

верять уже известные, в частности для труднодоступных условий (например, при высоких давлениях). Усовершенствовав метод, по-видимому, можно будет по длительности изотермических участков оценивать тепловые эффекты фазовых переходов.

Авторы благодарят А. Г. Мержанова за постоянный интерес к работе и ценные советы.

Поступила в редакцию 5/VIII 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсисян и др. Докл. АН СССР, 1976, 231, 3, 675.
2. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсисян, И. П. Боровинская.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977.
3. И. П. Боровинская, М. Д. Нерсисян, С. К. Долуханян, ФГВ, 1977, 13, 6, 943.
4. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсисян и др. Неорганические материалы, 1978, 14, 6, 1581.
5. М. Д. Нерсисян, С. С. Мамян, А. Г. Мержанов. Термодинамический анализ химического равновесия при горении некоторых металлов в водороде. Препринт. Черноголовка, 1980.
6. Ю. М. Григорьев.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1978, 199.
7. Ю. С. Сардарян, С. Л. Харатян.— В сб.: Кинетика и механизм химических процессов. Тез. I Закавказской конф. молодых ученых. Ереван, 1979.
8. С. Л. Харатян, Ю. М. Григорьев и др. Изв. АН СССР. Металлы, 1977, 1, 46.
9. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян. Изучение структуры тепловой волны в СВС-процессе (на примере синтеза боридов). Препринт. Черноголовка, 1980.
10. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян. Докл. АН СССР, 1980, 250, 4, 880.
11. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян. Тепловая структура волны СВС, механизм и макрокинетика высокотемпературного неизотермического взаимодействия в системах Ti—Si и Zr—Si. Препринт. Черноголовка, 1980.
12. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян. Механизм и макрокинетика образования силицидов титана и циркония в волне СВС. Горение конденсированных систем. Матер. VI Всес. симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, 1980.
13. У. Уэндландт. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
14. Гибриды металлов/Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973.

#### РЕАКЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА С ФОСФИНОМ. О РОЛИ РАДИКАЛОВ РО ПРИ ГОРЕНИИ ФОСФИНА

*Е. Н. Александров, В. С. Арутюнов, И. В. Дубровина, С. Н. Козлов  
(Москва)*

Реакция окисления фосфина — одно из первых реакций, для которой установлен разветвленно-цепной характер процесса [1]. Окислению, а также фотолизу фосфина посвящено большое число работ, подробно рассмотренных в [1—5], однако до сих пор из-за отсутствия данных о константах скорости и продуктах наиболее важных для этого процесса элементарных реакций не удалось получить надежно обоснованного механизма окисления фосфина.

Основная задача данной работы — определение с помощью метода резонансно-флуоресцентной спектроскопии [6] констант скорости и продуктов реакций:



важных для процессов окисления и фотолиза фосфина. Кроме того, эти реакции интересны как возможные химические источники атомов Р и радикалов РО для изучения реакций с участием этих частиц [7]. Константы скорости реакции (1) уже определяли экспериментально [5], для реакции (2) до сих пор имеются только косвенные оценки.

Экспериментальная установка для определения констант скорости реакций с участием атомов Н и О методом резонансно-флуоресцентной спектроскопии подробно описана в [6]. Изучение реакций атомов Р этим же методом проводилось в [7]. В данной работе методом резонансно-флуоресцентной спектроскопии регистрировали атомы Н, О, Р, а также радикалы РО и НО. Измерения проводили в струевом кварцевом реакторе диаметром 18 мм. Источником резонансного излучения различных атомов и радикалов служил СВЧ-разряд в автономной струе гелия с одной или несколькими соответствующими молекулярными добавками (десятые доли процента): О<sub>2</sub> (атомы О), Н<sub>2</sub> (атомы Н), РСl<sub>3</sub> (атомы Р), РОСl<sub>2</sub> (радикалы РО) и Н<sub>2</sub>О (радикалы ОН). Фотоприемниками для регистрации излучения атомов О, Н и Р в области вакуумного ультрафиолета служили узкополосные счетчики Гейгера [6, 7], а для регистрации резонансного излучения радикалов РО на линиях 2464,2 Å и 2477,9 Å (γ-система, переход 0—0) и радикалов ОН на линии 3064 Å (переход <sup>2</sup>Σ → <sup>2</sup>Π, 0—0) применяли охлаждаемый ФЭУ-74, установленный за выходной щелью светосильного монохроматора и работающий в режиме счета фотонов. Порог чувствительности системы регистрации атомов и радикалов был близок к 10<sup>10</sup> см<sup>-3</sup>.

Атомы Н и О получали с помощью СВЧ-разряда в струе гелия с малыми добавками Н<sub>2</sub> или Н<sub>2</sub>О. Определение констант скорости реакций (1) и (2) проводили при малых начальных концентрациях атомов ≤ 5 · 10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup> при 20—40-кратном избытке фосфина, подаваемого через подвижное сопло. В таких условиях доля атомов, вступающих в реакцию со вторичными продуктами, невелика [8], и поэтому стехиометрический коэффициент можно считать равным 1. Полное давление в реакторе составляло ≈ 1 мм рт. ст. при скорости струи ≈ 20 м/с. Время контакта доходило до 0,02 с.

Поскольку в работе [9] отмечено влияние водородсодержащих примесей, в частности Н<sub>2</sub>О, на скорость реакции (2), особое внимание уделено очистке используемых газов. Гелий предварительно очищали пропуская через ловушки, наполненные окисью меди и чистой медью, при температуре 200—300°С и через ловушку, наполненную стекловатой и охлаждаемую жидким азотом. Фосфин и Н<sub>2</sub>О очищали двойным перемораживанием в жидком азоте с отбором только средней фракции. Отсутствие сигнала атомов Н при прохождении реагентов через СВЧ-разряд при высокой чувствительности системы регистрации говорит о том, что концентрация водородсодержащих примесей по порядку величины не превышала 10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup>.

Определение констант скорости реакций (1) и (2) было осложнено зависимостью гетерогенной гибели атомов от концентрации РН<sub>3</sub> в зоне реакции. Поэтому в каждой серии опытов при определенной концентрации фосфина определяли эффективную константу скорости убыли атомов и в отдельных опытах методом ввода кварцевого стержня в зону реакции [10] — константу скорости гетерогенной гибели. Таким образом, при комнатной температуре получены следующие значения констант:

$$k_1 = (2,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молекул} \cdot \text{с}),$$

$$k_2 = (4,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молекул} \cdot \text{с}).$$

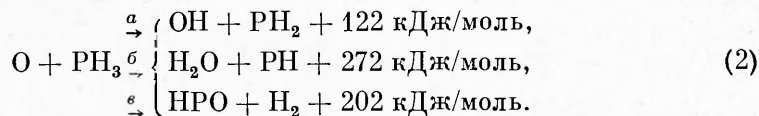
Значение величины  $k_1$  в пределах ошибки эксперимента согласуется с полученными в работе [5] и подтверждает сделанный в этой работе вывод о важной роли реакции (1) в механизме фотолиза фосфина.

В работе [7] предполагалось, что реакция атомов Н с фосфином должна быть хорошим источником атомов Р, позволяющим проводить надежную абсолютную градуировку системы регистрации по этим атомам. Действительно, проводя реакцию в большом избытке атомов Н ( $(\text{Н}) \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ,  $(\text{РН}_3) \approx 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ), обнаружили высокие концентрации атомарного фосфора, которые образуются в цикле реакций



Выход атомов Р в реакции (1) и в использовавшейся ранее для их получения реакции  $\text{H} + \text{PCl}_3$  [7] в идентичных условиях примерно одинаков.

Константу скорости реакции (2) до сих пор экспериментально определить не удавалось [9]. В литературе имеется оценка  $k_2 \approx 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/(\text{молекул} \cdot \text{с})$  [4, 9, 11], полученная из положения верхнего предела самовоспламенения смеси фосфина с кислородом в предположении, что разветвление в этой системе определяется реакцией (2), а обрыв — реакцией  $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$ . Однако механизм окисления фосфина не настолько ясен, чтобы эта оценка могла считаться надежной. С ней также плохо согласуется низкая энергия активации  $\approx 2,5 \text{ кДж/моль}$  [12, 13], требуется в случае правильности обеих оценок необычайно низкого предэкспоненциального множителя  $\approx 10^{-14} \text{ см}^3/(\text{молекул} \cdot \text{с})$  для этой сильно экзотермичной реакции

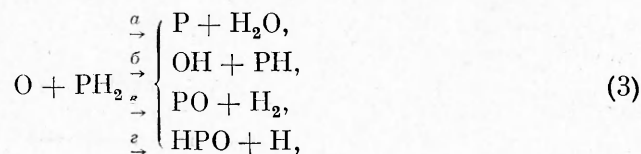


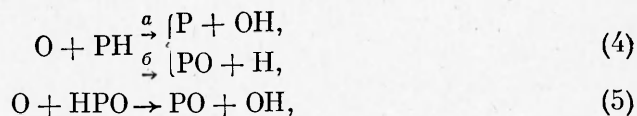
Все теплоты реакций приведены на основании данных [14].

В работе [9], в которой концентрацию атомов О определяли их титрованием молекулами NO, при тщательной осушке газов, примерно соответствовавшей описываемой процедуре очистки газов и степени чистоты (для повышения выхода атомов в разряде в [9] в поток специально добавляли 0,01% воздуха), не наблюдали изменения концентрации атомов О в реакции (2). Однако в условиях настоящих опытов наблюдали не только уменьшение концентрации атомов О, которому соответствует приведенная выше константа скорости, но и одновременное появление и рост концентрации радикалов OH, которому соответствовала константа скорости  $k_{2a} = (2,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молекул} \cdot \text{с})$ , достаточно близкая к величине  $k_2$ , полученной из убыли атомов О.

Это наблюдение не только подтверждает вывод о большой величине константы скорости реакции (2), но и указывает на то, что канал (2a) с образованием радикалов OH и  $\text{PH}_2$ , видимо, является основным. Отметим, что в работе [9] методом ЭПР отмечено образование радикалов OH в этой реакции, однако из-за значительно более высокой начальной концентрации атомов в этой работе нельзя было сделать однозначного вывода об образовании OH в первичном акте. Что касается отсутствия изменения концентрации атомов О в условиях работы [9], то, возможно, оно связано с какими-либо процессами, приводящими к регенерации атомов О. Например, по нашим наблюдениям, окислы азота быстро реагируют с фосфорсодержащими радикалами.

При работе с большим избытком атомов О над  $\text{PH}_3$  в продуктах реакции наряду с гидроокислом регистрировали атомы Р и радикалы PO, причем последние в концентрации, соизмеримой с начальной концентрацией фосфина. Напротив, при одинаковой концентрации фосфина  $(\text{PH}_3)_0 = 10^{12} \text{ см}^{-3}$  и атомов  $(\text{H})_0, (\text{O})_0 \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$  количество атомов Р, образующихся в системе  $\text{O} + \text{PH}_3$ , меньше почти на порядок, чем в системе  $\text{H} + \text{PH}_3$ . Эти факты говорят о том, что в экзотермичных реакциях, следующих за реакцией (2),



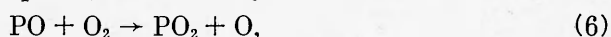


каналы (3a) и (4a) не являются основными.

Поскольку значительный интерес представляет вопрос об активных центрах в процессе окисления фосфина, сделана попытка обнаружить регистрируемые методом резонансно-флуоресцентной спектроскопии активные частицы P, PO и OH непосредственно в зоне горения фосфина. Действительно, все они обнаружены в пламени бедной смеси фосфина с кислородом ( $(\text{O}_2)/(\text{PH}_3) = 5 \div 6$ ) вблизи нижнего предела самовоспламенения, но их концентрация, за исключением гидроксила, была довольно низкой ( $\approx 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ). Кроме того, в серии опытов, поставленных для получения больших концентраций радикалов PO, подвергались мощному (электрическая энергия 7,5 кДж) импульсному фотолузу в цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 75 см смеси  $\text{PH}_3$  и  $\text{O}_2$  под нижним пределом самовоспламенения. За радикалами PO следили по поглощению света на  $\lambda = 2478 \text{ \AA}$  (источник — разряд с  $\text{POCl}_3$ ) и на  $\lambda = 2483 \text{ \AA}$  (переход 1—0,  $\gamma$ -система; источник света спектральная лампа с парами  $\text{Te}$ ).

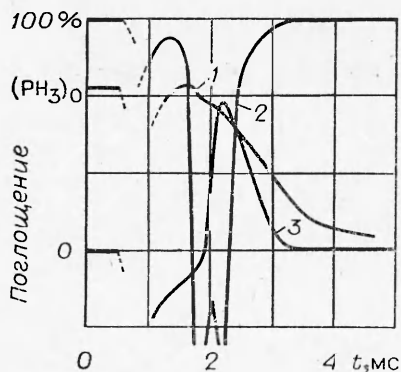
Обнаружено, что существует область давлений под нижним пределом воспламенения, где смесь еще не самовоспламеняется, но уже воспламеняется под действием фотолузирующего импульса, при этом образуется значительное количество радикалов PO (см. рисунок). Полное изменение давления в этой области соответствует прошедшей до конца реакции с образованием  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Ниже этой области давление при фотолузе меняется незначительно, т. е. глубина превращения исходной смеси мала. Из рисунка видно, что концентрация радикалов PO резко возрастает до максимума после некоторого периода индукции и затем более медленно спадает за  $\sim 1$  мс. Такое поведение (PO) в этой системе соответствует и наблюдениям работы [4].

Если предположить, что уменьшение концентрации радикалов PO обусловлено в основном их реакцией с молекулами  $\text{O}_2$



то для константы скорости этого процесса можно получить оценку  $k_6 \geq \geq 10^{-13} \text{ см}^3/(\text{молекул} \cdot \text{с})$ , совпадающую с оценкой константы скорости этой реакции, приводившейся в работе [15]. Распад системы после фотолуза сопровождается излучением, имеющим характер континуума по крайней мере в области переходов 0—0 и 1—0  $\gamma$ -системы PO (см. рисунок 1), причем наложение этого излучения на поглощение PO иногда приводит к появлению провалов на кривой поглощения PO.

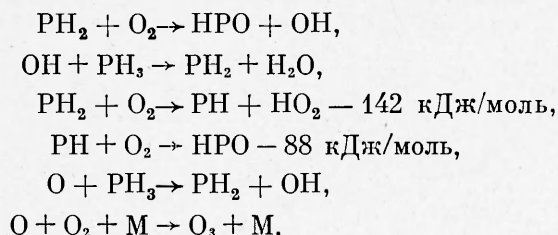
Таким образом, учитывая, что в работе [4] при импульсном фотолузе смесей кислорода с фосфином помимо OH и PO обнаружены значительные концентрации радикалов  $\text{PH}_2$  и  $\text{PH}$ , мы располагаем большим набором активных центров, принимающих участие в окислении фосфина. Тем не менее



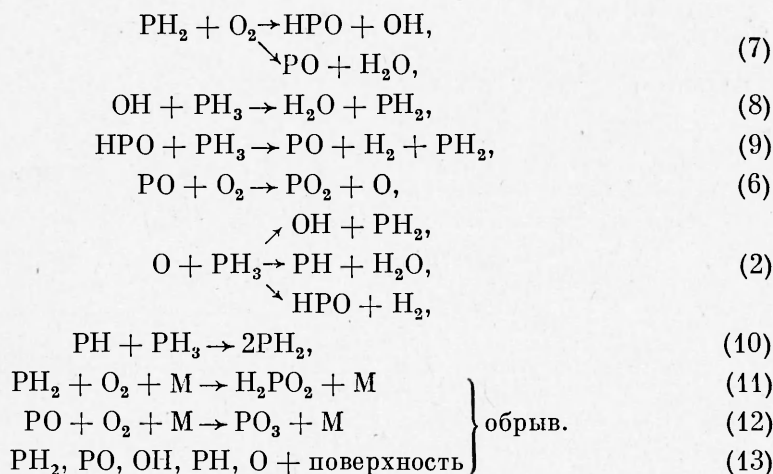
Импульсный фотолуз смеси 0,35 мм рт. ст.  $\text{PH}_3$  и 0,75 мм рт. ст.  $\text{O}_2$  (кривая 2 получена при более высокой чувствительности системы регистрации; при  $t < 1$  мс кривые искажены фотолузирующим импульсом).

1 — поглощение излучения на  $\lambda = 2060 \text{ \AA}$  (распад  $\text{PH}_3$ ); 2 — излучение реакции на  $\lambda = 2940 \text{ \AA}$ ; 3 — поглощение излучения на  $\lambda = 2478 \text{ \AA}$  (переход 0—0,  $\gamma$ -системы радикалов PO).

до сих пор, к сожалению, не найден механизм, удовлетворительно описывающий этот процесс. Механизмы, предложенные в [4], во-первых, как это стало ясно на основании современных данных об энергии связей в соответствующих молекулах [14], включает сильно эндотермичные реакции, а, во-вторых, не соответствуют новым данным об активных центрах, участвующих в процессе. Механизм, предложенный в работе [4]:



хотя и включает реакции радикалов  $\text{PH}_2$ ,  $\text{PH}$  и  $\text{OH}$ , также содержит сильно эндотермичные стадии образования радикалов  $\text{PH}$  и атомов  $\text{O}$ , через которые в этой схеме осуществляется разветвление. Кроме того, в этой схеме не нашла отражения роль радикалов  $\text{PO}$ , о присутствии которых в зоне окисления фосфина убедительно говорят данные [4] и настоящей работы. Поэтому представляется более реальным следующий набор стадий процесса:



Здесь тоже не удалось избежать эндотермичной на 24 кДж/моль стадии (9), но при близком к числу двойных соударений предэкспоненциальном множителе и при энергии активизации, не сильно превышающей эндотермику, ее скорость будет достаточно высока для реакции разветвления. Тот факт, что радикалы  $\text{PO}$  быстро ( $k_6 \geq 10^{-13} \text{ см}^3/(\text{молекул} \cdot \text{с})$ ) реагируют с молекулярным кислородом с образованием атомов  $\text{O}$ , установлен при изучении реакции окисления фосфора [15]. Большая скорость реакции (2) показана в настоящей работе. Для того чтобы выполнялись экспериментально установленные концентрационные зависимости верхнего предела самовоспламенения фосфина, т. е. обрыв происходил в тримолекулярной реакции с участием  $\text{O}_2$ , а скорость разветвления определялась реакцией одного из активных центров с  $\text{PH}_3$  [1, 4], необходимо, чтобы условие  $k_6 \cdot (\text{O}_2) \leq k_{12}(\text{O}_2)(\text{M})$  выполнялось при давлениях ниже реального предела. Тогда скорость разветвления на пределе будет определяться реакцией (9).

Большая роль, которую по нашим представлениям, радикалы  $\text{PO}$  играют в реакции окисления фосфина, согласуется с их ролью в других

реакциях. Помимо горения фосфина и реакции  $O + PH_3$ , радикалы PO зарегистрированы методом резонансно-флуоресцентной спектроскопии в ряде элементарных реакций:  $P + NO_2$ ,  $P + O_2$ ,  $O + P_4$ . Большие концентрации PO ( $\approx 10^{11}$  см<sup>-3</sup>) зарегистрированы также непосредственно в зоне горения фосфора вблизи нижнего предела воспламенения (превышение предела на 2—3%), что также говорит о важной роли этих радикалов в процессах горения фосфора и фосфорсодержащих соединений.

Поступила в редакцию 14/VIII 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. N. N. Semenov. Acta Phys.—chim. USSR, 1938, 9, 453.
3. R. G. Norrish, G. A. Oldershaw. Proc. Roy. Soc., 1961, A262, 1.
4. R. G. W. Norrish, G. A. Oldershaw. Proc. Roy. Soc., 1961, A262, 10.
5. J. H. W. Lee, J. V. Michael et al. J. Chem. Phys., 1976, 65, 3280.
6. Е. Н. Александров, В. С. Арутюнов и др. Кинетика и катализ, 1980, 21, 1323.
7. Е. Н. Александров, В. С. Арутюнов и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, 1, 22.
8. Е. Н. Александров, В. С. Арутюнов, С. Н. Козлов. Кинетика и катализ, 1980, 21, 1327.
9. P. V. Davies, B. A. Thrush. Proc. Roy. Soc., 1968, A302, 243.
10. В. С. Арутюнов, А. М. Чайкин. Кинетика и катализ, 1977, 18, 316.
11. H. W. Melville. Proc. Roy. Soc., 1938, A138, 374.
12. H. W. Melville, H. L. Roxburgh. J. Chem. Phys., 1934, 2, 739.
13. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970.
14. Энергии разрыва химических связей. Потенциал ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
15. Е. Н. Александров, В. С. Арутюнов и др. Докл. АН СССР, 1981, 260, 1, 113.

#### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИРОЛИЗА ПОЛУПРОЗРАЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. М. Гришин, С. П. Синуцын

(Томск)

В последнее время композиционные материалы на основе полимерного связующего получают все большее распространение в промышленности и быту. Например, широко применяются вентиляционные трубы из стеклопластиковых материалов [1]. В работе [2] дается сопряженная постановка задачи для математического описания процессов воспламенения и горения стеклопластиковой трубы в аварийных ситуациях, возникающих при пожаре промышленных объектов, и приводятся некоторые результаты численных расчетов. Как следует из результатов [2], важную роль при воспламенении и горении стеклопластиков играет пиролиз полимерного связующего, в результате которого образуются газообразные горючие продукты. Кроме того, как следует из данных [3], в процессе пиролиза на стадии структурирования может выделяться определенное количество тепла. В связи с изложенным становится ясно значение исследования пиролиза для теории горения композиционных материалов на полимерном связующем.

Данная работа посвящена исследованию пиролиза стеклопластиковой трубы с учетом распространения излучения в композиционном материале. Приводится уточненная, по сравнению с [2], математическая постановка задачи, учитывающая отдельно влияние инертного наполнителя (стекловолокна) на процессы переноса в композиционном материале. В результате аналитического и численного решения задачи дается подробный анализ процессов переноса в стеклопластике при условии, что лучистый тепловой поток со стороны газовой фазы известен, и выясняют-