

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 546+541.8.182

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-434-444>

Поступила в редакцию 16.09.2020

Received 16.09.2020

О. В. Рева¹, А. Н. Назарович¹, В. В. Богданова², А. В. Врублевский¹

¹Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь, Минск, Беларусь

²Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СТАБИЛЬНОСТЬ И АКТИВИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ SnCl₂

Аннотация. Исследованы закономерности формирования коллоидных частиц в ацетоновых и гликолевых растворах SnCl₂ в присутствии ряда стабилизирующих добавок. Обнаружено, что ацетоновые и гликолевые растворы значительно более стабильны по отношению к окислению и гидролизу Sn(II), чем водные и спиртовые. Установлены факторы, влияющие на их медиативную активность по отношению к закреплению неорганического азот-фосфорсодержащего замедлителя горения на полиэфирной матрице. Доказано, что необходимым условием достижения высокого медиативного эффекта по закреплению антипирена на полиэфирной поверхности является образование в объеме растворов SnCl₂ многочисленных однородных коллоидных частиц с размерами, не превышающими 20–25 нм.

Ключевые слова: коллоидные частицы, медиативная активность, азот-фосфорсодержащие замедлители горения

Для цитирования. Влияние природы органических растворителей на стабильность и активирующую способность коллоидных растворов SnCl₂ / О. В. Рева [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 434–444. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-434-444>

O. V. Reva¹, A. N. Nazarovich¹, V. V. Bogdanova², A. V. Vrublevsky¹

¹University of Civil Protection of the Ministry of Emergency Situations of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus

²Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

INFLUENCE OF THE ORGANIC SOLVENTS NATURE ON THE STABILITY AND ACTIVATING ABILITY OF SnCl₂ COLLOIDAL SOLUTIONS

Annotation. The regularities of colloidal particles formation in the volume of acetone and glycol SnCl₂ solutions in presence of a number of stabilizing additives have been investigated. It was found that in relation to oxidation and hydrolysis of Sn (II) acetone and glycol solutions are much more stable than aqueous and alcohol solutions. The factors influencing their mediation activity in relation to the fixation of an inorganic nitrogen-phosphorus-containing flame retardant on polyester matrix have been established. It has been proven that the formation of numerous homogeneous colloidal particles with sizes not exceeding 20–25 nm in the volume of SnCl₂ solutions is a necessary condition for achieving a high mediating effect on fixing a fire retardant on a polyester surface.

Keywords: Colloidal particles, mediation activity, nitrogen-phosphorus containing flame retardants

For citation. Reva O. V., Nazarovich A. N., Bogdanova V. V., Vrublevsky A. V. Influence of the organic solvents nature on the stability and activating ability of SnCl₂ colloidal solutions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2020, vol. 56, no. 4, pp. 434–444 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-434-444>

Введение. На предыдущих этапах исследования [1, 2] нами показана перспективность применения метода «химической микросборки» для получения устойчивого к стиркам огнезащитного эффекта по отношению к полиэтилентерефталатным (ПЭТФ) тканевым материалам созданием на поверхности инертной матрицы промежуточных адгезионных кремний- или оловосодержащих нанослоев, обеспечивающих прочную хемосорбцию азот-фосфорсодержащих замедлителей горения.

Для активации твердых поверхностей преимущественно используют водные коллоидные растворы на основе соединений двухвалентного олова. Однако особенности процессов, происходящих в объеме растворов и на границе раздела фаз, исследовались достаточно давно и практически все современные авторы опираются на данные обзорных монографий [3–6]. Из этих работ следует, что эффективность активации поверхности диэлектрика зависит от концентрации, химического

и гранулометрического составов коллоидных частиц в объеме растворов SnCl_2 . Соответственно до настоящего времени единственным общим критерием качества сенсбилизации инертной поверхности по отношению к химическому закреплению целевых реагентов является формирование на ней равномерного монослоя мелких частиц соединений Sn(II) [5, 6], причем реализация этого условия для каждого конкретного материала требует разных условий обработки и состава раствора SnCl_2 , которые определяются экспериментально. Значительное количество современной патентной литературы, как, например, [7], посвящено способам нанесения металлических покрытий на различные материалы, в которых используются водные растворы SnCl_2 , однако новых сведений о составе этих растворов и протекающих в них процессах не обнаружено.

Нами показано [2], что применительно к хемосорбции на поверхности полиэфирных волокон аммонийно-фосфатных замедлителей горения большую медиативную эффективность проявляют спиртовые растворы SnCl_2 по сравнению с водными, в которых коллоидные частицы образуются почти сразу после приготовления, но быстро окисляются и коагулируют. Так, при исследовании закономерностей образования и коагуляции коллоидных частиц соединений олова в этанольных и изопропанольных растворах SnCl_2 , установлено, что окисление Sn(II) происходит значительно медленнее, чем в водных и водно-спиртовых растворах, а коллоидные частицы в их объеме значительно дольше сохраняют оптимальные частотно-размерные характеристики. Образование коллоидных частиц с размерами $\sim 1\text{--}3$ нм для спиртовых растворов регистрируется после 7–10 сут хранения, а их укрупнение происходит спустя 45–60 сут [2].

В связи с этим существенный интерес представляет исследование закономерностей окисления Sn(II) и коллоидообразования в органических средах другой химической природы, в особенности ацетоновых и гликолевых. Эти среды не только отвечают ряду условий – хорошая растворимость солей Sn(II) , пониженная растворимость кислорода, предполагаемая стабильность по отношению к окислению и гидролизу соединений Sn(II) , но и способность к частичному нарушению структуры поверхности полиэфирных волокон, так как ПЭТФ нестоек к воздействию кетонов [8]. Кроме того, в органических средах выше смачиваемость поверхности полимера, что предположительно должно повысить количество и равномерность сорбции активирующих оловосодержащих частиц. Одновременно использование смешанных органико-водных растворителей может по сравнению с чисто органическими ускорить формирование коллоидных частиц оптимальных размеров, а также уменьшить пожарную опасность технологического процесса модификации поверхности ПЭТФ. Следует отметить, что сведений об исследовании ацетоновых, водно-ацетоновых и гликолевых растворов хлорида олова в литературе обнаружить не удалось.

Цель данной работы – исследовать характеристики и устойчивость во времени коллоидных частиц в ацетоновых, водно-ацетоновых, гликолевых и водно-гликолевых растворах SnCl_2 в зависимости от природы стабилизирующей добавки и времени их хранения. На основе полученных данных провести сравнительный анализ активности оловосодержащих коллоидных растворов для определения природы стабилизирующего агента и среды, в которой создаются наиболее благоприятные условия для образования и длительного существования нанодисперсных частиц, выполняющих медиативную функцию химической привязки азот-фосфор содержащих замедлителей горения к полиэфирным тканевым материалам.

Методы исследования. На предварительном этапе исследования этиленгликолевых и ацетоновых растворов SnCl_2 с концентрацией $0,22$ моль·дм⁻³ отобраны следующие стабилизирующие добавки с концентрациями (моль·дм⁻³): HCl – $0,12$, этилендиамин $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ (ЭДА) – $0,03$, фосфат-5-аминотетразола $\text{CN}_4\text{HNNH}_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ (ФАТ) – $0,006$, $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ – $0,26$, триэтанолламин $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (ТЭА) – $0,015$. Эти добавки в определенных концентрациях способствуют повышению стабильности коллоидных частиц в водных и органических растворах двухвалентного олова за счет образования более прочной сольватной оболочки коллоидных частиц [2, 6]. В гликолевые растворы ФАТ не вводили ввиду его плохой растворимости в данной среде. В некоторых из исследованных растворов присутствовала вода в количестве 30 об.% для интенсификации формирования гидро- и гидроксо соединений Sn(II) [9] и определения стабильности смешанных растворов по сравнению с чисто органическими. Состав изученных растворов приведен в табл. 1 и 2.

Т а б л и ц а 1. Состав ацетоновых растворов, $[\text{SnCl}_2] = 0,22 \text{ моль/дм}^3$ T a b l e 1. Composition of acetone solutions, $[\text{SnCl}_2] = 0.22 \text{ mol/dm}^3$

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7	8
Присутствие H_2O	–	–	–	+	+	+	+	–
Добавка	–	ЭДА	ФАТ	ЭДА	HCl	ФАТ	–	HCl

Т а б л и ц а 2. Состав этиленгликолевых растворов, $[\text{SnCl}_2] = 0,22 \text{ моль/дм}^3$ T a b l e 2. Composition of ethylene glycol solutions, $[\text{SnCl}_2] = 0.22 \text{ mol/dm}^3$

Номер раствора	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'
Присутствие H_2O	–	–	–	–	+	+	+	+
Добавка	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ТЭА	ЭДА	–	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ТЭА	ЭДА	–

Для контроля изменений, связанных с процессами окисления и гидролиза двухвалентного олова, накопления в объеме раствора коллоидной фазы, снимали спектры поглощения исследуемых растворов разных сроков хранения на спектрофотометре PROSCAN MC-122 в кварцевых кюветах длиной 1 см в области длин волн от 190 до 1100 нм с шагом в 1 нм. В качестве раствора сравнения использовали ацетон (этиленгликоль) и их водно-органические растворы (табл. 1, 2). Точность метода составляет $\pm 0,5 \%$, репродуктивность – 98 %.

Размеры, форму и сопоставительное количество коллоидных частиц в объеме исследуемых растворов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе LEO 906E. Препарирование частиц твердой фазы в объеме исследуемых растворов SnCl_2 проводили следующим способом: каплю исследуемого раствора наносили на пленку коллодия, помещенную на медную сеточку, и высушивали. Препарат на сеточке несколько раз ополаскивали дистиллированной водой для удаления растворимых солей и высушивали. Минимально различимые при просмотре на электронном микроскопе частицы имели размер ~ 1 нм. Гранулометрические характеристики частиц на электронных микрофотографиях анализировали методом построения гистограмм.

Огнезащитная обработка полиэфирной ткани включала следующие стадии [10]: предварительная активация в смеси 10 %-ных растворов серной и соляной кислот; промывка, активация в неводном растворе SnCl_2 ~ 20 мин и пропитка огнезащитной композицией в виде мелкодисперсной суспензии аморфных фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония в водной среде, общего химического состава в пересчете на оксиды (мас.%): $\text{P}_2\text{O}_5:\text{NH}_3:\text{CaO}:\text{MgO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 28,4:7,5:0,72:0,15:2,39$ в течение ~ 20 мин. Далее ткань в натянутом состоянии подвергалась сушке при 100°C и термофиксации при 200°C в течение 2 мин. Эффективность огнезащитной обработки ПЭТФ тканей до и после стирок определяли по СТБ 11.03.02-2010 [11]. Остаточную массу замедлителя горения на полиэфирной ткани после стирки определяли весовым методом.

Результаты и их обсуждение. Анализ спектров поглощения ацетоновых и водно-ацетоновых, а также этиленгликолевых и водно-гликолевых растворов SnCl_2 (рис. 1, 2) показывает, что так же как и для спиртовых растворов SnCl_2 , в ультрафиолетовом диапазоне зафиксировано практически полное поглощение света, что обусловлено присутствием в изучаемых растворах хлорсодержащих комплексных соединений Sn(II) .

В области от 300 до 350–400 нм наблюдается резкий спад поглощения, видимый и инфракрасный диапазоны характеризуются почти полной прозрачностью растворов ($D \cong 0$) (рис. 1, 2), за исключением ацетонового раствора № 3. По всей вероятности, это связано с тем, что в течение нескольких суток после приготовления этот раствор содержит мелкодисперсную взвесь плохо растворимого в ацетоне фосфат 5-аминотеразола [12], после его растворения полоса поглощения исчезает. Для ацетоновых и водно-ацетоновых растворов смещение края полосы поглощения в УФ диапазоне в видимую область (которое является следствием окисления Sn(II) и образования комплексных соединений Sn(IV)) по мере их хранения очень незначительно, это ~ 20 –50 нм за период 50 сут (рис. 1). Такое же смещение края полосы поглощения в видимую область для гликолевых и водно-гликолевых растворов SnCl_2 наблюдается только при достижении ими сроков старения 150–175 сут; кроме того, край этой полосы становится несколько более пологим, что,

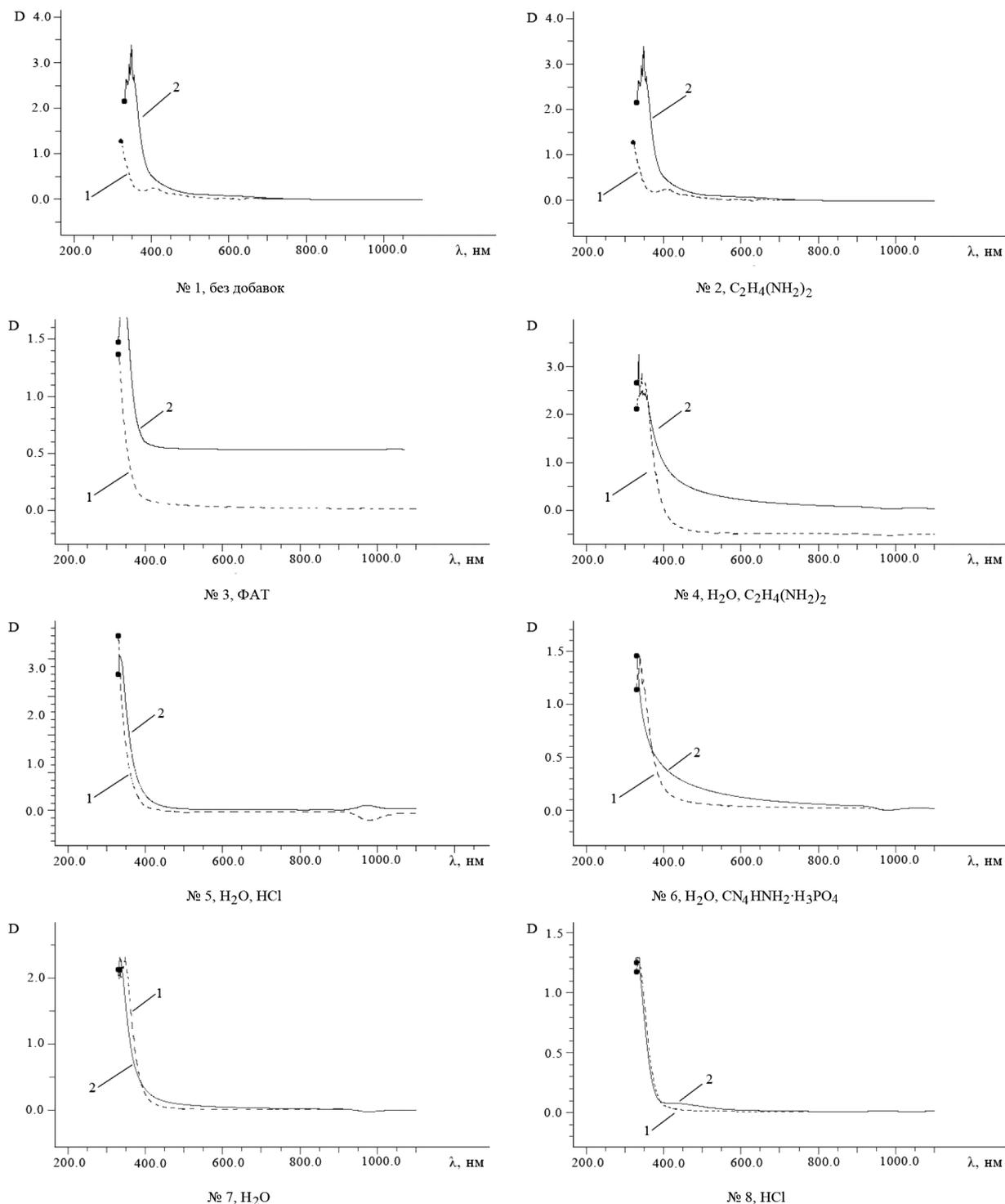


Рис. 1. Спектры поглощения ацетоновых и водно-ацетоновых растворов SnCl_2 с различными добавками (номера растворов соответствуют номерам табл. 1). Кривые 1 – срок хранения растворов 5 сут, 2 – 55 сут

Fig. 1. Absorption spectra of acetone and water-acetone solutions of SnCl_2 with various additives (Table 1). Curves 1 correspond to the storage period of solutions of 5 days, curves 2 – 55 days

вероятно, вызвано формированием комплексных соединений Sn(II) более разнообразного состава (рис. 2). Для сравнения у спиртовых растворов SnCl_2 смещение края полосы поглощения в видимую область до тех же значений λ происходит за 30–40 сут [2], а для водных растворов окисление и гидролиз Sn(II) протекают гораздо быстрее и смещение края полосы поглощения в видимую область происходит в течение 2–7 сут.

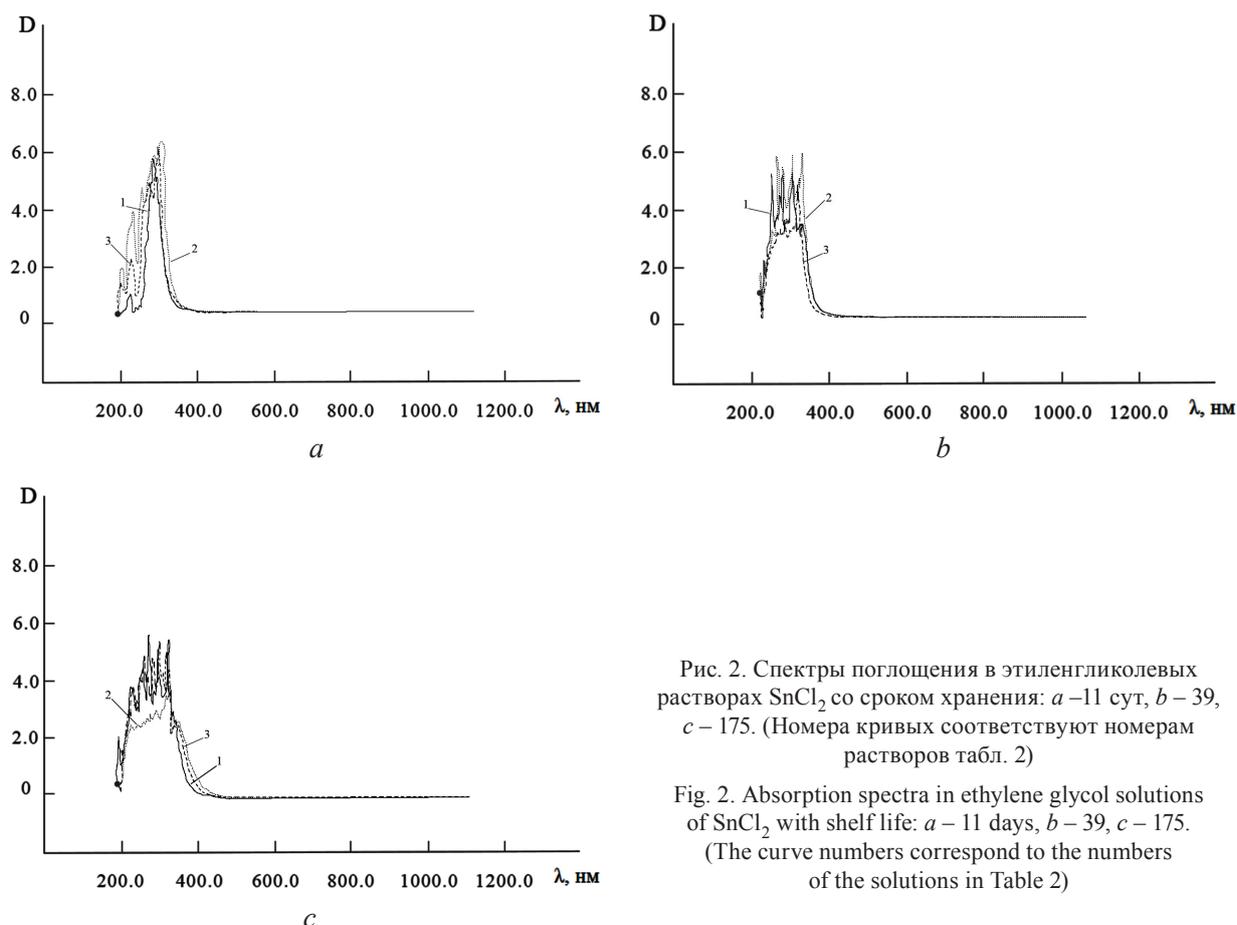


Рис. 2. Спектры поглощения в этиленгликолевых растворах SnCl_2 со сроком хранения: *a* – 11 сут, *b* – 39, *c* – 175. (Номера кривых соответствуют номерам растворов табл. 2)

Fig. 2. Absorption spectra in ethylene glycol solutions of SnCl_2 with shelf life: *a* – 11 days, *b* – 39, *c* – 175. (The curve numbers correspond to the numbers of the solutions in Table 2)

Полученные данные свидетельствуют о формировании в объеме исследуемых как ацетоновых, так и гликолевых растворов сложных комплексных соединений двухвалентного олова, значительно более устойчивых к окислению, чем аква-хлоридные, гидроксо-хлоридные и спирто-хлоридные комплексы, формирующиеся в водных и этанольных растворах SnCl_2 , что очень важно для длительного сохранения активности изученных растворов по отношению к процессам сенсibilизации твердой поверхности. Состав образующихся продуктов трудно прогнозируем и в литературе не обнаружено данных о формировании комплексных соединений олова с кетонами и многоатомными спиртами. Однако известно, что кетоны в енольной форме образуют хелатные комплексы, а в присутствии аminosоединений – оксимы, которые способны включаться в координационную сферу комплексных соединений переходных металлов [13]. Кроме того, описано формирование ряда комплексных соединений Sn(IV) с органическими лигандами с координационным числом 6 [14–16].

Важно отметить, что для водно-ацетоновых растворов № 5–8 и водно-гликолевых № 5'–8' скорость смещения края полосы поглощения по мере хранения растворов в видимую область не отличается от чисто ацетоновых и гликолевых соответственно. Кроме того, спектры гликолевых растворов независимо от присутствия воды (№ 1' и 5' или 4' и 8') практически полностью совпадают. Эти результаты не согласуются с установленной ранее нами [2] зависимостью для водно-спиртовых растворов, для которых в присутствии воды в 2–3 раза ускоряются процессы гидролиза и окисления соединений Sn(II) . В результате в этих растворах возрастает концентрация гидроксокомплексов олова, что иллюстрируется смещением правого края полосы поглощения из УФ диапазона в видимую область. Полученные данные позволяют предположить, что в водно-ацетоновых и водно-гликолевых растворах образование гидроксокомплексов Sn(II) заторможено. Кроме того, комплексные соединения олова с ацетоном и этиленгликолем (или продуктами их превращений) оказались устойчивы к гидролизу и окислению, и, как следствие, к образованию коллоидных частиц несмотря на наличие в координационной сфере молекул воды. Механизм

окисления органических многоосновных соединений Sn(II) изучен мало, однако в работе [17] показано, что для таких комплексов даже фотоокисление (которое обычно протекает по цепному механизму) происходит по кинетически заторможенному молекулярному механизму.

Для ацетоновых и гликолевых растворов SnCl₂, так же как и для спиртовых [2], в ИК области спектра отклика не обнаружено. Тогда как для кислых водных растворов SnCl₂ в ИК области спектра характерен широкий максимум, который растет по мере увеличения концентрации и размеров коллоидных частиц в их объеме [18], что согласуется с теорией поглощения и рассеяния света коллоидными частицами [19]. Вероятнее всего, для ацетоновых и гликолевых растворов SnCl₂ отсутствие отклика вызвано либо незначительной концентрацией коллоидных частиц, либо прозрачностью их сольватной оболочки для ИК излучения. Исходя из того что при длительном хранении ацетоновые и водно-ацетоновые растворы SnCl₂ сохраняли прозрачность без образования осадков, проведено их исследование методом ПЭМ.

Исследование концентрации и размеров коллоидных частиц в ацетоновых и водно-ацетоновых растворах SnCl₂ методом ПЭМ показало, что их образование начинается не ранее 12–15 сут хранения растворов и весьма пролонгированно. Установлено, что в ацетоновых растворах SnCl₂ со сроком хранения 15 сут формируются сферические коллоидные частицы, до 70 % которые имеют размеры не более 20 нм; а агломераты с размерами ~60–100 нм составляют не более 5 % (рис. 3, *a*). Введение в растворы модифицирующих добавок, в том числе воды (рис. 3, *b*, *c*), на характеристики коллоидной фазы влияет незначительно, при этом несколько увеличивая долю частиц с размерами 20–60 нм.

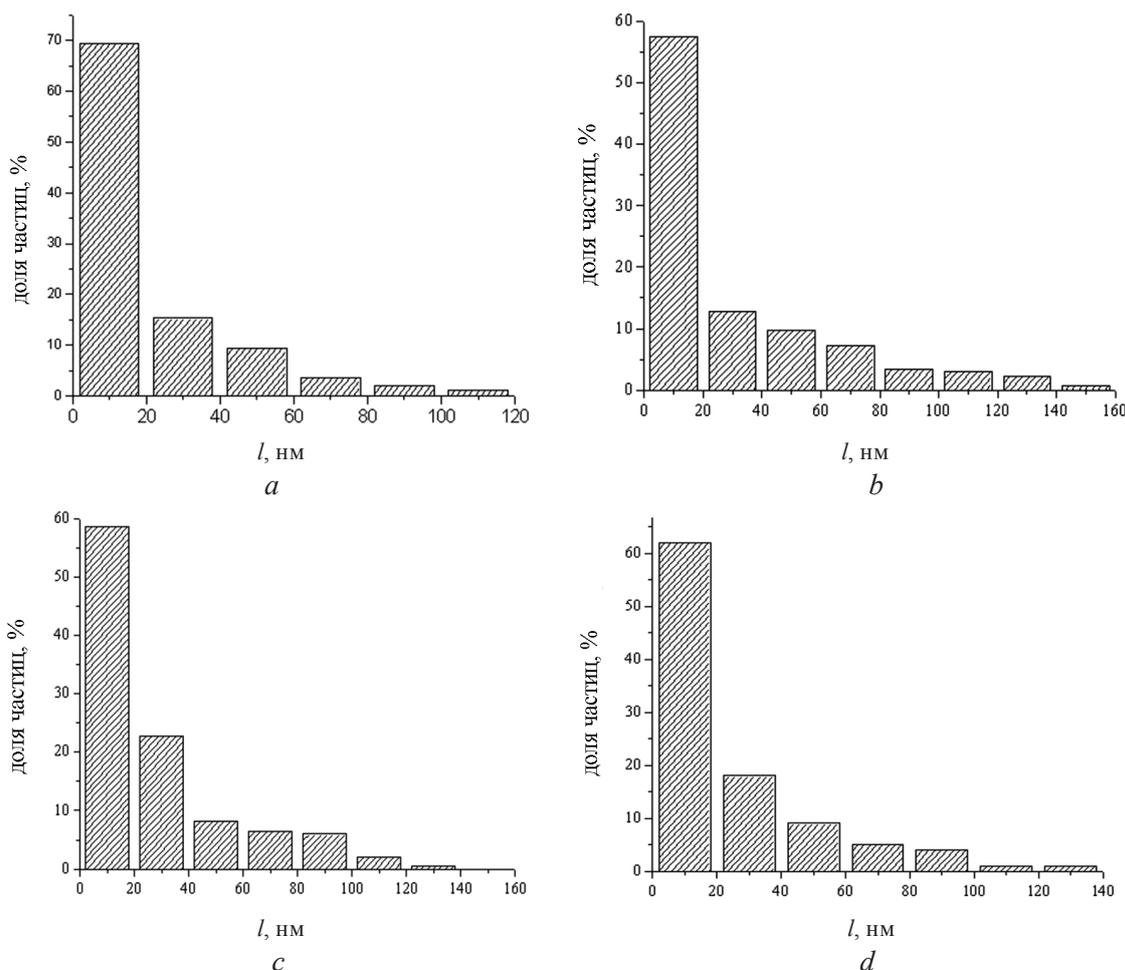


Рис. 3. Распределение по размерам частиц в объеме ацетоновых растворов SnCl₂ со сроком хранения 15 сут: *a* – без добавок (раствор № 1, табл. 1), *b* – с добавкой C₂H₄(NH₂)₂ (№ 2), *c* – воды и HCl (№ 5), *d* – ФАТ и воды (№ 6)
 Fig. 3. Particle size distribution in the volume of acetone SnCl₂ solutions with a shelf life of 15 days: *a* – without additives (solution N 1, table 1), *b* – with the addition of C₂H₄(NH₂)₂ (N 2), *c* – water and HCl (N 5), *d* – PAF and water (N 6)

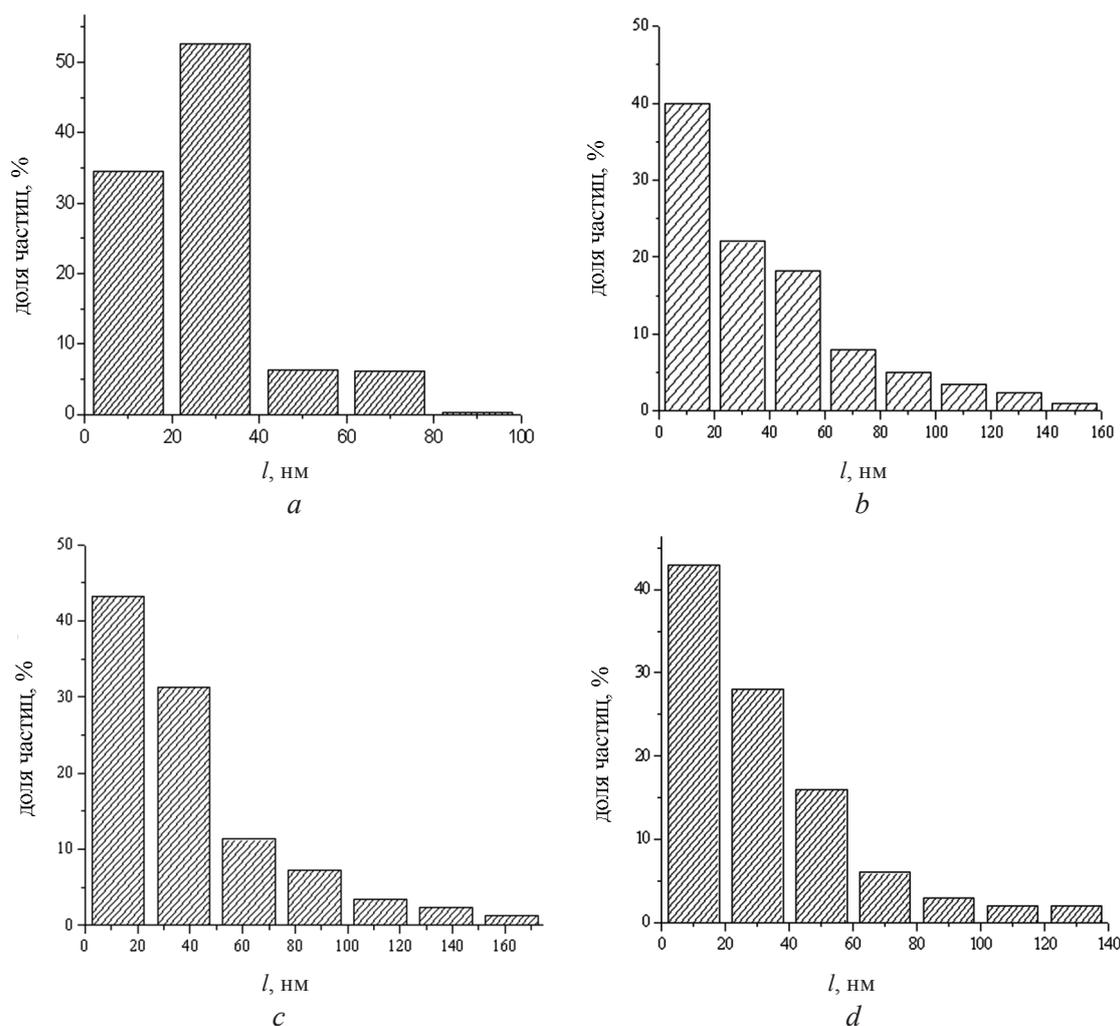


Рис. 4. Распределение по размерам частиц в объеме ацетонового раствора SnCl_2 со сроком хранения 55 сут; *a* – без добавок (раствор № 1, табл. 1), *b* – с добавкой $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ (№ 2), *c* – воды и HCl (№ 5), *d* – ФАТ и воды (№ 6)
 Fig. 4. Particle size distribution in the volume of an acetone solution of SnCl_2 with a shelf life of 55 days; *a* – without additives (solution N 1, tabl. 1), *b* – with the addition of $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ (N 2), *c* – water and HCl (N 5), *d* – PAT and water (N 6)

При электронно-микроскопическом исследовании ацетоновых и водно-ацетоновых растворов с большими сроками хранения до 50 и более суток (рис. 4) обнаружено, что размеры частиц в их объеме несколько увеличиваются. Однако подавляющее большинство частиц в «состаренных» ацетоновых растворах имеют размеры не более 40 нм; размеры до 40–50 % частиц не превышают 20 нм.

Исследование количества и размеров коллоидных частиц, образующихся в гликолевых растворах SnCl_2 , показало, что при сроке хранения растворов менее 30 сут коллоидные частицы в их объеме практически не образуются (рис. 5). Очевидно, что в достаточно вязкой среде этиленгликоля с очень низким содержанием растворенного кислорода формирование коллоидных частиц кинетически заторможено. По мере хранения этих растворов после 50–60 сут в их объеме появляются крупные коллоидные частицы с размерами 30–75 нм (рис. 5), причем наличие в составе раствора воды практически не влияет на срок образования и размеры частиц. Наиболее мелкие частицы ~20–30 нм формируются в гликолевых растворах с добавкой триэтанолamina; в растворах, модифицированных аммиаком и этилендиамином, размеры исходных частиц достигают 50 нм, агломератов – 100 нм (рис. 5). Такая же картина сохраняется и по мере дальнейшего хранения этиленгликолевых растворов SnCl_2 : при сроке хранения 150 сут наиболее мелкие частицы (с размерами ~50 нм) обнаружены в объеме раствора, модифицированного триэтанолaminом

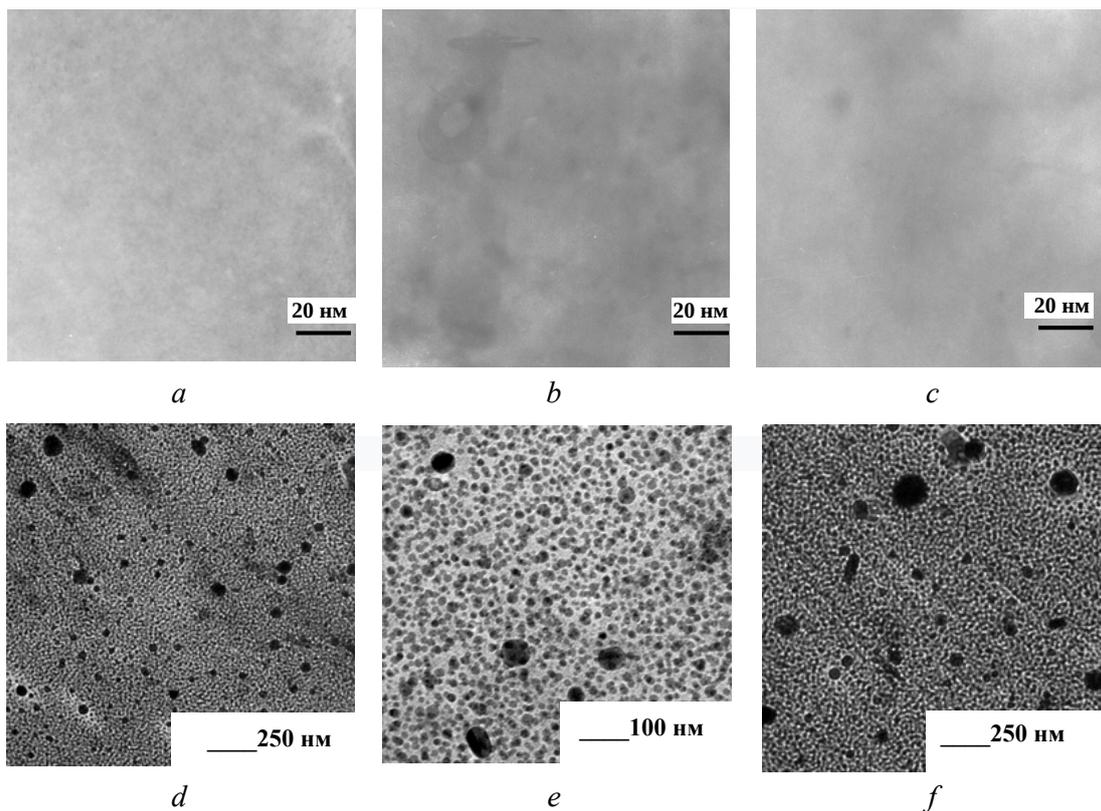


Рис. 5. ПЭМ фотографии частиц, формирующихся в гликолевых растворах SnCl_2 разного срока хранения: *a, b, c* – 15 сут, *d, e, f* – 75 сут; *a, d* – раствор № 1 с добавкой NH_3 (табл. 2), *b, e* – № 2 с добавкой $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, *c, f* – № 3 с добавкой $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$

Fig. 5. TEM images of the particles in SnCl_2 glycol solutions with different shelf life: *a, b, c* – 15 days; *d, e, f* – 75 days; *a, d* – solution N 1 with the addition of NH_3 (Table 2), *b, e* – N 2 with the addition of $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, *c, f* – N 3 with the addition of $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$

(рис. 6). Вместе с тем в растворе без добавок и в модифицированном аммиачной водой при тех же сроках хранения размеры коллоидных частиц достигают 70–90 нм (рис. 6). В растворе с добавкой этилендиамина при длительных сроках хранения мелкие частицы не обнаружены; присутствуют частицы слегка сглаженной кубической формы с размерами 700–1000 нм (рис. 6).

Полученные сравнительные данные по устойчивости к хранению органических и водно-органических растворов SnCl_2 позволяют утверждать, что ацетоновые и гликолевые растворы SnCl_2 более стабильны по отношению к процессам гидролиза и окисления двухвалентного олова по сравнению с водными и спиртовыми растворами [2], так как процессы коллоидообразования в них сильно заторможены. Сформировавшиеся в объеме ацетоновых растворов коллоидные частицы очень долго сохраняют размеры не более 20–25 нм и мало подвержены агломерации. Обнаруженные факты можно объяснить образованием в ацетоновых и гликолевых растворах SnCl_2 стабильных комплексных соединений Sn(II) с органическими лигандами. Значимого влияния природы стабилизирующей добавки (ЭДА, ФАТ, HCl) на устойчивость коллоидных частиц для ацетоновых растворов SnCl_2 не обнаружено. Для этиленгликолевых растворов наибольшей способностью стабилизировать коллоидные частицы обладает триэтанолламин. Наличие воды во всех изученных ацетоновых и гликолевых растворах SnCl_2 практически не влияет на скорость происходящих в них процессов, что отличается от превращений соединений Sn(II) в спиртовых растворах.

На следующем этапе исследований было изучено влияние состава ацетоновых и гликолевых растворов SnCl_2 на содержание неорганического замедлителя горения, закрепившегося через адгезионный подслои соединений Sn(II) на полиэфирной поверхности. Весовым методом установлено,

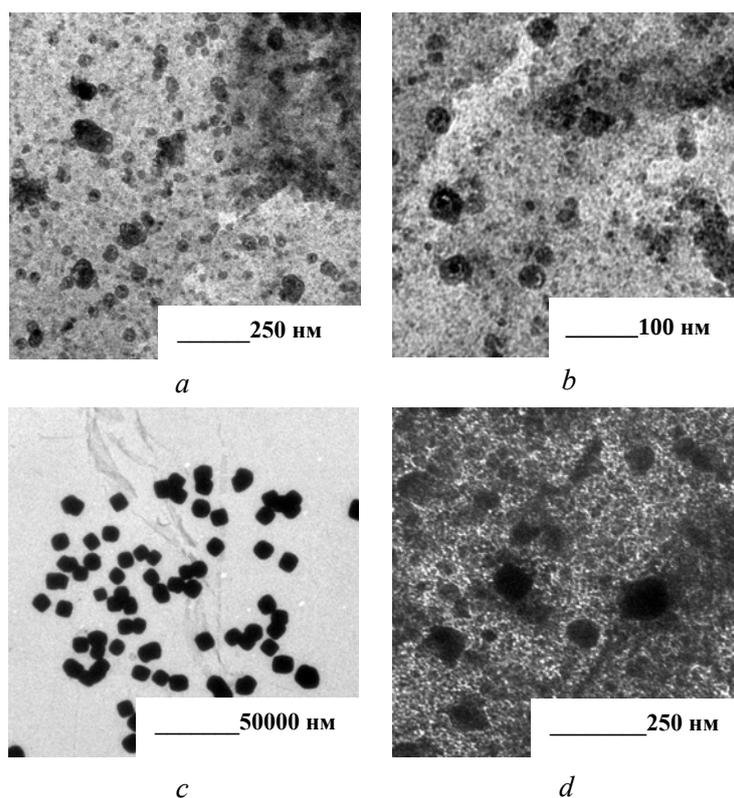


Рис. 6. ПЭМ фотографии частиц, формирующихся в гликолевых растворах SnCl_2 со сроком хранения 150 сут: *a* – № 1' с добавкой NH_3 (табл. 2), *b* – № 2' с добавкой $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, *c* – № 3' с добавкой $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, *d* – № 4' без добавок

Fig. 6. TEM images of the particles formed in SnCl_2 glycol solutions with a shelf life of 150 days: *a* – solution N 1' with the addition of NH_3 (tabl. 2), *b* – N 2' with the addition of $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, *c* – N 3' with the addition of $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, *d* – N 4' without additives

что после проведения ступенчатой огнезащитной обработки с использованием для активации ацетоновых растворов SnCl_2 и стирки количество металлофосфатного антипирена, закрепившегося на поверхности полиэфирной ткани, составляет $\sim 1,15\text{--}1,36$ мг/дм² (2,3–2,8 мас.%). Эти результаты соответствуют данным, полученным ранее для спиртовых растворов SnCl_2 : $1,3\text{--}1,7$ мг/дм² (2,4–3,6 мас.%). По результатам огневых испытаний практически все изученные ацетоновые растворы со сроком хранения 20–50 сут обеспечивают активированным ими перед огнезащитной обработкой и выстиранным полиэфирным тканям наивысшую категорию стойкости к горению для текстильных материалов – «трудновоспламеняемый».

При аналогичном исследовании полиэфирного тканевого материала, активированного перед пропиткой антипиреном этиленгликолевыми растворами SnCl_2 , установлено, что при любых вариантах обработки устойчивого закрепления замедлителя горения на инертной полимерной матрице не происходит. Этот факт находится в соответствии с данными ПЭМ, согласно которым в гликолевых растворах любого срока хранения не обнаружено коллоидной фазы с требуемыми характеристиками (5–25 нм).

Заключение. В результате проведенных сопоставительных исследований устойчивости оловосодержащих коллоидных систем в различных органических средах установлены факторы, влияющие на их медиативную активность по отношению к закреплению неорганического азот-фосфорсодержащего замедлителя горения на полиэфирной матрице.

Доказано, что необходимым условием достижения высокого медиативного эффекта по закреплению исследуемого замедлителя горения на полиэфирной матрице является образование в объеме активирующих растворов SnCl_2 многочисленных однородных коллоидных частиц с размерами, не превышающими 20–25 нм. Данному условию отвечают ацетоновые, водно-ацетоновые и этанольные растворы SnCl_2 . Следует подчеркнуть, что коллоидные частицы в объеме

ацетоновых растворов SnCl_2 сохраняют оптимальные частотно-размерные характеристики (5–25 нм) значительно дольше (~ в 1,5–2 раза), чем этанольные. В объеме этиленгликолевых и водно-гликолевых растворов образуются крупные частицы с размерами от 30 нм с незначительной концентрацией, которые не проявляют активности по отношению к огнезащитной обработке ПЭТФ.

Таким образом, медиативная активность оловосодержащих коллоидных частиц в процессе огнезащитной обработки ПЭТФ практически одинакова для этанольных и ацетоновых растворов. При этом ацетоновые золи сохраняют реакционную активность существенно дольше, но могут быть технологически неудобны из-за высокой летучести растворителя, что повышает пожарную опасность технологического процесса.

Список использованных источников

1. Рева, О. В. Химическая привязка огнезащитных композиций к полиэфирной матрице / О. В. Рева, В. В. Богданова, З. В. Шукело // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: БГУ, 2013. – Вып. 9. – С. 158–168.
2. Исследование закономерностей формирования и характеристик коллоидных частиц в оловосодержащих органонозлях, предназначенных для активации поверхности полиэфирных волокнистых материалов / О. В. Рева [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2017. – Т. 90, вып. 6. – С. 778–786.
3. Химия привитых поверхностных соединений: под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 589 с.
4. Electroless Plating: Fundamentals & Applications / ed. by G. O. Mallory, J. B. Hajdu. – Orlando: American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990. – 273 p.
5. Химическое осаждение металлов из водных растворов: под ред. В. В. Свиридова. – Минск: Университетское, 1987. – 270 с.
6. Шалкаускас, М. Химическая металлизация пластмасс / М. Шалкаускас, А. Вашкялис. 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1985. – 144 с.
7. Способ активации диэлектриков: пат. RU 2604556 / А. В. Алкаев, Е. О. Жмакин, Ю. Ю. Охват, С. И. Росинкин. – Оpubл. 12.10.2016.
8. Стрелихеев, А. А. Основы химии высокомолекулярных соединений / А. А. Стрелихеев, В. А. Деривицкая. – М.: Химия, 1976. – 437 с.
9. Гринвуд, Н. Н. Химия элементов: в 2 т. /Н. Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: БИНОМ, 2008. – Т. 1. – 601 с.
10. Зависимость эффективности огнезащиты нетканого полиэфирного материала от химической природы азот и фосфорсодержащего антипирена / О. В. Рева // Вестник БГУ, Сер. 2. Химия. Биология. География. – 2017. – № 2. – С. 86–93.
11. Средства огнезащитные. Общие технические требования и методы испытаний: СТБ 11.03.02-2010. Введ. 01.01.11. – Минск: Гос. комитет по стандартизации РБ, 2011. – 25 с.
12. Богданова, В. В. Синтез и свойства фосфата 5-аминотетразола / В. В. Богданова, Т. Н. Андреева, В. В. Праник // Журн. общ. химии. – 1990. – Т. 60, вып. 11. – С. 2561–2564.
13. Atkins, P.W. Physical Chemistry / P.W. Atkins. Oxford Univ. – 5th ed. – Press, 1994. – 823 p.
14. Сейфуллина, И. И. Координационные соединения Sn (IV) с гидроксикарбоновыми кислотами / И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, Е. А. Чебаненко // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, вип. 1(45). – С. 15–31.
15. Чичибабин, А. Е. Основные начала органической химии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://books.google.by/books?id=viH_AgAAQBAJ&pg=PA280&lpg=PA280&dq=комплексные+соединения+кетон&source=bl&ots=... – Дата доступа: 26.11.2019.
16. Киселёв, Ю. М. Химия координационных соединений / Ю. М. Киселёв, Н. А. Добрынина. – М.: Академия, 2007. – 343 с.
17. Разинкин, М. А. К вопросу о механизме сопряженного окисления ионов двухвалентного олова и органических субстратов молекулярным кислородом в водно-ацетоновых средах / М. А. Разинкин, В. В. Беренцвейг, А. П. Руденко // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. – 1990. – Т. 31, № 1. – С. 75–79.
18. Рева, О. В. Фотостимулированное окисление Sn(II) в водных растворах: спектральная чувствительность и квантовый выход / О. В. Рева, Т. Н. Воробьева // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, вып. 9. – С. 1431–1437.
19. Determination of nanoparticle size in colloidal solutions by dynamic light scattering /A. Marakhova [et al.]. // Nanoindustry Russia. – 2016. – Vol. 63, N 1. – P. 88–93. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2016.63.1.88.93>

References

1. Reva O. V., Bogdanova V. V., Shukelo Z. V. Chemical bonding of fire retardant compositions to a polyester matrix. *Sviridovskie chteniya: sb. st.* [Sviridov readings: Coll. Articles]. Minsk, BSU, 2013, Iss. 9, pp. 158–168 (in Russian).
2. Reva O. V., Bogdanova V. V., Vrublevskii A. V., Nazarovich A. N. Relationships of formation and characteristics of colloidal particles in tin-containing organosols intended for activation of the surface of fibrous polyester materials. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017, vol. 90, no. 6, pp. 931–939. <https://doi.org/10.1134/s1070427217060143>
3. Lisichkin G. V. (ed.). *Chemistry of Grafted Surface Compounds*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2003. 589 p. (in Russian).
4. Mallory G. O., Hajdu J. B. (ed.). *Electroless Plating: Fundamentals & Applications*. Orlando, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990. 273 p.

5. Sviridov V. V., Vorobyova T. N., Gaevskaya T.V., Stepanova L. I. *Chemical deposition of metals from aqueous solutions*. Minsk, Universitetskoe Publ., 1987. 270 p. (in Russian).
6. Shalkauskas M., Vashkelis A. *Chemical metallization of plastics*. 3rd ed. Leningrad, Khimiya Publ., 1985. 144 p. (in Russian).
7. Alkaev A. V., Zhmakin E. O., Okhvat Y. Y., Rosinkin S. I. *Dielectric activation method*. Patent RF no, 2604556. Publ. date 2016 (in Russian).
8. Strepikheev A. A., Derivitskaya V. A. *Fundamentals of the chemistry of macromolecular compounds*. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 437 p. (in Russian).
9. Greenwood N.N, Earnshaw A. *Chemistry of elements. Vol. 1*. Moscow, BINOM Pul., 2008. 601 p. (in Russian).
10. Reva O. V., Bogdanova V. V., Lukyanov A. S., Perevnikov S. S., Andreeva T. N. Dependence the fire protection effectiveness of nonwoven polyester material on the chemical nature of nitrogen and phosphorus-containing fire retardant. *Vestnik BGU. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya* [Bulletin of BSU. Ser. 2, Chemistry. Biology. Geography], 2017, no. 2, pp. 86–93 (in Russian).
11. STB 11.03.02-2010. *Fire retardants. General technical requirements and test methods*. Minsk, State Committee for Standardization of the Republic of Belarus, 2011. 25 p. (in Russian).
12. Bogdanova V. V., Andreeva T. N., Pranik V. V. Synthesis and properties of 5-aminotetrazole phosphate. *Zhurnal obshchei khimii = Russian Journal of General Chemistry*. 1990, vol. 60, no. 11, pp. 2561–2564 (in Russian).
13. Atkins P. W. *Physical Chemistry*. 5th edition. Oxford Univ. Press, 1994. 823 p.
14. Seifullina I. I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A. Coordination compounds of Sn (IV) with hydroxycarboxylic acids. *Visnik Odes'kogo natsional'nogo universitetu. Khimiya Odesa National University Herald. Chemistry*, 2013, vol. 18, no. 1(45), pp. 15–31 (in Russian).
15. Chichibabin A. E. *Basic principles of organic chemistry*. Available at: https://books.google.by/books?id=viH_AgAAQBAJ&pg=PA280&lpg=PA280&dq=complex++ketone+compounds&source=bl&ots. (accessed 26 November 2019) (in Russian).
16. Kiselev Yu. M., Dobrynina N. A. *Chemistry of coordination compounds*. Moscow, Academiya Publ., 2007. 343 p. (in Russian).
17. Razinkin M. A., Berenzweig V. V., Rudenko A. P. To the question of conjugated oxidation mechanism the stannous ions and organic substrates by molecular oxygen in aqueous acetone media. *Vestnik MGU. Ser. 2. Khimiya = Bulletin of Moscow State University. Ser. 2, Chemistry*, 1990, vol. 31, no. 1, pp. 75–79 (in Russian).
18. Reva O. V., Vorobyova T. N. Photostimulated Sn (II) oxidation in aqueous solutions: spectral sensitivity and quantum yield. *Zhurnal Prikladnoi Khimii = Russian Journal of Applied Chemistry*. 2002, vol. 75, Iss. 9, pp. 1431–1437 (in Russian).
19. Marakhova A., Zhilkina V., Blynskaya E., Alekseev K., Stanishevskiy Ya. Determination of nanoparticle size in colloidal solutions by dynamic light scattering. *Nanoindustry Russia*, 2016, vol. 63, no. 1, pp. 88–93. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2016.63.1.88.93>

Информация об авторах

Рева Ольга Владимировна – профессор. Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь (ул. Машиностроителей, 25, 220018, Минск, Республика Беларусь). E-mail: volha107@rambler.ru

Богданова Валентина Владимировна – зав. сектором. НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bogdanova@bsu.by

Врублевский Александр Васильевич – зав. кафедрой. Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь (ул. Машиностроителей, 25, 220018, Минск, Республика Беларусь).

Назарович Андрей Николаевич – науч. сотрудник. Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь (ул. Машиностроителей, 25, 220018, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Volha V. Reva – Professor. State Educational Institution «University of Civil Protection of the Ministry of Emergency Situations Republic of Belarus» (25, Mashinostroiteley Str., 220018, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: volha107@rambler.ru

Valentina V. Bogdanova – Head of the Sector. Research Institute for Physical Chemical Problems the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bogdanova@bsu.by

Alexander V. Vrublevsky – Head of the Department. State Educational Institution «University of Civil Protection of the Ministry of Emergency Situations Republic of Belarus» (25, Mashinostroiteley Str., 220018, Minsk, Republic of Belarus).

Andrei N. Nazarovich – Researcher. State Educational Institution «University of Civil Protection of the Ministry of Emergency Situations Republic of Belarus» (25, Mashinostroiteley Str., 220018, Minsk, Republic of Belarus).