

Влияние фосфорсодержащих антипиренов на показатели пожарной опасности газонаполненных полимеров на основе реакционноспособных олигомеров

Валентин Анатольевич Ушков , Анна Владимировна Горюнова,
Михаил Евгеньевич Золотарев, Максим Валентинович Ушков

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, г. Москва, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. Снижение горючести газонаполненных полимеров, склонных к карбонизации, основано на применении фосфор- и борсодержащих соединений, уменьшающих образование горючих летучих продуктов пиролиза и повышающих выход коксового остатка. Это снижает скорость тепловыделения, тепло- и массоперенос между материалом и пламенем. В научной литературе приводятся данные о влиянии фосфорсодержащих антипиренов на термостойкость, горючесть и дымообразующую способность пенополиуретанов, но отсутствуют данные о влиянии концентрации фосфора на показатели пожарной опасности пенопластов.

Целью настоящей работы является разработка эффективных методов получения заливочных пенопластов на основе реакционноспособных олигомеров с пониженной пожарной опасностью и высокими эксплуатационными характеристиками. Задачи: выявить влияние концентрации фосфора на технологические и физико-механические характеристики, термостойкость и пожарную опасность заливочных пенопластов, разработать теплоизоляционные материалы пониженной пожарной опасности с высокими эксплуатационными показателями.

Методы. Физико-механические свойства и показатели пожарной опасности пенопластов определяли по действующим ГОСТам. Термические свойства и состав продуктов горения пенопластов изучали с помощью термоаналитического комплекса DuPONT-9900 и хромато-масс-спектрометрии.

Результаты и их обсуждение. Концентрация фосфора при синтезе жестких пенополиуретанов с пониженной горючестью и высокими эксплуатационными характеристиками должна превышать 2,1 % масс. Слабогорючие карбамидные пенопласты получены при концентрации фосфора 0,2–0,3 % масс. Для получения нетлеющих слабогорючих резольных пенофенопластов концентрация фосфора составляет 0,6–0,7 % масс. При этом высокой эффективностью обладают фосфорорганические антипирены, содержащие реакционноспособные группы.

Выводы. В результате экспериментальных исследований выявлено влияние концентрации фосфора и содержания фосфорсодержащих антипиренов на физико-механические свойства, термостойкость и пожарную опасность пенопластов на основе реакционноспособных олигомеров, разработаны заливочные пенопласты с пониженной пожарной опасностью и высокими эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: горючесть; дымообразующая способность; концентрация фосфора; кислородный индекс; плотность; пиролиз; тепловой поток; термостойкость

Для цитирования: Ушков В.А., Горюнова А.В., Золотарев М.Е., Ушков М.В. Влияние фосфорсодержащих антипиренов на показатели пожарной опасности газонаполненных полимеров на основе реакционноспособных олигомеров // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2023. Т. 32. № 3. С. 41–53. DOI: 10.22227/0869-7493.2023.32.03.41-53

 Ушков Валентин Анатольевич, e-mail: VA.uschkov@yandex.ru

Influence of phosphorus-containing flame retardants on fire hazard indices of gas-filled polymers based on reactive oligomers

Valentin A. Ushkov , Anna V. Goryunova, Mikhail E. Zolotarev, Maksim V. Ushkov

Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. The reduction of flammability of gas-filled polymers prone to carbonization is based on the use of phosphorus- and boron-containing compounds that reduce the formation of combustible volatile pyroly-

sis products and increase the yield of coke residue. This reduces the rate of heat release, heat and mass transfer between the material and the flame. In the scientific literature the data about the influence of phosphorus-containing flame retardants on thermal stability, combustibility and smokeability of foams are given, but there are no data about the influence of phosphorus concentration on fire danger indicators of foams. The aim of this paper is the development of effective methods of production of casting foams based on reactive oligomers with low fire hazard and high-performance. Objectives: to reveal the influence of phosphorus concentration on the technological and physical-mechanical characteristics, thermal resistance and fire hazard indices of foams and to develop fire-proof thermal insulation materials possessing high performance.

Methods. Physical-mechanical properties and fire hazard indices of gas-filled polymers were determined according to current GOST. Thermal properties and composition of combustion products of foams have been studied with thermoanalytical complex DuPONT-9900 and chromatography-mass spectrometry.

Results and discussion. The concentration of phosphorus in the synthesis of rigid polyurethane foams with reduced flammability and high performance should exceed 2.1 % wt. The low-combustible urea foams have been obtained at a phosphorus concentration of 0.2–0.3 % wt. For the production of non-flammable, low-flammable resin foams, the phosphorus concentration is 0.6–0.7 % wt. At the same time, organophosphorus flame retardants containing reactive groups are highly effective.

Conclusions. As a result of experimental studies the influence of phosphorus concentration and content of organophosphorus-containing flame retardants on physical-mechanical properties, thermal stability and fire hazard of foams based on reactive oligomers was revealed, the pouring foams with lowered fire hazard and high performance were developed.

Keywords: flammability; smokeability; phosphorus concentration; oxygenation index; density; pyrolysis; heat flux; thermal resistance

For citation: Ushkov V.A., Goryunova A.V., Zolotarev M.E., Ushkov M.V. Influence of phosphorus-containing flame retardants on fire hazard indices of gas-filled polymers based on reactive oligomers. *Pozharovzryvobezopasnost/ Fire and Explosion Safety*. 2023; 32(3):41-53. DOI: 10.22227/0869-7493.2023.32.03.41-53 (rus).

✉ Valentin Anatolevich Ushkov, e-mail: VA.uschkov@yandex.ru

Введение

Повышение энергосбережения и энергоэффективности в строительной индустрии является ключевой проблемой российской экономики. Это особенно актуально при возведении и ремонте жилых, гражданских и промышленных зданий и сооружений. Ежегодные тепловые потери при транспортировке теплоносителя превышают 26,4 % от суммарной тепловой энергии, вырабатываемой за год, а изношенность тепловых сетей превышает 90 % [1]. Жесткие нормативы к тепловой изоляции привели к использованию более эффективных теплоизоляционных материалов — пенопластов на основе реакционно-способных олигомеров [2–6]. Прочностные и теплофизические характеристики пенопластов зависят от особенностей ячеистой структуры полимерных пен и, следовательно, от химического строения полимерной матрицы и природы дисперсной фазы [7–9]. Влияние химической природы полимерной матрицы и особенностей ячеистой структуры пенопластов на термические свойства и скорость распространения пламени по их поверхности рассмотрено в работах [10, 11].

В строительной индустрии широко используют заливочные резольные пенофенопласты (ПФП), жесткие пенополиуретаны (ППУ) и карбамидные пенопласты (КФП) [2–6]. Однако повышенная пожарная опасность промышленных марок заливочных пенопластов сдерживает их более широкое применение в строительстве: они, как правило, относятся к горючим материалам с высо-

кой дымообразующей способностью [12]. Термические свойства и воспламеняемость заливочных пенопластов на основе реакционно-способных олигомеров представлены в табл. 1 [13]. Среди указанных пенопластов резольные ПФП относятся к умеренно- или слабогорючим материалам в зависимости от их кажущейся плотности. Они обладают низкой дымообразующей способностью (максимальная удельная оптическая плотность дыма D_{\max} при испытании по ГОСТ 24632–81 не превышает 35) [11]. В то же время ПФП склонны к тлению (температура тления $T_{\text{тл}}$ пенофенопластов составляет 265–340 °С) [14, 15].

Уменьшение горючести полимерных материалов на основе коксующихся полимеров достигается чаще всего применением фосфор-, фосфоразот- или борсодержащих антипиренов различного химического строения [16, 17]. Так, например, при введении в состав исходной композиции до 10 % масс. азотфосфорсодержащего антипирена кислородный индекс ППУ возрастает до 27 % [18]. Снижение горючести фосфорсодержащих ППУ происходит за счет увеличения карбонизации материала (коксовый остаток возрастает до 35,6 %), снижения скорости и суммарного тепловыделения при горении газообразных продуктов разложения пенопластов [19]. Одновременно уменьшается термостойкость фосфорсодержащих пен ($T_{\text{нр}}$ снижается с 228 до 209 °С).

Для снижения горючести жестких ППУ используют микрокапсулированный фосфор [20], полифосфат аммония [21, 22] или диметилметилфосфонат

Таблица 1. Термостойкость и воспламеняемость заливочных пенопластов

Table 1. Thermal resistance and flammability of foamed grades based on reactive oligomers

Показатели Indicators	Марка пенопласта Foam type		
	ПФП PF	КФП UF	ППУ PUR
Температура, °C: Temperature, °C: ● начала интенсивного разложения $T_{пр}$ ● the beginning of intensive decomposition T_{bd} ; ● максимальной скорости разложения T_{max} ● maximum decomposition rate T_{max} ; ● воспламенения $T_{в}$ ● ignition T_i ; ● самовоспламенения $T_{св}$ ● self-ignition T_{si}	249–371	175–195	190–210
	485–508	258–274	240–360
	470–500	240–260	235–255
	540–600	440–470	435–530
Кислородный индекс (КИ), % Oxygenation index (OI), %	33,4–44,1	29,3–32,8	20,8–24,6
Минимальная концентрация кислорода для распространения пламени по горизонтальной поверхности пенопластов $c_{пр}$, % Minimum oxygen concentration for flame propagation over a horizontal surface of foamed plastics c_f , %	35,1–47,1	29,8–33,2	24,8–26,1
Плотность теплового потока воспламенения $q_{кр}$, кВт/м ² Critical ignition heat flux density q_{cr} , kW/m ²	29,5–41,6	21,1–35,6	14,7–29,5

(ДММФ) [23]. КИ ППУ, содержащих до 15 % масс. ДММФ, возрастает с 19,2 до 23,7 %. Следует отметить, что при содержании указанного антипирена более 15 % масс. увеличивается технологическая усадка ППУ и снижаются их физико-механические характеристики [23]. Фосфорсодержащие антипирены применяют в сочетании со вспененным графитом или меламином [21, 24], тонкоизмельченными металлургическими шлаками [22], волокнами углерода [21, 25]. При сочетании полифосфата аммония со вспененным графитом КИ пенопластов

достигает 34,5 % [21]. Модификация ППУ фитатом пиперазина повышает термостойкость пен и выход коксового остатка до 25,8 % при 700 °C [26]. Одновременно снижаются тепловыделение и дымообразующая способность при горении ППУ, уменьшается концентрация токсичных (изоцианатов, ароматических соединений, СО и HCN) и горючих летучих продуктов пиролиза, а также образуется плотный коксовый слой на их поверхности [26].

Учитывая, что при содержании аддитивных фосфорсодержащих антипиренов более 15 % масс. ухудшаются технологические свойства и уменьшаются эксплуатационные характеристики ППУ, для снижения воспламеняемости и горючести указанных пенопластов используют фосфор- и борсодержащие полиолы различного химического строения [19, 27–29]. Так, например, использование простых гидроксилсодержащих олигоэфиров, содержащих 1,3,5-триазиновые циклы и атомы бора, не только снижает горючесть ППУ, но и повышает их термостойкость [27]. Весьма перспективным направлением снижения пожарной опасности ППУ является создание гибридных систем на основе полиуретанов и неорганических аэрогелей [30]. Однако чаще всего для этих целей применяют фосфорсодержащие полиолы [19, 28, 29, 31].

Для снижения горючести и склонности резольных ПФП к тлению рекомендуют применять фосфорсодержащие соединения [13, 15, 31, 32]. Например, для уменьшения горючести фенопластов предложено использовать полифосфат аммония в сочетании с пентаэритритом и оксидом молибдена: КИ композитов возрастает на 73 % [32]. При этом существенное влияние на скорость тепловыделения и состав газообразных продуктов горения оказывает MoO₃, который при оптимальном содержании (1,5 % масс.) снижает на 75 % скорость тепловыделения и уменьшает, соответственно, на 28 и 41 % концентрацию СО и СО₂ в продуктах горения фенопластов [32]. Для снижения горючести ПФП проводят также модификацию фенолформальдегидных смол резорцином [33]. Однако указанные соединения незначительно влияют на $T_{тл}$ пенофенопластов.

Таким образом, в научно-технической литературе практически отсутствуют данные о влиянии концентрации фосфора [р] в материале на показатели пожарной опасности пенопластов на основе реакционно-способных олигомеров. Поэтому в настоящей работе при разработке научно-обоснованных методов получения заливочных строительных пенопластов с пониженной пожарной опасностью необходимо было выявить влияние [р] в пенопластах на показатели термостойкости и пожарной опасности жестких ППУ, резольных ПФП и КФП, обосновать выбор эффективных антипиренов и определить оптималь-

ную [р] для получения газонаполненных полимеров, обладающих пониженной пожарной опасностью, высокими технологическими и эксплуатационными показателями.

Материалы и методы

Жесткие ППУ получали на основе простых оксипропилированных полиолов марок Лапрол-503 и Лапрол-805 (ТУ 226-009-10488057-94) и полиизоцианата (ТУ 2472-002-72311668-2004). В качестве катализаторов вспенивания и отвержения и вспенивающего агента использовали, соответственно, смесь азотсодержащего полиола марки Лапрол-294 (ТУ 226-010-10488057-94) с диметилэтанолмином (ТУ 2423-004-78722668-2010) и смесь хладона-11 (ТУ 6-02-727-78) и воды (ГОСТ 23732-2011) [11, 28]. Резольные ПФП синтезировали на основе форполимера марки ФРВ-1А (ТУ 6-05-1104-78) и продукта ВАГ-3 (ТУ 2257-008-58948815-2003) [11, 13, 15]. Заливочные КФП получали на основе карбамидной смолы марки КФ-МТ (ГОСТ 14231-88), ПАВ (ОП-10, ГОСТ 8433-81) и вспенивающего агента (хладон-11 или и-пентан, ГОСТ 24676-2017). Отверждение карбамидных пенопластов проводили с помощью 25%-ного водного раствора о-фосфорной кислоты (ГОСТ 10678-76).

При разработке умеренно горючих жестких ППУ в качестве фосфорсодержащего полиола применяли оксиэтилированный тетраалкилфосфонат пентаэритрита (фостетрол-1, ТУ 2226-009-10488057-94, [р] = 14,7 %) [11, 28]. Для снижения горючести КФП и склонности к тлению резольных ПФП использовали неорганические фосфаты ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, ГОСТ 8515-75), полифосфат аммония (ТУ 6-47-15-90, [р] > 31 %) и микрокапсулированный полифосфат аммония с диаметром частиц 40–150 мкм, содержащий в качестве оболочки микрокапсул сополимер стирола с N-трибромфенилмалеинимидом, а также промышленные марки фосфатных пластификаторов [трикрезилфосфат (ГОСТ 5728-76, [р] = 9,6 %), дифенилизобутилфенилфосфат (ТУ 6-05-211-1211-80, [р] = 8,42 %) и трихлорпропилфосфат (ТУ 2493-513-05763441-2007, [р] = 9,47 %), трианилидофосфат ([р] = 9,5 %), диамид метилфосфоновой кислоты ([р] = 11,6 %, ТУ 6-02-3-213-84) и поли(1,4-фениленфенилфосфонат), содержащий 13,4 % фосфора. В качестве реакционноспособных антипиренов применяли фосфорорганические соединения (ФОС), содержащие гидроксильные (фосдиол, [р] = 15,5 % и фостерол-1) или метакрилатные (2-фосфоноксизтилметакрилат — ФЭМ, [р] = 14,3 % и фосфакрилат, [р] = 10,1 %) группы [13, 15].

Термические свойства заливочных пенопластов определяли с помощью термоаналитического

комплекса DuPONT-9900 при нагревании образцов на воздухе со скоростью 10 и 20 °С/мин с учетом требований ГОСТ Р 53293-2009 [11]. Критериями термостойкости исследованных пен являются температура начала интенсивного разложения $T_{\text{нр}}$ и максимальной скорости разложения T_{max} [11]. КИ, $T_{\text{тл}}$, $T_{\text{в}}$, $T_{\text{св}}$, $q_{\text{кр}}$ и коэффициент дымообразования D_m в режимах пиролиза и пламенного горения пенопластов определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.044-89, а D_{max} — по ГОСТ 24632-81. Минимальную концентрацию кислорода и скорость распространения пламени по горизонтальной поверхности пенопластов изучали по методике работы [10]. Горючесть фосфорсодержащих пенопластов определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 30244-94. Состав газообразных продуктов горения исследуемых пенопластов изучали с помощью хромато-масс-спектрометра ЛКВ. Технологические и физико-механические характеристики разработанных фосфорсодержащих пенопластов определяли по действующим ГОСТам [13].

Результаты и их обсуждение

Разложение и горение резольных ПФП, КФП и жестких ППУ сопровождаются образованием токсичных газообразных продуктов. Например, масс-спектрометрически в летучих продуктах пиролиза и горения жестких ППУ обнаружен метан, этан, пропан, этилен, пропилен, оксид этилена, трихлорфторметан, бензол, толуол, СО, СО₂, HCN и другие летучие соединения. Образование СО и СО₂ при разложении жестких ППУ обусловлено распадом уретановых групп, протекающих по радикальному механизму: максимальное образование СО₂ наблюдается при 700 °С, а СО — при 800 °С [11, 13]. Высокая токсичность газообразных продуктов пиролиза жестких ППУ связана с высокой концентрацией HCN [18, 27].

При высокотемпературном разложении резольных ПФП образуются оксиды углерода и азота, HCN, H₂O, формальдегид, бензол, толуол и фенол, другие углеродсодержащие соединения. Высокая токсичность летучих продуктов пиролиза пенопластов обусловлена высокой концентрацией СО (338–700 мг/г), оказывающей преобладающий вклад в общетоксический эффект газообразных продуктов. При этом максимальное образование СО (670–700 мг/г) наблюдается при нагревании ПФП в пиролизе замкнутого типа при температуре 525 °С, а СО₂ (392–520 мг/г) — при 720 °С [11]. При динамическом нагреве ПФП при 600 °С выход СО и СО₂ составляет 1,5–2,0 и 5,9–7,0 % об. соответственно, а HCN — 71,72 мг/г. Основными продуктами флеш-пиролиза указанного пенопласта являются фенол, H₂O, метан, СО и СО₂, концентра-

ция которых возрастает с ростом температуры разложения. Резольные пенофенопласты по токсичности продуктов пиролиза и горения относятся к высокоопасным материалам [13]. Суммарное образование оксидов углерода при пиролизе пенопласта марки ФРП-1 превышает в 1,5–2 раза жесткий ППУ.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что увеличение $[p]$ в ППУ до 4 % масс. приводит к повышению КИ, T_v и $T_{св}$, соответственно, до 29,3 %, на 100–105 и 75–80 °С, снижению $T_{пр}$ с 210 до 182 °С (рис. 1). При испытаниях по ГОСТ 30244–94 жесткие ППУ отнесены к слабогорючим материалам при $КИ > 29\%$, а к умеренногорючим материалам — при $26\% < КИ < 29\%$. Для получения умеренногорючих жестких ППУ $[p]$ в пенопласте должна превышать 2,1 % масс. (содержание фосфатэтил-1 в полиэфирной смеси достигает 70 %). Следует отметить, что для низкотемпературной тепловой изоляции из жестких ППУ предъявляются жесткие требования по их увлажнению. Потому $[p]$ в пенопластах не должна превышать 3 % масс. Значения D_{max} в режимах пиролиза и пламенного горения исходного ППУ близки, что обусловлено образованием одинакового количества сажеобразующих продуктов. Учитывая, что склонность низкомолекулярных углеводородов к сажеобразованию возрастает при снижении $[O_2]$ в окислителе, можно предположить, что при определении D_{max} фосфорсодержащих ППУ будет возрастать неполнота сгорания продуктов их разложения, что и приводит к росту дымообразующей способности пенопластов [28]. С ростом $[p]$ в жестких ППУ в режиме пламенного горения возрастает D_{max} с 115 до 230–245, а в режиме пиролиза практически не зависит от его концентрации (рис. 1). При испытании по ГОСТ 12.1.044–89 коэффициент дымообразования ППУ в режимах пламенного горения и пиролиза равен, соответственно, 870–950 и 580–650 $кг/м^2$ [13].

Состав летучих продуктов флеш-пиролиза жестких ППУ незначительно зависит от $[p]$ в пенопласте: наблюдается небольшое снижение концентрации CO , предельных и непредельных углеводородов и рост концентрации CO_2 и метана в продуктах высокотемпературного разложения ППУ [28]. Масс-спектральный анализ состава продуктов горения фосфорсодержащих ППУ показал, что увеличение $[p]$ в пенопласте способствует резкому уменьшению концентрации CO_2 и повышению концентрации H_2O , предельных и непредельных углеводородов, а максимальная концентрация оксидов углерода образуется на 8–9 мин эксперимента. При этом состав летучих продуктов флеш-пиролиза

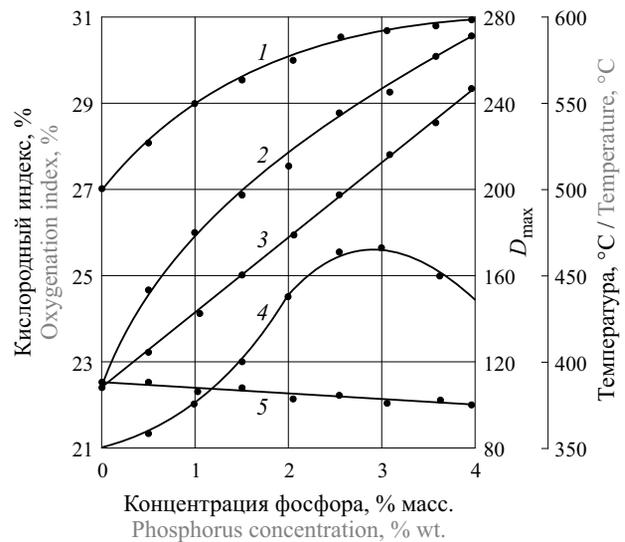


Рис. 1. Зависимость показателей пожарной опасности жестких ППУ от концентрации фосфора в пенопласте: 1 — температура самовоспламенения; 2 — D_{max} в режиме пламенного горения; 3 — кислородный индекс; 4 — температура воспламенения; 5 — D_{max} в режиме пиролиза

Fig. 1. Dependence of fire hazard indicators of rigid PUR on the phosphorus concentration in the foam: 1 — self-ignition temperature; 2 — D_{max} in the flame combustion mode; 3 — Oxygenation index; 4 — ignition temperature; 5 — D_{max} in the pyrolysis mode

исследованных ППУ существенно зависит от температуры пиролиза (табл. 2).

Методы синтеза карбамидных олигомеров, химическая природа вспенивающего агента и способ получения КФП практически не влияют на термостойкость пенопластов: $T_{пр}$ пенопласта марки МФП-3 (воздушно-механическое вспенивание) и КФП на основе смолы марки КФ-МТ (физическое вспенивание) составляют, соответственно, 185 и 175 °С, а T_{max} всех исследованных КФП равно 260 °С [31]. С повышением плотности КФП с 48,5 до 154,3 $кг/м^3$ КИ и $c_{пр}$ возрастают с 29,4 и 30,1 до 33,2 %, а $V_{пр}$ при $[O_2]$ в потоке окислителя, равной 35 %, линейно снижается с 1,78 до 0,6 мм/с. Для карбамидных пенопластов минимальная $[O_2]$ при распространении пламени по горизонтальной и вертикальной поверхностям составляет 30,6–32,7 %. Использование в качестве вспенивающего агента изопентана повышает горючесть (КИ снижается с 41 до 39 %) пенопластов.

Химическое строение фосфорсодержащих антипиренов практически не влияет на воспламеняемость и горючесть КФП (T_v и $T_{св}$ равны 285–305 и 460–470 °С соответственно, а КИ = 39,3–41,2 %), но оказывает существенное влияние на образование газообразных продуктов высокотемпературного разложения КФП (табл. 3). Потеря массы КФП при повышенных температурах (73–78 % при 450 °С и 84–88 % при 600 °С) также практически не зависит от хими-

Таблица 2. Состав газообразных продуктов высокотемпературного разложения фосфорсодержащих ППУ**Table 2.** Composition of gaseous products of high-temperature decomposition of phosphorus-containing PUR

Летучие продукты пиролиза, % Volatile products of pyrolysis, %	Концентрация фосфора, % масс. Phosphorus concentration, % wt.			
	0	2,04	2,55	3,06
Оксид углерода Carbon monoxide	$\frac{0,45}{2,35}$	$\frac{0,5}{2,54}$	$\frac{0,37}{2,44}$	$\frac{0,38}{2,42}$
Диоксид углерода Carbon dioxide	$\frac{1,79}{4,36}$	$\frac{1,93}{4,81}$	$\frac{1,8}{4,69}$	$\frac{1,81}{4,55}$
Пары воды Water vapor	$\frac{0,55}{1}$	$\frac{0,44}{0,86}$	$\frac{0,61}{0,97}$	$\frac{0,51}{0,79}$
Метан / Methane	$\frac{0,15}{1,29}$	$\frac{0,11}{1,38}$	$\frac{0,11}{1,40}$	$\frac{0,07}{1,22}$
Этилен / Ethylene	$\frac{0,09}{1,27}$	$\frac{0,1}{1,24}$	$\frac{0,06}{0,17}$	$\frac{0,06}{0,35}$
Этан / Ethane	$\frac{0,02}{0,09}$	— $\frac{0,07}{0,07}$	следы traces $\frac{0,02}{0,02}$	следы traces $\frac{0,08}{0,08}$
Пропилен Propylene	$\frac{0,27}{0,35}$	$\frac{0,2}{0,19}$	$\frac{0,22}{0,31}$	$\frac{0,22}{0,22}$
Цианистый водород (при 700 °С) Hydrogen cyanide (at 700 °С)	0,009	0,029	0,028	0,035

Примечание: в числителе — пиролиз при 400 °С, в знаменателе — при 700 °С.

Note: in the numerator at 400 °С, in the denominator at 700 °С.

ческого строения и содержания исследованных антипиренов. С ростом концентрации фосфорсодержащих антипиренов (до 3 % масс.) закономерно снижаются воспламеняемость и горючесть карбамидных пенопластов: КИ возрастает с 34 до 39,3–40,5 % (рис. 2), а T_v и $T_{св}$ повышается соответственно с 240 и 450 °С до 305–320 и 465–485 °С (рис. 3). Для производства пенопластов с пониженной токсичностью продуктов горения следует использовать диаммоний фосфат: наблюдается уменьшение выхода СО и СО₂ при разложении КФП с ростом концентрации (NH₄)₂НРО₄. Следует отметить, что с ростом содержания исследованных антипиренов снижается и термостойкость карбамидных пенопластов. Так, например, повышение концентрации (NH₄)₂РО₄ до 3 % масс. уменьшает $T_{нр}$ и T_{max} КФП, вспененных хладомом-11, соответственно, до 165 и 250 °С [31].

Таблица 3. Горючесть фосфорсодержащих карбамидных пенопластов**Table 3.** Flammability of phosphorus-containing urea foams

Антипирен Fire retardant	Плотность, кг/м ³ Density, kg/m ³	Температура, °С Temperature, °С		Кислородный индекс, % Oxygenation index, %
		Воспламеняемость Flammability	Самовоспламенение Self-ignition	
Диаммоний фосфат Diammonium phosphate	109	285	460	39,3
Полифосфат аммония Ammonium polyphosphate	124	300	465	40,1
Микрокапсулированный полифосфат аммония Microencapsulated ammonium polyphosphate	138	290	490	39,8
Трикрезилфосфат Tricresylphosphate	134	300	470	40,5
Дифенил (изобутилфенил) — фосфат Diphenyl (isobutylphenyl) — phosphate	130	305	465	41,2
Диамид метилфосфоно- вой кислоты Methylphosphonic acid diamide	132	305	465	40,0

Примечание: содержание антипирена равно 1 % масс. [13].

Note: The flame retardant content is 1 % wt. [13].

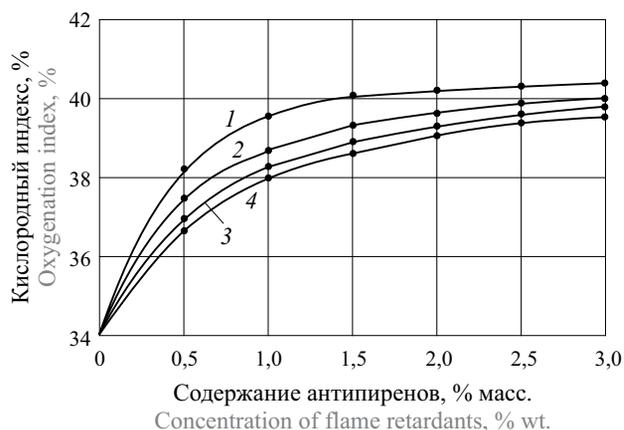


Рис. 2. Зависимость кислородного индекса КФП от содержания антипиренов: 1 — микрокапсулированный полифосфат аммония; 2 — диаммоний фосфат; 3 — ФЭМ; 4 — трикрезилфосфат
Fig. 2. Dependence of oxygenation index of UF on flame retardant composition: 1 — microencapsulated ammonium polyphosphate; 2 — diammonium phosphate; 3 — PEM; 4 — tricresyl phosphate

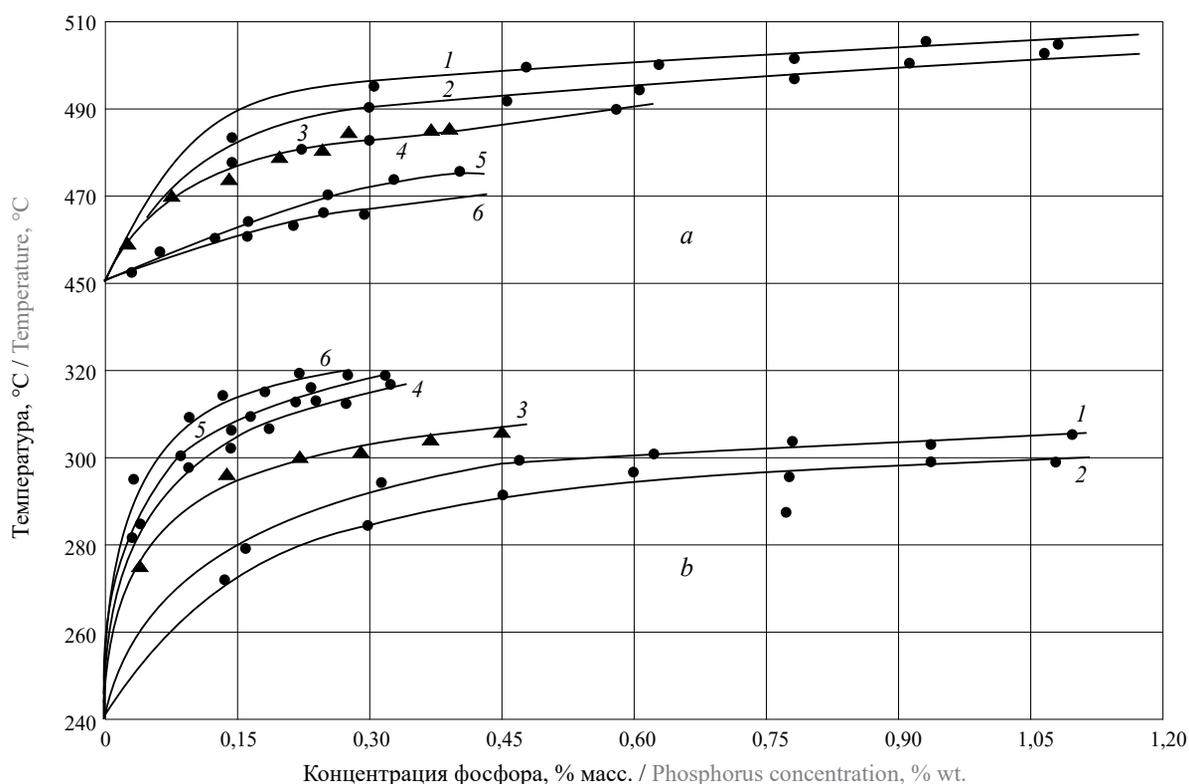


Рис. 3. Зависимость $T_{св}$ (a) и $T_{в}$ (b) КФП от [р] в материале: 1 — полиаммоний фосфат; 2 — микрокапсулированный полифосфат аммония; 3 — фосстетрол-1; 4 — трианилидофосфат; 5 — ФЭМ (2-фосфоноксизэтилметакрилат); 6 — дифенилизобутилфенилфосфат
Fig. 3. Dependence of self-ignition temperature (a) and ignition temperature (b) of urea foams on the concentration of phosphorus in the material: 1 — poly ammonium phosphate; 2 — microencapsulated ammonium polyphosphate; 3 — phostetrol-1; 4 — trianilido phosphate; 5 — PEM (2-phosphonoxyethyl methacrylate); 6 — diphenyl isobutyl phenyl phosphate

Слабогорючие КФП с высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками получены при концентрации исследованных антипиренов 1,5–2,0 % масс. ([р] = 0,2–0,3 %). При более высоком содержании они увеличивают индукционный период и продолжительность вспенивания композиций, повышают плотность заливочных КФП. Это обусловлено применением водного раствора ортофосфорной кислоты в качестве отверждающего агента при синтезе заливочных КФП.

Концентрация CO и CO₂ в продуктах пиролиза слабогорючих КФП, модифицированных (NH₄)₂HPO₄ (2 % масс.), при 450 °C и 600 °C не превышает 13 и 224, 76,8 и 538 мг/г соответственно. Это значительно меньше концентрации CO и CO₂ в продуктах пиролиза промышленных марок пенофенопластов. Так, например, концентрация CO и CO₂ в продуктах разложения ПФП марки Виларес 400 достигает 614 и 1147 мг/г при 450 °C и 358 и 840 мг/г при 600 °C.

Результаты экспериментальных исследований показали, что аддитивные ФОС являются малоэффективными антипиренами для резольных ПФП. Так, например, полифениленфенилфосфонат выполняет роль негорючего наполнителя: КИ пенофено-

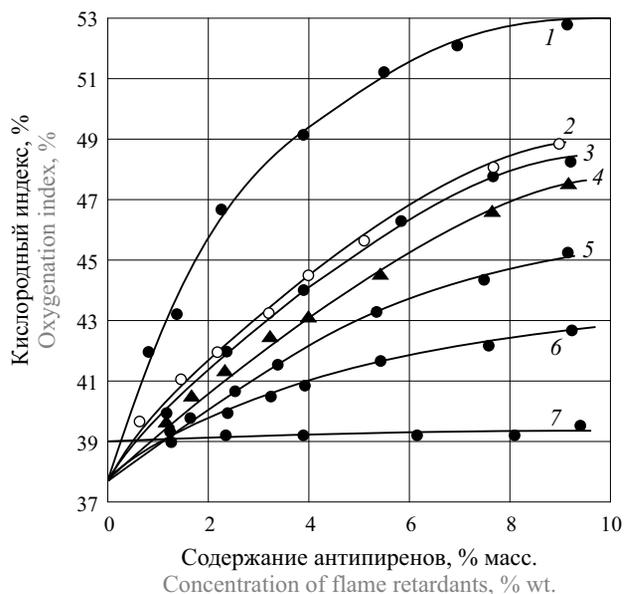


Рис. 4. Зависимость кислородного индекса резольных ПФП от содержания ФОС: 1 — трихлорпропилфосфат; 2 — фосдиол; 3 — полифениленфенилфосфонат; 4 — фосстетрол-1; 5 — 2-фосфоноксизэтилметакрилат; 6 — фосфакрилат; 7 — трианилидофосфат
Fig. 4. Dependence of the oxygenation index of resole phenolic foam PF on the phosphate content: 1 — trichloropropyl phosphate; 2 — phosdiol; 3 — polyphenyl phenyl phosphonate; 4 — phostetrol-1; 5 — 2-phosphonoxyethyl methacrylate; 6 — phosphacrylate; 7 — trianilido phosphate

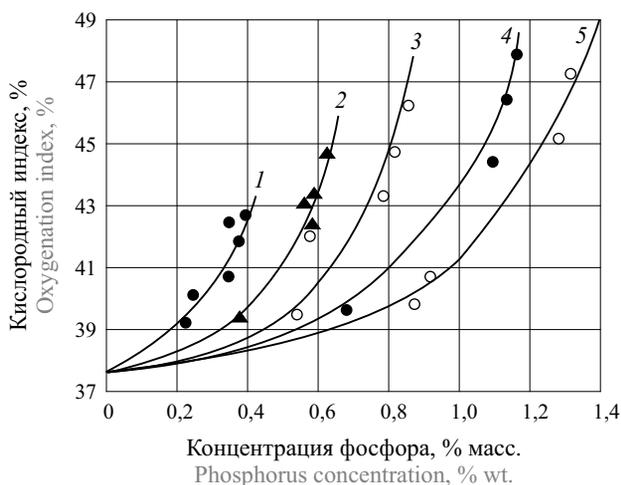


Рис. 5. Зависимость кислородного индекса резольных пенофенопластов от концентрации фосфора в материале при различном содержании ФОС: 1 — 2,5 % масс.; 2 — 4,0 % масс.; 3 — 5,5 % масс.; 4 — 7,5 % масс.; 5 — 9 % масс.

Fig. 5. The dependence of the oxygenation index of resole phenolic foams on the concentration of phosphorus in the material at different phosphorus concentrations: 1 — 2.5 % wt.; 2 — 4.0 % wt.; 3 — 5.5 % wt.; 4 — 7.5 % wt.; 5 — 9 % wt.

пласта при его содержании 9,5 % масс. возрастает с 37,3 до 48,1 %, а трианилидофосфат повышает КИ пенофенопластов до 40 % (рис. 4). Более высокой эффективностью обладает трихлорпропилфосфат, при разложении которого образуется HCl, являющийся флегматизатором и ингибитором газофазных реакций в пламенах полимеров (КИ возрастает до 52,8 %). Диамид метилфосфоновой кислоты резко увеличивает выход CO при разложении пенопласта марки ФРП-1 в проточном пиролизе: при его содержании 7,7 масс. ч. концентрация CO повыша-

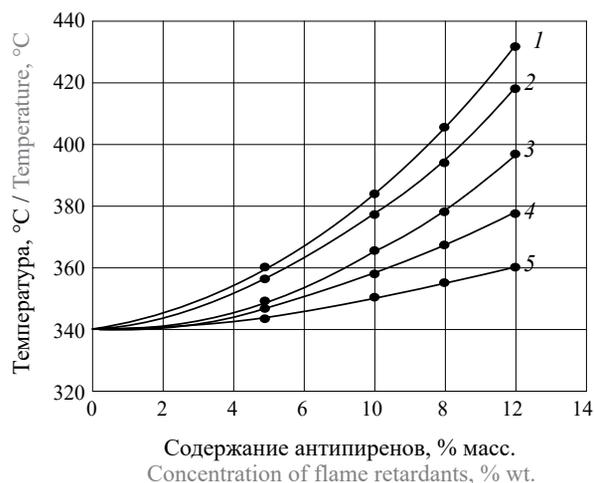


Рис. 6. Зависимость температур тления ПФП от содержания фосфорорганических соединений: 1 — фосдиол; 2 — фос-тетрол; 3 — 2-фосфоноксипропилметакрилат; 4 — фосфакрилат; 5 — трианилидофосфат

Fig. 6. Dependence of the PF smoldering temperatures on the concentration of organophosphorus compounds: 1 — fosdiol; 2 — fos-tetrol; 3 — 2-fosfоноксипропилметакрилат; 4 — фосфакрилат; 5 — трианилидофосфат

ется с 218–266 до 612 мг/г. При этом указанные соединения практически не влияют на термостойкость ПФП. Влияние [р] на величину КИ резольных пенофенопластов показано на рис. 5.

Для производства слабогорючих ПФП с высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками следует использовать реакционноспособные ФОС, вступающие во взаимодействие с фенолформальдегидными олигомерами при их отверждении или образующие с ними взаимопроникающие пространственно-сетчатые полимеры в результате их полимеризации. ФОС, содержащие метакрилатные или

Таблица 4. Эксплуатационные свойства и горючесть разработанных заливочных строительных пенопластов

Table 4. Operational properties and flammability of the developed pouring construction foams

Показатели Indicators	Резольные ПФП Resole PF	ППУ PUR	КФП UF
Плотность, кг/м ³ Density, kg/m ³	65–75	43–50	130–150
Разрушающее напряжение, кПа, при: Destructive stress, kPa, at:			
● сжатия / compression;	100–120	260–280	700–1300
● изгибе / bending	100–110	210–230	800–1400
Температура, °C / Temperature, °C:			
● начала интенсивного разложения / at the beginning of intensive decomposition;	290–295 540–560	182–185 460–470	170–1300 295–310
● воспламенения / inflammation;			
● самовоспламенения / self-ignition;	>600	580–590	465–500
● тления / smolding	365–375	–	–
Кислородный индекс, % Oxygenation index, %	44,7–45,3	27,8–28,6	39,5–41,5
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К) Thermal conductivity coefficient, W/(m·K)	0,035–0,038	0,030–0,032	0,041–0,045

гидроксильные группы, хорошо совмещаются с форполимером ФРВ-1А, незначительно влияют на кинетику вспенивания и отверждения пенопластов, повышают их прочность и качество теплоизоляционных изделий за счет более равномерного распределения температур по объему вспенивающейся массы [13, 15].

Реакционноспособные ФОС позволяют получать слабогорючие, не тлеющие после удаления пламени резольные пенофенопласты при их содержании 4–5,9 % масс. (концентрация фосфора 0,6–0,7 %): КИ изменяется в пределах 40,4–50,3 % (рис. 4, 5), а $T_{\text{пл}}$ составляет 365–385 °С (рис. 6). Применение ФЭМ, содержащего метакрилатные группы, повышает также на 25–30 °С теплостойкость ПФП и не оказывает влияния на термостойкость пен ($T_{\text{нр}} = 290–297$ °С, $T_{\text{max}} = 485–492$ °С). Фосдиол и фостетрол-1, содержащие концевые гидроксильные группы, встраиваются в пространственно-сетчатую структуру резита в результате реакций сополиконденсации с участием метилольных ОН-групп и повышают образование карбонизованного остатка [13, 15].

При воздействии пламени наблюдается трансформация фосфорсодержащих соединений в структуру полифосфорных кислот. Эффективность ФОС во многом зависит от изменения характера пиролиза фенолформальдегидных полимеров: на начальной стадии наблюдается образование вязкотекучего расплава и его вспенивание перед переходом в твердое состояние. Подавление процесса тления пенофенопластов

при использовании ФОС происходит за счет резкого снижения тепловыделения в результате снижения скорости и теплоты реакции окисления карбонизованного остатка [13, 15, 20]. Дополнительное применение $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4 % масс.) существенно уменьшает токсичность продуктов пиролиза резольных ПФП.

Таким образом, рациональное применение ФОС позволило авторам разработать умеренно- и слабогорючие заливочные газонаполненные полимеры на основе реакционноспособных олигомеров, обладающих высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками (табл. 4) [13].

Выводы

В результате выполненных экспериментальных исследований установлено влияние [р] в материале на показатели пожарной опасности, технологические и физико-механические характеристики заливочных газонаполненных полимеров на основе реакционноспособных олигомеров. Выявлено, что при КИ > 26 % пенопласты относятся к умеренногорючим материалам, а при КИ > 29 % — к слабогорючим. Авторами разработаны заливочные жесткие ППУ, резольные ПФП и КФП с пониженной пожарной опасностью, обладающие высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками. Разработанные пенопласты целесообразно использовать в качестве тепловой изоляции трубопроводов и технологической аппаратуры.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Валгин В.Д. Отечественная энергосберегающая технология теплоизоляции строительных конструкций с использованием пенопласта нового поколения // Пластические массы. 2007. № 10. С. 44–48.
2. Клемпнер Д. Полимерные пены и технологии вспенивания / пер. с англ. под ред. А.М. Чеботаря. СПб. : Профессия, 2009. 600 с.
3. Кулеиёв И.В., Торнер Р.В. Теплоизоляция из вспененных полимеров. М. : Стройиздат, 1987. 144 с.
4. Абдрахманова Л.А., Мубаракишина Л.Ф. Оценка эксплуатационной стойкости усиленных карбамидных пенопластов // Строительные материалы. 2009. № 8. С. 38–39.
5. Эванс Д.А.К. Жесткий пенополиуретан как теплоизоляционный материал для зданий с низким энергопотреблением // Полимерные материалы. 2013. № 3. С. 10–19.
6. Панкрушин А.А. Технологическая и экономическая целесообразность применения карбамидных пенопластов // Строительные материалы. 2004. № 5. С. 10–12.
7. Дементьев А.Г., Тараканова О.Г. Структура и свойства пенопластов. М. : Химия, 1983. 176 с.
8. Гурьев В.В. Влияние структурных особенностей теплоизоляционных материалов из газонаполненных пластмасс на их механические свойства // Промышленное и гражданское строительство. 2010. № 12. С. 19–23.
9. Киселёв И.Я. Теплофизические свойства пенопластов // Пластические массы 2003. № 6. С. 10–12.
10. Ушков В.А., Лалаян В.М., Сокорева Е.В. Распространение пламени по поверхности строительных пенопластов // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2013. № 2. С. 23–27. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19435775>
11. Сокорева Е.В., Горюнова А.В., Ушков В.А. Пожарная опасность газонаполненных полимеров // Безопасность строительного фонда России. Проблемы и решения. 2017. № 1. С. 48–55. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30778543>
12. Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справ. изд. в 2-х кн. : кн. 2. М. : Химия, 1990, 384 с.

13. Ушков В.А., Соколова Е.В., Славин А.М., Орлова А.М. Термостойкость и пожарная опасность строительных пенопластов на основе реакционноспособных олигомеров // Строительные материалы. 2014. № 1. С. 28–32. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17978029>
14. Константинова Н.И., Виноградов А.М., Бобков А.С. Распространение тления в фенолоформальдегидных пенопластах // Пожарная профилактика : сб. науч. тр. М. : ВНИИПО, 1986. С. 93–103.
15. Ушков В.А., Брумяк М.Г., Соколова Е.В., Лалаян В.М. Горючесть фосфорсодержащих резольных пенофенопластов // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2012. Т. 21. № 11. С. 35–39. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18642346>
16. Баратов А.Н., Андриянов Р.А., Корольченко А.Я., Михайлов Д.С. и др. Пожарная опасность строительных материалов / под ред. А.Н. Баратова. М. : Стройиздат, 1988. С. 179–277.
17. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнеопасность полимерных материалов. СПб. : Научные основы и технологии, 2011. 416 с.
18. Zhao Q., Chen C., Fan R., Yuan Y., Xing Y., Ma X. Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foam with a nitrogen-phosphorus flame retardant // Journal of Fire Sciences. 2017. Vol. 35. Issue 2. Pp. 99–117. DOI: 10.1177/0734904116684363
19. Gomez-Fernandez S., Ugarte L., Pena-Rodriguez C., Corcuera M.A., Eceiza A. The effect of phosphorus containing polyol and layered double hydroxides on the properties of a castor oil based flexible polyurethane foam // Polymer Degradation and Stability. 2016. Vol. 132. Pp. 41–51. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2016.03.036
20. Savas L.A., Deniz T.K., Tayfun U., Dogan M. Effect of microcapsulated red phosphorus on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite&hydromagnesite mineral // Polymer Degradation and Stability. 2017. Vol. 135. Pp. 121–129. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2016.12.001
21. Chen F., Sun W., Jiang J., Hu S., Shen Q., Zhang L.-M. Preparation and flame retardant properties of ceramic polyurethane foam composite // Journal Wuhan University Technology. 2016. Vol. 38. Issue 4. Pp. 1–7.
22. Yang S., Liu X., Tang G., Long H., Wang B., Zhang H. et al. Fire retarded polyurethane foam composites based on steel slag/ammonium polyphosphate system: A novel strategy for utilization of metallurgical solid waste // Polymer Advanced Technology. 2022. Vol. 33. Issue 1. Pp. 452–463. DOI: 10.1002/pat.5529
23. Sun C., Dong Z., Dong Y., Lu S. et al. Effect of flame retardant dimethylmethylphosphonate on properties of rigid polyurethane foam // Plastic Science and Technology. 2017. Vol. 45. Issue 3. Pp. 90–94.
24. Chan Y.Y., Ma C., Zhou F., Hu Y., Schartel B. A liquid phosphorus flame retardant combined with expandable graphite or melamine in flexible polyurethane foam // Polymer Advanced Technology. 2022. Vol. 33. Issue 1. Pp. 326–339. DOI: 10.1002/pat.5519
25. Zieleniewska M., Ryszkowska J., Bryskiewicz A., Augustzik M., Szczepkowski L., Swiderski A., Wrzesniewska-Tosik K. The structure and properties of viscoelastic polyurethane foams with FyrolTM and keratin fibers // Polimery. 2017. Vol. 62. Issue 2. Pp. 127–135. DOI: 10.14314/polimery.2017.127
26. Yang S., Zhang B., Liu M., Yang Y., Xinliang L., Depeng C. et al. Fire performance of piperazine phytate modified rigid polyurethane foam composites // Polymer Advanced Technology. 2021. Vol. 32. Issue 11. Pp. 4531–4546. DOI: 10.1002/pat.5454
27. Chmiel E., Lubczak J. Oligoetherols and polyurethane foams obtained from melamine diborate // Journal of Polymer Research. 2017. Vol. 24. Issue 6. Pp. 1–12. DOI: 10.1007/s10965-017-1252-1
28. Ушков В.А., Соколова Е.В., Горюнова А.В., Демьяненко С.А. Пожарная опасность фосфорсодержащих жестких заливочных пенополиуретанов // Вестник МГСУ. 2018. Т. 13. № 12. С. 1524–1532. DOI: 10.22227/1997-0935.2018.12.1524-1532
29. Сазонов О.О., Назимов А.А., Архипов Н.А., Сайфиева А.Р., Капралова В.М., Сударь Н.Т. Исследование полиуретанов на основе фосфорорганических полиолов, модифицированных фталевым ангидридом // Вестник Казанского технологического университета. 2021. Т. 24. № 11. С. 66–69. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47231256>
30. Кобелев А.А., Круглов Е.Д., Асеева Р.М., Сернов 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
31. Ушков В.А., Брумяк М.Г., Григорьева Г.С., Соколова Е.В. Термостойкость и горючесть строительных пенопластов на основе реакционноспособных олигомеров // Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 5. С. 344–348. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17978029>
32. Ma Yu-feng, Wang Chun-peng, Chu Fuxiang. Effect of molybdenum trioxide on flame retardant properties of phenolic foams halogen-free system // Chemistry and Industry of forest Products. 2016. Vol. 36. Issue 3. Pp. 73–80.
33. Liu J., Chen R.-Q., Xu Y.-Z., Wang C.-P., Chu F.-X. Resorcinol in high solid phenol-formaldehyde resins for foams production // Journal Applied Polymer Science. 2017. Vol. 134. Issue 22. DOI: 10.1002/app.44881

REFERENCES

1. Valgin V.D. The domestic energy-saving technology of thermal insulation of building structures with the use of a new generation of foam plastic. *Plastic masses*. 2007; 10:44-48. (rus).
2. Klempner D. *Polymer foams and foaming technology: Professiya / profession*, ed. by A.M. Chebotary. Saint Petersburg, 2009; 600. (rus).
3. Kuleshov I.V., Thorner R.V. *Thermal insulation of foamed polymers*. Moscow, Stroyizdat Publ., 1987; 144. (rus).
4. Abdrakhmanova L.A., Mubarakshina L.F. Assessment of operation durability of reinforced carbamide foam plastic. *Stroitel'nye materialy/Construction Materials*. 2009; 8:38-39. (rus).
5. Evans D.A.K. Rigid polyurethane foam as a thermal insulating material for buildings with low energy consumption. *Polymer materials. Products, equipment, technology*. 2013; 3: 10-19. (rus).
6. Pankrushin A.A. Technological and economic feasibility of urea foams. *Stroitelnye materialy/Construction Materials*. 2004; 5:10-12. (rus).
7. Dementiev A.G., Tarakanova O.G. Structure and properties of the foam plastics. *Khimiya/Chemistry*. Moscow, 1983; 176. (rus).
8. Guryev V.V. Influence of structural features of heat insulation materials from gas-filled plastics on their mechanical properties. *Promyshlennoye i grazhdanskoye stroitelstvo/Industrial and Civil Engineering*. 2010; 12:19-23. (rus).
9. Kiselev I.Ya. Thermo-physical properties of foam plastics. *Plasticheskie massy/Plastic masses*. 2003; 6:10-12. (rus).
10. Ushkov V.A., Lalayan V.M., Sokoreva E.V. Spread of flame on the surface of construction polyfoams. *Pozharovzryvbezopasnost/Fire and explosion safety*. 2013; 2:23-27. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19435775> (rus).
11. Sokoreva E.V., Goryunova A.V., Ushkov V.A. Fire hazard of gas-filled polymers // Safety of the construction fund of Russia. *Problems and Solutions*. 2017; 1:48-55. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30778543> (rus).
12. Baratov A.N., Korolchenko A.Y., Kravchuk G.N. et al. Fire and explosion safety of substances and materials and means for their extinguishing. *Chemistry, Reference Publisher*. In 2 Books: Book 2. Moscow, 1990; 384. (rus).
13. Ushkov V.A., Sokoreva E.V., Slavina A.M., Orlova A.M. Thermostability and combustibility of building polyfoams on the basis of reactive oligomers. *Building Materials*. 2014; 1:28-32. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17978029> (rus).
14. Konstantinova N.I., Vinogradov A.M., Bobkov A.S. Spreading smoldering in phenol-formaldehyde foams. *Pozharnaya profilaktika/Fire prevention : Collection of scientific papers*. Moscow, VNIPO, 1986; 93-103. (rus).
15. Ushkov V.A., Brujako M.G., Sokoreva E.V., Lalayan V.M. Combustibility of phosphorous-containing resol foam phenolplastics. *Pozharovzryvbezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2012; 21(11):35-39. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18642346> (rus).
16. Baratov A.N., Andriyanov R.A., Korolchenko A.Y., Mikhailov D.S. et al. *Fire hazard of building materials / A.N. Baratov (ed.)*. Moscow, Stroyizdat Publ., 1988; 179-277. (rus).
17. Mikhailin Y.A. *Heat-, thermo-, and fire hazard of polymeric material*. Saint Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2011; 416. (rus).
18. Zhao Q., Chen C., Fan R., Yuan Y., Xing Y., Ma X. Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foam with a nitrogen-phosphorus flame retardant. *Journal of Fire Sciences*. 2017; 35(2):99-117. DOI: 10.1177/0734904116684363
19. Gomez-Fernandez S., Ugarte L., Pena-Rodriguez C., Corcuera M.A., Eceiza A. The effect of phosphorus containing polyol and layered double hydroxides on the properties of a castor oil based flexible polyurethane foam. *Polymer Degradation and Stability*. 2016; 132:41-51. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.036
20. Savas L.A., Deniz T.K., Tayfun U., Dogan M. Effect of microcapsulated red phosphorus on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite&hydromagnesite mineral. *Polymer Degradation and Stability*. 2017; 135:121-129. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.12.001
21. Chen F., Sun W., Jiang J., Hu S., Shen Q., Zhang L.-M. Preparation and flame retardant properties of ceramic polyurethane foam composite. *Journal Wuhan University Technology*. 2016; 38(4):1-7.
22. Yang S., Liu X., Tang G., Long H., Wang B., Zhang H. et al. Fire retarded polyurethane foam composites based on steel slag/ammonium polyphosphate system: A novel strategy for utilization of metallurgical solid waste. *Polymer Advanced Technology*. 2022; 33(1):452-463. DOI: 10.1002/pat.5529
23. Sun C., Dong Z., Dong Y., Lu S. et al. Effect of flame retardant dimethylmethylphosphonate on properties of rigid polyurethane foam. *Plastic Science and Technology*. 2017; 45(3):90-94.
24. Chan Y.Y., Ma C., Zhou F., Hu Y., Scharrel B. A liquid phosphorus flame retardant combined with expandable graphite or melamine in flexible polyurethane foam. *Polymer Advanced Technology*. 2022; 33(1):326-339. DOI: 10.1002/pat.5519
25. Zieleniewska M., Ryszkowska J., Bryskiewicz A., Auguszek M., Szczepkowski L., Swiderski A., Wrzesniewska-Tosik K. The structure and properties of viscoelastic polyurethane foams with Fyrol™ and keratin fibers. *Polymer*. 2017; 62(2):127-135. DOI: 10.14314/polimery.2017.127

26. Yang S., Zhang B., Liu M., Yang Y., Xinliang L., Depeng C. et al. Fire performance of piperazine phytate modified rigid polyurethane foam composites. *Polymer Advanced Technology*. 2021; 32(11):4531-4546. DOI: 10.1002/pat.5454
27. Chmiel Evelina, Lubczak Jacek. Oligoetherols and polyurethane foams obtained from melamine diborate. *Journal of Polymer Research*. 2017; 24(6):1-12. DOI: 10.1007/s10965-017-1252-1
28. Ushkov V.A., Sokoreva E.V., Gorynova A.V., Demyanenko S.A. Fire hazard of phosphorus-containing rigid polyurethane foams. *Vestnik MGSU [Monthly Journal on Construction and Architecture]*. 2018; 13(12):1524-1532. DOI: 10.22227/1997-0935.2018.12.1524-1532 (rus).
29. Sazonov O.O., Nazimov A.A., Archipov N.A., Saifeva A.R., Kapralova V.M., Sudar' N.T. Study of polyurethanes based on phosphoroganic polyols modified with phthalic anhydride. *Vestnik Kazanskogo Technologicheskogo Universiteta/Bulletin of Kazan University of Technologies*. 2021; 24(11):66-69. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47231256> (rus).
30. Kobelev A.A., Kruglov E.D., Aseeva R.M., Serpov B.B. Hybrid polyurethane-inorganic thermal insulation: fire hazard and thermal-oxidative degradation. *Vse materialy. Encyclopedicheskii spravochnik*. 2021; 8:24-33. DOI: 10.31044/1994-6260-2021-0-8-24-33 (rus).
31. Ushkov V.A., Bruyako M.G., Grigor'eva G.S., Sokoreva E.V. Thermostability and combustibility of building polyfoams on the basis of reactive oligomers. *Scientific and Technical Volga region Bulletin*. 2012; 5:344-348. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17978029> (rus.).
32. Ma Yu-feng, Wang Chun-peng, Chu Fuxiang. Effect of molybdenum trioxide on flame retardant properties of phenolic foams halogen-free system. *Chemistry and Industry of forest Products*. 2016; 36(3):73-80.
33. Liu Juan, Chen Ri-Qing, Xu Yu-Zhi, Wang Chun-Peng, Chu F.-X. Resorcinol in high solid phenol-formaldehyde resins for foams production. *Journal Applied Polymer Science*. 2017; 134(22). DOI: 10.1002/app.44881

*Поступила 14.02.2023, после доработки 06.02.2023;
принята к публикации 17.04.2023*

*Received February 14, 2023; Received in revised form February 6, 2023;
Accepted April 17, 2023*

Информация об авторах

УШКОВ Валентин Анатольевич, д-р техн. наук, заведующий лабораторией современных композиционных строительных материалы, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; РИНЦ ID: 676641; ORCID: 0000-0002-3002-9758; e-mail: VA.uschkov@yandex.ru

ГОРЮНОВА Анна Владимировна, преподаватель кафедры проектирования зданий и сооружений, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; РИНЦ ID: 959741; ORCID: 0009-0009-8127-3070; e-mail: bony2401@yandex.ru

ЗОЛОТАРЕВ Михаил Евгеньевич, аспирант кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; РИНЦ ID: 1145182; ORCID: 0000-0003-4385-2177; e-mail: egaandmicha9@gmail.com

УШКОВ Максим Валентинович, преподаватель кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; ORCID: 0009-0003-0105-0560; e-mail: satory99@mail.ru

Information about the authors

Valentin A. USHKOV, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Modern Composite Building Materials, Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Yaroslavl'skoe Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; ID RISC: 676641; ORCID: 0000-0002-3002-9758; e-mail: VA.uschkov@yandex.ru

Anna V. GORYUNOVA, Lecturer of the Department of Design of Buildings and Structures, Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Yaroslavl'skoe Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; ID RISC: 959741; ORCID: 0009-0009-8127-3070; e-mail: bony2401@yandex.ru

Mikhail E. ZOLOTAREV, Postgraduate student of the Department of Construction Materials Science, Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Yaroslavl'skoe Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; ID RISC: 1145182; ORCID: 0000-0003-4385-2177; e-mail: egaandmicha9@gmail.com

Maxim V. USHKOV, Lecturer of the Department of Construction Materials Science, Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Yaroslavl'skoe Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; ORCID: 0009-0003-0105-0560; e-mail: satory99@mail.ru

Вклад авторов:

Ушков В.А. — общее научное руководство выполненного исследования и интерпретация экспериментальных данных.

Горюнова А.В. — исследование влияния содержания фосфорсодержащего полиола на технологические, физико-механические и термические свойства и горючесть ППУ.

Золотарев М.Е. — исследование влияния химической природы и содержания фосфорорганических соединений на технологические, физико-механические и термические свойства и горючесть резольных пенофенопластов, обработка экспериментальных данных.

Ушков М.В. — исследование влияния химической природы и содержания антипиренов на технологические, физико-механические и термические свойства и горючесть заливочных карбамидных пенопластов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Authors' contribution:

Valentin A. Ushkov — general scientific management of the performed research and interpretation of experimental data.

Anna V. Goryunova — study of influence of phosphorus-containing polyol content on technological, physical-mechanical and thermal properties and flammability of polyurethane foam.

Mikhail E. Zolotarev — the influence of the chemical nature and the content of organophosphorus compounds on the technological, physical-mechanical and thermal properties and the flammability of resolved foams, the processing of experimental data.

Maxim V. Ushkov — Study of the Influence of the Chemical Nature and Content of Flame Retardants on the Technological, Physical and Mechanical Properties and Combustibility of Urea Cast Foam Plastics.

The authors declare no conflicts of interests.