

## ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНОГО СОСТАВА МЕТАЛЛОФОСФАТНЫХ ОГНЕЗАМЕДЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ И МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА УСТОЙЧИВОСТЬ ОГНЕЗАЩИТНОЙ ОТДЕЛКИ ПОЛИЭФИРНЫХ ТКАНЕЙ К ГИДРОЛИЗНОЙ ОБРАБОТКЕ

Богданова В.В., Кобец О.И., Рева О.В.

*Цель.* Разработка рецептурного состава металлофосфатных огнезамедлительных систем (ОЗС) в виде устойчивых коллойдосодержащих растворов и исследование влияния модифицирующих добавок на устойчивость огнезащитной отделки полиэфирных тканей к гидролизной обработке (стирке).

*Методы.* Золь-гель метод синтеза металлофосфатных ОЗС, лабораторные и стандартные методики огнезащитной отделки, гидролизной обработки и огневых испытаний образцов полиэфирных тканевых материалов, просвечивающая электронная микроскопия, комплексный термический анализ (дифференциальная сканирующая калориметрия – ДСК и термогравиметрия – ТГ).

*Результаты.* Золь-гель методом получены ОЗС на основе металлофосфатных кислот концентрированных растворов (связок). Определены условия синтеза – природа и соотношения основных компонентов Ме-фосфатных связок (Ме – Са, Sn, Al, Zn или Ва), концентрация нейтрализующих агентов (NaHCO<sub>3</sub> или NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) и модификаторов (полиакриламид (ПАА), коллоидный раствор SnCl<sub>2</sub>, гексаметиленetetрамин (ГМТА), NH<sub>4</sub>Cl, карбамид (КМ)), кислотность среды, позволяющие получить ОЗС в виде агрегативно устойчивых растворов. Показано, что достижение стойкого к гидролизной обработке огнезащитного эффекта обусловлено прочным закреплением на ткани замедлителей горения на основе Са-фосфатной связки в присутствии отобранных модифицирующих добавок – диспергирующей и/или медиативной (ПАА и/или водный коллоидный раствор SnCl<sub>2</sub>). Лучшему закреплению эффективных модифицированных ОЗС способствует наличие в их растворах нанодисперсных (10–20 нм) соединений кальция и олова. Стойкость к гидролизной обработке огнезащитной отделки подтверждена данными ДСК и ТГ: для огнезащищенной модифицированным составом ткани (как после гидролизной обработки, так и без нее) снижается суммарное тепловыделение (до 1,5 раз) с одновременным уменьшением общей потери массы образцов по сравнению с исходным полиэфирным тканевым материалом.

*Область применения исследований.* Экспериментальные данные могут быть использованы для придания устойчивой к гидролизной обработке огнезащитной отделки полиэфирным тканевым материалам низкой плотности. Полученные результаты позволяют определить пути регулирования эффективности известных и разрабатываемых новых фосфатных ОЗС для устойчивой к стиркам огнезащитной отделки полиэфирных тканей.

*Ключевые слова:* металлофосфатные огнезамедлительные системы, модифицирующие добавки, полиэфирный тканевый материал, огнезащитная отделка, гидролизная обработка.

(Поступила в редакцию 1 октября 2024 г.)

### Введение

Большинство выпускаемых промышленностью химических волокон (в том числе полиэфирных) и текстильных материалов на их основе легковоспламеняемы и способны к распространению пламени. Для снижения пожарной опасности текстильных материалов в настоящее время применяют такие основные методы, как синтез новых негорючих волокнообразующих полимеров, химическую модификацию существующих полимеров, введение в полимеры на стадии получения или переработки замедлителей горения – антипиренов, поверхностную отделку волокон, текстильных материалов и изделий огнезащитными составами, а также сочетание этих способов [1; 2].

Наиболее простым и экономичным методом увеличения огнестойкости различных тканых материалов из полиэфирных, хлопчатобумажных или смесовых волокон при сохранении их физико-химических свойств является поверхностная отделка готовых тканей растворами ОЗС [1; 3]. Основными критериями выбора соединений и композиций для огнезащитной отделки текстильных материалов являются следующие: способность к образованию устойчивых растворов, в том числе коллоидных, нетоксичность, высокая эффективность огнезащитного действия при достаточно невысоких концентрациях [4–6]. Одновременно от ОЗС требуется хорошая адгезионная способность, усиливающая закрепление антипирена на ткани, что позволяет сохранить устойчивость к гидролизной обработке (стирке) [7]. Кроме того, огнезащитные составы не должны изменять внешний вид текстильного материала и прочностные свойства и быть экономически доступными. С учетом экологических требований указанным критериям в наибольшей степени отвечают азот-фосфорсодержащие соединения, а также антипиреновые композиции на их основе, содержащие дополнительно элементы-синергисты (галогены, металлы и/или бор) [3; 8; 9].

На основании литературных и ранее полученных экспериментальных данных установлено, что фосфаты металлов-аммония служат основой эффективных и экономичных ОЗС для целлюлозосодержащих, пенополиуретановых, а также нетканых полиэфирных материалов и оксадиазольных тканей [10–13]. Эти ОЗС экологически безопасны и могут быть синтезированы из доступного минерального сырья [14]. К тому же продукты синтеза, содержащие фосфаты двух-, трехвалентных металлов, полученные золь-гель методом, образуют большое количество соединений, состав и свойства которых возможно регулировать, изменяя соотношения и природу компонентов, их концентрацию, порядок введения реагентов в реакционную смесь, температуру, кислотность ( $pH$ ) среды [10; 15]. Кроме того, при введении в реакционную смесь катионов поливалентных металлов может быть снижено дымовыделение при горении огнезащищенных тканых материалов [16].

Для огнезащитной обработки тканей ОЗС на основе металлофосфатов желательно получать в виде водных коллоидосодержащих растворов, проявляющих хороший смачивающий эффект в отношении тканого материала, обладающих удовлетворительными адгезионными свойствами и способностью к пленкообразованию [4]. При обработке тканей растворами ОЗС также необходимо регулировать их кислотность в сторону более нейтральных значений ( $pH \sim 4,5-5,5$ ), т.к. кислые химические реагенты в сочетании с температурным воздействием, как правило, применяемом в технологии придания тканым материалам требуемой огнестойкости, могут ухудшать физико-механические свойства полиэфирных волокон ткани из-за изменения их надмолекулярной структуры. Однако при  $pH 5$  и выше металлофосфатные продукты синтеза, содержащие катионы кальция, магния и/или цинка, как показано в результате предыдущих исследований [13], обычно являются агрегативно неустойчивыми суспензиями, которые при старении расслаиваются с выпадением осадка. Из-за этого после гидролизной обработки (стирки) огнезащищенных тканых образцов в результате плохой адгезии суспензий и их вымывания с поверхности полиэфирных материалов можно ожидать снижение эффекта огнезащиты.

Цель данной статьи заключалась в разработке рецептурного состава металлофосфатных огнезамедлительных систем в виде устойчивых коллоидосодержащих растворов и исследовании влияния модифицирующих добавок на устойчивость огнезащитной отделки полиэфирных тканей к гидролизной обработке (стирке).

### Основная часть

**Методика эксперимента.** Объектами исследований являлись ОЗС (табл. 1), полученные на основе устойчивых концентрированных кислых металлофосфатных растворов (связок), нейтрализованных растворами различных щелочных агентов индивидуально или в смеси ( $\text{NaHCO}_3$ ;  $\text{NaHCO}_3 + \text{KHCO}_3$ ;  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaOH}$ ;  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ ) до

достижения  $pH$  1–5. Металлофосфатные связки – кальций-фосфатная (Ca-Ф), олово-фосфатная (Sn-Ф), кальций-олово-фосфатная (Ca, Sn-Ф), алюминий-цинк-олово-фосфатная (Al, Zn, Sn-Ф), барий-фосфатная (Ba-Ф) получены при взаимодействии оксидов, гидроксидов или растворимых солей соответствующих металлов с фосфорной кислотой. В ходе синтеза ОЗС в реакционную смесь вводили также различные модифицирующие агенты. Нейтрализацию связок проводили таким образом, чтобы были получены ОЗС в виде агрегатно устойчивых растворов для увеличения их адгезионной способности и сохранения удовлетворительных эксплуатационных свойств полиэфирной ткани (прочность, мягкость, внешний вид).

Таблица 1. – Химический состав, введенные модифицирующие агенты, кислотность и агрегативная устойчивость ОЗС

Обозначение состава	Молярные соотношения основных компонентов ОЗС CaO : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : ZnO : BaO : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Na <sub>2</sub> O : K <sub>2</sub> O : CO <sub>2</sub> : NH <sub>3</sub> : : SnO : HCl : SiO <sub>2</sub>	Модифицирующий агент / $pH$	Примечания <sup>3</sup>
ОЗС-1А	1 : 0 : 0 : 0 : 3 : 0,42 : 0 : 0,82 : 0 : 0 : 0 : 0	- / $pH$ 0	Р
ОЗС-2А	1 : 0 : 0 : 0 : 3 : 0,82 : 0 : 1,64 : 0 : 0 : 0 : 0	- / $pH$ 3	С (ос.)
ОЗС-3А	1 : 0 : 0 : 0 : 3 : 0,42 : 1,97 : 1,64 : 0 : 0 : 0 : 0	- / $pH$ 3	С (ос.)
ОЗС-4А	1 : 0 : 0 : 0 : 3 : 0,49 : 0 : 0,82 : 0,16 <sup>1</sup> : 0 : 0 : 0	Na-ЭДТА / $pH$ 0	С (ос.)
ОЗС-5А	1 : 0 : 0 : 0 : 3 : 0,42 : 0 : 0,82 : 0 : 0 : 0 : 0	ПАА / $pH$ 0	Р (мут.)
ОЗС-6А	1 : 0 : 0 : 0 : 3,1 : 0,42 : 1,97 : 4,76 : 0 : 0,7 : 1,4 <sup>2</sup> : 0	SnCl <sub>2</sub> (ИПС) / $pH$ 3	Р (мут.)
ОЗС-7А	1 : 0 : 0 : 0 : 3,1 : 0,42 : 0 : 0,82 : 0 : 0,7 : 2,1 <sup>2</sup> : 0	SnCl <sub>2</sub> (в.) / $pH$ 1	Р (мут.)
ОЗС-8А	1 : 0 : 0 : 0 : 3,1 : 0,42 : 0 : 0,82 : 0 : 1,05 : 3,2 <sup>2</sup> : 0	SnCl <sub>2</sub> (в.) / $pH$ 0	Р
ОЗС-9А	1 : 0 : 0 : 0 : 3,1 : 0,42 : 0 : 0,82 : 0 : 0,7 : 2,1 <sup>2</sup> : 0	SnCl <sub>2</sub> (в.), ПАА / $pH$ 1	Р
ОЗС-1Б	0 : 0 : 0 : 0 : 6,74 : 0 : 0 : 0 : 4,45 : 0,5 : 3 : 0	ПАА / $pH$ 1	Р
ОЗС-2Б	0 : 0 : 0 : 0 : 6,74 : 0,43 : 0 : 0,86 : 2,97 : 0,5 : 3 : 0	ПАА / $pH$ 2	С
ОЗС-3Б	0 : 0 : 0 : 0 : 6,74 : 0 : 0 : 0 : 3,96 : 0,5 : 3 : 3	ПАА, ЖС / $pH$ 2	С
ОЗС-4Б	0 : 0 : 0 : 0 : 6,74 : 0 : 0 : 0 : 5,75 : 0,5 : 3 : 3	ПАА, ЖС / $pH$ 5	С
ОЗС-1В	0,67 : 0 : 0 : 0 : 6,33 : 0,89 : 0 : 0,89 : 13,2 <sup>1</sup> : 0,33 : 0,16 : 0	ГМТА, КМ, ПАА / $pH$ 1	Р
ОЗС-2В	0,67 : 0 : 0 : 0 : 6,33 : 0,89 : 0 : 0,89 : 0,64 <sup>1</sup> : 0,33 : 0,16 : 0	КМ, ПАА / $pH$ 2	С
ОЗС-3В	0,67 : 0 : 0 : 0 : 6,33 : 0,89 : 0 : 0,89 : 5,77 <sup>1</sup> : 0,33 : 0,16 : 0	ГМТА, ПАА / $pH$ 2	С
ОЗС-4В	0,67 : 0 : 0 : 0 : 6,33 : 0,89 : 0 : 0,89 : 3,54 <sup>1</sup> : 0,33 : 0,16 : 0	ДЭТА, ПАА / $pH$ 2	С
ОЗС-1Г	0 : 0,25 : 0,5 : 0 : 4,73 : 0 : 0 : 0 : 5,4 : 0,25 : 0,8 <sup>2</sup> : 0	- / $pH$ 1	Р
ОЗС-2Г	0 : 0,25 : 0,5 : 0 : 4,73 : 2,26 : 0 : 4,52 : 0 : 0,25 : 0,8 <sup>2</sup> : 0	- / $pH$ 1	Р (св.), С (9 д.)
ОЗС-3Г	0 : 0,25 : 0,5 : 0 : 4,73 : 2,81 : 0 : 0 : 0 : 0,25 : 0,8 <sup>2</sup> : 0	- / $pH$ 1	Р (св.), С (7 д.)
ОЗС-4Г	0 : 0,25 : 0,5 : 0 : 4,73 : 1,94 : 0 : 0 : 5,26 : 0,25 : 0,8 <sup>2</sup> : 0	- / $pH$ 1	С
ОЗС-1Д	0 : 0 : 0 : 1 : 1,4 : 0 : 0 : 0 : 3,19 <sup>1</sup> : 0 : 0,94 <sup>2</sup> : 0	ПАА, NH <sub>4</sub> Cl, ГМТА / $pH$ 0–1	Р
ОЗС-2Д	0 : 0 : 0 : 1 : 1,4 : 0 : 0 : 0 : 6,51 <sup>1</sup> : 0 : 0,94 <sup>2</sup> : 0	ПАА, NH <sub>4</sub> Cl, ГМТА / $pH$ 5	С

Примечание. <sup>1</sup> Суммарное содержание азота в пересчете на NH<sub>3</sub>.

<sup>2</sup> Суммарное содержание хлора в пересчете на HCl.

<sup>3</sup> Обозначения: С – суспензия; Р – раствор; Р (св.) – свежесинтезированный раствор; ос. – осадок; мут. – мутный раствор; С (9 д.) – раствор, превращающийся в суспензию через 9 дней.

Огнезащитная отделка ткани состояла из следующих стадий: подготовки тканого материала (образцы полиэфирной ткани с поверхностной плотностью 65 г/м<sup>2</sup> размером 7×14 см), отмывки ткани, приготовления рабочего раствора ОЗС, пропитки образцов раствором ОЗС (25–30 %), отжима, сушки и термофиксации при температурах 130 и 220 °С в течение 15 и 2 мин соответственно. Гидролизную обработку (стирку) огнезащищенных образцов проводили в растворе моющего средства (5 г/л, 40 °С) с последующим полосканием в холодной воде. Перед и после гидролизной обработки определяли остаточное содержание антипирена на образце.

Огневые испытания образцов огнезащитной полиэфирной ткани проводили в соответствии с СТБ 11.03.02.–2010 (п. 6.6.7)<sup>1</sup>: в течение 5 с образец ткани поджигали с помощью газовой горелки, расположенной под углом 60 °С к его нижней кромке. Образец считали выдержавшим огневые испытания, если после отнятия пламени время его самостоятельного горения не превышало 5 с, одновременно фиксировали случаи прогорания до одной из кромок, образования горящих капель, среднюю длину обугленной части на образце.

Дисперсность растворов ОЗС исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе марки LEO 906E. Образцы для ПЭМ-исследования препа-рировали прямым методом нанесения раствора ОЗС на коллодиевую пленку-подложку. Рентгенофазовый анализ ОЗС в виде порошков проводили на дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{CuK}_\alpha$  - излучение). Идентификацию кристаллических фаз проводили с использованием программного обеспечения ICDD [17]. Комплексный термический анализ (ДСК, ТГ) исходных и огнезащитных образцов ткани проводили с использованием прибора Netzsch STA 449C Jupiter со скоростью нагрева 10 °С/мин в атмосфере азот/кислород (80/20) в интервале температур 30–600 °С. Суммарное тепловыделение ( $\Sigma Q_{\text{экзо}}$ , Дж/г) исследуемых образцов определяли при обработке соответствующих кривых ДСК по площади комплексных пиков экзотермических эффектов с помощью программного приложения к прибору.

**Результаты исследования и их обсуждение.** На первой стадии исследования по приданию полиэфирной ткани огнестойких свойств проводили синтез N-P-Me-содержащих (где Me – Ca, Sn, Al, Zn) огнезащитных составов и изучали их агрегативную устойчивость в зависимости от рецептурного состава металлофосфатной связки, природы нейтрализующих, модифицирующих агентов и кислотности среды (*pH*). В таблице 1 представлен химический состав нескольких серий (А–Д) синтезированных продуктов в виде молярного соотношения основных компонентов ОЗС в пересчете на оксиды или гидриды.

Составы серии А (табл. 1, ОЗС-1А – ОЗС-9А) получены на основе связки Са-Ф. Из данных таблицы 1 следует, что для большинства продуктов синтеза характерна кислотность с *pH* 0–1. Установлено, что увеличение содержания нейтрализующих агентов ( $\text{NaHCO}_3$  индивидуально или в смеси с  $\text{KHCO}_3$ ) с одновременным увеличением показателя кислотности до *pH* 3–5 приводило к образованию расслаивающихся суспензий вместо растворов и выпадению нерастворимого аморфного осадка фосфатов кальция. Безрезультатной была попытка перевести образующиеся нерастворимые формы соединений кальция в раствор с помощью комплексообразователя Na-ЭДТА (ОЗС-4А). Введением в составы на заключительной стадии синтеза модифицирующих добавок – медиативного агента (коллоидного раствора  $\text{SnCl}_2$  в растворе  $\text{HCl}$  или изопропанол (ИПС; 2-метилэтанол)) и/или водорастворимого полимера (5 %-й раствор полиакриламида – ПАА) в готовые ОЗС-5А – ОЗС-9А были получены составы в виде растворов, но с показателями кислотности не выше *pH* 0–3. Модифицирующую добавку  $\text{SnCl}_2$  вводили на основании литературных данных о том, что промежуточный (медиативный) слой оловосодержащих коллоидных частиц при обработке нетканых полиэфирных материалов способствовал хемосорбции антипиренов, а также об использовании соединений олова индивидуально или в смеси с другими добавками в качестве протравы перед крашением шерсти, шелка и хлопка [18; 19]. Раствор ПАА, являющийся полимерным электролитом, при невысоких концентрациях может служить стабилизатором коллоидосодержащих растворов [20] и одновременно может обладать адгезионными свойствами к волокнистым и тканым материалам благодаря способности макромолекул образовывать в концентрированных растворах ассоциаты коллоидных размеров [21]. Предполагалось, что благодаря физико-химическим свойствам модификаторов может быть снижена вымываемость антипиренов после стирки обработанной ими ткани и сохранится эффективность огнезащитной отделки.

<sup>1</sup> Система стандартов пожарной безопасности средства огнезащитные общие технические требования и методы испытаний: СТБ 11.03.02.–2010. – Введ. 01.07.2011. – Минск: Госстандарт Респ. Беларусь, 2010. – 20 с.

Продукты синтеза серии Б (ОЗС-1Б – ОЗС-4Б) получены на основе олово-фосфатной связки (Sn-Ф). В качестве нейтрализующих агентов в их синтезе использовали раствор аммиака индивидуально или в смеси с  $\text{NaHCO}_3$ . На стадии нейтрализации в ОЗС в качестве модификаторов добавляли растворы ПАА и/или силиката натрия (жидкого стекла (ЖС)). ЖС, используемое ранее [22] в синтезе огнезащитных составов для целлюлозосодержащих и древесных материалов в качестве загущающего и диспергирующего агента, в синтезе ОЗС серии Б применяли для регулирования агрегативной устойчивости продуктов синтеза и усиления их адсорбционной способности к полиэфирной ткани. Одновременно ЖС являлось дополнительным щелочным нейтрализующим агентом, снижающим pH раствора. Из составов серии Б в виде устойчивого прозрачного раствора получен ОЗС-1Б с  $pH$  1. Составы с более высоким  $pH$  представляли собой суспензии.

Составы серии В (ОЗС-1В – ОЗС-4В) получены на основе связки Ca, Sn-Ф, нейтрализованной раствором  $\text{NaHCO}_3$ . В качестве модифицирующих агентов использовали ПАА и различные амины (ГМТА, КМ, диэтилететрамин (ДЭТА)) индивидуально или в смеси (ГМТА + КМ), которые одновременно служили нейтрализующими агентами. Применение аминов в синтезе ОЗС обосновывалось их способностью к образованию в растворе комплексных соединений с фосфатами, которые в условиях температурного воздействия образуют на поверхности защищаемого материала термоизолирующий слой вспененных продуктов, тем самым снижая горючесть подложки [23; 24]. Введение ГМТА, КМ или ДЭТА совместно с ПАА (ОЗС-2В – ОЗС-4В) позволило снизить кислотность ОЗС до  $pH$  2–5, при этом составы представляли собой суспензии. При  $pH$  1 в присутствии модификаторов ПАА, ГМТА и КМ продукт синтеза (ОЗС-1В) только в свежесинтезированном виде представлял собой прозрачный раствор, который в течение 24 ч в результате старения превращался в густую суспензию. Из составов серии В в виде раствора для обработки тканых полиэфирных образцов для последующих огневых испытаний отобран свежесинтезированный ОЗС-1В.

ОЗС серии Г получены на основе связки Al, Zn, Sn-Ф (ОЗС-1Г – ОЗС-4Г). На стадии нейтрализации в реакционную смесь вводили растворы аммиака (ОЗС-1Г),  $\text{KHCO}_3$  или  $\text{KOH}$  (ОЗС-2Г, ОЗС-3Г) или смесь растворов аммиака и  $\text{KOH}$  (ОЗС-4Г). Заменой в рецептурах ОЗС исходного реагента оксида кальция на гидроксиды алюминия и цинка предполагалось увеличение термостойкости огнезащитной отделки ткани, поскольку известно [10], что термодеструкция аммонийных алюмо- и цинкфосфатов, составляющих основу ОЗС серии Г, протекает в более высокотемпературном интервале по сравнению с дигидрофосфатом кальция, присутствующим в кальций-содержащих ОЗС. В виде растворов с  $pH$  1 получен ОЗС-1Г, а также свежесинтезированные ОЗС-2Г и ОЗС-3Г, которые подвергались быстрому старению и имели вид плотных суспензий. Увеличение содержания нейтрализатора или одновременное введение в связку растворов аммиака и щелочи (ОЗС-4Г) приводило к получению продуктов синтеза исключительно в виде суспензии.

Составы серии Д получены нейтрализацией связки Ba-Ф аммиаком (ОЗС-1Д, ОЗС-2Д). Так как известно [25], что растворы некоторых солей бария (например, ацетата) используются как протрава перед крашением тканей для лучшего удерживания красителя на них, то было высказано предположение, что Ba-фосфатные ОЗС по сравнению с Ca-фосфатными смогут активнее удерживаться на полиэфирном волокне. В качестве исходного Ba-содержащего реагента использовали насыщенный раствор хлорида бария, т.к. в лабораторной практике для синтеза фосфатов бария обычно используют растворимые соли бария [26]. Из-за большего размера катиона  $\text{Ba}^{2+}$  по сравнению с другими щелочноземельными катионами ( $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) в растворе фосфорной кислоты не образуются устойчивые барий-фосфатные комплексы, поэтому даже в избытке ортофосфат-ионов при повышении  $pH$  от 0 до 5 происходит осаждение нерастворимых фосфатов бария [27]. Поэтому для удерживания ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в качестве модификаторов в ОЗС на стадии нейтрализации добавляли «уротропиновую смесь» – раствор ГМТА с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [26]. Одновременно «уротропиновая смесь» являлась также

и нейтрализующим агентом. В качестве дополнительного модифицирующего агента вводили ПАА. Установлено, что синтез ОЗС в виде прозрачного раствора в данных условиях возможен только при  $pH$  0. При повышении  $pH$  до 5 получали суспензии, которые в течение короткого промежутка времени расслаивались.

В результате синтезов ОЗС на основе металлофосфатных связок в виде прозрачных растворов получены ОЗС-1А, ОЗС-8А, ОЗС-9А, ОЗС-1Б, ОЗС-1В, ОЗС-1Г, ОЗС-1Д, которые отобраны для дальнейших испытаний эффективности огнезащитной отделки тканей после гидролизной обработки (табл. 2). Установлено, что после стирки огнезащищенных тканых образцов содержание антипирена на них резко снижалось: остаточное содержание ОЗС составляло от 0,1 до 0,8 %, что в 14–30 раз меньше, чем до стирки.

**Таблица 2. – Результаты огневых испытаний огнезащищенной полиэфирной ткани после гидролизной обработки**

Обозначение ОЗС	Привес ОЗС до стирки (после стирки), %	Время самостоятельного горения, с	Высота прогоревшей части, мм	Примечания <sup>1</sup>		
				Г, ГКр	К	СЗ
ОЗС-1А	9,1 (0,45)	23	Г	Г	К	–
ОЗС-8А	19,6 (0,40)	1,5	64	–	–	СЗ
ОЗС-9А	20,5 (0,30)	0	66	–	–	СЗ
ОЗС-1Б	22,9 (0,40)	1	97	–	К	–
ОЗС-1В	41,3 (0,82)	15	Г	Г	К	–
ОЗС-1Г	34,5 (0,11)	21	108	ГКр	К	–
ОЗС-1Д	14,6 (0,43)	21	90	ГКр	К	–

*Примечание.* <sup>1</sup> Исходная полиэфирная ткань сгорает полностью. Обозначения: Г или ГКр – образец сгорает полностью или догорает до кромки; К – горящие капли; СЗ – самозатухание; «–» – отсутствие Г, ГКр, К или СЗ.

Из всех испытанных ОЗС следует выделить ОЗС-8А и ОЗС-9А – образцы первой серии на основе Са-фосфатной связки, модифицированные ПАА и/или коллоидным раствором  $SnCl_2$ . В их присутствии после стирки сохранялась эффективность огнезащитной отделки полиэфирной ткани: время самостоятельного горения образцов не превышало 5 с, а высота прогоревшей части была не более 150 мм, при этом наблюдалось самозатухание материала и отсутствовали горящие капли.

Для остальных образцов полиэфирного тканого материала, огнезащищенных ОЗС на основе других металлофосфатных связок, после стирки характерно образование горящих капель и/или длительное самостоятельное горение (кроме ОЗС-1Б), доходящее до кромки, или полное их сгорание.

Для изучения влияния модифицирующих добавок на дисперсность ОЗС проведено сравнительное электронно-микроскопическое исследование размеров частиц дисперсной фазы ОЗС-1А и модифицированных ОЗС-8А и ОЗС-9А, полученных на основе одной и той же Са-фосфатной связки, но проявляющих различную огнезащитную эффективность (рис. 1). Предварительно рентгенографически установлено, что в качестве основной кристаллической фазы все эти составы содержат  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ .

По данным ПЭМ-исследования в растворах всех ОЗС (рис. 1) установлено наличие частиц коллоидных размеров (10–50 мкм). Необходимо отметить, что размер частиц модифицированных ОЗС (рис. 1 б, в) значительно меньше по сравнению с ОЗС-1А: средний диаметр частиц ОЗС-8А составлял 10–20 нм (рис. 1б), мелкодисперсные агломерированные в кластеры частицы ОЗС-9А (рис. 1в) по размеру не превышают 10 нм, тогда как в растворе ОЗС-1А диаметр основной массы частиц и их агломератов составляет около 30–50 нм. То есть использование в синтезе ОЗС-8А и ОЗС-9А, более эффективных по сравнению с ОЗС-1А, таких модификаторов, как диспергирующий водорастворимый полимер ПАА индивидуально или совместно с медиативным агентом (водным коллоидным раствором  $SnCl_2$ ) способствовало формированию более мелких частиц в их растворах.

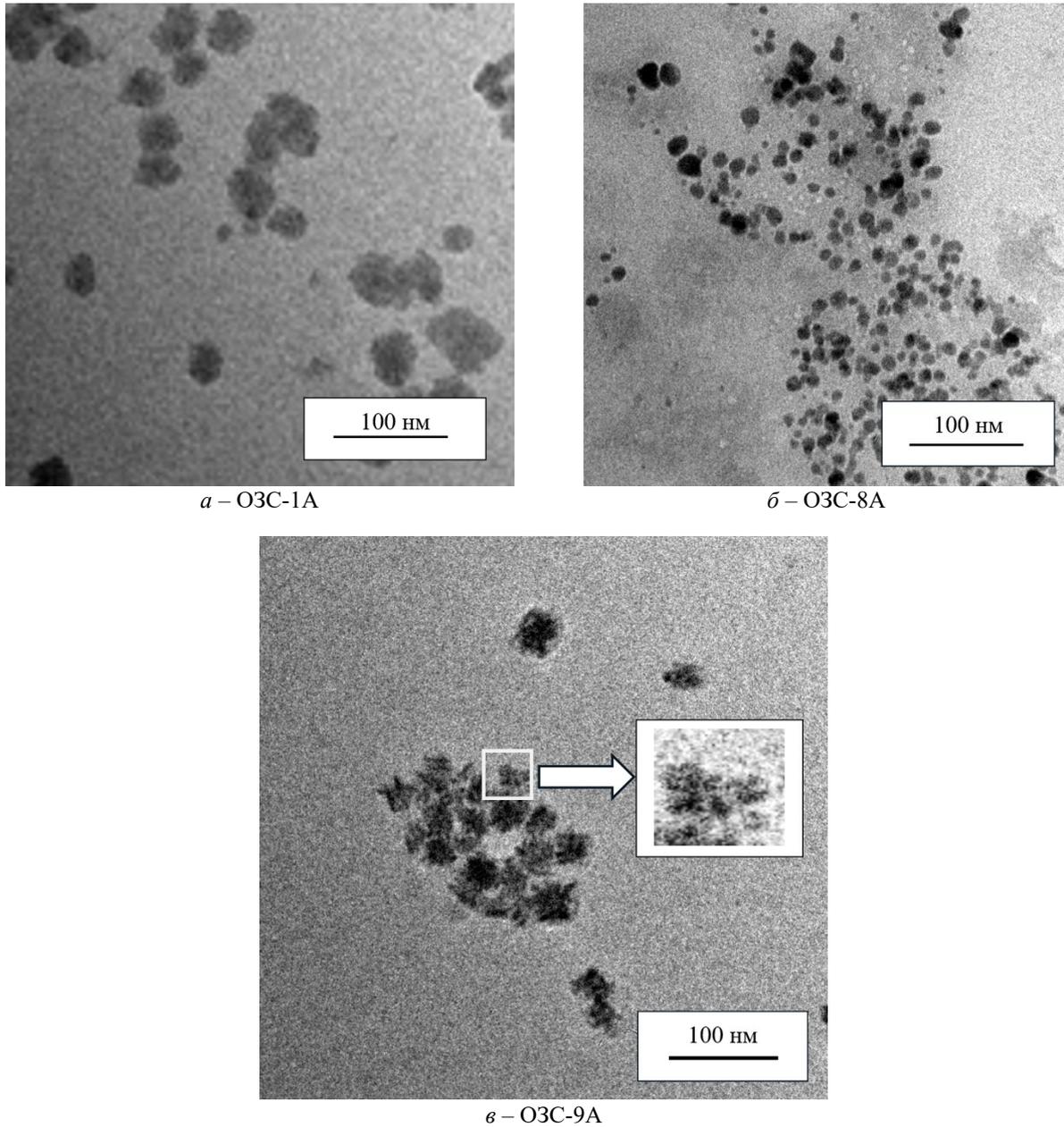
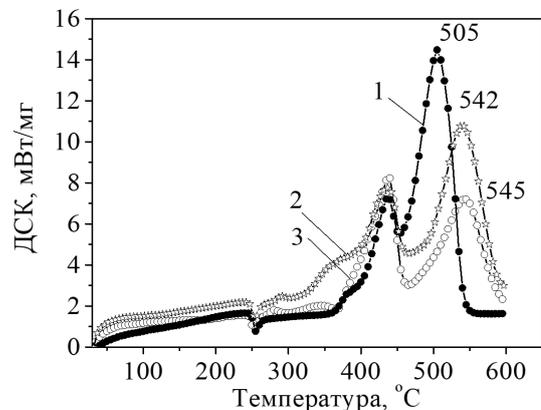


Рисунок 1. – Микрофотографии ПЭМ ( $\times 2000$ ) частиц дисперсной фазы растворов ОЗС

Комплексным термическим анализом (ДСК, ТГ) на примере образцов ткани, обработанной ОЗС-9А, показано (рис. 2, табл. 3), что огнезащитная отделка образцов полиэфирной ткани как до гидролизной обработки, так и после нее при термодеструкции приводит к снижению скорости тепловыделения в высокотемпературной области ( $450\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), о чем свидетельствует уменьшение интенсивности соответствующих экзопиков при  $545$  и  $542\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Одновременно можно судить об усилении термостойких свойств огнезащищенных образцов, поскольку наблюдается смещение этих же экзопиков в область более высоких температур по сравнению с исходной тканью.



1 – исходная полиэфирная ткань;  
2 и 3 – огнезащищенная ОЗС-9А ткань после гидролизной обработки и без нее  
Рисунок 2. – Данные ДСК образцов ткани

Таблица 3. – Результаты комплексного термического анализа образцов исходной и огнезащитной полиэфирной ткани до и после гидролизной обработки (стирки)

Образец	ДСК		ТГ	
	$\Sigma Q_{\text{экзо}}$ , Дж/г	$T_{\text{max}}$ , °С	$\Delta m_{\text{max}}$ , % (интервал температур, °С)	$\Delta m_{\text{общ}}$ , %
Полиэфирная ткань	5626	437 505	81,9 (360–470) 16,3 (470–555)	98,2
Полиэфирная ткань + ОЗС-9А (после гидролизной обработки)	5109	437 542	79 (320–485) 15,5 (485–599)	94,5
Полиэфирная ткань + ОЗС-9А	3748	438 545	76,1 (310–476) 13,6 (476–599)	89,7

Необходимо отметить, что для стиранных и нестиранных огнезащитных образцов снижается суммарное тепловыделение ( $\Sigma Q_{\text{экзо}}$ ) по сравнению с исходной полиэфирной тканью, не подвергавшейся огнезащитной отделке (табл. 3). Для огнезащитных образцов характерны также более низкие термогравиметрические характеристики – общая ( $\Delta m_{\text{общ}}$ ) и пиковые потери массы ( $\Delta m_{\text{max}}$ ).

### Заключение

Для придания огнезащитной отделки, устойчивой к гидролизной обработке, полиэфирному тканю материалу низкой поверхностной плотности ( $65 \text{ г/м}^2$ ) проведены синтезы ОЗС на основе металлофосфатных концентрированных растворов (связок) с использованием нейтрализующих агентов и модифицирующих добавок.

Установлены природа и молярные соотношения компонентов металлофосфатных ОЗС (Me – Ca, Sn, Al, Zn или Ba), концентрация нейтрализующих агентов ( $\text{NaHCO}_3$  или  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и модификаторов (ПАА,  $\text{SnCl}_2$ , ГМТА,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), применяемых индивидуально или в смеси, позволяющих получить устойчивое агрегатное состояние продуктов синтеза в виде растворов.

В ходе огневых испытаний выявлено, что после гидролизной обработки эффективность огнезащитной отделки сохранялась на образцах ткани, обработанных составами на основе Са-фосфатной связки, содержащих диспергирующую и/или медиативную модифицирующие добавки (ПАА и/или водный коллоидный раствор  $\text{SnCl}_2$ ).

Прочное закрепление на тканю материале замедлителей горения обусловлено наличием в эффективных ОЗС с добавлением отобранных модификаторов наиболее мелких частиц в нанодиапазоне (10–20 нм), что показано ПЭМ-исследованием дисперсности растворов ОЗС.

Вследствие лучшей привязки ОЗС на полиэфирном тканю материале обеспечивалось достижение стойкого к гидролизной обработке огнезащитного эффекта, что подтверждено данными комплексного термического анализа. При этом наблюдалось снижение суммарного тепловыделения, уменьшение интенсивности экзотермических пиков со сдвигом их максимумов в более высокотемпературную область, а также уменьшение пиковой и общей потерь массы стиранных огнезащитных образцов по сравнению с исходной тканью.

Экспериментальные данные могут быть использованы для придания устойчивой к гидролизной обработке огнезащитной отделки полиэфирным тканю материалам низкой плотности. Полученные результаты позволяют определить пути регулирования эффективности известных и разрабатываемых новых фосфатных огнезамедлительных систем для устойчивой к стиркам огнезащитной отделки полиэфирных тканей.

Работа финансируется в рамках задания № 2.1.07.01 Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», 2021–2025 гг.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Таусарова, Б.Р. Снижение горючести текстильных материалов: достижения и перспективы / Б.Р. Таусарова, А.Ж. Кутжанова, Г.С. Канлыбаева // Химический журнал Казахстана. – 2015. – № 1. – С. 287–303.
2. Перепелкин, К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепелкин // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, № 1. – С. 31–48. – URL: <https://www.chem.msu.su/rus/jvho/2002-1/31.pdf> (дата обращения: 26.09.2024).
3. Salmeia, K.A. Recent advances for flame retardancy of textiles based on phosphorus chemistry / K.A. Salmeia, S. Gaan, G. Malucelli // Polymers. – 2016. – Vol. 8, № 9. – Article 319. – 36 p. – DOI: 10.3390/polym8090319.
4. Alongi, J. A comparative analysis of nanoparticle adsorption as fire-protection approach for fabrics / J. Alongi, J. Tata, F. Carosio [et al.] // Polymers. – 2015. – Vol. 7, № 1. – P. 47–68. – DOI: 10.3390/polym7010047.
5. Киселев, А.М. Экологические аспекты процессов отделки текстильных материалов / А.М. Киселев // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, № 1. – С. 20–30. – URL: <https://www.chem.msu.su/rus/jvho/2002-1/20.pdf> (дата обращения: 26.09.2024).
6. Константинова, Н.И. Особенности выбора огнезащитных составов для текстильных материалов / Н.И. Константинова, Т.Ю. Еремина, Е.А. Николаева, М.М. Альменбаев // Пожаровзрывобезопасность. – 2018. – Т. 27, № 9. – С. 17–25. – DOI: 10.18322/PVB.2018.27.09.17-25. – EDN: PBOPMR.
7. Сафонов, В.В. Химическая технология в искусстве текстиля / В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова, В.М. Пыркова [и др.]; под общ. ред. В.В. Сафонова – М.: ИНФРА-М, 2020. – 351 с. – URL: <https://znanium.ru/catalog/document?id=354195> (дата обращения: 26.09.2024).
8. Зубкова, Н.С. Снижение горючести текстильных материалов – решение экологических и социально-экономических проблем / Н.С. Зубкова, Ю.С. Антонов // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46, № 1. – С. 96–102. – URL: <https://www.chem.msu.su/rus/jvho/2002-1/96.pdf> (дата обращения: 26.09.2024).
9. Özer, M.S. Recent developments in phosphorus based flame retardant coatings for textiles: Synthesis, applications and performance / M.S. Özer, S. Gaan // Progress in Organic Coatings. – 2022. – Vol. 171. – Article 107027. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.107027.
10. Богданова, В.В. Синтез и физико-химические свойства фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония (обзор) / В.В. Богданова, О.И. Кобец // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 10. – С. 1385–1399. – EDN: MONTMI.
11. Богданова, В.В. Факторы, оказывающие доминирующее влияние на прекращение горения природных и синтетических материалов / В.В. Богданова, О.И. Кобец, М.М. Тихонов // Полимерные материалы пониженной горючести: материалы IX Междунар. конф. памяти академика Б.А. Жубанова, Алматы, 5–10 июня 2017 г. – Алматы: Казахский нац. ун-т им. аль-Фараби, 2017. – С. 88–91.
12. Рева, О.В. Зависимость эффективности огнезащиты нетканого полиэфирного материала от химической природы азот-фосфорсодержащего антипирена / О.В. Рева, В.В. Богданова, А.С. Лукьянов [и др.] // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2017. – № 2. – С. 85–93. – URL: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry/article/view/1171>. – EDN: YQUZDX.
13. Рева, О.В. Синтез и исследование огнезащитных свойств новых металлофосфатных замедлителей горения для текстильных материалов, используемых в защитной одежде / О.В. Рева, В.В. Богданова, З.В. Шукело [и др.] // Вестник Университета гражданской защиты МЧС Беларуси. – 2021. – Т. 5, № 4. – С. 402–417. – DOI: 10.33408/2519-237X.2021.5-4.402. – EDN: PMCJNB.
14. Богданова, В.В. Огнезадерживающие свойства металлофосфатных суспензий на основе природного сырья / В.В. Богданова, О.И. Кобец // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр. / Ин-т химии новых матер НАН Беларуси. – Минск: Беларуская навука, 2011. – С. 272–284.
15. Богданова, В.В. Регулирование физико-химических свойств композиций на основе фосфатов металлов-аммония, проявляющих огнезащитный и огнетушащий эффект / В.В. Богданова, О.И. Кобец // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: Изд. центр БГУ, 2011. – Вып. 7. – С. 21–27. – URL: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/24996> (дата обращения: 26.09.2024).

16. Malucelli, G. Sol-gel technique for protective textile and clothing / G. Malucelli // *Advances in Functional and Protective Textiles* / Ed.: S. ul-Islam, B.S. Butola. – Kidlington: Woodhead Publishing (Elsevier), 2020. – Chapter 1. – P. 1–17. – DOI: 10.1016/B978-0-12-820257-9.00001-1.
17. Powder diffraction file. Data Cards. ICPDS / Int. Centre for diffraction data. – Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1989.
18. Рева, О.В. Химическая прививка огнезащитных композиций к полиэфирным матрицам / О.В. Рева, В.В. Богданова, З.В. Шукело // *Свиридовские чтения: сб. ст.* – Минск: Изд. центр БГУ, 2013. – Вып. 9. – С. 158–168. – URL: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/228375> (дата обращения: 26.09.2024).
19. Елкина, А.К. Крашение дублировочных материалов естественными органическими и кубовыми красителями / А.К. Елкина // *Художественное наследие: хранение, исследование, реставрация.* – 1980. – № 6 (36). – С. 96–111. – URL: <https://www.gosniir.ru/library/artistic-heritage/artistic-heritage-06.aspx> (дата обращения: 26.09.2024).
20. Воробьева, Е.В. Полимерные комплексы в водных и солевых средах / Е.В. Воробьева, Н.П. Крутько. – Минск: Беларуская навука, 2010. – 175 с. – ISBN: 978-985-08-1179-0.
21. Громаков, Н.С. Дисперсные системы и их свойства: учебное пособие по коллоидной химии / Н.С. Громаков. – Казань: Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-т, 2015. – 91 с. – ISBN 978-5-7829-0515-6.
22. Богданова, В.В. Атмосферостойкий огнезащитно-огнетушащий состав для предотвращения и тушения пожаров в природном комплексе / В.В. Богданова, О.И. Кобец // *Свиридовские чтения: сб. ст.* – Минск: Изд. центр БГУ, 2017. – Вып. 13. – С. 31–40. – URL: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/194667> (дата обращения: 26.09.2024).
23. Жуманиязов, М.Ж. Политерма растворимости тройной системы гексаметилентетрамин-мономонийфосфат-вода / М.Ж. Жуманиязов, Б.М. Беглов, О.Ф. Ходжаев, Н.Х. Юлдашев // *Журнал общей химии.* – 2004. – Т. 74, № 7. – С. 1085–1088. – EDN: PCRLEZ.
24. Dreyfors, J.M. Hexamethylenetetramine: a review / J.M. Dreyfors, S.B. Jones, Y. Sayed // *American Industrial Hygiene Association Journal.* – 1989. – Vol. 50, Iss. 11. – P. 579–585. – DOI: 10.1080/15298668991375191.
25. Ахметов, Т.Г. Химия и технология соединений бария / Т.Г. Ахметов. – М.: Химия, 1974. – 152 с.
26. Фрумина, Н.С. Аналитическая химия бария: монография / Н.С. Фрумина, Н.Н. Горюнова, С.Н. Еременко. – М: Наука, 1977. – 200 с.
27. Судакас, Л.Г. Фосфатные вяжущие системы: монография / Л.Г. Судакас. – СПб.: Квинтет, 2008. – 254 с. – ISBN 978-5-902983-04-0.

**Влияние рецептурного состава металлофосфатных огнезамедлительных систем и модифицирующих добавок на устойчивость огнезащитной отделки полиэфирных тканей к гидролизной обработке**

**Influence of the formulation of metal phosphate fire-retardant systems and modifying additives on the resistance of fire-retardant finishing of polyester fabrics to hydrolysis treatment**

**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

SPIN-код: 5367-7201

**Valentina V. Bogdanova**

Grand PhD in Chemical 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

**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

SPIN-код: 7365-1743

**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

**Рева Ольга Владимировна**

кандидат химических наук, доцент

Государственное учреждение образования «Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь», кафедра химической, биологической, радиационной и ядерной защиты, профессор

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

Email: volha107@rambler.ru

SPIN-код: 9028-4876

**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 Chemical, Biological, Radiation and Nuclear Protection, Professor

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

Email: volha107@rambler.ru

ORCID: 0000-0003-4006-8678

**INFLUENCE OF THE FORMULATION OF METAL PHOSPHATE  
FIRE-RETARDANT SYSTEMS AND MODIFYING ADDITIVES  
ON THE RESISTANCE OF FIRE-RETARDANT FINISHING  
OF POLYESTER FABRICS TO HYDROLYSIS TREATMENT**

**Bogdanova V.V., Kobets O.I., Reva O.V.**

*Purpose.* Development of a formulation of metal phosphate flame retardant systems in the form of stable colloid-containing solutions, as well as a study of the effect of modifying additives on the resistance of fire-retardant finishing of polyester fabrics to hydrolysis treatment (washing).

*Methods.* Sol-gel method for synthesis of metal phosphate flame retardant systems, laboratory and standard methods of fire-retardant finishing, hydrolysis treatment and fire testing of polyester woven samples, transmission electron microscopy, complex thermal analysis (differential scanning calorimetry – DSC, thermogravimetry – TG).

*Findings.* The sol-gel method was used to obtain fire retardant systems (FRS) based on metal phosphate acidic concentrated solutions (binders). The synthesis conditions have been determined: the nature and ratios of the main components of Me-phosphate binders (Me – Ca, Sn, Al, Zn or Ba), the concentration of neutralizing agents (NaHCO<sub>3</sub> or NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) and modifiers (polyacrylamide, colloidal solution of SnCl<sub>2</sub>, hexamethylenetetramine, NH<sub>4</sub>Cl, urea), and the acidity of the medium, which make it possible to obtain FRS in the form of aggregation-stable solutions. It has been shown that the achievement of a fire-protective effect resistant to hydrolysis treatment is due to the strong fixation of fire retardants based on the Ca-phosphate binder in the presence of selected modifying additives – dispersing and/or mediating (PAA and/or aqueous colloidal solution of SnCl<sub>2</sub>) on the fabric. The presence of nanodispersed (10–20 nm) calcium and tin compounds in their solutions promote to better fixation of effective modified FRS. The resistance of the fire-retardant finish to hydrolysis treatment is confirmed by DSC and TG data: for fabric fire-protected with a modified composition (both after hydrolysis treatment and without it), the total heat emission is reduced (up to 1.5 times) with a simultaneous reduction in the total loss of mass of the samples compared to the original polyester material.

*Application field of research.* The experimental data can be used to impart a hydrolysis-resistant fire-retardant finish to low-density polyester woven materials. The results obtained make it possible to determine the ways of regulating the efficiency of known and new phosphate fire-retardant systems being developed for washing-resistant fire-retardant finishing of polyester fabrics.

*Keywords:* metal phosphate fire retardant systems, modifying additives, polyester woven material, fire retardant finishing, hydrolysis treatment.

(The date of submitting: October 1, 2024)

**REFERENCES**

1. Tausarova, B.R., Kutzhanova A.Zh., Kanlybaeva G.S. Snizhenie goryuchesti tekstil'nykh materialov: dostizheniya i perspektivy [Reducing the flammability of textile materials: achievements and prospects]. *Chemical Journal of Kazakhstan*, 2015. No. 1. Pp. 287–303. (rus)
2. Perepelkin K.E. Sovremennye khimicheskie volokna i perspektivy ikh primeneniya v tekstil'noy promyshlennosti [Modern chemical fibers and prospects for their application in the textile industry]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2002. Vol. 46, No. 1. Pp. 31–48. (rus). URL: <https://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2002-1/31.pdf> (date of access: September 26, 2024).
3. Salmeia K.A., Gaan S., Malucelli G. Recent advances for flame retardancy of textiles based on phosphorus chemistry. *Polymers*, 2016. Vol. 8, № 9. Article 319. 36 p. DOI: 10.3390/polym8090319.
4. Alongi J., Tata J., Carosio F., Rosace G., Frache A., Camino G. A comparative analysis of nanoparticle adsorption as fire-protection approach for fabrics. *Polymers*, 2015. Vol. 7, № 1. P. 47–68. DOI: 10.3390/polym7010047.
5. Kiselev A.M. Ekologicheskie aspekty protsessov otdelki tekstil'nykh materialov [Ecological aspects of textile finishing processes]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2002. Vol. 46, No. 1. Pp. 20–30. (rus). URL: <https://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2002-1/20.pdf> (date of access: September 26, 2024).
6. Konstantinova, N.I., Eremina T.Yu., Nikolaeva E.A., Al'menbaev M.M. Osobennosti vybora ognезashchitnykh sostavov dlya tekstil'nykh materialov [Special aspects of fire retardant composition selection

- for textile materials]. *Fire and Explosion Safety*, 2018. Vol. 27. No. 9. Pp. 17–25. (rus). DOI: 10.18322/PVB.2018.27.09.17-25. EDN: PBOPMR.
7. Safonov V.V., Tret'yakova A.E., Pyrkova V.M., Men'shova I.I., Pankratova E.V. *Khimicheskaya tekhnologiya v iskusstve tekstilya* [Chemical technology in the art of textiles]. Moscow: INFRA-M, 2020. 351 p. (rus). URL: <https://znanium.ru/catalog/document?id=354195> (date of access: September 26, 2024).
  8. Zubkova N. S. Antonov Yu.S. Snizhenie goryuchesti tekstil'nykh materialov – reshenie ekolo-gicheskikh i sotsial'no-ekonomicheskikh problem [Reducing the flammability of textile materials – solving environmental and socio-economic problems]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2002. Vol. 46, No. 1. Pp. 96–102. (rus). URL: <https://www.chem.msu.su/rus/jvho/2002-1/96.pdf> (date of access: September 26, 2024).
  9. Özer M.S., Gaan S. Recent developments in phosphorus based flame retardant coatings for textiles: Synthesis, applications and performance. *Progress in Organic Coatings*, 2022. Vol. 171. Article 107027. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.107027.
  10. 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. (rus). DOI: 10.1134/S1070427214100012. EDN: UVBEXF.
  11. Bogdanova V.V., Kobets O.I., Tikhonov M.M. Faktory, okazyvayushchie dominiruyushchee vliyanie na prekrashchenie goreniya prirodnykh i sinteticheskikh materialov [Factors that have a dominant influence on the cessation of combustion of natural and synthetic materials]. *Proc. of IX Intern. conf. in memory of Academician B.A. Zhubanov «Polimernye materialy ponizhennoy goryuchesti [Polymeric materials of reduced flammability]»*, Almaty, June 5–10, 2017. Almaty: Al-Farabi Kazakh National University, 2017. Pp. 88–91. (rus)
  12. Reva, O.V., Bogdanova V.V., Luk'yanov A.S., Perevoznikov S.S., Andreeva T.N. Zavisimost' effektivnosti ognезashchity netkanogo poliefirnogo materiala ot khimicheskoy prirody azot-fosfordosoderzhashchego antipirena [Dependence of fire proof efficiency of nonwoven polyester material from the chemical nature of nitrogen and phosphorus-containing flame retardant]. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*, 2017. No. 2. Pp. 85–93. (rus). URL: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry/article/view/1171>. EDN: YQUZDX.
  13. Reva O.V., Bogdanova V.V., Shukelo Z.V., Nazarovich A.N., Kobets O.I. Sintez i issledovanie ognезashchitnykh svoystv novykh metallofosfatnykh zamedliteley goreniya dlya tekstil'nykh materialov, ispol'zuemykh v zashchitnoy odezhde [Synthesis and study of flame retardant properties of new metal phosphate flame retardants for textile materials used in protective clothing]. *Journal of Civil Protection*, 2021. Vol. 5, No. 4. Pp. 402–417. (rus). DOI: 10.33408/2519-237X.2021.5-4.402. EDN: PMCJNB.
  14. Bogdanova, V.V., Kobets O.I. Ognезaderzhivayushchie svoystva metallofosfatnykh suspenziy na osnove prirodnogo syr'ya [Fire-retardant properties of metal phosphate suspensions based on natural raw materials]. *Khimicheskie reaktivy, reagenty i protsessy malotonnazhnoy khimii [Chemical reagents, reagents and processes of low-tonnage chemistry]: proceedings of the Insitut of Chemistry of New Matter of the National Academy of Sciences of Belarus*. Minsk: Belaruskaya navuka, 2011. Pp. 272–284. (rus)
  15. Bogdanova V.V., Kobets O.I. Regulirovanie fiziko-khimicheskikh svoystv kompozitsiy na osnove fosfatov metallov-ammoniya, proyavlyayushchikh ognезashchitnyy i ogetushashchiy effect [Regulation of the physicochemical properties of compositions based on metal-ammonium phosphates exhibiting a fire retardant and fire extinguishing effect]. *Sviridov readings: collected papers*. Minsk: Belarusian State University, 2011. Iss. 7. Pp. 21–27. (rus). Url: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/24996> (date of access: September 26, 2024).
  16. Malucelli G. Sol-gel technique for protective textile and clothing. Chapter 1 in book: *Advances in Functional and Protective Textiles*. Ed. by S. Islam, B.S. Butola. Kidlington: Woodhead Publishing (Elsevier), 2020. P. 1–17. DOI: 10.1016/B978-0-12-820257-9.00001-1.
  17. *Powder diffraction file. Data Cards. ICPDS*. Int. Centre for diffraction data. Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1989.
  18. Reva, O.V., Bogdanova V.V., Shukelo Z.V. Khimicheskaya privivka ognезashchitnykh kompozitsiy k poliefirnym matritsam [Chemical grafting of flame retardant compositions to polyester matrices]. *Sviridov readings: collected papers*. Minsk: Belarusian State University, 2013. Vol. 9. Pp. 158–168. (rus). URL: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/228375> (date of access: September 26, 2024).
  19. Elkina A.K. Krashenie dublirovochnykh materialov estestvennymi organicheskimi i kubovymi krasitelyami [Dyeing of duplicating materials with natural organic and cube dyes]. *Khudozhestvennoe nasledie: khranenie, issledovanie, restavratsiya*, 1980. No. 6 (36). Pp. 96–111. (rus). URL: <https://www.gosniir.ru/library/artistic-heritage/artistic-heritage-06.aspx> (date of access: September 26, 2024).
  20. Vorob'eva E.V., Krut'ko N.P. *Polimernye komplekсы v vodnykh i solevykh sredakh* [Polymer complexes in aqueous and salt media]. Minsk: Belaruskaya navuka, 2010. 175 p. (rus). ISBN 978-985-08-1179-0.

21. Gromakov N.S. *Dispersnyye sistemy i ikh svoystva [Dispersed systems and their properties]: colloidal chemistry textbook*. Kazan: Kazan State University of Architecture and Engineering, 2015. 91 p. (rus). ISBN 978-5-7829-0515-6.
22. Bogdanova V.V., Kobets O.I. Atmosferostoykiy ognenezashchitno-ognetushashchiy sostav dlya predotvrashcheniya i tusheniya pozharov v prirodnom komplekse [Weatherproof fire retardant-extinguishing chemical agent for the prevention and suppression of fires in the natural complex]. *Sviridov readings: collected papers*. Minsk: Belarusian State University, 2017. Vol. 13. Pp. 31–40. (rus). URL: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/194667> (date of access: September 26, 2024).
23. Zhumaniyazov M.Zh., Beglov B.M., Khodzhaev O.F., Yuldashev N.Kh. Solubility polytherm of the ternary system hexamethylenetetramine-ammonium dihydrogen phosphate-water. *Russian Journal of General Chemistry*, 2004. Vol. 74, Iss. 7. Pp. 1001–1004. DOI: 10.1023/B:RUGC.0000045855.52134.25. EDN: XMTCML.
24. Dreyfors J.M., Jones S.B., Sayed Y. Hexamethylenetetramine: a review. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1989. Vol. 50, Iss. 11. Pp. 579–585. DOI:10.1080/15298668991375191.
25. Akhmetov T.G. *Khimiya i tekhnologiya soedineniy bariya [Chemistry and technology of barium compounds]*. Moscow: Khimiya, 1974. 152 p. (rus)
26. Frumina N.S., Goryunova N.N., Eremenko S.N. *Analiticheskaya khimiya bariya [Analytical chemistry of barium]: monograph*. Moscow: Nauka, 1977. 200 p. (rus)
27. Sudakas L.G. *Fosfatnye vyazhushchie sistemy [Phosphate binder systems]: monograph*. Saint Petersburg: Kvintet, 2008. 254 p. (rus). ISBN 978-5-902983-04-0.

Copyright © 2024 Bogdanova V.V., Kobets O.I., Reva O.V.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License.