

st. kpt. mgr inż. **Joanna RAKOWSKA**  
mł. bryg. mgr **Bożenna PORYCKA**  
Zespół Laboratoriów Badań Chemicznych  
i Pożarowych CNBOP

## **BADANIA ZWIĄZANE Z OKREŚLENIEM AKTYWNOŚCI POWIERZCHNIOWEJ PODSTAWOWYCH SKŁADNIKÓW ŚRODKÓW ZWILŻAJĄCYCH**

### **Streszczenie**

W artykule przedstawiono badania literaturowe dotyczące roli surfaktantów w środkach gaśniczych a także metod oceny skuteczności działania preparatów stosowanych w charakterze środków zwilżających przeznaczonych do gaszenia materiałów hydrofobowych. Artykuł jest efektem wstępnych badań nad opracowaniem receptury środka zwilżającego. Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt badawczy rozwojowy R00-O0046/03 przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

### **Summary**

The article presents review of bibliography concerning role of surfactants in extinguishing agents and methods for testing of effectiveness of wetting agents apply to extinguishing fire hydrophobic solids. The article is result of initial research over elaboration of recipe of wetting agent. Work financially supported from Ministry of Science and Higher Education funds reserved for science as a research and development project R00-O0046/03.

Projekt „Badania nad otrzymaniem ekologicznego, biodegradowalnego środka zwilżającego, zwiększającego skuteczność akcji ratowniczo-gaśniczych i podnoszącego bezpieczeństwo powszechne kraju” został zakwalifikowany przez Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego do realizacji na podstawie trzeciego konkursu na projekt badawczo rozwojowy. Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwożarowej jako jednostka wiodąca realizuje badania przy współpracy Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej i Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia". Przedsięwzięcie rozpoczęto w lipcu 2007 roku.

Celem projektu jest otrzymanie środka zwilżającego przeznaczonego do gaszenia pożarów materiałów hydrofobowych np. lasów, torfów, materiałów włóknistych itp.

## Wstęp

Pożar lasu jest to niekontrolowany proces spalania w środowisku leśnym powodujący straty ekologiczne i materialne [1]. Zniszczeniu ulegają tereny zielone, stanowiące siedzibę wielu gatunków zwierząt a do atmosfery emitowane są duże ilości dwutlenku węgla. Powstanie i rozwój pożarów lasów zależy przede wszystkim od składu gatunkowego i wieku drzewostanów, warunków meteorologicznych, położenia geograficznego. W Polsce najbardziej narażone na powstanie pożaru są drzewostany iglaste w wieku poniżej 60 lat, z bogatym runem leśnym i podszytami. Drzewostany te ze względu na dużą zawartość żywic i olejków eterycznych w igliwiu łatwo ulegają zapaleniu. W tych lasach pożary ściółki czy runa leśnego przeistaczają się w pożary całkowite (wierzchołkowe) [2].

Gaszenie lasów jest poważnym problemem dla straży pożarnych, ze względu na możliwość objęcia pożarem dużych powierzchni w stosunkowo krótkim czasie [3-5]. Akcje ratownicze prowadzone są zwykle w ekstremalnych warunkach, pociągając za sobą zaangażowanie dużego potencjału ludzkiego oraz dużej ilości sprzętu gaśniczego, w tym również lotniczego. Akcje ratownicze prowadzone podczas pożarów lasów są trudne i niebezpieczne ze względu na ich specyfikę (duża szybkość rozprzestrzeniania się pożaru wynikająca z występujących prądów konwekcyjnych, których szybkość dochodzi do 30-40m/s) [3-7]. Strażacy używają w tych akcjach przede wszystkim wodę, która jest najbardziej znanym i najczęściej stosowanym środkiem gaśniczym. Woda jednak ma zbyt wysokie napięcie powierzchniowe, które nie pozwala na wsiąkanie i przenikanie do kapilar oraz miejsc trudno dostępnych, co przy gaszeniu pożarów lasów utrudnia penetrację poszycia i wnikanie w głąb szczelin w palącym się podłożu [1]. Mechanizm gaszenia wodą polega głównie na chłodzeniu zewnętrznych powierzchni (dotyczy to pożarów ciał stałych, żarzących się).

Poważne zagrożenie pożarowe stanowią również wysuszone złoża torfu, których ugaszenie stwarza poważne trudności techniczne i logistyczne. Pożary te są zazwyczaj długotrwałe (trwają zwykle miesiącami) i nie można ugasić ich samą wodą. Wysuszony torf jest materiałem wysokokalorycznym, porowatym i z uwagi na obecność wosków i kwasów tłuszczowych jest materiałem o silnie zaznaczonych właściwościach hydrofobowych. Z właściwości i budowy strukturalnej torfu wynikają trudności występujące przy gaszeniu jego pożarów [3].

W torfowiskach lub głębokich murszach powstają w sprzyjających warunkach pożary podpowierzchniowe. Ich cechą charakterystyczną jest spalanie homogeniczne, wysoka temperatura dochodząca do 1000°C, mała intensywność rozprzestrzeniania się i długi czas trwania (kilka miesięcy). Ponieważ torf cechuje się bardzo dużym ciepłem spalania, jego palenie może przebiegać przy bardzo dużej wilgotności. Gaszenie tego typu pożaru polega m.in. na określeniu rozmiaru pożaru, okopaniu terenu, zraszaniu wodą lub roztworem środka gasniczego, podawaniu na powierzchnię palącego się materiału środka zwilżającego, który umożliwi szybszą i głębszą penetrację roztworu w warstwę torfu [3].

Gaszenie przy zastosowaniu wody jest mało efektywne. Z tego względu konieczne jest dodanie do wody związków chemicznych typu środków powierzchniowo czynnych, które zwiększają zwilżalność i w efekcie powodują głębszą penetrację palącego się obszaru, a to z kolei przyczyni się do skrócenia akcji ratowniczych w lasach oraz na torfowiskach i hałdach pyłów węgla [1,8-10]. Obecnie do gaszenia pożarów lasów, torfowisk lub pyłów najczęściej wykorzystywane są środki pianotwórcze w stężeniu 1%, które są przeznaczone do innych działań gaśniczych a zalecane stężenie stosowanego roztworu wynosi 3% lub 6%. Z tego powodu gaszenie lasów i torfowisk takimi preparatami jest mniej skuteczne niż przy wykorzystaniu typowych środków zwilżających oraz wykazują większą szkodliwość dla środowiska naturalnego.

Zwiększenie efektywności gaszenia materiałów hydrofobowych może nastąpić na drodze zastąpienia wody wodnymi roztworami preparatów zwilżających. Działanie środka zwilżającego przy gaszeniu pożarów lasów i torfów polega na głębokiej penetracji szczelin i porowatej struktury materiałów palnych, które się tam znajdują.

Środki zwilżające mogą być stosowane do gaszenia bezpośredniego pożaru, do dogaszania pożarzysk i do wykonywania pasów zaporowych, zapobiegających rozprzestrzenianiu się pożaru jak również izolujących pożarzysko [1].

Receptura opracowywanej kompozycji zwilżającej oparta będzie na związkach powierzchniowo czynnych (z.p.cz) nowej generacji, charakteryzujących się dużą zdolnością obniżania napięcia powierzchniowego i małą lepkością. Ponadto podczas opracowywania składu preparatu uwzględniane zostaną tylko te substancje, które nie są toksyczne i szybko ulegają biodegradacji. Biorąc pod uwagę fakt, że zarówno mechanizm jak i szybkość biodegradacji surfaktantów są ściśle związane z ich strukturą chemiczną [11] oraz koncentracją w roztworze [12], w recepturze będą stosowane jak najniższe stężenia związków powierzchniowo czynnych. Po zakończeniu akcji nie nastąpi dodatkowe skażenie środowiska preparatem zwilżającym, a teren będzie dostępny dla życia biologicznego.

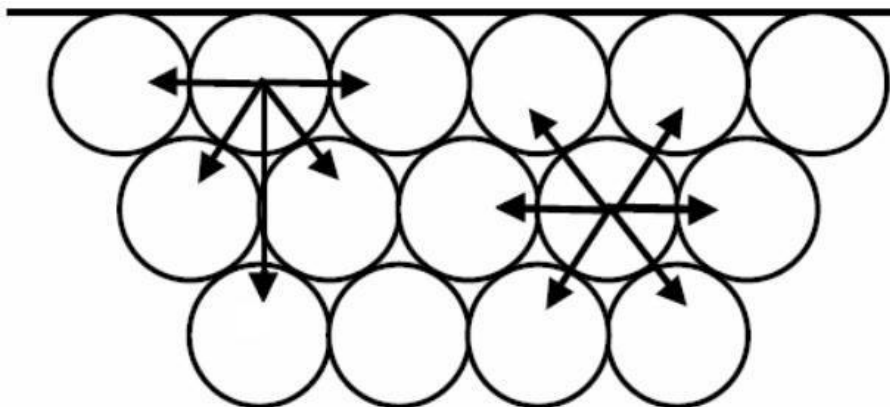
## Badania literaturowe

Przeprowadzono analizę literatury fachowej, dokumentów normatywnych polskich i zagranicznych, kart katalogowych i kart charakterystyki substancji niebezpiecznych dla preparatów zwilżających i środków pianotwórczych stosowanych jako środki zwilżające do gaszenia pożarów materiałów hydrofobowych

### 1. Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe cieczy na granicy z inną fazą jest to praca potrzebna do izotermicznego wytworzenia nowej powierzchni cieczy.

Pomiędzy cząsteczkami każdej substancji znajdującej się w jednym ze stanów skupienia działają siły ogólnie zwane siłami van der Waalsa (siły kohezji czyli spójności). Siły te ujawniają się dopiero wówczas, gdy cząsteczki znajdują się w odległości rzędu kilku nanometrów. Oddziaływania międzycząsteczkowe we wnętrzu fazy równoważą się, podczas gdy w pobliżu granicy faz kompensacja taka nie zachodzi. W fazach skondensowanych, gdzie dominuje przyciąganie międzycząsteczkowe, cząsteczki znajdujące się na granicy faz są niejako „wciągane” do wnętrza fazy.



**Ryc. 1.** Obszar powierzchniowy na granicy faz ciecż–gaz. Siły wzajemnego oddziaływania cząsteczek we wnętrzu i na powierzchni cieczy

Napięcie powierzchniowe zależy w znacznym stopniu od:

- a) rodzaju cieczy

Tabela 1.

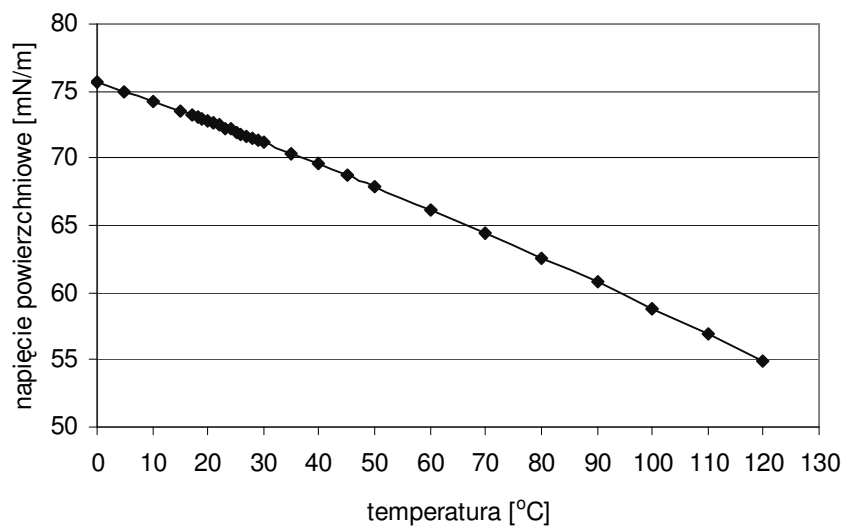
**Wartość napięcia powierzchniowego niektórych cieczy mierzone względem powietrza  
w temperaturze 20° C [13,14]**

Ciecz	Napięcie powierzchniowe [mN/m]
Perfluoropentan	10,0
Eter dietylowy	17, 0
Alkohol etylowy	22, 3
Alkohol metylowy	22, 6
Aceton	23, 7
Czterochlorek węgla	26, 9
Toluen	28, 5
Benzen	28, 9
Olej rycynowy	36, 0
Nitrobenzen	41, 8
Anilina	42, 9
Gliceryna	63, 4
Woda destylowana	72, 8
Rtęć	485

- b) temperatury - przy wzroście temperatury cieczy napięcie powierzchniowe maleje.

Podczas zwiększania temperatury rośnie energia kinetyczna cząsteczek wewnątrz cieczy a także rośnie nieuporządkowanie na powierzchni cieczy na skutek coraz silniejszej tendencji do przechodzenia cieczy w stan pary (rośnie prężność pary). Energia konieczna do wyciągnięcia cząsteczek cieczy z wnętrza na powierzchnię, dostarczona z zewnątrz staje się coraz mniejsza a napięcie powierzchniowe maleje.

Wpływ temperatury na wartość napięcia powierzchniowego przedstawiono na rysunku 2.



**Ryc. 2.** Napięcie powierzchniowe wody destylowanej w stosunku do powietrza nasyconego parą wodną w zależności od temperatury [14]

Dla cieczy niezasocjowanych i zdolnych do parowania słuszny jest wzór Eötvösa [13, 15-16], według którego napięcie powierzchniowe maleje liniowo ze wzrostem temperatury.

Przy podnoszeniu temperatury cieczy menisk staje się coraz mniej wklęsły, napięcie powierzchniowe maleje aż powierzchnia cieczy staje się całkowicie płaska (menisk znika).

Wzór Eötvösa:

$$\sigma \cdot (M \cdot V)^{2/3} = k \cdot (T_k - T - 6) \quad (1)$$

M – masa molowa [ kg / mol ]

V – objętość właściwa [ m<sup>3</sup> / kg ]

(MV)<sup>2/3</sup> – powierzchnia molowa

σ(M·V)<sup>2/3</sup> odpowiada molowej energii powierzchniowej

T<sub>k</sub> – temperatura krytyczna danej cieczy [K]

T - temperatura pomiaru [K]

k – współczynnik proporcjonalności dla cieczy nieasocjujących równy wg Ramsay'a i Shields'a  $2,12 \cdot 10^{-7} \text{ J / (mol}^{2/3} \cdot \text{K)}$ . Dla cieczy o stopniu asocjacji x współczynnik k przyjmuje wartości x razy mniejsze.

c) obecności substancji amfifilowych domieszek cieczy - mechanizm działania związków powierzchniowo czynnych

Istnieją substancje, które już w niewielkich stężeniach powodują obniżenie napięcia powierzchniowego roztworu. Są to tzw. substancje kapilarnie lub powierzchniowo czynne. Szereg substancji o innej polarności niż woda charakteryzuje się odmienną wartością napięcia powierzchniowego np.: węglowodory, kwasy tłuszczowe, estry, eter, alkohole [13]

Substancje powierzchniowo czynne są to związki wykazujące dużą skłonność do gromadzenia się na granicy faz. Są to związki, zbudowane z części hydrofilowej, tj. jednej lub kilku grup polarnych np.:  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{SO}_3-$ ,  $-\text{SO}_4\text{H}-$ ,  $-\text{C-O-C}-$  i z hydrofobowej reszty, np. łańcucha węglowodorowego zawierającego więcej niż 10 atomów węgla. Cechą charakterystyczną tych substancji jest to, że zagęszczenie ich cząsteczek na granicy faz zachodzi już przy bardzo niewielkich stężeniach. Przyczyną tego jest niezwykle słabe oddziaływanie cząsteczek wody z grupami  $-\text{CH}_2$  w porównaniu z oddziaływaniem między cząsteczkami wody, w wyniku czego niepolarne łańcuchy węglowodorowe są wypierane z wnętrza fazy. Ze zjawiskiem tym spotykamy się także przy powstawaniu miceli. Przy małych stężeniach, gdy cząsteczki substancji powierzchniowo czynnej mają dostatecznie dużo miejsca na powierzchni, łańcuchy węglowodorowe na powierzchni wody są mniej lub bardziej pochylone. Im silniejsze jest oddziaływanie między cząsteczkami wody a cząsteczkami substancji powierzchniowo czynnej oraz im gęstsze jest upakowanie zaadsorbowanych cząsteczek, tym znaczniejsze jest obniżenie napięcia powierzchniowego. Zarówno budowa ugrupowania hydrofobowego jak i charakter grupy hydrofilowej decydują o orientacji zaadsorbowanej cząsteczki na granicy faz i gęstości jej upakowania.

Wspólną cechą surfaktantów jest obecność w cząsteczce grupy hydrofilowej i długiego łańcucha alkilowego lub alkilowo-arylowego. Rozróżnia się surfaktanty anionowe, w których grupą hydrofilową jest reszta kwasowa (sole kwasów karboksylowych, estry kwasu siarkowego, sulfoniany), surfaktanty kationowe zawierające zwykle grupę amoniową oraz surfaktanty niejonowe – najczęściej oksyetylenowane pochodne alkoholi lub kwasów tłuszczowych. Łańcuch węglowodorowy powinien być możliwie długi, jednak ograniczenie w tym względzie stanowi zmniejszająca się z długością łańcucha rozpuszczalność związku

w wodzie. W miarę wydłużania się łańcucha zwiększa się również tendencja do tworzenia się w bardziej stężonym roztworze agregatów wielocząsteczkowych tzw. miceli.

Substancje powierzchniowo czynne spełniają ważną rolę w tworzeniu i utrwalaniu pian. Piany są zawiesinami pęcherzyków powietrza (gazu) w cieczy o tak „dużym” stężeniu, że faza ciekła występuje w postaci cienkich warstewek oddzielających pęcherzyki. Substancje powierzchniowo czynne obniżające napięcie powierzchniowe ułatwiają tworzenie piany, natomiast wpływ na trwałość piany wywierają poprzez adsorpcję na powierzchni pęcherzyków. Wokół pęcherzyków powstaje wówczas rodzaj „kolczugi” molekularnej, w której grupy hydrofilowe surfaktantu skierowane ku fazie ciekłej przeciwdziałają siłami elektrostatycznymi koalescencji pęcherzyków [ 13,15].

## 2. Zwilżanie

Z literatury [1-10] wynika, że najistotniejszą cechą środka zwilżającego jest jego zdolność zwilżania i podatność wodnego roztworu tego środka na wchłanianie przez materiał zwilżany. **Zwilżanie** jest to rozplýwanie się cieczy na powierzchni ciała stałego, uzależnione od oddziaływania cząsteczek na granicy sąsiadujących ze sobą faz: stałej, ciekłej i gazowej. Ciecz zwilża ciało stałe, gdy oddziaływanie między cząsteczkami ciała stałego i cieczy jest większe od oddziaływania napięcia powierzchniowego cieczy. Także charakter reologiczny cieczy istotnie wpływa na przebieg krzywej zwilżania powierzchni stałej [17]. Z tego względu stwierdzono, że znajomość wartości napięcia powierzchniowego pełni jedynie rolę pomocniczą a nie rozstrzygającą w ocenie efektywności działania środka zwilżającego, ponieważ nie uwzględnia rodzaju materiału zwilżanego. Czynnikiem ten jest uwzględniany podczas pomiaru kąta zwilżania a jego wartość podaje się wraz z informacją, na jakim podłożu zostało wykonane badanie. Pomiar kąta zwilżania jest utrudniony przez dużą porowatość materiałów naturalnych takich jak bawełna, torf czy ściółka leśna.

Niektóre gleby np. torfy, znane jako gleby hydrofobowe, są trudne do zwilżenia. Infiltracja wody do takiej struktury może często być poprawiona przez zastosowanie niejonowego surfaktantu, będącego składnikiem preparatu zwilżającego często nazywanego zwilżaczem. W wielu przypadkach, małe przesiąkanie wody jest spowodowane czynnikami innymi niż *tylko* repelencja. Dla przykładu, woda naturalnie przechodzi wolniej przez materiały zwarte, których struktura wewnętrzna utrudnia lub nawet uniemożliwia jej przepływ. W badaniach w Ohio stwierdzono, że grubość suchej warstwy hydrofobowej w darni wynosi około 2,5 cm. Niekiedy warstwa hydrofobowa ma grubość 10 do 45 cm [18].



### 3. Chłonność/nasiąkliwość

**Chłonność wody (nasiąkliwość)** – wielkość tę wyraża się w procentach wagowych i definiuje się jako stosunek masy wody pochłoniętej przez próbkę do masy tej próbki w stanie suchym. Badania z dziedziny rolnictwa i leśnictwa wykazały wpływ związków powierzchniowo czynnych na szybkość przesiąkania w glebie „spokojnej” i spulchnionej. Stwierdzono, że wynik zależy od typu środka zwilżającego, jego stężenia i czasu oddziaływania wody. Poszczególne badania pokazują, że nasiąkliwość gleb hydrofobowych, w przypadku, gdy były wcześniej zwilżone jest większa nawet, jeśli zostały uprzednio wysuszone [18].

### 4. Metody oceny środków zwilżających

Jak wspomniano wcześniej ocena zdolności zwilżania na podstawie pomiaru kąta zwilżania wymaga gładkiej, płaskiej powierzchni. W przypadku materiałów takich jak torfy, mursze, elementy ściółki leśnej badania nie można wykonać na próbkach w stanie naturalnym a jedynie na materiałach sprasowanych. Z tego względu ocenę środków zwilżających prowadzono w oparciu o pomiar napięcia powierzchniowego oraz zdolności absorpcji roztworu przez wytypowane materiały.

Porównano różne metody badawcze dotyczące zjawisk napięcia powierzchniowego, zwilżania i chłonięcia cieczy przez materiały porowate.

#### 4.1. Metody pomiaru napięcia powierzchniowego

Napięcie powierzchniowe można mierzyć kilkoma metodami [13,15,16]. Wśród metod pomiaru napięcia powierzchniowego rozróżnia się metody statyczne np. stalagmometryczną i odrywania pierścienia lub płytki oraz dynamiczne np. pęcherzykową (maksymalnego ciśnienia).

##### Metoda stalagmometryczna

Metoda ta opiera się na wyznaczeniu wielkości kropli (jej masy lub objętości) wypływającej z rurki kapilarnej z oszlifowanym płasko końcem. Ciężar odrywającej się kropli można przyjąć z wystarczającym przybliżeniem za proporcjonalny do napięcia powierzchniowego według zależności Tate'a:  $w = 2\pi\gamma$

Zwykle pomiary napięcia powierzchniowego prowadzi się jako pomiary względne przyjmując jako ciecz odniesienia wodę, której napięcie powierzchniowe zostało dokładnie zmierzone w dużym zakresie temperatur.

**Metoda odrywania pierścienia lub płytki**

Metoda ta polega na pomiarze siły potrzebnej do oderwania pierścienia lub płytki od powierzchni badanej cieczy. Zawieszony na odpowiednio czułej i wyskalowanej wadze pierścień platynowy (lub PtIr) zanurzany jest w cieczy, a następnie z niej wyciągany. Dzięki napięciu powierzchniowemu ciecz wznosi się początkowo wraz z podnoszonym pierścieniem.

**Metoda pęcherzykowa**

Metoda ta opiera się na proporcjonalnej zależności między wielkością napięcia powierzchniowego i wielkością najmniejszego ciśnienia koniecznego do wyciśnięcia pęcherzyka powietrza z kapilary zanurzonej w badanej cieczy. Technika pomiaru pozwala określić napięcie powierzchniowe nowopowstałej powierzchni [13, 15].

Metody dynamiczne są szczególnie przydatne w badaniach roztworów surfaktantów ze względu na fakt, że warunki pomiaru dynamiki adsorpcji są zbliżone do rzeczywistych warunków stosowania preparatów zwilżających.

**4.2 Metody pomiaru stopnia zwilżenia oraz nasiąkliwości**

Zjawiska zwilżalności i nasiąkliwości wykorzystywane są m.in. w budownictwie, rolnictwie, farbiarstwie, ochronie przeciwpożarowej, przetwórstwie tworzyw sztucznych. Dokonano przeglądu metod badania wykorzystywanych w tych dziedzinach. Przeprowadzono analizę technik badawczych i na podstawie wyłonionych cech wspólnych oraz istotnych z punktu widzenia zastosowania preparatu zwilżającego w działaniach jednostek straży pożarnej opracowano metodykę własną.

Pomiary stopnia zwilżenia głównie oparte są na określeniu przyrostu masy próbki na skutek zraszania lub czasu „przebiecia” zwilżanej warstwy materiału ustaloną ilością roztworu.

Pomiary chłonności (nasiąkliwości) polegają na ustaleniu maksymalnej ilości wody, jaką wyroby mogą zaabsorbować w określonych warunkach (oblicza się wartość masową lub objętościową). Czas badania, temperatura, sposób zanurzenia (namaczania, zraszania) zależą od rodzaju badanego produktu (zwilżanego) i jego zastosowania.

**4.3 Analiza porównawcza wybranych parametrów środków zwilżających na podstawie danych literaturowych i badań własnych.**

Obniżenie napięcia powierzchniowego cieczy związane jest ze zjawiskami zachodzącymi w warstwie adsorpcyjnej, a ściślej mówiąc z aktywnością powierzchniową, określaną przez równowagowe i dynamiczne napięcie powierzchniowe, zdolność emulgowania i skuteczność gaśniczą. Na podstawie badań przeprowadzonych na Politechnice

Poznańskiej stwierdzono, że występują wyraźne różnice aktywności powierzchniowej anionowo czynnych surfaktantów i oksyetylenowanych pochodnych. Różnice te dotyczą zarówno zdolności obniżania napięcia powierzchniowego, jak i wartości krytycznego stężenia micelowania. Potwierdziły to wartości parametrów adsorpcji, pozwalające na ilościową ocenę aktywności powierzchniowej w rozważanych układach.

Uzyskane wyniki [19] wskazują, że anionowo czynne z.p.cz. charakteryzują się mniejszą efektywnością adsorpcji w porównaniu z oksyetylenowanymi surfaktantami. Oznacza to, że stężenie objętościowe konieczne do uzyskania wysyczonej warstwy adsorpcyjnej w roztworach z jonowym z.p.cz. jest zdecydowanie większe niż w przypadku układów zawierających oksyetylenowane pochodne. Ponadto krytyczne stężenie micelizacji anionowo czynnych surfaktantów jest o około dwa rzędy wartości większe w porównaniu z cmc [%] badanych oksyetylatów.

Istotne różnice zaobserwowano również w wartościach swobodnej energii micelizacji surfaktantów jonowych i niejonowych z.p.cz. W przypadku wszystkich rozważanych oksyetylenowanych pochodnych wyznaczone wartości  $\Delta G_{mic}$  są znacząco mniejsze w porównaniu z wartościami swobodnej energii micelizacji oszacowanymi dla anionowych związków powierzchniowo czynnych.

Surfaktanty anionowe charakteryzują się dużymi wartościami stężenia powierzchniowego tzn. tworzą gęsto upakowaną warstwę adsorpcyjną w układzie woda/powietrze jednakże ich tendencja do adsorpcji z wnętrza roztworu do granicy faz jest znacząco mniejsza niż w przypadku oksyetylenowanych pochodnych.

Stwierdzono, że gęstość upakowania zaadsorbowanych cząsteczek w nasyconej monowarstwie adsorpcyjnej, będąca miarą wydajności adsorpcji (*effectiveness of adsorption*), nie zależy od typu surfaktantu obecnego w układzie, natomiast zależy od wielkości masy cząsteczkowej związku. Wykazano, że w grupie badanych jonowych związków powierzchniowo czynnych, jak i oksyetylenowanych pochodnych wzrostowi masy cząsteczkowej towarzyszy zmniejszenie wartości stężenia powierzchniowego na nasyconej granicy faz.

Pomiary dynamicznego napięcia powierzchniowego oraz wyznaczone zależności czasowe pozwoliły oszacować współczynniki dyfuzji dla poszczególnych surfaktantów oraz ocenić czy stężenie surfaktantu w fazie objętościowej wpływa na jego dyfuzyjność w roztworze wodnym.

Nie zaobserwowano istotnej zależności pomiędzy rodzajem związków powierzchniowo czynnych a kinetyką adsorpcji w układzie woda/powietrze, jak również nie

stwierdzono istotnych różnic w dyfuzyjności poszczególnych pochodnych w roztworach wodnych. Oszacowano, że zarówno w przypadku oksyetylenowanych pochodnych, jak i anionowo czynnych surfaktantów wartości współczynników dyfuzji zmieniają się w podobnym zakresie tj.  $10^{-11} \div 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ . [19].

Analiza patentowa [20] pozwoliła na wytypowanie do badań niektórych związków powierzchniowo czynnych charakteryzujących się dobrymi właściwościami zwilżającymi. Zaliczyć do nich można: alkilosiarczany, siarczany oksyetylenowanych alkoholi, pochodne kwasu sulfobursztynowego i alkilopoliglukozydy oraz wszelkiego rodzaju etery glikolu polietylenowego.

Na podstawie badań literaturowych opracowano zestawienie parametrów środków zwilżających (tabela 2) ocenianych przez różne laboratoria.

Wszystkie laboratoria oceniające środki zwilżające stosowane w celach gaśniczych za najistotniejsze uznały wartości następujących parametrów: lepkości, napięcia powierzchniowego, temperatury krzepnięcia, pH, skuteczności gaszenia pożarów. Jako ważne uznano także wartości liczby spienienia, szybkości wykraplania piany i gęstości koncentratu oraz występowanie osadów lub rozwarstwień.

Natomiast cechy wyrobów związane z bezpieczeństwem użytkowania, transportu i przechowywania zazwyczaj oceniane są przez inne specjalistyczne laboratoria.

Tabela 2 .

**Rodzaje parametrów środków zwilżających badane przez różne laboratoria**

L.p.	Parametry	CNBOP Polska [21]	Department of Agriculture Forest Service USA [22,23]	C.E.R.E.N. Francja[10]	NFPA 18 USA[24]
1.	Gęstość	+	+	+	
2.	Lepkość	+	+	+	+
3.	Napięcie powierzchniowe	+*	+	+*	+*
4.	Temp. krzepnięcia	+	+	+	+
5.	pH	+	+	+	+
6.	Zawartość osadu/rozwarstwienia	+		+	+*
7.	Rozpuszczalność w wodzie	+	+		+
8.	Szybkość korozji	+	+		+*
9.	Skuteczność gaśnicza – pożaru gr. A	*	*		*
10.	Skuteczność gaśnicza – pożaru gr. B	*			*
11.	Temp. zapłonu		+	+	
12.	Biodegradowalność		+	+	
13.	Toksyczność		+		
14.	Liczba spienienia	*	*	*	
15.	Czas wykroplenia	*	*	*	
16.	Czas wypływu preparatu zwilżającego metodą Marsh Funnel		+	+	
17.	Przechowywanie		+		
18.	Pakowanie		+		
19.	Znakowanie		+		
20.	Temperatura wrzenia			+	
21.	Okres przydatności			+	
22.	Ciecz newtonowska			+	

+ - badanie koncentratu, \* - badanie roztworu w stężeniu stosowania

Na podstawie danych literaturowych i badań własnych przygotowano zestawienie wyników porównywanych parametrów środków zwilżających i środków pianotwórczych stosowanych jako preparaty zwilżające do gaszenia pożarów materiałów hydrofobowych (tabela 3).

Napięcie powierzchniowe dla roztworów 1% mierzono metodą pierścienia Du Nouy'a. Pomiar lepkości wykonano metodą Höpplera. Badania napięcia powierzchniowego, lepkości oraz wartości pH wykonano w temperaturze 20°C. Analizę toksyczności i biodegradowalności związków powierzchniowo czynnych, które mogą być zastosowane w pracowanej kompozycji oraz środków zwilżających przeprowadzono na podstawie kart charakterystyk wyrobów. Dalsze prace badawcze kontynuowano, stosując biodegradowalne związki powierzchniowo czynne.

Z badań literaturowych [8-10,25] wynika, że piany powstałe ze środków zwilżających bądź środków pianotwórczych nie mają szkodliwego wpływu na rośliny, gdy ich główne składniki – surfaktanty nie są toksyczne. Należy jednak brać pod uwagę możliwość uszkodzenia pędów, ograniczenia kwitnienia czy zamierania liści po zastosowaniu niektórych preparatów zwilżających. Stwierdzono także, że środki zwilżające nie powodują śmiertelności w populacji zwierząt lądowych. Badania oddziaływania na życie organizmów wodnych prowadzone były dla środków pianotwórczych, w których istotną rolę odgrywają związki powierzchniowo czynne, a efekt ekologiczny związany jest z czasem rozkładu i zapotrzebowaniem tlenowym. Przypuszcza się, że oddziaływanie środków zwilżających będzie podobne jak środków pianotwórczych.

Tabela 3.

**Wybrane parametry preparatów stosowanych jako środki zwilżające**

Środek zwilżający	Napięcie powierzchniowe [mN/m]	Lepkość mm <sup>2</sup> /s	pH	Rozpuszczalność	Biodegradacja roztworu	Toksyczność*
S-A	26,7	24,5	7,2	Całkowita	Ulega rozpadowi	Nie stwarza zagrożeń fizjologicznych
P-A	26,2	12,9	7,0	Całkowita	>90%	Nietoksyczny
F-S	27,7	21,2	6,2	Całkowita	Ulega biodegradacji	Nietoksyczny
B-C	26,8	32,6	7,3	Całkowita	93%/16 dni	Nietoksyczny

Uwzględniając wymagania, jakie ustanowiły różne laboratoria dla środków zwilżających [10,21-24] oraz przepisy Dyrektyw Europejskich [26,27] 67/548/EEC i 1999/45/EC ustalono wstępne wartości parametrów opracowywanego preparatu zwilżającego (tabela 4). W dalszych pracach zostaną opracowane wymagania odnośnie szybkości korozji, liczby spienienia, szybkości wykraplania piany, wielkości testu gaśniczego pożaru grupy A, warunków przechowywania, sposobu znakowania pojemników.

**Tabela 4. Wymagane wartości parametrów dla środków zwilżających**

L.p.	Parametry	Wartość
1.	Stężenie stosowania	0,1 ÷ 1%
2.	Lepkość w 20°C	< 200 mPa.s
3.	Napięcie powierzchniowe	< 30 mN/m
4.	pH	6.5 - 8.5
5.	Zawartość osadu/rozwarstwienia	brak
6.	Rozpuszczalność w wodzie	całkowita
7.	Biodegradacja koncentratu	>60% po 28 dniach
8.	Toksyczność	Atest PZH

### Podsumowanie

Badania literaturowe pozwoliły na dokładne poznanie procesu zwilżania, wybór właściwych metod badań oraz opracowanie techniki oznaczania zwilżalności i nasiąkliwości/chłonności środków zwilżających. Metody te zbliżone są do warunków naturalnych, pozwalają na porównanie i ocenę zdolności zwilżania, jak również chłonności gotowych produktów handlowych stosowanych jako środki zwilżające przez jednostki ratowniczo gaśnicze PSP.

Na podstawie badań literaturowych i eksperymentalnych wytypowano parametry, jakie powinny być sprawdzane w trakcie oceny kompozycji preparatu zwilżającego oraz wstępnie określono ich wartości. Powyższe działania pozwoliły na podjęcie kolejnych zadań z obszaru badań nad otrzymaniem ekologicznego, biodegradowalnego środka zwilżającego, zwiększającego skuteczność akcji ratowniczo-gaśniczych i podnoszącego bezpieczeństwo powszechne kraju. Wyniki tych badań [28] zaprezentowano na międzynarodowym sympozjum „Surfactants in Solution” SIS 2008, Berlin.

### Literatura

- 1 Szczygieł R.: Ochrona przeciwpożarowa lasów, Warszawa 2000
- 2 Karlikowski T.: Badania pożarów lasów w Polsce na tle 35 lat działania Zakładu Ochrony Przeciwpożarowej Lasu Instytutu Badawczego Leśnictwa, Pierwsza Bałtycka Konferencja na temat Pożarów Lasu, 5-8 maja 1998r.
- 3 Ubysz B., Szczygieł R., Piwnicki J., Kwiatkowski M.: Sprawozdanie w sprawie krajowej sytuacji dotyczącej wpływu pożarów na lasy, IBL 2006
- 4 Szczygieł R., Ubysz B.: Straty na lata, Przegląd Pożarniczy nr7, 2005
- 5 Czy można ochronić lasy? Rozmowa miesiąca z Ubysz B., Przegląd Pożarniczy nr10/2005

6. Kamiński A.: *Technologia działań ratowniczo-gaśniczych*, SGSP, Warszawa 1995
7. Żarczyński A.: *Lasy, Zielone brygady*. Pismo ekologów, nr 2(68) Kraków, 1995.
8. Silv-Ex - materiały informacyjne firmy Ansul (karta katalogowa, karta charakterystyki)
9. Forespan S - materiały informacyjne firmy Angusfire (karta katalogowa, karta charakterystyki)
10. BIOFOR C firmy BIO-EX SA - materiały informacyjne (karta katalogowa, karta charakterystyki)
11. Tomaszewicz – Potępa A.: *Surfaktanty w wodach powierzchniowych i ściekach*, SIGMA-NOT, Aura 5/2005,
12. Jurado E., Fernández-Serrano M., Núñez-Olea J., Lechuga M.: *Primary Biodegradation of Commercial Fatty-Alcohol Ethoxylate Surfactants: Characteristic Parameters*, Journal of Surfactants and Detergents, vol. 10, Springer Berlin/Heidelberg, 2007, No 3, p.145-153
13. Pigoń K., Ruziewicz Z.: *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2007
14. *Poradnik fizykochemiczny*, wyd II, WNT, Warszawa 1974, s. B 88-95
15. Massalski J., Massalska M.: *Fizyka dla inżynierów*, WNT, Warszawa 2006
16. Whittaker A.G., Mount A.R., Heal M.R.: *Krótkie wykłady*, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2006
17. Topolnicka T.: *Zwilżalność i napięcie powierzchniowe jako kryteria oceny lepiszczy i syciw pakowych*, rozprawa doktorska, Politechnika Wroclawska 2006
18. <http://www.soil.ncsu.edu/publications/Soilfacts/AG-439-25/>
19. Sprawozdanie Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej „Określenie aktywności powierzchniowej podstawowych składników środków zwilżających” Etap I w ramach zadania badawczego rozwojowego Nr R00-O0046/0303 „Badania nad otrzymaniem ekologicznego, biodegradowalnego środka zwilżającego, zwiększającego skuteczność akcji ratowniczo-gaśniczych i podnoszącego bezpieczeństwo powszechne kraju” – materiały niepublikowane
20. Sprawozdanie Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Badania nad opracowaniem technologii środka zwilżającego” w ramach projektu badawczo rozwojowego Nr R00-O0046/03 „Badania nad otrzymaniem ekologicznego, biodegradowalnego środka zwilżającego, zwiększającego skuteczność akcji ratowniczo-gaśniczych i podnoszącego bezpieczeństwo powszechne kraju” Etap I – materiały niepublikowane
21. Świadczenie Dopuszczenia Wyrobu Do stosowania W Ochronie Przeciwpożarowej Nr 51/86 Środek zwilżający dla pożarnictwa produkcji Jaworskich Zakładów Chemii Gospodarczej, CNBOP, Józefów 1986 – dokument niepublikowany
22. US Department of Agriculture Forest Service 5100-306A Specification, International Specification for Water Enhancers for Wildland Firefighting, 2007
23. US Department of Agriculture Forest Service 5100-307 Specification, International Specification for Fire Suppressant Foam for Wildland Fires, Aircraft or Ground Application, July, 2000
24. NFPA 18: Standards on wetting agent, 2006
25. Adams R., Simmons D.: *Ecological Effects of Fire Fighting Foams and Retardants*, materiały konferencyjne Australian Bushfire Conference, Albury, July 1999
26. Dyrektywa Europejska 67/548/EEC
27. Dyrektywa Europejska 1999/45/EC
28. Twardochleb B., Panka A., Porycka B., Rakowska J.: *Study on wettability and absorptivity of basic components of wetting agents and their mixtures*, materiały konferencyjne 17<sup>th</sup> International Symposium on Surfactants in Solution, SIS 2008, Berlin