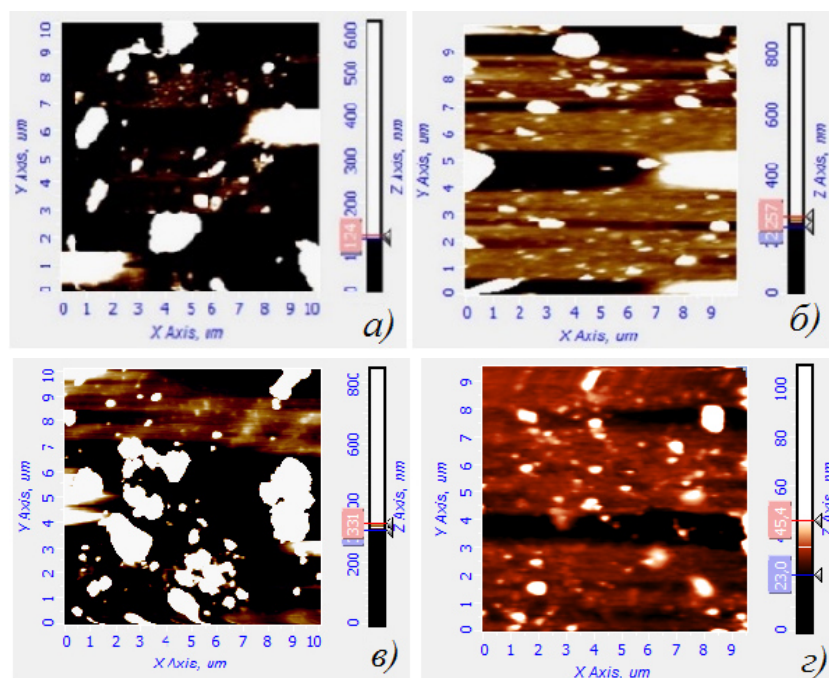


Рисунок 3 – АСМ сканы твердого остатка агрегаций *MWCNT* и *Astr* в дистиллированной воде в концентрации 0,5 об. %: контрольные образцы (а, в) и в условиях электрофизического воздействия (б, г)

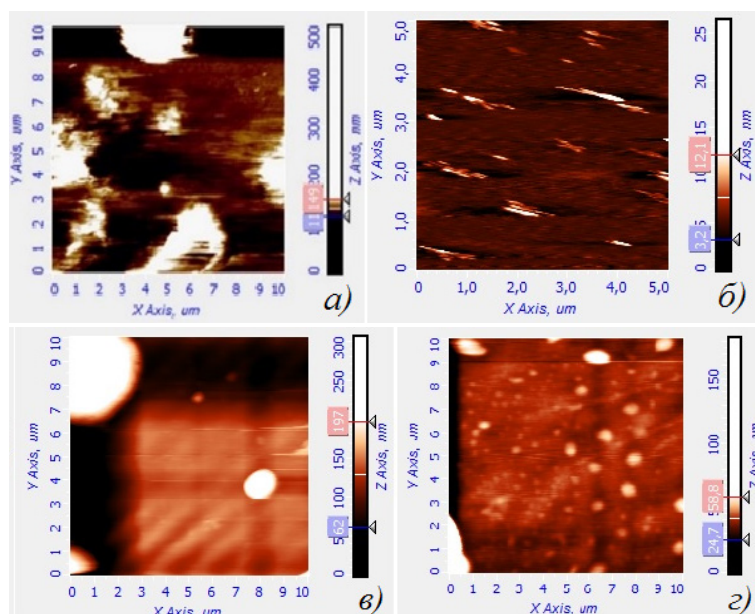


Рисунок 4 – АСМ сканы твердого остатка агломераций *MWCNT* и *Astr* в этаноле в концентрации 0,5 об. % : контрольные образцы (а, в) и в условиях электрофизического воздействия (б, г)

Результаты исследования влияния концентрации УНС на поверхностное натяжение наножидкостей показали, что в целом с увеличением концентрации наночастиц наблюдается рост значений ПН.

Заметный рост ПН на 20-30% для наножидкостей на основе дистиллированной воды происходил только при концентрации *MWCNT* более 0,5 об. %. При диспергировании *Astr* в дистиллированной воде фиксировался линейный рост ПН на 21-25% в сравнении с немодифицированной жидкостью. Также наблюдалось уменьшение ПН наножидкостей в сравнении с контрольными образцами при концентрации УНС 0,2 об. % в условиях, когда электрофизическое воздействие не применялось (рис. 5).

Для наножидкостей на основе этанола при диспергировании *MWCNT* происходило увеличение ПН на 36 % при концентрации наночастиц 1,0 об. %. При этом в интервале концентрации *MWCNT* 0,1-0,75 об. % наблюлось интенсивное образование агломераций УНС. При диспергировании *Astr* ПН увеличивалось при росте концентрации наночастиц

до 1,0 об. % с максимальным увеличением значений ПН на 33 %. При использовании *Astr* наножидкости на основе этанола были более стабильны.

При электрофизическом воздействии относительное изменение ПН при концентрации УНС 1,0 об. % составило 60% для *MWCNT* и 83,5 % для *Astr* (рис. 6).

Результаты исследований влияния концентрации УНС на УОЭС наножидкостей, описываемые соотношением $lg(\rho_v/\rho_0)$, где ρ_v , ρ_0 – соответственно, измеренное значение УОЭС модифицированных и базовой жидкостей, приведены на рисунках 7 и 8.

Диспергирование УНС в воде в целом приводит к уменьшению УОЭС наножидкостей в сравнении с базовыми, при концентрации *MWCNT* и *Astr* до 0,5 об. % и 1,0 об. % соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации УНС приводит к неупорядоченному изменению УОЭС наножидкости. При электрофизическом воздействии УОЭС наножидкостей линейно снижается при увеличении концентрации наночастиц.

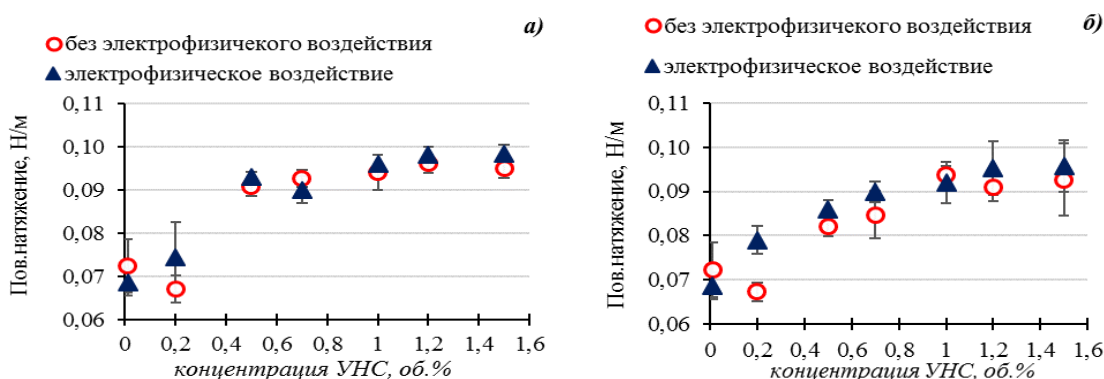


Рисунок 5 – Зависимость поверхностного натяжения наножидкостей на основе дистиллированной воды от концентрации *MWCNT* (а) и *Astr* (б)

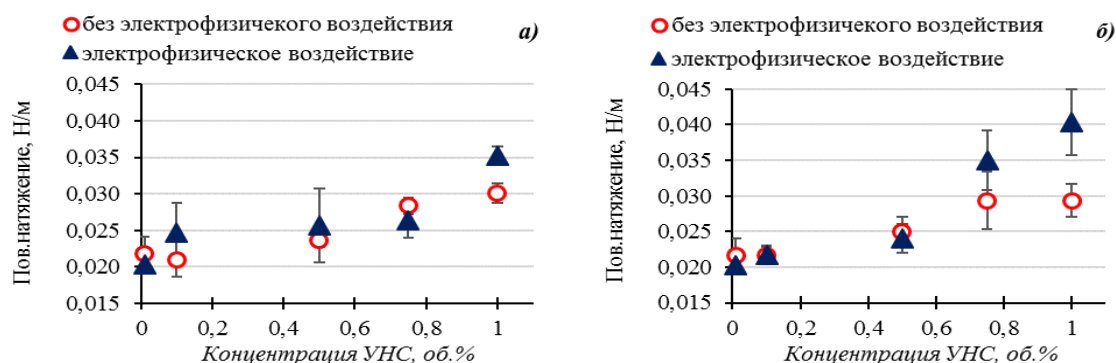


Рисунок 6 – Зависимость поверхностного натяжения наножидкостей на основе этанола от концентрации MWCNT (a) и Astr (б)

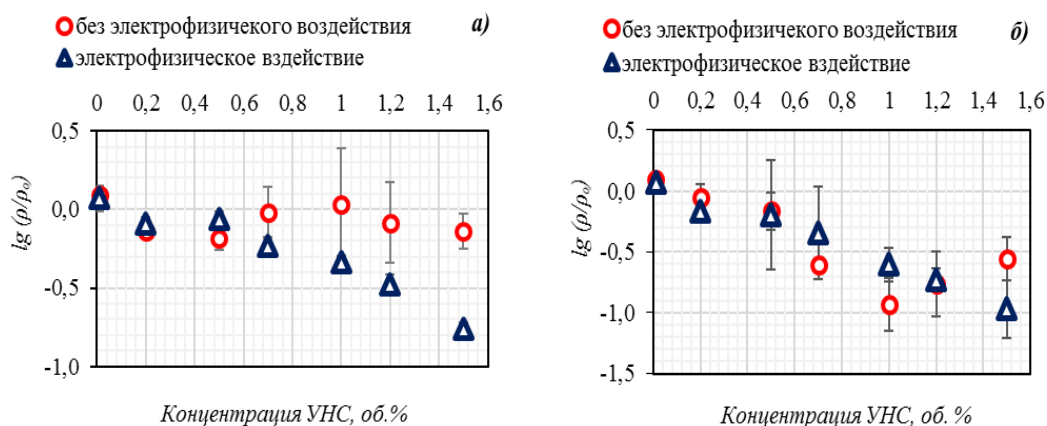


Рисунок 7 – Зависимость УОЭС наножидкостей на основе дистиллированной воды от концентрации MWCNT (a) и Astr (б)

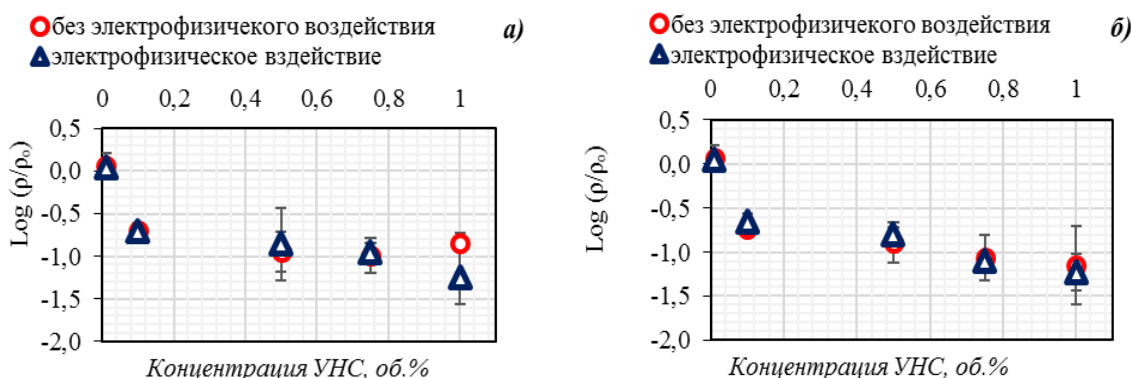


Рисунок 8 – Зависимость УОЭС наножидкостей на основе этанола от концентрации MWCNT (a) и Astr (б)

Для наножидкостей на основе этанола уменьшение УОЭС наблюдается на всем интервале исследуемых концентраций УНС, как при электрофизическом воздействии, так и при его отсутствии.

Обсуждение. Процессы смачивания и теплообмена при пожаротушении и формировании огнезащитных покрытий зависят от характера межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз. При электрофизическом воздействии за счет переориентации поляризованных молекул жидкости происходил рост количества надмолекулярных структур меньших размеров, что, в свою очередь, приводило к уменьшению ПН [20]. Дальнейшее уменьшение ПН наблюдалось в

условиях модифицирования базовых жидкостей наноструктурами в концентрациях до 0,1 об. %, что является следствием ван-дер-ваальсовых взаимодействий молекул жидкости с адсорбционными центрами на поверхности УНС [21]. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц приводит к возникновению дополнительных центров кластерообразования, что влечет за собой увеличение ПН жидкостей, что подтверждается результатами измерений. Рост значений ПН наножидкостей при дальнейшем увеличении концентрации УНС в отсутствие электрофизического воздействия не происходил, что связано с образованием крупных агрегаций наночастиц и их интенсивным осаждением.

дением. При электрофизическом воздействии рост значений ПН наножидкостей продолжался за счет их стабилизации, что подтверждается результатами АСМ и измерений УОЭС.

Результаты АСМ показали, что при диспергировании УНС в сочетании с электрофизическим воздействием происходит самоорганизация надмолекулярных структур в жидкостях [22-24], что обеспечивает пролонгацию эффектов, возникающих при наномодифицировании ОТВ и ОС.

Кроме того, нужно отметить, что ультразвуковая обработка в течение сравнительно небольшого времени не позволяет получить однородные дисперсии, а наблюдаемое при АСМ образование агломератов УНС различной формы, по-видимому, связано с различной смачиваемостью наночастиц [10].

Выводы. Наноструктуры, образующиеся на границе раздела фаз «жидкость-жидкость», «жидкость-твердое вещество» в базовых жидкостях при электрофизической обработке и диспергировании УНС, способствуют изменению адгезионных и когезионных сил, за счет чего возможно управление эксплуатационными характеристиками ОТВ и ОС на стадиях их подготовки и применения.

Время существования наноструктур при электрофизическом воздействии, обусловленное тепловым движением молекул невелико (порядка 10-11 с.) [25], что затрудняет использование технологии электрофизического воздействия без введения дополнительных модификаторов.

По результатам экспериментальных исследований можно сделать выводы о том, что введение в базовую жидкость *MWCNT* и *Astr* в концентрациях 0,2-0,5 об. % обеспечивает наибольшее изменение ПН базовых жидкостей.

Использование УНС в качестве модификаторов в ОТВ и ОС с концентрацией более 1,0 об. % без электрофизического воздействия, по-видимому, не будет иметь значительного эффекта ввиду интенсивного образования крупных агломераций, что негативно влияет на эксплуатационные характеристики получаемых составов.

Дальнейшее изменение адгезионных и когезионных свойств составов возможно при использовании электрофизического воздействия, которое обеспечивает стабилизацию наноструктур в базовых жидкостях.

Концептуальный механизм управления свойствами ОТВ и ОС включает в себя стадии диспергирования УНС, образования «долгоживущих» наноструктур в базовых жидкостях и их стабилизация в условиях электрофизического воздействия, обеспечивающее изменение эксплуатационных характеристик ОТВ и ОС. Возможности применения механизмов наномодифицирования с помощью электрофизического метода управления свойствами в объеме жидкости и на границе раздела фаз «жидкость-жидкость» и «жидкость-твердая наночастица» могут быть применены при разработке новых и модер-

низации существующих технологий получения ОТВ и ОС для систем противопожарной защиты опасных производственных объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Nolan D. P. Handbook of fire and explosion protection engineering principles: for oil, gas, chemical and related facilities. – William Andrew. – 2014. – 351 с. DOI: 10.1016/B978-1-4377-7857-1.00001-X.
2. Жуйков Д. А., Старков Н. Н., Руфанов К. А. О повышении эффективности теплопереноса новыми огнетушащими составами // Технологии техносферной безопасности. – 2017. – №. 1. – С. 62-69.
3. Ненахов С. А., Пименова В. П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т. 19. – №. 8. – С. 11-58.
4. Morgan, A.B. Flame retardant polymer nanocomposites / A.B. Morgan, C.A. Wilkie // John Wiley & Sons. – 2007. – 422 с.
5. Иванов А. В., Торопов Д. П., Медведева Л. В., Калинина Е. С. Физический механизм и способ тушения жидких углеводородов модифицированными суспензиями воды с углеродными наноструктурами // Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. – 2019. – Т. 28. – №. 1. – С. 22-34. DOI: 10.18322/PVB.2019.28.01.22-34.
6. Ponomarev A. N., Ivanov A. V., Suyasova M. V., Savenkova A. Ye., Pyatin D. V., Voytenok O. V. Investigation of extinguishment process of liquid hydrocarbon flames by aqueous suspensions of astralenes // Fire Technology. – 2021. – С. 1-15. DOI: 10.1007/s10694-021-01094-1.
7. Иванов А. В., Боева А. А., Дементьев Ф. А., Рябов А. А. Модификация тонкослойных огнезащитных покрытий многослойными углеродными нанотрубками: физико-технологические принципы и методика применения для объектов трубопроводного транспорта // Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. – 2019. – Т. 28. – №. 5. – С. 39-50. DOI: 10.18322/PVB.2019.28.05.39-50.
8. Иванов А. В., Столяров С. О., Дементьев Ф. А., Ферулев А. П. Исследование эксплуатационных характеристик огнезащитных покрытий на основе эпоксидных смол, модифицированных астраленами // Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. – 2020. – Т. 29. – №. 1. – С. 55-68. DOI: 10.18322/PVB.2020.29.01.55-68.
9. Иванов А. В., Мифтахутдинова А. А., Ивахнюк Г. К., Башаричев А. В. Физико-технологические принципы и методика управления пожароопасными процессами при обращении с жидкими углеводородами в условиях стабилизации наноструктур // Пожаровзрывобезопасность. – 2018. – Т. 27. – №. 12. – С. 7-18. DOI: 10.18322/PVB.2018.27.12.7-18.
10. Порозова С. Е., Поздеева Т. Ю., Вохмяхин Д. С., Лаптева Ю. А. Влияние гидрофильных сред на характеристики диспергируемых многостенных углеродных нанотрубок // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2020. – Т. 22. – №. 2. С. 23-30.
11. Суздаев И. П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: – 2005. – С. 589.
12. Смирнов А. Н., Абабаков Н. В., Пимонов М. В. Физические основы нанотехнологий // Учебное пособие. Кемерово.: – 2012. – 123 с.
13. Yu, W. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications / W. Yu, H. Xie // Journal of nanomaterials. – 2012. – Т. 2012. DOI: 10.1155/2012/435873.
14. Рамзани М. С., Панферова Т. В., Иванов А. В., Ивахнюк Г. К. О вероятных механизмах взаимодействия переменных электрических полей с жидкостями различной полярности // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2020. – №55 (81). – С. 39-42. DOI: 10.36807/1998-9849-2020-55-81-39-42.
15. Способ и устройство управления физико-химическими процессами в веществе и на границе раздела фаз / Г. К. Ивахнюк, В. Н. Матюхин, А. В. Иванов [и др.] // Патент Российской Федерации № 2479005 С2. – 2013. – Бюл. № 10.

16. Kaszuba M., McKnight D., Connah M. T., McNeil-Watson F. K., Nobbmann U. Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering // Journal of Nanoparticle Research. – 2008. – Т. 10. – №. 5. – С. 823-829. DOI: 10.1007/s11051-007-9317-4.
17. Мошников, В. А., Спивак Ю. М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики : учебное пособие // Санкт-Петербург : Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ". – 2009. – 78 с.
18. Tanvir, S., Qiao L., Surface tension of nanofluid-type fuels containing suspended nanomaterials // Nanoscale research letters. – 2012. – Т. 7. – №. 226. – С. 1-10. DOI: 10.1186/1556-276X-7-226.
19. Иванов, А.В. Сорокин А.Ю., Демехин В.Ф. Управление электростатическими свойствами жидких углеводородов, модифицированных углеродными наноструктурами // Пожаровзрывобезопасность. – 2017. – Т. 26. – №. 7. – С. 16-27. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.07.16-27.
20. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
21. Walther J. H., Jaffe R., Halicioglu T., Koumoutsakos T. Carbon nanotubes in water: structural characteristics and energetics // The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – Т. 105. – №. 41. – С. 9980-9987. DOI: 10.1021/jp011344u.
22. Li Q., Zhu Y. T., Kinloch I. A., Windle A. H. Self-organization of carbon nanotubes in evaporating droplets // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Т. 110. – №. 28. – С. 13926-13930. DOI: 10.1021/jp061554c.
23. Bhattacharya P., Sahoo S., Das C. K. Microwave absorption behaviour of MWCNT based nanocomposites in X-band region // Express Polymer Letters. – 2013. – Vol. 7, No. 3. – P. 212-223. DOI: 10.3144_expresspolymlett.2013.20.
24. Shames A. I., Katz E. A., Panich A. M. и др. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles // Diamond and Related Materials. – 2009. – Т. 18. – №. 2-3. – С. 505-510. DOI: 10.1016/j.diamond.2008.10.056.
25. Гончарук В. В., Смирнов В.Н., Сыроешкин А.В. и др. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды // Химия и технология воды. – 2007. Т. 29, – №1. С.1-17.

Статья поступила в редакцию 07.06.2022

Статья принята к публикации 16.09.2022