

Научная статья
УДК 66.099.2 + 546.05
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.024

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКОВОГО ОГНЕТУШАЩЕГО СРЕДСТВА НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБНЫХ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА

Александра Дмитриевна Санникова¹, **Артём Шамилеви́ч Шамсутдинов²**,
Наталья Борисовна Кондрашова³, **Валерий Владимирович Замашчиков⁴**, **Игорь Викторович Вальцифер⁵**
^{1–3, 5} «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» — филиал
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального
исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия
⁴ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики
и горения имени В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
¹sasha.sannikova2014@yandex.ru, <http://orcid.org/0009-0001-6391-5481>
²shamsutdinov.a@itcras.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5731-8429>
³Kondrashova_n_b@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8535-8033>
⁴albor@kinetics.nsc.ru
⁵igor12381@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9135-2487>

Аннотация

На основе монодисперсных наночастиц диоксида кремния сферической формы и моноаммонийфосфата методом распылительной сушки были получены супрачастицы со структурой «ядро — оболочка». Установленные условия поверхностной модификации супрачастиц позволили придать им супергидрофобные свойства. Кроме того, экспериментально доказано, что полученные супрачастицы эффективно ингибируют процессы горения в сравнении с аналогами и являются перспективными материалами для создания нового поколения огнетушащих порошковых составов.

Ключевые слова:

огнетушащие порошки, сферические супрачастицы, диоксид кремния, структура «ядро — оболочка», супергидрофобные покрытия, распылительная сушка

Для цитирования:

Санникова А. Д., Шамсутдинов А. Ш., Кондрашова Н. Б., Замашчиков В. В., Вальцифер И. В. Разработка высокоэффективного ультрадисперсного порошкового огнетушащего средства на основе гидрофобных наночастиц кремнезема // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 127–132. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.024.

Original article

DEVELOPMENT OF A HIGHLY EFFECTIVE ULTRAFINE POWDER FIRE EXTINGUISHING AGENT BASED ON HYDROPHOBIC SILICA NANOPARTICLES

Alexandra D. Sannikova¹, **Artem Sh. Shamsutdinov²**, **Natalia B. Kondrashova³**, **Valery V. Zamashchikov⁴**,
Igor V. Valtisifer⁵
^{1–3, 5} "Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences" — a branch of the Federal
State Budgetary Institution of Science of the Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian
Academy of Sciences, Perm, Russia
⁴ Federal State Budgetary Institution of Science V. V. Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia
¹sasha.sannikova2014@yandex.ru, <http://orcid.org/0009-0001-6391-5481>
²shamsutdinov.a@itcras.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5731-8429>
³Kondrashova_n_b@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8535-8033>
⁴albor@kinetics.nsc.ru
⁵igor12381@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9135-2487>

Abstract

Based on monodisperse spherical nanoparticles of silicon dioxide and monoammonium phosphate, supraparticles with a core-shell structure were obtained using the spray drying method. The surface modification of these supraparticles allowed us to impart superhydrophobic properties to them. Additionally, it has been experimentally proven that these obtained supraparticles effectively inhibit combustion processes compared to their analogues, making them promising materials for the elaboration of a new generation of fire-extinguishing powder compositions.

Keywords:

fire extinguishing powders, spherical supra-particles, silicon dioxide, core-shell structure, superhydrophobic coatings, spray drying

For citation:

Sannikova A. D., Shamsutdinov A. Sh., Kondrashova N. B., Zamashchikov V. V., Valtisifer I. V. Development of a highly effective ultrafine powder fire extinguishing agent based on hydrophobic silica nanoparticles // Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. pp. 127–132. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.024.

Введение

Огнетушащие порошки (ОП) являются наиболее эффективными и универсальными огнетушащими материалами, которые обладают высокой удельной эффективностью пожаротушения и способны тушить все классы пожаров. В настоящее время основным огнетушащим компонентом ОП являются соли фосфата, однако их недостатками, с одной стороны, являются высокая гигроскопичность, вызывающая слеживаемость, с другой стороны, угловатая и неправильная форма частиц, затрудняющая течение. С целью решения проблемы несовершенства ОП как в области эффективного подавления процессов горения, так и их стойкости к факторам внешней среды [1–4] предложено регулирование морфологии частиц за счет придания правильной формы как частицам тушащего компонента, так и функциональному наполнителю, защищающего фосфат аммония от неблагоприятных факторов внешней среды.

Методика

На первом этапе исследования использовали модифицированный метод Штобера без использования органического растворителя с мольным соотношением $[\text{NH}_3]/[\text{TEOS}] = 6\text{--}12$, что позволило получить частицы диоксида кремния (SiO_2) сферической формы, которые модифицировались в жидкой фазе полиметилгидросилоксаном (ПМГС). Помимо этого, моноаммонийфосфат (МАФ) был получен с помощью метода распылительной сушки (рис. 1) из раствора соли с концентрацией 35 масс. %. Затем полученные частицы МАФ были механически смешаны с синтезированным SiO_2 , доля которого составила 5 масс. % [5].

На втором этапе полученный SiO_2 также использовался для синтеза супрачастиц со структурой ядро (моноаммонийфосфат) – оболочка (диоксид кремния). Для этого суспензия из наночастиц SiO_2 в растворе МАФ распылялась в сушильную камеру, где под действием потока воздуха, нагретого до 200°C , наночастицы диоксида кремния переносятся испаряемой водой из объема микроразмерной капли к ее поверхности, формируя оболочку, а МАФ остается в центре и формирует ядро [5]. Соотношение компонентов в использованных суспензиях составило 1:1 и 2:1. Затем синтезированные супрачастицы модифицировали ПМГС в среде органического растворителя (гексан) с последующей отгонкой и сушкой при 105°C .

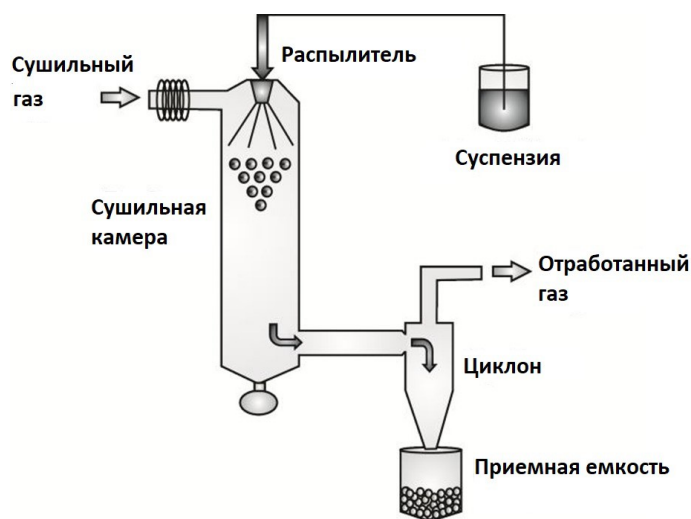


Рис. 1. Схема процесса получения супрачастиц методом распылительной сушки

Помимо этого, был проведен сравнительный анализ характеристик следующих порошковых составов: ОП на основе частиц МАФ неправильной формы, используемый в системах пожаротушения (S1); состав, полученный смешением сферических частиц МАФ и модифицированного SiO_2 (S2); супрачастицы со структурой «ядро — оболочка» (S3).

Результаты исследований

Как видно на рис. 2, частицы SiO_2 , полученные с использованием модифицированного метода Штобера при соотношении компонентов $[\text{NH}_3]/[\text{TEOS}] = 9$ [6], имеют размер 250 нм (рис. 2а) и равномерно распределяются по поверхности синтезированных распылительной сушкой частиц МАФ без образования крупных агломератов (рис. 2б, в).

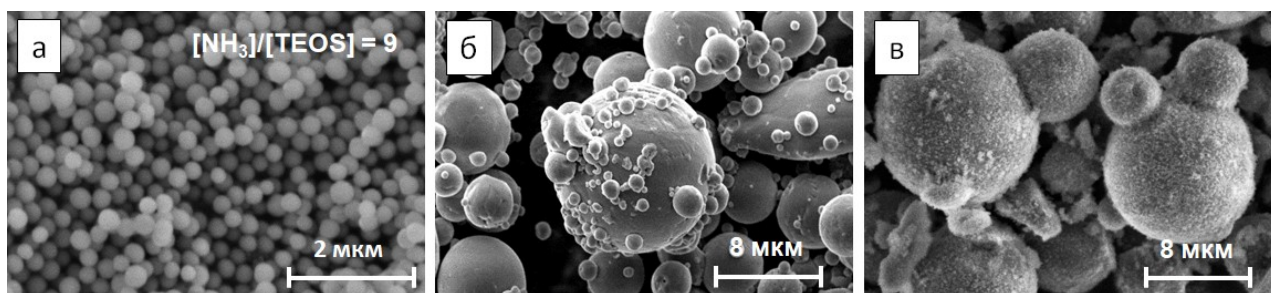


Рис. 2. СЭМ-изображения синтезированных частиц SiO_2 (а), МАФ (б), покрытия SiO_2 на поверхности частиц МАФ (в)

Исследование морфологии супрачастиц, полученных из суспензии SiO_2 в МАФ, показало, что в результате распылительной сушки происходит формирование супрачастиц со структурой «ядро — оболочка», где фосфор локализуется преимущественно в центре частицы, в то время как частицы кремния находятся на поверхности ядра, образуя более плотную и равномерную оболочку (рис. 3). Также по результатам исследования выявлено, что образцы с соотношением компонентов $\text{SiO}_2/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, равным 2/1, имеют более равномерную оболочку диоксида кремния, чем образцы с соотношением 1/1.

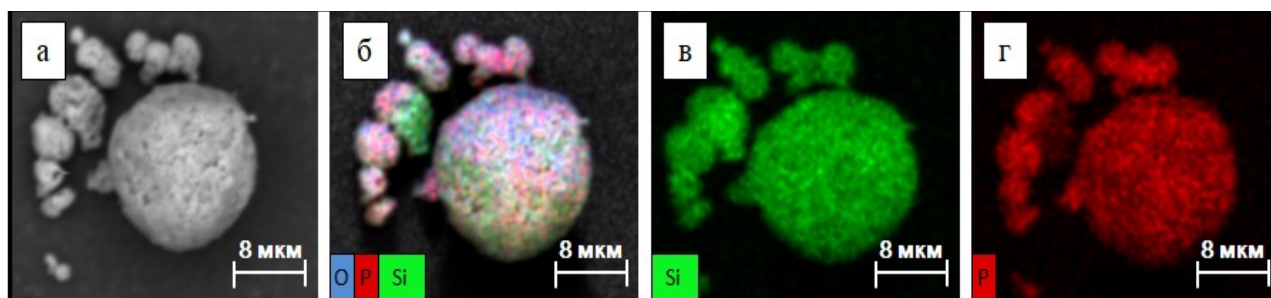


Рис. 3. СЭМ-изображения супрачастиц (а, б) с распределением Si (в) и P по поверхности оболочки (г)

Анализ краевого угла смачивания воды на поверхности частиц, проведенный для трех образцов порошковых составов, модифицированных с использованием ПМГС, показал, что супрачастицы (рис. 4 в) характеризуются значительно более высокими углом смачивания $159,5^\circ$ как по сравнению с ОП — $146,7^\circ$ (рис. 4 а), так и составом на основе сферических частиц МАФ и SiO_2 — $154,3^\circ$ (рис. 4 б).

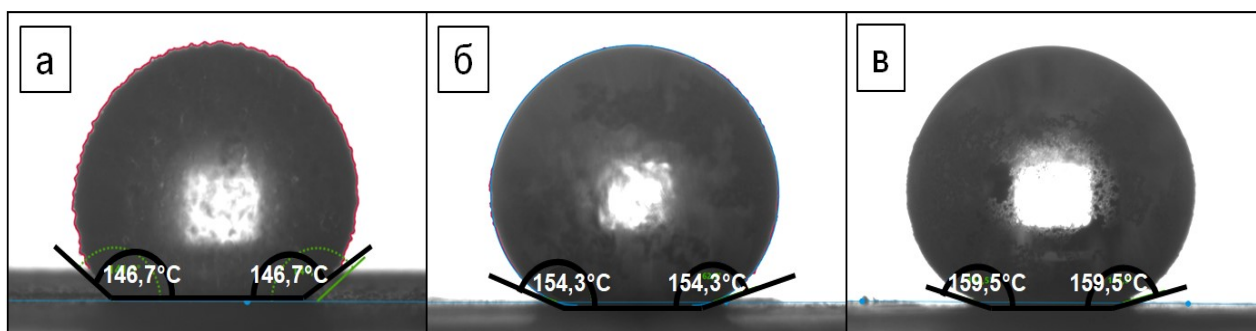


Рис. 4. Угол смачивания воды на поверхности ОП (а), состава на основе сферических частиц МАФ и SiO_2 (б) и супрачастиц (в)

Исследования реологических характеристик (табл.) с помощью сдвигового теста показали, что супрачастицы демонстрируют наименьший показатель когезии между частицами, что указывает

на его легкотекучие свойства ($4 < \text{КФИ} < 10$) [7], которые будут гарантировать высокую скорость распыления порошка из систем пожаротушения.

Таблица

Реологические характеристики

Образец	Когезия, кПа	Коэффициент функции истечения (КФИ)
S1	0,87	4,91
S2	0,70	5,83
S3	0,48	8,76

В рамках исследования была проведена экспериментальная работа на испытательном стенде по оценке изменения скорости распространения пламени пропано-воздушной смеси (4 % пропан и 96 % воздух) при внесении в поток частиц порошковых образцов (рис. 5). Установка состоит из кварцевой трубки диаметром 5 мм, в которую подается пропано-воздушная смесь, системы ввода твердых частиц порошка в газовый поток и оптического оборудования (высокоскоростная видеокамера и импульсный лазер) для фиксации изображения частиц. Со снижением скорости распространения пламени увеличивается высота поднятия пламени, что свидетельствует об ингибирующем воздействии частиц порошковых материалов, внесенных в поток пропано-воздушной смеси.

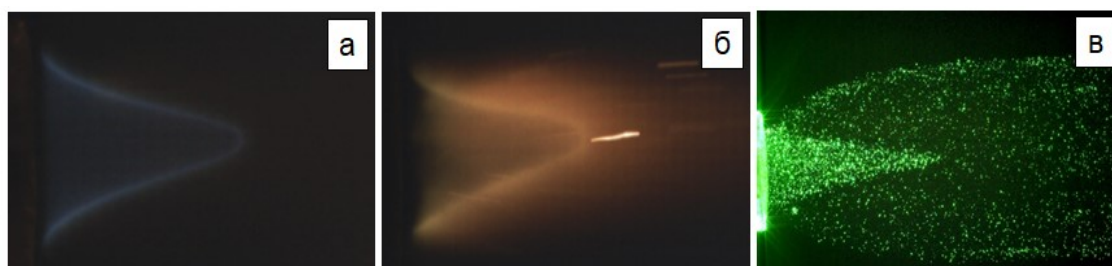


Рис. 5. Изображение пламени пропано-воздушной смеси без частиц (а), с частицами, пролетающих через него (б), и с наложением оптического фильтра (в)

На рис. 6 приведены результаты, демонстрирующие изменение высоты пламени при внесении синтезированных супрачастиц состава $\text{SiO}_2/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1/1, 2/1 и частиц ОП, применяемого в системах пожаротушения. Видно, что зависимости относительной высоты пламени от концентрации частиц для $\text{SiO}_2/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1/1 и 2/1 отличаются незначительно. В то же время при одинаковом значении плотности частиц в объеме, например, 40 частиц/мм³, высота поднятия пламени при введении супрачастиц составила 1,10 мм, в то время как аналог не оказал существенного влияния.

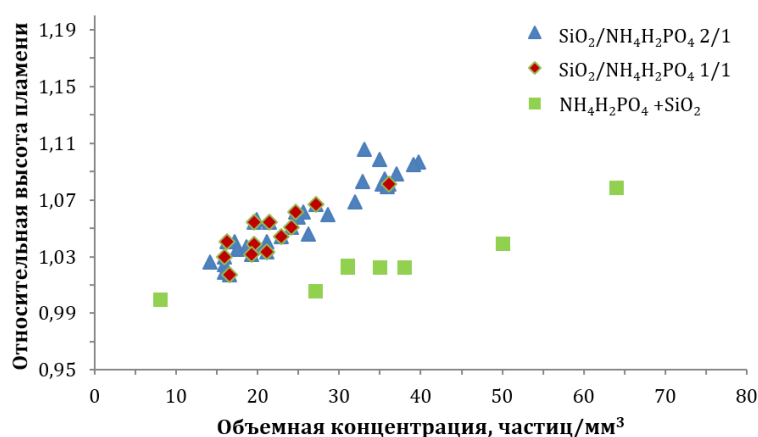


Рис. 6. Зависимость относительной высоты пламени от объемной плотности частиц

Выводы

Установлено, что оболочка из диоксида кремния повышает устойчивость частиц моноаммонийфосфата к влаге воздуха и слеживанию, а также увеличению текучести порошка. Синтезированные супрачастицы со структурой «ядро — оболочка» продемонстрировали лучшие показатели краевого угла смачивания воды ($159,5^\circ$) и коэффициента функции истечения (8,76), которые указывают на супергидрофобное состояние поверхности порошка, меньшую склонность к слеживанию и улучшенную скорость и площадь распыления. Установлено, что полученные супрачастицы являются более эффективным ингибитором процесса горения в сравнении с аналогом, применяемым в системах порошкового пожаротушения.

Список источников

1. Sow C., Riedl B., Blanchet P. UV-waterborne polyurethane-acrylate nanocomposite coatings containing alumina and silica nanoparticles for wood: mechanical, optical, and thermal properties assessment. *J Coat Technol Res* 8, 211–221 (2011). doi:10.1007/s11998-010-9298-6.
2. Гордиенко Д. М. Пожары и пожарная безопасность в 2017 году. М.: ВНИИПО, 2018. 125 с.
3. Джигрин А. В., Поздняков Г. А., Новосельцев А. И., Коренев А. П. Предупреждение и локализация взрывов газа и пыли в угольных шахтах // Безопасность труда в промышленности. 2009. № 4. С. 22–26.
4. Kunin A. V., Smirnov S. A., Lapshin D. N., Ilin A. P. Technology development for the production of ABCE fire extinguishing dry powders // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. P. 450–459. doi:10.1134/S1070363216020456.
5. Kunnath K. T., Tripathi S., Kim S. S., Chen L., Zheng K., Davé R. N. Selection of silica type and amount for flowability enhancements via dry coating: contact mechanics based predictive approach // *Pharm Res.* 2023. V. 40(12). P. 2917–2933. doi:10.1007/s11095-023-03561-6.
6. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range // *Journal of Colloid and Interface Science.* — 1968. — Vol. 26, No. 1. — P. 62–69.
7. Вальцифер И., Хуо Я., Замашиков В. В., Шамсутдинов А. Ш. и др. Синтез гидрофобного наноразмерного диоксида кремния со сферической формой частиц и его применение в огнетушащих порошковых композициях на основе струвита // *Наноматериалы (Базель).* 2023. 13(7):1186. doi:10.3390/nano13071186.

References

1. Sow C., Riedl B., Blanchet P. UV-waterborne polyurethane-acrylate nanocomposite coatings containing alumina and silica nanoparticles for wood: mechanical, optical, and thermal properties assessment. *J Coat Technol Res*, 2011 Vol. 8, pp. 211–221. doi:10.1007/s11998-010-9298-6.
2. Gordienko D. M. Pozhary i pozharnaya bezopasnost' v 2017 godu [Fires and fire safety in 2017]. Moscow: VNI IPO, 2018, 125 p. (In Russ.).
3. Dzhigrin A. V., Pozdnyakov G. A., Novoseltsev A. I., Korenev A. P. Preduprezhdenie i lokalizatsiya vzryvov gaza i pyli v ugol'nykh shakhtakh [Prevention and localization of gas and dust explosions in coal mines]. *Bezopasnost' truda v promyshlennosti*, 2009, No. 4, pp. 22–26. (In Russ.).
4. Kunin A. V., Smirnov S. A., Lapshin D. N., Ilin A. P. Technology development for the production of ABCE fire extinguishing dry powders. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, Vol. 86, pp. 450–459. doi:10.1134/S1070363216020456.
5. Kunnath K. T., Tripathi S., Kim S. S., Chen L., Zheng K., Davé R. N. Selection of silica type and amount for flowability enhancements via dry coating: contact mechanics based predictive approach. *Pharm. Res.*, 2023, Vol. 40, No. 12, pp. 2917–2933. doi:10.1007/s11095-023-03561-6.
6. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, Vol. 26, No. 1, pp. 62–69.
7. Valtsifer I., Huo Y., Zamashchikov V. V., Shamsutdinov A. Sh. et al. Sintez gidrofobnogo nanorazmernogo dioksida kremniya so sfericheskoy formoy chastits i ego primeneniye v ognetushashchikh poroshkovykh kompozitsiyakh na osnove struvita [Synthesis of hydrophobic nanosized spherical silica and its application in struvite-based fire-extinguishing powder compositions]. *Nanomaterials (Basel)*, 2023, vol. 13, no. 7, p. 1186. doi: 10.3390/nano13071186. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Д. Санникова — аспирант, инженер;
А. Ш. Шамсутдинов — кандидат технических наук, научный сотрудник;
Н. Б. Кондрашова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
В. В. Замашников — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;
И. В. Вальцифер — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

A. D. Sannikova — Graduate Student, engineer;
A. Sh. Shamsutdinov — PhD (Technical), Researcher;
N. B. Kondrashova — PhD (Chemistry), Researcher, Senior Researcher;
V. V. Zamashchikov — Dr. Sc. (Physico-Mathematical), Leading Researcher;
I. V. Valtsifer — PhD (Technical), Researcher, Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 19.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 19.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.