

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию на соискание учёной степени кандидата физико-
математических наук
Трубачева Станислава Альбертовича
ВЛИЯНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРЕНОВ НА ГОРЕНИЕ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
по специальности 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

Диссертация Трубачева Станислава Альбертовича посвящена исследованию механизма действия фосфорсодержащих антипиренов на горение и термическое разложение полиметилметакрилата на примере антипиренов ТФФ и ДОПО, а также определению влияния метода приготовления полиметилметакрилата на его горение, термическое разложение и эффективность добавок антипиренов.

В рамках выполненной работы были выполнены задачи по:

1. измерению скорости распространения пламени по ПММА и ПММА с добавками ТФФ и ДОПО;
2. определению кинетики термического разложения ПММА и ПММА с добавкой ТФФ;
3. измерению структуры пламени, распространяющегося по ПММА и ПММА с добавкой ТФФ,
4. идентификации основных веществ в пламени ПММА и ПММА с добавкой ТФФ;
5. разработке модели и сравнение экспериментальных данных с результатами численного моделирования распространения пламени по ПММА и ПММА-ТФФ
6. численному исследованию путей разложения ТФФ;
7. измерению интенсивности излучения ОН радикалов в пламени ПММА и ПММА с добавкой ТФФ, пропорциональной концентрации этих радикалов.

С помощью оригинальных контактных методов (микрозондовые и микротермопарные методики) и бесконтактных методов (ПЛИФ) диагностики были проведены измерения тепловой и химической структуры пламени, скорости распространения пламени по горизонтально и вертикально (сверху-вниз) расположенным поверхностям пластин ПММА без добавки с добавкой фосфорсодержащих антипиренов трифенилфосфата (ТФФ) и 9,10-дегидро,9-окса,10-фосфофенантрен,10-оксида (ДОПО) на воздухе. Впервые проведено сопоставление экспериментальных данных с результатами оригинальной численной сопряжённой

модели распространения пламени по полимерному материалу с добавкой антипирена ТФФ. Впервые с помощью *ab initio* расчётов показано, что одними из продуктов разложения ТФФ вблизи поверхности полимера являются радикалы PO , PO_2 , участвующие в реакциях рекомбинации радикалов. Автором работы впервые экспериментально показано влияние фосфорсодержащих антипиренов ТФФ и ДОПО, обладающих разными механизмами действия на горение и распространение пламени по ПММА.

Проведенные исследования обуславливают высокую актуальность и практическую значимость данной работы.

Цель работы и задачи, поставленные в данной работе, а также полученные соискателем результаты полностью отвечают современным представлениям химической физики в области горения.

Работа включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, заключение, результаты и выводы, список литературы из 64 наименований, а также благодарности. Диссертация изложена на 98 страницах, содержит 34 рисунка и 7 таблиц. Материал диссертации обладает единством изложения и логичностью повествования.

Теоретическая значимость данной работы связана с установлением механизма действия фосфорсодержащих антипиренов в процессе горючести полимерных материалов (полиметилметакрилата) на примере антипиренов трифенилфосфата и ДОПО. Кроме того, в работе получены экспериментальные данные по распространению пламени по поверхности исходного полиметилметакрилата и с добавками ТФФ и ДОПО, включая детальные структуры пламени. Эти результаты имеют важное значение для фундаментального развития существующих механизмов горения полимеров и механизма действия огнетушащих добавок.

Практическая значимость данной работы связана с получением необходимой информации для разработки улучшенных полимерных материалов, обладающих малой пожарной опасностью. Последнее является критически важным в современном мире, так как использование полимеров в различных отраслях производства неуклонно растёт.

Результаты исследований 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. Черногловка, 2021), Горение топлива: теория, эксперимент, приложения: X Всероссийская конференция с международным участием (г. Новосибирск, 2020), IX Международная конференция "Полимерные материалы пони-женной 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).

По материалам диссертации соискателем опубликовано 7 статей в международных научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science и рекомендованных ВАК. Публикации достаточно отражают содержание диссертации. Представленный в диссертационной работе экспериментальный материал и литературный обзор содержат в себе довольно исчерпывающую информацию для понимания принципиальных особенностей области химической физики, которая затронута в диссертации.

Тем не менее, имеется замечаний из области химии ВМС и полимерного материаловедения, которые в общем не затрагивают суть диссертационной работы по специальности 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества:

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:

1. Holland, B.J., Hay, J.N. The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer*, Volume 42, Issue 11, 2001, 4825-4835
2. M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, J.L. Mieloszynsk. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curve. *Polymer Degradation and Stability* 79 (2003) 271–281
3. Y.H. Hu, C.Y. Chen, The effect of end groups on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability* 82 (2003), 81–88
4. M. Comuce, T. Rogaume, F. Richard, T. Fateh, J. Luche, P. Rousseaux, Kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) by thermogravimetry and Fourier-transform infrared spectroscopy analysis, in: Sixth International Seminar on Fire and Explosion Hazards, Weetwood Hall, Leeds, UK, April 11–16, 2010.
5. H. Arisawa, T.B. Brill, Kinetics and mechanisms of flash pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Combustion and Flame* 109 (1997) 415–426.
6. G. Lopez, M. Artetxe, M. Amutio, G. Elordi, R. Aguado, M. Olazar, J. Bilbao, Recycling poly-(methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 49 (10) (2010) 1089–1094.
7. J.E. Brown, T. Kashiwagi, Gas phase oxygen effect on chain scission and monomer content in bulk poly(methylmethacrylate) degraded by external thermal radiation *Polymer Degradation and Stability* 52 (1996) 1–10.
8. Jocelyn Luche, Thomas Rogaume, Franck Richard, Eric Guillaume. Characterization of thermal properties and analysis of combustion behavior of PMMA in a cone calorimeter. *Fire Safety Journal* 46 (2011) 451–461.
9. Ferriol, M., Gentilhomme, A., Cochez, M., Oget, N., Mieloszynski, J.L., 2003. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves. *Polym. Degrad. Stab.* 79 (2), 271e281.
10. Hirata, T., Kashiwagi, T., Brown, J.E., 1985. Thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylate): weight loss. *Macromolecules* 18 (7), 1410-1418.
11. Zeng, W.R., Li, S.F., Chow, W.K., 2002a. Preliminary studies on burning behavior of polymethyl methacrylate (PMMA). *J. Fire Sci.* 20 (4), 297-317.
12. Zeng, W.R., Li, S.F., Chow, W.K., 2002b. Review on chemical reactions of burning poly(methyl methacrylate) PMMA. *J. Fire Sci.* 20 (5), 401-433.
13. Jie Cheng, Yong Pan, Jun Yao, Xiaoping Wang, Fei Pan, Juncheng Jiang Mechanisms and kinetics studies on the thermal decomposition of micron Poly(methyl methacrylate) and polystyrene. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 40 (2016) 139-146.

2. Возможно, что в следствие 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 пересадения, 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 [Hirata, T., Kashiwagi, T., Brown, J.E., 1985. Thermal and oxidative degradation of poly (methyl methacrylate): weight loss. *Macromolecules* 18 (7), 1410-1418].
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.

Все указанные замечания не затрагивают основную суть выполненной работы и никаким образом не снижают значимости представленного соискателем исследования.

Заключение.

Диссертация Трубачева Станислава Альбертовича является законченной работой, результаты которой существенно дополняют и расширяют представления о механизме действия фосфорсодержащих антипиренов и их влияния на горение и термическое разложение полиметилметакрилата на примере антипиренов ТФФ и ДОПО. Полученные данные могут быть использованы для разработки более эффективных фосфорсодержащих антипиренов и для разработки детального механизма действия фосфорсодержащих антипиренов на горючесть полимеров. Вследствие этого, по актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора, представленная диссертация Трубачева Станислава Альбертовича полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,

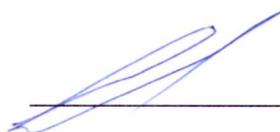
заведующий лабораторией химической стойкости полимеров ИБХФ РАН, г. Москва

Ломакин Сергей Модестович Контактные данные:

тел.: +7(905)5641874, e-mail: lomakin@sky.chph.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.06. Химия высокомолекулярных соединений.



Ломакин С. М.

Я, Ломакин Сергей Модестович, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.

Адрес места работы:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН)

119334, г. Москва, ул. Косыгина, д.4

Подпись Ломакина С.М. заверяю
Ученый секретарь ИБХФ РАН
Скалацкая Светлана Ивановна



02.10.2023