

ОГНЕТУШАЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО КРЕМНЕЗЕМА

**В.В. Кукуева¹, В.В. Лобанов², В.М. Богатырев²,
А.Г. Гребенюк², О.Г. Тропинов³**

¹Академия пожарной безопасности им. Героев Чернобыля, г. Черкассы

²Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164

³Научно-производственное объединение "Фактор", г. Киев

Руководствуясь результатами квантовохимических расчетов реакционной способности газофазных и привитых к поверхности кремнезема фосфорсодержащих соединений и радикалов, получены образцы огнетушащих порошков. Проверена их активность при тушении кислород-водородного пламени. Показано, что более высокая тушащая активность фосфорсодержащих образцов по сравнению со стандартным порошком П2-АПМ может быть связана как с уменьшением энергии диссоциации связей в поверхностных соединениях на модифицированном кремнеземе, так и с ультрадисперсным состоянием фосфорсодержащего кремнезема.

Samles of fire extinguishing powders have been obtained due to following the results of quantum chemical calculations on reactivity of phosphorus-containing compounds and radicals (both gas phase and grafted to silica surface). Their activity has been checked in extinguishing oxygen-hydrogen flame. The greater extinguishing activity of phosphorus-containing samples as compared with that of the standard P2-APM powder has been shown to be connected with both decrease in bond dissociation energy for surface compounds on modified silica and ultradisperse state of phosphorus-containing silica.

Исследование химических реакций с участием частиц дисперсных оксидов связано с изучением особенностей взаимодействия молекул модифицирующего реагента с активными центрами при адсорбции или хемосорбции на их поверхности. В процессе химического модифицирования образуются новые типы активных центров, свойства которых определяют природу и строение полученного модифицированного слоя [1]. Однако структура адсорбционных комплексов и поверхностных химических соединений определяется не только особенностями хемосорбции молекул модификатора, но и процессами их дальнейших превращений, в частности химических и термических. При высоких температурах функциональное покрытие модифицированных кремнезёмов подвергается различным деструкционным изменениям, характер и глубина которых определяется температурой, временем действия, химической природой привитых групп и природой среды, в которой оно находится. Так, пути деструкции модифицированного покрытия органокремнезёмов и состав продуктов их разложения в присутствии окислителя (на воздухе) и в вакууме, как правило, существенно отличаются [2]. На воздухе при достижении соответствующей температуры происходит преимущественное глубокое окисление закрепленных на поверхности органических групп, а при деструкции органокремнезёмов в вакууме в зависимости от температуры и строения функциональных групп превалируют реакции дегидратации, декарбоксилирования, дегидрирования и др. В режиме пламени вероятно образование разнообразных оксорадикалов и поверхност-

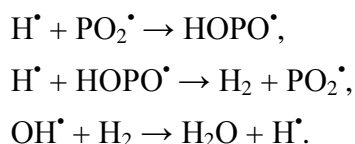
ных соединений [2]. Поскольку информация о термической стабильности и об особенностях деструкции поверхностного слоя важна для определения температурных пределов эксплуатации материалов на основе модифицированных кремнеземов, то такие исследования носят актуальный характер.

Ранее [3] было показано, что энергия разрыва связей между отдельными группировками поверхностных соединений значительно меньше, чем в аналогичных изолированных молекулах. Этот факт, в частности, может быть существенным, если в химическом процессе участвует не вся молекула вещества, а отдельные ее части, которые образуются при её деструкции. Такие радикалы, отдельно иммобилизованные на поверхности кремнезема, которая будет служить подложкой для усиления действия иммобилизованной группы атомов, могут быть весьма активными в различного рода химических реакциях. В частности, было установлено, что отрыв диметоксифосфита с поверхности кремнезема происходит значительно легче, чем от изолированной молекулы триметилфосфата [4]. Повышенный научный и практический интерес к фосфорсодержащим соединениям вызван их ингибирующим действием на пламя, и поэтому в состав многих огнетушащих порошков входят фосфорсодержащие соединения [5].

подавляющее большинство огнетушащих порошков используется для снаряжения герметических корпусов порошковой пожарной техники – ручных и передвижных огнетушителей, автомобилей, стационарных установок. Средний размер частиц таких порошков – 40 – 80 мкм. Значительно меньшая их часть предназначена для дистанционного, объемного тушения пожаров, когда порошок подаётся к очагу энергией воздушного потока (реже инертного), который образуется мощным вентилятором, а горение происходит в замкнутом объёме (горная выработка, галерея метро, кабельный канал, насосная станция и т.д.). Средний размер частиц таких порошков 1 – 10 мкм (их называют мелкодисперсными) [5].

Огнетушащие порошки прекращают горение, главным образом, химическим способом, а не физическим, как например, понижает температуру плавления более распространенное средство огнетушения – вода, или флегматизирует его углекислый газ. Ингибирующее действие порошков связано с эффектом “ловушки”, когда продукты деструкции молекулы химического вещества захватывают активный центр пламени (АЦП), образуя стабильную молекулу или устойчивый интермедиат [6]. Поверхностная рекомбинация АЦП на поверхности твердотельной частицы, наряду с обрывом цепей, служит также важным каналом энергоотвода из реагирующего газа, поскольку энергия, которая выделяется в результате гетерогенной гибели радикалов, поглощается твердой частицей, то есть порошковое облако отводит тепло из важнейшей зоны пламени – реакционной.

Для объяснения огнетушащего действия фосфорсодержащих соединений предложено несколько механизмов. Так, в работах [7 – 9] было показано, что главными ингибирующими компонентами фосфорсодержащих огнетушащих смесей являются оксо- и гидроксо соединения фосфора. В частности, предложена следующая последовательность элементарных стадий цикла ингибирования:



В этой последовательности радикалы PO_2^\bullet и НОРО^\bullet можно рассматривать как катализаторы, поскольку после полного протекания реакции их количество не изменяется. Первые две реакции катализируют рекомбинацию радикала H^\bullet с образованием молекулярного водорода, тогда как третья стадия приводит к появлению в зоне очага молекулы воды.

Выполненные квантовохимические расчеты тепловых эффектов некоторых элементарных стадий преобразования фосфорсодержащих частиц, протекающих в кислород-водородном пламени показали, что принципиальное значение в общем цикле ингибирования имеет также реакция: $PO^{\bullet} + O^{\bullet\bullet} = PO_2^{\bullet}$. Результаты расчетов (табл. 1) показали наибольшую вероятность элементарных стадий 1, 3, 4, 6 и 7. При этом, частицы PO^{\bullet} , PO_2^{\bullet} , $HOPO$ – самые активные компоненты, связывающие активные центры пламени, что совпадает с экспериментальными результатами [7 – 9]. Следовательно, при использовании фосфорсодержащих огнетушащих порошков в замедлении процесса горения играют существенную роль именно эти радикалы, названные нами активными ингибирующими группами в составе молекулы. Дальнейшая задача состоит в усилении каталитического действия этих частиц.

Таблица 1. Теплоты элементарных стадий превращения частиц PO^{\bullet} и PO_2^{\bullet} при ингибировании пламени, рассчитанные неэмпирическим квантовохимическим методом в базисе 6-311 G

№ п/п	Элементарные стадии	Теплота реакции, ΔE , ккал/моль
1	$PO^{\bullet} + O^{\bullet\bullet} = PO_2^{\bullet}$	25,1
2	$PO^{\bullet} + OH^{\bullet} = HOPO$	50,2
3	$PO^{\bullet} + H^{\bullet} = HPO^{\bullet}$	37,6
4	$PO_2^{\bullet} + OH^{\bullet} = HOPO_2$	18,8
5	$PO_2^{\bullet} + H^{\bullet} = HOPO$	81,5
6	$HOPO + H^{\bullet} = PO_2^{\bullet} + H_2$	6,3
7	$HOPO + OH^{\bullet} = PO_2^{\bullet} + H_2O$	6,5

Расчеты потенциала Гиббса свидетельствуют о независимости протекания рассмотренных стадий от температуры (табл. 2) (величины свободной энергии участников реакций рассчитаны в гармоническом приближении жесткого ротатора при нормальном давлении, ангармонизм колебаний учитывался введением масштабирующего множителя 0,89).

Таблица 2. Энергии Гиббса элементарных стадий превращения частиц PO^{\bullet} и PO_2^{\bullet} при ингибировании пламени, рассчитанные неэмпирическим квантовохимическим методом в базисе 6-311 G

№	Исследуемые элементарные реакции	Свободная энергия реакции, ΔG , ккал/моль при температуре T, K								
		298	500	700	900	1100	1300	1500	1700	1900
1	$PO^{\bullet} + O^{\bullet\bullet} = PO_2^{\bullet}$	7,5	12,3	17,1	21,8	26,6	31,6	36,3	41,1	46,4
2	$PO^{\bullet} + OH^{\bullet} = HOPO$	-10,9	-16,9	-22,7	-28,4	-34,1	-39,8	-45,3	-50,9	-56,4
3	$PO^{\bullet} + H^{\bullet} = HPO^{\bullet}$	-9,0	-13,3	-17,7	-22,3	-26,9	-31,7	-36,3	-41,0	-45,8
4	$PO_2^{\bullet} + OH^{\bullet} = HOPO_2$	-13,4	-20,5	-27,3	-34,3	-40,7	-47,3	-53,8	-60,3	-66,6
5	$PO_2^{\bullet} + H^{\bullet} = HOPO$	-13,1	-18,2	-23,5	-27,9	-34,3	-39,7	-45,2	-50,7	-56,1
6	$HOPO + H^{\bullet} = PO_2^{\bullet} + H_2$	-1,9	-2,6	-3,3	-3,9	-4,4	-4,8	-5,3	-5,6	-5,7
7	$HOPO + OH^{\bullet} = PO_2^{\bullet} + H_2O$	-2,7	-0,9	-1,5	-2,0	-2,9	-2,8	-3,3	-3,5	-3,8

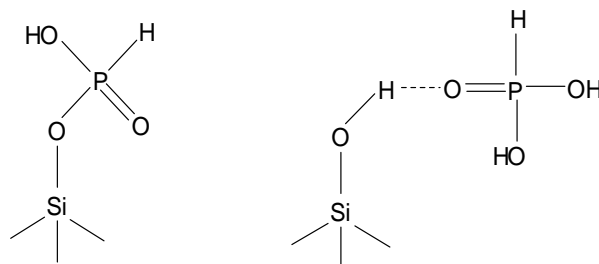
Выше отмечалось, что энергия диссоциации адсорбированной молекулы, как правило, ниже, чем в объеме. Если приближенно считать, что энергия активации процесса пропорциональна энергии диссоциации, то скорость диссоциации молекулы, иммобилизированной на поверхности, будет выше скорости диссоциации в объеме. Поверхность, таким образом, может усилить каталитическую активность огнетушащих агентов. В последнее время в качестве подложки для катализатора все чаще используется поверхность кремнезема. Так, в наших предыдущих работах [3, 4] было показано, что привитые диметоксифосфиты значительно легче десорбируются с поверхности кремнезема, чем образуются при термическом разложении изолированной молекулы триметилфосфата. Поскольку было экспериментально доказано и обосновано нашими предыдущими квантовохимическими расчетами, что в ингибирующем цикле ведущая роль принадлежит оксидам фосфора, то предметом настоящего исследования выбраны продукты их иммобилизации на поверхности кремнезема.

Термин “фосфорсодержащий кремнезем” появился в научной литературе с момента проведения первых исследований по модифицированию поверхности силикагеля хлоридами фосфора и изучению их свойств [10]. Позднее была описана методика получения разнообразных видов модифицированных кремнезёмов, на поверхности которых находились иммобилизированные фосфорорганические соединения. На свойства функциональных групп, содержащих фосфор на поверхности органо кремнезема, влияет твердая матрица, а их реакционная способность зависит, в первую очередь, от ближайшего окружения и пространственной досягаемости для других химических партнеров. Для элемент-силоксановых связей в группах Si–O–Si и Si–O–P, которые способны быть мостиком для переноса электронной плотности за счет $d_{\pi}-p_{\pi}$ - сопряжения (в отличие от групп –CH₂–), влияние природы твердой подложки на фосфорсодержащий реакционный центр более существенно [1].

Для целенаправленного регулирования и применения свойств модифицированного кремнезема необходимы детальные знания о химических реакциях и превращениях в поверхностном слое. Даже для аморфного кремнезема, полученного различными методами, установлено существенное отличие в строении поверхностных соединений после модифицирования одним и тем же реагентом – трихлоридом фосфора. Для исследования огнетушащей активности фосфорсодержащего кремнезема были изготовлены образцы, отличающиеся как структурой поверхностных соединений, так и массовой долей фосфора.

Образцы фосфорсодержащего пирогенного кремнезема получены на Калушском опытно-экспериментальном заводе Института химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины. Синтез проводили химическим модифицированием пирогенного кремнезема марки А-300 парами треххлористого фосфора описанным в [11] способом.

После химического модифицирования на поверхности кремнезема формируются производные фосфористой кислоты. На первой стадии в результате взаимодействия поверхностных силанольных групп с PCl₃ образуются поверхностные соединения ≡Si–O–PCl₂, которые в присутствии паров воды гидролизуются до производных фосфористой кислоты ≡Si–O–P(O)(H)OH. Одновременно разрушается и часть связей Si–O–P с образованием молекул фосфористой кислоты, находящейся на поверхности SiO₂ в адсорбированном виде. Таким образом, на поверхности фосфорсодержащего кремнезема присутствуют гидрофосфорильные фрагменты фосфористой кислоты в хемосорбированном виде и адсорбированная фосфористая кислота, что можно представить структурами:



Химические реакции, протекающие при взаимодействии пирогенного кремнезема с хлоридами фосфора и термические превращения поверхностных соединений детально рассмотрены в [1, 12 – 14].

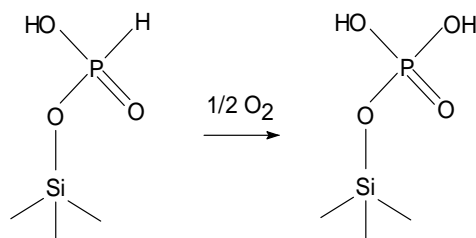
В табл. 3 приведены свойства использованных в данной работе образцов фосфорсодержащего кремнезема, полученных химическим модифицированием пирогенного кремнезема А-300 трихлоридом фосфора.

Таблица 3. Характеристики образцов фосфорсодержащего кремнезема.

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Массовая доля фосфора, %	pH 4 % водной суспензии
АФС 1	201	2,1	2,81
АФС 2	116	4,5	1,43

Для оценки влияния природы поверхностных кислородных соединений фосфора на огнетушащие свойства, на основе образца АФС 2 (образец 6 в табл. 2) были получены две различные формы фосфорсодержащих кремнеземов. При этом в образцах сохраняется одинаковое содержание фосфора, что позволяет наиболее точно сопоставить влияние строения поверхностных соединений фосфорсодержащего кремнезема на огнетушащие свойства.

С целью учета влияния степени окисления атома фосфора образец АФС 2 подвергался термообработке на воздухе при температуре 400 °С в течение 2 ч (образец 4). В этих условиях происходит окисление фосфора P³⁺ до P⁵⁺ с образованием производных фосфорной кислоты привитых к поверхности. Этот процесс можно представить схемой



Известно, что соединения, производные аммиака, также обладают огнетушащей способностью, которая может повышать эффективность фосфорсодержащих кремнеземов. Для проверки этого предположения образец пирогенного кремнезема, модифицированный продуктами нейтрализации поверхностных кислот фосфора, был получен на основе образца АФС 2 дополнительной обработкой парами аммиака (4 в табл. 4). Обработку проводили в избытке газообразного NH₃ при комнатной температуре в течение ~ 200 ч. Избыточное количество аммиака удаляли термообработкой образца при 80 °С на воздухе. Образец 5 был приготовлен аналогично 6, но с меньшим количеством трихлорида фосфора. Образующийся хлороводород во всех случаях удаляется продувкой азотом при температуре t = 110...130 °С. Для сравнения ингибирующего эффекта исследовались также стандартный огнетушащий порошок П2-АПМ на основе

моноаммоний фосфата и высокодисперсный кремнезем. опыты проводились на установке, описанной в [15]. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты испытания огнетушащей способности фосфорилированного кремнезема

№ п/п	Эмпирическая формула или название вещества	Масса навески, г	Результаты испытаний
1	Порошок П2-АПМ на основе моноаммоний фосфата	0,018 0,020	тушит тушит
2	Мелкодисперсный кремнезем	0,058	не тушит
3	Аммонийфосфат на поверхности кремнезема	0,068 0,098	не тушит тушит
4	Фосфор (V) оксид на поверхности кремнезема (содержание P = 4,5 % масс.)	0,028 0,035	не тушит тушит
5	Фосфор (III) оксид на поверхности кремнезема с массовой долей фосфора 2,1 %	0,043 0,063 0,117	не тушит не тушит не тушит
6	Фосфор (III) оксид на поверхности кремнезема (P = 4,5 % масс.)	0,025 0,029 0,033	не тушит тушит тушит

Оценка результатов испытаний показывает, что образцы 4 и 6 фосфорсодержащего кремнезема наиболее близки к огнетушащей эффективности стандартного порошка (образец 1).

Если рассматривать огнетушащую способность полученного вещества по сравнению с существующим порошком, то, на первый взгляд, тушащая навеска образца 6 больше, чем навеска стандартного порошка П2-АПМ. Этот факт мог бы свидетельствовать в пользу большей эффективности существующего средства огнеподавления, т.к. действующая масса фосфорсодержащего кремнезема приблизительно в 1,6 раз больше. Однако общее количество фосфора в образце 6 в 4 раза меньше, чем в стандартном порошке. Такое соотношение может означать, что в синтезированном веществе огнетушащая активность фосфора более высокая.

Обращает на себя внимание полное отсутствие огнетушащей эффективности у образца 5 фосфорсодержащего кремнезема. Столь значительное различие в огнетушащих свойствах образцов 5 и 6 может быть связано со следующими обстоятельствами. Содержание фосфора 2,1% масс. соответствует 0,7 ммоль/г SiO₂. При нагревании этого образца одновременно с дегидратацией поверхности происходит конденсация гидроксильных групп у атомов кремния и фосфора с образованием связей Si–O–P. Эта связь термически устойчива и не генерирует свободных радикалов в пламени. В образце 6 на поверхности частиц SiO₂ содержание соединений фосфора составляет 1,5 ммоль/г. В этом случае после дегидратации и дегидроксилирования в результате конденсационных процессов с кремнеземной подложкой, на поверхности дополнительно будут поверхностные соединения, при термическом разложении которых могут генерироваться радикалы PO[•], принимающие участие в ингибировании цепных реакций, протекающих при горении.

Более высокая активность образцов 4 и 6 в пересчете на содержание фосфора по сравнению со стандартным порошком П2-АПМ может быть связана как с уменьшением энергии диссоциации связей в поверхностных соединениях на модифицированном кремнеземе, так и с ультрадисперсным состоянием фосфорсодержащего кремнезема (размер частиц 10 – 40 нм).

Выводы

Обнаружено увеличение эффективности огнетушащей способности кислородных соединений фосфора, сорбированных на поверхности пирогенного кремнезема.

Литература

1. Богатырев В.М., Чуйко А.А. Химические и термические превращения поверхностных структур фосфорсодержащего дисперсного кремнезема / Химия поверхности кремнезема. В 2 ч. / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев. – 2001. – Ч. 2. – С. 447 – 486.
2. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Структура и химия поверхности кремнезема // Под ред. Горбика П.П. – К.: Наук. думка, 2007. – 354 с.
3. Теоретическое исследование активности радикалов, привитых к поверхности кремнезема / В.В. Кукуева, О.А. Кирилов, В.В. Лобанов, А.А. Чуйко // Химия, физика и технология поверхности. – К.: Наук. думка, 2006. – Вып. 11 – 12. – С. 154 – 164.
4. Theoretical analysis of thermal destruction of dimethyl phosphates immobilized on dispersed silica surface / V.V. Kukueva, A.A. Krylov, A.G. Grebenyuk, V.V. lobanov // Chemistry, physics and technology of surfaces. – 2002. – Iss. 7-8. – P. 158 – 162.
5. Краснянский М.Г. Огнетушащие и взрывоподавляющие порошки // Донецк, “Донбасс”, 1990.
6. Vora N., Siow J.E., Laurendeau N.M. Chemical scavenging activity of gaseous suppressants by using laser-induced fluorescence measurements of hydroxyl // Combustion and flame. – 2001. – P. 1393-1401.
7. Twarowski A. The temperature dependence of h+oh recombination in phosphorus oxide containing post-combustion gases // Combustion and flame. – 1996. – V. 105. – P. 407 – 413.
8. Twarowski A. Reduction of a phosphorus oxide and acid reaction set // Combustion and flame. – 1995. – V. 102. – P. 41 – 54.
9. Twarowski A. The effect of phosphorus chemistry on recombination losses in a supersonic nozzle // Combustion and flame. – 1995. – V. 102. – P. 55 – 63.
10. Волкова А.Н., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. Молекулярная сорбция солей из неводных растворителей на фосфорсодержащем силикагеле // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. – 1969. – Т. 12, № 7. – С. 863 – 865.
11. А.с. 1330073 СССР, МКИ⁴ С 01 В 33/18 Способ получения высокодисперсного фосфорсодержащего кремнезема / В.М. Богатырев, А.А. Чуйко, Р.В. Сушко, С.А. Курта. – № 3986659/23-26; Заявл. 09.12.85; Опубл. 15.08.87, Бюл. № 30.
12. Деякі перетворення сполук фосфору у поверхневому шарі дисперсних кремнеземів / В.В. Павлов, В.А. Тьортих, О.О. Чуйко, В.М. Богатирьов // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1979. – № 8. – С. 639 – 641.
13. Богатырев В.М., Чуйко А.А. Взаимодействие треххлористого фосфора с дегидратированным аэросилом на его поверхности // Укр. хим. журн. – 1984. – Т. 50, № 8. – С.831 – 835.
14. Bogatyrv'ov V.M., Pokrovskiy V.A. Mass Spectrometry of Phosphorus-containing Acids Chemisorbed on a Disperse Silica Surface // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 1995. – V. 9, № 7. – P. 580 – 582.
15. Взаимодействие смесей диамоний фосфата и хлорида калия с активными радикалами пламени гептана / А.Г. Тропинов, В.М. Жартовский, А.В. Антонов, А.Н. Баратов // Кинетика и катализ. – 1988. – Т. 29, вып. 3. – С. 524 – 527.
16. Koncesny R. Reactivity of hydroxyl radicals on hydroxylated quartz surface. 1. Cluster model Calculations // J. Phys. Chem B. – 2001. – V. 105. – P. 6221 – 6226.