

ЮИОС

Исследовательская работа

**«Получение и изучение новых антипиренов,
модифицированных нано-TiO₂·nH₂O»**

Выполнила:

учащаяся 9 «В» класса
ГБОУ школы №2065 г. Москвы
Ужахова Р.Л.

Руководители:

Оболенская Л. Н.
к.х.н., учитель химии ГБОУ школы №2065 г. Москвы, н.с. ФТИ (МИРЭА)
Д.А. Киселёв
К.ф.-м.н., зав. лаб. каф. физики оксидных сегнетоэлектриков НИТУ МИСиС

Москва, 2021

Оглавление	
Команда	3
Введение	3
Литературный обзор	6
Основные этапы и даты	8
Обоснование выбора методов исследования	9
Материалы и методы исследования	9
<i>Использованные реактивы</i>	9
<i>Использованное оборудование</i>	11
<i>Схемы синтеза</i>	11
<i>Характеризация</i>	12
<i>Электронная спектроскопия поглощения</i>	12
<i>Сканирующая зондовая микроскопия</i>	13
<i>Обработка микрофотографий</i>	14
Получение образцов	15
Результаты исследования и их обсуждение	15
<i>Электронная спектроскопия поглощения</i>	15
<i>Сканирующая зондовая микроскопия</i>	16
<i>Гидрогели полититаната аммония без добавок</i>	16
<i>Гидрогели полититаната аммония с полиакрилатом натрия</i>	18
<i>Гидрогели полититаната аммония с полиакрилатом натрия и группами $(O_2)^{2-}$</i>	20
<i>Обобщение результатов СЗМ</i>	21
Первичная апробация	22
Выводы	23
Примерная себестоимость наиболее эффективного состава	23
Заключение	24
Перспективы	24
Благодарности	24
Отзывы	24
Список литературы	24

Команда

ФИО	ОУ и класс / организация и должность	Функция	Задачи
Ужахова Р.Л.	ГБОУ №2065; ученица 9«В»	Автор и исполнитель	Анализ литературы, планирование, синтез, характеристика, установление корреляций
Оболенская Л.Н.	ГБОУ №2065; учитель химии	Научный руководитель	организация работы команды; научное сопровождение обеспечения ресурсами; сопровождение в ходе синтеза и характеристики; огневые испытания.
Киселёв Д.А.	зав. лаб. каф. физики оксидных сегнетоэлектриков НИТУ МИСиС	Соруководитель	Обучение навыкам работы на сканирующем зондовом микроскопе

Введение

Актуальность

Увы, каждую весну горят многие ООПТ, например, заказник «Журавлиная родина», Москворецкий пойменный заказник.

Среди применяемых сейчас антипиренов наилучшие по сочетанию эффективности и экологической безопасности – полианионные. Они образуют полимерную гелеобразную сетку, замедляя испарение воды с защищаемой от огня поверхности. Один органический – полиакрилат натрия, другой неорганический – полифосфат аммония.

Недостаток полиакрилатных гелей – высокая вязкость. Их приходится подавать через дорогостоящие импортные установки высокого давления.

Действие многих других популярных антипиренов, например «Ливня» (рис. 1а,б), основано на формировании другой коллоидной системы – пены. Это хуже для применения на ООПТ.

В самом начале работы мы приготовили серии полиакрилатных и полифосфатных гидрогелей с различными соотношениями компонентов. Через ранцевой лесной огнетушитель «Ермак», применяемый при тушении природных (низовых) пожаров, 0.8%-ный полиакрилатный состав не давился никак. А 0.4%-ный не был гелеобразным. То же можно сказать про раствор полифосфата аммония (ПФА) с массовой концентрацией 1 г/л и 10 г/л (рис. 1в).



а



б

Рис. 1. Изучаю один из имеющихся аналогов (а – открываю упаковку, б – растворяю в 10 л воды для измерения высоты пены и её изменения во времени); изучаю реологические свойства полифосфатного состава (в)



в

Мотивация работы

Чистая вода для тушения малоэффективна. При низкой концентрации применяемых сейчас антипиренов пожаротушащие и, особенно, огнезащитные

свойства их смесей с водой также неудовлетворительны. А при повышении концентрации становится невозможным быстрое нанесение смеси на защищаемую или горящую поверхность (слишком вязкая). Мы предположили, что решением м.б. частичное наноструктурирование гидрогеля за счёт замены его анионной составляющей продуктами частичного гидролиза сольвата сульфата титанила (конечный продукт, получаемый в схожих условиях, – нано- TiO_2 [6]). Промежуточные продукты гидролиза представляют собой полититанаты – т.е., по сути, тоже полианионы. Кроме того, под действием надвигающегося пламени гидролиз идёт до конца, что приводит и поглощению тепла, и к образованию огнестойкой титаноксидной плёнки на защищаемой поверхности. Однако проверить это на практике раньше никто не пробовал. И раньше никто не изучал ни взаимное влияние золя пероксо-стабилизированного нано- TiO_2 и полиакрилатного гидрогеля, ни эффективность полититанатных гидрогелей (предположительно превращающихся под действием наступающего пламени в титаноксидную наноплёнку) в пожаротушении.

Работа начата в июне 2020 г. Сейчас подведён промежуточный итог; работа продолжается. Места выполнения: в период дистанционного обучения – дома, с ограниченным (безопасным) набором реагентов и оборудования (ультразвуковая ванна из магазина электроники, фильтры и т.д.). Основная часть работы сделана в химической лаборатории школы №2065 с использованием оборудования, поставленного в рамках городских проектов «Медицинский класс» и «Инженерный класс»; часть работы по сканирующей зондовой микроскопии – в НИТУ МИСиС.

Цель работы: изучение нового класса огнетушащих и огнезащитных титанатных наноматериалов.

Объект: полититанатные гидрогели и продукты их взаимодействия с полиакрилатом натрия и пероксидом водорода.

Предмет: синтез и характеристика полититанатных гидрогелей и продуктов их взаимодействия с полиакрилатом натрия и пероксидом водорода для установления корреляций «синтез – структура – свойства».

Гипотеза: полититанатные антипирены по эффективности не уступают традиционным полифосфатным и полиакрилатным, а скорее превосходят их за счёт своего перехода в наноплёнку TiO_2 под действием наступающего пламени.

В соответствии с целью и объектом поставлены следующие **задачи**.

1. Провести синтез серий образцов: гидрогелей полититаната аммония (эквимольярных по содержанию NH_3 растворам ПФА с массовой концентрацией 1 г/л и 10 г/л (далее – «эквив. 1 г/л ПФА» и «эквив. 10 г/л ПФА»), соответственно) и гидрозолей нано- TiO_2 , стабилизированного пероксокомплексами Ti(IV) с 0.8%-ным полиакрилатом натрия
2. Изучить структуру полученных образцов
 - а) энергию межзонных электронных переходов
 - б) микроморфологию (методом сканирующей зондовой микроскопии, далее СЗМ, и динамического светорассеяния).

3. Сопоставить характеристики гидрозоля оксида-пероксида $Ti(IV)$ и его смеси с гидрогелем полиакрилата натрия и сделать вывод о взаимном влиянии данных коллоидов.

4. Сопоставить огнетушащие и огнезащитные свойства полученных образцов с двумя основными коммерческими аналогами (полиакрилатом натрия и полифосфатом аммония (далее ПФА)), сделать выводы, наметить перспективы.

Новизна состоит в том, что впервые получена и изучена серия полититанатных коллоидных систем, содержащих катионы аммония и, в ряде случаев, полиакрилат натрия и пероксид водорода.

Теоретическая значимость: было впервые изучено взаимное влияние двух дисперсных систем – гидрозоля оксида-пероксида титана и гидрогеля полиакрилата натрия и установлено, что в гибридной коллоидной системе планарные размеры частиц дисперсной фазы равны 1.0–1.6 мкм перепад высот от 8 нм до 60 нм (монотонно увеличивается при уменьшении концентрации H_2O_2); энергия несобственного межзонного электронного перехода ~ 1.7 эВ.

Практическая значимость: обнаружено, что для борьбы с лесными пожарами оптимален гидрогель полититаната аммония с содержанием титанатов аммония, эквивалентным 10 г/л ПФА.

Потенциальные потребители: малые группы тушения, работающие на ООПТ, в самой ближайшей перспективе – ДЛП ЦР, ДОП МГУ и ДПК Красногорска. Отзыв от последней организации приведён в конце.

Литературный обзор

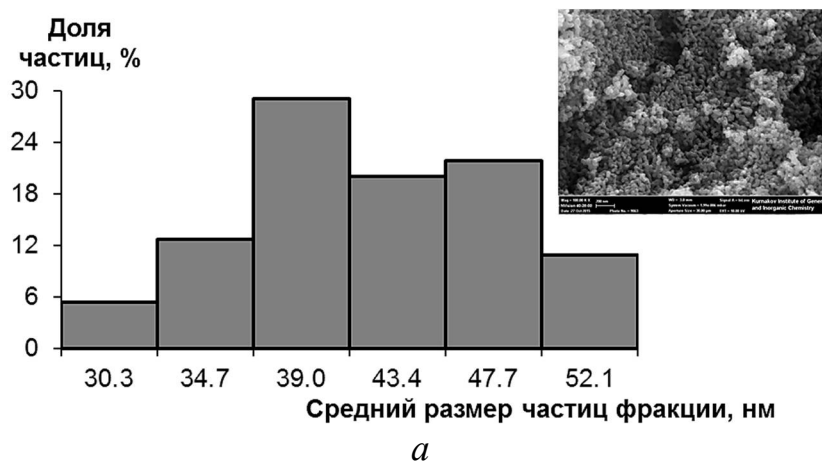
Для защиты поверхностей от огня используются разные полианионы. Одним из них является полиакрилат, который является основным компонентом патентованных коммерческих огнезащитных гелей FireIce и FireSorb. Принцип действия этого геля заключается в образовании трёхмерной сетки, удерживающей воду, обладающей низкой теплопроводностью и высокой теплоёмкостью, что создаёт эффективный защитный слой на обрабатываемой поверхности. В частности, в США гель полиакрилата калия применяется для защиты деревянных строений при надвигающихся лесных пожарах [1]. Полиакрилат натрия также используется в качестве огнезащитного геля; в одной из работ было показано, что его комбинация с гидромагнезитом обладает крайне высокими огнезащитными свойствами [2]. Исследователи из Китая обнаружили, что молекулярная масса в 68 000 Да является оптимальной с точки зрения прочности образующегося при обугливания слоя, равномерности распределения в нём пузырьков (а значит, и теплоизолирующих свойств), и в конечном счёте, с точки зрения их огнезащитных способностей [3]. Недостаток полиакрилата – высокая вязкость огнетушащих гелей на его основе, делающая необходимым применение установок высокого давления и ограничивающая его применение в малых средствах тушения (в частности, ранцевых лесных опрыскивателях).

Полифосфат аммония – пример неорганического полимера (полианиона), широко используемого в огнезащитных средствах. Принцип его действия основан на взаимодействии с подлежащим слоем горючего материала и

образовании вспученного углеродного слоя с низкой теплопроводностью, обладающего теплоизолирующими и, следовательно, огнезащитными свойствами [2, 4]. Кроме того, способность к эндотермическому разложению делает его хорошим охладителем поверхностей [5].

Для применения на ООПТ нужно подбирать как можно менее вязкие растворы при сохранении огнетушащей и огнезащитной способности, а также стараться избегать применения солей магния, несмотря на их эффективность, по причине их высокой коррозионной активности.

С чисто научной точки зрения предпосылками данной работы были результаты работы Оболенской и др. по отжигу как самого сольвата сульфата титанила, так и его смесей с сульфатом аммония, пероксодисульфатом аммония, конц. пероксидом водорода и аддуктом пероксида водорода с карбамидом (гидроперитом). Окрашенные пероксокомплексы Ti(IV) традиционно используются для качественного и количественного анализа [7]. Их яркая окраска связана с поляризацией связи O–O под действием атомов Ti(IV). С другой стороны, устойчивость и растворимость в воде пероксокомплексов Ti(IV) сделали достаточно распространённым т.н. «пероксо-путь» синтеза титаноксидных наночастиц. При отжиге пероксокомплексы разрушаются с выделением кислорода, что оказывает крайне сильное влияние на микроморфологию и фазовый состав титаноксидных продуктов [8]. С помощью СЭМ (ИОНХ им. Курнакова) и РФА (ФТИ МИРЭА) было установлено [9], что образец, полученный с добавлением $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, состоит из частиц TiO_2 размером 28–50 нм; на гистограмме распределения (*рис. 2*) присутствует один максимум, соответствующий фракции частиц размером 35–39 нм (29%). Размер частиц продукта отжига аналогичной пероксодержащей смеси оказался чуть меньше (25–49 нм; основная фракция (42%) – от 34 до 39 нм).



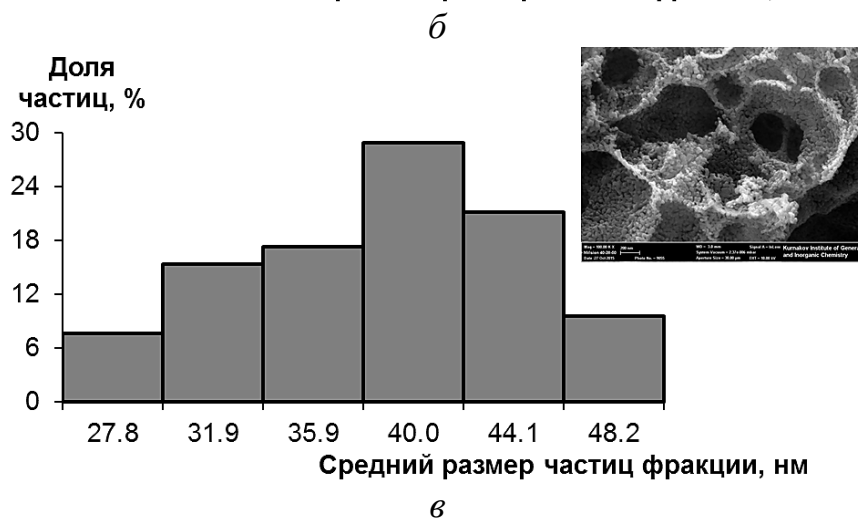
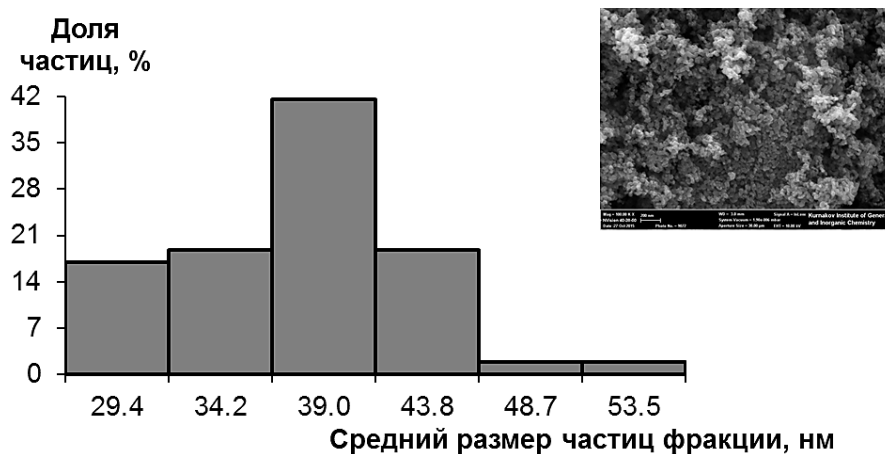


Рис. 2. Микрофотографии (СЭМ; увеличение $\times 100000$) и гистограммы распределения частиц по размерам продуктов отжига смесей $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (а), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$ (б) и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (в)

Термодеструкция систем TiO_2 -полиакрилат описана, например, в [12], а перспективность применения TiO_2 как «ретарданта» при огнезащите – в [13].

Основные этапы и даты

Разновидность «дорожной карты» приведена в *таблице 1*.

Таблица 1. Основные этапы работы

Рубежные даты	Краткая характеристика этапа
25.05.20	Исследование задумано, презентовано в Тимсе детям с вышки на экостанции в «Журавлиной родине»
Начало июня 2020 г.	Проведён анализ литературных данных, найден А.Абдуллатыпов, к.б.н., давно изучавший данную тему; выбраны составы-прототипы, произведены расчёты, проведены пробные синтезы с полиакрилатом натрия
12.06.20	Проведены огневые испытания (на пожарной станции в Нахабино) составов с полиакрилатом натрия
Конец июня 2020 г.	Проанализированы результаты испытаний;; часть


	составов изучены методом СЗМ в ЦКП МИСиС; проведены пробные синтезы составов с ПФА
13.07.20	Проведены огневые испытания составов с полифосфатом аммония
сентябрь-октябрь 2020 г.	Получены и изучены серии образцов, начато оформление работы
ноябрь-декабрь 2020 г.	Закончено оформление полученных к настоящему времени результатов, работа представлена на XII Городском Экофоруме МДЮЦ ЭКТ (лауреат) и конференции НИТУ МИСиС «Создаём будущее вместе» (призёр секции «Материаловедение»); получено согласие на публикацию в журнале СУНЦ МГУ «Потенциал» (начато оформление статьи)
наст.вр.	продолжается получение новых результатов и оптимизируется (сокращается по мере возможности в соответствии с лимитом) письменная работа

Обоснование выбора методов исследования

Приведено в файле <https://yadi.sk/i/if5Jnaqs1u1KgA>.

Материалы и методы исследования

Использованные реактивы

Водный раствор аммиака	
------------------------	--

Полиакрилат натрия



Полифосфат аммония



Водный раствор пероксида водорода (имп.)



37%-ный раствор пероксида водорода (ГОСТ 177-80)



Сольват сульфата титанила

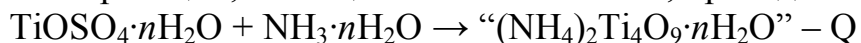


Использованное оборудование

Приведено в файле по ссылке <https://yadi.sk/i/DofDIQWbVuy2zw>.

Схемы синтеза

Схема реакции, лежащей в основе синтеза, приведена на *рис. 3*.



Концентрация «полититанатов» выбиралась исходя из данных о наиболее часто применяемых массовых концентрациях ПФА (1 г/л и 10 г/л), а массовая

доля полиакрилата натрия была такой же, как наиболее применяемая при реальном тушении возгораний – 0.8% (иногда 0.4%).

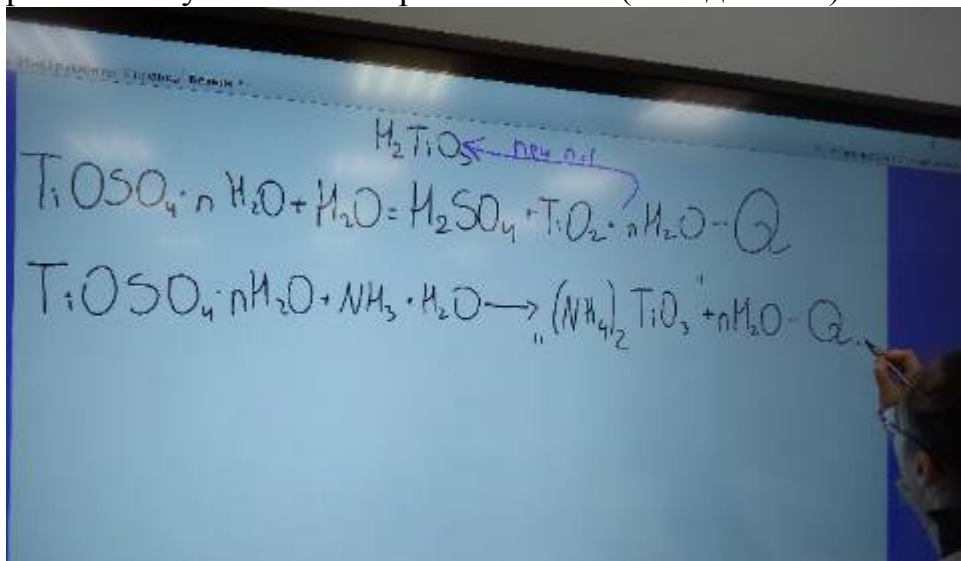


Рис. 3. Химизм процесса (упрощённо)

Схемы синтеза

1. Гидрогели полтитаната аммония без добавок были получена смешением $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 5.4М NH_3 (при мольном отношении 1:2) и дистиллированной воды; составы были эквимольярны по аммиаку растворам с 1 и 10 г/л ПФА.
2. Серия с полиакрилатом натрия

Этап 1: получение гидрогеля смешением 1.5 г дигидрата сульфата титанила с 3 мл 5.4М водного раствора аммиака (для мольного отношения 1:2) и 197 мл дистиллированной воды

Этап 2: добавление 1.6 г полиакрилата натрия; гомогенизация блендером

3. Серия с пероксидом водорода и полиакрилатом натрия

Этап 1: получение гидрозоля смешением 1.5 г дигидрата сульфата титанила с 200 мл 1.3М либо 13М водного раствора пероксида водорода

Этап 2: добавление 1.6 г полиакрилата натрия; гомогенизация блендером

Характеризация

Электронная спектроскопия поглощения

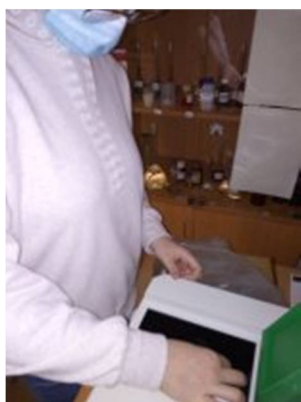
Электронные спектры поглощения записаны на спектрометре «Экрос» в нашей школе (рис. 4). Изначально был записан фоновый спектр (водс либо полиакрилатного гидрогеля), который затем вычитался.



а



б



в



г

Рис. 4. Запись электронных спектров поглощения (отбираю пробу (*а*), переношу в кварцевую кювету (*б*), ставлю кювету в спектрофотометр (*в*), задаю параметры записи спектра (*г*))

Сканирующая зондовая микроскопия

Рельеф поверхности отдельных образцов получен на сканирующей зондовой нанолaborатории NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме сканирования с использованием кантилевера NSG10 (Tipspano, Эстония) в ЦКП МИСиС. Основной массив данных получен в школе с помощью сканирующего зондового микроскопа Phywe Compact, в контактном режиме. Подробнее <https://yadi.sk/i/wXdT02s4txDqTA>.

Соответственно, я сначала научилась тонкому ручному сближению зонда с образцом на примере монетки (<https://yadi.sk/i/i-46yWB9QbD0AA>, <https://yadi.sk/i/DCK-BJn23N1OXA>), а уже потом начала сканировать свои образцы (*рис. 5*). Сканов было очень много; в данную работу включены только последние серии, т.к. они наиболее продуманные (с т.зр. подбора образцов).

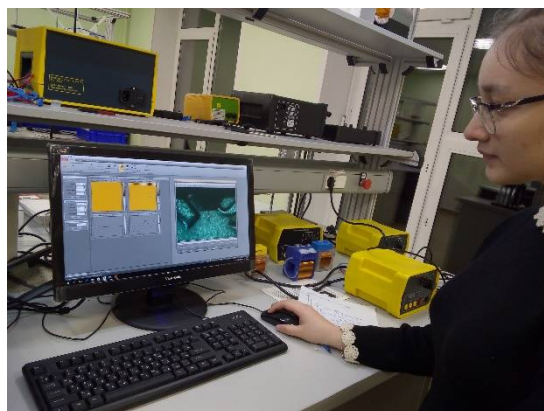


а



б

Рис. 5. Капаю состав на металлический диск-подложку для сканирования после высушивания (*а*), устанавливаю диск с высушенной каплей образца на магнитный предметный столик микроскопа (*б*), проверяю, правильно ли задала параметры сканирования (*в*)

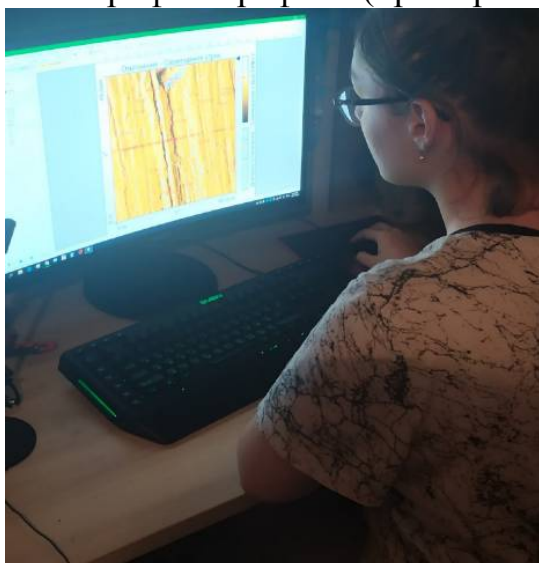


в

Обработка микрофотографий

Я промерила размеры частиц на микрофотографиях (пример на *рис. 6*).

Рис. 6. Промер частиц на микрофотографии образца с помощью программы TopView (обычно делала 120–150 измерений)



Получение образцов

Описано в файле по ссылке <https://yadi.sk/i/vJ4H2NeA2DpmDQ>.

Результаты исследования и их обсуждение

Электронная спектроскопия поглощения

Увеличение концентрации сольвата сульфата титанила должно было подавлять гидролиз, а повышение рН за счёт увеличения концентрации аммиака – усиливать. И при сопоставлении спектров стало видно, что повышение концентраций обоих реагентов привело к усилению гидролиза и формированию нано- TiO_2 . Также стало видно, что полиакрилат тормозит гидролиз сульфата титанила (рис. 7).

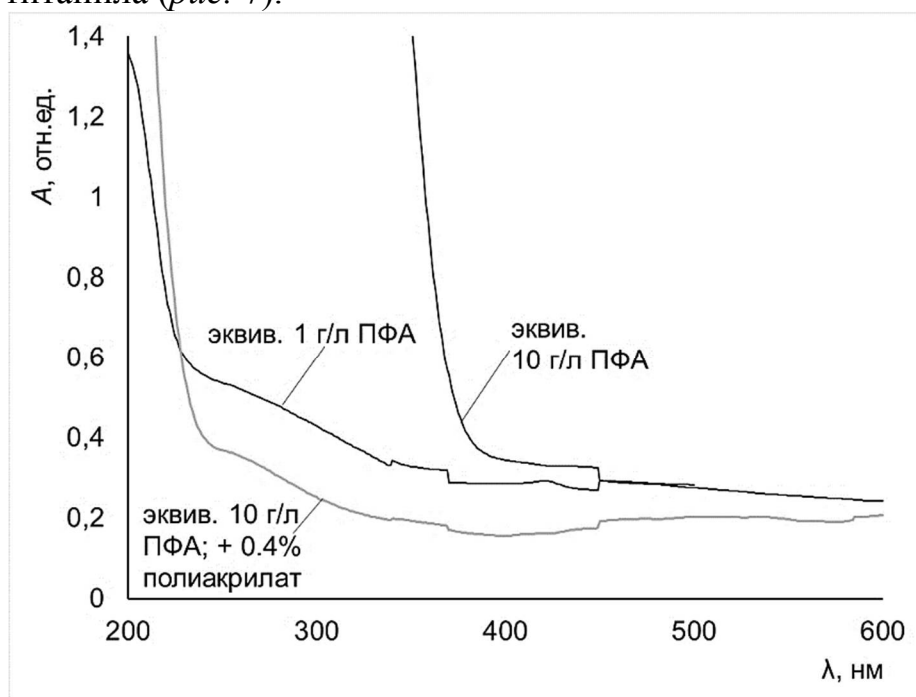
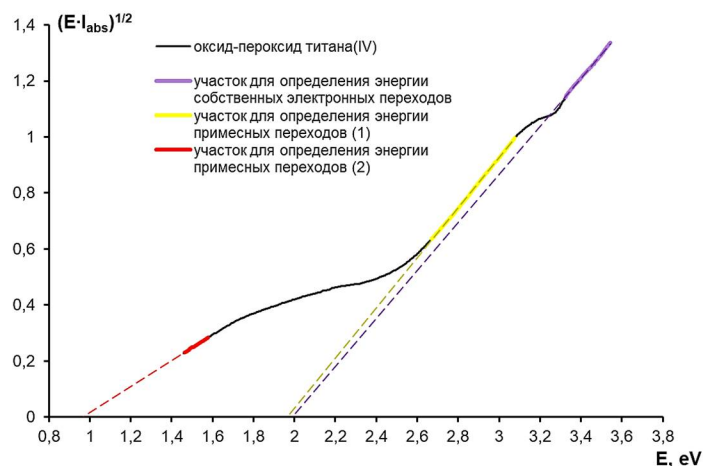


Рис. 7. Электронные спектры поглощения гидрогелей полититаната аммония, эквимольярных по аммиаку составов с массовой концентрацией ПФА, равной 1 г/л (а) и 10 г/л

Пример определения ширины запрещённой зоны приведён на рис. 7.

Рис. 7. Перестроенный электронный спектр поглощения гидрогеля с H_2O_2



Сканирующая зондовая микроскопия

Гидрогели полтитаната аммония без добавок

В полтитанатных гидрогелях, не подвергавшихся термической обработке, при сканировании в ЦКП МИСиС максимальный перепад высот оказался ~ 70 нм – и для менее концентрированного (рис. 8 а,б), и для (рис. 8 в,г)).

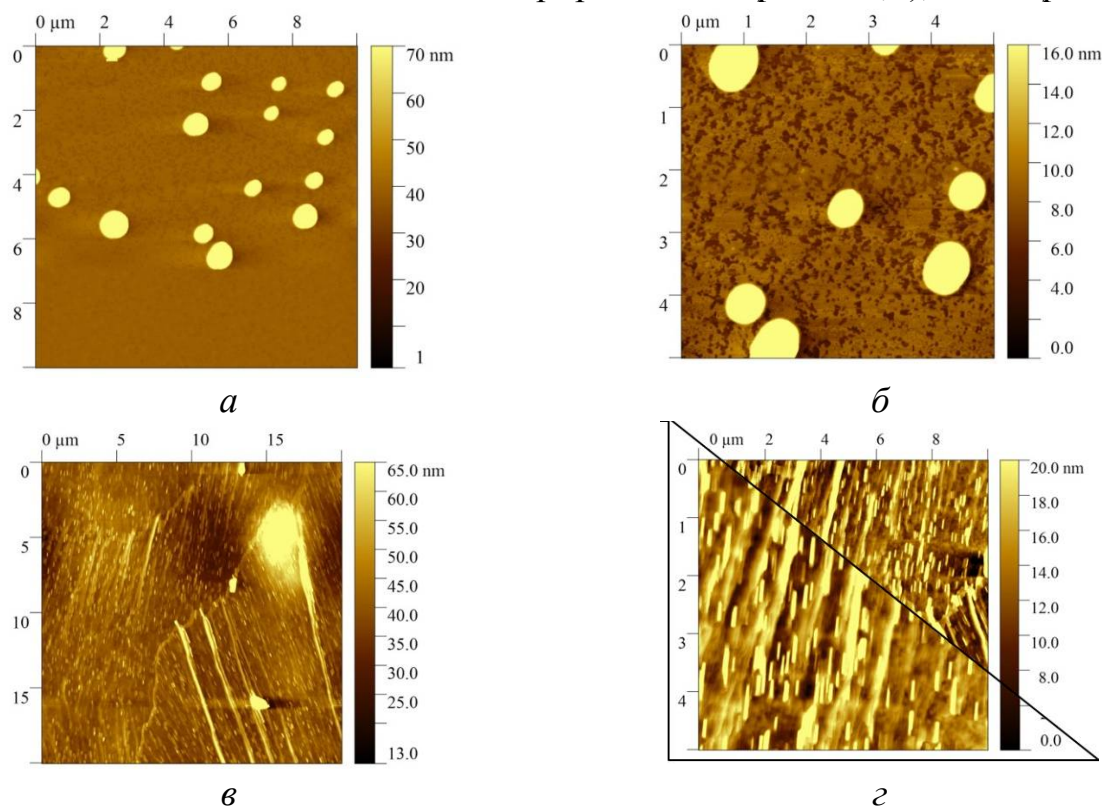
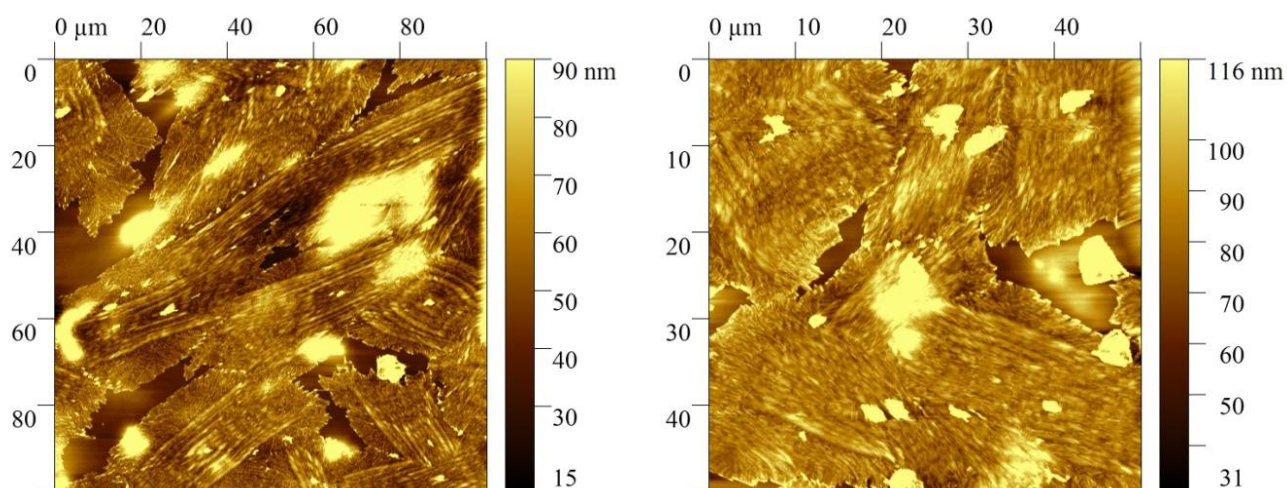


Рис. 8. Изображения характерного участка плёнки из образца «эквивалент 1 г/л ПФА» (а, б) и «эквивалент 10 г/л ПФА» (в, г) через неделю хранения

В более концентрированном образце, при захвате участка 40×40 мкм, перепад высот оказался чуть больше – до 116 нм (рис. 9). Однако, как видим, он более-менее попадает в «нано-диапазон», что в сочетании с отличными от объёмных веществ свойствами (будут показаны ниже) позволяет относить данный антипирен к классу 2D-наноматериалов.



*a**б*

Рис. 9. Изображения «большого» участка плёнки из образца «эквивалент 10 г/л ПФА» (*a, б*) через неделю хранения

Из чисто научного «любопытства» тот же «эквивалент 10 г/л ПФА» был рассмотрен также через 5 мес. хранения при комнатной температуре (*рис. 10*).

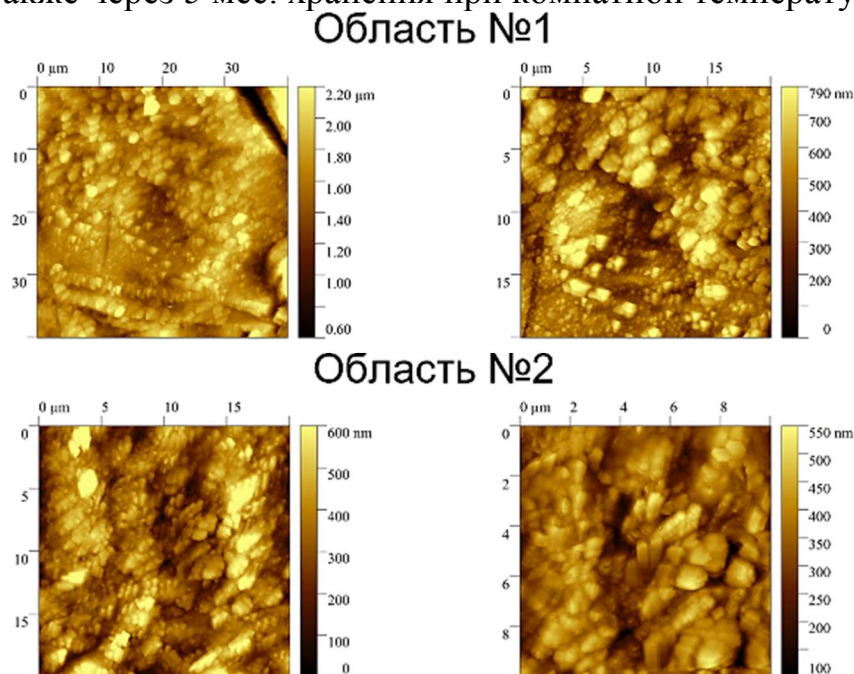


Рис. 10. Изображения «большого» участка плёнки из образца «эквивалент 10 г/л ПФА» (*a, б*) через неделю хранения

При длительном хранении частицы скоагулировали до субмикронного, а в одном случае даже до микронного размера. Но на практике антипирены готовят непосредственно перед тушением.

На *рис. 11* приведены изображения типичных участков плёнок, образовавшихся под действием пламени из гидрогелей полититаната аммония, эквимольных по аммиаку составов с массовой концентрацией ПФА, равной 1 г/л (*a*) и 10 г/л (*б*). Видно, что под действием пламени (максимальная температура $\sim 1570^\circ\text{C}$ на краю восстановительной части) наночастицы, окончательно превращаясь в TiO_2 , агрегируют – укрупняются в ~ 3.5 раз.

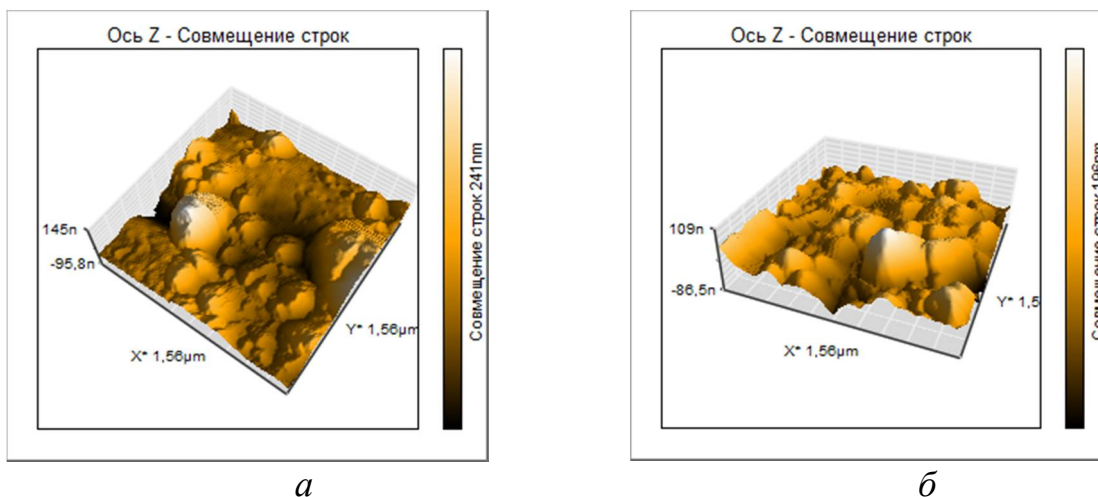


Рис. 11. 3D-изображения характерных участков поверхности плёнок, полученных действием пламени на гидрогели полититаната аммония, эквимольных по аммиаку составам с 1 г/л (а) и 10 г/л (б) ПФА

Гидрогели полититаната аммония с полиакрилатом натрия

На рис. 12 приведены изображения участков аналогичных плёнок, содержащих 0.8%-ный полиакрилат натрия. Морфология этих плёнок была изучена и до атаки огнём, и после. Для плёнки из гидрогеля, эквимольного 10 г/л ПФА, сканы были сделаны на обоих микроскопах. По сканам из ЦКП МИСиС видно, что планарные размеры частиц – от 73 до 158 нм; распределение близко к мономодальному (и по форме близко к функции Гаусса); размытый максимум (73%) приходится на фракцию с размерами от 90 до 124 нм.

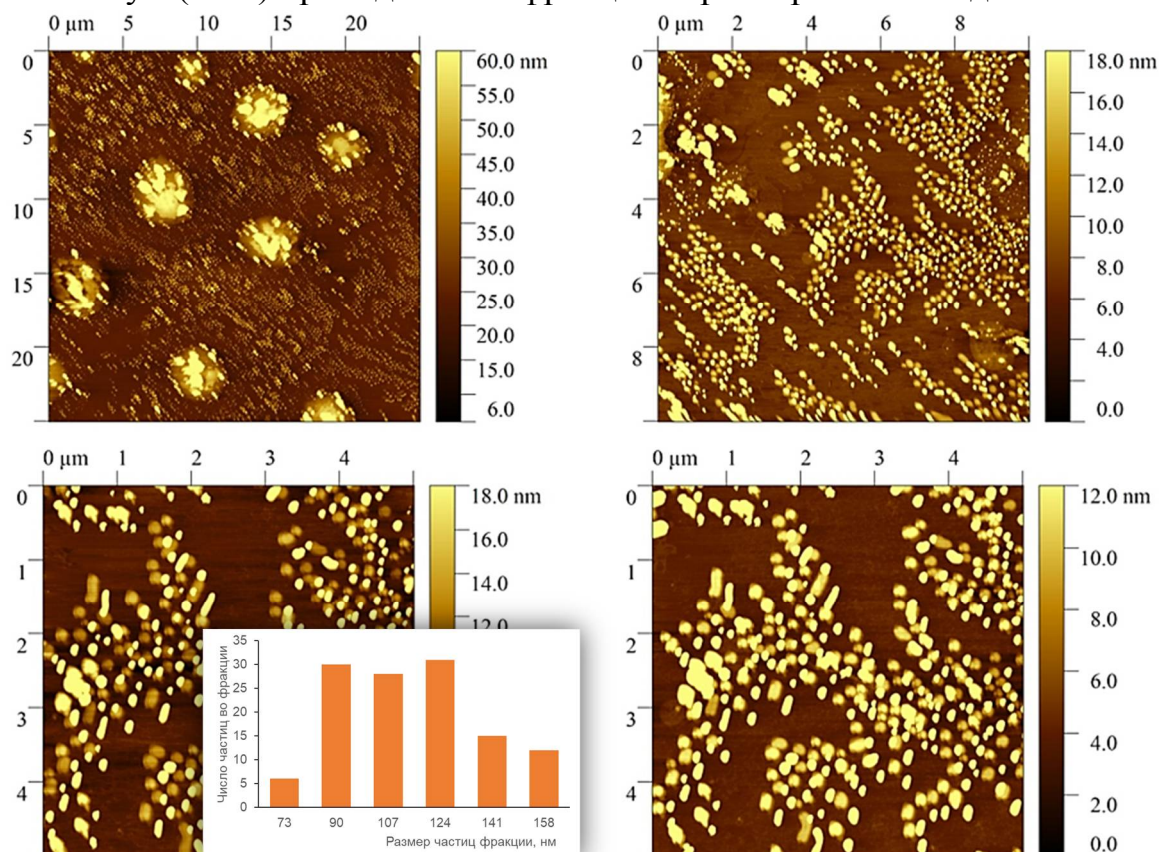
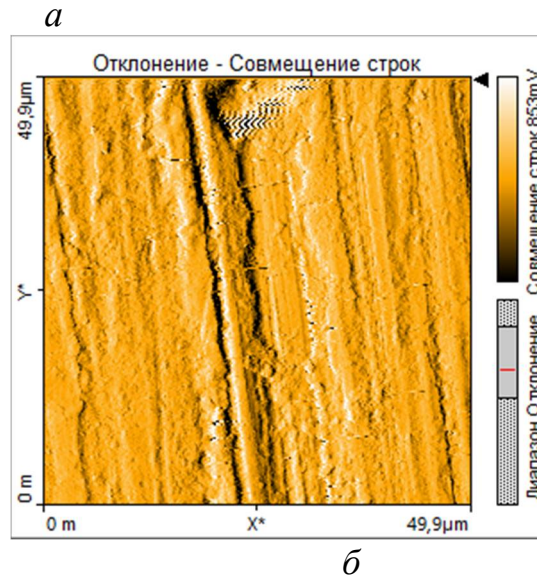


Рис. 12. Изображения типичных участков плёнки, полученной при с.у. из содержащего 0.8%-ный полиакрилат натрия гидрогеля полтитаната аммония, эквимольярного 10 г/л ПФА; получены в ЦКП МИСиС (а; на врезке – гистограмма распределения частиц по размерам) и в школе (б)



Отметим, что перепад высот находится, преимущественно, в пределах до 20 нм, что хорошо согласуется с данными работы [13].

Сопоставим 3D-изображения типичных участков плёнок (рис. 13).

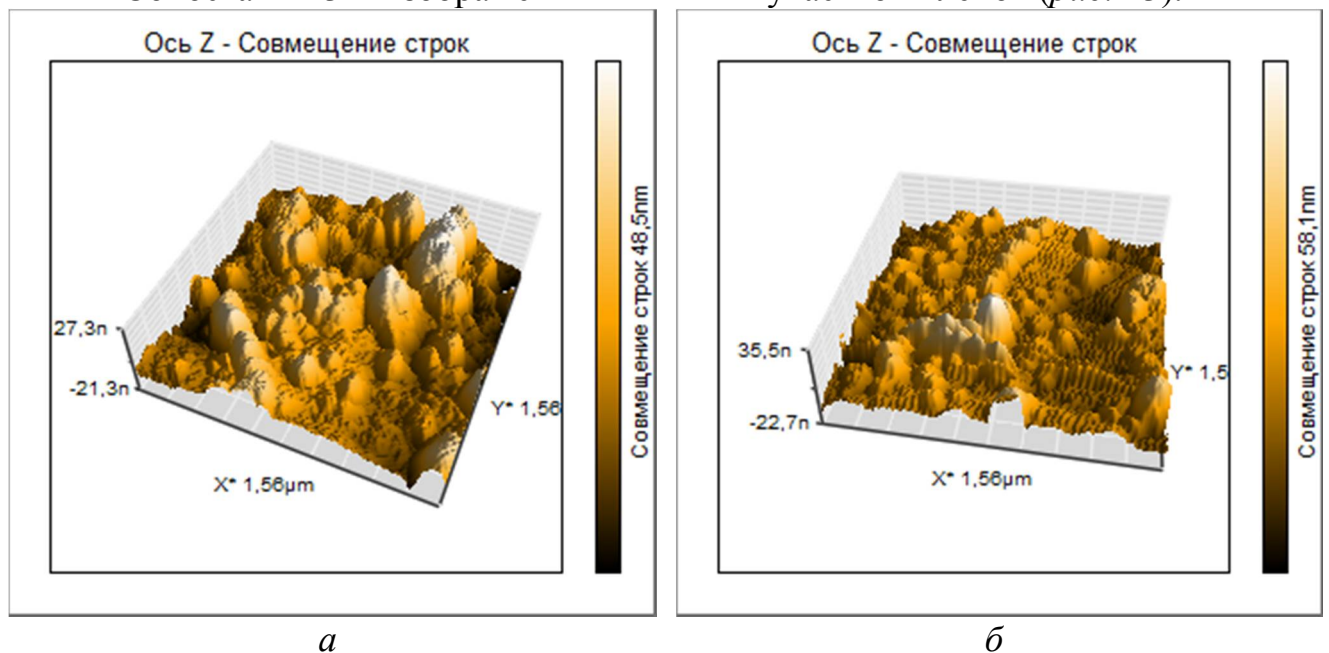


Рис. 13. 3D-изображения характерных участков поверхности плёнок, полученных из модифицированных 0.8%-ным полиакрилатом натрия гидрогелей полтитаната аммония, эквимольярных 1 г/л (а) и 10 г/л (б) ПФА.

Перепад высот, в пределах статистической погрешности, одинаков. После прохождения поверхностей огнём частицы укрупняются (рис. 14).

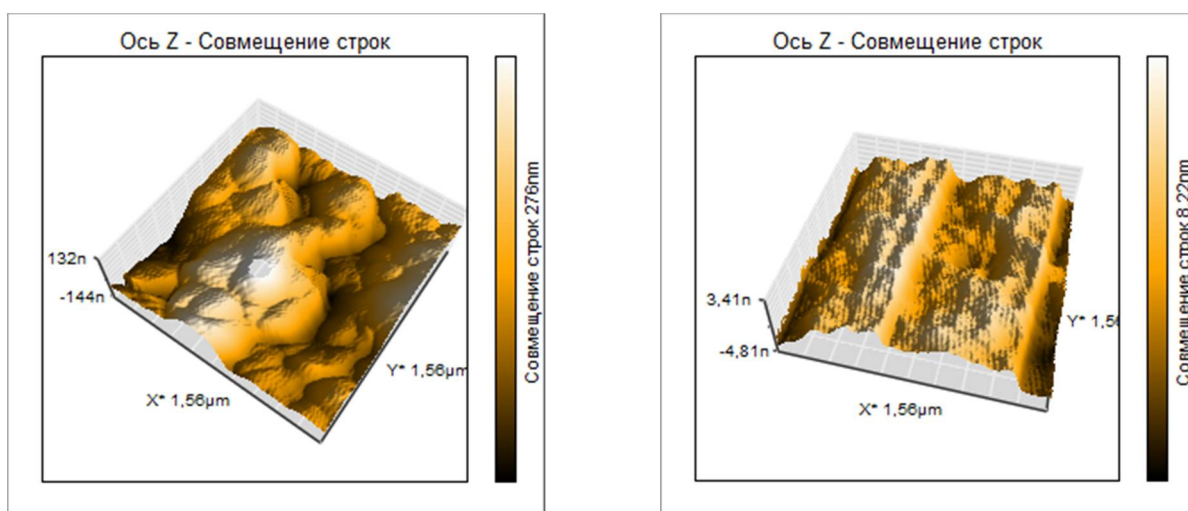
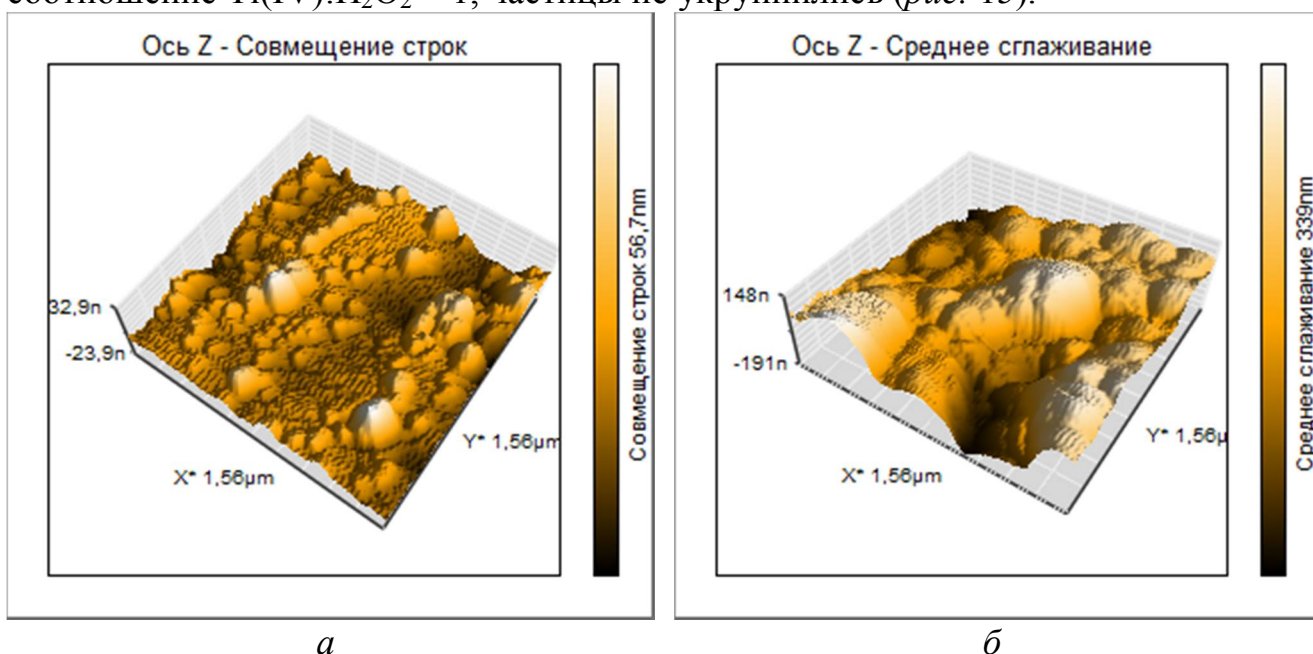


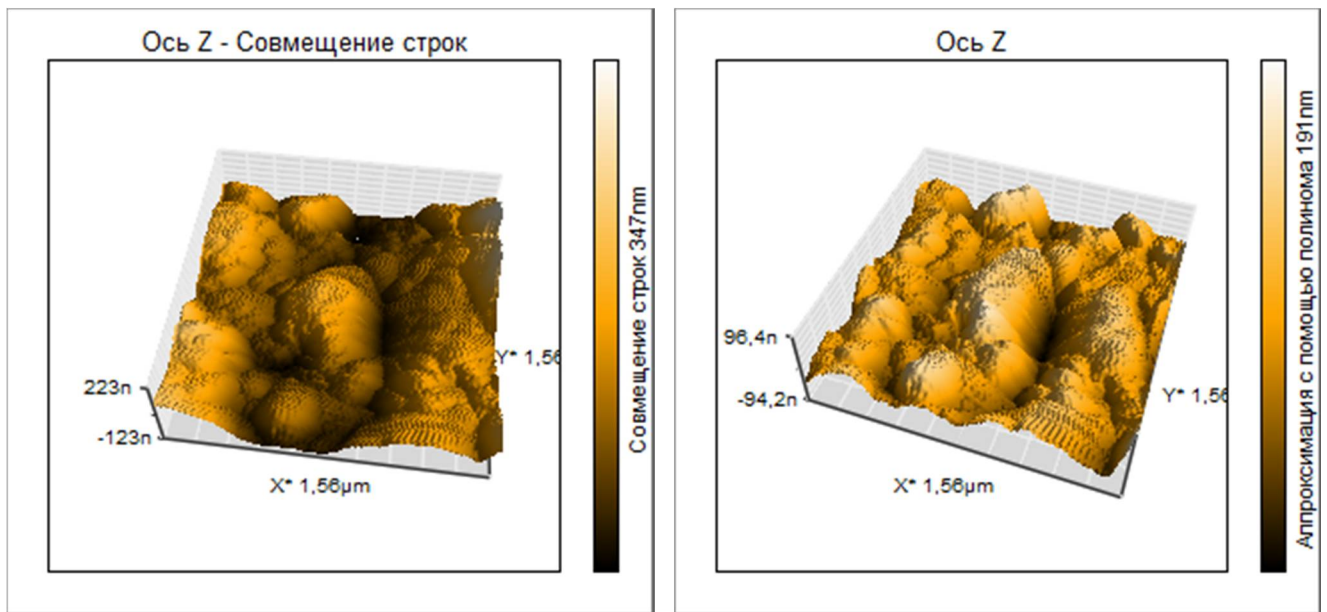
Рис. 14. Характерные участки поверхности плёнок (3D), полученных под пламенем из гидрогелей полититаната аммония, эквимольных (по NH_3) составам с 1 г/л (а) и 10 г/л (б) ПФА, содержащих 0.8%-ный полиакрилат натрия

Гидрогели полититаната аммония с полиакрилатом натрия и группами $(\text{O}_2)^{2-}$

Судя по изображениям пероксо-модифицированных гидрогелей до термической обработки, вертикальные размеры их частиц не отличаются от беспероксидных аналогов. Поэтому, чтобы не сокращать, мы их не привели.

Самым интересным оказалось то, что при отжиге состава, в котором соотношение $\text{Ti(IV)}:\text{H}_2\text{O}_2 \sim 1$, частицы не укрупнились (рис. 15).





а

б

Рис. 15. 3D-изображения характерных участков поверхности плёнок, полученных действием пламени на модифицированные полиакрилатом натрия и пероксидом водорода гидрогели полтитаната аммония, эквимольные по аммиаку составам с 1 г/л (а – исходное изображение, б – после сглаживания) и 10 г/л (в – исходное изображение, г – после сглаживания) ПФА

Обобщение результатов СЗМ

Из табл. 2 и диаграммы на рис. 16 видно, что под действием пламени почти любые наночастицы, превращаясь в титаноксидные, агрегируют – укрупняются в ~ 3.5 раз. Исключение составляют наночастицы в составе "полтитанат аммония (~ 1 г/л ПФА) – полиакрилат натрия – пероксокомплексы Ti(IV)". При отжиге данной системы размеры частиц практически не изменяются. Это полностью перекликается с изложенными в начале работы данными: в присутствии заметного избытка пероксидных лигандов они встраиваются в титаноксидную кристаллическую решётку, приобретают благодаря этому высокую термическую устойчивость и эффективно выполняют функцию capping-agent всё время превращения титанатов в диоксид титана. В то же время аммиак, не образующий устойчивых комплексов с титаном(IV), быстро улетает, переставая влиять на pH.

Таблица 2. Перепад высот в образцах на основе полтитаната аммония

Массовая концентрация ПФА, которой эквивалентен состав	без модификаторов		с полиакрилатом натрия		с полиакрилатом натрия и пероксидами	
	при с.у.	после огня	при с.у.	после огня	при с.у.	после огня
1 г/л	65	241	49	276	20	57
10 г/л	70	196	58		60	347

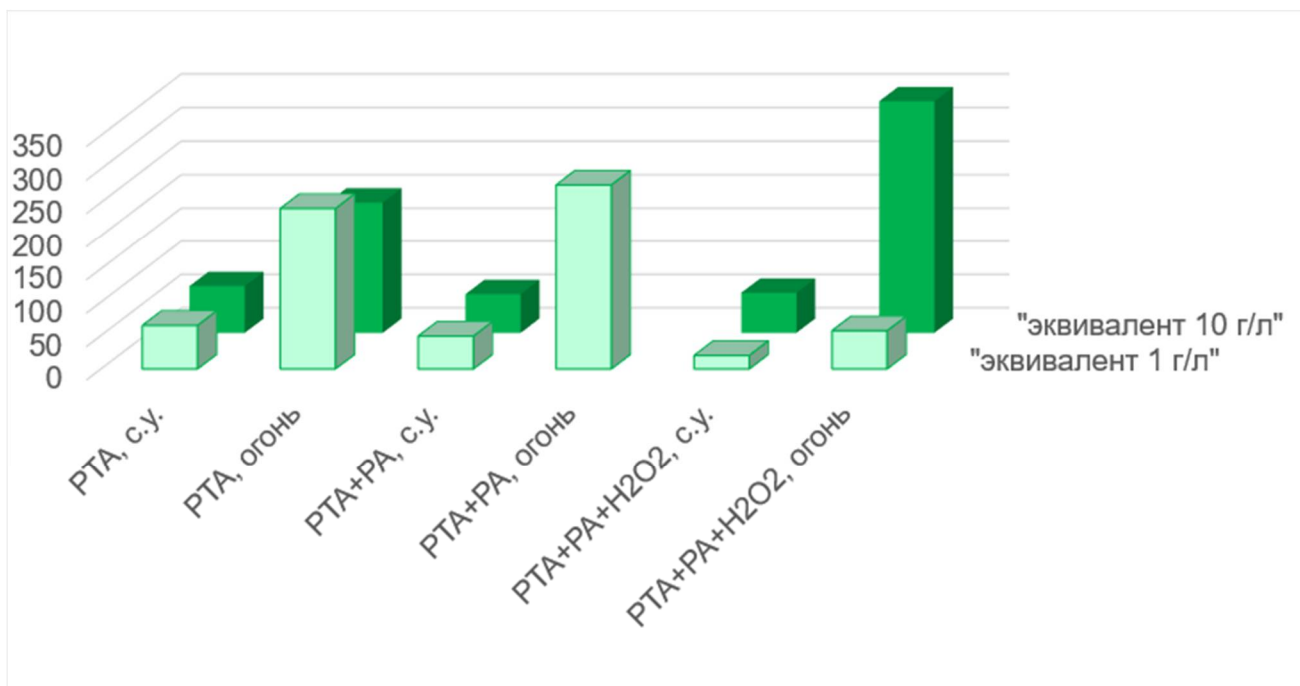


Рис. 15. Сопоставление перепада высот в плёнках из различных составов

Первичная апробация

Мы масштабировали все навески и объёмы для приготовления 10-литровых порций составов. Фото доступны по ссылке <https://yadi.sk/d/9rdiWiW8HmrRpQ>.

Гидрогель на основе полититаната аммония при огневых испытаниях показали эффективность, сопоставимую с ПФА и чмстым полиакрилатом натрия, а в ряде случаев – превосходящую её.

Данные обобщены на диаграмме (рис. 16).

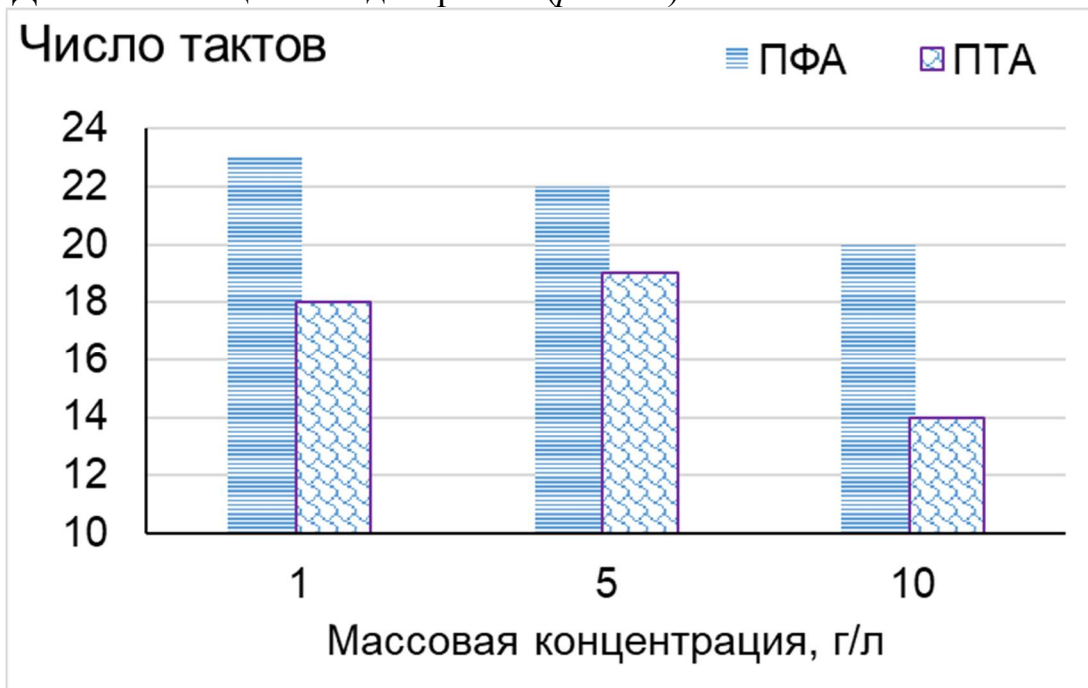


Рис. 16. Сопоставление огнетушащих свойств наших полититанатных гидрогелей и коммерческих полифосфатных (при активном тушении)

Видео доступно по ссылкам <https://yadi.sk/i/Q1HIJ8zEt86o1g> и <https://yadi.sk/d/qKpt8aJ3fjEzqw>.

Из гидрогеля полититаната аммония, эквимолярного 1 г/л ПФА, с полиакрилатом натрия (4 мл на дощечке) под прямой струёй из строительного фена вода испарилась через 50 с. Из его аналога с H_2O_2 – за 40 с. Испытание было проведено несколько раз, время усреднено.

Далее мы (точнее, лично Р. Ужахова, поскольку работа школьников со спиртовкой не противоречит ТБ) испытали устойчивость зубочисток, пропитанных нашими составами), к действию пламени спиртовки. Они загорались только при повторном внесении в пламя – маловероятном при реальном наступающем пожаре (огонь, как правило, проходит территории однократно). Видео доступно по ссылке <https://yadi.sk/d/eqw7HHn-ObnTJg>.

Выводы

С т.зр. **фундаментальных исследований** наиболее значимым результатом можно считать проведённую впервые характеризацию коллоидной системы, полученной из гидрозоля оксида-пероксида титана и гидрогеля полиакрилата натрия: планарные размеры частиц дисперсной фазы 1.0–1.6 мкм; перепад высот до 8 нм; энергия несобственного межзонного электронного перехода ~1.7 эВ.

С т.зр. **практического применения** для борьбы с лесными пожарами оптимальным, на данный момент исследований, оказался гидрогель полититаната аммония с содержанием титанатов, эквивалентным 10 г/л ПФА, и модифицированный 0.8%-ным полиакрилатом натрия:

- имеет нейтральный рН (~6.5)
- защищает поверхность соломенных изделий от прямого воздействия пламени горелки в течение, по крайней мере, 2 мин
- при активном пожаротушении позволяет уменьшить число тактов боя из РЛЮ «Ермак» на ~25% (по сравнению с чистым полиакрилатом)
- нетоксичен
- может храниться длительное время
- по данным электронной спектроскопии поглощения, близок к диоксиду титана (ширина запрещённой зоны ~3.2 эВ).

Примерная себестоимость наиболее эффективного состава

Мы составили примерную смету расходов на материалы для приготовления 10 л состава, проявившего интегрально наилучшие свойства (описан в предыдущем пункте). Данные приведены в таблице 3.

Таблица 3. Примерная смета (цены взяты на 14.01.21 г)

Реагент	Стоимость	Цена (в расчёте на 10 л готового состава)
$TiOSO_4 \cdot 2H_2O$	260 р./кг	52 р.
$NH_3 \cdot H_2O$	31 р./уп. (0.9 кг)	31 р.
Navisap	148 р./кг	14 р.
Итого		97 р.

Заключение

Результаты исследования м.б. использованы штатными и добровольными пожарными, понимающими необходимость совершенствования средств пожаротушения, применяемых на ООПТ.

Перспективы

Охарактеризовать полученные составы методами электронной спектроскопии диффузного отражения, просвечивающей электронной микроскопии и т.д.; прецизионными измерениями (прежде всего, методом дифференциально-сканирующей калориметрии) и расчётами подтвердить или опровергнуть пригодность для применения в борьбе с пожарами пероксостабилизированного нано-антипирена; «пройти» весь диапазон соотношений для выявления оптимальных; опубликовать результаты в открытой печати, чтобы принести пользу лесам.

Благодарности

Выражаем огромную признательность А.В. Абдуллатыпову (к.б.н., н.с. Института фундаментальных проблем биологии РАН), к.ф.-м.н. В.Н. Курьякову, а также добровольным пожарным из ДЛП ЦР и ДПК Красногорска. Благодарим экспертов XII Городского экофорума (МДЮЦ ЭКТ) и конференции «Создаём будущее вместе» (НИТУ МИСиС) за высокую оценку работы и конструктивные замечания (учтённые в данном варианте работы).

Отзывы

Сканы отзывов соруководителя данной работы от НИТУ МИСиС и руководителя ДПК Красногорска доступны по ссылке <https://yadi.sk/d/StjmuyrwDSgVTw>.

Список литературы

1. Susan Warner. The Wall Street Journal, June 23, 2003.
2. Liodakis S., Tsapara V., Agiovlasis I.P., Vorisis D. Thermochemica Acta. 2013; V. 568, P. 156-160. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.06.011>.
3. Xu Q., Lu B., Wang G., Zhao J. Paint and Coatings Industry, 2009, URL: http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotal-TLGY200906000.htm
4. National Research Council (US) Washington (DC): National Academies Press (US); 2000. 12, Ammonium Polyphosphates. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK225644/>
5. Dittrich, B.; Wartig, K.-A.; Mülhaupt, R.; Schartel // B. Polymers. 2014. V. 6. PP. 2875–2895.
6. Кузьмичева Г.М., Оболенская Л.Н., Савинкина Е.В. пат. 2520100 РФ 2014
7. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. Изд-во «Химия», 1970, С. 227
8. Nag M., Ghosh S., Rana R. et al. Controlling phase, crystallinity, and morphology of titania nanoparticles with peroxotitanium complex: experimental and theoretical insights // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 19. No. 1. PP. 2881–2885

9. Savinkina E.V., Obolenskaya L.N., Kuzmicheva G.M. et al. Introduction of peroxo groups into titania: preparation, characterization and properties of the new peroxo-containing phase // *CrystEngComm.*, 2015, 17, 7113–7123
10. Savinkina E. V., Obolenskaya L. N., Kuzmicheva G. M., Morozov I. D., Chumakov R. G. Effects of peroxo precursors and annealing temperature on properties and photocatalytic activity of nanoscale titania // *Journal of Materials Research.* – 2018. – V. 33. – No. 10. – P. 1422–1432
11. Zhahg H. and Banfield J.F. «Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂» // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. No. 15. PP. 3481–3487
12. Tao, Wan & Fei, Feng & Yue-Chuan, Wang, Structure and thermal properties of titanium dioxide-polyacrylate nanocomposites. // *Polymer Bulletin.* 2006. V. 56. PP. 413–426. DOI: 10.1007/s00289-006-0506-6
13. Hongfei Li, Zhongwu Hu, Sheng Zhang, Xiaoyu Gu, Huajin Wang, Peng Jiang, Qian Zhao, Effects of titanium dioxide on the flammability and char formation of water-based coatings containing intumescent flame retardants, // *Progress in Organic Coatings.* 2015. V. 78. PP. 318–324
14. Яминский И.В., Ахметова А.И., Мешков Г.Б., Оленин А.В. Сканирующая зондовая микроскопия 2D наноразмерных структур для энергонакопителей и катализаторов // *Наноиндустрия.* 2019. Т. 12. № 2. С. 148–151