

**УДК 614.8**

**ВПЛИВ ОРТОФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ НА ПРОЦЕСИ  
ГЕЛЕУТВОРЕННЯ В КОМБІНОВАНИХ ВОГНЕЗАХИСНИХ  
КОМПОЗИЦІЯХ SiO<sub>2</sub>**

*Наталія Лисак*

**Ольга Скородумова, доктор технічних наук, професор  
Національний університет цивільного захисту України**

Досліджено вплив ортофосфатної кислоти на процеси гелеутворення в кремнеземвмісних вогнезахисних композиціях. Встановлено, що малі добавки H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1-2 %) сприяють протіканню лінійної поліконденсації, що є передумовою для утворення однорідного гелю кремнезему та суцільного термостійкого покриття на його основі. Результатами ІЧ спектроскопії підтверджено залежність між ступенем однорідності та фазовим складом термооброблених гелів.

**Ключові слова:** фосфорвмісні кремнеземні покриття, золь-гель метод, рідке скло, вогнезахист дерев'яних матеріалів.

**INFLUENCE OF ORTHOPHOSPHATE ACID ON GEL FORMATION  
PROCESSES IN COMBINED FIRE-PROOF COMPOSITIONS OF SiO<sub>2</sub>**

*Nataliia Lysak*

**Olga Skorodumova, Doctor of Technical Sciences, Professor,  
National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine**

The effect of orthophosphate acid on the processes of gel formation in silica-containing flame-retardant compositions was studied. It was established that small additions of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1-2%) contribute to the flow of linear polycondensation, which is a prerequisite for the formation of heat-resistant coating based on homogeneous silica gel. The results of IR spectroscopy confirmed the dependence between the degree of homogeneity and the phase composition of heat-treated gels.

**Keywords:** phosphorus-containing silica coatings, sol-gel method, liquid glass, fire protection of wooden materials.

У повсякденному оточенні людини одними з найбільш вразливих до дії вогню елементів є дерев'яні будівельні конструкції, тому недивно, що велика кількість досліджень присвячена розробці вогнезахисних складів саме для цього виду матеріалу [3, 4].

Одну з найбільш ефективних груп вогнезахисних складів становлять сполуки фосфору. Основними перевагами таких речовин порівняно з дієвими, але небезпечними для здоров'я людини та навколишнього середовища галогенвмісними антипіренами, є екологічність, низька токсичність, а також невисока димоутворююча здатність. Ефективність

використання фосфорвмісних сполук у сфері вогнезахисту полягає в тому, що продукти їхнього піролізу інгібують реакції в газовій фазі завдяки дезактивації активних радикалів у полум'ї [8].

Оскільки важливим для вогнезахисту є утворення спученого карбонізованого шару, що запобігає розповсюдженню полум'я, широке використання знаходять саме фосфорорганічні речовини. Проте токсикологічні дослідження [9] виявили небезпеку використання таких сполук, оскільки ці компоненти не зв'язані хімічно з матеріалом, що захищається, і можуть вивільнятися у навколишнє середовище через випаровування, вимивання або витирання. Неорганічні фосфорвмісні речовини є менш токсичними [7], проте також нерезистентними до дії несприятливих кліматичних факторів та надмірних механічних навантажень. Тому важливим етапом розробки вогнезахисних складів є вбудовування Фосфору в полімерну матрицю для отримання термічно стійких і енергетично стабільних зв'язків. Зокрема, здатністю витримувати високі температури характеризується силікофосфатний зв'язок, що є основою не лише для вогнестійких матеріалів, але й для теплоізоляційних покриттів, а також керамічних та склокерамічних композитів. Добувають такі матеріали, як правило, за допомогою золь-гель методу, що дозволяє отримати однорідні вогнезахисні покриття завдяки регулюванню умов гідролізу та поліконденсації кремнійорганічних сполук [1].

Вбудовування Фосфору в структуру силікосанового каркасу дозволяє вирішити проблему нестійкості неорганічних фосфорвмісних антипіренів до вимивання. У такому контексті цікавою для вивчення впливу на вогнезахисні властивості є ортофосфатна кислота. Безпечність цієї сполуки для організму людини є очевидною, оскільки вона широко використовується у харчовій та фармацевтичній промисловості. Відомо також, що ортофосфатна кислота широко використовується як сполучна система для утворення формованих вогнетривів [2], що свідчить про її прогнозовану ефективність як компонента вогнезахисної композиції.

У раніше проведених дослідженнях [5] було встановлено, що буферні системи забезпечують утворення золів кремнієвої кислоти високої плинності. Зокрема буферну пару  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  може утворити оцтова кислота, що використовується під час синтезу золю кремнієвої кислоти з рідкого скла [5]. Ортофосфатна кислота здатна утворювати у водному середовищі при дисоціації пару  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ , також надаючи слабку буферну дію. Цей аспект дає додаткове обґрунтування вивчення властивостей саме ортофосфатної кислоти у складі кремнеземвмісної композиції.

Метою роботи було дослідження впливу ортофосфатної кислоти на реологічні властивості золів кремнієвої кислоти, а також тип поліконденсації в гібридних гелях  $\text{SiO}_2$ , що є основою вогнезахисних покриттів для деревини.

Золі кремнієвої кислоти готували змішуванням розчинів рідкого скла та оцтової кислоти. Композиції модифікували добавками ортофосфатної кислоти (1, 2, 4 та 8 мас. %). Фазовий склад та процеси термодеструкції гелів вивчали за допомогою оптичного, спектрофотометричного методів та інфрачервоної спектроскопії.

Оптичну густина золів вимірювали за допомогою фотоколориметра КФК-2 при довжині хвилі 490 нм. Було встановлено, що малий вміст ортофосфатної кислоти практично не впливає на оптичну густина в перші 20 хвилин дозрівання золю. Збільшення вмісту ортофосфатної кислоти до 4–8% призведе до різкого збільшення значень оптичної густини. Додавання малих кількостей ортофосфатної кислоти (1–2 %) не перевищує буферної ємності ацетатного буферного розчину, що утворюється під час приготування золю  $\text{SiO}_2$ , тому рН суміші залишається на рівні 6 і відповідає рН золю без добавки. Такі золі втрачають текучість в інтервалі 45–70 хвилин. Збільшення вмісту ортофосфатної кислоти зменшує рН до 3 та розширює інтервал живучості до 24 годин.

Процеси гелеутворення в золях кремнієвої кислоти вивчали за допомогою інфрачервоної спектроскопії. Для сирих та термооброблених зразків гелів (800 °С, витримка при максимальній температурі 2 год., швидкість підйому температури 4–5 °С/хв), проводили реєстрацію спектрів поглинання на інфрачервоному спектрофотометрі FTIR-8400S (Shimadzu), що споряджений приставкою QATR 10 (Shimadzu) в діапазоні 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Відомо, що чим вищий ступінь поліконденсації, тим вища інтенсивність смуги, що відповідає коливанням зв'язків Si-O-Si (1050  $\text{cm}^{-1}$ ), утворених в результаті цього процесу [6]. За умов кислого середовища живучість золю  $\text{SiO}_2$  збільшується, але поліконденсація за таких умов проходить за участі іону гідроксонію з утворенням сітчастих силоксанів.

Розбавлена ортофосфатна кислота впливає не тільки на швидкість поліконденсації, але й на її механізм. Додавання її в малих кількостях до золю полікремнієвої кислоти призведе до ініціації лінійної поліконденсації. На спектрах це проявляється у вигляді зменшення інтенсивності смуги 1050  $\text{cm}^{-1}$  (I) та збільшення її ширини (d).

Визначали вплив вмісту ортофосфатної кислоти на характер поліконденсації кремнієвої кислоти за розрахованими значеннями I/d. Встановлено, що додавання невеликих кількостей  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1-2 %) є передумовою для протікання лінійної поліконденсації і, як наслідок, утворення однорідного та еластичного покриття. Підвищення вмісту добавки ортофосфатної кислоти призведе до утворення сітчастої структури гелю полікремнієвої кислоти.

Запобігати доступу кисню під час пожежі найкраще буде однорідне покриття, без тріщин та каверн. Знімки, отримані за допомогою оптичного

мікроскопа XS-3320, показали, що найбільш суцільним є покриття на поверхні деревини, що отримане на основі композиції з умістом  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1 %.

### References

1. Imparato, C., Bifulco, A., Malucelli, G. (2023). Solids containing Si-O-P bonds: is the hydrolytic sol-gel route a suitable synthesis strategy?, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*.

2. Leber, T., Kenn, D., Matt, F., Scheller, M., Tonnesen, T. & González-Julián, J. (2024). Phosphate-bonded refractories in hydrogen containing atmosphere. *Open Ceramics*, 17, 100511.

3. Mali, P., Sonawane, N., Patil, V., Lokhande, G.P., Mawale, R. & Pawar, N. S. (2021). Morphology of wood degradation and flame retardants wood coating technology: an overview. *International Wood Products Journal*, 13(1), 21–40.

4. Park, S., Han, Y., Son, D. W. (2020). Flame retardancy of wood products by spreading concentration and impregnation time of flame retardant, *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, 48(4), 417–430.

5. Skorodumova, O., Tarakhno, O., Babayev, A. M., Chernukha, A., Shvydka, S. (2023). Study of Phosphorus-Containing silica coatings based on liquid glass for fire protection of textile materials, *Key Engineering Materials*, 954, 167–175.

6. Stýskalík, A., Škoda, D., Moravec, Z., Babiak, M., Barnes, C. E., Pinkas, J. (2015). Control of micro/mesoporosity in non-hydrolytic hybrid silicophosphate xerogels, *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, 3(14), 7477–7487.

7. Szolnoki, B., Thanh, T. T. N., Harakály, G. (2023). Eco-friendly synthesis of novel phosphorus flame retardants for multiple purposes, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 67(4), 573–581.

8. Tang, Y. (2017). Inhibition effect of phosphorus flame retardants on the fire disasters induced by spontaneous combustion of coal, *Journal of Spectroscopy*, 1–10.

9. Yao, C., Yang, H., Li, Y. (2021). A review on organophosphate flame retardants in the environment: Occurrence, accumulation, metabolism and toxicity, *Science of the Total Environment*, 795, 148837.