

на воздухе в течение часа очищенный НГ снова приобретает свойства неочищенного: упругость паров над его поверхностью повышается и высокая чувствительность к кавитации постепенно утрачивается.

Поступила в редакцию
18/IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гордеев, А. И. Сербинков, Я. К. Трошин. Докл. АН СССР, 1967, 172, 2.
2. В. Е. Гордеев, А. И. Сербинков, Я. К. Трошин. ПМТФ, 1967, 1.

УДК 541.126

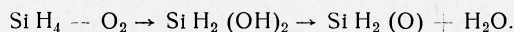
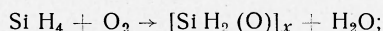
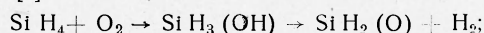
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗРЫВООПАСНОСТИ МОНОСИЛАНА В СМЕСИ С ВОЗДУХОМ

А. Н. Баратов,
Л. П. Вогман, Л. Д. Петрова
(Москва)

Моносилан (SiH_4) в силу специфичности своего строения обладает высокой реакционной способностью, повышенным сродством к кислороду и другим окислителям. Эти обстоятельства обуславливают исключительно высокую пожарную опасность моносилаана.

Известно [1], что SiH_4 в атмосфере воздуха воспламеняется со вспышкой даже при температуре снижения воздуха. В избытке кислорода окисление моносилаана идет до конца с образованием твердой окиси кремния SiO_2 [2] и носит цепной характер [3].

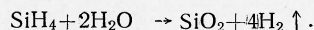
В качестве промежуточных продуктов окисления моносилаана получены полимерный просилан $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$, полимерный ангидрид кремнемуравьиной кислоты $\{[\text{SiH}_2(\text{O})_2\text{O}]_x$ и другие полимерные кислородсодержащие моносилаана [1, 2, 4]. С учетом этих факторов предполагается, что окисление моносилаана осуществляется следующими путями [5]:



В атмосфере, обедненной кислородом, окисление идет с образованием промежуточных продуктов окисления $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ или $\{[\text{SiH}_2(\text{O})_2\text{O}]_x$ [1]. В этом случае окисление может протекать без вспышки, и тогда наблюдается образование белого облака продуктов неполного окисления.

По данным другой работы [5], даже в кислороде, сильно разбавленном азотом или аргоном, и при температурах $-70 \div -80^\circ\text{C}$ окисление SiH_4 протекало очень интенсивно, со вспышкой, и при этом кислород потреблялся полностью.

Существенное влияние на окисление моносилаана оказывает влага, поскольку SiH_4 сравнительно легко гидролизуется:



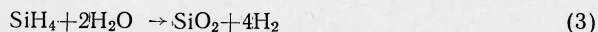
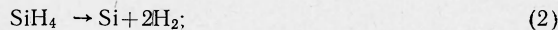
Вместе с тем следует отметить, что имеющиеся в литературе сведения по пожароопасным свойствам SiH_4 отличаются ограниченностью и разноречивостью. Так, отсутствуют данные по предельному содержанию кислорода, при котором еще не происходит самовоспламенения SiH_4 . Разноречивы сведения по температурным условиям самовоспламенения. Представляет также интерес изыскание добавок, флегматизирующих самовоспламенение SiH_4 .

В настоящей работе приводятся результаты определения предела самовоспламенения моносилаана по кислороду при атмосферном давлении, температуры самовоспламенения моносилаана в различных азотнокислородных смесях, а также исследования

влияния некоторых галоидоуглеводородов на предел самовоспламенения моносилана по кислороду. Экспериментальное исследование условий самовоспламенения моносилана осуществлялось методом «напуска» [6], заключающемся в подаче в реакционный сосуд с предварительно перемешанной газовой средой заданного состава определенное количество моносилана. «Напуск» моносилана обеспечивался разностью давлений в баллоне с SiH₄ и откачанном до определенного разрежения реакционном сосуде. При определении температуры самовоспламенения дополнительно производилось охлаждение моносилана и реакционного сосуда с помощью транспортируемого по медному змеевику, навитому на баллон и сосуд, жидкого азота.

В результате проведенных исследований установлено, что предельная концентрация кислорода, при которой не происходит самовоспламенения моносилана в азотно-кислородной атмосфере, составила при комнатной температуре и обычной влажности 2,5—3 об. %, в осушенной среде — 0,7 об. %. Рассчитанные из этих данных значения верхнего концентрационного предела самовоспламенения моносилана для атмосферного и осушенного воздуха соответственно составили 85 и 96,5 об. %.

При взаимодействии моносилана с кислородом воздуха или со средой, обедненной кислородом, могут протекать следующие брутто-реакции:



При наличии паров влаги в исходной азотно-кислородной атмосфере, по-видимому, существенное значение приобретает реакция (3). Образующийся водород, очевидно, дополнительно связывает кислород, обедняя смесь кислородом, тем самым повышая предельное содержание кислорода до 2,5—3%. Результаты определения температуры самовоспламенения SiH₄ представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, самовоспламенение моносилана наблюдалось вплоть до —160°С. Причем уменьшение содержания кислорода не сказывается существенным образом на повышении температуры самовоспламенения. Так, при содержании кислорода всего 7,0% самовоспламенение продукта происходит при —142°С и лишь при концентрации кислорода 3,2%, близкой к предельной (2,3—3%), самовоспламенения не наблюдалось при температуре —95°С.

При поиске добавок, флегматизирующих SiH₄, испытывались различные вещества. В табл. 2 представлены значения предельных концентраций паров исследованных добавок, при которых смесь моносилан — азот — кислород заданного состава не способна самовоспламениться при комнатной температуре.

Из данных табл. 2 следует, что наиболее эффективным из исследовавшихся флегматизаторов является йодистый метил. Его флегматизирующая концентрация для

Таблица 2

Добавка	Смесь, об. %			
	об. %	моносилан	кислород	азот
СН ₃ J	2,2	7	21	69,8
С ₂ F ₄ Br ₂	8,7	1	5	85,3
С ₂ H ₅ Br	10,7	11	3	75,3
СН ₂ Br ₂	9,1	8	3	79,9*
С ₆ H ₆	7,3	11	21	60,7

* Наблюдалась вспышка.

Таблица 1

Температура реакционного сосуда, °С	Моносилан, об. %	Кислород, %	Азот, об. %	Результат
—120	14,0	55,0	31,0	Сильный хлопок
—140	14,0	21,0	65,0	Вспышка
— 79	11,0	13,0	56,0	"
—106	9,0	10,4	80,6	"
—162	10,4	10,0	79,6	"
—110	9,0	8,0	83,0	"
—142	10,0	7,0	83,0	"
— 95	11,0	3,2	85,8	Нет вспышки

смеси моносилана с воздухом, близкой к стехиометрической (7 об. % SiH₄), составила 2,2 об. %. Другие исследованные галоидалкилы — тетрафтордибромэтан, бромэтилбромистый метилен — оказались малоэффективными даже при значительном обеднении горючей среды кислородом.

Современные представления об ингибирующем эффекте галоидоуглеводородов связывают с их способностью в высокотемпературной области распадаться с образованием галоидокислот, дезактивирующих активные центры [7]. При этом эффективность галоидоуглеводородов повышается в ряду F << Cl << Br < I, что обуславливается снижением в этом ряду энергии связи C — галоид. Очевидно, что в практических

условиях в пламени количество образующихся в единицу времени галоидсодержащих частиц, связывающих промежуточные активные центры процесса окисления SiH_4 , будет обратно пропорционально термической устойчивости соединения или прочности связи С — галоид.

С другой стороны, прочность связи Si — галоид понижается в ряду $\text{F} \ll \text{Cl} \ll \text{Br} < \text{I}$.

В табл. 3 сопоставлены значения энергии диссоциации некоторых галоидоуглеводородов по радикальному пути со значениями энергии образования связи Si — галоид.

Таблица 3

Галоидо-углеводород	Образующиеся продукты	Энергия диссоциации, ккал/моль	Характер связи	Энергия связи, ккал/моль
CH_3J	$\text{CH}_3^{\cdot} + \text{I}^{\cdot}$	54	Si—J	51
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$\text{C}_2\text{H}_5^{\cdot} + \text{Br}^{\cdot}$	65	Si—Br	69
CH_2Br_2	$\text{CH}_2\text{Br}^{\cdot} + \text{Br}^{\cdot}$	62,5	Si—Br	69
CH_3F	$\text{CH}_3^{\cdot} + \text{F}^{\cdot}$	118	Si—F	143

Из табл. 3 видно, что наиболее эффективное ингибирование процесса окисления моносилана можно ожидать от галоидопроизводных йода, что экспериментально подтвердилось.

При исследовании ингибирующего влияния галоидоуглеводородов после ряда опытов с соответствующими флегматизаторами значительно возрастал предел взрываемости моносилана по кислороду (до 6 об. %). После про-

мывки сосуда предел снижался до прежнего значения, равного 2,5 об. %. Очевидно, на стенках реакционного сосуда сорбировались продукты окисления и взаимодействия моносилана и ингибитора, которые способствовали торможению процесса воспламенения моносилана. Это обстоятельство приводит к предположению о том, что окисление моносилана носит ярко выраженный цепной характер с гетерогенным зарождением и обрывом цепей на стенках сосуда.

Бензол оказался также достаточно эффективным флегматизатором. Можно предполагать, что и другие углеводороды будут повышать предельную концентрацию кислорода, при которой моносилан не будет воспламеняться. Их действие, очевидно, основано на повышении содержания в смеси горючего компонента выше верхнего предела самовоспламенения.

Из сказанного выше можно сделать следующие выводы:

1. Предельная концентрация кислорода, при которой не происходит самовоспламенения моносилана в азотнокислородной атмосфере, зависит от влажности среды и составляет 0,7—3%.

2. Самовоспламенение моносилана наблюдается при весьма низких температурах. Понижение температуры азотнокислородной среды незначительно повышает предел самовоспламенения по кислороду.

3. В качестве эффективного ингибитора процесса воспламенения моносилана на воздухе для смесей, близких к стехиометрии, может служить йодистый метил.

Поступила в редакцию
5/II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. И. Петраченко. Кремнеорганические соединения в народном хозяйстве. М., Изд-во АН СССР, 1959.
2. A. Stok, C. Somieski. Die Einwirkung von sauerstoff auf SiH_4 und Si_2H_6 . Ber. 55, 1922.
3. P. S. Shontarovich. Acta-Phys. Chim. URSS, 1935, 633.
4. М. Г. Воронков. Химия кремнеорганических соединений в работах русских и советских ученых. Л., Ленингр. ун-т им. А. А. Жданова, 1957.
5. Г. Г. Девятых. Тр. по химии и химической технологии. № 2, Горьковский ун-т им. Лобачевского, 1933.
6. Справ. «Пожарная опасность веществ и материалов». М., Госстройиздат, 1966.
7. А. Н. Баратов. Ж. ВХО им. Менделеева, 1967, XII, 3.