

DOI: <https://doi.org/10.33408/2519-237X.2021.5-4.402>

УДК 546.185+544.032+630.432

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ МЕТАЛЛОФОСФАТНЫХ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ ДЛЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЗАЩИТНОЙ ОДЕЖДЕ

Рева О.В., Богданова В.В., Шукело З.В., Назарович А.Н., Кобец О.И.

Цель. Разработать составы и условия синтеза композиций на основе аммонийных фосфатов многовалентных металлов с высокой огнезащитной эффективностью по отношению к полиэфирным и оксодиазольным текстильным материалам.

Методы. Для получения аммонийных металлофосфатов использовался золь-гель метод синтеза из растворов, позволяющий получать продукты высокой степени дисперсности и регулировать структуру образующихся солей. Фазовый и химический состав полученных продуктов определяли с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе Epsilon 1 PANalytical. Определение уровня огнезащиты пропитанных антипиреном тканей проводили согласно СТБ 11.03.02-2011.

Результаты. Разработаны условия получения синтетических огнезащитных составов на основе фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония с регулируемыми в зависимости от условий синтеза свойствами. Проведены испытания стабильности новых жидкостных замедлителей горения и их огнезащитной эффективности (а также ее устойчивости к стиркам) по отношению к полиэфирным, смесовым и арселоновым тканям. Определены факторы, обуславливающие их огнезащитную эффективность по отношению к текстильным материалам различной природы, используемым для защитной одежды. Установлено, что наиболее высокую огнезащитную эффективность по отношению к полиэфирной и арселоновой основе проявили составы, одновременно содержащие магний и кальций, нейтрализованные смесью растворов аммиака, гидроксида калия и соды в соотношении 1 : 1 : 1 состоящие из $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с примесью аморфной фазы. Доказано, что только композиции оптимального химического и фазового состава обеспечивают закрепление в текстильной матрице фосфора и азота – основных антипиренирующих агентов.

Область применения исследований. Получение эффективных нетоксичных неорганических замедлителей горения и модифицированных ими огнестойких текстильных материалов из синтетических волокон.

Ключевые слова: замедлители горения, текстильные материалы, полиэфирные и оксодиазольные ткани, фосфаты металлов-аммония, огнезащитные свойства.

(Поступила в редакцию 26 октября 2021 г.)

Введение

В настоящее время регулярно возникают новые требования к синтетическим материалам, из которых изготавливаются технические ткани, боевая одежда пожарных и средства индивидуальной защиты. Эти материалы одновременно должны обладать высокой механической прочностью, эластичностью, химической стойкостью, водоупорностью, термо- и огнестойкостью. Ныне применяемые огнестойкие материалы и ткани, такие как оксалон, силотекс, нитрон, арселон, номекс [1; 2], несмотря на достаточно высокие функциональные свойства, тем не менее характеризуются склонностью к тлению после огневого воздействия и нуждаются в дополнительной обработке ингибиторами горения. Еще в большей степени огнезащитная обработка необходима для полиэфирных, хлопковых и смесовых тканевых материалов, комбинируемых в защитной одежде с оксодиазольными.

Классическими методами придания огнестойкости тканым и волокнистым материалам являются пропитка или спрейная обработка растворами и суспензиями антипиренов с добавками пленкообразователей и поверхностно-активных веществ [3; 4].

При этом для каждого класса синтетических волокон требуется индивидуальный подход при выборе как замедлителей горения, так и модифицирующих поверхность волокон агентов [1–6].

Перспективными замедлителями горения для получения огнезащищенных текстильных синтетических и смесовых материалов показали себя аммонийные двойные фосфаты (АДФ) различных металлов [7]. В таких соединениях сочетаются основные антипирлирующие элементы – синергическая пара азот и фосфор, металл; причем температура их термического разложения совпадает с интервалом начала интенсивной термодеструкции защищаемых материалов. Многие свойства этих соединений, в том числе огнезащитная эффективность, сильно зависят от условий их синтеза.

Основными известными способами синтеза АДФ поливалентных металлов в зависимости от предъявляемых к их свойствам требований являются [8–12]: твердофазный, длительный гидротермальный синтез с применением высоких температур и давления, а также синтез в растворе при стандартных условиях. Наиболее распространенным и экономичным способом получения аммонийных двойных фосфатов как индивидуальных соединений, содержащих одновременно ионы аммония, ортофосфорной кислоты и металла, является взаимодействие компонентов в растворе при относительно невысокой температуре (от 20 до 100 °С). Получение огнезамедлительных систем на основе АДФ для огнезащитной обработки тканых материалов в виде растворов, а не твердых веществ наиболее технологически удобно, поскольку исключает дополнительные стадии измельчения и диспергирования (растворения) твердофазных компонентов. При получении из раствора фосфатов металлов-аммония образуются разнообразные как кристаллические, так и аморфные нестехиометрические соединения, причем изменяя условия синтеза – соотношения и природу компонентов, их концентрацию, порядок сливания, длительность взаимодействия, интенсивность перемешивания, рН среды, можно регулировать их состав и свойства. Следует подчеркнуть, что неорганические азот-фосфорсодержащие огнезамедлительные системы могут быть синтезированы из доступного и недорогого сырья и экологически безопасны.

Синтез АДФ в растворе на основе двух- и (или) трехвалентных металлов (Me^{II} , Me^{III}) возможен в двух вариантах: 1 – сливанием растворов солей; 2 – с использованием растворов фосфорной кислоты и нейтрализующих агентов. В качестве реагентов по первому варианту синтеза используют раствор соли соответствующего металла (из группы Mg, Mn, Zn, Cu, Ca, Co, Fe (II, III), Al) и раствор фосфата аммония (одно-, двух- или трехзамещенного). По второму, двухстадийному варианту, в фосфорной кислоте растворяют металлсодержащее сырье (оксиды, гидроксиды или соли металлов), затем нейтрализуют полученный кислый концентрированный металлофосфатный гелеобразный раствор (связку) щелочными растворами (аммиака, гидроксидов щелочных металлов, карбамида или уротропина) при интенсивном перемешивании [13–16].

Для огнезащитной обработки тканей весьма эффективны огнезащитные составы (ОЗС) на основе фосфатов в виде водных коллоидных растворов или тонких суспензий, способные хорошо смачивать волокна тканого материала, а при термообработке обладающие хорошими адгезионными свойствами и способностью к пленкообразованию. В связи с этим рассмотрим условия получения огнезамедлительных ОЗС на основе АДФ металлов разной валентности в виде коллоидного раствора, геля или тонкой суспензии и влияние различных факторов (химическая природа, концентрация, соотношение реагентов, температура синтеза, рН) на их состав и свойства.

Обменной реакцией при нагревании из растворов солей металлов (хлоридов, нитратов, сульфатов) с фосфатами аммония (двух- или трехзамещенными) получают тонкие суспензии на основе аммонийных двойных фосфатов стехиометрического состава общей формулы $NH_4Me^I PO_4 \cdot xH_2O$. В присутствии же однозамещенных фосфатов аммония и тех же солей металлов образуются не суспензии двойных фосфатов, а гелеобразные продукты [17].

Смещение равновесия в системе в сторону требуемых продуктов осуществляют регулированием соотношений реагирующих веществ. Так, часто используют избыток фосфат-ионов ($[\text{PO}_4^{3-}] / [\text{Me}^{2+}] > 1 \div 9$) и ионов аммония над ионами металла [18]. При молярных соотношениях $\text{Me}^{\text{II}} / \text{P} = 1$ или $\text{Me}^{\text{II}} / \text{P} \gg 1$ в зависимости от pH образуются либо кислые ортофосфаты металлов, их смесь с АДФ, либо только средние ортофосфаты двухвалентных металлов [13]. При использовании ортофосфатов щелочных металлов (Me^{I}) вместо АДФ получают фосфаты типа RMePO_4 (где $\text{R} = \text{Na}, \text{K}$). При этом необходим большой избыток средних или двухзамещенных фосфатов натрия или калия ($[\text{PO}_4^{3-}] / [\text{Me}^{2+}] > 1 \div 14$).

При совместном присутствии в растворе двух ионов различных двухвалентных металлов из ряда Mg, Mn, Co, Zn, обладающих близкими атомными радиусами, образование АДФ происходит лишь при 4–9-кратном избытке $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ над солями металлов. В противном случае вместо АДФ образуется ряд твердых растворов общей формулы $\text{Me}_x\text{M}_{x-y}\text{PO}_4$ (где $\text{Me} = \text{Mg}$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) [19; 20]. Если в таком растворе присутствуют ионы с гораздо большим размером атомов (например, Ca^{2+}), то следует ожидать образования механической смеси солей средних фосфатов металлов.

При получении АДФ на основе Me^{III} из растворов также важно обеспечение избытка фосфат-ионов над ионами металла ($[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{Al}^{3+}] \geq 3,0 : 1,0$) [21]. Если же, наоборот, концентрация ионов металла выше, то в процессе нейтрализации образуются гели, где обнаруживаются не АДФ, а средний ортофосфат Me^{III} [21; 22].

Недостатком данного варианта синтеза АДФ является соосаждение в продукте аниона, вводимого с растворимой солью металла [13], что оказывает влияние на состав, дисперсность, растворимость продукта синтеза.

Данный недостаток можно преодолеть, используя двухстадийный метод кислотно-основного взаимодействия оксидов, гидроксидов и солей металлов с фосфорной кислотой с последующей аммонизацией (нейтрализацией аммиаком) кислых фосфатных связей, который приводит к получению практически монодисперсных тонких суспензий на основе аморфных аммонийных металлофосфатов, часто нестехиометрического состава [20]. Тонкодисперсные антипирены способны к формированию при повышенных температурах защитных пленкообразующих покрытий на поверхности волокон огнезащитного тканого материала.

Коллоидо- и гелеобразующие свойства АДФ во многом определяются природой и валентностью катиона металла. В отличие от ионов двухвалентных металлов катионы трехвалентных алюминия и железа способны образовывать многочисленные устойчивые комплексы с ортофосфат-ионами, на основе которых при определенных условиях синтеза возможно получение из раствора тонкодисперсных аморфных и гелеобразных фосфатных продуктов синтеза более разнообразного фазового состава [23].

Важными условиями синтеза, которые определяют свойства получаемого продукта, являются концентрация фосфорной кислоты, подбираемая опытным путем, температура и pH раствора во время растворения металлосодержащих соединений или аммонизации связки. Лимитирующей стадией процесса является растворение металлосодержащего сырья. Экспериментально установлено, что максимальная скорость реакции наблюдается при массовой доле фосфорной кислоты в растворе 30–75 %. В зависимости от природы двух- или трехвалентного металла процесс ведут при различных температурах – от нуля до 120 °С [13]. При массовой доле кислоты более 75 % процесс переходит в диффузионную область и получаемый продукт может содержать непрореагировавшие вещества.

В зависимости от природы двухвалентных металлов синтез АДФ осуществляется в различных интервалах pH: для магнийсодержащих солей – при pH 5,0–7,2, марганецсодержащих – при pH 5,7–6,7; цинксодержащих – при pH 3,5–7,0; медьсодержащих – 5,3–7,0; для содержащих ион железа (II) – 5,6–8,6 [18; 22]. Кислотность раствора оказывает влияние не только на химический и фазовый состав аммоний-содержащих фосфатов трехвалентных металлов (алюминия, железа (III)), но и на их растворимость в воде. При аммонизации из растворов фосфорной кислоты все АДФ различного состава, полученные в широком интервале

pH (1,2–9,0), обладают низкой растворимостью в воде и в растворах фосфатов аммония, что является важным свойством АДФ для сохранения огнезащитных свойств обработанных тканевых материалов в условиях стирок. Наименее растворимым для алюминия являются соединения, осаждаемые из слабокислой и нейтральной среды (при pH около 5,5), например $\text{NH}_4\text{AlH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [24]. При аммонизации металлофосфатного раствора, в котором одновременно присутствуют ионы алюминия и железа (III), получаются смешанные АДФ. Так, при мольном соотношении $\text{Fe} : \text{Al} = (0,1-3) : 1,0$ образуется ряд твердых растворов фосфатов, где металлы взаимозаменяют друг друга.

Таким образом, анализ литературных источников приводит к выводу, что имеющихся данных по синтезу АДФ недостаточно для целенаправленного получения огнезамедлительных составов с требуемыми свойствами для модификации синтетических тканевых материалов. Исходя из этого, информацию об условиях синтеза составов на основе аммонийсодержащих фосфатов металлов, пригодных в качестве огнезащитных средств для тканей из волокон различной природы, можно получить путем проведения сопоставительных исследований физико-химических свойств продуктов синтеза и их огнезащитной эффективности.

Методы исследования

Для получения аммонийных металлофосфатов использовался золь-гель метод синтеза. Данный метод позволяет получать продукты высокой степени дисперсности и допускает регулирование структуры образующихся солей. Синтез составов проводится в две стадии: первая – получение металлофосфатного раствора, так называемой связки, вторая – нейтрализация связки различными щелочными агентами.

Синтез связки проводили следующим образом. В круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, помещали необходимые количества 85 % фосфорной кислоты и воды. Небольшими порциями добавляли оксид металла до полного его растворения. Процесс проводили при температуре от 50–60 до 105–110 °С и постоянном перемешивании. После окончания синтеза связку охлаждали и определяли выход состава и его концентрацию.

Фазовый и химический состав полученных продуктов определяли с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе Epsilon 1 PANalytical.

Для пропиточной обработки использовали ткань Арселон САК-100 % (ОАО «Ручайка»), черный, суровый. Ткань была предварительно постирана в растворе моющего средства 30 мин при 60–70 °С. Также изучали полиэфирные и смесовые материалы, используемые для форменной и защитной одежды пожарных. Обработка тканей антипиренами, полученными по вышеописанной методике, проводилась при комнатной температуре 30 мин, сушка и термофиксация при температуре от комнатной до 200 °С.

Огневые испытания проводились в лабораторных условиях на горелке Бунзена. Определение уровня огнезащиты пропитанных антипиреном тканей проводили согласно СТБ 11.03.02-2011¹.

Результаты и обсуждение

Синтез аммонийных фосфатов двухвалентных металлов MgO, CaO и ZnO проводили при нагревании смеси оксидов с ортофосфорной кислотой до температуры 50–60 °С. Синтез металлофосфатных композиций на основе трехвалентных металлов Al_2O_3 и Fe_2O_3 проводили при температуре 105–110 °С. Нейтрализацию полученных металлофосфатных растворов проводили несколькими различными нейтрализующими агентами:

- А) 25 %-ным водным раствором аммиака;
- Б) 25 %-ным водным раствором гидроксида калия;

¹ Система стандартов пожарной безопасности. Средства огнезащитные. Общие технические требования и методы испытаний: СТБ 11.03.02-2011. – Введ. 24.09.10. – Минск: Госстандарт, 2010. – 25 с.

В) смесь 25 %-го водного раствора аммиака и 25 %-го водного раствора гидроксида калия в соотношении 1 : 1;

Г) смесь 25 %-го водного раствора аммиака и 25 %-го водного раствора гидроксида калия в соотношении 1 : 2;

Д) смесь 25 %-го водного раствора аммиака и 25 %-го водного раствора гидроксида калия в соотношении 2 : 1. При проведении нейтрализации нейтрализующий раствор добавляли при перемешивании к отмеренному количеству связки до достижения синтезированной составом pH 4–5.

Практически все синтезированные продукты представляли собой дисперсии, отличающиеся плотностью и устойчивостью к расслоению (табл. 1). По консистенции самым густым оказался состав на основе оксида железа, нейтрализованный гидроксидом калия, который представляет собой плотную вязкую пасту молочного цвета, тогда как состав из связки с магнием, нейтрализованный смесью аммиака с КОН, имел вид жидкого прозрачного сиропа.

В целом составы, нейтрализованные смесью аммиака и КОН в соотношении 1 : 2, проявили максимальный срок устойчивости к расслоению композиции; осадок, сформировавшийся в этих составах, мелкодисперсный, а составы, нейтрализованные раствором щелочи, отличались минимальной устойчивостью и осаждались уже в течение первых часов после синтеза, при этом осадок в данных составах имел кристаллическую структуру.

Составы на основе катионов двухвалентных металлов осаждались в течение нескольких суток, в то время как составы на основе катионов трехвалентных металлов были устойчивы в течение нескольких недель. Минимальным сроком устойчивости обладали составы на основе кальция: их расслоение начиналось в течение первых часов после нейтрализации связки (табл. 1).

Таблица 1. – Массовые соотношения компонентов синтетических огнезащитных составов на основе аммонийных фосфатов двух- и трехвалентных металлов и их свойства

Состав	Серия	Массовое соотношение компонентов	Нейтрализующий агент	pH	Плотность, г/см ³	Устойчивость состава к расслоению, ч
1	А	MgO : P ₂ O ₅ : NH ₃ = 1 : 10,65 : 3,52	NH ₃	5	1,05	55
1	Б	MgO : P ₂ O ₅ : K ₂ O = 1 : 10,65 : 6,89	КОН	5	1,09	52
1	В	MgO : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 10,65 : 1,58 : 1,46	NH ₃ + КОН, 1 : 1	4	1,05	67
1	Г	MgO : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 10,65 : 1,17 : 0,86	NH ₃ + КОН, 1 : 2	5	1,06	83
1	Д	MgO : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 10,65 : 0,90 : 1,94	NH ₃ + КОН, 2 : 1	4,5	1,07	76
2	А	CaO : P ₂ O ₅ : NH ₃ = 1 : 7,61 : 1,73	NH ₃	5	1,13	1,5
2	Б	CaO : P ₂ O ₅ : K ₂ O = 1 : 7,61 : 3,48	КОН	4,5	1,17	1
2	В	CaO : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 7,61 : 1,02 : 1,15	NH ₃ + КОН, 1 : 1	4,5	1,15	1,5
2	Г	CaO : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 7,61 : 1,49 : 0,83	NH ₃ + КОН, 1 : 2	4	1,14	1,5
2	Д	CaO : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 7,61 : 0,57 : 1,31	NH ₃ + КОН, 2 : 1	4,5	1,15	2
3	А	ZnO : P ₂ O ₅ : NH ₃ = 1 : 5,26 : 1,34	NH ₃	5	1,11	25
3	Б	ZnO : P ₂ O ₅ : K ₂ O = 1 : 5,26 : 2,45	КОН	4	1,13	18
3	В	ZnO : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 5,26 : 0,54 : 0,59	NH ₃ + КОН, 1 : 1	4	1,15	32
3	Г	ZnO : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 5,26 : 1,31 : 0,69	NH ₃ + КОН, 1 : 2	4	1,12	34
3	Д	ZnO : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 5,26 : 0,58 : 1,29	NH ₃ + КОН, 2 : 1	4	1,11	26

Продолжение таблицы 1

Состав	Серия	Массовое соотношение компонентов	Нейтрализующий агент	pH	Плотность, г/см ³	Устойчивость состава к расслоению, ч
4	А	Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : NH ₃ = 1 : 11,42 : 2,26	NH ₃	4,5	1,14	360
4	Б	Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : K ₂ O = 1 : 11,42 : 4,34	KOH	4	1,16	336
4	В	Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 11,42 : 0,66 : 0,71	NH ₃ + KOH, 1 : 1	4	1,13	480
4	Г	Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 11,42 : 1,65 : 0,88	NH ₃ + KOH, 1 : 2	4	1,12	504
4	Д	Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 11,42 : 0,45 : 0,96	NH ₃ + KOH, 2 : 1	4	1,12	456
5	А	Fe ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : NH ₃ = 1 : 7,28 : 1,83	NH ₃	4,5	1,20	720
5	Б	Fe ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : K ₂ O = 1 : 7,28 : 4,94	KOH	4,5	1,23	480
5	В	Fe ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 7,28 : 1,14 : 1,29	NH ₃ + KOH, 1 : 1	4	1,21	960
5	Г	Fe ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 7,28 : 0,89 : 1,66	NH ₃ + KOH, 1 : 2	4	1,22	1440
5	Д	Fe ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 7,28 : 1,65 : 0,75	NH ₃ + KOH, 2 : 1	4	1,21	1200

Все азотфосфорсодержащие составы, полученные путем нейтрализации связок до pH 4–5, представляли собой дисперсии, содержащие твердую фазу. Фазовый состав композиций фосфатов двух- и трехвалентных металлов, нейтрализованных аммиаком, представлен в таблице 2.

Таблица 2. – Фазовый состав огнезащитных композиций серии А, нейтрализованных аммиаком

Композиция	Фазовый состав продуктов
1	NH ₄ H ₂ PO ₄ , MgHPO ₄ ·3H ₂ O, аморфная фаза
2	NH ₄ H ₂ PO ₄ , CaHPO ₄ ·2H ₂ O, аморфная фаза
3	NH ₄ H ₂ PO ₄ , ZnNH ₄ PO ₄ , аморфная фаза
4	(NH ₄) ₃ Al ₅ H ₆ (PO ₄) ₈ ·18H ₂ O, NH ₄ H ₂ PO ₄ , аморфная фаза
5	NH ₄ Fe(HPO ₄) ₂ , следы NH ₄ Fe ₂ (HPO ₄) ₂ OH·2H ₂ O, NH ₄ H ₂ PO ₄ , аморфная фаза

Полученные продукты представляют собой смеси дигидрофосфата аммония с гидрофосфатами и аммонийными фосфатами многовалентных металлов. Все изученные продукты синтеза содержат также аморфную фазу, которая, по всей видимости, состоит из нестехиометрических дигидрофосфатов. С учетом литературных данных все эти соединения предположительно должны обладать высокой огнезащитной эффективностью по отношению к текстильным материалам.

С целью получения огнезащитных составов, содержащих продукты нейтрализации в виде истинного раствора и коллоидных частиц, была проведена нейтрализация металлофосфатных растворов двухвалентных металлов до стадии начала помутнения растворов, не дожидаясь выпадения осадка. Для нейтрализации использовали составы:

- а) с 20 %-ным водным раствором аммиака;
- б) смесью 20 %-го водного раствора аммиака и 20 %-го водного раствора гидроксида калия в соотношении 1 : 2;
- в) 20 %-ным водным раствором Na₂CO₃;
- г) смесью 20 %-го водного раствора аммиака и 20 %-го водного раствора соды Na₂CO₃ в соотношении 1 : 1;
- д) смесью 20 %-го водного раствора аммиака, 20 %-го водного раствора гидроксида калия и 20 %-го водного раствора соды Na₂CO₃ в соотношении 1 : 1 : 1.

Применение более разбавленных растворов нейтрализующих агентов приводило к получению композиций с недостаточной для обработки текстильных материалов концентрацией. Синтез проводили по той же методике, добавляя нейтрализующий агент до начала появления в растворе легкой мути. Показатель рН среды полученных составов составлял 2–3. Массовые соотношения основных компонентов полученных продуктов синтеза представлены в таблице 3.

Таблица 3. – Массовые соотношения компонентов синтетических огнезащитных составов на основе аммонийных фосфатов двухвалентных металлов

Состав	Серия	Массовое соотношение компонентов	Нейтрализующий агент	рН
1	а	MgO : P ₂ O ₅ : NH ₃ = 1 : 10,65 : 1,87	NH ₃	2,5
1	б	MgO : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 10,65 : 1,32 : 1,25	NH ₃ + KOH, 1 : 2	2,5
1	в	MgO : P ₂ O ₅ : Na ₂ O = 1 : 10,65 : 3,56	Na ₂ CO ₃	3
1	г	MgO : P ₂ O ₅ : Na ₂ O : NH ₃ = 1 : 10,65 : 1,76 : 0,95	NH ₃ + Na ₂ CO ₃	3
1	д	MgO : P ₂ O ₅ : Na ₂ O : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 10,65 : 0,8 : 2,31 : 1,37	NH ₃ + KOH + Na ₂ CO ₃ , 1 : 1 : 1	3
2	а	CaO : P ₂ O ₅ : NH ₃ = 1 : 7,61 : 0,92	NH ₃	2
2	б	CaO : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 7,61 : 0,76 : 0,32	NH ₃ + KOH, 1 : 2	2,5
2	в	CaO : P ₂ O ₅ : Na ₂ O = 1 : 7,61 : 2,14	Na ₂ CO ₃	2,5
2	г	CaO : P ₂ O ₅ : Na ₂ O : NH ₃ = 1 : 7,61 : 0,79 : 1,38	NH ₃ + Na ₂ CO ₃ , 1 : 1	2
2	д	CaO : P ₂ O ₅ : Na ₂ O : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 7,61 : 0,38 : 1,1 : 0,66	NH ₃ + KOH + Na ₂ CO ₃ , 1 : 1 : 1	2,5
3	а	ZnO : P ₂ O ₅ : NH ₃ = 1 : 5,26 : 0,75	NH ₃	2
3	б	ZnO : P ₂ O ₅ : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 5,26 : 0,52 : 0,29	NH ₃ + KOH, 1 : 2	2
3	в	ZnO : P ₂ O ₅ : Na ₂ O = 1 : 5,26 : 1,12 : 3,72	Na ₂ CO ₃	2
3	г	ZnO : P ₂ O ₅ : Na ₂ O : NH ₃ = 1 : 5,26 : 1,07 : 0,94	NH ₃ + Na ₂ CO ₃ , 1 : 1	2
3	д	ZnO : P ₂ O ₅ : Na ₂ O : K ₂ O : NH ₃ = 1 : 5,26 : 0,65 : 1,87 : 1,2	NH ₃ + KOH + Na ₂ CO ₃ , 1 : 1 : 1	2

Азотфосфорсодержащие огнезащитные кальцийсодержащие композиции представляли собой прозрачные или слегка мутные жидкости. В некоторых составах, содержащих Ca и Zn, через некоторое время после нейтрализации выпадало небольшое количество осадка, в частности в составах 2а, 2б, 3а, 3б и 3д. При этом в составах на основе кальция осадок был объемный и мелкодисперсный, а на основе цинка – плотный и белый. Осадок удаляли из растворов путем фильтрования или декантации. Растворную часть композиций использовали для огнезащитной обработки арселоновых тканей.

На следующем этапе работы изучалась возможность применения полученных продуктов синтеза в качестве замедлителей горения для полиэфирных, смесовых и оксодиазольных текстильных материалов, их огнезащитная эффективность в зависимости от состава, рН и дисперсности. В таблицах 4 и 5 приведены данные по закреплению огнезащитной композиции на полиэфирной ткани и показатели устойчивости к горению полиэфирного материала, обработанного составами, полученными при различных значениях рН. Как видно из представленных в этих таблицах данных, наиболее высокую огнезащитную эффективность по отношению к полиэфирным текстильным материалам проявили составы 1В, 1Д, 2В, 1б, 1г, 1д, 2 б и 2д, содержащие магний и кальций, нейтрализованные смесями аммиака с гидроксидом калия и с содой, причем наименьшее время остаточного горения наблюдалось у составов 1д и 2д, нейтрализованных до рН 2,5–3 смесью трех компонентов (аммиака, гидроксида калия и карбоната натрия). При этом важно отметить, что количество антипирена, остающегося в образцах после стирки, весьма незначительно даже в случае их высокой устойчивости к горению, причем заметной корреляции между количеством оставшегося антипирена и огнестойкостью материала не наблюдается. Полученные данные позволяют предположить,

что огнезащитная эффективность новых композиций в большей степени связана не с количеством замедлителя горения, а с его составом, влияющим, очевидно, на способ взаимодействия с текстильной основой.

Таблица 4. – Устойчивость к горению полиэфирной ткани, обработанной азотфосфорсодержащими замедлителями горения с рН 4–5

Огнезащитный состав	Серия	Привес антипирена, %	Остаток антипирена после стирки, %	Время остаточного горения, с	Наличие горящих капель*
1	А	4,1	0,21	7	+
1	Б	5,5	0,72	16	+
1	В	4,7	0,35	2	–
1	Г	4,9	0,44	10	+
1	Д	5,3	0,52	3	–
2	А	7,7	0,33	9	+
2	Б	8,9	0,25	5	+
2	В	8,3	0,47	2	–
2	Г	8,5	0,36	Горит до кромки	+
2	Д	7,8	0,31	8	+
3	А	8,1	0,09	Горит до кромки	+
3	Б	9,2	0,07	12	+
3	В	8,4	0,07	16	+
3	Г	8,6	0,05	Горит до кромки	+
3	Д	9,0	0,08	–/–	+
4	А	8,8	0,02	–/–	+
4	Б	10,1	0,03	–/–	+
4	В	9,5	0,01	9	+
4	Г	8,9	0,04	–/–	+
4	Д	9,7	0,03	–/–	+
5	А	12,3	0,02	15	+
5	Б	13,5	0,02	Горит до кромки	+
5	В	12,7	0,01	–/–	+
5	Г	13,3	0,03	12	+
5	Д	12,9	0,01	8	+

Примечание: * «+» капли есть, «–» капель нет.

Таблица 5. – Устойчивость к горению полиэфирной ткани, обработанной азотфосфорсодержащими замедлителями горения с рН 2–3

Огнезащитный состав	Серия	Привес антипирена, %	Остаток антипирена после стирки, %	Время остаточного горения, с	Наличие горящих капель*
1	а	5,1	0,52	5	+
1	б	4,9	0,21	3	+
1	в	4,8	0,27	8	–
1	г	5,0	0,36	3	–
1	д	5,2	0,53	1	–
2	а	8,2	0,55	8	+
2	б	8,1	0,72	4	+
2	в	7,5	0,09	2	–
2	г	8,9	0,07	5	+
2	д	7,9	0,65	0	–
3	а	11,9	0,03	9	+
3	б	11,7	0,11	11	+
3	в	12,1	0,02	8	+
3	г	12,0	0,04	7	+
3	д	11,9	0,07	7	+

Примечание: * «+» капли есть, «–» капель нет.

Наиболее эффективные огнезащитные композиции (1д и 2д) были использованы для пропиточной обработки смесовых и арселоновых тканей. Кроме того, дополнительно синтезировали состав, содержащий одновременно кальций и магний (1 + 2д) и нейтрализованный

смесью аммиака, гидроксида калия и карбоната натрия. В таблице 6 приведены показатели устойчивости к горению тканей различных видов, обработанных наиболее эффективными замедлителями горения.

Таблица 6. – Устойчивость к горению огнезащищенных тканей различных видов

Ткань	Огнезащитная композиция	Привес антипирена, %	Остаток антипирена после стирки, %	Время самостоятельного горения, с	Время тления, с	Наличие горящих капель*
Смесовая ткань (77 % ПЭФ, 23 % хлопок)	1д	7,6	0,74	Горит до кромки	0	–
	2д	10,7	2,15	–/–	0	–
	1 + 2д	6,7	0,23	–/–	0	–
Смесовая ткань (49 % ПЭФ, 51 % хлопок)	1д	8,7	0,11	–/–	0	–
	2д	6,9	0,03	–/–	0	–
	1 + 2д	11,1	1,62	–/–	0	–
Арселон САК 100 %	1д	14,2	0,61	5	12	–
	2д	12,6	0,85	2	3	–
	1 + 2д	18,3	0,89	0	0	–

Примечание: * «+» капли есть, «–» капель нет.

Данные, представленные в таблице 6, свидетельствуют о том, что образцы смесовых тканей при обработке металлсодержащими синтетическими антипиренами в одну стадию не проявили устойчивости к горению, хотя эффект огнезащиты проявил себя в отсутствии тления и горящих капель, в то время как образцы оксодиазольной ткани показали высокую стойкость к горению, при этом наилучшую огнезащитную эффективность обеспечивала композиция, содержащая одновременно кальций и магний. Огнезащитную эффективность данного состава проверили по отношению к полиэфирной ткани и установили, что этот материал также обладает высокой устойчивостью к горению.

Следовательно, для дальнейших исследований с целью получения огнестойких текстильных материалов для защитной одежды целесообразно использовать полиэфирные или арселоновые ткани, а в качестве замедлителя горения при пропиточной обработке применять композицию, синтезированную из связок, содержащих совместно соединения Mg и Ca, нейтрализованную смесью растворов аммиака, гидроксида калия и карбоната натрия в массовом соотношении 1 : 1 : 1.

Для проверки предположения о химическом закреплении компонентов замедлителя горения в синтетической текстильной матрице методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии был проведен элементный анализ полиэфирной ткани, огнезащищенной данным составом (табл. 7).

Таблица 7. – Содержание компонентов замедлителя горения в огнезащищенной полиэфирной ткани, подвергнутой стирке

Компоненты	Al*	Si*	P	S	Ti*	Mn*	Mg	Ca
Содержание в исходном полиэфирном материале, %	0,042	0,035	0,000	0,000	1,106	0,087	0,000	0,012
Содержание в огнезащищенном образце после стирки, %	0,064	0,038	0,103	0,111	0,383	0,039	2,2	0,038

Примечание: * Al, Si, Ti и Mn являются техническими добавками при производстве полиэфирных волокон и тканей.

Результаты анализа показали, что в подвергнутой стирке огнезащищенной полиэфирной ткани присутствуют фосфор, магний, кальций, отсутствующие в исходном материале, что косвенно свидетельствует о химическом взаимодействии компонентов замедлителя горения с полимерной матрицей, поскольку те же элементы при модификации текстильных изделий другими неорганическими композициями азотфосфорсодержащих замедлителей горения в материале не обнаруживаются.

Заключение

Разработаны рецептуры и способы синтеза новых синтетических азотфосфорсодержащих неорганических замедлителей горения, модифицированных соединениями многовалентных металлов для пропиточной огнезащитной обработки текстильных материалов. Проведены испытания стабильности новых жидкостных замедлителей горения и их огнезащитной эффективности (а также ее устойчивости к стиркам) по отношению к полиэфирным, смесовым и арселоновым тканям. Установлено, что наиболее высокую огнезащитную эффективность по отношению к полиэфирной и арселоновой основе проявили составы, одновременно содержащие магний и кальций, нейтрализованные смесью растворов аммиака, гидроксида калия и соды в соотношении 1 : 1 : 1, состоящие из $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с примесью аморфной фазы. Доказано, что только композиции оптимального химического и фазового состава обеспечивают закрепление в текстильной матрице фосфора и азота – основных антипирлирующих агентов. Намечены направления дальнейших работ по совершенствованию состава пропиточных композиций по отношению к различным текстильным материалам.

Работа подготовлена в рамках выполнения заданий:

№ 2.1.07.01 «Разработка методов направленного синтеза фосфорсодержащих композиционных материалов (наноструктурированных, высокопористых) применимых в качестве замедлителей горения, термостойких материалов» государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», номер госрегистрации 20210514;

№ 3.2.1 «Разработать комплексные методы получения функциональных текстильных материалов для защитной одежды, обладающих огнестойкостью, электропроводностью, свето- и теплоотражающей способностью» государственной программы научных исследований «Цифровые и космические технологии, безопасность общества и государства» (подпрограмма «Безопасность общества и государства»), номер госрегистрации 20211789.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданова, В.В. Придание огнестойких и водонепроницаемых свойств термостойкой ткани «ОКСАЛОН» / В.В. Богданова [и др.] // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: материалы междунар. науч.-практ. конф., Минск, 22–24 мая 2001 г. / БГУ; ред.: А.Н. Кудряшов [и др.]. – Минск: БГУ, 2001. – С. 194–195.
2. Дмитракович, Н.М. Термостойкие ткани для производства материала верха специальной одежды от повышенных тепловых воздействий / Н.М. Дмитракович, Ю.Г. Русецкий, В.И. Ольшанский // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: материалы II Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 150-летию пожар. службы Респ. Беларусь, Минск, 23–25 июля 2003 г.: в 2 ч. / БГУ; ред.: А.Н. Кудряшов [и др.]. – Минск, 2003. – Ч. 2. – С. 82–83.
3. Кодолов, В.И. Замедлители горения полимерных материалов / В.И. Кодолов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.
4. Богданова, В.В. Устойчивая к стиркам огнезащитная отделка термостойкого волокна арселон / В.В. Богданова [и др.] // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: материалы II Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 150-летию пожар. службы Респ. Беларусь, Минск, 23–25 июля 2003 г.: в 2 ч. / НИИ пожар. безопасности и проблем чрезвычайн. ситуаций МЧС Респ. Беларусь; ред.: А.Н. Кудряшов [и др.]. – Минск, 2003. – Ч. 1. – С. 23–25.
5. Рева, О.В. Хемопривязка неорганических огнезащитных композиций к оксодиазольным материалам типа «арселон» / О.В. Рева, В.В. Богданова, А.Н. Назарович // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: материалы VIII Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 20-летию органов и подразделений по чрезвычайным ситуациям, Минск, 15–16 октября 2019 г.: в 2 ч. / НИИ ПБ и ЧС МЧС Беларуси; ред.: Ю.С. Иванов [и др.]. – Минск, 2019. – Ч. 2. – С. 189–198.

6. Богданова, В.В. Разработка устойчивой к стиркам огнезащитной отделки волокна и ткани на основе оксодиазольного полимера / В.В. Богданова [и др.] // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 6–8 июня 2007 г.: в 3 т. / М-во по чрезвычайн. ситуациям Респ. Беларусь; ред.: Э.Р. Бариев [и др.]. – Минск, 2007. – Т. 1. – С. 153–155.
7. Богданова, В.В. Синтез и физико-химические свойства фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония / В.В. Богданова, О.И. Кобец // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, вып. 10. – С. 1385–1399.
8. Антрапцева, Н.М. Исследование условий синтеза и физико-химических свойств двойных фосфатов цинка-кобальта: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Н.М. Антрапцева. – Киев, 1984. – 21 с.
9. Korösi, L. A layered titanium phosphate $Ti_2O_3(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ with rectangular morphology: Synthesis, structure, and cysteamine intercalation. / L. Kőrösi, S. Papp, I. Dékány // Chem. Mater. – 2010. – Vol. 22, Iss. 15. – P. 4356–4363. DOI: 10.1021/cm9034159.
10. Maslova, M.V. Comparison of The Sorption Kinetics of Lead(II) and Zinc(II) on Titanium Phosphate Ion-Exchanger / M.V. Maslova [et al.] // International Journal of Molecular Sciences – 2020. – Vol. 21, Iss. 2. – Article 447. DOI: 10.3390/ijms21020447.
11. Чудинова, Н.Н. Двойные фосфаты аммония-галлия / Н.Н. Чудинова, И. Грунце, Л.С. Гузеева // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1987. – Т. 23, № 4. – С. 616–621.
12. Liu, Y.H. Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: a review / Y.H. Liu, S. Kumar, J.-H. Kwag, C.S. Ra // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2013. – Vol. 88, Iss. 2. – P. 181–189. DOI: 10.1002/jctb.3936.
13. Pujana, A Synthesis, crystal structure and magnetic properties of $NH_4CuPO_4 \cdot H_2O$ / A. Pujana [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 1998. – Vol. 8, No. 4. – P. 1055–1060. DOI: 10.1039/A708238J.
14. Touaiher, M. Syntesis and structure of $NH_4CoPO_4 \cdot 6H_2O$ / M. Touaiher [et al.] // Annales de chimie science des materiaux. – 2001. – Vol. 26, No. 3. – Pp. 49–54. DOI: 10.1016/S0151-9107(01)80060-X.
15. Holdsworth, A.F. Low-Temperature Continuous Flow Synthesis of Metal Ammonium Phosphates / A.F. Holdsworth [et al.] // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8. – Article 13547. DOI: 10.1038/s41598-018-31694-x.
16. Горбовский, К.Г. Исследование влияния примесей на кинетику термического разложения минеральных удобрений на основе $(NH_4)_2HPO_4$ в собственной атмосфере / К.Г. Горбовский [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, вып. 7. – С. 913–924. DOI: 10.1134/S0044461818070010.
17. Асеева, Р.М. Горение полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
18. Антрапцева, Н.М. Изучение взаимодействия смеси растворов сульфатов цинка и кобальта с двухзамещенным фосфатом аммония / Н.М. Антрапцева, Л.Н. Щегров // Журнал неорган. химии. – 1983. – Т. 28, вып. 10. – С. 2523–2528.
19. Тураев, З. Исследование взаимодействия сульфатов меди, цинка и кобальта с монокальций-фосфатом при 30 и 80 °С / З. Тураев [и др.] // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. – 2020. – № 1 (67). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8611> – Дата доступа: 21.09.2021.
20. Комиссарова, Л.Н. Сложные фосфаты одно- и трехвалентных катионов / Л.Н. Комиссарова, М.Г. Жижин, А.А. Филаретов // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 8. – С. 707–740. DOI: 10.1070/RC2002v071n08ABEH000728.
21. Ещенко, Л.С. Взаимодействие в системе соль железа (III) – фосфорная кислота – мочевины – вода / Л.С. Ещенко [и др.] // Журнал неорган. химии. – 1982. – Т. 27, вып. 3. – С. 802–804.
22. Сычев, М.М. Неорганические клеи / М.М. Сычев; 2-е изд., перераб. и доп. – Ленинград: Химия, 1986. – 152 с.
23. Leong, Y.K. Metal ions solubility in plant phosphoric acid: degree of ammonia neutralization and temperature effects. / Y.K. Leong [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2008. – Vol. 47, Iss. 5. – P. 1380–1385. DOI: 10.1021/ie071099m.
24. Campbell, G.R. Ammonium phosphate slurry rheology and particle properties–The influence of Fe(III) and Al(III) impurities, solid concentration and degree of neutralization / G.R. Campbell [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2006. – Vol. 61, Iss. 17. – P. 5856–5866. DOI: 10.1016/j.ces.2006.05.010.

Синтез и исследование огнезащитных свойств новых металлофосфатных замедлителей горения для текстильных материалов, используемых в защитной одежде

Synthesis and investigation the flame-retardant properties of new metallophosphate burning retardants for textile materials used in protective clothing

Рева Ольга Владимировна

кандидат химических наук, доцент

Государственное учреждение образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь», кафедра процессов горения и взрыва, профессор

Адрес: ул. Машиностроителей, 25, 220118, г. Минск, Беларусь

Email: volha107@rambler.ru

ORCID: 0000-0003-4006-8678

Olga V. Reva

PhD in Chemical Sciences, Associate Professor

State Educational Establishment «University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus», Chair of the processes of combustion and explosion, Professor

Address: Mashinostroiteley str., 25, 220118, Minsk, Belarus

Email: volha107@rambler.ru

ORCID: 0000-0003-4006-8678

Богданова Валентина Владимировна

доктор химических наук, профессор

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», лаборатория огнетушащих материалов, заведующий лабораторией

Адрес: ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Email: bogdanova@bsu.by

ORCID: 0000-0002-8557-9925

Valentina V. Bogdanova

Grand PhD in Chemistry Sciences, Professor

Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Laboratory of Fire Extinguishing Materials, Head of the Laboratory

Address: Leningradskaya str., 14, 220006, Minsk, Belarus

Email: bogdanova@bsu.by

ORCID: 0000-0002-8557-9925

Шукело Зоя Витальевна

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», лаборатория огнетушащих материалов, ведущий химик

Адрес: ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Shukelo Z. Vitalievna

Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Laboratory of Fire Extinguishing Materials, Leading Chemist

Address: Leningradskaya str., 14, 220006, Minsk, Belarus

Назарович Андрей Николаевич

Государственное учреждение образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь», кафедра пожарной безопасности, преподаватель

Адрес: ул. Машиностроителей, 25, 220118, г. Минск, Беларусь

Email: nazarovich.andry@gmail.com

ORCID: 0000-0002-2547-4806

Andrei N. Nazarovich

State Educational Establishment «University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus», Chair of Fire Safety, Lecturer

Address: Mashinostroiteley str., 25, 220118, Minsk, Belarus

Email: nazarovich.andry@gmail.com

ORCID: 0000-0002-2547-4806

Кобец Ольга Игоревна

кандидат химических наук

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», лаборатория огнетушащих материалов, ведущий научный сотрудник

Адрес: ул. Ленинградская, 14,
220006, г. Минск, Беларусь

Email: kobetsoi@mail.ru

ORCID: 0000-0002-6702-7430

Olga I. Kobets

PhD in Chemical Sciences

Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Laboratory of Fire Extinguishing Materials, Leading Researcher

Address: Leningradskaya str., 14,
220006, Minsk, Belarus

Email: kobetsoi@mail.ru

ORCID: 0000-0002-6702-7430

DOI: <https://doi.org/10.33408/2519-237X.2021.5-4.402>

SYNTHESIS AND INVESTIGATION THE FLAME-RETARDANT PROPERTIES OF NEW METALLOPHOSPHATE BURNING RETARDANTS FOR TEXTILE MATERIALS USED IN PROTECTIVE CLOTHING

Reva O.V., Bogdanova V.V., Shukelo Z.V., Nazarovich A.N., Kobets O.I.

Purpose. To develop the compounds and synthesis conditions for compositions, based on ammonium phosphates of multivalent metals with high flame-retardant efficiency in relation to polyester and oxodiazole textile materials.

Methods. To obtain ammonium metallophosphates, a sol-gel method of synthesis from solutions was used, which allows to obtain the products with high degree of dispersion and to regulate the structure of the resulting salts. The phase and chemical composition of the obtained products was determined using X-ray fluorescence spectroscopy on an Epsilon 1 PANalytical device. Determination of the fire protection level the fabrics, impregnated with flame retardant, was carried out according to STB 11.03.02-2011.

Findings. Conditions of production the synthetic flame retardants, based on phosphates of two- and three-valent metals-ammonium with regulated properties, depending on the synthesis conditions have been developed. Stability tests of new liquid combustion retardants and their flame-retardant efficiency (as well as its resistance to washing) in relation to polyester, mixed and oxodiazole fabrics have been carried out. The factors determining their flame-retardant effectiveness in relation to textile materials of various nature used for protective clothing were identified. It was found that the highest flame-retardant efficiency in relation to polyester and oxodiazole bases was shown by compositions simultaneously containing magnesium and calcium, neutralized by a mixture of solutions of ammonia, potassium hydroxide and sodium carbonate in a ratio of 1 : 1 : 1; consisting of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with an amorphous phase. It has been proved that only variants of bonding of optimal chemical and phase composition ensure the fixation of phosphorus and nitrogen, the main burning protection agents, in the textile matrix.

Application field of research. Production of effective non-toxic inorganic fire retardants and fire-resistant textile materials from synthetic fibers that are modified by these retardants.

Keywords: combustion retardants, textile materials, polyester and oxodiazole fabrics, ammonium metal phosphates, flame retardant properties.

(The date of submitting: October 26, 2021)

REFERENCES

1. Bogdanova V.V., Shukelo Z.V., Rusetsky Yu.G., Stepantseva N.I. Pridanie ognestoykikh i vodonepronitsaemykh svoystv termostoykoy tkani «OKSALON» [Imparting fire-resistant and waterproof properties of heat-resistant fabric «OXALON»]. *Proc. Intern. scientific-practical conf. «Chrezvychaynye situatsii: preduprezhdenie i likvidatsiya», Minsk, May 22–24.* Minsk: BSU, 2001. Pp. 194–195. (rus)
2. Dmitrakovich N.M., Rusetsky Yu.G., Olshansky V.I. Termostoykie tkani dlya proizvodstva materiala verkha spetsial'noy odezhdy ot povyshennykh teplovykh vozdeystviy [Heat-resistant fabrics for the production of the upper material of special clothing protecting from increased thermal effects]. *Proc. II Intern. scientific-practical conf. dedicated to the 150th anniversary of the Fire Service of the Republic of Belarus «Chrezvychaynye situatsii: preduprezhdenie i likvidatsiya», Minsk, July 23–25.* In 2 parts. Minsk: BSU, 2003. Part 2. Pp. 82–83. (rus)
3. Kodolov V.I. *Zamedliteli goreniya polimernykh materialov [Fire retardants for polymer materials].* Moscow: Chemistry, 1980. 274 p. (rus)
4. Bogdanova V.V., Shukelo Z.V., Rusetsky Yu.G., Stepantseva N.I. Ustoychivaya k stirkam ognezashchitnaya otdelka termostoykogo volokna arselon [Wash-resistant flame-retardant finish of heat-resistant fiber arselon]. *Proc. II Intern. scientific-practical conf. dedicated to the 150th anniversary of the Fire Service of the Republic of Belarus «Chrezvychaynye situatsii: preduprezhdenie i likvidatsiya», Minsk, July 23–25.* In 2 parts. Research Institute of Fire Safety and Emergencies of the MES of Belarus. Minsk, 2003. Part 1. Pp. 23–25. (rus)
5. Reva O.V., Bogdanova V.V., Nazarovich A.N. Khemoprivyazka neorganicheskikh ognezashchitnykh kompozitsiy k oksodiazol'nym materialam tipa «arselon» [Chemo-binding of inorganic fire-protective compositions to oxodiazole materials of the «arselon» type]. *Proc. VIII Intern. scientific-practical conf.*

- dedicated to the 20th anniversary of the bodies and departments of emergency situations «Chrezvychaynye situatsii: preduprezhdenie i likvidatsiya», Minsk, October 15–16. In 2 parts. Research Institute of Fire Safety and Emergencies of the MES of Belarus. Minsk, 2019. Part 1. Pp. 189–198. (rus)*
6. Bogdanova V.V., Shukelo Z.V., Radkevich L.V., Nikityuk A.F. Razrabotka ustoychivoy k stirkam ogneshchitnoy otdelki volokna i tkani na osnove oksodiazol'nogo polimera [Development of a wash-resistant flame-retardant fiber and fabric finish based on an oxodiazole polymer]. *Proc. IV Intern. scientific-practical conf. «Chrezvychaynye situatsii: preduprezhdenie i likvidatsiya», Minsk, June 6–8. In 3 parts. Research Institute of Fire Safety and Emergencies of the MES of Belarus. Minsk, 2007. Part 1. Pp. 153–155. (rus)*
 7. Bogdanova V.V., Kobets O.I. Synthesis and physicochemical properties of Di- and trivalent metal-ammonium phosphates]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014. Vol. 87, No. 10. Pp. 1387–1401. DOI: 10.1134/S1070427214100012.
 8. Anthrap'tseva N.M. Issledovanie usloviy sinteza i fiziko-khimicheskikh svoystv dvoynykh fosfatov tsinka-kobal'ta [Investigation of synthesis conditions and physicochemical properties of double zinc-cobalt phosphates]. PhD in chemical sci. diss. Synopsis: 02.00.01. Kiev, 1984. 21 p. (rus)
 9. Korösi L., Papp S., Dékány I. A layered titanium phosphate $Ti_2O_3(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ with rectangular morphology: Synthesis, structure, and cysteamine intercalation. *Chemistry of Materials*, 2010. Vol. 22, Iss. 15. Pp. 4356–4363. DOI: 10.1021/cm9034159.
 10. Maslova M.V., Ivanenko V.I., Yanicheva N.Yu., Mudruk N.V. Comparison of The Sorption Kinetics of Lead(II) and Zinc(II) on Titanium Phosphate Ion-Exchanger. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020. Vol. 21, Iss. 2. Article 447. DOI: 10.3390/ijms21020447.
 11. Chudinova N.N., Gruntse I., Guzeeva L.S. Dvoynye fosfaty ammoniya-galliya [Double ammonium-gallium phosphates]. *Izvestiya akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1987. Vol. 23, No. 4. Pp. 616–621. (rus)
 12. Liu Y.H., Kumar S., Kwag J.-H., Ra C.S. Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013. Vol. 88, No. 2. Pp. 181–189. DOI: 10.1002/jctb.3936.
 13. Pujana A., Pizarro J.L., Lezama L., Goñi A., Arriortua M.I., Rojo T. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of $NH_4CuPO_4 \cdot H_2O$. *Journal of Materials Chemistry*, 1998. Vol. 8, No. 4. Pp. 1055–1060. DOI: 10.1039/A708238J.
 14. Touaiher M., Bettach M., Benkhouja K., Zahir Md.H. Syntesis and structure of $NH_4CoPO_4 \cdot 6H_2O$. *Chemistry. Annales De Chimie-science Des Materiaux*, 2001. Vol. 26, No. 3. Pp. 49–54. DOI: 10.1016/S0151-9107(01)80060-X.
 15. Holdsworth A.F., Eccles H., Halman A.M., Mao R., Bond G. Low-Temperature Continuous Flow Synthesis of Metal Ammonium Phosphates. *Scientific Reports*, 2018. Vol. 8. Article 13547. DOI: 10.1038/s41598-018-31694-x.
 16. Gorbovskiy K.G., Kazakov A.I., Norov A.M., Mikhaylichenko A.I. Effect of Impurities on Thermal Decomposition Kinetics of Mineral Fertilizers Based on $(NH_4)_2HPO_4$ in Self-Generated Atmosphere. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018. Vol. 91, Iss. 7. Pp. 1057–1067. (rus) DOI: 10.1134/S1070427218070017.
 17. Aseeva R.M., Zaikov G. E. *Gorenie polimernykh materialov [Combustion of polymeric materials]*. Moscow: Nauka, 1981. 280 p. (rus)
 18. Antraptseva N.M., Shchegrov L.N. Izuchenie vzaimodeystviya smesi rastvorov sul'fatov tsinka i kobal'ta s dvukhzameshchennym fosfatom ammoniya [Studying the interaction of a mixture of solutions of zinc and cobalt sulfates with two-substituted ammonium phosphate]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, 1983. Vol. 28, Iss. 10. Pp. 2523–2528. (rus)
 19. Turaev Z. Shamshidinov I.T., Usmanov I.I. Mamadaliev Sh.M. Issledovanie vzaimodeystviya sul'fatov medi, tsinka i kobal'ta s monokal'tsiy-fosfatom pri 30 i 80 °C [Study of the interaction of copper, zinc and cobalt sulfates with monocalcium phosphate at 30 and 80°C]. *Universum: Khimiya i biologiya*, 2020. Vol. 1, No. 67. Available at: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8611> (accessed: September 21, 2021). (rus)
 20. Komissarova L.N. Zhizhin M.G., Filaretov A.A. Slozhnye fosfaty odno- i trekhvalentnykh kationov [Complex phosphates containing mono- and trivalent cations]. *Russian Chemical Reviews*, 2002. Vol. 71, No. 8. Pp. 707–740. (rus). DOI: 10.1070/RC2002v071n08ABEH000728.

21. Eshchenko L.S., Pechkovskiy V.V., Prodan I.E., Militsina N.B. Vzaimodeystvie v sisteme sol' zheleza (III) – fosfornaya kislota – mochevina – voda [Interaction in the system of iron salt (III) – phosphoric acid – urea – water]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, 1982. Vol. 27, Iss. 3. Pp. 802–804. (rus)
22. Sychev M.M. *Neorganicheskie klei [Inorganic adhesives]*. Leningrad: Khimiya, 1986. 152 p. (rus)
23. Leong Y.K., Sganzerla M., Berndt C.C. Campbell G.R. Metal ions solubility in plant phosphoric acid: degree of ammonia neutralization and temperature effects. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008. Vol. 47, Iss. 5. Pp. 1380–1385. DOI: 10.1021/ie071099m.
24. Campbell G.R., Leong Y.K., Berndt C.C., Liow J.L. Ammonium phosphate slurry rheology and particle properties – The influence of Fe(III) and Al(III) impurities, solid concentration and degree of neutralization. *Chemical Engineering Science*, 2006. Vol. 61, No. 17. Pp. 5856–5866. DOI: 10.1016/j.ces.2006.05.010.