

А. Р. Нигметзянов, А. Р. Кильдияров, М. В. Базунова,
Д. Р. Валиев, Г. Е. Заиков

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ПЛЁНКООБРАЗУЮЩЕГО ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

Ключевые слова: фторсодержащее ПАВ, пенообразователь, критическая концентрация мицеллообразования.

Разработаны пенообразующие составы при следующем содержании компонентов, мас. %: фторированное ПАВ, 2,5 – 5,2; триэтаноламинные соли алкилсульфатов первичных жирных спиртов $C_8 - C_{10}$, 7,5 – 30,9; ко-коамидоалкилглицинат, 5,0 – 10,3; неионогенное ПАВ, 0,3 – 0,6; этиленгликоль, 0 – 10,0; бутилцеллозольв, 7,5 – 15,5; вода – остальное. Данное оптимальное соотношение компонентов обеспечивает высокие показатели огнетушащей эффективности, кратности и устойчивости пены для рабочих растворов с объёмной долей 6% и 3% и имеют низкую коррозионную активность.

Key words: fluorinated surfactant, foaming agents, the critical concentration of the micelle formation.

Are developed the foaming compositions with the following content of components, mas. %: fluorinated surfactant, 2,5 – 5,2; the triethanolamine salts of the alkyl ($C_8 - C_{10}$ and $C_{12} - C_{14}$) sulfates, 7,5 – 30,9; kokoamidoalkilglicinat, 5,0 – 10,3; nonionogenic surfactant, 0,3 – 0,6; ethylene glycol, 0 – 10,0; butyl cellosolve, 7,5 – 15,5; water – rest. This optimum relationship of components ensures the high measures of the fire-extinguishing effectiveness, multiplicity and stability of foam for the working solutions with volume fraction 6% and 3% and they have low corrosiveness.

Введение

Известен ряд составов пенообразователей на основе фторсодержащих ПАВ (ФПАВ), используемых для тушения пожаров жидких углеводородов. Преимуществом таких составов является образование относительно устойчивой пены на поверхности горючей жидкости и их достаточно высокая огнетушащая эффективность. Это достигается тем, что перфторированные ПАВ, попадая на горящую жидкость, образуют тонкую, непроницаемую для паров горючей жидкости плёнку на границе раздела фаз жидкость-газ и предохраняющую пену от разрушения [1].

Индивидуальные ФПАВ могут обеспечить водному раствору поверхностное натяжение ниже натяжения углеводорода. Однако, растворы ФПАВ обладают высоким межфазным натяжением. Добавки некоторых углеводородных ПАВ к фторированным позволяют снизить межфазное натяжение и получить положительный коэффициент растекания. Поэтому, все пенообразователи, образующие водную плёнку на поверхности углеводородов, содержат, наряду с ФПАВ, и углеводородные.

Начиная с 1995 года потребность во фторсодержащих плёнообразующих пенообразователях удовлетворялась преимущественно за счёт импорта. В связи с этим, целесообразной является разработка фторсодержащих пенообразующих композиций для подслоного и поверхностного тушения пожаров углеводородных жидкостей с применением отечественных компонентов.

Основными компонентами разрабатываемых композиций являются, во-первых, ФПАВ, в качестве которых могут использоваться производные (амиды, аммонийные соли) перфторкарбоновых кислот или перфтороксоалкилкарбоновых кислот, например, ПАВ под торговой маркой «Фарофак», а во-вторых, триэтаноламинные соли высших алкилсульфатов, которые являются действующими веществами пенообразователя «Ялан», производимого на

ООО «ЗаводТехноХимСинтез» (г. Уфа). Таким образом, один из компонентов в разрабатываемом составе является доступным и дешёвым.

Экспериментальная часть

Композиции фторсодержащих пенообразователей готовятся простым смешением компонентов при 40 – 50°C.

Полученные пенообразующие составы представляют собой легкоподвижную, нерасщепляющуюся однородную и прозрачную жидкость без кристаллического осадка со слабым специфическим запахом.

Были приготовлены и испытаны водные рабочие растворы (6% объёмных, 3% объёмных и 1% объёмных) при подаче пены. Получение воздушно-механической пены из каждого состава и её испытания проводились в соответствии требованиями ГОСТ Р 50588-93 «Пенообразователи для тушения пожаров. Общие технические требования и методы испытаний» [2].

Обсуждение результатов

Соотношение основных компонентов во фторсодержащем пенообразователе должно быть таким, чтобы пенообразующий раствор показывал высокие показатели огнетушащей эффективности, кратности и устойчивости пены.

Предполагается, что стабильной является пенная плёнка, поверхность которой покрыта плотным монослоем молекул ПАВ, поэтому максимальная поверхность, которую может стабилизировать пенообразователь, определяется концентрацией ПАВ, величиной критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и величиной адсорбции молекул в плотном монослое и на границе раздела фаз [2]. Значит, оптимальное содержание ПАВ (углеводородного и фторсодержащего) должно быть больше ККМ. Определение ККМ может осуществляться при изучении практически любого свойства раство-

ров в зависимости от изменения их концентрации [4]. Считается, что при концентрациях, меньших ККМ, в растворах ПАВ присутствуют лишь индивидуальные молекулы, и зависимость любого свойства определяется именно концентрацией молекул. При образовании мицелл в растворах свойство будет претерпевать резкое изменение в связи со скачкообразным увеличением размера растворённых частиц. В связи с этим, определены ККМ растворов индивидуальных ПАВ и их смесей в различных соотношениях по точкам перегиба зависимости вязкости раствора от концентрации ПАВ. Результаты представлены на рис. 1-3.

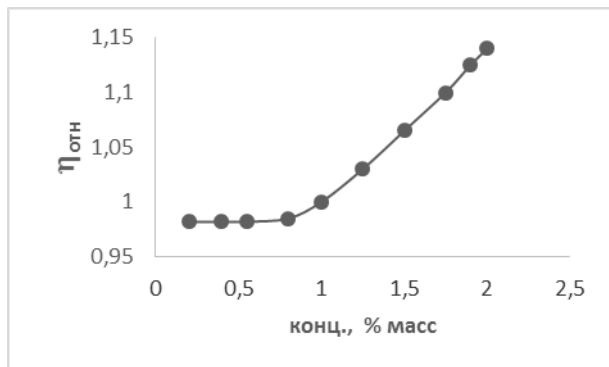


Рис. 1 - Зависимость относительной вязкости растворов триэтаноламинных солей алкил (C₈-C₁₀ и C₁₂-C₁₄) сульфатов от концентрации (t=20°C)

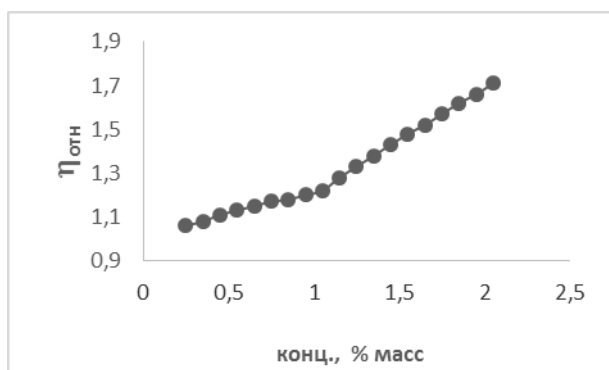


Рис. 2 - Зависимость относительной вязкости растворов фторсодержащих ПАВ под торговой маркой «Фарофак» (в присутствии бутилцеллозольва и кокоамидоглицината) от концентрации (t=20 °C)

Как следует из данных, приведённых на рисунках 1-2, ККМ растворов триэтаноламинных солей алкил (C₈-C₁₀ и C₁₂-C₁₄) сульфатов составляет примерно 0,8 – 0,9 мас. %, а величины ККМ растворов фторсодержащих ПАВ под торговой маркой «Фарофак» в присутствии компонентов, улучшающих совместимость данных веществ с водой, лежат в области 0,9 – 1,1 мас. %.

Для анализа явлений, происходящих при образовании пены из растворов смесей различных ПАВ и определения оптимального соотношения их в составе композиции пенообразователя использована зависимость ККМ растворов смесей триэтаноламинных солей алкил (C₈-C₁₀ и C₁₂-C₁₄) сульфатов

и фторсодержащих ПАВ под торговой маркой «Фарофак» от их соотношения в пенообразующем растворе (рис. 3).

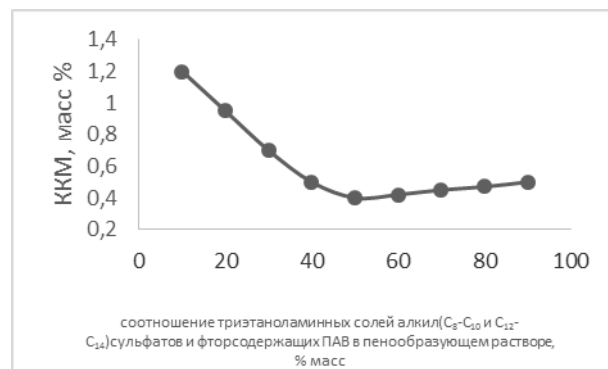


Рис. 3 - Зависимость ККМ растворов смесей триэтаноламинных солей алкил (C₈-C₁₀ и C₁₂-C₁₄) сульфатов и фторсодержащих ПАВ под торговой маркой «Фарофак» от их соотношения в пенообразующем растворе (t=20 °C, суммарная концентрация ПАВ в растворе 1,2 мас. %)

Как следует из данных, приведённых на рисунке 3, зависимость ККМ от состава смеси ПАВ имеет минимум, отвечающий соотношению содержания триэтаноламинных солей алкил (C₈-C₁₀ и C₁₂-C₁₄) сульфатов и фторсодержащих ПАВ в пенообразующем растворе, равному 1:1 при суммарной концентрации этих ПАВ в растворе 1,2 мас. %. Этот минимум лежит ниже, чем значение ККМ растворов индивидуальных ПАВ. Значит, в процессе пенообразования состав раствора будет обогащаться тем веществом, на стороне которого от минимума взята изучаемая концентрация. Например, если пенообразующий раствор представляет собой смесь, в которой отношение содержания фторсодержащих ПАВ к содержанию триэтаноламинных солей алкил (C₈-C₁₀ и C₁₂-C₁₄) сульфатов меньше единицы, то в процессе пенообразования раствор будет обогащаться углеводородным ПАВ, а в пену будет переходить смесь ПАВ, соответствующая минимуму зависимости ККМ от соотношения ПАВ.

Минимальная концентрация каждого из компонентов определяется их целевым назначением. Пенообразование, а точнее стабилизация пенной системы, осуществляется, в основном, молекулами триэтаноламинных солей алкил (C₈-C₁₀ и C₁₂-C₁₄) сульфатов, а снижение межфазного поверхностного натяжения, обеспечение растекания водной плёнки на поверхности углеводородной жидкости – это функция ФПАВ. Исходя из этих соображений, а также основываясь на исследованиях по определению оптимального содержания и соотношения углеводородного и фторсодержащего ПАВов в пенообразующем растворе, решено, что концентраты разрабатываемых пенообразователей должны содержать 2,5 – 5,2 мас. % ФПАВ и 7,5 – 30,9 триэтаноламинной соли алкил (C₈-C₁₀ и C₁₂-C₁₄) сульфатов.

Кроме основных ПАВ – стабилизаторов пены, подавляющее большинство синтетических составов содержит различные добавки. Эти добавки улучшают либо эксплуатационные свойства, такие

как температура замерзания, вязкость, коррозионная неактивность, либо целевые, т.е. огнетушащую и пенообразующую способность.

В данной работе в качестве антифризов использованы гликоли и их производные. Эти соединения одновременно являются соразработителями остальных компонентов и увеличивают стабильность композиции при хранении.

Для придания пене устойчивости применены неионогенные ПАВ (неонолы).

Кокоамидоалкилглицинат необходим для совместимости фторированного ПАВ с остальными компонентами и с водой.

На основании проделанной работы предложены пенообразующие составы при следующем содержании компонентов, мас. %: фторированное ПАВ, 2,5 – 5,2; триэтаноламинные соли алкилсульфатов первичных жирных спиртов $C_8 - C_{10}$, 7,5 – 30,9; кокоамидоалкилглицинат, 5,0 – 10,3; неоногенное ПАВ, 0,3 - 0,6; этиленгликоль, 0 – 10,0; бутилцеллозольв, 7,5 – 15,5; вода – остальное.

Из испытанных составов для иллюстрации изобретения ниже приведены 5 примеров. Содержание компонентов в примерах приведено в мас. %.

Пример 1 (концентрат для приготовления 6%-го рабочего раствора, дающего пену низкой кратности):

Перфторированное ПАВ	2,5
алкилсульфаты натрия первичных жирных спиртов $C_8 - C_{10}$	7,5
кокоамидоалкилглицината	5,0
неонол 9-10	0,3
бутилцеллозольв	7,5
вода	остальное

Пример 2 (концентрат для приготовления 6%-го рабочего раствора, дающего пену низкой и средней кратности):

Перфторированное ПАВ	2,5
алкилсульфаты натрия первичных жирных спиртов $C_8 - C_{10}$	15,0
кокоамидоалкилглицината	5,0
неонол 9-10	0,3
этиленгликоль	5,0
бутилцеллозольв	7,5
вода	остальное

Пример 3 (концентрат для приготовления 3%-го рабочего раствора, дающего пену низкой кратности):

перфторированное ПАВ	4,0
алкилсульфаты натрия первичных жирных спиртов $C_8 - C_{10}$	15,0
кокоамидоалкилглицината	8,0
неонол 9-10	0,6
этиленгликоль	0 – 10,0
бутилцеллозольв	15,0
вода	остальное

Пример 4 (концентрат для приготовления 3%-го рабочего раствора, дающего пену низкой и средней кратности):

перфторированное ПАВ	5,0
алкилсульфаты натрия первичных жирных спиртов $C_8 - C_{10}$	30,0
кокоамидоалкилглицината	10,0

неонол 9-10	0,6
этиленгликоль	10,0
бутилцеллозольв	15,0
вода	остальное

Пример 5 (концентрат для приготовления 1%-го рабочего раствора, дающего пену низкой и средней кратности):

перфторированное ПАВ	5,2
алкилсульфаты натрия первичных жирных спиртов $C_8 - C_{10}$	30,9
амфотензид G 2009	10,0
неонол 9-10	0,6
бутилцеллозольв	15,5
вода	остальное

Из данных таблицы 1 следует, что предложенное оптимальное соотношение компонентов обеспечивает высокие показатели огнетушащей эффективности, кратности и устойчивости пены для рабочих растворов с объемной долей 6% и 3% и имеют предположительно низкую коррозионную активность.

Таблица 1 - Физико-химические свойства композиций фторсодержащих пенообразователей

№ примера	Кратность пены	Устойчивость пены (время выделения 50%-ного объема жидкости из пены средней кратности), с	pH
1	7	210	7,3
2	52	225	8,0
3	6	194	7,4
4	49	220	7,5
5	45	210	7,2

Предлагаемые составы несложны в приготовлении. Их можно готовить на существующем оборудовании. Для получения пены может быть использована стандартная аппаратура.

Выводы

Предложены пенообразующие составы при следующем содержании компонентов, мас. %:

фторированное ПАВ, 2,5 – 5,2;
триэтаноламинные соли алкилсульфатов первичных жирных спиртов $C_8 - C_{10}$, 7,5 – 30,9;
кокоамидоалкилглицинат, 5,0 – 10,3;
неионогенное ПАВ, 0,3 - 0,6;
этиленгликоль, 0 – 10,0;
бутилцеллозольв, 7,5 – 15,5;
вода - остальное.

Оптимальное содержание данных компонентов даёт синергетический эффект, приводящий к существенному повышению кратности, устойчивости пены и снижению температуры застывания концентрата до - 15°C.

Литература

1. Шароварников А.Ф., Шароварников С.А. Пенообразователи и пены для тушения пожаров. Состав. Свойства. Применение. М.: Пожнаука, 2005. 334 с.
3. ГОСТ Р 50588-93. Пенообразователи для тушения пожаров. Общие технические требования и методы испытаний. М.: Издательство стандартов, 1993.

© **А. Р. Нигметзянов** – студ. Башкирского госуд. ун-та, arthurnigm@mail.ru; **А. Р. Кильдияров** – канд. хим. наук, зам. дир. ООО «ЗаводТехноХимСинтез» (г. Уфа), almazk@mail.ru; **М. В. Базунова** – канд. хим. наук, доц. каф. высокомолекулярных соединений и общей химической технологии Башкирского госуд. ун-та, mbazunova@mail.ru; **Д. Р. Валиев** – инж. той же кафедры, valief@mail.ru; **Г. Е. Заиков** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, chembio@sky.chph.ras.ru.

© **A. R. Nigmatzyanov** - e student of the department of high-molecular connections and general chemical technology of the chemistry faculty of the Bashkir State University, arthurnigm@mail.ru; **A. R. Kildiyarov** - candidate of the chemical sciences : Deputy Director for Science, almazk@mail.ru; **M. V. Bazunova** - candidate of the chemical sciences, docent of the department of high-molecular connections and general chemical technology of the chemistry faculty of the Bashkir State University, mbazunova@mail.ru; **D. R. Valiev** - the engineer of the department of high-molecular connections and general chemical technology of the chemistry faculty of the Bashkir State University, valief@mail.ru; **E. G. Zaikov** - doctor of the chemical sciences, prof. of KNRTU, chembio@sky.chph.ras.ru.