

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-1-91-98>

УДК 661.174

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОГНЕЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ, ХЕМОСОРБИРОВАННЫХ НА ПОЛИЭФИРНОМ ВОЛОКНЕ

А. Н. НАЗАРОВИЧ⁺

Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь, ул. Машиностроителей, 25, 220118, г. Минск, Беларусь

Огнезащитная обработка волокнистого ПЭТФ включает: предварительное кислотное травление полиэфирного материала, нанесение адгезионного подслоя соединений олова из коллоидных этанольных растворов, пропитку огнезащитной композицией, сушку при температуре 80–90 °С до полного высыхания и последующую гидролизную обработку.

Цель работы — исследование влияния химического и гранулометрического состава аммонийно-фосфатных неорганических замедлителей горения на эффективность поверхностной огнезащиты и закономерности термоокислительной деструкции модифицированных ими полиэфирных волокнистых материалов.

В результате проведенных исследований установлено, что в отсутствие стадии термофиксации неорганического замедлителя горения при поверхностной огнезащитной обработке волокнистого ПЭТФ водостойкий огнезащитный эффект обеспечивается только теми огнезащитными композициями, которые химически закрепляются на поверхности полиэфирного волокнистого материала. Найдено, что необходимым условием такого взаимодействия является наличие в растворе антипирена коллоидных частиц с размерами 25–75 нм на основе ионов двух- и трехвалентных металлов. Методом термического анализа установлено, что в случае обработки ПЭТФ аммонийно-фосфатными неорганическими замедлителями горения наблюдается поглощение значительного количества тепла на плавление и деструкцию замедлителя горения, вследствие чего существенно замедляется термическая деструкция полиэфира и угнетается пламенное горение его летучих продуктов. По результатам огневых испытаний, согласно СТБ 11.03.02, волокнистый полиэфирный материал, обработанный коллоидосодержащим антипиреном, классифицируется как «трудновоспламеняемый».

Ключевые слова: коллоидные частицы, нетоксичные замедлители горения, огнестойкие полиэфирные волокна, металлофосфатные антипирены.

RESEARCH OF MECHANISM OF FIRE-PROTECTIVE ACTION OF INORGANIC COMBUSTION RETARDANTS CHEMOSORBED BY POLYESTER FIBER

A. N. NAZAROVICH⁺

University of civil protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus, Mashinostroiteley St., 25, 220118, Minsk, Belarus

Fire retardant treatment of fibrous PET includes: preliminary acid etching of polyester material, application of an adhesive sublayer of tin compounds from colloidal ethanol solutions, impregnation with a fire

⁺E-mail: an.nazarovich@mail.ru

retardant composition, drying at 80–90 °C until complete drying, and subsequent hydrolysis treatment.

The aim of the work is to study the effect of the chemical and particle size distribution of ammonium-phosphate inorganic flame retardants on the efficiency of surface fire protection and the regularities of thermal oxidative destruction of polyester fibrous materials modified by these retardants.

As a result of the studies carried out, it was found that in the absence of the stage of thermal fixation of an inorganic flame retardant during surface fire retardant treatment of fibrous PET, the waterproof fire retardant effect is provided only by those fire retardant compositions that are chemically fixed on the surface of the polyester fiber material. It was found that a necessary condition for such interaction is the presence in the fire retardant solution of colloidal particles of 25–75 nm size, based on ions of bivalent and trivalent metals. By the methods of thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (DSC) it was shown that in the case of PET treatment with ammonium-phosphate inorganic combustion retarders, a significant amount of heat is absorbed for melting and destruction of the combustion retarder, as a result of which the thermal destruction of polyester is significantly slowed down and the flame combustion of volatile products is not provided. According to the results of fire tests, and in accordance with STB 11.03.02, fibrous polyester material treated with a colloidal flame retardant is classified as “flash-resistant material”.

Keywords: colloidal particles, nontoxic flame retardants, flame protected polyester fibers, metal phosphate flame retardants.

Поступила в редакцию 07.05.2020

© А. Н. Назарович, 2021

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: polmattex@gmail.com
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

Образец цитирования:

Назарович А. Н. Исследование механизма огнезащитного действия неорганических замедлителей горения, хемосорбированных на полиэфирном волокне // Полимерные материалы и технологии. 2021. Т. 7, № 1. С. 91–98. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-1-91-98>

Citation sample:

Nazarovich A. N. Issledovanie mekhanizma ognezashchitnogo deystviya neorganicheskikh zamedliteley goreniya, khemosorbirovannykh na poliefirnom volokne [Research of mechanism of fire-protective action of inorganic combustion retardants chemisorbed by polyester fiber]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2021, vol. 7, no. 1, pp. 91–98. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2021-7-1-91-98>

Литература

1. Перепелкин К. Е. Химические волокна: развитие производства, методы получения, свойства, перспективы. СПб. : СПГУТД, 2008. 354 с.
2. Гимадитинов Р. Н. Современные подходы к способам придания огнезащитных свойств полимерным текстильным материалам // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 17. С. 116–118.
3. Тарануха Я. А., Каратеев А. М. Придание огнезащитных свойств тканевым материалам на основе натуральных и синтетических волокон // Интегрированные технологии и энергосбережение. 2006. № 4. С. 37–42.
4. Патент 2435890 С1 РФ, МПК D06M 13/282. Состав для огнезащитной обработки полиэфирных волокон / Головешкина О. В., Каблов В. Ф., Шиповский И. Я., Кейбал Н. А., Бондаренко С. Н.; заявитель и патентообладатель ВолгГТУ. N 2010124895/05; заявл. 17.06.2010; опубл. 10.12.2011. Бюл. №34 [Электронный ресурс]. URL: <https://findpatent.ru/patent/243/2435890.html>. (дата обращения: 09.04.2020).
5. Schartel В. Phosphorous-based flame-retardancy mechanisms – old hat or starting point for future development? // Materials, 2010, vol. 3, no. 10, pp. 4710–4745.

6. Баранова Т. Л., Смирнова Н. А., Айзенштейн Э. М., Горельшева М. Н. Огнезащитные полиэфирные волокна. М. : НИИТЭХИМ, 1986. 41 с.
7. Кокорева О. Н., Кузина Н. Г., Виноградов М. В., Машляковский Л. Н. Влияние фосфорсодержащих реакционноспособных замедлителей горения на термическую деструкцию полиэфиров. М. : НИИТЭХИМ, 1988. 10 с.
8. Лопатик Д. В. Химическая модификация полиэтилентерефталата / Институт физико-органической химии АН БССР. Минск, 1981. 31 с. Деп. в ВИНТИ 22.06.81, № 3005-81.
9. Константинова Н. И., Еремина Т. Ю., Николаева Е. А., Альменбаев М. М. Особенности выбора огнезащитных составов для текстильных материалов // Пожаровзрывобезопасность. 2018. Т. 27, № 9. С. 17–25. doi: 10.18322/PVB.2018.27.09.17-25
10. Кейбал Н. А., Каблов В. Ф., Бондаренко С. Н., Головешкина О. В., Назарова Д. Г. Разработка пропиточных составов на основе фосфорборсодержащего метакрилата для повышения сорбционных свойств полиэфирных нитей // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2015. № 4 (159). С. 76–80.
11. Зубкова Н. С., Антонов Ю. С. Снижение горючести текстильных материалов. Решение экологических и социально-экономических проблем // Российский химический журнал. 2002. Т. 46, № 1. С. 96–102.
12. Гоношилов Д. Г., Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Бондаренко С. Н. Новые пропиточные огнезащитные составы на основе фосфорборсодержащего олигомера и полиакриламида // Фундаментальные исследования. 2011. № 8-3. С. 627–630.
13. Фазуллина Р. Н., Красина В. Н., Илюшина С. В., Минязова А. Н. Исследование теплопроводности текстильных материалов, пропитанных вспучивающимся антипиреном, методом дифференциально-термического анализа // Вестник технологического университета. Казань, 2016. Т. 19, № 7. С. 86–88.
14. Патент 2596738С2 РФ, D03D15/12, D02G3/02, D01F1/07, C09K21/14. Огнестойкие волокна, пряжа и ткани из них / Бригге Эндрю У. (СА), Сарзотти Дебора М. (СА), Шмит Томас Э. (US); патентообладатель: ИНВИСТА ТЕКНОЛОДЖИЗ С.А Р.Л. (СН). N 2013118576/05; заявл. 21.09.2011; опубл. 10.09.2016. Бюл. № 25 [Электронный ресурс]. URL: https://patents.s3.yandex.net/RU2596738C2_20160910.pdf (дата обращения: 10.04.2020).
15. Богданова В. В., Кобец О. И. Синтез и физико-химические свойства фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония (Обзор) // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, № 10. С. 1385–1399.
16. Селевич А. Ф., Ивашкевич О. А. Двойные конденсированные фосфаты двухвалентных металлов и аммония: синтез в расплаве NH_4PO_3 и физико-химическое исследование // Свиридовские чтения: сборник статей. Минск : Издательский центр БГУ, 2017. Вып. 13. С. 161–181.
17. Богданова В. В., Кобец О. И. Исследования огнезащитной эффективности составов на основе аммонийных фосфатов двух- и трехвалентных металлов в зависимости от условий получения // Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География. 2009. № 1. С. 34–39.
18. Рева О. В., Богданова В. В., Шукело З. В., Радкевич Л. В. Химическая прививка неорганических функциональных слоев к полимерам // Материалы. Технологии. Инструменты. 2011. Т. 16, № 3. С. 90–94.
19. Рева О. В., Лукьянов А. С. Определение оптимального метода создания наноструктурированных композиций на основе полиэфирных матриц, обладающих перманентной огнестойкостью // Вестник Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь. 2015. № 2 (22). С. 35–43.
20. Рева О. В., Назарович А. Н., Богданова В. В. Закрепление нетоксичных антипиренов на поверхности полиэфирных волокон // Вестник Университета гражданской защиты МЧС Беларуси. 2019. Т. 3, № 2. С. 107–116.
21. Рева О. В., Лукьянов А. С., Арестович Д. Н., Богданова В. В., Платонов А. С. Получение оптимального состава травильной композиции для полиэфирных материалов методом математического планирования эксперимента // Вестник Университета гражданской защиты МЧС Беларуси. 2018. Т. 2, № 1. С. 45–53.
22. Рева О. В., Богданова В. В., Врублевский А. В., Назарович А. Н. Исследование закономерностей формирования и характеристик коллоидных частиц в оловосодержащих органозолях, предназначенных для активации поверхности полиэфирных волокнистых материалов // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90, № 6. С. 778–786.
23. Богданова В. В., Андреева Т. Н., Праник В. В. Синтез и свойства фосфатов 5-аминотетразола // Журнал общей химии. 1990. Т. 60, № 11. С. 2561–2564.
24. СТБ 11.03.02-2010. Средства огнезащитные. Общие технические требования и методы испытаний. Введ. 01.01.11. Минск : Госкомитет по стандартизации Республики Беларусь, 2011. 25 с.

References

1. Perepelkin K.E. *Khimicheskie volokna: razvitie proizvodstva, metody polucheniya, svoystva, perspektivy* [Chemical fibers: production development, production methods, properties, prospects]. Saint-Petersbur : SPGUTD Publ., 2008. 354 p.
2. Gimaditdinov R.N. *Sovremennye podkhody k sposobam pridaniya ognezashchitnykh svoystv polimernym tekstil'nym materialam* [Modern approaches to methods for imparting flame retardant properties of polymeric textile materials]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Kazan Technological University], 2013, no. 17, pp. 116–118.
3. Taranukha Ya.A., Karateev A.M. *Pridanie ognezashchitnykh svoystv tkanevym materialam na osnove natural'nykh i sinteticheskikh volokon* [Giving flame retardant properties to fabric materials based on natural and synthetic fibers]. *Integriruyemye tekhnologii i energosberezhenie* [Integrated Technologies and Energy Conservation], 2006, no 4, pp. 37–42.
4. Goloveshkina O. V., Kablov V. F., Shipovskiy I. Ya., Keybal N. A., Bondarenko S. N. *Sostav dlya ognezashchitnoy obrabotki poliefirnykh volokon* [Composition for flame retardant processing of polyester fibers]. Patent RF, no. 2435890 C1. Available at: <https://findpatent.ru/patent/243/2435890.html>. (accessed 9 April 2020).
5. Schartel B. Phosphorous-based flame-retardancy mechanisms – old hat or starting point for future development? *Materials*, 2010, vol. 3, no. 10, pp. 4710–4745.
6. Baranova T. L., Smirnova N. A., Ayzenshteyn E. M., Gorelysheva M. N. *Ognezashchishchennyye poliefirnyye volokna* [Flame retardant polyester fibers]. Moscow : NIIEKhim Publ., 1986. 41 p.
7. Kokoreva O. N., Kuzina N. G., Vinogradov M. V., Mashlyakovskiy L. N. *Vliyanie fosforsoderzhashchikh reaktivnykh zamedliteley goreniya na termicheskuyu destruktsiyu poliefirov* [The effect of phosphorus-containing reactive combustion retardants on the thermal degradation of polyesters]. Moscow: NIIEKhim Publ., 1988. 10 p.
8. Lopatik D. V. *Khimicheskaya modifikatsiya polietilentereftalata* [Chemical modification of polyethylene terephthalate]. Institut fiziko-organicheskoy khimii AN BSSR. Minsk, 1981. 31 p. Dep. v VINITI 22.06.81, № 3005-81.
9. Konstantinova N. I., Eremina T. Yu., Nikolaeva E. A., Al'menbaev M. M. *Osobennosti vybora ognezashchitnykh sostavov dlya tekstil'nykh materialov* [Features of the choice of flame retardants for textile materials]. *Pozharovzryvobezopasnost'* [Fire and Explosion Safety], 2018, vol. 27, no. 9, pp. 17–25. doi: 10.18322/PVB.2018.27.09.17-25
10. Keybal N. A., Kablov V. F., Bondarenko S. N., Goloveshkina O. V., Nazarova D. G. *Razrabotka propitochnykh sostavov na osnove fosforborsoderzhashchego metakrilata dlya povysheniya sorbtionnykh svoystv poliefirnykh nitey* [Development of impregnating compositions

- based on phosphorus-containing methacrylate to increase the sorption properties of polyester yarns]. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of the Volgograd State Technical University], 2015, no. 4 (159), pp. 76–80.
11. Zubkova N. S., Antonov Yu. S. Snizhenie goryuchesti tekstil'nykh materialov. Reshenie ekologicheskikh i sotsial'no-ekonomicheskikh problem [Reduced flammability of textile materials. Solving environmental and socio-economic problems]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Journal of General Chemistry], 2002, vol. 46, no. 1, pp. 96–102.
 12. Gonoshilov D. G., Kablov V. F., Keybal N. A., Bondarenko S. N. Novye propitochnye ognenezashchitnye sostavy na osnove fosforborosoderzhashchego oligomera i poliakrilamida [New impregnating fire protective compounds based on phosphorus boron containing oligomer and polyacrylamide]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental research], 2011, no. 8-3, pp. 627–630.
 13. Fazullina R. N., Krasina V. N., Ilyushina S. V., Minyazova A. N. Issledovanie teploprovodnosti tekstil'nykh materialov, propitannykh vspuchivayushchimsya antipirenom, metodom differentsial'no-termicheskogo analiza [Study of thermal conductivity of textile materials impregnated with intumescent flame retardant by differential thermal analysis]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Herald Technological University], Kazan', 2016, vol. 19, no. 7, pp. 86–88.
 14. Briggs Endryu U., Sarzotti Debora M., Shmit Tomas E. Ognestoykie volokna, pryazha i tkani iz nikh [Fire-resistant fibre, yarn and fabric made therefrom]. Patent RF, no. 2596738C2. Available at: https://patents.s3.yandex.net/RU2596738C2_20160910.pdf (accessed 10 April 2020).
 15. Bogdanova V. V., Kobets O. I. Sintez i fiziko-khimicheskie svoystva fosfatov dvukh- i trekhvalentnykh metallov-ammoniya (Obzor) [Synthesis and physicochemical properties of Di- and trivalent metal-ammonium phosphates]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2014, vol. 87, no. 10, pp. 1385–1399.
 16. Selevich A. F., Ivashkevich O. A. Dvoynye kondensirovannye fosfaty dvukhvalentnykh metallov i ammoniya: sintez v rasplave NH_4PO_3 i fiziko-khimicheskoe issledovanie [Synthesis and physicochemical properties of phosphates of divalent and trivalent metals-ammonium]. *Sviridovskie chteniya* [Sviridov readings]. Minsk : BGU Publ., 2017, is. 13, pp. 161–181.
 17. Bogdanova V. V., Kobets O. I. Issledovaniya ognenezashchitnoy effektivnosti sostavov na osnove ammoniynykh fosfatov dvukh- i trekhvalentnykh metallov v zavisimosti ot usloviy polucheniya [Investigations of the flame retardant effectiveness of formulations based on ammonium phosphates of divalent and trivalent metals, depending on the conditions of preparation]. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya* [Bulletin of the Belarusian State University. Series 2. Chemistry. Biology. Geography], 2009, no. 1, pp. 34–39.
 18. Reva O. V., Bogdanova V. V., Shukelo Z. V., Radkevich L. V. Khimicheskaya privivka neorganicheskikh funktsional'nykh sloev k polimeram [Chemical grafting of inorganic functional layers to polymers]. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Materials. Technologies. Tools], 2011, vol. 16, no. 3, pp. 90–94.
 19. Reva O. V., Luk'yanov A. S. Opredelenie optimal'nogo metoda sozdaniya nanostrukturirovannykh kompozitsiy na osnove poliefirnykh matrits, obladayushchikh permanentnoy ognestoykost'yu [Determination of the optimal method for creating nanostructured compositions based on polyester matrices with permanent fire resistance]. *Vestnik Komandno-inzhenernogo instituta MChS Respubliki Belarus'* [Vestnik of the Institute for Command Engineers of the MES of the Republic of Belarus], 2015, vol. 22, no. 2 (22), pp. 35–43.
 20. Reva O. V., Nazarovich A. N., Bogdanova V. V. Zakreplenie netoksichnykh antipirenov na poverkhnosti poliefirnykh volokon [Fixing non-toxic flame retardants to the surface of polyester fibers]. *Vestnik Universiteta grazhdanskoy zashchity MChS Belarusi* [Journal of Civil Protection], 2019, vol. 3, no. 2, pp. 107–116.
 21. Reva O. V., Luk'yanov A. S., Arestovich D. N., Bogdanova V. V., Platonov A. S. Poluchenie optimal'nogo sostava travil'noy kompozitsii dlya poliefirnykh materialov metodom matematicheskogo planirovaniya eksperimenta [The optimal composition of the surface preparation for polyester materials by the method of mathematical planning of the experiment]. *Vestnik Universiteta grazhdanskoy zashchity MChS Belarusi* [Journal of Civil Protection], 2018, vol. 2, no. 1, pp. 45–53.
 22. Reva O. V., Bogdanova V. V., Vrublevskiy A. V., Nazarovich A. N. Issledovanie zakonemostey formirovaniya i kharakteristik kolloidnykh chas-tits v olovosoderzhashchikh organozolyakh, prednaznachennykh dlya aktivatsii poverkhnosti poliefirnykh voloknistykh materialov [Relationships of Formation and Characteristics of Colloidal Particles in Tin-Containing Organosols Intended for Activation of the Surface of Fibrous Polyester Materials]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2017, vol. 90, no. 6, pp. 778–786.
 23. Bogdanova V. V., Andreeva T. N., Pranik V. V. Sintez i svoystva fosfatov 5-aminotetrazola [Synthesis and Properties of 5-Aminotetrazole Phosphates]. *Zhurnal Obshchey khimii* [Russian Journal of General Chemistry], 1990, vol. 60, no. 11, pp. 2561–2564.
 24. STB 11.03.02-2010. Sredstva ognenezashchitnye. Obshchie tekhnicheskie trebovaniya i metody ispytaniy [State Standard 11.03.02-2010. Fire retardant. General technical requirements and test methods]. Minsk : Gosudarstvennyy komitet po standartizatsii Respubliki Belarus' Publ., 2011, 25 p.