

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Пермский федеральный исследовательский центр  
Уральского отделения Российской академии наук**

На правах рукописи

**Шамсутдинов Артем Шамилович**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЗДАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНОГО  
ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ  
РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОГNETУШАЩИХ ПОРОШКОВЫХ  
СОСТАВОВ**

Специальность 05.17.01

Технология неорганических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

**Научный руководитель:**  
кандидат технических наук  
Вальцифер Игорь Викторович

Пермь – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	9
1.1. Технология получения огнетушащих порошковых составов на основе неорганических веществ .....	9
1.2. Основные технологические параметры, характеризующие течение порошковых материалов .....	16
1.3. Поверхностное покрытие частиц порошка для регулирования течения .....	19
1.3.1. Модификация поверхности .....	19
1.3.2. Технология получения сухого механического покрытия .....	20
1.3.3. Теоретическое модели действия регулирующих течения добавок .....	26
1.4. Методы оценки технологических параметров течения порошковых составов .....	33
1.5. Модификация поверхности дисперсных частиц диоксида кремния.....	48
1.6. Выводы по главе.....	51
2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	53
3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ..	59
3. 1. Сравнительная характеристика частиц диоксида кремния .....	60
3.2. Определение технологических режимов поверхностной модификации частиц диоксида кремния.....	65
3.3. Выводы по главе.....	74
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ СОСТАВОВ.....	75
4.1. Влияние функционального наполнителя на реологические свойства монофракционного порошкового состава .....	76
4.2. Моделирование процесса формирования покрытия из частиц наполнителя.....	83
4.3. Влияние функционального наполнителя на реологические свойства полифракционного порошкового состава .....	86
4.4. Исследование течения огнетушащего порошкового состава с функциональным наполнителем на испытательном стенде .....	93
4.5. Выводы по главе.....	97
5. ОЦЕНКА ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОГNETУШАЩЕГО ПОРОШКОВОГО СОСТАВА С СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ .....	98
5.1. Технология получения огнетушащего порошкового состава с супергидрофобным функциональным наполнителем.....	99

5.2. Технико-экономическая оценка эффективности результатов внедрения технологии получения функционального наполнителя.....	104
5.2. Испытания огнетушащего порошкового состава с супергидрофобным функциональным наполнителем на соответствие требованиям нормативных документов.....	106
5.3. Сравнительная характеристика технических свойств огнетушащего порошкового состава с супергидрофобным функциональным наполнителем и современных аналогов, применяемых в мировой практике.....	109
5.4. Выводы по главе.....	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	116
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	118
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	131
Приложение А Акт внедрения.....	132

## ВВЕДЕНИЕ

Огнетушащие порошковые составы (ОПС) наиболее распространены в мире и используются в большинстве переносных и автоматических средствах пожаротушения. ОПС на основе фосфатов аммония (ФА) обладают большей удельной эффективностью, но в то же время имеют ряд существенных недостатков: гигроскопичность, слеживаемость, ухудшение технических характеристик при хранении, что приводит к неспособности эффективного тушения пожаров. Технология создания ОПС включает стадии получения и введения к тушащему компоненту функционального наполнителя, который определяет основные технические и эксплуатационные свойства состава – эффективность тушения, влагостойкость, текучесть.

Перспективным направлением улучшения технических и эксплуатационных свойств ОПС общего назначения является модернизация технологии изготовления функционального наполнителя с целью получения супергидрофобных нано- и микродисперсных частиц диоксида кремния. Использование реологических методов исследования для оптимизации содержания супергидрофобного функционального наполнителя и гранулометрического состава тушащего компонента позволяет существенно повысить пожаротушащую эффективность ОПС, улучшить его влагостойкость и текучесть.

Над проблемой, затрагивающей получение гидрофобных нано- и микродисперсных частиц диоксида кремния и их влияние на реологические свойства порошковых составов работали такие ученые как K. Meyer, I. Zimmerman, D. Schulze, D. Geldart, T. Kojima, R.E. Freeman, А.Д. Зимон, Е.И. Андрианов. В Российской Федерации разработкой и совершенствованием технологии создания функционального наполнителя для ОПС занимаются исследователи Ивановского государственного химико-технологического университета А.В. Кунин, Д.Н. Лапшин, С.А. Смирнов.

Таким образом, разработка современной технологии создания супергидрофобного функционального наполнителя, обеспечивающего получение ОПС с лучшими показателями пожаротушащей эффективности, текучести и влагостойкости среди существующих аналогов, применяемых в порошковых системах пожаротушения, является важной и актуальной задачей, имеющей практическую ценность.

Таким образом, **целью** настоящей работы является установление физико-химических и технологических закономерностей поверхностной модификации нано- и микродисперсных частиц диоксида кремния и определение их влияния на реологические свойства дисперсных систем на основе фосфатов аммония для разработки технологии получения огнетушащего

порошкового состава с повышенной текучестью, гидрофобностью и пожаротушащей эффективностью.

Для достижения цели в диссертационном исследовании были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Изучить физико-химические условия поверхностной модификации нано- и микродисперсных частиц диоксида кремния с различными текстурно-структурными характеристиками в процессе получения супергидрофобного функционального наполнителя;
2. Установить влияние морфологических и текстурных свойств функционального наполнителя на реологические и гидрофобные свойства огнетушащего порошка на основе фосфатов аммония;
3. Определить влияние гранулометрического состава фосфатов аммония на технические характеристики ОПС;
4. Выявить особенности снижения сопротивления ОПС динамическому течению путем изменения состава супергидрофобного функционального наполнителя;
5. Разработать технологию получения огнетушащего порошкового состава с супергидрофобным функциональным наполнителем;
6. Доказать, что разработанная технология получения функционального наполнителя, оптимизация его содержания и гранулометрического состава тушащего компонента позволяют получить ОПС, демонстрирующий лучшие показатели пожаротушащей эффективности, текучести и влагостойкости среди аналогов, применяемых в порошковых системах пожаротушения.

#### **Научная новизна работы:**

1. Установлено, что количество функционального наполнителя, необходимого для получения ОПС с супергидрофобными свойствами, для гидрофобизированных частиц диоксида кремния с упорядоченной структурой пор (MCM-41, MCM-48, SBA-15) прямо пропорционально их удельной поверхности, без развитой структуры пор (Aerosil 380, монодисперсные частицы) – обратно пропорционально величине удельной поверхности.
2. Определено содержание функционального наполнителя (5 масс.% монодисперсных частиц SiO<sub>2</sub>) в ОПС, при котором он проявляет супергидрофобные свойства (краевой угол смачивания 168°), позволяющие наиболее эффективно снизить сопротивление состава течению (основная энергия течения 732 мДж, удельная энергия течения 7,87 мДж/г, когезия 0,395 кПа, коэффициент функции истечения 10,3).

3. Выявлен эффект снижения не менее чем на 30% сопротивления динамическому течению ОПС (основная энергия течения 501 мДж, удельная энергия течения 6,35 мДж/г) при использовании в составе функционального наполнителя диоксида кремния из монодисперсных частиц/Aerosil 380 в массовом соотношении равном 98/2.

**Теоретическая значимость работы.** Установлено влияние удельной поверхности, размера и формы частиц диоксида кремния, а также длины алкильной цепи функциональной группы молекул гидрофобизатора на достижение супергидрофобного состояния частиц  $\text{SiO}_2$  в результате их поверхностной модификации. Полученные закономерности позволили снизить расход гидрофобизирующей жидкости в процессе поверхностной модификации частиц диоксида кремния, сохранив их высокую степень гидрофобности.

Использование реологических методов исследования ОПС на основе фосфатов аммония позволило изучить влияние свойств поверхности частиц функционального наполнителя, размера агломератов и их содержания в составе на поведение порошков при сдвиговых деформациях и динамическом течении. Показано, что избыточное введение модифицированных частиц диоксида кремния после достижения супергидрофобного состояния составов приводит к ухудшению гидрофобных и реологических характеристик. Причиной этого является рост размера агломератов наполнителя и ухудшение их распределения по поверхности частиц тушащего компонента.

Определены особенности влияния гранулометрического состава фосфатов аммония, являющегося основным тушащим компонентом, на реологические характеристики и гидрофобность ОПС.

Исследование течения огнетушащих порошков с разработанным функциональным наполнителем под действием давления движущего газа показало преимущество использования динамического теста перед сдвиговым в оценке реологических свойств ОПС. Показано, что динамический тест позволяет в большей степени предсказать поведение порошковых составов в условиях высоких скоростей течения.

**Практическая значимость работы.** Разработана рецептура и технология получения функционального наполнителя на основе модифицированных монодисперсных частиц диоксида кремния и Aerosil 380 для ОПС. Доказано, что разработанная технология получения и оптимизация содержания функционального наполнителя позволили увеличить краевой угол смачивания ОПС до более чем  $160^\circ$ , в сравнении с аналогами, и не менее чем на 20% уменьшить сопротивление динамическому течению. Выявлено, что удельная эффективность разработанного ОПС для тушения твердых и жидких горючих материалов превосходит лучшие

российские и импортные аналоги в среднем на 25 и 50%, соответственно (патент РФ № 2723518 «Реологическая добавка для огнетушащих порошковых составов»).

Работа выполнена в соответствии с планами НИР «Создание огнетушащего порошкового состава с повышенной текучестью, обеспечивающего подавление взрыва метана в шахтах горнодобывающей промышленности», № государственной регистрации 14.607.21.0160.

**Методология и методы исследования.** Методология представленной работы основана на использовании методов определения сопротивления огнетушащих порошков сдвигу, динамическому течению и оценке гидрофобных, структурно-текстурных свойств их компонентов.

При выполнении работы использовалось современное лабораторное оборудование: порошковый реометр FT4 Powder Rheometer (Freeman Technology, Великобритания), гониометр DSA100 (Krüss, Германия), сканирующий электронный микроскоп FEIQUANTA 650 FEG (Нидерланды), дериватограф TGA / DSC 1 (METTLER-TOLEDO, Швейцария), ИК–Фурье спектрометр IFS – 66/S (Bruker, Германия), адсорбционный анализатор удельной поверхности и пористости ASAP 2020 (Micromeritics, США), анализатор размера частиц лазерный ZetaPALS (Brookhaven Instruments Corporation, США).

**Положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Результаты определения оптимальной концентрации кремнеорганической гидрофобизирующей жидкости, используемой в процессе модификации поверхности частиц диоксида кремния, для достижения наибольшей степени прививки.
2. Основы технологии поверхностной модификации нано- и микродисперсных частиц диоксида кремния с различными структурно-текстурными характеристиками.
3. Совокупность результатов исследований влияния морфологических и текстурных характеристик модифицированных частиц диоксида кремния на реологические и гидрофобные свойства ОПС.
4. Результаты определения удельной эффективности тушения твердых и жидких горючих материалов порошковым составом на основе фосфатов аммония с разработанным функциональным наполнителем и сравнение его с отечественными и зарубежными аналогами.
5. Результаты определения соответствия технических характеристик огнетушащего порошкового состава с разработанным функциональным наполнителем требованиям нормативных документов (ГОСТ Р 53280.4-2009 «Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть 4. Порошки огнетушащие общего

назначения», НПБ 170-98 «Порошки огнетушащие общего назначения. Общие технические требования. Методы испытаний»).

**Достоверность результатов** работы обеспечивалась использованием современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью результатов экспериментов и применением математических методов при их обработке.

**Внедрение результатов.** Результаты работы использованы в разработке и внедрении технологии изготовления ОПС общего назначения на производственной линии ООО «ИВЦ Техномаш», что подтверждено актом внедрения.

**Апробация работы.** Основное содержание диссертационной работы было представлено на международных, всероссийских и региональных конференциях: V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2016), IV олодежной школы-конференции «Современные аспекты химии» (Пермь, 2017), III Всероссийской научной конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2018), V Международной конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Санкт-Петербург, 2018), Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы порошкового материаловедения» (Пермь, 2018), XXI Менделеевском конгрессе по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), IX Международной конференции по химии для молодых ученых (Санкт-Петербург, 2019).

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 5 работ, из которых 4 статьи в журналах, индексируемых в международных реферативных базах Web of Science и Scopus, получен 1 патент на изобретение.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 132 стр. основного текста, включает 59 рисунков, 22 таблицы, 170 библиографических ссылок.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Технология получения огнетушащих порошковых составов на основе неорганических веществ

ОПС содержат мелкоизмельченные легкоразлагающиеся неорганические соли (фосфаты аммония, карбонат и бикарбонат натрия и калия, хлориды натрия и калия), являющиеся тушащим компонентом, а также функциональные добавки для повышения текучести и влагостойкости составов (нанодисперсные частицы диоксидов кремния и алюминия, стеарат магния, тальк) [1, 2]. В ОПС не допускается использовать токсичные вещества, что обеспечивает экологическую безопасность их использования и простоту утилизации по истечении заявленного срока хранения.

ОПС применяют для ликвидации пожаров следующих классов: А – горение твердых веществ; В – горение жидких веществ; С – горение газообразных веществ; D – горение металлов и металлосодержащих веществ; Е – горение материалов в электрических установках под напряжением. В зависимости от того, пожар какого класса может быть потушен, выделяют:

- порошки типа ABC, в которых тушащим агентом выступают фосфаты аммония: Вексон-ABC 25, Вексон-ABC 50, ИСТО-1, Феникс ABC, Фоскон-430, Волгалит-ABC – Россия; Пирант-А – Белоруссия; ВП – Украина; Centrimax, Isocomp – Англия; Kangtaixing, Zhean, Welfare, NLFF powder – Китай; Multi-purpose (Chemguard), Amerex, Ansul – США;
- порошки типа BC – тушащим агентом является бикарбонат калия или натрия, сульфат калия, хлорид калия: Вексон-BC, ПСБ-3М, ПХ, ПГС, КС, ПХК – Россия; Elinex – Израиль; Megavit – Италия; Zhean, Welfare – Китай; Monnex – Англия; Purple K, Regular or standard (Chemguard), Amerex, Ansul – США;
- порошки типа D – основной компонент – хлорид калия, графит: ПХК – Россия.

ОПС на основе фосфатов аммония позволяют обеспечить пожарозащиту за счет способности таких ОПС к изоляции твердой тлеющей поверхности. При температуре от 150 до 200 °С фосфаты аммония разлагаются с образованием слоя полифосфата, покрывающего горящую поверхность и перекрывающего к ней доступ кислорода воздуха [3 – 5].

Механизм огнетушащего действия ОПС наиболее полно описан в работах А. Н. Баратова [6 – 9] и объясняется действием химических (гетерогенное и гомогенное ингибирование) и физических (огнепреграждение, охлаждение зоны горения, изоляция горячей поверхности) факторов. В зависимости от особенностей конкретного процесса горения и способа подачи ОПС в зону горения, доминирующий механизм огнетушащего действия может быть разным. В

последнее время многие исследователи приходят к мнению, что воздействие порошкового средства на очаг – это синергетический эффект, т.е. взаимное усиление различных механизмов огнетушащего действия порошка [4, 10, 11].

Широкое применение ОПС объясняется его преимуществами в сравнении с другими огнетушащими веществами [7, 10, 12, 13]:

- способность гасить пламя при сравнительно малых удельных расходах;
- универсальность применения;
- широкий диапазон температурного использования от -50 до +60 °С;
- длительный срок эксплуатации;
- отсутствие токсичности;
- разнообразие способов пожаротушения (стационарные установки, огнетушители, автомобили порошкового тушения, автоматические установки порошкового пожаротушения с различными модулями, трубопроводные установки порошкового пожаротушения);
- простота утилизации и способность тушить электрические установки, находящиеся под напряжением.

Недостатками ОПС являются высокая гигроскопичность, слеживаемость, образование агломератов и комков, коррозионная активность.

Для устранения существующих недостатков в состав ОПС вводят различные добавки:

- гидрофобизирующие добавки, уменьшающие влагопоглощение и частично увеличивающие текучесть (стеараты щелочноземельных металлов, модифицированные аэросилы, ГХК, КОС, амины жирных кислот, соапстоки);
- опудривающие твердые тонкодисперсные добавки, увеличивающие текучесть и виброустойчивость (микротальк, белая сажа, флогопит, вермикулит и другие, а также ряд природных цеолитов);
- антислеживающие добавки, увеличивающие текучесть и водоотталкивающие свойства (кремнезем – аэросил, белая сажа);
- абразивные добавки, уменьшающие размер частиц основного компонента в процессе измельчения и предотвращающие его агрегирование на стенках мельницы (корунд, кварцевый песок);
- термопластические добавки, необходимые для прочного сцепления ОПС с вертикальной поверхностью (парафин, стеарин и другие) – тушение пожаров класс D;

- вспучивающие добавки, увеличивающие огнетушащую способность за счет выделения негорючих газов при термическом разложении добавки (карбамид, дициандиамид, аллофанат, пентаэритрит).

Важной задачей является подбор и обоснование типа самой добавки и негорючей основы. Как правило, это связано с сокращением затрат на производство ОПС при сохранении или улучшении качественных характеристик ОПС. Определение оптимального содержания добавок в ОПС является важной задачей. Недостаток или избыток приведет к ухудшению технических характеристик порошка и сокращению срока хранения. В частности, избыток гидрофобизирующей добавки может привести к ухудшению текучести вследствие усиления когезии.

В работах [14 – 16] представлено использование функциональной добавок на основе торфа в огнетушащих порошках с сохранением их огнегасящей способности. В работе [17] эффективность ОПС достигается за счет введения меламина. В работах [18, 19] показана возможность разработки порошковых составов на основе соапстоков – побочных продуктов промышленной переработки жиров растительного и животного происхождения. Улучшение текучести и увеличение насыпной плотности ОПС достигается введением различных минеральных добавок: алюмосиликаты, слюда, природные цеолиты, кремнезем, тальк [20 – 26].

Наиболее часто в ОПС в качестве добавок используются поверхностно-модифицированные частицы диоксида кремния марок белая сажа и аэросил.

Белая сажа – нанодисперсный гидратированный диоксид кремния, получаемый осаждением из раствора силиката натрия кислотой, с последующей фильтрацией, промывкой и сушкой. [27]. Средний размер частиц белой сажи в зависимости от площади удельной поверхности порошка:

- для марки БС-30 (30 м<sup>2</sup>/г) составляет 60 – 108 нм;
- для марки БС-50 (50 м<sup>2</sup>/г) составляет 50 – 77 нм;
- для марки БС-100 (100 м<sup>2</sup>/г) составляет 23 – 34 нм;
- для марки БС-120 (120 м<sup>2</sup>/г) составляет 19 – 27 нм.

Ведущие мировые производители марок осажденного диоксида кремния: Evonik Degussa – Sipernat (Германия), Rhodia – Tixosil (Франция), Cabot Corporation – Cab-O-Sil (США), Presperse (США), Ludox (США), Dalian Fuchang Chem. Group – Fusil (Китай). В России основными производителями являются: АО «Башкирская содовая компания», ООО «Омский завод технического углерода», ООО «Дальнегорский ГОК», ООО «Салаватский катализаторный завод», ООО «Воронежский завод адсорбентов», ПАО «Новолипецкий

металлургический комбинат», ООО «Краснодарский диоксид кремния», ООО «Завод поликристаллического кремния «Кристалл», ПАО «ОДК-САТУРН», ООО «ЭКОТЕК».

Лидером по импортным поставкам в 2018 году являлся Китай (более 38%), ведущим поставщиком кремнеземных материалов – Evonik GmbH (9,3%).

Аэросилы представляет собой аморфные частицы диоксида кремния, получаемые при высокой температуре из паров  $\text{SiCl}_4$ . Аэросилы отличаются высокой чистотой, имеют малый размер непористых частиц, который обеспечивает высокую удельную поверхность (до сотен  $\text{м}^2/\text{г}$ ). Выпускается под торговыми названиями Aerosil, HDK, Орисил, Асил, Осил. Основной мировой производитель аэросилов – Evonik GmbH (Германия).

В работах [13 – 26, 28] приведены механизмы огнетушащего действия составов, их технические характеристики. Представлены результаты анализа рынка ОПС на основе фосфатов аммония, указаны недостатки нормативных требований, предъявляемых к огнетушащим порошкам.

Определенный вклад в понимание и развитие технологии производства ОПС на основе фосфорноаммонийных солей внесли работы А.В. Кунина, С.А. Смирнова, Д.Н. Лапшина [29 – 37]. Установлено влияние состава примесей фосфатов аммония и количества функциональных добавок на технические характеристики огнетушащих порошков. Для улучшения свойств ОПС на основе фосфатов аммония авторами [34] исследовано взаимодействие кремнийорганической жидкости (ГКЖ 136-41) с поверхностью аморфного диоксида кремния (БС-120) в процессе их совместной механохимической обработки.

Стоит отметить работы китайских ученых в области создания, исследования и оптимизации свойств ОПС на основе фосфатов аммония [38 – 51].

Способ изготовления ОПС влияет на его характеристики. Наиболее распространенная технология получения ОПС состоит стадий измельчения гранул тушащего компонента, классификации порошка до необходимого гранулометрического состава, введения функциональных добавок. Однако разработаны и более сложные технологические решения. Метод распылительной сушки [7, 52 – 54] позволяет получать частицы порошка в виде капсул сферической формы, заполненных большим количеством частиц высокой дисперсности. Правильная форма частиц позволяет увеличить текучесть порошка, а использования мелкодисперсной фракции повышает его огнетушащую способность. В работе [53] огнетушащий порошок на основе дигидрофосфата аммония был получен путем распылительной сушки и модифицирования эмульсией силиконового масла (MHSO) и фторированного ПАВ FK-510. Установлено, что MHSO и FK-510 скапливаются на поверхности

частиц, а затем образуют гидрофобную оболочку. Эта оболочка улучшает получение гидрофобного мелкодисперсного порошка.

В работах [55 – 57] показано, что основные характеристики ОПС подразделяют на технологические (размер, форма и морфология частиц, плотность, удельная поверхность, влажность) и эксплуатационные (текучесть, способность к хранению, устойчивость к тряске, совместимость с пеной, электропроводность и абразивное действие порошка), а огнетушащие свойства определяются удельной поверхностью и гранулометрическим составом. Все эти показатели зависят от свойств и природы сырья, а также от способов его переработки и неразрывно связаны друг с другом (рисунок 1.1). Известно, что с повышением удельной поверхности порошка, увеличивается его пожаротушающая эффективность [9, 29, 57 – 59].

Для ОПС оптимальной считается дисперсность частиц огнетушащей фракции 40 – 80 мкм [9], 10 – 75 мкм [30], 10 – 20 мкм [58]. В работах [31, 60, 61] представлены требования к гранулометрическому составу тушащего компонента ОПС, принятые разными странами. В стандарте КНР минимальное значение размера частиц составляет 40 мкм (не менее 45% массы состава), в Великобритании минимальный размер частиц – 37 мкм (56 – 60 % от массы состава), в Германии – 40 мкм (52 – 67% от массы состава).



Рисунок 1.1 – Взаимозависимость основных характеристик ОПС

В работе [35] рассмотрено влияние технологических режимов измельчения фосфатов и сульфата аммония на технические характеристики ОПС. Установлено оптимальное время измельчения компонентов, позволяющее избежать увеличения склонности к влагопоглощению и слеживанию, агрегированию частиц вследствие разрушения гидрофобного слоя.

Необходимо подчеркнуть, что возможности приготовления и применения очень тонких порошков в ОПС ограничены. С уменьшением размера частиц порошка увеличивается склонность к слеживаемости и снижается текучесть вследствие агрегирования мелких частиц,

что обусловлено их высокой химической активностью. Кроме того, частицы высокодисперсного порошка практически невозможно доставить к центру пламени для создания требуемой огнетушащей концентрации [58].

Данные выводы хорошо согласуются с работами [62, 63], где показано, что текучесть порошка определяется параметрами плотности, размера и формы частиц, содержания влаги. К уменьшению текучести приводит повышение влажности и дисперсности. В работах [8, 56] также показано, что на показатель слеживаемости влияет не только размер частиц, но также их однородность, форма и характер поверхности. При уплотнении порошка с разнородными частицами мелкие частицы, занимая поры между крупными, увеличивают число единичных контактов и обуславливают более высокую способность к слеживанию.

По мнению авторов работ [8, 64], слеживаемость порошковых составов является результатом увеличения площади контакта между частицами при их пластической деформации под действием сжимающих усилий, например, под действием собственного веса. С увеличением площади контакта частиц возрастает их сопротивление течению.

Хорошей текучестью обладают порошки, состоящие из частиц сферической формы. В работах [52, 65] показано, что правильная форма частиц тушащего компонента позволяет повысить огнетушащую способность порошка за счет увеличения вероятности и длительности его контакта с пламенем.

В работе [66] доказана эффективность использования гидрофобно-модифицирующих добавок для повышения влагостойкости компонентов огнетушащего порошка, уменьшения их склонности к влагопоглощению и слеживанию, а также повышения огнетушащей способности.

В фундаментальных работах [3, 6, 8, 9, 55, 56], посвященных физико-химическим основам обеспечения пожаровзрывобезопасности, закономерности течения порошков как дисперсных систем также не рассмотрены. Текучесть выступает только как показатель качества ОПС и определяется как способность порошка обеспечивать определенный массовый расход в единицу времени.

Следует отметить, что, по мнению авторов работы [67], сравнительный анализ требований международных, европейских, североамериканских норм и российских ГОСТов по огнетушащим порошкам и огнетушителям показал отставание требований по огнетушащей способности отечественных порошковых огнетушителей с порошковыми составами на основе фосфатов аммония от мировых аналогов. Данный вывод согласуется и работой [68], где также подчеркивается несовершенство российской нормативной базы в области пожарной безопасности и отставание в производстве и применении систем порошкового пожаротушения.

Таким образом, принимая во внимание, что ОПС представляют собой полифракционные смеси порошков, технология его получения должна учитывать необходимость уменьшения сил взаимодействия между частицами составляющих его компонентов, при сохранении соответствия ОПС требованиям НПБ-170-98 [69] и ГОСТ Р 53280.4-2009 [70] по фракционному составу и кажущейся плотности. Кроме того, основное действующее вещество ОПС должно содержать частицы средней (100 – 200 мкм) и крупной (200 – 350 мкм) фракции, что является одним из ключевых моментов в работе пожаротушающей системы, т.к. для преодоления и перекрывания больших площадей необходима высокая кинетическая энергия струи выбрасываемого ОПС.

## 1.2. Основные технологические параметры, характеризующие течение порошковых материалов

Важнейшей технической характеристикой порошков как дисперсных систем является течение – процесс сдвигового перемещения отдельных объемов или частиц порошка друг относительно друга без нарушения сплошности порошкового тела [71]. Течение порошков определяется множеством факторов: дисперсностью и формой частиц, поверхностной энергией, влажностью, гранулометрическим составом, коэффициентами межчастичного и внешнего трения.

Аутогезия частиц порошка обусловлена силами различной природы – молекулярными, электрическими, магнитными, капиллярными, силами механического зацепления. Молекулярные силы аутогезии делятся на силы ван-дер-ваальсового взаимодействия ( $10^{-11} - 10^{-7}$  Н) и силы когезионного взаимодействия ( $10^{-8} - 10^{-4}$  Н) [72]. Последние имеют одинаковое происхождение с силами между молекулами внутри частиц. Электрические силы разделяют на кулоновские силы, обусловленные взаимодействием избыточных зарядов на частицах (до  $10^{-5}$  Н), и силы, обусловленные двойным электрическим слоем в зоне контакта (до  $10^{-7}$  Н). Капиллярные силы аутогезии в точке контакта между двумя частицами имеют место при наличии жидкостного мостика (манжеты) и вызваны поверхностным натяжением жидкости (до  $10^{-5} - 10^{-4}$  Н).

Показано, что в случае порошковых материалов в комнатных условиях межчастичная когезия в большинстве случаев является результатом действия капиллярных связей между частицами [73]. Увеличение количества воды в пространстве между частицами порошка приводит к росту пленки, формирующейся на поверхности. Она участвует в образовании капиллярных мостиков между частицами, вступающими в контакт. Напротив, наблюдается снижение когезии порошка после его высушивания или снижения относительной влажности воздуха ниже 50%. Электростатическое притяжение также оказывает существенное влияние, но капиллярные силы превосходят его действие.

Появление между трущимися поверхностями незначительных количеств воды препятствует возникновению когезионных контактов и резко уменьшает коэффициент трения [74, 75]. С увеличением толщины прослойки усиливается реологическая составляющая взаимодействия, и трение вновь несколько возрастает. Такой режим трения называют гидродинамическим. Появление влаги в сыпучем материале может изменить сухое трение на гидродинамическое. При малой толщине адсорбционной пленки она имеет упорядоченную структуру и обладает свойствами твердого тела, т.е. подобна льду. При этом сухое трение

между частицами сменяется сухим трением между твердообразными адсорбционными пленками воды. С увеличением количества адсорбированной влаги появляется так называемая капиллярная вода, имеющая обычные свойства. Сухое трение переходит в смешанное, а затем и в гидродинамическое. Одновременно с этим свободная влага образует мостики между частицами, и появляются капиллярные силы аутогезии, которые значительно повышают аутогезию и сопротивление влаги [76–78].

Прочность порошковых материалов определяется средней прочностью контактов между частицами и пропорциональна их числу на единицу площади сечения материала. Число контактов зависит от среднего размера частиц и возрастает с увеличением плотности упаковки. Закономерно с уменьшением размера частиц снижается текучесть порошков вследствие роста межчастичной когезии [79].

Для крупных частиц гравитация и инерция оказывают большее влияние, чем когезия, этим объясняется их свободное течение. Так для частиц размером около 10 мкм когезионные силы близки к гравитационным [80]. Также крупные поры между частицами порошка уменьшают число контактов и способствуют концентрации напряжений внутри тела, чем сильно снижают его прочность.

Сферические частицы обладают более высокой текучестью по сравнению с частицами иглообразной или пластинчатой формы. Форма и шероховатость частиц оказывают основное влияние на силу трения и поведение частиц во время сдвига – неправильная форма и их шероховатость увеличивают силу трения и распределение напряжения со сдвигаемыми слоями [81].

Когезия зависит от числа контактов каждого типа в системе. Для учета множества взаимодействий между частицами разного размера внутри порошка и более точного прогнозирования его поведения при течении следует рассчитывать число контактов с учетом распределения частиц по размерам, что позволяет количественно оценить когезионность порошка [82]. Такие расчеты коррелируют с функциями истечения различных однокомпонентных и многокомпонентных порошковых составов [83].

Влияние дисперсного состава на прочность сыпучего материала носит довольно сложный характер. Оно определяется медианным диаметром частиц, видом распределения частиц по размерам, среднеквадратичным отклонением, верхней и нижней границами размеров частиц.

Прочность бинарных порошковых смесей в большинстве случаев возрастает. При содержании 20 – 25% крупных частиц наблюдается максимум прочности. Это происходит в

результате заполнения пор более крупными частицами. Увеличение прочности бинарных систем по сравнению с прочностью мелкой фракции может достигать 80% [84].

Для полидисперсных порошков увеличение общего числа контактов в единице массы материала обуславливает рост прочности сыпучего материала. Однако прочность полидисперсного порошкового материала не может быть выше, чем прочность наиболее мелкодисперсной фракции составляющих его частиц.

### 1.3. Поверхностное покрытие частиц порошка для регулирования течения

#### 1.3.1. Модификация поверхности

Снижение поверхностной энергии является основной целью при улучшении течения порошковых материалов путем их поверхностной модификации. Снижение значений межчастичной когезии отчетливо показывает улучшение сдвиговых характеристик порошковых составов при наличии гидрофобной пленки на их поверхности [84]. Модификация частиц порошка осуществляется путем физической адсорбции или химической связи молекул гидрофобизатора с поверхностью частиц [85]. Показательны эксперименты с микроскопическими частицами стекла в качестве модели когезионных материалов. Эффективность гидрофобизации связана с длиной и химическим составом гидрофобной группы, а также концентрацией гидрофобизатора, в качестве которого используют, например, полиорганосилоксан, определяющей толщину наносимого покрытия. Оценка сдвиговых характеристик поверхностно модифицированных частиц стекла показывает, что гидрофобизация поверхности всегда приводит к увеличению текучести порошка, однако, эффект снижения когезии зависит от толщины слоя покрытия. Лучшие результаты достигаются при использовании полиорганосилоксанов с короткими гидрофобными группами и малой концентрацией, используемой в процессе обработки [86]. Так, например, процесс метилирования поверхности позволяет значительно улучшить свойства текучести частиц стеклянного порошка в условиях низкой нагрузки. Изменение химического состава поверхности от гетерогенно неоднородной до гомогенной с низкой смачиваемостью позволяет достигнуть воспроизводимого течения порошка [87].

Поверхностное покрытие частиц порошка возможно создать как с помощью закрепления молекул гидрофобизатора с созданием полимерной пленки, так и с помощью микро- и наноразмерных частиц порошковых добавок. В результате создания поверхностного покрытия из наночастиц гостя когезия частиц хозяина сокращается по причине повышения их шероховатости, увеличивающей межчастичное расстояние. Действие молекул гидрофобизатора снижает поверхностную энергию частиц порошка, уменьшает размер агломератов и тенденцию к их образованию. Материалы, обработанные органосиланами, дают лучшие результаты текучести в сравнении с аналогичными материалами, покрытыми частицами углерода, талька, стеарата магния, оксидов титана и кремния. В тоже время создание сухого механического покрытия частиц дешевле и экологичнее, чем их поверхностная модификация [88].

### 1.3.2. Технология получения сухого механического покрытия

Механическая модификация поверхности частиц основного компонента (хозяина) частицами добавки (гостя) является одностадийным, простым, дешевым, быстрым и безопасным методом для получения покрытий частиц порошка в отличие от технологий, связанных с поверхностной модификацией в среде растворителя.

Получение покрытия на частицах хозяина включает следующие этапы:

- закрепление агломератов частиц гостя на поверхности частиц хозяина;
- столкновение покрытых и непокрытых частиц, распределение агломератов между ними;
- разрушение агломератов в результате столкновений и трений, увеличение площади покрытия, при сильных механических воздействиях возможно внедрение частиц гостя в поверхность частиц хозяина [89].

Наиболее часто применяемые в технологической практике аппараты для механического создания сухих покрытий на частицах порошка:

- Традиционные смесители для порошковых материалов (V-образный смеситель, смеситель типа «пьяная бочка») показывают малую эффективность при создании покрытия из частиц гостя, демонстрируя небольшое улучшение показателей течения частиц хозяина. Это связано с трудностью разбития в гравитационных смесителях агломератов добавки, особенно состоящих из наноразмерных частиц.
- Смесители с высокоэнергетическим механическим воздействием для разбития агломератов частиц гостя и покрытия ими частиц хозяина. Механический принцип действия таких аппаратов: движущиеся лопасти закреплены относительно стенок камеры с определенным зазором. Порошковый материал уплотняется на стенках камеры под действием центробежной силы, сжимается в зазоре и подвергается различным воздействиям – сжатию, истиранию, вращению. Обработанный порошок удаляется скребком. Эти действия многократно повторяются в процессе модификации поверхности частиц порошка частицами добавки. Механические системы смешения различаются формой и максимальной скоростью вращения движущихся элементов (рисунок 1.2). Среди наиболее часто применяемых систем: *Mehanofusion* – 2000 обор/мин, *Theta-composer* – 500 – 3000 об/мин, *Cyclomix* – 1500 – 3000 обор/мин, *Hybridizer* – 5000 – 16000 об/мин. Отмечается преимущество *Hybridizer* над *Cyclomix* в качестве получаемого покрытия [90]. Выбор типа смешивающего устройства зависит от материала используемых частиц хозяина и гостя. В сравнении с гравитационными смесителями, использование механических смесителей с высокоэнергетическим воздействием

позволяет получить более однородный слой частиц покрытия [91, 92]. Однако, возможно разрушение и деформация частиц хозяина в результате локального разогрева и трения. Для каждого материала подбирается определенная скорость и количество добавки, снижающей трение.

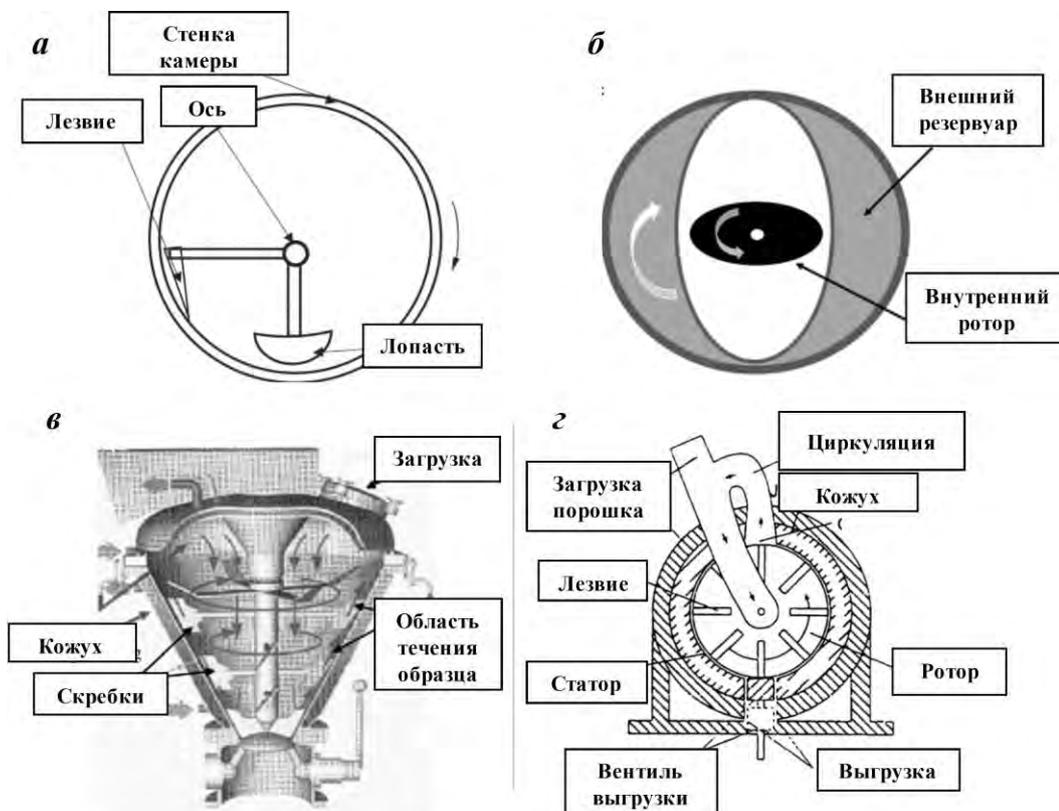


Рисунок 1.2 – Схемы устройств для создания сухого механического покрытия на поверхности порошковых материалов:

*а – Mehanofusion; б – Theta-Composer; в – Cyclomix high shear mixer; г – Hybridizer*

- Создание сухого покрытия путем создания кипящего слоя порошка (*Rotating fluidized bed coater*): принцип действия устройства для создания поверхностного покрытия основан на прохождении газа через смесь частиц гостя и хозяина во вращающемся барабане, приводящем смесь в состояние кипящего слоя. Основными элементами системы являются камера, заполненная порошковой смесью и пористый цилиндр, горизонтально расположенный в камере. Через вращающийся вдоль осей симметрии камеры цилиндр поступает воздух, флюидизирующий слой порошка (рисунок 1.3). Использование такой техники позволяет создавать поверхностное покрытие частиц порошка, в основном состоящее из единичных частиц добавки.

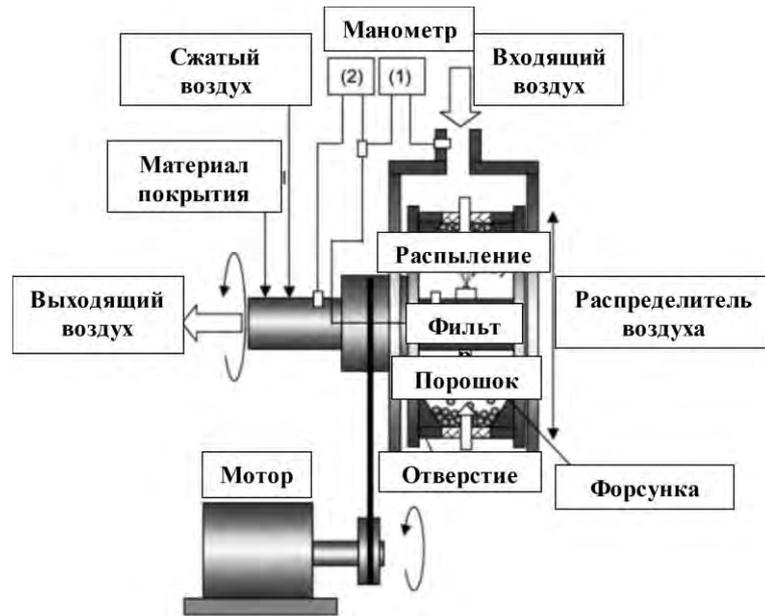


Рисунок 1.3 – Схема работы *Rotating fluidized bed coater*

- Magnetic assisted impaction coating (MAIC)*: осциллирующее магнитное поле генерируемое катушкой используется для ускорения и вращения больших магнитных частиц в смеси с частицами гостя и хозяина (рисунок 1.4). Действие магнитного поля обеспечивает постоянное столкновение частиц между собой и стенками сосуда. [93]. Флюидизация частиц порошковой смеси под действием магнитного поля позволяет создавать покрытие в "мягких" условиях без деформации частиц хозяина при измельчении агломератов частиц гостя [93]. Использование *MAIC* позволяет сформировать наиболее равномерное покрытие на поверхности частиц хозяина различного размера и формы [94].

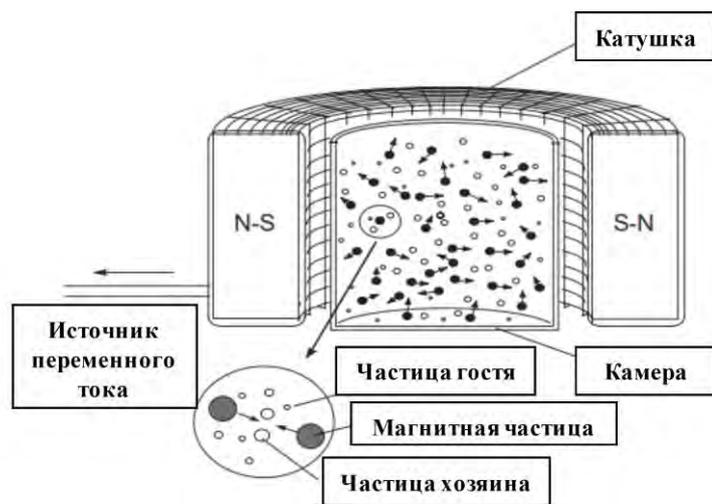


Рисунок 1.4 – Схема устройства *MAIC*

Применение вышеописанных систем позволяет создать сухие покрытия на поверхности частиц хозяина путем смешения их с измельченными агломератами частиц гостя. Разнообразие устройств и порошковых материалов дает широкие возможности использования покрытия для создания новых композиционных материалов [95].

Добавки наночастиц и их агломератов сокращают межчастичное трение и силы межчастичного взаимодействия путем увеличения поверхностной шероховатости и увеличения расстояния между частицами хозяина [88, 96, 97]. Химическая природа частиц гостя не оказывает влияния на их эффективность, как и размер единичной частицы. Основное влияние на сокращение сил сцепления частиц хозяина оказывает размер агломератов частиц гостя.

Время смешения частиц гостя и хозяина во многом определяет эффективность создания сухого покрытия, поскольку позволяет уменьшить размер агломератов частиц гостя и равномерно распределить их по поверхности частиц хозяина. Результаты экспериментов показывают, что смешение как минимум в течение 30 мин. позволяет добиться приемлемых результатов. Агломераты гидрофобных частиц быстрее и легче разрушить, чем гидрофильных [98 – 100]. Площадь удельной поверхности частиц гостя влияет на стабильность их агломератов. Например, агломераты частиц диоксида кремния с площадью удельной поверхности больше  $300 \text{ м}^2/\text{г}$  труднее разрушить, чем частицы диоксида кремния с площадью удельной поверхности от 100 до  $200 \text{ м}^2/\text{г}$  [101, 102]. Использование высокоэнергетического механического воздействия позволяет эффективнее разбивать агломераты частиц гостя и увеличить площадь покрытия [93].

Эффективность использования наночастиц оксидов кремния, алюминия, титана зависит от времени их смешения с частицами хозяина. Время смешения возрастает с уменьшением размера единичной наночастицы, формирующей прочные агломераты [103]. Оценка распределения частиц гостя и толщины слоя покрытия на частицах хозяина путем анализа снимков SEM, ионной масс спектрометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [93] показывает, что при полном заполнении поверхности частицы хозяина происходит образование гладкой непрерывной поверхностной пленки наночастиц, приводящей к отрицательному эффекту увеличения сил сцепления [99]. Процесс связан с превалированием сил сцепления между агломератами частиц гостя над сцеплением частиц хозяина. Наибольшая степень снижения сцепления частиц хозяина достигается при заполнении их площади на 5 – 6%, при большей степени наблюдается эффект увеличения силы сцепления [103].

Массовая доля частиц гостя, необходимая для 100% покрытия площади поверхности частиц хозяина, может быть рассчитана по следующей формуле:

$$Gwt\% = \frac{(Nd^3\rho_d)}{(D^3\rho_D) + (Nd^3\rho_d)} \times 100, \quad (1.1)$$

$$N = \frac{4(D+d)^2}{d^2}. \quad (1.2)$$

Формула (1.2) учитывает средний диаметр агломерата частицы гостя ( $d$ ) и средний диаметр частицы хозяина ( $D$ ), плотности материалов этих частиц ( $\rho_d, \rho_D$ ). Предполагается одинаковый размер всех частиц гостя, а также образование ими поверхностного монослоя. Допускается сферическая форма частиц хозяина и гостя, отсутствие их деформации при образовании покрытия [100].

Покрытие частиц гидрофобными и гидрофильными частицами оксидов кремния, титана, алюминия позволяет улучшить текучесть за счет сокращения поверхностной энергии и электростатического заряда частиц порошка [93]. Гидрофильные частицы снижают электростатический заряд эффективнее гидрофобных. Покрытые из частиц оксида титана снижает заряд эффективнее, из-за их относительной электропроводной природы. Частицы порошка с меньшим электростатическим зарядом проявляют лучшую текучесть, при этом частицы с поверхностным покрытием обладают меньшим зарядом, чем непокрытые частицы при любом значении влажности воздуха [96, 104].

При снижении поверхностной энергии частиц хозяина частицы гостя распределяются по их поверхности неравномерно, занимая наиболее высокоэнергетические места. Частицы гостя закрепляются на поверхности не только путем физических, но и путем химических взаимодействий [105, 106]. Образование сухого покрытия из частиц гостя изменяет физико-химических свойств поверхности частиц хозяина. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия показывает изменение химического состава поверхности, подтверждая создание поверхностной пленки. Инверсионная газовая хроматография подтверждает снижение поверхностной энергии частиц. Изменения физико-химического состояния поверхности коррелируют с изменениями когезии и улучшением течения порошка [107]. В случае создания сухого покрытия на частицах силикагеля отмечается адсорбция частиц покрытия поверхностным слоем [108].

Неоспоримым преимуществом использования гидрофобных частиц добавки является значительное снижение когезии частиц, по сравнению с использованием гидрофильных частиц [109]. В особенности применение гидрофобных частиц диоксида кремния наиболее эффективно для увеличения текучести порошковых составов за счет снижения общего количества капиллярных мостиков между частицами хозяина [100, 101]. Отмечено, что эффективность применения органосилоксанов для получения гидрофобных частиц диоксида кремния

возрастает для частиц размером менее 1 мкм и концентрации гидрофобизатора более 1,5 масс.% [110].

На примере частиц крахмала с покрытием из гидрофобных частиц диоксида кремния показано улучшение текучести мелкодисперсного порошка и его устойчивости к действию влажной среды при относительной влажности воздуха 45 – 60% [111]. Наноразмерные частицы покрытия способны впитывать пары воды и препятствовать образованию капиллярных мостиков между частицами крахмала. Одновременно с этим частицы поверхностного покрытия позволяют снизить трение между частицами крахмала при влажности менее 30%. Таким образом, отрицательное влияние влажности воздуха, проявляющееся в увеличении межчастичного трения и образования капиллярных мостиков, можно контролировать путем создания сухого покрытия из гидрофобных частиц диоксида кремния.

Наноразмерные частицы диоксидов кремния, алюминия, титана позволяют достигнуть наибольшего снижения когезии и улучшения текучести порошковых составов, в сравнении с частицами талька и стеарата магния [96, 112]. Отмечен положительный эффект совместного применения оксидов алюминия и кремния, который отличается от простого суммирования действий компонентов. Комбинированное применение наночастиц при массовой доле 0,5 – 3,0% является наиболее эффективным [113]. Использование комбинированной добавки при массовой доле более 3,0% приводит к ухудшению текучести порошкового состава, что связано с формированием агломератов наночастиц больших размеров.

Обзор литературных источников доказывает эффективность использования сухого покрытия из наноразмерных частиц диоксида кремния для увеличения расстояния и сокращения площади контактов между частицами хозяина, снижения поверхностной энергии путем блокирования высокоэнергетических мест поверхности, снижения электростатического заряда. Наименьший размер частиц диоксида кремния и их агломератов, гидрофобность обеспечивают лучшие показатели течения порошковых составов [93].

### 1.3.3. Теоретическое модели действия регулирующих течение добавок

С целью объяснения основных принципов действия добавок, регулирующих течение порошков, используются различные теоретические модели, в которых частицы гостя сокращают силы адгезии между большими частицами хозяина. В моделях допускается существование недеформируемых жестких сфер идеальной формы.

Румпфом представлена простая модель для объяснения снижения силы адгезии, действующей между неровными поверхностями – плоской пластиной с толщиной  $a$  и сферой радиуса  $R$  (рисунок 1.5). В этой модели неровности поверхности аппроксимируются полусферой радиуса  $r$ , адсорбированной на поверхности большей сферы. Согласно этому подходу, сокращение сил взаимодействия показывает характеристическую зависимость от радиуса полушария. С увеличением размера адсорбированного полушария, сила взаимодействия между двумя большими частицами снижается и достигает в конечном итоге минимума. С уменьшением размера адсорбированного полушария снова наблюдается увеличение сил взаимодействия [99, 100, 114 – 119].

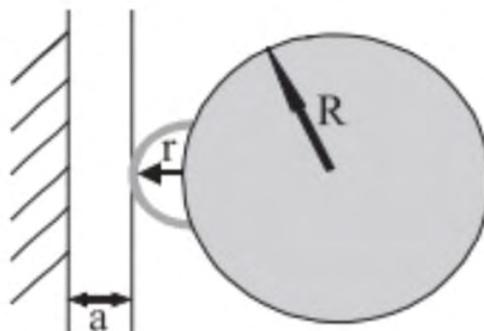


Рисунок 1.5 – Схематичное изображение модели Румпфа

Сила Ван-дер-Ваальса может быть рассчитана по следующему уравнению (1.3), где левая часть описывает взаимодействие между сферой и пластиной, в то время как правая часть описывает взаимодействие между полусферой и пластиной:

$$F_{vdw} = \frac{c_H}{6} \left[ \frac{R}{(a+r)^2} + \frac{r}{a^2} \right]. \quad (1.3)$$

Модель Рабиновича (рисунок 1.6) описывает взаимодействие между сферической частицей и полусферой неровности [115, 116, 119 – 121].

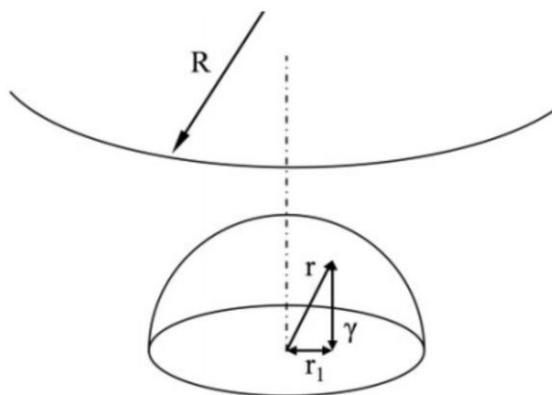


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение модели Рабиновича

Радиус полуокружности рассчитывается из следующего уравнения:

$$r_{ms} = \sqrt{\frac{K_p}{\lambda^2}} \cdot 32 \int_0^r \gamma^2 r_1 dr_1, \quad (1.4)$$

где  $r_1$  и  $\gamma$  – длины сторон, которые формируют прямоугольный треугольник с радиусом полусферы  $r$ .  $\lambda$  – это расстояние между полусферами,  $k_p$  – плотность упаковки полуокружностей на поверхности. Предполагая, что  $\lambda = 4r$  и  $k_p = 0,907$ , то  $r_{ms} = 0.673r$ .

Сила Ван-дер-Ваальса может быть рассчитана из следующего уравнения (1.5), где  $k_l$  это коэффициент пропорциональности между  $k_p$  и  $\gamma$ :

$$F_{vdW} = \frac{C_H R}{6a^2} \left[ \frac{1}{1 + \frac{32Rk_l r_{ms}}{\lambda^2}} + \frac{1}{1 + \left(\frac{k_l r_{ms}}{a_0}\right)^2} \right]. \quad (1.5)$$

Отличием модели Эбера (рисунок 1.7) является замена полусферической неровности на сферическую частицу гостя [116, 122].

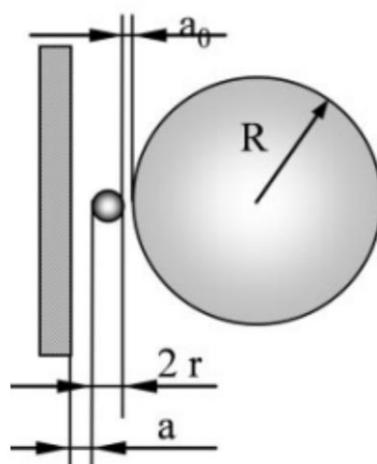


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение модели Эбера

Введенные в модель изменения делают её более реалистичной для описания снижения сил адгезии порошка с использованием наночастиц. В данном случае следует рассматривать контакты в двух случаях – контакт частицы хозяина с гостевой частицей и гостевой частицы с плоской пластиной. Минимальное расстояние контактов составляет  $a \gg 0,4$  нм и намного меньше, чем обычный размер наночастиц (в основном около 10 нм). Поэтому этим расстоянием можно пренебречь, и для силы Ван-дер-Ваальса Эбером получена формула:

$$F_{vdW} = \frac{c_H}{6} \left[ \frac{R}{(a+2r)^2} + \frac{r}{a^2} \right]. \quad (1.6)$$

Модель Циммермана описывает взаимодействие двух частиц хозяина и одной частицы гостя [99, 101 – 103, 116, 118, 123]. В качестве усовершенствования моделей Румпфа и Эбера в модель были добавлены параметры всех расстояний между частицами хозяина и гостя – средний радиус  $R_{1,2}$  (рисунок 1.8).

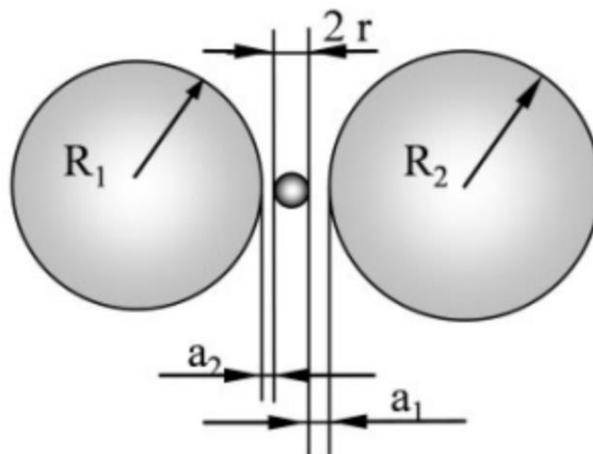


Рисунок 1.8 – Схематичное изображение модели Циммермана

Наличие небольшой сферы, представляющей частицу гостя, которая регулирует течение порошка, приводит к значительному снижению силы Ван-дер-Ваальса (1.7). Из уравнения видно, что чем больше радиусы крупных частиц, тем более выражено уменьшение сил взаимодействия.

$$F_{vdW} = \frac{c_H}{6} \left[ \frac{R_1 r}{a_2^2 (R_1 + r)} + \frac{R_{1,2}}{(a_1 + a_2 + 2r)^2} \right]. \quad (1.7)$$

Поскольку условия вышеописанных моделей, где участвуют только одна полусфера неровности и одна частица гостя, далеки от реальных условий, то были разработаны модели, учитывающие присутствие множества неровностей в области контакта.

В модели Пауля и Вике предполагается, что частицы хозяина и гостя состоят из одного материала, полусферы представляют собой неровности шероховатых частиц или адсорбированные на поверхности наночастицы [9, 13]. Они образуют 6 различных геометрических положений в зоне контакта (рисунок 1.9).

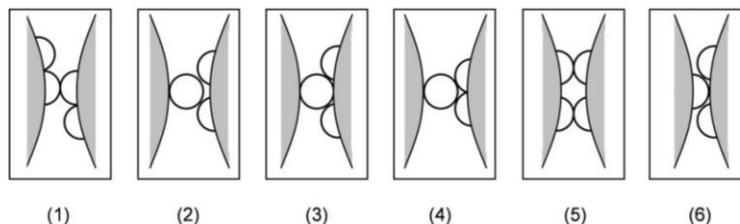


Рисунок 1.9 – Возможные варианты расположения неровностей в области контакта по модели Пауля и Вике

Сила Ван-дер-Ваальса может быть рассчитана из следующего уравнения:

$$F_{vdW} = \frac{C_H}{6} \left[ \frac{R_{1,2}}{(a+r_{max})^2} + \sum_{i=1}^{N_k} \frac{r_i R_i}{a^2(r_i+R_i)} \right], \quad (1.8)$$

где  $r_i$  - радиус неровности  $i$ ,  $r_{max}$  – радиус наибольшей неровности и  $N_k$  это число неровностей в пределах зоны контакта. Левая часть формулы описывает взаимодействие между частицами хозяина, правая часть описывает сумму всех взаимодействий между неровностями и частицами хозяина в зоне контакта.

Модель Мейера теоретически описывает снижение силы взаимодействия между частицами с увеличением покрытия их площади наночастицами адсорбата, основываясь на стабильном контакте по трем точкам, в котором наночастицы адсорбата закреплены в вершинах равностороннего треугольника (рисунок 1.10). Модель позволяет рассчитать расстояние между взаимодействующими частицами порошка и силу Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между ними. Данная модель описывает только два противоположных состояния, разделенных значением критического покрытия поверхности. До этого значения происходит сильное взаимодействие между частицами порошка. После наночастицы встают в разрыв между частицами хозяина и адгезионная сила, действующая на коротком расстоянии, полностью исчезает [99, 116, 124, 125].

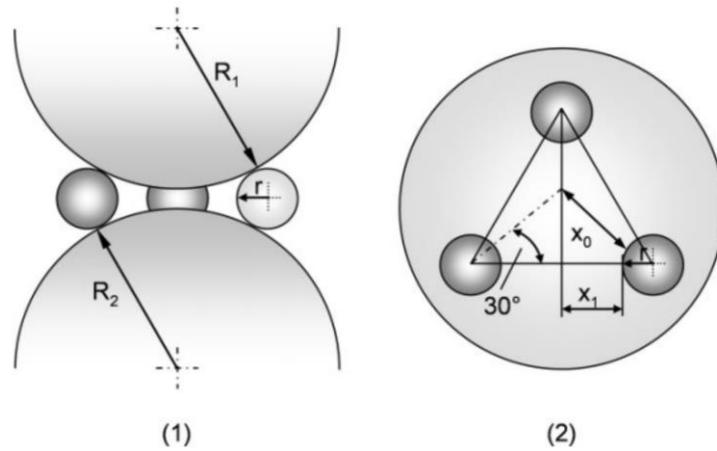


Рисунок 1.10 – Схематичное изображение модели Мейера

Геометрическое расстояние  $\gamma$  между частицами хозяина рассчитывается по следующему уравнению:

$$\gamma = 2 \left[ \sqrt{(R+r)^2 - \frac{4}{3}(x_1+r)^2} - R \right], \quad (1.9)$$

где  $x_1$  – расстояние между двумя гостевыми частицами. Тогда сила Ван-дер-Ваальса рассчитывается по формуле:

$$F_{vdW} = \frac{C_H}{6} \left[ \frac{R_{1,2}}{\gamma^2} + 3 \frac{Rr}{(R+r)a^2} \right], \quad (1.10)$$

где  $R_1$  и  $R_2$  являются радиусами частиц хозяина и  $r$  радиус частицы гостя.

Модель Курфесса включает дополнения и улучшения модели Мейера, реалистичнее описывая действие регулирующих течение наночастиц на межчастичные силы взаимодействия [116, 118, 124, 126]. Модель позволяет описать произвольное покрытие поверхности частиц порошка и включает следующие стадии:

1) Произвольное покрытие частиц порошка адсорбатами - частицы порошка произвольно и последовательно покрываются наночастицами. Модель допускает перекрытие наночастиц.

2) Расположение двух частиц порошка для достижения стабильного контакта через три точки наночастиц. Покрытая частица порошка и непокрытая сфера порошка сталкиваются. Непокрытая большая частица порошка перекатывается по адсорбатам до достижения стабильного взаимодействия по трем точкам.

3) Расчет Ван-дер-Ваальсовой силы путем суммирования всех результатов взаимодействия согласно модели Гамакера.

Координаты  $\vec{a}_i$  описывают центр позиций адсорбатов на поверхности частицы хозяина,  $R$  – радиус частиц-хозяев,  $r$  – это общий радиус всех наноадсорбатов,  $A_{HH}$  и  $A_{AH}$  константы

Гамакера для взаимодействия частиц хозяина и адсорбата и хозяина. Уравнение силы Ван-дер-Ваальса с учетом векторной суммы всех взаимодействий частиц-хозяев имеет следующий вид:

$$\vec{F}_{vdW} = -\frac{A_{HH}}{6(|\vec{s}|-2R)^2} \frac{R}{2} \frac{\vec{s}}{|\vec{s}|} - \sum_{i=1}^{N_A} \frac{A_{AH}}{6(|\vec{s}-\vec{a}_i|-r-R)^2} \frac{\vec{s}-\vec{a}_i}{|\vec{s}-\vec{a}_i|} \quad (1.11)$$

Такая модель, при расчете силы взаимодействия, позволяет перейти к более реалистичной непрерывной кривой снижения силы взаимодействия между частицами порошка как функции от степени покрытия их поверхности (рисунок 1.11).

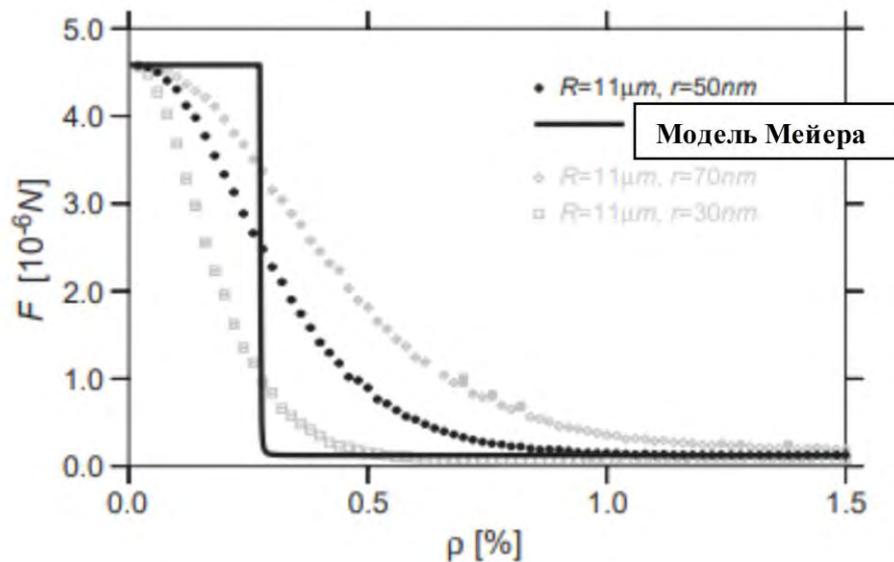


Рисунок 1.11 – Расчетные данные Ван-дер-Ваальсовой силы по модели Курфесса относительно площади покрытия частиц (точки), для сравнения приведены расчеты по модели Мейера (прямая линия)

В отличие от модели Мейера, которая дает кривую ступенчатого характера, модель Курфесса улучшает прогнозирование сокращения сил сцепления от площади покрытия и позволяет получить непрерывную кривую. Также, путем изменения параметров, были определены законы масштабирования, которые не зависят от используемых материалов [126].

Сравнение расчетных данных силы адгезии с экспериментально измеренными силами сцепления показано на рисунке 1.12. При площади покрытия  $q = 0$  наноразмерные адсорбаты отсутствуют на поверхности частиц хозяина, силы возникают только за счет взаимодействия частиц хозяина. Экспериментально измеренная сила сцепления, при увеличении площади покрытия, демонстрирует большие значения, чем рассчитанные данные, однако, имеет качественно схожий тип кривой. Это подтверждает применимость подхода модели Курфесса для прогнозирования взаимодействия частиц хозяина при поверхностном покрытии их частицами

гостя. Отличие от экспериментальных результатов объясняется действием капиллярных сил и образованием агрегатов наночастиц.

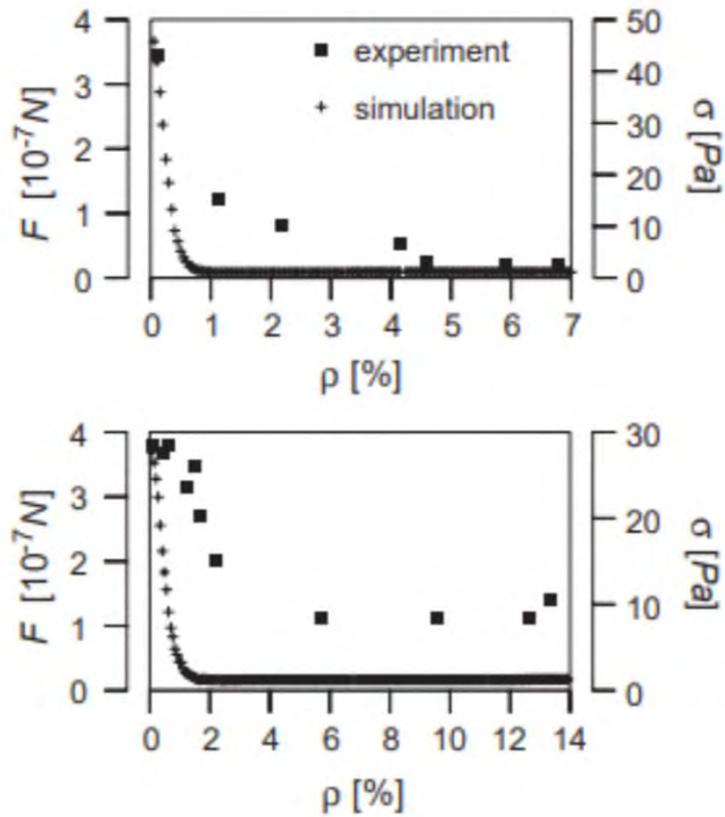


Рисунок 1.12 – Качественное сравнение моделируемой (*simulation*) силы адгезии с экспериментом (*experiment*), в котором измеряется сила сцепления

#### 1.4. Методы оценки технологических параметров течения порошковых составов

Анализ многих литературных источников показывает отсутствие универсального метода исследования течения порошков, который бы полностью характеризовал их поведение при различных внешних воздействиях. При исследовании следует подбирать методику, которая будет близка к условиям будущей технологической обработки порошка [127].

Для неуплотненных порошков рассчитывают плотность – количество порошка, которое находится в свободно засыпанном состоянии в определённой единице объема – по формуле [128]:

$$\rho_{\text{неупл}} = \frac{m}{V_{\text{неупл}}}. \quad (1.12)$$

После процесса уплотнения для порошков рассчитывается кажущаяся плотность уплотненного порошка. Перед измерением сосуд с порошком встряхивается определенное число раз, при этом порошок уплотняется. Кажущаяся плотность уплотненного порошка ( $\rho_{\text{упл}}$ ) определяется отношением массы ( $m$ ) порошка к его объему после встряхиваний ( $V_{\text{упл}}$ ) по формуле:

$$\rho_{\text{упл}} = \frac{m}{V_{\text{упл}}}. \quad (1.13)$$

Из полученных результатов плотностей рассчитываются два параметра. Первый из них – соотношение Хауснера ( $HR$ ) [91, 128 – 130], получаемое как отношение плотности уплотненного порошка к плотности неуплотненного:

$$HR = \frac{\rho_{\text{упл}}}{\rho_{\text{неупл}}}. \quad (1.14)$$

Второй параметр – индекс Карра [131] или индекс сжимаемости ( $C$ ), который показывает сокращение объема порошка после уплотнения:

$$C = \frac{V_{\text{неупл}} - V_{\text{упл}}}{V_{\text{неупл}}}. \quad (1.15)$$

Оба параметра являются качественными показателями характера течения порошков после уплотнения. Классификация текучести порошков в зависимости от соотношения Хауснера и индекса сжимаемости приведена в таблице 1.1 [128]. Эти параметры отражают трение между частицами в статичном состоянии. Порошки с сильным взаимодействием частиц переходят в уплотненное состояние быстрее, чем свободно текучие. Падение значений соотношения Хауснера или индекса сжимаемости показывает снижение взаимодействия между частицами [132].

Таблица 1.1 – Характер течения порошка после уплотнения в зависимости от соотношения Хауснера и индекса сжимаемости

Индекс сжимаемости	Текущность порошка	Соотношение Хауснера
0,01 – 0,1	Очень хорошая	1,00 – 1,11
0,11 – 0,15	Хорошая	1,12 – 1,18
0,16 – 0,2	Средняя	1,19 – 1,25
0,21 – 0,25	Удовлетворительная	1,26 – 1,34
0,26 – 0,31	Плохая	1,35 – 1,45
0,32 – 0,37	Очень плохая	1,46 – 1,59
>0,38	Чрезмерно плохая	>1,60

Однако сравнение результатов оценки текущести порошковых материалов с помощью соотношения Хауснера и индекса сжимаемости с другими методами для характеристики межчастичной адгезии показывает их ненадежность [115]. Для большинства используемых на практике частиц порошков, обладающих высокой адгезией, широким распределением размеров и неправильной формой данные соотношения показывают ошибочное значение.

Метод определения угла естественного откоса основан на определении максимального угла, при котором частицы порошка не скатываются с конуса, образованного порошком. Для его получения порошок насыпают на плоскую поверхность, затем измеряется угол между плоскостью и боковой поверхностью порошка. Данная установка показана на рисунке 1.13. С увеличением сыпучести порошка уменьшается угол естественного откоса. Значение угла у порошкообразных и гранулированных материалов находится в интервале от 30 до 50°, для материалов с хорошей сыпучестью составляет менее 40° [127, 130].

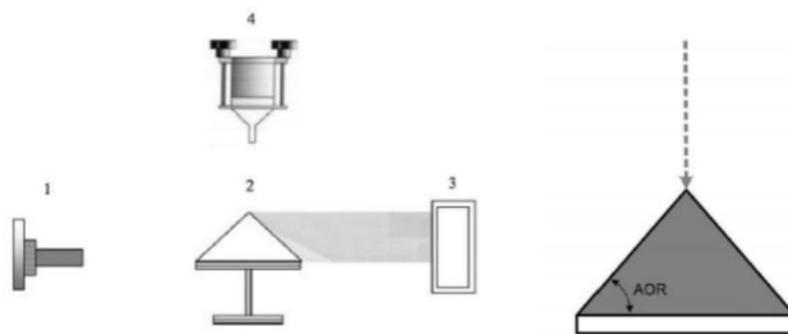


Рисунок 1.13 – Определение угла естественного откоса порошка:

1 – камера; 2 – образец; 3 – источник света; 4 – воронка

Угол откоса может быть использован для характеристики широкого спектра порошков. Существует близкая корреляция между соотношением Хауснера и углом откоса, но предпочтительней использование последнего из-за простоты и включения в тест свободного движения частиц порошка, которое часто происходит в технологических процессах [116, 127, 129, 130]. Метод особенно применим для анализа свободно текучих порошков [133]. Шульц в своей работе [134] критикует данный метод исследования из-за влияния выбранной техники измерения на форму получаемого конуса порошка и косвенного характера связи определяемого параметра с текучестью порошков.

Метод определения динамического угла обвала порошка позволяет оценить силы сцепления частиц через угол, при котором происходит обвал порошка при его вращении в барабане [127, 135]. На рисунке 1.14 представлена установка, состоящая из вращающегося барабана, который заполнен порошком на 40% от объема. В процессе вращения компьютер оценивает угол поверхности порошка и записывает максимальное значение, при котором возникает обвал. Порошки с большим сцеплением частиц дают большие углы обвала [136]. Разработаны индексы лавинного потока и индекс когезионного взаимодействия для описания свойств потока в динамическом тестере (*AeroFlow, TSI Inc.*) [137]. Результаты исследований для фармацевтических порошков показывают, что эти индексы хорошо подходят для описания течения порошка и его когезии. Характеристика порошков полимеров показала, что значения угла естественного откоса и динамического угла обвала могут быть связаны линейно [127].

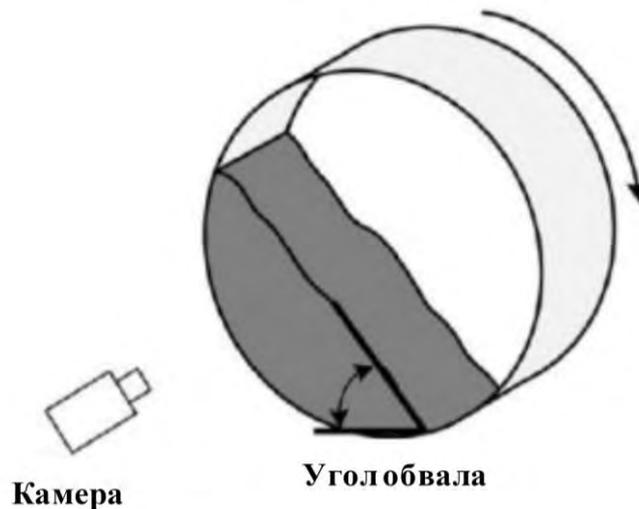


Рисунок 1.14 – Определение динамического угла обвала порошка

Между тем, в работе Шульца [134] отмечается хаотичный характер лавинообразного течения порошка при проведении теста, а также отсутствие теоретических основ данного метода.

Межчастичные силы сцепления возможно определить с использованием тензиометрического тестера (рисунок 1.15), который позволяет измерять межчастичные силы, действующие в неуплотненных порошковых материалах [138].

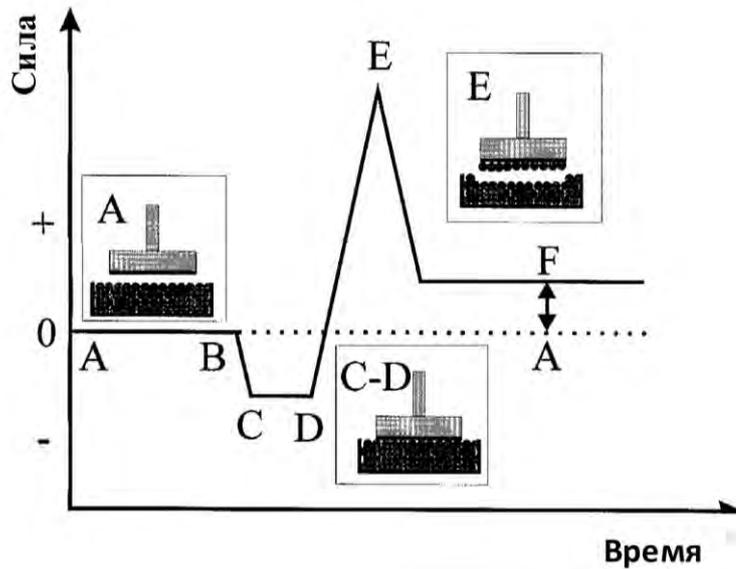


Рисунок 1.15 – Тензиометрический метод исследования: силы сцепления частиц

В качестве измерительного элемента в схеме тестера выступает плоская алюминиевая пластина, закрепленная на металлическом каркасе. Поверхность пластины покрывается тонким слоем вазелина. Образец исследуемого порошка помещается в алюминиевую емкость. После контакта пластины с поверхностью порошка в течение 10 с при определенном малом давлении, две части устройства разделяются. В этом процессе измеряется сила, необходимая для отделения частиц, зафиксированных на алюминиевой пластине, от объема образца в ёмкости [99, 101]. Для определения предела прочности вычисляется разность сил  $F_E$  и  $F_F$ , измеренных в точках  $E$  и  $F$ . Это значение затем делится на площадь  $A_M$  измерительной пластины (1.16). Показано, что получаемые значение когезии колеруют с функцией истечения, определяемой на кольцевой сдвиговой ячейке.

$$\sigma = \frac{F_E - F_F}{A_M} \text{ [Pa]}. \quad (1.16)$$

Условия деформации и разрушения сыпучего материала можно определить из анализа напряженного состояния тела. Исследование течения порошка в уплотненном состоянии проводится для прогнозирования его поведения в технологических процессах, в которых происходит уплотнение порошка при низкой скорости потока. При очень низких скоростях, сдвиговое напряжение прикладывается к верхнему слою порошка, нижний слой которого остается неподвижным. Приложенная сила равномерно нарастает, движение в плоскости сдвига

начинается тогда, когда сила сдвига достаточно велика, чтобы преодолеть сцепление частиц. В типичной сдвиговой ячейке, показанной на рисунке 1.16, проводятся несколько испытаний при различном нормальном напряжении [139]. Полученные данные представляют собой зависимость между напряжением сдвига (*Shear Stress*) и нормальным напряжением (*Normal Stress*). Чем выше напряжение сдвига для данного нормального напряжения, тем меньше вероятность того, что порошок начнет течение при аналогичном напряжении в технологическом процессе [128].

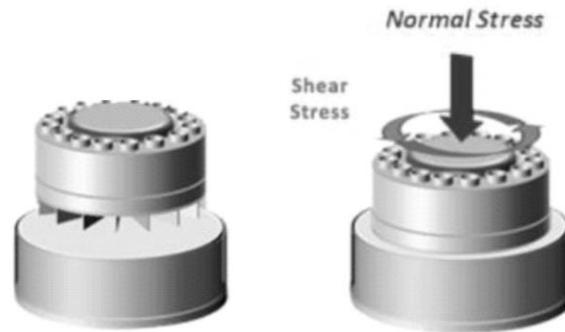


Рисунок 1.16 - Сдвиговая ячейка: нормальное напряжение (*Normal Stress*),  
напряжение сдвига (*Shear Stress*)

Стандартная процедура сдвигового теста включает три шага [140]: предварительное уплотнение слоя порошка, предварительный сдвиг слоя порошка до установления постоянного состояния течения (при постоянной плотности), сдвиг до начала течения порошка. Предварительный сдвиг порошка повторяется 4 – 5 раз с использованием нормального напряжения величиной 20 – 80% от напряжения уплотнения.

Анализ результатов производится с помощью кругов Мора (рисунок 1.17). Точкам на круге соответствуют величины нормальных (абсцисса) и сдвиговых (ордината) напряжений на площадке внутри сыпучего материала. Результат измерений – это линия предела текучести (*Yield locus*), она выражает соотношение между сопротивлением порошка сдвигу и нормальной сжимающей нагрузкой. Экстраполяция этого отрезка до оси ординат соответствует напряжению сдвига при нулевом нормальном напряжении или когезии ( $\tau_c$ ). Когезия выражает влияние аутогезии на течение связных грубодисперсных материалов, у которых линия предела текучести не проходит через начало координат. Угол, который составляет продолжение отрезка с осью абсцисс, составляет угол внутреннего трения ( $\phi$ ), которое возникает в точках контактов при взаимном перемещении частиц порошка.

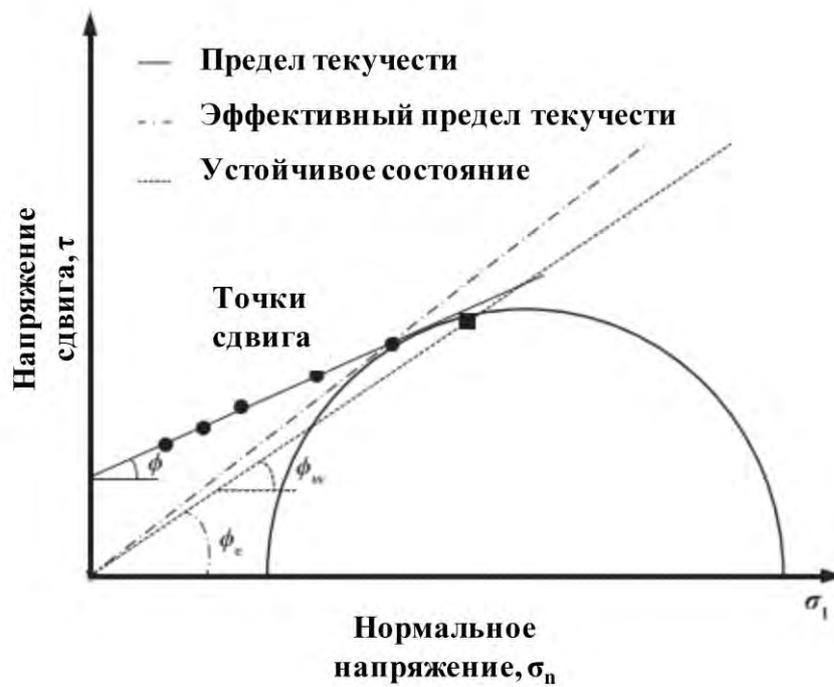


Рисунок 1.17 – Анализ результатов сдвигового теста с помощью круга Мора

Линии предела текучести сыпучих материалов строят по результатам сдвиговых испытаний при разной нормальной нагрузке на образце, уплотненного под действием одного и того же усилия, при этом величина нормального напряжения меньше уплотняющей нагрузки.

При анализе строятся два круга, где первый проходит через начало координат и наиболее близко к отрезку течения. Второй круг проходит через отрезок течения и точку предварительного сдвига (получаемую при состоянии установившегося течения). Основные значения напряжений, получаемые из этого анализа - наибольшее главное напряжение (*major principal stress*,  $\sigma_1$ ) при уплотнении образца материала, и напряжения свободного истечения (*unconfined yield stress*,  $\sigma_c$ ). Соотношение  $\sigma_1$  и  $\sigma_c$  позволяет определить коэффициент функции истечения  $ff_c$ , которая качественно характеризует режим течения порошка:

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c}. \quad (1.17)$$

Классификация поведения порошков в процессе течения по коэффициенту функции истечения представлена в таблице 1.2 [128]. Функция истечения характеризует не установившееся течение, а только его начало, т.е. разрушение порошкового тела и переход его из статического состояния в динамическое.

Таблица 1.2 – Классификация порошков по функции истечения

Функция истечения, $ff_c$	Характеристика течения порошка
$ff_c < 1$	Отсутствие течения
$1 < ff_c < 2$	Плохое течение
$2 < ff_c < 4$	Затрудненное течение
$4 < ff_c < 10$	Легко текучий
$ff_c > 10$	Свободно текучий

Полный обзор сдвиговых тестеров представлен Шульцем и Шведесом [141]. Шульц разделил сдвиговые тестеры и методы измерения по следующим критериям: процедура уплотнения в соответствии с измерением прочности, уплотнение образца сыпучих твердых материалов до устойчивого состояния потока, совпадение направлений основного напряжения при уплотнении и разрыве, воспроизводимость условий напряжения для сыпучих материалов при уплотнении и срыве, известные средние значения напряжения и их единообразное распределение при уплотнении и разрыве, возможность фиксировать время уплотнения, возможность изменения напряжения уплотнения.

Результаты сдвигового теста имеют погрешность измерения около 1% для когезионных и 0,5% для некогезионных порошков. Сдвиговая прочность порошка является сложной функцией, зависящей от многих физических свойств материала и свойств окружающей среды [139]. Широко используемые для исследования порошков сдвиговые ячейки (*The Jenike Direct Shear Tester*, *Schulze RST-XS*, *PFT*, *FT4*) позволяют оценить следующие параметры – когезия, коэффициент функции истечения, плотность, угол внутреннего трения. Сравнительные исследования подтверждают, что сдвиговая ячейка позволяет установить тип течения порошкового материала, но в меньшей степени подходит для сравнительного анализа свободно текучих порошков [142, 143]. Разделение порошков по их сдвиговым свойствам, определяемым при одинаковых условиях, не зависит от типа сдвиговой ячейки. Каждая сдвиговая ячейка способна определить разницу в параметрах течения когезионных и свободно текучих порошков. В большей степени тип сдвиговой ячейки отражается на значениях угла внутреннего трения [144].

Тестер *Дженике* (*The Jenike Direct Shear Tester*) – это сдвиговый тестер, разработанный в 1960-х и являвшийся одним из стандартов для разработки элементов промышленного оборудования для порошковых материалов – бункеров и силосов [145]. Сдвиговая ячейка включает в себя полое основание с закрытым дном, зафиксированное на опорной плите (рисунок 1.18). Сдвиговое кольцо, способное двигаться горизонтально, расположено над основанием с верхней крышкой, используемой для закрытия ячейки. Тестируемый порошок

заполняет пространство между основанием и сдвиговым кольцом. Тестер позволял работать с частицами размером не более 6 мм, при этом габариты сдвиговой ячейки не оказывают влияние на точность проводимых измерений. Существуют модификации ячейки с разогревом до 1200 °С и охлаждением ниже 0 °С, а также с осуществлением аэрации. Для проведения измерений был разработан стандарт [146], а также калибровочный порошок на основе частиц известняка размером 4 мкм [147].

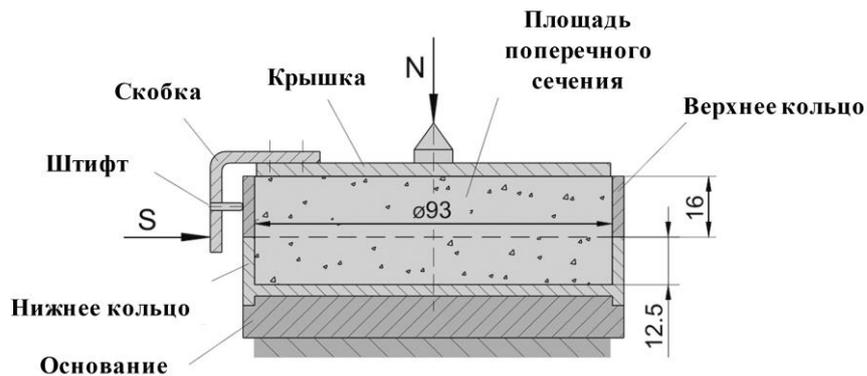


Рисунок 1.18 – Схема сдвиговой ячейки Дженике (*The Jenike Direct Shear Tester*)

Сдвиговый тестер *ELE International (DST)* представляет собой аппарат, заключенный в прочный корпус (рисунок 1.19), позволяющий создавать сдвиговое напряжение в 1250 кПа и нормальное напряжение в 2778 кПа. Тестер *ELE* разработан для создания высокой нагрузки при тестировании порошков, функционируя по тем же принципам, что и другие сдвиговые ячейки. Измерения осуществляются по стандарту для сдвигового тестера Дженике [146].

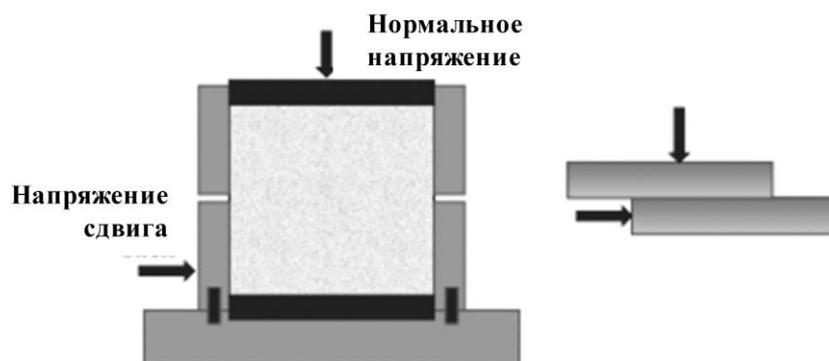


Рисунок 1.19 – Схема сдвиговой ячейки тестера *ELE International (DST)*

Среди сдвиговых устройств, используемых для характеристики порошков, ротационный кольцевой сдвиговый тестер Шульца (*RST-01/RST-XS*) является наиболее распространенным [141, 148]. Управление тестером осуществляется через компьютер, что позволяет

непосредственно проводить обработку результатов при их получении. Разработана уменьшенная версия сдвиговой ячейки для работы с малыми объемами порошка. Конструкция ячейки одинакова для обеих версий – образец порошка помещается в основание ячейки кольцевой формы, на порошковый материал накладывается крышка кольцевой формы, закрепленная на перекладине (рисунок 1.20). Сдвиговые характеристики проводятся согласно стандарту ASTM-D6773-16 [149].

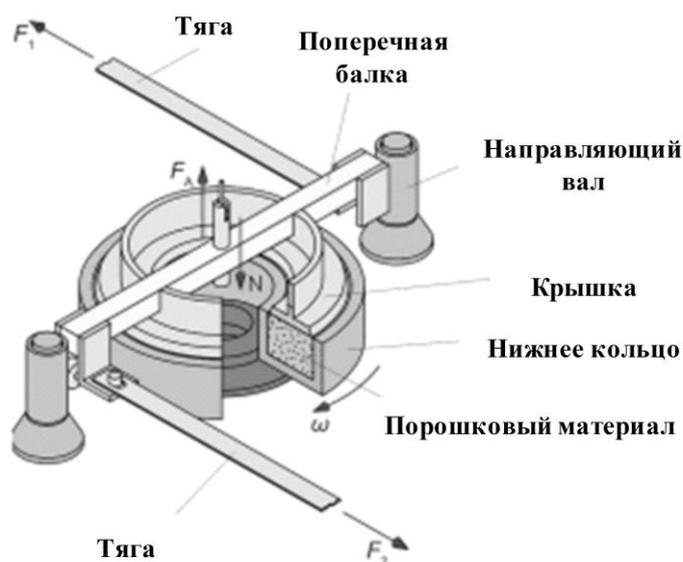


Рисунок 1.20 – Схема сдвиговой ячейки тестера Шульца (RST-01/RST-XS)

Сдвиговая ячейка также входит в состав измерительной системы универсального порошкового реометра *FT4 Powder Rheometer* (рисунок 1.21), основным преимуществом которого является максимальная автоматизация процедуры измерения. Особенностью проведения сдвигового теста является предварительное проведение цикла кондиционирования, который заключается в нисходящем и восходящем движении изогнутого лезвия через слой порошка по спиральной траектории с постоянной скоростью. Эта процедура позволяет устранить внутренние напряжения, возникающие при загрузке пробы и получить легко воспроизводимый образец порошка. Измерения осуществляются в соответствии со стандартом ASTM-D7891-15 [150].

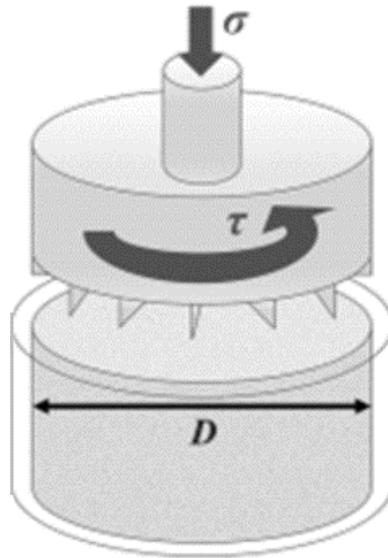


Рисунок 1.21 – Схема сдвиговой ячейки тестера *FT4*

Сдвиговые ячейки порошковых тестеров были разработаны для различных исследовательских целей с максимальным нормальным напряжением, адаптированным для определенных материалов. Все области нормального напряжения можно разделить на следующие режимы: 1) низкое нормальное напряжение (до 20 кПа), где могут быть использованы тестеры *Дженике*, *Шульца (RST-01/RST-XS)* и *FT4*; 2) среднее нормальное напряжение (20 –35 кПа), где возможно использовать тестер *Шульца RST-01*; 3) высокие нормальные напряжения (выше 35 кПа), при которых могут работать тестеры *DST* и *RST-01*[151].

Текучесть порошка часто оценивается при относительно высоких напряжениях нагрузки с использованием сдвиговой ячейки. При нагрузке ниже 1 кПа становится значительно сложнее получать надежные значения напряжения свободного истечения. В таких случаях при определении когезии и предела прочности порошка путем экстраполяции отрезка течения до нулевого значения напряжения получают отрицательные значения нагрузки. Надежность таких аппроксимаций невозможно определить. С целью преодоления этих ограничений, используется тестер *Sevilla Powder Tester (SPT)* [152]. В конструкцию тестера входит вертикальный цилиндр с пористой основой (рисунок 1.22). Сухой воздух проходит через слой порошка для его флюидизации, создавая состояние воспроизводимого напряжения. Во время этого процесса на основание аппарата действует электромагнитный шейкер для разрушения образующихся каналов в порошковом слое. Затем изменяется направление течения воздуха для сжатия слоя порошка. Разность давлений увеличивается, позволяя приложить определенное напряжение  $\sigma_1$  к слою порошка. Направление потока воздуха снова меняется и медленно увеличивается.

Разность давлений, при котором отмечается разрыв порошкового слоя, используется для расчета напряжения разрушения. Важным преимуществом *SPT* является воспроизводимость начального состояния слоя порошка и возможность измерения напряжения разрыва при малых напряжениях нагрузки.

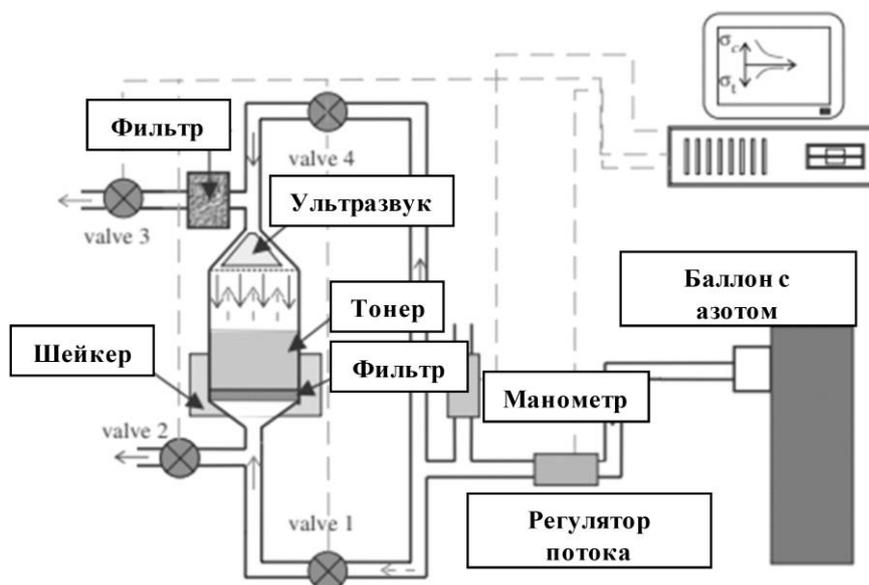


Рисунок 1.22 – Схема *Sevilla Powder Tester*

Методика измерения сцепления частиц предварительно уплотненного порошка с помощью когезионного тестера *Warren Spring-Bradford cohesion tester (WSBCT)*, применяется для быстрого анализа промышленных образцов. Результаты теста хорошо коррелируют с результатами измерения угла естественного откоса и сдвиговой ячейки *Дженике* [129, 153]. Процедура измерения состоит в уплотнении образца порошка при напряжении 9 кПа в течение 1 минуты с использованием воздухопроницаемого поршня для получения слоя образца с воспроизводимой средней плотностью и плоской поверхностью (рисунок 1.23). Испытания проводятся после вертикального введения в уплотненный порошковый слой измерительного элемента. Величина когезии порошка определяется путем измерения нарастающего момента силы при разрушении порошкового слоя. Исследования показали, что с помощью этих тестов можно получить высокоточные результаты измерения прочности сцепления порошков.

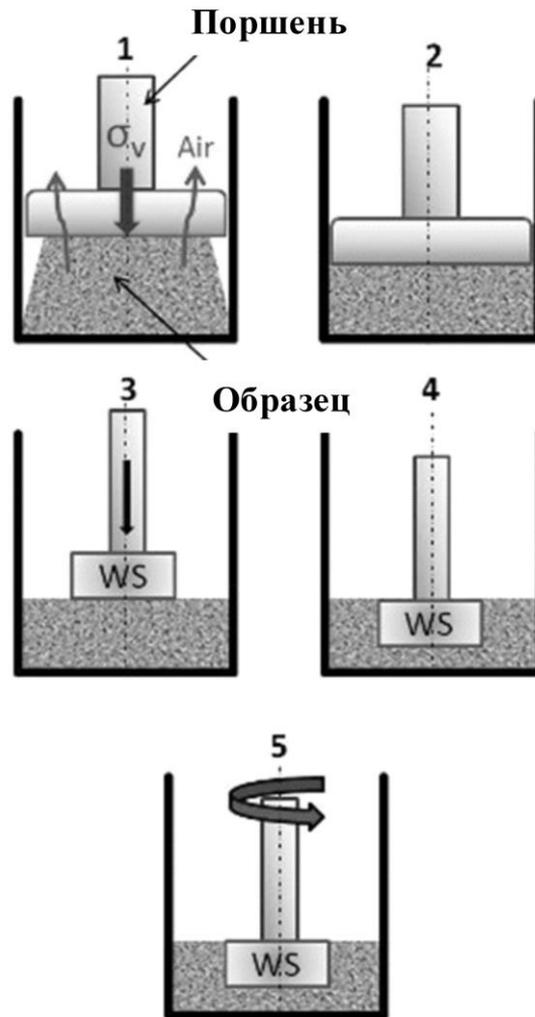


Рисунок 1.23 – Схема определения когезии порошка с помощью когезионного тестера *WSBCT*:  
 1,2 – уплотнение образца порошка; 3,4 – введение измерительного элемента; 5 – определение  
 момента вращения при разрыве слоя порошка

Типичный профиль изменения момента силы от времени показан на рисунке 1.24. Рассчитывается возникающее при деформации механическое напряжение ( $S$ , кПа) [154]:

$$S = \frac{3T}{2\pi(R_o^3 - R_i^3)} \quad (1.18)$$

где  $T$  – момент силы (мН·м),  $R_o$  и  $R_i$  – внешний и внутренний радиус измерительного устройства.

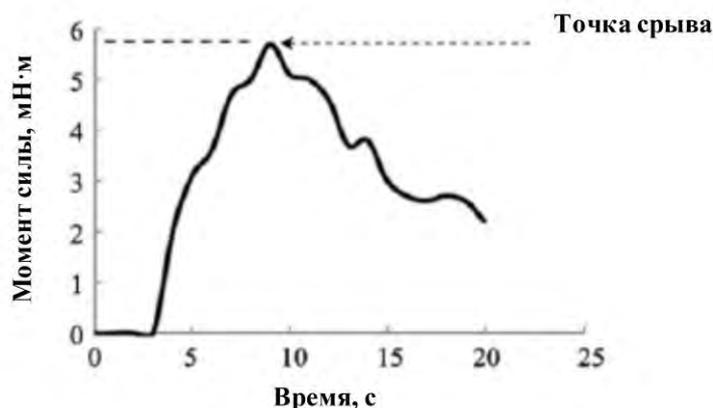


Рисунок 1.24 – Профиль зависимости момента силы от времени

Одноосный порошковый тестер используется для простой и быстрой характеристики порошков с воспроизводимыми и надежными измерениями. Процедура включает в себя предварительное уплотнение порошка в цилиндре действием наибольшего главного напряжения  $\sigma_1$  с формированием колонны образца (рисунок 1.25). Колонна подвергается разрыву путем приложения вертикального напряжения и измерения напряжения свободного истечения  $\sigma_c$ . Полученные данные используются для определения типа текучести исследуемого порошка.

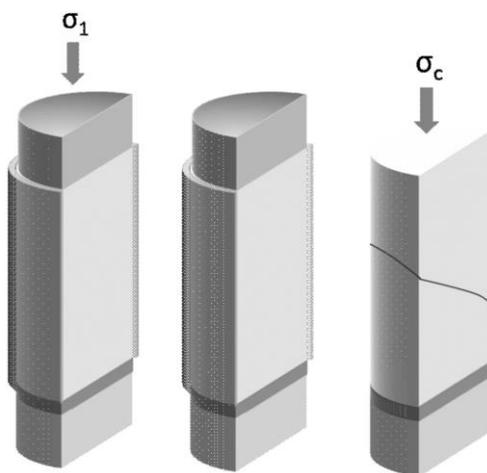


Рисунок 1.25 – Схема работы одноосного сдвигового тестера:

*а)* образец загружен в цилиндр и уплотнен при наибольшем главном напряжении ( $\sigma_1$ ) с формированием порошковой колонны; *б)* наибольшее главное напряжение и цилиндр удаляются для освобождения уплотненной порошковой колонны; *в)* колонна разрушается путем приложения напряжения и определения одноосного напряжения свободного истечения ( $\sigma_c$ )

Проведенные сравнения между измерениями на кольцевом сдвиговом тестере и одноосном порошковом тестере показали хорошую сходимость результатов только для свободно текучих порошков [155]. Расхождение связано с эффектом трения частиц порошка о стенки в одноосном уплотняющем тестере, а также других эффектах, возникающих при высоких давлениях уплотнения. Однако, стандартные сдвиговые тестеры остаются наиболее надежным методом для характеристики течения порошков.

Течение порошка в динамическом тесте является более сложным процессом, чем сдвиг, поскольку зависит от сдвиговой прочности, сжимаемости, содержания воздуха, скорости течения [156]. При динамических испытаниях через слой порошка по спиральной траектории проходит изогнутое лезвие [136, 139]. Образец порошка предварительно готовится к испытанию путем кондиционирования для достижения воспроизводимого состояния. После подготовки образца следует тестовый цикл, в ходе которого измерение радиальных и осевых сил, действующих на изогнутое лезвие во время его движения через слой, позволяет рассчитать энергию течения, напрямую определяющую сопротивление порошка. В процессе измерения определяются два ключевых динамических параметра порошковых составов – основная и удельная энергии течения (рисунок 1.26аб).

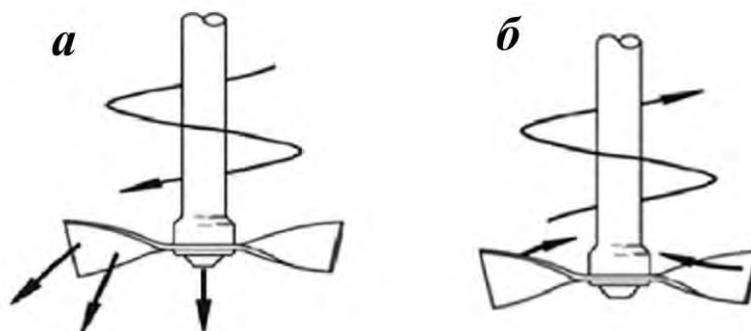


Рисунок 1.26 – Динамический режим измерений порошкового реометра FT4:

*a)* нисходящее движение лезвия; *б)* восходящее движение лезвия

При определении основной энергии течения лезвие движется вниз через слой образца, создавая уплотняющее воздействие и высоконапряженный режим течения (рисунок 1.26а). Высокое значение основной энергии течения связано с механическим межчастичным взаимодействием, которое увеличивает сопротивление порошка уплотняющему движению лезвия. При определении удельной энергии течения, напротив, лезвие движется вверх через слой образца, создавая разрыхляющее воздействие. Данные получаемые из этого цикла затем относятся к массе тестируемого порошка (рисунок 1.26б). Удельная энергии течения связана в большей степени с межчастичной когезией порошка, которая определяется числом контактов

частиц и энергий, требуемой для их разделения. Энергия течения воспроизводимо и точно характеризует текучесть порошка, обеспечивая данными, которые напрямую коррелируют с поведением порошка в технологических процессах.

Порошковый реометр *FT4* позволяет проводить динамический тест при аэрации порошка. Метод может быть использован для оценки влияния аэрация порошка на его течения и позволяет оценить минимальную скорость потока флюидизации. Тесты дают данные, хорошо согласующиеся с традиционными техниками анализа, однако тест аэрации ограничен применимыми скоростями потока воздуха и определяемую энергию течения сложно интерпретировать.

Результаты сдвиговых и динамических измерений не обязательно должны совпадать, и порошки, показывающие хорошую способность к флюидизации, также могут демонстрировать высокую степень агломерации. Свойства течения зависят от состояния внешнего напряжения, поэтому нет единой техники для полной характеристики течения порошка [157]. Следует подбирать технику измерения близкую к условиям технологической обработки, требуется связь нескольких методов для полного понимания поведения порошка в широкой области условий.

### 1.5. Модификация поверхности дисперсных частиц диоксида кремния

Существующие методы получения аморфного диоксида кремния позволяют синтезировать частицы в широком диапазоне размером, с различной формой и высокой величиной удельной поверхности. Благодаря возможности регулирования структурно-текстурных характеристик частиц диоксид кремния получил широкое применение в различных технологических процессах.

Основными структурными характеристиками диоксида кремния являются удельная поверхность ( $S_{BET}$ ), эффективный диаметр пор ( $D_{nop}$ ) и удельный объем пор ( $V_{tot}$ ). У материалов, обладающих развитой пористостью, удельная поверхность прямо пропорциональна объему пор и обратно пропорциональна их диаметру или размеру частиц.

Наиболее широко для определения структурных характеристик пористых тел используется уравнение Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ):

$$\frac{P}{V_a(P_s - P)} = \frac{1}{V_M c} + \frac{(c - 1)P}{V_M c P_s}, \quad (1.19)$$

где  $P$  – давление газа,  $P_s$  – давление при полном насыщении,  $V_a$  – общий объем газа в системе,  $V_M$  – объем адсорбированного газа при монослойной адсорбции,  $c$  – константа, зависящая от температуры.

Поверхность аморфного диоксида кремния можно рассматривать как набор микроучастков, обладающих различной структурой и соответствующих одной из кристаллических форм – кварц, тридимит, кристобалит [158].

Согласно Снайдеру [159] на поверхности диоксида кремния могут находиться силанольные (отдельно стоящие ОН-группы) и силоксановые группы (Si-O-Si). Расстояние между силанольными группами составляет менее 0,3 нм, и между ними действуют водородные связи. Для аморфного диоксида кремния поверхностная концентрация гидроксильных групп составляет 4,6 – 4,8 ОН-групп/нм<sup>2</sup> [160]. Реакционноспособные силанольные группы легче вступают в химические реакции, чем силоксановые группы.

Содержание силанольных групп (ммоль/г) в аморфном диоксиде кремния можно определить по данным термогравиметрического анализа (ТГА) в диапазоне температур 200 – 1000 °С и рассчитать по следующей формуле:

$$n_{OH}(SiO_2) = 2n_{H_2O} = \frac{2(WL(T_0) - WL(T_{кон.}))}{100M_{H_2O}}, \quad (1.20)$$

где  $WL(T_0) - WL(T_{final})$  – это потеря веса образца (масс.%) в области температур  $T_0 - T_{final}$ ,  $M_{H_2O}$  – молярная масса воды [161].

С целью удаления сорбированной воды, препятствующей модифицированию поверхности диоксида кремния, используется длительное прогревание – при 120 – 130 °С для непористого материала (или вакууме при 100 °С), при 200 °С – для мелкопористых и микропористых частиц.

Наиболее широко для модификации поверхности диоксида кремния используется метод иммобилизации. Гидрофобные частицы получают в результате ковалентного закрепления на поверхности модификатора. В зависимости от условий модифицирования также возможно протекание процесса, при котором образуются связи между привитыми молекулами.

Широко используемые в технологии получения диоксида кремния, обладающего гидрофобными свойствами, кремнеорганические соединения в большинстве своем стабильны, доступны, малотоксичны. Основными фрагментами молекулы модификатора являются:

- функциональная группа, отвечающая за гидрофобные свойства модифицированного материала;
- якорная группа, закрепляющая молекулу модификатора на поверхности носителя;
- «ножка» – фрагмент, связывающий функциональную и якорную группу в единую молекулу.

Ведущая роль в формировании поверхностного слоя различной плотности, состоящего из привитых молекул, принадлежит типу использованной якорной группы. В качестве таких групп наиболее часто используются кремневые якорные группировки –  $\text{SiX}_n$ . Реакционная способность модификатора определяет лишь условия и время проведения реакции.

Поверхность частиц диоксида кремния геометрически и энергетически неоднородна. По этой причине в результате химического модифицирования не достигается равномерного распределения привитых молекул по поверхности.

При получении поверхностно модифицированных материалов важно достижение максимальной плотности слоев привитых молекул, которая зависит от следующих факторов: строения и размеров функциональных групп в молекуле модификатора, структурных характеристик поверхности диоксида кремния и степени её гидратации.

Стерические препятствия в узких порах носителя затрудняют процесс модификации, что приводит к снижению плотности прививки алкилсиланов с уменьшением размера пор диоксида кремния, и достижение плотной упаковки возможно только для очень широкопористых носителей [162]. В работе [163] установлено существование предельно возможного содержания углерода на модифицированной поверхности – 23 масс.%. Данный предел не изменяется с ростом удельной поверхности носителя и увеличением длины привитой алкильной цепи.

Равномерное покрытие поверхности молекулами модификатора достигается лишь при высоких степенях прививки, при этом молекулы прививаются случайным образом, независимо друг от друга. Увеличение длины *n*-алкильной цепи функциональной группы модификатора снижает степень покрытия. С целью достижения максимальной степени покрытия для процесса модифицирования чаще используются жесткие условия синтеза и заведомо достаточное для проведения реакции время.

Толщина привитого слоя для пористых носителей может быть установлена по изменению объема пор, определенного по методу ВЕТ [164]. Разница соответствует объему привитого слоя в предположении однородного распределения молекул модификатора по поверхности пор:

$$h = \frac{(V_{SiO_2} - V_{\text{модиф.}})}{S_{SiO_2(BET)}}. \quad (1.22)$$

Химическое модифицирование приводит к снижению свободной энергии поверхности, в результате чего материал приобретает гидрофобные свойства и его краевой угол смачивания резко возрастает. Определение угла смачивания является быстрым и чувствительным методом контроля качества модифицированных поверхностей и плотности привитых молекул.

Поверхность привитого слоя, сформированная короткоцепочечными функциональными группами, является «рыхлой» вследствие коротких алкильных цепочек, неспособных взаимодействовать друг с другом. [165]. Увеличение удельной поверхности частиц, модифицированных короткоцепочечными алкилсиланами, подтверждает наличие шероховатостей молекулярного размера в привитых слоях [165].

Связанные и отдельно стоящие гидроксильные группы, их расположение на поверхности обуславливают сложное строение поверхности аморфного диоксида кремния, что приводит к различию свойств частиц в процессе химической модификации.

## 1.6. Выводы по главе

Проведенный анализ литературных данных показал, что в области, посвященной вопросам технологии создания, исследования, оптимизации свойств ОПС, мало освещены аспекты, связанные с физико-химическими закономерностями регулирования структурно-реологических свойств ОПС, отсутствуют данные и зависимости для получения составов с повышенной текучестью. Отмечено, что наиболее эффективным способом улучшения текучести порошков является уменьшение сил взаимодействия между частицами его компонентов путем введения функциональных наполнителей. Кроме того, требуется оптимизация по реологическим параметрам содержания частиц средней (100 – 200 мкм) и крупной (200 – 350 мкм) фракции тушащего компонента, обеспечивающих достижение необходимой кинетической энергии струи выбрасываемого порошка.

Установлено, что наиболее подходящим материалом для использования в технологии создания функционального наполнителя являются дисперсные частицы диоксид кремния, основные преимущества которых заключаются в широком спектре структурно-текстурных характеристик, высокой эффективности поверхностной модификации, способности значительного снижения межчастичного взаимодействия в порошковых составах.

Большое влияние на свойства функционального наполнителя оказывают технические характеристики исходного диоксида кремния. Достигнуть состояния свободного течения порошков позволяет снижение размера первичных частиц наполнителя, изменяющего силы межчастичного взаимодействия порошков. В тоже время рост удельной поверхности частиц приводит к росту прочности агломератов и, соответственно, к увеличению требуемого времени для их смешения с компонентами состава.

Использование гидрофобного наполнителя позволяет значительно снизить взаимодействие между частицами порошка, по сравнению с использованием гидрофильных добавок, за счет сокращения общего количества капиллярных мостиков между компонентами. Кроме того, агломераты гидрофобных частиц наполнителя быстрее и легче разрушить в процессе смешения, получая их равномерное покрытие на поверхности основного компонента.

Анализ литературных данных указывает на необходимость определения оптимальных технологических условий получения функционального наполнителя и порошкового состава. Адсорбция гидрофобизатора на уже модифицированной поверхности при получении наполнителя приводит к нарушению структуры привитого слоя. Избыточное введение функционального наполнителя в состав ОПС приводит к противоположному эффекту увеличения сил взаимодействия между частицами порошка.

Использование методов оценки сопротивления порошков сдвигу и динамическому течению может обеспечить полноту понимания закономерностей формирования реологических свойств огнетушащих составов в широком диапазоне технологических параметров и внешних напряжений. Использование сдвигового теста позволяет отнести состав к определенному классу текучести, обеспечить возможность ранжировать составы в пределах установленного класса дает динамический тест. Применение данных тестов в процессе исследования позволит определить оптимальные технологические характеристики тушащего компонента и супергидрофобного функционального наполнителя, обеспечивающие получение огнетушащего порошкового состава с повышенной текучестью.

Для получения огнетушащего порошкового состава с улучшенными характеристиками текучести и гидрофобности необходимо в первую очередь вносить изменения в технологию получения функционального наполнителя и тем самым усовершенствовать технологию создания огнетушащих порошков. Именно добавление функционального наполнителя к тушащему компоненту определяет основные свойства состава – эффективность тушения, влагостойкость, текучесть.

## 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Используемые реактивы

В работе использовались следующие реактивы и материалы:

Аммофос, ТУ 2186-670-00209438-01, ГОСТ 18918-85.

Аммоний сернокислый, ТУ 1-13-03-625-90.

Бромид цетилтриметиламмония (СТАВ), CAS Number: 57-09-0.

Гидрат аммиака (25% водный раствор, «ч.д.а.»), ГОСТ 3760-79.

Гидроксид натрия («ч.д.а.»), ГОСТ 4328-77.

Гексан (хч), ТУ 2631-158-44493179-13.

Жидкость гидрофобизирующая 136-157, ГОСТ 10834-76.

Жидкость гидрофобизирующая 136-41, ГОСТ 10834-76.

Тетраэтоксисилан (TEOS, 98%), CAS Number: 78-10-4.

(3-аминопропил)триэтоксисилан (APTES, 98%), CAS Number: 919-30-2.

Этанол (96 мас. %, ректификат), ГОСТ 5962-201.

Aerosil® 380, CAS Number: 112945-52-5.

Oly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-blockpoly(ethylene glycol) – Pluronic® P-123, CAS Number: 9003-11-6.

## Приборы и методы исследования

### 2.1. Метод определения сопротивления порошковых материалов сдвигу

Сдвиговый тест порошковых составов проводили на порошковом реометре FT4 Powder Rheometer (Freeman Technology, Великобритания). В данных измерениях уплотняющее напряжение составляло 9 кПа. Тест на сдвиг проводили при нормальных напряжениях 7, 6, 5, 4, и 3 кПа. Анализ полученных значений напряжений сдвига путем построения кругов Мора позволил определить для порошковых материалов параметры когезии, напряжения свободного истечения ( $\sigma_c$ ), наибольшего главного напряжения ( $\sigma_1$ ), коэффициента функции истечения.

### 2.2. Метод определения сопротивления порошковых материалов динамическому течению

Оценка свойств течения порошковых составов проводилась на порошковом реометре FT4 Powder Rheometer (Freeman Technology, Великобритания) путем определения энергии затрачиваемой для их течения. Принцип работы устройства основан на прохождении через слой порошка по спиральной траектории изогнутого лезвия. Скорость движения наконечника лезвия равна 100 мм/с. Силы, прикладываемые движущимся лезвием и вызывающие деформацию порошка, измеряются непрерывно для расчета энергии, затрачиваемой на течение порошка.

В процессе измерения определяются два ключевых динамических параметра порошковых составов – основная и удельная энергия течения. При определении основной энергии течения лезвие движется вниз через слой образца, создавая уплотняющее воздействие и высоконапряженный режим течения. Высокое значение основной энергии течения связано с механическим межчастичным взаимодействием, которое увеличивает сопротивление порошка уплотняющему движению лезвия. При определении удельной энергии течения, напротив, лезвие движется вверх через слой образца порошка, создавая разрыхляющее воздействие. Данные, получаемые из этого цикла, затем относятся к массе тестируемого порошка. Удельная энергия течения связана в большей степени с межчастичной когезией порошка, которая определяется числом контактов частиц и энергий, требуемой для их разделения.

Выполняется семь идентичных циклов испытаний для установления изменений состояния порошка при течении (истирание, агломерация, сегрегация) и достижения стабильного значения энергии течения.

### 2.3. Сорбционные измерения

Текстурные свойства материалов (удельную поверхность, объём, диаметр пор, распределение пор по размерам) исследовали низкотемпературной сорбцией азота (при  $t = -196$  °C) на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США) после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре 350 °C в течение 3 ч. Удельную поверхность образцов ( $S_{BET}$ ) и общий объём пор ( $V_{tot}$ ) определяли по методу БЭТ, распределение пор по размерам определяли по изотермам десорбции, используя метод ВЈН в интервале размеров пор 1,7 – 300 нм.

### 2.4. Сканирующая электронная микроскопия

Изучение микроструктуры образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI QUANTA 650 FEG (Fei, Нидерланды). Напряжение на ускоряющем электроде – 1 – 10 кВ, используемые увеличения – от  $\times 1000$  до  $\times 400000$ . Octane Elite EDS System (АМЕТЕК Materials Analysis Division, США) была использована для анализа элементного состава порошковых образцов.

### 2.5. ИК-спектроскопия

ИК-спектроскопию материалов проводили в области 150 – 4000  $\text{см}^{-1}$ . Спектры регистрировали на ИК–Фурье спектрометре IFS – 66/S (Bruker, Германия) при комнатной температуре, число сканирований равно 100, разрешающая способность составляет 2  $\text{см}^{-1}$ .

### 2.6. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) при использовании  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda_{\text{cp}} = 1,54184$  Å). Сканирование проводилось в угловом интервале  $2\theta = 1,4^\circ - 10^\circ$  и  $10^\circ - 80^\circ$  с шагом  $0,01^\circ - 0,005^\circ$ , время накопления сигнала 1,5 – 2 с. Идентификацию проводили с использованием картотеки JSPDS.

### 2.7. Термический анализ

Термический анализ проводили с использованием термогравиметрического анализатора

TGA / DSC 1 (METTLER-TOLEDO, Швейцария) в атмосфере воздуха при скорости нагревания 10 °С/мин в интервале температур 25 – 1000 °С.

## 2.8. Метод динамического рассеяния света (ДРС)

Определение среднего размера частиц и размерного распределения проводилось методом динамического рассеяния света (ДРС) на приборе ZetaPALS (Brookhaven Instruments Corporation, USA).

## 2.9. Метод определения краевого угла смачивания

Гидрофобные свойства материалов определяли по величине краевого угла смачивания с помощью лабораторного гониометра DSA100 (KRÜSS, Германия). Измерение краевого угла производили по форме капли, в точке пересечения контура капли с подложкой, для этого проводили касательную к капле и определяли угол наклона этой касательной в сторону жидкой фазы. Для каждого образца параллельно проводилось не менее 10 измерений, по результатам измерений рассчитывалось среднее значение краевого угла ( $\theta_{cp}$ ) по формуле:

$$\theta_{cp} = \frac{(\theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n)}{n}, \quad (2.1)$$

где  $n$ -количество измерений.

## 2.10. Определение гранулометрического состава фосфатов аммония

Для определения гранулометрического состава образцов измельченных фосфатов аммония использовалась просеивающая машина HAVER EML 200 Premium с амплитудой колебаний 1,5 мм. Образец порошка массой 10 г просеивание в течение 15 мин на наборе сит со следующим размером ячеек: 0,315; 0,20; 0,10; 0,05 мм. Рассев вели до прекращения появления порошка при встряхивании в течение 30 с на черной бумаге, помещенной под ситом. Остаток на сите переносили в предварительно взвешенную тару и взвешивали.

## 2.11. Определение соответствия огнетушащего порошкового состава общим техническим требованиям регламентирующих документов

В процессе исследования контролировалось соответствие основных технических

характеристик огнетушащих составов – кажущаяся плотность неуплотненных и уплотненных порошков, массовое содержание влаги, склонность к влагопоглощению, склонность к слеживанию, способность к водоотталкиванию – общим техническим требованиям регламентирующих документов: НПБ 170-98 «Порошки огнетушащие общего назначения. Общие технические требования. Методы испытаний», ГОСТ Р 53280.4 – 2009 «Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть 4. Порошки огнетушащие общего назначения».

Кажущаяся плотность неуплотнённых и уплотнённых ОПС определялась в соответствии с представленным в п. 36 НПБ 170-98 (п. 5.2 ГОСТ Р 53280.4-2009) методом. Сущность метода заключается в определении отношения массы свободно засыпаемого и уплотненного вибрацией в течение определенного времени порошка к занимаемому им объему. Уплотнение порошка производилось вручную постукиванием цилиндра о твёрдую поверхность в течение 5 мин с высоты 10 – 15 мм.

Массовое содержание влаги в ОПС определялось методом, представленным в п. 38 НПБ 170-98 (п. 5.4 ГОСТ Р 53280.4-2009). Метод основан на определении отношения массы влаги, содержащейся в навеске порошка ОПС, к массе этой навески.

Склонности ОПС к влагопоглощению определялась в соответствии с методом, представленным в п. 39 НПБ 170-98 (п. 5.5 ГОСТ Р 53280.4-2009). Метод основан на определении отношения массы влаги, поглощенной навеской образца ОПС после выдержки в среде с относительной влажностью 80%, к исходной (до увлажнения) массе навески.

Склонность ОПС к слеживанию определялась в соответствии с методом, представленным в п. 39 НПБ 170-98 (п. 5.5 ГОСТ Р 53280.4-2009). Метод основан на определении в общей массе образца ОПС доли комков, образовавшихся после его выдержки в среде с 80% относительной влажностью среды с последующей сушкой образца при температуре 55 °С до достижения постоянства его массы. Далее образцы подвергаются испытанию на склонность к слеживанию.

Определение склонности ОПС к водоотталкиванию проводилось в соответствии с методом, представленным в п. 40 НПБ 170-98 (п. 5.6 ГОСТ Р 53280.4-2009). Метод основан на визуальной оценке способности сохранения во времени капли воды на поверхности слоя порошка ОПС, помещённого в стеклянный стаканчик. Оценивалась способность скатывания капли после её предварительной выдержки на слое порошка в течение заданного времени и последующего наклона стаканчика.

## 2.16. Выводы по главе

Для проведения экспериментальных исследований реологических свойств порошковых составов использован порошковый реометр FT4 Powder Rheometer, позволяющий определить сопротивление порошков сдвигу и динамическому течению. Представлена информация о материалах и реактивах, использованных при получении функциональных наполнителей и огнетушащих составов.

Представлены современные измерительные приборы и аналитическое оборудование, которые были использованы для исследования текстурно-структурных, микроструктурных, гидрофобных и реологических свойства порошковых материалов.

Также представлены методы определения технических характеристик огнетушащих порошковых составов: определение кажущейся плотности, склонности к влагопоглощению, способности к водоотталкиванию, склонности к слеживанию, массовой доли влаги.

### 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

В качестве основного компонента огнетушащих порошковых составов используются порошки на основе фосфорно-аммонийных солей, которые по своей природе являются водорастворимыми соединениями и имеют склонность к слеживанию и потере текучести со временем. Слеживаемость составов вызвана процессом образования агломератов при контакте частиц порошка между собой под воздействием влаги воздуха и остаточной влаги в самом порошке. Повышение текучести и уменьшение слеживаемости является одной из основных задач, которая должна быть решена при разработке технологии получения ОПС. Необходимо применение различных функциональных наполнителей, поверхностные свойства которых позволяют модифицировать основной компонент ОПС, обеспечив ему высокую гидрофобность и подвижность.

Используемые на стадии создания функциональных наполнителей дисперсные порошки диоксида кремния изначально обладают гидрофильными свойствами и склонны к сорбции влаги. Придание им супергидрофобных свойств поверхности позволяет использовать частицы диоксида кремния в качестве функциональных наполнителей, предотвращающих агломерацию и слеживание частиц тушащих компонентов ОПС. Супергидрофобность поверхности материала создается за счет присутствия на ней неполярных органических молекул, невзаимодействующих с молекулами воды, при этом величина краевого угла смачивания поверхности водой составляет не менее  $140^\circ$ .

### 3. 1. Сравнительная характеристика частиц диоксида кремния

С целью сравнительной оценки использования диоксида кремния с различными текстурно-структурными характеристиками в качестве функциональных наполнителей, обеспечивающих высокую степень гидрофобности и свободное течение ОПС на основе фосфатов аммония, были использованы образцы диоксида кремния с упорядоченной системой пор, полученные методом гидротермального темплатного синтеза – MCM-41 (*S1*, *S2*), MCM-48 (*S3*), SBA-15 (*S4*), промышленно выпускаемый пирогенный диоксид кремния марки Aerosil 380 (*S5*), а также монодисперсные сферические частицы SiO<sub>2</sub> (*S6*), полученные по модифицированному методу Штобера.

Сочетание высокой удельной поверхности и упорядоченной пористой структуры обеспечивает образцы частиц диоксида кремния уникальными сорбционными и кинетическими характеристиками.

Синтез диоксида кремния по методу Штобера позволяет получить наноразмерные монодисперсные сферические частицы, малая удельная поверхность которых обеспечивает низкую прочность агломератов [167].

Наночастицы пирогенного диоксида кремния торговой марки Aerosil 380 (*Evonik Ind.*) обладают наименьшим средним диаметром индивидуальной частицы ( $d_{cp} = 7$  нм) среди промышленно выпускаемого ультрадисперсного диоксида кремния.

Получение образцов диоксида кремния *S1* – *S4* с упорядоченной системой пор – гексагональной и кубической, проводилось методом темплатного гидротермального синтеза в присутствии структурообразующего агента. В качестве прекурсора диоксида кремния использовали тетраэтоксисилан (TEOS). В качестве структурообразующего агента – цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ). Оптимальное соотношение компонентов было определено ранее в исследовательских работах [167, 168].

Основные компоненты синтеза были взяты в следующих мольных соотношениях:

TEOS 1 : 0,2 СТАВ : 3,5 NH<sub>3</sub> : 100 H<sub>2</sub>O – *S1*;

TEOS 1 : СТАВ 0,4 : АРТМС 0,1 : NaOH 0,4 : H<sub>2</sub>O 100 – *S2*, где АРТМС – модифицирующая органосилановая добавка (3-аминопропил)триметоксисилана;

TEOS 1 : СТАВ 0,4 : NaOH 0,4 : H<sub>2</sub>O 100 – *S3*;

TEOS 1 : P123 0,017 : HCl 3,45 : H<sub>2</sub>O 41 – *S4*, при получении использовался неионогенный ПАВ (триблоксополимер Pluronic P123).

Традиционный метод Штобера позволяет получать сферические частицы размером 150 – 170 нм с соотношением компонентов синтеза: 1 TEOS : 100 H<sub>2</sub>O : 60 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : 0,75 NH<sub>3</sub>.

Экспериментально определены соотношения компонентов для получения частиц  $\text{SiO}_2$  размером менее 100 нм (S6): 1 TEOS : 30  $\text{H}_2\text{O}$  : 5  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  : 0,75  $\text{NH}_3$ , где протекает реакции гидролиза TEOS в водноспиртовой среде.

Рентгенофазовым анализом подтверждена организованная пористая структура образцов диоксида кремния *S1 – S4* (рисунок 3.1). Для образцов *S1* и *S2* характерна гексагональная пористая структура типа MCM-41, что подтверждается наличием на рентгенограммах малоугловых рефлексов (100), (110), (200), (210) и др., пространственной группы *P6mm* (рисунок 3.1а). Пространственная организация образцов *S3* соответствует кубической структуре типа MCM-48, о чем свидетельствует присутствие на рентгенограммах малоугловых рефлексов (211), (220), (420), (332) характерных для пространственной группы *Ia3d* (рисунок 3.1в). Сотовая структура мезопористых материалов типа SBA-15 подтверждается наличием рефлексов (110) и (200) (рисунок 3.1г). Видно, что все рефлексы на рентгенограммах хорошо разделены, что свидетельствует о высокой степени упорядоченности.

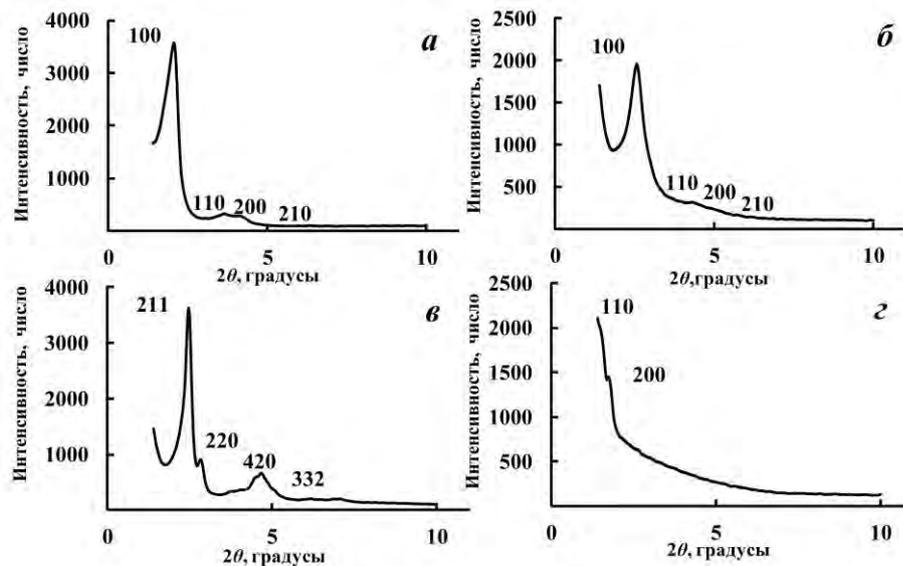


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы образцов диоксида кремния: а – *S1*, б – *S2*, в – *S3*, г – *S4*

Данные, полученные в ходе РФА, согласуются с результатами исследования текстурных характеристик материалов, представленных на рисунке 3.2 и в таблице 3.1. На рисунке 3.2А изображены изотермы адсорбции-десорбции азота. Для образцов *S1 – S4* они имеют форму, характерную для мезопористых материалов (IV тип в соответствии с классификацией IUPAC) – изотермы с четко выраженной капиллярной конденсацией. Различия в форме петли гистерезиса обуславливается разной структурной организацией образцов. Распределение пор по размерам (рисунок 3.2Б) наблюдается по адсорбционной ветви изотерм, дающую более надежную картину распределения пор в присутствии гистерезиса. Заполнение мезопор в образцах *S1* и *S3*

происходит в узкой области относительных давлений – 0.20 – 0.35 (рисунок 3.2Аав). В то время как, для образца *S2*, эта область сдвинута в сторону более высоких показателей и связана с наличием пор разного размера (рисунок 3.2Аб). Для *S4* (рисунок 3.2г) характерно присутствие мезопор крупного диаметра (~ 6 нм), тип петли гистерезиса соответствует структуре SBA-15. Из изотерм сорбции на рисунках 3.2де видно, что для образцов *S5* и *S6* распределение пор по размерам рассредоточено в диапазоне 10 – 80 нм. Заполнение мезопор происходит в области высоких относительных давлений – 0,7 – 1 (III тип в соответствие с классификацией УРАС).

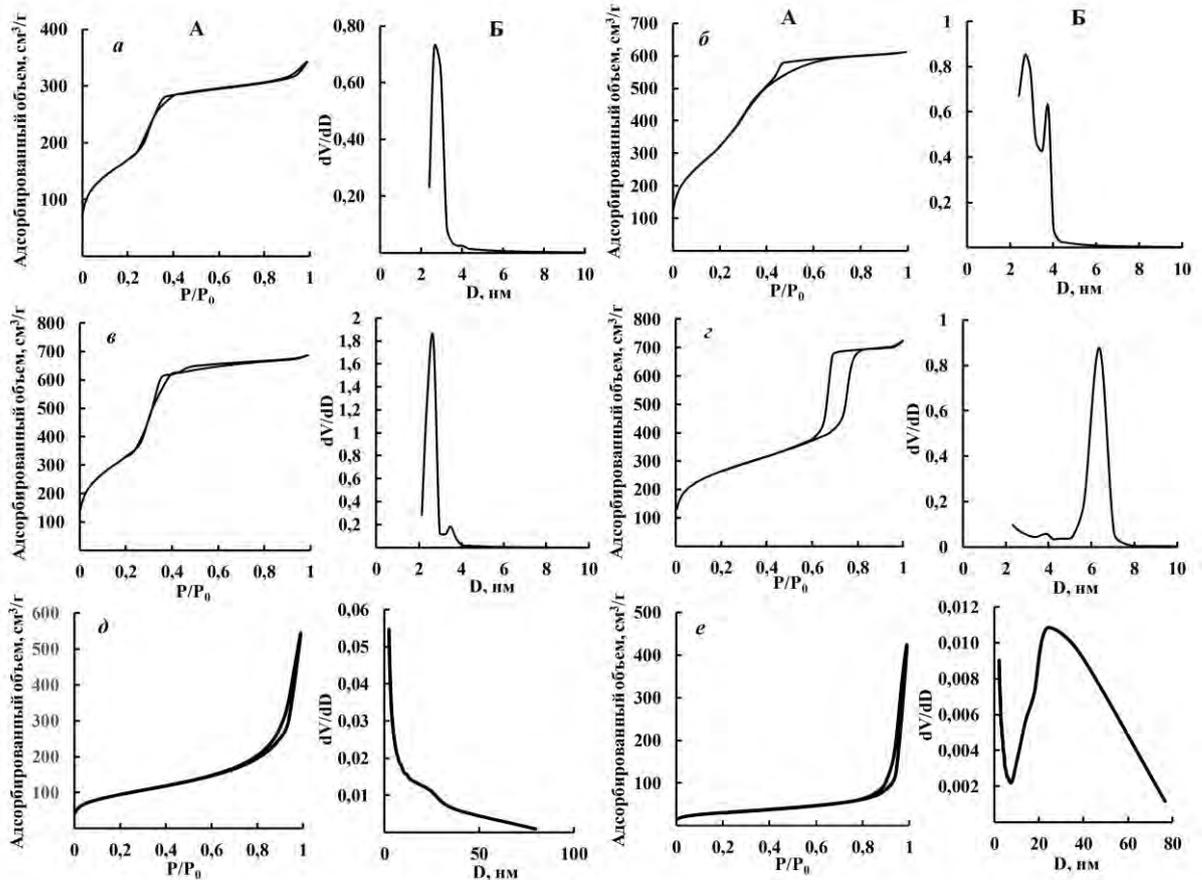


Рисунок 3.2 – Изотермы адсорбции-десорбции азота (А) и распределения размера пор (Б) образцов диоксида кремния: а – *S1*, б – *S2*, в – *S3*, г – *S4*, д – *S5*, е – *S6*

Содержание гидроксильных групп определяется потерей молей воды на грамм диоксида кремния при температуре  $T_0$  и рассчитывается по следующей формуле:

$$n_{OH}(SiO_2) = 2n_{H_2O} = \frac{2(WL(T_0) - WL(T_{кон.}))}{100M_{H_2O}}, \quad (3.1)$$

где  $WL(T_0) - WL(T_{кон.})$  – это потеря веса образца (масс.%) в области температур  $T_0 - T_{кон.}$ ,  $M_{H_2O}$  – молярная масса воды [161].

Концентрация ОН-групп на поверхности образцов диоксида кремния, определенная по данным ТГ анализа (таблица 3.1), показывает, что наибольшее содержание реакционноспособных силанольных групп наблюдается в образцах с развитой внутренней структурой и высокой удельной поверхностью (*S1* – *S4*).

Таблица 3.1 – Текстурные характеристики образцов диоксида кремния

Образец SiO <sub>2</sub>	Концентрация групп ОН (ммоль/г SiO <sub>2</sub> )	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>общ</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>пор</sub> , нм
<i>S1</i>	7,89	783	0.53	3.2
<i>S2</i>	7,48	1418	0.95	2.6
<i>S3</i>	5,89	1713	1.06	2.7
<i>S4</i>	8,71	852	1.12	6.3
<i>S5</i>	3,11	321	0,83	24,4
<i>S6</i>	4,40	105	0,64	10,0

Изображения поверхности образцов диоксида кремния (рисунок 3.3) получены с помощью сканирующей электронной микроскопии. Образцы диоксида кремния с мезопористой структурой пор представляют собой агрегаты частиц различной формы со средним размером: 100 нм, сферическая – *S1*; 2,5 мкм, палочкообразная - *S2*; 200 – 250 нм, сферическая – *S3*; 1 – 2 мкм, оскольчатая – *S4*. Образец *S5* представляет собой крупные агломераты, состоящие из частиц размером менее 10 нм, частицы *S6* обладают сферической формой и средним размером 55 нм.

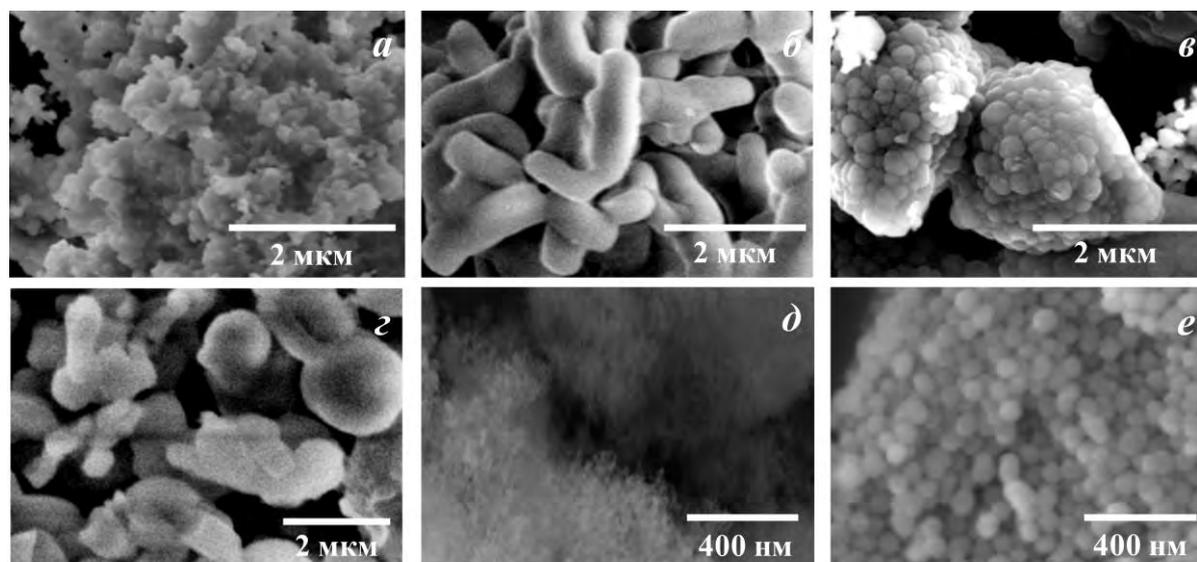


Рисунок 3.3 – Микрофотографии образцов диоксида кремния: а – *S1*, б – *S2*, в – *S3*, г – *S4*, д – *S5*, е – *S6*

Проведенный сравнительный анализ поверхностных и структурных свойств образцов частиц диоксида кремния показывает широкое распределение их значений удельной поверхности от 105 до 1713 м<sup>2</sup>/г, концентрации гидроксильных групп от 3,11 до 8,71 ммоль/г, размера и формы агрегатов. Представленные образцы позволяют оценить влияние широкого спектра характеристик частиц диоксида кремния на условия процесса их поверхностной модификации, характер течения порошковых составов и пожаротушающую эффективность ОПС.

### 3.2. Определение технологических режимов поверхностной модификации частиц диоксида кремния

Используемые в качестве функциональных наполнителей дисперсные порошки диоксида кремния обладают гидрофильными свойствами и склонностью к сорбции влаги из воздуха. Влажные наполнители более склонны к агломерации, что в свою очередь может приводить к их неравномерному распределению в объеме пожаротушающего состава. Получение частиц диоксида кремния с супергидрофобными свойствами поверхности позволяет использовать их в качестве функциональных наполнителей ОПС на основе водорастворимых дисперсных компонентов, защищая их от воздействия влаги воздуха и препятствуя процессу агломерации частиц, повышая их подвижность.

Супергидрофобность - это физическое свойство поверхности, которое создается за счет присутствия на ней неполярных органических молекул, невзаимодействующих с молекулами воды, при котором величина краевого угла смачивания поверхности водой составляет не менее  $140^\circ$ . Поверхность частиц диоксида кремния содержит большое количество гидроксильных ( $-OH$ ) групп, которые определяют её гидрофильные свойства. Для замещения гидрофильных групп неполярными гидрофобными фрагментами молекул в работе использовалось гидрофобизирующее соединение - полиметилгидросилоксан (ПМГС)

Данное гидрофобизирующее соединение представляет собой вещество, которое содержит в своей молекулярной структуре два основных фрагмента: неполярный гидрофобный фрагмент функциональной группы и фрагмент якорной группы, который способен взаимодействовать с гидроксильными группами модифицируемого материала. Наибольший гидрофобный эффект, при котором наблюдается минимальное адгезионное взаимодействие твердой поверхности с водой, наблюдается, когда на поверхности преобладают метильные или этильные группы. В процессе модификации поверхности дисперсных частиц функциональные группы формируют защитный слой, придающий поверхности способность отталкивать воду.

Взаимодействие молекулы гидрофобизатора с поверхностными  $-OH$  группами происходит по следующей схеме. Функциональная группа молекулы гидрофобизатора представлена в виде атома кремния с активным водородом ( $-Si-H$ ), при взаимодействии с гидроксильными группами поверхности образуется силоксановая связь ( $Si-O-Si$ ) с выделением молекулярного водорода ( $\uparrow H_2$ ). Таким образом, формируются устойчивые связи молекул гидрофобизатора с поверхностью (рисунок 3.4).

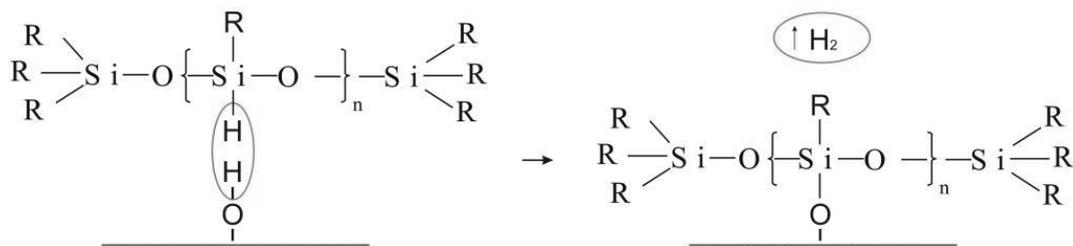


Рисунок 3.4 - Схема реакции присоединения молекулы полиалкилгидросилоксанов к поверхности функциональных наполнителей

Преимущество использования полиметилгидросилоксана в качестве гидрофобизирующей жидкости для поверхностной модификации образцов диоксида кремния связано с высокой долей активного водорода в молекулах ПМГС (1,5 – 1,8%). В случае недостаточного содержания якорной группы ( $-\text{Si-H}$ ) на поверхности диоксида кремния могут остаться свободные гидроксильные группы.

Использование метильных гидрофобных групп позволяет создать более рыхлый, «шероховатый» защитный слой. С увеличением длины и разветвленности алкильной цепи функциональной группы снижается плотность прививки молекул гидрофобизатора, сокращающая степень покрытия поверхности диоксида кремния.

Модификация дисперсных компонентов молекулами гидрофобизирующего соединения производилась в среде органического растворителя. Дисперсные компоненты предварительно высушивались в вакуумном шкафу при температуре  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов для удаления сорбционной влаги, способной экранировать действие молекул гидрофобизатора. Далее готовился гидрофобизирующий раствор. Для этого в мерную емкость добавлялось расчетное количество растворителя (гексана) и, при постоянном перемешивании, необходимое количество гидрофобизирующего соединения, смесь перемешивалась в течение 10 минут со скоростью вращения мешалки 150 об/мин.

В колбу загружалось 200 г приготовленного гидрофобизирующего раствора и при перемешивании постепенно вводилось 10 г осушенного образца диоксида кремния. После добавления дисперсного компонента содержимое перемешивалось в течение 30 минут при  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью вращения мешалки 100 об/мин для равномерного распределения гидрофобизирующего соединения по поверхности дисперсного компонента.

После перемешивания растворитель удалялся в выпарной колбе ротационного испарителя. Процесс испарения проводился при температуре воды в водяной бане  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  до полного испарения жидкой фазы. Выпаренный растворитель собирался в приемной колбе для повторного использования.

Дисперсный компонент высушивался при температуре 25 °С в течение 10 минут, а затем подвергался термообработке при 180 °С в течение 2 часов. Применение термообработки позволяет ускорить закрепление молекул гидрофобизатора на поверхности диоксида кремния с образованием слоя, покрывающего всю поверхность материала. Для достижения максимальной плотности прививки использовались избыточные температурные условия.

Целью экспериментального исследования было обнаружение концентрации гидрофобизатора, обеспечивающего максимальной плотности прививки на поверхности частиц диоксида кремния в зависимости от их структурно-текстурных характеристик. Достижению такого состояния соответствует максимальная степень гидрофобности со значением краевого угла смачивания более 160°.

Результаты определения текстурных характеристик образцов диоксида кремния до и после модификации их поверхности представлены на рисунке 3.5 и в таблице 3.2.

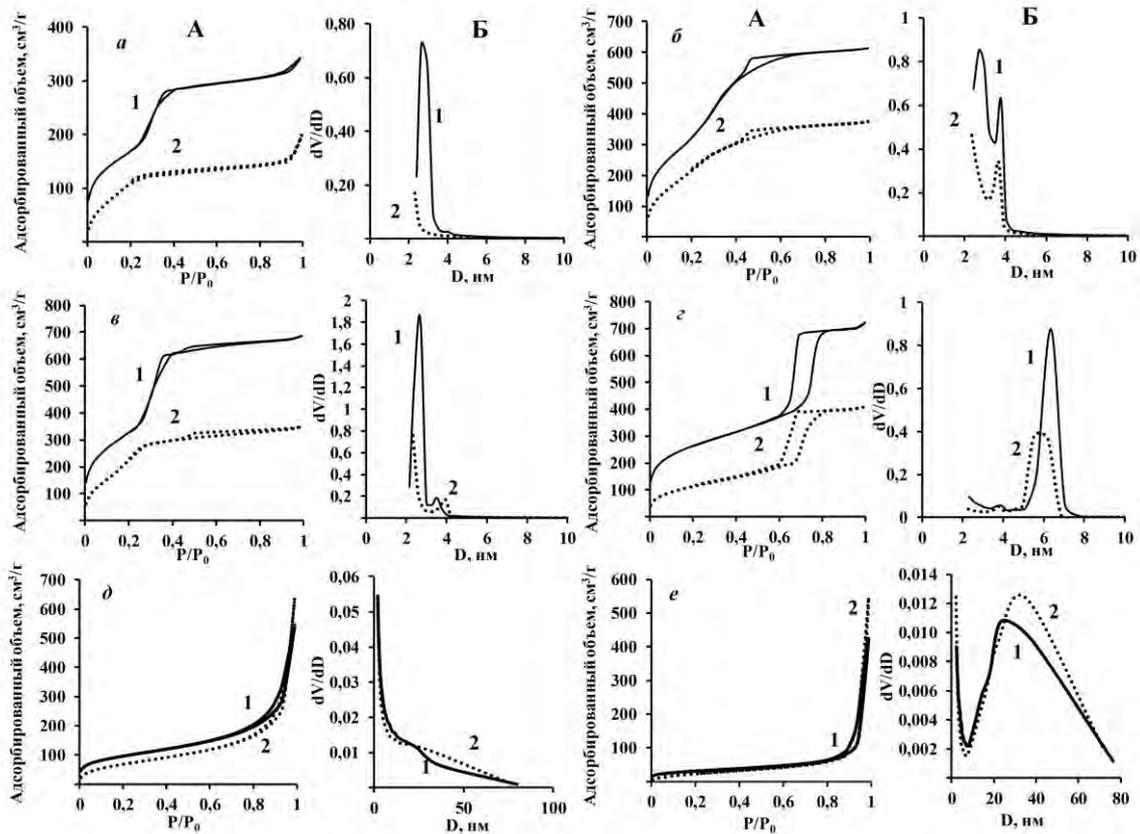


Рисунок 3.5 - Изотермы адсорбции-десорбции азота (А) и распределения размера пор (Б) образцов диоксида кремния до (1) и после (2) модификации ПМГС:

а – S1; б – S2; в – S3; г – S4; д – S5; е – S6

Гидрофобизация мезопористых материалов с высокой удельной поверхностью не сильно меняет форму изотерм адсорбции, однако наблюдается снижение интенсивности

«адсорбционных порогов» (рисунок 3.5А). Анализ кривых распределения пор по размерам показывает смещение их в микропористую область без четкого максимума, что свидетельствует об изменениях в структурных параметрах гидрофобизированных материалов (рисунок 3.5Бабв). Из данных таблицы 3.2 следует, что гидрофобизация поверхности частиц диоксида кремния с упорядоченной системой пор приводит к снижению значения удельной поверхности образцов. Очевидно, это происходит из-за агломерации частиц в процессе гидрофобизации, изменения размера пор, а также их частичной закупорки. Объем пор уменьшается в среднем на половину от первоначального. Вероятно, поры покрываются тончайшим слоем гидрофобной пленки, углеводородные радикалы которой ориентированы в сторону, противоположную поверхности материала. При этом диаметр пор гидрофобизированных образцов *S1*, *S3* и *S4* увеличивается (таблица 3.2), что связано, скорее всего, со снижением доступности силанольных групп при увеличении концентрации гидрофобизатора. Для гидрофобизированного образца *S2* наблюдается небольшое уменьшение диаметра пор, что может быть связано со снижением плотности силанольных групп на поверхности, а также с более полным процессом гидрофобизации при использовании оптимального соотношения количества гидрофобизатора и количества поверхностных силанольных групп. Из таблицы видно, что модификация поверхности образцов частиц *S5*, *S6* также приводит к снижению их удельной поверхности и увеличению среднего диаметра пор.

Таблица 3.2 – Текстуальные характеристики диоксида кремния до и после модификации ПМГС

Образец SiO <sub>2</sub>	Доля ПМГС, масс. %	Концентрация групп OH (ммоль/г SiO <sub>2</sub> )	$S_{ВЕТ}$ , м <sup>2</sup> /г		$V_{tot}$ , см <sup>3</sup> /г		$D_{пор}$ , нм	
			до ГФ	после ГФ	до ГФ	после ГФ	до ГФ	после ГФ
<i>S1</i>	20,0	7,89	783	367	0,5	0,3	3,2	3,4
<i>S2</i>	20,0	7,48	1418	895	0,9	0,6	2,6	2,6
<i>S3</i>	20,0	5,89	1713	910	1,1	0,5	2,7	2,8
<i>S4</i>	20,0	8,71	852	398	1,1	0,6	6,3	6,3
<i>S6</i>	13,0	3,11	321	244	0,8	0,7	24,4	15,4
<i>S5</i>	3,5	4,40	105	96	0,6	0,7	10,0	28,5

На рисунке 3.6 приведены ИК-спектры образцов частиц диоксида кремния *S1* – *S6* в области 2000 – 4000 см<sup>-1</sup> и 880 – 1000 см<sup>-1</sup>, где могут определяться полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи Si-OH свободной силанольной группы, до и после гидрофобизации поверхности. ИК-спектры исследуемых образцов подтверждают, что процесс гидрофобизации диоксида кремния осуществляется при участии свободных

силанольных групп с образованием новых связей, о чем свидетельствует снижение интенсивности во всех случаях полос  $3450\text{ см}^{-1}$  –  $3442$  (*S1*),  $3425$  (*S2*),  $3451$  (*S3*),  $3422$  (*S4*),  $3420$  (*S5*),  $3415$  (*S6*)  $\text{см}^{-1}$  связанных с наложением поглощения валентных колебаний группы Si-OH и колебаний адсорбированных на поверхности молекул воды. В низкочастотной области наблюдается сдвиг полос поглощения в сторону меньших значений и появление полос  $906$  (*S1*),  $907$  (*S2*),  $907$  (*S3*),  $906$  (*S4*),  $906$  (*S5*),  $910$  (*S6*)  $\text{см}^{-1}$ , вероятно, соответствующих колебаниям связи Si-CH<sub>3</sub>. На наличие хорошо сформированных слоев гидрофобизатора указывают пики в области  $\sim 2970\text{ см}^{-1}$ . После гидрофобизации образцов также можно отметить присутствие новых полос поглощения  $2172$  (*S1*),  $2182$  (*S2*),  $2182$  (*S3*),  $2178$  (*S4*),  $2165$  (*S5*),  $2191$  (*S6*)  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям связи Si-H группах O<sub>2</sub>-Si-H<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>-Si-H.

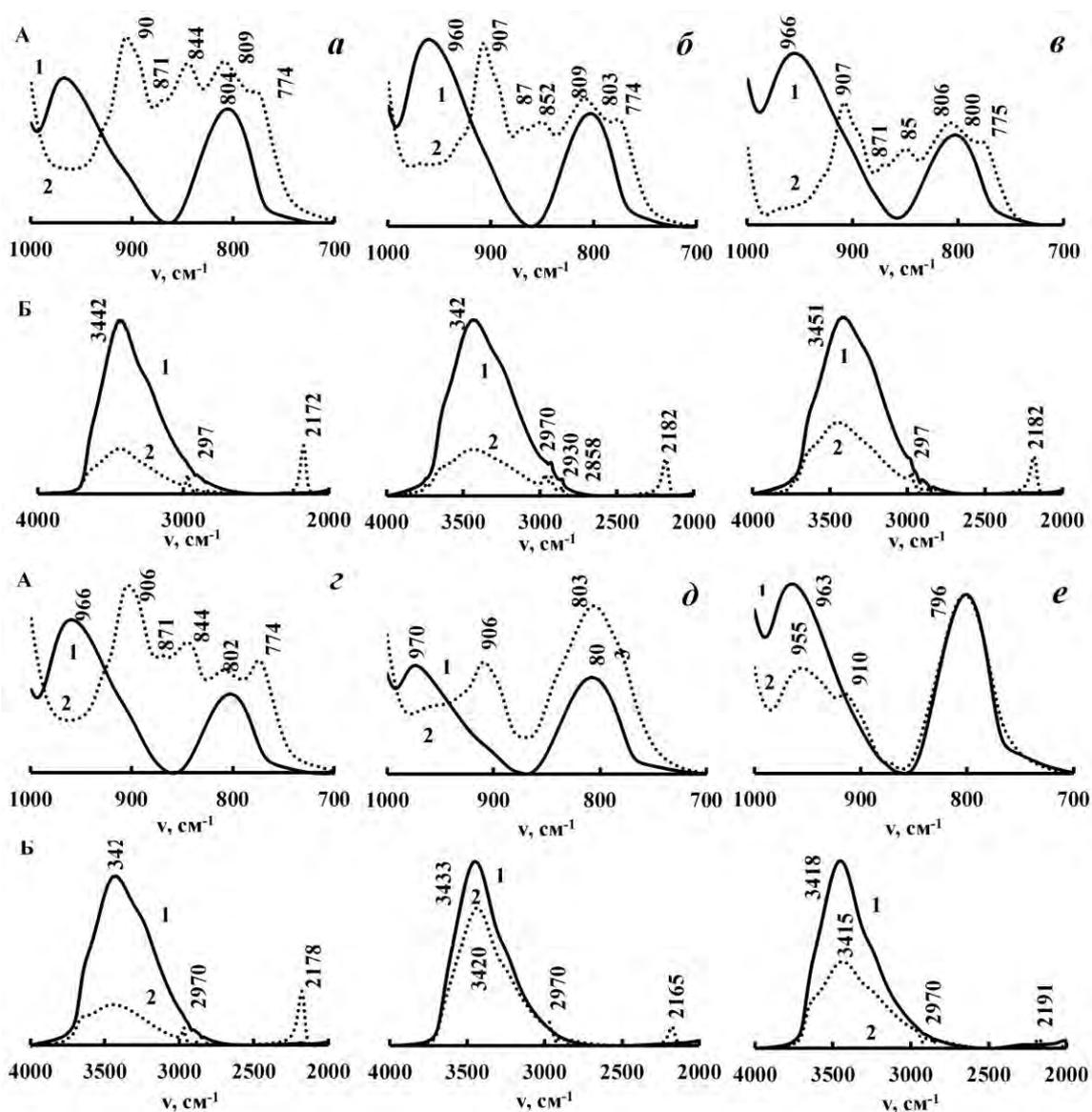


Рисунок 3.6 – ИК спектры образцов диоксида кремния до (1) и после (2) модификации ПМГС:  
а – *S1*; б – *S2*; в – *S3*; г – *S4*; д – *S5*; е – *S6*

На рисунке 3.7 показан ИК-спектр для монодисперсных частиц диоксида кремния после модификации в избытке ПМГС – 10 масс.%. Отмечено присутствие связи кремний-водород характерной для физически адсорбированных молекул гидрофобизатора. Многократная промывка модифицированных частиц петролейным эфиром позволяет удалить адсорбированные молекулы ПМГС, что видно по отсутствию характерной полосы поглощения. После промывки модифицированные частицы сохраняют гидрофобных свойств. Это позволяет доказать, что процесс поверхностной модификации протекает путем образования химически связанных с гидроксильными группами диоксида кремния молекул полисилоксана.

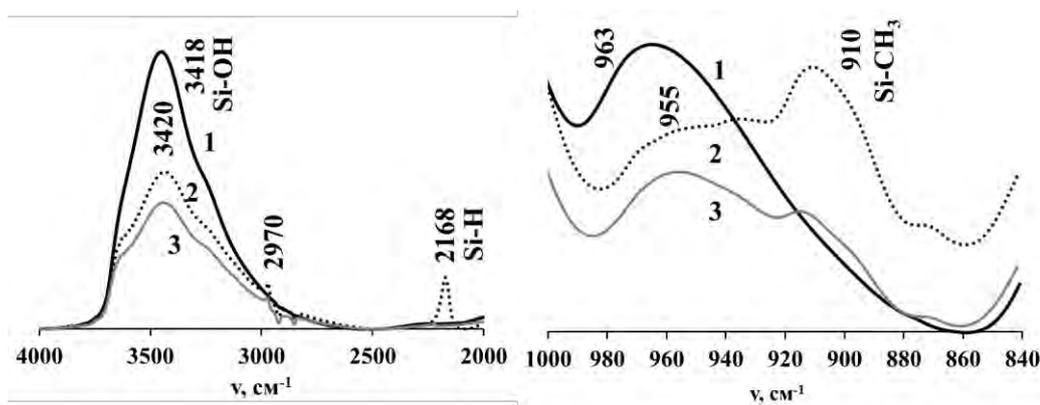


Рисунок 3.7 – ИК спектры монодисперсных частиц диоксида кремния:

1 – до модификации; 2 – после модификации ПМГС (10 масс.% (изб.)); 3 – после промывки образца (2) петролейным эфиром

После модификации образцов диоксида кремния характер кривых на рентгенограммах не меняется (рисунок 3.8), однако для гидрофобизированных образцов *S1* и *S2* наблюдается уширение основного рефлекса (100) и отсутствие рефлексов (200), (210), что указывает на изменения в структурной организации каркаса и наличии некоторой неоднородности. Продемонстрировано, что введение при синтезе аминопропилтриметоксисилана (APTMS) не способствует сохранению структурной организации даже после процесса модификации (рисунок 3.8аб). Для образцов *S3* и *S4* процесс поверхностной модификации не сильно влияет на структурную организацию (рисунок 3.8вг).

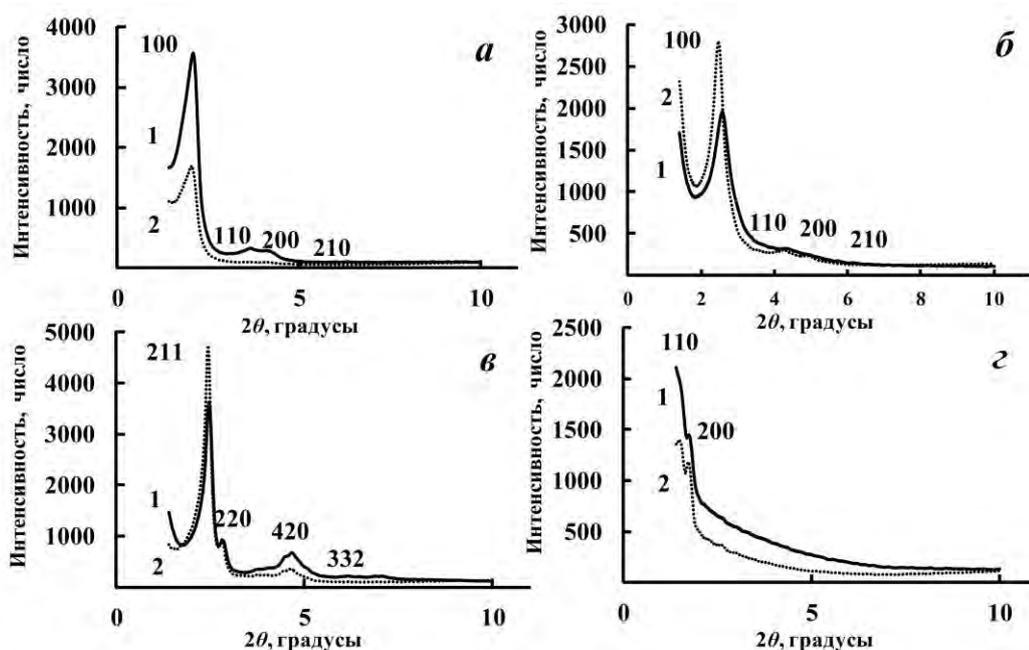


Рисунок 3.8 – Рентгенограммы образцов диоксида кремния до (1) и после (2) модификации ПМГС: а – *S1*; б – *S2*; в – *S3*; г – *S4*

По результатам исследования смачиваемости модифицированных образцов было определено, что после модификации частицы диоксида кремния проявляют устойчивое супергидрофобное состояние поверхности с показателем величины краевого угла смачивания более  $160^\circ$  (рисунок 3.9).

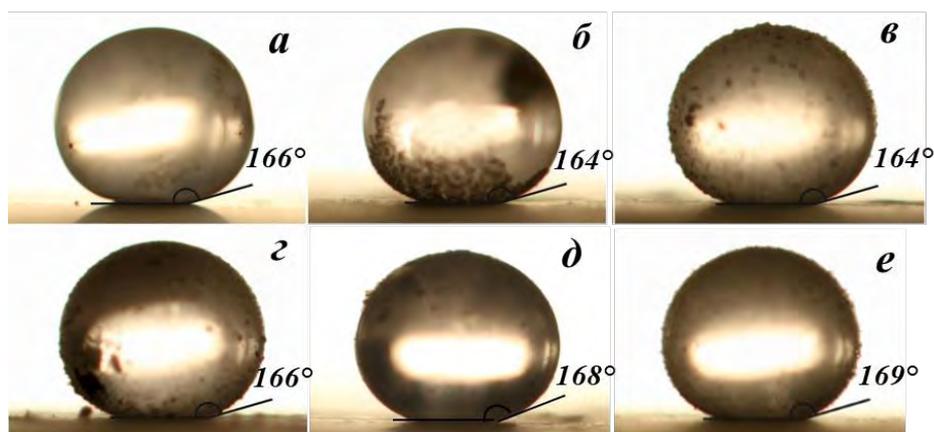


Рисунок 3.9 – Краевой угол смачивания воды на поверхности функционального наполнителя, модифицированного ПМГС: а – *S1*; б – *S2*; в – *S3*; г – *S4*; д – *S5*; е – *S6*

Экспериментально обнаружено, что 20% масс полиметилгидросилоксана является количеством, обеспечивающим полное покрытие поверхности частиц диоксида кремния (*S1* – *S4*) с упорядоченной системой пор слоем гидрофобизатора (рисунок 3.7, таблица 3.2), что

соответствует наибольшей степени гидрофобности. При концентрации ПМГС менее 20% не происходит покрытия всей поверхности модифицируемого материала, в результате частицы остаются гидрофильными. При этом следует подчеркнуть, что высокая доля ПМГС равная 20 масс.% связана с развитой внутренней структурой и высокой удельной поверхностью частиц. Для образцов *S5*, *S6*, как показано в таблице 3.2, большей концентрации ОН-групп соответствует меньшее количество гидрофобизатора необходимое для достижения супергидрофобного состояния поверхности.

Совместная оценка изменений краевого угла смачивания и склонности к влагопоглощению модифицированных образцов диоксида кремния *S5* и *S6* позволила установить оптимальную концентрацию ПМГС, обеспечивающую получение функционального наполнителя с наибольшей плотностью прививки, что соответствует краевому углу смачивания более  $160^\circ$  и минимальному влагопоглощению (рисунок 3.10). Для образца *S5* необходимое количество ПМГС составило 13 масс.%, для *S6* – 3,5 масс.%.

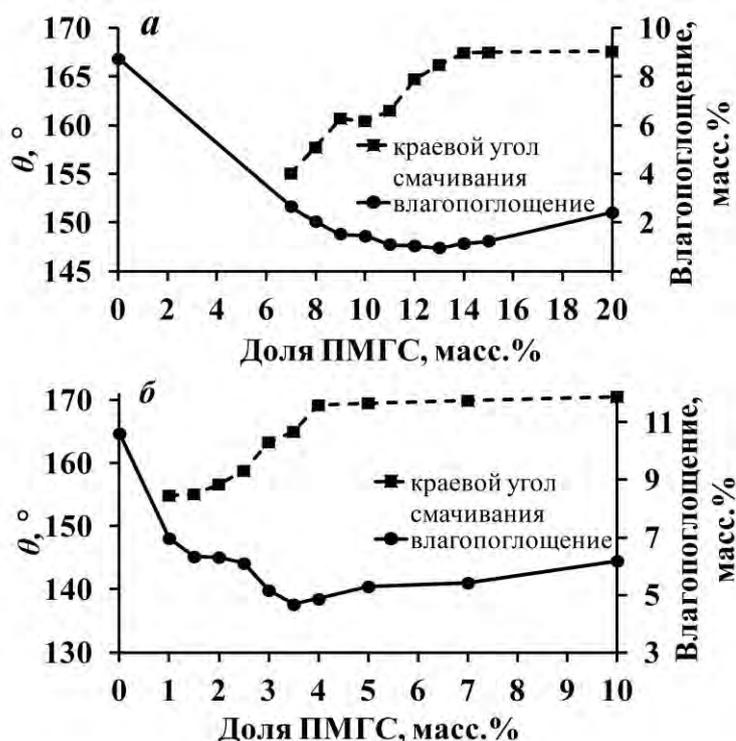


Рисунок 3.10 – Изменение технических характеристик (краевой угол смачивания воды, склонность к влагопоглощению) функционального наполнителя (а – *S5*, б – *S6*) от количества ПМГС

Как видно из таблицы 3.3, в результате поверхностной модификации образцов *S5* и *S6* наблюдается снижение удельной поверхности образцов – для *S5* на 20%, для *S6* на 10%. Также

модификация значительно изменяет диаметр пор частиц - для *S5* он снижается на 40%, для *S6* возрастает на 200%.

Известно, что максимальная гидрофобность частиц диоксида кремния достигается лишь при образовании насыщенного ориентированного адсорбционного слоя молекул гидрофобизирующего вещества. Максимальное значение краевого угла отвечает состоянию полного насыщения адсорбционного слоя, представляющего собой мономолекулярную пленку, которая предельно понижает смачиваемость твердого тела. Определение значений краевого угла смачивания и влагопоглощения модифицированных частиц позволило установить необходимую концентрацию гидрофобизатора для получения такого состояния (таблица 3.3). Последующая адсорбция молекул гидрофобизатора приводит к нарушению структуры образующихся слоев и произвольной ориентации гидрофобных групп, что выражается в повышении влагопоглощения модифицированного диоксида кремния.

Таблица 3.3 – Значения влагопоглощения и краевого угла смачивания, полученные при использовании диоксида кремния *S1 – S6* и гидрофобизатора ПМГС

Образец SiO <sub>2</sub> /Доля ПМГС, масс.%	Влагопоглощение, масс.%	$\theta$ , °
<i>S1/20</i>	0,89	166
<i>S2/20</i>	0,86	167
<i>S3/20</i>	0,84	165
<i>S4/20</i>	1,06	165
<i>S5/13</i>	4,86	168
<i>S6/3,5</i>	1,16	169

Проведённые исследования текстурно-структурных свойств образцов диоксида кремния позволили установить связь между требуемым для модификации количеством гидрофобизатора и показателями удельной поверхности, определяющими содержание доступных реакционноспособных гидроксильных групп. В процессе модификации поверхности рассмотренных образцов диоксида кремния происходит изменение их текстурных характеристик, в первую очередь связанное с сокращением площади удельной поверхности, что происходит из-за агломерации частиц в процессе модификации, изменения размера пор, а также их частичной закупорки.

### 3.3. Выводы по главе

При разработке технологии получения супергидрофобного функционального наполнителя ОПС в качестве объекта исследования рассматривался дисперсный аморфный диоксид кремния с различной удельной поверхностью, с различной формой и размером частиц, как полученный в лабораторных условиях (МСМ-41, МСМ-48, SBA-15, монодисперсный диоксид кремния со сферическими частицами), так и коммерчески выпускаемый (Аэросил 380). Размер частиц, либо агрегатов частиц, варьировался в диапазоне 10 – 2500 нм. Удельная поверхность диоксида кремния составляла от 700 до 1700 м<sup>2</sup>/г. В качестве гидрофобизирующей жидкости использовался полиметилгидросилоксан, обладающий наибольшей среди полисилоксанов долей активного водорода.

Совместная оценка краевого угла смачивания и влагопоглощения модифицированных частиц диоксида кремния позволила определить оптимальные технологические условия поверхностной модификации, которые необходимы для достижения наибольшей степени функционализации, обеспечения супергидрофобного состояния, характеризуемые углом смачивания более 160° и наименьшей склонностью к влагопоглощению. Показано, что избыточная адсорбция молекул гидрофобизатора приводит к нарушению структуры поверхностного слоя и росту склонности к влагопоглощению.

Установлено, что концентрация гидрофобизатора, необходимая для достижения высокой плотности прививки, снижается с уменьшением удельной поверхности частиц диоксида кремния.

Определено, что наименьшее количество гидрофобизирующего реагента ПГМС (3,5 масс.%) потребовалось для достижения супергидрофобного состояния поверхности в образце S6, состоящего из монодисперсных сферических частиц размером ~ 55 нм и концентрацией силанольных групп 4,4 ммоль/г.

#### **4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ СОСТАВОВ**

Для установления оптимальных технологических условий получения ОПС с повышенной текучестью были проведены реологические исследования и оценка гидрофобных свойств порошковых составов на основе фосфатов аммония и модифицированных частиц диоксида кремния.

Оценка сопротивления порошковых составов сдвигу и динамическому течению позволила определить необходимые технические характеристики компонентов и их соотношение в составе, благодаря которому порошок достигает свободно текучего состояния. Совместно с исследованиями влияния функциональных наполнителей на реологические свойства порошковых составов были определены технологические условия, при которых достигается супергидрофобное состояние композиций.

Комбинированное использование методов оценки реологических и гидрофобных свойств составов позволило определить закономерности формирования равномерного покрытия функционального наполнителя на поверхности частиц тушащего компонента, которое снижает силы межчастичного взаимодействия в порошке и защищает его от действия влаги внешней среды.

#### 4.1. Влияние функционального наполнителя на реологические свойства монофракционного порошкового состава

Супергидрофобные свойства образцов диоксида кремния позволили использовать их в качестве функциональных наполнителей для улучшения влагостойкости и реологических свойств в пожаротушащих составах. Механизм действия наполнителей заключается в снижении ван-дер-ваальсового взаимодействия и числа капиллярных мостиков между частицами фосфатов аммония. Однако действие добавок носит специфический характер. Оценка их влияния на свойства порошковых составов была дана на основании экспериментальных данных.

Исследования влияния модифицированных наполнителей на текучесть порошковых составов проводились на порошках фосфатов аммония с размером частиц менее 50 мкм. Известно влияние размера частиц тушащего компонента на эффективность пожаротушения составов, показывающее неоспоримое преимущество мелкоизмельченных частиц [58], где большая площадь поверхности способствует большей скорости поглощения тепла. Однако, фракция порошковых составов с наименьшим размером частиц проявляет наибольшее сопротивление сдвигу – когезия составляет 1,430 кПа, функция истечения равна 3,12 («когезионные порошки»). Такие частицы составляют не менее 40% от пожаротушащего компонента [60, 61], и, следовательно, улучшение их текучести позволяет гарантировать высокие показатели течения полифракционного состава в целом. По этим причинам исследование влияния образцов модифицированных частиц диоксида кремния на реологические свойства порошковых составов проводилось на фракции частиц фосфорно-аммонийных солей размером менее 50 мкм, где средний размер частиц (D50) составил 28,9 мкм (рисунок 4.1).

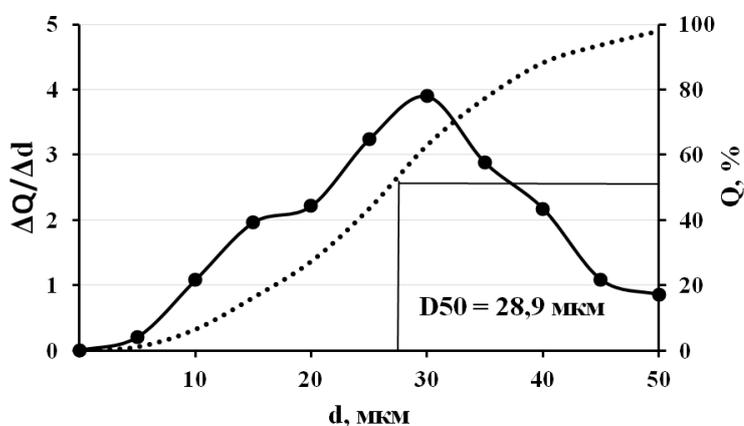


Рисунок 4.1 – Дифференциальные и интегральные кривые распределения частиц фосфатов аммония по размерам

Методом динамического светорассеяния был установлен средний размер агломератов частиц наполнителей. Из рисунка 4.2 видно, что средний размер агломератов модифицированных частиц диоксида кремния с различными структурно-текстурными характеристиками составил:  $S1$  – 430 нм,  $S2$  – 410 нм,  $S3$  – 173 нм,  $S4$  – 138 нм,  $S5$  – 90 нм,  $S6$  – 55 нм.

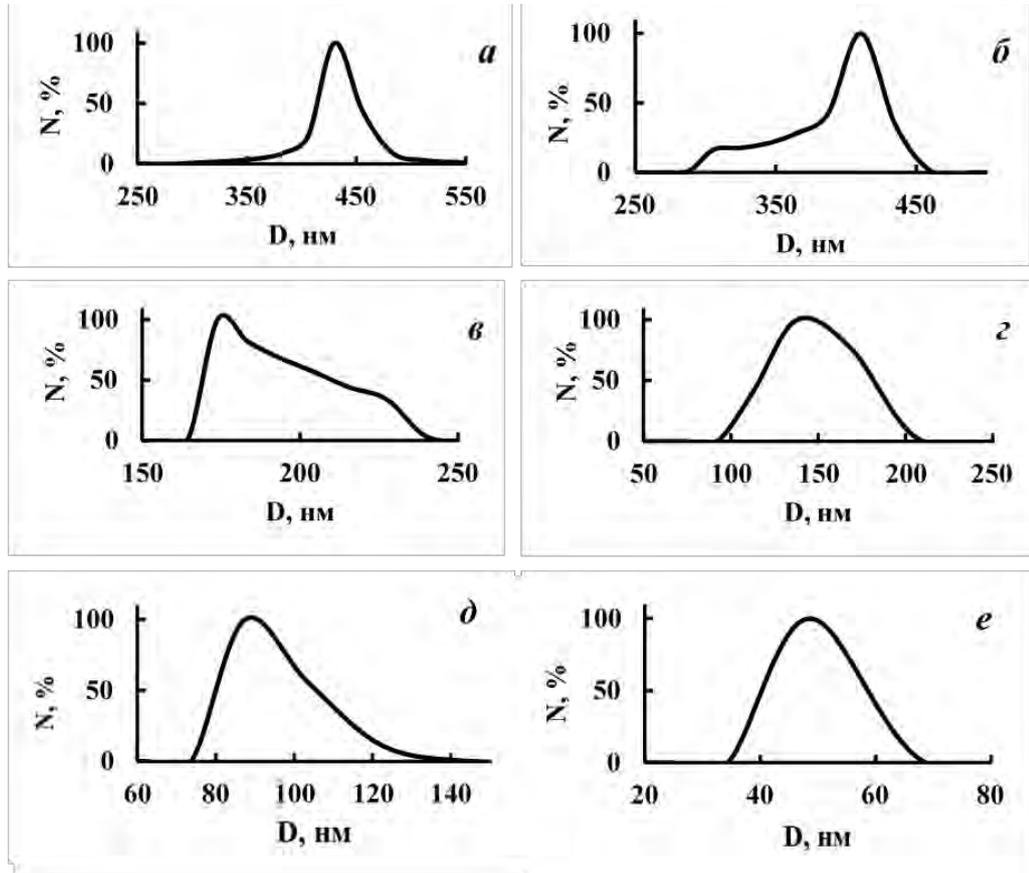


Рисунок 4.2 – Распределение размеров агломератов образцов модифицированного диоксида кремния (метод ДРС): а –  $S1$ ; б –  $S2$ ; в –  $S3$ ; г –  $S4$ ; д –  $S5$ ; е –  $S6$

Для оценки влияния функционального наполнителя на влагостойкость и реологические свойства порошковых составов были приготовлены образцы путем смешения в гравитационном смесителе компонентов ОПС – фосфатов аммония с размером частиц менее 50 мкм и модифицированных частиц диоксида кремния. Измельченные порошки фосфатов аммония предварительно высушивались в сушильном шкафу при 60 °С в течение 4 часов. Смешение функционального наполнителя и тушащего компонента осуществлялось в лабораторном смесителе для порошковых материалов при 70 об/мин в течение 1 ч. Эти условия позволили получить равномерное распределение частиц наполнителя без изменения размеров частиц тушащего компонента. Сепарационное и опудривающее действие частиц наполнителей хорошо видно на SEM изображениях составов, когда частицы наполнителя ( $S_n$ ) покрывают поверхность более крупных частиц фосфатов аммония с формированием защитного покрытия (рисунок 4.3).

Видно, что модифицированные частицы *S2* и *S4* имеют отличную от сферичной форму.

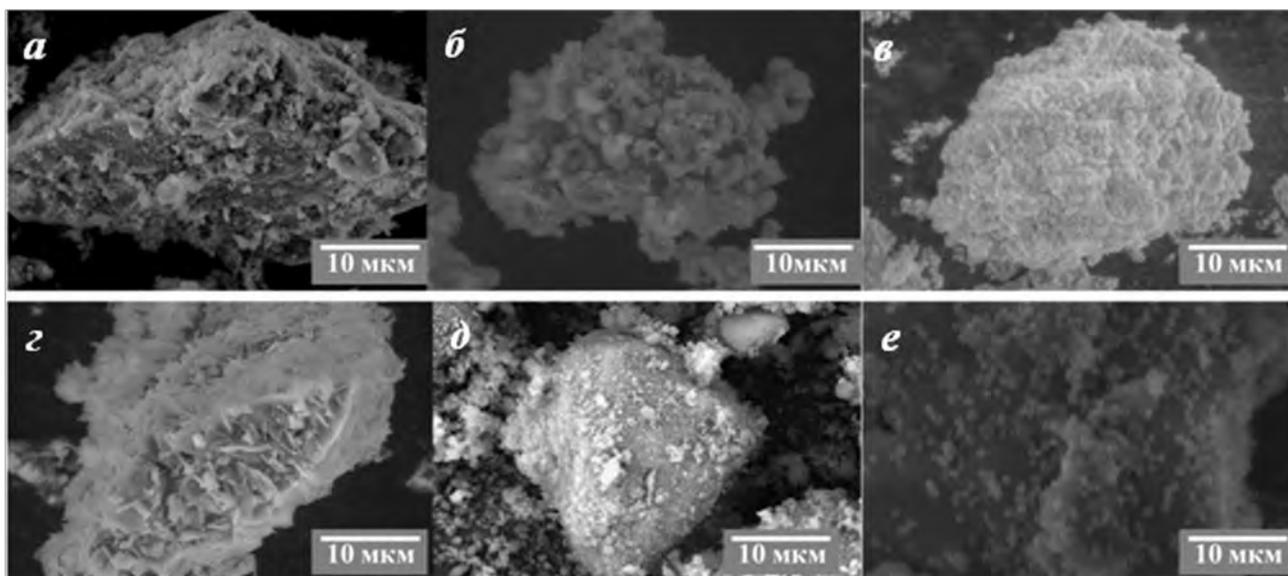


Рисунок 4.3 – SEM изображения фосфатов аммония, покрытых модифицированными частицами диоксида кремния: а – *S1*; б – *S2*; в – *S3*; г – *S4*; д – *S5*; е – *S6*

Сформированное покрытие на поверхности частиц фосфатов позволяет получить составы с супергидрофобными свойствами, характеризующимися значениями краевого угла смачивания более  $160^\circ$  (рисунок 4.4). Экспериментально определено минимальное количество модифицированного диоксида кремния  $S_n$ , при котором составы проявляют супергидрофобные свойства (таблица 4.1). Необходимое количество наполнителя для формирования покрытия, значительно различается для образцов диоксида кремния.

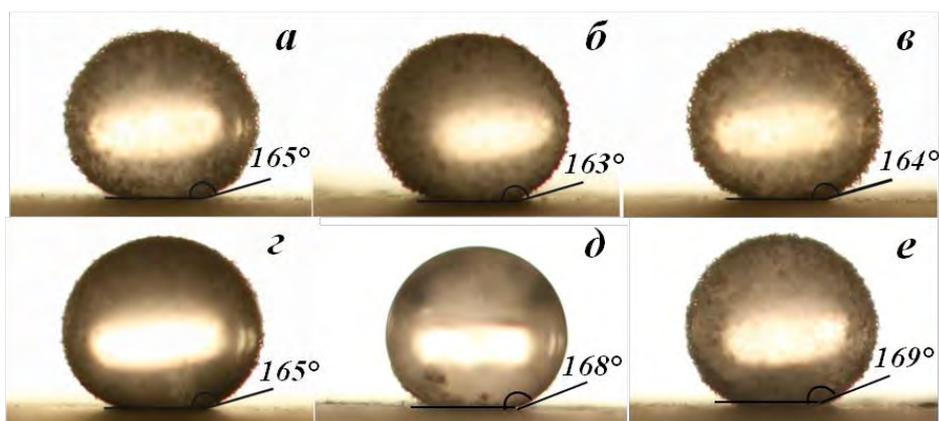


Рисунок 4.4 – Краевой угол смачивания воды на поверхности огнетушащих составов ( $d < 50$  мкм), содержащих функциональный наполнитель:  
а – *S1*; б – *S2*; в – *S3*; г – *S4*; д – *S5*; е – *S6*

Для оценки реологических свойств полученных составов использовался порошковый реометр FT4 Powder Rheometer. В ходе исследований определялось сопротивление порошковых составов сдвигу путем определения параметров когезии и функции истечения, а также сопротивление порошковых составов динамическому течению путем измерения параметров основной и удельной энергий течения.

Таблица 4.1 – Изменение технических характеристик огнетушащих составов ( $d < 50$  мкм) от используемого функционального наполнителя

Образец	Доля наполнителя, масс. %	Размер агломератов наполнителя, нм	Влагопогл., масс. %	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	Когезия, кПа	КФИ
Фосфат аммония	-	-	1,60	3,1	1,430	3,12
	<i>S1</i>	7,0	0,89	25,4	1,320	3,60
	<i>S2</i>	14,0	0,80	139,2	1,050	3,65
	<i>S3</i>	16,0	0,71	150,5	0,960	4,69
	<i>S4</i>	9,0	0,95	33,3	0,880	5,12
	<i>S5</i>	3,5	1,00	8,3	0,830	5,25
	<i>S6</i>	5,0	55	0,90	5,0	0,567

Из результатов оценки реологических свойств супергидрофобных порошковых составов следует, что «легко текучими», согласно значению коэффициента функции истечения (КФИ) – ( $4 < \text{КФИ} < 10$ ), являются составы, содержащие *S3* – *S6*, средний размер агломератов которых снижается от 173 до 55 нм. Составы, содержащие частицы *S1* и *S2*, относятся к классу «когезионных» – ( $2 < \text{КФИ} < 4$ ). При этом наименьшее значение когезии и, следовательно, наименьшее сопротивление течению наблюдается при использовании в качестве наполнителя гидрофобных частиц *S6* (таблица 4.1), где значение функции истечения *КФИ* состава ФА + *S6* равно 7,80, когезия составляет 0.567 кПа.

Из результатов оценки реологических свойств порошковых составов следует, что наименьшее сопротивление течению наблюдается при использовании в качестве функционального наполнителя гидрофобных частиц *S5* и *S6* (таблица 4.1). Это показывает, что эффективность применения частиц диоксида кремния, прошедших гидрофобизацию, в качестве функциональных наполнителей значительно возрастает с уменьшением размера их агломератов. Лучшие показатели были достигнуты при использовании наполнителя *S6*, что связано с легкостью разрушения его агломератов, позволяющей покрыть поверхность фосфатов единичными сферическими частицами диоксида кремния.

Значения краевого угла смачивания для составов фосфатов аммония с модифицированными частицами диоксида кремния составили более 160°. Количество

требуемого для введения гидрофобного диоксида кремния связано с площадью удельной поверхности. Из таблицы 4.1 видно, что для частиц с развитой внутренней структурой ( $S1 - S4$ ), в которых наибольшая концентрация гидроксильных групп и, следовательно, число привитых молекул находится в порах, необходимая концентрация гидрофобизатора уменьшается со снижением удельной поверхности образцов. Для частиц наполнителя без развитой внутренней структуры ( $S5, S6$ ), напротив, количество необходимое для достижения супергидрофобного состояния состава, уменьшается с возрастанием удельной поверхности образца, которая позволяет покрыть большую площадь частиц тушащего компонента при меньшей массовой доле наполнителя. Склонность к влагопоглощению полученных порошковых составов слабо изменяется от используемого функционального наполнителя, но заметно его снижение с увеличением доли наполнителя в составе.

На примере образцов  $S5$  и  $S6$  показана зависимость между степенью гидрофобности, влагопоглощением и текучестью порошкового состава на основе фосфатов аммония и модифицированным диоксидом кремния. Доля наполнителя, при которой порошковый состав проявляет супергидрофобные свойства, имея значение краевого угла смачивания более  $160^\circ$  (для  $S5 - 3,5\%$ , для  $S6 - 5\%$ ), соответствует максимальному покрытию площади частиц фосфатов аммония (рисунок 4.5). Это позволяет значительно снизить когезию между частицами состава и их склонностью к влагопоглощению. Дальнейшее введение наполнителя приводит к возрастанию показателей когезии и склонности к влагопоглощению из-за роста размеров агломератов, увеличения числа контактов между ними и ухудшения их распределения по поверхности частиц фосфатов аммония.

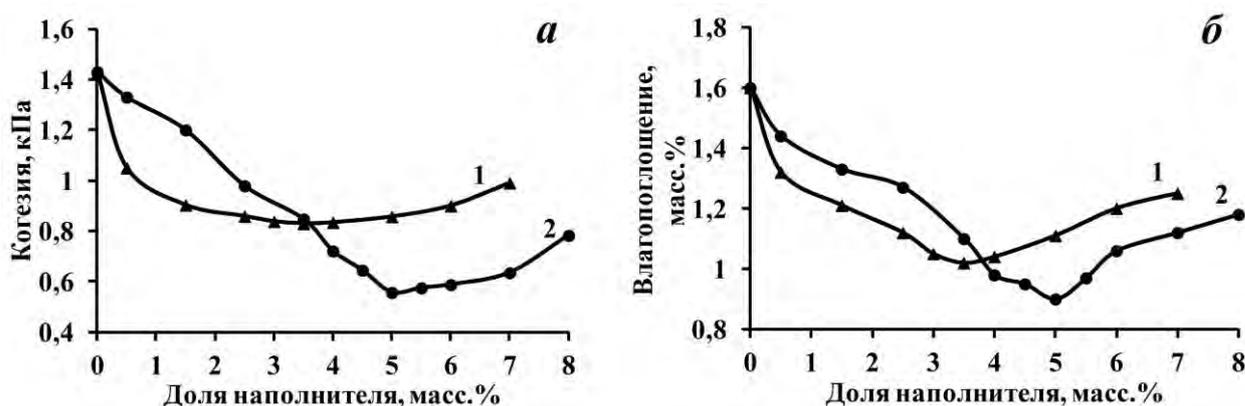


Рисунок 4.5 – Изменение технических характеристик (когезия (а) и влагопоглощение (б)) огнетушащих составов ( $d < 50$  мкм) в зависимости от содержания функционального наполнителя: (1)  $S5$ , (2)  $S6$

На примере наполнителей  $S5$  и  $S6$  показано влияние увеличения длины алкильной цепи

функциональной группы полисилоксана на влагопоглощение порошкового состава (рисунок 4.6). Использование полиэтилгидросилоксана (ПЭГС) при получении наполнителей привело к ухудшению влагостойкости порошковых составов. Это объясняется действием стерических эффектов этильной группы молекул гидрофобизатора, снижающей степень функционализации поверхности наполнителя.

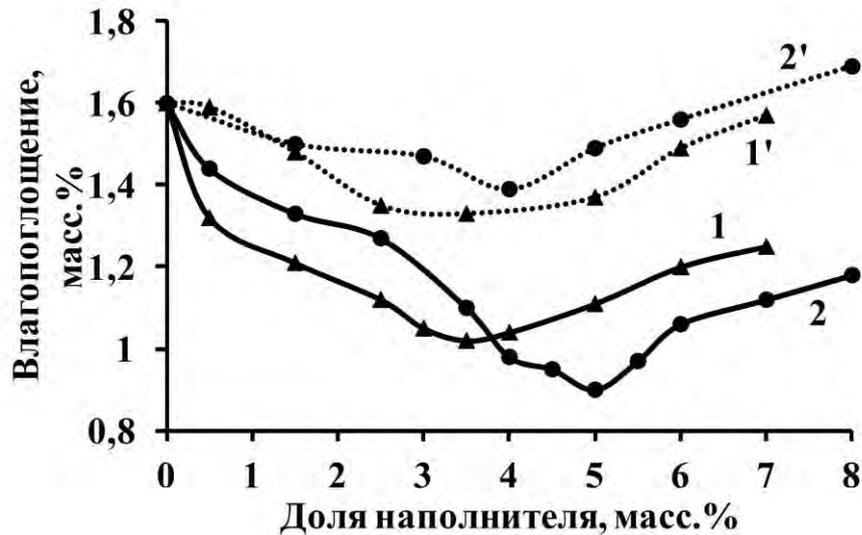


Рисунок 4.6 – Изменение влагопоглощения огнетушащих составов ( $d < 50$  мкм) в зависимости от содержания функциональных наполнителей, модифицированных ПМГС – (1) S5, (2) S6; модифицированных ПЭГС – (1') S5, (2') S6

Определение основной и удельной энергии течения порошковых составов с различным содержанием наполнителя S6 показало, что достижение наименьшего сопротивления фосфатов аммония динамическому течению происходит при введении его в ОПС в количестве 5 масс.% (рисунок 4.7). Значения основной и удельной энергии течения в этом случае составили соответственно 205 мДж и 5,00 мДж/г.

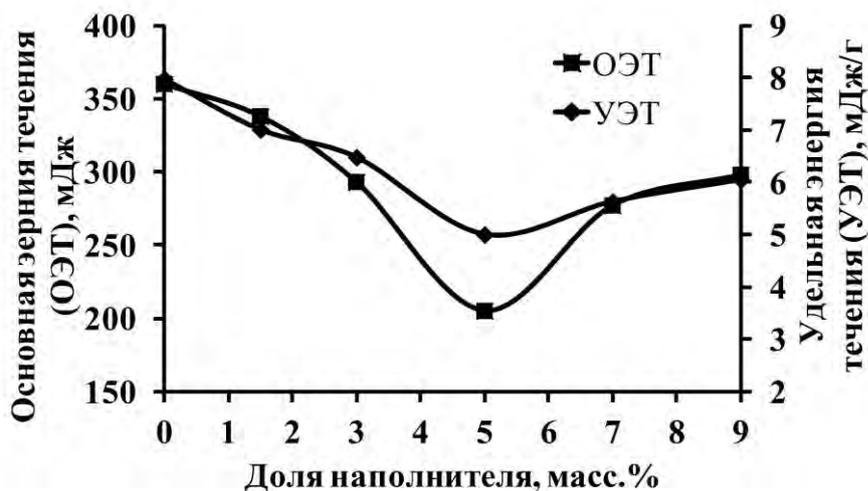


Рисунок 4.7 – Зависимость динамических свойств фосфатов аммония ( $d < 50$  мкм) от содержания функционального наполнителя S6

Свойства поверхности модифицированных частиц, размер их агломератов и массовая доля оказывают влияние на тип поведения порошкового материала в процессе сдвиговых деформаций. Из сопоставления экспериментальных данных следует, что количество требуемого гидрофобного диоксида кремния влияет на величину сил аутогезии, проявляющихся в индивидуальных контактах между частицами фосфатов аммония, влияя тем самым на параметры текучести.

Установленная зависимость между степенью гидрофобности, влагопоглощением и когезией порошкового состава показывает, что доля наполнителя, при которой порошковый материал начинает проявлять супергидрофобные свойства, позволяет достигнуть наименьших значений когезии и склонности к влагопоглощению. Избыточное введение модифицированных частиц наполнителя после достижения супергидрофобного состояния состава приводит к ухудшению показателей когезии, энергии течения и влагопоглощения частиц порошкового состава, что связано с ростом размеров агломератов наполнителя и их неравномерным распределением по поверхности частиц тушащего компонента.

Определенное содержание модифицированного диоксида кремния S5 и S6 в порошковом составе для формирования защитного слоя на поверхности водорастворимых частиц позволило значительно улучшить влагостойкость и текучесть фосфатов аммония.

## 4.2. Моделирование процесса формирования покрытия из частиц наполнителя

Модель Мейера является в настоящее время наиболее подходящей для описания действия наночастиц как наполнителей составов, способствующих увеличению текучести когезионных порошков. Модель позволяет описать формирование покрытия из частиц гостя (наполнителя), основанное на контакте частиц хозяина (основной компонент) по трем точкам. Предполагается, что все гостевые частицы имеют одинаковый размер, как и частицы хозяина. Все частицы обладают сферической формой и не деформируются в процессе формирования покрытия. Согласно модели, две частицы хозяина связаны между собой тремя частицами гостя, геометрическое расстояние между частицами равно:

$$\gamma = 2 \left[ \sqrt{(R+r)^2 - \frac{4}{3}(x_1+r)^2} - R \right], \quad (4.1)$$

где  $x_1$  – расстояние между двумя частицами гостя,  $R$  – радиус частицы хозяина,  $r$  – радиус частицы гостя.

Силы Ван-дер-Ваальса могут быть рассчитаны согласно следующей формуле, где  $R_1$  и  $R_2$  – радиусы частиц хозяина:

$$F_{vdW} = \frac{C_H}{6} \left[ \frac{R_{1,2}}{\gamma^2} + 3 \frac{Rr}{(R+r)a^2} \right], \quad (4.2)$$

Заполнение поверхности частицы хозяина гостевыми частицами в трехточечной модели Мейера можно вычислить следующим образом. Три гостевые частицы образуют единый контакт с частицами хозяина и формируют равносторонний треугольник. Площадь треугольника  $A_K$  может быть получена по следующему уравнению:

$$A_K = 2\sqrt{3}(x_1+r)^2 \quad (4.3)$$

Кроме того, максимально возможное количество контактов (треугольников),  $n_K$ , на поверхности сферы можно рассчитать по формуле:

$$n_K = \frac{4\pi R^2}{2\sqrt{3}(x_1+r)^2} \quad (4.4)$$

Каждый из  $n_K$ -контактов образован из трех гостевых частиц. В среднем имеется  $k = \pi/\varepsilon \approx 6$  контактов в стохастически однородной упаковке частиц хозяина. Это соответствует координационному числу  $k = 6$  кубической упаковки моноразмерных частиц. Каждая частица гостя имеет шанс участвовать в 4 других контактах в непосредственной близости от неё. Из-за того факта, что эти две частицы хозяина принадлежат к одному контакту количество частиц гостя на частицу хозяина равно  $k / (3 \cdot 4 \cdot 2) \approx 1/4$ . Массовое содержание частиц гостя,  $X_{GP}$ ,

следует из соотношения масс гостевых частицы,  $m_{GP}$ , и частиц-хозяина,  $m_{TP}$ , в следующем уравнении:

$$X_{GP} = \frac{n_K m_{GP}}{4m_{TP}} = \frac{n_K r^3 \rho_{GP}}{4R^3 \rho_{TP}}, \quad (4.5)$$

где  $\rho_{GP}$  и  $\rho_{TP}$  – истинные плотности частиц гостя и хозяина, соответственно. Следовательно, массовая доля частиц гостя, необходимая для формирования покрытия на поверхности частиц хозяина при  $\rho_{GP} = \rho_{TP}$  и  $x_1 = 2r$ , определяется по следующему уравнению:

$$X_{GP} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \cdot \frac{\rho_{GP}}{\rho_{TP}} \cdot \frac{1}{(1 + x_1/r)^2} \cdot \frac{r}{R} \approx \frac{r}{9 \cdot R} = \frac{d_{GP}}{9 \cdot d}. \quad (4.6)$$

Исходя из предположения о 100%-ном покрытии поверхности частиц хозяина монослоем частиц гостя, массовый процент добавки,  $GP$  масс.%, рассчитывается из следующих выражений:

$$GP \text{ масс. \%} = \frac{(Nd^3 \rho_d)}{(D^3 \rho_D) + (Nd^3 \rho_d)} \cdot 100, \quad (4.7)$$

$$N = \frac{4(D + d)^2}{d^2}. \quad (4.8)$$

Изображения SEM (рисунок 4.8) показывают, что покрытие на поверхности тушащего компонента из сферических частиц наполнителя (MCM-41(1), MCM-48, Aerosil 380, монодисперсные частицы SiO<sub>2</sub>) включает небольшие агломераты, и, следовательно, дисперсия частиц гостя неравномерна.

В таблице 4.2 приведены средние значения размеров агрегатов наполнителей ( $\rho_d = 2650 \text{ кг/м}^3$ ) на поверхности фосфатов аммония ( $\rho_D = 1803 \text{ кг/м}^3$ ), установленные по изображениям SEM. Рассчитано минимальное содержание наполнителей в составе, при котором заполнено не менее 80% поверхности частиц фосфатов и происходит формирование защитного покрытия. Следует отметить, что экспериментально установленные массовые доли для различных наполнителей близки к теоретическим расчетам. Значительные отклонения наблюдаются для Aerosil 380, что связано с полидисперсностью агрегатов наполнителя.

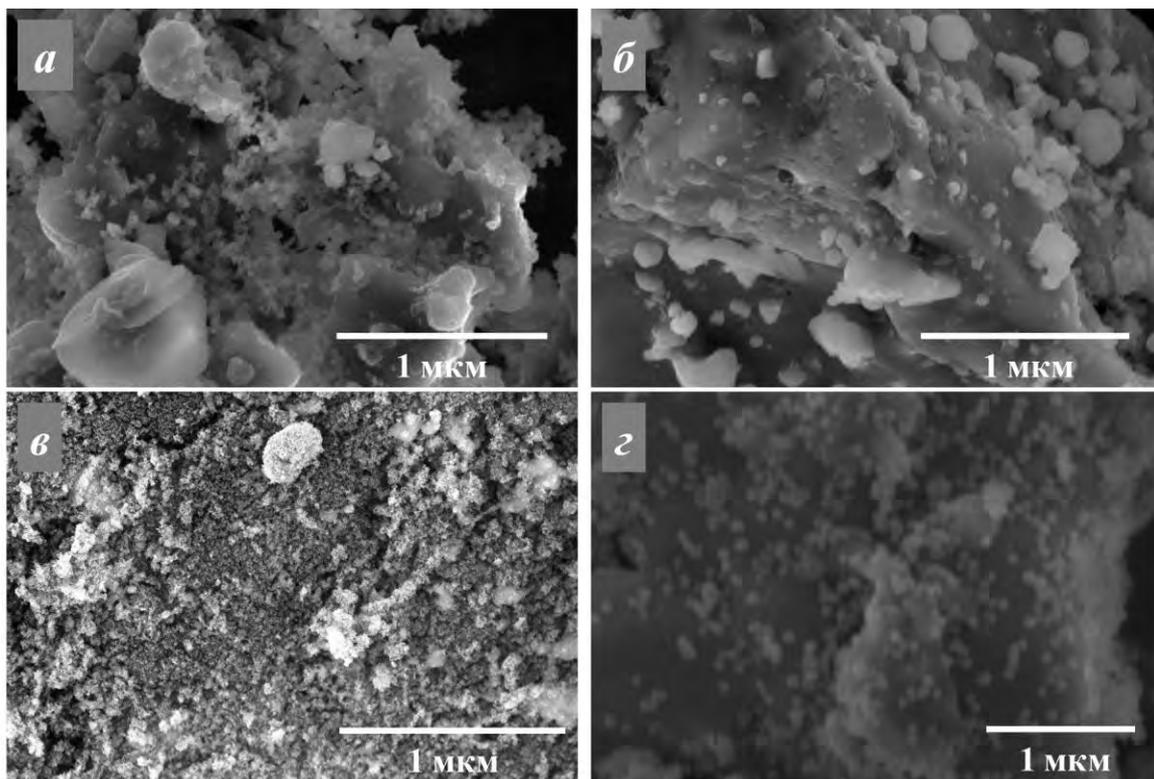


Рисунок 4.8 – Распределение частиц добавки сферической формы ( а – МСМ-41(1); б – МСМ-48; в – Aerosil 380; г – монодисперсные частицы SiO<sub>2</sub>) по поверхности тушащего компонента

Таблица 4.2 – Результаты определения необходимого массового содержания частиц наполнителя для формирования покрытия

Функциональный наполнитель	$d_{cp}$ , нм (SEM)	$GP$ масс. % (заполнение более 80% поверхности)	
		расчетное	экспериментальное
МСМ-41(1)	70	7,5	7,0
МСМ-48	170	15,5	16,0
Aerosil 380	10	1,1	3,5
монодисперсные частицы SiO <sub>2</sub>	55	5,1	5,0

### **4.3. Влияние функционального наполнителя на реологические свойства полифракционного порошкового состава**

В составе ОПС важно наличие фосфатов аммония с размером частиц более 50 мкм, поскольку крупные частицы с большой кинетической энергией необходимы для распределения порошка по всему объему пламени и обеспечения достаточной концентрации состава в развитых сильных конвективных потоках пламени. Кроме того, скорость создания необходимой концентрации порошка, подавляющей огонь, и время, затрачиваемое на её поддержание, косвенно связаны с объемной плотностью порошка, зависящей от гранулометрического состава фосфатов аммония.

При анализе реологических свойств полифракционных порошковых составов основную информацию дают значения когезии и энергии течения. Однако, сравнение свойств течения порошковых составов возможно проводить только в пределах одной методики исследования. Сдвиговая ячейка позволяет отнести порошковый материал к определенному типу течения, но в меньшей степени подходит для сравнительного анализа свободно текучих порошков. В качестве метода для оценки реологических свойств полифракционных огнетушащих составов подходит именно динамический тест, поскольку он позволяет в большей степени предсказать поведение порошковых составов в динамических условиях при высоких скоростях течения [140].

Согласно нормативным документам [69, 70] гранулометрический состав ОПС должен находиться в пределе размеров частиц до 1000 мкм. Получения образцов полифракционных порошков фосфатов аммония из гранул аммофоса проводилось путем измельчения в центробежно-эллиптической мельнице, состоящей из двух помольных труб. Изменение частоты движений помольных труб, количества и диаметра стальных шаров, интенсивности подачи сыпучего материала дает возможность регулировать распределение размеров частиц тушащего компонента.

Измельченные фосфаты аммония подвергались классификации через сита со следующим размером ячеек: 315 мкм, 200 мкм, 100 мкм, 50 мкм. Изменение гранулометрического состава полученных образцов (1 – 6) фосфатов аммония представлено на рисунке 4.9.

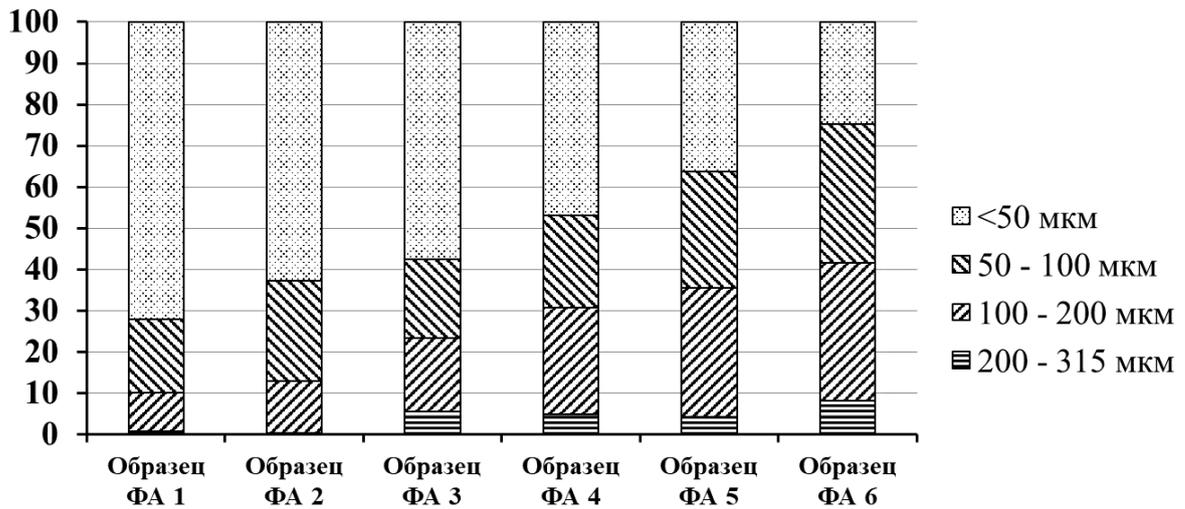


Рисунок 4.9 – Изменение гранулометрического состава образцов фосфатов аммония (1 – 6), полученных при измельчении в центробежно-эллиптической мельнице

На основе образцов фосфатов аммония были приготовлены огнетушащие составы, содержащие в качестве функционального наполнителя 5 масс.% *S6*. Полученные образцы ОПС использовались для установления влияния гранулометрического состава тушащего компонента на реологические свойства составов.

Исследование свойств образцов ОПС с различным гранулометрическим составом тушащего компонента осуществлялось с помощью комплекса методов, включающих определение основной (ОЭТ) и удельной (УЭТ) энергии течения, когезии, коэффициента функции истечения (КФИ), кажущейся плотности уплотненного и уплотненного порошка, краевого угла смачивания ( $\theta$ ), склонности к влагопоглощению.

Кажущаяся плотность порошковых составов закономерно снижается с увеличением доли частиц размером менее 50 мкм. В соответствии с нормативными документами [69, 70] к огнетушащим порошковым составам предъявляются требования по значениям кажущейся плотности. Соблюдение норм необходимо для заполнения заданного объема пожаротушащих средств необходимым расчетным количеством ОПС. Величина кажущейся плотности уплотненных и уплотненных порошков, должна составлять не менее 700 и 1000 кг/м<sup>3</sup>, соответственно. Состав 1 (694/980 кг/м<sup>3</sup>) данным требованиям не удовлетворяет (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Изменение технических характеристик ОПС от гранулометрического состава тушащего компонента

Образец ФА	ОЭТ, мДж	УЭТ, мДж/г	Кажущаяся плотность		Когезия, кПа	КФИ	$\theta$ , °	Влагопогл., масс.%
			неуплотненный, кг/м <sup>3</sup>	уплотненный, кг/м <sup>3</sup>				
1	715	7,88	694	980	0,588	7,0	167	1,30
2	723	8,00	725	1042	0,489	8,4	168	1,45
3	732	7,87	746	1065	0,395	10,3	168	1,57
4	743	8,04	758	1111	0,340	11,0	169	1,60
5	756	7,64	769	1136	0,255	12,5	169	1,67
6	766	7,96	794	1163	0,147	27,4	169	1,72

Как видно из таблицы 4.3 с увеличением кажущейся плотности составов возрастают значения энергии течения. В то же время, сопротивление порошковых составов сдвигу и значения когезии снижаются с увеличением кажущейся плотности составов. Значения кажущейся плотности сильно зависят от содержания фракции частиц фосфатов аммония размером менее 50 мкм. Совместная оценка сопротивления составов динамическому течению и сдвигу позволили определить оптимальное содержание данной фракции в составе – 47 масс.%, образец 4 (рисунок 4.10).

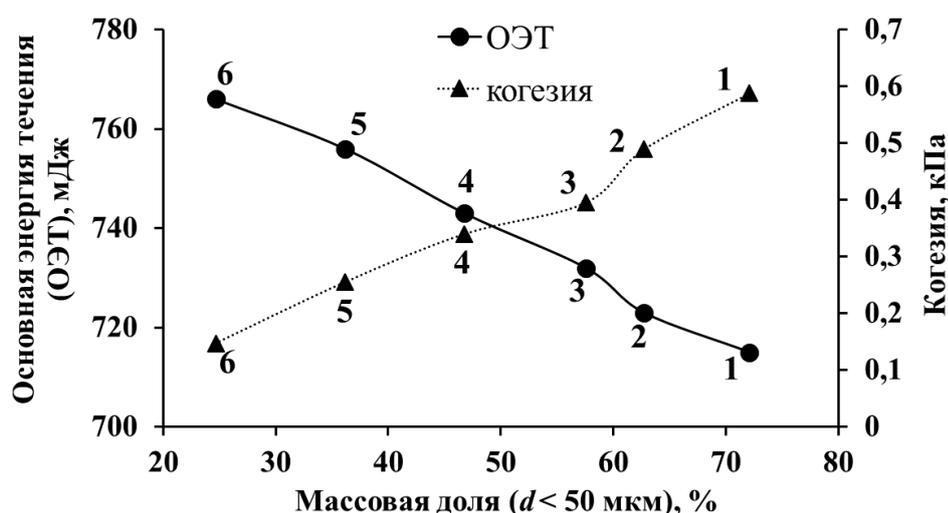


Рисунок 4.10 – Влияние гранулометрического состава образцов фосфатов аммония (1 – 6) на реологические характеристики ОПС

Изменение распределения размеров частиц фосфатов аммония практически не оказывает влияние на значения краевого угла смачивания составов, но приводит к повышению их склонности к влагопоглощению. Это связано с общим увеличением количества крупных частиц в составах и закономерным ростом межчастичной пористости.

Сравнение свойств ОПС с гранулометрическим составом фосфатов аммония, соответствующим образцу 4, и модифицированными частицами диоксида кремния *S4*, *S5*, *S6* в качестве функциональных наполнителей, представлено в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Изменение технических характеристик ОПС от используемого функционального наполнителя

Состав, масс.%	ОЭТ, мДж	УЭТ, мДж/г	Кажущаяся плотность		Когезия, кПа	КФИ	$\theta$ , °	Влагопогл., масс.%	
			неуплотненные, кг/м <sup>3</sup>	уплотненный, кг/м <sup>3</sup>					
ФА, образец 4	9% <i>S4</i>	782	7,88	725	1042	0,584	6,9	165	1,73
	4% <i>S5</i>	238	4,81	467	588	0,350	11,1	168	1,65
	5% <i>S6</i>	732	7,87	746	1065	0,395	10,3	168	1,60

Из таблицы 4.4 видно, что использование модифицированных частиц диоксида кремния *S5* в качестве основного компонента функционального наполнителя ограничено низкой кажущейся плотностью ОПС (менее 700 и 1000 кг/м<sup>3</sup>), не удовлетворяющей нормативным требованиям. Состав с функциональным наполнителем *S4* может быть использован в качестве ОПС, но значения его реологические параметры показывают большее сопротивление сдвигу и динамическому течению, чем состава с наполнителем *S6*.

Проведена оптимизация содержания основного компонента супергидрофобного функционального наполнителя на основе модифицированных монодисперсных частиц диоксида кремния в полифракционной дисперсной системе фосфатов аммония с целью нахождения наименьшего сопротивления течению при сохранении высокой гидрофобности и требуемой кажущейся плотности ОПС. Оценка изменения реологических параметров ОПС показывает, что увеличение содержания наполнителя *S6* с 5% до 7 масс.% приводит к ухудшению текучести и гидрофобности порошкового состава из-за роста агломератов и неравномерного распределения наполнителя на поверхности частиц фосфатов аммония (таблица 4.5). Состав, содержащий 7 масс.% наполнителя *S6*, не удовлетворяет требованиям к кажущейся плотности ОПС.

Таблица 4.5 – Изменение технических характеристик ОПС в зависимости от содержания функционального наполнителя *S6*

Состав, масс. %	ОЭТ, мДж	УЭТ, мДж/г	Кажущаяся плотность		Когезия, кПа	КФИ	$\theta$ , °	Влагопогл., масс. %	
			неуплотненный, кг/м <sup>3</sup>	уплотненный, кг/м <sup>3</sup>					
ФА, образец 4	4% <i>S6</i>	766	7,96	769	1111	0,489	8,4	168	1,62
	5% <i>S6</i>	732	7,87	746	1065	0,395	10,3	168	1,60
	6% <i>S6</i>	768	7,80	735	1042	0,460	8,8	169	1,67
	7% <i>S6</i>	780	8,05	694	980	0,545	7,3	169	1,73

Таким образом, проведенные исследования позволили установить оптимальный гранулометрический состав фосфатов аммония и определить основной компонент функционального наполнителя, при использовании которых достигаются наилучшие технические характеристики ОПС.

За счет высокой удельной поверхности (244 м<sup>2</sup>/г), не связанной с внутренней структурой частиц, наполнитель *S5* на основе Aerosil 380 способен эффективно снижать сопротивление порошковых составов динамическому течению. Однако, использование наполнителя ограничено из-за значительного снижения им показателей кажущейся плотности ОПС, что приводит к несоответствию нормативным требованиям. Поэтому был предложен комплексный наполнитель на основе Aerosil 380 (*S5*) и монодисперсных частиц диоксида кремния (*S6*).

С целью улучшения динамических характеристик огнетушащего состава путем снижения параметров основной и удельной энергии течения были приготовлены порошковые составы, содержащие в качестве функциональных наполнителей смесь образцов *S6* (5 масс.%) и *S5*, содержание (масс.%) которого варьировалось: 0,05, 0,08, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50. Проведенные исследования изменения сопротивления огнетушащих составов динамическому течению и сдвигу показывают значительное снижение параметров энергии течения при совместном использовании в составе функционального наполнителя *S5* и *S6* (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Изменение технических характеристик ОПС в зависимости от содержания *S5* в составе

Содержание <i>S5</i> , масс. %	ОЭТ, мДж	УЭТ, мДж/г	Когезия, кПа	КФИ	$\theta$ , °	Влагопогл., масс. %
0	756	7,64	0,395	10,30	169	1,60
0,05	559	6,65	0,469	8,60	169	1,58
0,08	578	6,92	0,491	8,27	169	1,56
0,10	501	6,35	0,439	9,17	169	1,53
0,20	522	6,54	0,452	8,87	169	1,55
0,30	534	6,59	0,466	8,72	169	1,56
0,40	550	6,68	0,553	7,35	169	1,58
0,50	574	7,28	0,593	6,97	169	1,58

Использование в составе ОПС наполнителя *S5* (0,05 – 0,10 масс.%) позволяет значительно снизить показатели энергии течения, но при этом значения когезии состава выше, чем при использовании частиц *S6*. Из результатов видно, что существует оптимальное содержание наполнителя *S5* – 0,1 масс.%, которое позволяет достигнуть наименьших значений энергии течения (ОЭТ – 501 мДж, УЭТ – 6,35 мДж/г), при этом когезия и функция истечения близки к показателям свободно текучих составов (когезия = 0,439 кПа, КФИ = 9.17), значения кажущейся плотности (735 и 1042 кг/м<sup>3</sup>) соответствуют нормативным требованиям (таблица 4.7). Увеличение содержания *S5* в составе ОПС с 0,2 до 0,5 масс.% приводит ухудшению реологических характеристик.

Таблица 4.7 – Изменение кажущейся плотности ОПС в зависимости от содержания *S5* в составе

Содержание <i>S5</i> , масс. %	Кажущаяся плотность ОПС	
	неуплотненного, кг/м <sup>3</sup>	уплотненного, кг/м <sup>3</sup>
0	758	1064
0,05	735	1042
0,08	735	1042
0,10	735	1042
0,20	735	1042
0,30	714	1020
0,40	694	1000
0,50	675	980

Таким образом, установленные технологические режимы получения функционального наполнителя и оптимизация гранулометрического состава фосфатов аммония позволили предложить соотношение компонентов в ОПС, обеспечивающее его низкое сопротивление течению (таблица 4.8). Почти 95 масс.% ОПС составляют фосфаты аммония. При этом состав обладает низкими показателями сопротивления сдвигу и динамическому течению, а также

высокой гидрофобностью – краевой угол смачивания составляет  $168^\circ$ , склонность к влагопоглощению равна 1,5 масс. %.

Таблица 4.8 – Компонентный состав ОПС с разработанным супергидрофобным функциональным наполнителем

Компонент	Содержание, масс. %
фосфаты аммония	94,6
монодисперсные частицы диоксида кремния, полученные по методу Штобера	5,0
диоксид кремния Aerosil 380	0,1
ГКЖ 136-175М (ПМГС)	0,3

#### **4.4. Исследование течения огнетушащего порошкового состава с функциональным наполнителем на испытательном стенде**

С целью подтверждения результатов реологических исследований, определение скорости течения ОПС с разработанным функциональным наполнителем были проведены на лабораторном стенде С-Р-ОПС.

Лабораторный стенд С-Р-ОПС предназначен для исследования скорости течения ОПС в температурном диапазоне от минус 30 до плюс 50 °С под действием давления движущего газа в диапазоне значений от 0 до 120 кгс/см<sup>2</sup>. Стенд обеспечивает массовый расход порошка ОПС не менее 1 кг/с. Стенд состоит из блока генерации давления, блока термостатирования, трубопроводов, емкостного блока для испытуемого порошка и измерительно-регулирующего блока.

В камеру стенда засыпается навеска испытуемого состава ОПС, камера с одной стороны вставляется в запорный клапан, со второй стороны камеры помещается поршень, создается требуемое избыточное давление, пневмоцилиндр открывает запорный клапан, ОПС начинает выбрасываться из стенда через сменную концевую насадку посредством движения поршня по камере стенда. С помощью датчиков давления фиксируется изменение давлений, данные выводятся на монитор компьютера.

При подготовке к испытаниям ОПС выбирается мерное устройство и соответствующая оснастка для его установки. Образец ОПС помещается в съемную ячейку камеры диаметром 107 мм, высотой 330 мм (загрузка до 1,5 кг ОПС) или в ячейку диаметром 28 мм, высотой 680 мм (загрузка ОПС до 0,5 кг). Мерное устройство взвешивается до и после заполнения испытуемым образцом ОПС и устанавливается в климатическую камеру стенда. Затем камера с образцом в мерном устройстве герметизируется.

Выброс образца ОПС из испытательной камеры осуществляется под действием поршня через сменные концевые насадки. Источником движущей силы для течения испытуемого образца ОПС является сжатый газ под высоким давлением, находящийся в баллонной батарее, включающей два баллона объемом не менее 40 литров. Один баллон заправлен техническим газообразным азотом 1 сорта. Второй баллон выступает в качестве ресивера, в который из первого баллона по трубопроводным коммуникациям поступает сжатый азот. В ресивере устанавливается необходимое давление сжатого газа в диапазоне его изменения 0...12 МПа, после чего, используя газовый клапан и редуктор, ресивер и баллон с азотом разъединяются. Контроль над величиной давления выполняется по манометрам.

Далее образец ОПС, находящийся в климатической камере, нагревается или охлаждается с помощью жидкостного циркуляционного термостата «Мастер» ВТ и циркуляционного контура в камере до определённой температуры.

При исследованиях в области повышенных, относительно окружающей среды, температур, из заданного диапазона их изменения, а также пониженных температур ( $\geq 14$  °С), в качестве теплоносителя в термостате используется дистиллированная вода. При необходимости задания температуры теплоносителя в термостате ниже окружающей среды для охлаждения используется водопроводная сетевая вода, подаваемая в охлаждающий проточный контур термостата.

При исследованиях в области минусовых температур, в качестве охлаждающей циркулирующей жидкости в термостате используются незамерзающие жидкости (антифризы), например, ОЖ 40 (ТОСОЛ А-40). Для охлаждения антифриза в термостате используется жидкий азот или смесь жидкого и газообразного азота, подаваемая в охлаждающий проточный контур термостата из сосуда Дьюара 35LDB с дозирующим нагнетающим устройством.

После достижения заданной температуры образец ОПС термостатируется в течение не менее 30 минут перед проведением испытаний. Течение образца ОПС реализуется с помощью блока управления устройствами стенда с учётом используемого мерного устройства с соответствующей оснасткой. Управляющий сигнал с блока открывает пневматический клапан, связывающий мерное устройство климатической камеры, ресивер со сжатым газом, и трубопроводную оснастку, что сопровождается перемещением исследуемого образца вследствие давления газа и истечением порошка во внешнюю среду.

Установка и контроль давления сжатого газа, обеспечивающего течение образцов ОПС, осуществляется с помощью регулируемого выходного редуктора типа БРВД-250-150, запорно-регулирующей арматуры и манометров ТМ-510Р.00 (0-16) и ТМ-610Р.00 (1-16). Работоспособность стенда и скорость течения на нём образцов ОПС определяется в диапазоне изменения давления 0...12 МПа.

После испытания образца мерное устройство или емкость извлекают из измерительной климатической камеры, осматривают и, при наличии в нём порошка ОПС, взвешивают для определения массы остатка образца ОПС и, соответственно, массы протекающего порошка ОПС.

Блоком регистрации и обработки результатов исследований течения ОПС фиксируются данные, получаемые с датчиков давления. Блок регистрации и обработки включает датчики (преобразователи) давления ПД 100-ДИ, установленные на ресивере, в мерном устройстве и на выходном патрубке климатической камеры, аналого-цифровой преобразователь (АЦП) Е-24,

ПЭВМ и программное обеспечение PowerGraph. Типичная кривая зависимости изменения давления среды от времени при течении образца ОПС, регистрируемого датчиками и АЦП Е-24, записанная и обработанная с помощью программы PowerGraph на ПЭВМ, приведена на рисунке 4.11. Из полученной кривой зависимости находится время течения ( $t$ ) образца ОПС и, по известной массе протекающего образца, определяется скорость его течения (массовый расход ОПС на стенде).

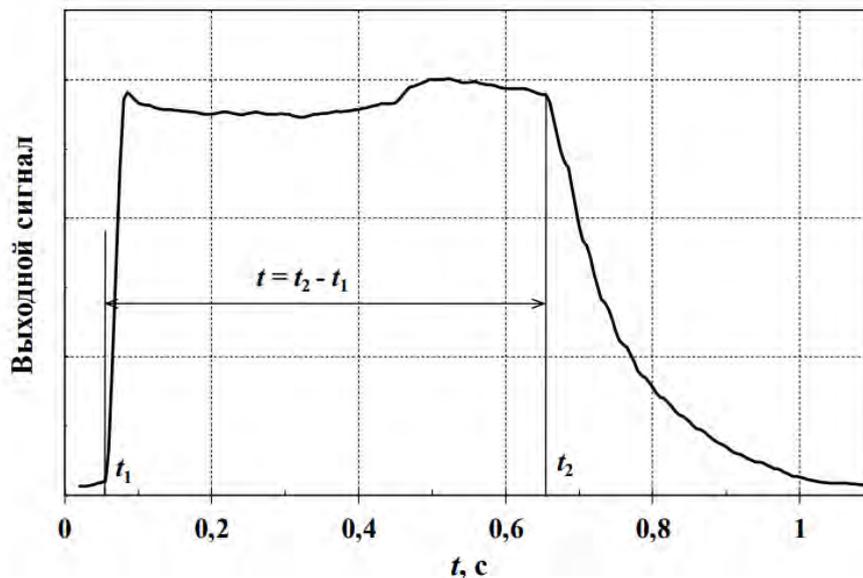


Рисунок 4.11 – Типичная кривая зависимости выходного сигнала АЦП от времени течения образца ОПС

Оценивалась скорость течения образцов ОПС 1 и 2, содержащих в качестве функционального наполнителя модифицированные частицы диоксида кремния. Соотношение компонентов функционального наполнителя в ОПС 1 – 100% S6, в ОПС 2 – 98% S6 и 2% S5. Испытания проводились в температурном диапазоне от минус 30 до плюс 50 °С, в диапазоне давления газа от 30 до 120 кгс/см<sup>2</sup>. На рисунке 4.12 представлены результаты испытания образцов на стенде при давлении в камере 30 МПа и концевой насадки длиной 1815 мм в виде спирали с внутренним диаметром трубы 4 мм. В таблице 4.9 приведены массы остатка порошка после полного выброса 1 кг образцов ОПС 1 и 2 при давлении 40 МПа в температурном диапазоне от минус 30 до плюс 50 °С. Остаток порошков после полного выброса составил менее 5% от начальной массы. Текучесть (массовый расход, кг/с) опытных образцов ОПС 1 и 2 на лабораторном стенде составила 3,63 кг/с и 4,25 кг/с, соответственно. Наилучший результат по данным стендовых испытаний был получен на образце ОПС 2.

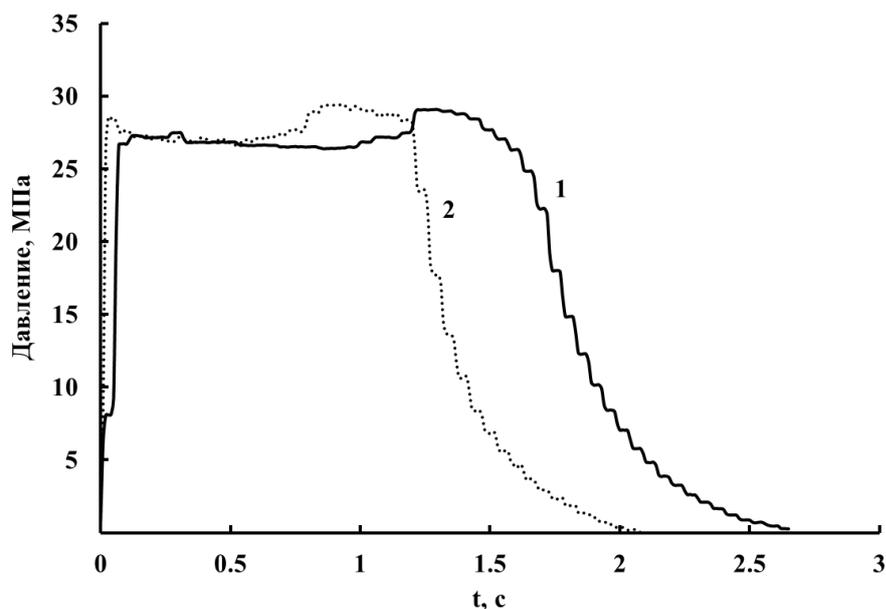


Рисунок 4.12 – Испытания огнетушащих порошковых составов на лабораторном стенде С-Р-ОПС

Таблица 4.9 – Остаток образцов ОПС 1 и 2 в ячейке стенда после полного выброса

Образец	Температура испытания, °С	Остаток порошка, г
ОПС 1	-30	0,535
	-15	0,508
	0	0,516
	18	0,537
	25	0,563
	40	0,550
	50	0,552
ОПС 2	-30	0,501
	-15	0,506
	0	0,495
	18	0,499
	25	0,496
	40	0,543
	50	0,547

С целью оценки скорости течения образцов ОПС, содержащих функциональный наполнитель на основе модифицированных частиц диоксида кремния, проведены испытания на лабораторном стенде С-Р-ОПС. Обобщение результатов реологических исследований и стендовых испытаний показало, что наилучшими показателями течения обладает ОПС, содержащий в качестве наполнителя частицы *S6/S5* в соотношении 98/2.

#### 4.5. Выводы по главе

Исследования, приведенные в данной главе, позволили определить требуемые технические характеристики функционального наполнителя и оптимальные технологические условия, позволяющие получить ОПС с повышенной текучестью и супергидрофобными свойствами.

Установлено, что доля наполнителя, при которой краевой угол смачивания состава достигает значения более  $160^\circ$ , позволяет получить равномерное покрытие частиц фосфата аммония, значительно снизить когезию и склонность к влагопоглощению составов. Подтверждено, что избыточное введение модифицированных частиц диоксида кремния после достижения составом супергидрофобного состояния приводит к противоположному эффекту – росту показателей когезии и склонности к влагопоглощению.

Использование функционального наполнителя, модифицированного ПМГС, с метильными гидрофобными группами на поверхности позволяет создать защитный слой менее склонный к влагопоглощению, в сравнении с использованием этильных групп ПЭГС.

Выявлено, что количество модифицированного диоксида кремния, необходимое для получения супергидрофобного состава, напрямую зависит от его структурно-текстурных характеристик. Снижение когезии и переход частиц фосфатов аммония в легко текучее состояние наблюдается при уменьшении размера агломератов диоксида кремния. Наилучшие показатели текучести достигнуты при использовании монодисперсных сферических частиц диоксида кремния размером 55 нм.

При исследовании реологических свойств порошковых составов определен оптимальный гранулометрический состав фосфатов аммония. Выявлено, что увеличение доли крупных частиц приводит к росту пористости составов и, как следствие, увеличению их склонности к влагопоглощению.

Установлен эффект значительного снижения сопротивления порошкового состава динамическому течению при совместном использовании в функциональном наполнителе модифицированных монодисперсных сферических частиц диоксида кремния/Aerosil 380 в массовом соотношении равном 98/2.

Предложен компонентный состав огнетушащего порошка с разработанным функциональным наполнителем, масс. %: фосфат аммония – 94,6; гидрофобные монодисперсные частицы диоксид кремния – 5,0; гидрофобный диоксид кремния Aerosil 380 – 0,1; ПМГС (ГКЖ 136-175М) – 0,3.

## **5. ОЦЕНКА ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОГNETУШАЩЕГО ПОРОШКОВОГО СОСТАВА С СУПЕРГИДРОФОБНЫМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ**

На основании результатов, представленных в предшествующих главах, был сделан вывод о необходимости усовершенствования последовательности технологических стадий и условий получения ОПС, где основные технологические решения заключаются в соблюдении определенного гранулометрического состава фосфатов аммония и их массового соотношения с супергидрофобным функциональным наполнителем.

С целью доказательства преимуществ внедрения улучшенной стадии получения супергидрофобного функционального наполнителя в технологию производства ОПС были изготовлены опытные образцы порошковых составов.

В первую очередь требовалось оценить соответствие опытных образцов с супергидрофобным функциональным наполнителем требованиям регламентирующих документов, провести испытания их текучести на лабораторном стенде. Для оценки пожаротушающей эффективности составов было необходимо провести их огневые испытания на соответствие определенному классу пожаротушения.

С целью подтверждения преимуществ порошкового состава, полученного по улучшенной технологии, проведено сравнение характеристик текучести, влагостойкости и термического разложения опытных образцов ОПС, российских и зарубежных аналогов, применяемых в порошковых системах пожаротушения.

### 5.1. Технология получения огнетушащего порошкового состава с супергидрофобным функциональным наполнителем

В большей части рассмотренных научных публикаций и патентных документов отмечено, что основные технические характеристики ОПС зависят от свойств, природы исходных материалов, дисперсность частиц порошковых компонентов и их кажущейся плотности. Варьирование технологических условий переработки сырья и состава компонентов позволяет получать ОПС с необходимыми техническими характеристиками.

В России широко применяется технологическая схема производства ОПС, основанная на совместном измельчении компонентов состава. Однако измельчение компонентов в одном аппарате не позволяет контролировать определенное содержание и гранулометрический состав каждого из них в итоговой смеси. Технологическая схема производства ОПС, основанная на отдельном измельчении компонентов порошка, включает следующие этапы: сухое измельчение исходных компонентов, их классификацию, смешение с функциональными добавками и упаковка.

Пример реализации такой схемы приведен в патенте [169]. Такой способ получения огнетушащего порошка путем отдельного измельчения его компонентов позволяет регулировать их гранулометрический состав (рисунок 5.1).



Рисунок 5.1 – Функциональная схема получения огнетушащего порошка с отдельным измельчением компонентов

Данный способ производства огнетушащего порошка включает также стадию получения высокодисперсного гидрофобного диоксида кремния по следующей функциональной схеме (рисунок 5.2).

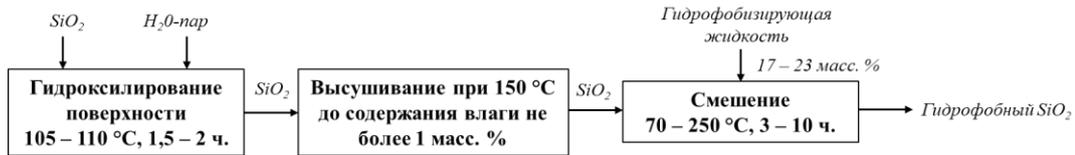


Рисунок 5.2 – Функциональна схема получения гидрофобного диоксида кремния путем смешения компонентов

Исследования данной работы направлены на усовершенствование используемой в промышленности схемы производства путем модернизации стадии получения функционального наполнителя (рисунок 5.3).

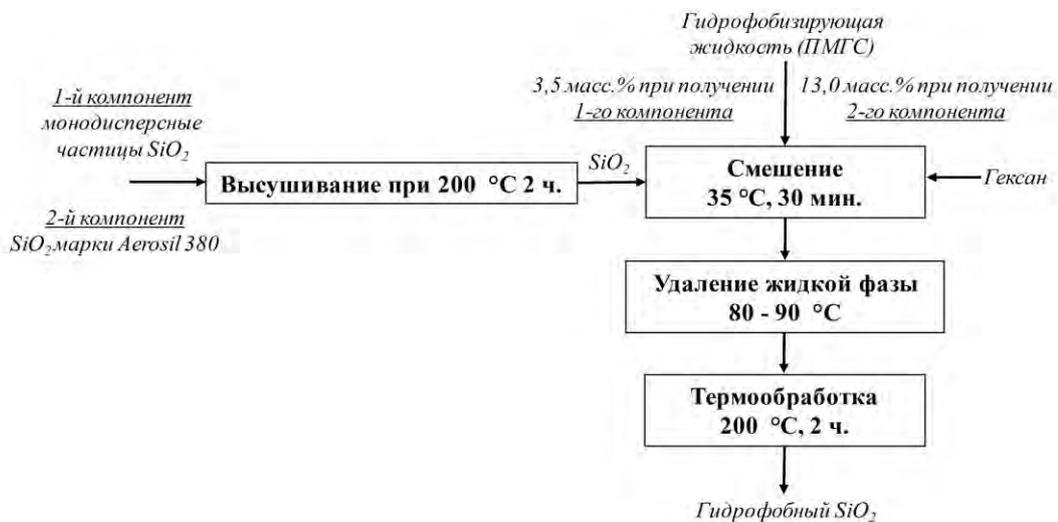


Рисунок 5.3 – Функциональная схема получения супергидрофобного функционального наполнителя на основе диоксида кремния

Разработанная технология создания супергидрофобного функционального наполнителя для получения огнетушащего порошка с повышенной текучестью включает следующие стадии:

*Подготовительная стадия.* Дисперсные порошки монодисперсного диоксида кремния и Aerosil 380 высушиваются при температуре 200 °C в течение 2 часов для удаления сорбционной влаги. В смеситель добавляется расчетное количество растворителя (гексан) и при постоянном перемешивании вводится 3,5 (для монодисперсного  $\text{SiO}_2$ ) или 13,0 (для Aerosil 380) масс. % полиметилгидросилоксана. Производится перемешивание в течение 10 минут со скоростью вращения 100 – 200 об/мин.

*Стадия модификации.* В раствор полиметилгидросилоксана в гексане при перемешивании постепенно вводится осушенный диоксид кремния. Смесь перемешивается в

течение 30 минут при температуре 30 – 35 °С при скорости 50 – 100 об/мин для равномерного распределения гидрофобизирующего соединения по поверхности частиц диоксида кремния.

*Завершающие стадии.* После завершения процесса перемешивания из смеси удаляется гексан. Процесс испарения проводится при температуре 80 – 90 °С до полного визуального испарения жидкой фазы (растворителя). Выпаренный растворитель собирается в приемнике и используется повторно. Для завершения гидрофобизации диоксид кремния проходит стадию термообработки при температуре 200 °С в течение 2 часов.

Основным технологическим решением при модификации схемы получения функционального наполнителя является гидрофобизация дисперсного порошка диоксида кремния в среде растворителя, обеспечивающего равномерное распределение молекул гидрофобизатора по поверхности частиц и его высокую плотность прививки.

Гидрофобный диоксид кремния, приготовленный по предложенной схеме, обладает супергидрофобными свойствами со значением краевого угла смачивания более 160 °С. Предложенный способ позволяет сократить время модифицирования дисперсных порошков и снизить расход дорогостоящей кремнеорганической жидкости.

Ввиду особенностей получения супергидрофобного функционального наполнителя была усовершенствована функциональная схема получения огнетушащего порошка, включающая отдельное измельчение фосфатов аммония и модифицирование диоксида кремния (рисунок 5.4).



Рисунок 5.4 – Функциональная схема получения огнетушащего порошкового состава с супергидрофобным функциональным наполнителем

Таким образом, производство ОПС с супергидрофобным функциональным наполнителем (рисунок 5.5) включает следующие технологические стадии:

1. Измельчение гранул фосфатов аммония, разделение полученного порошка по размерам на фракции в классификаторе;
2. Смешение фракций фосфатов аммония в требуемом соотношении;
3. Приготовление супергидрофобного функционального наполнителя на основе высокодисперсного диоксида кремния и ПМГС в промышленном роторном испарителе;
4. Высушивание функционального наполнителя и порошка фосфатов аммония в барабанных сушилках;
5. Смешение основных компонентов ОПС в определенном соотношении в барабанном смесителе и упаковка готового состава.

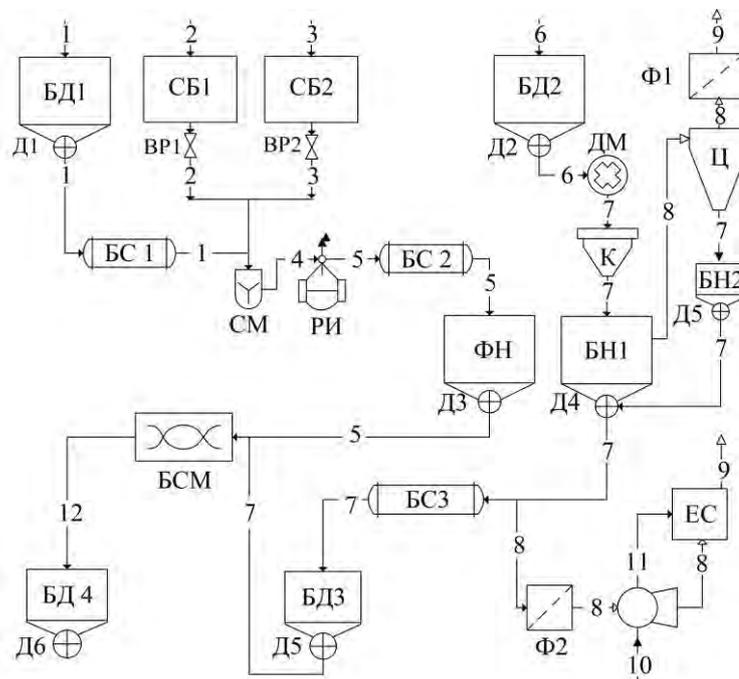


Рисунок 5.5 – Принципиальная технологическая схема получения огнетушащего порошкового состава с супергидрофобным функциональным наполнителем: БД1-4 – бункер-дозатор; СБ1 – сборник ГКЖ; СБ2 – сборник гексана; Д1-6 – дозатор; ВР1,2 – вентиль регулирующий; БС1-3 – барабанная сушилка; СМ – смешивающее устройство; РИ – роторный испаритель; ДМ – дробилка молотковая; К – классификатор; БН1,2 – бункер-накопитель; Ц – циклон; Ф1,2 – фильтры тканевые; ФН – функциональный накопитель; БСМ – барабанный смеситель; Н – насос; ЕС – емкость стоков; 1 – аморфный диоксид кремния; 2 – гидрофобизирующая кремнеорганическая жидкость (ГКЖ); 3 – гексан; 4 – аморфный диоксид кремния в растворе ГКЖ; 5 – функциональный наполнитель; 6 – гранулы аммофоса; 7 – измельченный аммофос; 8 – запыленный воздух; 9 – очищенный воздух в атмосферу; 10 – водопроводная вода; 11 – загрязненная вода; 12 – огнетушащий порошковый состав

Выбор технологических стадий и условий получения ОПС сделан на основе результатов исследований, представленных в работе. Новые технологические решения заключаются в соблюдении определенного гранулометрического состава фосфатов аммония и их массового соотношения с разработанным супергидрофобным функциональным наполнителем, что позволяет достигнуть высокой текучести, гидрофобности, пожаротушащей эффективности ОПС без использования инертных минеральных добавок и сульфата аммония.

## 5.2. Технико-экономическая оценка эффективности результатов внедрения технологии получения функционального наполнителя

Расчет экономического результата модификации технологии получения ОПС с разработанным функциональным наполнителем выполнен согласно методике [170]:

$$\mathcal{E} = [(C_c + E_k K_c) - (C_n + E_n K_n)] Q_n, \quad (5.1)$$

где  $\mathcal{E}$  – годового экономического эффект,  $C_c$  и  $C_n$  – себестоимость производства ОПС до и после внедрения новой технологии,  $K_c$  и  $K_n$  – удельные инвестиции до и после применения новой технологии,  $E_n$  – нормативный коэффициент эффективности новой технологии, равны 0,15,  $Q_n$  – объем производимого ОПС в год с применением новой технологии.

В таблице 5.1 приведены исходные данные для расчета и результат вычисления экономического эффекта внедрения технологии. После улучшения технологии получения ОПС путем модернизации стадии создания функционального наполнителя снижаются расходы на гидрофобизирующую кремнеорганическую жидкость и энергозатраты на процесс поверхностной модификации диоксида кремния, исключаются операции, связанные с подготовкой сульфата аммония. Оборудование, необходимое для получения и гидрофобизации монодисперсного диоксида кремния, уже используется на опытном производстве. В то же время основными компонентами состава являются более дорогостоящие вещества – аммофос и диоксид кремния со сферическими монодисперсными частицами. В итоге себестоимость готовой продукции снизилась лишь на 5 руб/кг. Однако, большое содержание фосфатов аммония ( $\approx 95\%$ ) и супергидрофобный функциональный наполнитель позволили создать состав, который в сравнении с аналогами демонстрирует наилучшие показатели текучести (коэффициент функции истечения – 10,30, основная энергия течения – 501 мДж), гидрофобности ( $\theta = 168^\circ$ ), пожаротушающей эффективности (классы пожаротушения 4А, 183В, С).

Таблица 5.1 – Годовой экономический эффект от внедрения модифицированной технологии получения функционального наполнителя

№	Показатели	Обозначение	Единица измерения	Традиционная технология	Разработанная технология
1	Выпуск продукции	Q	т/год	100	100
2	Себестоимость продукции	С	руб/кг	70	65
2.1	Сырье и основные материалы:		руб/т	51 385	52 568
2.1.1	Аммофос		руб/т	18 000	37 960
2.1.2	Сульфат аммония		руб/т	5 085	-
2.1.3	Алюмосиликат		руб/т	3 250	-
2.1.4	ГКЖ 136-157М		руб/т	19 750	4 108
2.1.5	Диоксид кремния		руб/т	5 300 (БС-120)	10 500 (монодисперсный)
2.1.6	Aerosil 380		руб/т	-	54
2.1.7	Гексан (хч)		руб/т	-	300
2.2	Энергетические затраты		руб/т	11 895	5 712
2.3	Трудозатраты		руб/т	6 720	6 720
3	Капитальные вложения	К	руб	-	-
3.1	Новое оборудование		руб	-	-
4	Экономический эффект	Э	руб/год	-	500 000

## 5.2. Испытания огнетушащего порошкового состава с супергидрофобным функциональным наполнителем на соответствие требованиям нормативных документов

С целью подтверждения соответствия опытных образцов ОПС с разработанным функциональным наполнителем требованиям нормативных документов (НПБ 170-98 «Порошки огнетушащие общего назначения. Общие технические требования. Методы испытаний», ГОСТ Р 53280.4 – 2009 «Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть 4. Порошки огнетушащие общего назначения») были проведены лабораторные и натурные испытания.

Как видно из таблицы 5.2 образец ОПС демонстрирует соответствие требованиям по кажущейся плотности неуплотненного и уплотненного состава, по массовому содержанию влаги, по склонности к слеживанию, влагопоглощению, по способности составов к водоотталкиванию (пп. 36 – 40 НПБ 170-98, пп. 5.2 – 5.6 ГОСТ Р 53280.4 – 2009).

Таблица 5.2 – Требования к параметрам и характеристикам ОПС, результаты исследований

Наименование параметра	Ед. изм.	Требования к параметру, номинальное значение параметра	Результаты измерений, исследований
1. Кажущаяся плотность ОПС: - неуплотненных;	кг/м <sup>3</sup>	не менее 700	747
- уплотнённых		не менее 1000	1076
2. Массовое содержание влаги в ОПС	% масс.	не более 0,35	0,17
3. Склонность ОПС к слеживанию, оцениваемая по массе комков в общей массе образца		не более 2	0
4. Склонность ОПС к влагопоглощению, оцениваемая по увеличению массы образца		не более 3	1,5
5. Способность ОПС к водоотталкиванию, оцениваемая по времени, в течение которого капли воды не впитываются поверхностью состава	мин.	не менее 120	600

Сопоставление параметров и характеристик, полученных для образца ОПС в результате испытаний на текучесть на лабораторном стенде и испытательном огнетушителе, продемонстрировало их согласованность (таблица 5.3), а также соответствие образца ОПС

требованиям п. 41 НПБ 170-98 и п. 5.7 ГОСТ Р 53280.4-2009 по текучести и остатку порошка после полного выброса.

Таблица 5.3 – Результаты испытаний текучести и определения остатка ОПС после полного выброса, требования к параметру

Образец	Текучесть, кг/с		Остаток порошка после выброса, масс. %.		
	требования к параметру	результат испытаний <sup>1</sup>		требования к параметру	результат испытаний <sup>1</sup>
ОПС	не менее 0,28 (1) <sup>2</sup>	лабораторный стенд С-Р-ОПС <sup>3</sup>	огнетушитель ОП-3 (з)	не более 5	огнетушитель ОП-3 (з)
		4,25	0,36		3,7

Примечания:  
<sup>1</sup> – среднее значение по результатам 3-х измерений, не менее;  
<sup>2</sup> – требование по скорости течения ОПС: для ОПС – не менее 0,28 кг/с, для стенда С-Р-ОП – не менее 1 кг/с;  
<sup>3</sup> – рабочее давление – 30 кгс/см<sup>2</sup>.

В результате натурных испытаний было проверено соответствие способности тушения огнетушащим порошковым составом пожаров класса А, В и С (с помощью определения расхода порошкового состава на тушение очага пожара класса 55В). Результаты огневых испытаний ОПС, произведенных в соответствии с методикой регламентирующих документов (ГОСТ Р 51017-2009, ГОСТ Р 53280.4-2009, НПБ 170-98), подтверждают соответствие порошкового состава требованиям по способности тушения пожаров класса А, В, С (таблица 5.3 – 5.6).

Таблица 5.4 – Результаты испытаний способности тушения ОПС модельного очага пожара класса 4А, требования к параметру ОПС

Испытание (номер)	Требования к параметру	Расход ОПС на тушение, кг/м <sup>2</sup>	Очаг потушен, (да/нет)	Повторное <sup>1</sup> воспламенение очага, (да/нет)	Способность тушения пожара класса А, (да/нет)
1	требование очага – всегда; повторное воспламенение очага – в одном из трех определений, не более	0,17	да	нет	да
2		0,17	да	нет	
3		0,17	да	нет	

Примечание:<sup>1</sup> – повторное воспламенение очага пожара в течение 10 минут после завершения его тушения.

Таблица 5.5 – Результаты испытаний определения способность ОПС в тушении пожара класса 183В, требования к параметрам ОПС

Испытание (номер)	Требования к способности тушения	Расход ОПС на тушение, кг/м <sup>2</sup>	Очаг потушен, (да/нет)	Повторное <sup>1</sup> воспламенение очага, (да/нет)	Способность тушения очага пожара класса В, (да/нет)
1	тушение очага – всегда; повторное воспламенение очага – в одном из трех определений, не более	0,46	да	нет	да
2		0,48	да	нет	да
3		0,47	да	нет	да
Примечание: <sup>1</sup> - повторное воспламенение очага пожара в течение 10 минут после завершения его тушения.					

Таблица 5.6 – Результаты испытаний определения расхода ОПС на тушение очага пожара 55В и способность ОПС в тушении пожаров класса С, требования к параметрам ОПС

Испытание (номер)	Расход ОПС на тушение, кг/м <sup>2</sup>		Требования к способности тушения	Очаг потушен, (да/нет)	Повторное <sup>1</sup> воспламенение очага, (да/нет)	Тушение очага пожара класса С, (да/нет)
	требование	измеренное				
1	не более 1	0,43	тушение очага – всегда; повторное воспламенение очага – в одном из трех определений, не более	да	нет	да
2		0,46		да	нет	да
3		0,45		да	нет	да
Примечание: <sup>1</sup> - повторное воспламенение очага пожара в течение 10 минут после завершения его тушения.						

Проведенные в соответствии с требованиями пп. 42, 43 НПБ 170-98 Порошки огнетушащие общего назначения. Общие технические требования. Методы испытаний», пп. 5.8, 5.9 и 4.1.10, 4.1.11 ГОСТ Р 53280.4 – 2009 «Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть 4. Порошки огнетушащие общего назначения» огневые испытания ОПС, содержащего разработанный функциональный наполнитель, показали его способность тушения модельных очагов пожара класса 4А, 183В. Определенный расход ОПС на тушение модельного очага пожара класса 55В подтверждает его способность тушения пожаров класса С.

### 5.3. Сравнительная характеристика технических свойств огнетушащего порошкового состава с супергидрофобным функциональным наполнителем и современных аналогов, применяемых в мировой практике

Проведение сравнительной характеристики свойств разработанного ОПС с супергидрофобным функциональным наполнителем и коммерческих аналогов (Vekson ABC 50 EN (Россия), Adex ABC (Польша), Glutex ABC (Германия)) позволит доказать достижение более высоких показателей текучести, гидрофобности и пожаротушающей эффективности. В перспективе применение разработанного ОПС должно значительно повысить качество применяемых систем пожаротушения, которое не достигается при использовании существующих аналогов.

Распределение размеров мелкодисперсных частиц тушащего компонента ( $d < 50$  мкм) является одной из важных характеристик ОПС. Как видно из рисунка 5.6 средний размер частиц фосфатов аммония данной фракции разработанного ОПС и коммерческих аналогов достаточно близки: 28,9 и 30,6, 26,9, 30,5 мкм. Это позволяет сравнивать эффект, оказываемый функциональными наполнителями на свойства течения образцов порошковых составов.

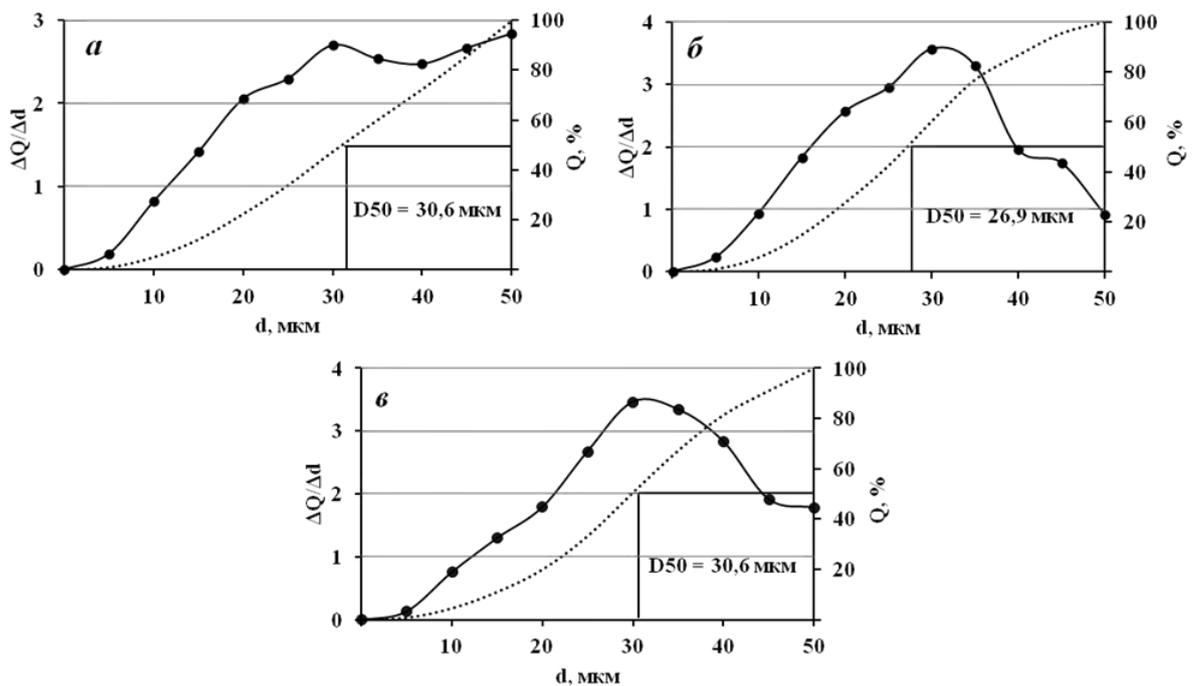


Рисунок 5.6 – Распределение размеров частиц фосфатов аммония ( $d < 50$  мкм) образцов:

а – Vekson ABC 50 EN; б – Adex ABC; в – Glutex ABC

Изображения SEM коммерческих огнетушащих составов на примере образца Vekson ABC 50 EN показывают, что частицы тушащего компонента имеют неправильную форму и

покрыты крупными агломератами функциональной добавки, предположительно, аморфным диоксидом кремния (рисунок 5.7). Изображения SEM коммерческих составов Adex ABC и Glutex ABC выглядят аналогично.

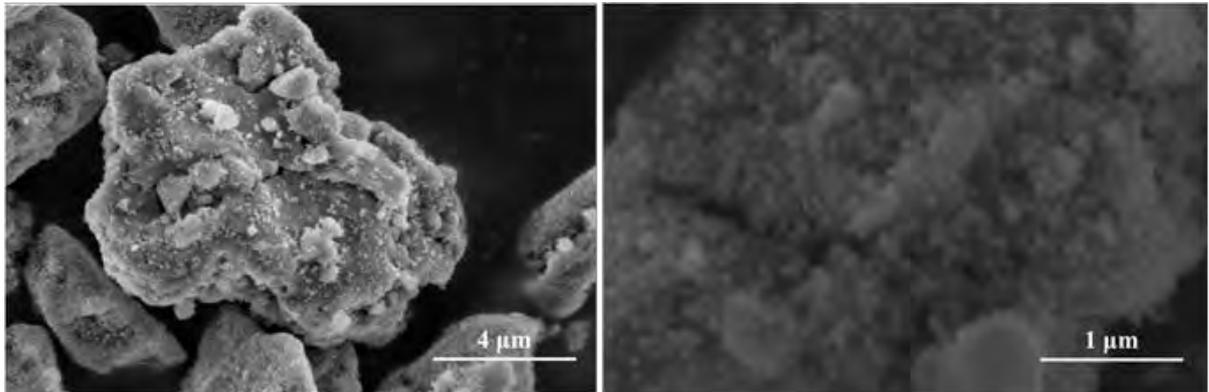


Рисунок 5.7 – ESEM изображение частиц тушающего компонента Vekson ABC 50 EN

Сравнительная оценка краевого угла смачивания поверхности огнетушащих порошков показывает преимущество разработанного ОПС ( $\theta = 168^\circ$ ) перед коммерческими составами, для которых его значение не превышает  $155^\circ$  (рисунок 5.8).

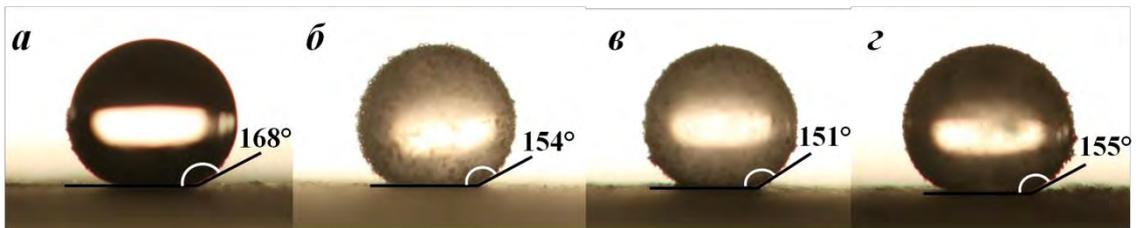


Рисунок 5.8 – Краевой угол смачивания на поверхности образцов:

а – ОПС с разработанным функциональным наполнителем; б – Vekson ABC 50 EN;  
в – Adex ABC; г – Glutex ABC

Методом ВЕТ была определена удельная площадь поверхности образцов порошковых составов ( $d < 50$  мкм). Отмечено, что её значение для разработанного ОПС ( $19.5 \text{ м}^2/\text{г}$ ) значительно выше, чем в образцах коммерческих огнетушащих порошков –  $5.4 \text{ м}^2/\text{г}$  (Vekson ABC 50 EN),  $5.8 \text{ м}^2/\text{г}$  (Adex ABC),  $2.5 \text{ м}^2/\text{г}$  (Glutex ABC). Известно, что увеличение площади поверхности огнетушащего порошка ведет к увеличению скорости поглощения тепла.

Основными реологическими параметрами, характеризующими поведение ОПС при распылении, являются основная и удельная энергии течения, энергия аэрации и коэффициент аэрации (КА). Оценка сопротивления динамическому течению мелкодисперсных частиц ( $d < 50$  мкм) тушающего компонента, разработанного ОПС и коммерческих аналогов, показывает преимущества использования супергидрофобного наполнителя (Рисунок 5.8). Разработанный

ОПС демонстрирует более низкие значения ОЭТ (205 мДж) и, соответственно, малое межчастичное взаимодействие по сравнению с коммерческими огнетушащими порошками (рисунок 5.9а). Определенное значение УЭТ (5.00 мДж/г) позволяет отнести ОПС к порошкам с низкой когезией (рисунок 5.9б). При этом УЭТ для коммерческих порошков находится в интервале  $5 < \text{УЭТ} < 10$ , что характерно для составов с умеренной когезией.

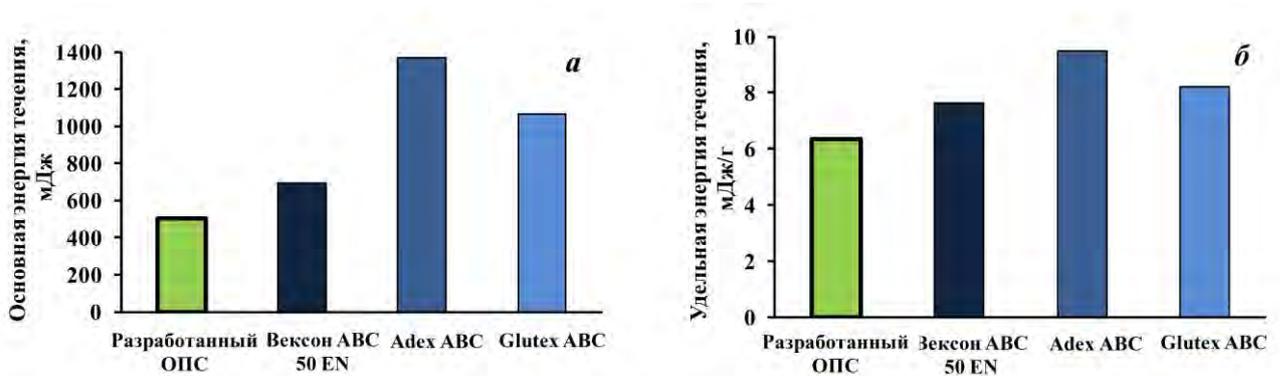


Рисунок 5.9 – Сравнение технических характеристик (а – основная энергия течения, б – удельная энергия течения) мелкодисперсных частиц ( $d < 50$  мкм) разработанного ОПС и его аналогов

Проведение динамического теста в условиях аэрации порошковых составов позволяет оценить изменение течения порошка при пропускании потока воздуха между частицами. Как видно из таблицы 5.7 мелкодисперсные частицы ( $d < 50$  мкм) ОПС достигают флюидизированного состояния при скорости потока воздуха 0.4 мм/с. Увеличение скорости до 1 мм/с не оказывает значительного влияния на аэрированную энергию течения. Коэффициент аэрации определяется через отношение значений аэрированной энергии при скорости потока равной 0 и  $n$  мм/с. Значение коэффициента при 0,4 и 1,0 мм/с позволяет отнести составы к типу чувствительных к аэрации порошков. Из всех исследуемых составов наименьшее значение аэрированной энергии течения при 0,4 и 1,0 мм/с демонстрируют мелкодисперсные частицы разработанного ОПС – 20.8 и 18.9 мДж, соответственно. Частицы тушащего компонента, покрытые супергидрофобным наполнителем, закономерно демонстрируют наименьшее в сравнении с аналогами сопротивление течению в процессе аэрации. Это позволит поддерживать высокую массовую скорость подачи порошка в область горения и сохранить необходимую огнетушащую концентрацию в объеме пламени.

Таблица 5.7 – Параметры динамического течения мелкодисперсных частиц ( $d < 50$  мкм) разработанного ОПС и его аналогов в процессе аэрации

Образец ОПС	Энергия аэрации (скорость потока: 0,0 мм/с), мДж	Энергия аэрации (скорость потока: 0,4 мм/с), мДж	КА (скорость потока: 0,4 мм/с)	Энергия аэрации (скорость потока: 1,0 мм/с), мДж	КА (скорость потока: 1,0 мм/с)
Разработанный ОПС	406	20,8	19,5	18,9	21,5
Vekson ABC 50 EN	646	36,5	17,7	30,2	21,4
Adex ABC	2206	104,7	21,1	49,2	44,8
Glutex ABC	1702	99,8	17,1	29,0	58,7

Тушащая эффективность составов основывается на их физическом или химическом ингибировании процесса разложения горючего материала. Физическое ингибирование заключается в поглощении тепловой и лучистой энергии, уменьшении содержания топлива и кислорода в единице объема. Удаление энергии из развивающейся реакции горения значительно снижает скорость, с которой нагреваются несгоревшие частицы. Это затрудняет рост горения и дальнейшее распространение фронта пламени. Химическое ингибирование подразумевает, что подавляющий агент непосредственно препятствует реакции горения через разрыв цепи реакции и ограничение свободных радикалов. В случае фосфатов аммония подавление процесса разложения является в первую очередь физическим: ингибирование основывается исключительно на теплоемкости, теплопроводности и поглощающей способности тушащего агента, а не на кинетическом препятствии сгорания с помощью газообразных летучих веществ.

Фосфаты аммония имеют несколько ступеней термического разложения (рисунок 5.10). При 70 °С начинается процесс разложения диаммонийфосфата, сопровождающийся выделением аммиака и образованием моноаммонийфосфата, плавление которого начинается при 190 °С. Потеря массы при температуре около 200 °С соответствует началу разложения моноаммонийфосфата, который происходит в интервалах от 200 до 450 °С и от 500 до 750 °С. Огнетушащее действие порошкового состава проявляется в образовании защитной пленки полифосфата на поверхности горящих материалов. Полифосфат проникает в поры материала и препятствует проникновению воздуха. Процесс разложения присутствующей в образцах коммерческих огнетушащих составов добавки сульфата аммония происходит в интервале от 250 °С до 340 °С, сопровождаясь потерей аммиака и образованием кислых солей, полное разложение которых наступает при 430 °С.

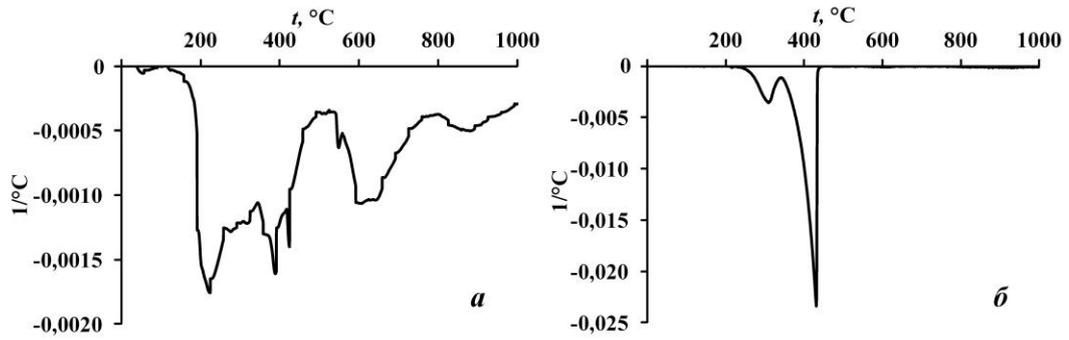


Рисунок 5.10 – ДТГ кривые термического разложения моно- и диаммоний фосфатов (а), сульфата аммония (б) в интервале от 25 °С до 1000 °С

Изменение массы образцов огнетушащих составов в области температур 190 – 250 °С соответствует процессу термического разложения моноаммонийфосфата с образованием защитной пленки полифосфата. Следовательно, доля потери массы в данном температурном интервале будет напрямую связана с эффективностью огнетушащего состава в ингибировании процессов горения. Как видно из рисунка 5.11 потеря массы разработанного ОПС превосходит аналоги не менее чем на 40%.

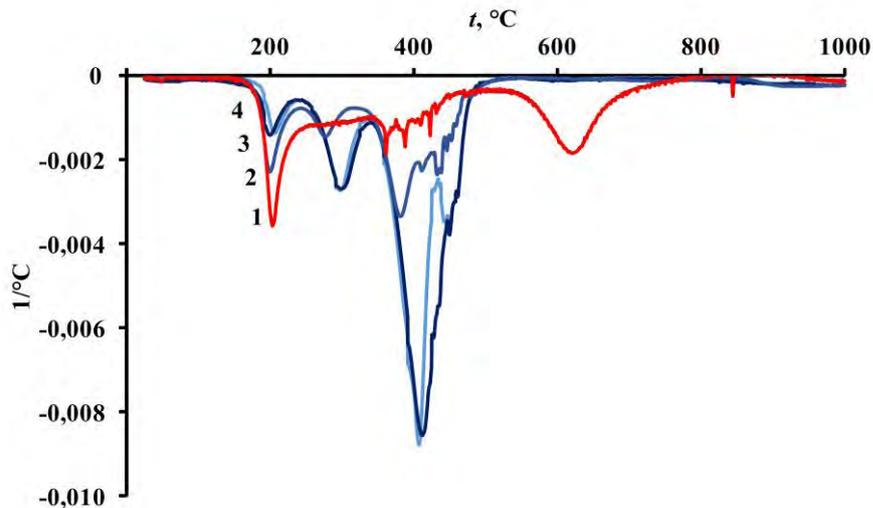


Рисунок 5.11 – ДТГ кривые термического разложения порошковых составов в интервале от 25 °С до 1000 °С: 1 – ОПС с разработанным функциональным наполнителем; 2 – Vekson ABC 50 EN; 2 – Adex ABC; 3 – Glutex ABC

Проведенные огневые испытания разработанного ОПС позволили определить значения показателей удельной эффективности для тушения твердых (0,15 кг/м<sup>2</sup>) и жидких (0,47 кг/м<sup>2</sup>) горючих материалов. Из таблицы 5.8 видно, что показатели удельной эффективности для разработанного ОПС улучшены в среднем на 25 и 50% в сравнении с коммерческими огнетушащими составами.

Таблица 5.8 – Сравнение огнетушащей эффективности разработанного ОПС и его аналогов

Критерии	Разработанный ОПС	Аналоги		
		Вексон ABC 50 EN	Adex ABC	Glutex ABC
Удельная эффективность для тушения твердых материалов (класс А), кг/м <sup>2</sup>	0,15	0,24	0,19	0,16
Удельная эффективность для тушения жидкостей (класс В), кг/м <sup>2</sup>	0,47	1,04	1,04	0,71

Таким образом, оценка способности образцов порошковых составов, используемых в системах пожаротушения, ингибировать разложение горючих материалов явно демонстрирует преимущество разработанного ОПС. Содержание фосфатов аммония, достигающее 95 масс.% и супергидрофобный функциональный наполнитель позволили создать ОПС, который демонстрирует лучшие показатели текучести, влагостойкости и пожаротушащей эффективности среди составов, применяемых в порошковых системах пожаротушения.

#### 5.4. Выводы по главе

В главе показано соответствие разработанного ОПС с супергидрофобным функциональным наполнителем требованиям по кажущейся плотности неуплотненного и уплотненного состава, по массовому содержанию влаги, по склонности к слеживанию и влагопоглощению, по способности составов к водоотталкиванию требованиям НПБ 170-98 «Порошки огнетушащие общего назначения. Общие технические требования. Методы испытаний», ГОСТ Р 53280.4 – 2009 «Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть 4. Порошки огнетушащие общего назначения».

Испытания ОПС на текучесть на лабораторном стенде продемонстрировали согласованность результатов с лабораторными исследованиями и подтвердили высокую подвижность составов. В результате огневых испытаний определена способность ОПС тушения модельных очагов пожара класса 4А, 183В и С.

Показано, что разработанная технология создания функционального наполнителя и оптимизация гранулометрического состава фосфатов аммония по реологическим параметрам позволяют создать огнетушащий состав, который демонстрирует лучшие показатели динамического течения, гидрофобности среди российских и импортных аналогов, применяемых в порошковых системах пожаротушения.

Проведено сравнение термического разложения, удельной эффективности тушения твердых и жидких горючих материалов опытных образцов ОПС. Высокое содержание фосфатов аммония ( $\approx 95\%$ ) и разработанный функциональный наполнитель обеспечили созданному составу лучшие показатели пожаротушащей эффективности среди аналогов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены физико-химические условия получения супергидрофобного состояния (краевой угол смачивания более  $160^\circ$ ) поверхности функционального наполнителя огнетушащего порошкового состава. Установлены оптимальные значения концентрации полиметилгидросилоксана для модификации поверхности частиц диоксида кремния: МСМ-41 ( $S_{уд} = 783 \text{ м}^2/\text{г}$ ), МСМ-41 ( $S_{уд} = 1418 \text{ м}^2/\text{г}$ ), МСМ-48 ( $S_{уд} = 1713 \text{ м}^2/\text{г}$ ), SBA-15 ( $S_{уд} = 852 \text{ м}^2/\text{г}$ ) – 20 масс.%; Aerosil 380 ( $S_{уд} = 321 \text{ м}^2/\text{г}$ ) – 13 масс.%; монодисперсные частицы ( $S_{уд} = 105 \text{ м}^2/\text{г}$ ) – 3,5 масс.%

2. Впервые определены оптимальные технологические условия, позволяющие получить ОПС с повышенной текучестью, супергидрофобностью (краевой угол смачивания  $168^\circ$ ) и низкой склонностью к влагопоглощению (1,5 масс.%). Установлено, что увеличение удельной поверхности диоксида кремния, не обладающего упорядоченной структурой пор, позволяет сократить его содержание в составе до 3,5 масс.% для  $244 \text{ м}^2/\text{г}$  (Aerosil 380) и 5 масс.% для  $96 \text{ м}^2/\text{г}$  (монодисперсные частицы). Показано, что наполнитель из частиц диоксида кремния сферической формы размером 55 нм позволяет получить порошковые составы, обладающие свободно текучими свойствами.

3. Определено влияние гранулометрического состава фосфатов аммония на реологические и гидрофобные свойства ОПС. Установлено определяющее влияние частиц тушащего компонента размером менее 50 мкм на технические характеристики огнетушащих порошков.

4. Впервые установлено, что использование двухкомпонентного функционального наполнителя на основе модифицированного диоксида кремния, состоящего из монодисперсных частиц/Aerosil 380 в массовом соотношении 98/2, позволяет значительно улучшить динамические характеристики ОПС (основная энергия течения 501 мДж, удельная энергия течения 6,35 мДж/г), сохранив его свободно текучие свойства (когезия 0,439 кПа, коэффициент функции истечения 9,17) и соответствие кажущейся плотности ( $\rho_{неупл.} = 735 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho_{упл.} = 1042 \text{ кг/м}^3$ ) требованиям регламентирующих документов.

5. Разработан огнетушащий порошковый состав с супергидрофобным функциональным наполнителем. Показано, что разработанная технология получения функционального наполнителя и оптимизация его содержания позволяют создать огнетушащий состав, который демонстрирует лучшие показатели пожаротушащей эффективности, текучести, влагостойкости среди существующих аналогов. Разработанная технология получения функционального наполнителя реализована в ООО «ИВЦ Техномаш» в составе производственной линии изготовления ОПС общего назначения.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

- КА – коэффициент аэрации;  
КФИ – коэффициент функции истечения;  
ОПС – огнетушащий порошковый состав;  
ОЭТ – основная энергия течения;  
ПМГС – полиметилгидросилоксан;  
ПЭГС – полиэтилгидросилоксан;  
УЭТ – удельная энергия течения;  
ФА – фосфаты аммония;  
ФН – функциональный наполнитель.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордиенко, Д.М. Пожары и пожарная безопасность в 2017 году / Д.М. Гордиенко. – М.: ВНИИПО, 2018, – 125 с.
2. Джигрин, А.В. Предупреждение и локализация взрывов газа и пыли в угольных шахтах / А.В. Джигрин, Г.А. Поздняков, А.И. Новосельцев, А.П. Коренев // Безопасность труда в промышленности. – 2009. – № 4. – С. 22 – 26.
3. Краснянский, М. Е. Порошковая пожаровзрывозащита / М.Е. Краснянский. – Донецк.: Общество книголюбов, 1994. – 152 с.
4. Perez, J. Analysis of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  mixtures by thermogravimetry and X-ray diffraction / J. Perez // *Thermochemica Acta*. – 2006. – V. 443. – P. 231 – 234.
5. Ortiz, A. Evaluation of the phase composition of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  mixtures by X-ray diffractometry / A. Ortiz // *J. of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 475. – P. 686 – 692.
6. Баратов, А. Н. Горение-Пожар-Взрыв-Безопасность / А.Н. Баратов – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003. – 364 с.
7. Баратов, А. Н. Порошковое пожаротушение / А.Н. Баратов // Безопасность труда в промышленности. – 2012. – № 8. – С. 34 – 40.
8. Баратов, А. Н. Огнетушащие порошковые составы / А.Н. Баратов – М.: Стройиздат, 1982. – 72 с.
9. Баратов, А. Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справочное издание в 2-х книгах; кн. 1 / А.Н. Баратов – М.: Химия, 1990. – 496 с.
10. Абдурагимов, И. М. О механизмах огнетушащего действия средств пожаротушения / И.М. Абдурагимов // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т. 21. – № 2. – С. 59 – 63.
11. Спичкин, Ю. В. Современное состояние физико-химических представлений об особенностях прекращения горения с использованием дисперсных материалов / Ю.В. Спичкин // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. – 2014. – Вып. 2. – № 11. – С. 7 – 12.
12. Неганов, А. Ю. Огнетушащие порошковые составы: механизм, достоинства и недостатки, области применения / А.Ю. Неганов // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященная 30-ой годовщине аварии на Чернобыльской АЭС в рамках X Республиканского форума «Безопасность – 2016». - 2016. – С. 134 – 141.
13. Сабинин, О. Ю. Огнетушащие порошки. Проблемы. Состояние / О.Ю. Сабинин // Пожаровзрывобезопасность. - 2007. – Т. 16. – № 6. – С. 63 – 68.

14. Мисников, О. С. Исследование свойств огнетушащих порошков, модифицированных торфяными гидрофобными добавками / О.С. Мисников // Труды Инсторфа. – 2013. – № 8 (61). – С. 23 – 32.
15. Дмитриев, О. В. Способ получения гидрофобно-модифицированных порошков и методика определения их огнетушащей способности / О.В. Дмитриев // Пожаровзрывобезопасность. – 2014. – Т. 23. – № 4. – С. 65 – 69.
16. Дмитриев, О. В. Исследования огнетушащей способности порошка Волгалит-АВС с гидрофобизирующей добавкой на основе торфяного сырья / О.В. Дмитриев // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. – 2014. – №1 (5). – С.324 – 329.
17. Song, F. Experimental study on fires extinguishing properties of melamine phosphate powders / F. Song // Procedia Engineering. – 2014. – V. 84. – P. 535 – 542.
18. Бобрышева, С. Н. Проблемы и перспективы разработки отечественных порошковых составов / С.Н. Бобрышева // Чрезвычайные ситуации: образование и наука. – 2011. – Т. 6. – № 2. – С. 97 – 104.
19. Бобрышева, С. Н. Обеспечение эксплуатационных свойств огнетушащих порошковых составов / С.Н. Бобрышева // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. – 2014. – № 1. – С. 165 – 166.
20. Пат. 2177816 Российская Федерация, МПК 7: А 62 D 1/00. Огнетушащий порошковый состав / Анохин В. Н.; заявитель и патентообладатель Анохин В. Н. – № 2000129796/12; заявл. 28.11.2000; опубл. 10.01.2002.
21. Пат. 2185864 Российская Федерация, МПК 7 А 62 D 1/00. Огнетушащий состав и способ его приготовления / Гречман А. О., Гречман А. А.; заявитель и патентообладатель Гречман А. О., Гречман А. А. – № 2001101103/12; заявл. 15.01.2001; опубл. 27.07.2002.
22. Пат. 2143297 Российская Федерация, МПК 6 А 62 D 1/00. Огнетушащий порошковый состав и способ его получения / Антонов А.В.; заявитель и патентообладатель ЗАО «ЭКОХИММАШ». – № 97120986/12; заявл. 16.12.1997; опубл. 27.12.1999.
23. Пат. 2216371 Российская Федерация, МПК6 А 62 D 1/00. Огнетушащий порошковый состав и способ его получения / Смирнов А.С., Смирнов А.Г., Краснова Т.М., Агаларова С.М., Левицкий Владимир Анатольевич; заявитель и патентообладатель ЗАО «ЭКОХИММАШ». – № 2001117997/15; заявл. 03.07.2001; опубл. 20.11.2003.
24. Пат. 2230588 Российская Федерация, МПК 6 А 62 D 1/00. Огнетушащий порошок многоцелевого назначения / Копылов Н.П., Кишкурно В.Т., Агаларова С.М., Краснова Т.М., Смирнов А.С., Смирнов А.Г.; заявитель и патентообладатель ЗАО «ЭКОХИММАШ». – № 2003110103/15; заявл. 10.04.2003; опубл. 20.06.2004.

25. Пат. 2277003 Российская Федерация, МПК7 А 62 D 1/00. Огнетушащий порошковый состав / Вершинин С. Н.; заявитель и патентообладатель Вершинин С. Н. – № 2004118342/15; заявл. 16.06.2004; опубл. 27.05.2006.
26. Чащин, А.С. Способы получения и применение порошковых составов с наноразмерными активными комплексами, используемыми в целях пожаротушения / А.С. Чащин // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. – 2014. – №1 (5). – С.348-352.
27. ГОСТ 18308-78. Сажа белая. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. – 19 с.
28. Сабинин, О. Ю. Оптимальные характеристики огнетушащих порошков и параметры их подачи для импульсных модулей порошкового пожаротушения: дис. канд. тех. наук. – М., 2008. – 176 с.
29. Кунин, А. В. Развитие технологии производства огнетушащих порошковых составов для тушения пожаров класса АВСЕ / А.В. Кунин // Российский Химический журнал. – 2014. – Т. 58. – № 2. – С. 39 – 48.
30. Лапшин, Д. Н. Модифицирование огнетушащих порошковых составов на основе фосфата и сульфата аммония в условиях интенсивных механических воздействий: дис. канд. тех. наук. – Иваново., 2014. – 196 с.
31. Смирнов, С. А. Исследование и разработка технологии огнетушащих материалов на основе фосфатов аммония: дис. канд. тех. наук. – Иваново., 2011. – 152 с.
32. Лапшин, Д. Н. Влияние примесей, содержащихся в фосфате и сульфате аммония, на свойства огнетушащих порошковых составов класса АВСЕ / Д.Н. Лапшин // Российский Химический журнал. – 2014. – Т. 58. – № 2. – С. 27 – 38.
33. Кунин, А. В. Установление закономерностей гидрофобизации диоксида кремния марки БС-120 в условиях механических нагрузжений / А.В. Кунин // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – № 10. – С. 50 – 54.
34. Лапшин, Д. Н. Адгезионные свойства огнетушащего порошка на основе аммофоса / Д.Н. Лапшин // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55. – № 8. – С. 62 – 66.
35. Лапшин, Д. Н. Исследование свойств гидрофобизированного моноаммоний фосфата / Д.Н. Лапшин // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – № 11. – С. 77 – 80.
36. Кунин, А. В. Гидрофобизация аморфного диоксида кремния различных марок в процессе механохимического модифицирования / А.В. Кунин // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – № 9. – С. 38 – 42.

37. Кунин, А. В. Влияние инертных добавок и количество подводимой энергии на процесс диспергирования фосфатов аммония / А.В. Кунин // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 7. – С. 96 – 100.
38. Changkun, Ch. Analysis on the depositing process of the solid particulates produced by aerosol fire suppressants under fire conditions / Ch. Changkun // Engineering Sciences. - 2010. – № 1. – P. 48 – 51.
39. Xiao-meng, Z. Surface characteristics and fire-extinguishing ability of superfine-powder fire-extinguishing agent / J. Li-zhen, Ch. Tao // Journal of Combustion Science and Technology. – 2009. – № 3. – P.214 – 218.
40. Pei-chun, L. Feasibility and prosperity of nanopowder fire extinguisher / L. Pei-chun // China Powder Science and Technology. – 2003. – № 4.
41. Cong-ming, T. Study of superfine ammonium phosphate dry chemical fire extinguishing agent / T. Cong-ming, X. Ka-qiu, Z. Chun-xia // Fine Chemicals. – 2004. – № 5.
42. Wei, Z. The preparation of ammonium phosphate dry chemical fire extinguishing agent / Z. Wei // Fire Science and Technology. – 2001. – № 4.
43. Xin, H. Experimental study on fire extinguishing performance of ammonia phosphate sub-nanometer powder / H. Xin, L. Ling-jiang, Z. Xiao-meng // Fire Safety Science. – 2011. – № 4. – P. 200 – 205.
44. Li, W. The study on fire extinguishing performance of ultra-thin magnesium hydroxide powder / W. Li, X. Peng, L. Yuan, W. Min // Fire Science and Technology. – 2009. – № 6. – P. 425 – 428.
45. Shu-mei, F., Hong-chang, S. Study of superfine dry chemical fire extinguishing agent / F. Shu-mei, S. Hong-chang // Fire Science and Technology. – 2006. - № 4. – P. 517 – 519.
46. Bin, Z. Discharging and flow ability of superfine powder extinguishing agent / Z. Bin, P. Ren-ming // Journal of Combustion Science and Technology. – 2011. – № 1. – P.78
47. Kai-qian, K. Experimental study on fire suppression effectiveness of superfine and surfacetreatment powder / K. Kai-qian, W. Ya-guo, H. Xin, L. Guang-xuan // Journal of Safety and Environment. – 2006. – № 2. – P. 115 – 119.
48. Zhiping, Y. Research on evaluation of extinguishing concentration of superfine ammonium phosphate extinguishing agent by laser attenuation measurement / Y. Zhiping, L. Aihua, P. Renming // Engineering Sciences. – 2007. – V. 9. – № 12. – P. 90.
49. Bei-hua, C. Improvement of water mist fire suppression performance with composite additives / C. Bei-hua, Z. Xiao-meng, L. Guang-xuan // Journal of University of Science and Technology of China. – 2006. – V. 41 – № 1. – P. 39 – 45.

50. Xiu-yun, L. Progress in the research of factors affecting the extinguishing property of water mist / L. Xiu-yun, W. Chao, Ch. Yu-qiong // *Fire Science and Technology*. – 2010. – № 4.
51. Xiao-meng, Z. A research in improving the water-aerosol fire-extinguishing agent's combustion rate / Z. Xiao-meng, P. Ren-ming, L. Yu-hai, Z. Wen-chao // *Fire Safety Science*. – 2002. – V. 11. – № 4. – 236 – 239.
52. Fu, X. H. Influence of spray drying conditions on the properties of ammonium dihydrogen phosphate fire-extinguishing particles / X.H. Fu // *Particulate Science and Technology*. – 2009. – V. 27. – P. 77 – 88.
53. Zhang, X. Modification of ADP extinguishing powder by siliconization in spray drying / X. Zhang // *Particulate Science and Technology*. – 2012. – V. 10. – P. 480 – 486.
54. Ishidoya, M. Examination of extinguishment method with extinguishing powder packed in a spherical ice capsule / M. Ishidoya // *Fire Science and Technology*. – 2015. – P. 887 – 893.
55. Исавнин, Н. В. Средства порошкового пожаротушения / Н.В. Исавнин – М.: Стройиздат, 1983. – 156 с.
56. Шрайбер, Г. Огнетушащие средства. Физико-химические процессы при горении и тушении / Г. Шрайбер, П. Порст. – М.: Стройиздат, 1975. – 240 с.
57. Бобрышева, С. Н. Дисперсные системы в технологиях предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций / С.Н. Бобрышева // *Чрезвычайные ситуации: образование и наука*. – 2011. – Т. 6. – № 1. – С. 59-68.
58. Долговидов, А. В. Автоматические установки порошкового пожаротушения / А.В. Долговидов, А. Я. Корольченко. – М.: Пожнаука, 2008. – 322 с.
59. Целищев, Ю.Г. Исследование влияния фракционного и компонентного состава огнетушащих порошковых композиций на их текучесть / Ю.Г. Целищев // *Химическая промышленность*. – 2006. – Т. 83. – № 10. – С. 453 – 458.
60. Fire Protection - Fire Extinguishing Media – Powder: ISO 7202:2012. - ISO Standard, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2012. – 23 p.
61. Standard for Dry Chemical Extinguishing Systems: NFPA-17. – National Fire Protection Association, Quincy, Massachusetts, 1998.
62. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов / Ю.Г. Фролов – М.: Химия, 1988. – 464 с.
63. Урьев, Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Н.Б. Урьев – М.: Химия, 1988. – 256 с.
64. Гельфман, М. И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 336 с.

65. Fu, X. Superfine spherical hollow ammonium dihydrogen phosphate fire-extinguishing particles prepared by spray drying / X. Fu // *Drying and Technology*. – 2009. – V. 27. – P. 76 – 83.
66. Дмитриев, О.В. Исследование свойств огнетушащих порошковых составов, модифицированных гидрофобными добавками на основе торфяного сырья / О.В. Дмитриев // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2013. – Т. 22. – № 5. – С. 81 – 86.
67. Краснов, Е. В. Анализ нормативного регулирования порошковых составов и огнетушителей в России и за рубежом / Е.В. Краснов // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2013. – Т. 22. – № 1. – С. 7 – 14.
68. Воевода, С. С. Зарубежный опыт тушения оборудования с горючими газами системами порошкового пожаротушения / С.С. Воевода // *Пожарная безопасность*. – 2015. – № 4. – С. 130 – 142.
69. НПБ 170-98 Порошки огнетушащие общего назначения. Общие технические требования. Методы измерений. – М.: ВНИИПО, 1998. – 14 с.
70. ГОСТ Р 53280.4-2009 Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества. Часть 4. Порошки огнетушащие общего назначения. Общие технические требования и методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2009. – 14 с.
71. Фролов, Ю.Т. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Т. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
72. Зимон, А.Д. Аутогезия сыпучих материалов / А.Д. Зимон, Е.И. Андрианов. – М.: Металлургия, 1978. – 288 с.
73. Colbert, M.-J. Identification of inter-particle forces by atomic force microscopy and how they relate to powder rheological properties measured in shearing tests / M.-J. Colbert, M. Grandbois, N. Abatzoglou // *Powder Tech.* – 2015. – V. 284. – P. 396 – 402.
74. Faqiha, A. M. N. Effect of moisture and magnesium stearate concentration on flow properties of cohesive granular materials / A. M. N. Faqiha, A. Mehrotra, S. V. Hammond, F. J. Muzzio // *Int. J. Pharm.* – 2007. – V. 336. – P. 338 – 345.
75. Xanthakis, E. Flowability characterization of nanopowders / E. Xanthakis, J. Ruud van Ommen, L. Ahrne // *Powder Tech.* – 2015. – V. 286. – P.156 – 163.
76. Целищев, Ю.Г. Влияние типа «контакта» частиц, соединённых жидким «мостиком», на капиллярные силы сцепления / Ю.Г. Целищев, В.А. Вальцифер // *Коллоидный журнал*. – 2003. – Т.65. – С. 418 – 423.
77. Целищев, Ю.Г. Оценка капиллярного давления в жидкой прослойке между частицами дисперсной фазы / Ю.Г. Целищев // *Коллоидный журнал*. – 2007. – Т. 69. – С. 574 – 576.

78. Целищев, Ю.Г. Капиллярное влагосодержание ряда порошков различной природы. / Ю.Г. Целищев, В.А. Вальцифер, О.Г. Васильева // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т.79. – С. 1947 – 1952.
79. Андрианов, Е.И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных метериалов / Е.И. Андрианов. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
80. Li, Q. Interparticle van der Waals force in powder flowability and compactibility / Q. Li, V. Rudolph, B. Weigl, A. Earl // Int. J. of Pharmaceutics. – 2004. – V. 208. – P.77 – 93.
81. Anthony, J. L. Influence of particle characteristics on granular friction / J. L. Anthony, C. Marone // JGR Solid Earth. – 2005. – V. 110. – P. 1 – 14.
82. Kojima, T. Incipient flow properties of two-component fine powder systems and their relationships with bulk density and particle contacts / T. Kojima, J. Elliot // Powder Tech. – 2012. – V. 228. – P. 359 – 370.
83. Capece, M. On the relationship of inter-particle cohesiveness and bulk powder behavior: flowability of pharmaceutical powders / M. Capece, K. R. Silva, D. Sunkara, J. Strong, P. Gao // Int. J. of Pharm. – 2016. - V. 511. – P. 178 – 189.
84. Урьев, Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Н.Б. Урьев – М.: Химия, 1988. – 252 с.
85. Jallo, L. J. Prediction of inter-particle adhesion force from surface energy and surface roughness / L. J. Jallo, Y. Chen, J. Bowen, F. Etzler, R. Dave // J. of Adhesion Sci. and Tech. – 2011. – V. 25. – P. 367 – 384.
86. Todorova, Z. Improved flowability of ultrafine, cohesive glass particles by surface modification using hydrophobic silanes / Z. Todorova, S. Wünsche, W. Hintz // Particles in Contact. – 2019. – P. 631 – 662.
87. Pacheco, M.G.C. Inverse gas chromatography a tool to follow physicochemical modifications of pharmaceutical solids: Crystal habit and particles size surface effects / M.G.C. Pacheco, R. Calvet, G. Vaca-Medina et al. // Int. J. Pharma. – 2015. – V. 494. – P. 113 – 126.
88. Jallo, L. J. The effect of surface modification of aluminum powder on its flowability, combustion and reactivity / L. J. Jallo, M. Schoenitz, E. L. Dreizin, R. N. Dave, C. E. Johnson // Powder Tech. – 2010. – V. 204. – P. 63 – 70.
89. Alonso, M. Mechanism of the combined coating - mechanofusion processing of powders / M. Alonso, M. Satoh, K. Miyanami // Powder Tech. – 1989. – V. 59. – P. 45 – 52.
90. Ouabbas, Y. Surface modification of silica particles by dry coating: Characterization and powder ageing / Y. Ouabbas, A. Chamayou, L. Galet, M. Baron, G. Thomas, P. Grosseau, B. Guihot // Powder Tech. – 2009. – V. 190. – P. 200 – 209.

91. Zhou, Q. Improving powder flow properties of a cohesive lactose monohydrate powder by intensive Mechanical dry coating / Q. Zhou, B. Armstrong, I. Larson, P. J. Stewart, D.A.V. Morton // *J. Pharm. Sci.* – 2010. – V. 99. – P. 969 – 981.
92. Zhou, Q. Effect of host particle size on the modification of powder flow behaviors for lactose monohydrate following dry coating / Q. Zhou, B. Armstrong, I. Larson, P.J. Stewart, D.A.V. Morton // *Dairy Sci. Technol.* – 2010. – V. 90. - P. 237 – 251.
93. Qu, L. Particle engineering Via mechanical dry coating in the design of pharmaceutical solid dosage forms / L. Qu, D. A.V. Morton, Q. Zhou // *Current pharm. design.* – 2015. – V. 21. – P. 5802 – 5814.
94. Jallo, L. J. Improvement of flow and bulk density of pharmaceutical powders using surface modification / L. J. Jallo, C. Ghoroi, L. Gurumurthy, U. Patel, R. N. Davé // *Int. J. Pharm.* – 2012. – V. 423. – P. 213 – 225.
95. Makio, N. Application of comminution techniques for the surface modification of powder materials / N. Makio, A. Kondo, T. Yokoyama // *ISIJ International.* – 1993. – V. 33. – P. 915 – 924.
96. York, P. The use of glidants to improve the flowability of fine lactose powder / P. York // *Powder Tech.* – 1975. – V. 11. – P.197 – 198.
97. Tanaka, M. Fractal analysis of the influence of surface roughness of toner particles on their flow properties and adhesion behavior / M. Tanaka, M. Komagata, M. Tsukada, H. Kamiya // *Powder Tech.* – 2008. – V. 186. – P. 1 – 8.
98. Velasco, M.V. Study of flowability of powders. Effect of the addition of lubricants / M.V. Velasco, A. Munoz-Ruiz, M. C. Monedero, M.R. Jimenez-Castellanos // *Drug Devel. And Ind. Pharm.* – 1995. – V. 21. – P. 2385 – 2391.
99. Meyer, K. Effect of glidants in binary powder mixtures / K. Meyer, I. Zimmerman // *Powder Tech.* – 2004. – V. 139. – P. 40 – 54.
100. Yang, J. Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders / J. Yang, A. Sliva, A. Banerjee, R. N. Dave, R. Pfeffer // *Powder Tech.* – 2005. – V. 158. – P. 21 – 33.
101. Muller, A.-K. Precipitated silica as flow regulator / A.-K. Muller, J. Ruppel, C.-P. Drexel, I. Zimmerman // *Euro. J. Pharm. Sci.* – 2008. - V. 34. – P. 303 – 308.
102. Odeku, O. A. Efficiency of nanoscaled flow regulators / O.A. Odeku, S. Weber, I. Zimmerman // *Chem. Eng, Technol.* – 2011. – V. 34. – P. 69 – 74.
103. Zimmerman, I. Nanomaterials as flow regulators in dry powders / I. Zimmerman, M. Eber, K. Meyer // *Zeitschrift für Phys. Chemie.* – 2004. – V. 218. – P. 51 – 102.

104. Jallo, L. J. Explaining electrostatic charging and flow of surface-modified acetaminophen powders as a function of relative humidity through surface energetics / L. J. Jallo, R. N. Dave // *J. Pharm. Sci.* – 2015. – V. 104. – P. 2225 – 2232.
105. Pfeffer, R. Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating / R. Pfeffer, R. N. Dave, D. Wei, M. Ramlakhan // *Powder Tech.* – 2001. – V.117. – P. 40 – 67.
106. Swaminathan, V. Measurement of the surface energy of lubricated pharmaceutical powders by inverse gas chromatography / V. Swaminathan, J. Cobb, I. Saracovan // *Int. J. Pharm.* – 2005. – V. 312. – P. 158 – 165.
107. Zhou, Q. Characterization of the surface properties of a model pharmaceutical fine powder modified with a pharmaceutical lubricant to improve flow via a mechanical dry coating approach / Q. Zhou, J.A. Denman, T. Gengenbach, S. Das, L. Qu, H. Zhang, I. Larson, P. J. Stewart, D.A.V. Morton // *J. Pharm. Sci.* – 2011. – V. 100. – P. 3421 – 3430.
108. Ouabbas, Y. Surface modification of silica particles by dry coating: Characterization and powder ageing / Y. Ouabbas, A. Chamayou, L. Galet, M. Baron, G. Thomas, P. Grosseau, B. Guihot // *Powder Tech.* – 2009. - V. 190. – P. 200 – 209.
109. Jonat, S. Mechanism of glidants / S. Jonat, S. Hasenzahl, A. Gray, P.C. Schmidt // *J. Pharm. Sci.* – 2004. – V. 93. – P. 2635 – 2644.
110. Arkles B. Hydrophobicity, Hydrophilicity and silane surface modification / B. Arkles. - Gelest Ltd, UK, Maidstone, 2011. – P. 80.
111. Karde, V. Surface modification to improve powder bulk behavior under humid conditions / V. Karde, S. Panda, C. Ghoroi // *Powder Tech.* – 2015. – V. 278. – P. 181 – 188.
112. Zhou, Q. Effect of surface coating with magnesium stearate via mechanical dry powder coating approach on the aerosol performance of micronized drug powders from dry powder inhalers / Q. Zhou, L. Qu, T. Gengenbach, I. Larson, P. J. Stewart, D.A.V. Morton // *AAPS Pharm. Sci. Tech.* – 2012. – V.14. – P. 38 – 44.
113. Huang, Q. Flow properties of fine powders in powder coating / Q. Huang, H. Zhang, J. Zhu // *Particuology.* – 2010. – V. 8. – P. 19 – 27.
114. Rumpf, H. Die Wissenschaft des Agglomerierens / H. Rumpf // *Chem. Ing. Tech.* – 1974. – V. 46. – P. 1 – 11.
115. Qin, L. Interparticle van der Waals force in powder flowability and compactibility / L. Qin, V. Rudolph, B. Weigi, A. Earl // *Int. J. Pharm.* – 2004. – V. 280. – P. 77 – 93.
116. Tomas, J. Improvement of flowability of fine cohesive powders by flow additives / J. Tomas, S. Kleinschmidt // *Chem. Eng. Tech.* – 2009. – V. 32. – P. 1470 – 1483.

117. Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces* / J. Israelachvili. – Academic Press, London, New York, 2008. – P. 704.
118. Jonat S. The mechanism of hydrophilic and hydrophobic colloidal silicon dioxide types as glidants: Ph.D. Thesis. - Universität Tübingen, 2005. – P. 144.
119. Castellanos, A. The relationship between attractive interparticle forces and bulk behavior in dry and uncharged fine powders / A. Castellanos // *Advances in Physics*. – 2007. – V. 54. – P. 263 – 376.
120. Rabinovich, Y.I. Adhesion between nanoscale rough surfaces: I. Role of asperity geometry / Y.I. Rabinovich, J.J. Adler, A. Ata, R.K. Singh, B.M. Moudgil // *J. Colloid Interface Sci.* – 2000– V. 232. – P. 10 – 16.
121. Nasr, B. Overview of mechanistic particle resuspension models: comparison with compilation of experimental data / B. Nasr, G. Ahmadi, A. R. Ferro, S. Dhaniyala // *J. Adhesion Sci. and Tech.* – 2019. – V. 33. – P. 2631 – 2660.
122. Eber, M. Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit von nanoskaligen Fließregulierungsmitteln: Ph.D. Thesis. - Universität Würzburg, 2004.
123. Mei, R. A contact model for the effect of particle coating on improving the flowability of cohesive powders / R. Mei, H. Shang, J.F. Klausner, E. Kallman // *KONA Powder and Particle J.* - 1997. – V. 15. – P. 132 - 141.
124. Kojima, T. Effect of silica nanoparticles on the bulk flow properties of fine cohesive powders / T. Kojima, J. Elliot // *Chem. Engineering Sci.* – 2013. – V. 101. – P. 315 – 328.
125. Meyer, K. Nanomaterialien als Fließregulierungsmittel: Ph.D. Thesis. – Universität Würzburg, 2003. – P. 153.
126. Kurfesß, D. Statistical model of the powder flow regulation by nanomaterials / D. Kurfesß, H. Hinrichsen, I. Zimmerman // *Powder Tech.* – 2005. – V. 159. – P. 63 – 70.
127. Krantz, M. Characterization of powder flow: Static and dynamic testing / M. Krantz, H. Zhang, J. Zhu // *Powder Tech.* – 2009. – V. 194. – P. 239 – 245.
128. Leturia, M. Characterization of flow properties of cohesive powders: A comparative study of traditional and new testing methods / M. Leturia, M. Benali, S. Lagarde, I. Ronga, K. Saleh // *Powder Tech.* – 2014. – V. 253. – P. 406 – 423.
129. Geldart, D. Characterization of powder flowability using measurement of angle of repose / D. Geldart, E.C. Abdullah, A. Hassanpour, L.C. Nwoke, I. Wouters // *China Particuology*. – 2006. V. 4. – P. 104 – 107.
130. Geldart, D. Characterisation of dry powders / D. Geldart, E.C. Abdulah // *Powder Tech.* – 2009. – V. 190. – P. 70 – 74.

131. Carr, J. F. An annular shear cell for granular materials / J. F. Carr, D. M. Walker // Powder Tech. – 1968. – V. 1. – P. 369 – 373.
132. Sutton, A. T. Powder characterization techniques and effects of powder characteristics on part properties in powder-bed fusion processes / A. T. Sutton, C. S. Kriewall, M. C. Leua, J. W. Newkirk // Virtual and Physical Prototyping. – 2017. – V. 12. – P. 3 – 29.
133. McGlinchey, D. Bulk solids handling: equipment selection and operation / D. McGlinchey. - Blackwell, Oxford, 2008. – P. 304.
134. Schulze, D. Powders and bulk solids: behavior, characterization, storage and flow / D. Schulze. - Springer, Berlin, Heidelberg, 2008. – P. 512.
135. Faqih, A. An experimental/computational approach for examining unconfined cohesive powder flow / A. Faqih, B. Chaudhuri, A.W. Alexander, C. Davies, F.J. Muzzio, M. S. Tomassone // Int. J. Pharm. – 2006. - V. 324. – P. 116 – 127.
136. Freeman, R. E. Measuring shear properties and normal stresses generated within a rotational shear cell for consolidated and non-consolidated powders / R. E. Freeman, J.R. Cooke, L.C.R. Schneider // Powder Tech – 2009. – V. 190. – P. 65 – 69.
137. Soh, J. L. P. New indices to characterize powder flow based on their avalanching behavior / J. L. P. Soh, C. V. Liew, P. W. Heng // Pharm. Dev. and Technol. – 2006. – V. 11. – P. 93 – 102.
138. Schweiger, A. A new approach for the measurement of tensile strength of powders / A. Schweiger, I. Zimmermann // Powder Tech. – 1999. – V. 101. – P. 7 – 15.
139. Freeman, R. Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders — A comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell / R. Freeman // Powder Tech. – 2008. – V. 174. – P. 25 – 33.
140. Yan, Z. Investigating mixing and segregation using discrete element modelling (DEM) in the Freeman FT4 Rheometer / Z. Yan, S. K. Wilkinson, E. H. Stitt, M. Marigo // Int. J. Pharm. – 2016 – V. 513. – P. 38 – 48.
141. Schweeddes, J. Review on testers for measuring flow properties of bulk solids / J. Schweeddes // Granular Matter. – 2003. – V. 5. – P. 1 – 43.
142. Vock, S. Powders for powder bed fusion: a review / S. Vock, B. Klöden, A. Kirchner, T. Weißgärber, B. Kieback // Progress in Additive Manufacturing. – 2019. – V. 4. – P. 383 – 397.
143. Koynov, S. Comparison of three rotational shear cell testers: Powder flowability and bulk density / S. Koynov, B. Glasser, F. Muzzio // Powder Tech. – 2015. – V. 283. – P. 103 – 112.
144. Schulze, D. Round robin test on ring shear testers / D. Schulze // Advanced Powder Technology. – 2011. – V. 22. – P. 197 – 202.

145. Jenike, A. W. Storage and flow of solids / A. W. Jenike // Utah Engineering Experimental Station. – 1964. – V. 53. – P. 209.
146. ASTM-D6128-16 Standard test method for shear testing of bulk solids using the Jenike shear cell. - West Conshohocken, PA: ASTM International, 2006. – P. 20.
147. Carson, J. W. Development of an international standard for shear testing / J. W. Carson, H. Wilms // Powder Tech. – 2006. – V. 167. – P. 1 – 9.
148. Garsia-Trinanes, P. Tensile strength of cohesive powders / P. Garsia-Trinanes, S. Luding, H. Shi // Advanced Powder Tech. – 2019. – V. 30. – P. 2868 – 2880.
149. ASTM-D6773-16 Standard shear test method for bulk solids using the Schulze ring shear tester. - West Conshohocken, PA: ASTM International, 2008. – P. 27.
150. ASTM-D7891-15 Standard test method for shear testing of powders using the freeman technology FT4 powder rheometer shear cell. - West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015. – P. 11.
151. Shi, H. Effect of particle size and cohesion on powder yielding and flow / H. Shi, R. Mohanty, S.Chakravarty, R. Cabisco, M. Morgeneyer, H. Zetzener, J.Y. Ooi, A. Kwade, S. Luding, V. Magnanimo // Powder and Particle. – 2018. – V. 35. – P. 226 – 250.
152. Castellanos, A. The Sevilla powder tester: a tool for characterizing the physical properties of fine cohesive powders at very small consolidations / A. Castellanos, J. M. Valverde, M. A. S. Quintanilla // KONA Powder and Particle. J. – 2004. – V. 22. – P. 66 – 81.
153. Orband, J.L.R. Direct measurement of powder cohesion using a torsional device / J.L.R. Orband, D. Geldart // Powder Tech. – 1997. – V 92. – P. 25 – 33.
154. Mohammed, S.A. Measuring powder flowability with a modified Warren Spring cohesion tester / S.A. Mohammed, E.C. Abdullah, D. Geldart, A.A.A. Raman // Particuology. – 2011. – V. 9. – P. 148 – 154.
155. Boerefijn, R. Comparison between a uniaxial compaction tester and a shear cell tester for the characterisation of powder flowability / R. Boerefijn, M. Poletto, D. Barletta, L. Parrella // Powder and Particle. – 2008. – V. 26. – P. 178 – 189.
156. Hare, C. L. Analysis of the dynamics of the FT4 Powder Rheometer / C. L. Hare, U. Zafar, M. J. Murtagh, J. Clayton // Powder Tech. – 2015. – V. 285. – P. 123 – 127.
157. McGlinchey, D. Characterisation of bulk solids / D. McGlinchey. – Blackwell/CRC Press, Oxford, 2005. – P. 259.
158. Лисичкин, Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.

159. Snyder, L.R. The surface structure of porous silicas / L.R. Snyder, J.W. Ward / *J. Phys. Chem.* – 1966. – V.70. – P.3941 – 3952.
160. Лисичкин, Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Г.В. Лисичкин, Г.В. Кудрявцев, А.А. Сердан, С.М. Староверов, А.Я. Юффа. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
161. Ek, S. Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with  $^1\text{H}$  MAS NMR results / S. Ek, A. Root, M. Peussa, L. Niinistö // *Thermochim. Acta.* – 2001. – 379. – P. 201 – 212.
162. Fadeev, A.Yu. Geometric structural properties of bonded layers of chemically modified silicas / A.Yu. Fadeev, S.M. Staroverov // *J. of Chromatography A.* – 1988. – V.447. – P. 103 – 116.
163. Staroverov, S.M. Apparent simplicity of reversed stationary phases for high-performance liquid chromatography / S.M. Staroverov, A.Yu. Fadeev // *J. Chromatography A.* – 1991. – V. 544. – P. 77 – 98.
164. Kazakevich, Yu. V. Adsorption characterization of oligo(dimethylsiloxane)-modified silicas: An example of highly hydrophobic surfaces with non-aliphatic architecture / Yu. Kazakevich, A. Y. Fadeev // *Langmuir.* – 2002. – V. 18. – P. 3117 – 3122.
165. Fadeev, A. Yu. Trialkylsilane monolayers covalently attached to silicon surfaces: wettability studies indicating that molecular topography contributes to contact angle hysteresis / A.Yu. Fadeev, T.J. McCarthy // *Langmuir.* – 1999. – V. 15. – P. 3759 – 3766.
166. Rustamov, I. Geometry of chemically modified silica / I. Rustamov, T. Farcas, F. Ahmed, F. Chan, R. LoBrutto, H. M. McNair, Y.V. Kazakevich // *J. Chromatogr. A.* – 2001. – V. 913. – P. 49 – 63.
167. Кондрашова, Н.Б. Сравнительная оценка структурных особенностей и размера частиц кремнезёмов, полученных различными способами / Н. Б. Кондрашова, А. И. Нечаев, Е. В. Саенко, В. Н. Звездин, В. А. Вальцифер, В. Н. Стрельников // *Перспективные материалы.* – 2014. – № 2. – С. 33 – 40.
168. Kondrashova, N.B. Effect of organic-silane additives on textural-structural properties of mesoporous silicate materials / N.B. Kondrashova, E.V. Saenko, I.I. Lebedeva, V.A. Valtsifer, V.N. Strelnikov // *Microporous and mesoporous materials.* – 2012. - V. 153. – P. 275 – 281.
169. Пат. 2086279 Российская Федерация, МПК 7 А 62 D 1/00. Огнетушащий порошок многоцелевого назначения.
170. Методика определения экономической эффективности использования в народном хозяйстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений. – М.: Экономика, 1977. – 45 с.

**ПРИЛОЖЕНИЯ**

## Акт внедрения

 <b>ООО «ИВЦ ТЕХНОМАШ»</b>	Расчетный счет 40702810149080170112 «Восток-Ветер» Банк С.Б. РФ г. Нижний Новгород Кор. счет 30101810906000000003 БИК 042026600 ИНН 5902145591 Код банка 490266
	614018 г. Пермь, ул. Академика Корнеева, д. 21 Тел. факс (342) 239-13-84, 239-13-87 e-mail <a href="mailto:ivc@perm.ru">ivc@perm.ru</a> <a href="http://www.technomash.com">www.technomash.com</a>
	<b>Производство и поставка противопожарного оборудования,          Проектирование, монтаж, обслуживание          автоматических систем пожаротушения</b>

## АКТ

О внедрении на ООО ИВЦ «Техномаш» результатов диссертационной работы «Закономерности создания супергидрофобного функционального наполнителя для улучшения реологических свойств огнетушащих порошковых составов» на соискание ученой степени кандидата технических наук Шамсутдинова Артема Шамиловича. Научный руководитель диссертационной работы – Валдицер И.В.

Настоящий акт составлен о том, что новая технология производства огнетушащего порошкового состава (ОПС) с супергидрофобным функциональным наполнителем, а также результаты научных исследований, изложенные в диссертационной работе Шамсутдинова А.Ш. «Закономерности создания супергидрофобного функционального наполнителя для улучшения реологических свойств огнетушащих порошковых составов» внедрены в ООО ИВЦ «Техномаш» для производства ОПС общего назначения.

Автором работы были изучены физико-химические условия поверхностной модификации аморфных нанодисперсных частиц диоксида кремния с целью получения супергидрофобного функционального наполнителя. Установлено влияние морфологических и текстурных свойств функционального наполнителя на реологические и гидрофобные свойства ОПС на основе фосфатов аммония. Определено влияние гранулометрического состава фосфатов аммония на технические характеристики ОПС. Разработана технология получения ОПС с супергидрофобным функциональным наполнителем, демонстрирующего лучшие показатели пожаротушащей эффективности, текучести, влагостойкости среди существующих аналогов, применяемых в системах порошкового пожаротушения.

Применение разработанной технологии, в совокупности с другими техническими мероприятиями, позволило повысить качество выпускаемого огнетушащего порошкового состава и снизить расходы на его производство за счет модернизации стадии создания функционального наполнителя.

18.01.2025  
 Директор



Прахоренко К.В.