

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТРИФЕНИЛФОСФИНОКСИДА, ГЕКСАБРОМЦИКЛОДОДЕКАНА И БРОМИСТОГО ЭТИЛА НА ПЛАМЯ СМЕСИ $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

А. Г. Шмаков<sup>1</sup>, В. М. Шварцберг<sup>1</sup>, О. П. Коробейничев<sup>1,2</sup>, М. В. Бич<sup>3</sup>,  
Т. И. Хью<sup>3</sup>, Т. А. Морган<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, shmakov@kinetics.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, korobein@kinetics.nsc.ru

<sup>3</sup>Дюу Кемикл Кампани, Мидланд, Мичиган 48667, США, MWBeach@dow.com

Экспериментально методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МППМС) и методом микротермопар исследована химическая и тепловая структура стабилизированного на горелке Маха — Хебра пламени предварительно перемешанной богатой горючей смеси  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  с добавками паров трифенилфосфиноксида ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ ), гексабромциклододекана ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Br}_6$ ), а также бромистого этила ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ). Определены профили концентраций стабильных соединений, активных частиц, включая атомы и свободные радикалы, а также профили температуры в пламени при давлении 1 атм. Сопоставление экспериментальных данных и результатов моделирования по структуре пламени показали применимость метода МППМС для исследования структуры пламени, стабилизированных на горелке Маха — Хебра, в близких к адиабатическим условиям. Оценена относительная эффективность ингибирования пламени добавками исследуемых соединений по изменению пиковых концентраций радикалов  $\text{H}$  и  $\text{OH}$  в пламени, а также по изменению нормальной скорости распространения пламени. Результаты исследования позволяют предположить, что местом действия исследованных антипиренов является газовая фаза.

Ключевые слова: ингибирование пламени, скорость пламени, антипирены, структура пламени.

### ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы имеют множество достоинств в сравнении с другими классами материалов, однако большинство органических полимеров обладают серьезным недостатком — горючестью. Для уменьшения горючести в их состав вводят негорючие наполнители — химически активные соединения (антипирены). Механизм действия антипиренов может быть различным — как образование непроницаемой для кислорода воздуха пленки (или коксового остатка) на поверхности горящего или зажигаемого полимера, так и химическое ингибирование реакций в пламени полимеров. Для того чтобы эффективнее использовать уже известные антипирены или создавать новые, важно знать механизм и эффективность их действия.

В ряде работ изучалось термическое разложение антипиренов с помощью традиционного термического анализа, анализа их газооб-

разных продуктов разложения и других аналитических методов термического анализа [1–4]. Эти методы позволяют обнаружить относительно стабильные продукты разложения, но не пригодны для идентификации и измерения концентраций радикалов и других нестабильных соединений, которые важны для полного понимания механизма действия антипиренов. В работе [5] методом лазерно-индуцированной флуоресценции было изучено влияние ингибиторов на концентрацию  $\text{OH}$  в пламени, однако другие соединения, важные с точки зрения механизма ингибирования пламени, не были измерены. Исследование химической структуры пламени полимеров позволяет понять механизм действия введенных в них антипиренов: в какой зоне горения (в конденсированной или газовой фазе) они действуют, в чем заключается их механизм действия — в ингибировании цепных реакций за счет обрыва цепей или в теплофизическом воздействии. Одна из возможных гипотез состоит в том, что снижение горючести полимерных материалов при введении некоторых типичных антипиренов происходит

M. W. Beach, T. I. Hu, T. A. Morgan. The Dow Chemical Company, Midland, MI 48667, USA.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия отечественной науке.

в результате обрыва цепей за счет химических реакций самих антипиренов или продуктов их распада с носителями цепи (активными центрами реакции) — атомами и радикалами, главным образом Н и ОН. Согласно этой гипотезе добавка антипирена должна приводить к уменьшению концентрации Н и ОН в пламени, и чем эффективнее антипирен, тем сильнее он снижает концентрацию этих радикалов. Для проверки этого предположения в настоящей работе проводилось изучение тепловой и химической структуры пламени горючей смеси  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  с добавками ингибиторов в близких к адиабатическим условиям. Исследования выполнялись методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС), позволяющим измерять концентрации атомов и радикалов в пламени. Выбор стабилизированного на горелке Маха — Хебра пламени как объекта исследований был вызван несколькими причинами. В таком пламени практически отсутствуют тепловые потери, в отличие от пламени, стабилизированного на плоской горелке, что значительно упрощает сопоставление экспериментальных данных и результатов моделирования по структуре пламени. Кроме того, как показали проведенные авторами исследования, в пламени, стабилизированном на горелке Маха — Хебра, искажения его химической и тепловой структуры, вносимые пробоотборником, значительно меньше из-за более высокой скорости потока набегающего газа, чем в стабилизированных на плоской горелке пламенах. Отсутствие перфорированного (или пористого) диска, используемого в случае плоской горелки, упрощает процедуру введения твердых или малолетучих ингибиторов в газовый поток и уменьшает их потери.

В настоящее время в литературе отсутствуют экспериментальные данные по структуре пламен, находящихся в близких к адиабатическим условиям, с добавками ингибиторов и антипиренов, которые были бы получены с помощью МПМС. В работе [6] методом МПМС лишь качественно была изучена структура пламен  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  с добавками  $\text{CF}_3\text{Br}$  и триметилфосфата  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ , стабилизированных на горелке Бунзена при атмосферном давлении. Авторы не получили абсолютных концентраций большинства активных соединений в пламени, так как калибровка для них не проводилась. Как правило, при атмосферном давлении пламена имеют узкую зо-

ну горения (порядка 1 мм), а температура конечных продуктов горения высока. Целью данной работы являются: разработка метода введения твердых антипиренов в горючую смесь; проверка возможности исследования методом МПМС химической структуры пламен в близких к адиабатическим условиям; проверка гипотезы о механизме действия антипиренов, который заключается во взаимодействии антипиренов и продуктов их распада с основными носителями цепных реакций горения (Н и ОН) в пламени; оценка эффективности антипиренов по их влиянию на концентрации радикалов Н и ОН в пламени.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовалась структура стабилизированного на горелке Маха — Хебра при атмосферном давлении пламени предварительно перемешанной смеси  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  состава 9.18/15.54/75.28 (пламя № 1) с добавками трифенилфосфиноксида  $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ , ТФФО) и гексабромциклододекана  $(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Br}_6$ , ГБЦД) и без них, а также пламени  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  состава 8.6/14.2/77.2 (пламя № 2) без добавки и с добавкой бромистого этила  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , БЭ). Начальная температура горючей смеси 368 К. Состав горючей смеси подбирался таким образом, чтобы конечная температура пламени не превышала 1700 °С, а коэффициент избытка топлива составлял  $\approx 1.2$ . Выбор пламени с такой конечной температурой обусловлен возможностью использования кварцевого зонда для отбора пробы из пламени.

В качестве горелки использовалась кварцевая трубка с сужением на конце. Сужение предназначено для получения равномерного распределения скорости потока по сечению трубки на ее выходе и правильной формы конуса пламени (так называемая горелка Маха — Хебра, аналогичная использованной в [7]). Кварцевая трубка длиной 27 см снабжена водяной рубашкой, соединенной с термостатом. Коническое сужение на конце трубки обеспечивает уменьшение площади поперечного сечения в 4.7 раза на длине 3 см при выходном диаметре сопла горелки 1 см. Для удобства измерений ось горелки располагалась под углом  $\approx 45^\circ$  относительно оси симметрии конуса зонда. Это позволило проводить измерения профилей концентраций соединений в направлении, перпендикулярном к фронту пламени.

Концентрация добавок ТФФО, ГБЦД и БЭ в горючей смеси подбиралась таким образом, чтобы при их введении скорость пламени уменьшалась достаточно слабо (не более чем в 1.2 ÷ 1.8 раза). Концентрация добавки ингибиторов варьировалась изменением скорости их подачи в поток горючей смеси в виде паров. В случае ТФФО и ГБЦД использовался специальный испаритель, расположенный внутри корпуса горелки по ее оси. Испаритель представляет собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 3.6 мм, состоящую из двух секций, каждая из которых снабжена нагревателем и термопарой для контроля температуры. Внутри трубки расположен тефлоновый поршень, который перемещался с помощью винтовой пары и шагового двигателя, находящихся снаружи горелки. Исследуемый антипирен помещали в трубку и нагревали до температуры плавления. С помощью поршня расплав подавался во вторую секцию, температура которой составляла 300 или 220 °С (для ТФФО и ГБЦД соответственно), где антипирен испарялся. Скорость испарения антипирена во второй секции испарителя превышала скорость подачи расплава, поэтому его концентрация в газовой смеси определялась скоростью подачи расплава из первой секции испарителя. Расстояние от второй секции испарителя до выходного отверстия сопла горелки подбиралось таким образом, чтобы обеспечить равномерное перемешивание паров или продуктов разложения вводимой добавки в потоке горючей смеси и минимизировать их осаждение на внутренних стенках горелки, и составляло около 140 мм. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Потери антипирена (для ТФФО и ГБЦД) внутри горелки определялись весовым методом в каждом эксперименте и составляли 4 ÷ 16 % от массы испаренного во второй секции испарителя антипирена. Для введения в горючую смесь добавки БЭ, который является легкокипящей жидкостью ( $T_{\text{кип}} = 38.4$  °С), использовали шприц с приводом от шагового двигателя. В этом случае БЭ подавался через тонкий металлический капилляр в нагретый поток горючей смеси на входе ее в горелку. Высота конуса пламени составляла  $\approx 10$  мм и регулировалась изменением расхода горючей смеси. В эксперименте расход горючей смеси для пламени без добавки составлял  $\approx 36$  см<sup>3</sup>/с (при нормальных условиях). При введении ингибитора в пламя уменьшалась нормальная скорость

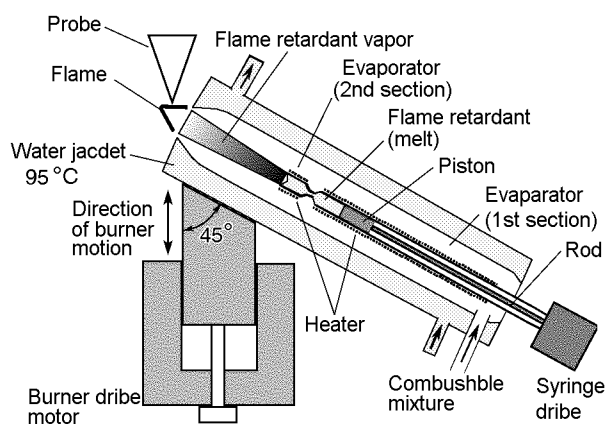


Рис. 1. Схема установки для исследования структуры пламени  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  с добавками антипиренов

его распространения, что приводило к увеличению высоты конуса пламени. Чтобы геометрия конуса пламени без добавки и с добавкой ингибитора оставалась неизменной, при введении ингибитора расход горючей смеси несколько уменьшали, так чтобы достичь высоты конуса пламени  $\approx 10$  мм. Поскольку фронт пламени практически соответствует фронту свободно распространяющегося пламени, расход горючей смеси существенно не влияет на его структуру.

Измерение распределения температуры как невозмущенного, так и возмущенного зондом пламени проводилось с помощью термопары Pt-Pt + 10 % Rh диаметром 0.02 мм, покрытой слоем  $\text{SiO}_2$ . Общий диаметр термопары с покрытием составлял 0.025 ÷ 0.030 мм. Узел крепления термопары обеспечивал постоянное натяжение ее проволочек для предотвращения ее деформации в пламени. Профили температуры измерялись как в невозмущенном пламени, так и в пламени с зондом. В последнем случае измерения проводилось термопарой, расположенной на расстоянии 0.25 мм от кончика зонда. Положение спая термопары контролировалось катетометром с точностью  $\pm 0.01$  мм. Тепловые потери термопары на излучение учитывались по формуле, приведенной в [8]. Точность измерений температуры в пламени составляла  $\pm 30$  °С. Сравнение температур в возмущенном зондом и невозмущенном пламени без добавки антипирена показало, что введение зонда в пламя приводит к незначительному

снижению температуры, находящемуся в пределах ошибки измерений.

Измерение профилей концентраций компонентов в пламенах проводилось методом МПМС с мягкой ионизацией электронным ударом. Экспериментальная установка для исследования структуры пламен методом МПМС описана в [9]. Для отбора пробы из пламени применялся кварцевый зонд с диаметром входного отверстия 0.08 мм, толщиной стенок около отверстия 0.05 мм и внутренним углом при вершине  $40^\circ$ . Высота конуса зонда  $\approx 20$  мм. Горелка при этом располагалась под углом около  $45^\circ$  относительно вертикали таким образом, чтобы ось пробоотборника была перпендикулярна фронту пламени. При измерении профилей концентраций соединений в пламени горелку перемещали относительно неподвижной установки с помощью сканирующего механизма, обеспечивающего точность перемещения  $\pm 0.01$  мм. Для измерения масс-спектров пробы использовался квадрупольный масс-спектрометр с модернизированным ионным источником с мягкой ионизацией электронным ударом и малым разбросом электронов по энергии. При измерении интенсивностей пиков масс 1 (Н) и 17 (ОН) энергия ионизирующих электронов равнялась 16.2 эВ, при которой невозможно образование осколочных ионов с такими же массами из других компонентов пламени. Калибровочные коэффициенты для Н и ОН определялись путем сопоставления их концентраций в зоне конечных продуктов горения без добавки, рассчитанных в приближении квазистационарного равновесия по трем «быстрым» реакциям ( $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ ,  $\text{H}_2 + \text{O} = \text{H} + \text{OH}$ ,  $\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}$ ) [10], с интенсивностями соответствующих пиков масс. Измерение пиков стабильных соединений ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) проводилось при энергии ионизирующих электронов  $18 \div 20$  эВ. Коэффициенты чувствительности для этих соединений были определены из калибровок по индивидуальным соединениям и их смесям известного состава. Относительная погрешность определения концентрации стабильных соединений составляла  $\pm 2\%$ , а радикалов и активных частиц —  $\pm 25\%$ .

Моделирование структуры пламени без добавки ингибиторов проводилось с использованием программного пакета PREMIX и CHEMKIN (SANDIA National Laboratories, USA) и кинетического механизма для горения пропанокислородных пламен (77 соедине-

ний (Н, О, С, N), 469 реакций) [11, 12], разработанного авторами совместно с группой профессора Ч. Вестбрука (LLNL, USA). Этот механизм (см. [13]) более точно описывает структуру и скорость распространения стехиометрического и богатого метановоздушного пламени, чем некоторые другие известные механизмы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Структура пламени. Профили концентраций стабильных соединений и активных частиц

Измеренные профили температуры в пламени № 1 без добавки и с добавками  $0.0190 \pm 0.001\%$  ТФФО и  $0.0180 \pm 0.001\%$  ГБЦД (по объему) приведены на рис. 2. Видно, что введение добавки в пламя вызывает небольшое снижение конечной температуры (на 130 и 110 К соответственно), а также увеличение примерно в  $1.6 \div 1.7$  раза ширины зоны горения (расстояние, на котором температура изменяется от 5 до 95 % от ее максимального значения). Сходные результаты получены и для пламени № 2 с добавкой  $0.190 \pm 0.005\%$  БЭ (рис. 3). Введение БЭ привело к снижению конечной температуры пламени на 60 К и к увеличению ширины зоны горения в  $1.4 \div 1.5$  раза. Представленные на рис. 2 и 3 рассчитанные профили температуры в пламени без добавки с хорошей точностью совпадают с результатами измерений.

Снижение конечной температуры в пламени с добавкой антипиренов обусловлено нес-

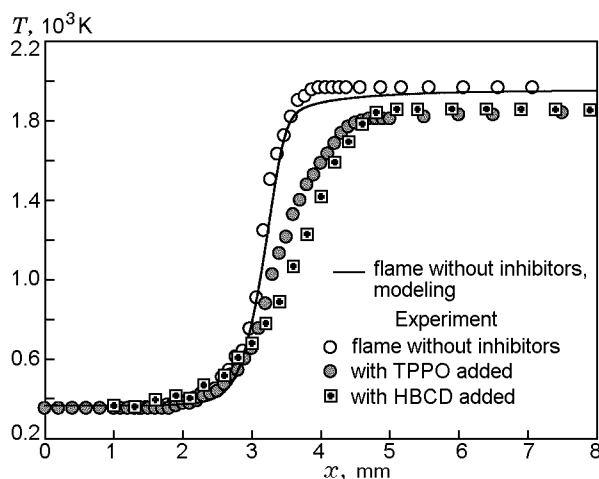


Рис. 2. Профили температуры в пламени  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  (№ 1) без добавки и с добавкой  $0.0190\%$  ТФФО и  $0.0180\%$  ГБЦД

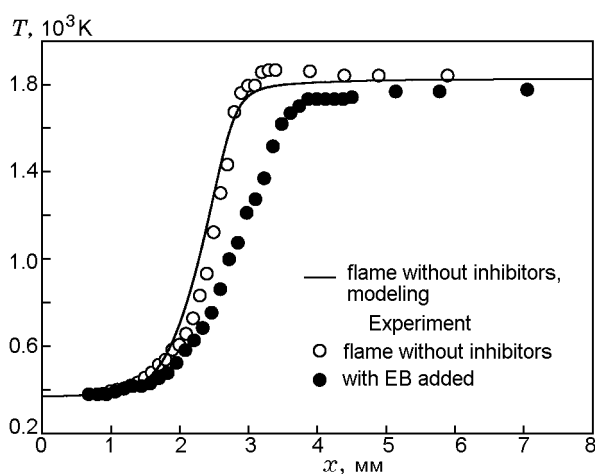


Рис. 3. Профили температуры в пламени  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  (№ 2) без добавки и с добавкой 0.190 % БЭ

кольными факторами: 1) теплофизическое влияние добавки за счет введения в богатое пламя небольшого количества топлива; 2) увеличение ширины зоны горения и уменьшение полноты сгорания горючей смеси из-за ингибирования реакций в пламени. По проведенным оценкам изменение конечной температуры при введении в горючую смесь небольшого количества метана, эквивалентного содержанию углерода и водорода в молекуле ТФФО или ГБЦД, составляет всего  $\approx 20$  К. Таким образом, в пламени с добавками антипиренов основной вклад в уменьшение температуры вносит изменение ширины зоны горения.

На рис. 4 и 5 приведены профили концентраций основных стабильных соединений —  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  — в пламени без добавки (данные эксперимента и результаты моделирования) и с добавкой ТФФО, ГБЦД и БЭ. Необходимо отметить, что в пламени, стабилизированном на горелке Маха — Хебра, трудно определить точку начала измерения. Поэтому начальное положение профилей в пламени выбрано в области с нулевым градиентом концентраций произвольно. Полученные профили концентраций (см. рис. 4, 5) и температуры (см. рис. 2, 3) показывают, что введение антипиренов приводит к увеличению ширины зоны пламени, т. е. фактически к замедлению химических реакций.

Полученные экспериментальные профили концентраций стабильных соединений, радикалов и температуры в пламени  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  без добавки находятся в хорошем согласии

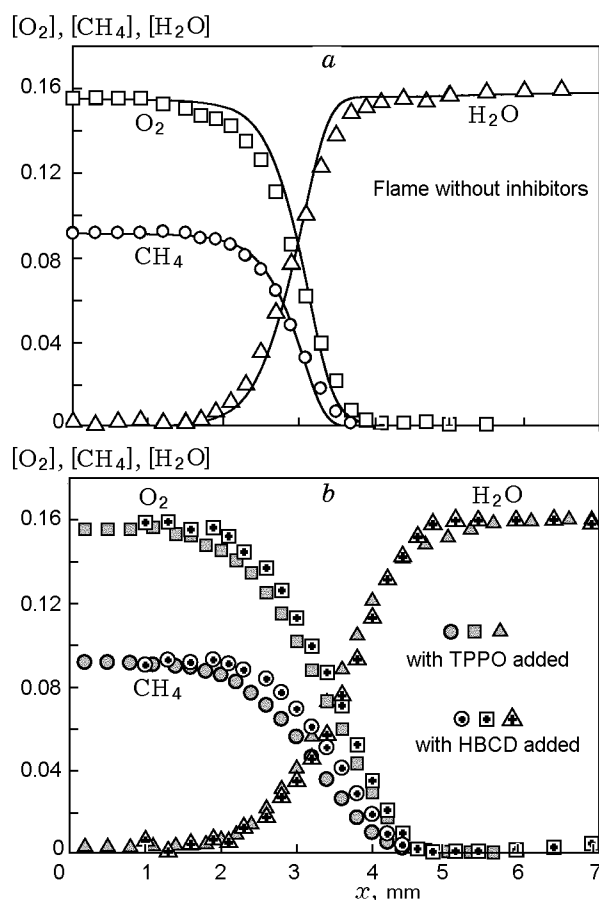


Рис. 4. Профили молярных концентраций  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  в пламени  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  (№ 1) без добавки (а, линии — моделирование) и с добавкой 0.0190 % ТФФО и 0.0180 % ГБЦД (б)

с результатами численного моделирования, что свидетельствует о корректности применения метода зондовой МПМС для исследования химической структуры пламен, близких к адиабатическим.

На рис. 6 и 7 приведены профили концентраций Н и ОН в пламени без добавки (эксперимент и расчет) и с добавкой ТФФО, ГБЦД и БЭ. Из рис. 6 видно, что добавка ТФФО уменьшила как максимальную (в  $\approx 2.8$  раза), так и конечную концентрацию Н (в  $\approx 2.6$  раза). Добавка ГБЦД привела к более слабому (в  $\approx 2$  раза), чем добавка ТФФО, уменьшению концентраций Н как в зоне реакций, так и в зоне конечных продуктов горения. Добавка БЭ привела к снижению максимальной концентрации атома Н примерно в 1.3 ÷ 2 раза, а в зоне конечных продуктов горения практически не изменила ее (см. рис. 7).

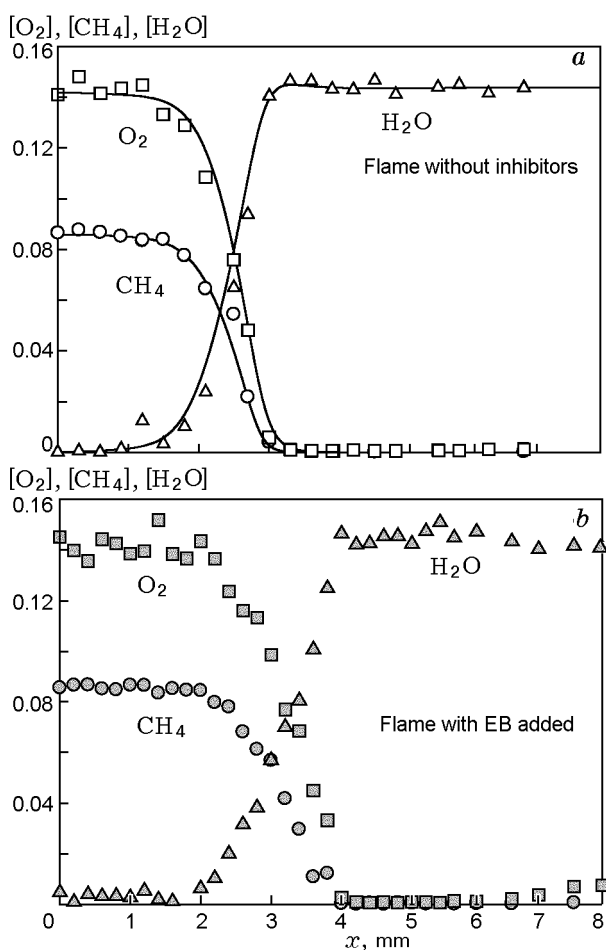


Рис. 5. Профили молярных концентраций  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  в пламени  $CH_4/O_2/N_2$  (№ 2) без добавки (а, линии — моделирование) и с добавкой 0.190 % БЭ (б)

Добавка ТФФО привела к сильному снижению максимальной концентрации  $OH$  — примерно в 1.7 раза, но в конечных продуктах концентрация  $OH$  уменьшилась только в  $\approx 1.1$  раза. Добавка ГБЦД, в отличие от ТФФО, слабо уменьшила как максимальную, так и конечную концентрацию  $OH$  — примерно в 1.2 раза. Добавка БЭ привела к снижению максимальной концентрации  $OH$  почти в 2 раза и практически не повлияла на его концентрацию в зоне конечных продуктов горения (см. рис. 7). Из приведенных данных следует, что наиболее правильно определять воздействие ингибитора на адиабатическое пламя по падению концентрации активных частиц в зоне реакций (по изменению максимальных концентраций).

Сравнение относительного изменения максимальных концентраций  $H$  и  $OH$  в результате

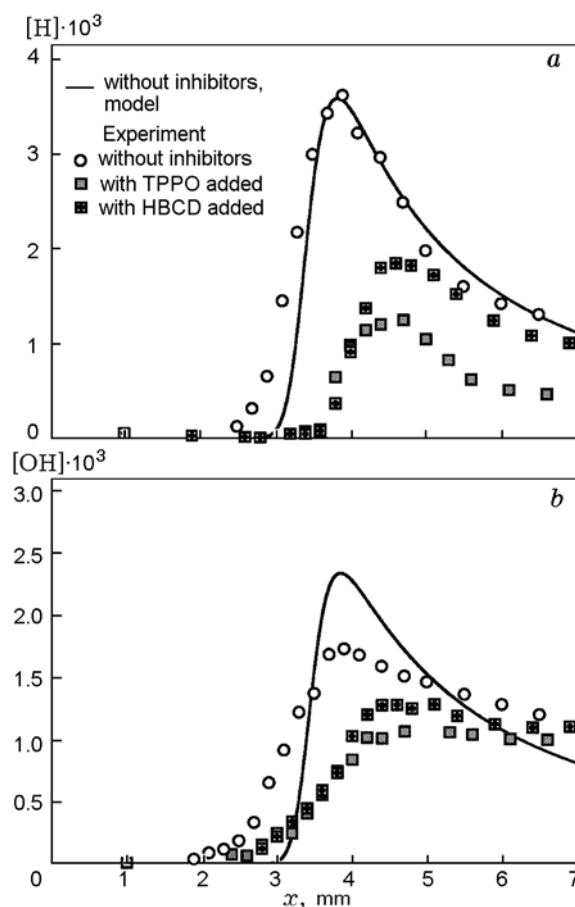


Рис. 6. Профили молярных концентраций  $H$  (а) и  $OH$  (б) в пламени  $CH_4/O_2/N_2$  (№ 1) без добавки и с добавкой 0.0190 % ТФФО, 0.0180 % ГБЦД (линии — моделирование)

введения антипиренов в пламя позволяет сделать вывод, что при близких концентрациях этих добавок ТФФО более эффективно ингибирует пламя, чем ГБЦД, так как приводит к более сильному уменьшению в зоне реакций максимальных концентраций  $OH$  и  $H$ , а также к уменьшению концентрации  $OH$  в зоне конечных продуктов горения. Известно, что действие ГБЦД как ингибитора обусловлено реакциями  $Br$  с  $H$ , поэтому он в большей степени влияет на концентрацию  $H$  и в гораздо меньшей степени на  $OH$ . ТФФО, как фосфорсодержащее соединение, превращается в пламени в оксиды фосфора и фосфорные оксикислоты, которые катализируют реакции рекомбинации как  $H$ , так и  $OH$ .

Сравнение эффективности ГБЦД и БЭ, определенное как относительное уменьшение максимальной концентрации  $OH$  в результате

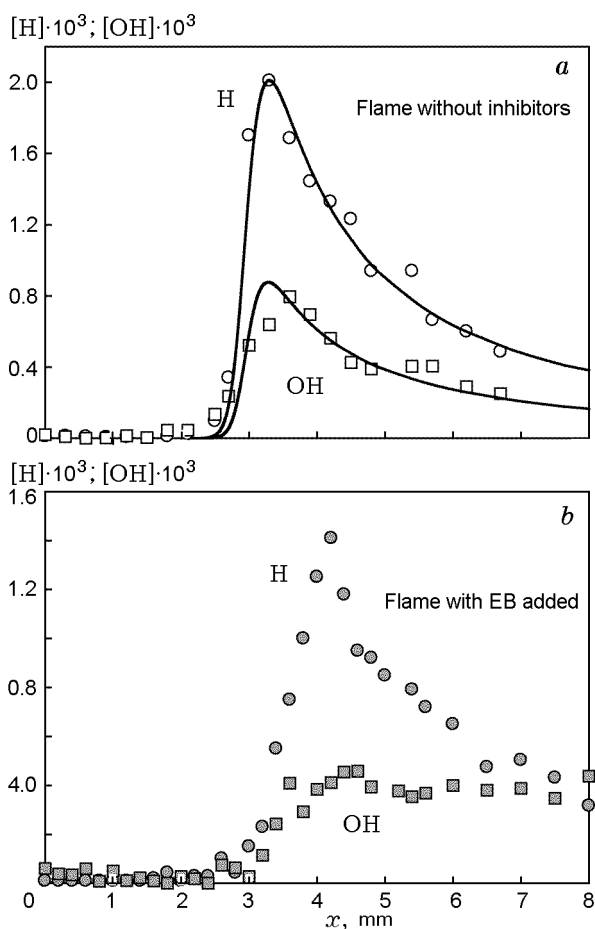


Рис. 7. Профили молярных концентраций H и OH в пламени  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  (№ 2) без добавки (а, линии — моделирование) и с добавкой 0.190 % БЭ (б)

введения этих веществ в пламя (даже в случае пламен смесей несколько отличного состава), показывает, что эта величина коррелирует с количеством атомов Br, содержащегося во введенной добавке ГБЦД и БЭ. Так, добавка БЭ в пламя № 2 приводит к снижению концентрации OH в 1.67 раза, более сильному, чем добавка ГБЦД в пламя № 1, при этом количество Br в пламени № 2 в 1.75 раза выше, чем в пламени № 1. Это подтверждает, что данные бромсодержащие вещества имеют одинаковый механизм ингибирования пламени.

При интерпретации полученных данных возникает вопрос, каков вклад уменьшения температуры (теплофизический фактор) и гибели радикалов в реакциях с ингибитором (химический фактор) в снижение концентрации атома H и радикала OH в пламени с добавкой.

Мы попытались выяснить, насколько изменится максимальная концентрация H и OH при уменьшении температуры в зоне конечных продуктов горения на 110 К, как это наблюдалось в пламени с добавкой. Выполненные нами расчеты показывают, что если ввести в горючую смесь инертный разбавитель ( $\approx 7\%$   $\text{N}_2$  по объему), то температура в зоне конечных продуктов горения понизится на  $\approx 110$  К. Это приведет к уменьшению максимальной концентрации H всего в 1.37 раза и OH в 1.64 раза. Таким образом, полученное при моделировании снижение максимальной концентрации радикала H за счет понижения температуры гораздо меньше наблюдаемого в эксперименте — в  $\approx 5$  и  $\approx 3$  раза при введении добавки ТФФО и ГБЦД соответственно. Аналогична ситуация и в случае изменения концентрации H в зоне конечных продуктов горения при использовании тех же добавок. В то же время расчетное падение максимальной концентрации радикала OH при разбавлении горючей смеси азотом близко к экспериментальному значению в пламени с добавкой ТФФО. В случае же введения ГБЦД в пламя уменьшение максимальной концентрации радикала OH в экспериментах более слабое, чем полученное в расчетах. Аналогичная зависимость (сопоставимое или немного большее влияние теплофизического фактора по сравнению с химическим) наблюдается в зоне конечных продуктов горения для ТФФО и ГБЦД. Однако эта разница может находиться в пределах экспериментальной ошибки ( $\pm 25\%$ ) определения концентраций радикалов в пламени. Таким образом, в условиях богатых смесей наиболее правильно оценивать эффективность действия антипириенов по изменению максимальной концентрации H.

Как мы уже отмечали, более сильное снижение концентрации активных частиц наблюдается в зоне химических реакций (уменьшение максимальных концентраций), а в зоне продуктов сгорания оно либо такое же, либо гораздо меньше. Это позволяет сделать вывод об определяющем влиянии химического фактора в зоне реакций на снижение концентрации радикалов. Как мы обнаружили, максимальное воздействие ингибитора на концентрацию активных частиц проявляется в зоне реакций, и именно по падению их концентраций в этой области адиабатического пламени следует судить об эффективности действия ингибитора.

### Влияние добавок антипиренов на скорость пламени

Для того чтобы оценить изменение нормальной скорости пламени, измеряли высоту конуса пламени без добавки и с добавкой ингибиторов. Скорость пламени, стабилизированного на горелке Маха — Хебра, вычисляли по формуле  $S_u = W/s$ , где  $W$  — объемный расход горючей смеси,  $s$  — площадь конуса пламени. Таким образом, по изменению высоты конуса можно определить изменение скорости распространения пламени при введении ингибитора. Относительная погрешность измерений в данном случае составляет около  $\pm 5\%$ .

По данным наших измерений добавка 0.0190 % (по объему) ТФФО приводит к снижению скорости распространения пламени (пламя № 1) на  $\approx 30\%$ , а добавка 0.0180 % (по объему) ГБЦД — только на 16 %. Добавка 0.190 % БЭ снижает скорость пламени (пламя № 2) на 25 %. Мы не приводим абсолютные значения скоростей распространения пламени, так как этот метод их определения недостаточно точен.

Очевидно, что ингибирующая эффективность ТФФО по результатам измерений скорости пламени в  $\approx 1.8$  и  $\approx 12$  раз выше эффективности ГБЦД и БЭ (в расчете на 1 моль). Эти данные хорошо согласуются с данными по изменению максимальных концентраций атома Н в пламени с добавками антипиренов, где введение ТФФО приводит к уменьшению концентрации Н в  $\approx 1.8$  раза большему, чем при добавке ГБЦД. Таким образом, эффективность ТФФО почти в 2 раза выше, чем ГБЦД. Такое сопоставление результатов, полученных двумя независимыми методами, показывает, что метод МПМС применим для определения относительной эффективности антипиренов по изменению максимальной концентрации Н в пламени.

Проведенные исследования убедительно показывают, что добавки рассмотренных соединений действуют на пламя как эффективные ингибиторы: не оказывая существенного теплового воздействия на пламя, они заметно снижают скорость его распространения и концентрацию активных частиц в зоне химических реакций в пламени, замедляют скорость пламени. Таким образом, проведенные исследования подтвердили гипотезу о том, что снижение горючести полимерных материалов при введении антипиренов происходит в результате обрыва цепей за счет химических реакций самих анти-

пиренов или продуктов их распада с носителями цепи — атомами и радикалами Н и ОН, при этом чем эффективнее антипирен, тем сильнее он снижает концентрацию этих частиц.

### ВЫВОДЫ

1. Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии измерены профили концентраций стабильных соединений, активных частиц, включая атомы и свободные радикалы, а методом тонких термодпар в условиях, близких к адиабатическим, определены профили температуры в пламени  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ , стабилизированном на горелке Маха — Хебра при давлении 1 атм.

2. Показано, что максимальные концентрации Н и ОН в пламени при введении антипирена уменьшаются, причем чем эффективнее ингибитор, тем сильнее уменьшаются их максимальные концентрации.

3. Подтверждена гипотеза о том, что снижение горючести полимерных материалов при введении антипиренов происходит в результате обрыва цепей за счет химических реакций самих антипиренов или продуктов их распада с носителями цепи (активными центрами реакции) — атомами и радикалами, главным образом Н и ОН.

4. Показана возможность применения метода молекулярно-пучковой масс-спектрометрии для исследования химической структуры пламен в близких к адиабатическим условиях.

Авторы выражают благодарность И. В. Рыбицкой за проведение моделирования структуры пламен.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Pearce E. M., Khanna Y. P., Raucher D. Thermal analysis in polymer flammability // Therm. Charact. Polym. Mater. 1981. P. 793–843.
2. Wang F. C.-Y. Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography II. Flame retardants // J. Chromatogr. A. 2000. V. 886, N 1–2. P. 225–235.
3. Luijk R., Govers H. A. J., Eijkel G. B., Boon J. Thermal degradation characteristics of high impact polystyrene/decabromodiphenylether/antimony oxide studied by derivative thermogravimetry and temperature resolved pyrolysis-mass spectrometry: formation of polybrominated dibenzofurans, antimony (oxy) bromides and brominated styrene oligomers // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1991. V. 20. P. 303–319.



4. **Barontini F., Marsanich K., Cozzani V. J.** The use of TG-FTIR technique for the assessment of hydrogen bromide emissions in the combustion of BFRS // *Therm. Anal. and Colorimetry*. 2004. V. 78. P. 599–619.
5. **Siow J. E., Laurendeau N. M.** Flame inhibition activity of phosphorus-containing compounds using laser-induced fluorescence measurements of hydroxyl // *Combust. Flame*. 2004. V. 136, N 1–2. P. 16–24.
6. **Hastie J. W., Bonell D. W.** Molecular chemistry of inhibited combustion systems // *National Bureau of Standards Report*. 1980. NBSIR 80-2169.
7. **Lintieris G. T., Truett L.** Inhibition of premixed methane-air flames by fluoromethanes // *Combust. Flame*. 1996. V. 105, N 1–2. P. 15–27.
8. **Kaskan W. E.** The dependence of flame temperature on mass burning velocity // *Proc. Combust. Inst.* 1957. V. 6. P. 134–143.
9. **Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Mokrushin V. V., Shmakov A. G.** Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in  $H_2/O_2/Ar$  flame studied by molecular beam mass spectrometry // *Combust. Sci. Technol.* 1996. V. 116–117. P. 51–67.
10. **Химия горения** / Под ред. У. Гардинера: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. С. 123.
11. **Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., et al.** Flame inhibition by phosphorus-containing compounds in lean and rich propane flames // *Proc. Combust. Inst.* 2004. V. 30, N 2. P. 2353–2360.
12. **Jayaweera T. M., Melius C. F., Pitz W. J., et al.** Flame inhibition by organophosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios // *Combust. Flame*. 2005. V. 140, N 1–2. P. 103–115.
13. **[http://www.kinetics.nsc.ru/labor/kcp\\_en/opc\\_mech.html](http://www.kinetics.nsc.ru/labor/kcp_en/opc_mech.html)**.

*Поступила в редакцию 27/VI 2006 г.*

---