

Эффект добавок паров фосфорорганических соединений с различной химической структурой в пламени метановоздушной смеси

А.Г. Шмаков и Т.А. Большова

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
ул. Институтская, 3, Новосибирск, Россия

АННОТАЦИЯ

Механизм ингибирующего действия антипиренов в различных пламенах представляет интерес с точки зрения разработки эффективных методов снижения горючести полимеров. В настоящее время существует большое количество антипиренов, среди которых одними из перспективных считаются фосфорсодержащие соединения. С помощью метода зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии изучено влияние трех различных фосфорорганических соединений (ФОС) – триметилфосфата (ТМФ), диметилметилфосфоната (ДММФ), диметилфосфорамидата (ДМФА) на химическую структуру богатого ($\phi=1,2$) предварительно перемешанного пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. Методами численного моделирования проведены расчеты профилей концентрации стабильных веществ, а также лабильных соединений – атомов Н и радикалов ОН в пламенах с добавками ТМФ и ДММФ. Экспериментально установлено, что зона превращения ДМФА расположена в более низкотемпературной зоне пламени, чем зоны превращения ТМФ и ДММФ. Показано, что эффект добавок трех различных ФОС в концентрации 0,02% в смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ на снижение максимальных концентраций атомов Н и радикалов ОН в зоне горения практически одинаков, что подтверждает ранее полученные выводы об определяющем влиянии фосфора в молекулах исследованных ингибиторов на их эффективность. Для дальнейшего анализа эффекта синергизма Р-Н в антипиренах из класса фосфорамидатов, простейшим представителем которых является ДМФА, необходимо исследовать кинетику химических реакций превращения этих соединений в пламени с участием атомов и радикалов.

Ключевые слова: метан, фосфорорганические соединения, ингибирование, структура пламени, детальный химико-кинетический механизм

1. Введение

Большинство органических полимеров обладают значительным недостатком – горючестью. Для уменьшения горючести в их состав вводят различные соединения, так называемые антипирены. Механизм действия антипиренов может быть самым различным, например, образование непроницаемой для кислорода воздуха пленки (или коксового остатка) на поверхности горящего или зажигаемого полимера или химическое ингибирование реакций окисления в пламени газообразных продуктов пиролиза полимера. В связи с ужесточением экологических требований к по-

лимерным материалам возникла тенденция перехода на использование безгалогеновых антипиренов. Это связано с тем, что, несмотря на высокую эффективность и технологичность галогенсодержащих антипиренов, в случае их утилизации в составе бытовых отходов сжиганием образуется большое количество токсичных продуктов, например, таких как диоксины, фосгены, галогенуглеводороды и т.п. Одним из перспективных направлений в расширении номенклатуры антипиренов является использование, например, металлсодержащих соединений (оксидов различных металлов), неорганических и органических соединений азота и фосфора.

Развитие методов химического синтеза веществ с заданной структурой позволило синтезировать новые фосфорорганические антипи-

*Ответственный автор

E-mail: shmakov@kinetics.nsc.ru

рены. Среди соединений этого класса, помимо фосфатов, фосфинов, фосфиноксидов и других фосфорсодержащих веществ, был синтезирован ряд новых веществ, в которых содержатся атомы фосфора и азота, связанные между собой. Эти соединения относятся к фосфорамидатам. Исследование горючести различных синтетических и природных полимеров, например, таких как полиуретан, целлюлоза [1-5], с добавкой фосфорамидатов показало высокую эффективность этого класса антипиренов. Для выявления механизма превращения фосфорамидатов при пиролизе в инертной и окислительной средах проводились различные экспериментальные и теоретические исследования с целью установления ключевых стадий этого процесса. В работе [6] был изучен термолиз диметилфосфорамидата с использованием спектроскопии фотоэлектронного фотоионного совпадения (iPEPICO) в сочетании с методом фотоионизации синхротронным излучением вакуумно-ультрафиолетового (ВУФ) диапазона. Процесс термического разложения диметилфосфорамидата был охарактеризован путем регистрации при различной температуре масс-спектров продуктов его превращения. Однако ясного понимания особенностей механизма превращения фосфорамидатов и фосфатов, фосфонатов в этой работе получено не было. Считается, что образование фосфорильных соединений имеет большое значение для эффективного огнезащитного действия антипиренов в газовой фазе. В работе [7] были исследованы реакции образования радикала РО при пиролизе диметилметилфосфоната (ДММФ).

В работе [8] был исследован механизм реакции образования ключевых фосфорильных форм из фосфорорганических соединений путем идентификации реакционноспособных промежуточных продуктов в четко определенных окислительных условиях. Как уже упоминалось выше, фосфорамидаты оказывают больший огнезащитный эффект для целлюлозы по сравнению с фосфатами [9-10]. Было предположено, что это связано с явлением Р-Н-синергизма. С другой стороны, было также обнаружено, что фосфорамидаты менее эффективны, чем фосфонаты [11]. Из этих результатов возникает вопрос относительно того, является ли так называемый феномен Р-Н-синергизма в фосфорамидатах особенностью их ингибирующего действия на газофазные окислительные процессы или же он связан с более сложным механизмом превращения этих антипиренов, включающим не только реакции в газовой, но также и

в конденсированной фазах. В действительности, в случае изучения воздействия добавок антипиренов на горючесть полимеров стандартными методами эти два эффекта очень трудно, а иногда и невозможно разделить. Поэтому для выяснения этого фундаментального вопроса необходимо изучение особенностей ингибирования горения для исследуемых антипиренов в модельных (хорошо охарактеризованных) условиях, например при введении паров этих веществ в предварительно перемешанную газовую горючую смесь и измерение как макропараметров (скорость распространения пламени), так и детальных характеристик процесса горения системы (распределение концентрации различных веществ в зоне горения).

Традиционными методами изучения механизма действия антипиренов являются исследование их термического разложения с помощью термического анализа, измерение состава газообразных продуктов разложения и другие аналитические методы [12-15]. Эти методы позволяют идентифицировать и измерить концентрацию относительно стабильных продуктов термического разложения, но они не пригодны для изучения радикалов и других нестабильных соединений, которые очень важны для полного понимания механизма действия антипиренов. В работе [16] методом лазерно-индуцированной флюоресценции было изучено влияние ингибиторов на концентрацию ОН в пламени, однако другие соединения, важные с точки зрения механизма ингибирования пламени, не были измерены.

Исследование химической структуры пламен смесей полимеров с антипиренами позволяет приблизиться к пониманию механизма действия введенных добавок на химию горения: в какой зоне горения (в конденсированной или газовой фазах) они действуют, в чем заключается их механизм действия – в ингибировании цепных реакций за счет увеличения скорости реакций рекомбинации или в теплофизическом воздействии. Одна из возможных гипотез состоит в том, что снижение горючести полимерных материалов при введении некоторых типичных антипиренов происходит в результате обрыва цепей за счет химических реакций самих антипиренов или продуктов их распада с носителями цепи (активными центрами пламени) – атомами и радикалами, главным образом Н и ОН. Согласно этому подходу, добавка антипирена должна приводить к уменьшению концентрации Н и ОН в пламени и чем эффективнее антипирен, тем сильнее он снижает концентрацию этих радикалов. В работе [17] методом моле-

кулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС) лишь качественно была изучена структура пламен $H_2/O_2/N_2$ и $CH_4/O_2/N_2$ с добавками CF_3Br и триметилфосфата $((CH_3O)_3PO$, ТМФ), стабилизированных на горелке Бунзена при атмосферном давлении. В работе [17] не были получены абсолютные концентрации большинства активных соединений в пламени, так как калибровка для них не проводилась.

Также очень важным является вопрос о влиянии химической структуры молекул фосфорсодержащих антипиренов на качественный и количественный составы газообразных продуктов их превращения в условиях горения. В работах [18-19] было показано, что такие макропараметры горения углеводородов, как скорость распространения пламени и концентрационные пределы распространения, практически не зависят от химической структуры фосфорсодержащих ингибиторов. Что же касается сопоставления механизмов ингибирования пламен добавками фосфорамидатов и фосфатов, а также фосфонатов, то такие исследования не проводились.

В связи с этим, цель данной работы – сравнение эффектов добавок трех различных фосфорсодержащих соединений, являющихся модельными антипиренами, а именно триметилфосфата, диметилметилфосфоната и диметилфосфорамидата, на структуру метановоздушного пламени, в особенности на распределение концентрации радикалов H и OH в нем.

2. Экспериментальная часть

Для изучения влияния добавок фосфорсодержащих антипиренов с различной химической структурой на эффективность ингибирования газозофазных реакций горения была изучена структура пламени предварительно перемешанной смеси $CH_4/O_2/N_2$ с добавками трех фосфорсодержащих органических соединений (ФОС) – триметилфосфата (ТМФ, $(CH_3O)_3PO$), диметилметилфосфоната (ДММФ, $(CH_3O)_2(CH_3)PO$) и диметилфосфорамидата (ДМФА, $(CH_3O)_2(NH_2)PO$). Исследуемое пламя стабилизировалось на модифицированной горелке Бунзена, так называемой горелке Маха-Хебра [20], представляющей собой кварцевую трубку с сужением на конце. Сужение предназначено для получения равномерного распределения скорости потока по сечению трубки на ее выходе и правильной формы конуса пламени. Кварцевая трубка имеет длину 27 см и 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 была наклонена на угол $\sim 45^\circ$ от оси симметрии пробоотборного зонда. Это позволило проводить измерения профилей концентраций соединений в перпендикулярном к фронту пламени направлении.

Выбор метода стабилизации пламени на горелке данного типа обоснован несколькими причинами. Во-первых, в таком пламени практически отсутствуют тепловые потери в горелку (пламя находится в близком к адиабатическим условиям) в отличие от пламени, стабилизированного на плоской горелке, что значительно упрощает сопоставление экспериментальных данных и результатов моделирования структуры пламени. Во-вторых, как показали ранее проведенные авторами исследования, в пламени, стабилизированном на горелке Маха-Хебра, искажения его химической и тепловой структур, вносимые пробоотборником, значительно меньше из-за более высокой скорости потока набегающего газа, чем в стабилизированных на плоской горелке пламенах. В-третьих, отсутствие перфорированного (или пористого) диска, используемого в случае плоской горелки, упрощает процедуру введения паров ингибиторов в газовый поток и уменьшает их потери. Нужно отметить, что в настоящее время в литературе относительно мало экспериментальных данных по структуре пламен, находящихся в близких к адиабатическим условиям, с добавками ингибиторов и антипиренов, которые были бы получены с помощью МПМС.

Добавки паров исследуемых в данной работе ФОС вводились в поток предварительно перемешанной горючей смеси $CH_4/O_2/N_2$ (9,18/15,54/75,26) с коэффициентом избытка топлива $\varphi=1,2$ в концентрации $0,020\pm0,001\%$ (об.) с помощью шприца, расположенного внутри корпуса горелки по ее оси. Шприц представляет собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 3,6 мм, состоящую из двух секций. Каждая из секций снабжена нагревателем и термопарой для контроля температуры. Внутри трубки расположен тефлоновый поршень, перемещающийся с помощью винтовой пары и шагового двигателя, находящихся снаружи горелки. Исследуемый антипирен помещали в трубку и нагревали до температуры $95^\circ C$. С помощью поршня жидкость подавали во вторую секцию, температура которой составляла $150^\circ C$, где антипирен испарялся. Скорость испарения во второй секции испарителя

была выше скорости подачи антипирена, поэтому его концентрацию в газовой смеси определяли скоростью подачи жидкости из первой секции испарителя. Расстояние от второй секции испарителя до выходного отверстия сопла горелки подбирали таким образом, чтобы обеспечить равномерное перемешивание паров вводимой добавки в потоке горючей смеси.

Введение добавок ФОС в указанной концентрации слабо влияет на изменение коэффициента избытка топлива горючей смеси, что позволяет наглядно определить эффект добавок ингибиторов путем сравнения параметров пламени с введенной добавкой и без нее. Схема установки ранее была детально описана и представлена в работе [21].

Профили концентрации исходных соединений (CH_4 , O_2 , ФОС), продуктов горения (CO_2 , H_2O), а также промежуточных соединений (H и OH) в исследуемых пламенах были измерены методом зондовой МПМС с мягкой ионизацией электронным ударом. Измерения профилей концентрации H и OH проводили при энергии ионизирующих электронов 16,2 эВ, чтобы исключить вклад от фрагментированных ионов, стабильные соединения измеряли при 15,4-20,0 эВ. Калибровку чувствительности масс-спектрометра проводили по составу исходной смеси и составу в зоне конечных продуктов горения.

Необходимо отметить, что в пламени, стабилизированном на горелке Маха-Хебра, трудно определить исходную точку начала измерения, поэтому начальное положение профилей в пламени выбрано в области с нулевым градиентом концентраций произвольно.

2.1 Численное моделирование

Численное моделирование структуры исследуемого пламени проводили с использованием пакета программ CHEMKIN. Расчет структуры пламени смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ без добавок и с добавками 0,02% (ТМФ, ДММФ) проводили при начальной температуре $T_0 = 368 \text{ K}$ и давлении $p = 1 \text{ атм}$. Для описания кинетики превращения ФОС в пламени метана использована комплексная кинетическая модель на основе механизма горения и окисления углеводородов Вэнга и др. [22] и механизма Явера и др., описывающего деструкцию ТМФ и ДММФ [23]. Детальный химико-кинетический механизм включает 154 соединения и 996 реакций, из которых 213 реакций описывают превращение фосфорсодержащих компонентов пламени. Аналогичный механизм применяли для моделирования скорости распространения метановоздушных

смесей с добавками ДММФ (концентрацией до 0,3%) при атмосферном давлении [24] и показал хорошую предсказательную способность для богатых метановоздушных топливных смесей. При моделировании учитывали мультикомпонентную диффузию. Для учета теплотерь из пламени в пробоотборный зонд расчеты проводили по фиксированному температурному профилю в качестве задаваемого параметра. Профиль температуры был получен из результатов измерения концентрации воды методом МПМС (рис. 1), что дает однозначное соответствие тепловой и химической структур для данной системы. Для определения профиля температуры применяли подход, основанный на том, что в пламенах водорода и метана, а также ряда других углеводородов профиль температуры и профиль молярной доли воды подобны [25]. Необходимо лишь определить температуру в зоне конечных продуктов горения и получить зависимость температуры от высоты над горелкой путем нормирования молярной доли воды на разных высотах от горелки на значение конечной температуры. Данный подход, тем не менее, требует определения температуры газа в области конечных продуктов горения вблизи пробоотборника независимым образом. В данном случае значение температуры было взято из работы [21], в которой исследовали метано-кислородное пламя в тех же экспериментальных условиях. Такой подход использован в ряде работ, например в статье [26]. Добавки ТМФ и ДММФ имеют одинаковую концентрацию и, исходя из полученных экспериментальных данных, одинаковым образом влияют на структуру метановоздушного пламени, поэтому для расчета структуры пламени с добавкой этих ФОС применяли один и тот же температурный профиль.

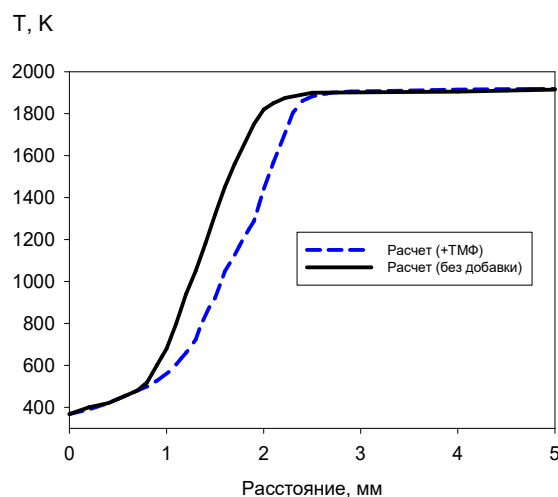


Рис. 1. Профили температуры в богатом пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ без добавки и с добавкой 0,02% ТМФ.

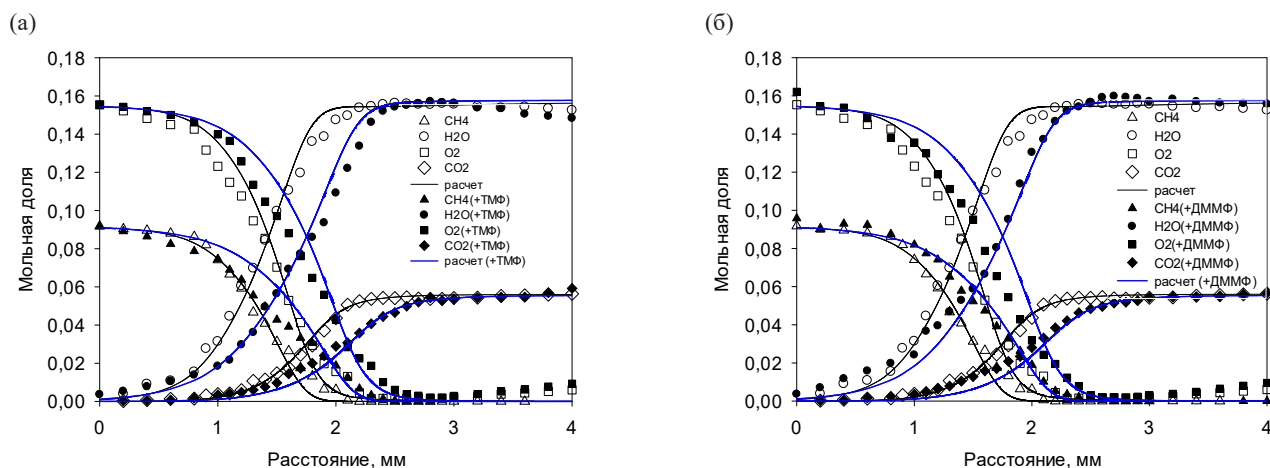


Рис. 2. Профили концентрации соединений в пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ без добавок и с добавками 0,02% ТМФ (а) и 0,02% ДММФ (б). Светлые символы – пламя без добавок, темные символы – пламя с добавками ФОС. Линии – результаты численного моделирования.

3. Результаты и обсуждение

Проведенные измерения показали, что введение в богатую метановоздушную смесь добавок трех различных ФОС: ТМФ, ДММФ и ДМФА в концентрации 0,02% об. в одинаковой степени увеличивает ширину зоны горения, т.е. уменьшает скорость реакций окисления топлива в зоне пламени (рис. 2). При совмещении начала зоны пламени (левая граница, на которой градиенты концентрации и температуры становятся заметными) для смеси с добавками ФОС и без них можно видеть, что область резкого изменения концентрации смещается вправо для смеси с добавками ФОС относительно профилей для пламени без добавок. Величина этого смещения в области с максимальными градиентами концентрации соединений составляет около 0,38-0,45 мм. Этот эффект добавок ФОС связан с их ингибирующим действием на скорость распространения пламени, так как при одной и той же величине потока горючей смеси из-за уменьшения скорости окисления топлива градиент концентрации соединений в зоне горения уменьшается.

Также введение добавок изученных ФОС приводит к уменьшению в 2,8-3,0 раза максимальной концентрации Н в пламени (рис. 3) и максимальной концентрации ОН в 1,6-1,7 раза (рис. 4). Таким образом, можно заключить, что эффективность действия трех исследованных ФОС как ингибиторов газофазных реакций горения очень близка. Это связано с тем, что все три ингибитора содержат один атом фосфора в их молекулах. Также из этих данных можно сделать вывод, что строение молекул изученных ингибиторов практически не влияет на их ингибирующую способность.

Результаты численного расчета профилей концентрации веществ в исследованном пламени находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом (рис. 2 и 5), что говорит об адекватности использованного химико-кинетического механизма.

Из представленных на рис. 6 профилей концентрации ФОС в исследованном пламени можно видеть, что скорость превращения ДМФА существенно отличается от скорости превращения ТМФ и ДММФ, его расходование происходит заметно быстрее. При этом существенных различий для профилей концентрации Н и ОН в пламенах с добавкой ДМФА и с добавками ТМФ и ДММФ не наблюдается (рис. 3 и 4). Это подтверждает ранее полученные результаты, что при введении добавок одинаковой концентрации различных ФОС скорость горения, концентрационные пределы

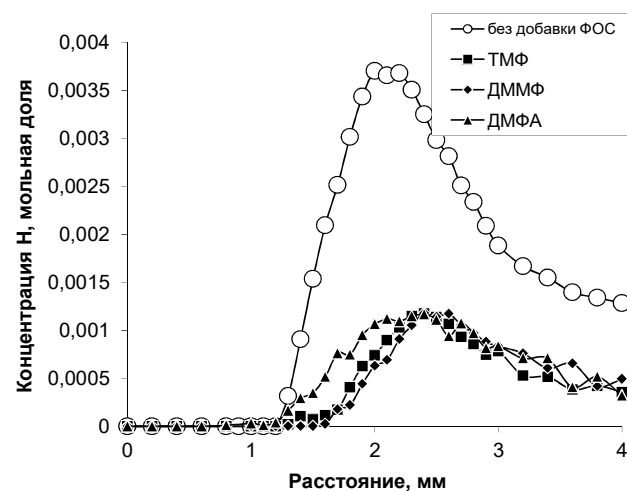


Рис. 3. Профили концентрации Н в пламени CH_4 +воздух без добавок (светлые символы) и с добавками ФОС 0,02% об.

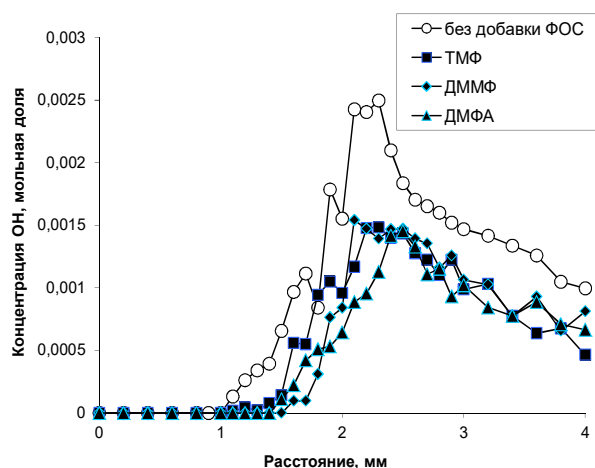


Рис. 4. Профили концентрации ОН в пламени CH₄+воздух без добавок (светлые символы) и с добавками ФОС 0,02% об.

распространения пламени и максимальные концентрации активных атомов и радикалов уменьшаются в одинаковой степени, так как в пламени при их полном окислении образуются одни и те же фосфорсодержащие продукты – PO, PO₂, НОРО, НОРО₂, которые и обуславливают ингибирующий эффект.

Причина различий в профилях концентрации ДМФА и ТМФ, ДММФ может быть связана как с различной скоростью их мономолекулярного разложения, так и отличием скорости радикальных реакций с участием Н и ОН. Если сравнить структуры молекул ДММФ и ДМФА, то они отличаются только одним фрагментом – в ДММФ атом фосфора связан с CH₃ группой, а в ДМФА он связан с NH₂ группой, в остальном молекулы имеют одинаковое строение. В этой связи можно предположить, что именно различная энергия разрыва

этих связей может являться причиной наблюдаемых расхождений. В работе [27] методами квантово-химических расчетов определена энергия разрыва связей в молекулах органических фосфатов, составляющая около 360 кДж/моль. В другой работе [28] были проведены квантово-химические оценки энергий связей в молекулах фосфамидов и фосфорамидатов. Расчеты показали, что энергия разрыва Р-Н связей в различных соединениях лежит в диапазоне 355,5-405,3 кДж/моль. Таким образом, энергии разрыва связей Р-С и Р-Н для фосфонатов и фосфорамидатов достаточно близки, что может указывать на то, что химия их пиролиза должна быть аналогичной. Однако из литературы известно, что в условиях горения вклад реакций пиролиза в пути превращения фосфорсодержащего ингибитора может быть достаточно небольшим в сравнении с путями превращения в реакциях с участием с радикалами [29]. В настоящее время в литературе достаточно много информации о кинетике и механизме реакций для таких соединений, как ДММФ, ТМФ и некоторых других, но о кинетике взаимодействия ДМФА с Н, ОН и О нет ни экспериментальных данных, ни результатов квантово-химических расчетов констант скоростей реакций. Таким образом, наиболее вероятная причина расхождений в скорости расщепления ДМФА и ДММФ, ТМФ связана именно с кинетикой первичных химических реакций ДМФА с Н, ОН и О.

С другой стороны, полученные в этой работе данные косвенно указывают на то, что описанные в литературе примеры Р-Н синергизма в полимерах с добавками антипиренов из класса фосфорамидатов скорее всего связаны с их дополнительным действием на конденсированную фазу,

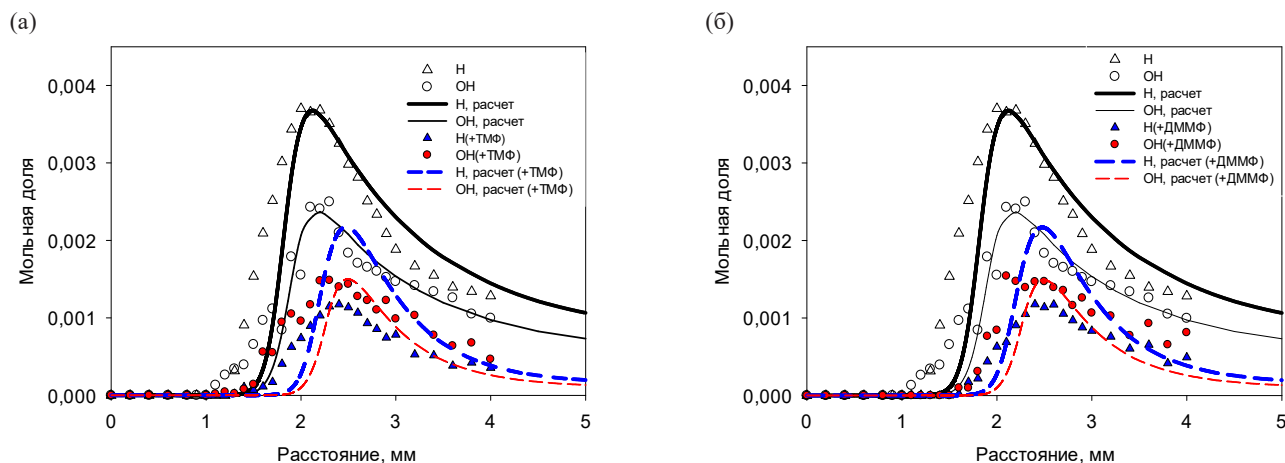


Рис. 5. Профили концентрации радикалов Н и ОН в богатом пламени CH₄/O₂/N₂ без добавок и с добавками 0,02% ТМФ (а) и 0,02% ДММФ (б). Светлые символы – пламя без добавок, темные символы – пламя с добавками. Линии – результаты численного моделирования.

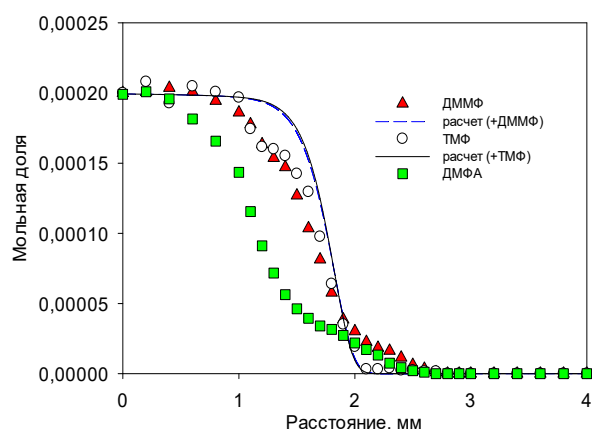


Рис. 6. Профили концентрации ТМФ, ДММФ и ДМФА в богатом пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. Символы – эксперимент, линии – результаты численного моделирования.

а не с ингибированием газофазных процессов окисления. Азотсодержащие вещества (главным образом оксиды азота и амины), образующиеся из фосфорамидатов, не могут являться эффективными ингибиторами газофазных реакций в сравнении с фосфорсодержащими соединениями, так как потенциально эти вещества всегда образуются в пламенах, в которых в качестве окислителя используется воздух, в том числе в случае горения полимеров в условиях пожара. Из литературы известны примеры, в которых добавки азотсодержащих антипиренов уменьшают горючесть полимеров за счет образования пористого углеродистого каркаса, ячейки которого формируются за счет образования молекулярного азота при пиролизе этих антипиренов [30-32]. В этой связи выводы работы [6], в которой при пиролизе фосфорамидата предполагалось образование соединений типа $\text{P}=\text{N}$, представляющих эффективные ингибиторы реакций горения продуктов пиролиза полимеров, видимо являются ошибочными.

В то же время для дальнейшего углубления понимания различий в химии превращений антипиренов из класса фосфорамидатов необходима информация о кинетике и механизме первичных реакций этих соединений с радикалами, присутствующими в пламени, которую можно получить из результатов квантово-химических расчетов.

4. Заключение

В результате проведенного в данной работе экспериментального исследования структуры пламени метановоздушной смеси с добавками фосфорорганических соединений с различной структурой, а именно триметилфосфата, диме-

тилметилфосфоната и диметилфосфорамидата, получена количественная информация о влиянии добавок этих веществ на профили концентрации атомов Н и радикалов ОН в зоне горения. Несмотря на то, что фосфорамидат превращается в пламени при более низкой температуре (т.е. с более высокой скоростью), что свидетельствует о его меньшей устойчивости в зоне пламени по сравнению с ТМФ и ДММФ, эффект добавок ДМФА, ТМФ и ДММФ в отношении снижения максимальной концентрации атомов Н и радикалов ОН практически одинаков. Все эти три вещества при окислении в пламени дают одни и те же конечные фосфорсодержащие продукты – PO , PO_2 , НОРО , НОРО_2 [17, 29, 33-35], которые при взаимодействии с радикалами Н и ОН вызывают их каталитическую рекомбинацию, т.е. приводят к ингибированию реакций окисления компонентов топливной смеси. Это подтверждает ранее полученные результаты о том, что эффект добавок ФОС в углеводородных пламенах практически не зависит от строения их молекул, а определяется наличием и количеством атома фосфора в их структуре. В то же время полученные данные не подтверждают наблюдаемый в некоторых исследованиях эффект Р-Н синергизма фосфорамидатных антипиренов при их добавлении в полимеры. Для дальнейшего анализа механизма ингибирования горения фосфорамидатами необходимо проведение квантово-химических расчетов констант скорости первичных реакций этих соединений с атомами и радикалами в пламени.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (Тема FWGF-2021-0001).

Список литературы

- [1]. Gaan S, Rupper P, Salimova V, Heuberger M, Rabe S, Vogel F. Thermal decomposition and burning behavior of cellulose treated with ethyl ester phosphoramidates: Effect of alkyl substituent on nitrogen atom // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009. – Vol. 94. – P. 1125-1134.
- [2]. Neisius M, Liang S, Mispreuve H, and Gaan S. Phosphoramidate-Containing Flame-Retardant Flexible Polyurethane Foams // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 52. – P. 9752–9762.
- [3]. Salmeia KA, Flaig F, Rentsch D. and Gaan S. One-Pot Synthesis of $\text{P}(\text{O})\text{-N}$ Containing Compounds Using N-Chlorosuccinimide and Their Influence in

- Thermal Decomposition of PU Foams // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – P. 740.
- [4]. Lu Y, Tang Q, Yang Y, Diao S, Xiang L, Zhang G. Highly durable phosphoramidate/ammonium phosphate flame retardant for cellulose textile from natural materials: phytic acid and L-lysine // *Cellulose*. – 2024. – Vol. 31. – P. 2635-2650.
- [5]. Liu Y, Zhou L, Ding F, Li S, Li R, Li Z, Huang D, Ren X. Flame-retardant cotton fabrics modified with phosphoramidate derivative via electron beam irradiation process // *Journal of Industrial Textiles*. – 2021. – Vol. 51. – P. 396-408.
- [6]. Liang S, Hemberger P, Levalois-Grutzmacher J, Grutzmacher H, Gaan S. Probing Phosphorus Nitride ($P\equiv N$) and Other Elusive Species Formed upon Pyrolysis of Dimethyl Phosphoramidate // *Chem. Eur. J.* – 2017. – Vol. 23. – P. 5595-5601.
- [7]. Liang S, Hemberger P, Neisius NM, Bodi A, Grutzmacher H, Levalois-Grutzmacher J, Gaan S. Elucidating the Thermal Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate by Vacuum Ultraviolet (VUV) Photoionization: Pathways to the PO Radical, a Key Species in Flame-Retardant Mechanisms // *Chem. Eur. J.* – 2015. – Vol. 21. – P. 1073-1080.
- [8]. Liang S, Hemberger P, Steglich M, Simonetti P, Levalois-Grutzmacher J, Grutzmacher H, and Gaan S. The underlying chemistry to formation of PO_2 radicals from organophosphorus compounds - a missing puzzle piece in the flame chemistry // *Chemistry: A European Journal*. – 2020. – Vol. 26. – P. 10795-10800.
- [9]. Nguyen C, Kim J. Thermal stabilities and flame retardancies of nitrogenphosphorus flame retardants based on bisphosphoramidates // *Polym Degrad Stab.* – 2008. – Vol. 93. – P. 1037-1043.
- [10]. Nguyen T-M, Chang S, Condon B, Slopek R, Graves E, and Yoshioka-Tarver M. Structural Effect of Phosphoramidate Derivatives on the Thermal and Flame Retardant Behaviors of Treated Cotton Cellulose // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 52. – P. 4715-4724.
- [11]. Gaan S, Sun G. Effect of phosphorus and nitrogen on flame retardant cellulose: a study of phosphorus compounds // *J Anal Appl Pyrolysis*. – 2007. – Vol. 78. – P. 371-377.
- [12]. Pearce EM, Khanna YP, and Raucher D. Thermal Analysis of Polymer Flammability in Thermal Characterization of Polymeric Materials. – Turi EA, Ed. – Academic Press, Orlando, FL, 1981. – P. 793-843.
- [13]. Wang FC-Y. Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography II. Flame retardants // *J. Chromatogr. A*. – 2000. – Vol. 886. – P. 225-235.
- [14]. Luijk R, Govers HAJ, Eijkel GB, 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. – Vol. 20. – P. 303-319.
- [15]. Barontini F, Marsanich K, Cozzani VJ. The use of TG-FTIR technique for the assessment of hydrogen bromide emissions in the combustion of BFRS // *Therm. Anal. and Colorimetry*. – 2004. – Vol. 78. – P. 599-619.
- [16]. Siow JE, Laurendeau NM. Flame inhibition activity of phosphorus-containing compounds using laser-induced fluorescence measurements of hydroxyl // *Combust. Flame*. – 2004. – Vol. 136. – P.16-24.
- [17]. Hastie J.W., Bonell DW. Molecular chemistry of inhibited combustion systems // National Bureau of Standards Report. – 1980. – NBSIR 80-2169.
- [18]. Jayaweera TM. Flame suppression by aqueous solutions: Ph.D. thesis / Tina Melissa Jayaweera. – Cornell University, USA. – May, 2002. – 412 P.
- [19]. Shmakov AG, Korobeinichev OP, Shvartsberg VM, Knyazkov DA, Bolshova TA and Rybitskaya IV. Inhibition of Premixed and Non-Premixed Flames with Phosphorus-Containing Compounds // *Proceedings of The Combustion Institute*. – 2005. – Vol. 30. – P. 2345-2352.
- [20]. Mache H. and Hebra A. Zur messung der verbrennungsgeschwindigkeit explosiver gasemische // *Sitzungsber. Osterreich, Akad. Wiss.* – 1941. – Abt.IIa. – P. 150-157.
- [21]. Shmakov AG, Shvartsberg VM, Korobeinichev OP, Beach MW, Hu TI and Morgan TA. Structure of a freely propagating rich CH_4 /air flame containing triphenylphosphine oxide and hexabromocyclododecane // *Combustion and Flame*. – 2007. – Vol. 149. – P. 384-391.
- [22]. Wang H, You X, Joshi AV, Davis SG, Laskin A, Egolfopoulos F, Law CK. USC Mech Version II. http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm, May 2007.
- [23]. Jayaweera TM, Melius CF, Pitz WJ, Westbrook CK, Korobeinichev OP, Shvartsberg VM, Shmakov AG, Rybitskaya IV, Curran HJ. Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios // *Combustion and Flame*. – 2005. – Vol. 140. – P. 103-115.
- [24]. Li W, Jiang Y, Jin Y, Zhu X. Investigation of the influence of DMMP on the laminar burning velocity of methane/air premixed flames // *Fuel*. – 2019. – Vol. 235. – P.1294-1300.
- [25]. Зельдович ЯБ, Баренблатт ГИ, Либрович ВБ, Махвеладзе ГМ. Математическая теория

- горения и взрыва. // М.: Наука, 1980.
- [26]. Knyazkov DA, Bolshova TA, Dmitriev AM, Shmakov AG, Korobeinichev OP. Experimental and numerical investigation of the chemical reaction kinetics in H_2/CO syngas flame at a pressure of 1–10 atm // *Combust Explos Shock Waves*. – 2017. – Vol. 53. – P. 388-397.
- [27]. Hemelsoet K, Van Durme F, Van Speybroeck V, Reyniers M.-F, and Waroquier M. Bond Dissociation Energies of Organophosphorus Compounds: an Assessment of Contemporary Ab Initio Procedures // *J. Phys. Chem. A*. – 2010. – Vol. 114. – P. 2864-2873.
- [28]. Jiao P, Zheng W, Guan Z, He L, Zhang C, Tang J. Theoretical study on the P–N bond dissociation enthalpy in phosphamide and phosphoramidate flame retardants // *Journal of the Indian Chemical Society*. – 2024. – Vol. 101. – P. 101114.
- [29]. Werner JH, Cool TA. Kinetic model for the decomposition of DMMP in a hydrogen/oxygen flame // *Combustion and Flame*. – 1999. – Vol. 117. – P. 78-98.
- [30]. Jiang W, Jin F.-L, Park S.-J. Synthesis of a novel phosphorus-nitrogen-containing intumescent flame retardant and its application to fabrics // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – Vol. 27. – P. 40-43.
- [31]. Jiang J, Li J, Hu J, Fan D. Effect of nitrogen phosphorus flame retardants on thermal degradation of wood // *Construction and Building Materials*. – 2010. – Vol. 24, Issue 12. – P. 2633-2637.
- [32]. Qian X, Song L, Bihe Y, Yu B, Shi Y, Hu Y, Yuen RKK. Organic/inorganic flame retardants containing phosphorus, nitrogen and silicon: Preparation and their performance on the flame retardancy of epoxy resins as a novel intumescent flame retardant system // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 143, Issue 3. – P. 1243-1252.
- [33]. Nogueira MF, Fisher EM. Effects of dimethyl methylphosphonate on premixed methane flames // *Combustion and Flame*. – 2003. – Vol. 132. – P. 352-363.
- [34]. Korobeinichev OP, Ilyin SB, Bolshova TA, Shvartsberg VM, Chernov AA. The Destruction Chemistry of Organophosphorus Compounds in Flames - III: The Destruction of DMMP and TMP in a Flame of Hydrogen and Oxygen // *Combustion and Flame*. – 2000. – Vol. 121. – P. 593-609.
- [35]. Korobeinichev OP, Ilyin SB, Mokrushin VV, Shmakov AG. Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in $H_2/O_2/Ar$ flame studied by molecular beam mass spectrometry // *Combustion Science and Technology*. – 1996. – Vol. 116. – P. 51-67.
- ## References
- [1]. Gaan S, Rupper P, Salimova V, Heuberger M, Rabe S, Vogel F (2009) *Polym Degrad Stab* 94:1125-1134. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2009.03.017>
- [2]. Neisius M, Liang S, Mispereuve H, Gaan S (2013) *Ind Eng Chem Res* 52:9752-9762. <https://doi.org/10.1021/ie400914u>
- [3]. Salmeia KA, Flaig F, Rentsch D, Gaan S (2018) *Polymers* 10:740. <https://doi.org/10.3390/polym10070740>
- [4]. Lu Y, Tang Q, Yang Y, Diao S, Xiang L, Zhang G. (2024) *Cellulose* 31:2635-2650. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05728-1>
- [5]. Liu Y, Zhou L, Ding F, Li S, Li R, Li Z, Huang D and Ren X (2021) *J Ind Text* 51(3):396-408. <https://doi.org/10.1177/1528083719881816>
- [6]. Liang S, Hemberger P, Levalois-Grutzmacher J, Grutzmacher H, Gaan S (2017) *Chem Eur J* 23:5595-5601. <https://doi.org/10.1002/chem.201700402>
- [7]. Liang S, Hemberger P, Neisius NM, Bodi A, Grutzmacher H, Levalois-Grutzmacher J, Gaan S (2015) *Chem Eur J* 21:1073-1080. <https://doi.org/10.1002/chem.201404271>
- [8]. Liang S, Hemberger P, Steglich M, Simonetti P, Levalois-Grutzmacher J, Grutzmacher H, Gaan S (2020) *Chem Eur J* 26:10795-10800. <https://doi.org/10.1002/chem.202001388>
- [9]. Nguyen C, Kim J (2008) *Polym Degrad Stab* 93(6):1037-1043. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2008.03.024>
- [10]. Nguyen T-M, Chang S, Condon B, Slopek R, Graves E, Yoshioka-Tarver M (2013) *Ind Eng Chem Res* 52:4715-4724. <https://doi.org/10.1021/ie400180f>
- [11]. Gaan S, Sun G (2007) *J Anal Appl Pyrolysis* 78(2):371-377. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.09.010>
- [12]. Pearce EM, Khanna YP, Raucher D (1981). *Thermal Analysis of Polymer Flammability in Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Turi EA, Ed. Academic Press, Orlando, FL, P. 793-843.
- [13]. Wang FC-Y (2000) *J Chromatogr A* 886:225-235. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00538-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00538-0)
- [14]. Luijk R, Govers HAJ, Eijkel GB, Boon J (1991) *J Anal Appl Pyrolysis* 20:303-319. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(91\)80079-N](https://doi.org/10.1016/0165-2370(91)80079-N)
- [15]. Barontini F, Marsanich K, Cozzani VJ (2004) *Therm Anal Colorim* 78:599-619. <https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000046122.00243.ed>
- [16]. Siow JE, Laurendeau NM (2004) *Combust Flame* 136:16-24. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2003.08.010>

- [17]. Hastie JW, Bonell DW. Molecular chemistry of inhibited combustion systems. National Bureau of Standards Report. 1980.– NBSIR 80-2169.
- [18]. Jayaweera TM (2002) Flame suppression by aqueous solutions: Ph.D. thesis / Tina Melissa Jayaweera. – Cornell University, USA. – 412 P.
- [19]. Shmakov AG, Korobeinichev OP, Shvartsberg VM, Knyazkov DA, Bolshova TA, Rybitskaya IV (2005) Proc Combust Inst 30:2345-2352. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.07.003>
- [20]. Mache H, Hebra (1941) Sitzungsber. Osterreich, Akad. Wiss. IIa:150-157. https://www.zobodat.at/pdf/SBAWW_150_2a_0157-0174.pdf
- [21]. Shmakov AG, Shvartsberg VM, Korobeinichev OP, Beach MW, Hu TI, Morgan TA (2007) Combust Flame 149:384-391. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.03.002>
- [22]. Wang H, You X, Joshi AV, Davis SG, Laskin A, Egolfopoulos F, Law CK. USC Mech Version II. http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm, May 2007.
- [23]. Jayaweera TM, Melius CF, Pitz WJ, Westbrook CK, Korobeinichev OP, Shvartsberg VM, Shmakov AG, Rybitskaya IV, Curran HJ (2005) Combust Flame 140:103-115. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.11.001>
- [24]. Li W, Jiang Y, Jin Y, Zhu X (2019) Fuel 235:1294-1300. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.099>
- [25]. Zel'dovich YaB., Barenblatt GI, Librovich VB and Makhviladze GM. Mathematical Theory of Combustion and Explosion, Nauka, Moscow, 1980.
- [26]. Knyazkov DA, Bolshova TA, Dmitriev AM, Shmakov AG, Korobeinichev OP (2017) Combust Explos Shock Waves 53:388-397. <https://doi.org/10.1134/S0010508217040025>
- [27]. Hemelsoet K, Van Durme F, Van Speybroeck V, Reyniers M-F, and Waroquier M (2010) J Phys Chem A 114:2864-2873. <https://doi.org/10.1021/jp908502d>
- [28]. Jiao P, Zheng W, Guan Z, He L, Zhang C, Tang J (2024) J Indian Chem Soc 101:01114. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.101114>
- [29]. Werner JH, Cool TA (1999) Combust Flame 117:78-98. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(98\)00101-1](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(98)00101-1)
- [30]. Jiang W, Jin F.-L, Park S.-J. (2015) J Ind Eng Chem. 27:40-43. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.010>
- [31]. Jiang J, Li J, Hu J, Fan D (2010) Constr Build Mater 24(12):2633-2637. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.064>
- [32]. Qian X, Song L, Bihe Y, Yu B, Shi Y, Hu Y, Yuen RKK (2014) Mater Chem Phys 143(3):1243-1252. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.11.029>
- [33]. Nogueira MF, Fisher EM (2003) Combust Flame 132:352-363. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(02\)00464-9](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00464-9)
- [34]. Korobeinichev OP, Ilyin SB, Bolshova TA, Shvartsberg VM, Chernov AA. (2000) Combust Flame 121:593-609. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(99\)00171-6](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00171-6)
- [35]. Korobeinichev OP, Ilyin SB, Mokrushin VV, Shmakov AG. (1996) Combust Sci Technol 116:51-67. <https://doi.org/10.1080/00102209608935543>

The effect of the addition of vapors of organophosphorus compounds with different chemical structures in the flame of a methane-air mixture

A.G. Shmakov and T.A. Bolshova

Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion
SB RAS, str. Institutskaya, 3, Novosibirsk, Russia

ABSTRACT

The mechanism of the inhibiting effect of flame retardants in various flames is of interest from the point of view of developing effective methods for reducing the flammability of polymers. Currently, there are a large number of flame retardants, among which phosphorus-containing compounds are considered to be one of the most promising. Using the method of probe molecular beam mass spectrometry, the influence of three different organophosphorus compounds (OPC) – trimethyl phosphate (TMP), dimethyl methylphosphonate (DMMP), and dimethyl phosphoramidate (DMPA) – on the chemical structure of a rich ($\phi=1.2$) premixed $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ flame was studied. Numerical simulation methods were used to calculate the concentration profiles of stable substances, as well as labile compounds – H atoms and OH radicals in flames with additives of TMP and DMMP. It was experimentally found that the DMPA transformation zone is located in a lower temperature zone of the flame than the transformation zones of TMP and DMMP. It is shown that the effect of the addition of three different OPCs at a concentration of 0.02% in the $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ mixture on the reduction of the maximum concentrations of H atoms and OH radicals in the combustion zone is practically the same, which confirms the previously obtained conclusions about the determining influence of phosphorus in the molecules of the studied inhibitors on their effectiveness. For further analysis of the synergistic

effect of P-N in flame retardants from the class of phosphoramidates, the simplest representative of which is DMPA, it is necessary to study the kinetics of chemical reactions of the transformation of these compounds in the flame involving atoms and radicals.

Keywords: methane, organophosphorus compounds, inhibition, flame structure, detailed chemical-kinetic mechanism

Метан-ауа қоспасының жалынына химиялық құрылымы әртүрлі фосфорорганикалық қосылыстардың буларын қосудың әсері

А.Г. Шмаков және Т.А. Большова

В.В. Воеводский РГА СБ атындағы Химиялық кинетика және жану институты, Институтская к-сі, 3, Новосибирск, Ресей

АНДАТПА

Әртүрлі жалындардағы өртке қарсы заттардың ингибиторлық әсер ету механизмі полимерлердің тұтанғыштығын төмендетудің тиімді әдістерін жасау тұрғысынан қызығушылық тудырады. Қазіргі уақытта өртке қарсы заттардың үлкен саны бар, олардың ішінде фосфоры бар қосылыстар ең перспективалылардың бірі болып саналады. Зондтық молекулалық сәулелік масс-спектрометрияны пайдалана отырып, үш түрлі фосфорор-

ганикалық қосылыстардың (ФОК) – триметилфосфаттың (ТМФ), диметилметилфосфонаттың (ДММФ), диметилфосфорамидаттың (ДМФА) алдын ала араластырылған бай ($\varphi = 1,2$) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ химиялық құрылымына әсері зерттелді. Тұрақты заттардың, сондай-ақ тұрақты қосылыстардың – Н атомдары мен ОН радикалдарының ТМФ және ДММФ қоспалары бар жалындардағы концентрация профилдерін есептеу үшін сандық модельдеу әдістері қолданылды. ТМФ және ДММФ түрлендіру аймақтарына қарағанда ДМФА түрлендіру аймағы төмен температуралық жалын аймағында орналасқаны тәжірибе жүзінде анықталды. $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ қоспасына 0,02% концентрацияда үш түрлі ФОК қосудың жану аймағындағы Н атомдары мен ОН радикалдарының максималды концентрациясын төмендетуге әсері бірдей дерлік екені көрсетілді, бұл бұрыннан белгілі зерттелетін ингибиторлардың молекулаларындағы фосфордың олардың тиімділігіне шешуші әсері туралы қорытындыларды растайды. Қарапайым өкілі ДМФА болып табылатын фосфорамид класының өртке қарсы заттарына Р-Н синергияның әсерін әрі қарай талдау үшін атомдар мен радикалдардың қатысуымен осы қосылыстардың жалынға айналуының химиялық реакцияларының кинетикасын зерттеу қажет.

Түйін сөздер: метан, фосфорорганикалық қосылыстар, ингибитор, жалын құрылымы, химиялық-кинетикалық механизм