

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ.В.В.ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ТРУБАЧЕВ СТАНИСЛАВ АЛЬБЕРТОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРЕНОВ НА
ГОРЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Специальность 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
профессор Коробейничев Олег Павлович

Новосибирск – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1. Распространение пламени по ПММА	14
1.2. Химически-активные антипирены.....	19
1.3. Моделирование распространения пламени по твёрдым горючим материалам.....	23
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	25
2.1. Объекты исследования.....	25
2.2. Методика измерения тепловой структуры пламени и оценки падающего кондуктивного теплового потока из пламени в поверхность полимера	26
2.3. Установка для исследования горизонтального распространения пламени по полимерам в покоящемся воздухе.....	29
2.4. Установка для исследования вертикального (сверху-вниз) распространения пламени по полимерам в покоящемся воздухе.....	33
2.5. Измерение структуры пламени ПММА+10%ТФФ с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии	35
2.6. Измерение интенсивности сигнала ОН радикалов в пламени с помощью ПЛИФ-спектроскопии при горизонтальном распространении пламени по полимерам	38
2.7. Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).	40
2.8. Определение константы скорости пиролиза в одностадийном приближении	41
2.9. Измерение полного падающего теплового потока на поверхность полимера при горизонтальном распространении пламени с помощью датчика теплового потока.	42
2.10. Определение мольных долей стабильных веществ в пламени.....	42
3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ.....	44
3.1. Подход к моделированию распространения пламени по полимерам .	44
3.2. Квантово-химические расчёты мономолекулярного распада ТФФ....	45
4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	47
4.1. Термическое разложение ПММА и композиций ПММА+ТФФ	47

4.2. Горизонтальное распространение пламени по ПММА без добавок и с добавками 10%ТФФ и 10%ДОПО, приготовленных методом горячего прессования.....	51
4.3. Горизонтальное распространение пламени по литым ПММА без добавок и с добавками 10% (20%) ТФФ и 10% ДОПО, приготовленных методом сополимеризации с антипиреном.	61
4.4. Распространение пламени сверху-вниз по литым ПММА и ПММА+10% (20%) ТФФ	70
4.5. Квантовохимические расчёты термического разложения трифенилфосфата.....	78
4.6. Измерение структуры пламени, распространяющегося сверху-вниз по пластине литого ПММА+10%ТФФ	79
4.7. Измерение относительной концентрации ОН радикалов в пламени ПММА, ПММА+10%ТФФ, приготовленных методом полимеризации ММА и сополимеризации ММА и ТФФ, при горизонтальном распространении пламени.....	85
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	88
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	90

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В настоящее время увеличилось использование полимеров в быту и во многих областях производства, техники, медицины, дизайна. Они применяются при изготовлении строительных материалов, оптики, мебели, конструкционных материалов. Однако существенным ограничением в области применения полимеров является их пожароопасность. При горении полимеры выделяют дым, тепло и токсичные продукты пиролиза. Поэтому одной из актуальных фундаментальных задач является изучение механизма горения полимерных материалов, а также снижение их пожарной опасности. В данном исследовании в качестве изучаемого полимера используется полимер полиметилметакрилат (ПММА), обладающий сравнительно простым механизмом термического разложения наряду с отсутствием углеродистого остатка при его разложении и горении. ПММА обладает рядом уникальных свойств, одними из которых являются прочность и прозрачность. Тем не менее, высокая горючесть ПММА значительно ограничивает сферы его применения, поэтому настоящая работа направлена на исследование механизма снижения горючести ПММА путём добавки в его состав огнетушащих веществ – антипиренов. В данной работе исследуется влияние фосфорсодержащих антипиренов на горючесть полиметилметакрилата на примере антипиренов трифенилфосфата (ТФФ) и 9,10-дегидро,9-окса,10-фосфофенантрен,10-оксида (ДОПО). При этом основное внимание уделяется антипирену ТФФ, механизм действия которого ранее не был полностью установлен, но является более простым по сравнению с механизмом действия ДОПО.

Степень разработанности темы в мировой науке

Распространение пламени по поверхности полимера рассматривается как основной процесс, который связан с зарождением и распространением

пожара. Механизм распространения пламени зависит от угла наклона к горизонту поверхности полимера, по которой распространяется пламя, метода приготовления полимера, его химического состава и физических размеров. В литературе содержится большое количество данных по распространению пламени по полимерам, в т.ч. по полиметилметакрилату. Однако в литературе имеется очень мало данных по изучению распространения пламени по полимерам с добавкой антипиренов. В последние десятилетия особое внимание уделяется фосфорсодержащим антипиренам из-за их эффективности и экологичности. Для изучения механизма действия антипиренов особенно важны измерения тепловой и химической структуры пламени, что было сделано в данной работе. Для прогнозирования сценариев возникновения, распространения и тушения пожаров разрабатываются численные модели, основанные на результатах экспериментальных измерений. Разработке моделей распространения пламени над полимерами с добавками антипиренов уделялось мало внимания и отсутствуют общепринятые подходы к теоретическому описанию пиролиза и горения полимеров с добавками антипиренов.

Цели работы

- 1) Выявить влияние метода приготовления полиметилметакрилата на его горение, термическое разложение, а также на эффективность добавок антипиренов;
- 2) Определить и исследовать механизм действия фосфорсодержащих антипиренов на горение и термическое разложение полиметилметакрилата на примере антипиренов ТФФ и ДОПО.

Задачи

1. измерение скорости распространения пламени по ПММА и ПММА с добавками ТФФ и ДОПО;
2. определение кинетики термического разложения ПММА и ПММА с добавкой ТФФ;

3. измерение структуры пламени, распространяющегося по ПММА и ПММА с добавкой ТФФ, идентификация основных веществ в пламени ПММА и ПММА с добавкой ТФФ;

4. разработка модели и сравнение экспериментальных данных с результатами численного моделирования распространения пламени по ПММА и ПММА-ТФФ (проведённого А. Карповым и А. Шаклеином в УдФИЦ);

5. численное исследование путей разложения ТФФ;

6. измерение интенсивности излучения ОН радикалов в пламени ПММА и ПММА с добавкой ТФФ, пропорциональной концентрации этих радикалов.

Научная новизна результатов

С помощью оригинальных контактных методов (микрозондовые и микротермопарные методики) и бесконтактных методов (ПЛИФ) диагностики проведены измерения тепловой и химической структуры пламени, скорости распространения пламени по горизонтально и вертикально (сверху-вниз) расположенным поверхностям пластин ПММА без добавки с добавкой фосфорсодержащих антипиренов трифенилфосфата (ТФФ) и 9,10-дегидро,9-окса,10-фосфофенантрен,10-оксида (ДОПО) в спокойном воздухе. Идентифицированы основные вещества (ММА, ТФФ, N₂, O₂, CO, CO₂, H₂O) в пламени, распространяющемся по полимерам ПММА и ПММА с добавкой ТФФ. Впервые проведено сопоставление экспериментальных данных с результатами оригинальной численной сопряжённой модели распространения пламени по полимерному материалу с добавкой антипирена ТФФ.

Впервые с помощью *ab initio* расчётов показано, что одними из продуктов разложения ТФФ вблизи поверхности полимера являются радикалы PO, PO₂, участвующие в реакциях рекомбинации радикалов.

Установлено, что концентрация ОН радикалов снижается при введении в состав ПММА антипирена ТФФ, что подтверждает газофазный механизм действия антипирена. При этом эффект добавки ДОПО на снижение горючести ПММА был больше эффекта добавки ТФФ. Впервые экспериментально показано влияние фосфорсодержащих антипиренов ТФФ и ДОПО, обладающих разными механизмами действия на горение и распространение пламени по ПММА.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость данной работы связана, в первую очередь, с выявлением механизма действия фосфорсодержащих антипиренов на горючесть полимерных материалов (полиметилметакрилата) на примере антипиренов трифенилфосфата и ДОПО. Кроме того, в работе получены экспериментальные данные по распространению пламени по полиметилметакрилату без добавок антипиренов и с добавками ТФФ и ДОПО, включая детальные структуры пламени. Эти результаты имеют важное значение для развития существующих механизмов горения полимеров и механизма действия огнетушащих добавок. В работе приводится сравнение экспериментальных результатов с данными численного моделирования распространения пламени по полимерам с добавками антипиренов и без них. Эта информация может быть использована для создания более сложных и детальных моделей распространения пламени по твёрдым горючим материалам, в том числе с добавками антипиренов. Практическая значимость данной работы связана с получением необходимой информации о механизме действия огнетушащих добавок на основе фосфора, которая может быть применена для разработки улучшенных полимерных материалов, обладающих низкой горючестью и, следовательно, малой пожарной опасностью. Последнее является критически важным в современном мире, так как использование полимеров в различных отраслях производства неуклонно растёт.

Методология и методы исследования

В данной работе используется несколько методов исследования механизма горения твердых горючих веществ, какими являются полимеры: микротермопарная и микрозондовая методика определения структуры пламени, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия для детектирования короткоживущих соединений в пламени, измерение скорости распространения пламени и массовой скорости горения, планарная лазерно-индуцированная флуоресценция для измерения относительной концентрации ОН радикалов в пламени, метод теории функционала плотности для квантово-химических расчётов путей разложения молекулы ТФФ, численное моделирование распространения пламени по поверхности полимера.

Положения, выносимые на защиту

- 1) Структура пламени полиметилметакрилата с добавкой трифенилфосфата и без неё при горизонтальном и вертикальном распространении пламени в покоящемся воздухе и обнаружение снижения величины падающего теплового потока при добавлении трифенилфосфата;
- 2) обнаружение снижения скорости горения литого ПММА и ПММА, приготовленного методом горячего прессования, в покоящемся воздухе при добавках трифенилфосфата и ДОПО;
- 3) установление влияния метода приготовления ПММА на его термическое разложение и горение;
- 4) обнаружение фосфорсодержащих оксидов и оксикислот в пламени, распространяющемся по ПММА с добавкой ТФФ, идентификация основных веществ – продуктов реакции пиролиза ПММА и продуктов их превращений в пламени, измерение их мольных долей. Установление влияния добавки ТФФ в ПММА на снижение концентрации гидроксильных радикалов в пламени, распространяющемся по ПММА;

5) установление механизма действия антипирена ТФФ на снижение горючести ПММА, а именно газофазного действия продуктов разложения ТФФ путём участия в реакциях рекомбинации радикалов в пламени.

Достоверность работы

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов и заключений обусловлена использованием ряда современных экспериментальных и численных методов, с помощью которых получены согласующиеся друг с другом результаты, также достигнутой воспроизводимостью результатов. Значимость обсуждений и выводов в работе была признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых международных журналах.

Апробация работы

Материалы работы были представлены и обсуждены на следующих международных и российских научных конференциях, семинарах: VI International Summer School “Modern Quantum Chemistry Methods in Applications” Open seminar of theoretical group (г. Самара, 2021), 38th International Symposium on Combustion (г. Аделаида, Австралия, 2021), Горение топлива: теория, эксперимент, приложения: XI Всероссийская конференция с международным участием (г. Новосибирск, 2021), Международная научная конференция к 125-летию со дня рождения Н.Н. Семенова «Современная химическая физика – на стыке физики, химии и биологии» (г. Черноголовка, 2021), Горение топлива: теория, эксперимент, приложения: X Всероссийская конференция с международным участием (г. Новосибирск, 2020), IX Международная конференция "Полимерные материалы пониженной горючести" (г. Минск, Беларусь, 2019), 9 International Seminar on Fire and Explosion Hazards (г. Санкт-Петербург, 2019), 3rd Asia-Oceania Symposium for Fire Safety Materials (г. Шанхай, Китай, 2019), Science and Engineering Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology (г. Тайбэй, Тайвань, 2018).

Личный вклад соискателя

Автор принимал активное участие в планировании и проведении исследований, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Кроме того, автор самостоятельно разработал систему 3D позиционирования и разработал программу для управления 3D сканирующим устройством для измерения структуры пламени зондовыми методами, автор самостоятельно провёл измерения и обработал их, самостоятельно провёл расчёты методами квантовой химии, принимал участие в разработке численной модели распространения пламени по полимерам. Все результаты, представленные в диссертации, получены лично автором или при его непосредственном участии, если иное не оговорено явным образом.

Связь работы с научными программами и грантами

Тема диссертационной работы является частью проектов, выполненных при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), проекты № 19-03-00611, №19-58-53016 и Российского научного фонда (РНФ), проекты № 16-49-02017, № 20-19-00295.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка цитируемой литературы и содержит 98 страниц текста, 34 рисунка, 7 таблиц и список использованных источников из 64 наименований.

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует пункту 7 («Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения, детонации, взрывных и ударных волн; связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, взрывчатого

превращения; термодинамика, термохимия и макрокинетика процессов горения и взрывчатого превращения») паспорта специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Публикации

Данные, использованные в диссертации, опубликованы в 7 научных статьях, входящих в WoS, Scopus и рекомендованных ВАК, а также опубликованы в 9 тезисах конференций.

1) Ranga, R.H.R. Investigation of the structure and spread rate of flames over PMMA slabs / H.R. Rakesh Ranga, O.P. Korobeinichev, A. Harish, V. Raghavan, A. Kumar, I.E. Gerasimov, M.B. Gonchikzhapov, A.G. Tereshchenko, **S.A. Trubachev**, A.G. Shmakov // Applied Thermal Engineering. – 2018. – Vol. 130 – P.477–491. DOI:10.1016/j.applthermaleng.2017.11.041.

2) **Trubachev, S.** The Impact of DOPO and TPP Flame Retardants on Flame Spread over the Surface of Cast PMMA Slabs / **S. Trubachev**, O. Korobeinichev, Gonchikzhapov, A. Paletsky, A. Shmakov, A. Tereshchenko, A. Karpov, Y. Hu, X. Wang, W. Hu // Proceedings of the Ninth International Seminar on Fire and Explosion Hazards. – 2019. – Vol. 2 – P.767–775. DOI:10.18720/spbpu/2/k19-38.

3) Коробейничев, О.П. Экспериментальное исследование и численное моделирование распространения пламени по поверхности пластины ПММА / О.П. Коробейничев, И.Е. Герасимов, М.Б. Гончикжапов, А.Г. Терещенко, Р.К. Глазнев, **С.А. Трубачев**, А.Г. Шмаков, А.А. Палецкий, А.И. Карпов, А.А. Шаклеин, А. Кумар, В. Рагхаван // Пожаровзрывобезопасность. – 2019. - №28 – С.15–28. DOI:10.18322/PVB.2019.28.04.15-28.

4) **Trubachev, S.A.** An insight into the gas-phase inhibition mechanism of polymers by addition of triphenyl phosphate flame retardant / **S.A. Trubachev**, O.P. Korobeinichev, S.A. Kostritsa, V.D. Kobtsev, A.A. Paletsky, A. Kumar, V.V.

Smirnov // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2304 – 020019.
DOI:10.1063/5.0033887.

5) Korobeinichev, O.P. Experimental and numerical studies of downward flame spread over PMMA with and without addition of tri phenyl phosphate / O.P. Korobeinichev, **S.A. Trubachev**, A.K. Joshi, A. Kumar, A.A. Paletsky, A.G. Tereshchenko, A.G. Shmakov, R.K. Glaznev, V. Raghavan, A.M. Mebel // Proceedings of the Combustion Institute. – 2021. – Vol. 38 – P.4867–4875.
DOI:10.1016/j.proci.2020.07.082.

6) **Trubachev, S.A.** The effect of triphenyl phosphate inhibition on flame propagation over cast PMMA slabs / **S.A. Trubachev**, O.P. Korobeinichev, A.I. Karpov, A.A. Shaklein, R.K. Glaznev, M.B. Gonchikzhapov, A.A. Paletsky, A.G. Tereshchenko, A.G. Shmakov, A.S. Besspalova, H. Yuan, W. Xin, H. Weizhao // Proceedings of the Combustion Institute. – 2021. – Vol. 38 – P.4635–4644.
DOI:10.1016/j.proci.2020.05.043.

7) Korobeinichev, O. Mechanisms of the Action of Fire-Retardants on Reducing the Flammability of Certain Classes of Polymers and Glass-Reinforced Plastics Based on the Study of Their Combustion / O. Korobeinichev, A. Shmakov, A. Paletsky, **S. Trubachev**, A. Shaklein, A. Karpov, E. Sosnin, S. Kostritsa, A. Kumar, V. Shvartsberg // Polymers. – 2022. – Vol. 14 – 4523.
DOI:10.3390/polym14214523.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность главному научному сотруднику лаборатории кинетики процессов горения ИХКиГ СО РАН профессору Коробейничеву О.П. за руководство работой, обсуждение и интерпретацию результатов, обучении автора в подготовке научных публикаций, всесторонней поддержке автора на научном пути; благодарит сотрудников лаборатории КПГ ИХКиГ д.х.н. Шмакова А.Г., д.ф.-м.н. Палецкого А.А., к.ф.-м.н. Терещенко А.Г., Глазнева Р.К. за помощь в проведении экспериментов, а также сотрудницу ИНХ СО РАН Шундрину

И.К. за проведение ТГА экспериментов; а также сотрудников ЦИАМ им. Баранова к.ф.-м.н. Кострицу С.А., к.ф.-м.н. Кобцева В.Д. за помощь в подготовке экспериментов с использованием ПЛИФ методики; благодарит сотрудников УдФИЦ д.ф.-м.н. Карпова А.И. и к.ф.-м.н. Шаклеина А.А за проведение численных расчётов распространения пламени по ПММА и ПММА с добавкой антипиренов; благодарит сотрудника ИТ Madras профессора Кумара А. и сотрудников SKLFS USTS China профессора Ху Я. и Вонга К. за предоставление образцов полиметилметакрилата без добавок и с добавкой антипиренов; а также профессора международного университета Флориды А. Мебеля за помощь в проведении квантово-химических расчётов.

Данная работа выполнялась в рамках грантов РФФИ (Россия, Индия) №16-49-02017, РФФИ (Россия, Индия) №16-49-02017, РФФИ 19-03-00611 А.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Распространение пламени по ПММА.

Полиметилметакрилат является перспективным полимером, используемым в различных отраслях производства, транспорта. При термическом разложении он не оставляет углеродистого остатка («char», чара), а основным газофазным продуктом разложения является его мономер – метилметакрилат (ММА, $C_5H_8O_2$) – сложный метиловый эфир метакриловой кислоты. Его теплофизические свойства и механизм разложения относительно лучше понятны, чем у большинства других полимерных топлив, что является причиной пристального внимания со стороны исследователей [1]. Теплофизические свойства, а также характеристики горения ПММА зависят от метода изготовления полимера [2]. Однако этот полимерный материал без примесей остаётся горючим в нормальных условиях вне зависимости от технологии приготовления (Кислородный Индекс ~17% [3]).

При обзоре работ, посвящённых изучению горения ПММА, основное внимание будет уделено процессу распространения пламени по полимеру в спокойном воздухе. Распространение пламени по поверхности горючих твердых материалов, таких как напольное покрытие, стена или предметы интерьера, является ключевым фактором, определяющим скорость распространения пожара [4].

Авторы [1] исследовали механизм стационарного распространения ламинарного пламени по плоским поверхностям ПММА (плексиглас) в горизонтальном направлении и распространении пламени сверху-вниз на асбестовой подложке и без неё. Ими измерены скорости распространения пламени, распределения температуры в пламени для пластин ПММА различных толщин от 1/32 до 6 дюймов (7,9 мм – 152,4 мм). В случае

распространения пламени сверху-вниз термически-толстый режим (отсутствие зависимости скорости распространения пламени от толщины пластины) наступал при полутолщине образцов больше 1 см при скорости распространения пламени $\sim 0,05$ мм/с. Для обеспечения распространения пламени только вдоль одной из поверхностей пластины ПММА, образец устанавливался на подложку из асбеста или меди. Авторами показано, что асбест является отличным тепловым изолятором для ПММА. С помощью тонких термопар (диаметр спая 25 мкм) были измерены максимальные температуры поверхности образцов во время распространения пламени, которые составили ~ 400 °С. Также была разработана упрощенная теоретическая модель процесса распространения, предполагающая теплопроводность вдоль направления распространения пламени через твердое тело как основную форму передачи энергии.

В работе [4] экспериментально показано, что скорость распространения пламени по ПММА (литые пластины E. I. du Pont de Nemours & Co) на подложке из стекловолокна резко, но монотонно увеличивается при увеличении угла наклона твёрдого материала к горизонту от -90° (распространение пламени сверху-вниз) до $+90^\circ$ (распространение пламени снизу-вверх). Наклон 0° соответствует горизонтальному распространению пламени (направление в этом случае неважно). Характерные значения скорости горения ПММА лежат в диапазоне 10^{-2} - 1 мм/сек. Ширина пластин варьировалась от 0,32 до 2,5 см, толщина 2,5 см. При увеличении ширины пластин от 0,32 см до 1 см скорость распространения пламени по ним уменьшилась (от 0,0058 см/с до 0,005 мм/с), тогда как для образцов шириной от 1 см до 2,5 см скорость распространения пламени была постоянной. Температура поверхности ПММА во фронте пиролиза составила около 365-380°С. С помощью голографической интерференции и хромель-алюмелевой термопары (с толщиной проволоки 25 мкм), установленной на поверхности пластины, были измерены распределения температуры поверхности ПММА,

а также рассчитаны распределения температуры внутри конденсированной фазы. С помощью этих данных был оценен кондуктивный тепловой поток из пламени в топливо. Во фронте пламени он получился равным ~ 7 кВт/м², что является слишком низким значением по сравнению с, например, [2] (вероятно, из-за низкой точности экспериментальной методики и плохого пространственного разрешения).

В [5] получены скорость распространения пламени и длина зоны пиролиза для пластин шириной 8 см, толщиной 0,635 мм и 1,27 мм (термически тонкие образцы). Показано, что скорость распространения пламени уменьшается, а длина зоны пиролиза увеличивается при увеличении толщины полимера. Авторы [6] исследовали механизмы теплообмена при горизонтальном распространении пламени по поверхности ПММА в неподвижном воздухе. Для проведения экспериментов пластины ПММА устанавливались в металлическую рамку, закреплённую на подвижной установке для обеспечения точного позиционирования образца топлива относительно измерительной части экспериментальной установки. Нижняя поверхность ПММА была изолирована от металлического каркаса листами изоляционного материала (фиброфракс). Используя тонкие (0,025 мм) термопары, они измерили температурные поля на поверхности полимера, внутри полимера (предварительно сделав разрез пластины нагретой проволокой и установив термопару внутрь) и в пламени. Для определения величины лучистого теплового потока из пламени авторы применяли разработанный ими не возмущающий радиометр. Кроме того, был использован оптический индикатор для точного определения положения фронта пламени после установления стационарного состояния, что позволило с высокой точностью получить зависимости температуры поверхности и внутри полимера в зависимости от расстояния до фронта пламени.

Анализ полученных данных в ряде независимых экспериментов показал, что на ранних стадиях распространения пламени преобладает теплопроводность через твердое тело, а по мере увеличения размера пламени излучение пламени приобретает все большее значение. В [7] было изучено горизонтальное распространение пламени по полимерным пластинам экструдированного ПММА. Были измерены скорости распространения пламени, конвективные и лучистые тепловые потоки от пламени к топливу для различной ширины и толщины образцов. Однако имеются некоторые противоречия с данными более ранних работ [1,4,6] по скорости распространения пламени. Это связано с различиями в физико-химической структуре и свойствах полимерных образцов, а, следовательно, и в кинетических параметрах пиролиза указанных образцов и их влиянии на скорость распространения пламени.

В [8] проведено экспериментальное исследование распространения пламени сверху-вниз по пластинам ПММА толщиной от 1,5 до 10 мм в условиях покоящегося воздуха на открытом пространстве. Результаты экспериментов показывали, что скорость распространения пламени уменьшается с увеличением толщины пластины и стремится к постоянному значению для толстых образцов, равному 0,04 мм/с. Также угол области пиролиза (угол раствора между зонами пиролиза, образующимися при распространении пламени сверху-вниз с двух сторон) примерно постоянен ($33,4^\circ$) при различных толщинах исходных пластин.

Pizzo и др. [9] провели серию измерений локальной скорости распространения пламени снизу-вверх по пластинам ПММА толщиной 3 см и шириной 2,5-20 см с помощью видеозаписи с камер. Выявлено, что зависимость локальной скорости горения ПММА от ширины исчезает при ширинах больше 5 см. На начальном этапе горения наблюдается ламинарный поток, который со временем быстро переходит в турбулентный. Зависимость скорости горения от времени имеет степенную зависимость.

В более современных работах проводились тонкие измерения структуры пламени для проверки разработанных ранее моделей и улучшения понимания механизма горения полимеров. Leventon и Stoliarov [10] в качестве образца использовали пластину экструдированного ПММА толщиной 5 мм, установленную в рамку из теплоизоляционного волокна на подложке из керамики Kaowool PM, в которую был установлен водоохлаждаемый датчик теплового потока. Горелкой вертикально-ориентированный образец поджигался снизу, и датчиками был измерен тепловой поток из пламени на поверхность ПММА. На высоте 6–15 см от нижней кромки факела максимальное значение теплового потока оказалось порядка 35 кВт/м². Используя эти результаты и измерения скорости горения образцов с высоким разрешением на протяжении всего эксперимента, была разработана аналитическая модель, которая, хорошо предсказывает измеренный профиль теплового потока.

Авторы [7] установили влияние толщины и ширины образцов ПММА на скорость распространения пламени по горизонтально-ориентированной поверхности этого полимера. С помощью тонкой термопары R-типа, установленной на систему 2D-позиционирования, была измерена тепловая структура пламени ПММА. Водоохлаждаемые датчики теплового потока были установлены в центр пластины для измерения падающего теплового потока. Полученные данные использовались для сравнения с простой моделью распространения пламени, основанной на связи тепловой энергии и переноса массы [11], которая хорошо работает для однородного полимера типа ПММА.

Совсем недавно определено влияние метода приготовления ПММА на характеристики распространения пламени [2]. Авторами измерены скорости горения, тепловые и химические структуры пламени, температуры в газовой и конденсированной фазе для горизонтально-ориентированных образцов. Впервые идентифицированы основные компоненты пламени, в том числе

ММА, O_2 , CO_2 , H_2O , N_2 , этилен, пропилен, и получены профили их концентраций на разных расстояниях от фронта пламени. Показано, что данные химической структуры пламени ПММА хорошо согласуются с данными его тепловой структуры пламени.

Таким образом, за пол века был проделан большой путь в изучении как макрохарактеристик распространения пламени по ПММА и другим полимерам [1,2,4–13], так и измерениях детальных характеристик горения, таких как распределение температуры в твёрдой и газовой фазах, основных веществ в пламени (как продуктов пиролиза, так и промежуточных и конечных продуктов реакций окисления газа-пиролизата) [2,7,9,13]. Полученные данные являются важными не только с фундаментальной точки зрения изучения механизма горения полимеров, но и для оценки рисков пожарной опасности используемых полимеров. Для последнего разрабатываются простые и подробные модели распространения пламени, которые обсуждаются в Главе 1.3.

1.2. Химически-активные антипирены.

Для снижения горючести полимеров в них вводят добавки – антипирены. Изучение механизма горения полимеров и механизма снижения их горючести добавками антипиренов является важной задачей, как для фундаментальной, так и прикладной науки. Изучение механизмов снижения горючести полимеров добавками антипиренов даст ключ к созданию композиционных материалов с пониженной горючестью. Механизм горения полимеров является сложным процессом и включает в себя стадию пиролиза полимера с образованием как нелетучих продуктов – углеродистого остатка, так и летучих продуктов пиролиза [14], в результате горения которых в газовой фазе выделяется тепло, поступающее в конденсированную фазу для поддержания горения полимера. Добавка антипирена может влиять разным образом на эти стадии [15]. Фосфорсодержащие соединения являются одним

из наиболее важных классов антипиренов [16]. Они могут влиять на скорость деструкции полимера и состав продуктов пиролиза. Поступая в газовую фазу вместе с летучими продуктами пиролиза полимера они могут ингибировать окисление летучих продуктов пиролиза полимера в газовой фазе [17–19], таким образом уменьшая тепловой поток из пламени в горючее. Первой задачей для достижения этого является задача определения места действия антипирена. Ранее применялись галогенсодержащие антипирены, такие как бромированная ароматика, Dechlorane Plus и другие хлор- и бром-производные соединения, эффективно действующие в газовой фазе. Однако их низкая экологичность, токсичность и канцерогенная опасность заставляет производителей отказываться от применения этих веществ [20,21]. Гексобромциклододекан (HBCD) может разлагаться с образованием HBr в газовой фазе, который служит как поглотитель ключевых радикалов реакции горения (OH, H), эффективно ингибируя процесс горения [22–25], является примером газофазного влияния антипиренов. Реакция между интумесцентной добавкой и полимером приводят к образованию углеродистого каркаса, который предохраняет оставшийся материал от воздействия теплового потока из пламени, уменьшая последний [26]. Множество фосфорсодержащих соединений, таких как трифенилфосфат (ТФФ), 9,10-дегидро,9-окса,10-фосфофенантрен,10-оксид (ДОПО), красный фосфор [14,17,18,27] являются как газофазными, так и интумесцентными антипиренами.

В работах [22–24] с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии было показано, что фосфорорганические антипирены ингибируют предварительно перемешанные пламена метана, снижая концентрацию радикала OH в пламени. Для оценки эффективности антипиренов полимерные материалы с добавками антипиренов проходят пожарные тесты, такие как определение кислородного индекса (КИ), UL-94, ASTM D 2863, тест на конусном калориметре и другие, которые моделируют различные сценарии развития пожаров [28–31].

Исследованию распространению пламени по полимерам, изучению механизма их горения посвящено много работ [9,12,32,33]. Однако, в литературе практически отсутствуют данные о распространении пламени по полимерам с добавками антипиренов, включая исследование тепловой и химической структуры их пламени. Стоит отметить работы [34–36], целью которых являлось изучение механизма влияния антипирена ТФФ на горючесть сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и всестороннее изучение его горения. Например, в [36] исследовалось горение СВМПЭ с добавлением трифенилфосфата (ТФФ) и без него на противотоке с воздухом при атмосферном давлении. Были измерены скорости горения, термическая и химическая структура пламени, профили температур в газовой фазе, а также температуры поверхности полимеров с добавкой и без неё. В результате было выявлено, что ТФФ влияет на горение СВМПЭ как в газовой, так и в конденсированной фазах, снижая максимум температуры в пламени, уменьшая скорость горения, изменяя распределение тяжёлых продуктов пиролиза полимера и т.д.

Исследованиям снижения горючести ПММА с помощью антипиренов посвящён ряд работ: [3,29–31,37,38] и др. В [39] исследовалось влияние антипирена ДОПО на горючесть ПММА с помощью Фурье ИК спектроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА) и других методов. Образцы ПММА-ДОПО были приготовлены литьем под давлением из гранул ПММА и порошка ДОПО. Из данных Фурье ИК спектроскопии сделано предположение: возможно, добавка ДОПО реагирует с ненасыщенными связями на конце цепи ПММА в процессе выдавливания и/или литья под давлением с образованием связей фосфор-углерод. Кроме того, выявлено, что с увеличением содержания антипирена, уменьшается температура стеклования и размягчения, а температура, при которой произошло разложение 50% образца незначительно увеличивается в ТГА-тесте в инертной атмосфере. В [3] показано, что при сополимеризации ММА с

фосфорхлорсодержащим диметакрилатом и модификатором 3-метакрилоксипропилтри-метоксисиланом происходит значительное снижение горючести композита ПММА (увеличение кислородного индекса).

Имеется ряд работ, посвящённых синтезу и исследованию трудногорючих нанокомпозитов ПММА с антипиренами [29,31,38,40]. В [29] исследовались прозрачные ПММА нанокомпозиты, содержащие наноглину (Cloisite 93A) с добавкой и без добавки антипирена ТФФ. S. Kim и С. А. Wilkie сообщают, что ТФФ действует как антипирен в газовой фазе. Полное тепловыделение в тесте конусного калориметра при разложении соединений РММА, содержащих ТФФ, уменьшается из-за эндотермического испарения ТФФ и ингибирования пламени газообразными соединениями фосфора. Комбинация органоглины и ТФФ в нанокомпозитах РММА привела к улучшению термической стабильности ПММА в газовой (за счёт ТФФ) и конденсированной фазе (за счёт Cloisite 93A). Добавка наполнителя, снижающего горючесть, должна сохранять прозрачность акрилового пластика (ПММА), если он будет использован как замена стеклу. В своих работах Tsung-Yen Tsai и др. показали, что синтезированные нанокомпозиты ПММА с мульти модифицированным слоистым двойным гидроксидом [38] и слоистые нанокомпозиты ПММА/органоглина [31] обладают лучшими огнезащитными свойствами по сравнению с ПММА без добавок даже при небольшой добавке наполнителя. При этом сохраняются оптические свойства прозрачного пластика, и улучшается его твёрдость.

Таким образом, практически все существующие работы по изучению влияния ингибиторов на горючесть ПММА ограничиваются экспериментальными исследованиями с помощью тестов на горючесть, такими как UL-94, КИ (Кислородный Индекс), тест на конусном калориметре (ISO 5660-1) и др. При этом в реальных пожарах часто наблюдаются условия, далёкие от применяемых в тестах. Экспериментальных исследований по влиянию добавок антипиренов на распространение пламени по ПММА с

изучением их влияния на структуру пламени в литературе не найдено. Кроме того, исследовать механизм действия антипиренов на горючесть полимеров можно только при изучении структуры пламени полимеров с этими добавками. Это служило мотивацией данного исследования.

1.3. Моделирование распространения пламени по твёрдым горючим материалам.

Моделирование распространения пламени по полимеру с учетом кинетики реакций пиролиза полимера, газовой динамики, кинетики реакций окисления летучих продуктов пиролиза могут помочь в понимании механизма влияния антипиренов на процессы окисления топлива в пламени над поверхностью полимера. Для прогнозирования сценариев возникновения, распространения и тушения пожаров разрабатываются численные модели, основанные на результатах экспериментальных измерений. Ранее было опубликовано большое число работ, посвящённых получению упрощенной модели распространения пламени по твёрдому горючему материалу: [41–44]. В целом, прямой перенос тепла к исходному топливному слою происходит за счет теплопроводности как через газовую фазу (от пламени), так и через топливный слой, а также излучением. Горение, которое происходит только в газовой фазе, рассматривается как диффузионное горение, при котором пламя подходит очень близко к поверхности твёрдого топлива (Рис.1). В диффузионном режиме скорость горения в основном контролируется (т.е. ограничена) массопереносом реагентов в зону реакции, а не химической кинетикой [45]. Последнее позволяет использовать относительно простые механизмы химических реакций горения продуктов пиролиза твёрдого топлива для моделирования распространения пламени.

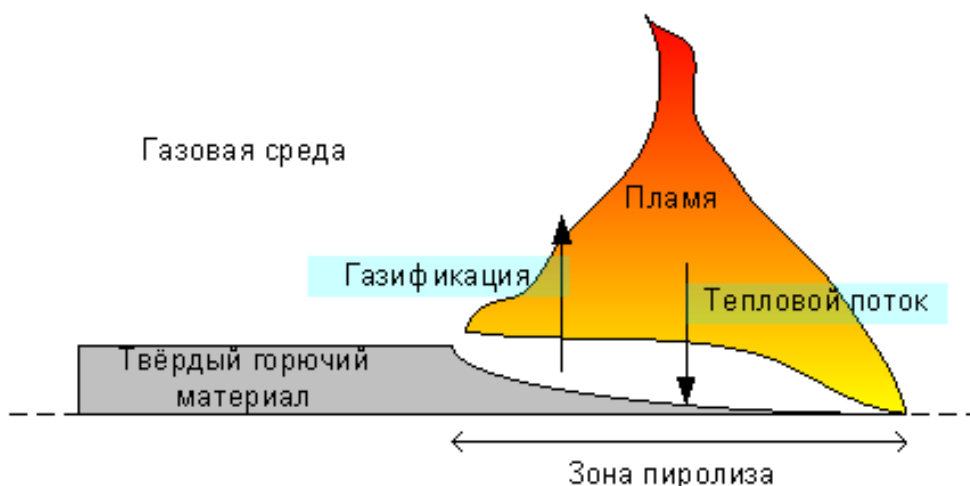


Рисунок 1. Физическая модель распространения пламени по твёрдому горючему материалу.

Как правило, используются следующие приближения в численном расчёте: сопряжённый тепло- и массоперенос между пламенем и твёрдым топливом, конечная (или бесконечная) скорость химических реакций для газофазного горения и пиролиза твёрдого топлива, газовая и поверхностная модель излучения [46]. Ранее применились упрощенные модели кинетического механизма газофазного горения метилметакрилата (ММА), использующие одностадийную реакцию [43,47]. При этом моделей процесса распространения пламени по полимерам с добавками антипиренов в литературе не найдено. Что касается цели настоящего исследования, то разработке моделей распространения пламени по полимерам с добавками антипиренов уделялось мало внимания и отсутствуют общепринятые подходы к теоретическому описанию пиролиза и горения полимеров с добавками антипиренов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

2.1. Объекты исследования

В Таблицах 1 и 2 представлены основные характеристики исследуемых объектов. Содержание добавки контролировалось изготовителем образцов, плотность пластин была измерена с помощью штангенциркуля (точность 1/10 мм) и лабораторных весов Sartorius CP 124S, температура стеклования и энтальпия пиролиза были определены из данных термогравиметрического анализа кусочков пластин (подробнее о методе написано в Главе 2.7).

Таблица 1. Основные характеристики исследуемых образцов ПММА, изготовленных методом горячего прессования (ГП).

Образец	ПММА (ГП)	ПММА+10%ТФФ (ГП)	ПММА+20%ТФФ (ГП)
Содержание добавки, масс%	0	10	20
Плотность, кг/м ³	1160±50	1300±50	1370±50
Температура стеклования, С	101±2	87±2	87±2
Энтальпия пиролиза, Дж/кг	1030±100 Дж/г	900±100 Дж/г	-

Образцы ПММА (ГП) изготавливались следующим образом: гранулы литого ПММА измельчали и смешивали с антипиреном ТФФ. Для образцов без добавки антипиренов смешения с порошком ТФФ не производилось. Затем смесь нагревали и выдавливали в специальные формы в экструдере и подвергали горячему (190 °С) прессованию при давлении 100 бар. После остывания изготавливались пластины длиной 200 мм, шириной 100 мм и толщиной 5 мм. Изготовление образцов с ДОПО производилось аналогичным образом. Далее в работе образцы, приготовленные методом горячего прессования, будут именоваться «ГП ПММА».

Таблица 2. Основные характеристики исследуемых образцов литых ПММА.

Образец	Литой ПММА	Литой ПММА+10%ТФФ	Литой ПММА+20%ТФФ
Содержание добавки, масс%	0	10	20
Плотность, кг/м ³	1190±50	1420±50	1490±50
Температура стеклования, °С	113±2	-	-
Энтальпия пиролиза, Дж/кг	950±100 Дж/г	1060±100 Дж/г	730±100 Дж/г

Литой ПММА изготавливался путём полимеризации ММА в присутствии бензоилпероксида в специальной форме. В случае литых образцов с добавкой ТФФ (ДОПО), антипирен смешивался с ММА до полимеризации. Полученный материал разрезался на пластины длиной 200 мм, шириной 50 и 100 мм разной толщины: 1,5 мм, 4,95 мм и 9,6 мм.

Образцы изготавливались коллегами из Китая (группа проф. Yuan Hu, USTC, г. Хэфэй) и Индии (группа проф. Amit Kumar, ИТ Madras, г. Ченнаи). Как правило, изготовителем указывается молекулярный вес цепи ММА, но в случае приготовленных лабораторных образцов, такой информации не было.

2.2. Методика измерения тепловой структуры пламени и оценки падающего кондуктивного теплового потока из пламени в поверхность полимера.

Для измерения температуры в газовой фазе использовалась термопара, изготовленная из проволоки Pt и Pt + 10% Rh диаметром 50 мкм (Рис. 2).

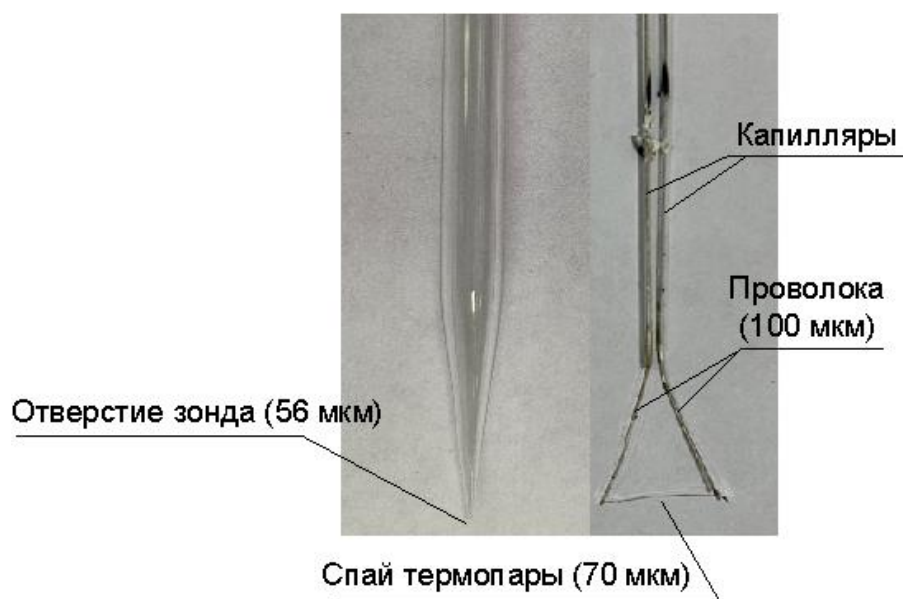


Рисунок 2. Фотография кварцевого микрозонда (слева) и Pt и Pt + 10% Rh термопары (справа).

Диаметр спая составлял 70 ± 10 мкм, длина плеч термопар составляла 5,5 мм. Термопара была покрыта слоем SiO_2 для предотвращения каталитических реакций на поверхности. Подводящие проволоки к плечам термопары была изготовлена из Pt и Pt + 10% Rh диаметром 100 мкм соответственно, при этом они были заключены в кварцевые капилляры для обеспечения жёсткости термопары, как показано на Рис. 2. Время отклика термопары составляет $\sim 0,05$ сек. Коррекция показаний термопары за счёт излучения проводилась с помощью формулы Singh и Gollner [48] с использованием коэффициента излучения SiO_2 , полученным в работе [49].

Перед экспериментом термопара закреплялась на 3D-сканирующем устройстве, позволяющем перемещать термопару в пространстве в любом направлении. 3D-сканирующее устройство было изготовлено на основе 3D-принтера Anycubic-Prusa i3. Точность позиционирования устройства: ± 100 мкм, максимальная скорость движения вдоль горизонтальных координат: 50 мм/сек, вдоль вертикальной координаты: 6 мм/сек. В экспериментах применялись только две оси: горизонтальная (вдоль направления распространения пламени) и вертикальная, так как третья ось всегда

фиксирувалась в положении центральной линии образцов. Управление 3D-сканирующим устройством осуществлялось с помощью компьютера и программного обеспечения с открытым исходным кодом Printron [50], служащего для трансляции необходимых команд в 3D-принтер. Алгоритм перемещения подвижной части 3D-сканирующего устройства в виде управляющего кода для каждого случая был разработан автором и устанавливался в компьютер до эксперимента. Для синхронизации сигнала движения 3D-сканирующего устройства и сигнала термопары и сигнала электронных весов один из аналоговых выводов материнской платы 3D-сканирующего устройства был соединён со входом АЦП E14-140-M. Разработанный код позволял однозначно отделять сигнал, соответствующий требуемому сканированию микрозондом или термопарой, от сигнала движения или отсутствия движения сканирующего устройства. Высокая частота сбора данных АЦП (78 Гц) обеспечивала высокую точность определения пространственного положения термопары в направлении движения сканирования во время сканирования (не хуже точности позиционирования 3D-принтера ± 100 мкм). Точность определения положения фронта пламени относительно положения термопары в направлении, перпендикулярном направлению сканирования, ограничивается точностью определения положения фронта пламени. Но не временем исполнения управляющего кода (задержка 60 мс).

Измерение температурных профилей перпендикулярно поверхности полимера (сверху-вниз по направлению к поверхности) позволяет провести оценку падающего кондуктивного теплового потока из пламени с помощью уравнения (1), являющегося следствием закона Фурье.

$$q_c = \lambda_g \frac{dT}{dy} \quad (1)$$

где q_c – кондуктивный тепловой поток на единицу площади ($\text{Вт}/\text{м}^2$), λ_g – теплопроводность газа вблизи поверхности горения ($\text{Вт}/\text{м}/\text{К}$), $\frac{dT}{dy}$ – вертикальный градиент температуры вблизи поверхности горения ($\text{К}/\text{м}$). Сущность кондуктивного теплообмена заключается в переносе энергии за счёт взаимодействия частиц, обладающих разной скоростью. Точность определения теплового потока по уравнению (1) относительно мала и зависит не только от точности определения температуры ($\pm 50 \text{ K}$), а также от точности позиционирования и размеров термопары в перпендикулярном к поверхности направлении ($\sim 100 \text{ мкм}$) и точности определения теплопроводности газа вблизи поверхности, которая, в свою очередь, зависит от состава газа. Относительная погрешность оценки q_c составляет $\sim 50\%$ при использовании λ_g азота при температуре поверхности ПММА и $\sim 10\text{-}25\%$ при использовании λ_g для состава газа вблизи поверхности горения (определённого экспериментально с точностью не хуже 25% по основным веществам) и измеренной температуры. Точность показаний термопары и частота сбора данных, в данном случае, имеют намного меньший вклад в погрешность.

2.3. Установка для исследования горизонтального распространения пламени по полимерам в покоящемся воздухе.

Пластины полимеров вставлялись в металлическую рамку, которая служила для предотвращения распространения пламени по боковым поверхностям пластины. Схема экспериментальной установки показана на Рис. 3.

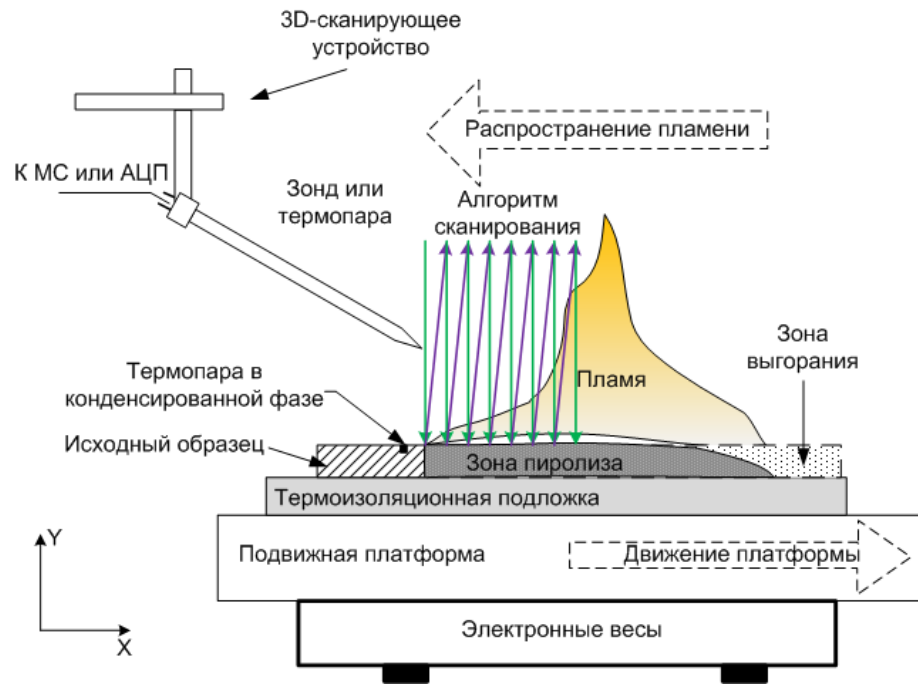


Рисунок 3. Схема экспериментальной установки для исследования горизонтального распространения пламени по полимерным материалам.

Образцы помещали на теплоизоляционную (из гипсокартона) подложку с теплопроводностью $\sim 0,15$ Вт/(м·К). Подложка с образцом была установлена на электронных весах, обеспечивающих точность 100 мг. Для определения скорости распространения пламени на верхней поверхности образца через каждые 10 мм наносили горизонтальные линии. Для проверки соблюдения нулевого угла наклона образца к горизонту использовался лазерный уровень.

Для измерения температуры в газовой фазе использовалась термопара, изготовленная из проволоки Pt и Pt + 10% Rh диаметром 50 мкм, описанная в главе 3.2. Перед экспериментом термопара закреплялась на 3D-сканирующем устройстве, описанном в главе 3.2. Показания термопары и электронных весов регистрировались с помощью многоканального скоростного АЦП E14-140-M. Частота записи АЦП была установлена равной 78 Гц (во избежание совпадения с частотой, кратной частоте электрической сети). Увеличение частоты сбора данных не приведёт к уточнению экспериментальных данных

из-за ограниченной точности электронных весов, размера спая термопары, скорости смещения фронта пламени и др.

Измерения температуры проводились путем непрерывного сканирования, перемещая термопару сверху вниз к поверхности горячей пластины с вертикальной скоростью 2 мм/с. Также алгоритм движения термопары для измерения структуры пламени показан на Рис. 3. В предустановленной программе была задана горизонтальная скорость перемещения термопары для фиксации положения фронта пламени относительно термопары вдоль оси X (Рис. 3) во время движения термопары вниз. Когда термопара возвращалась на исходную высоту, она смещалась на 2 мм (в случае ПММА-ТФФ) или 5 мм (в случае ПММА) по оси X в направлении, противоположном распространению пламени. Полученные температурные профили использовались для определения градиентов температуры в газовой фазе у поверхности пластины. На основании полученных градиентов был рассчитан кондуктивный тепловой поток от пламени к поверхности с помощью уравнения (1).

Кварцевый микрозонд (Рис. 2), соединенный с квадрупольным масс-спектрометром Hiden Analytical HPR60, использовался для отбора проб пламени в режиме онлайн, что позволило идентифицировать вещества в пламени и их профили концентрации (массовые или мольные доли). Таким образом, была определена химическая структура пламени. Система откачки Hiden Analytical HPR60 была модернизирована таким образом, что в ходе эксперимента в первой ступени давление было на уровне $\sim 10^{-1}$ Па. В третьей ступени (камера ионного источника масс-спектрометра) была установлена азотная ловушка, что позволило снизить давление в этой части вакуумной системы до величины $\sim 10^{-5}$ Па.

Масс-спектрометр позволял селективно измерять массовые пики необходимых молекул или осколков, по которым затем определяли мольные доли основных веществ (ММА, ТФФ, O_2 , N_2 , CO, CO_2 , H_2O) в пламени для

исследуемых образцов. Для этих веществ проведены калибровочные испытания и получены калибровочные коэффициенты. Основная ошибка измерения концентраций веществ связана с воспроизводимостью измерений. По усреднению данных измерений, полученных в трех опытах, относительная погрешность измерения N_2 , O_2 и CO_2 составляет не более 10 %; для ММА –15%, для H_2O – 20 %, для ТФФ – 30%.

Микрозонд, установленный на системе 3D-позиционирования (см. главу 2.2), перемещался со скоростью 0,5-2 мм/с по высоте (ось Y) в зависимости от исследуемых образцов. Например, скорость распространения пламени по горизонтально ориентированному ГП ПММА равна $0,12 \pm 0,01$ мм/с, частота сбора данных масс-спектрометра равна 1,5 Гц, поэтому при скорости движения микрозонда 1 мм/с пространственное разрешение составляет $\sim 0,7$ мм по вертикали и $\sim 3,5$ мм по горизонтали. Увеличение скорости перемещения зонда позволяет улучшить разрешение по горизонтали за счёт ухудшения разрешения по вертикали и наоборот (ограничением служит частота сбора данных масс-спектрометром и время распространения пламени по образцу). Для фиксации положения фронта пламени во время процедуры отбора пробы использовался подвижный стол, который с помощью шагового двигателя перемещался вместе с образцом в направлении, противоположном направлению распространения пламени с постоянной скоростью, близкой к измеренной скорости распространения пламени. Входной диаметр микрозонда составлял 56 ± 7 мкм. Все измерения проводились после установления стационарного режима распространения пламени (то есть когда скорость распространения пламени не менялась во времени). Схема использованной установки показана на Рис. 3.

Параллельно с записью интенсивностей массовых пиков записывался синхронизирующий сигнал начала и конца движения 3D устройства. Так как частота сбора данных масс-спектрометра относительно невысока (1,5 Гц), то такой же сигнал также подавался на АЦП E14-140-M для более точного

установления положения микронзонда в пространстве в каждый момент времени.

В некоторых экспериментах измерялась температура поверхности горящих пластин с помощью Pt/ Pt + 10% Rh термопары с толщиной проволоки 50 мкм, установленной в сделанное углубление в образце аналогично методу, описанному в [2].

Измерение температуры и состава газа позволило оценить коэффициент теплопроводности газовой смеси вблизи поверхности с помощью таблиц [51]. Это позволило увеличить точность определения кондуктивного теплового потока из пламени на поверхность полимера согласно уравнению (1).

Перед экспериментом на верхней поверхности пластин на расстоянии 1 см от края устанавливалась негорючая теплоизоляционная пластина для защиты образца от пламени пропан-бутановой горелки, служащей для поджига образца. После процедуры поджига образца по всей ширине пластина снималась. Эксперименты с измерением распределения температуры в пламени проводились не менее 3-х раз, с измерением химической структуры пламени – не менее 2-х раз. Скорость горения образцов определялась в каждом эксперименте.

2.4. Установка для исследования вертикального (сверху-вниз) распространения пламени по полимерам в покоящемся воздухе.

Схема экспериментальной установки показана на Рис. 4. Образцы полимеров устанавливались в тонкую металлическую рамку, которую, в свою очередь, устанавливали на электронные весы для измерения скорости потери массы. Скорость распространения пламени определяли по видеозаписи с цифровой камеры. Для этого на поверхности образца были нанесены горизонтальные отметки с шагом 10 мм. Пластины поджигались с

верхней кромки пламенем пропан-бутановой горелки. Измерения структуры пламени проводились только в стационарном режиме горения, т.е. после того, как скорость потери массы и скорость распространения пламени стали практически постоянными. Измерения температуры в пламени осуществлялось с помощью термопары, изображённой на Рис. 2, аналогично методу, использованному для исследования горизонтального распространения пламени. Термопара закреплялась на 3D-сканирующем устройстве, позволяющем перемещать термопару в пространстве в любом направлении (описание устройства содержится в главе 2.2). Измерения температуры проводились путем непрерывного сканирования, перемещая термопару горизонтально к поверхности горячей пластины со скоростью 2 мм/с. Вертикальная скорость перемещения термопары равнялась скорости распространения пламени для фиксации фронта пламени относительно движения термопары. Показания термопары записывались с помощью АЦП E14-140-M с частотой 78 Гц. В случае образца без добавки антипиренов на поверхность устанавливалась термопара из Pt и Pt + 10% Rh проволоки диаметром 50 мкм для проверки и калибровки численной модели путём сопоставления данных по температуре поверхности. В случае литых ПММА без добавок определяли мольные доли основных веществ (ММА, O₂, N₂, CO, CO₂, H₂O) в пламени с помощью метода, аналогичного методу, описанному в Главе 2.3. Микрозонд крепился к 3D сканирующему устройству аналогично термопаре на Рис. 4. Эксперименты с измерением распределения температуры в пламени проводились 3 раза. Скорость горения образцов определялась 4 раза.

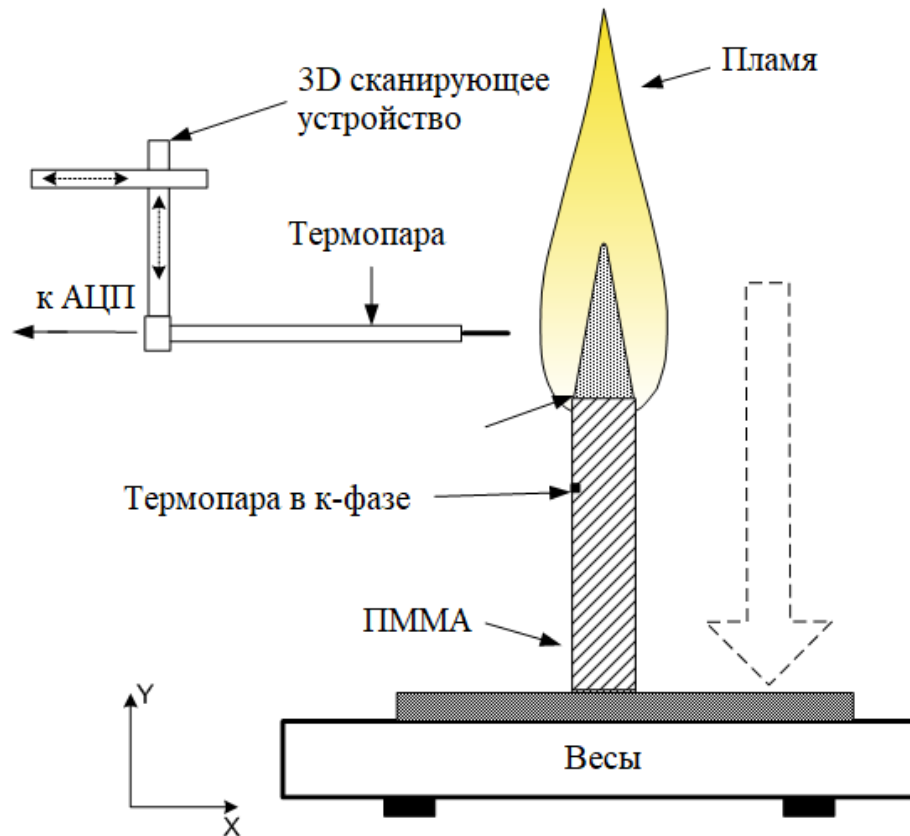


Рисунок 4. Схема экспериментальной установки для исследования распространения пламени сверху-вниз по полимерным материалам. Направление горения указано штрихованной стрелкой.

2.5. Измерение структуры пламени ПММА+10%ТФФ с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии.

Пластины литого ПММА с добавкой 10% ТФФ толщиной 4,95 мм, шириной 50 мм и длиной 100 мм вставлялись в металлическую рамку, которая служила для предотвращения распространения пламени по боковым поверхностям пластины. Схема измерения структуры диффузионного пламени вертикально расположенного образца показана на Рис. 5. Отбор пробы проводился в режиме молекулярного пучка кварцевым звуковым зондом (Рис. 5, 6) с диаметром отверстия ~ 80 мкм, внутренним углом 40° , высотой конуса ~ 10 мм. Для предотвращения конденсации паров ТФФ и ММА кончик зонда был нагрет до температуры $300-330^\circ\text{C}$ с помощью электрического нагревателя (Рис. 5) [52]. После того, как режим

стационарного горения образца достигнут, образец перемещается с высокой скоростью с помощью системы трехмерного позиционирования (описанного в главе 2.2) к зонду. Это было сделано для уменьшения возмущения исходного пламени зондом. Наконечник зонда в момент начала сканирования был расположен на 3 мм выше линии фронта пламени. Горизонтальное расстояние между зондом и поверхностью образца составляло 0,5 мм, а расстояние между зондом и осевой линией образца составляло ~ 1 мм в момент начала сканирования (между поверхностью и осевой линией остаётся часть несгоревшего твёрдого материала – Рис. 5). Затем, используя систему 3D-позиционирования, образец перемещается одновременно вверх со скоростью равной скорости распространения пламени 0,04 мм/с (чтобы компенсировать движение пламени вниз по образцу) и вдоль горизонтальной линии в направлении от зонда со скоростью 0,04 мм / с (фотографии сбоку в разные моменты времени показаны на Рис. 6). Интенсивности веществ в пламени были определены с помощью квадрупольного масс-спектрометра Hiden HPR-60 (энергия ионизирующих электронов в экспериментах составляла 70 эВ), позволяющего селективно измерять интенсивности сигналов от компонентов с разными отношениями массы к заряду (m/z). Для предполагаемых основных веществ в пламени (ММА, ТФФ, N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O) были проведены калибровочные измерения и получены профили относительных мольных долей. На основании предположения о действии ТФФ в газовой фазе дополнительно регистрировались интенсивности сигналов с m/z , равным 47, 63, 64, 77, 78, 169, которые могут соответствовать PO , PO_2 , $HOPO$, C_6H_6 , ТФФ и его осколочным соединениям. Измерения проведены 2 раза.

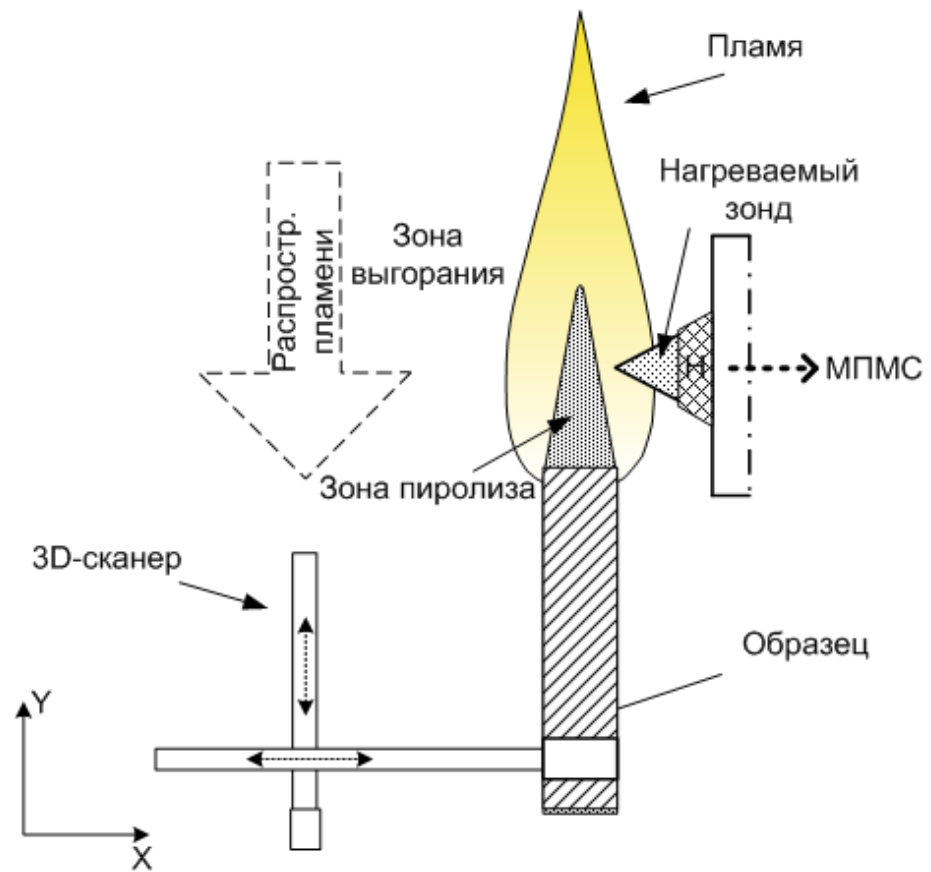


Рисунок 5. Схема эксперимента измерения структуры пламени полимера методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии.



Рисунок 6. Фотографии положения образца относительно зонда в разные моменты времени. Слева-направо: 0 сек, 52 сек, 73 сек, 110 сек.

2.6. Измерение интенсивности сигнала ОН радикалов в пламени с помощью ПЛИФ-спектроскопии при горизонтальном распространении пламени по полимерам.

Образцы шириной 100 мм, длиной 200 мм и толщиной 4,95 мм устанавливали в металлическую рамку. На Рис. 7 схематично представлены основные элементы экспериментальной установки, а также взаимное расположение и конфигурация пламени и зондирующего лазерного пучка. Данная установка была размещена в ЦИАМ им. Баранова, г. Москва. Эксперименты проводились совместно с сотрудниками ЦИАМ С.А. Кострицей и В.Д. Кобцевым. Образцы располагались горизонтально на теплоизоляционной подложке (аналогично случаю, описанному в главе 2.3). Вдоль центральной линии пластины проходила плоскость лазерного луча. Перед поджигом на поверхность образца устанавливалась негорючая пластинка на расстоянии 1-2 см от края образца, затем осуществлялся поджиг края пластины пропан-бутановой горелкой. После поджига пластинка убиралась. Пламя распространялось горизонтально в направлении цилиндрического зеркала (Рис. 7). После установления стационарного режима по скорости горения, которая была определена заранее (описание содержится в главе 2.3), ПЛИФ-изображения регистрировались каждые 30 секунд сериями по 8 кадров ССД камерой, установленной перпендикулярно направлению распространения пламени.

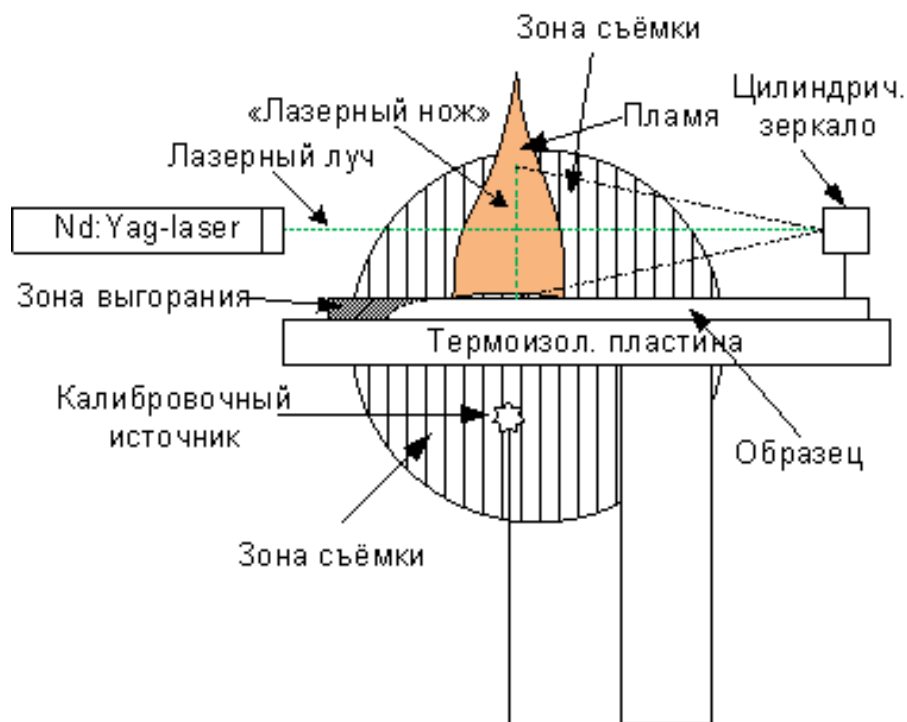


Рисунок 7. Схема экспериментальной установки по измерению относительной интенсивности сигнала ОН радикалов в пламени с помощью ПЛИФ-спектроскопии.

Возбуждение радикалов ОН проводилось с использованием узкополосного перестраиваемого лазера на красителе, оснащенного системой удвоения частоты выходного излучения с накачкой второй гармоникой Nd:YAG-лазера. В экспериментах, для возбуждения радикалов ОН, мы использован переход с нижнего колебательного уровня $\nu''=0$ на верхний колебательный уровень $\nu'=0$ с длиной волны 308,82 нм. Цилиндрический телескоп вместе с длиннофокусной линзой были использованы для формирования лазерного луча в форме «ножа» толщиной ~ 100 мкм и высотой 20 мм. Перпендикулярно плоскости распространения лазерного излучения была установлена камера с усилителем яркости, оснащенная ультрафиолетовым объективом и набором оптических фильтров. Изображение из области возбуждения регистрировалось за один лазерный импульс. Камера работала от внешнего триггера и запускалась импульсом лампы вспышки Nd:YAG лазера, который в свою очередь накачивал лазер на

красителе. Длительность, в течении которого затвор камеры держался открытым для записи изображения пламени (“Gate width”), была равна 500 нс. Каждый кадр регистрировал форму пламени за один лазерный импульс, возбуждающий переходы ОН радикалов. Лазерный нож пересекал пламя вдоль центральной линии образца.

Изображение из области возбуждения регистрировалось за один лазерный импульс. Длительность лазерного импульса равна $\tau \sim 10$ нс, а временной интервал, в течении которого аккумулировался сигнал флуоресценции, был равен 1 мкс. Прошедшее через пламя излучение направлялось на рассеиватель (калибровочный источник на Рис. 7), сигнал от которого регистрировался одновременно с сигналом от пламени. Это позволяло провести нормировку сигналов люминесценции на интенсивность одиночной лазерной вспышки и устранить влияние флуктуации мощности импульсного лазера. Измерения проведены 2 раза (в течение одного эксперимента сделано более 100 ПЛИФ-изображений).

2.7. Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Термогравиметрический анализ исследованных образцов (кусочки массой $\sim 3-5$ мг) ПММА был проведён с помощью синхронного ТГ/ДСК анализатора STA 409 PC (Netzsch) (TGAN) в алюминиевом тигле в атмосфере 100 об% гелия и 79 об% гелия + 21 об% кислорода со скоростью потока около $27 \text{ см}^3/\text{мин}$. Темп нагрева составлял 10, 30 и 50 К/мин. Осуществлялось не менее 2 повторений измерений. Анализ проводился И.К. Шундриной, НИОХ СО РАН. Энтальпия пиролиза определялась с помощью интегрирования эндотермической области кривой ДСК при темпе нагрева 10 К/мин. Метод позволяет определить теплоту пиролиза с точностью $\sim 10-20\%$.

2.8. Определение константы скорости пиролиза в одностадийном приближении.

Разложение полимера можно описывать с помощью параметра α – степени разложения, принимающего значения от 0 до 1. Скорость реакции пиролиза W_s имеет вид:

$$W_s = \frac{da}{dt} = f(a)k_s \exp(-E_s / RT) \quad (2)$$

k_s – предэкспонент константы скорости реакции пиролиза, E_s – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, $f(a)$ модельная функция реакции пиролиза, зависящая от степени разложения. В данной работе эта функция была выбрана в виде $(1-a)^n$ аналогично [28,53]. При $n=1$ (что с допустимой точностью имеет место для ПММА) можно выразить константу скорости пиролиза $k(T)$:

$$k(T) = k_s \exp(-E_s / RT) = \beta \frac{da}{dT} / (1-a) \quad (3)$$

Где β – темп нагрева dT/dt .

Тогда можно выразить линейную связь между скоростью пиролиза и обратной температурой. Линейной аппроксимацией данных ТГА таким образом можно получить параметры k_s и E_s в одностадийном приближении. Применением данного алгоритма для серии темпов нагрева можно уточнить кинетические параметры пиролиза. Тем не менее, точность данного метода не высока (в некоторых случаях константа скорости при данной температуре может отличаться до 20 раз). Вторым недостатком метода является трудность отделения макростадий разложения при их наличии.

2.9. Измерение полного падающего теплового потока на поверхность полимера при горизонтальном распространении пламени с помощью датчика теплового потока.

При горизонтальном распространении пламени по полимерам был измерен падающий тепловой поток из пламени в поверхность с помощью датчика теплового потока. Экспериментальная установка, в целом, повторяет установку, описанную в Главе 2.3. Пластины полимеров вставлялись в металлическую рамку, которая служила для предотвращения распространения пламени по боковым поверхностям пластины, и устанавливали на теплоизолирующую подложку из гипсокартона. Размеры пластин составляли $100 \times 200 \times 5$ мм³ в случае ГП ПММА и ГП ПММА + 10%ТФФ, и $100 \times 200 \times 4.95$ мм³ в случае литого ПММА и литого ПММА+10%ТФФ.

В центре образца и подложки делали квадратное отверстие 2.1×2.1 мм² для датчика общего теплового потока gRAY B0.5-SC с размерами рабочей поверхности 2×2 мм². Производитель датчиков - компания greenTEG (Цюрих, Швейцария). Термочувствительные элементы приклеивались с помощью теплопроводящего клея АлСил-5 на верхнюю поверхность водоохлаждаемого устройства теплоотвода. Устройство теплоотвода представлял собой сосуд из меди, через который с помощью насоса протекала вода комнатной температуры. Конструкция устройства теплоотвода обеспечивала интенсивное охлаждение верхней его поверхности. Электрические выводы термочувствительного элемента подключались к многоканальному АЦП Е14-140М.

2.10. Определение мольных долей стабильных веществ в пламени.

Проведение калибровочных экспериментов осуществлялось перед каждой серией экспериментов не менее двух раз. Это позволило улучшить

точность измерения калибровочных коэффициентов. Интенсивности сигналов MMA, O₂, CO₂, H₂O определялись по их материнским пикам. Интенсивность сигнала N₂ определялась из интенсивности сигнала с $m/z = 14$ с помощью соответствующего калибровочного соотношения. Интенсивность CO определялась из разницы интенсивностей сигнала N₂ и интенсивности $m/z = 28$ в эксперименте. Интенсивность сигнала ТФФ определялась по его осколочному пику (169) из-за ограничений масс-спектрометра Hiden HPR60.

В калибровочных экспериментах коэффициент чувствительности индивидуального компонента определялся по отношению интенсивности сигнала этого компонента к интенсивности сигнала газа-носителя (азот). Для калибровок по газообразным (в н.у.) веществам использовалась газовая «груша», куда набирали смесь калибровочного газа с азотом в близкой к используемой в эксперименте концентрации. Для определения фонового сигнала использовали газы N₂ и O₂ высокой частоты. Для калибровки по веществам MMA, ТФФ и воды использовали проточный реактор с нагреваемым тиглем внутри. Снизу в реактор подавался газ-носитель (азот), а проба в тигле нагревалась до испарения. Полученная газообразная смесь отбиралась с помощью пробоотборника, описанного выше. Затем определялись соответствующие коэффициенты чувствительности. При получении калибровочных соотношений для веществ с помощью микрозонда, его кончик был нагрет с помощью реактора для предотвращения конденсации веществ на внутренней поверхности зонда. С помощью коэффициентов чувствительности была определена мольная доля индивидуальных веществ в пламени. Во время калибровки было экспериментально определено, что основным продуктом разложения исследованного в данной работе ПММА является его мономер MMA.

3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ.

3.1. Подход к моделированию распространения пламени по полимерам.

Общая реализация вычислительной процедуры основана на открытом исходном коде OpenFOAM [54] со следующими особенностями: используется неявная конечно-объемная схема. Система линейных алгебраических уравнений решается методом сопряженных градиентов. Для горизонтального распространения пламени по полимерным материалам на основе ПММА моделирование было проведено А. Шаклеином и А. Карповым (УдФИЦ УрО РАН). Модель состоит из основных уравнений в 2D для переноса массы, импульса и энергии, а также уравнений компонентов в газовой фазе и уравнений сохранения массы и энергии в 2D в твердой фазе [46]. Горение в газовой фазе моделируется как одностадийная реакция со скоростью в виде закона Аррениуса (уравнения (4) и (5)). Пиролиз ПММА с образованием газофазного топлива (предполагается, что это мономер ПММА – MMA) происходит в ходе одностадийной реакции со скоростью в виде закона Аррениуса (уравнения (2) и (6)). Использованные в модели теплофизические свойства твердого материала и газофазных веществ приведены в Таблице 1 и в [46].



$$W_g = k_g Y_{MMA} Y_{O_2} \exp(-E_g / RT) \quad (5)$$



Y_{MMA} и Y_{O_2} – массовые доли MMA и O_2 .

В случае горизонтального распространения пламени по ГП ПММА (без добавки антипиренов) использованы следующие параметры: $k_g = 6 \cdot 10^9$ 1/с, $E_g = 90000$ Дж/моль [47]. Предэкспонент константы скорости газофазной

реакции был получен из предварительных расчётов по согласованию скорости распространения пламени в модели и эксперименте. Кинетика пиролиза для моделирования была получена в предположении первого порядка и одной стадии из данных термогравиметрического анализа (при темпе нагрева 10 К/мин в инертной среде) для кусочков ГП ПММА с помощью метода, описанного в главе 2.8.

Ингибирующее влияние добавки ТФФ на горение ПММА было учтено в модели путём введения корректирующего множителя γ , характеризующего эффективность ингибитора:

$$W_g = k_g (1 - \gamma Y_{\text{ТФФ}}) Y_{\text{ММА}} Y_{\text{O}_2} \exp\left(-\frac{E_g}{RT}\right) \quad (7)$$

где $Y_{\text{ТФФ}}$ – исходное содержание ТФФ в полимере.

По сопоставлению результатов численных расчётов с экспериментальными данными γ был определён равным 9.8.

Таким образом, в модели предполагалось, что ТФФ, как антипирен, влияет на скорость химической реакции в газовой фазе.

3.2. Квантово-химические расчёты мономолекулярного распада ТФФ.

Для определения возможных путей мономолекулярного распада антипирена ТФФ при его термическом разложении были проведены квантово-химические расчеты с использованием метода теории функционала плотности (DFT) и программного обеспечения Gaussian 09 [55] на кластере «Сергей Королёв» (г. Самара). Использовался гибридный функционал B3LYP [56], который позволяет определять теплоту реакции при разумных затратах на время расчета с достаточной точностью. Набор тройного базиса используется с дополнительным набором диффузных функций и функций поляризации (d, p) -типов, 6-311 + G (d, p). Проведены расчеты энергий молекулы ТФФ и продуктов ее термического разложения: (C₆H₅O) 2PO,

$(C_6H_5O) PO$, C_6H_5O , PO , PO_2 . Из разницы энергий начальных и конечных состояний были выделены наиболее вероятные пути распада ТФФ.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

4.1. Термическое разложение ПММА и композиций ПММА+ТФФ.

С помощью метода термогравиметрии были получены кривые скоростей термического разложения образцов (дифференциальный термогравиметрический анализ – ДТГ) литого ПММА и ПММА+10%ТФФ (Рис.8) и образцов ГП ПММА и ГП ПММА+10%ТФФ, ГП ПММА+10%ДОПО, полученных методом горячего прессования (Рис.9). Положение максимума скорости основной стадии разложения слабо изменяется при добавке антипирена ТФФ (различие в пределах $\sim 10^\circ\text{C}$). В литых ПММА и ПММА+10%ТФФ наблюдается наличие нескольких стадий термического разложения. Низкотемпературная ($\sim 280^\circ\text{C}$) стадия пиролиза ГП ПММА+10%ТФФ может быть связана с выходом ТФФ в газовую фазу. Стоит отметить, что здесь стадиями называются наблюдаемые пики скорости термического разложения. Добавка антипирена ТФФ не влияет на количество остатка в ТГ эксперименте.

Из Таблицы 3 можно видеть, что температура максимума скорости термического разложения слабо зависит от метода приготовления ПММА (различие в пределах экспериментальной точности).

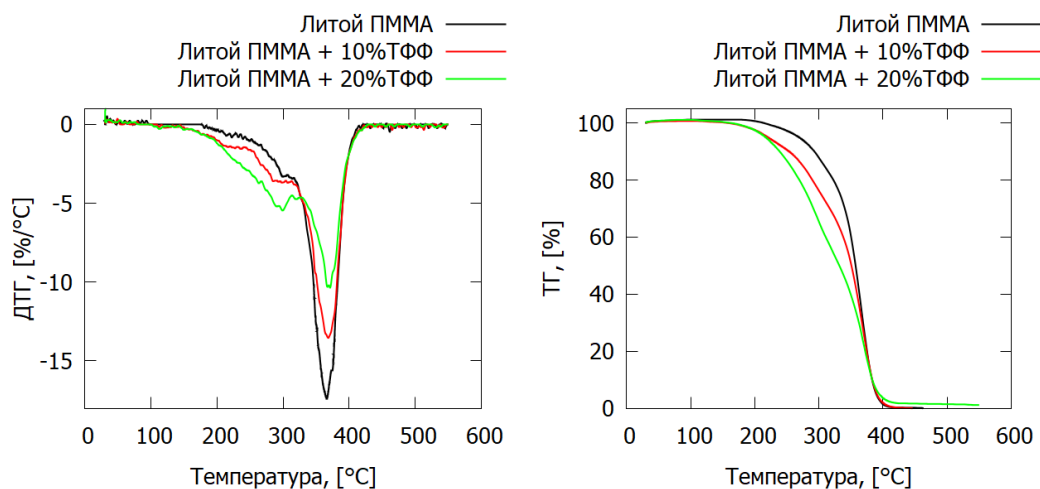


Рисунок 8. Кривые ТГ и ДТГ литых ПММА, ПММА+10%ТФФ и ПММА+20%ТФФ в инертной среде при темпе нагрева 10 К/мин.

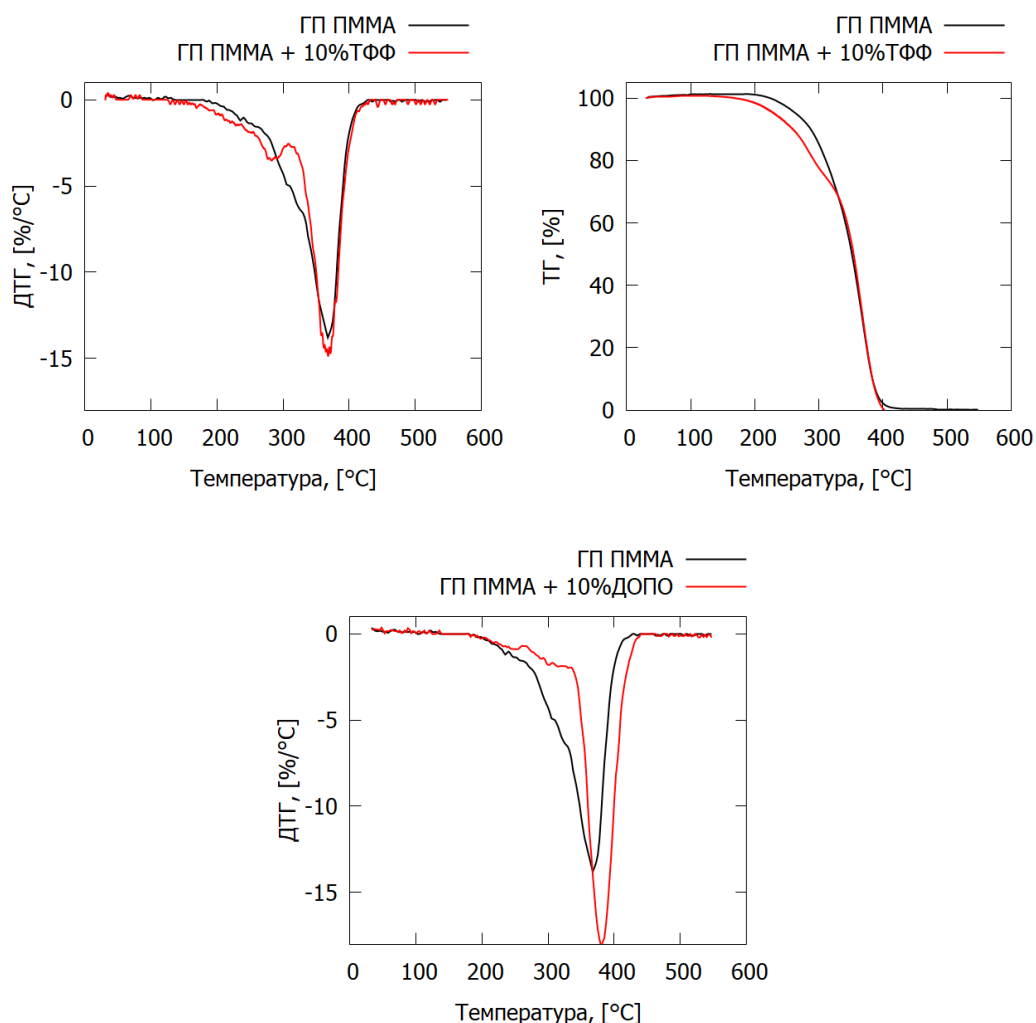


Рисунок 9. Кривые ТГ и ДТГ в инертной среде для ГП ПММА, ГП ПММА+10%ТФФ и ГП ПММА+10%ДОПО при темпе нагрева 10 К/мин.

Добавка ДОПО приводит к увеличению температуры максимума скорости термического разложения ГП ПММА (Рис. 9, Таблица 3). Это эквивалентно замедлению скорости реакции пиролиза, так как при постоянном темпе нагрева приводит к более позднему выходу горючих продуктов пиролиза. Таким образом, в отличие от ТФФ, ДОПО замедляет скорость пиролиза ПММА и влияет на его горючесть в конденсированной фазе.

С помощью метода, описанного в главе 2.8, были получены кинетические параметры термического разложения пластин литых и ГП

ПММА и ПММА+10%ТФФ в одностадийном приближении и приближении первого порядка реакции согласно уравнению (2) из ТГ-экспериментов в инертной среде (He) для темпа нагрева 10 К/мин (Таблица 3). Точность определения кинетических параметров в Таблице 3 такова, что отношение констант скорости при одной температуре не превышает 5 для ГП ПММА, ГП ПММА+10%ДОПО, литого ПММА, литого ПММА+10%ТФФ и не превышает 10 для ГП ПММА+10%ТФФ и литого ПММА+20%ТФФ (из-за выраженной многостадийности разложения).

Таблица 3. Кинетические параметры термического разложения ПММА и ПММА+10%ТФФ и температуры максимумов ДТГ.

	ГП ПММА	ГП ПММА +10%ТФФ	ГП ПММА +10%ДОПО	Литой ПММА	Литой ПММА +10%ТФФ	Литой ПММА +20% ТФФ
Предэкспонент $k_s, 1/c$	$6,5 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^{10}$	$4,4 \cdot 10^{13}$	$8,3 \cdot 10^{11}$	$7,9 \cdot 10^{11}$	-
Энергия активации $E_s,$ Дж/моль	121900	153600	198600	171900	171100	-
Температура максимума ДТГ, °С	368±3	369±3	381±3	365±3	368±3	370±3

Сравнение констант скоростей в координатах Аррениуса, полученных из данных Таблицы 3 приведено на Рис. 10. Литой ПММА и литой ПММА+10%ТФФ практически не отличаются друг от друга, тогда как для ГП ПММА и ГП ПММА+10%ТФФ есть отличия. При температурах 350-400 °С (то есть температурах поверхности ПММА при его горении [2], что

соответствует $T^{-1} = 0.0015-0.0016 \text{ K}^{-1}$) отличие констант скорости ГП ПММА, ГП ПММА+10%ТФФ, литого ПММА и литого ПММА+10%ТФФ мало при этих температурах (вертикальная ось на рис. 10 приведена в логарифмическом масштабе). Тогда как скорость разложения ГП ПММА+10%ДОПО заметно ниже, чем скорость разложения остальных составов ПММА, и значительно ниже, чем скорость разложения ГП ПММА без добавок при температурах меньше $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

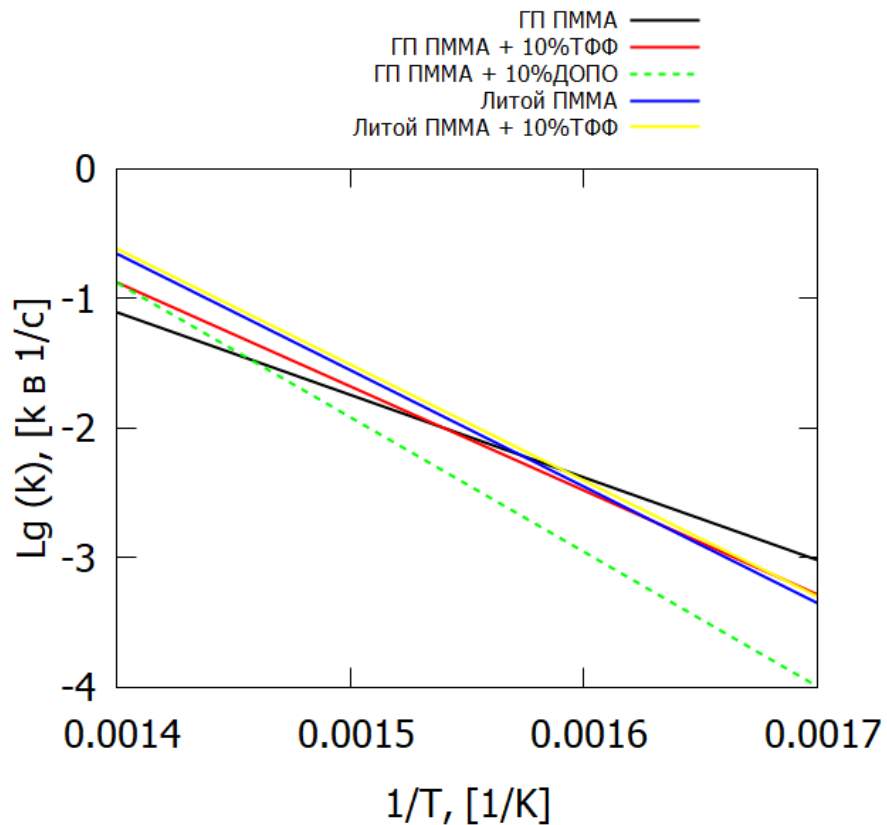


Рисунок 10. Сравнение констант скорости пиролиза ПММА и ПММА+10%ТФФ.

4.2. Горизонтальное распространение пламени по ПММА без добавок и с добавками 10%ТФФ и 10%ДОПО, приготовленных методом горячего прессования.

Экспериментальные макроскопические параметры распространения пламени по ГП ПММА и ГП ПММА+10%ТФФ, а также результаты численного моделирования с использованием механизма, кратко описанного в Главе 3.1, показаны в Таблице 4. Значения получены после установления стационарного распространения пламени. Интегральный тепловой поток P_{cond} был вычислен путём интегрирования локального кондуктивного теплового потока из пламени в поверхность по зоне горения. Скорость распространения пламени выходила на стационарный режим после прогорания расстояния примерно равного длине зоны горения L_p (Таблица 4), т.е. 10 ± 2 мин спустя после поджига. Массовая скорость распространения пламя выходит на стационарный режим после прогорания примерно $1.5 L_p$ (Рис. 11).

Таблица 4. Характеристики горизонтального распространения пламени по композитам ГП ПММА.

		v_f^a , мм/с	L_p^b , м	\dot{m}^b , г/сек	$q_{cond}^{max\ \Gamma}$, кВт/м ²	P_{cond}^d , Вт/м	H_f^e , см
ГП ПММА	эксперимент	0.120	0.09 ± 0.01	0.078	99	1590	20
	расчёт [57]	0.119	0.108	0.066	116.6	1968	-
ГП ПММА + 10% ТФФ	эксперимент	0.075	0.04 ± 0.003	0.054	95	550	9
	расчёт [57]	0.073	0.048	0.042	97.9	1152	-
ГП ПММА + 10% ДОПО	эксперимент	0.033	0.03 ± 0.005	0.021	-	-	3

v_f^a – средняя скорость распространения пламени в стационарном режиме;

L_p^b – длина зоны пиролиза вдоль распространения пламени;

\dot{m}^b – массовая скорость горения;

$q_{cond}^{max \Gamma}$ – максимальный кондуктивный тепловой поток из пламени в поверхность полимера;

P_{cond}^d - интегральный кондуктивный тепловой поток;

H_f^e – максимальная видимая высота пламени.

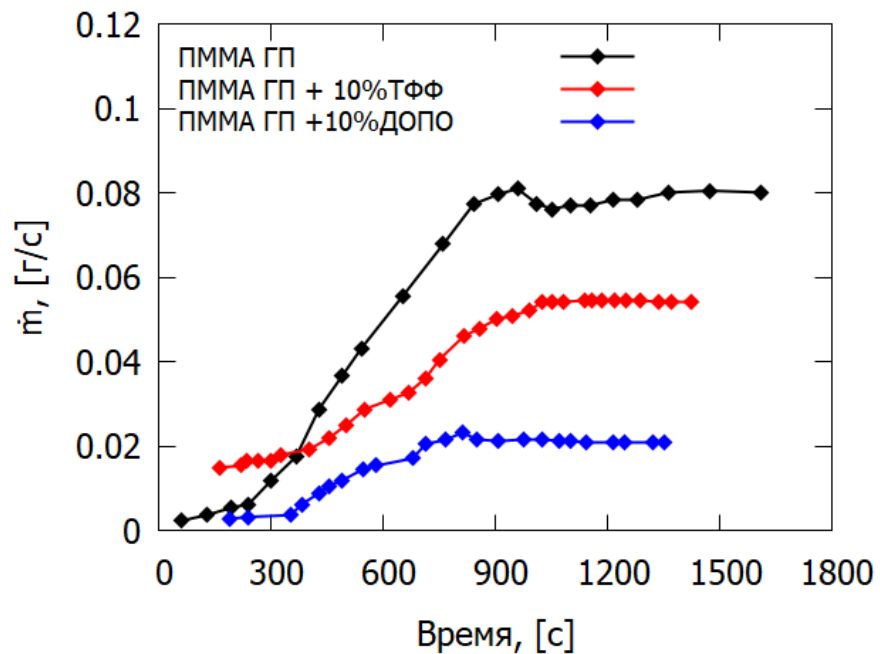


Рисунок 11. Измеренная скорость выгорания образцов ГП ПММА без добавок и с добавками 10% ТФФ и 10% ДОПО.

Из Таблицы 4 можно видеть, что при добавлении ТФФ к ГП ПММА скорость распространения пламени, массовая скорость горения образцов, размер зоны пиролиза, высота пламени, а также интегральный кондуктивный тепловой поток уменьшаются. На Рисунке 12 представлены фотографии пламени ГП ПММА и ГП ПММА+10%ТФФ в близком масштабе. Из них

также можно наблюдать уменьшение размера пламени при добавке ТФФ к ПММА.

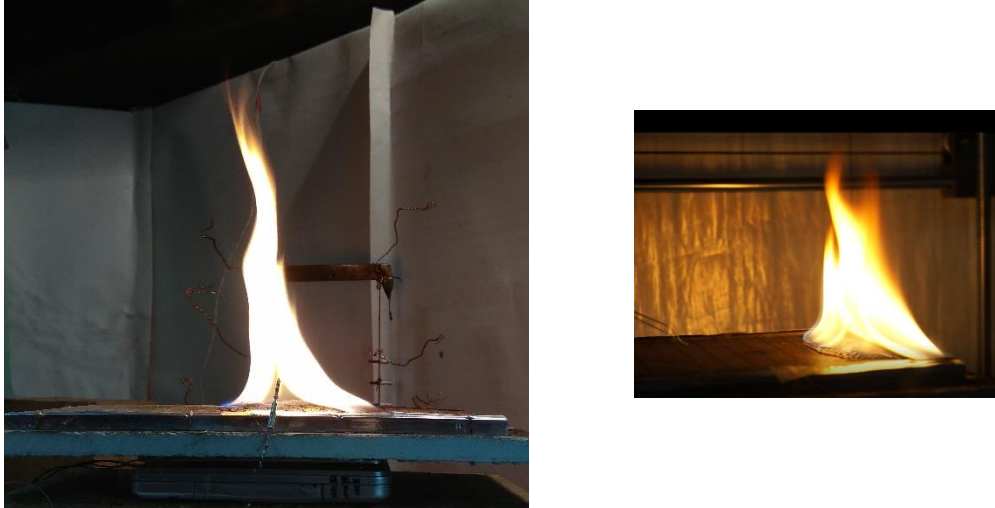


Рисунок 12. Фотографии пламени ГП ПММА (слева) и ГП ПММА+10%ТФФ (справа).

Погрешность экспериментальных данных по скорости распространения пламени в стационарном состоянии составляла $\sim 10\%$. Это число соответствует максимальному относительному отклонению скорости распространения пламени от среднего значения v_f . Размер зоны пиролиза для разных образцов варьировался в пределах 10%, что связано с трудностью избежать неоднородности образцов при их приготовлении. Скорость горизонтального распространения пламени по ГП ПММА, измеренная в работе, близка к полученной для экструдированного ПММА в работе [2] и выше, чем для литого ПММА [2,4], при схожих условиях. Кроме того, в Таблице 4 приведены данные по распространению пламени по композиту ПММА с добавкой 9,10-дегидро,9-окса,10-фосфофенантрен,10-оксид (ДОПО) в количестве 10% по массовому содержанию, приготовленного аналогичным с ГП ПММА+10%ТФФ образом. Можно видеть, что добавка фосфорсодержащего антипирена ДОПО также снижает скорость горения, размер зоны пиролиза и высоту пламени ПММА, то есть снижает его горючесть. Детальное исследование структуры пламени ГП ПММА с

добавкой ДОПО затруднено из-за плавления образца при его разложении, то есть добавка ДОПО при горячем прессовании приводит к значительному изменению свойств полимера [39], хотя и значительно снижает его горючесть (наблюдается уменьшение скорости распространения пламени в ~ 4 раза). ДОПО является более эффективным антипиреном чем ТФФ из-за образования химических связей ДОПО с ММА в процессе изготовления [39], влияющих на процесс термического разложения (Рисунок 9).

При добавке 20%ТФФ к ГП ПММА не наблюдается стационарного распространения пламени, образец самостоятельно затухает в течение 20-30 секунд после убирания поджига.

На Рис. 13 показаны профили температуры в пламени над поверхностью ПММА и ПММА+10%ТФФ. Добавка ТФФ приводит к уменьшению градиентов температуры у поверхности полимера (а значит, к уменьшению кондуктивного теплового потока из пламени). При этом заметного уменьшения максимума температуры не обнаружено. На Рис. 13 расстояния 0 мм, 12 мм и 23 мм от фронта пламени для ПММА соответствуют примерно 0%, 13% и 26% длины зоны пиролиза ПММА, а в случае ПММА+10%ТФФ, расстояния 0 мм, 5 мм и 11 мм от фронта пламени соответствуют примерно 0%, 12% и 27% длины зоны пиролиза ПММА + 10% ТФФ. Расстояния от фронта пламени, указанные в подписях на Рис. 13 в миллиметрах, округлялись до 1 мм (целого).

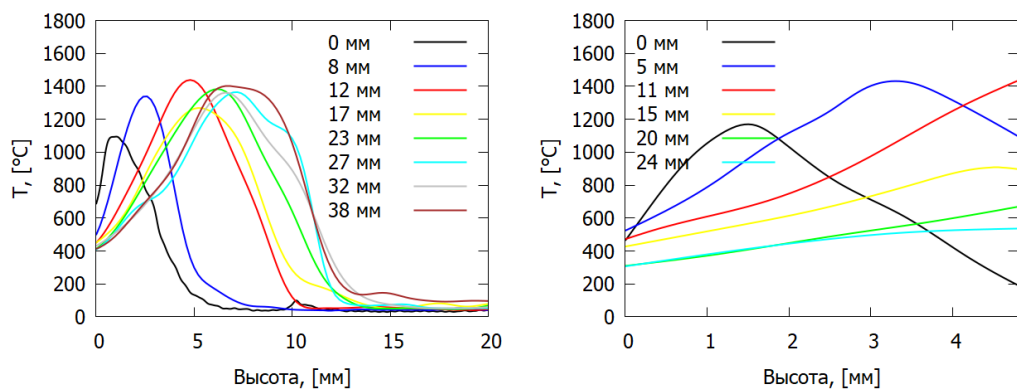


Рисунок 13. Измеренные профили температуры в пламени над поверхностью ГП ПММА (слева) и ГП ПММА+10%ТФФ (справа) при различных расстояниях от фронта пламени (в легенде).

На Рис. 14 представлено распределение кондуктивного теплового потока из пламени в поверхность горящих образцов, рассчитанное из экспериментальных данных с помощью уравнения (1). Кондуктивный тепловой поток принимает максимальное значение вблизи фронта пламени (0-1 мм от места максимума температуры поверхности). Для ПММА без добавок максимальный тепловой поток составляет 99 ± 24 кВт/м²; это значение удовлетворительно согласуется с результатами моделирования (116,6 кВт/м²), описанного в Главе 3.1. При добавке ТФФ в состав ПММА не наблюдается (большего, чем ошибка эксперимента) уменьшения измеренного теплового потока вблизи фронта пламени ПММА+10%ТФФ по сравнению с ПММА. Окисление паров ТФФ и его продуктов разложения во фронте пламени, вероятно, не приводит к образованию фосфорсодержащих радикалов, приводящих к обрыву цепной реакции окисления топлива (ингибированию). Вдали от фронта пламени ТФФ и ММА разлагаются в отсутствие кислорода, и образующиеся высокомолекулярные продукты окисляются вдали от поверхности пиролиза. Тогда продукты разложения ТФФ, вероятно, приводят к химическому ингибированию, уменьшая тепловой поток из пламени. Второй пик распределения кондуктивного теплового потока ниже, чем первый, для обоих образцов.

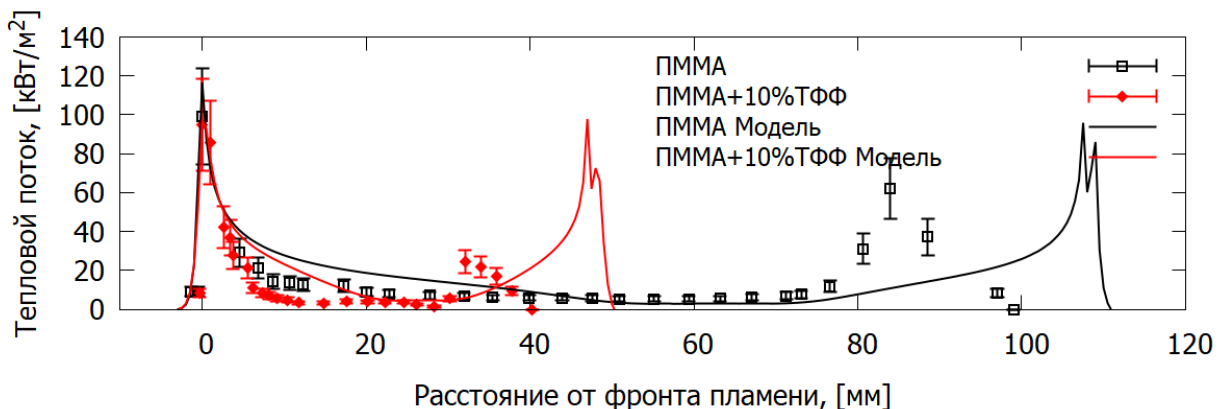


Рисунок 14. Оцененный с помощью термопар и рассчитанный с помощью модели кондуктивный тепловой поток из пламени в поверхность композитов ГП ПММА и ГП ПММА+10% ТФФ.

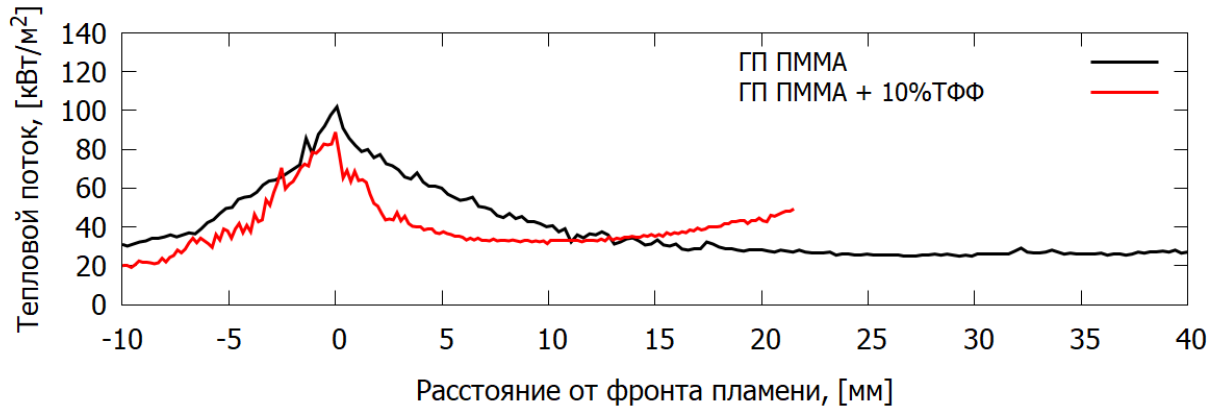


Рисунок 15. Измеренный с помощью термодатчика полный тепловой поток из пламени в поверхность композитов ГП ПММА и ГП ПММА+10%ТФФ

На рисунке 15 представлены зависимости полного падающего теплового потока из пламени в поверхности композитов, изготовленных методом горячего прессования, без добавки и с добавкой 10%ТФФ. Данные получены с помощью измерения датчиком теплового потока в соответствии с экспериментальной методикой, описанной в Главе 2.9. Данные теплового потока показаны примерно до середины L_p . В заднем фронте пламени тепловой поток может быть искажён из-за изменения толщины образца по мере выгорания. Лучистый и конвективный тепловые потоки играют большую роль в преднагреве топлива, что можно видеть из данных на рисунках 13 и 15, так как в полный падающий тепловой поток дают вклад лучистый q_{rad} , конвективный q_{conv} и кондуктивный q_c тепловые потоки [6,46]. На Рис. 16 схематично показана поверхность раздела «газ-твёрдое» при горизонтальном распространении пламени.

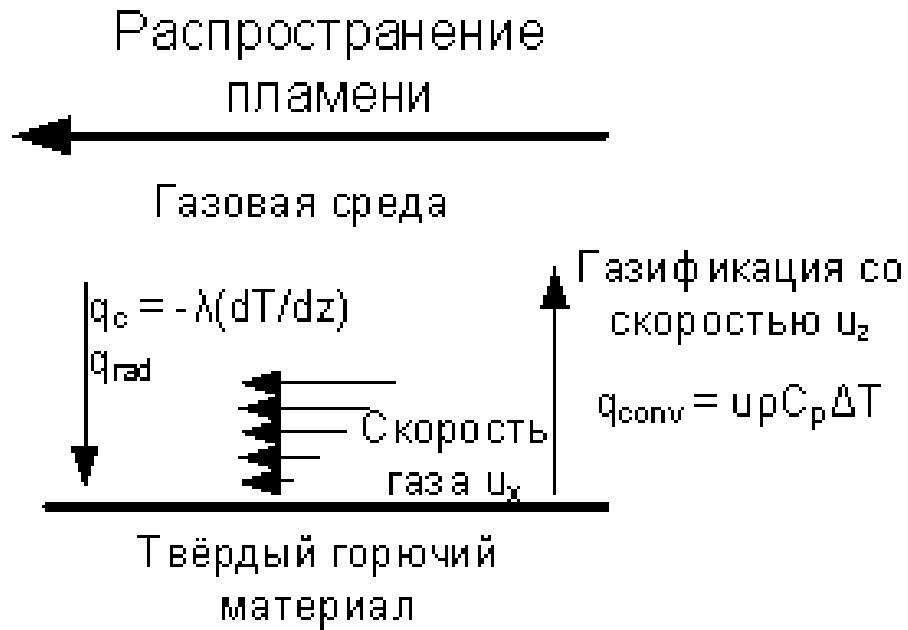


Рисунок 16. Схема переноса массы и тепла вблизи поверхности горения.

В зоне горения из-за приповерхностного трения горизонтальная компонента (вдоль направления распространения пламени) скорости газа мала, поэтому горизонтальный конвективный член теплопереноса мал (q_{conv} пропорционален скорости газа). При этом вертикальная компонента конвективного теплового потока q_{conv} направлена в сторону от поверхности из-за выхода паров ММА и ТФФ за счёт реакции пиролиза и не даёт вклада в падающий тепловой поток. Падающий лучистый тепловой поток q_{rad} имеет зависимость $\sim T^4$ от температуры (Уравнение 8), однако малое значение константы Стефана-Больцмана σ , входящей в q_{rad} , уменьшает его вклад [7]. Долю излучённого с поверхности ПММА теплового потока из полученных данных оценить нельзя.

$$q_{rad} = \varepsilon\sigma(T_f^4 - T_p^4) \quad (8)$$

ε – коэффициент излучения поверхности; индексы f и p относятся к пламени и поверхности соответственно.

Во фронте пламени величина полного падающего теплового потока с экспериментальной точностью равна величине падающего кондуктивного

теплового потока. В случае добавки ТФФ не наблюдается значительного снижения максимума полного падающего теплового потока аналогично кондуктивному (Рис. 14, Рис. 15). Величина теплового потока напрямую связана с пожарной опасностью и горючестью полимера, в частности, со скоростью распространения пламени по полимеру [7,47].

На Рисунке 17 показаны измеренные (символы) и рассчитанные (линии) профили концентраций веществ в пламени ГП ПММА и ГП ПММА + 10% ТФФ. Для ГП ПММА приведены профили мольных долей эффективного топлива F (ММА, СО), окислителя O (O_2) и продуктов горения P (CO_2 и H_2O), а для ПММА+10%ТФФ: F (ММА, СО и ТФФ), P (CO_2 и H_2O) и окислителя O (O_2). Также на графики нанесены измеренные и рассчитанные температурные профили температуры T в газовой фазе. Во фронте пламени (0 мм) наблюдается примерно одинаковая концентрация эффективного топлива F и O_2 для ГП ПММА и ГП ПММА+10%ТФФ. Зоны расхода реагента для этих образцов также совпадают и составляют 1 мм. Сравнение рассчитанных [57] и измеренных профилей концентраций веществ показывает удовлетворительное согласие как по ширине зоны потребления реагентов, так и по максимальной концентрации для ГП ПММА и ГП ПММА + 10% ТФФ. Профили температуры в пламени относительно хорошо согласуются с моделью. Из Рис. 17 видно, что с увеличением расстояния от фронта пламени увеличивается расстояние от поверхности топлива, на котором концентрация кислорода становится заметной. Зона расходования эффективного топлива F при этом увеличивается. Уменьшение градиентов концентраций кислорода и топлива приводит к уменьшению теплового потока к поверхности за счет увеличения расстояния от поверхности до зоны основных реакций окисления. Максимум температуры в пламени находится близко к максимуму концентрации продуктов горения P . Из Рис. 17 (левый ряд) можно видеть, что в модели неплохо (в рамках экспериментальной погрешности) рассчитывается поведение основных веществ в пламени ГП ПММА без добавок. На Рис.17 (б) видно, что во

фронте пламени (0 мм) поведение топлива F (ММА+ТФФ) и продуктов P недостаточно согласуется с моделью, что может быть связано с тем, что ТФФ быстрее разлагается в присутствии кислорода, при этом продукты разложения паров ТФФ не были измерены. Поэтому в эксперименте для ГП ПММА+10%ТФФ лишь часть топлива была окислена кислородом воздуха с образованием CO_2 и H_2O , что не учитывается в модели. Вдали от фронта пламени для ПММА+10%ТФФ (Рис. 17 (е)) поведение массовых долей кислорода и F (ПММА + ТФФ) относительно хорошо описывается моделью. Отсутствие согласия по значению концентрации продуктов окисления между моделью и экспериментом связано с тем, что не все основные вещества в пламени ПММА-ТФФ были идентифицированы в эксперименте. В частности, продукты разложения ТФФ не учтены ни в модели, ни в эксперименте. В то же время модель ограничена рассмотрением эффективных объединённых веществ F, P, O. Учёт более детальной химической кинетики ММА и ТФФ в газовой фазе улучшит согласие с экспериментом.

Модель удовлетворительно предсказывает вертикальные температурные профили для всех случаев (указаны зелёным цветом), как по положению максимума, так и по ширине профиля.

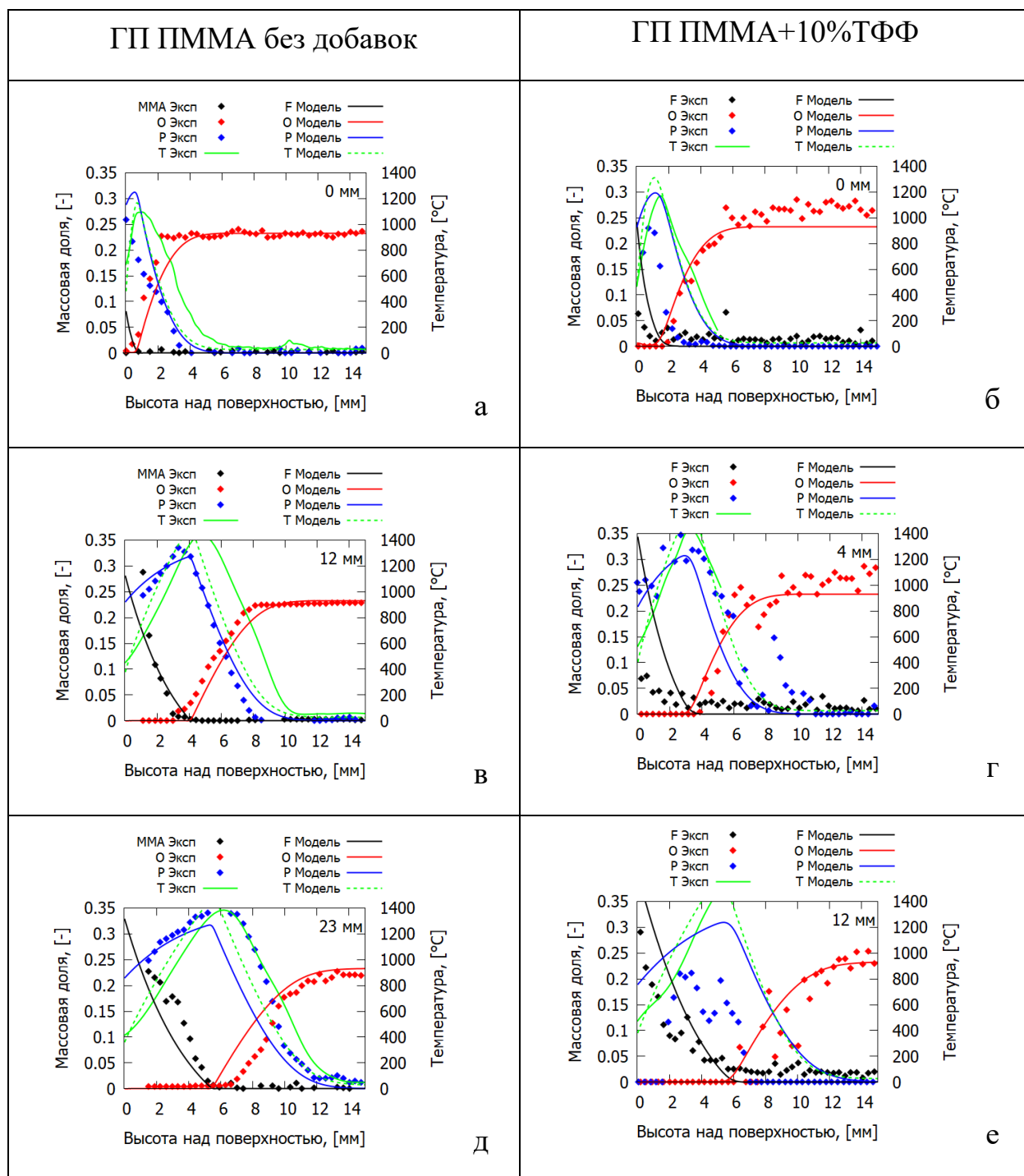


Рисунок 17. Профили концентраций веществ в пламени чистого ПММА (слева) и ПММА+10%ТФФ (справа) на разных расстояниях от фронта пламени (указанном в правом углу графика) в направлении, нормальном к поверхности горения.

ТФФ оказывает основное влияние на горючесть ПММА горячего прессования в газовой фазе, поскольку абсолютное значение константы скорости реакции пиролиза при температуре поверхности существенно не

изменяется при добавлении ТФФ в состав ПММА, тогда как скорость горения, размер зоны пиролиза и высота пламени при добавке уменьшаются. Из дополнительных численных расчетов было выявлено, что использование кинетики пиролиза ГП ПММА + 10%ТФФ вместо кинетики пиролиза ГП ПММА увеличивало скорость распространения пламени по ГП ПММА с 0,119 мм/с до 0,124 мм/с (разница ~ 4%), в то время как измеренная скорость распространения пламени для ГП ПММА без добавок составляет 0,120 мм/с. Поэтому влиянием ТФФ на горючесть в конденсированной фазе можно пренебречь.

4.3. Горизонтальное распространение пламени по литым ПММА без добавок и с добавками 10% (20%) ТФФ и 10% ДОПО, приготовленных методом сополимеризации с антипиреном.

Основные экспериментальные данные по распространению пламени по литым композитам ПММА толщиной 4,95 мм представлены в Таблице 5. Значения получены после установления стационарного распространения пламени.

Таблица 5. Характеристики горизонтального распространения пламени по композитам литого ПММА.

	Ширина, мм	v_f^a , мм/с	L_p^b , мм	\dot{m}^b , г/сек
Литой ПММА	50	0,085±0,006	70±8	0,023± 0,002
	100	0,094±0,005	75±8	0,05± 0,005
Литой ПММА + 10% ТФФ	50	0,045±0,004	24±3	0,014± 0,002
	100	0,065±0,005	40±4	0,04± 0,007
Литой ПММА + 20% ТФФ	50	0,046±0,004	23±3	0,014± 0,003
	100	0,057±0,005	38±5	-
Литой ПММА + 10% ДОПО	100	0,033±0,003	-	-

v_f^a – средняя скорость распространения пламени в стационарном режиме;

L_p^b – длина зоны пиролиза;

\dot{m}^b – массовая скорость горения

Из Таблицы 6 можно видеть, что ширина пластин литого ПММА с добавками антипирена ТФФ существенно влияет на скорость распространения пламени (20-40% разница по v_f). В случае литого ПММА без добавок при увеличении ширины образца от 50 мм до 100 мм скорость распространения пламени увеличивается на ~10% при относительной экспериментальной погрешности определения v_f равной ~5%. Уменьшение скорости распространения пламени при уменьшении ширины связано с краевым эффектом использования алюминиевой рамки, обрамляющей боковые поверхности образца. Часть тепла рассеивается рамкой. Из литературных данных для ПММА и других полимеров влияние краевых эффектов уменьшается с увеличением ширины [2,4,7,11]. Скорость распространения пламени по литому ПММА немного ниже, чем по ПММА горячего прессования (Таблица 4 и Таблица 5), и близка к скорости, полученной в [1,2,4,6].

Добавка антипиренов ТФФ и ДОПО снижают скорость распространения пламени, массовую скорость горения и размер зоны пиролиза. Из Таблицы 6 и Рисунка 18 можно видеть, что в случае композитов ПММА шириной 50 мм, добавки 10% ТФФ и 20%ТФФ одинаково снизили v_f (примерно в 1,9 раз). В случае композитов ПММА шириной 100 мм, добавка 20%ТФФ лучше снижает горючесть чем добавка 10%ТФФ, но эффективность антипирена снизилась (количество добавки удвоилось, а дополнительное снижение скорости оказалось равным всего ~14%). Для определения природы эффекта насыщения в случае добавки ТФФ антипирена требуются дополнительные исследования. Добавка 10%ДОПО значительно снижает v_f (примерно в 2,8 раз). Эффективность антипирена

ДОПО выше эффективности антипирена ТФФ для литого ПММА аналогично ГП ПММА. Это может быть связано с тем, что массовая доля фосфора в молекуле ДОПО (брутто-формула $C_{12}H_9O_2P$) составляет ~ 0.14 , тогда как в молекуле ТФФ (брутто-формула $C_{18}H_{15}O_4P$) она составляет ~ 0.095 . Фосфор играет ключевую роль в газофазном механизме действия антипирена. С другой стороны, эффективность 10% ДОПО превышает эффективность 20% ТФФ, хотя содержание фосфора в последней добавке выше. Из рис. 10 следует, что добавка ДОПО снижает скорость термического разложения литого ПММА. Таким образом, вероятно одновременное действие ДОПО, как антипирена, в газовой и конденсированной фазе делает его более эффективным антипиреном, чем ТФФ.

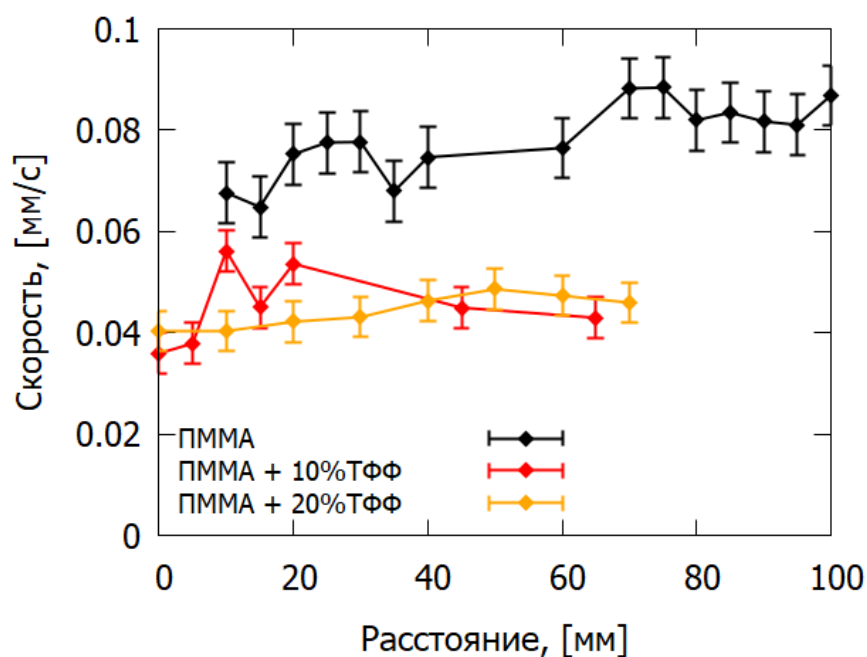


Рисунок 18. Зависимость скорости распространения пламени от расстояния от места поджига композитов литого ПММА шириной 50 мм.

На Рисунке 19 представлены двумерные распределения температуры в пламени литых ПММА без добавок и с добавками 10% и 20% ТФФ шириной 50 мм. Методика измерения описана в Главах 2.2 и 2.3. Максимум температуры в пламени слабо меняется при добавке антипиренов, но размер зоны горения и высота пламени значительно снижаются. При

горизонтальном распространении пламени по литым ПММА наблюдается сажеобразование вдали от фронта пламени (в богатой топливом области). Наблюдается снижение измеренной температуры в пламени при расстояниях от 25 мм до 45 мм в случае ПММА без добавок, от 6 мм до 10 мм в случае ПММА+10%ТФФ, от 8 мм до 12 мм в случае ПММА+20%ТФФ (Рис. 19). Это связано с осаждением сажи, образующейся в пламени, на поверхность термопары. При возвращении термопары в богатую кислородом область пламени, сажа окислялась кислородом воздуха, и термопара очищалась без участия экспериментатора. Измерение температуры в пламени вблизи переднего фронта пламени происходило в отсутствие активного сажеобразования. Основной вклад в распространение пламени и преднагрев твёрдого горючего материала вносит тепловой поток вблизи переднего фронта пламени, который был оценен в данной работе с помощью методики, описанной в Главе 2.2. Отсутствие видимых флуктуаций в распределении температуры вблизи переднего фронта пламени подтверждает предположение о наличии ламинарного пристеночного течения при горизонтальном распространении пламени по полимерам [46,58].

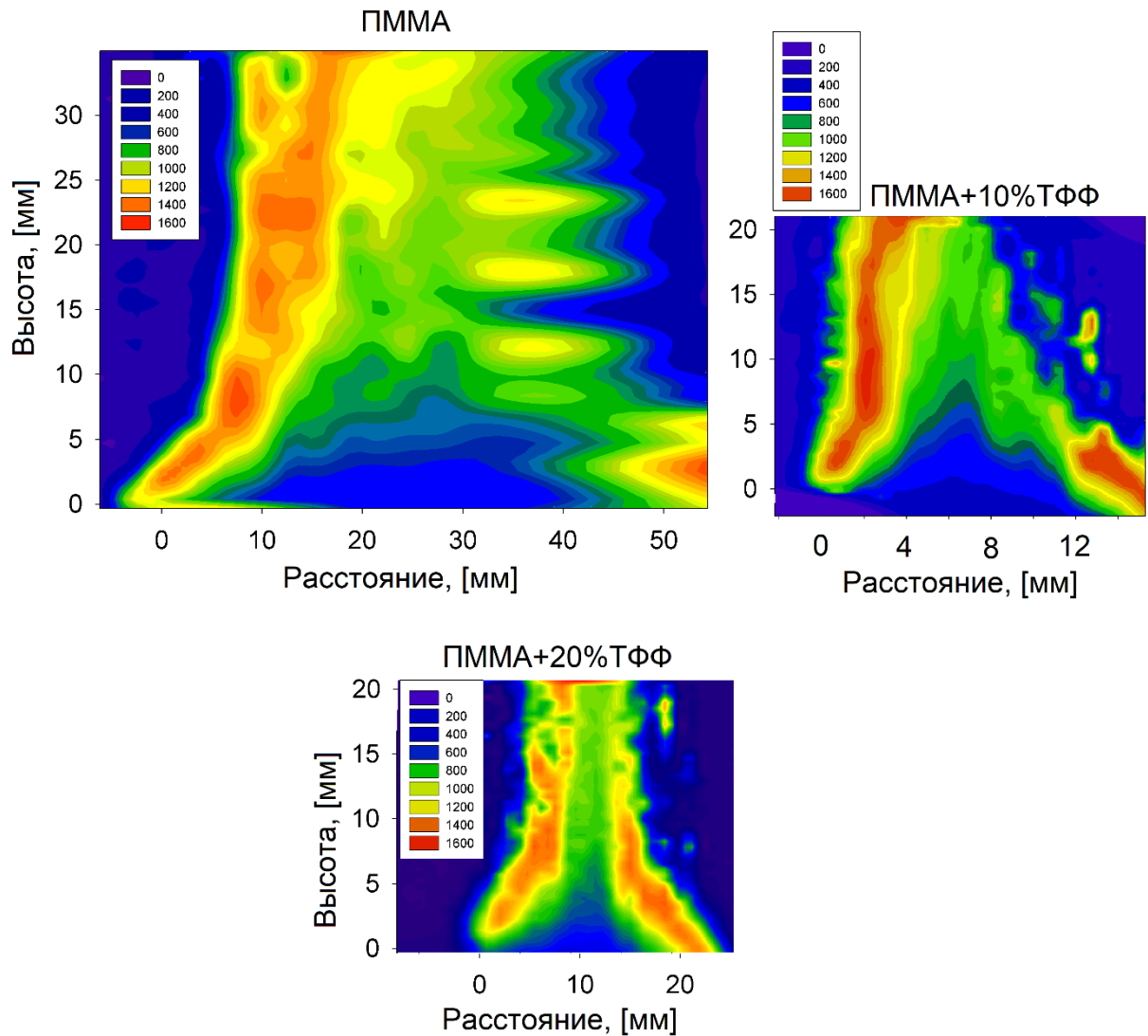


Рисунок 19. Двумерные распределения температуры в пламени для композитов литого ПММА (ширина 50 мм).

На Рисунке 20 приведено сравнение фотографий пламени литых образцов ПММА шириной 50 мм. Высота пламени для образца ПММА+20%ТФФ меньше, чем для образца ПММА+10%ТФФ несмотря на близкую по величине скорость горения. В случае ПММА без добавок наблюдается наибольшая высота пламени среди данных образцов. Вероятно, продукты разложения ТФФ ингибируют горение, уменьшая высоту пламени, что приводит к снижению размера зоны окисления горючих продуктов пиролиза.

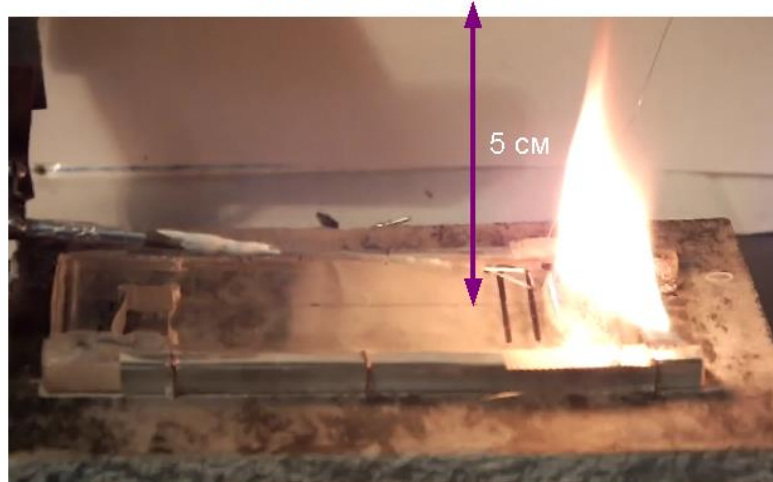
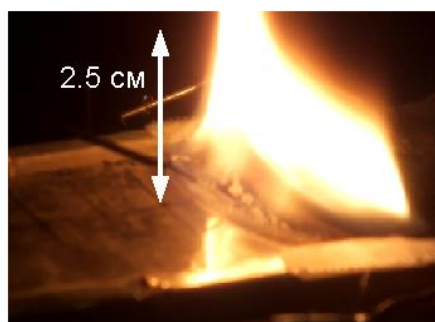
ПММА**ПММА+10%ТФФ****ПММА+20%ТФФ**

Рисунок 20. Фотографии образцов литых ПММА без добавок и с добавками ТФФ во время измерения тепловой структуры пламени (ширина 50 мм). Масштаб указан стрелкой.

На Рисунке 21 представлены вертикальные профили температуры в пламени при горизонтальном распространении по поверхности литых пластин ПММА и ПММА+10%ТФФ шириной 50 мм. Температура поверхности литого ПММА во фронте пламени составляет ~ 400 °С [2]. В данной работе измеренная температура поверхности составляла ~ 430 °С для пластин шириной 50 мм. В случае ПММА+10%ТФФ шириной 50 мм измеренная температура поверхности во фронте пламени составляет ~ 480 °С. Для профилей температуры в газовой фазе во фронте пламени на Рис. 22 температура у поверхности плохо разрешена: минимальная температура составляет ~ 800 °С, хотя должна быть ниже. Это связано с тем, что градиент температуры достаточно большой, чтобы измерить точную температуру у поверхности с помощью термопары с диаметром спая ~ 70 мкм. С удалением от фронта пламени температурный градиент уменьшается.

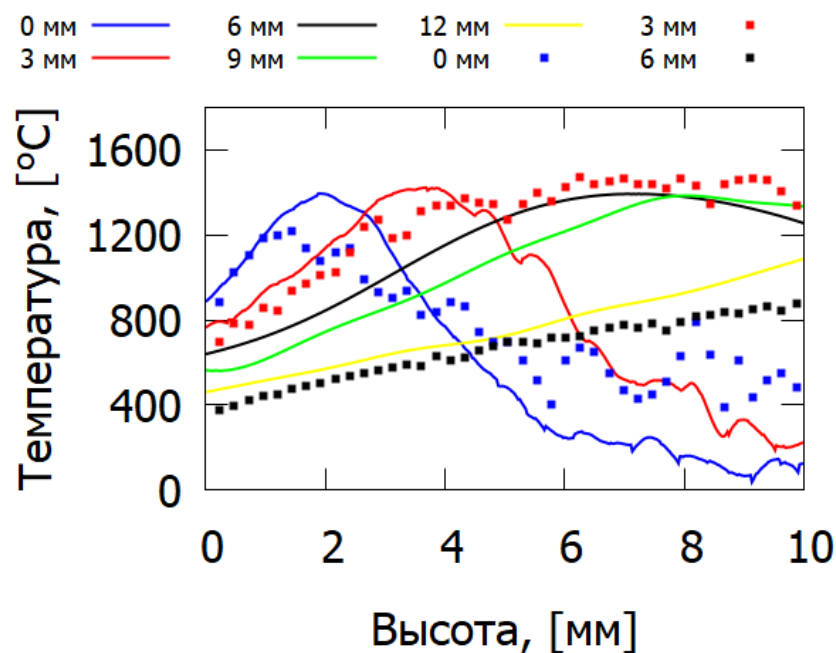


Рисунок 21. Измеренные профили температуры в пламени над поверхностью литых ПММА (линии) и литых ПММА+10%ТФФ (точки) при различных расстояниях от фронта пламени.

Из Рис. 21 можно видеть, что во фронте пламени градиент температуры для ПММА+10%ТФФ немного больше, чем для ПММА. При удалении от

фронта пламени наблюдается снижение температурного градиента. При этом для ПММА+10%ТФФ снижение больше чем для ПММА (в частности, при 6 мм от фронта пламени). Максимум температуры во фронте пламени для ПММА (~1400°C) больше чем для ПММА+10%ТФФ (~1220°C). На расстоянии 3 мм от фронта пламени в обоих случаях максимальная температура составляет ~1420°C. На расстоянии 6 мм максимальную температуру для ПММА+10%ТФФ зафиксировать не удалось. Особенностью пламени ПММА+10%ТФФ является наличие почти плоского видимого фронта пламени (Рис. 20), тогда как для чистого ПММА видимое пламя имеет, скорее, «пирамидальную» форму (треугольную в продольном разрезе), то есть более пологий передний фронт пламени. Это приводит к тому, что для ПММА+10%ТФФ наблюдаются более широкие вертикальные профили температуры, чем для ПММА (например, для расстояния 3 мм от фронта пламени на Рис. 21).

На Рисунке 22 представлены распределения оцененных кондуктивных тепловых потоков из пламени в поверхность полимерных композитов. Для оценки применялось значение теплопроводности газа азота для температуры вблизи поверхности горения во фронте пламени, что является относительно грубой оценкой (Глава 2.2). Максимумы тепловых потоков во фронте пламени для всех образцов практически совпадают, высокая погрешность метода не позволяет выявить отличие. Несмотря на некоторое отличие в форме пламени (Рис. 20, 21), профили оцененных тепловых потоков для ПММА+10%ТФФ и ПММА+20%ТФФ близки друг к другу (Рис. 22). Так как при тепловом режиме распространения пламени [44,45] скорость распространения пламени зависит от приходящего тепла из пламени в поверхность полимера (теплового потока) [11,41,45,59], близкий профиль падающего теплового потока для ПММА+10%ТФФ и ПММА+20%ТФФ приводит к близкому значению скорости распространения пламени по этим образцам. Нужно отметить, что относительная погрешность 50% относится к абсолютному значению теплового потока, в первую очередь, из-за отсутствия

данных по значению коэффициента теплопроводности вблизи поверхности горения (Глава 2.2). Так как для всех образцов на Рис. 22 использовался один и тот же коэффициент λ , разница в значении теплового потока между образцами имеет меньшую погрешность (~25%). Поэтому проводить взаимное сравнение оцененных тепловых потоков для ПММА и ПММА+10% (20%) ТФФ с определённой выше степенью доверия можно.

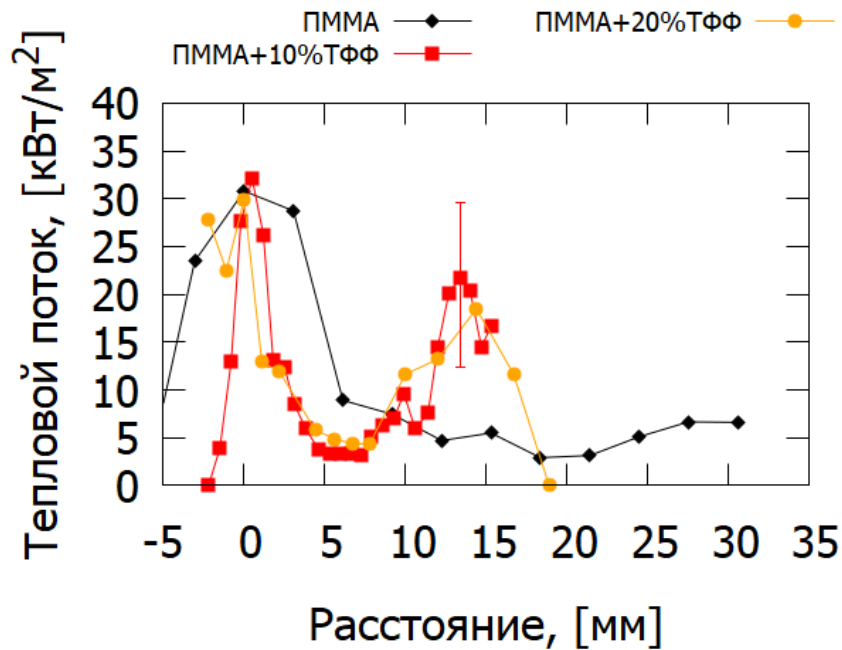


Рисунок 22. Оцененный с помощью термопар кондуктивный тепловой поток из пламени в поверхность литых ПММА, ПММА+10% ТФФ и ПММА+20%ТФФ (ширина 50 мм).

На Рисунке 23 представлено распределение мольных долей основных веществ в пламени ПММА без добавок. Штрихованная область на графиках соответствует форме образца в зоне пиролиза. Толщина уменьшается при удалении от фронта пламени из-за выгорания. Можно видеть, что форма профилей продуктов горения CO_2 и H_2O удовлетворительно согласуется с формой распределения температуры (Рис. 20). Максимальная концентрация продукта разложения ПММА (ММА) составляет 60%, при этом полное расхождение происходит на высоте 10 мм от начальной поверхности полимера. На расстоянии 35-45 мм от фронта пламени у поверхности горения

основными веществами в газовой фазе являются ММА (~60%) и азот (~40%). То есть ММА является основным продуктом разложения ПММА.

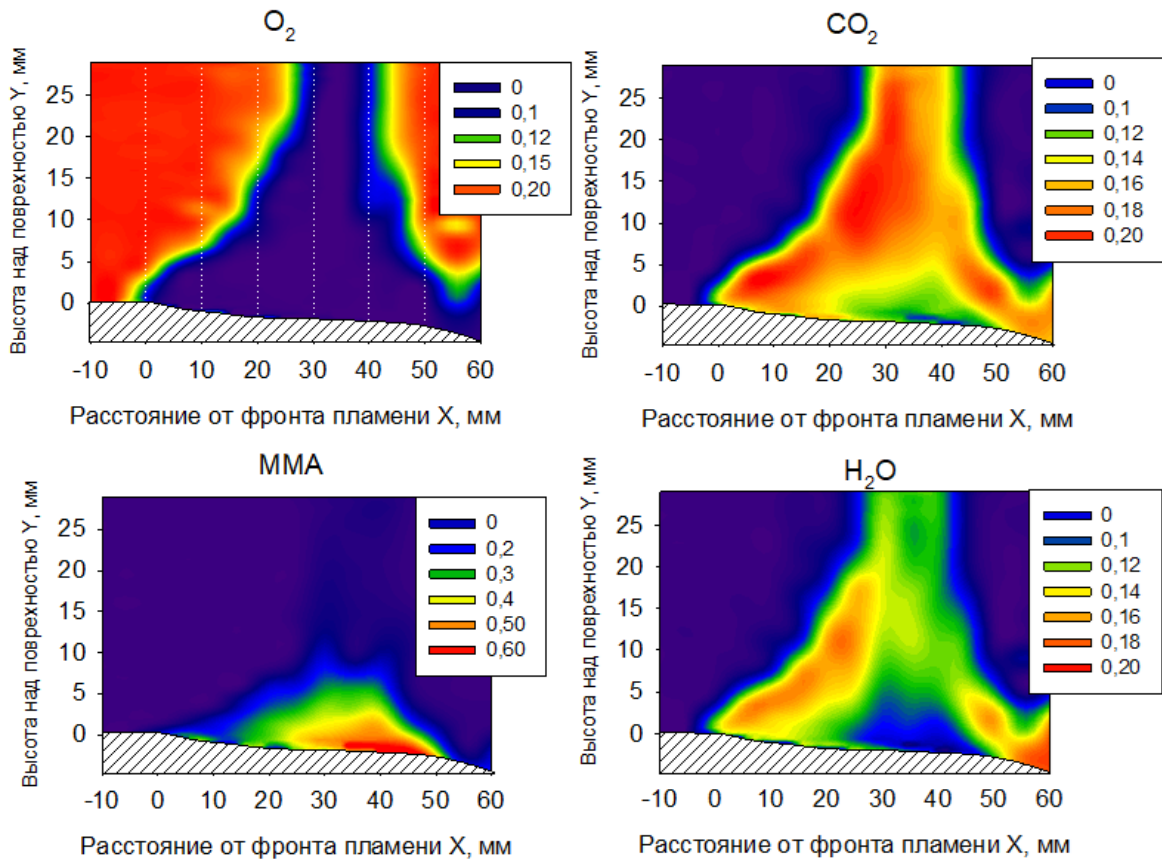


Рисунок 23. Двумерное распределение мольных долей основных веществ в пламени литого ПММА без добавки антипиренов.

4.4. Распространение пламени сверху-вниз по литым ПММА и ПММА+10% (20%) ТФФ.

Результаты экспериментального исследования распространения пламени сверху-вниз по литым пластинам ПММА и ПММА + 10%, 20% ТФФ различной толщины приведены в Таблице 6. Добавка ТФФ приводит к уменьшению скорости распространения пламени, ширины зоны горения, массовой скорости выгорания и интегрального (проинтегрированного вдоль зоны горения по центральной линии образца) кондуктивного теплового потока из пламени в поверхность полимера. Подобный эффект влияния ТФФ

на горючесть ПММА наблюдается и для горизонтального распространения пламени (глава 4.2, 4.3).

Таблица 6. Параметры горения ПММА и ПММА+ТФФ при вертикальном распространении пламени.

#	Содер. ТФФ%	Толщина, мм	Скорость распростран. пламени, мм/с	Массовая скорость горения, г/с	Ширина зоны пиролиза, мм	Интегральный кондуктивный тепловой поток, Вт/м
1	0	1,5	0,11±0,01	0,017 (+0,001; -0,006)	3	75
2	10	1,5	0,073±0,005	0,007 (+0,001; -0,002)	1	22
3	0	4,95	0,065±0,005	0,022 (±0,002)	9	381
4	10	4,95	0,04±0,005	0,010 (±0,001)	4	146
5	20	4,95	0,03±0,002	0,01 (±0,001)	5	69
6	0	9,6	0,055±0,003	0,037 (±0,004)	18	474
7	10	9,6	0,03±0,003	0,018 (±0,002)	9	219

Стационарное распространение пламени достигается после 10-15 мм для всех образцов (Рис. 24).

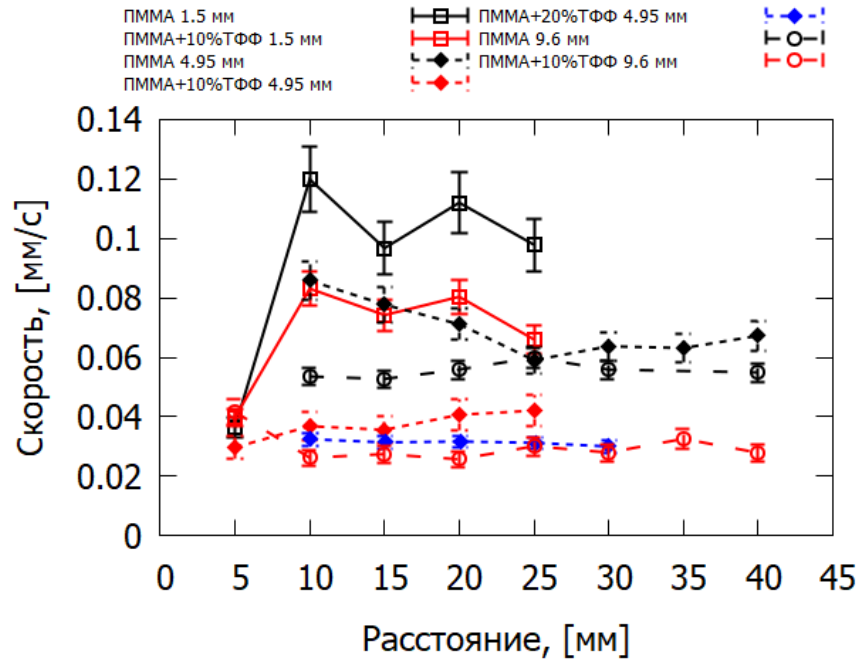


Рисунок 24. Зависимость скорость распространения пламени от расстояния от края образца для образцов литого ПММА.

Увеличение толщины образцов приводит к снижению скорости распространения пламени (Рис. 25), аналогично [47,60,61]. С увеличением толщины образца большее количество энергии потребляется на инертный нагрев и термическое разложение твердого топлива, что приводит к снижению скорости распространения пламени. Пластины достаточно малой толщины являются термически-тонкими, т.е. весь образец вглубь прогревается однородно, и скорость распространения пламени по образцу обратно пропорциональна его толщине [59].

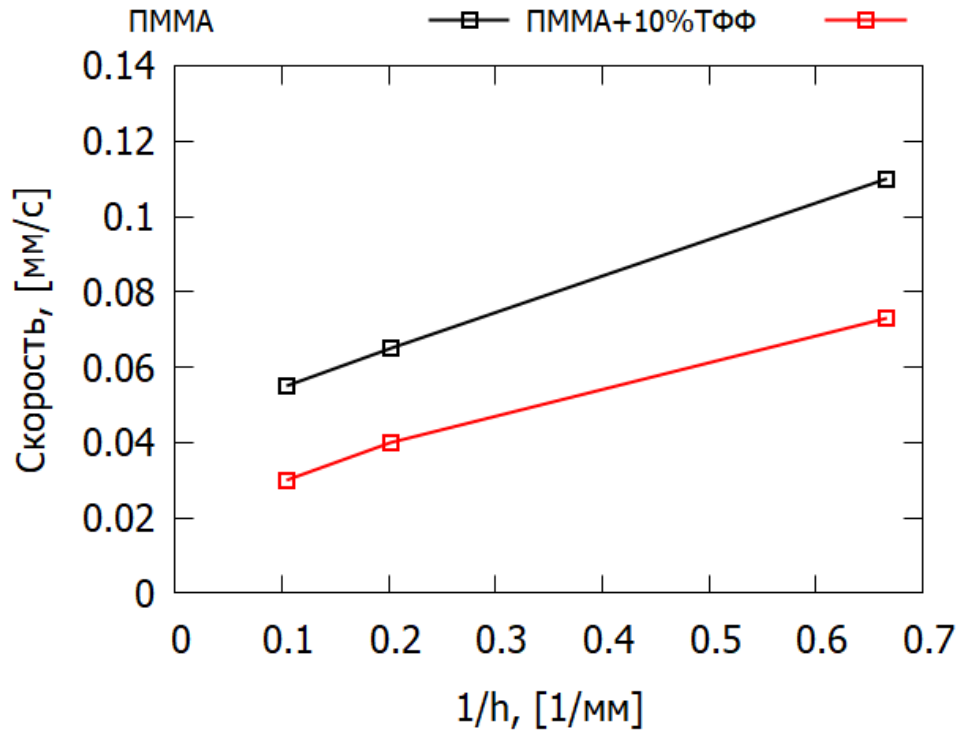


Рисунок 25. Зависимость скорости распространения пламени сверху-вниз для литого ПММА и ПММА+10%ТФФ от обратной толщины пластины.

Аналитическое решение для скорости распространения пламени v_f по термически-тонкому твёрдому материалу получено De Ris [45] и M. Delichatsios [59]:

$$v_f = \frac{\pi}{4} \frac{\lambda_g}{\rho_s c_s \tau} \frac{T_f - T_v}{T_v - T_\infty} \quad (9)$$

Где λ_g – теплопроводность газа, ρ_s , c_s , τ – плотность, теплоёмкость и полутолщина твёрдого материала, T_f , T_v и T_∞ – температура в пламени, температура испарения и внешняя температура соответственно.

Из уравнения (9) можно видеть, что при постоянных остальных параметрах скорость распространения линейно зависит от обратной толщины $2/\tau$ аналогично результатам Рис. 25. Авторы [61] утверждают, что для ПММА отношение температур в (16) с хорошей точностью равно 4.76. Используя значения плотности из Таблицы 2 и λ_g , c_s из [61] рассчитаны скорости распространения пламени по литым ПММА без добавок (Таблица 8) с помощью формулы (9).

Таблица 7. Экспериментальные и рассчитанные (по формуле (9)) скорости распространения пламени по литым ПММА.

Толщина пластины (мм)	Скорость распространения пламени, эксперимент (мм/с)	Скорость распространения пламени, расчёт (мм/с)
1,5	0,11±0,01	0,15
4,95	0,065±0,005	0,045
5,4	0,065±0,005	0,041
9,6	0,055±0,003	0,023

Учитывая простоту формулы (9), согласие рассчитанных и экспериментальных значений скорости распространения пламени (Таблица 8) является удовлетворительным. Для ПММА толщиной 9,6 мм отличие велико, однако не превышает числа e (например, в [61] сравнение расчётов по (9) с экспериментами приведено в логарифмической шкале). В работе [1] термически-толстый режим наступал при толщине пластины ПММА более 2 см при скорости горения $\sim 0,05$ мм/с. Это значение удовлетворительно согласуется со скоростью распространения пламени для ПММА толщиной 9,6 мм (Таблица 8). Поэтому для этой толщины отличие экспериментальной скорости от формулы (16) относительно велико. Для тонкого (1,5 мм) ПММА (наиболее близкого к термически-тонкому случаю) отличие составляет всего 36%. Безусловно использование более детальной модели приводит к лучшему согласию между экспериментом и расчётом, как например, было сделано в [62,63], чем использование простой модели [59]. Например, в [62] авторами для литого ПММА (приготовленного аналогичным методом) толщиной 1,6 мм была получена расчётная скорость 0,126 мм/с, а для литого ПММА толщиной 5,4 мм – 0,08 мм/с. В [63] рассчитанная скорость горения для литого ПММА толщиной 4,6 мм равна 0,079 мм/с.

На рисунках 26 и 27 представлены двумерные температурные поля в газовой фазе для пластин ПММА и ПММА + 10% ТФФ толщиной 1,5 мм и 4,95 мм соответственно. Серым цветом выделены профили пиролиза образцов. При добавке тепловой поток к поверхности топлива уменьшался, и, таким образом, скорость потери массы и скорость распространения пламени также уменьшались. Длина зоны пиролиза также сократилась с добавлением ТФФ. Максимальная температура в пламени ПММА+10%ТФФ ниже, чем в пламени ПММА примерно на 100-200 °С для образцов толщиной 4,95 мм (Рис. 28). Это различие наблюдалось для горизонтальных профилей температуры при расстояниях 2-8 мм от фронта пламени и до конца зоны горения (Рис. 28). С учётом погрешности измерения температуры в пламени (± 50 К), снижение температуры является результатом ингибирования горения летучих продуктов пиролиза ПММА фосфорсодержащими продуктами окисления ТФФ. Во фронте пламени у образца с добавкой максимальная температура ниже на ~ 800 °С, чем у образца без добавки. Температура в газовой фазе вблизи поверхности горения (для расстояний 0 мм и 2 мм от фронта пламени) в случае ПММА+10%ТФФ ниже, чем в случае ПММА без добавок (Рис. 28).

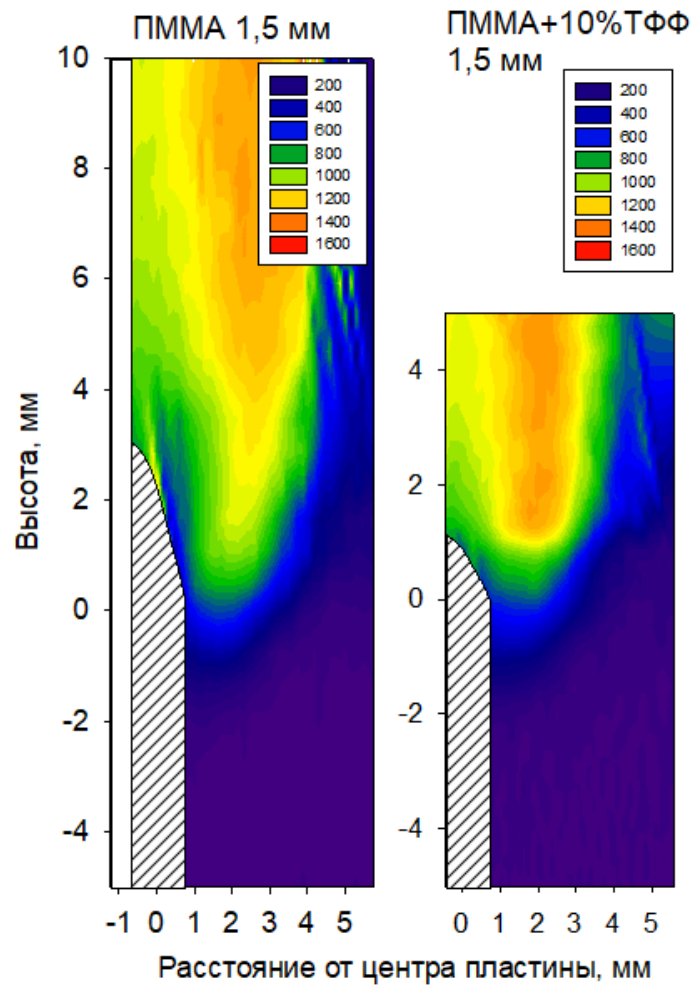


Рисунок 26. Слева – ПММА чист (1,5 мм). Справа – ПММА+10%ТФФ (1,5 мм)

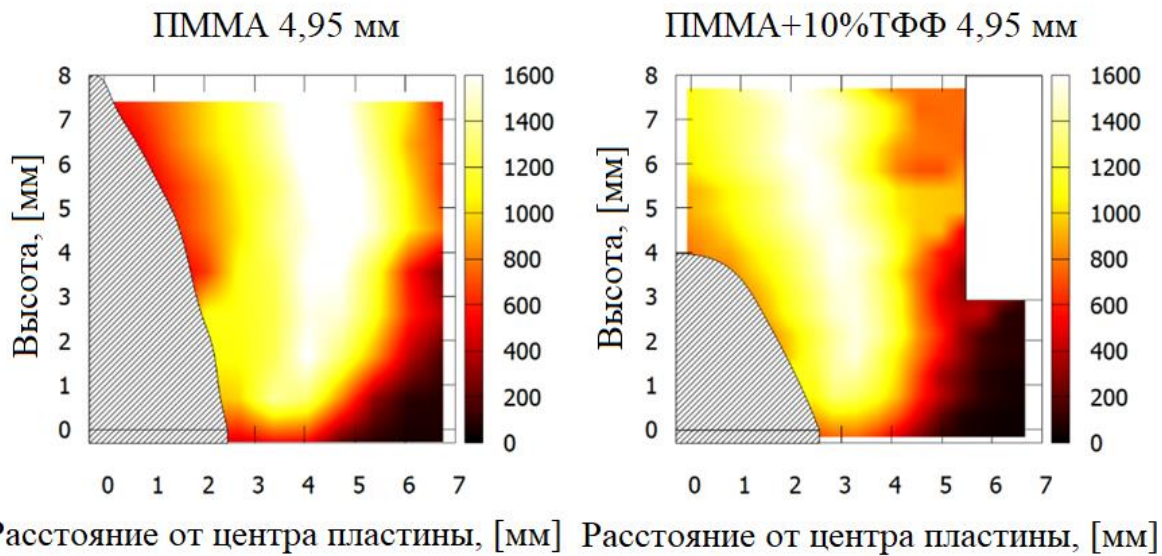


Рисунок 27. Слева – ПММА чист (4,95 мм). Справа – ПММА+10%ТФФ (4,95 мм)

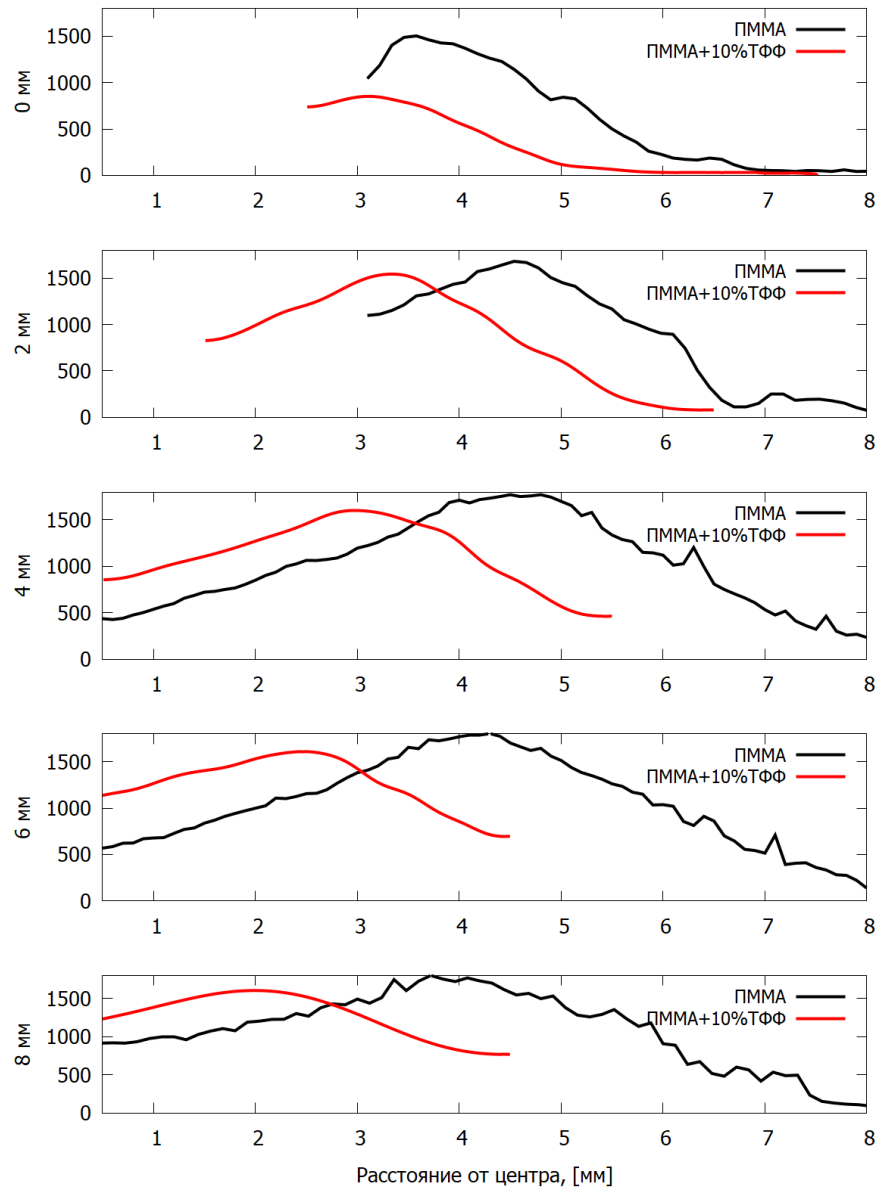


Рисунок. 28. Измеренные профили температуры (в °С) в пламени над поверхностью литых ПММА (линии) и ПММА+10%ТФФ (точки) при различных расстояниях от фронта пламени (толщина 4,95 мм).

На Рис. 29 представлены профили вычисленных с помощью уравнения (1) кондуктивных тепловых потоков из пламени в поверхность полимера. Теплопроводность газа вблизи поверхности определялась на основе данных о составе газа и температуре вблизи поверхности горения. Добавка антипирена приводила к снижению максимума кондуктивного теплового потока и уменьшению ширины зоны горения. При толщине пластины 4,95 мм для

чистого образца максимум составлял ~ 100 кВт/м², для образца с добавкой 10%ТФФ - ~ 42 кВт/м².

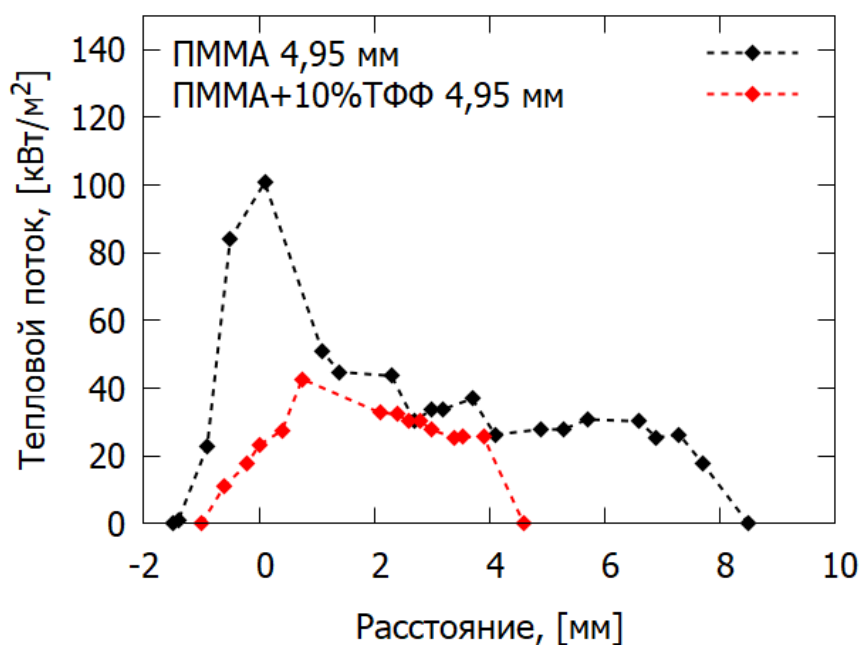


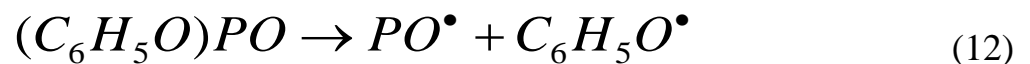
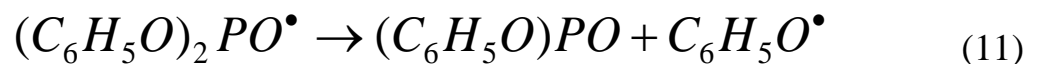
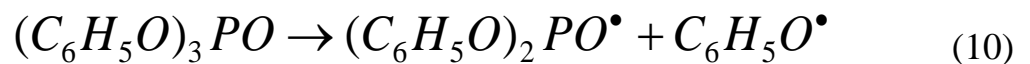
Рисунок 29. Зависимость кондуктивного теплового потока от расстояния от фронта пламени для литых образцов ПММА и ПММА+10% ТФФ.

Так как влияние ТФФ на скорость термического разложения литого ПММА мало (глава 4.1), вероятно, основным местом действия антипирена является газовая фаза.

4.5. Квантовохимические расчёты термического разложения трифенилфосфата.

Были проведены *ab initio* расчёты термического разложения ТФФ методами квантовой химии. Вдали от фронта пламени и вблизи поверхности горения полимера почти нет кислорода, и разложение ТФФ происходит в инертной среде. В результате расчётов было установлено, что реакция отщепления фенокси-радикала от молекулы ТФФ (стандартная энтальпия

реакции $\Delta H_{298} = 70,7$ ккал / моль) имеет минимальную энергию начального разложения молекулы ТФФ по сравнению с другими путями разложения. После этого следует отщепление другого аналогичного радикала ($\Delta H_{298} = 12$ ккал / моль) от получившейся молекулы или фенильного радикала. После этой реакции в первом случае остается фосфорсодержащая молекула, которая может распадаться двумя почти эквивалентными путями: на РО и фенокси-радикал ($\Delta H_{298} = 68$ ккал / моль). Или на РО₂ и радикал С₆Н₅ ($\Delta H_{298} = 83$ ккал / моль). Во втором случае происходит отщепление фенокси-радикала с образованием РО₂. Схема реакций показана в (10-13). Предполагается, что при диффузионном горении пластин ПММА+10%ТФФ мономолекулярное разложение ТФФ является более вероятным процессом, чем столкновение молекул с радикалами Н и ОН.



4.6. Измерение структуры пламени, распространяющегося сверху-вниз по пластине литого ПММА+10%ТФФ.

Проведено измерение химической структуры диффузионного пламени при горении вертикально расположенной пластины (описание методики приведено в Главе 2.5) литого ПММА +10%ТФФ в покоящемся воздухе при атмосферном давлении с помощью МПМС методики. В начальный момент времени образец был установлен с помощью системы 3D-позиционирования

так, что наконечник зонда располагался на 3 мм выше линии фронта пламени, а расстояние между зондом и осевой линией образца составляло ~ 1 мм (~0,5 мм от поверхности из-за треугольной формы поверхности горящего образца – Рис. 5).

На Рис. 30 представлены профили температуры и концентраций основных стабильных веществ в пламени ПММА+10%ТФФ (ММА, O₂, CO₂, H₂O, N₂, ТФФ) в зависимости от расстояния от оси образца на высоте 3 мм от фронта пламени. На расстоянии 1-2 мм от оси образца (0,5-1,5 мм от его поверхности) в низкотемпературной зоне (T=700-900 °C) состав продуктов горения меняется слабо. Расходование ММА происходит на расстоянии больше 2 мм от оси образца. В этой точке температура составляет ~950 °C, в то время как ТФФ начинает заметно расходоваться при более высокой температуре (~1150 °C) и на более далеком (более 2,7 мм) расстоянии. Максимальная температура в пламени 1570°C достигается на расстоянии ~3,7 мм, что с удовлетворительной точностью согласуется с максимумом профилей концентраций H₂O и CO₂. В этой зоне пламени (~4 мм) происходит практически полное расходование ММА, ТФФ и O₂. Полученные данные показывают, что концентрация N₂, CO₂ и H₂O вблизи поверхности образца сопоставима с их максимальными концентрациями в зоне пламени.

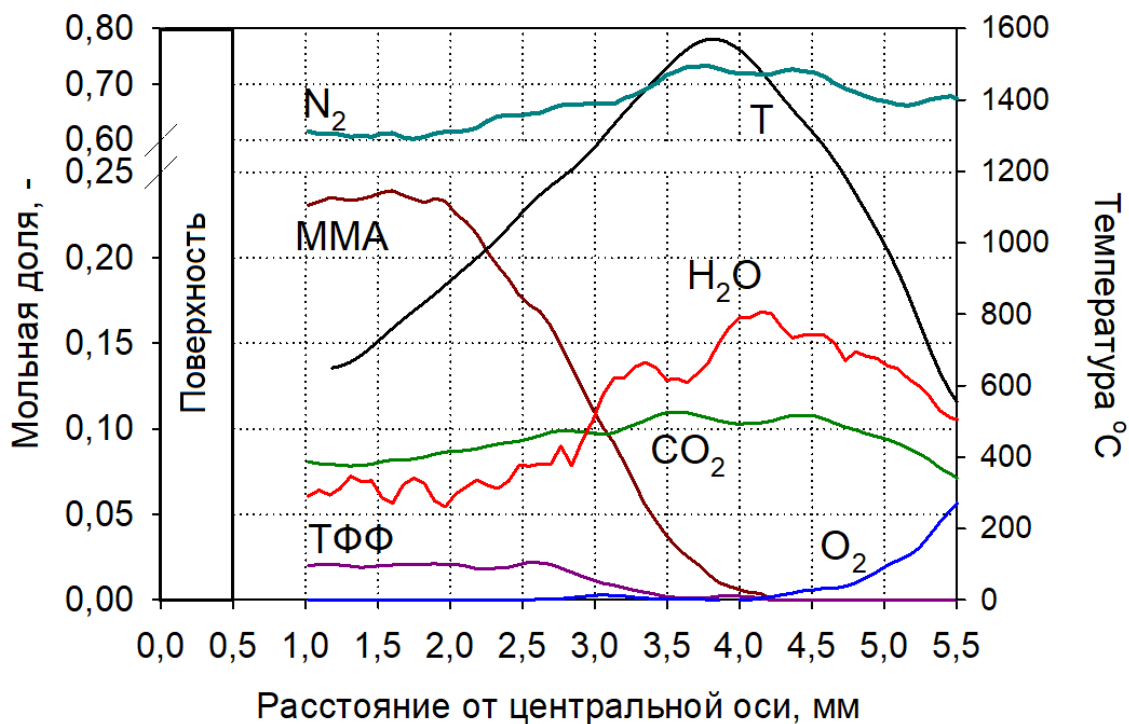


Рисунок 30. Профили концентрации веществ и температуры в пламени вертикально расположенной пластины ПММА+10%ТФФ (толщина 4,95 мм) на высоте 3 мм от линии фронта пламени.

Для сравнения на Рис. 31 показаны аналогичные профили основных веществ и температуры в пламени для ПММА такой же толщины без добавок, на высоте 5 мм от фронта пламени (измерение проведено микрозондовым методом отбора пробы). Это расстояние примерно соответствует 3/4 длины зоны пиролиза образца, то есть той области, где проводились измерения для ПММА+10%ТФФ (3 мм от фронта пламени). Максимум температуры и концентраций продуктов горения для ПММА находится дальше от центральной линии пластины чем для ПММА+10%ТФФ. Максимум температуры выше примерно на ~200 °С. MMA полностью расходуется на расстоянии 6-7 мм, тогда как кислород расходуется примерно на расстоянии 4.5-5 мм (Рис. 31). В этой области наблюдается максимум продуктов горения (CO₂, H₂O), положение которого с удовлетворительной точностью совпадает с положением максимума температуры. Для ПММА без добавок наблюдается незначительно большее

количество ММА, служащего топливом, по сравнению с ПММА+10%ТФФ. Это отчасти связано с меньшим количеством самого вещества ММА в ингибированном образце.

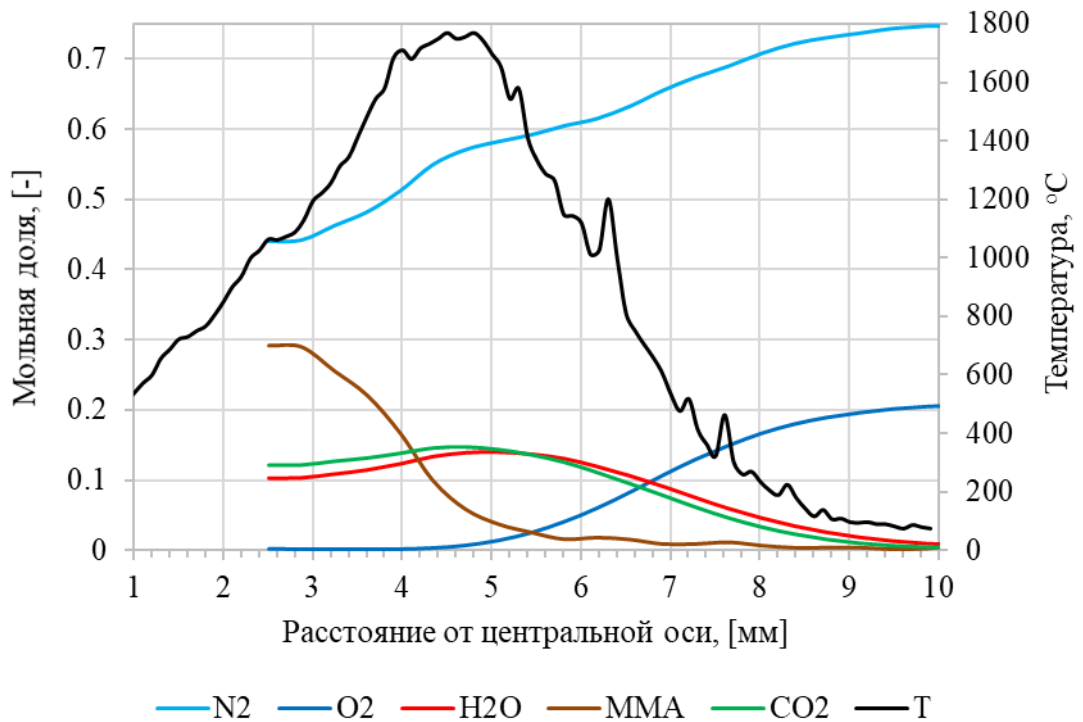


Рисунок 31. Профили концентрации веществ и температуры в пламени вертикально расположенной пластины ПММА (толщина 4,95 мм) на высоте 5 мм от линии фронта пламени.

При стационарном режиме горения, при отсутствии значительного градиента концентрации веществ вблизи поверхности, отсутствии пиролиза ТФФ в конденсированной фазе справедливо предположить, что соотношение концентраций паров ММА и ТФФ вблизи поверхности образца должно соответствовать начальному его составу и составлять 29,3. Однако в эксперименте (Рис. 30) эта величина составляет всего ~11, что почти в 3 раза меньше предполагаемой. Этот факт говорит о пиролизе ТФФ в конденсированной фазе (или близко к поверхности) с образованием газообразных фосфорсодержащих продуктов, что соответствует гипотезе

автора, на основании которой были проведены квантово-химические расчёты разложения молекулы ТФФ (Глава 4.5).

На Рис.32 представлены профили интенсивности пиков масс 78, 80, 64, 63, 47 с учетом вклада в них от ТФФ, соответствующие C_6H_6 , $HOPO_2$, $HOPO$, PO_2 , PO . Измерения профиля интенсивности пика масс 98 показали, что H_3PO_4 в зоне горения отсутствует (трансформации некоторых фосфорорганических соединений в пламени могут приводить к образованию фосфорной кислоты [27,64], что в случае ТФФ не наблюдается). Однако в приведенные профили пиков масс могут также давать вклады и другие газообразные продукты горения (или пиролиза) ТФФ, содержащие бензольное кольцо и/или фосфор, по которым нет возможности провести калибровку и измерить их масс спектр.

При температуре $T=1000-1600$ °С и расстоянии $2,5\div 4$ мм от оси образца происходит расхождение паров ТФФ (определялся по m/z осколка 169), а также других промежуточных продуктов его превращения, с образованием конечных фосфорсодержащих оксидов и оксикислот - $HOPO$, $HOPO_2$, PO_2 , PO . В результате этого на расстоянии $2,8-3,5$ мм на профилях интенсивности наблюдаются локальные максимумы пиков масс 64, 63 и 47, соответствующие вышеуказанным веществам. Наличие ненулевой интенсивности пиков, соответствующих PO , PO_2 радикалов вблизи поверхности, косвенно подтверждают результаты квантово-химических расчётов.

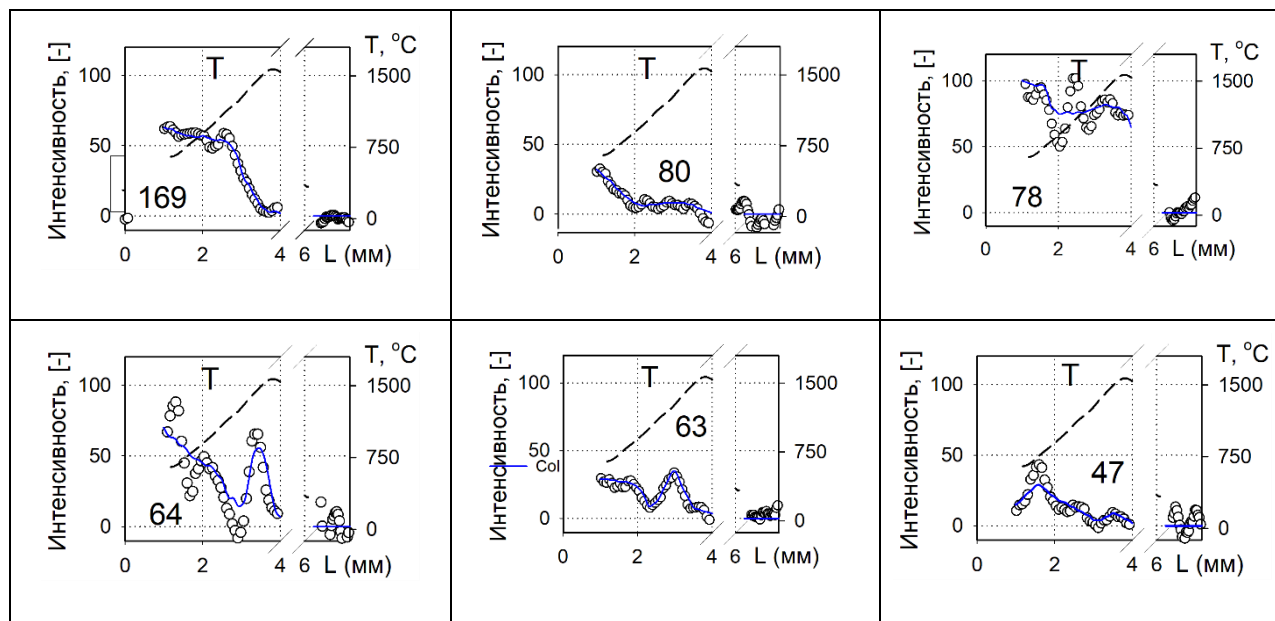


Рисунок 32. Профили интенсивности пиков масс, соответствующим бензол- и фосфорсодержащим соединениям в пламени вертикально расположенной пластины ПММА+10%ТФФ (толщина 4,95 мм) на высоте 3 мм от линии фронта пламени. Символы – результаты эксперимента, сплошная синяя линия – результаты сглаживания экспериментальных данных. Пунктирная линия – температура (эксперимент).

Согласно результатам МПМС (Рис. 30), разложение ТФФ происходит на богатой топливом стороне температурного пика до появления температурного максимума вблизи поверхности горения, где реакция ТФФ с радикалами отсутствует. По механизму (10-13) разложение ТФФ протекает с образованием PO_2 и PO , которые, в свою очередь, безбарьерно реагируют с радикалами H и OH с образованием $HOPO_2$, $HOPO$, существенно снижая их (H и OH) концентрацию (это дополнительно показано в Главе 4.7, а также подобный эффект был обнаружен для полиэтилена с добавкой ТФФ [36]). Высокая скорость реакции радикалов в механизме [36] снижает вероятность реакции радикалов с молекулой ТФФ. Наличие в спектре МПМС найденных продуктов разложения ТФФ, ответственных за механизм ингибирования пламени добавками фосфорорганических соединений, свидетельствует о газофазном механизме действия ТФФ на горючесть ПММА [16,19].

4.7. Измерение относительной концентрации ОН радикалов в пламени ПММА, ПММА+10%ТФФ, приготовленных методом полимеризации ММА и сополимеризации ММА и ТФФ, при горизонтальном распространении пламени.

Система диагностики пламени, основанная на явлении лазерно-индуцированной флюоресценции (ЛИФ), использовалась для получения двумерных распределений люминесценции радикалов ОН в пламени над исследуемыми образцами ПММА и ПММА+10%(20%) ТФФ. В Таблице 5 (Глава 4.3) приведены значения измеренной скорости распространения пламени по горизонтально-ориентированной поверхности пластин литого ПММА и литого ПММА с добавками ТФФ. При добавке ТФФ скорость распространения пламени и ширина зоны пиролиза уменьшаются. Увеличение концентрации ТФФ приводит к дальнейшему снижению горючести полимера. В отличие от ПММА приготовленного методом горячего прессования, литой ПММА+20%ТФФ не затухает самостоятельно.

На Рис. 33 приведены типичные изображения полей концентраций ОН в пламени ПММА (справа) и ПММА+10%ТФФ (слева). Пламя распространялось слева направо. Видно, что в случае ПММА без добавки как ширина зоны, где концентрация ОН радикалов заметна, так и интенсивность выше, чем в случае ПММА с добавкой 10% антипирена ТФФ. Значит, при добавке 10% ТФФ концентрация ОН радикалов уменьшается. Кроме того, на левом рисунке (для ПММА +10%ТФФ) можно видеть большую засвеченную зону, расположенную посередине пламени ниже области максимума концентрации ОН. Эта зона соответствует рассеянию излучения частицами сажи. С помощью дополнительного эксперимента с отстройкой частоты лазера от частоты возбуждения ОН было выявлено, что засвеченная зона при изменении длины волны сохраняется, тогда как сигнал ЛИФ от ОН радикалов исчезал. В правой части Рис. 33 (для ПММА без добавки) также

есть зона образования сажи, но она намного менее интенсивная. Другими словами, при добавке 10%ТФФ наблюдается заметное увеличение образования сажи, что также наблюдалось визуально. Уменьшение концентрации ОН радикалов при добавке ТФФ связано с тем, что образовавшиеся при разложении ТФФ радикалы РО и РО₂ реагируют с ОН с образованием НОРО и НОРО₂ в соответствии с газофазным механизмом ингибирования пламени фосфорсодержащими антипиренами [16], как было упомянуто выше.

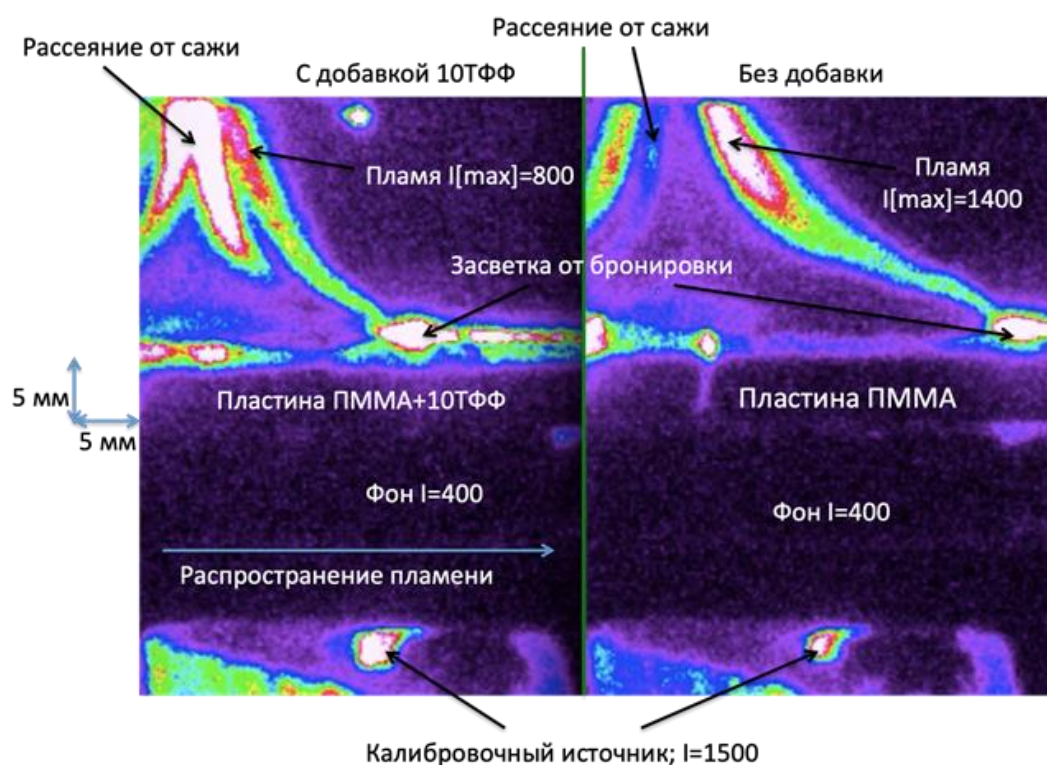


Рисунок 33. ПЛИФ-изображения (интенсивность люминисценции ОН радикалов пропорциональна их концентрации) пламени ПММА+10%ТФФ (слева) и пламени ПММА (справа).

На Рис. 34 представлены осреднённые распределения концентрации ОН радикалов в пламени ПММА, ПММА+10%ТФФ, полученные из ПЛИФ изображений. Максимум концентрации ОН радикалов наблюдается во фронте пламени. При удалении от фронта пламени концентрация ОН уменьшается и увеличивается количество частиц сажи.

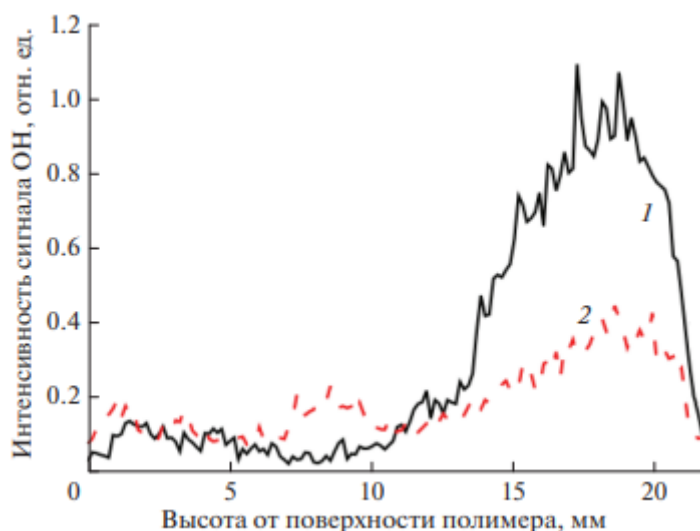


Рисунок 34. Распределение относительной концентрации ОН радикалов в пламени ПММА (1), ПММА+10%ТФФ (2) в зависимости от расстояния от поверхности полимера.

Для изучения влияния фосфора на образование сажи был проведен элементный анализ сажи, собранной после сжигания образцов литого ПММА с добавкой 20% ТФФ (содержание фосфора в образце 1,89 мас.%). При сгорании ПММА+20%ТФФ не образуется твёрдого остатка, т.е. всё вещество превращается в газ, а также участвует в образовании сажи. Масса образовавшейся сажи составила 2,5% от начальной массы. Элементный анализ, сделанный с помощью рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии, показал, что количество фосфора в саже составляет $13,6 \pm 0,2\%$, то есть 0,3% от первоначальной массы образца. Следовательно, большая часть фосфора (~86,4%) участвовала в реакциях в газовой фазе, а меньшая часть была вовлечена в процесс образования сажи. Константа скорости пиролиза слабо меняется при добавке ТФФ. Таким образом, местом действия антипирена ТФФ является преимущественно газовая фаза. Химическое влияние антипирена на газофазные реакции в пламени является доминирующим фактором в снижении горючести полиметилметакрилата.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ.

Установлено, что добавка антипирена ТФФ приводит к снижению скорости распространения пламени, массовой скорости горения, ширины зоны горения, интегральному кондуктивному тепловому потоку из пламени в поверхность полимера, но слабо влияет на скорость термического разложения. Установлено, что ТФФ эффективно снижает скорость горения литого ПММА и ПММА, приготовленного методом горячего прессования. ДОПО снижает скорость горения ПММА более эффективно чем ТФФ за счёт снижения скорости разложения полимера и большего содержания фосфора в составе этого антипирена. Скорость горения ГП ПММА выше, чем литого ПММА, но эффект добавки ТФФ и ДОПО на снижение скорости горения ГП ПММА больше, чем литого ПММА. Методом ПЛИФ показано, что добавка ТФФ снижает концентрацию радикалов ОН в пламени. С помощью метода молекулярно-пучковой масс-спектрометрии в пламени над пластиной ПММА+10%ТФФ обнаружены фосфорсодержащие радикалы РО и РО₂, участвующие в реакциях ингибирования пламени в газовой фазе. Численный расчёт с помощью методов квантовой химии подтвердил образование этих радикалов при разложении ТФФ у поверхности полимера. Полученные экспериментальные факты указывают на цепной механизм ингибирования газофазных реакций фосфорсодержащего антипирена ТФФ в пламени полимера.

На основе полученных данных разработана численная модель распространения пламени по горизонтально расположенной поверхности ПММА и ПММА с добавкой антипирена ТФФ. Модель учитывает влияние ТФФ на константу скорости пиролиза топлива и на константу скорости окисления летучих продуктов его пиролиза. Сравнение расчета с экспериментом показало, что модель адекватно описывает как детальные

характеристики пламени (такие как распределение концентраций веществ и температуры в пламени), так и на скорость распространения пламени по ПММА без добавки, так и с добавкой антипирена ТФФ.

В результате работы был сделан вывод, что основное влияние на горючесть ПММА ТФФ, как антипирен, оказывает в газовой фазе за счёт реакций рекомбинации радикалов с PO и PO_2 . Добавка антипирена ДОПО снижает горючесть ПММА как в газовой, так и в конденсированной фазах.

Полученные данные могут быть использованы для разработки более эффективных фосфорсодержащих антипиренов и для разработки детального механизма действия фосфорсодержащих антипиренов на горючесть полимеров.

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

- [1] Fernandez-Pello, A. Laminar flame spread over PMMA surfaces / A. Fernandez-Pello, F.A. Williams // Fifteenth Symposium of Combustion. - 1975. – P. 217–231.
- [2] Korobeinichev, O. An experimental study of horizontal flame spread over PMMA surface in still air / O. Korobeinichev, M. Gonchikzhapov, A. Tereshchenko, I. Gerasimov, A. Shmakov, A. Paletsky, A. Karpov // Combustion and Flame. – 2018. – Vol. 188 – P. 388–398.
- [3] Бахтина, Г.Д. Свойства сополимеров метилметакрилата с фосфорхлоридкремнийсодержащими метакрилатами / Г.Д. Бахтина, А.Б. Кочнов, С.В. Борисов, И.А. Новаков // Пластические Массы. – 2018. - №0. – С. 3–6.
- [4] Ito, A. Characterization of flame spread over PMMA using holographic interferometry sample orientation effects / A. Ito, T. Kashiwagi // Combustion and Flame. – 1988. – Vol.71. – P. 189–204.
- [5] Sibulkin, M. The Dependence of Flame Propagation on Surface Heat Transfer II. Upward Burning / M. Sibulkin, J. Kim, // Combustion Science and Technology. – 1977. – Vol. 17. – P. 39–49.
- [6] Ray, S.R. A Study of the Heat Transfer Mechanisms in Horizontal Flame Propagation / S.R. Ray, A.C. Fernandez-Pello, I. Glassman // Journal of Heat Transfer. – 1980. – Vol. 102. – P. 357–363.
- [7] Jiang L., Sample width and thickness effects on horizontal flame spread over a thin PMMA surface // L. Jiang, C.H. Miller, M.J. Gollner, J.-H. Sun // Proceedings of the Combustion Institute. – 2017. – Vol. 36 – P. 2987–2994.
- [8] Ayani, M.B. Downward flame spread over PMMA sheets in quiescent air: Experimental and theoretical studies / M.B. Ayani, J.A. Esfahani, R. Mehrabian // Fire Safety Journal. – 2006. – Vol. 41. – P. 164–169.
- [9] Pizzo, Y. Experimental observations on the steady-state burning rate of a vertically oriented PMMA slab / Y. Pizzo, J.L. Consalvi, P. Querre, M.

- Coutin, L. Audouin, B. Porterie, J.L. Torero // *Combustion and Flame*. – 2008. – Vol. 152. – P. 451–460.
- [10] Leventon, I.T. Evolution of flame to surface heat flux during upward flame spread on poly(methyl methacrylate) / I.T. Leventon, S.I. Stoliarov // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2013. – Vol. 34. – P. 2523–2530.
- [11] Jiang, L. Theoretical and experimental study of width effects on horizontal flame spread over extruded and expanded polystyrene foam surfaces / L. Jiang, H. Xiao, Y. Zhou, W. An, W. Yan, J. He, J. Sun // *Journal of Fire Science*. – 2013. – Vol. 32 – P. 193–209.
- [12] Zarzecki, M. The effect of pressure and oxygen concentration on the combustion of PMMA / M. Zarzecki, J.G. Quintiere, R.E. Lyon, T. Rossmann, F.J. Diez // *Combustion and Flame*. – 2013. – Vol. 160 – P. 1519–1530.
- [13] Shrivastava, P. CH-PLIF in Horizontal Slab PMMA Laminar Flame / P. Shrivastava, D. Ram, T.M. Muruganandam // A.K. Gupta, H.C. Mongia, P. Chandna, G. Sachdeva (eds.), *Advances in IC Engines and Combustion Technology*, Springer Singapore, Singapore. – 2021. – P. 707–715.
- [14] Kashiwagi, T. Polymer combustion and flammability—Role of the condensed phase / T. Kashiwagi // *Twenty-Fifth International Symposium of Combustion*. – 1994. – P. 1423–1437.
- [15] Lewin, M. 2 - Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers / M. Lewin, E.D. Weil // A.R. Horrocks, D. Price (Eds.), *Fire Retardant Materials*, Woodhead Publishing. – 2001. – P. 31–68.
- [16] Scharrel, B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development? / B. Scharrel // *Materials*. – 2010. – Vol. 3 – P. 4710–4745.
- [17] Fenimore, C.P. Phosphorus in the burnt gas from fuel-rich hydrogen-oxygen flames / C.P. Fenimore, G.W. Jones // *Combustion and Flame*. – 1964. – Vol. 8 – P. 133–137.

- [18] Peters, E.N. Flame-retardant thermoplastics. I. Polyethylene–red phosphorus / E.N. Peters // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1979. – Vol. 24 – P. 1457–1464.
- [19] Jayaweera, T.M. Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios / T.M. Jayaweera, C.F. Melius, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, O.P. Korobeinichev, V.M. Shvartsberg, A.G. Shmakov, I.V. Rybitskaya, H.J. Curran // *Combustion and Flame*. -2005. – Vol. 140. – P. 103–115.
- [20] Abdel-Bary, E.M. Handbook of Plastic Films / E.M. Abdel-Bary // Rapra Technology Limited, Shawbury, UK. - 2003.
- [21] Zaikov, G.E. Ecological Aspects of Polymer Flame Retardation / G.E. Zaikov, S.M. Lomakin // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. – 2000. – Vol. 47. – P. 61–78.
- [22] Shmakov, A.G. Effect of the addition of triphenylphosphine oxide, hexabromocyclododecane, and ethyl bromide on a CH₄/O₂/N₂ flame at atmospheric pressure / A.G. Shmakov, V.M. Shvartsberg, O.P. Korobeinichev, M.W. Beach, T.I. Hu, T.A. Morgan // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 2007. – Vol. 43 – P. 501–508.
- [23] Shmakov, A.G. Structure of a freely propagating rich CH₄/air flame containing triphenylphosphine oxide and hexabromocyclododecane / A.G. Shmakov, V.M. Shvartsberg, O.P. Korobeinichev, M.W. Beach, T.I. Hu, T.A. Morgan // *Combustion and Flame*. – 2007. – Vol. 149. – P. 384–391.
- [24] Beach, M.W. Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives / M.W. Beach, N.G. Rondan, R.D. Froese, B.B. Gerhart, J.G. Green, B.G. Stobby, A.G. Shmakov, V.M. Shvartsberg, O.P. Korobeinichev // Special Issue Based on the 27th Polymer Degradation Discussion Conference, held at Aston University, Birmingham, UK, September 2008, in honour of Professor Norman Billingham for Lifelong Career in Polymer Science. – 2008. – Vol. 93. – P. 1664–1673.

- [25] Kaspersma, J. Fire retardant mechanism of aliphatic bromine compounds in polystyrene and polypropylene / J. Kaspersma, C. Doumen, S. Munro, A.-M. Prins // *Polymer Degradation and Stability*. – 2002. – Vol. 77 – P. 325–331.
- [26] Ma, Z. Intumescent polyurethane coatings with reduced flammability based on spirocyclic phosphate-containing polyols / Z. Ma, W.-G. Zhao, Y.-F. Liu, J.-R. Shi // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1997. – Vol. 66 – P. 471–475.
- [27] Jang, B.N. The effects of triphenylphosphate and recorcinolbis(diphenylphosphate) on the thermal degradation of polycarbonate in air / B.N. Jang, C.A. Wilkie // *Thermochimica Acta*. – 2005. – Vol. 433 – P. 1–12.
- [28] Ferriol, M. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves / M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, J.L. Mieloszynski // *Polymer Degradation and Stability*. – 2003. – Vol. 79. – P. 271–281.
- [29] Kim, S. Transparent and flame retardant PMMA nanocomposites / S. Kim, C.A. Wilkie // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2008. – Vol. 19 – P. 496–506.
- [30] Jiang, S. A New Strategy for Simultaneously Improved Flame Retardancy, Thermal Properties, and Scratch Resistance of Transparent Poly(methyl methacrylate) / S. Jiang, G. Chen, Y. Hu, Z. Gui, Z. Hu // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 54. – P. 4737–4747.
- [31] Tsai, T.-Y. Effect of Organic Nano Carboncapsule Incorporated Modified Clay on Fire-Retardancy of PMMA Nanocomposites / T.-Y. Tsai, N. Bunekar, T.-C. Wu, Y.-C. Chiang, Z. Wang, L.-X. Wu // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 2017. – Vol. 64. – P. 1399–1407.
- [32] Wang, D.-Y. Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials / D.-Y. Wang // *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering: Number 73, UK*. - 2016.
- [33] Zhao, K. Experimental and theoretical study on downward flame spread over uninhibited PMMA slabs under different pressure environments / K. Zhao, X.

- Zhou, X. Liu, W. Tang, M. Gollner, F. Peng, L. Yang // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – Vol. 136. – P. 1–8.
- [34] Korobeinichev, O.P. Counterflow flames of ultrahigh-molecular-weight polyethylene with and without triphenylphosphate / O.P. Korobeinichev, M.B. Gonchikzhapov, A.A. Paletsky, A.G. Tereshchenko, I.K. Shundrina, L.V. Kuibida, A.G. Shmakov, Y. Hu // *Combustion and Flame*. -2016. – Vol. 169 – P. 261–271.
- [35] Korobeinichev, O.P. Reduction of flammability of ultrahigh-molecular-weight polyethylene by using triphenyl phosphate additives / O.P. Korobeinichev, A.A. Paletsky, L.V. Kuibida, M.B. Gonchikzhapov, I.K. Shundrina // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2013. – Vol. 34. – P. 2699–2706.
- [36] Korobeinichev, O.P. Structure of counterflow flame of ultrahigh-molecular-weight polyethylene with and without triphenylphosphate / O.P. Korobeinichev, M.B. Gonchikzhapov, A.A. Paletsky, A.G. Tereshchenko, A.G. Shmakov, I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2017. – Vol. 36 – P. 3279–3286.
- [37] Friederich, B.B. Improvement of Thermal Stability and Fire Behaviour of pmma by a (Metal Oxide Nanoparticles/Ammonium Polyphosphate/Melamine Polyphosphate) Ternary System / B. Friederich, A. Laachachi, M. Ferriol, D. Ruch, M. Cochez, V. Toniazzo // M. Fathi, A. Holland, F. Ansari, C. Weber (Eds.), *Integrated Systems, Design and Technology 2010*, Springer Berlin Heidelberg. – 2011. – P. 47–58.
- [38] Tsai, T.-Y. Effect of Multiorganomodified LiAl- or MgAl-Layered Double Hydroxide on the PMMA Nanocomposites / T.-Y. Tsai, N. Bunekar, S.-W. Liang // *Advances in Polymer Technology*. – 2018. – Vol. 37 – P. 31–37.
- [39] Krala, G. Mechanical and thermal analysis of injection molded poly(methyl methacrylate) modified with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) fire retarder / G. Krala, A. Ubowska, K. Kowalczyk // *Polymer Engineering & Science*. – 2014. – Vol. 54. – P. 1030–1037.

- [40] Tsai, T.-Y. Effects of modified Clay on the morphology and thermal stability of PMMA/clay nanocomposites / T.-Y. Tsai, M.-J. Lin, Y.-C. Chuang, P.-C. Chou // *Materials Chemistry and Physics*. - 2013. – Vol. 138. – P. 230–237.
- [41] Bhattacharjee, S. A simplified theory for de ris flame over thick and thin fuel beds / S. Bhattacharjee, J. West, S. Dockter // *Combustion and Flame*. – 1996. – Vol. 104. – P. 66–80.
- [42] Bhattacharjee, S. Downward flame spread over poly(methyl)methacrylate / S. Bhattacharjee, M.D. King, S. Takahashi, T. Nagumo, K. Wakai // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2000. – Vol. 28. – P. 2891–2897.
- [43] Bhattacharjee, S. Correlating flame geometry in opposed-flow flame spread over thin fuels. / S. Bhattacharjee, S. Takahashi, K. Wakai, C.P. Paolini // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2011. – Vol. 33. – P. 2465–2472.
- [44] Bhattacharjee, S. Radiative, thermal, and kinetic regimes of opposed-flow flame spread: A comparison between experiment and theory / S. Bhattacharjee, A. Simsek, F. Miller, S. Olson, P. Ferkul // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2017. – Vol. 36. – P. 2963–2969.
- [45] De Ris, J.N. Spread of a laminar diffusion flame / J.N. De Ris // *Symposium (International) on Combustion*. – 1969. – Vol. 12. – P. 241–252.
- [46] Karpov, A.I. Numerical study of horizontal flame spread over PMMA surface in still air / A.I. Karpov, O.P. Korobeinichev, A.A. Shaklein, A.A. Bolkisev, A. Kumar, A.G. Shmakov // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – Vol. 144. – P. 937–944.
- [47] Bhattacharjee, S. Structure of downward spreading flames: a comparison of numerical simulation, experimental results and a simplified parabolic theory / S. Bhattacharjee, M.D. King, C. Paolini // *Combustion Theory and Modelling*. – 2004. – Vol. 8 – P. 23–39.
- [48] Singh, A.V. Local Burning Rates and Heat Flux for Forced Flow Boundary-Layer Diffusion Flames / A.V. Singh, M.J. Gollner // *AIAA Journal*. – 2015. – Vol. 54. – P. 408–418.

- [49] Skovorodko, P.A. Experimental and numerical study of thermocouple-induced perturbations of the methane flame structure / P.A. Skovorodko, A.G. Tereshchenko, D.A. Knyazkov, A.A. Paletsky, O.P. Korobeinichev // *Combustion and Flame*. – 2012. – Vol. 159. – P. 1009–1015.
- [50] kliment, PRINTRUN 2.X, (2022). <https://github.com/kliment/Printrun> (доступно 8 Апреля, 2022).
- [51] McBride, B.J.G. Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species 1993 // <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19940013151> (доступно 3 июля, 2022).
- [52] Paletsky, A.A. Flame structure of HMX/GAP propellant at high pressure / A.A. Paletsky, O.P. Korobeinichev, A.G. Tereshchenko, E.N. Volkov, P.D. Polyakov // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2005. – Vol. 30. – P. 2105–2112.
- [53] Korobeinichev, O.P. Kinetics of thermal decomposition of PMMA at different heating rates and in a wide temperature range / O.P. Korobeinichev, A.A. Paletsky, M.B. Gonchikzhapov, R.K. Glaznev, I.E. Gerasimov, Y.K. Naganovsky, I.K. Shundrina, A.Yu. Snegirev, R. Vinu // *Thermochimica Acta*. – 2019. – Vol. 671. – P. 17–25.
- [54] Weller, H.G. A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques / H.G. Weller, G. Tabor, H. Jasak, C. Fureby // *Computers in Physics*. – 1998. – Vol. 12. – P. 620–631.
- [55] Frisch, M.J. Gaussian 09 Revision A.2 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V.

- Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox // Gaussian 09. - 2009.
- [56] Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648–5652.
- [57] Trubachev, S.A. The effect of triphenyl phosphate inhibition on flame propagation over cast PMMA slabs / S.A. Trubachev, O.P. Korobeinichev, A.I. Karpov, A.A. Shaklein, R.K. Glaznev, M.B. Gonchikzhapov, A.A. Paletsky, A.G. Tereshchenko, A.G. Shmakov, A.S. Bessalova, H. Yuan, W. Xin, H. Weizhao // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2021. – Vol. 38. – P. 4635–4644.
- [58] Singh, A.V. A methodology for estimation of local heat fluxes in steady laminar boundary layer diffusion flames / A.V. Singh, M.J. Gollner // *Combustion and Flame*. – 2015. – Vol. 5. – P. 2214–2230.
- [59] Delichatsios, M.A. Exact Solution for the Rate of Creeping Flame Spread over Thermally Thin Materials / M.A. Delichatsios // *Combustion, Science and Technology*. – 1984. – Vol. 44. – P. 257–267.
- [60] Korobeinichev, O.P. An experimental and numerical study of thermal and chemical structure of downward flame spread over PMMA surface in still air / O.P. Korobeinichev, A.I. Karpov, A.A. Bolkisev, A.A. Shaklein, M.B. Gonchikzhapov, A.A. Paletsky, A.G. Tereshchenko, A.G. Shmakov, I.E. Gerasimov, A. Kumar // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2019. – Vol. 37. – P. 4017–4024.
- [61] Delzeit, T. Influence of edge propagation on downward flame spread over three-dimensional PMMA samples / T. Delzeit, L. Carmignani, T. Matsuoka, S. Bhattacharjee // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2019. – Vol. 37. – P. 3203–3209.

- [62] Ranga, R.H.R. Investigation of the structure and spread rate of flames over PMMA slabs / H.R. Rakesh Ranga, O.P. Korobeinichev, A. Harish, V. Raghavan, A. Kumar, I.E. Gerasimov, M.B. Gonchikzhapov, A.G. Tereshchenko, S.A. Trubachev, A.G. Shmakov // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – Vol. 130. – P. 477–491.
- [63] Shaklein, A.A. Two-step gas-phase reaction model for the combustion of polymeric fuel / A.A. Shaklein, A.A. Bolkisev, A.I. Karpov, O.P. Korobeinichev, S.A. Trubachev // *Fuel*. – 2019. – Vol. 255. - 115878.
- [64] Lee, L.-H. Mechanisms of thermal degradation of phenolic condensation polymers. I. Studies on the thermal stability of polycarbonate / L.-H. Lee // *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. – 1964. - Vol. 2 – P. 2859–2873.