

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ  
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 25.10.2023, № 28

О присуждении Трубачеву Станиславу Альбертовичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация **«Влияние фосфорсодержащих антипиренов на горение полиметилметакрилата»** в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 12 июля 2023 г., протокол № 21, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, **Трубачев Станислав Альбертович**, 1995 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника ИХКГ СО РАН. В 2022 году соискатель окончил аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). С 2014 года С.А. Трубачев работает в ИХКГ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН.

*Научный руководитель* – доктор физико-математических наук, профессор **Коробейничев Олег Павлович**, главный научный сотрудник лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН.

*Официальные оппоненты:*

**Кузнецов Гений Владимирович**, доктор физико-математических наук, профессор научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ), г. Томск;

**Ломакин Сергей Модестович**, кандидат химических наук, заведующий лабораторией химической стойкости полимеров, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН), г. Москва - дали **положительные отзывы** на диссертацию.

*Ведущая организация*, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО ВолгГТУ), г. Волгоград, в своём **положительном заключении**, подписанном доктором технических наук, заведующим кафедрой «Общая и неорганическая химия», доцентом **Тужиковым Олегом Олеговичем**, утверждённом первым проректором ВолгГТУ, доктором технических наук, член-корреспондентом РАН, Кузьминым Сергеем Викторовичем, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), а её автор, Трубачев Станислав Альбертович, заслуживает присвоения ему искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности

1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания и вопросы:

(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?

Соискатель имеет 23 научных статьи (из них 7 по теме диссертации), опубликованных в международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК. Личный вклад соискателя в опубликованные работы был определяющим.

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

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/Fire and Explosion Safety. – 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. Bespalova, 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.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов. Все отзывы положительные, три содержат замечания. Отзывы поступили от:

- доктора технических наук **Барботько Сергея Львовича**, начальника сектора Пожаробезопасности лаборатории 620 Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательского институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»;
- доктора физико-математических наук, члена-корреспондента РАН **Якуша Сергея Евгеньевича**, директора Института проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук (ИпМех РАН), заведующего лабораторией термогазодинамики и горения ИпМех РАН;
- доктора физико-математических наук, профессора **Стрижака Павла Александровича**, профессора Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова, заведующего лабораторией теплопереноса ТПУ;
- кандидата технических наук **Борисова Сергея Владимировича**, доцента кафедры «Химия и технология переработки эластомеров» ВолгГТУ;
- доктора технических наук **Возмана Леонида Петровича**, главного научного сотрудника ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны» Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий России.

Из отзывов на автореферат два не содержат замечаний (**Якуш С.Е., Барботько С.Л.**). В остальных имеются следующие вопросы и замечания: 1) формулировки защищаемых положений характеризуют процесс, а не результат. Указаны ключевые слова: «обнаружение», «установление». Целесообразно отразить уникальность выносимых на защиту результатов с формулировкой отличия от ранних работ других авторов (**Стрижак П.А.**) 2) В автореферате приводятся экспериментальные данные с доверительными интервалами. Целесообразно пояснить причины представленного разброса экспериментальных данных при идентичных значениях входных параметров (**Стрижак П.А.**) 3) Указано, что разработана модель распространения пламени по поверхности материала, но в автореферате ее новизна и базовые уравнения, границы применимости не обсуждены. Целесообразно показать схему области решения, перечислить основные уравнения, краевые условия, допущения, методы решения, основные отличия от известных (**Стрижак П.А.**); 2) «литой» ПММА было бы корректнее называть ПММА, полученный блочной полимеризацией в массе (**Борисов С.В.**); 3) указана постановка слишком большого количества задач, которые можно было бы объединить (**Борисов С.В.**); 4) не отражены в разделе «Степень разработанности темы исследования» некоторые работы по теме исследования (**Вогман Л.П.**); 12) отсутствуют упоминания об испытаниях образцов ПММА толщиной 9,6 мм и не обсуждаются результаты, которые существенно отличаются от результатов, полученных с образцами ПММА толщиной 1,5 и 4,95 мм (**Вогман Л.П.**).

В **положительных отзывах** оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

**Кузнецов Г.В.:**

1. Список используемых литературных источников не производит сильного впечатления. Число работ по тематике диссертации, если судить по заявкам

на гранты РФФИ, 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.Л. Трубачева, возможно. Автор диссертации эту работу не провел, хотя ряд зависимостей, например, профили концентрации веществ в пламени, можно было попытаться математизировать.

***Ломакин С.М.:***

1. Диссертация в целом занимает 98 стр. текста, из которых на долю литературного обзора приходится всего лишь 9 страниц. На мой взгляд это недостаточно для анализа и описания основных положений диссертации. В литературном обзоре неполно отражены исследования, в области термической деструкции, механизма деполимеризации, влияния морфологии, полидисперсности (ММР), и способа синтеза ПММА. К сожалению, это не

позволило автору в полной мере подойти к изучению особенностей механизма термической деструкции ПММА и неформальному кинетическому описанию этого процесса. Можно перечислить всего лишь небольшое количество публикаций данной тематики из огромного литературного наследия, отражающих все вышеперечисленные аспекты (*приводится список литературы, см. прилагаемый к делу отзыв официального оппонента*):

2. Возможно, что вследствие этого в методической части работы недостаточное внимание уделено вопросу синтеза ПММА. В работе не приводятся данные по синтезу «литого» ПММА: концентрация инициатора полимеризации - перекиси бензоила, температурный режим, условия очистки и переосаждения, МВР полимера. Из-за этого довольно сложно перейти к разработке кинетической модели деструкции (деполимеризации) ПММА, так как его исходная структура и молекулярная масса напрямую влияют на механизм деполимеризации (по концевым группам, случайный разрыв цепи), а также на константы скорости элементарных стадий радикально цепного процесса: инициирования, развития и передачи цепи, обрыва.

3. В разделе 4.1. Термическое разложение ПММА и композиций ПММА+ТФФ представлены данные ТГА (Рис. 9, Таблица 3), которые иллюстрируют увеличение температуры максимума скорости термического разложения образцов ГП ПММА и литого ПММА и эффективных значений энергии активации, содержащих ТФФ и ДОПА. Каким образом фосфорсодержащие добавки антипиренов влияют на повышение термостабильности ПММА?

4. Добавка ТФФ и ДОПО к ГП ПММА приводит не только к увеличению энергии активации, но и к снижению предэкспоненциального множителя на 3-6 порядка соответственно (Таблица 3). Это проявление «компенсационного эффекта» или протекание пиролиза в диффузионно-контролируемом режиме в случае исходного ГП ПММА?



5. К исследованиям горючести, представленным в диссертации, особых замечаний нет, однако, было бы неплохо обратить внимание на экологические проблемы, связанные с выбросами в окружающую среду токсичных продуктов пиролиза фосфорсодержащих антипиренов.

6. В диссертации отсутствует список используемых сокращений.

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы и автореферата. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Трубачева С.А. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Трубачев С.А. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17.

*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается* компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области процессов горения полимерных материалов и методов снижения их горючести, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данных областях исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

1) Определена структура пламени полиметилметакрилата с добавкой трифенилфосфата и без неё при горизонтальном и вертикальном распространении пламени в покоящемся воздухе, обнаружено снижение величины падающего теплового потока на поверхность полимера при добавлении трифенилфосфата;

3) Установлено влияние метода приготовления образцов ПММА на его термическое разложение и горение;

4) 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.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

Выявлен механизм 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.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что получена необходимая информация 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.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:** *сделанные выводы и полученные научные результаты* основаны на квалифицированном применении современных экспериментальных методов, а также современных методов численных расчетов; проведено тщательное, где это было возможно, сопоставление полученных в работе данных и выводов с имеющимися в литературе. Значимость обсуждений и выводов в работе была признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых международных журналах.

**Личный вклад соискателя состоит в** активном участии в планировании и проведении исследований, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Кроме того, соискатель самостоятельно разработал систему 3D позиционирования и разработал программу для управления 3D сканирующим устройством для измерения структуры пламени зондовыми методами, самостоятельно провёл измерения и обработал их, самостоятельно провёл расчёты методами квантовой химии, принимал участие в разработке численной модели распространения пламени по полимерам.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 (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 термодинамическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, взрывчатого превращения; термодинамика, термохимия и макрокинетика процессов горения и взрывчатого превращения»). Соискатель Трубачев С.А. успешно ответил на все задаваемые ему в ходе заседания вопросы из зала, на замечания оппонентов, ведущей организации и в отзывах на автореферат. Соискатель согласился со всеми техническим замечаниями и пожеланиями, по научным вопросам были даны аргументированные и четкие ответы.

На заседании 25 октября 2023 г. диссертационный совет постановил: за решение научной задачи, связанной с определением влияния фосфорсодержащих антипиренов на горение полиметилметакрилата, присудить *Трубачеву Станиславу Альбертовичу* учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 12 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 17, против присуждения учёной степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Зам. председателя диссертационного совета,

д.ф.-м.н. профессор

Дзюба Сергей Андреевич

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук

Поздняков Иван Павлович

«26» октября 2023 г.