

УДК 544.032+546.18+614.841.3

МЕХАНИЗМ ОГНЕЗАДЕРЖИВАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ АЗОТ- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРЕНОВ В ПОЛИМЕРАХ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

В. В. БОГДАНОВА¹⁾, О. И. КОБЕЦ¹⁾, О. Н. БУРАЯ¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Обобщены исследования по выявлению механизма огнезадерживающего действия азот- и фосфорсодержащих замедлителей горения в синтетических карбоцепных (полиэтилен, полипропилен), гетероцепных (пенополиуретан) и природных коксующихся (древесина, торф) полимерах. В качестве замедлителей горения использованы органические и (или) неорганические азот- и фосфорсодержащие синтетические продукты. Механизм огнезадерживающего действия синтезированных замедлителей горения устанавливали по результатам исследования физико-химических, физико-механических свойств и состава продуктов термолитического разложения полимерных композиций с различным уровнем огнестойкости. Определено содержание ингибирующих элементов (азота, фосфора) в исходных и прогоревших полимерных композициях для достижения ими нормативного уровня огнестойкости. Обнаружено различие между факторами, оказывающими определяющее влияние на прекращение горения карбоцепных, гетероцепных и коксующихся полимеров. Сделан вывод о механизме синергического действия азот- и фосфорсодержащих замедлителей горения, заключающийся в участии фосфора в образовании теплоизолирующих вспененных структур в конденсированной фазе и в поступлении летучих азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу.

Ключевые слова: азот- и фосфорсодержащие замедлители горения; полиэтилен; полипропилен; пенополиуретан; древесина; торф; механизм синергического действия антипиренов.

Образец цитирования:

Богданова ВВ, Кобец ОИ, Бурая ОН. Механизм огнезадерживающего действия азот- и фосфорсодержащих антипиренов в полимерах различных классов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2023;1:3–19. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-3-19>

For citation:

Bogdanova VV, Kobets OI, Buraya ON. The mechanism of the nitrogen- and phosphorus-containing fire retardants action in polymers of various classes. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2023;1:3–19. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-3-19>

Авторы:

Валентина Владимировна Богданова – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией огнетушащих материалов.

Ольга Игоревна Кобец – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории огнетушащих материалов.

Оксана Николаевна Бурая – научный сотрудник лаборатории огнетушащих материалов.

Authors:

Valentina V. Bogdanova, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory of fire retardant materials. bogdanova@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-8557-9925>

Olga I. Kobets, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of fire retardant materials. kobetsoi@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6702-7430>

Oksana N. Buraya, researcher at the laboratory of fire retardant materials. 727989erucamide@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6241-1281>

THE MECHANISM OF THE NITROGEN- AND PHOSPHORUS-CONTAINING FIRE RETARDANTS ACTION IN POLYMERS OF VARIOUS CLASSES

V. V. BOGDANOVA^a, O. I. KOBETS^a, O. N. BURAYA^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leninhradsckaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: O. I. Kobets (kobetsoi@mail.ru)

A generalisation of studies on the identification of the mechanism of fire-retarding action of nitrogen- and phosphorus-containing flame retardants in synthetic carbochain (polyethylene, polypropylene), heterochain (polyurethane) and natural coking (wood, peat) polymers has been carried out. Synthetic ammonium metal phosphates with a wide range of physico-chemical and thermal properties were used as flame retardants. The mechanism of the fire retardant action of the synthesised products was determined from the results of a study of the physico-chemical, physico-mechanical properties and composition of the thermolysis products of polymer compositions with different levels of fire resistance. The content of inhibitory elements (nitrogen, phosphorus) in the initial polymer compositions was determined to achieve the standard level of fire resistance. A difference has been established between the factors that have a decisive influence on the cessation of combustion of carbochain, heterochain, and coking polymers. A conclusion is made about the mechanism of the synergistic action of nitrogen- and phosphorus-containing flame retardants, which consists in the participation of phosphorus in the formation of heat-insulating foam structures in the condensed phase and in the entry of volatile nitrogen-containing flame retardants's into the gas phase.

Keywords: nitrogen- and phosphorus-containing flame retardants; polyethylene; polypropylene; polyurethane foam; wood; peat; mechanism of flame retardants's synergistic action.

В настоящей работе представлены результаты исследований по выявлению механизма огнезадерживающего действия азот- и фосфорсодержащих антипиренов в полиэтилене (ПЭ), полипропилене (ПП), пенополиуретане (ППУ), а также для древесины и торфа.

Одним из основных недостатков природных и синтетических полимерных материалов (древесина, торф, ПЭ, ПП, ППУ) является их высокая горючесть. Горение полимерных материалов – это многостадийный процесс их разложения, испарения и сгорания, который можно представить как совокупность отдельных процессов, протекающих в конденсированной и газовой фазах. Выделяющееся в процессе горения тепло частично расходуется на превращение новой партии горючего материала в газообразные продукты. Горение твердых горючих материалов (ТГМ) в присутствии замедлителей горения сопровождается превращениями полимеров и антипиренов с образованием продуктов деструкции и их взаимодействия [1–12]. В основном ингибирование горения природных и синтетических ТГМ систематизировалось по отдельности [13–18], что затрудняет получение информации о факторах, оказывающих доминирующее влияние на процессы горения полимерных материалов различной химической природы, протекающие в конденсированной и газовой фазах.

В рамках выполнения цикла исследований проводились направленный синтез антипиренов и регулирование их огнезащитно-огнетушащей эффективности для синтетических карбоцепных, гетероцепных и природных коксующихся полимеров на основе определения процессов, способствующих прекращению горения этих материалов.

В качестве замедлителей горения, как правило, применяются органические и неорганические азот- и фосфорсодержащие соединения или их смеси. Они являются наиболее экологичными и не образуют токсичных продуктов термического разложения по сравнению с галогенсодержащими ингибиторами горения [19–24]. Использование в настоящем исследовании синтетических продуктов обусловлено возможностью регулировать на стадии синтеза их рецептурный состав и физико-химические свойства (образование изолирующих расплавов, вспененных структур и летучих ингибиторов горения), что отличает эти продукты от известных соединений, имеющих конечные определенные физико-химические свойства. Огнезащитную обработку древесины, торфа, ППУ проводили аммонийными металлофосфатами (АМФ) катионного и анионного состава ($[\text{NH}_4^+]$, $[\text{Me}^{2+}$, $\text{Me}^{3+}]$, $[\text{HPO}_4^{2-}$, H_2PO_4^- , $\text{PO}_4^{3-}]$), которые синтезировали по описанным методикам [25; 26]. В целях обеспечения экономичности средств защиты от пожаров и их безопасности для природных объектов в синтезе огнезащитных составов для природных горючих материалов использовали недефицитное природное минеральное сырье, имеющее следующий химический состав основных компонентов в пересчете на оксиды: трепел (70 мас. % SiO_2 , 11,5 мас. % Al_2O_3 , 1,3 мас. % CaO , 1,5 мас. % Fe_2O_3 , 0,7 мас. % MgO), мел (54,9 мас. % CaO , 43,9 мас. % CO_2), доломит (30,0 мас. % CaO , 20,5 мас. % MgO , 46,3 мас. % CO_2), бентонит (35 мас. % SiO_2 , 27,3 мас. % CaO ,

11 мас. % Al_2O_3 , 2,5 мас. % Fe_2O_3 , 0,1 мас. % TiO_2). Для придания полиолефинам огнестойких свойств использовали синергическую смесь полифосфата аммония (ПФА) и продукта А-1, полученного в результате взаимодействия при нагревании карбамида ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) и алифатического изоцианата и имеющего формулу элементарного звена $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$.

Для определения механизма огнезадерживающего действия синтезированных огнезащитных составов (ОС) проводили исследование продуктов термолитического разложения полимерных композиций с различным уровнем огнезащитных свойств. Суммарное поступление азот- и фосфорсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу (в пересчете на азот и фосфор) определяли по разнице содержания азота и фосфора в непрогретых образцах и в индивидуальных или огнезащищенных полимерах (в граммах в пересчете на 100 г композиции) с учетом потери массы образцами, прогретыми в течение 10 мин при температурах от 200 до 500 °С с интервалом 100 °С. При этом моделировали градиент температур 200–500 °С, реализующийся в горючем материале на различном расстоянии от поверхности горения ТГМ [1; 27]. Содержание азота и фосфора в твердых продуктах термообработки образцов исследовали микрохромовым методом Тюрина [28] и спектрофотометрическим методом [29] соответственно. Для определения хлора исследуемые образцы прогревали в токе азота в течение 20 мин. Выделяющийся хлороводород поглощали дистиллированной водой, содержание галогена устанавливали методом Шенигера [30].

Данные о составе газообразных продуктов термолитического разложения полиолефинов (ПП, ПЭ) и огнезащищенных композиций на их основе получали на хроматографе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором («Лабораторные приборы», Чехия). В качестве эталона использовали пропан-бутановую смесь. Количество гель-фракции в продуктах термолитического разложения огнезащищенных полиолефиновых композиций находили путем определения содержания нерастворимого полимерного остатка после кипячения исследуемых проб в ортоксилале в аппарате Сокслета [31].

Огневые испытания полиолефиновых композиций с установлением категории стойкости к горению (ПВ-0, ПВ-1, ПВ-2) проводили по ГОСТ 28157-89¹ (метод Б). Так как этот стандарт не распространяется на пластмассы, которые при воздействии пламени коробятся или подвергаются усадке, что характерно для ППУ, определение группы горючести ППУ проводили в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89² по значению максимального приращения температуры и потере массы во время огневых испытаний. Огнезащитные (потеря массы при горении (Δm_d)) и огнетушащие (удельный расход на тушение) свойства ОС для древесины устанавливали соответственно по ГОСТ 16363-98³ и лабораторной методике [32] с использованием модельных очагов пожара класса А при уменьшении в 2 раза длины и сечения деревянных брусков. Эффективность тушения торфа определяли по потере массы (Δm_t) огнезащищенными образцами при воздействии на них пламени [33]. Исходя из того что огнезащитные свойства ОС для древесины и торфа характеризовались потерей массы (Δm) огнезащищенными образцами при пламенном воздействии на них по отдельности, для оценки общего огнезащитного действия ОС использовали показатель комплексной эффективности, представляющий собой сумму Δm_d и Δm_t .

Условную вязкость реакционных компонентов ППУ марки «Изолан-125» (компонент А – полиол (ООО «Изолан», Россия); компонент Б – изоцианат (*Yantai Wanhua Polyurethanes*, Китай)) в присутствии антипирена рассчитывали согласно ГОСТ 8420-74⁴ по времени непрерывного истечения (в секундах) определенного объема материала через калибровочное сопло вискозиметра ВЗ-246 (ООО «К-М», Россия), соответствующего ГОСТ 9070-75⁵. Нагрузку разрушения образцов ППУ (30 × 20 × 10 мм), прогретых в интервале температур 300–500 °С (до постоянной массы), определяли с помощью лабораторной методики [34] по массе груза (в граммах), потребовавшегося для продавливания пенококса индентором на заданную глубину (1 мм).

Высоту вспененного слоя, как показателя термоизолирующей способности продуктов термообработки исходных ОС, измеряли после их изотермического прогрева при 350 °С в течение фиксированного времени [35]. Коэффициент растекаемости расплавов ОС по длине (F_L), характеризующий экранирующие свойства ОС для лесных горючих материалов, древесины и торфа, определяли согласно ГОСТ Р 50045-92⁶. Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры поверхности срезов коксовых остатков ППУ после огневых испытаний исходных и огнезащищенных образцов проводили

¹ГОСТ 28157-89. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению. М. : Изд-во стандартов, 1989. 10 с.

²ГОСТ 12.1.044-89. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М. : Стандартинформ, 2006. 9 с.

³ГОСТ 16363-98. Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств. Введ. 07.01.1999. Минск : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2002. 11 с.

⁴ГОСТ 8420-74. Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости. М. : Изд-во стандартов, 1975. 12 с.

⁵ГОСТ 9070-75. Вискозиметры для определения условной вязкости лакокрасочных материалов. Технические условия. М. : Изд-во стандартов, 1977. 12 с.

⁶ГОСТ Р 50045-92. Эмали стекловидные. Определение характеристик текучести. Испытание на растекаемость. М. : Госстандарт России, 1993. 6 с.

с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Рентгенофазовый анализ исходных, термообработанных ОС и огнезащищенных полиолефиновых композиций проводили на дифрактометре ДРОН-2 (ИЦ «Буревестник», Россия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для идентификации кристаллических фаз применяли базу данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) [36]. Комплексный термический анализ (дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ)) проводили в интервале температур 20–600 °С на установке Netzsch STA 449С (Германия) (скорость нагрева образцов на воздухе (20 % O_2 , 80 % N_2) составляла 10 °С/мин).

Полиолефины. Для понимания причин, обуславливающих различную огнезащитную эффективность в полиолефинах одной и той же синергической смеси на основе ПФА и продукта А-1 (ПП- и ПЭ-композиции имеют категорию горючести ПВ-0 и ПВ-2 соответственно), проведены сопоставительные хроматографические исследования состава газообразных продуктов термического разложения на поверхности горения индивидуальных полимеров и огнезащищенных композиций при температуре 500 °С [31]. Как видно из табл. 1, выход летучих горючих углеводородных фракций для обеих огнезащищенных композиций практически одинаков (48 и 50 % соответственно), что создает равные условия для горения продуктов термолитиза в газовой фазе.

Таблица 1

Содержание углеводородных фракций $\text{C}_1\text{--C}_5$, образующихся при термолитизе полиолефиновых композиций

Table 1

The content of hydrocarbon fractions $\text{C}_1\text{--C}_5$ formed during the thermolysis of polyolefin compositions

Состав композиций	Содержание углеводородных фракций $\text{C}_1\text{--C}_5$, %
ПП	31,0
ПП : ПФА : А-1 (60 : 25 : 15)	50,0
ПЭ	10,4
ПЭ : ПФА : А-1 (60 : 25 : 15)	48,0

На основании полученных данных интересно проследить, как происходят превращения полимеров и компонентов антипиреновой смеси в конденсированной фазе. На рентгенограммах непрогретых огнезащищенных полиолефиновых композиций обнаружены дифракционные максимумы исходных компонентов синергической смеси (ПФА и продукта А-1), которые сохраняются без изменения до значений температуры 250 °С. Начиная с величины 300 °С в рентгенограммах обеих полимерных композиций наблюдается уменьшение интенсивности дифракционных максимумов компонентов синергической смеси, а при 400 °С появляются пики неидентифицированной фазы. При повышении температуры до 500 °С происходит разложение кристаллических соединений с образованием рентгеноаморфных продуктов. Как следует из полученных данных, термические превращения полимерных матриц не сказываются на температуре и фазовом составе продуктов взаимодействия компонентов исследуемой синергической смеси.

В ходе комплексного термического анализа огнезащищенных полиолефиновых композиций установлено, что в случае с ПЭ-композицией интенсивная потеря массы регистрируется при значениях температуры на 40 °С выше, чем в случае с индивидуальным полимером. При дальнейшем повышении температуры разложение ПЭ-матрицы происходит аналогично исходному полимеру. Термическое поведение ПП-композиции полностью отличается от термолитиза индивидуального полимера: наблюдается исчезновение экзоэффектов в области 500–550 °С для индивидуального ПП и антипирена с обнаружением на кривой ДСК эндоэффекта с максимумом 400 °С. Эти факты свидетельствуют о влиянии природы полимера на характер взаимодействия с компонентами огнезащитной системы в предпламенной зоне конденсированной фазы.

На следующем этапе исследования определено поступление летучих азот- и фосфорсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу при термообработке ПЭ- и ПП-композиций с одинаковым содержанием одной и той же смеси замедлителей горения (табл. 2). Так, в случае с огнестойкой ПП-композицией (категория горючести ПВ-0) регистрируется суммарно более высокое (приблизительно в 2 раза) поступление летучих азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу, чем в случае с горючей ПЭ-композицией (категория горючести ПВ-2). При этом для обеих композиций характерно практически одинаковое поступление в газовую фазу летучих фосфорсодержащих продуктов. По-видимому, высокое содержание фосфора в твердых продуктах термолитиза обеих композиций обусловлено взаимодействием продуктов распада ПФА, полимеров и азотсодержащей добавки с образованием конденсированных фосфорсодержащих продуктов.

Таблица 2

Количество газообразных азот- и фосфорсодержащих продуктов, образующихся при термическом разложении полиолефиновых композиций

Table 2

The amount of gaseous nitrogen- and phosphorus-containing products formed during the thermal decomposition of polyolefin compositions

Температура термообработки, °С	ПП : ПФА : А-1 (60 : 25 : 15), категория горючести ПВ-0		ПЭ : ПФА : А-1 (60 : 25 : 15), категория горючести ПВ-2	
	N, %	P, %	N, %	P, %
200	1,3	2,1	6,1	13,3
250	8,0	10,1	8,6	15,4
300	21,5	16,2	8,9	20,6
350	32,5	58,9	19,8	53,1
400	40,7	59,9	23,5	44,2
450	64,5	60,0	25,7	55,0
500	75,9	60,3	27,3	55,8
Сумма	244,4	267,5	119,9	257,4

Примечания. 1. Для категории горючести ПВ-0 время самостоятельного горения составляет до 10 с, наблюдается отсутствие горящих капель. 2. Для категории горючести ПВ-2 время самостоятельного горения достигает 30 с, допускается наличие горящих капель.

Для выявления причин, обуславливающих разницу в поступлении летучих ингибиторов горения в газовую фазу, проведено исследование образования гель-фракции огнезащищенными полиолефиновыми композициями в температурном интервале 200–400 °С. В работе [31] установлено, что количество гель-фракции в продуктах термообработки ПЭ-композиции в 1,5–4,0 раза выше, чем в аналогичных продуктах ПП-композиции (рис. 1). Отсюда следует, что взаимодействие компонентов синергической смеси и продуктов их разложения в случае с ПЭ-матрицей замедляется вследствие пространственных затруднений, обусловленных снижением подвижности компонентов реакционной смеси в структурированном полимере.

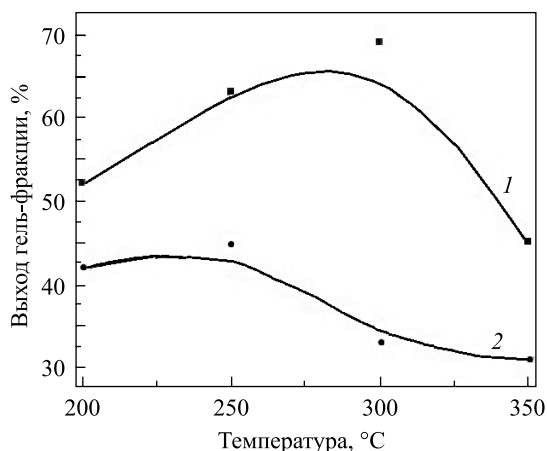


Рис. 1. Зависимость выхода гель-фракции при термообработке огнезащищенных ПЭ-композиции (1) и ПП-композиции (2) в течение 10 мин от температуры термообработки

Fig. 1. Dependence of the yield of the gel fraction during heat treatment of fireproof polyethylene-composition (1) and polypropylene-composition (2) within 10 min on the heat treatment temperature

Одной из причин низкой устойчивости к горению ПЭ-композиции по сравнению с аналогичной ПП-композицией может быть несовпадение температурных интервалов термических превращений полимерной матрицы с температурными интервалами термических превращений антипиреновой системы. Действительно найдено, что для огнезащищенных полиолефиновых композиций, кроме разницы

в температурах разложения полимеров, установлена разница в температурах образования расплавов: температура плавления ПЭ-композиции на 30–40 °С выше температуры плавления ПП-композиции. Введение в ПЭ-композицию 0,5 % нитрата натрия [37], являющегося ускорителем термоокислительной деструкции полиолефинов, способствовало снижению температуры начала термолита индивидуального ПЭ на 30 °С, а введение 0,5 % нитрата натрия в огнезащищенную композицию – на 40 °С. Это позволило сблизить температурные интервалы термических превращений полимерной ПЭ-матрицы и антипиреновой смеси с одновременным снижением образования сшитой фракции, в результате чего огнезащищенный ПЭ с добавкой окислителя имеет категорию стойкости к горению ПВ-0.

Следовательно, в случае ПЭ и ПП доминирующее влияние на прекращение их горения оказывает поступление летучих азотсодержащих ингибиторов горения в пламенную зону, что достигается совмещением температур термолита полимерной матрицы и антипиреновой смеси.

Пенополиуретан. До настоящего времени в литературе имеются противоречивые данные относительно процессов, оказывающих определяющее влияние на ингибирование горения ППУ. Так, на основании термических и масс-спектрометрических исследований авторы статьи [38] пришли к выводу о газофазном действии исследуемого замедлителя горения, тогда как в работе [39] утверждается, что пожароопасность модифицированного ППУ снижается в результате увеличения выхода карбонизованного остатка в процессе пиролиза.

Для исследования механизма огнезащитного действия азот- и фосфорсодержащих замедлителей горения в гетероцепных полимерах использовали вспениваемый пенополиуретан марки «Изолан-125». В качестве огнезащитных добавок применяли АМФ с разным массовым соотношением компонентов реакционной смеси (табл. 3). Этот выбор обусловлен возможностью получения продуктов с различным содержанием ингибирующих элементов (азота и фосфора) и, соответственно, разными физико-химическими свойствами, что позволило установить причины различной огнезащитной эффективности этих соединений.

Таблица 3

Химический состав замедлителей горения (АМФ)
для ППУ (в пересчете на оксиды и аммиак)

Table 3

Chemical composition of flame retardants (ammonium metal phosphates)
for polyurethane foam (in terms of oxides and ammonia)

Образец АМФ	P ₂ O ₅	NH ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₃
АМФ-1	2,0	0,44	1	–	–	1,67
АМФ-2	2,0	0,44	1	2	–	1,67
АМФ-3	3,47	0,66	–	–	–	–
АМФ-4	3,47	0,66	–	2	–	–
АМФ-5	2,30	0,44	1	–	–	1,67
АМФ-6	1,41	0,66	–	–	1,21	–
АМФ-7	1,59	0,36	1,17	–	–	1,67
АМФ-8	1,45	0,99	1,08	–	–	1,53

Синтезированные замедлители горения вследствие высокой реакционной способности компонента Б вводили в компонент А в концентрации от 10 до 25 мас. %. Введение замедлителей горения осуществляли за счет пропорционального снижения концентрации компонентов А и Б в реакционной смеси. В ходе экспериментов по определению группы горючести огнезащищенного ППУ установили, что все исследованные замедлители горения при 20–25 % содержании в ППУ позволяют перевести его из группы легковоспламеняемых горючих материалов в группу трудногорючих материалов: потеря массы (Δm) составила менее 60 %, максимальное приращение температуры отходящих газов (Δt_{\max}) – менее 60 °С. Вместе с тем обнаружили, что независимо от химического состава замедлителей горения их введение в компонент А отрицательно сказывается на значении его условной вязкости (увеличивается от 18 до 136 с) и равномерности распределения, что усложняет подачу огнезащищенного компонента А в зону смешения с компонентом Б, вязкость которого составляет 79 с. При проведении сравнительных экспе-

риментов по изменению группы горючести ППУ-композиции и вязкости компонента А в зависимости от концентрации исследуемых замедлителей горения определили, что наилучшие показатели достигаются для образца АМФ-2, который был отобран для дальнейших исследований. В качестве технологической добавки, позволяющей снизить вязкость компонента А, содержащего антипирен АМФ-2, использовали трихлорэтилфосфат (ТХЭФ, $C_6H_{12}Cl_3O_4P$), который из-за наличия в своем составе ингибирующих элементов (P, Cl) может влиять на горючесть ППУ. Установили, что добавление ТХЭФ в количестве 3–5 мас. % в компонент А, содержащий 15 мас. % АМФ-2, позволяет сблизить значения вязкости компонента Б со значениями вязкости антипиренованного компонента А (рис. 2).

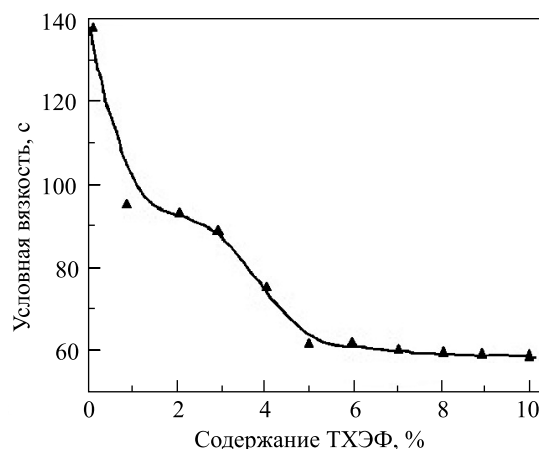


Рис. 2. Изменение условной вязкости компонента А с замедлителем горения АМФ-2 (15 мас. %) в зависимости от содержания ТХЭФ

Fig. 2. Change in the relative viscosity of component A with the flame retardant ammonium metal phosphate – 2 (15 wt. %) depending on the content of trichloroethyl phosphate

В результате оптимизации содержания антипирена и модификатора методом математического планирования эксперимента [40; 41] установили рецептуру антипиреновой смеси. Она состоит из АМФ-2 и ТХЭФ в соотношении 4 : 1 при общем 15 мас. % содержании в ППУ. Это обеспечивает сближение вязкости компонентов А и Б и позволяет квалифицировать огнезащищенный ППУ как трудногорючий материал. Одновременно обнаружили, что увеличение концентрации ТХЭФ в композиции более чем на 5 мас. % отрицательно сказывается на вспениваемости ППУ-системы.

Из данных термогравиметрических исследований индивидуального и огнезащищенного ППУ установили, что система замедлителей горения в целом не изменяет ход кривых потери массы, которая в обоих случаях характеризуется тремя стадиями. В температурном интервале 240–325 °С, соответствующем термическому разложению индивидуального ППУ, обнаружили существенное снижение скорости потери массы огнезащищенным (трудногорючим) материалом по сравнению со скоростью потери массы исходным материалом. Такая же картина характерна и для последней стадии термолитиза (450–600 °С), где происходит догорание коксового остатка.

В целях получения информации о факторах, обуславливающих снижение горючести ППУ, провели сопоставительные исследования по поступлению летучих азот-, фосфор- и хлорсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу при термолитизе индивидуального и огнезащищенного ППУ, содержащего в своем химическом составе азот и фосфор (рис. 3). Хлора в продуктах термолитиза огнезащищенного ППУ не обнаружили, что свидетельствует о полной газификации ТХЭФ.

Полученные данные свидетельствуют, что при примерно одинаковом содержании азота и фосфора в индивидуальном и огнезащищенном ППУ наблюдается существенная разница в распределении этих элементов между газовой и конденсированной фазами в процессе термического разложения: для индивидуального полимера суммарное поступление азота и фосфора в газовую фазу значительно выше и составляет 20,93 г, для огнезащищенного ППУ – 14,98 г. С учетом хлорсодержащих продуктов общее количество летучих ингибиторов горения, образующихся при термолитизе огнезащищенного (трудногорючего) ППУ, составляет 19,42 г, а общее количество летучих ингибиторов горения, образующихся при термолитизе индивидуального ППУ, – 20,92 г.

Для выявления факторов, способствующих достижению уровня трудногорючих материалов ($\Delta t < 60$ %, $\Delta t_{max} < 60$ °С), провели сопоставительные эксперименты по определению содержания ингибирующих элементов (N, P) в составе огнезащищенных ППУ-композиций, имеющих различную огнезащитную эффективность (табл. 4).

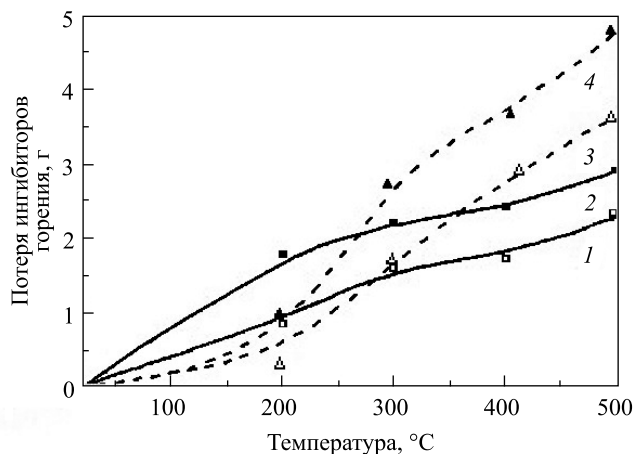


Рис. 3. Зависимость потери азота (1, 2) и фосфора (3, 4) при термообработке индивидуального ППУ (2, 4) и огнезащищенного (трудногорючего) (1, 3) ППУ от температуры. Содержание азота и фосфора в индивидуальном ППУ составляет 5,5 и 6,6 г, в огнезащищенном (трудногорючем) ППУ – 5,32 и 6,90 г соответственно

Fig. 3. Dependence of loss of nitrogen (1, 2) and phosphorus (3, 4) during heat treatment of individual (2, 4) and fireproof (slow-burning) (1, 3) polyurethane foam on temperature. The content of nitrogen and phosphorus in the individual polyurethane foam is 5.5 and 6.6 g, in the fireproof (slow-burning) polyurethane foam – 5.32 and 6.90 g, respectively

Таблица 4

Результаты огневых испытаний огнезащищенных ППУ-композиций в зависимости от содержания замедлителей горения

Table 4

Results of fire tests of fireproof polyurethane foam compositions depending on the quantitative content of flame retardants

Образец (содержание антипирена, мас. %)	Содержание ингибиторов в образце, граммов в 100 г композиции			Результаты огневых испытаний образцов ППУ		
	Cl	N	P	Максимальное приращение температуры (Δt_{\max}), °C	Потеря массы образца (Δm), %	Группа горючести
Индивидуальный ППУ (0)	–	–	–	250,5	71,9	Г, ЛВ
АМФ-2 (10)	–	0,40	0,66	74,4	52,3	Г, СВ
АМФ-2 (15)	–	0,70	1,31	47,6	42,4	ТГ
ТХЭФ (3)	1,11	–	0,33	247,3	71,5	Г, ЛВ
АМФ-2 (12), ТХЭФ (3)	1,11	0,56	1,25	35,6	50,1	ТГ

Примечание. Г – горючий, ЛВ – легковоспламеняемый, СВ – средневоспламеняемый, ТГ – трудногорючий.

Как видно из полученных данных, индивидуальный ТХЭФ в исследуемой концентрации не влияет на показатели горючести, а с увеличением его содержания физико-механические характеристики ППУ-системы ухудшаются. При 15 мас. % концентрации индивидуального АМФ-2 в композиции можно получить трудногорючий материал. Однако при получении ППУ-материала использование индивидуального АМФ-2 в таком количестве связано с технологическими затруднениями. Снижение содержания АМФ-2 до 10 мас. % отрицательно сказывается на температурном показателе, что свидетельствует о недостатке газофазного ингибитора горения. Сочетание 12 мас. % АМФ-2 с 3 мас. % ТХЭФ дает возможность получить наилучшие показатели, соответствующие стандартным требованиям для трудногорючих материалов.

Из сопоставления содержания газообразных ингибиторов горения в огнезащищенной ППУ-композиции следует, что достижение требуемого показателя по максимальному приращению температуры (трудногорючие образцы ППУ) обеспечивается содержанием азота либо азота и хлора в пределах 0,70–1,67 г в 100 г композиции. Стандартный показатель потери массы достигается для тех же образцов в присутствии фосфорсодержащего компонента в количестве не менее 1,25 г в 100 г композиции. Следовательно, в случае с ППУ для обеспечения требуемого уровня огнестойкости необходимо добиться баланса между ингибированием процессов в газовой фазе, что позволяет снизить температуру в пламенной зоне, и образованием термоизолирующих продуктов в конденсированной фазе, снижающих дальнейший прогрев материала и, соответственно, потерю его массы. В пользу такого предположения свидетельствуют данные электронно-микроскопических исследований продуктов термолитза индивидуального и огнезащищенного полимера (рис. 4), в ходе этих исследований обнаружена существенная разница в структуре карбонизованных продуктов. На это также указывают высокие физико-механические свойства твердых продуктов термолитза огнезащищенного ППУ (рис. 5).

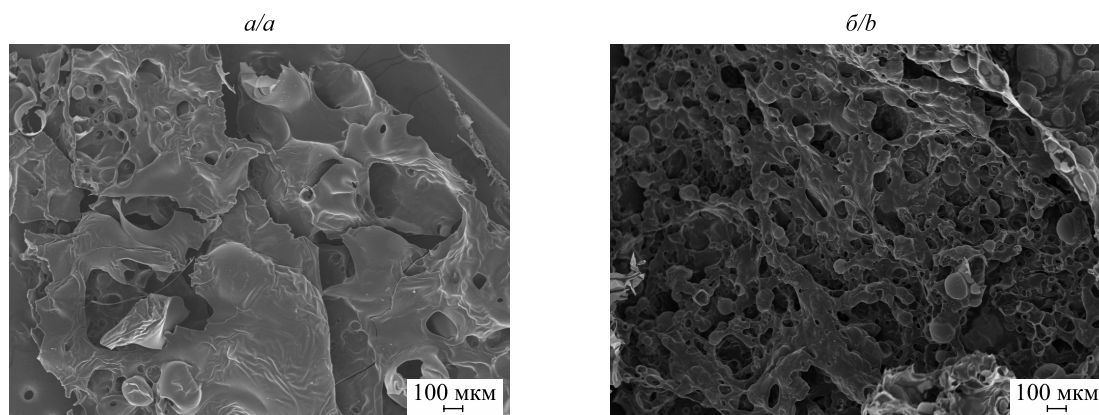


Рис. 4. Данные СЭМ продуктов горения ППУ:
а – индивидуальный ППУ; б – огнезащищенный ППУ.
Срезы сделаны для образцов,
отобранных на расстоянии 5 мм от фронта пламени
Fig. 4. SEM data of polyurethane foam combustion products:
а – individual polyurethane foam; б – fireproof polyurethane foam.
Sections were made for samples taken at a distance
of 5 mm from the flame front

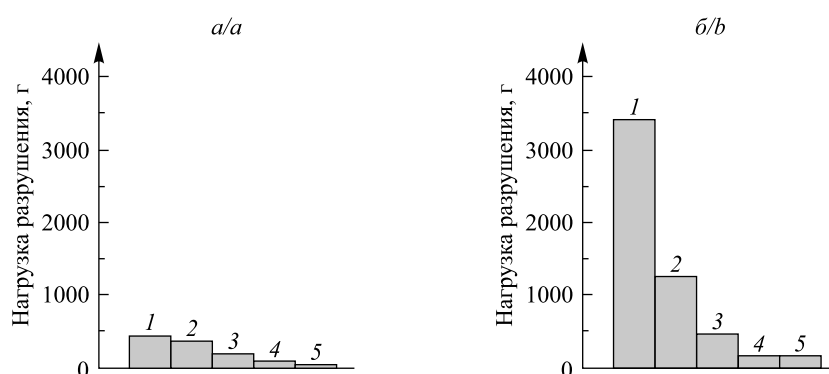


Рис. 5. Зависимость нагрузки разрушения продуктов термообработки ППУ от температуры для индивидуального ППУ (а) и огнезащищенного (трудногорючего) ППУ (б):
1 – 300 °С; 2 – 350 °С; 3 – 400 °С; 4 – 450 °С; 5 – 500 °С
Fig. 5. Dependence of the load of destruction of polyurethane foam heat treatment products on temperature for individual polyurethane foam (а) and fireproof (slow-burning) polyurethane foam (б):
1 – 300 °С; 2 – 350 °С; 3 – 400 °С; 4 – 450 °С; 5 – 500 °С

Древесина, торф. Горение древесины и торфа, относящихся к природным ТГМ, способно протекать в режиме беспламенного горения – тления [42; 43]. Именно тление и повторное возникновение пламенного горения из-за быстрого испарения воды являются причиной низкой эффективности ее применения для тушения природных пожаров. Неэффективность применения воды прежде всего проявляется при тушении торфа, который в зоне, прилегающей к очагу пожара, быстро высыхает до влажности (20–30 %), при которой вода, подаваемая на очаг горения, не смачивает торф и практически вся уходит в дренаж. Таким образом, из-за больших экономических и экологических потерь разработка средств предотвращения и тушения природных пожаров до сих пор актуальна.

В литературе предложено большое количество соединений и их смесей для увеличения эффективности применения воды при тушении древесины: смачиватели и (или) пленкообразующие агенты [44; 45]. Для тушения древесины используются также растворы неорганических солей и органических соединений [46–52], дисперсии минеральных соединений [53–56], добавки, увеличивающие вязкость растворов [54; 57], и быстротвердеющая кремнийорганическая пена [58; 59]. Несмотря на большое количество публикаций по тушению лесных пожаров, информация о доминирующих факторах прекращения горения древесины и лесных горючих материалов противоречива либо отсутствует. Авторы настоящей статьи первыми провели исследования по применению химических средств при тушении торфяных пожаров.

Одновременное протекание как наземных, так и подземных пожаров требует использования универсального средства тушения и огнезащиты материалов, существенно отличающихся по своему химическому составу, физико-химическим и термическим свойствам. Кроме того, учитывая применение средств тушения и огнезащиты в природном комплексе, требуется обеспечить их экологичность, атмосферостойкость и экономичность.

Ранее проводились исследования [17; 30] по созданию специализированных средств тушения для каждого из природных горючих материалов в отдельности. В целях получения огнезащитно-огнетушащего средства, эффективного в применении одновременно к древесине и торфу, авторы настоящей статьи синтезировали продукты комплексного действия. При этом потребовалось обеспечить широкий диапазон физико-химических и термических свойств ОС для разных по своей химической природе горючих материалов. Так, например, торф, по сравнению с древесиной, имеет более низкие значения смачиваемости и температур начала пиролиза (100–275 °С и 200–350 °С соответственно) [60; 61]. В табл. 5 представлены химический состав исследуемых продуктов синтеза, показатель комплексной огнезащитной эффективности ОС, а также их физико-химические свойства.

Таблица 5

Химический состав, физико-химические свойства и комплексная эффективность синтетических АМФ

Table 5

Chemical composition, physico-chemical properties and complex efficiency of synthetic ammonium metal phosphates

Образец ОС	Массовое соотношение (в мас. %) основных компонентов ОС: Al ₂ O ₃ : MgO : CaO : P ₂ O ₅ : SiO ₂ : NH ₃ : K ₂ O : SO ₃ : HCl	Физико-химические свойства				Комплексная эффективность, %
		Теплопоглощающая способность (20–350 °С), Дж/г	Высота вспененного слоя (300–350 °С), мм	Коэффициент растекаемости расплавов (350–380 °С)	Температура начала образования расплавов, °С	
ОС-1	0,32 : 0 : 0,79 : 14,9 : 1 : 7,1 : 4,5 : 0 : 3,1	416	2,0	1,31	200	8,0
ОС-2	0,17 : 0 : 0 : 8 : 1 : 2,5 : 5,6 : 5,9 : 0	418	4,1	0,91	220	21,7
ОС-3	0,17 : 0,5 : 0 : 11,8 : 1 : 4,5 : 3,5 : 0 : 2,5	345	4,0	1,03	200	9,8
ОС-4	0 : 0,74 : 1,03 : 13,6 : 0 : 6,7 : 0 : 0 : 2,9	501	4,4	1,17	200	6,5

Такие свойства замедлителей горения, как теплопоглощающая, термоизолирующая способность и образование расплавов, препятствующих выходу летучих горючих продуктов в пламенную зону, влияют на условия тепломассопереноса между конденсированной и газовой фазами, что способствует прекращению горения ТГМ. Из сопоставления физико-химических характеристик ОС с огнезащитной эффективностью в ряду ОС-4 > ОС-1 > ОС-3 > ОС-2 видно, что на их основе невозможно определить

фактор, оказывающий определяющее влияние на горючесть исследуемых материалов. Из табл. 5 следует, что для наименее эффективного ОС-2 параметры, отвечающие за тепломассоперенос в конденсированной фазе (теплопоглощающая способность, высота вспененного слоя), сопоставимы с аналогичными параметрами более эффективных ОС-1 и ОС-4 или имеют более высокие показатели по сравнению с ними. Следовательно, на основании данных о физико-химических свойствах ОС затруднительно сделать вывод о факторах, обуславливающих прекращение горения древесины и торфа.

В целях выявления факторов, оказывающих влияние на огнезащитную эффективность синтезированных замедлителей горения, на следующем этапе исследования определяли термические свойства как индивидуальных образцов древесины и торфа, так и образцов, обработанных составами ОС-2 и ОС-4, существенно различающимися по комплексной эффективности (рис. 6 и 7).

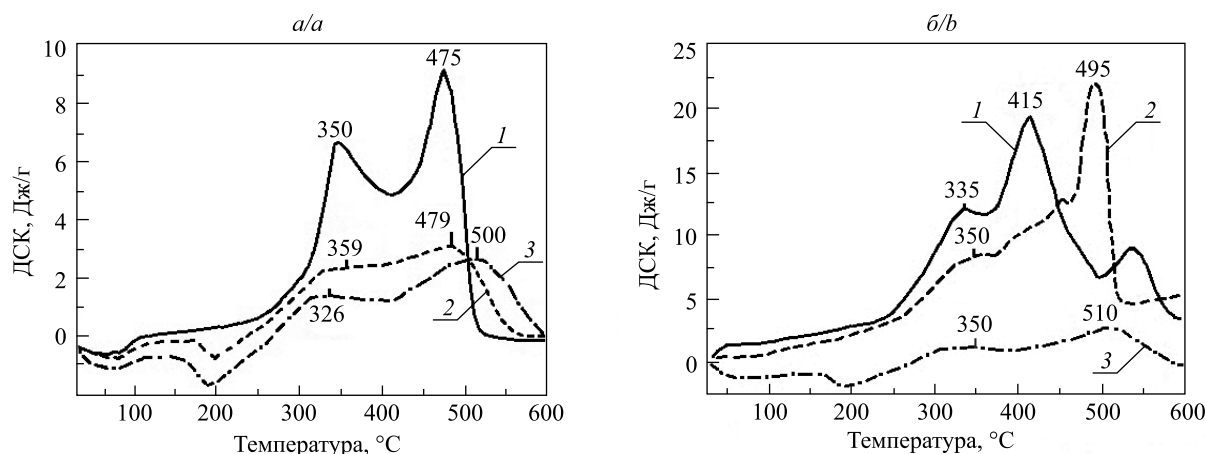


Рис. 6. Данные ДСК для образцов древесины (а) и торфа (б):
1 – индивидуальный образец; 2 – образец, обработанный ОС-2;
3 – образец, обработанный ОС-4

Fig. 6. Differential scanning calorimetry data for samples of wood (a) and peat (b):
1 – individual sample; 2 – sample, treated with flame retardant – 2;
3 – sample, treated with flame retardant – 4

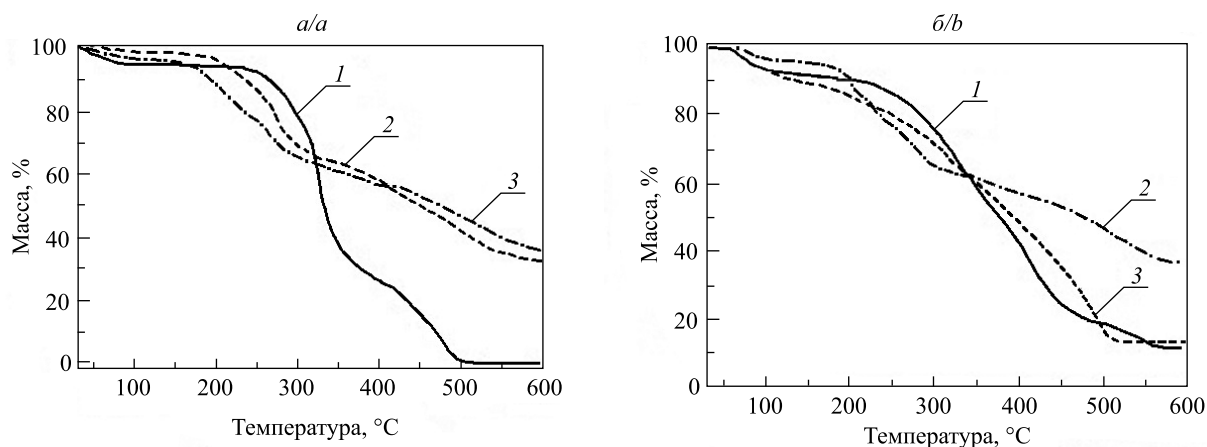


Рис. 7. Данные ТГ для образцов древесины (а) и торфа (б):
1 – индивидуальный образец; 2 – образец, обработанный ОС-4;
3 – образец, обработанный ОС-2

Fig. 7. Thermogravimetric analysis data for samples of wood (a) and peat (b):
1 – individual sample; 2 – sample, treated with flame retardant – 4;
3 – sample, treated with flame retardant – 2

Как видно из полученных данных, по сравнению с исходными горючими материалами для образцов древесины и торфа, обработанных исследуемыми ОС, характерен сдвиг температурных максимумов на кривой ДСК в область более высоких температур (см. рис. 6) с одновременным снижением тепловыделения (табл. 6). При этом тепловыделение при термолитизе образцов древесины и торфа, обработанных ОС-4, ниже, чем тепловыделение при термолитизе аналогичных образцов, огнезащищенных ОС-2 (см. табл. 6). В присутствии ОС-4 потеря массы торфа существенно ниже, чем в присутствии ОС-2 (60 и 84 % соответственно).

Для выяснения влияния летучих ингибиторов горения на прекращение горения природных горючих материалов проводили сопоставительный анализ остаточного содержания азота и фосфора в твердых продуктах термической обработки (200–500 °С) образцов древесины и торфа, огнезащитных одинаковым количеством исследуемых ОС одной и той же концентрации. В табл. 7 приведены данные по суммарному поступлению азота и фосфора в газовую фазу в зависимости от их содержания в огнезащитных образцах древесины и торфа.

Из табл. 7 видно, что для огнезащитных образцов древесины и торфа количественное поступление азот- и фосфорсодержащих продуктов в газовую фазу существенно отличается. Однако наблюдается корреляция огнезащитной эффективности ОС с количественным поступлением летучих ингибиторов горения в пламенную зону. При сравнении количества азота и фосфора в индивидуальных и огнезащитных образцах древесины и торфа отмечается, что в обоих случаях суммарное количество фосфора, поступающего в газовую фазу, меньше, чем суммарное количество азота. Это свидетельствует о преимущественном участии фосфора в образовании экранирующих расплавов и термоизолирующих вспененных продуктов в конденсированной фазе, тогда как азот в основном является ингибитором радикальных реакций в пламенной зоне.

Таблица 6

Параметры ТГ- и ДСК-исследований индивидуальных и огнезащитных образцов древесины и торфа

Table 6

Parameters of thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry studies of individual and fireproof wood and peat

Материал	Образец	Общая потеря массы (Δm), %	Суммарный экзотермический эффект ДСК, Дж/г	Температуры максимумов основных экзотермических эффектов ДСК, °С
Древесина	Индивидуальный	99	6412	350, 475
	Обработанный ОС-2	60	1978	359, 479
	Обработанный ОС-4	62	1417	326, 500
Торф	Индивидуальный	84	9796	335, 415
	Обработанный ОС-2	84	6978	350, 495
	Обработанный ОС-4	60	6827	350, 510

Таблица 7

Суммарное поступление летучих ингибиторов горения в газовую фазу при термоллизе огнезащитных образцов древесины и торфа

Table 7

Total intake of volatile flame retardants into the gas phase during thermolysis of fireproof wood and peat

Образец ОС	Комплексная эффективность, %	Суммарные потери азота и фосфора после прогрева огнезащитных материалов, граммов в 100 г вещества			
		Древесина		Торф	
		N	P	N	P
ОС-1	8,0	17,8	3,1	5,3	1,1
ОС-2	21,7	5,0	0,2	4,5	0,3
ОС-3	9,8	7,0	1,8	7,3	2,5
ОС-4	6,5	9,1	0,1	8,0	2,6

В применении к природным горючим материалам одним из наиболее важных показателей эффективности ОС считается их способность к ликвидации тления и повторного воспламенения. В соответствии с этим проведены исследования по наблюдению за очагами горения древесины и торфа после тушения водой и после тушения ОС. В ходе эксперимента фиксировали время горения и температуру на поверхности очагов горения до и после тушения (рис. 8). Установлено, что после тушения древесины водой (см. рис. 8, а) уже через 3–4 мин наблюдалось пламенное горение, а температура на поверхности очага горения составляла 650 °С. При использовании ОС-4 повышения температуры на поверхности очага

горения и самого горения не отмечалось. Аналогичные результаты получены при тушении торфяных очагов горения (см. рис. 8, б).

Таким образом, в результате сопоставительных исследований физико-химических, физико-механических, термических и огнезащитных свойств полимеров различной химической природы и продуктов их термолитиза определено содержание ингибирующих элементов (N, P), обеспечивающих достижение нормативного уровня огнестойкости этих материалов (табл. 8). При разработке замедлителей горения для каждого полимерного материала необходимо создать условия, при которых температуры термических превращений полимерной матрицы и замедлителей горения будут совпадать.

Установлено различие между факторами, оказывающими доминирующее влияние на прекращение горения гетероцепных, карбоцепных и коксующихся полимеров. Так, для прекращения горения полиолефинов необходимо обеспечить выход летучих, в основном азотсодержащих, ингибиторов горения в газовую фазу, тогда как для ППУ, древесины и торфа физический фактор, такой как образование вспененных термоизолирующих коксовых структур, оказывает существенное влияние на изменение условий тепломассопереноса между ТГМ и пламенной зоной.

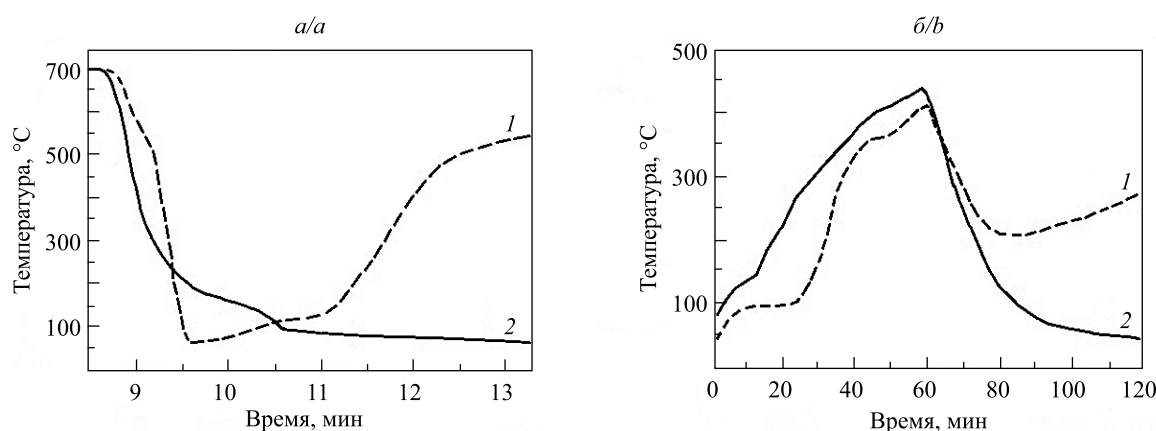


Рис. 8. Температурные профили на поверхности очагов горения древесины (а) и торфа (б) в зависимости от времени после тушения водой (1) и после тушения ОС (2)
Fig. 8. Temperature profiles on the surface of the combustion centers of wood (a) and peat (b) depending on the time after extinguishing using water (1) and flame retardant composition (2)

Таблица 8

Количественное содержание азота и фосфора, необходимое для обеспечения огнестойкости синтетических и природных полимеров

Table 8

Quantitative content of nitrogen and phosphorus required for fire protection of synthetic and natural polymers

Полимер	Содержание в исходной композиции, граммов в 100 г композиции		Суммарное поступление в газовую фазу, граммов в 100 г композиции	
	N	P	N	P
Полиолефин	10,60	9,3	15,90	7,30
ППУ	6,43	6,9	10,96	8,46
Древесина	6,40	3,8	9,10	0,1
Торф	4,0	3,5	8,0	2,60

На основании результатов исследования можно утверждать, что синергизм азот- и фосфорсодержащих замедлителей горения обусловлен участием фосфора в образовании теплоизолирующих вспененных структур в конденсированной фазе и поступлением летучих азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу. Полученная информация позволяет направленно осуществлять синтез замедлителей горения и разработку рецептур замедлителей горения для полимеров различных классов путем изменения содержания и соотношения ингибирующих элементов как на стадии получения антипиренов, так и при создании рецептур синергического действия.

Библиографические ссылки

1. Заиков ГЕ, редактор. *Горение, деструкция и стабилизация полимеров*. Санкт-Петербург: Научные основы и технологии; 2008. 422 с.
2. Асеева РМ, Серков БВ, Сивенков АБ. *Горение древесины и ее пожароопасные свойства*. Москва: Академия ГПС МЧС России; 2010. 262 с.
3. Dasaria A, Yub Z-Z, Caic G-P, Maic Y-W. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in Polymer Science*. 2013;38(9):1357–1387.
4. Weil ED. Fire-protective and flame-retardant coatings – a state-of-the-art review. *Journal of Fire Sciences*. 2011;29(3):259–296. DOI: 10.1177/0734904110395469.
5. Ломакин СМ, Заиков ГЕ, Микитаев АК, Кочнев АМ, Стоянов ОВ, Шкодиц ВФ и др. Замедлители горения для полимеров. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012;15(7):71–86.
6. Khobragade PS, Hansora DP, Naik JB, Chatterjee A. Flame retarding performance of elastomeric nanocomposites: a review. *Polymer Degradation and Stability*. 2016;130:194–244. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2016.06.001.
7. Salmeia KA, Fage J, Liang S, Gaan S. An overview of mode of action and analytical methods for evaluation of gas phase activities of flame retardants. *Polymers*. 2015;7(3):504–526. DOI: 10.3390/polym7030504.
8. Каблов ВФ, Новопольцева ОМ, Кочетков ВГ, Лапина АГ. Основные способы и механизмы повышения огнетеплозащитной стойкости материалов. *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2016;4:46–60.
9. Халтуринский ИА, Бермен АА. Современные представления о горении полимеров и механизмах действия ингибиторов. В: Волгоградский государственный технический университет, Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН. *Полимерные материалы пониженной горючести. IV Международная конференция; 17–19 октября 2000 г.; Волгоград, Россия*. Волгоград: РПК «Политехник»; 2000. с. 123–142.
10. Horrocks AR, Price D. *Fire retardant materials*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 2001. 442 p.
11. Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM, Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2009;63(3):100–125. DOI: 10.1016/j.mser.2008.09.002.
12. Laoutid F, editor. *Advanced flame retardant materials*. Basel: MDPI; 2020. 190 p. DOI: 10.3390/books978-3-03928-351-4.
13. Палецкий АА, Гончижапов МБ, Шундрин ИК, Коробейников ОП. Механизм снижения горючести полиэтилена различного молекулярного веса добавками фосфорсодержащих соединений. *Известия ЮФУ. Технические науки*. 2013;8:57–67.
14. Chattopadhyay DK, Webster DC. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*. 2009;34(10):1068–1133. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002.
15. Markwart JC, Battig A, Zimmermann L, Wagner M, Fischer J, Schartel B, et al. Systematically controlled decomposition mechanism in phosphorus flame retardants by precise molecular architecture: P–O vs P–N. *ACS Applied Polymer Materials*. 2019;1(5):1118–1128. DOI: 10.1021/acsapm.9b00129.
16. Wang C, Wang Y, Han Z. Enhanced flame retardancy of polyethylene/magnesium hydroxide with polycarbosilane. *Scientific Reports*. 2018;8:14494. DOI: 10.1038/s41598-018-32812-5.
17. Aqlibous A, Tretsiakova-McNally S, Fateh T. Waterborne intumescent coatings containing industrial and bio-fillers for fire protection of timber materials. *Polymers*. 2020;12(4):757–772. DOI: 10.3390/polym12040757.
18. Ali S, Hussain SA, Tohir MZM. Fire test and effects of fire retardant on the natural ability of timber: a review. *Pertanika Journal of Science and Technology*. 2019;27(2):867–895.
19. Velencoso MM, Battig A, Markwart JC, Schartel B, Wurm FR. Molecular firefighting – how modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy. *Angewandte Chemie*. 2018;57(33):10450–10467. DOI: 10.1002/anie.201711735.
20. Schartel B. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms – old hat or a starting point for future development? *Materials*. 2010;3(10):4710–4745. DOI: 10.3390/ma3104710.
21. Леонович АА, Шелоумов АВ. Сравнительный анализ эффективности огнезащитных средств на примере древесных материалов. *Известия СПбГЛТУ*. 2013;204:161–171.
22. Velencoso S, Chavez T, Bonnet M, Salmeia KA, Gaan S. Recent developments in organophosphorus flame retardants containing P–C bond and their applications. *Materials*. 2017;10(7):784–816. DOI: 10.3390/ma10070784.
23. Rabe S, Chuenban Y, Schartel B. Exploring the modes of action of phosphorus-based flame retardants in polymeric systems. *Materials*. 2017;10(5):455–478. DOI: 10.3390/ma10050455.
24. Yuan Y, Yang H, Yu B, Shi Y, Wang W, Song L, et al. Phosphorus and nitrogen-containing polyols: synergistic effect on the thermal property and flame retardancy of rigid polyurethane foam composites. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2016;55(41):10813–10822. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02942.
25. Богданова ВВ, Кобец ОИ. Исследование огнезащитной эффективности составов на основе аммонийных фосфатов двух- и трехвалентных металлов в зависимости от условий получения. *Вестник БГУ. Серия 2, Химия. Биология. География*. 2009;1:34–39.
26. Богданова ВВ, Кобец ОИ. Синтез и физико-химические свойства фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония (обзор). *Журнал прикладной химии*. 2014;87(10):1385–1399.
27. Серков ББ, Асеева РМ, Сивенков АБ. Физико-химические основы горения и пожарная опасность древесины (часть 1). *Технологии техносферной безопасности* [Интернет]. 2011 [процитировано 31 марта 2022 г.];6:[18 с.].
28. Аринушкина ЕВ. *Руководство по химическому анализу почв*. 2-е издание, переработанное и дополненное. Москва: Издательство Московского университета; 1970. 487 с.
29. Марченко З. *Фотометрическое определение элементов*. Золотов ЮА, редактор; Матвеева ИВ, Немодрука АА, переводчики. Москва: Мир; 1971. 502 с.
30. Климова ВА. *Основные методы анализа органических соединений*. Москва: Химия; 1967. 208 с.
31. Богданова ВВ. Превращения сурьма-галоген- и азот-фосфорсодержащих антипиренов в полиолефинах и их огнегасящая эффективность. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2001;43(4):746–750.
32. Богданова ВВ, Лахвич ВВ, Врублевский АВ, Дмитриченко АС. Огнетушащая эффективность жидкостных химических составов при тушении пожаров класса А распылительными устройствами пожаротушения. *Вестник Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь*. 2008;1:35–41.

33. Богданова ВВ, Кобец ОИ, Буряя ОН. Направленное регулирование огнезащитной и огнетушащей эффективности N–P-содержащих антипиренов в синтетических и природных полимерах. *Горение и взрыв*. 2019;12(2):106–115. DOI: 10.30826/CE19120214.
34. Тихонов ММ. Огнепреграждающая композиция на основе жесткого напыляемого пенополиуретана. *Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация*. 2013;1:50–60.
35. Богданова ВВ, Кобец ОИ. Регулирование физико-химических свойств композиций на основе фосфатов металлов-аммония, проявляющих огнезащитный и огнетушащий эффект. *Свиридовские чтения*. 2011;7:21–27.
36. *Powder diffraction file: ICPDS alphabetical index. Inorganic phases*. Swarthmore: International Centre for Diffraction Data; 1989. 835 p.
37. Лесникович АИ, Богданова ВВ, Левчик СВ, Левчик ГФ. Термохимические превращения в гетерогенных системах типа полимер – огнеретардант. В: Свиридов ВВ, редактор. *Химические проблемы создания новых материалов и технологий*. Минск: БГУ; 1998. с. 145–168.
38. König A, Kroke E. Flame retardancy working mechanism of methyl-DOPO and MPPP in flexible polyurethane foam. *Fire and Materials*. 2012;36(1):1–15.
39. Лучкина ЛВ, Рудь ДА, Рудакова ТА, Сухов АВ. Влияние концентрации антипирена и химической структуры жестких пенополиуретанов на их пожароопасность. В: Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН, Академия Государственной противопожарной службы МЧС России. *Полимерные материалы пониженной горючести. Труды VI Международной конференции; 14–18 марта 2011 г.; Вологда, Россия*. Вологда: Вологодский государственный технический университет; 2011. с. 43–45.
40. Богданова ВВ, Тихонов ММ, Кирлица ВП. Оптимизация содержания компонентов антипиреновой смеси для получения труднотлеющего пенополиуретана методом полного факторного эксперимента. *Вестник Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь*. 2012;2:12–19.
41. Юдин ЮВ, Майсурадзе МВ, Водолазский ФВ. *Организация и математическое планирование эксперимента*. Екатеринбург: Издательство Уральского университета; 2018. 124 с.
42. Lowden LA, Hull TR. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction. *Fire Science Reviews*. 2013;2:4. DOI: 10.1186/2193-0414-2-4.
43. Huang X, Rein G. Smouldering combustion of peat in wildfires: inverse modelling of the drying and the thermal and oxidative decomposition kinetics. *Combustion and Flame*. 2014;161(6):1633–1644. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.12.013.
44. Liodakis S, Tsapara V, Agiovlasis IP, Vorisis D. Thermal analysis of *Pinus sylvestris* L. wood samples treated with a new gel-mineral mixture of short- and long-term fire retardants. *Thermochimica Acta*. 2013;568:156–160. DOI: 10.1016/j.tca.2013.06.011.
45. Liping Li, Hongdan Hu, Haiqing Hu. Effect of ammonium polyphosphate modified with 3-(methylacryloyl)propyltrimethoxy silane on the flammability and thermal degradation of pine-needles. *Polymers and Polymer Composites*. 2014;22(9):837–842. DOI: 10.1177/096739111402200911.
46. Гусев ВГ, Арцыбашев ЕС. Исследования Санкт-Петербургского научно-исследовательского института лесного хозяйства в области охраны лесов от пожаров. *Труды Санкт-Петербургского научно-исследовательского института лесного хозяйства*. 2014;2:56–73.
47. Deveci I, Sacli C, Turkoglu T, Baysal E, Toker H, Peker H. Effect of SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles treatment on thermal behavior of oriental beech wood. *Wood research*. 2018;63(4):573–582.
48. Анцупов ЕВ, Радивилов СМ. Снижение горючести деревянных конструкций пропиточными составами. *Горение и плазменная химия*. 2011;9(1):43–50.
49. Демчина РА, Грынькив АС, Федына МФ, Бэхта ПА. Новый антипирен для древесины на основе конденсированных соединений фосфора, азота и бора. *Актуальные проблемы лесного комплекса*. 2013;37:155–160.
50. Портнов ФА. Влияние модификаторов на характеристики пенококса, образующегося при термическом разложении древесины. *Пожаровзрывобезопасность*. 2018;27(4):24–31. DOI: 10.18322/PVB.2018.27.04.24-31.
51. Балакин ВМ, Полищук ЕЮ. Азот-фосфорсодержащие антипирены для древесины и древесных композиционных материалов (литературный обзор). *Пожаровзрывобезопасность*. 2008;17(2):43–51.
52. Popescu C-M, Pfriend A. Treatments and modification to improve the reaction to fire of wood and wood based products – an overview. *Fire and Materials*. 2020;44(1):100–111. DOI: 10.1002/fam.2779.
53. Ивченко ОА, Панкин КЕ. Тушение лесных горючих материалов гидрогелями на основе гидроксида алюминия. *Лесотехнический журнал*. 2019;1:76–84. DOI: 10.12737/article_5c92016e1314b2.49705560.
54. Киреев АА, Жерноклёв КВ. Исследование огнетушащего действия гелеобразующих составов на модельных очагах пожаров класса А из ДВП и ДСП. *Проблемы пожарной безопасности*. 2011;30:83–88.
55. Антонов ДВ, Войтков ИС, Волков РС, Жданова АО, Кузнецов ГВ, Хасанов ИР и др. Влияние специализированных добавок на эффективность локализации пламенного горения и термического разложения лесных горючих материалов. *Пожаровзрывобезопасность*. 2018;27(9):5–16. DOI: 10.18322/PVB.2018.27.09.5-16.
56. Liodakis S, Antonopoulos I, Tsapara V. Forest fire retardancy evaluation of carbonate minerals using DTG and LOI. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009;96(1):203–209. DOI: 10.1007/s10973-008-9378-3.
57. Yu AC, Hernandez HL, Kim AH, Appel EA. Wildfire prevention through prophylactic treatment of high-risk landscapes using viscoelastic retardant fluids. *PNAS*. 2019;116(42):20820–20827. DOI: 10.1073/pnas.1907855116.
58. Vinogradov AV, Kuprin DS, Abduragimov IM, Kuprin GN, Serebriyakov E, Vinogradov VV. Silica foams for fire prevention and firefighting. *Applied Materials and Interfaces*. 2016;8:294–301. DOI: 10.1021/acsami.5b08653.
59. Абдургаимов ИМ, Куприн ГН, Куприн ДС. Быстротвердеющие пены – новая эра в борьбе с лесными пожарами. *Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация*. 2016;2:7–13. DOI: 10.25257/FE.2016.2.7-13.
60. Лоскутов СР, Шапченкова ОА, Анискина АА. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород Средней Сибири. *Сибирский лесной журнал*. 2015;6:17–30. DOI: 10.15372/SJFS20150602.
61. Purmalis O, Porsnovs D, Klavins M. Differential thermal analysis of peat and peat humic acids. *Scientific Proceedings of Riga Technical University. Material Science and Applied Chemistry*. 2011;24:89–94.

References

1. Zaikov GE, editor. *Gorenie, destruktivnaya i stabilizatsiya polimerov* [Combustion, destruction and stabilization of polymers]. Saint Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii; 2008. 422 p. Russian.
2. Aseeva RM, Serkov BV, Sivenkov AB. *Gorenie drevesiny i ee pozharoopasnye svoystva* [Combustion of wood and its flammable properties]. Moscow: Akademiya GPS MChS Rossii; 2010. 262 p. Russian.
3. Dasaria A, Yub Z-Z, Caic G-P, Maic Y-W. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in Polymer Science*. 2013;38(9):1357–1387.
4. Weil ED. Fire-protective and flame-retardant coatings – a state-of-the-art review. *Journal of Fire Sciences*. 2011;29(3):259–296. DOI: 10.1177/0734904110395469.
5. Lomakin SM, Zaikov GE, Mikitaev AK, Kochnev AM, Stoyanov OV, Shkodich VF, et al. [Flame retardants for polymers]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2012;15(7):71–86. Russian.
6. Khobragade PS, Hansora DP, Naik JB, Chatterjee A. Flame retarding performance of elastomeric nanocomposites: a review. *Polymer Degradation and Stability*. 2016;130:194–244. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2016.06.001.
7. Salmeia KA, Fage J, Liang S, Gaan S. An overview of mode of action and analytical methods for evaluation of gas phase activities of flame retardants. *Polymers*. 2015;7(3):504–526. DOI: 10.3390/polym7030504.
8. Kablov VF, Novopolitseva OM, Kochetkov VG, Lapina AG. The main ways and mechanisms to improve fire- and heat resistance of materials. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2016;4:46–60. Russian.
9. Khalturinskii IA, Bermen AA. [Modern ideas about the combustion of polymers and the mechanisms of action of inhibitors]. In: Volgograd State Technical University, Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Science. *Polimernye materialy ponizhennoi goryuchesti. IV Mezhdunarodnaya konferentsiya; 17–19 oktyabrya 2000 g.; Volgograd, Russia* [Polymeric materials of low flammability. 4th International conference; 2000 October 17–19; Volgograd, Russia]. Volgograd: RPK «Politekhnik»; 2000. p. 123–142. Russian.
10. Horrocks AR, Price D. *Fire retardant materials*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 2001. 442 p.
11. Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM, Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2009;63(3):100–125. DOI: 10.1016/j.mser.2008.09.002.
12. Laoutid F, editor. *Advanced flame retardant materials*. Basel: MDPI; 2020. 190 p. DOI: 10.3390/books978-3-03928-351-4.
13. Paletsky AA, Gonchikzhapov MB, Shundrina IK, Korobeinichev OP. The mechanism of reducing combustibility of polyethylene of different molecular weight by adding phosphorus-containing compounds. *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskoe nauki*. 2013;8:57–67. Russian.
14. Chattopadhyay DK, Webster DC. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*. 2009;34(10):1068–1133. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002.
15. Markwart JC, Battig A, Zimmermann L, Wagner M, Fischer J, Scharrel B, et al. Systematically controlled decomposition mechanism in phosphorus flame retardants by precise molecular architecture: P–O vs P–N. *ACS Applied Polymer Materials*. 2019;1(5):1118–1128. DOI: 10.1021/acsapm.9b00129.
16. Wang C, Wang Y, Han Z. Enhanced flame retardancy of polyethylene/magnesium hydroxide with polycarbosilane. *Scientific Reports*. 2018;8:14494. DOI: 10.1038/s41598-018-32812-5.
17. Aqlibous A, Tretsiakova-McNally S, Fateh T. Waterborne intumescent coatings containing industrial and bio-fillers for fire protection of timber materials. *Polymers*. 2020;12(4):757–772. DOI: 10.3390/polym12040757.
18. Ali S, Hussain SA, Tohir MZM. Fire test and effects of fire retardant on the natural ability of timber: a review. *Pertanika Journal of Science and Technology*. 2019;27(2):867–895.
19. Velencoso MM, Battig A, Markwart JC, Scharrel B, Wurm FR. Molecular firefighting – how modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy. *Angewandte Chemie*. 2018;57(33):10450–10467. DOI: 10.1002/anie.201711735.
20. Scharrel B. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms – old hat or a starting point for future development? *Materials*. 2010;3(10):4710–4745. DOI: 10.3390/ma3104710.
21. Leonovich AA, Sheloumov AV. [Comparative analysis of the effectiveness of fire retardants on the example of wood materials]. *Izvestiya SPbGLTU*. 2013;204:161–171. Russian.
22. Wendels S, Chavez T, Bonnet M, Salmeia KA, Gaan S. Recent developments in organophosphorus flame retardants containing P–C bond and their applications. *Materials*. 2017;10(7):784–816. DOI: 10.3390/ma10070784.
23. Rabe S, Chuenban Y, Scharrel B. Exploring the modes of action of phosphorus-based flame retardants in polymeric systems. *Materials*. 2017;10(5):455–478. DOI: 10.3390/ma10050455.
24. Yuan Y, Yang H, Yu B, Shi Y, Wang W, Song L, et al. Phosphorus and nitrogen-containing polyols: synergistic effect on the thermal property and flame retardancy of rigid polyurethane foam composites. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2016;55(41):10813–10822. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02942.
25. Bogdanova VV, Kobets OI. Research of fire-retardant efficiency of ammonium metallophosphate compositions on the base of di- and trivalent metals depending on conditions of synthesis. *Vestnik BGU. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2009;1:34–39. Russian.
26. Bogdanova VV, Kobets OI. Synthesis and physicochemical properties of di- and trivalent metal-ammonium phosphates. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2014;87(10):1385–1399. Russian.
27. Serkov BB, Aseeva RM, Sivenkov AB. Physical and chemical nature of combustion and fire hazard of wooden materials (part 1). *Tekhnologii tekhnosfernoi bezopasnosti* [Internet]. 2011 [cited 2022 March 31];6:[18 p.]. Russian.
28. Arinushkina EV. *Rukovodstvo po khimicheskoy analizu pochv* [Guide to the chemical analysis of soils]. 2nd edition, revised and expanded. Moscow: Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta; 1970. 487 p. Russian.
29. Marchenko Z. *Fotometricheskoe opredelenie elementov* [Photometric determination of elements]. Zolotov YuA, editor; Matveeva IV, Nemodruka AA, translators. Moscow: Mir; 1971. 502 p. Russian.
30. Klimova VA. *Osnovnye metody analiza organicheskikh soedinenii* [Basic methods for the analysis of organic compounds]. Moscow: Khimiya; 1967. 208 p. Russian.
31. Bogdanova VV. Transformations of antimony-halogen- and nitrogen-phosphorus-based flame retardants in polyolefins and their performance. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B*. 2001;43(4):746–750. Russian.
32. Bogdanova VV, Lakhvich VV, Vrublevskiy AV, Dmitrichenko AS. [Fire-extinguishing efficiency of liquid chemical compositions when extinguishing class A fires with spray fire extinguishing devices]. *Vestnik of the Institute for Command Engineers of the MES of the Republic of Belarus*. 2008;1:35–41. Russian.

33. Bogdanova VV, Kobets OI, Buraja ON. Directional regulation of the fire-protective and extinguish efficiency of N–P-containing fire retardants in synthetic and natural polymers. *Gorenie i vzryv*. 2019;12(2):106–115. Russian.
34. Tikhonov MM. The fire-retardant composition based on rigid sprayed polyurethane foam. *Chrezvychnyye situatsii: pre-duprezhdenie i likvidatsiya*. 2013;1:50–60. Russian.
35. Bogdanova VV, Kobets OI. Regulation of physico-chemical properties of metal ammonium phosphatic compositions showing fire-retardant and fire-extinguish effect. *Sviridovskie chteniya*. 2011;7:21–27. Russian.
36. *Powder diffraction file: ICPDS alphabetical index. Inorganic phases*. Swarthmore: International Centre for Diffraction Data; 1989. 835 p.
37. Lesnykovich AI, Bogdanova VV, Levchik SV, Levchik GF. [Thermochemical transformations in heterogeneous systems of the polymer – fire retardant type]. In: Sviridov VV, editor. *Khimicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologii*. Minsk: Belarusian State University; 1998. p. 145–168. Russian.
38. König A, Kroke E. Flame retardancy working mechanism of methyl-DOPO and MPPP in flexible polyurethane foam. *Fire and Materials*. 2012;36(1):1–15.
39. Luchkina LV, Rud' DA, Rudakova TA, Sukhov AV. [Influence of flame retardant concentration and chemical structure of rigid polyurethane foams on their fire hazard]. In: N. N. Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Academy of the State Fire Service EMERCOM of Russia. *Polimernye materialy ponizhennoi goryuchesti. Trudy VI Mezhdunarodnoi konferentsii; 14–18 marta 2011 g.; Vologda, Rossiya* [Polymeric materials of low flammability. Proceedings of the 6th International conference; 2011 March 14–18; Vologda, Russia]. Vologda: Vologda State Technical University; 2011. p. 43–45. Russian.
40. Bogdanova VV, Tikhonov MM, Kirlitsa VP. [Optimisation of the content of flame retardant mixture components for obtaining slow-burning polyurethane foam by the method of full factorial experiment]. *Vestnik of the Institute for Command Engineers of the MES of the Republic of Belarus*. 2012;2:12–19. Russian.
41. Yudin YuV, Maisuradze MV, Vodolazskii FV. *Organizatsiya i matematicheskoe planirovanie eksperimenta* [Organization and mathematical planning of the experiment]. Yekaterinburg: Izdatel'stvo Ural'skogo universiteta; 2018. 124 p. Russian.
42. Lowden LA, Hull TR. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction. *Fire Science Reviews*. 2013;2:4. DOI: 10.1186/2193-0414-2-4.
43. Huang X, Rein G. Smouldering combustion of peat in wildfires: inverse modelling of the drying and the thermal and oxidative decomposition kinetics. *Combustion and Flame*. 2014;161(6):1633–1644. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.12.013.
44. Liodakis S, Tsapara V, Agiovlasis IP, Vorisis D. Thermal analysis of *Pinus sylvestris* L. wood samples treated with a new gel-mineral mixture of short- and long-term fire retardants. *Thermochimica Acta*. 2013;568:156–160. DOI: 10.1016/j.tca.2013.06.011.
45. Liping Li, Hongdan Hu, Haiqing Hu. Effect of ammonium polyphosphate modified with 3-(methylacryloxy)propyltrimethoxy silane on the flammability and thermal degradation of pine-needles. *Polymers and Polymer Composites*. 2014;22(9):837–842. DOI: 10.1177/096739111402200911.
46. Gusev VG, Arzybashev ES. Researches Saint Petersburg Forestry Research Institute in the field of protection of forests from fires. *Trudy Sankt-Peterburgskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta lesnogo khozyaistva*. 2014;2:56–73. Russian.
47. Deveci I, Sacli C, Turkoglu T, Baysal E, Toker H, Peker H. Effect of SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles treatment on thermal behavior of oriental beech wood. *Wood research*. 2018;63(4):573–582.
48. Antsupov EV, Radivilov SM. [Reducing the combustibility of wooden structures with impregnating compounds]. *Gorenie i plazmokhimiya*. 2011;9(1):43–50. Russian.
49. Demchyna RO, Grynjkiv AS, Fedyna MF, Behta PA. New flame retardant for a wood based on the condensed compounds of phosphorous, nitrogen and boron. *Aktual'nye problemy lesnogo kompleksa*. 2013;37:155–160. Russian.
50. Portnov FA. Influence of modifiers on coked foam structure and properties formed with thermal decomposition of wood. *Fire and Explosion Safety*. 2018;27(4):24–31. Russian. DOI: 10.18322/PVB.2018.27.04.24-31.
51. Balakin VM, Polishchuk EYu. [Nitrogen-phosphorus-containing fire retardants for wood and wood composite materials (literature review)]. *Fire and Explosion Safety*. 2008;17(2):43–51. Russian.
52. Popescu C-M, Pfriem A. Treatments and modification to improve the reaction to fire of wood and wood based products – an overview. *Fire and Materials*. 2020;44(1):100–111. DOI: 10.1002/fam.2779.
53. Ivchenko OA, Pankin KE. Extinguishing forest flammable materials with hydrogels based on aluminum hydroxide. *Lesotekhnicheskii zhurnal*. 2019;1:76–84. Russian. DOI: 10.12737/article_5c92016e1314b2.49705560.
54. Kireev AA, Zhernokljov KV. Investigation the fire extinguishment properties of gelforming composition on model seat of fire by class A with chipboard and fibreboard. *Problemy pozharnoi bezopasnosti*. 2011;30:83–88. Russian.
55. Antonov DV, Voytkov IS, Volkov RS, Zhdanova AO, Kuznetsov GV, Khasanov IR, et al. Influence of specialized additives on the efficiency of localization of flame burning and thermal decomposition of forest fuel materials. *Fire and Explosion Safety*. 2018;27(9):5–16. Russian. DOI: 10.18322/PVB.2018.27.09.5-16.
56. Liodakis S, Antonopoulos I, Tsapara V. Forest fire retardancy evaluation of carbonate minerals using DTG and LOI. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009;96(1):203–209. DOI: 10.1007/s10973-008-9378-3.
57. Yu AC, Hernandez HL, Kim AH, Appel EA. Wildfire prevention through prophylactic treatment of high-risk landscapes using viscoelastic retardant fluids. *PNAS*. 2019;116(42):20820–20827. DOI: 10.1073/pnas.1907855116.
58. Vinogradov AV, Kuprin DS, Abduragimov IM, Kuprin GN, Serebriyakov E, Vinogradov VV. Silica foams for fire prevention and firefighting. *Applied Materials and Interfaces*. 2016;8:294–301. DOI: 10.1021/acsami.5b08653.
59. Abduragimov IM, Kuprin GN, Kuprin DS. Fast-hardening foams – a new era in fighting forest fires. *Pozhary i chrezvychnyye situatsii: predotvrashchenie, likvidatsiya*. 2016;2:7–13. Russian. DOI: 10.25257/FE.2016.2.7-13.
60. Loskutov SR, Shapchenkova OA, Aniskina AA. Thermal analysis of wood of the main tree species of Central Siberia. *Siberian Journal of Forest Science*. 2015;6:17–30. Russian. DOI: 10.15372/SJFS20150602.
61. Purmalis O, Porsnovs D, Klavins M. Differential thermal analysis of peat and peat humic acids. *Scientific Proceedings of Riga Technical University. Material Science and Applied Chemistry*. 2011;24:89–94.

Получена 03.08.2022 / исправлена 31.10.2022 / принята 22.12.2022.
Received 03.08.2022 / revised 31.10.2022 / accepted 22.12.2022.