

*На правах рукописи*

ТРУБАЧЕВ Станислав Альбертович

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРЕНОВ НА ГО-  
РЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)

<b>Научный руководитель</b>	<b>Коробейничев Олег Павлович</b> доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН, г. Новосибирск
<b>Официальные оппоненты</b>	<b>Кузнецов Гений Владимирович</b> доктор физико-математических наук, профессор Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики ФГАОУ ВО НИ ТПУ, Томск <b>Ломакин Сергей Модестович</b> кандидат химических наук, заведующий лабораторией химической стойкости полимеров ИБХФ РАН, г. Москва
<b>Ведущая организация</b>	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ВолгГТУ), г. Волгоград

Защита диссертации состоится “25” октября 2023 года в 15-00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.150.01 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета 24.1.150.01; e-mail: [ref\\_dissovet@kinetics.nsc.ru](mailto:ref_dissovet@kinetics.nsc.ru).

Автореферат разослан “        ” \_\_\_\_\_ 2023 года

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



И. П. Поздняков

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## **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 исследования**

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**

С помощью оригинальных контактных методов (микронзондовые 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-фосфобензотриазин,10-оксида (ДОПО) в спокойном воздухе. Идентифицированы основные вещества (ММА, ТФФ, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) 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 радика-

лы  $\text{PO}$ ,  $\text{PO}_2$ , 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 приводятся 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. 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, 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.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обосновывается актуальность работы, рассматривается научная новизна полученных данных, степень разработанности темы исследований другими авторами, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы цели и основные положения, выносимые на защиту, приведен список основных работ, опубликованных по результатам работы.

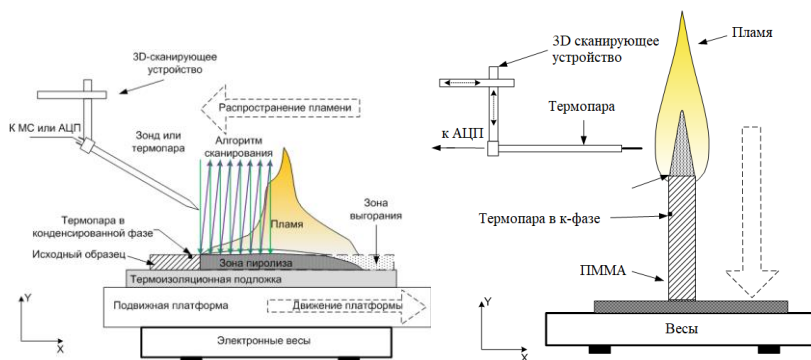
**В первой главе** приведён обзор современной литературы, в котором обсуждаются работы по экспериментальному изучению распространения пламени по полиметилметакрилату, влиянию добавок антипиренов на его горючесть, а также некоторые работы по моделированию распространения пламени по твёрдым горючим материалам. Изучение механизма горения полимеров и механизма снижения их горючести добавками антипиренов является важной задачей, как для фундаментальной, так и прикладной науки. Однако, в литературе, практически все существующие работы по изучению влияния добавок антипиренов на горючесть ПММА ограничиваются экспериментальными исследованиями с помощью стандартных тестов на горючесть. При этом детально исследовать механизм действия антипиренов на горючесть полимеров можно только при изучении структуры пламени полимеров с этими добавками. Это служило мотивацией данного исследования. Также в первой главе обсуждаются современные подходы к численному моделированию распространения пламени по полимерам. Ранее применились упрощенные модели кинетического механизма газофазного горения метилметакрилата (ММА), использующие одностадийную реакцию [1,2]. При этом моделей процесса распространения пламени по полимерам с добавками антипиренов в литературе не найдено.

**Вторая глава** посвящена экспериментальной методике и описанию объектов исследования. Представлена методика измерения падающего теплового потока из пламени в поверхность полимера с помощью датчика теплового потока;

В *разделе 2.1* приведены основные характеристики исследуемых объектов: литого ПММА и ПММА, приготовленного методом горячего прессования (ГП ПММА), без добавок и с добавками антипиренов ТФФ и ДОПО в концентрации 10-20 масс%. Образцы ГП ПММА изготавливались следующим образом: гранулы литого ПММА измельчали и смешивали с антипиреном ТФФ или ДОПО в виде порошка. 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. В качестве образцов использовались пластины длиной 200 мм, шириной 100 мм и толщиной 5 мм. 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. Для экспериментов были изготовлены пластины разной толщины (1,5; 4,95 и 9,6 мм) длиной 200 мм, шириной 50 и 100 мм. В *разделе 2.2* представлена методика измерения тепловой структуры пламени с помощью Pt/Pt+10%Rh микротермопары и методика оценки падающего кондуктивного теплового потока из пламени в поверхность полимера. В *разделах 2.3-2.4* представлены методики определения тепловой и химической



структуры пламени микротермопарным и микрозондовым методами. Схемы установок для исследования пламени при горизонтальном/вертикальном расположении образца показаны на Рисунке 1. Далее под термином «горизонтальное распространение пламени» будет пониматься распространение пламени по горизонтально-ориентированной поверхности образца в спокойном воздухе. Пластины помещались в тонкую металлическую рамку, чтобы предотвратить распространение пламени по боковым поверхностям. В случае распространения пламени по горизонтальной поверхности ПММА (Рис. 1, слева), образец устанавливался на негорючую теплоизоляционную пластину, которая устанавливалась на электронных весах для определения массовой скорости выгорания. Зажигание пластин производилось с торца пламенем пропан-бутановой горелки. Скорость распространения пламени по поверхности полимера определялась по видеозаписи эксперимента из среднего времени прохождения пламени по участку длиной 5 или 10 мм. Измерение структуры пламени начиналось только после того как скорость распространения пламени достигала стационарного значения.



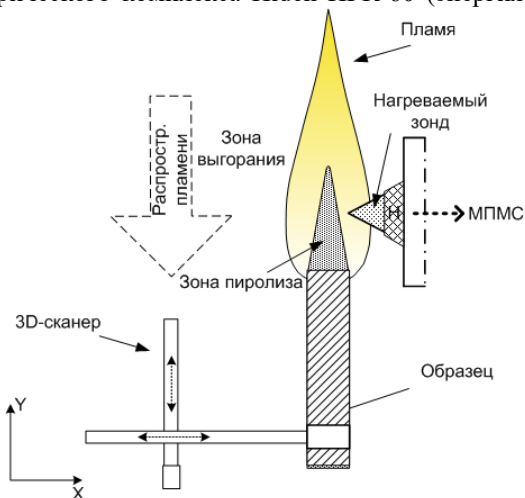
**Рисунок 1.** Схема экспериментальной установки для исследования распространения пламени по горизонтальной поверхности полимера (слева) и распространения пламени сверху-вниз (справа) по полимеру. Направление горения указано штрихованной стрелкой.

Для измерения температуры в пламени использовалась термопара Pt/Pt+10%Rh аналогичная использованной в [3], изготовленная из проволоки толщиной 50 мкм и покрытая слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной 10 мкм для предотвращения каталитических реакций на поверхности термопары. Термопара устанавливалась на трёхкоординатном сканирующем устройстве, с помощью которого осуществлялось ее перемещение в пространстве по заданной программе (Рис. 1). Значения кондуктивного теплового потока от пламени в твердый материал для фиксированного расстояния от фронта

пламени определялись по градиенту температуры и теплопроводности газа вблизи поверхности горения. Описание методики измерения полного падающего теплового потока из горизонтально-распространяющегося пламени в поверхность полимера представлена в *разделе 2.9*. Микрозонд с диаметром входного отверстия 60 мкм был закреплён на системе трёхмерного позиционирования. Он был использован для измерения концентраций основных веществ в газовой фазе. В случае горизонтального распространения пламени для стабилизации положения фронта пламени относительно микрозонда использовался подвижный столик, который с помощью шагового двигателя перемещался вместе с образцом в направлении, противоположном направлению распространения пламени со скоростью горения (Рис. 1, слева). Механизм перемещения столика включался после установления стационарного режима горения. Микрозонд перемещался со скоростью 2 мм/сек сверху-вниз (вдоль оси  $y$  – Рис. 1, слева) для получения мольных долей основных веществ в пламени (ММА, ТФФ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ).

В *разделе 2.5* представлена методика измерения структуры диффузионного пламени вертикально расположенной пластины (Рисунок 2) литого ПММА+10%ТФФ в покое в воздухе при атмосферном давлении с помощью масс-спектрометрического комплекса Hiden HPR-60 (энергия ионизирующих электронов 70 эВ). Отбор пробы проводился в режиме молекулярного пучка кварцевым звуковым зондом с диаметром отверстия  $\sim 80$  мкм, внутренним углом  $40^\circ$ , высотой конуса  $\sim 10$  мм. Для предотвращения конденсации паров ТФФ и ММА кончик зонда был нагрет до температуры  $\sim 315^\circ C$  с помощью электрического нагревателя. После того, как режим стационарного горения образца достигнут, образец перемещался к зонду с высокой скоростью с помощью системы трёхмерного сканирования.

В *разделе 2.6* приведено описание методики измерения интенсивности сигнала ОН радика-



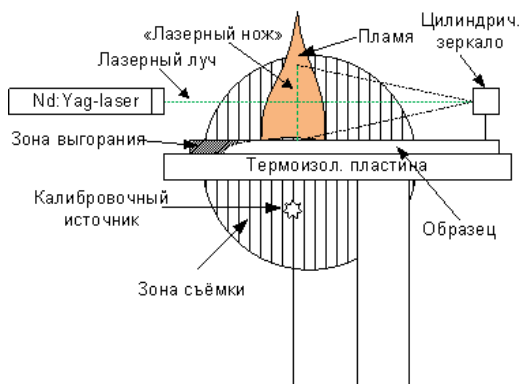
**Рисунок 2.** Схема эксперимента измерения химической структуры пламени полимера методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии.

лов в пламени литых пластин ПММА и ПММА с добавкой ТФФ с помощью планарной лазерно-индуцированной флуоресценции (ПЛИФ) при горизонтальном распространении пламени по полимерам (Рис.3). Данная установка была размещена в ЦИАМ им. Баранова, г. Москва. Исследуемые образы литого ПММА и литого ПММА+10%ТФФ устанавливали в металлическую рамку. Образцы располагались горизонтально на асбестовой подложке. Вдоль центральной линии пластины проходила плоскость лазерного луча. ПЛИФ-изображения регистрировались каждые 30 секунд сериями по 8 кадров CCD камерой (на Рис. 3 область захвата изображения показана в виде заштрихованного круга), установленной перпендикулярно направлению распространения пламени, после установления стационарного режима по скорости горения. Возбуждение радикалов ОН проводилось с использованием узкополосного перестраиваемого лазера на красителе, оснащенного системой удвоения частоты выходного излучения с накачкой второй гармоникой Nd:YAG-лазера. Для возбуждения радикалов ОН был выбран переход на частоте  $31342.359 \text{ см}^{-1}$  в полосе  $X3/2(V=0) \rightarrow A1(V=0)$ . Данный переход был выбран из тех соображений, что населенность его нижнего вращательного уровня слабо зависит от температуры [4]. Телескоп, образованный длиннофокусной сферической линзой и короткофокусным алюминиевым цилиндрическим зеркалом, использовался для формирования лазерного луча в форме “ножа” толщиной  $\sim 100 \text{ мкм}$  и высотой 20 мм. Изображение из области возбуждения регистрировалось за один лазерный импульс. Длительность лазерного импульса равна  $\tau \sim 10 \text{ нс}$ , а временной интервал, в течение которого аккумулировался сигнал флуоресценции, был равен 1 мкс.

В *разделе 2.7* представлено описание методики проведения термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью синхронного ТГ/ДСК анализатора STA 409 PC (Netzsch) (TGAN) в алюминиевом тигле. Анализ проводился И.К. Шундриной, НИОХ СО РАН. В *разделе 2.8* представлена методика определения константы скорости пиролиза исследуемых полимеров в одностадийном приближении, которая затем была использована в модели (*Глава 3*).

**Третья глава** посвящена описанию численных методов и подходов, использованных в работе. *Раздел 3.1* содержит описание подхода к численному моделированию распространения пламени по твёрдым горючим материалам с добавками антипиренов и без них.

Для горизонтального распространения пламени по полимерным материалам на основе ПММА моделирование было проведено А. Шаكليном и А. Карповым (УдФИЦ УрО РАН). Модель состоит из двумерных основных уравнений для переноса массы, импульса и энергии, а также уравнений компонентов в газовой фазе и уравнений сохранения массы и энергии в 2D в твердой фазе [5].



**Рисунок 3.** Схема экспериментальной установки по измерению относительной концентрации ОН радикалов в пламени с помощью ПЛИФ-спектроскопии.

В модели пиролиз ПММА с образованием газофазного топлива (предполагается, что это мономер ПММА – метилметакрилат - ММА) описывается скоростью реакции в виде закона Аррениуса. Газофазное горение представлено одностадийной макрореакцией превращения метилметакрилата в продукты с конечной скоростью  $W_g$ . Ингибирующее влияние добавки ТФФ на горение ПММА было учтено в модели путём введения корректирующего множителя  $\gamma$ , характеризующего эффективность ингибитора, в скорость реакции  $W_g$  в газовой фазе:

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

$Y_{\text{ТФФ}}$  – исходная массовая доля ТФФ в полимере,  $Y_{\text{ММА}}$  – массовая доля метилметакрилата в газовой фазе,  $Y_{\text{O}}$  – массовая доля кислорода в газовой фазе,  $k_g$  – предэкспонент,  $E_g$  – энергия активации,  $T$  – температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

*Раздел 3.2* содержит описание ab initio расчётов термического разложения молекулы ТФФ. Для определения возможных путей мономолекулярного распада антипирена ТФФ при его термическом разложении были проведены квантово-химические расчёты с использованием метода теории функционала плотности ВЗЛР и программного обеспечения Gaussian 09 [6] на кластере «Сергей Королёв» (г. Самара).

**В четвёртой главе** приведены основные результаты по исследованию термического разложения композиций ПММА и ПММА с добавками антипиренов ТФФ и ДОПО, а также результаты по исследованию гори-

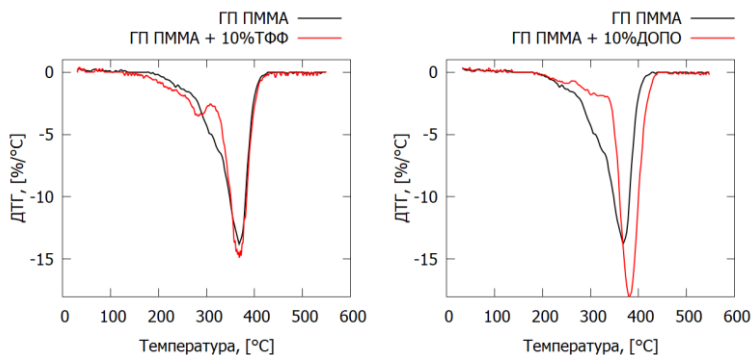
зонтального распространения пламени и распространению пламени сверху-вниз по ПММА без добавок и с добавками ТФФ и ДОПО, приготовленных методом горячего прессования и методом сополимеризации, по квантово-химическим расчётам термического разложения ТФФ, измерению интенсивности ПЛИФ сигнала ОН радикалов в пламени ПММА и ПММА+10%ТФФ.

В таблице 1 представлены значения скорости распространения пламени, скорости потери массы, длины зоны пиролиза и падающего кондуктивного теплового потока при горизонтальном распространении пламени по образцам ГП ПММА без добавок и с добавками антипиренов ТФФ, ДОПО. С добавлением ТФФ и ДОПО наблюдается заметное снижение массовой скорости горения, скорости распространения пламени, размера зоны пиролиза и высоты пламени. Эффективность добавки 10% ДОПО выше эффективности добавки 10% ТФФ на скорость распространения пламени по ГП ПММА. Было сделано предположение на основании всех полученных данных, которые будут представлены ниже, что снижение скорости распространения пламени добавками ТФФ происходит благодаря влиянию антипирена на скорость реакций в газовой фазе. При этом заметного эффекта ТФФ на скорость основной стадии термического разложения ПММА найдено не было. Максимум скорости разложения образцов ПММА и ПММА+10%ТФФ в инертной среде соответствует температуре  $369 \pm 3$  °С (Рис. 4). В то же время добавка ДОПО привела к заметному (на  $\sim 13$  К) увеличению температуры максимума скорости разложения по данным дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) (Рис.4), что соответствует снижению скорости термического разложения.

Таблица 1. Основные характеристики горизонтального распространения пламени по ГП ПММА без добавок и с добавками 10%ТФФ и 10%ДОПО.

		$v_f^a$ , мм/с	$L_p^b$ , м	$q_{cond}^{max} \text{ }^g$ , кВт/м <sup>2</sup>	$P_{cond}^d$ , Вт/м	$H_f^e$ , см
ГП ПММА	эксперимент	0.120 $\pm 0.012$	0.09 $\pm 0.01$	99 $\pm$ 24	1590 $\pm$ 390	20
	расчёт [7]	0.119	0.108	116.6	1968	-
ГП ПММА + 10% ТФФ	эксперимент	0.075 $\pm 0.008$	0.04 $\pm 0.003$	95 $\pm$ 24	550 $\pm$ 140	9
	расчёт [7]	0.073	0.048	97.9	1152	-
ГП ПММА + 10% ДОПО	эксперимент	0.033 $\pm 0.003$	0.03 $\pm 0.005$	-	-	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;  $P_{cond}^{\Delta}$  – интегральный кондуктивный тепловой поток;  $H_f^c$  – максимальная видимая высота пламени.

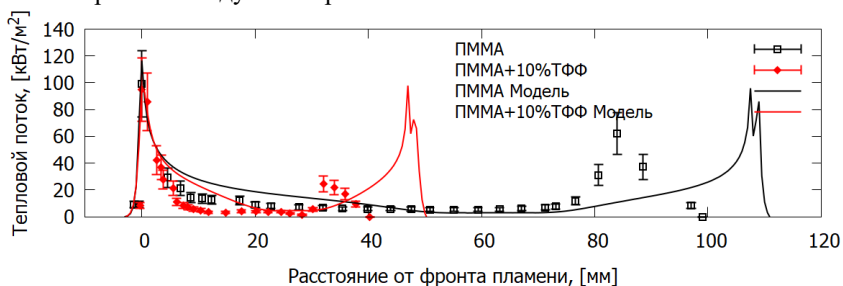


**Рисунок 4.** ТГ и ДТГ кривые для ГП ПММА и ГП ПММА+10%ТФФ в инертной среде при темпе нагрева 10 К/мин.

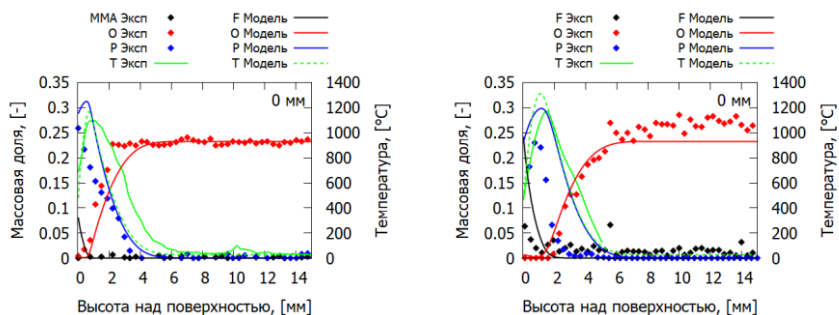
Добавка ТФФ в состав ГП ПММА привела к уменьшению градиента температуры вблизи поверхности горения, что соответствует снижению величины падающего теплового потока. Измеренный кондуктивный тепловой поток (Рис. 5) из пламени ГП ПММА+10%ТФФ, полученный из локальных вертикальных профилей температуры [7], слабо отличается от теплового потока из пламени ГП ПММА в переднем фронте пламени (~0 мм). Здесь и далее под передним фронтом пламени предполагается точка максимума падающего теплового потока, которая примерно соответствует краю видимой светящейся зоны пламени и максимуму температуры поверхности. Максимальное значение теплового потока измерено вблизи фронта пламени (на расстоянии, примерно соответствующем максимуму температуры поверхности). Для ПММА без добавок максимальный тепловой поток равен  $99 \pm 24$  кВт/м<sup>2</sup>; это значение удовлетворительно согласуется с моделированием (116,6 кВт/м<sup>2</sup>). В случае ПММА+10%ТФФ максимальный тепловой поток незначительно ниже, чем у ПММА и составляет  $95 \pm 24$  кВт/м<sup>2</sup> при расчетном значении 97,9 кВт/м<sup>2</sup>. Вдали от фронта пламени (где кислород у поверхности отсутствует) продукты разложения ТФФ ингибируют газофазное горение, поэтому на расстояниях ~5-25 мм от фронта пламени тепловой поток для ПММА+10%ТФФ меньше, чем для ПММА. В области фронта пламени продукты разложения ТФФ, попадая в газовую фазу, окисляются диффундирующим кислородом воздуха и, вероятно, не ингибируют горение, поэтому во фронте пламени падающий теп-

ловой поток при добавке ТФФ не уменьшается. Измерение с помощью датчика теплового потока показало, что во фронте пламени величина полного падающего теплового потока с экспериментальной точностью равна величине падающего кондуктивного теплового потока. При добавке ТФФ в состав ПММА не наблюдается значительного снижения максимума полного теплового потока во фронте пламени.

С помощью микрозондовой и микротермопарной экспериментальной методики были получены двумерные распределения температуры в пламени и концентраций основных веществ в газовой фазе при горизонтальном распространении пламени по ГП ПММА и ГП ПММА+10%ТФФ (рис. 6). Разработанная модель [7], несмотря на используемые упрощения, хорошо предсказывает профили температуры [7], падающий кондуктивный тепловой поток (Рис. 5) и удовлетворительно предсказывает распределения концентраций основных веществ в пламени ГП ПММА и ГП ПММА+10%ТФФ (Рис.6). Во фронте пламени (0 мм от фронта пиролиза вдоль образца) наблюдается примерно одинаковая концентрация эффективного топлива F и O<sub>2</sub> для ГП ПММА и ГП ПММА+10%ТФФ. Зоны расхода реагента для этих образцов также совпадают и составляют 1 мм. Для других расстояний от фронта пламени данные приведены в [8]. В модели предполагалось, что константа скорости газофазной реакции при добавке ТФФ уменьшается в 50 раз ( $\gamma=9.8$ ). Параметры  $k_g$  и  $\gamma$  в модели были подобраны для согласования с экспериментальными данными по скорости распространения пламени. Нужно отметить, что добавка 20%ТФФ в состав ГП ПММА приводила к самогашению образца в эксперименте. В модели при  $\gamma=9.8$  и доли ТФФ в полимере равной  $Y_{TRP} = 0.2$  распространение пламени невозможно, так как скорость газофазной реакции  $W_g$  (1) формально становится меньше нуля. Таким образом, модель предсказывает, что предельная концентрация антипирена ТФФ, при которой образец ГП ПММА может гореть на воздухе не превышает ~10.3 масс%.



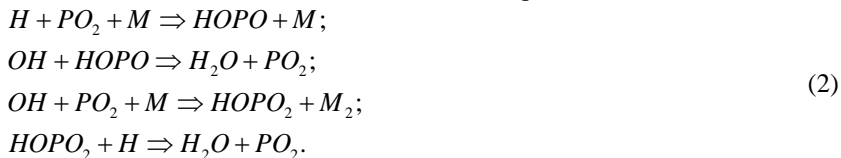
**Рисунок 5.** Оцененный с помощью термопар и рассчитанный кондуктивный тепловой поток из пламени в поверхность композитов ГП ПММА и ГП ПММА+10% ТФФ.



**Рисунок 6.** Профили концентраций веществ в пламени ГП ПММА без добавок (слева) и ГП ПММА+10%ТФФ (справа) в направлении, нормальном к поверхности горения (во фронте горения – т.е. 0 мм от фронта).

Модель хорошо описывает поведение ММА, кислорода и продуктов горения для ГП ПММА. В случае ГП ПММА+10%ТФФ для продуктов наблюдается расхождение с экспериментом. Это связано с тем, что продукты разложения ТФФ присутствуют в газовой фазе, но они не были измерены. В то же время в модели они также не были учтены. Из дополнительных численных расчетов было выявлено, что использование кинетики пиролиза ГП ПММА + 10%ТФФ вместо кинетики пиролиза ГП ПММА приводило к увеличению скорости 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 ГП ПММА в конденсированной фазе можно пренебречь.

Молекула ТФФ в своём составе содержит атом фосфора. С помощью квантово-химических расчётов было определено, что в инертной среде (вблизи поверхности горения) основными продуктами разложения ТФФ являются радикалы  $PO$  и  $PO_2$ . Вступая в реакции рекомбинации с  $H$  и  $OH$ , они приводят к обрыву цепей окисления ММА в пламени, т.е. ингибированию пламени в соответствии с механизмом, предложенным в [9]:



Экспериментально получено, что скорость распространения пламени по литому ПММА заметно (~23%) ниже, чем по ПММА горячего прессования, и близка к скорости, полученной в [3,10–12]. Как можно видеть из Таблицы 2, добавка антипиренов ТФФ и ДОПО снижают скорость рас-



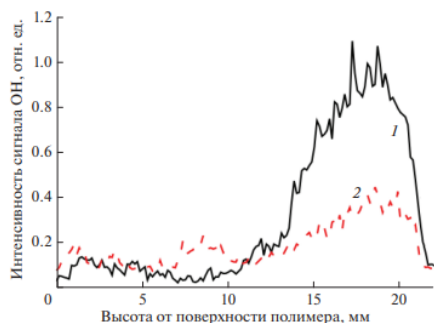
пространения пламени, массовую скорость горения, высоту пламени, падающий тепловой поток и размер зоны пиролиза для литого ПММА аналогично случаю ГП ПММА. Добавка 10% ДОПО привела к более значительному снижению скорости распространения пламени по литому ПММА, чем добавка 10% ТФФ и 20% ТФФ. При добавке 20% ДОПО распространения пламени в спокойном воздухе не наблюдалось.

Таблица 2. Основные характеристики горизонтального распространения пламени по композициям литого ПММА.

Образец	Ширина образца, мм	Скорость распространения пламени, мм/с	Длина зоны пиролиза, мм
Литой ПММА	50	0,085±0,006	70±8
	100	0,094±0,005	75±8
Литой ПММА + 10% ТФФ	50	0,045±0,004	24±3
	100	0,065±0,005	40±4
Литой ПММА + 20% ТФФ	50	0,046±0,004	23±3
	100	0,057±0,005	38±5
Литой ПММА + 10% ДОПО	100	0,033±0,003	-

С помощью методики планарно-индуцированной флуоресценции (ПЛИФ) показано, что при добавке ТФФ в состав литого ПММА в горизонтально-

распространяющемся пламени наблюдается уменьшение количества ОН радикалов. На Рис. 7 представлены осреднённые нормированные 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. При горении ПММА и ПММА



**Рисунок 7.** Распределение концентрации ОН радикалов в пламени ПММА (1), ПММА+10%ТФФ (2) в зависимости от расстояния от поверхности полимера.

с добавками антипиренов ~99% исходного топлива попадает в газовую фазу, то есть образования углеродистого каркаса не происходит. Проведенный с помощью сканирующей электронной микроскопии элементный анализ сажи (методом энергодисперсионного рентгеновского анализа), образовавшейся при горении образцов литого ПММА с содержанием добавки антипирена 20%ТФФ (содержание фосфора в образце 1,89%) показал, что количество фосфора в саже составляет 0,3% от исходной массы образца. Следовательно, большая часть фосфора перешла в газовую фазу, а меньшая часть участвует в процессе сажеобразования. Эти данные свидетельствуют в пользу газофазного механизма действия антипирена ТФФ.

Макроскопические и детальные данные, полученные при распространении пламени сверху-вниз по вертикальной пластине ПММА с добавкой ТФФ и без нее, также свидетельствуют в пользу газофазного механизма действия ТФФ как антипирена. В Таблице 3 показана экспериментально определенная скорость распространения пламени для образцов с добавкой ТФФ и без неё как функция расстояния от верхнего края (точки воспламенения) образца. При добавлении 10% ТФФ к пластине из ПММА толщиной 1,5 и 4,95 мм соответственно достигается снижение установившейся скорости распространения пламени на ~ 30-35% и 50-60%. При увеличении концентрации ТФФ до 20% в образце толщиной 4,95 мм скорость распространения пламени дополнительно уменьшается, однако разница не столь значительна, как разница между результатами для образцов с добавкой ТФФ 0% и 10% для этого случая. Кроме того, добавка антипирена приводит к уменьшению ширины зоны пламени, размеру зоны пиролиза, снижению теплового потока из пламени в поверхность горения, что приводит к снижению скорости распространения пламени (Таблица 3).

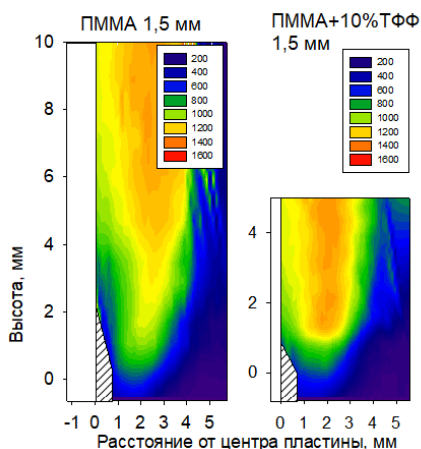
Таблица 3. Основные характеристики распространения пламени сверху-вниз по композициям литого ПММА.

Содер. ТФФ%	Толщина, мм	Скорость распростран. пламени, мм/с	Ширина зоны пиролиза, мм	Интегральный кондуктивный тепловой поток, Вт/м
0	1,5	0,11±0,01	3±0.4	75±19
10	1,5	0,073±0,005	1±0.4	22±6
0	4,95	0,065±0,005	9±0.9	381±95
10	4,95	0,04±0,005	4±0.4	146±37
20	4,95	0,03±0,002	5±0.5	69±17

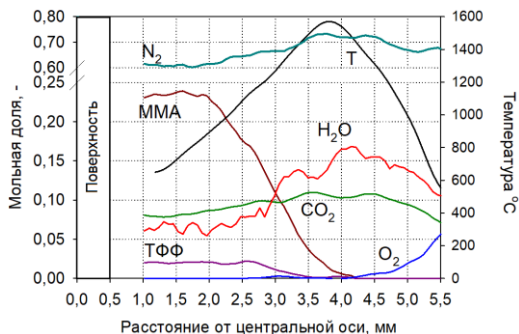
0	9,6	0,055±0,003	18±1.8	474±118
10	9,6	0,03±0,003	9±0.9	219±55

При добавке антипирена ТФФ наблюдается снижение падающего кондуктивного теплового потока (оцененного с помощью температурных измерений в газовой фазе) [8], что приводит к снижению скорости распространения пламени [5,7,8]. На рисунке 8 представлены измеренные двумерные распределения температуры в пламени тонких пластин литого ПММА и ПММА+10% ТФФ. Для пластин толщиной 4,95 мм распределения представлены в [8]. С помощью установки с молекулярно-пучковой системой отбора пробы была измерена структура пламени, распространяющегося сверху-вниз по пластине литого ПММА + 10% ТФФ. На рисунке 9 представлены профили концентрации основных веществ в пламени (ММА, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ТФФ) и температурный профиль, измеренный тонкой термопарой. ММА расходуется на расстоянии чуть более 2 мм от центральной линии образца. В этот момент температура составляет ~ 950°C, в то время как ТФФ начинает потребляться значительно при более высокой температуре (~ 1150°C) и на большем (> 2,7 мм) расстоянии. Полное расходование ММА и ТФФ происходит при отсутствии кислорода на расстоянии ~ 3,5 мм до максимума температуры.

Массовые пики, соответствующие таким веществам, как C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, НОРО<sub>2</sub>, НОРО, РО<sub>2</sub> и РО также были детектированы и измерены их интенсивности с учетом вклада от осколочных пиков ТФФ, однако из-за невозможности провести калибровку по этим веществам, их концентрации не были определены [8]. Их присутствие предполагает, что они участвуют в реакциях рекомбинации радикалов Н и ОН в соответствии с механизмом (2). Кроме того, наличие ненулевой интенсивности пиков, соответствующих РО, РО<sub>2</sub> радикалам вблизи поверхности, подтверждают результаты квантово-химических расчётов.



**Рисунок 8.** Двумерное распределение температуры в пламени литых композиций ПММА.



**Рисунок 9.** 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.

Последующие реакции с их участием могут привести к образованию фосфорсодержащих оксикислот НОРО и НОРО<sub>2</sub>, ответственных за ингибирование окисления ММА. Это указывает на правильность предположения о газофазном механизме действия ТФФ как антипирена [13,14]. Эффект действия добавки ТФФ на процесс горения учтён в модели [7] с помощью относительно простого уменьшения константы скорости газофазной макрореакции окисления ММА в пламени. Образовавшиеся в ходе термического разложения ТФФ радикалы РО, РО<sub>2</sub> участвуют в реакциях рекомбинации с Н и ОН радикалами (2), приводя к снижению концентрации последних, что было экспериментально подтверждено измерениями с помощью ПЛИФ спектроскопии (Рис. 7). Из полученных данных можно сделать вывод, что основным местом действия ТФФ как антипирена является газовая фаза, а основным механизмом действия – ингибирование процессов окисления топлива в пламени за счёт гибели радикалов в реакциях их рекомбинации с фосфорорганическими соединениями. В то же время ДОПО как более эффективный, чем ТФФ антипирен, вероятно, влияет на горючесть ПММА как в конденсированной, так и в газовой фазе, что подтверждается результатами термогравиметрического анализа (Рис. 4).

## 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 РО<sub>2</sub>, 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-носителей цепей реакций с РО и РО<sub>2</sub>. 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.

### **Публикации автора по теме диссертации**

Данные, использованные в диссертации, опубликованы в 7 научных статьях, входящих в WoS, Scopus и рекомендованных ВАК.

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.

## Тезисы докладов автора по теме диссертации

1. **Трубачев С.А.**, Коробейничев О.П., Карпов А.И., Шаклеин А.А., Палецкий А.А., Терещенко А.Г., Шмаков А.Г., Глазнев Р.К., Wang Xin, Hu Yuan, Hu W.Z.. Ингибирующий эффект добавки трифенилфосфата на распространение пламени по полиметилметакрилату. // Горение топлива: теория, эксперимент, приложения: Сб. тезисов докладов XI Всерос. конф. с междунар. участием, Новосибирск, 9–12 ноября 2021 г. – Новосибирск: ИТ СО РАН, 2021. – 172 с., ISBN 978-5-89017-069-9.

2. Якуш С.Е., Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Большова Т.А., **Трубачев С.А.** Численное исследование горения ПММА на основе редуцированной кинети-

ческой схемы. // Горение топлива: теория, эксперимент, приложения: Сб. тезисов докладов XI Всерос. конф. с междунар. участием, Новосибирск, 9–12 ноября 2021 г. – Новосибирск: ИТ СО РАН, 2021. – 172 с., ISBN 978-5-89017-069-9.

3. Коробейничев О.П., **Трубачев С.А.**, Глазнев Р.К., Палецкий А.А., Шмаков А.Г., Терещенко А.Г., Карпов А.И., Шаклеин А.А., Гончикжапов М.Б., Кострица С.А., Кобцев В.Д., Смирнов В.В., Hu Yuan, Wang Xin. Экспериментальное исследование и численное моделирование распространение пламени по полимерам с добавками антипиренов и без них. // Сборник тезисов Международной научной конференции "Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии". Тезисы докладов. / [отв. ред. - М.П. Березин]. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2021. – 457 с. ISBN 978-5-6044508-5-7

4. **Trubachev S.**, Korobeinichev O., Gonchikzhapov M., Paletsky A., Shmakov A., Tereshchenko A., Karpov A., Hu Y., Wang X., Hu W., The experimental study and numerical modeling of the impact of DOPO and TPP flame retardants on reducing the flammability of cast and extruded PMMA // 3rd Asia-Oceania Symposium for Fire Safety Materials Science and Engineering (AOFSM'3) October 26, 2019, Shanghai, China

5. **С.А. Трубачев**, О.П. Коробейничев, А.И. Карпов, Р.К. Глазнев, А.А. Шаклеин, М.Б. Гончикжапов, А.А. Палецкий, А.Г. Терещенко, А.С. Беспалова, Я. Ху, К. Вэнг, В. Ху., Механизм снижения горючести пмма путём добавки антипирена ТФФ. // Сборник тезисов докладов IX Международной конференции "Полимерные материалы пониженной горючести". с. 85, ISBN 5-9229-0020-X

6. **Трубачев С.А.**, Коробейничев О.П., Терещенко А.Г., Ху Я., Вэнг К., Влияние антипирена ТФФ на горизонтальное распространение пламени по поверхности ПММА. // Тезисы докладов X Всероссийской конференции с международным участием "Горение топлива: теория, эксперимент, приложения". с. 125, 2018, ISBN 978-5-89017-060-6

7. Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., **Трубачев С.А.**, Палецкий А.А., Чернов А.А., Глазнев Р.К., Терещенко А.Г., Шундрин И.К., Карпов А.И., Шаклеин А.А., Ху Ю., Вэнг К., Механизм горения твёрдых горючих материалов и снижения их горючести добавками антипиренов // Тезисы докладов X Всероссийской конференции с международным участием "Горение топлива: теория, эксперимент, приложения". с. 60, 2018, ISBN 978-5-89017-060-6

8. **Trubachev S.**, Korobeinichev O., Karpov A., Glaznev R., Shaklein A., Gonchikzhapov M., Paletsky A., Tereshchenko A., Bepalova A., Hu Y., Wang X., Hu W.Z. "The mechanism of reducing the flammability of extruded PMMA by TPP additives." Book of Abstracts of the Ninth International Seminar on Fire and Explosion Hazards (2019) p 293, ISBN 978-5-7422-6513-3

9. **Trubachev S.**, Korobeinichev O., Snegirev A., Glaznev R., Tereshchenko A., Shmakov A., Markus E., Kuznetsov E. "Investigation of the vertical flame spread over PMMA slabs." Book of Abstracts of the Ninth International Seminar on Fire and Explosion Hazards (2019) p 294, ISBN 978-5-7422-6513-3

## Литература

1. Bhattacharjee S. et al. Correlating flame geometry in opposed-flow flame spread over thin fuels // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2011. Vol. 33, № 2. P. 2465–2472.
2. Bhattacharjee S., King M.D., Paolini C. Structure of downward spreading flames: a comparison of numerical simulation, experimental results and a simplified parabolic theory // *Combustion Theory and Modelling*. 2004. Vol. 8, № 1. P. 23–39.
3. Korobeinichev O. et al. An experimental study of horizontal flame spread over PMMA surface in still air // *Combustion and Flame*. 2018. Vol. 188. P. 388–398.
4. Eckbreth A.C. *Laser diagnostics for combustion temperature and species* /. 2nd ed. Amsterdam, The Netherlands: Gordon and Breach Publishers, c1996.
5. Karpov A.I. et al. Numerical study of horizontal flame spread over PMMA surface in still air // *Applied Thermal Engineering*. 2018. Vol. 144. P. 937–944.
6. Frisch M.J. et al. *Gaussian 09 Revision A.2*. 2009.
7. Trubachev S.A. et al. The effect of triphenyl phosphite inhibition on flame propagation over cast PMMA slabs // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2021. Vol. 38, № 3. P. 4635–4644.
8. Korobeinichev O.P. et al. Experimental and numerical studies of downward flame spread over PMMA with and without addition of tri phenyl phosphite // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2021. Vol. 38, P. 4867–4875.
9. Korobeinichev O.P. et al. Reduction of flammability of ultrahigh-molecular-weight polyethylene by using triphenyl phosphite additives // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2013. Vol. 34, № 2. P. 2699–2706.
10. Fernandez-Pello A., Williams F.A. Laminar flame spread over PMMA surfaces // *Symposium (International) on Combustion*. 1975. Vol. 15, № 1. P. 217–231.
11. Ito A., Kashiwagi T. Characterization of flame spread over PMMA using holographic interferometry sample orientation effects // *Combustion and Flame*. 1988. Vol. 71, № 2. P. 189–204.
12. Ray S.R., Fernandez-Pello A.C., Glassman I. A Study of the Heat Transfer Mechanisms in Horizontal Flame Propagation // *Journal of Heat Transfer*. 1980. Vol. 102, № 2. P. 357–363.
13. Schartel B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development? // *Materials*. 2010. Vol. 3, № 10. P. 4710–4745.
14. Jayaweera T.M. et al. Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios // *Combustion and Flame*. 2005. Vol. 140, № 1. P. 103–115.