

УДК 614.844.6 – 544.773.3

## ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОЭМУЛЬСИЙ ВОДА – ПАВ – ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОД, ПРИГОДНЫХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ ОГНЕТУШАЩИХ СРЕДСТВ

Д. В. Батов

*ДМИТРИЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ БАТОВ – доктор химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН.*

*Области научных интересов: физическая химия растворов, поверхностно-активные вещества, огнетушащие средства, E-mail: bat21dv@yandex.ru*

*153045, Иваново, ул. Академическая, 1, ИХР РАН.*

*Перспективным путем создания эффективных средств тушения пожаров является разработка комбинированных огнетушащих средств, обеспечивающих сочетание нескольких механизмов прекращения горения. Например, в случае совместного использования воды и химически активных ингибиторов – это совмещение химического торможения реакции горения и охлаждения пламени. Но эффективные химически активные ингибиторы, которыми являются галогенуглеводороды, не смешиваются с водой в обычных условиях. Методом их соединения может стать получение соответствующих микроэмульсий.*

*В настоящей работе автором обобщены результаты получения и исследования микроэмульсий вода – додецилсульфат натрия – 1-пентанол – триэтанолламин – 2-иодгептафторпропан и вода – додецилсульфат натрия – 1-пентанол – триэтанолламин – 1,2-дибромтетрафторэтан при стандартной температуре.*

*Полученные данные об электропроводности и теплоемкости использованы для анализа структурных изменений в микроэмульсиях при изменении их состава. Методом динамического рассеяния света определен размер микрокапель микроэмульсий и изучено их распределения по размерам. Полученные данные позволили также описать свойства микроэмульсий как огнетушащих средств (охлаждающую способность, возможные области применения, механизм действия). Также сообщаются результаты лабораторных испытаний огнетушащей эффективности микроэмульсий.*

**Ключевые слова:** комбинированное огнетушащее средство, микроэмульсия, вода, ПАВ, галогенуглеводород, электропроводность, теплоемкость, динамическое рассеяние света, размер микрокапель, огнетушащая эффективность.

## OBTAINING AND SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF WATER – SURFACTANT – HALOHYDROCARBON MICROEMULSIONS, SUITABLE FOR THE CREATION OF COMBINED FIRE EXTINGUISHING AGENTS

D. V. Batov

*A promising way of creating of extinguishing fires effective means is the development of combined fire extinguishing agents, providing a combination of several mechanisms of combustion termination. For example, in the case of joint use of water and chemically active inhibitors it can be a combination of chemical inhibition*

of the combustion reaction and cooling of the flame. But effective chemically active inhibitors, such as halocarbons, do not mix with water under ambient conditions. The obtaining of relevant microemulsions can become the method of their connection.

In this paper, the author summarizes the results of obtaining and studying of micro-emulsions water - sodium dodecyl sulfate – 1-pentanol – triethanolamine – 2-iodo – heptafluoropropane and water – sodium dodecyl sulfate-1-pentanol – triethanolamine-1,2-dibromtetrafluoroethylene at the standard temperature.

The obtained data on conductivity and heat capacity are used to analyze structural changes in microemulsions when their composition changes. By dynamic light scattering the size of the microdroplets of microemulsion has been determined and their size distribution has been studied. The obtained data allowed also to describe the properties of microemulsions as fire-extinguishing agents (cooling capacity, possible applications, mechanism of action). Results of laboratory tests of fire extinguishing efficiency of microemulsions are also reported.

**Keywords:** combined fire extinguishing equipment, microemulsion, water, surfactant, halohydrocarbon, electrical conductivity, heat capacity, dynamic light scattering, size of micro-droplets, fire extinguishing efficiency.

## Введение

Дифильная природа молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) обеспечивает уникальную возможность их растворения как в воде, так и в большом числе неводных растворителей. И в том и другом случаях молекулы и ионы ПАВ способны при определенных условиях образовывать в растворе, соответственно, прямые и обратные мицеллы и микроэмульсии – самоорганизующиеся наноразмерные агрегаты молекул (ионов) ПАВ. Образование этих агрегатов, лежащее в основе сольubilизации (растворения) как полярных, так и неполярных веществ, определяет широкое применение ПАВ в быту, различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве, медицине, фармакологии, биотехнологиях, науке и даже пожаротушении [1, 2].

В пожаротушении первое время ключевую роль играла способность ПАВ образовывать большое количество пены, содержащей, например, диоксид углерода, и изолирующей пламя от доступа кислорода воздуха [3]. В последнее время вместо углеводородных ПАВ предлагается использовать их более гидрофобные фторированные аналоги, а также ведется разработка высокоэффективных комбинированных огнетушащих смесей, сочетающих одновременно различные механизмы прекращения горения [4]. Перспективным в этом плане является применение смесей галогенуглеводородов с водой, позволяющих совместить процесс охлаждения пламени водой с ингибированием реакции горения галогенуглеводородом. Примерами таких ингибиторов горения являются 1,1,2,2-тетрафтордибромэтан (хладон 114B2, BFE) и 2-иодгептафторпропан (хладон 217I1, IFP). BFE был апробирован на лабораторной установке автоматического автономного модуля пожаротушения [5].

Его смесь с водой в соотношении 1:70 показала высокую огнетушащую эффективность при тушении модельных очагов пожаров ацетона, бензина и дизельного топлива. Следует отметить, что указанная смесь применялась при температуре на 30–60 °C выше температуры кипения обеих жидкостей. Более эффективно и удобно было бы использование таких жидких смесей при обычных температурах, поскольку это создало бы условия для дополнительного охлаждения зоны горения при нагреве жидкости до температуры кипения и за счет эндотермического процесса её испарения. Однако галогенуглеводороды в обычных условиях практически не смешиваются с водой. Например, растворимость тетрахлорметана в воде при 25 °C составляет 0,08 г/100 мл [6]. Приблизительно такого же порядка и растворимость воды в галогенуглеводородах. В связи с этим актуальной проблемой становится поиск способов совмещения галогенуглеводородов с водой для получения устойчивых комбинированных смесей в широкой области составов и температуры.

Одним из путей решения проблемы совмещения галогенуглеводородов с водой для создания комбинированных огнетушащих средств, сочетающих несколько механизмов прекращения горения, является использование микроэмульсий. Микроэмульсии – это прозрачные, оптически изотропные растворы, самопроизвольно образующиеся из воды, масла, ПАВ и ко-ПАВ [1, 7]. Роль «масла» в данном случае будет выполнять галогенуглеводород. Анализ публикаций показал, что исследований по применению микроэмульсий в качестве огнетушащих средств очень мало. В этом плане необходимо отметить патент США [8], автор которого предлагает использовать микроэмульсии типа «масло в воде» (м/в) в качестве огнетушащего средства. Акцент сделан на том, чтобы добиться-

ся получения более мелкодисперсной воды вблизи и непосредственно в пламени за счет ее разбиения при испарении низкокипящего углеводорода (гептан, октан), который является дисперсной (масляной) фазой микроэмульсии. В то же время автор [8] сообщает, что в качестве несмешивающейся с водой жидкости может выступать и химическое огнетушащее средство, а в качестве добавок – водорастворимые химические огнетушащие средства органической и неорганической природы (бораты, фосфаты). Последнее обеспечит комбинированное действие микроэмульсий.

Известен ряд работ по изучению физико-химических свойств и структуры трех- [9], четырех- [10] и пятикомпонентных [11] микроэмульсий, содержащих галогенуглеводороды. В работе [9] получены полные фазовые диаграммы тройных микроэмульсий вода – ПАВ – хлороформ, где в качестве эмульгаторов использовали анионное – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ), катионные – бромид цетилтриметиламмония (СТАВ) и хлорид цетилпиридиния (СРС) и неионогенное ПАВ – тритон X-100 (ТХ-100). Из приведенных фазовых диаграмм следует, что однофазные системы являются микроэмульсиями либо м/в, либо в/м причем в довольно узком концентрационном интервале. При больших концентрациях ПАВ образуются вязкие жидкокристаллические системы или гели. Можно выделить смесь вода – СТАВ – хлороформ, в которой наблюдается образование однофазного раствора при содержании СТАВ ~25 масс. % в широком интервале соотношений  $H_2O:CHCl_3$ . Изучена также термодинамика диспергирования воды и хлороформа в соответствующих растворах ПАВ. В работе [11] установлено образование микроэмульсий в системе вода – додецилсульфат натрия – 1-пентанол – н-октан – хлороформ.

Следует отметить, что многообразие структур и свойств микроэмульсий является основой их широкого применения в промышленности, нефтедобывающей отрасли, производстве смазочных материалов, моющих средств, косметики, в агрохимии, пищевой химии [1, 2, 12], фармацевтике [13], медицине (в качестве средства доставки лекарств [14]), а также при синтезе наночастиц с заданными размерами [15], химическом анализе [16], разделении и концентрировании веществ [16, 17].

В данной статье автором обобщены полученные ранее данные по некоторым физико-химическим, термодинамическим и горючим свойствам полученных микроэмульсий, содержащих в качестве дисперсной масляной фазы 1,2-дибромтетрафторэтан и 2-иодгептафторпропан. Ранее ВФЕ наиболее широко использовался в пожаротушении, как химически активный ингибитор горения. Од-

нако известно, что в настоящее время ВФЕ используется при тушении пожаров ограниченно вследствие присущего ему высокого озоноразрушающего потенциала [14]. В связи с этим возникает необходимость в поиске и использовании новых, экологически безопасных галогенуглеводородов. По данным авторов [14] среди них выделяется 2-иодгептафторпропан, являющийся «экологически чистым» галогенуглеводородом. По данным журнала [15] IFP не имеет озоноразрушающего потенциала. Показано, что, как огнетушащее вещество, 2-иодгептафторпропан является аналогом 1,2-дибромтетрафторэтана.

### Приготовление микроэмульсий

Для приготовления микроэмульсий использовали бидистиллированную воду (удельная электропроводность  $1 \times 10^{-5}$  См/см), додецилсульфат натрия (SLS) фирмы "Amresco", квалификации «Biotechnology Grade» (более 98 % основного вещества), 1-пентанол (РeОН) квалификации «х.ч.» и триэтаноламин (ТЕА) квалификации «ч» без дополнительной очистки. Содержание воды в 1-пентаноле и триэтаноламине, полученное титрованием реактивом Фишера, составило, соответственно 1,3 и 2,7 масс. %, и учитывалось при приготовлении микроэмульсий. Микроэмульсии готовили добавлением компонентов в следующем порядке:  $H_2O$ , SLS, ТЕА, РeОН, галогенуглеводород, при энергичном встряхивании сосуда. Триэтаноламин в полученных микроэмульсиях выступает, по видимому, в роли гидротропного соединения.

В табл. 1 и 2 представлен состав полученных микроэмульсий.

Визуальное наблюдение микроэмульсий в течение 12 месяцев показало, что все микроэмульсионные системы сохраняют макрооднородность, т.е. разделения фаз в интервале температур 15–40 °С не происходит. Ниже 12 °С системы заметно мутнели и их вязкость увеличивалась. Микроэмульсии хранили в стеклянных колбах с двумя пришлифованными пробками.

Было установлено, что микроэмульсии, в состав которых входит 2-иодгептафторпропан, являются светочувствительными системами. На свету они быстро приобретают светло-коричневую окраску. Поэтому их приготовление и хранение осуществлялось в стеклянной посуде из темного стекла. Микроэмульсии, содержащие 1,2-дибромтетрафторэтан, были не чувствительны к свету.

Полученные нами гомогенные на макроуровне системы, не находящиеся в контакте ни с водной, ни с углеводородной макрофазами, относят к однофазным микроэмульсиям вида IV по классифи-

Таблица 1

## Состав микроэмульсий вода – додецилсульфат натрия – триэтаноламин – 1-пентанол – 1,1,2,2-тетрафтордибромэтан

Система	Содержание, масс. %				
	SLS	H <sub>2</sub> O	TEA	PeOH	BFE
МЭ-1	8,37	11,94	7,37	6,12	66,20
МЭ-2	8,43	19,81	7,25	6,13	58,38
МЭ-3	8,41	28,14	7,55	6,22	49,69
МЭ-4	8,29	38,44	7,66	6,16	39,44
МЭ-5	7,08	48,81	7,42	7,10	29,59
МЭ-6	8,33	68,53	7,01	6,07	10,06
МЭ-7	8,43	73,14	6,53	5,90	6,00
МЭ-8	8,29	75,30	6,95	6,04	3,43
МЭ-9	8,44	77,27	7,24	5,77	1,29
МЭ-10	3,73	88,31	3,83	1,75	2,37

Таблица 2

Состав исследованных микроэмульсий H<sub>2</sub>O – SLS – PeOH – TEA – IFP

Система	Содержание, масс. %				
	SLS	H <sub>2</sub> O	TEA	PeOH	IFP
МЭ-1P	8,42	68,54	7,21	5,91	9,92
МЭ-2P	8,41	72,47	7,11	6,00	6,01
МЭ-3P	8,37	75,08	7,18	5,98	3,39
МЭ-4P	8,40	77,40	7,10	6,00	1,10

кации Винзора [1, 15]. Тип микроэмульсии на качественном уровне (в/м или м/в) при комнатной температуре (~23 °С) определяли по предложенному в работе [16] и использованному авторами [17] методу. Для этого помещали каплю микроэмульсии в пробирку с водой. Во всех случаях капли микроэмульсий, опускаясь ко дну пробирки, равномерно распределялись в объеме воды без перемешивания. Такое поведение позволило в первом приближении отнести эти микроэмульсии при комнатной температуре к типу м/в, хотя такое поведение возможно и для биконтинуальной структуры. Капля микроэмульсии МЭ-2 хуже распределялась в воде, а капля микроэмульсии МЭ-1, опускаясь ко дну пробирки, плохо распределялась в объеме воды. Такой результат в первом приближении свидетельствует, что микроэмульсия МЭ-1 при стандартных условиях относятся к типу в/м.

#### Исследование электропроводности микроэмульсий

Электропроводность наиболее часто используется для исследования структурных изменений

в мицеллярных растворах ПАВ и микроэмульсиях [18, 19], например определения критической концентрации мицеллообразования ПАВ [20], порога перколяции в микроэмульсиях типа в/м [18, 21-24]. Следует отметить, кроме электропроводности изменение структуры микроэмульсий обычно сопровождается резким изменением вязкости [11, 18, 23], некоторых объемных свойств, температурного коэффициента внутреннего давления [24-26] и оптических [27] свойств микроэмульсий. В то же время многие термодинамические характеристики, такие как энтальпия образования микроэмульсий, оказываются, как правило, нечувствительными к структурным изменениям [28, 29].

Установка для измерения электропроводности состояла из моста переменного тока LCR-817 фирмы Instek и кондуктометрической ячейки оригинальной конструкции с плоскими, параллельными электродами из листовой платины, имеющими форму круга и покрытыми платиновой чернью. Измерение сопротивления растворов проводили при частоте 1000 Гц. Калибровку ячейки выполняли по 0,1 М раствору хлорида калия фирмы Radelkis при 298,15 К. Максимальная погрешность

определения удельной электропроводности не превышала 0,1 %.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности микроэмульсий при различных температурах. Видно, что по мере увеличения концентрации воды в ряду МЭ-1→МЭ-5 удельная электропроводность растет, что согласуется с известными данными [11, 23] и связано с увеличением доли доменов воды в микроэмульсии. Небольшое отличие зависимости на рис. 1 от зависимостей в работах [11, 23] состоит в смещении примерно на 10 масс. % в большую сторону интервала концентраций воды, в котором наблюдается наибольший рост удельной электропроводности. Обычно скачок происходит в интервале 10–20 масс. % воды, а у нас в интервале 15–30 масс. % (области МЭ-1 и МЭ-2), что связано, возможно, с использованием более гидрофобного галогенуглеводорода. Примеры такого смещения порога перколяции имеются и в других работах [30]. Далее, в области существования МЭ-3 при всех температурах на зависимости наблюдается изменение угла её наклона и для МЭ-4 удельная электропроводность достигает максимума. Согласно литературным данным, эта область свойственна образованию биконтинуальной структуры, в которой водная фаза выше порога перколяции характеризуется наличием контактирующих «бесконечных» водных кластеров, обладающих достаточно высокой электрической проводимостью [1, 11, 31]. Начиная с состава, отвечающего МЭ-5, электропроводность немного понижается, вследствие начала перехода биконтинуальной структуры в микроэмульсию м/в и уменьшения концентрации противоионов в увеличивающемся объеме водной фазы [1].

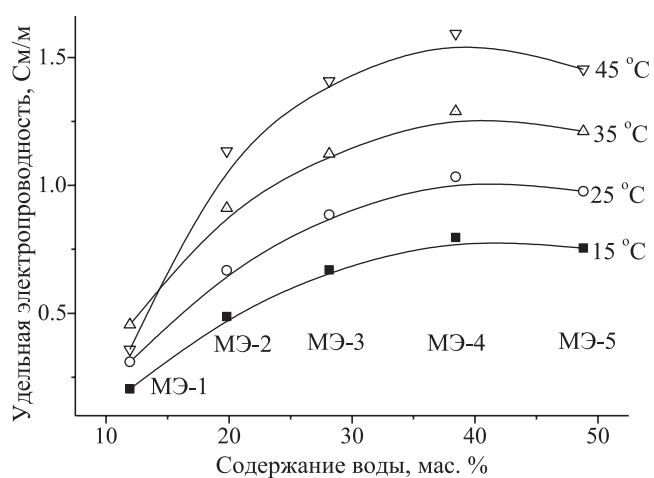


Рис. 1 Концентрационные зависимости удельной электропроводности микроэмульсий при различных температурах

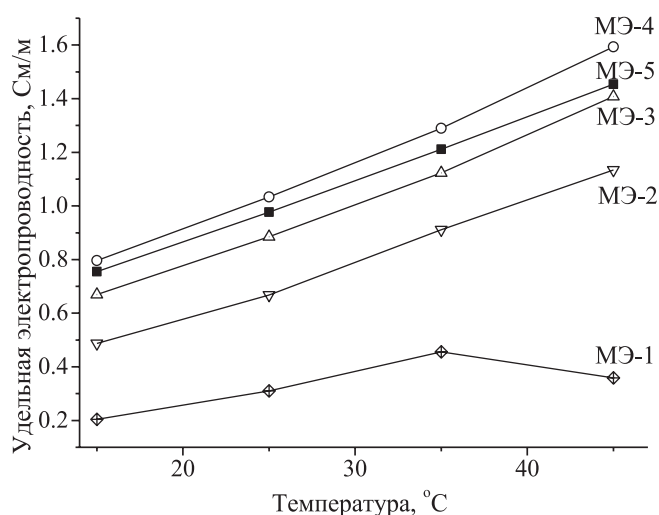


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности микроэмульсий

Анализ температурных зависимостей удельной электропроводности, представленных на рис. 2, показывает, что в ряду от МЭ-2 до МЭ-5 они все практически линейны, а для МЭ-1 эта зависимость отличается тем, что имеет небольшой максимум в области 308 К.

Этот факт согласуется с аномально высокой удельной теплоемкостью микроэмульсии МЭ-1 по сравнению теплоемкостью самого галогенуглеводорода и МЭ-2 (см. рис. 3), что связано, по-видимому, с существенными структурными перестройками в маслонепрерывной макрофазе в присутствии водных глобулярных наноразмерных доменов. Объяснение этого факта требует дальнейших исследований. Рассмотренные зависимости позволяют предположить наличие биконтинуальной структуры для двух микроэмульсий МЭ-3 – МЭ-4 в интервале температур ~ (15–40) °C и для микроэмульсии МЭ-2 при стандартных условиях.

С целью определения возможного использования МЭ как огнетушащих средств, наряду с электрической проводимостью определен водородный показатель исследованных микроэмульсий. Установлено, что все микроэмульсии вследствие присутствия ТЕА проявляют сильные щелочные свойства (рН находится в интервале 10–11). Значение рН определяли на иономере И-500 («Аквилон») при  $t=17,3$  °C, используя стеклянный и хлоридсеребряный электроды. Из полученных данных следует, что электрическая проводимость МЭ, как и водных растворов, будет ограничивать их применение как огнетушащих средств в электроустановках.

### Исследование теплоемкости микроэмульсий

Важным свойством, характеризующим как структурные особенности вещества, так и его огнетушащую эффективность, является теплоемкость. Поэтому было проведено калориметрическое исследование теплоемкости некоторых полученных микроэмульсий [32, 33].

Изобарную удельную теплоемкость микроэмульсий измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH DSC 204 F1. Максимальная погрешность измерений теплоемкости не превышала 2,5 %.

На рис. 3 представлены результаты измерения изобарной удельной теплоемкости микроэмульсий в зависимости от их состава.

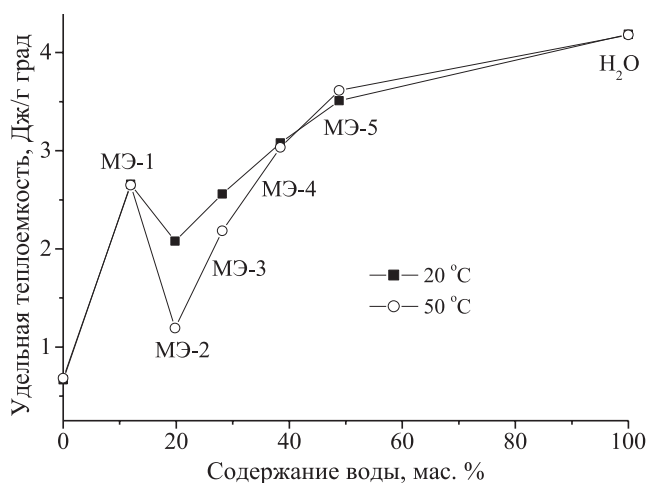


Рис. 3. Концентрационные зависимости удельной теплоемкости микроэмульсий при различных температурах

Видно, что для микроэмульсии МЭ-2 при обеих температурах характерен четко выраженный излом, характеризующий перколяционный переход от микроэмульсии в/м к биконтинуальной структуре, что соответствует изменению угла наклона для электропроводности (см. рис. 1). Для более высокой температуры этот излом выражен сильнее. Видно также, что при температуре 293 К переход от МЭ-2 к МЭ-5 сопровождается монотонным и практически линейным изменением теплоемкости микроэмульсий, что не позволяет видеть второй структурный переход от биконтинуальной структуры к микроэмульсии м/в. В то же время при 323 К зависимость в интервале МЭ-2 – МЭ-5 не является линейной и небольшое изменение угла наклона при переходе от МЭ-4 к МЭ-5 может быть интерпретировано как появление водонепрерывной фазы микроэмульсии м/в.

Рассмотрим более подробно влияние температуры на удельную теплоемкость микроэмульсий. Результаты измерения удельной изобарной теплоемкости микроэмульсий в интервале температур от 15 до 70 °C представлены на рис. 4. Видно, что удельная теплоемкость микроэмульсий МЭ-3 – МЭ-5, содержащих от 28 до 49 % воды, в интервале 15–40 °C практически не изменяется. Это может указывать на отсутствие в этом температурном интервале фазовых переходов и резких структурных изменений в системах, то есть сохранении, например, для МЭ-3 и МЭ-4 биконтинуальной микроструктуры.

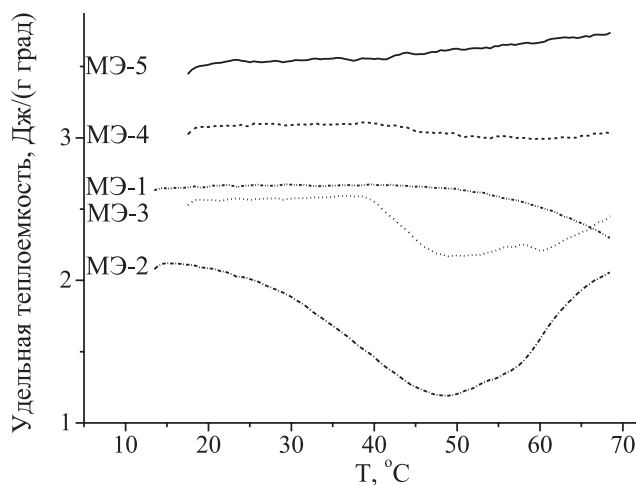


Рис. 4. Температурные зависимости удельной теплоемкости микроэмульсий

В интервале температур 40–70 °C теплоемкость МЭ-5 с максимальным содержанием воды незначительно, но монотонно возрастает, что характерно для водных сред и согласуется с предположением о существовании водонепрерывной микроэмульсии м/в. Температурная зависимость микроэмульсий МЭ-3 и МЭ-4, содержащих от 28 до 38 % воды, проходит через минимум примерно в области 50 °C. Резкое снижение теплоемкости МЭ-2, содержащей ~20 % воды начинается уже в районе 20 °C и это anomальное поведение согласуется с результатами концентрационных зависимостей удельной электропроводности и теплоемкости (см. рис. 1 и 3). Наблюдаемые эффекты могут быть связаны, вероятно, с существенным изменением структуры микроэмульсии при уменьшении количества воды, а именно, с изменением степени и характера агрегации микрофаз при переходе от микроэмульсии типа «вода в масле» к биконтинуальной структуре. Обоснованность сделанного вывода можно подтвердить следующими фактами. Многочисленные литературные данные сви-

детельствуют, что повышение температуры способствует изменению кривизны слоев ПАВ и указанным структурным превращениям в микроэмульсиях [1]. Большинство таких сведений относится к микроэмульсиям на основе неионогенных ПАВ и объясняется уменьшением гидрофильности ПАВ при повышении температуры. Вполне вероятно, что аналогичные процессы могут протекать и в исследованной в настоящей работе пятикомпонентной системе на основе SLS и галогенуглеводорода. Следует отметить также, что с уменьшением содержания воды в микроэмульсии указанные структурные изменения происходят при более низкой температуре. Таким образом, происходит последовательная смена вида температурных зависимостей теплоемкости микроэмульсий. Как указывалось выше, микроэмульсия МЭ-1 при стандартных условиях относится к типу в/м и, следовательно, с повышением температуры структурных изменений в ней не происходит.

Таким образом, проведенное исследование электропроводности и теплоемкости микроэмульсий показало, что в них возможны все три типа микроэмульсий, однако реализовать однофазную микроэмульсию с низким содержанием воды (~11 масс. %) не удалось из-за разделения фаз. При соотношении  $H_2O:VFE$  от приблизительно 1:2 до 2:1 изученные микроэмульсионные системы при стандартных условиях характеризуются, вероятно, биконтинуальной структурой с плавным переходом без разделения фаз к структуре масло/вода. Повышение температуры до 50 °С вызывает структурный переход биконтинуальной микроэмульсии с наибольшим содержанием 1,2-дибромтетрафторэтана в направлении образования микроэмульсии типа «вода в масле». Другим выводом из данной работы может быть констатация того, что как концентрационная, так и температурная зависимость удельной изобарной теплоемкости может служить индикатором структурных изменений в микроэмульсиях. Особенно четкие изменения на этих зависимостях наблюдаются при повышенных температурах.

Исходя из теплоемкости наибольшей способностью охлаждения пламени (близкой к воде) обладают микроэмульсии МЭ-5, МЭ-4 и МЭ-1.

### **Изучение структуры микроэмульсий методом динамического рассеяния света**

Дальнейшее развитие работы целесообразно было проводить в двух направлениях. Во-первых, получение микроэмульсий, содержащих новые экологически безопасные галогенуглеводороды. Как уже указывалось выше, среди них выделяет-

ся 2-иодгептафторпропан (хладон 217I1). Показано, что гептафторйодпропан является аналогом тетрафтордибромэтана при тушения пожаров [34]. Другим аспектом является выбор ПАВ – эмульгатора с высокой солубилизирующей способностью. Перспективными в этом смысле веществами могут быть соединениями с разветвленными углеводородными цепями. По данным [1], например, 2-гексилдецилсульфат натрия, взятый в количестве 1,54 масс. %, способен «смешать» 49,2 масс. % водного раствора NaCl и 49,2 масс. % гептана.

Использование микроэмульсий в качестве огнетушащих средств может быть целесообразным по двум причинам:

во-первых, это комбинированные огнетушащие средства, в которых к охлаждающему действию воды добавляется ингибирование горения 2-иодгептафторпропаном или 1,2-дибромтетрафторэтаном;

во-вторых, микрокапельная структура микроэмульсий может способствовать усилению огнетушащего действия, оказываемого водой за счет ее дробления (диспергирования) при испарении вблизи пламени микрокапель 2-иодгептафторпропана или 1,2-дибромтетрафторэтана вблизи пламени. Теплота испарения 2-иодгептафторпропана составляет 38,05 °С [35]. Такой же эффект предполагался при использовании микроэмульсий в качестве огнетушащих средств, в которых масляной фазой могли бы быть являются низкокипящие горючие углеводороды (гептан, октан) [8]. В этих случаях вода переходит в мелкодисперсное состояние, в котором она используется для тушения более эффективно.

Поэтому в работе [36] нами было проведено изучение структуры микроэмульсий методом динамического рассеяния света. Составы исследованных микроэмульсий приведены в табл. 1 и 2. Видно, что для изучения выбраны микроэмульсии типа масло/вода с небольшим содержанием галогенуглеводородов. Исследованные микроэмульсии характеризуются приблизительно равным содержанием ПАВ + ко-ПАВ (~21 масс. %) и различным соотношением масла и воды.

Определение размера микрокапель микроэмульсий и изучение их распределения по размерам выполнялось методом динамического рассеяния света (или фотонной корреляционной спектроскопии) на приборе ZetasizerNanoZS. Принцип измерения в данном методе основан на взаимосвязи перемещения частиц в результате броуновского движения с их размером. Эта взаимосвязь выражается уравнением Стокса-Эйнштейна. Так как исследованные микроэмульсии относятся к типу «масло в воде», то в качестве вязкости и коэффициента

преломления дисперсионной среды принимали соответствующие данные для воды.

На рис. 5 и 6 для примера представлены кривые распределения частиц по размерам для микроэмульсий с наименьшим содержанием IFP и BFE.

Для каждой микроэмульсии проводилось по три измерения. Приведенные на рис. 5 и 6 данные показывают, что результаты серии измерений достаточно хорошо воспроизводятся. Для других систем получены аналогичные зависимости.

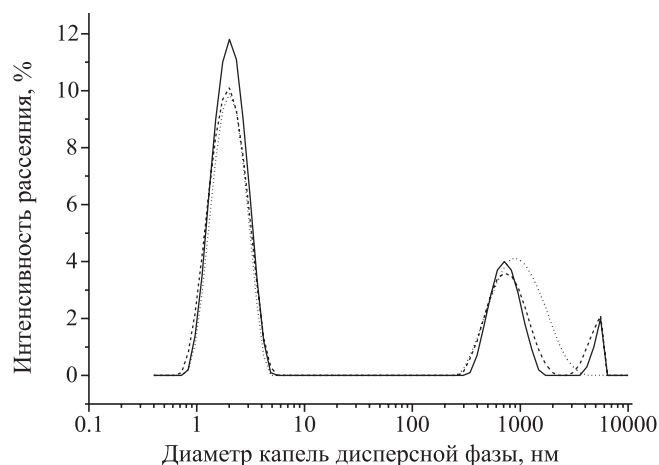


Рис. 5. Зависимость интенсивности рассеяния света от размера частиц для МЭ-4Р

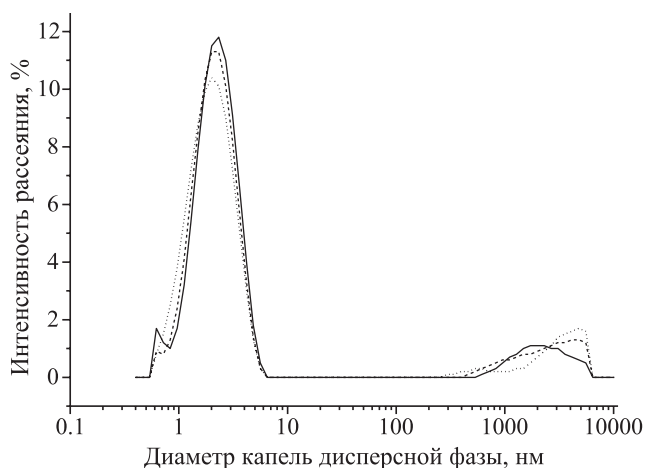


Рис. 6. Зависимость интенсивности рассеяния света от размера частиц в микроэмульсии МЭ-9

Как и следовало ожидать, структура указанных микроэмульсий характеризуется наличием микрокапель масла в водной дисперсионной среде. Полученные результаты позволяют охарактеризовать изученные микроэмульсии как полидисперсные глобулярные системы. Размер агрегатов нахо-

дится в основном в интервале 0,5–10 нм. Пока непонятно происхождение небольших пиков интенсивности в области 1000 нм для микроэмульсии  $H_2O - SLS - PeOH - TEA - IFP$ .

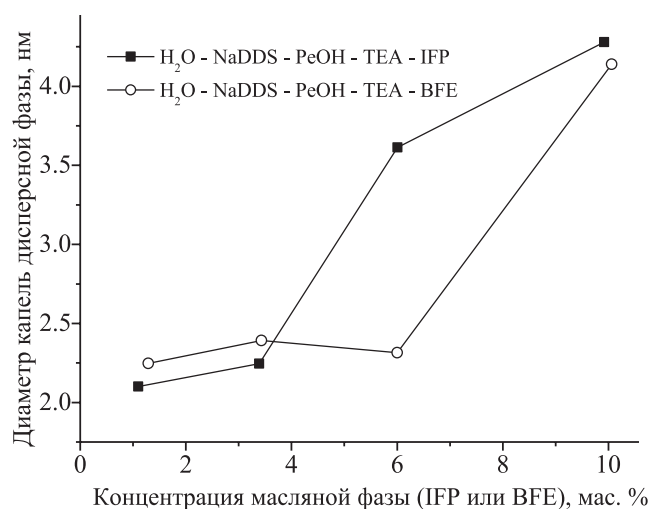


Рис. 7. Концентрационная зависимость размера микрокапель дисперсной фазы в микроэмульсиях  $H_2O - SLS - PeOH - TEA - IFP$  и  $H_2O - SLS - PeOH - TEA - IFP$ , соответствующего максимуму интенсивности рассеяния света

На рис. 7 представлена зависимость размера микрокапель, соответствующего максимуму интенсивности рассеяния света, от концентрации масляной фазы в микроэмульсиях. Из рис. 7 видно, что размер микрокапель дисперсной фазы увеличивается с ростом содержания масла в микроэмульсиях, в состав которых входит как IFP, так и BFE. Наиболее сильное увеличение размера наблюдается при содержании IFP свыше 4 масс. % и BFE – 6 масс. %. Для детальной интерпретации полученных данных требуется проведение дополнительных исследований.

### Исследование горючести микроэмульсий

Для оценки пожароопасных свойств полученных микроэмульсий были измерены их температуры вспышки, используя автоматический регистратор температуры вспышки нефтепродуктов «Вспышка-А» (ЗАО «БМЦ» г. Минск, Беларусь) [37]. Указанный прибор позволяет измерять температуры вспышки жидкостей в интервале температур 102–280 °C в режиме открытого тигля (абсолютная погрешность  $\pm 5$  °C) и в интервале температур 30–260 °C в режиме закрытого тигля (абсолютная погрешность  $\pm 2$  °C при  $t_{всп} \leq 104$  °C и  $\pm 5$  °C при  $t_{всп} > 104$  °C). Для проверки работоспособности



прибора и отсутствия систематической погрешности измеряли температуру вспышки в закрытом тигле пентадекана квалификации «ч» без предварительной очистки,  $t_{всп}$  которого согласно справочнику [38] составляет  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$  (режим не указан). Полученное нами среднее значение из семи измерений составило  $t_{всп}(\text{C}_{15}\text{H}_{32})=120\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что согласуется со справочной величиной в пределах указанной погрешности измерений прибора. Измерения температуры вспышки изученных микроэмульсионных систем были выполнены в ускоренном режиме закрытого тигля. При нагреве помещенных в тигель жидкостей до  $80\div 95\text{ }^{\circ}\text{C}$  начиналось их бурное кипение и испарение. Дальнейший нагрев всех систем до  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  сопровождался полным испарением залитой в тигель порции испытуемой жидкости. Проводимые через каждые  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение всего нагрева испытания на вспышку дали отрицательный результат для всех изученных систем. Это позволяет классифицировать полученные микроэмульсии как негорючие жидкости.

### Исследование огнетушащей эффективности прямых микроэмульсий, содержащих ингибиторы горения

По справедливому мнению авторов работы [39], «У большинства используемых огнетушащих веществ в значительной мере преобладает один из механизмов воздействия на очаг пожара. Другие огнетушащие свойства проявляются значительно слабее». Наиболее перспективным путем решения проблемы создания высокоэффективных средств пожаротушения является разработка составов комбинированного действия, соединяющих в себе основные свойства различных огнетушащих веществ. В случае исследованных нами микроэмульсий это совмещение ингибирования химической реакции горения и охлаждение пламени.

Учитывая полученные выше результаты, характеризующие исследованные микроэмульсии как негорючие жидкости, целесообразно было про-

вести испытания их огнетушащей эффективности.

Испытаниям были подвергнуты микроэмульсии 2–5, 10 (табл. 1), содержащие BFE, и микроэмульсии, содержащие IFP, состав которых представлен в табл. 3.

Для испытания микроэмульсий на огнетушащую эффективность использовалась лабораторная установка для исследования огнетушащей способности порошковых составов оригинальной конструкции, изготовленная сотрудниками кафедры пожарной профилактики ИПСА МЧС России. Общий вид установки показан на рис. 8.

Установка состоит из распылительного устройства, в которое помещается дозированное количество огнетушащего средства, и компрессора с ресивером, электромагнитным клапаном и пусковым устройством, обеспечивающими создание избыточного давления.

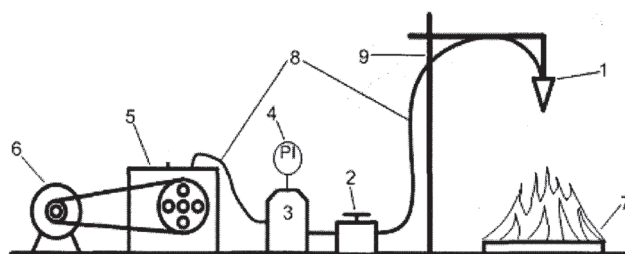


Рис. 8. Схема установки для определения огнетушащей эффективности порошков.

- 1 – устройство для подачи порошка (микроэмульсии),  
2 – электромагнитный клапан, 3 – промежуточная ёмкость, 4 – манометр, 5 – компрессор,  
6 – электродвигатель, 7 – модельный очаг пожара,  
8 – шланги высокого давления, 9 – штатив

На рис. 9 изображено распылительное устройство для подачи огнетушащего средства, а на рис. 10 общий вид установки при проведении испытания.

Распылительное устройство обеспечивало создание и направленную подачу мелкодисперс-

Таблица 3

Составы исследованных микроэмульсий вода - додецилсульфат натрия - 1-пентанол - триэтаноламин - 2-нодгептафторпропан типа масло в воде

Система	Содержание, масс. %				
	SLS	H <sub>2</sub> O	TEA	PeOH	IFP
МЭ-5P	8,39	77,61	6,91	5,87	1,22
МЭ-6P	8,35	75,52	6,94	5,79	3,4
МЭ-7P	8,42	72,9	6,77	5,9	6,02
МЭ-8P	8,43	68,89	7,03	5,79	9,85

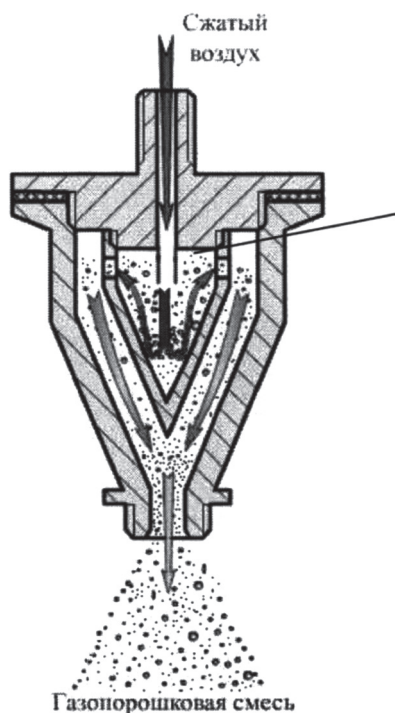


Рис. 9. Конструкция распылительного устройства

ной жидкости. Испытания заключались в определении минимального количества микроэмульсии, обеспечивающего уверенное тушение модельного очага пожара горючей жидкости. Максимальное количество огнетушащего средства, загружаемого в распылительное устройство, составляло 5 мл. В качестве модельного очага пожара горючей жидкости использовалось горение 3 мл бензина, налитого на поверхность воды в круглом металлическом поддоне диаметром 20 см и высотой 5 см. Распылительное устройство располагалось над поверхностью жидкости на высоте ~50 см. Давление в распылительном устройстве составляло 2 атм.

В качестве огнетушащего средства сравнения использована водопроводная мелкораспыленная вода.

Результаты испытаний микроэмульсий на огнетушащую эффективность представлены в табл. 4 и 5.

Из полученных данных видно, что горение не прекращалось только при использовании в качестве огнетушащего средства 5 мл воды, 2 мл микроэмульсии МЭ-1, содержащей наименьшее количество 2-иодгептафторпропана, и других микроэмульсий в количестве менее 2 мл. Во всех остальных случаях зафиксировано уверенное тушение модельного очага пожара. Зависимость результата тушения от состава микроэмульсии доказывает воздействие ингибитора горения на пламя.



Рис. 10. Общий вид проведения испытания на огнетушащую эффективность

Результат «Отсутствие распыления» в табл. 4 для микроэмульсий МЭ-7 и МЭ-8 был связан с высокой вязкостью этих микроэмульсий при комнатной (~23 °С) температуре. В работе [40] нами было показано, что вязкость исследованных микроэмульсий существенно уменьшается при повышении температуры. Поэтому для понижения вязкости микроэмульсии, помещенные в распылительное устройство, перед испытанием нагревали в пламени зажигалки. Ориентировочное повышение температуры составляло приблизительно 10–15 градусов. Из полученных результатов видно, что повышение температуры, как и ожидалось, приводило к понижению вязкости микроэмульсии и способствовало ее эффективному распылению и тушению пламени.

Другим способом осуществления качественного распыления является, вероятно, повышение давления в установке или создание распылительного устройства другой конструкции.

Проведенные испытания на огнетушащую эффективность микроэмульсий вода – додецилсульфат натрия – 1-пентанол – триэтанолламин – 2-иодгептафторпропан и микроэмульсий вода – додецилсульфат натрия – 1-пентанол – триэтанолламин – 1,2-дибромтетрафторэтан показали, что исследованные микроэмульсии обладают огнетушащим действием, лучшим по сравнению с мелкораспыленной водой.

Таблица 4

Результаты испытаний на огнетушащую эффективность микроэмульсий вода – додецилсульфат натрия – 1-пентанол – триэтаноламин – 2-иодгептафторпропан типа масло в воде

Огнетушащее средство (ОС)	Объем ОС (мл)	Результат тушения
Вода	4	Отсутствие тушения
МЭ-5Р	4	Уверенное тушение
	3	Уверенное тушение
	2	Отсутствие тушения
МЭ-6Р	4	Уверенное тушение
	3	Уверенное тушение
	2	Уверенное тушение
МЭ-7Р	1	Отсутствие тушения
	4	Уверенное тушение
	3	Уверенное тушение
	2	Уверенное тушение
МЭ-8Р	1	Отсутствие тушения
	4	Уверенное тушение
	3	Уверенное тушение
	2	Уверенное тушение
	1	Отсутствие тушения

Таблица 5

Результаты испытаний на огнетушащую эффективность микроэмульсий вода - додецилсульфат натрия – 1-пентанол – триэтаноламин – 1,2-дибромтетрафторэтан

Огнетушащее средство (ОС)	Объем ОС (мл)	Результат тушения	
Вода	5	Отсутствие тушения	
МЭ-10	4	Уверенное тушение	
	3	Уверенное тушение	
	2	Уверенное тушение	
МЭ-4	1	Отсутствие тушения	
	2	Отсутствие распыления	
МЭ-3	5	Отсутствие распыления	
	5	при нагревании	Уверенное тушение
	5	при нагревании	Уверенное тушение
	1	при нагревании	Отсутствие тушения
МЭ-2	4	Уверенное тушение	
	5	Уверенное тушение	
	2	Уверенное тушение	
	1	Отсутствие тушения	

### Литература

1. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Пер. с англ. М: Бином. Лаборатория знаний. 2007. 528 с.
2. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия. 2004. 240 с.
3. Казаков М.В. Применение поверхностно-активных веществ для тушения пожаров. М.: Стройиздат. 1977. 80 с.
4. Шароварников А.Ф., Шароварников С.А. Пенообразователи и пены для тушения пожаров. Состав. Свойства. Применение. М.: Пожнаука. 2005. 335 с.
5. Ершов А.В. Исследование эффективности тушения пожаров в замкнутых объемах кораблей и судов комбинированными огнетушащими составами на основе воды. Дисс. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург. 2002. 128 с.
6. Справочник химика. Том 2. М.: Химия. 1964. с. 1020.
7. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия. 1992. 280 с.
8. Adiga Kayyani C. (Macon, GA, US). Microemulsion mists as fire suppression agents. [United States Patent 7004261. Application Number: 10/117669. Publication Date: 02/28/2006. Filing Date: 04/05/2002.].
9. Mukherjee K., Mukherjee D.C., Moulik S. P. J. Colloid Interface Sci. 1997. v. 187. p. 327–333.
10. Fletcher P. D. I., Galal M. F., Robinson B. H. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1985. v. 81. p. 2053–2065.
11. Синева А. В., Ермолатьев Д. С., Перцов А. В. Коллоид. журн. 2007. т. 69. № 1. с. 96–101.
12. Paul B.K., Moulik S.P. Curr. Sci. 2001. v. 80, № 8. p. 99–195.
13. Grampurohit N., Ravikumar P., Mallya R. Indian J. Pharm. Educ. Res. 2011. v. 45. № 1. p. 100–107.
14. Gupta S., Moulik S. P. J. Pharm. Sci. 2008. v. 97. № 1. p. 22–45.
15. Lin J.-C., Lee C.-P., Ho K.-C. J. Mater. Chem. 2012. v. 22. № 4. p. 1270–1273.
16. Shykov S. N. J. Anal. Chem. 2002. v. 57. № 10. p. 859–868.
17. Watarai H. J. Chromatogr. A. 1997. v. 780. № 1–2. p. 93–102.
18. Li X., Lin E., Zhao G., Xiao T. J. Colloid Interface Sci. 1996. 184. p. 20.
19. Gunaseelan K., Umlong I.M., Mukhim T., Ismail K. Langmuir. 2003. 19. № 18. p. 7276.
20. Логина Л.П., Бойченко А.П., Галат М.Н., Куак Нгуен Кхань Нгуен, Камнева Н.Н., Варченко В.В.

- Вісник Харків. нац. унів. 2010. №895. Хімія. Вип. 18(41). с. 47
21. *Dasilva-Carvalho J., García-Río L., Gómez-Díaz D., Mejuto Juan C., Navaza José M.* J. Chem. Eng. Data. 2005. 50. №2. p. 529.
  22. *Зуев Ю.Ф., Вылегжанина Н.Н., Хамидуллин Р.Н., Захарова Л.Я., Кудрявцева Л.А., Коновалов А.И.* Журн. структур. химии. 2005. 46. Приложение. с. 88.
  23. *Карцев В.Н., Штыков С.Н., Синева А.В., Цепулин В.В., Штыкова Л.С.* Коллоид. журн. 2003. 65. №3. с. 429.
  24. *Карцев В.Н., Штыков С.Н., Штыкова Л.С.* Коллоид. журн. 2005. 67. №4. с. 479.
  25. *Карцев В.Н., Штыков С.Н., Цепулин В.В., Штыкова Л.С.* Коллоид. журн. 2000. 62. №6. с. 860.
  26. *Kartsev V.N., Shtykov S.N., Bogomolova I.V., Ryzhov I.P.* J. Molec. Liq. 2008. 145. №3. p. 173.
  27. *Штыков С.Н., Мельников Г.В., Штыкова Л.С.* Изв. РАН. Сер. хим. 2003. №2. с. 381.
  28. *Батов Д.В., Карцев В.Н., Штыков С.Н., Штыкова Л.С.* Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. – 2003. 46. №7. с. 7.
  29. *Батов Д.В., Карцев В.Н., Штыков С.Н.* Журн. физ. химии. 2013. 87. №3. с. 382.
  30. *Mo Ch., Zhong M., Zhong Q.* J. Electroanal. Chem. 2000. 493. p. 100.
  31. *Moulik S.P., Paul V.K.* Adv. Colloid Interface Sci. 1998. 78. p. 99.
  32. *Батов Д.В., Карцев В. Н., Штыков С. Н.* Журн. прикл. химии. 2012. т. 85. №12. с. 1218–1223.
  33. *Батов Д.В., Карцев В.Н., Штыков С.Н.* Журн. структ. химии. 2015. №2. с. 282–287.
  34. *Копылов С.Н., Кольцов С.Л., Игумнов С.М.* Пожарная безопасность. 2005. №2. с. 51–55.
  35. CRC Handbook of Data on Organic Compounds. 2nd Edition. Weast R. C. and Grasselli J. G. ed(s). Boca Raton, FL.: CRC Press, Inc., 1989.
  36. *Батов Д. В., Мочалова Т. А.* Пожаровзрывобезопасность. 2016. т. 25. №7. с. 71–76.
  37. *Батов Д. В., Мочалова Т. А., Петров А.В.* Пожаровзрывобезопасность. 2012. т. 21. №4. с. 55–57.
  38. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. Изд.: в 2 книгах; кн. 2/ А.Н. Баратов, А.Я. Корольченко, Г.Н. Кравчук и др. – М.: Химия. 1990. 384 с.
  39. *Марков В.Ф.* Физико-химические основы развития и тушения пожаров: Учебное пособие для курсантов, студентов и слушателей образовательных учреждений МЧС России / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, М.П. Миронов, С.Н. Пазникова, Екатеринбург: УрО РАН. 2009. 274 с.
  40. *Шакуров Ф.Ф.* Экспериментальное изучение вязкости и плотности негорючих микроэмульсий вода – ПАВ – ко-ПАВ – 1,1,2,2-тетрафтордибромэтан / Ф.Ф. Шакуров, Д.В. Батов, Т.А. Мочалова // Обеспечение пожарной безопасности, организация и тактика тушения пожаров, проведение аварийно-спасательных работ на предприятиях и в учреждениях различного назначения: межкафедральный научный семинар курсантов и студентов. Иваново, 11 апреля 2013 г. Сборник тезисов докладов / Сост.: В.А. Смирнов, Д.А. Черепанов, М.В. Шмуклер. – Иваново: Отделение организации научных исследований экспертно-консалтингового отдела Ивановского института ГПС МЧС России. С. 92–94.