

пористых материалов органическими соединениями при давлениях ниже атмосферного / Интенсификация тепло-массообменных процессов в химической технологии // Тезисы докладов Седьмой Российской научно-технической студенческой конференции, приуроченной к юбилейной дате: 100-летию со дня рождения А. Г. Усманова. – 2020. – С. 82–84.

4. Рахматуллина, Р. Д., Гаврилов, А. В., Бурцев, С. А., Лисаневич, М. С. Исследование влияния вакуума на равномерность пропитки нетканого материала / В сборнике: Вакуумная техника и технология // Материалы XII Российской студенческой научно-технической конференции. – Казань, 2025. – С. 55–56.

5. Гаврилов, Д. А., Смирнов, Н. А., Гаврилов, А. В. Установка для вакуумной пропитки капиллярно-пористых материалов / В сборнике: Вакуумная техника и технология // Материалы XII Российской студенческой научно-технической конференции. – Казань, 2025. – С. 169–170.

УДК 675.14:685.34

Огнезащитная обработка кожаных материалов азот- и борсодержащей композицией

**Хакимова М. Ш.¹, PhD.,
Рафиков А. С.¹,
д.х.н., проф., доц.,
Исламова Д. А.¹, асс.,
Кадыров Ш. У.², асс.,
Мирзаев Н. Б.¹, д.т.н., проф.**

¹Ташкентский институт
текстильной и лёгкой
промышленности, г. Ташкент,
Республика Узбекистан

²Джизакский политехнический
институт, г. Джизак,
Республика Узбекистан

Реферат. Придание огнезащитных свойств кожаным материалам является важным этапом для использования их в автомобильной, мебельной и лёгкой промышленности. Традиционные огнезащитные покрытия, содержащие в своём составе галогены, при горении выделяют токсичные вещества, такие как диоксины и фураны. Поэтому, несмотря на эффективность, галогенсодержащие антипирены запрещены во многих странах из-за негативного воздействия на организм человека и окружающую среду. В связи с этим растёт интерес к применению в огнезащитных композициях органических и неорганических веществ, содержащих атомы азота, бора и фосфора. Важным свойством, обеспечивающим долговечность и стабильность огнезащитного эффекта, является способность покрытия образовывать химические связи с исходным материалом. Это препятствует выщелачиванию и смыванию активных компонентов с течением времени. С этой целью в данной работе для повышения огнестойкости натуральных кожаных материалов была предложена композиция, состоящая из азот- и борсодержащих компонентов. В качестве ос-

новного вещества был использован коллаген, выделенный из отходов сырых шкур. Благодаря высокому содержанию атомов азота и наличию разнообразных функциональных групп он способен образовывать химические связи с кожей, а при горении выделять инертные газы. Три образца кожаных материалов с разными характеристиками были пропитаны данной композицией, после чего подвергнуты термофиксации для закрепления её компонентов в структуре. Для определения огнестойкости обработанных антипиреном материалов были измерены такие показатели как время остаточного горения и тления, а также длина обугленной части. Полученные результаты подтвердили, что применение в композиции соединений, содержащих атомы азота и бора, снижает скорость распространения пламени.

Ключевые слова: антипирен, коллаген, кожа, бор, азот, композиция.

Натуральная кожа широко применяется в автомобильной, мебельной и лёгкой промышленности, где особенно важно соответствие требованиям пожарной безопасности [1, 2]. Несмотря на неплохую природную огнестойкость натуральной кожи, используемые при её жиrowании нейтральные масла при нагреве быстро разлагаются, выделяют тепло и токсичные пары, что снижает её устойчивость к воздействию огня [1, 3]. Однако эти масла необходимы для придания мягкости и эластичности коже, а также предотвращения ломкости и растрескивания при её высыхании. Поэтому для сохранения и улучшения огнезащитных свойств кожаных материалов без негативного воздействия на их механические свойства и внешний вид их обрабатывают специальными составами – антипиренами [3]. Исследования показали, что использованные многие годы бромсодержащие и хлорсодержащие антипирены при горении выделяют высокотоксичные диоксины и фураны, создают коррозионно-активную среду и представляют угрозу для здоровья человека и окружающей среды [4, 5, 6]. В целях поиска экологически безопасных альтернатив исследования последних лет сосредоточены на разработке азот-, бор-, фосфорсодержащих огнезащитных систем [7, 8, 9]. Соединения, содержащие в своём составе бор, образуют стеклоподобные структуры при термическом разложении, которые служат защитным слоем, ограничивающим доступ кислорода и тепла [10]. Азотсодержащие соединения при горении образуют молекулярный азот и аммиак. Эти газы способствуют уменьшению концентрации кислорода в зоне горения, что препятствует распространению пламени и снижению скорости пиролиза [11, 12]. Комбинированное применение азот- и борсодержащих компонентов в составе огнезащитной композиции будет иметь выраженный синергетический

эффект. Большинство исследуемых антипиренов имеют аддитивный характер и вводятся физическим путём в процессах дубления, жирования и заключительной отделки. Хотя этот способ является простым и недорогим, он имеет множество недостатков, таких как выщелачивание антипирена или его составляющих на поверхность материала, плохая совместимость с кожей, а также ухудшение её механических свойств. В связи с этим, более перспективным направлением является применение реактивных антипиренов, формирующих прочные химические связи с кожей, что обеспечит более устойчивый огнезащитный эффект [5]. Содержание значительного количества азота и наличие реакционноспособных функциональных групп делает белки перспективным компонентом огнезащитной композиции. Они при нагревании выделяют газы, снижающие горючесть, и способны образовывать химические связи с коллагеновыми структурами кожи. В качестве экологически чистых антипиренов были исследованы ДНК, яичный белок, хитозан и казеин [13, 14, 15]. Все эти исследования были сосредоточены на придании огнезащитных свойств текстильным материалам, но не рассмотрены для натуральной кожи.

Использование в составе огнезащитной композиции для кожи коллагена, полученного из отходов животноводства и недублёных отходов кожевенной промышленности, может одновременно обеспечить высокие огнестойкие характеристики кожаных продуктов, а также решить проблемы связанные с утилизацией отходов. Около 40 % сырых шкур образующихся в результате убоя скота не перерабатываются кожевенной промышленностью [16]. Производство кожи, в свою очередь, также генерирует большое количество коллагенсодержащих отходов, которые составляют примерно 60 % от исходного сырья [17]. Все эти отходы могут служить источниками коллагена. Для извлечения коллагена из дублёных и недублёных отходов кожевенного производства были использованы методы щелочного, ферментативного и кислотного гидролиза [18, 19, 20, 21]. Исследования показывают, что коллаген обладает высокой реакционной активностью, особенно в процессах привитой сополимеризации [22], что также важно при формировании плёночных структур [23]. Это говорит о том, что антипирен на его основе может химически связываться с кожей и образовывать прочное покрытие, которое обеспечит длительные огнезащитные свойства. Использование кожаных отходов для извлечения коллагена, который будет использоваться в качестве компонента азот-, борсодержащей огнезащитной композиции, позволит внести вклад в концепцию циклической экономики, способствуя рациональному использованию сырья и снижению нагрузки на окружающую среду.

Чтобы проверить эффективность огнезащитной композиции в качестве объекта испытаний были выбраны 2 образца готовой натуральной кожи разной толщины и один спилкок. Готовые кожи имели толщину 1,8 и 1,7 мм. Спилкок также имел толщину 1,7 мм. Из каждого образца были вырезаны полосы длиной 20 см и шириной 8 см. Полученные образцы были обработаны огнезащитной композицией. Для этого образцы погружали в раствор на 6 часов, при этом периодически переворачивая их обратной стороной для равномерной пропитки. После чего проводили термическую обработку в сушильном шкафу при температуре 160 °С в течение 3 минут. Общий объём огнезащитной композиции составлял 1 л.

Для композиции были приготовлены растворы полиакриламида (ПАА) и коллагена. Раствор ПАА был получен путем растворения 1 г гранул полимера в воде при постоянном перемешивании с помощью автоматической мешалки со скоростью 250 оборотов в минуту. Гранулы ПАА размером 1,5–2 мм были произведены на предприятии АО «Navoiyazot» Республики Узбекистан. Раствор коллагена выделен из отходов сырых шкур по методике, приведённой в работе [18]. Состав огнезащитной композиции представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав огнезащитной композиции

| Наименование реагента | Количество |
|-----------------------|------------------|
| ПАА, 1 % раствор, мл | 200±5 |
| Раствор коллагена, мл | 200±5 |
| Карбамид, г | 50±2 |
| Борная кислота, г | 25±1 |
| Вода, мл | Оставшийся объём |

Определение показателей, указывающих на огнестойкость было проведено с помощью оборудования Fabric flame retardant tester. Образец был установлен вертикально в испытательной камере. Контролируемое пламя воздействовало на образец в течение 30 секунд. После

удаления источника было засечено время остаточного горения и время тления. После извлечения образца была измерена длина обугленного участка. Отсутствие остаточного горения и тления будет указывать на то, что исследованные образцы кожи не поддерживают самостоятельного горения и не представляют значительной опасности с точки зрения выделения тепла и дыма в условиях кратковременного воздействия пламени. Длина обугленного участка также является важным показателем, отражающим эффективность барьерного действия за счёт образования защитного углеродистого слоя. Результаты проведённых испытаний были сверены со стандартными показателями, приведёнными в ГОСТ 11209-2014 в пункте 7.21. Согласно нормативному документу для огнестойких материалов время остаточного горения и тления должно быть меньше 2 секунд, а длина обугленного участка не должна превышать 1/3 часть от общей длины.

Значения длительности остаточного горения, остаточного тления и длины обугленного участка образцов, обработанных огнезащитной композицией приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Пожарно-технические свойства кожаных материалов

| № | Образец | Наименование показателей | По НД | Фактические данные |
|----|------------------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1. | Готовая кожа толщиной 1,8 мм | Длительность остаточного горения, с | 0 | 0 |
| | | Длительность остаточного тления, с | 0 | 0 |
| | | Длина обугленного участка, см | Не более 1/3 длины | 3,8 |

Окончание таблицы 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 6 |
|----|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|-----|
| 2. | Готовая кожа толщиной 1,7 мм | Длительность остаточного горения, с | 0 | 0 |
| | | Длительность остаточного тления, с | 0 | 0 |
| | | Длина обугленного участка, см | Не более 1/3 длины | 3,9 |
| 3. | Спиллок | Длительность остаточного горения, с | 0 | 0 |
| | | Длительность остаточного тления, с | 0 | 0 |
| | | Длина обугленного участка, см | Не более 1/3 длины | 2,8 |

На основании представленных данных можно отметить, что ни один из трёх образцов не имел остаточного горения либо тления. Это свидетельствует об отсутствии распространения открытого пламени после удаления источника зажигания и полной самозатухаемости материалов. Небольшие различия наблюдаются в показателях длины обугленной части кожи. При длине образца 20 см, допустимое значение длины обугленного участка составляет примерно 6,7 см. Все образцы укладываются в установленные пределы. Однако у спилка данный показатель немного ниже, чем у образцов готовой кожи. Это может быть связано с особенностями микроструктуры спилка, включая более рыхлое строение и меньшую плотность коллагеновых волокон. По полученным данным видно, что все три образца после обработки азот бор содержащей композицией соответствуют требованиям, представленным в ГОСТ 11209-2014 для огнестойких материалов.

Список использованных источников

1. Bacardit Dalmasas, A., Borràs Fillat, M. D., Soler Solé, J., Herrero, V., Jorge Sánchez, J., & Ollé Otero, L. Behavior of leather as a protective heat barrier and fire resistant material. *Journal of the American Leather Chemists Association*. – 2010. – 105(2). – p. 51–61.
2. Osvaldová, L. M., Marková, I., Vandlíčková, M., Gašpercová, S., & Titko, M. Fire characteristics of upholstery materials in seats. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020. – 17(9). p. 3341. <https://doi.org/10.3390/ijerph17093341>.
3. Wang, L., Lyu, B., Gao, D., Ren, J., Wang, Y., & Ma, J. (2025). Organic-inorganic hybrid leather fatliquoring agent with fluidity: Enhanced flame retardancy and physical-mechanical properties for leather collagen fibers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 308, 142380. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813025029320> (date of access 16.09.2025).
4. Pantelaki, I., & Voutsas, D. Organophosphate flame retardants (OPFRs): A review on analytical methods and occurrence in wastewater and aquatic environment. *Science of The Total Environment*. – 2019. – 649, p. 247–263. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.286>.

5. Lu, S.-Y., & Hamerton, I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science*. – 2020. – 27(8). – p. 1661–1712.
6. Zhang, M., Buekens, A., & Li, X. Brominated flame retardants and the formation of dioxins and furans in fires and combustion. *Journal of Hazardous Materials*. – 2016. – 304. p. 26–39.
7. Duan, B., Wang, Q., Wang, X., Li, Y., Zhang, M., & Diao, S. (2019). Flame retardance of leather with flame retardant added in retanning process. *Results in Physics*, 15, 102717. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379718329954> (date of access 16.09.2025).
8. Van der Veen, I., & de Boer, J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*. – 2012. – 88(10). – p. 1119–1153.
9. Xie, K., Gao, A., & Zhang, Y. Flame retardant finishing of cotton fabric based on synergistic compounds containing boron and nitrogen. *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – 98(1). – p. 706–710.
10. Hassan, M. N., Abdullah, T. S., Mou, M. B., & Towsif, H. R. (2024). Analysis of the flame retardancy effect of boron-containing compound on polyester-cotton blended fabric. *Heliyon*, 10(13), e34007. – URL: [https://www.cell.com/heliyon/fulltext/S2405-8440\(24\)10038-2?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS2405844024100382%3Fshowall%3Dtrue](https://www.cell.com/heliyon/fulltext/S2405-8440(24)10038-2?_returnURL=https%3A%2F%2Flinkinghub.elsevier.com%2Fretrieve%2Fpii%2FS2405844024100382%3Fshowall%3Dtrue) (date of access 16.09.2025).
11. Horacek, H., & Grabner, R. Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds. *Polymer Degradation and Stability*. 1996. – 54(2–3). – p. 205–215. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00045-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00045-6).
12. Liu, Y., Zhang, A., Cheng, Y., Li, M., Cui, Y., & Li, Z. (2023). Recent advances in biomass phytic acid flame retardants. *Polymer Testing*, 124, 108100. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941823001800> (date of access 16.09.2025).
13. Alongi, J., Carletto, R. A., Bosco, F., Carosio, F., Di Blasio, A., Cuttica, F., Antonucci, V., Giordano, M., & Malucelli, G. Caseins and hydrophobins as novel green flame retardants for cotton fabrics. *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – 99. – p. 111–117.
14. Liu, X., Zhang, Q., Peng, B., Ren, Y., Cheng, B., Ding, C., Su, X., He, J., & Lin, S. (2020). Flame retardant cellulosic fabrics via layer-by-layer self-assembly double coating with egg white protein and phytic acid. *Journal of Cleaner Production*, 243, 118641. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652619335115> (date of access 16.09.2025).
15. Liu, Y., Wang, Q. Q., Jiang, Z. M., Zhang, C. J., Li, Z. F., Chen, H. Q., & Zhu, P. Effect of chitosan on the fire retardancy and thermal degradation properties of coated cotton fabrics with sodium phytate and APTES by Layer-by-Layer assembly. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2018. – 135. – p. 289–298.
16. Zhang, Q., Liu, X., & Chen, Y. (2025). Advances and trends in leather science and technology. *Journal of Leather Science & Engineering*, 7, Article 20202. – URL: <https://link.springer.com/article/10.1186/s42825-025-00202-z> (date of access 16.09.2025).
17. European Commission. (2003). Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.

18. Rafikov, A. S., Khakimova, M. S., Fayzullayeva, D. A., & Reyimov, A. F. Microstructure, morphology and strength of cotton yarns sized by collagen solution. *Cellulose*. – 2020. – 27. – p. 10369–10384.
19. Maliha, M., Rashid, T. U., & Rahman, M. M. (2024). A green strategy for collagen extraction from tannery raw trimmings using papain enzyme: Process optimization by MW-TOPSIS for enhanced yield. *International journal of biological macromolecules*, 262(Pt 2), 130040. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813024008432?via%3Dihub> (date of access 16.09.2025).
20. Maistrenko, L., Iungin, O., Pikus, P., Pokholenko, I., Gorbatiuk, O., Moshynets, O., Okhmat, O., Kolesnyk, T., Potters, G., & Mokrousova, O. (2022). Collagen Obtained from Leather Production Waste Provides Suitable Gels for Biomedical Applications. *Polymers*, 14(21), 4749. – URL: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/21/4749> (date of access 16.09.2025).
21. Masilamani, D., Madhan, B., Shanmugam, G., Palanivel, S., & Narayan, B. (2016). Extraction of collagen from raw trimming wastes of tannery: A waste to wealth approach. *Journal of Cleaner Production*. – 2016. – 113. – p. 338–344.
22. Rafikov, A. S., Nabiev, N. D., Karimov, S. Kh., Ibodulloev, B. Sh., & Mirzaev, N. B. Getting graft cellulose copolymers and acrylic monomers. *International Journal of Recent Technology and Engineering*. – 2019. – 8(4). – p. 719–723.
23. Karimov, S. Kh., Rafikov, A. S., Ibragimov, A. T., & Askarov, M. A. A reinforced film of graft copolymers of collagen and acrylates. *International Polymer Science and Technology*. – 2015. – 42(4). – p. 47–49.