

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор,

чл.-корр. РАН

Кузьмин С. В.

«09»

2023

**ОТЗЫВ
ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**



Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» на диссертационную работу Трубачева Станислава Альбертовича *«Влияние фосфоросодержащих антипиренов на горение полиметилметакрилата»*, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

1. Актуальность темы диссертации

Диссертация Трубачева Станислава Альбертовича посвящена детальному экспериментальному и численному изучению механизма влияния фосфорсодержащих антипиренов на горение и термическое разложение полимера полиметилметакрилата (ПММА).

В настоящее время увеличилось использование полимеров в быту и во многих областях производства. Однако существенным ограничением в области применения полимеров является их высокая пожароопасность. Поэтому актуальность данного исследования состоит в изучении механизма действия огнетушащих добавок (антипиренов) в состав полимерных материалов, что является важной задачей как с фундаментальной, так и практической точки зрения. Кроме того, важной задачей является построение модели, способной описать поведение полимерных материалов в условиях пожаров, в том числе полимеров с добавками антипиренов.

В данной работе применялись оригинальные экспериментальные контактные методы (микрозондовые и микротермопарные методики) и бесконтактные методы (ПЛИФ) диагностики пламени полимеров, а также проведено *ab initio* моделирование путей разложения антипирена трифенилфосфата (ТФФ) и предложена модель влияния этого антипирена на ингибирование горения.

2. Научная новизна исследований и полученных результатов

В диссертационной работе Трубачева С.А. получен ряд результатов, обладающих научной новизной. Среди них наиболее важные следующие:

- 1) Измерена структура пламени полиметилметакрилата с добавкой трифенилфосфата и без неё при горизонтальном и вертикальном распространении пламени в покоящемся воздухе, обнаружено снижение величины падающего теплового потока при добавлении трифенилфосфата;
- 2) Измерена скорость горения литого ПММА и ПММА, приготовленного методом горячего прессования, в покоящемся воздухе при добавках трифенилфосфата и ДОПО;
- 3) Установлено влияние метода приготовления ПММА на его термическое разложение и горение;
- 4) Измерены и идентифицированы фосфорсодержащие оксиды и оксикислоты в пламени, распространяющемся по ПММА с добавкой ТФФ, идентифицированы основные

вещества – продукты реакции пиролиза ПММА и продукты их превращений в пламени. Установлено влияние добавки ТФФ в ПММА на снижение концентрации гидроксильных радикалов в пламени, распространяющемся по ПММА;

5) Установлен механизм действия антипирена ТФФ на снижение горючести ПММА, а именно газофазный механизм действия продуктов разложения ТФФ путём участия в реакциях рекомбинации радикалов в пламени.

3. Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Обоснованность и 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, а также достигнутой воспроизводимостью результатов. Значимость обсуждений и выводов в работе была признана мировым научным сообществом, что подтверждается 7 публикациями в рецензируемых международных журналах.

4. Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы Трубочева С.А. 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, что необходимо для проверки численных моделей распространения и тушения пожаров. 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, меньшей пожарной опасностью. Последнее является критически важным в современном мире, так как использование полимеров в различных отраслях производства неуклонно растёт.

5. Рекомендации по использованию диссертации

Результаты диссертации рекомендуется к использованию в организациях, проводящих исследования в области химии ингибиторов горения, а также разработки огнестойких полимерных материалов: Самарском национально-исследовательском университете им. С.П. Королева, Волгоградском государственном техническом университете, Сибирском научно-исследовательском институте авиации имени С. А. Чаплыгина, Национальном исследовательском Томском политехническом университете, ЦИАМ имени П.И. Баранова, НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ.

6. Общая характеристика работы

Цели работы заключались в следующем:

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.

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.

В первой главе приведён обзор современной литературы, в котором обсуждаются работы по экспериментальному изучению распространения пламени по ПММА,

влиянию добавок антипиренов на его горючесть, а также работы по моделированию распространения пламени по полимерам.

Вторая глава является экспериментальной частью, в которой приведены основные характеристики исследуемых объектов: литого ПММА и ПММА, приготовленного методом горячего прессования, без добавок и с добавками антипиренов ТФФ и ДОПО; представлены методики определения тепловой и химической структуры пламени микротермопарным и микрозондовым методами отбора, а также методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии; представлена методика измерения падающего теплового потока из пламени в поверхность полимера с помощью датчика теплового потока; описана методика измерения концентрации ОН радикалов с помощью метода планарной лазерно-индуцированной флуоресценции.

В третьей главе представлено описание численной модели распространения пламени по ПММА с добавкой антипирена ТФФ и без неё. Модель учитывает тепло- и массоперенос, пиролиз, одностадийную химическую реакцию сгорания продуктов пиролиза. Учёт действия ТФФ в газовой фазе осуществлён путём введения корректирующего множителя в зависимость скорости реакции от температуры. Также в этой главе приведено описание применения методов квантовой химии к расчёту путей термического разложения молекулы ТФФ в целях поиска конечных продуктов.

В четвёртой главе представлены результаты и обсуждение полученных данных. Проведены экспериментальные исследования распространения пламени сверху-вниз, включая измерение структуры пламени зондовыми (микротермопарные, микрозондовые методики, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, датчик теплового потока) и бесконтактными (планарная лазерно-индуцированная флуоресценция) методами, по горизонтально и вертикально (сверху-вниз) расположенным поверхностям пластин ПММА и ПММА с добавкой фосфорсодержащего антипирена трифенилфосфата (ТФФ). 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. ТФФ эффективно снижает горючесть литого ПММА и ПММА, приготовленного методом горячего прессования. Антипирен 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 ПММА, приготовленного методом горячего прессования, выше, чем литого ПММА, но эффект добавки ТФФ и ДОПО на снижение скорости горения ПММА, приготовленного методом горячего прессования, больше, чем литого ПММА. Результаты экспериментальных данных сравнивались с результатами численного моделирования распространения пламени по горизонтально расположенной поверхности ПММА и ПММА с добавкой антипирена трифенилфосфата. Модель адекватно описывает как детальные характеристики пламени (такие как распределение концентраций веществ и температуры в пламени), так и глобальные параметры, как скорость распространения пламени по ПММА, ПММА+10%ТФФ. 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. С помощью ПЛИФ было показано, что при добавке ТФФ в состав ПММА максимальная концентрация радикалов ОН в пламени значительно снижается в соответствии с газофазным механизмом ингибирования фосфорсодержащими антипиренами. Все полученные данные свидетельствуют в пользу газофазного механизма действия антипирена трифенилфосфата.

Работа Трубочева С.А. выполнена на высоком научном уровне, обладает целостностью и комплексностью. В работе решены все поставленные научные задачи, а

объем диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к научно-квалификационной работе на соискание степени кандидата наук. Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию. Достоверность результатов и личный вклад автора не вызывает сомнений.

Тем не менее, можно отметить несколько замечаний/вопросов:

1. В Разделе 2.1, где описываются объекты исследования не указаны их теплофизические характеристики. В таком случае, какие характеристики применялись при моделировании горения ПММА и ПММА+ТФФ?
2. Не указаны размеры микрозонда. Мог ли микрозонд возмущать пламя? Если да, то как это повлияло на результаты измерений?
3. В работе приведено всестороннее изучение добавки ТФФ в ПММА, хотя ДОПО, как утверждается, является более эффективным ингибитором. Почему добавке ДОПО уделено меньше внимания?
4. На рисунках с измеренными профилями температуры не нанесены планки погрешностей. На сколько эффект снижения температуры в пламени добавкой ТФФ превышает погрешность измерений?
5. В какой степени применимо использование одной макрореакции в газовой фазе для моделирования распространения пламени по ПММА?

Указанные замечания не снижают ценности диссертационного исследования.

На основании вышеизложенного можно заключить что, диссертационная работа Трубачева Станислава Альбертовича «Влияние фосфорсодержащих антипиренов на горение полиметилметакрилата» имеет важное значение для разработки более эффективных фосфорсодержащих антипиренов и для разработки детального механизма действия фосфорсодержащих антипиренов на горючесть полимеров. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в т.ч. п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года (в текущей редакции), а автор работы, Трубачев Станислав Альбертович, заслуживает присуждения ему степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Диссертационная работа и отзыв были рассмотрены и одобрены на расширенном заседании кафедр: «Общая и неорганическая химия» и «Химическая технология переработки эластомеров», химико-технологического факультета ВолгГТУ, протокол № 10 от 21 сентября 2023 г.

Отзыв подготовил:

Доктор технических наук по специальности
02.00.06 – Высокомолекулярные соединения
Заведующий кафедрой «Общая и
неорганическая химия», доцент

Тузиков Олег Олегович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»

Адрес: 400005, г. Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, д. 28

Тел. Телефон +7 (8442) 23-00-76

E-mail: tuzhikovoleg@mail.ru

