

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-27-32>

СИНХРОТРОННОЕ МАЛОУГЛОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИПИРЕНОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ И ДВУЗАМЕЩЕННОГО ФОСФАТА АММОНИЯ

© **Анатолий Павлович Петраков^{1*}, Ян Витаутасович Зубавичус²,
Борис Александрович Макеев³**

¹ Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина, Россия, 167001, г. Сыктывкар, Октябрьский пр-т, д. 55; *e-mail: petrakov@syktsu.ru

² ЦКП «СКИФ», Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН, Россия, 630559, г. Кольцово, Никольский пр-т, д. 1.

³ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН имени Н. П. Юшкина, Россия, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 54.

*Статья поступила 27 сентября 2023 г. Поступила после доработки 11 декабря 2023 г.
Принята к публикации 20 февраля 2024 г.*

Использование дерева в конструкциях и отделочных материалах при строительстве зданий позволяет существенно сократить сроки их возведения, однако высокая горючесть древесины ограничивает ее применение в строительной индустрии. Для повышения огнестойкости деревянные конструкции пропитывают огнезащитными составами, структура которых влияет на их проникающую способность. В работе представлены результаты малоуглового рентгеновского исследования структуры антипиренов на основе сульфата и фосфата аммония. Определены радиусы инерции гидратированных комплексов, образующихся при растворении антипиренов в воде, их форма и вид цепей, вдоль которых расположены гидратированные ионы. Выявлено, что наличие дифракционных максимумов указывает на наличие упорядоченности в расположении гидратированных ионов. Кроме того, водные растворы сульфата аммония и двузамещенного фосфата аммония содержат гидратированные комплексы двух типов, имеющих одинаковую форму, но разный радиус инерции. Гидратированные ионы в комплексах располагаются вдоль персистентных цепей, а в расположении ионов зафиксирована упорядоченность, зависящая от их типа. Полученные результаты могут быть использованы при создании антипиренов с уменьшенным радиусом инерции, что повышает проникающую способность обрабатываемого раствора и пожарную безопасность деревянных конструкций.

Ключевые слова: древесина; антипирены; ионы; гидратация; малоугловое рассеяние; радиус инерции.

SYNCHROTRON SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING STUDY OF FLAME RETARDANTS BASED ON AMMONIUM SULFATE AND DISUBSTITUTED AMMONIUM PHOSPHATE

© **Anatoly P. Petrakov^{1*}, Yan V. Zubavichus², Boris A. Makeev³**

¹ Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, 55, Ocyabrskiy prosp., Syktyvkar, 167001, Russia; *e-mail: petrakov@syktsu.ru

² Synchrotron Radiation Facility SKIF, Boreskov Institute of Catalysis, RAS, 1, Nikolsky prosp., Koltsovo, 630559, Russia.

³ Institute of geology of the Komi Science Center, RAS Ural Branch, 54, ul. Pervomaiskaya, Syktyvkar, 167000, Russia

Received September 27, 2023. Revised December 11, 2023. Accepted February 20, 2024.

The use of wood in structural and finishing materials can significantly reduce the time of building construction, but the high flammability of wood limits its use in the building industry. To increase fire resistance, wooden structures are impregnated with flame retardants and the penetrating ability depends on

their structure. We present the results of a small-angle X-ray scattering study of the structure of flame retardants based on ammonium sulfate and phosphate. The radii of inertia of hydrated complexes formed when flame retardants are dissolved in water, their shape and type of chains along which hydrated ions are located are determined. It is revealed that the presence of diffraction maxima indicates the presence of an ordering in the arrangement of hydrated ions. Aqueous solutions of ammonium sulfate and disubstituted ammonium phosphate contain two types of hydrated complexes of the same shape but different radius of inertia. At the same time, hydrated ions in complexes are located along persistent chains, and ordering revealed in the arrangement of ions, depended on their type. The results obtained can be used in developing flame retardants with a reduced radius of inertia, which will increase the penetrating capacity of the processing solution and increase the fire safety of wooden structures.

Keywords: wood; flame retardants; ions; hydration; small-angle scattering; radius of inertia.

Введение

Интенсивное развитие домостроения из древесины в последние годы связано с тем, что деревянные конструкции обладают высокой удельной прочностью, малой теплопроводностью и простотой в обработке [1]. Для повышения огнестойкости деревянных конструкций применяют обработку их огнезащитными веществами [2 – 5]. Такая обработка улучшает параметры пожарной безопасности (горючесть, воспламеняемость, дымообразование и др.) [6 – 11].

Один из способов снижения горючести древесины — пропитка ее антипиренами. Отметим, что антипирены плавятся при температуре ниже температуры воспламенения древесины с образованием пленки, препятствующей доступу кислорода к нагретой древесине. При высокой температуре антипирены разлагаются с выделением большого количества инертных газов, вытесняющих кислород из зоны горения.

Основной фактор, определяющий эффективность пропитки, — проникаемость древесины — способность поглощать и пропускать огнезащитные жидкости. Проницаемость зависит от структурных характеристик антипиренов, для исследования которых применяют неразрушающий метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУР) [12]. С помощью данного метода можно определить структуру рассеивающих веществ, радиусы инерции и расположение относительно друг друга рассеивающих агрегатов, состоящих из частиц, а также геометрию расположения частиц внутри них [13, 14].

Цель работы — малоугловое рентгеновское исследование структуры антипиренов на основе сульфата аммония и двузамещенного фосфата аммония.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали водный раствор антипирена в виде смеси сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и двузамещенного фосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Огнезащитные свойства сульфата аммония заключаются в том, что при температуре, близ-

кой к 147°C , происходит термическое разложение его на гидросульфат и аммиак:



При температуре выше 500°C гидросульфат аммония разлагается на сернистый ангидрид, аммиак и воду:

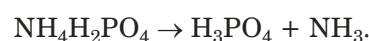


Сернистый газ снижает концентрацию кислорода, необходимого для горения древесины. Препятствует горению и выделяющаяся вода. К недостатку сульфата аммония можно отнести то, что при его термическом разложении не образуется пленка, препятствующая горению, а получающийся пористый уголь хорошо тлеет. Для устранения этого недостатка к сульфату аммония добавляют двузамещенный фосфат аммония.

Огнезащитные свойства двузамещенного фосфата аммония проявляются в выделении при термическом воздействии аммиака в виде газовой оболочки над поверхностью древесины, что затрудняет доступ кислорода. Кроме того, образуются легкоплавкие фосфорные кислоты, покрывающие волокна древесины пленкой, также затрудняющей доступ кислорода. В интервале $130 - 140^\circ\text{C}$ наблюдается разложение фосфата аммония на моноаммоний фосфата и аммиак:



Аммиак снижает концентрацию кислорода вокруг нагреваемой древесины, препятствуя распространению пламени. Дальнейшее повышение температуры сопровождается диссоциацией моноаммония фосфата на ортофосфорную кислоту и аммиак:



При $\sim 260^\circ\text{C}$ ортофосфорная кислота переходит в пиррофосфорную с выделением воды:



Выделяющаяся вода также препятствует горению.

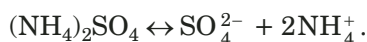
Дальнейшее повышение температуры до ~ 300 °С приводит к образованию метафосфорной кислоты с выделением молекулы воды:



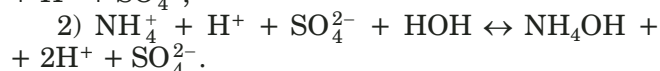
Огнезащитную обработку древесины проводят водным раствором. Как известно, молекулы солей при растворении в воде диссоциируют на ионы.

Рассматриваемые соли — сильные электролиты, поскольку практически полностью диссоциируют на ионы. Электролитическая диссоциация происходит из-за высокой полярности растворителя, характеризуемой величиной диэлектрической проницаемости. Диэлектрическая проницаемость воды составляет ~ 81 , что обуславливает ее высокую ионизирующую способность. Таким образом, причина диссоциации — гидратация, т.е. взаимодействие электролита с молекулами воды и разрыв химической связи в нем.

Сульфат аммония при растворении в воде диссоциирует на ионы:

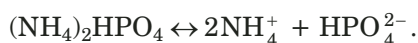


Образовавшиеся ионы взаимодействуют с водой. В результате гидролиз протекает в две стадии:

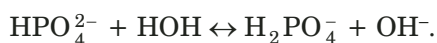
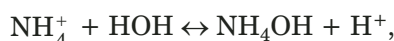


Заметим, что в результате присоединения к иону H^+ молекулы H_2O образуется катион гидроксония H_3O^+ (в нашем случае также образуются ионы гидроксония).

Растворение в воде двузамещенного фосфата аммония сопровождается диссоциацией на ионы:



Уравнения гидролиза имеют вид:



В водном растворе смеси сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и двузамещенного фосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в результате гидролиза присутствуют ионы: SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , OH^- , H_3O^+ .

Молекула воды представляет собой диполь. Вблизи атомов кислорода и водорода имеется избыток отрицательного и положительного зарядов соответственно. При растворении электролита в воде происходит ориентация молекул

воды относительно ионов. К имеющимся анионам молекулы воды притягиваются положительным полюсом. Стремление молекул воды при этом сохранить свою структуру приводит к тому, что вокруг иона формируется гидратная оболочка. Выделяют ближнюю (первичную) и дальнюю (вторичную) оболочки. Молекулы воды, входящие в ближнюю оболочку, менее подвижны. Структура воды в ней более упорядочена за счет прочного взаимодействия с ионом. Ориентация диполей перерастает в химическую связь. Число молекул, находящихся в первичной оболочке, зависит от растворенного вещества. Радиус ее много больше диаметра молекулы воды [15]. Ион-дипольное взаимодействие быстро ослабевает с расстоянием, поэтому на большом расстоянии оно не может обеспечить структурирование полярных молекул, следовательно, вторичная оболочка не прочная и ею в некоторых случаях можно пренебречь.

Число молекул воды в гидратированном комплексе (первичной оболочке) можно определить по формуле [16]:

$$n_s = \frac{Z_i e R_s^2}{r_i p} - \frac{5 k_B T \epsilon R_s^2}{2 p e}, \quad (1)$$

где Z_i , r_i — заряд и радиус иона; e — заряд электрона; k_B — константа Больцмана; T — температура; R_s , ϵ , p — радиус, диэлектрическая проницаемость и дипольный момент молекулы воды.

Согласно (1) количество молекул воды в гидратированных оболочках ионов составляет: SO_4^{2-} — 5; H_2PO_4^- — 8; OH^- — 3; H_3O^+ — 3.

Радиус гидратированных ионов можно определить по формуле [16]:

$$r_s = \sqrt{\frac{25 Z_i p e n_s h^2}{3 M l k_B^2 T^2}}, \quad (2)$$

где h — постоянная Планка; l — дипольное расстояние воды; n_s — число молекул воды в гидратированном комплексе; M — масса молекулы воды.

Получили, что радиусы гидратированных ионов составляют, нм: SO_4^{2-} — 0,49; H_2PO_4^- — 0,26; OH^- — 0,31; H_3O^+ — 0,34. Это хорошо согласуется с ранее полученными результатами [16, 17].

В дальней гидратной оболочке вода находится под поляризующим воздействием иона и молекул воды, расположенными за пределами гидратации, поэтому структура ее разупорядочена и не учитывалась.

Структуру водных растворов антипириенов анализировали с использованием синхротронного источника рентгеновского излучения (длина волны $\lambda = 0,1445$ нм), которое регистрировали

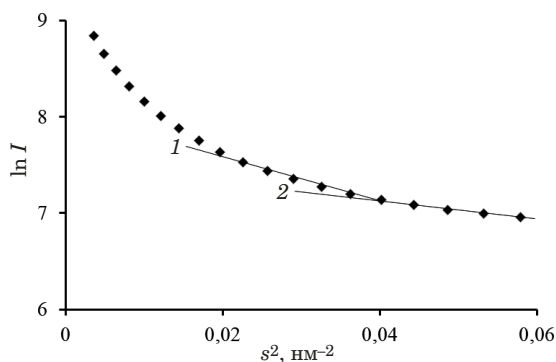
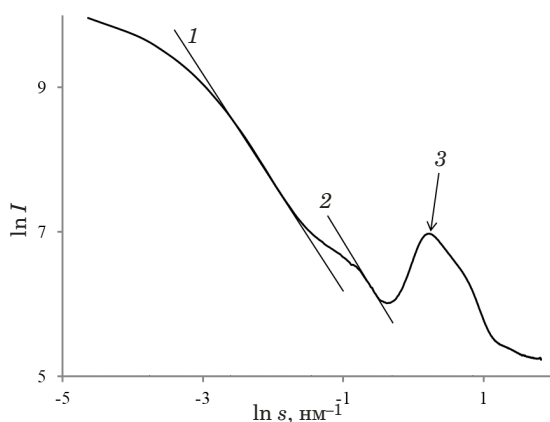


Рис. 1. График Гинье

Fig. 1. Guinier chart

Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния I от модуля вектора рассеяния s (1, 2 — экстраполяционные прямые, 3 — дифракционный пик)Fig. 2. Dependence of the scattering intensity I on the modulus of the scattering vector s (1, 2 — extrapolation lines, 3 — diffraction peak)

линейным детектором (размер пикселя — 172 мкм, интервал модуля вектора рассеяния s — 0,06 – 5,2 nm^{-1} , шаг — 0,01 nm^{-1} , расстояние между образцом и детектором — 732,65 мм).

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведен график Гинье, отражающий рассеяние в области малых s , где происходит взаимодействие излучения с агрегатами, состоящими из отдельных частиц.

По радиусам инерции агрегатов R_g можно судить о распределении массы относительно центра инерции. R_g определяют по наклону прямых на графике Гинье, вдоль которых располагаются экспериментальные точки в области $sR_g < 1$ [12]:

$$\ln I(s) \approx \ln I(0) - \frac{s^2 R_g^2}{3}, \quad (3)$$

где $I(0)$ — интенсивность рассеяния в нулевой угол; $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ — модуль вектора рассеяния

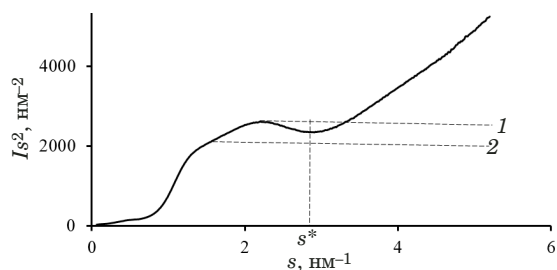


Рис. 3. График Кратки (1, 2 — рассеяние гауссовыми цепями)

Fig. 3. Kratky plot (1, 2 — gaussian chain scattering)

(θ — половина угла рассеяния, λ — длина волны используемого излучения).

Расположение экспериментальных точек вдоль прямых 1 и 2 (см. рис. 1) означает, что имеет место рассеяние агрегатами двух типов (радиусы инерции агрегатов — 7,1 и 5,2 нм). Если предположить, что агрегаты сферические, то их радиусы (можно найти по формуле: $R = R_g (5/3)^{1/2}$) составят 9,2 и 6,7 нм. Агрегаты таких размеров существенно превышают радиусы гидратированных ионов. Следовательно, агрегаты состоят из скоплений гидратированных ионов. Ассоциация ионов обычно состоит из ионов противоположного знака вследствие кулоновских сил притяжения. В данном случае возможно притяжение между ионами SO_4^{2-} и H_3O^+ , H_2PO_4^- и H_3O^+ , OH^- и H_3O^+ . При притяжении OH^- и H_3O^+ имеет место образование молекул воды: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$. В итоге один тип агрегатов состоит из гидратированных анионов SO_4^{2-} и катионов H_3O^+ , а другой — из гидратированных анионов H_2PO_4^- и катионов H_3O^+ .

На рис. 2 в логарифмических координатах представлена кривая малоуглового рассеяния на всем интервале измерений. Начальный отрезок кривой отражает рассеяние Гинье, после которого следует фрактальная область, несущая информацию о форме агрегатов. В этой области наблюдается степенной закон изменения интенсивности рассеяния:

$$I(s) = A s^{-D}, \quad (4)$$

где A — константа; D — фрактальная размерность, характеризующая распределение массы в пространстве агрегатов.

В области степенного закона экспериментальные точки расположены вдоль двух практически параллельных прямых 1 и 2 (тангенс угла наклона — $\sim 1,5$) [18]. Наличие двух прямых также подтверждает присутствие агрегатов двух типов [19].

Присутствующий в области больших значений векторов рассеяния дифракционный макси-

мум z указывает на периодическое расположение надмолекулярных объектов [20]. Иными словами, в структуре гидратных комплексов наблюдается упорядоченное расположение ионов [21, 22].

Вид кривой, вдоль которой расположены ионы в агрегатах, оценивали по графику Кратки (рис. 3). Наличие максимума и затем возрастание интенсивности указывают на распределение ионов вдоль персистентных цепей с персистентной кривизной [12]. Если бы это были гауссовы цепи, то экспериментальные точки лежали бы вдоль штрихованных прямых 1 и 2.

Два типа рассеивающих агрегатов определяют асимметричный вид максимума (каждый тип должен иметь свой пик). Максимумы настолько близко расположены друг к другу, что вместо раздельного их положения наблюдается один асимметричный. По точке s^* определяли меру жесткости цепи $a = 1,91s^*$ (отрезок цепи, средний косинус угла между концами которого составляет a^{-1}). Видно, что $s^* = 2,97$ (см. рис. 3), следовательно, угол составляет $\sim 80^\circ$. Наличие одной точки s^* для обоих комплексов, очевидно, связано с присутствием одинаковых катионов.

Заключение

Проведенные исследования структуры антипиренов методом МУР показали, что водные растворы антипиренов содержат ассоциаты из гидратированных ионов. Анализ графика Гинье позволил выявить наличие двух агрегатов с радиусами инерции 7,1 и 5,2 нм, образующихся при растворении. Исследование интенсивности рассеяния во фрактальной области указывает на расположение ионов, образующих агрегаты, вдоль изогнутых кривых. График Кратки свидетельствует о форме изогнутых кривых в виде персистентных цепей с $s^* = 2,97$. В малоугловой области зафиксирована дифракция рентгеновского излучения. Природа происхождения дифракционных пиков обусловлена упорядоченным расположением надмолекулярных объектов.

Финансирование

Работа финансировалась за счет средств бюджета института (учреждения, организации). Дополнительные гранты на проведение или руководство данным исследованием не привлекались.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wimmers G.** Wood: a construction material for tall buildings / *Nature Reviews Materials*. 2017. Vol. 2. N 12. Art. 17051. DOI: 10.1038/natrevmats.2017.51
2. **Özdemir F., Tutus A.** Effects of fire retardants on the combustion behavior of high-density fiberboard / *BioResources*. 2013. Vol. 8. N 2. P 1665 – 1674. DOI: 10.15376/biores.8.2.1665-1674
3. **Богданова В. В., Кобец О. И., Кирилица В. П.** Механизм и синергическое действие азот-фосфор-содержащих антипиренов при огнезащите и тушении древесины и торфа / *Химическая физика*. 2016. Т. 35. № 4. С. 57 – 63. DOI: 10.7868/S0207401X16040038
4. **Khelfa A., Bensakhria A., Weber J.** Investigations into the pyrolytic behaviour of birch wood and its main components: primary degradation mechanisms, additivity and metallic salt effects / *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. Vol. 101. P 111 – 121. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.02.004
5. **Иванов А. В., Столяров С. О., Деметьев Ф. А., Ферулев А. П.** Исследование эксплуатационных характеристик огнезащитных покрытий на основе эпоксидных смол, модифицированных астраленами / *Пожаровзрывобезопасность*. 2020. Т. 29. № 1. С. 55 – 68. DOI: 10.18322/pvb.2020.29.01.55-68
6. **Умрихина М. Ю., Шорохова Т. О., Уткин С. В., Пьянкова Л. А., Краснова Л. Ю.** Исследование огнезащитных вспучивающихся покрытий при их эксплуатации методами рентгенофазового, термического анализов и ИК спектроскопии / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2020. Т. 86. № 3. С. 25 – 31. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-3-25-31
7. **Корольченко О. Н., Цариченко С. Г., Константинова Н. И.** К вопросу о свойствах пожарной опасности огнезащитной древесины / *Пожаровзрывобезопасность*. 2021. Т. 30. № 2. С. 23 – 34. DOI: 10.22227/pvb.2021.30.02.23-34
8. **Бороздин С. А., Гитцович Г. А., Ветров В. В., Морозов С. С.** Эффективность огнезащитных составов при нанесении их на различные породы древесины / *Современные проблемы гражданской защиты*. 2020. № 3(36). С. 70 – 76.
9. **Karpovič Z., Šukys R., Gudelis R.** Toxicity research of smouldering and flaming pine timber treated with fire retardant solutions / *Journal of Civil Engineering and Management*. 2012. Vol. 18. N 4. P 600 – 608. DOI: 10.3846/13923730.2012.709195
10. **Yorur H., Kurt S., Yumrutas I.** The effect of aging on various physical and mechanical properties of scotch pine wood used in construction of historical Safranbolu houses / *Drvna Industrija*. 2014. Vol. 65. N 3. P 191 – 196. DOI: 10.5552/drind.2014.1328
11. **Van der Veen I., De Boer J.** Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis / *Chemosphere*. 2012. Vol. 88. N 10. P 1119 – 1153. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.067
12. **Свергун Д. И., Фейгин Л. А.** Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. — М.: Наука, 1986. — 280 с.
13. **Василевская Т. Н.** Эволюция неоднородной структуры модельных натриево-силикатных стекол в процессе бинального распада: исследование методом рентгеновского малоуглового рассеяния / *ФТТ*. 2014. Т. 56. Вып. 4. С. 741 – 748.
14. **Петраков А. П., Зубавичус Я. В.** Исследование структуры фибриногена методом малоуглового синхротронного рассеяния / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2022. Т. 88. № 7. С. 43 – 47. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-7-43-47
15. **Бойко В. И., Казарян М. А., Шаманин И. В., Ломов И. В.** Оценка размеров сольватной оболочки катионных аквакомплексов в растворах солей / *Известия Томского политехнического университета*. 2006. Т. 309. № 4. С. 81 – 85.
16. **Балданов М. М., Балданова Д. М., Жигжитова С. Б.** К проблеме радиусов гидратированных ионов / *Доклады АН ВШ*. 2006. Вып. 2. С. 32 – 37.
17. **Шуткина Е. А., Невакшенова Е. Е., Письменная Н. Д., Мареев С. А., Никоненко В. В.** Диффузионная проницаемость анионообменных мембран в растворах дигидрофосфа-

- та натрия / Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 4. С. 566 – 578.
18. **Василевская Т. Н., Антропова Т. В.** Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния / ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 12. С. 2386 – 2393.
 19. **Радченко Ф. С., Озерин А. С.** Исследование структуры пентагидроксохлорида алюминия методом малоуглового рентгеновского рассеяния / Известия ВолгГТУ. 2006. Вып. 3. № 1. С. 154 – 157.
 20. **Зубавичус Я. В., Словохотов Ю. Л.** Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях / Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 429 – 463. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000656
 21. **Смирнов П. Р., Гречин О. В.** Структура ближнего окружения ионов в водных растворах хлорида кальция по данным рентгеноструктурного анализа / Журнал физической химии. 2022. Т. 96. № 4. С. 529 – 534. DOI: 10.31857/S004445372204029X
 22. **Смирнов П. Р., Гречин О. В.** Формирование структуры водных растворов хлоридов марганца, никеля, меди и цинка по данным рентгеноструктурного анализа / Журнал физической химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 60 – 64. DOI: 10.31857/S0044453720010306
- ## REFERENCES
1. **Wimmers G.** Wood: a construction material for tall buildings / Nature Reviews Materials. 2017. Vol. 2. N 12. Art. 17051. DOI: 10.1038/natrevmats.2017.51
 2. **Özdemir F., Tutus A.** Effects of fire retardants on the combustion behavior of high-density fiberboard / BioResources. 2013. Vol. 8. N 2. P. 1665 – 1674. DOI: 10.15376/biores.8.2.1665-1674
 3. **Bogdanova V. V., Kobets O. I., Kirlitsa V. P.** Mechanism and synergistic action of nitrogen-phosphorus-containing fire retardants in fire protection and extinguishing of wood and peat / Khim. Fiz. 2016. Vol. 35. N 4. P. 57 – 63 [in Russian]. DOI: 10.7868/S0207401X16040038
 4. **Khelfa A., Bensakhria A., Weber J.** Investigations into the pyrolytic behaviour of birch wood and its main components: primary degradation mechanisms, additivity and metallic salt effects / Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2013. Vol. 101. P. 111 – 121. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.02.004
 5. **Ivanov A. V., Stolyarov S. O., Dementev F. A., Ferulev A. P.** Study of the operational characteristics of fireproof coatings based on epoxy resins modified with astralenes / Pozharovzryvobezopasnost. 2020. Vol. 29. N 1. P. 55 – 68 [in Russian]. DOI: 10.18322/pvb.2020.29.01.55-68
 6. **Umrikhina M. Yu., Shorokhova T. O., Utkin S. V., Pyankova L. A., Krasnova L. Yu.** Study of intumescent coatings in operation using X-ray phase and thermal analysis and spectroscopy / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2020. Vol. 86. N 3. P. 25 – 31 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-3-25-31
 7. **Korolchenko O. N., Tsarichenko S. G., Konstantinova N. I.** Flammability properties of fire-retardant timber / Pozharovzryvobezopasnost. 2021. Vol. 30. N 2. P. 23 – 34 [in Russian]. DOI: 10.22227/pvb.2021.30.02.23-34
 8. **Borozdin S. A., Gittsovich G. A., Vetrov V. V., Morozov S. S.** Efficiency of fire-protective compositions at application of them to various breeds of wood / Sovr. Probl. Grazhd. Zashch. 2020. N 3(36). P. 70 – 76 [in Russian].
 9. **Karpovič Z., Šukys R., Gudelis R.** Toxicity research of smouldering and flaming pine timber treated with fire retardant solutions / Journal of Civil Engineering and Management. 2012. Vol. 18. N 4. P. 600 – 608. DOI: 10.3846/13923730.2012.709195
 10. **Yorur H., Kurt S., Yumrutas I.** The effect of aging on various physical and mechanical properties of scotch pine wood used in construction of historical Safranbolu houses / Drvna Industrija. 2014. Vol. 65. N 3. P. 191 – 196. DOI: 10.5552/drind.2014.1328
 11. **Van der Veen I., De Boer J.** Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis / Chemosphere. 2012. Vol. 88. N 10. P. 1119 – 1153. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.067
 12. **Svergun D. I., Feigin L. A.** X-ray and neutron small-angle scattering. — Moscow: Nauka, 1986. — 384 p. [in Russian].
 13. **Vasilevskaya T. N.** Small-angle X-ray scattering study of the structure of glassy nanoporous matrices / ФТТ. 2014. Vol. 56. Issue 4. P. 741 – 748 [in Russian].
 14. **Petrakov A. P., Zubavichus Ya. V.** Study of the fibrinogen structure by the method of small-angle synchrotron scattering / Industr. Lab. Mater. Diagn. 2022. Vol. 88. N 7. P. 43 – 47 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-7-43-47
 15. **Boyko V. I., Kazaryan M. A., Shamanin I. V., Lomov I. V.** Estimation of the size of the solvate shell of cationic aqua complexes in salt solutions / Vestn. Tomsk. Politekh. Univ. 2006. Vol. 309. N 4. P. 81 – 85 [in Russian].
 16. **Baldanov M. M., Baldanova D. M., Zhigzhitova S. B.** On the problem of the radii of hydrated ions / Dokl. AN VSh. 2006. Issue 2. P. 32 – 37 [in Russian].
 17. **Shutkina E. A., Nevakshenova E. E., Pismenskaya N. D., Mareev S. A., Nikonenko V. V.** Diffusion permeability of the anion-exchange membranes in sodium dihydrogen phosphate solution / Kondens. Sredy Mezhfaz. Granitsy. 2015. Vol. 17. N 4. P. 566 – 578 [in Russian].
 18. **Vasilevskaya T. N., Antropova T. V.** Small-angle X-ray scattering study of the structure of glassy nanoporous matrices / ФТТ. 2009. Vol. 51. Issue 12. P. 2386 – 2393 [in Russian].
 19. **Radchenko F. S., Ozerin A. S.** Investigation of structure of aluminum polyhydroxychloride by the small-angle X-ray scattering method / Izv. VolgGTU. 2006. Issue 3. N 1. P. 154 – 157 [in Russian].
 20. **Zubavichus Ya. V., Slovoxhotov Yu. L.** X-ray synchrotron radiation in physicochemical studies / Usp. Khim. 2001. Vol. 70. N 5. P. 429 – 463 [in Russian]. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000656
 21. **Smirnov P. R., Grechin O. V.** The structure of the near environment of ions in aqueous solutions of calcium chloride according to X-ray diffraction analysis / Journal of Physical Chemistry. 2022. Vol. 96. N 4. P. 529 – 534 [in Russian]. DOI: 10.31857/S004445372204029X
 22. **Smirnov P. R., Grechin O. V.** Formation of the structure of aqueous solutions of manganese, nickel, copper and zinc chlorides according to X-ray diffraction analysis / Journal of Physical Chemistry. 2020. Vol. 94. N 1. P. 60 – 64 [in Russian]. DOI: 10.31857/S0044453720010306