

УДК 614.84

bezzaponnay@mail.ru

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
ДЛЯ ОЦЕНКИ ГОРЮЧЕСТИ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ****APPLICATION OF THE SYNCHRONOUS THERMAL ANALYSIS METHOD  
FOR THE ASSESSMENT OF THE FLAMMABILITY OF SUBSTANCES  
AND MATERIALS**

*Беззапонная О.В., кандидат технических наук, доцент,  
Лузина М.Д., Динисламов М.М.*

*Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России  
г. Екатеринбург*

*Bezzaponnaya O., Luzina M., Dinislamov M.,  
Ural Institute of the State Fire Service EMERCOM of Russia,  
Yekaterinburg*

Приведены результаты исследований материалов различной химической природы методом синхронного термического анализа (СТА 449 F5 Jupiter «Netzsch», Германия) в инертной среде азота и окислительной среде воздуха с целью изучения горючести. Установлено, что в качестве критериев для оценки горючести и определения группы горючести исследуемого материала целесообразно использовать такие термоаналитические характеристики, как экзотермический эффект процесса термоокислительной деструкции материала, интенсивность тепловыделения и зольный остаток при условии экзотермического эффекта процесса термоокислительной деструкции материала. Предложен методический подход для определения группы горючести материалов методом синхронного термического анализа.

*Ключевые слова:* горючесть, группа горючести, термоокислительная деструкция, теплота горения, скорость тепловыделения.

The results of studies of materials of various chemical nature by the method of synchronous thermal analysis (STA) (STA 449 F5 Jupiter "Netzsch", Germany) in an inert atmosphere of nitrogen and an oxidizing atmosphere of air in order to study combustibility are presented. It has been established that it is advisable to use such thermoanalytical characteristics as the exothermic effect of the process of thermal-oxidative destruction of the material, the intensity of heat release and the ash residue as criteria for assessing the combustibility and determining the combustibility group of the material under study, provided that the exothermic effect of the process of thermal-oxidative destruction of the material is exothermic. A methodical approach is proposed for determining the combustibility group of materials by the method of synchronous thermal analysis.

*Keywords:* combustibility, combustibility group, thermal-oxidative destruction, combustion heat, heat release rate.

**Введение**

Оценка горючести является важной задачей для получения исходных данных при математическом моделировании развития пожара и оценки его динамики, для

разработки систем противопожарной защиты, предотвращения пожара и взрыва. При производстве пожарно-технической экспертизы знание горючести материалов позволяет эксперту оценить пути распро-

странения и развития пожара для определения местонахождения очага пожара при отработке версий о причинах пожара.

Под горючестью понимают склонность веществ и материалов к распространению пламени или к тлению. В соответствии с ГОСТ 12.1.044 – 2018 «Пожаро-взрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» вещества и материалы по горючести в зависимости от значений максимального приращения температуры, потери массы и продолжительности устойчивого горения подразделяются на горючие, трудногорючие и негорючие. Горючие материалы подразделяются на трудновоспламеняемые и легковоспламеняемые в зависимости от времени достижения максимального приращения температуры. При этом допускается сходимость и воспроизводимость результатов исследований до 25 %. Для строительных материалов группа горючести определяется в соответствии с ГОСТ 30244 – 94. В соответствии с ГОСТ Р 57270 – 2016 «Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть» строительные материалы в зависимости от значений параметров горючести подразделяют на негорючие (НГ) и горючие (Г).

Анализ нормативной и научно-технической литературы свидетельствует о том, что горючесть – это комплексная характеристика материалов, способных гореть (тлеть). Для оценки горючести веществ и материалов используют такие важные характеристики, как потеря массы материалом при воздействии на него открытого пламени, тепловой эффект (теплоту горения) (метод испытания EN ISO 1716), определяемый в атмосфере кислорода, время самостоятельного горения, для полимерных материалов – кислородный индекс. Для термопластичных полимеров, по мнению авторов работы [1], необходимо ещё также учитывать наличие горящих капель расплавленного полимерного материала, определяемых методом EN ISO 11925 – 2, указывающих на его повышенную пожарную опасность, что в

ряде случаев совпадает с результатами испытаний этих же материалов по ГОСТ 30244 – 94, в соответствии с которым такие материалы являются сильно горючими материалами (группа горючести Г4).

Таким образом, для оценки горючести веществ и материалов применяют различные характеристики, определяемые разными методами. Зачастую сложно сравнить результаты исследований, полученные разными методами в разных условиях. Кроме этого, некоторые из применяемых методов характеризуются высокой погрешностью и низкой воспроизводимостью. Все эти факты подводят к выводу о целесообразности применения одного универсального метода, позволяющего в полной мере оценить горючесть исследуемого вещества или материала.

В настоящее время всё более востребованными методами для решения диагностических задач экспертных исследований являются современные инструментальные методы, характеризующиеся высокой информативностью, точностью и воспроизводимостью результатов, в частности, метод синхронного термического анализа (СТА). Данный метод направлен на фиксацию аналитического сигнала физико-химических свойств вещества в процессе температурных воздействий. Термический анализ имеет ряд преимуществ перед другими методами исследований: гибкость постановки эксперимента, одновременное получение нескольких термоаналитических характеристик исследуемого материала, быстрое получение информации (снятие термограммы), возможность автоматизации при обработке данных, малое количество вещества для анализа.

Метод СТА достаточно часто применяется для исследования физико-химических свойств различных веществ и материалов при воздействии высоких температур [2 – 5]. Данным методом можно определить не только потерю массы при той или иной температуре, но и скорость потери массы [6 – 9], не только теплоту горения, но и скорость выделения тепла

[10–11], определить такие показатели пожарной опасности, как температура воспламенения и температура самовоспламенения [3], косвенным (расчётным) способом с использованием формулы Ван-Кревелена по величине коксового остатка [12] можно определить кислородный индекс полимерных материалов, можно определить температуры плавления термопластичных полимеров, представляющих повышенную пожарную опасность за счёт их плавления и растекания при воздействии высоких температур пожара. При всех достоинствах метода СТА, для решения задач пожарно-технической экспертизы метод применяется редко: отсутствуют методики, используя которые эксперты могли бы решать диагностические задачи при производстве пожарно-технической экспертизы. В связи с этим исследования с целью разработки методики оценки горючести различных веществ и материалов методом СТА являются весьма актуальными.

#### **Методика проведения исследований**

Исследования материалов проводились методом синхронного термического анализа (СТА) на приборе STA 449 F5 Jupiter «Netzsch» (Германия). В качестве объектов исследования выбраны различные по химической природе материалы: самый распространённый природный полимер, характеризующийся высокой горючестью, – древесина (берёза); полимер, часто применяемый в качестве отделочного ма-

териала домов и квартир, – линолеум, основным компонентом которого является поливинилхлорид (ПВХ); композитный полимерный состав, способный терморасширяться при воздействии высоких температур, гипсовая финишная шпаклёвка ROTBAND.

Исследования проводились при скорости нагрева 20 °С/мин в корундовых тиглях, с расходом газа 75 мл/мин. Для оценки горючести анализируемых материалов испытания проводились как в инертной среде, так и в среде воздуха, чтобы исключить экзотермические процессы, протекающие одновременно с процессом термоокислительной деструкции исследуемых материалов. К таким экзотермическим процессам относятся: процессы кристаллизации и структурирования, полимеризации, адсорбции. Процесс же термоокислительной деструкции (горение) протекает только в окислительной среде. Отсутствие экзотермического эффекта в окислительной среде свидетельствует о негорючести исследуемого материала.

#### **Результаты исследований и их обсуждение**

Рассмотрим термограммы исследуемых материалов в инертной среде азота и в среде воздуха и оценим с помощью программного обеспечения их термоаналитические характеристики. Термограмма, полученная в ходе термического анализа древесины (берёзы) в инертной среде азота, представлена на рис. 1.

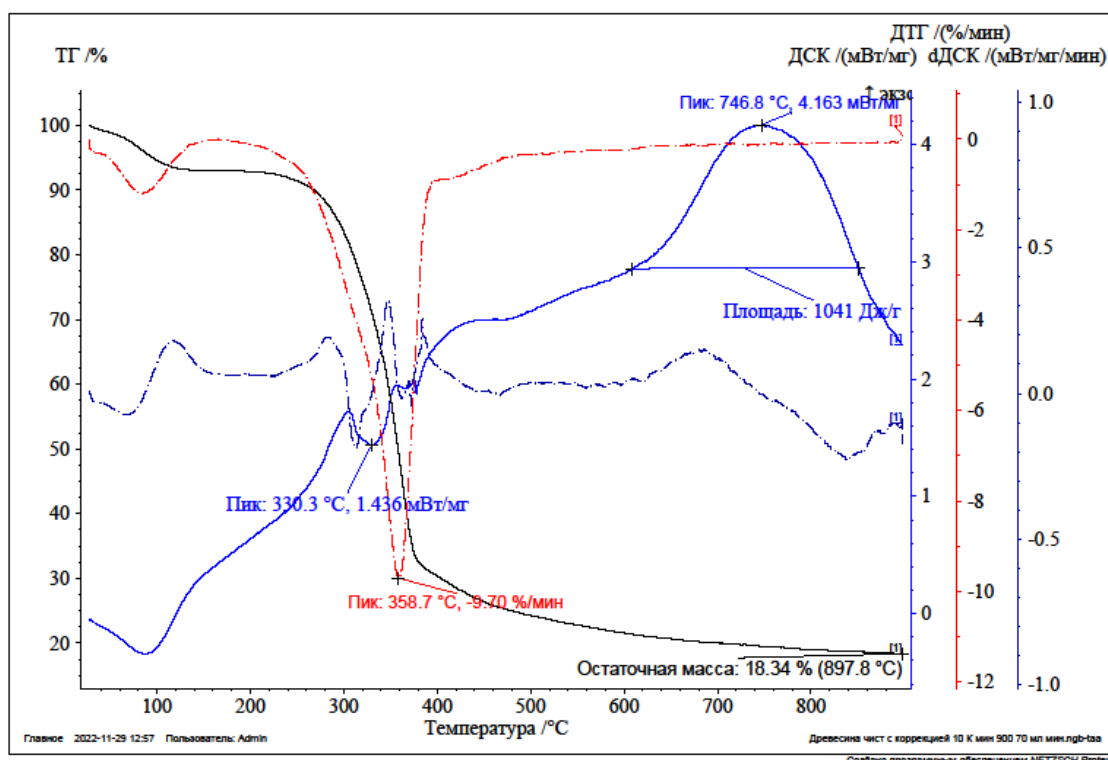


Рис. 1. Термограмма пиролиза древесины берёзы в атмосфере азота

Анализ термогравиметрической (ТГ) и дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривых свидетельствует о двух стадиях пиролиза древесины в инертной среде (два ДТГ-пика). Наблюдается интенсивная потеря массы в интервале температур 300–400 °С с интенсивностью 9,7 %/мин. Экзотермического эффекта в интервале 180–500 °С не наблюдается, то есть в данном интервале температур никаких экзотермических процессов не проте-

кает. Заключительная стадия пиролиза древесины характеризуется небольшим экзотермическим эффектом с максимумом при температуре 746,8 °С. Небольшой положительный тепловой эффект в интервале температур 600–900 °С обусловлен протеканием структурных превращений за счёт образованием связей  $-C=C-$ .

Термограмма древесины берёзы в окислительной среде воздуха представлена на рис. 2.

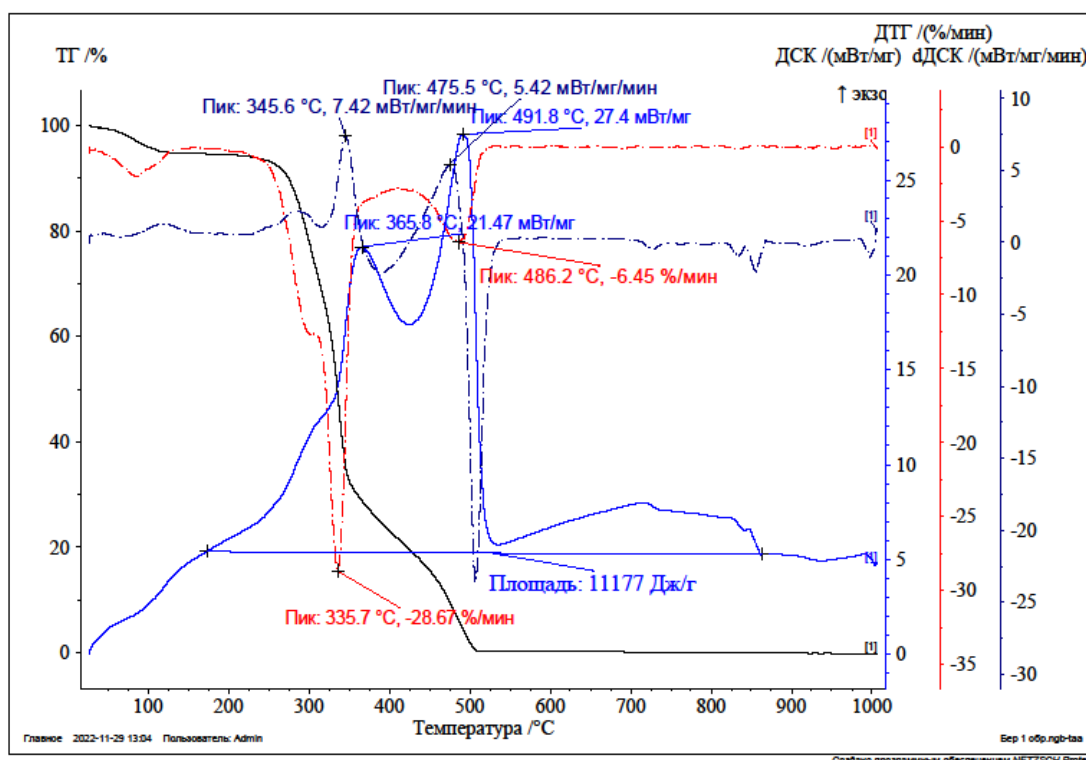


Рисунок 2. Термограмма образцов древесины берёзы в среде воздуха

Анализ ТГ- и ДТГ-кривых свидетельствует о трёх стадиях (трёх ДТГ-пиках) протекания термоллиза древесины с ярко выраженным экзотермическим эффектом в интервале температур 180–520 °C, указывающим на горение древесины в указанном интервале температур. Зольный остаток (ЗО) – 0,20 %.

Суммарный тепловой эффект горения древесины составил 11 177 Дж/г. Отсутствие данного эффекта в инертной среде свидетельствует, что экзоэффект обусловлен только термоокислительной деструкцией (горением) древесины.

Важной термоаналитической характеристикой, определяемой по дифференцированной ДСК-кривой, является скорость

тепловыделения или теплопоглощения. Полученная информация позволяет судить об интенсивности протекания теплового процесса. При оценке горючести материала интенсивность тепловыделения имеет большое значение. Максимальная скорость тепловыделения древесины (берёзы) наблюдалась в интервале температур 300 – 400 °C и составила 7,42 мВт/мг/мин.

Для исследований был выбран полимер, часто применяемый в качестве отделочного материала домов и квартир – линолеум. Термограмма линолеума, полученная методом СТА в инертной среде азота, представлена на рис. 3.

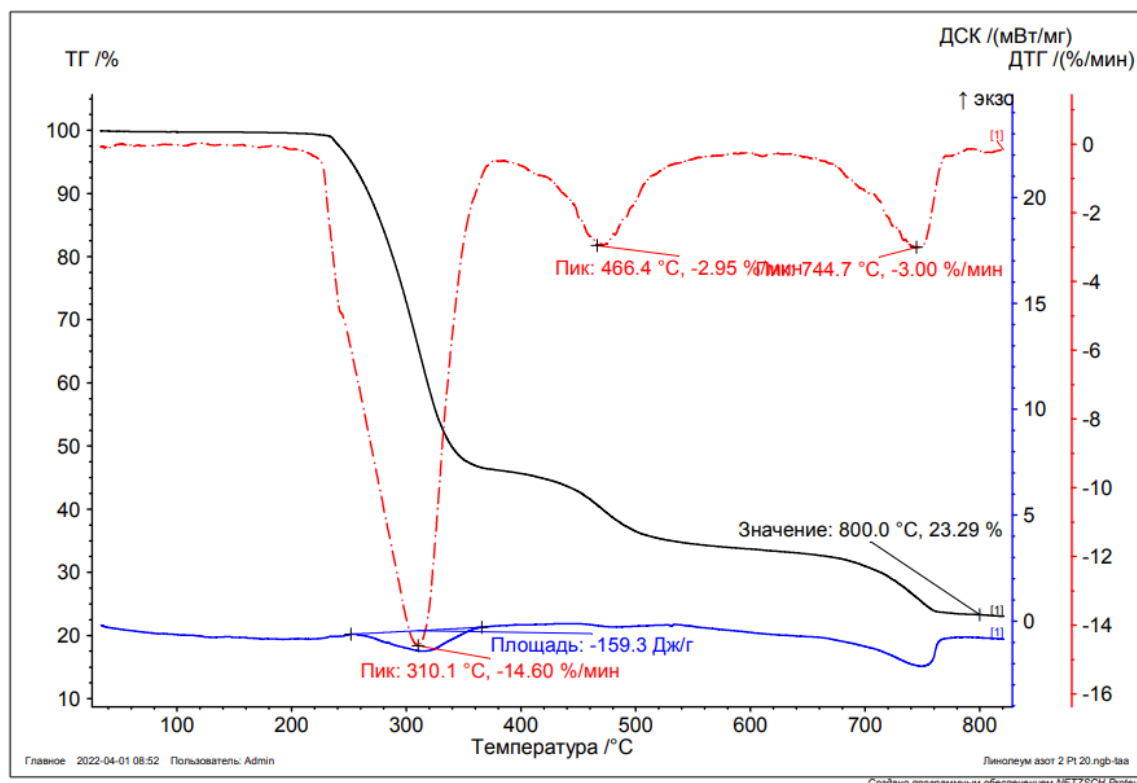


Рис. 3. Термограмма линолеума в инертной среде азота

Анализ кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) свидетельствует об отсутствии экзотермических процессов на всём протяжении пиролиза

материала. Термограмма линолеума в окислительной среде представлена на рис. 4.

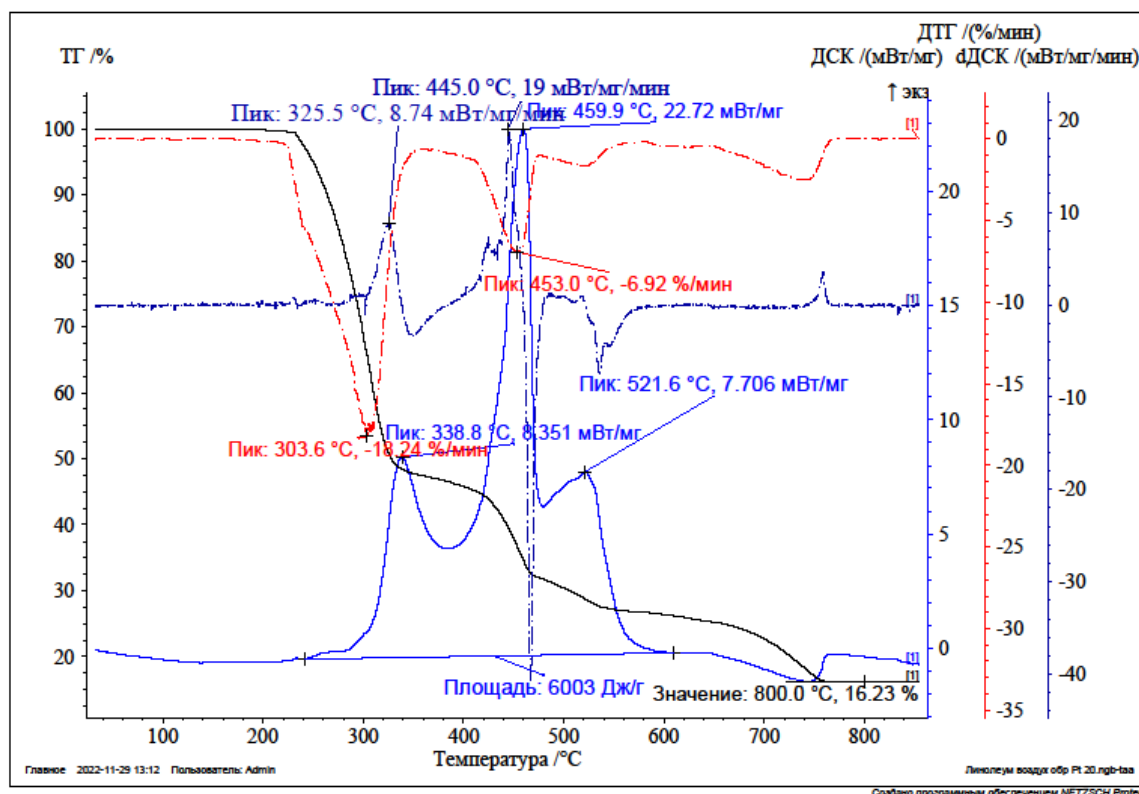


Рис. 4. Термограмма линолеума в окислительной среде воздуха

На термограмме ярко выражен комплексный экзотермический пик в интервале температур 300–550 °С, что свидетельствует о протекании процесса термоокислительной деструкции (горении) исследуемого материала. Экзотермический эффект составил 6 003 Дж/г, скорость (интенсивность) тепловыделения – 3,81 мВт/мг/мин, ЗО при температуре 800 °С – 16,23 %. Наличие

значительного экзотермического эффекта только в окислительной среде и высокая интенсивность тепловыделения свидетельствуют о горючести линолеума. Анализ термолитиза полимерных материалов методом СТА подробно рассмотрен в работе [13].

Термограмма композитного полимерного материала в инертной среде азота представлена на рис. 5.

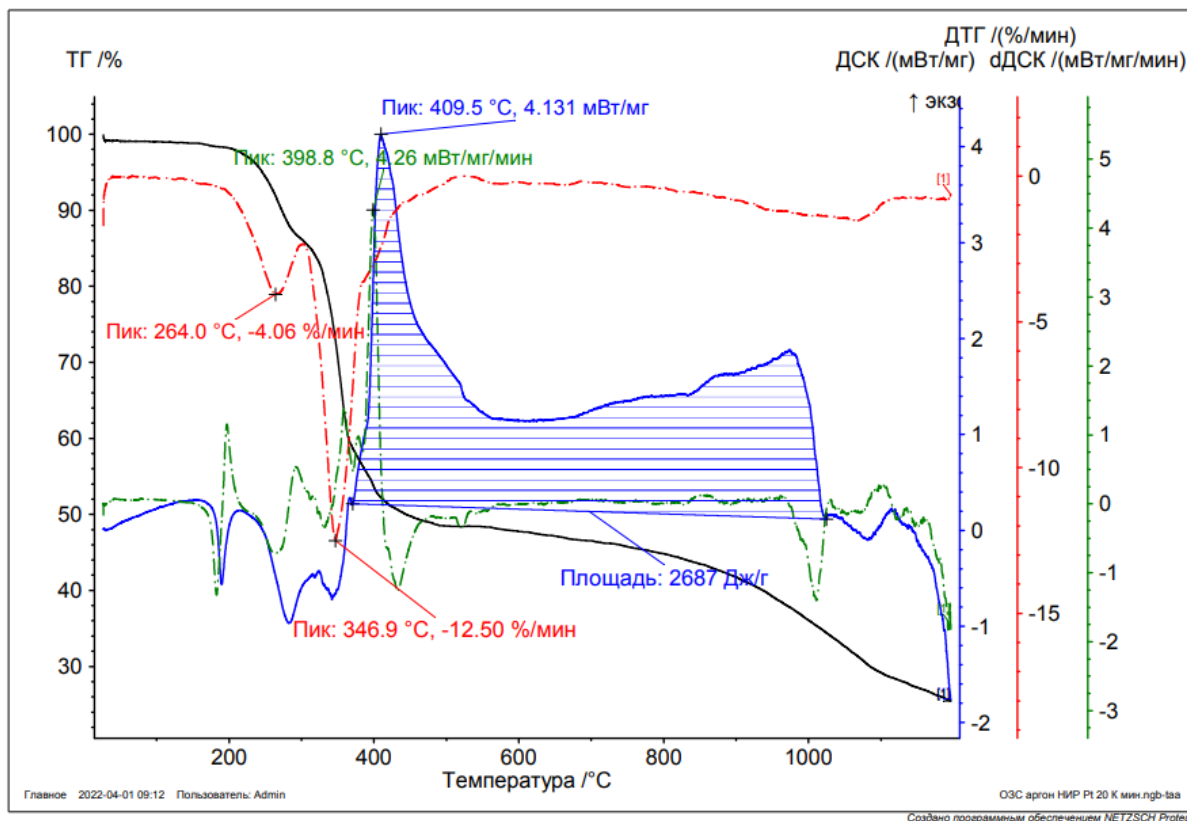


Рис. 5. Термограмма композитного полимерного материала в инертной среде азота

Анализ ДСК-кривой представленной термограммы свидетельствует о протекании экзотермических процессов (2 687 Дж/г) в интервале температур 400–1000 °С, не обусловленных термоокисли-

тельной деструкцией (горением). Экзотермические процессы обусловлены структурированием и карбонизацией образующегося пенококса. Термограмма данного полимера, полученная в среде воздуха, представлена на рис. 6.



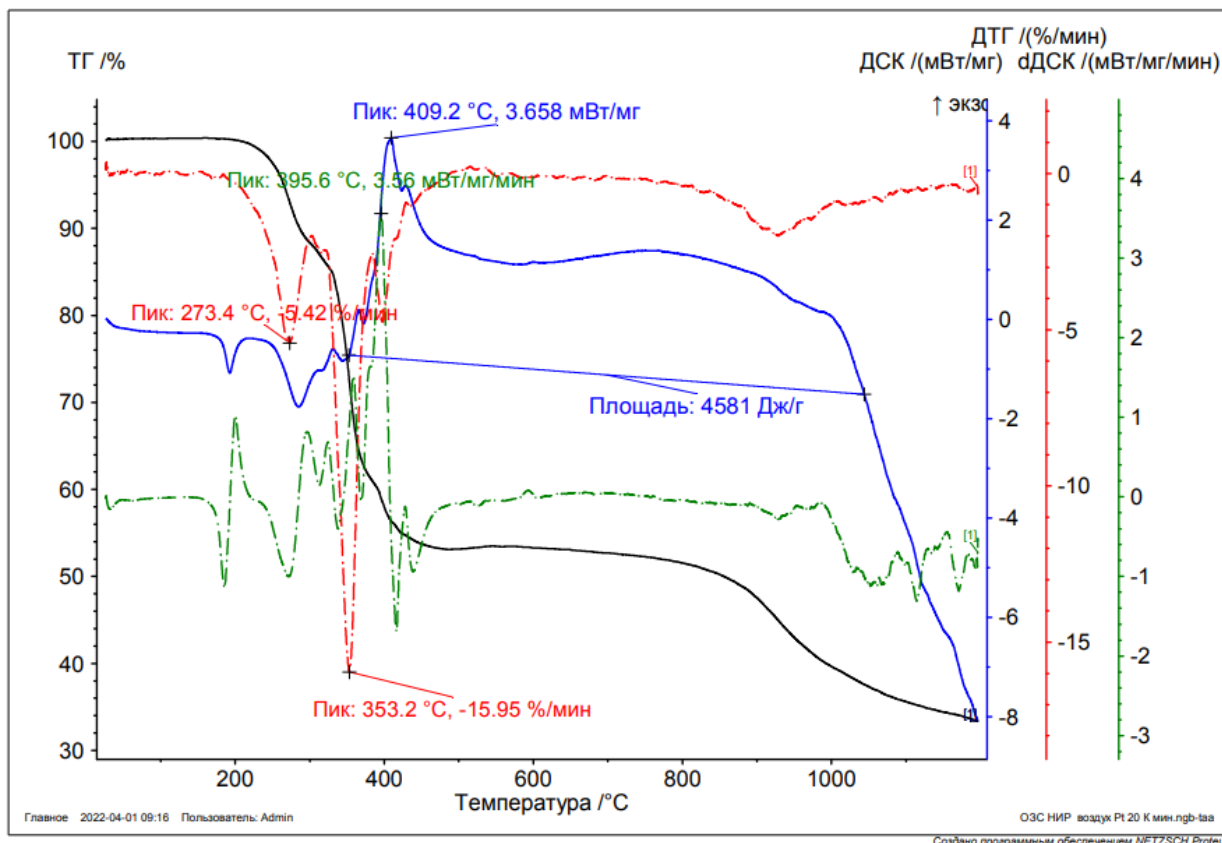


Рис. 6. Термограмма композитного полимерного материала в окислительной среде

Анализ термограммы свидетельствует об экзотермическом эффекте (4581 Дж/г) в интервале температур 400–1000 °С. Экзоэффект за счёт горения составил 1 894 Дж/г, что ниже 2000 Дж/г и в соответствии с ГОСТ Р 57270 – 2016 относится к негорючим материалам. Скорость тепловыделения, не обусловленного горением, составила 3,66 мВт/мг/мин, что даже ниже, чем в инертной среде, то есть в данном случае данная термоаналитическая характеристика не может выступать характеристикой горючести исследуемого материала.

Таким образом, данный пример наглядно демонстрирует необходимость проведения исследований не только в окислительной среде, но и в инертной среде для исключения экзотермических процессов, которые протекают параллельно с термоокислительной деструкцией и дают дополнительный экзотермический эффект, никак не связанный с горючестью материала.

Для наглядности рассмотрим термолит негорючего материала – шпаклёвки гипсовой финишной ROTBAND. Термограмма шпаклёвки гипсовой финишной ROTBAND представлена на рис. 7.

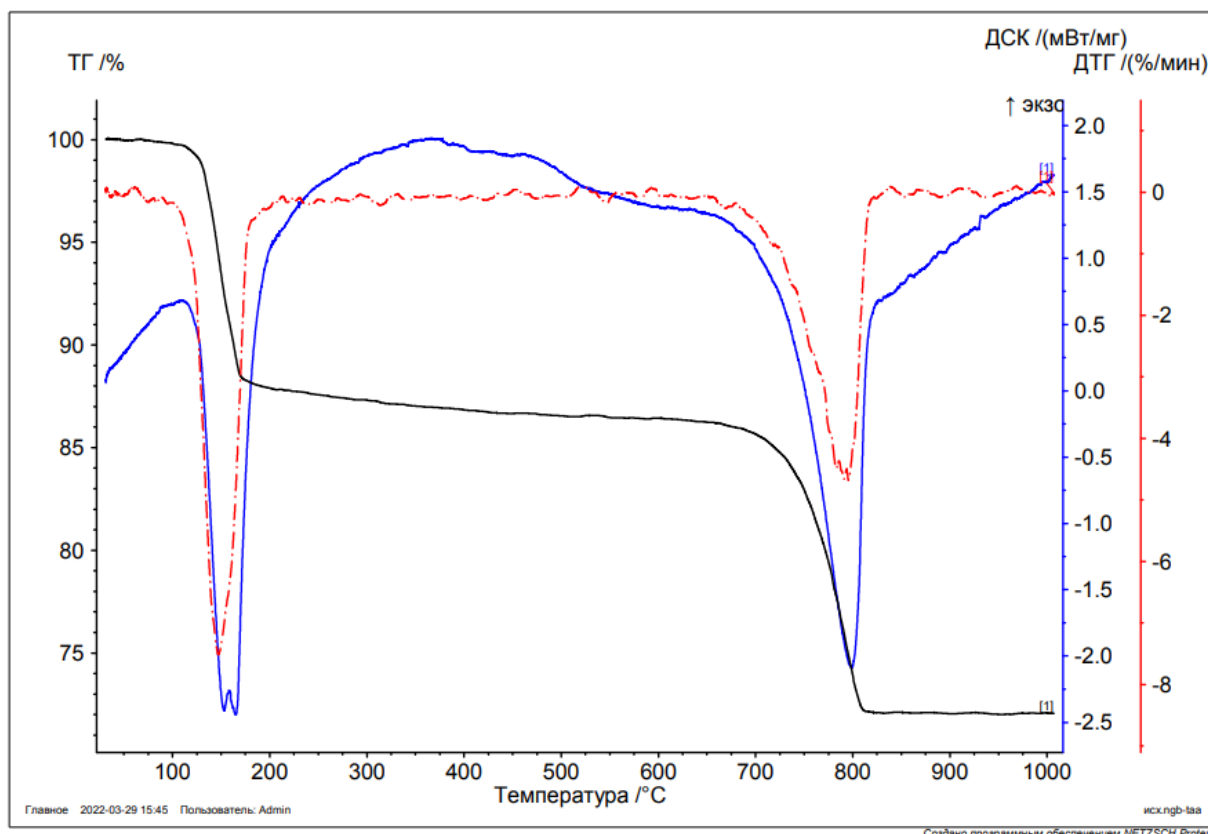


Рис. 7. Термограмма шпаклёвки гипсовой финишной ROTBAND в окислительной среде

Отсутствие экзотермического эффекта даже в окислительной среде свидетельствует о негорючести данного материала. Потеря массы за счёт термического разложения материала и выделения газов составила 27,19 % (30 – 72,81 %).

Полученные в ходе термического анализа термоаналитические кривые

обработаны и проанализированы с использованием программного обеспечения Proteus Thermal Analysis. Результаты проведённых исследований материалов различной химической природы представлены в табл. 1.

Таблица 1

Термоаналитические характеристики горючести исследуемых материалов

№ п/п	Исследуемый материал	Тепловой эффект, $Q$ , Дж/г		Интенсивность тепловыделения $\frac{dQ}{dt}$ , мВт/мг/мин		Коксовый остаток КО, %	Зольный остаток ЗО, %
		Инертная среда	Окислит. среда	Инертная среда	Окислит. среда		
1	Древесина (берёза)	–	11 778	–	7,42	18,34	0,22
2	Линолеум	–	6 003	–	3,81	23,29	16,23
3	Композитный полимер	2 687	4 581	4,26	0	26,41	36,27
4	Шпаклёвка	–	0	–	0	–	78,81

Анализ результатов исследований показал, что наибольшим экзотермическим эффектом в окислительной среде характеризуется древесина. У линолеума теплота горения практически в два раза ниже. При оценке горючести композитного полимера необходимо учитывать, что параллельно с процессом термоокислительной деструкции материала протекают экзотермические процессы, никак не связанные с его горением. Именно для учёта таких процессов и необходимо проводить исследования в инертной среде. Наибольшая интенсивность тепловыделения характерна для древесины.

Потерю массы удобнее оценивать по величине ЗО. Наибольшей потерей массы (наименьшим значением ЗО) характеризуется опять древесина,

наибольшим ЗО, как и следовало ожидать, – шпаклёвка. Однако потеря массы может протекать не только за счёт горения материала, но и за счёт обычного термического разложения с выделением негорючих газов (углекислого газа, паров воды, оксидов серы и других), что свидетельствует о невозможности применения таких характеристик, как ЗО и потеря массы в качестве критериев для оценки горючести исследуемых материалов при отсутствии экзотермического эффекта в окислительной среде.

Для оценки горючести и определения группы горючести исследуемых материалов после проведения испытаний материала необходимо определить количество баллов по каждому из критериев (табл. 2).

Таблица 2  
Критерии оценки горючести различных веществ и материалов

Критерии оценки	Значение	Количество баллов
Экзотермический тепловой эффект, Дж/г	$\leq 2000$	0
	2000 – 3000	1
	3000 – 7000	2
	$> 7000$	3
Скорость тепловыделения, мВт/мг/мин	$\leq 2,0$	0
	2,0 – 4,0	1
	4,0 – 6,0	2
	$> 6,0$	3
Зольный остаток, %	$> 80$	0
	50 – 80	1
	20 – 50	2
	$< 20$	3

Для сравнения с результатами определения группы горючести исследуемых материалов в соответствии с ГОСТ

12.1.044 – 2018 предлагается использовать разработанную авторами бальную систему оценки (таблица 3).

Таблица 3  
Определение группы горючести материалов

Суммарное количество баллов	Группа горючести
0 – 2	Группа негорючих веществ и материалов
3 – 5	Группа трудногорючих веществ и материалов
$> 6$	Группа горючих веществ и материалов

Для сопоставления полученных результатов исследований методом СТА с результатами исследований в соответствии с ГОСТ 12.1.044 – 2018 рассчитаны баллы

и определены группы горючести исследуемых материалов. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Оценка горючести различных исследуемых материалов

Критерий оценки	Древесина (берёза)	Линолеум	Композитный полимер
Экзотермический тепловой эффект	3	2	0
Скорость тепловыделения	3	1	0
Зольный остаток	3	3	2
Суммарное количество баллов	9	6	2
Группа горючести	Группа горючих веществ и материалов	Группа трудно горючих веществ и материалов	Группа негорючих веществ и материалов

При оценке горючести композитного полимера по экзотермическому тепловому эффекту учитывался только тепловой эффект, характеризующий процесс термоокислительной деструкции ( $4\ 581 - 2\ 687 = 1\ 894$  Дж/г).

Полученные результаты не противоречат результатам метода определения группы горючести в соответствии с 12.1.044 – 2018, что подтверждает возможность применения метода СТА для определения группы горючести материалов, однако, поскольку метод СТА характеризуется высокой точностью (погрешность не превышает 3%), то целесообразно введение более детальной и более точной системы оценки горючести материалов.

Для оценки горючести полимерных и композитных материалов, содержащих полимеры, целесообразно также использовать кислородный индекс, определяемый

методом СТА косвенным путём по величине коксового остатка. Для термопластичных полимеров необходимо также учитывать температуру плавления.

#### Выводы

Таким образом, исследования материалов различной химической природы в инертной и окислительной средах, а также анализ полученных результатов показали, что в качестве критериев оценки их горючести целесообразно использовать следующие термоаналитические характеристики:

- теплота горения,
- скорость тепловыделения,
- зольный остаток при условии

горения материала в окислительной среде (наличия экзотермического пика в окислительной среде).

Предложен методический подход для определения группы горючести материалов методом синхронного термического анализа.

## Литература

1. Константинова Н. И., Молчадский О. И., Меркулов А. А. Особенности оценки пожарной опасности полимерных отделочных материалов // Пожарная безопасность. 2011. № 1. С. 84–89.
2. Дашко Л. В. и др. Применение методов термического анализа при производстве пожарно-технических экспертиз // Вестник Восточно-Сибирского института МВД России. 2012. № 1 (60). С. 59–64. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23638887> (дата обращения: 20.09.2022).
3. Беззапонная О. В. и др. Исследование пожарной опасности древесины различных пород методами термического анализа // Техносферная безопасность. 2021. № 3 (32). С. 43–50.
4. Dan V. et al. Studying the fire hazard properties of multialled carbon nanotubes by the method of synchronous thermal analysis / IOP Conference Series Materials Science and Engineering. 2019. No. 693. Pp. 1–6.
5. Беззапонная О. В. и др. Оценка термостойкости текстильных материалов боевой одежды пожарного методом синхронного термического анализа // Техносферная безопасность. 2021. № 4 (33). С. 101–112.
6. Аббасов Д. К. и др. Исследование горючести полимерных теплоизоляционных материалов методом синхронного термического анализа // Актуальные научные исследования: сборник статей VI Международной научно-практической конференции: в 4 ч. Пенза. 2022. С. 23–25.
7. Деметьев Ф. А., Наймушин Е. В., Минкин Д. Ю. Исследование гипса методом синхронного термического анализа для целей установления температурного режима нагрева // Технологии техносферной безопасности. 2013. № 5. С. 1–7.
8. Candelier K. et al. Control of wood thermal treatment and its effects on decay resistance: a review // Annals of Forest Science. 2016. Vol. 73. Pp. 571–583.
9. Дашко Л. В., Синюк В. Д., Плотникова Г. В. Экспертное исследование цементного камня после высокотемпературного воздействия // Пожаровзрывобезопасность. 2015. Т. 24. № 12. С. 22–32.
10. Беззапонная О. В., Глухих П. А. Исследование процессов термоокислительной деструкции табака методом термического анализа // Техносферная безопасность. 2020. № 1 (216). С. 82–88.
11. Головина Е. В., Беззапонная О. В., Акулов А. Ю. Экспериментальные зависимости термоаналитических характеристик, полученных методом термического анализа и огнезащитной эффективности для температурных условий углеводородного горения // Техносферная безопасность. 2018. № 4 (2). С. 68–74.
12. Беззапонная О. В., Мансуров Т. Х., Титов С. А. Возможность применения кислородного индекса в качестве критерия оценки термостойкости и горючести огнезащитных составов интумесцентного типа // Школа молодых учёных и специалистов МЧС России. Материалы юбилейного X форума. 2020. С. 158–160.
13. Беззапонная О. В., Хабибова К. И. Применение метода термического анализа при идентификации термопластов и реактопластов в рамках пожарно-технической экспертизы // Техносферная безопасность. 2022. № 1 (34). С. 85–91.

## References

1. Konstantinova N. I., Molchadskij O. I., Merkulov A. A. Osobennosti ocenki pozharnoj opasnosti polimernyh otdelochnyh materialov // Pozharnaya bezopasnost'. 2011. № 1. S. 84–89.
2. Dashko L. V. i dr. Primenenie metodov termicheskogo analiza pri proizvodstve pozharno-tekhnicheskikh ekspertiz // Vestnik Vostochno-Sibirskogo instituta MVD Rossii. 2012. № 1 (60). S. 59–64. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23638887> (data obrashcheniya: 20.09.2022).
3. Bezzaponnaya O. V. i dr. Issledovanie pozharnoj opasnosti drevesiny razlichnyh porod metodami termicheskogo analiza // Tekhnosfernaya bezopasnost'. 2021. № 3 (32). S. 43–50.
4. Dan V. et al. Studying the fire hazard properties of multialled carbon nanotubes by the method of synchronous thermal analysis / IOP Conference Series Materials Science and Engineering. 2019. No. 693. Pp. 1–6.
5. Bezzaponnaya O. V. i dr. Ocenka termostojkosti tekstil'nyh materialov boevoj odezhdy pozharnogo metodom sinhronnogo termicheskogo analiza // Tekhnosfernaya bezopasnost'. 2021. № 4 (33). S. 101–112.
6. Abbasov D. K. i dr. Issledovanie goryuchesti polimernyh teploizolyacionnyh materialov metodom sinhronnogo termicheskogo analiza // Aktual'nye nauchnye issledovaniya: sbornik statej VI Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii: v 4 ch. Penza. 2022. S. 23–25.
7. Dement'ev F. A., Najmushin E. V., Minkin D. YU. Issledovanie gipsa metodom sinhronnogo termicheskogo analiza dlya celej ustanovleniya temperaturnogo rezhima nagreva // Tekhnologii tekhnosfernoj bezopasnosti. 2013. № 5. S. 1–7.
8. Candelier K. et al. Control of wood thermal treatment and its effects on decay resistance: a review // Annals of Forest Science. 2016. Vol. 73. Pp. 571–583.
9. Dashko L. V., Sinyuk V. D., Plotnikova G. V. Ekspertnoe issledovanie cementnogo kamnya posle vysokotemperaturnogo vozdeystviya // Pozharovzryvbezopasnost'. 2015. T. 24. № 12. S. 22–32.
10. Bezzaponnaya O. V., Gluhih P. A. Issledovanie processov termookislitel'noj destrukcii tabaka metodom termicheskogo analiza // Tekhnosfernaya bezopasnost'. 2020. № 1 (216). S. 82–88.

11. Golovina E. V., Bezzaponnaya O. V., Akulov A. YU. Eksperimental'nye zavisimosti termoanaliticheskikh harakteristik, poluchennykh metodom termicheskogo analiza i ognezashchitnoj effektivnosti dlya temperaturnykh uslovij uglevodorodnogo goreniya // Tekhnosfernaya bezopasnost'. 2018. № 4 (2). S. 68–74.

12. Bezzaponnaya O. V., Mansurov T. H., Titov S. A. Vozmozhnost' primeneniya kislorodnogo indeksa v kachestve kriteriya ocenki termostojkosti i goryuchesti ognezashchitnykh sostavov intumescenchnogo tipa // Shkola molodykh uchyonykh i specialistov MCHS Rossii. Materialy yubilejnogo H foruma. 2020. S. 158–160.

13. Bezzaponnaya O. V., Habibova K. I. Primenenie metoda termicheskogo analiza pri identifikacii termoplastov i reaktoplastov v ramkah pozharno-tehnicheskoy ekspertiza // Tekhnosfernaya bezopasnost'. 2022. № 1 (34). S. 85–91.