

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Трубачева Станислава Альбертовича «Влияние фосфоросодержащих антипиренов на горение полиметилметакрилата»,
представленную к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Актуальность темы диссертации

Проблема пожарной опасности остается одной из важнейших проблем мирового сообщества уже многие десятилетия. Несмотря на достаточно большое внимание к задачам пожарной защиты во всех развитых государствах число пожаров не только не уменьшается, но в большинстве стран увеличивается. Растет, соответственно, и объем ущерба, причиняемого пожарами. Последнее во многом обусловлено большой группой объективных причин. К ним можно отнести стабильный рост энергопотребления и, соответственно, увеличения числа приборов, аппаратов и машин, используемых в каждом домохозяйстве. Значимым фактором является использование группы горючих материалов (древесина, полимерные материалы, ткани, картон и др.). Кроме того существенно снижается качество среднего образования во всех государствах мирового сообщества, вследствие чего незнающие физики и химии люди перестают бояться последствий своих опасных действий в быту и на производстве. К таким, например, относится курение в не положенных местах, оставление включенными длительное время электронагревательных приборов, неправильная эксплуатация последних, перегрузка электропроводки бытовых и служебных помещений, эксплуатация неисправного электрооборудования и многие другие причины. В этой связи усилия государственных служб противопожарной защиты оказываются во многих случаях недостаточны для предотвращения возгораний и их развития – трансформации в пожары.

Службы пожарной защиты в основном занимаются тушением пожаров, т.к. их работа по профилактике пожаров во многих случаях частью населения воспринимается неадекватно. По этим причинам основным способом борьбы с возгораниями и пожарами является, скорее всего, снижение горючести основных отделочных и строительных материалов. Идеальным было бы решение этой задачи, обеспечивающее режим пиролиза, например, полимерных (композиционных в том числе) материалов с выделением газообразных продуктов, недостаточным для самоподдерживающегося (без притока теплоты других источников энергии) горения. Для решения такого рода задач необходимы знания о возможных механизмах подавления горения полимеров (в том числе и в первую очередь зажигания) с использованием специальных добавок – антипиренов. Но к настоящему времени опубликовано очень мало информации о механизмах физических и химических процессов, протекающих при интенсивном разложении горючих полимерных материалов с добавками антипиренов. По этим причинам тема диссертации С.А. Трубачева, цель которой – выявление влияния метода приготовления

полиметилметакрилата на его горение, термическое разложение, эффективность добавок антипиренов, а также определение и исследование механизма действия фосфоросодержащих антипиренов на горение и термическое разложение полиметилметакрилата на примере антипиренов трифенилфосфата и 9, 10-дегидро, 9-окса, 10-фосфофенантрена, 10-оксида, безусловно актуальна.

Общая характеристика диссертации.

Диссертация С.А. Трубачева состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы. Объем рукопись – 98 страниц текста. Рукопись включает 34 рисунка и 7 таблиц. Список цитируемой литературы включает 64 наименования.

Во введении автор обосновывает актуальность работы; формулирует новизну полученных результатов, защищаемые положения. Также во введении сформулированы цель и задачи диссертационного исследования; приведен список статей, в которых опубликованы основные результаты диссертации.

В первой главе представлены результаты выполненного С.А. Трубачевым анализа современного состояния экспериментальных достаточно многочисленных исследований распространения пламени по поверхности полиметилметакрилата, а также влияния добавок антипиренов на его горючесть. Показано, что практически все известные статьи с результатами изучения влияния добавок антипиренов на горючесть полиметилметакрилата содержат полученные только по результатам экспериментов данные. При этом, как правило, используются методики стандартных тестов на горючесть. Результатов анализа структуры пламен полимеров с добавками антипиренов практически нет. В этой главе также приведены сведения о современных подходах к численному моделированию распространения пламени по поверхности полимеров. Показано, что в основном применялись упрощенные модели кинетики газофазного горения метилметакрилата (на базе одностадийной реакции).

Во второй главе приведены описания методики экспериментальных исследований и объектов изучения. Задачей многих экспериментов было изучение закономерности распространения пламени по горизонтальной поверхности полиметилметакрилата с добавками антипиренов. Для регистрации температур пламени использовались микротермопары. Значения теплового потока к поверхности полимера рассчитывались по результатам измерения температур и известной теплопроводности смеси газов вблизи поверхностного горения. Для анализа структуры диффузионного пламени использовался масс-спектрометрический комплекс с кварцевым звуковым зондом. Также проводилось измерение интенсивности сигналов ОН радикалов пламени литых пластин полиметилметакрилата с добавкой антипирена и без добавок. Кроме этого проводились термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия. Определялись и константы скорости пиролиза исследованных полимеров в одностадийном приближении.

В третьей главе представлено описание численных методов и подходов, использовавшихся в работе при анализе распространения пламени по твердым горючим материалам с добавками антипиренов и без добавок. Моделирование было проведено А. Шакленным и А.Карповым в рамках двумерной постановки задачи тепломассопереноса и термохимических процессов. Также в этой главе приведены результаты квантово-химических расчетов, выполненных на кластере «Сергей Королев».

Четвертая глава посвящена описанию основных результатов диссертационного исследования автора по установлению закономерностей процессов термического разложения и распространению пламени по поверхности исследовавшихся материалов. Установлены скорости распространения пламени, скорости потери массы, размеры зон пиролиза и значения теплового потока при горизонтальном распространении пламени по поверхности образцов исследовавшегося полимерного материала с добавками и без добавок. Результаты выполненных автором диссертации экспериментов показывают, что при введении добавок фосфоросодержащих антипиренов имеет место заметное снижение массовой скорости горения, скорости распространения пламени, размеров зоны пиролиза и высоты пламени. Сформулирована гипотеза о том, что антипирен трифенилфосфат существенно влияет на скорости реакций в газовой фазе, но не влияет на интенсивность пиролиза полимера. В тоже время добавка другого использовавшегося антипирена ДОПО привела к заметному увеличению температуры максимума скорости термического разложения полиметилметакрилата с этой добавкой. С использованием микрозондов и микротермопар зарегистрированы распределения температур по двум пространственным координатам в пламени и распределения основных компонент газовой смеси при горизонтальном распространении пламени по исходному ПММА и с добавкой трифенилфосфата. По результатам экспериментов автора сделан вывод, что добавка 20% трифенилфосфата в состав ПММА приводила к самотушению образца полимера. Из сопоставления результатов экспериментальных исследований автора и расчетов его коллег установлено, что предельная концентрация антипирена трифенилфосфата, при которой полиметилметакрилат может гореть на воздухе не превышает 10,3% по массе. Также установлено, что скорость распространения пламени по поверхности литого ПММА заметно (на 23%) ниже, чем по ПММА горячего прессования. Показано, что добавки использовавшихся в исследованиях автора антипиренов снижают скорость распространения пламени, массовую скорость горения, высоту пламени, тепловой поток и размер зоны пиролиза для литого ПММА. Эксперименты показали также, что при добавке трифенилфосфата в состав литого ПММА в горизонтально распространяющемся пламени происходит уменьшение числа ОН радикалов. Максимальные концентрации ОН радикалов зарегистрированы во фронте пламени. При удалении от фронта пламени концентрация ОН уменьшается, но увеличивается число частиц сажи. На основании анализа результатов экспериментов автор сделал вывод о газофазном механизме действия антипирена ТФФ.

В заключении приведены основные результаты и выводы диссертационной работы С.А. Трубачева.

Общая методология и методика исследования

Автор диссертации выполнил большой объем сложных и трудоемких экспериментальных исследований с использованием современных методик регистрации основных характеристик исследовавшихся процессов пиролиза и горения полиметилметакрилата: микротермопарная и микрозондовая методики регистрации температур и концентраций пламени, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия детектирования короткоживущих соединений в пламени, планарная лазерно-индуцированная флуоресценция измерения относительной концентрации ОН радикалов в пламени, скоростная видеосъемка. При планировании и проведении экспериментов автор использовал современные представления о процессах горения полимеров и механизмах влияния антипиренов на горение последних. По результатам анализа и обобщения полученных результатов С.А. Трубачев сформулировал обоснованные заключения о механизмах действия фосфоросодержащих антипиренов на горение типичного термопластичного полимерного материала полиметилметакрилата.

Научная новизна полученных результатов.

Наиболее значимыми для науки и практики, по мнению оппонента, являются следующие полученные С.А. Трубачевым результаты.

1. Проведена регистрация характеристик структуры пламени полиметилметакрилата с добавкой трифенилфосфата и без добавки при горизонтальном и вертикальном распространении пламени в неподвижном воздухе.
2. Установлено снижение величины теплового потока к поверхности использовавшегося полимера при введении в материал добавки трифенилфосфата.
3. Установлено снижение скорости горения литого и приготовленного методом горячего прессования полиметилметакрилата при добавках трифенилфосфата и ДОПО.
4. Зарегистрированы фосфорсодержащие оксиды и оксикислоты в пламени, распространяющемся по поверхности полиметилметакрилата с добавкой трифенилфосфата.
5. Проведена идентификация основных продуктов пиролиза ПММА и продуктов их превращений в пламени.
6. Установлено влияние добавки трифенилфосфата в ПММА на концентрацию гидроксильных радикалов в пламени, распространяющемся по поверхности полимера.
7. Установлен механизм влияния антипирена на горение ПММА.

Степень обоснованности и достоверности результатов научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Достоверность результатов своих исследований автор небезосновательно обосновывает высоким уровнем работы использовавшегося им экспериментального

оборудования и средств регистрации основных характеристик исследованных в диссертации процессов.

Практическая значимость.

Результаты исследований С.А. Трубачева могут быть использованы при проведении опытно-конструкторских работ по созданию негорючих полимерных материалов или материалов с существенно сниженной по сравнению с традиционными горючестью.

Замечания по диссертационной работе.

1. Список используемых литературных источников не производит сильного впечатления. Число работ по тематике диссертации, если судить по заявкам на гранты РФ, экспертизы которых проводил оппонент, многократно больше.

2. Результаты выполненных автором диссертации экспериментов получены с использованием современного и очень сложного регистрирующего оборудования, систематические неопределенности работы которого относительно невелики. Но случайные неопределенности, обусловлены спецификой пиролиза и горения полимеров в среде газообразного окислителя, могут быть существенны. Автор в рукописи очень мало, по мнению оппонента, внимания уделяет анализу случайных неопределенностей (погрешностей по старой терминологии). В частности трудно оценить погрешность определения концентраций веществ – на многих рисунках отсутствуют доверительные интервалы и нет соответствующих пояснений в тексте.

3. Теория эксперимента еще со времен Р. Фишера предписывает представлять результаты экспериментов в виде математических моделей, которые в дальнейшем могут использоваться на практике. Построить такие модели (чаще всего это аппроксимационные выражения в которых связаны основная характеристика процесса и основные значимые факторы) не всегда просто, но во многих случаях, как и в диссертации С.А. Трубачева, возможно. Автор диссертации эту работу не провел, хотя ряд зависимостей, например, профили концентрации веществ в пламени, можно было попытаться математизировать.

Сделанные замечания не снижают высокой в целом оценки научной и практической значимости результатов диссертации С.А. Трубачева.

Тема диссертационного исследования соответствует паспорту специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Автореферат по своему содержанию соответствует содержанию рукописи диссертации.

Основные результаты диссертационного исследования С.А. Трубачева опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации материалов кандидатских и докторских диссертаций.

Оформление диссертации в целом соответствует современным требованиям по подготовке рукописей и авторефератов кандидатских диссертаций.

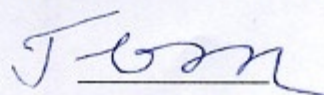
Диссертация С.А. Трубачева является законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно, содержит результаты

экспериментальных и теоретических исследований, соответствующих критерию новизны.

Заключение о соответствии диссертации критериям.

На основании анализа содержания рукописи и автореферата диссертации можно сделать заключение, что диссертация С.А. Трубачева «Влияние фосфоросодержащих антипиренов на горение полиметилметакрилата» соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 (в текущей редакции), а её автор Трубачев Станислав Альбертович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Кузнецов Гений Владимирович



доктор физико-математических наук, профессор
специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника
Профессор Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова
Инженерной школы энергетики

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, д.30,
ФГАОУ ВО НИ ТПУ, тел.: 8 (3822) 60-63-33,

tpu@tpu.ru; <http://www.tpu.ru/>

E-mail: marisha@tpu.ru

тел.: 8(3822)60-62-48

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Г.В. Кузнецова удостоверяю:

Ученый секретарь Национального
исследовательского Томского
политехнического университета
05.10.2023



Кулинич Е. А.