

ПОЖАРОВЗРЫВБЕЗОПАСНОСТЬ/FIRE AND EXPLOSION SAFETY. 2022. Т. 31. № 4. С. 5–15

POZHAROVZRYVOBEZOPASNOST/FIRE AND EXPLOSION SAFETY. 2022; 31(4):5-15

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ/RESEARCH PAPER

УДК 633.1:631.563.2

<https://doi.org/10.22227/0869-7493.2022.31.04.5-15>

## Пиролиз гибридной полиуретано-неорганической теплоизоляции: термогравиметрический анализ и Фурье ИК-спектры

Артём Александрович Кобелев<sup>1</sup>✉, Юрий Кузьмич Нагановский<sup>2</sup>,  
Евгений Юрьевич Круглов<sup>1</sup>, Роза Михайловна Асеева<sup>1</sup>, Еркебулан Маратович Шапихов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Всероссийский ордена «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, Московская обл., г. Балашиха, Россия

### АННОТАЦИЯ

**Введение.** Целью данной работы является изучение процесса термического разложения (пиролиза) двух образцов гибридного органо-неорганического теплоизоляционного материала (ОНМ) на основе данных, полученных методами термогравиметрического анализа и ИК-Фурье спектроскопии.

Поставленная цель предопределила следующие задачи исследования: выявить основную химическую структуру образцов ОНМ (по функциональным группам), изучить порядок процессов в материалах при нагревании в азоте, рассчитать энергию активации, предэкспоненциальный множитель, определить механизм пиролиза.

**Материалы и методы.** В работе использовались методы термогравиметрического анализа и ИК-Фурье спектроскопии. Образцы для спектроскопического анализа готовили в процессе термогравиметрических испытаний по методу «заморозки» эксперимента.

**Результаты и их обсуждение.** В работе исследованы структурные особенности двух образцов гибридной полиуретано-неорганической теплоизоляции и прослежены физико-химические процессы, протекающие при их нагревании в динамических условиях в атмосфере азота до 750 °С.

Показан многостадийный характер пиролиза обоих образцов гибридного теплоизоляционного материала. Пиролиз первого образца является трехстадийным процессом. У второго образца разложение протекает в две стадии. Все стадии являются эндотермическими. Это указывает на преобладание энергетических затрат на разрыв связей между органической и неорганической частями и другие выводы.

Установлено, что пиролиз образцов ОНМ на всех стадиях осуществляется по механизму нуклеации и росту ядер (активных центров деструкции) по закону случая  $R(1)$ . Анализ Фурье ИК-спектров образцов показал, что оба образца изготовлены с применением изоцианатов алифатического типа Desmodur.

**Выводы.** В работе изучены химическая структура и физико-химические превращения при нагревании новой группы материалов — гибридных органо-неорганических теплоизоляционных материалов. Статья является продолжением работы коллектива авторов по систематическому исследованию термического поведения современных видов полимерной теплоизоляции.

**Ключевые слова:** гибридные материалы; термический анализ; механизм пиролиза; макрокинетические параметры; энергия активации

**Для цитирования:** Кобелев А.А., Нагановский Ю.К., Круглов Е.Ю., Асеева Р.М., Шапихов Е.М. Пиролиз гибридной полиуретано-неорганической теплоизоляции: термогравиметрический анализ и Фурье ИК-спектры // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2022. Т. 31. № 4. С. 5–15. DOI: 10.22227/0869-7493.2022.31.04.5-15

✉ Кобелев Артём Александрович, e-mail: artemkobelev@gmail.com

## Pyrolysis of hybrid polyurethane inorganic thermal insulation: thermogravimetric analysis and FTIR spectra

Artem A. Kobelev<sup>1</sup>✉, Yuriy K. Naganovskiy<sup>2</sup>, Evgeniy Yu. Kruglov<sup>1</sup>, Roza M. Aseeva<sup>1</sup>, Erkebulan M. Shapikhov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> The State Fire Academy of the Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination on Consequences of Natural Disasters, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> All-Russian Research Institute for Fire Protection of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, Balashikha, Moscow Region, Russian Federation

## ABSTRACT

**Purpose.** The purpose of this work is to study the process of thermal decomposition (pyrolysis) of two samples of a hybrid organic-inorganic (OIH) heat-insulating material based on data obtained by thermogravimetric analysis and IR-Fourier spectrometry.

The goal set predetermined the following research tasks: to find out the basic chemical structure of the OIH samples (by functional groups), to study the order of processes in materials when heated in nitrogen, to calculate the activation energy, the pre-exponential factor, to determine the pyrolysis mechanism.

**Methods.** The methods of thermogravimetric analysis and IR-Fourier spectrometry were used in the work. Samples for spectrometric analysis were prepared in the process of thermogravimetric tests using the "freezing" experiment method.

**Results and discussion.** The paper studies the structural features of two samples of hybrid polyurethane-inorganic (OIH) thermal insulation material and traces the physicochemical processes that occur when they are heated under dynamic conditions in a nitrogen atmosphere up to 750 °C.

The multi-stage nature of the pyrolysis of the OIH material is shown. The pyrolysis of the first sample is a three-stage process. For the second sample, decomposition proceeds in two stages. All stages are endothermic. This indicates the predominance of energy costs for breaking bonds between the organic and inorganic parts and other conclusions.

It has been established that the pyrolysis of OIH samples at all stages is carried out according to the mechanism of nucleation and the growth of nuclei (active centers of destruction). Analysis of the IR spectra of the samples showed that both samples were prepared using Desmodur aliphatic isocyanates.

**Conclusions.** The paper studies the chemical structure and physicochemical changes when heating the new group of materials — hybrid organic-inorganic (OIH) heat-insulating materials. The article is a continuation of a team of authors systematic study of a thermal behavior of modern types of polymer thermal insulation.

**Keywords:** hybrid materials; thermal analysis; pyrolysis mechanism; macrokinetic parameters; activation energy

**For citation:** Kobelev A.A., Naganovskiy Yu.K., Kruglov E.Yu., Aseeva R.M., Shapikhov E.M. Pyrolysis of hybrid polyurethane inorganic thermal insulation: thermogravimetric analysis and FTIR spectra. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2022; 31(4):5-15. DOI: 10.22227/0869-7493.2022.31.04.5-15 (rus).

✉ Artem Aleksandrovich Kobelev, e-mail: artemkobelev@gmail.com

## Введение

Сочетание в одном материале органической и неорганической составляющей расширяет область применения тех органических и неорганических материалов, которые традиционно применяются в других сочетаниях и даже других областях. Такие материалы называются «органо-неорганические гибриды» (ОНМ) [1, 2]. Термин «гибрид» можно применять не только для материалов, но и конструкций.

При разработке подобных материалов используют знания всех областей химии (органической, полимерной, физической, биологической, химии твердого тела, химии материалов). Такой «сквозной» подход позволяет создавать большое разнообразие сложных систем различной формы, размера с заданным соотношением органической и неорганической частей, пористостью, функциональностью и морфологией. Такие инновационные материалы могут быть использованы по назначению напрямую или в качестве прекурсоров для новых неорганических твердых веществ с перспективой использования в оптике, электронике, ионике, механике, катализе, строительстве, производстве защитных покрытий и мембран и т.д. В отличие от механически наполненных неорганическими соединениями материалов, обладающими слабыми физическими связями взаимодействия, истинные гибридные материалы характеризуются наличием сильных связей между органической и неоргани-

ческой матрицами. Образование таких связей происходит по функциональным группам у исходных органических и неорганических прекурсоров — OH, —COOH, —NH<sub>2</sub>, —N=C=O. Одним из популярных методов в получении гибридных материалов является золь-гель синтез [1, 3]. Золь-гель процесс позволяет объединять в одной фазе органические и неорганические материалы. Получаемые в результате гибридные органо-неорганические пористые материалы имеют высокие упругопластические свойства, низкую теплопроводность и другие важные улучшения структуры [4–10].

В предыдущих работах нами показана эффективность направления снижения пожарной опасности теплоизоляционных полимерных материалов путем создания гибридных органо-неорганических систем на основе силика-аэрогеля [11, 12]. Сравнительный анализ поведения двух образцов гибридной полиуретано-неорганической теплоизоляции при нагревании в среде воздуха до высокой температуры показал их существенное различие, несмотря на относительно близкую объемную плотность [11]. Пенополиуретановые материалы (ППУ) подразделяются на эластичные (гибкие) и жесткие. Области их применения различны. Но в том и другом случаях рецептуры для получения ППУ включают большой набор компонентов, выполняющих определенные функции (основные реагенты, катализаторы, вспени-

вающие агенты, поверхностно-активные вещества, стабилизаторы, антипирены, наполнители и прочее). Рецептурные и технологические характеристики использованных нами образцов гибридной ПУ-неорганической теплоизоляции по понятным причинам нам не известны.

Целью данной работы является изучение процесса термического разложения (пиролиза) двух образцов гибридного органо-неорганического теплоизоляционного материала на основе данных, полученных методами термогравиметрического анализа и ИК-Фурье спектроскопии.

Поставленная цель предопределила следующие задачи исследования: выяснить основную химическую структуру образцов ОНМ (по функциональным группам), изучить порядок процессов в материалах при нагревании в азоте, рассчитать энергию активации, предэкспоненциальный множитель, определить механизм пиролиза. Это позволит дать глубокое описание процесса горения выбранных материалов.

С практической точки зрения полученные результаты позволят прогнозировать поведение этих материалов в условиях пожара, аналитически определять их пожароопасные и теплофизические свойства. Полученные параметры могут быть использованы при моделировании пожара с участием выбранных материалов.

### Материалы и методы

Объектом исследования служили образцы гибридной ПУ-неорганической теплоизоляции, используемые в работе [11, 12]. В частности, взяты два образца теплоизоляции южно-кореянского производства с объемной плотностью 59,2 кг/м<sup>3</sup> (далее — первый образец) и 69,2 кг/м<sup>3</sup> (далее — второй образец). Для термогравиметрического анализа (ТГА) применяли термоанализатор DuPont 9900 с модулями термовесов TGA-951 и DSC Q600. Образцы массой 4–7 мг нагревали со скоростью 5, 10 и 20 град./мин в инертной (азот) среде до 750 °С с последующей сменой атмосферы на воздушную и нагревом до 850 °С. Замена инертной среды в ТГА на воздушную и дополнительный нагрев позволяют оценить содержание неорганического компонента в гибридной теплоизоляции. Пиролиз образцов гибридной ПУ-неорганической теплоизоляции является многостадийным процессом, также как и при термоокислительной деструкции [11, 12]. Для спектроскопического анализа исходного образца и твердых продуктов деструкции применяли ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS5 с приставкой НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) и алмазным кристаллом. В этом случае предварительная пробоподготовка образца не требуется. ИК-спек-

тры в диапазоне 4000–500 см<sup>-1</sup> снимали путем прижатия образца к кристаллу алмаза. Обработку полученных спектров проводили с помощью специализированного программного обеспечения OMNIC. Образцы для определения структурных изменений при нагревании со скоростью 20 °С/мин готовили методом «заморозки» эксперимента. В реперных точках, которые отвечали температуре максимальной скорости потери массы на каждой стадии, испытание приостанавливали, контейнер с образцом выводили из зоны нагрева и полностью охлаждали. Атмосферу до полного остывания образца поддерживали инертной (азот) или окислительной (воздух) соответственно. После остывания образец извлекали из контейнера и направляли на ИК-Фурье исследование. Расчет макрокинетических параметров и определение механизма процесса разложения осуществляли по методологии, используемой ранее [11, 13].

### Результаты и их обсуждение

Сочетание термического анализа и ИК-спектроскопии является мощным инструментом для изучения структуры и свойств материалов. В данном случае сразу можно отметить, что при нагревании в динамических условиях до 850 °С на воздухе образцы гибридной ПУ-неорганической теплоизоляции сохраняют после разложения около 40 % стекловидной пористой массы [11]. Поэтому полагаем, что важной составляющей гибридной теплоизоляции является неорганика кремнеземного типа, а именно силикааэрогель, наиболее часто используемый и доступный для промышленного производства материал. Технологический процесс получения гибридных ОНМ состоит в проведении реакций гидролиза и конденсации неорганического прекурсора, последующей реакции с органическим компонентом в присутствии разных целевых добавок.

Основными прекурсорами SiO<sub>2</sub> матрицы часто являются так называемое жидкое стекло, олигомерные силикаты [14], а также алкоксисиланы и их производные [4]. Полагают, что в ходе синтеза силикааэрогеля вначале образуются цепные, затем двумерные ленточные и трехмерные структуры SiO<sub>2</sub> каркасного типа [14–16].

ИК-Фурье спектроскопию достаточно часто применяют для изучения реакций синтеза и физико-химических превращений материалов разной природы при нагревании. Известны работы, посвященные изучению процесса деструкции гибких и жестких пенополиуретанов методом совмещения ТГА и Фурье ИК-спектроскопии летучих продуктов пиролиза [17, 18]. Фурье ИК-спектроскопия использована для анализа образования силикагелей в процессе протекания реакций гидролиза и поликонденсации алкоксидов кремния и этилсиликата [14, 15]. По соотношению

интенсивности характеристических полос поглощения в ИК-спектрах ОНМ можно судить о степени гидролиза прекурсора неорганического каркаса и конденсации силанольных групп в процессе получения материала, а также последующих его трансформациях.

На рис. 1 и 2 показаны ИК-Фурье спектры исходных образцов гибридной ПУ-неорганической теплоизоляции после преобразования Кубелка – Мунка.

Рассмотрим по отдельности структурные особенности двух образцов. Типичным способом получения полиуретановых полимерных материалов является реакция взаимодействия изоцианатных групп с гидроксильными группами у используемых реагентов.

Анализ ИК-спектра первого образца (см. рис. 1) дает основание считать, что при получении гибридного вспененного материала все изоцианатные группы прекурсора были исчерпаны: в спектре отсутствуют полосы валентных асимметричных и симметричных колебаний изоцианатных групп

$\text{N}=\text{C}=\text{O}$  при  $2270$  и  $1350\text{ см}^{-1}$  соответственно. Наличие же полос поглощения валентных колебаний  $\text{NH}$  групп при  $3250\text{ см}^{-1}$  и колебаний группы  $\nu_s \text{C}=\text{O}$  в уретановой при  $1732\text{ см}^{-1}$  подтверждает образование уретановых фрагментов  $-\text{NHCO}-$  в гибридной пене. В спектре отсутствуют обычно очень интенсивные полосы валентных  $=\text{C}-\text{H}$  связей при  $3030\text{ см}^{-1}$  и средней интенсивности полосы плоскостных колебаний  $\text{C}=\text{C}$  в области  $1600\text{ см}^{-1}$ , характеристичные для ароматических колец. Можно предположить, что полиизоцианат, взятый для получения гибридного ОНМ, относится к группе Desmodur алифатического типа [18]. В пользу этого вывода служат также полосы валентных колебаний  $\nu \text{CH}_2$  групп при  $2925$  и  $2855\text{ см}^{-1}$  и соответствующая им полоса деформационных колебаний  $\delta \text{CH}_2$  при  $1446\text{ см}^{-1}$ . На нее могут накладываться колебания  $\delta \text{NH}$  групп. Полоса поглощения при  $2966\text{ см}^{-1}$  отнесена к колебаниям  $\nu_{as} \text{Si}-\text{CH}_3$  групп на поверхности  $\text{SiO}_2$  каркаса (появляется в результате приме-

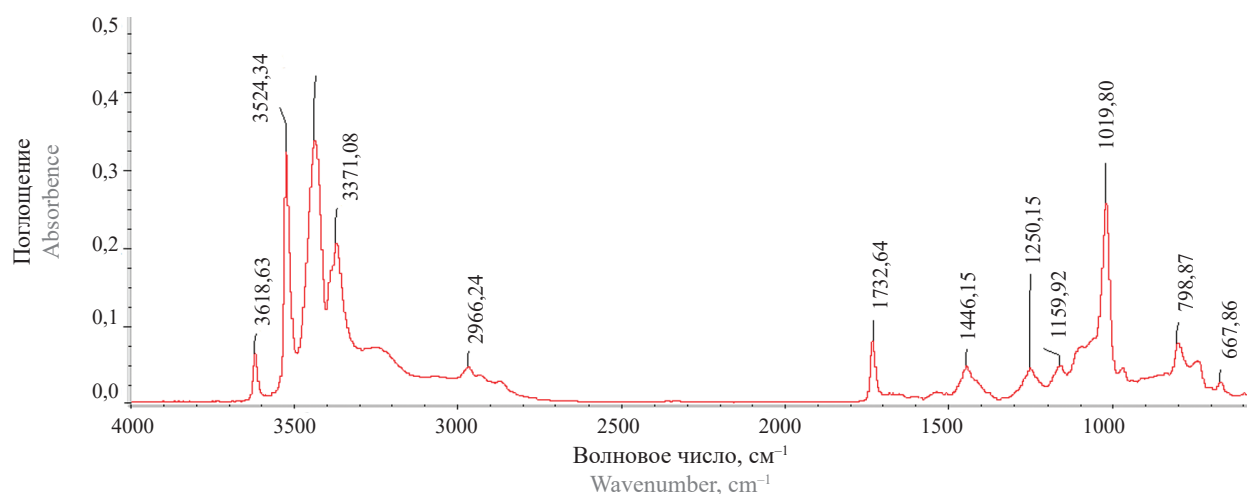


Рис. 1. ИК-Фурье спектр образца гибридной органо-неорганической теплоизоляции ( $\rho = 59,2\text{ кг/м}^3$ )

Fig. 1. IR Fourier spectrum of a hybrid organo-inorganic thermal insulation sample ( $\rho = 59.2\text{ kg/m}^3$ )

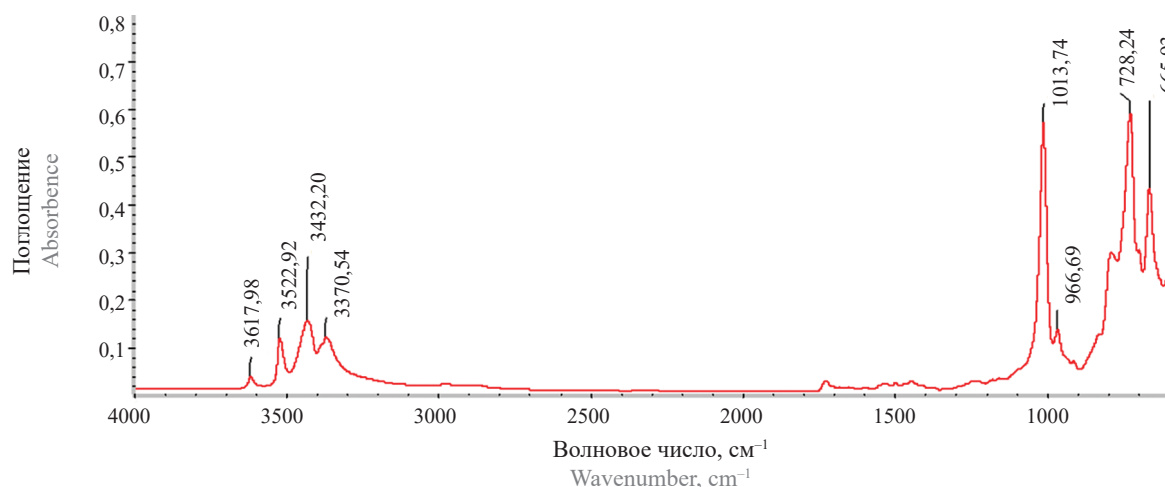


Рис. 2. ИК-Фурье спектр образца гибридной органо-неорганической теплоизоляции ( $\rho = 69,2\text{ кг/м}^3$ )

Fig. 2. IR Fourier spectrum of a hybrid organo-inorganic thermal insulation sample ( $\rho = 69.2\text{ kg/m}^3$ )



ния метилтриметоксисилана, например, в качестве прекурсора в синтезе силикааэрогеля). Обращают на себя внимание интенсивные полосы поглощения в области  $3300\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ , характеристичные для валентных колебаний OH и NH групп.

По данным [16], в ИК-спектрах всех силикагелей, полученных разными способами, присутствуют три основные полосы колебаний Si–OH групп: при  $3750$ ,  $3650$  и  $3520\text{ см}^{-1}$ . В спектре образца исследуемого ОНМ отсутствует полоса валентных колебаний при  $3750\text{ см}^{-1}$ , которая характеристична для изолированных Si–OH групп на поверхности силикагелей, а также соответствующая ей полоса деформационных колебаний при  $870\text{ см}^{-1}$  [16]. Это может служить косвенным указанием на участие изолированных силанольных групп неорганического каркаса в образовании химических связей с изоцианатными группами прекурсора.

Интересно, что при разработке теплоизоляционного ОНМ для контейнеров с сжиженным природным газом наличие полосы валентных колебаний при  $3750\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре вспененного материала на основе ППУ и силикааэрогеля использовано в качестве доказательства образования гибридного композита по типу взаимопроникающих сеток со слабыми физическими связями взаимодействия [19].

В спектре гибридной теплоизоляции присутствуют полосы при  $3618$ ,  $3524$  и  $3436\text{ см}^{-1}$ . Они характеристичны для колебаний разных типов свободных силанольных групп в структуре силикааэрогелей (группы на поверхности, в объеме матрицы) и в водородсвязанной форме. Интенсивность полос Si–OH зависит от степени дегидратации геля [16]. Наличие указанных полос поглощения в ИК-спектре гибридной теплоизоляции можно объяснить тем, что силанольные группы оказались либо не востребованными из-за недостатка алифатического диизоцианата типа Desmodur 3200, либо недоступными для взаимодействия с  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  изоцианатными группами в процессе получения материала. Установлено, например, что лишь половина поверхностных силанольных групп в силикааэрогеле участвует в реакции модификации [20]. Пространственные затруднения препятствовали прямому взаимодействию ароматического диизоцианата с поверхностными Si–OH группами силоксанового каркаса [4]. Для получения ПУ гибридного ОНМ пришлось предварительно провести реакцию конденсации Si–OH групп силикааэрогеля с полиэфирполиолом и лишь затем с ароматическим диизоцианатом [4].

Следует отметить, что в ИК-спектре гибридной теплоизоляции на полосу  $3436\text{ см}^{-1}$  могут накладываться колебания  $\nu_s$  NH групп в ПУ фрагментах. Ассиметричным валентным колебаниям  $\nu_{as}$  NH

групп в водородсвязанной форме отвечает полоса поглощения при  $3371\text{ см}^{-1}$ .

Большой интерес представляет ИК-область спектра в интервале частот  $1800\text{--}500\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным и деформационным колебаниям разных групп в структуре гибридного ОНМ.

Интенсивная полоса при  $1020\text{ см}^{-1}$  и «плечо» при  $\sim 1100\text{ см}^{-1}$  характеризуют колебания  $\nu_s$  Si–O– и  $\nu_{as}$  Si–O– связей в остова Si–O–Si неорганического каркаса. Соотношение интенсивностей этих полос зависит от степени сшивания Si–O–Si сетки. Полоса низкочастотная наблюдается в слабосшитых образцах. Высокочастотная полоса  $\sim 1100\text{ см}^{-1}$  указывает на сильно сшитый каркас [15]. Следует учитывать, что в этой области спектра находятся также колебания  $\nu_s$  C–O–C групп в ППУ при  $1092\text{ см}^{-1}$  [17]. Однако ассиметричным валентным колебаниям полиэфирных связей соответствуют более высокочастотные колебания  $\nu_{as}$  C–O–C при  $1223\text{ см}^{-1}$ . Таким образом можно уверенно различить группировки в структуре исследуемого материала. Полоса при  $1160\text{ см}^{-1}$  скорее всего связана с колебаниями Si–O–Si групп в тетраэдрах остова каркаса [14]. В исходном образце эта полоса средней интенсивности отражает также колебания связи C–O в Si–O–C группах [16], которые возникают в результате реакции между изоцианатными и силанольными группами при синтезе ОНМ.

В области ИК-спектра  $1000\text{--}500\text{ см}^{-1}$  исходного образца выявлен ряд полос средней и слабой интенсивности. Полосы поглощения при  $975$  и  $799\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям Si–O(H) связей в разного типа силанольных группах [16]. Полоса при  $\sim 740\text{ см}^{-1}$  обусловлена маятниковыми колебаниями  $-\text{CH}_2-$  групп в ПУ структурных фрагментах. Наконец, полосы при  $668$  и  $\sim 600\text{ см}^{-1}$  отвечают колебаниям Si–O–Si групп в неорганическом каркасе.

Фурье ИК-спектр второго образца (рис. 2) отличается от первого значительно меньшей интенсивностью полос, характеристичных для колебаний связей фрагментов ПУ, при практически одинаковом содержании органики в ОНМ ( $57,7$  и  $57,3\%$  соответственно [11]). Как и у первого образца, в его ИК-спектре отсутствуют полосы валентных и деформационных колебаний свободных изоцианатных групп и проявляется полоса  $\nu_s$   $1731\text{ см}^{-1}$ , характеристичная для уретановых групп. При этом наблюдается снижение интенсивности полос, обусловленных валентными колебаниями силанольных групп в разных формах, в области  $3800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ . Данные факты являются указанием на образование более часто сшитой структуры гибридного ОНМ. Именно повышенная плотность сшивки ПУ с неорганическим каркасом у второго образца ОНМ влияет на снижение молекулярной подвижности отдельных связей и фрагментов в ПУ доменах, что неизбежно отра-

жается на интенсивности всех полос в ИК-спектре [21]. Другим важным фактом является отсутствие в ИК-спектре второго образца полос, обусловленных валентными и деформационными колебаниями ароматических бензольных колец. В совокупности все это дает основание полагать, что в качестве органического прекурсора при получении гибридного ОНМ использован алифатический трехфункциональный полиизоцианат из группы Desmodur, возможно типа Desmodur 3300 [22]. Сравнительный анализ ИК-спектров двух образцов гибридной ПУ теплоизоляции в области 1200–500 см<sup>-1</sup> показывает, что у второго образца интенсивность полосы симметричных валентных колебаний Si–O связей ( $\nu_s$ , 1013 см<sup>-1</sup>), а также соотношение полос  $\nu_s$  1013/ $\nu_{as}$  1097 в SiO<sub>2</sub> каркасе являются более высокими. Таким образом, можно сделать вывод, что у второго образца гибридного ОНМ неорганический каркас имеет более «рыхлую» структуру.

При всех скоростях нагревания в азоте от 200 до 500 °C у первого образца наблюдается три стадии разложения, а у второго — только две. И в том и другом случае все стадии являются эндотермическими, идут с поглощением тепла. Особенно значителен тепловой эффект на первой стадии. Так, при скорости нагрева 10 °C/мин тепловой эффект при пиролизе первого образца гибридной теплоизоляции на стадии в интервале 247–321 °C ( $T_{\text{макс}} = 283$  °C) составляет 512,1 Дж/г, а на второй и третьей в интервале 323–373 °C ( $T_{\text{макс}} = 342$  °C) и 373–425 °C ( $T_{\text{макс}} = 399$  °C) — 8,24 и 27,33 Дж/г соответственно. Теплота реакции пиролиза второго образца в интервале температур 246–329 °C ( $T_{\text{макс}} = 283$  °C) равна 683,4 Дж/г, а на стадии в интервале 329–430 °C ( $T_{\text{макс}} = 391$  °C) составляет 32,3 Дж/г. Полученные результаты указывают на преобладание энергетических затрат на разрыв химических связей между ПУ доменами и неорганическим каркасом и испарение образующихся летучих продуктов над тепловыделением вследствие реакций образования новых связей, структурных трансформаций.

Образцы для выяснения физико-химических процессов, протекающих при пиролизе ОНМ, получали при скорости нагрева 20 °C/мин. Реперными температурными точками отбора образцов для Фурье ИКС анализа служили пиковые значения ДТГ кривых на разных стадиях пиролиза. В случае первой гибридной теплоизоляции с  $\rho = 59,2$  кг/м<sup>3</sup> такими точками были температуры 298, 352 и 416 °C (рис. 3). У второго образца теплоизоляции — 304 и 405 °C соответственно (рис. 4).

Как следует из рис. 3, образец теряет на первой стадии в интервале 200–325 °C около 23 % своей массы при пиковой скорости 9,65 %/мин. Вторая

стадия продолжается до 388 °C. Потеря массы составляет почти 35 %, а значение максимальной скорости потери массы — 8,43 %/мин. Наконец, на 3-й стадии до 450 °C образец теряет 9,9 % массы при пиковой скорости 5,18 %/мин.

В случае второго образца гибридного ОНМ на первой стадии потери массы в интервале 200–350 °C составляют 26,6 % при максимальной скорости потери массы 10,4 %/мин, а на второй стадии в интервале 350–467 °C — 22,2 % и 7,07 %/мин соответственно (рис. 4).

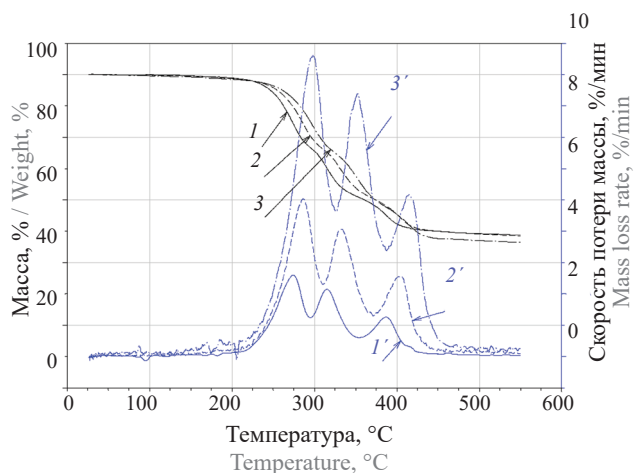


Рис. 3. ТГ (1, 2, 3) и ДТГ (1', 2', 3') кривые пиролиза первого образца ( $\rho = 59,2$  кг/м<sup>3</sup>) гибридной ПУ неорганической теплоизоляции в азоте при различных скоростях нагревания: 1, 1' — 5 °C/мин; 2, 2' — 10 °C/мин; 3, 3' — 20 °C/мин

Fig. 3. TG (1, 2, 3) and DTG (1', 2', 3') pyrolysis curves of the first sample ( $\rho = 59.2$  kg/m<sup>3</sup>) of hybrid organo-inorganic thermal insulation in nitrogen at different heating rates: 1, 1' — 5 °C/min; 2, 2' — 10 °C/min; 3, 3' — 20 °C/min

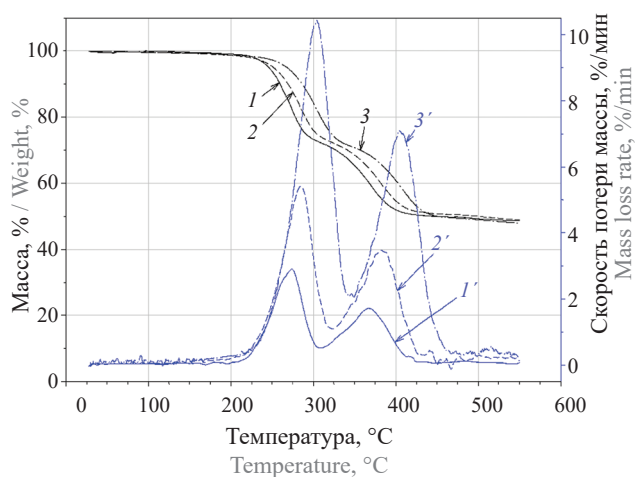


Рис. 4. ТГ (1, 2, 3) и ДТГ (1', 2', 3') кривые пиролиза второго образца ( $\rho = 69,2$  кг/м<sup>3</sup>) гибридной органо-неорганической теплоизоляции в азоте при различных скоростях нагревания: 1, 1' — 5 °C/мин; 2, 2' — 10 °C/мин; 3, 3' — 20 °C/мин

Fig. 4. TG (1, 2, 3) and DTG (1', 2', 3') pyrolysis curves of the second sample ( $\rho = 69.2$  kg/m<sup>3</sup>) of hybrid organo-inorganic thermal insulation in nitrogen at different heating rates: 1, 1' — 5 °C/min; 2, 2' — 10 °C/min; 3, 3' — 20 °C/min

Анализ изменений в ИК-спектрах образцов гибридной теплоизоляции позволяет выяснить характер физико-химических процессов, протекающих при пиролизе. Уже на начальной стадии пиролиза первого образца при 298 °С в ИК-спектре в области 4000–2500 см<sup>-1</sup> наблюдается практически полное исчезновение полос валентных колебаний силанольных групп. Интенсивность самой сильной полосы при 3436 см<sup>-1</sup> падает с 0,347 до 0,048. При этом сохраняются полосы в области 2966–2825 см<sup>-1</sup>. Их интенсивность слегка снижается, а положение незначительно смещается в сторону более высоких частот. В два раза уменьшается интенсивность полосы при 1732 см<sup>-1</sup>. Наблюдаемые изменения в этой области ИК-спектра однозначно указывают на участие Si–ОН групп неорганического каркаса в меж- и внутримолекулярных реакциях конденсации с выделением воды, частичный разрыв связей органики с каркасом. Подтверждением вывода служат также изменения в области 2000–500 см<sup>-1</sup>. В частности, наблюдается рост полосы при ~1100 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{as}$  Si–O–Si колебаний в тетраэдрах (SiO)<sub>4</sub> каркаса) по отношению к полосе колебаний  $\nu_s$  Si–O–Si групп при ~1015 см<sup>-1</sup> (в участках каркаса с цепным и ленточным типом связей).

На второй стадии пиролиза продолжается снижение интенсивности полос колебаний уретановых групп из-за разрыва связей с каркасом. Начинается активное разрушение органики, ее карбонизация. Слабая, широкая полоса колебаний C=C связей при 1646 см<sup>-1</sup> отражает образование ароматических фрагментов в структуре карбонизата. При этом происходит далее процесс уплотнения Si–O–Si скелета (в ИК-спектре доминирует полоса при 1107 см<sup>-1</sup>). Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах согласуются с установленной усадкой этого образца теплоизоляции в интервале 300–400 °С [11].

При прогреве образца до 416 °С в ИК-спектре полностью исчезает полоса колебаний уретановых связей, остаются полосы в области 1300–500 см<sup>-1</sup>, характеристичные для различных колебаний Si–O–Si связей в остове неорганического каркаса, в основном типичные для тетраэдров (SiO)<sub>4</sub>.

Другой характер физико-химических превращений наблюдается при пиролизе второго образца гибридной ПУ теплоизоляции. Из-за более плотной сшивки уретановых фрагментов с неорганическим каркасом не сразу происходит разрыв всех химических связей ПУ с силикааэрогелем. Частичный разрыв приводит к образованию «бахромы» в сетчатой ПУ структуре и образованию свободных Si–ОН. За счет реакции освободившихся изоцианатных групп «бахромы» возникают более прочные мочевиновые связи в ПУ сетке (проявляется полоса при 1635 см<sup>-1</sup>). Это помогает сохранять стабильность механических

свойств ОНМ. На первой стадии наблюдается снижение интенсивности всех полос валентных колебаний Si–ОН групп в области 3700–3000 см<sup>-1</sup> из-за реакции конденсации с выделением воды. Полосы валентных колебаний поверхностных Si–ОН групп в ИК-спектре образца полностью исчезают на второй стадии пиролиза ОНМ. При этом полностью исчезают и полосы валентных колебаний уретановых связей. Таким образом происходит активное разрушение органики, наблюдается структурная трансформация силикааэрогеля, приближающаяся к структуре пирогенного диоксида кремния. Изменения в Фурье ИК-спектрах нелетучих остатков пиролиза второго образца гибридной теплоизоляции позволяют понять причину его усадки при нагревании выше 400 °С [9].

Определение макрокинетических параметров пиролиза образцов гибридной ПУ — неорганической теплоизоляции на каждой стадии процесса основано на применении уравнения Аррениуса:

$$d\alpha/dT = (A/\beta)\exp(-E_{\text{эфф}}/RT)f(\alpha),$$

где  $\alpha$  — степень превращения, К;

$A$  — предэкспоненциальный множитель;

$\beta$  — скорость нагрева, град/мин;

$E_{\text{эфф}}$  — эффективная энергия активации;

$f(\alpha)$  — функция, определяющая механизм разложения.

$$\alpha = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_k),$$

где  $m_0$ ,  $m_t$ ,  $m_k$  — масса образца начальная, текущая, в конце каждой стадии. Значение  $E$  определяли по углу наклона прямых, полученных при разных скоростях нагрева по Киссинджеру в координатах  $\ln(\beta/T_{\text{max}}^2) — 1/T_{\text{max}}$ . Для установления механизма и интегрированной функции разложения  $g(\alpha)$ , как и ранее [11, 13], применяли метод гауссиан для выделения стадий, анализ кривых ДТГ и ТГ по Криадо (Criado), табулированные значения приведенной скорости разложения при  $\alpha = 0,75$  для каждой стадии. Результаты анализа приведены в таблице. Период ниже 200 °С, связанный с испарением сорбированной влаги, не рассматривается. Представлены анализируемые температурные интервалы стадий. В скобках показан характер смещения температуры окончания ДТГ пика каждой стадии при увеличении скорости нагрева от 5 до 20 град/мин.

Установлено, что пиролиз обоих образцов ОНМ на всех стадиях осуществляется по механизму нуклеации, зарождению и росту ядер (активных центров разложения ПУ) по закону случая и реакции первого порядка  $R$  (1). Результаты исследования изменений в Фурье ИК-спектрах первого образца при нагревании показывают, что на первой стадии идет преиму-

Параметры макрокинетики и механизм пиролиза образцов гибридной органико-неорганической теплоизоляции  
Macrokinetic parameters and mechanism of pyrolysis of samples of hybrid organic-inorganic thermal insulation

Образец Sample	Стадия, интервал температуры, °C Stage, temperature interval, °C	$E_{эфф}$ , кДж/моль $E_a$ , kJ/mol	$lg(A)$ , мин <sup>-1</sup> $lg(A)$ , min <sup>-1</sup>	Механизм $g(\alpha)$ Mechanism $g(\alpha)$
Первый ( $\rho = 59,2$ кг/м <sup>3</sup> ) First ( $\rho = 59.2$ kg/m <sup>3</sup> )	1; 200–(295–325°) 2; 325–(355–387°) 3; 387–(420–450°)	147,1 107,3 182,9	13,52 8,86 13,84	$R(1), g(\alpha) = -[\ln(1-\alpha)]^n$
Второй ( $\rho = 69,2$ кг/м <sup>3</sup> ) Second ( $\rho = 69.2$ kg/m <sup>3</sup> )	1; 200–(308–346°) 2; 346–(405–450°)	101,2 128,2	9,10 9,77	$R(1), g(\alpha) = -[\ln(1-\alpha)]^n$

существенно преобразование неорганического каркаса ОНМ за счет конденсации поверхностных свободных силанольных групп аэрогеля. Этот вывод согласуется с фактом совпадения температурного интервала первой стадии разложения образца и значений эффективной энергии активации процесса независимо от атмосферной среды [11]. Вторая стадия пиролиза связана с активным разложением органики алифатической природы и поэтому имеет низкие значения  $E_{эфф}$ . На 3-й стадии формируется обуглероженный продукт, и идет его разложение с высокой эффективной энергией активации.

По своему поведению при нагреве в инертной среде второй образец ОНМ существенно отличается от первого. По-видимому, из-за образования частой пространственно-сшитой ПУ структуры возникают напряженные связи в ОНМ, облегчающие разрыв химических связей органики с неорганикой. Это прежде всего сказывается на снижении значения  $E_{эфф}$  на первой стадии пиролиза образца гибридной теплоизоляции. Последующий процесс активного разложения ПУ составляющей замедлен, приводит к низкому выходу карбонизованного продукта, упрочняющего структуру силикааэрогеля и препятствующего его усадке [11].

### Выводы

В работе исследованы структурные особенности двух образцов гибридной полиуретано-

неорганической теплоизоляции и прослежены физико-химические процессы, протекающие при их нагревании в динамических условиях в атмосфере азота до 750 °C с применением термогравиметрического метода и Фурье ИК-спектроскопии.

Показан многостадийный характер пиролиза обоих образцов гибридного теплоизоляционного материала. Пиролиз первого образца ( $\rho = 59,2$  кг/м<sup>3</sup>) является трехстадийным процессом. У второго образца ( $\rho = 69,2$  кг/м<sup>3</sup>) разложение протекает в две стадии. Все стадии являются эндотермичными. Это указывает на преобладание энергетических затрат на разрыв связей между органической и неорганической частями, на испарение воды, образующейся в результате конденсации силанольных групп силикааэрогеля, на выделение продуктов пиролиза органики над общим тепловыделением за счет реакций образования новых связей и новых продуктов.

Определены механизм и параметры макрокинетики основных стадий пиролиза образцов гибридной теплоизоляции. Установлено, что пиролиз образцов ОНМ на всех стадиях осуществляется по механизму нуклеации и росту ядер (активных центров деструкции) по закону случая  $R(1)$ .

Анализ Фурье ИК-спектров образцов гибридных ОНМ показал, что оба образца изготовлены с применением изоцианатов алифатического типа Desmodur.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Помогайло А.Л. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 69–89. DOI: 10.1070/RC2000v069n01ABEH000506
2. Sanchez C., Shea K.J., Kitagawa S. Recent progress in hybrid materials science // Chemical Society Reviews. 2011. Vol. 40. Issue 2. Pp. 471–472. DOI: 10.1039/C1CS90001C
3. Figueira R.B. Hybrid sol-gel coatings for corrosion mitigation: A critical review // Polymers. 2020. Vol. 12. Issue 2. P. 689. DOI: 10.3390/polym12030689
4. Verdolotti L., Lavorgna M., Lamanna R., Di Maio E., Iannace S. Polyurethane-silica hybrid foam by sol-gel approach: Chemical and functional properties // Polymer. 2015. Vol. 56. Pp. 20–28. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.10.017
5. Maleki H., Duraes L., Portugal A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies // Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. Vol. 385. Pp. 55–74. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2013.10.017



6. Guo H., Meador M.A.B., McCorkle L., Quade D.J., Guo J., Hamilton B. Polyimide aerogels cross-linked through amine functionalized poly-oligomeric silsesquioxane // *ACS Applied Materials*. 2011. Vol. 3. Issue 2. Pp. 546–552. DOI: 10.1021/am101123h
7. Mandal C., Donthula S., Far H.M., Saeed A.M., Sotiriou-Leventis C., Leventis N. Transparent, mechanically strong, thermally insulating cross-linked silica aerogels for energy-efficient windows // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019. Vol. 92. Issue. 2. Pp. 84–100. DOI: 10.1007/s10971-019-05100-5
8. Katti A., Shimpi N., Roy S., Lu H., Fabrizio E.F., Dass A. Chemical, Physical and mechanical characterization of isocyanate cross-linked amino-modified silica aerogels // *Chemistry and Materials*. 2006. Vol. 18. Issue 2. Pp. 285–296. DOI: 10.1021/cm0513841
9. Demilecamps A., Alves M., Rigacci A., Reichenauer G., Budtova T. Nanostructured interpenetrated organic-inorganic aerogels with superinsulating properties // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016. Vol. 452. Pp. 259–265. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.003
10. Meador A.B., Capadona L.A., McCorkle L., Papadopoulos D.S., Leventis N. Structure–property relationships in porous 3D nanostructures as a function of preparation conditions: Isocyanate cross-linked silica aerogels // *Chemistry of Materials*. 2007. Vol. 19. Issue 9. Pp. 2247–2260. DOI: 10.1021/cm070102p
11. Кобелев А.А., Круглов Е.Ю., Асеева Р.М., Серков Б.Б. Гибридная полиуретано-неорганическая теплоизоляция: пожарная опасность и термоокислительное разложение // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2021. № 8. С. 24–33. DOI: 10.31044/1994-6260-2021-0-8-24-33
12. Кобелев А.А., Круглов Е.Ю., Нагановский Ю.К., Асеева Р.М. Физико-химические превращения гибридной полиуретано-неорганической теплоизоляции при нагревании на воздухе и в инертной атмосфере // *Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация*. 2021. № 4. С. 22–29. DOI: 10.25257/FE.2021.4.22-29 URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47501844>
13. Кобелев А.А., Круглов Е.Ю., Нагановский Ю.К., Асеева Р.М., Серков Б.Б. Термоокислительная деструкция пенополиизоциануратной теплоизоляции // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018. № 12. С. 31–40. DOI: 10.31044/1994-6260-2018-0-12-31-39
14. Wang S., Wang D., Smart S., Diniz da Costa J.C. Ternary phase-separation investigation of sol-gel derived silica from ethyl silicate 40 // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. Issue 1. P. 14560. DOI: 10.1038/srep14560
15. Niznansky D., Rehspringer J.L. Infrared study of SiO<sub>2</sub> sol to gel evolution and gel aging // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995. Vol. 180. Issue 2–3. Pp. 191–196. DOI: 10.1016/0022-3093(94)00484-6
16. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М. : Паладин, 2008. 172 с.
17. Garrido M.A., Font R. Pyrolysis and combustion study of flexible polyurethane foam // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015. Vol. 113. Pp. 202–215. DOI: 10.1016/j.jaap.2014.12.017
18. Lingling J., Huahua X., Qingsong W., Jinhua S. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FT-IR-MS // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. Vol. 98. Issue 12. Pp. 2687–2696. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2013.09.032
19. Kim Jeong-Hyeon, Ahn Jae-Hyeok, Kim Jeong-Dae, Lee Dong-Ha, Kim Seul-Kee, Lee Jae-Myung. Influence of silica-aerogel on mechanical characteristics of polyurethane based composites: Thermal conductivity and strength // *Materials*. 2021. Vol. 14. Issue 7. P. 1790. DOI: 10.3390/ma14071790
20. Ballard C.C., Broge E.C., Iler R.K., John D.S.St., McWhorter J.R. Esterification of the surface of amorphous silica // *The Journal of Physical Chemistry*. 1961. Vol. 65. Issue 1. Pp. 20–25. DOI: 10.1021/j100819a007
21. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М. : Химия, 1992. 384 с.
22. Алифатические полиизоцианаты DESMODUR® // *Промышленные покрытия*. 2019. URL: <https://www.lkmportal.com/articles/alifaticheskie-poliizocianaty-desmodurr>

## REFERENCES

1. Pomogailo A.D. Hybrid polymer-inorganic nanocomposites. *Uspekhi khimii/Russian Chemical Reviews*. 2000; 69(1):53-80. DOI: 10.1070/RC2000v-069n01ABEH000506 (rus.).
2. Sanchez C., Shea K.J., Kitagawa S. Recent progress in hybrid materials science. *Chemical Society Reviews*. 2011; 40(2):471-472. DOI: 10.1039/C1CS90001C
3. Figueira R.B. Hybrid sol-gel coatings for corrosion mitigation: A critical review. *Polymers*. 2020; 12(2):689. DOI: 10.3390/polym12030689
4. Verdolotti L., Lavorgna M., Lamanna R., Di Maio E., Iannace S. Polyurethane-silica hybrid foam by sol-gel approach: Chemical and functional properties. *Polymer*. 2015; 56:20-28. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.10.017
5. Maleki H., Duraes L., Portugal A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014; 385:55-74. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.017
6. Guo H., Meador M.A.B., McCorkle L., Quade D.J., Guo J., Hamilton B. Polyimide aerogels cross-linked

- through amine functionalized poly-oligomeric silsesquioxane. *ACS Applied Materials*. 2011; 3(2):546-552. DOI: 10.1021/am101123h
7. Mandal C., Donthula S., Far H.M., Saeed A.M., Sotiriou-Leventis C., Leventis N. Transparent, mechanically strong, thermally insulating cross-linked silica aerogels for energy-efficient windows. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019; 92(2): 84-100. DOI: 10.1007/s10971-019-05100-5
  8. Katti A., Shimpi N., Roy S., Lu H., Fabrizio E.F., Dass A. Chemical, physical and mechanical characterization of isocyanate cross-linked amino-modified silica aerogels. *Chemistry and Materials*. 2006; 18(2):285-296. DOI: 10.1021/cm0513841
  9. Demilecamps A., Alves M., Rigacci A., Reichenauer G., Budtova T. Nanostructured interpenetrated organic-inorganic aerogels with super insulating properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016; 452:259-265. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.003
  10. Meador A.B., Capadona L.A., McCorkle L., Papadopoulos D.S., Leventis N. Structure-properties relationships in porous 3D nanostructures as a function of preparation conditions. Isocyanate cross-linked silica aerogels. *Chemistry of Materials*. 2007; 19(9):2247-2260. DOI: 10.1021/cm070102p
  11. Kobelev A.A., Kruglov E.Yu., Aseeva R.M., Serkov B.B. Hybrid polyurethane-inorganic thermal-insulation: fire hazard and thermo-oxidative decomposition. *Vse Materialy. Entsiklopedicheskii Spravochnik*. 2021; 8:24-33. DOI: 10.31044/1994-6260-2021-0-8-24-33 (rus.).
  12. Kobelev A.A., Kruglov E.Yu., Naganovskii Yu.K., Aseeva R.M. Physicochemical changes of hybrid polyurethane inorganic thermal insulation when heated in air and in an inert atmosphere. *Fire and emergencies: prevention, elimination*. 2021; 4:22-29. DOI: 10.25257/FE.2021.4.22-29 URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47501844> (rus.).
  13. Kobelev A.A., Kruglov E.Yu., Naganovskii Yu.K., Aseeva R.M., Serkov B.B. Thermal-oxidative destruction of polyisocyanurate heat insulation. *Vse Materialy. Entsiklopedicheskii Spravochnik*. 2018; 12:31-40. DOI: 10.31044/1994-6260-2018-0-12-31-39 (rus.).
  14. Wang S., Wang D., Smart S., Diniz da Costa J.C. Ternary phase-separation investigation of sol-gel derived silica from ethyl silicate 40. *Scientific Reports*. 2015; 5(1):14560. DOI: 10.1038/srep14560
  15. Niznansky D., Rehspringer J.L. Infrared study of SiO<sub>2</sub> sol to gel evolution and gel aging. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995; 180(2-3):191-196. DOI: 10.1016/0022-3093(94)00484-6
  16. Chukin G.D. *Surface chemistry and structure of dispersed silica*. Moscow, Paladin Publ., 2008; 172. (rus.).
  17. Garrido M.A., Font R. Pyrolysis and combustion study of flexible polyurethane foam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015; 113:202-215. DOI: 10.1016/j.jaap.2014.12.017
  18. Lingling J., Huahua X., Qingsong W., Jinhua S. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS. *Polymer Degradation and Stability*. 2013; 98(12):2687-2696. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.032
  19. Kim Jeong-Hyeon, Ahn Jae-Hyeok, Kim Jeong-Dae, Lee Dong-Ha, Kim Seul-Kee, Lee Jae-Myung. Influence of silica-aerogel on mechanical characteristics of polyurethane based composites: Thermal conductivity and strength. *Materials*. 2021; 14:1790. DOI: 10.3390/ma14071790
  20. Ballard C.C., Broge E.C., Iler R.K., John D.S.St., McWhorter J.R. Esterification of the surface of amorphous silica. *The Journal of Physical Chemistry*. 1961; 65(1):20-25. DOI: 10.1021/j100819a007
  21. Bartenev G.M., Barteneva A.G. *Relaxation properties of polymers*. Moscow, Khimiya Publ., 1992; 384.
  22. Aliphatic polyisocyanates DESMODUR®. *Industrial Coatings*. 2019. URL: <https://www.lkmportal.com/articles/alifaticheskie-poliizocianaty-desmodurr> (rus.).

Поступила 21.04.2022, после доработки 22.06.2022;

принята к публикации 11.07.2022

Received April 21, 2022; Received in revised form June 22, 2022;

Accepted July 11, 2022

### Информация об авторах

**КОБЕЛЕВ Артем Александрович**, канд. техн. наук, преподаватель кафедры пожарной безопасности в строительстве в составе Учебно-научного комплекса пожарной безопасности объектов защиты, Академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; SPIN-код: 6556-5380; ORCID: 0000-0003-2957-8685; e-mail: [artemkobelev@gmail.com](mailto:artemkobelev@gmail.com)

### Information about the authors

**Artem A. KOBELLEV**, Cand. Sci. (Eng., Lecturer, Educational-Scientific Complex of Fire Safety of Protected Objects, the State Fire Academy of the Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination on Consequences of Natural Disasters, Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation; SPIN-code: 6556-5380; ORCID: 0000-0003-2957-8685; e-mail: [artemkobelev@gmail.com](mailto:artemkobelev@gmail.com)

**НАГАНОВСКИЙ Юрий Кузьмич**, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, Всероссийский ордена «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, Россия, 143903, Московская обл., г. Балашиха, мкр. ВНИИПО, 12; ORCID: 0000-0001-9739-9123; e-mail: reut11731@mail.ru

**КРУГЛОВ Евгений Юрьевич**, старший научный сотрудник Учебно-научного комплекса пожарной безопасности объектов защиты, Академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; ORCID: 0000-0003-3684-5083; e-mail: 89268196698@mail.ru

**АСЕЕВА Роза Михайловна**, д-р хим. наук, профессор кафедры пожарной безопасности в строительстве в составе Учебно-научного комплекса пожарной безопасности объектов защиты, Академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; ORCID: 0000-0002-2940-9155; e-mail: rm-aseeva@yandex.ru

**ШАПИХОВ Еркебулан Маратович**, адъюнкт кафедры пожарной безопасности в строительстве в составе Учебно-научного комплекса пожарной безопасности объектов защиты, Академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, Россия, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, 4; SPIN-код: 1845-7586; ORCID: 0000-0003-4902-126X; e-mail: erkebulan.shapikhov@mail.ru

#### Вклад авторов:

**Кобелев А.А.** — концепция исследования; написание введения, заключения; доработка текста; работа с редакцией.

**Нагановский Ю.К.** — развитие методологии эксперимента; проведение эксперимента.

**Круглов Е.Ю.** — предоставление материалов для исследования.

**Асеева Р.М.** — научное руководство; анализ результатов экспериментов.

**Шапихов Е.М.** — обработка эксперимента; подготовка графической части.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Yuriy K. NAGANOVSKIY**, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, All-Russian Research Institute for Fire Protection of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, VNIPO, 12, Balashikha, Moscow Region, 143903, Russian Federation; ORCID: 0000-0001-9739-9123; e-mail: reut11731@mail.ru

**Evgeniy Yu. KRUGLOV**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Educational-Scientific Complex of Fire Safety of Protected Objects, the State Fire Academy of the Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination on Consequences of Natural Disasters, Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation; ORCID: 0000-0003-3684-5083; e-mail: 89268196698@mail.ru

**Roza M. ASEEEVA**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Educational-Scientific Complex of Fire Safety of Protected Objects, the State Fire Academy of the Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination on Consequences of Natural Disasters, Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation; ORCID: 0000-0002-2940-9155; e-mail: rm-aseeva@yandex.ru

**Erkebulan M. SHAPIKHOV**, Adjunct, Educational-Scientific Complex of Fire Safety of Protected Objects, the State Fire Academy of the Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination on Consequences of Natural Disasters, Borisa Galushkina St., 4, Moscow, 129366, Russian Federation; SPIN-code: 1845-7586; ORCID: 0000-0003-4902-126X; e-mail: erkebulan.shapikhov@mail.ru

#### Contribution of the authors:

**Artem A. Kobelev** — the concept of the study; writing the introduction, conclusion; revision of the text; work with the editors.

**Yuriy K. Naganovskiy** — development of the methodology of the experiment; conducting the experiment.

**Evgeniy Yu. Kruglov** — provision of materials for research.

**Roza M. Aseeva** — scientific guidance; analysis of experimental results.

**Erkebulan M. Shapikhov** — experiment processing; preparation of the graphic part.

The authors declare no conflicts of interests.