

ВПЛИВ ДОБАВОК H_3PO_4 ТА ФЕНОЛУ НА ГЕЛЕУТВОРЕННЯ В КРЕМНЕЗЕМИСТИХ ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТЯХ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

*Лисак Н.М.¹, аспірант,
Скородумова О.Б.¹, д.т.н., професор,
Чернуха А.А.¹, к.т.н., доцент,
Курепін В.М.², к.е.н. (PhD), доцент*

¹Національний університет цивільного захисту України,

²Миколаївський національний аграрний університет

Проблема вогнезахисту деревини завжди була актуальною. З огляду на зростаючі вимоги до безпеки будівель та необхідність збереження природних ресурсів, сьогодні вогнестійкі властивості цього матеріалу стають ще більш важливими і ключовими у сфері матеріалознавства та будівництва.

Одним із поширених методів захисту деревини від вогню є її обробка композиціями на основі фенолформальдегідних смол. При цьому стійкість до дії високих температур забезпечується переважно наявністю ароматичних кілець, що мають стабільну хімічну будову і мало схильні до реакцій окиснення. Певну роль відіграє і жорстка тривимірна структура, утворена циклічними бензеновими фрагментами, що також протистоїть термічним навантаженням. Вміст Карбону в ароматичних сполуках доволі високий, що сприяє утворенню під час горіння ефективного об'ємного карбонізованого шару, доволі важливого для вогнезахисту [1].

Але при дії високих температур на фенолформальдегідні смоли часто виділяється залишковий вільний метаналь. Це може спричинити подразнення верхніх дихальних шляхів, очей, шкіри, а при вдиханні значних кількостей – зумовлювати канцерогенну дію. У 2023 році Регламентом ЄС про хімічні речовини та їх безпечне використання (European REACh regulation) було введено обмеження на формальдегід та сполуки, що його виділяють. Відповідно зросла кількість робіт, присвячених зменшенню вмісту вільного формальдегіду в таких антипіренах.

Так, як основні вогнезахисні властивості забезпечують ароматичні фрагменти, логічно було б використовувати фенол як окремий компонент у складі протипожежної композиції. З точки зору токсичності фенол є порівняно безпечним, що зокрема підтверджується його застосуванням у фармацевтичній галузі.

Об'єктом вивчення попередніх досліджень [2] були антипіренові властивості покриттів для целюлозних матеріалів на основі кремнезему з додаванням ортофосфатної кислоти. Було відзначено позитивний вплив від введення добавки – значно підвищувалася вогнестійкість експериментальних зразків. Враховуючи, що фенол та фосфорвмісні компоненти здатні синергічно підвищувати вогнестійкість [3], було вирішено дослідити сумісний вплив цієї ароматичної сполуки та ортофосфатної кислоти на реологічні властивості золів кремнієвої кислоти, а також тип поліконденсації в гібридних гелях SiO_2 , що є основою вогнезахисних покриттів для деревини.

Для добування золю кремнієвої кислоти використовували розчини рідкого скла та оцтової кислоти. Оптичні властивості та живучість золів досліджували при введенні до композиції добавки ортофосфатної кислоти (2 мас. %) та фенолу (0,1; 0,3 та 0,5 мас. %) за допомогою фотоколориметра КФК-2 при довжині хвилі 490 нм. Як розчин порівняння використовували дистильовану воду.

Інтервал живучості для чистого золю становив 46 хвилин, при введенні ортофосфатної кислоти – розширювався до 72 хвилин. При цьому спостерігалось

зниження оптичної густини. Ортофосфатна кислота є доволі сильною за першим ступенем дисоціації і утворює дигідрофосфати H_2PO_4^- . Ці йони є об'ємними і можуть створювати просторові ускладнення на шляху поліконденсації, приєднуючись до силанольних груп. Тому використання ортофосфатної кислоти як модифікатора призводить до ініціації переважно лінійної поліконденсації в експериментальних золях.

Криві змінення оптичної густини золів кремнієвої кислоти, що містили фенол, практично перекривали одна одну. Живучість золів зі збільшенням вмісту органічної добавки практично не змінювалися: для композиції з концентрацією фенолу 0,1 % становила 40 хвилин, 0,3 % – 38 хвилин, 0,5 % – 36 хвилин. Процес росту колоїдних частинок та їх агрегація в асоціати починалася приблизно через 20 хвилин.

Отримані гелі кремнезему піддавали високотемпературній обробці при 800 °С. Для сирих та термооброблених зразків гелів проводили реєстрацію ІЧ-спектрів поглинання з використанням інфрачервоного спектрофотометру FTIR-8400S (Shimadzu), що споряджений приставкою QATR 10 (Shimadzu) в діапазоні 400-4000 cm^{-1} .

Для зразків, що містили ортофосфатну кислоту та фенол (вміст 0,1 та 0,3 %) відносні інтенсивності характеристичних смуг були практично однакові та майже не змінювалися порівняно із зразком, де H_3PO_4 використовували як окрему добавку. Ймовірно, малі добавки фенолу не чинять значного впливу на процес поліконденсації.

Підвищення вмісту фенолу до 0,5 % призвело до різкого зменшення інтенсивності смуги при 1050 cm^{-1} , тобто меншою ставала кількість силосанових зв'язків. Це, ймовірно, можна пояснити тим, що фенол заважає утворенню нових зв'язків Si–O за рахунок стеричного ефекту. Гіпотетично, фенол може зв'язуватися із $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ групами за донорно-акцепторним механізмом завдяки наявним неподіленим електронним парам Оксигену та вільним орбіталям Силіцію. Отже, при збільшенні вмісту фенолу до 0,5 % стає можливим синергічний вплив комплексної добавки ортофосфатної кислоти та фенолу на властивості кремнеземвмісної вогнезахисної композиції.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kawalerczyk, J., Dziurka, D., Mirski, R., Trociński, A., Wieruszewski, M. (2019). The effect of phenol-formaldehyde adhesive modification with fire retardant on the properties of birch plywood. *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW. Forestry and Wood Technology*. 106. 197–113.
2. 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.
3. Wu, M., Emmerich, L., Kurkowiak, K., Militz, H. (2023). Fire resistance of pine wood treated with phenol-formaldehyde resin and phosphate-based flame retardant. *Wood Material Science and Engineering*. 6. 18. 1933–1939.