

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ
POLIMER CHEMISTRY

УДК 661.728.8:677.862.2
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-204-215>

Поступила в редакцию 05.09.2017
Received 05.09.2017

Н. К. Лунева¹, Т. И. Езовитова¹, В. В. Шевчук¹, А. Д. Смычник²

¹*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*
²*ООО «К-Поташ Сервис С», Калининград, Россия*

**ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРИЛИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И ОЦЕНКА ЕЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ**

Аннотация. Изучен процесс модификации целлюлозы смесью ортофосфорной кислоты и полифосфата аммония в среде карбамида или этими же составами с добавкой соли магния. Показано, что в условиях модификации этерифицирующий состав подвергается направленной анионной реорганизации с образованием линейных короткоцепочечных полифосфатов. Установлено, что уровень огневой защищенности модифицированной целлюлозы с использованием фосфатных составов зависит как от содержания фосфора в тканях, так и от состава вводимых эфирных групп. Эффективность сопротивляемости огню полученных материалов увеличивается с ростом длины фосфатных цепей. Показано, что в процессе осуществления модификации целлюлозы с использованием обогащенных полифосфатами пропиточных составов в интервале 130–160 °С обеспечиваются условия, приводящие к получению фосфатов целлюлозы с небольшими потерями прочности хлопчатобумажных материалов (не более 10–15 %). Полученные фосфаты целлюлозы обладают уровнем сопротивляемости огню, соответствующим трудногорючим материалам.

Ключевые слова: целлюлоза, модификация, фосфорилирование, полифосфаты, ортофосфаты, огнезащитность, сохранность прочностных характеристик, токсикология

Для цитирования. Получение фосфорилированной целлюлозы и оценка ее огнезащитных и прочностных свойств / Н. К. Лунева [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 2. – С. 204–215. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-204-215>

N. K. Luneva¹, T. I. Ezovitova¹, V. V. Shevchuk¹, A. D. Smychnik²

¹*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*
²*The Company «K-Potash Services С», Kaliningrad, Russia*

**PREPARATION OF PHOSPHORYLATED CELLULOSE AND EVALUATION
OF ITS FLAME RETARDANT AND STRENGTH PROPERTIES**

Abstract. The process of cellulose modification with a mixture of orthophosphoric acid and ammonium polyphosphate or pentasodium triphosphate in a carbamide medium or with the same compounds in presence of magnesium salt was studied. Under these modification conditions, the esterifying composition undergoes direct anionic reorganization with the formation of linear short-chain polyphosphates. It has been established that the level of fire protection of modified cellulose using phosphate formulations depends both on the phosphorus content in the fabric and on the composition of the ester groups introduced. The effectiveness of fire resistance of the obtained materials increases with the length of the phosphate chains. It is shown that in the process of cellulose modifications using impregnated compositions in the range of 130–160 °C cellulose phosphates with small losses in strength of cotton materials (no more than 10–15 %) are produced. The resulting cellulose phosphates have a fire resistance level corresponding to difficult-burning materials.

Keywords: cellulose, modification, phosphorylating, polyphosphates, orthophosphates, fire-protecting, safety of durability, toxicity

For citation. Luneva N. K., Ezovitova T. I., Shevchuk V. V., Smichnik A. D. Preparation of phosphorylated cellulose and evaluation of its flame retardant and strength properties. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 2, pp. 204–215 (In Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-2-204-215>

Введение. Исследованиям процесса фосфорилирования целлюлозы посвящено множество публикаций. Как правило, статьи, а особенно патенты, касаются проблемы придания целлюлозе ионообменных и огнезащитных свойств [1–6]. До сих пор в промышленных объемах в нашей республике ионообменные и огнезащищенные ткани не производятся, поскольку в процессе фосфорилирования известными способами целлюлоза более чем на 25–40 % теряет механическую прочность, что делает ее непригодной к использованию [7, 8]. Между тем в ряде случаев прочным декоративным тканям, а особенно ковровым покрытиям, требуется производство, обеспечивающее получение их в пожаробезопасном варианте.

Цель исследования – получение фосфатов целлюлозы взаимодействием целлюлозы с ортофосфорной кислотой и ортофосфорной кислотой с добавками полифосфата аммония или триполифосфата натрия, а также соли магния в среде карбамида и оценка огнезащитных и механических свойств полученных материалов.

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала в лабораторных условиях была использована хлопчатобумажная ткань бязь артикул 266, а в производственных условиях – артикулов 134, 742, 1672 и 3154. Процесс модификации целлюлозной ткани включал следующие операции: приготовление составов, подготовку тканей к модификации, пропитку, термообработку, отмывку и сушку. В работе были использованы шесть составов.

Система 1 состояла из фосфорилирующего раствора, который готовили с использованием ортофосфорной кислоты (82 %-ной) и 20 %-ного водорастворимого полифосфата аммония АРР-3 ((NH_4PO_3) $_n$ со степенью конденсации > 30 (производство КНР) с содержанием пирофосфата (P_2) – 80,7 %, триполифосфата (P_3) – 18,3 %, нерастворимого полифосфата (P_n) – 0,1 %). В систему 2 дополнительно была введена соль магния (MgSO_4). Система 3 вместо (NH_4PO_3) $_n$ имела пентанатрий-трифосфат $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, содержащий 97,4, 1,6 и 1,0 % фосфора соответственно в виде три- (P_3), ди- (P_2) и монофосфата (P_1) производства ОАО «Реатекс» (РФ). Система 4 отличалась от системы 3 введением в нее соли магния. Система 5 состояла из ингредиентов обычной традиционной ванны фосфорилирования, не содержала соли полифосфорной кислоты [9, 10], а система 6 аналогична 5, но содержала соль магния. Во все шесть систем вводили технический карбамид марки «А» (производства ОАО «Гродно Азот») в атомарном соотношении фосфора к азоту 1:1,5. Далее производили процесс подготовки тканей к модификации путем нагрева ткани до 70 °С в воде с добавлением смачивателя ОП-7 в количестве 2 г/л. Ткань сушили, а затем производили пропитку ткани. В лабораторных условиях ее осуществляли в ванне из нержавеющей стали при модуле 15, температуре 40 °С, времени 6 мин, в производственных условиях эту операцию осуществляли в плюсовке при пусковой скорости протяжного механизма 6 м/мин.

Расход модификатора составлял 0,6 л на 10 м для ткани бязь арт. 266 и 742, для плотных хлопчатобумажных тканей арт. 1672 и 3154 – 1л на 10 м. Термообработку предварительно высушенной на воздухе ткани производили в лабораторных условиях при температуре 130–160 °С в термошкафу SNOL 58/350 (Литва), в производственных условиях использовали оборудование отделочного производства (красильно-роликовую машину «Элитекс» и сушильно-ширильную машину «Текстиму 140») с температурой нагрева в секциях 160–165 – 185–210 °С, время термообработки ткани составляло 11–35 мин в шкафу, в условиях цеха – 2,5–3,0 мин. Отмывку термообработанных тканей в лабораторных условиях производили трижды кипящей дистиллированной водой при модуле 20, или в цеху на машине «Элитекс» линии отделки при температуре раствора 70 °С, содержащего 5 г/л кальцинированной соды и 2 г/л смачивателя. В последнем случае ткань отмывали в течение 20 мин, после чего пропускали через ванны с чистой водой при продолжительности обработки 10 мин, затем сушили.

Определение фосфора осуществляли после мокрого сжигания фосфатов целлюлозы в хлорной кислоте или смеси серной и азотной кислот колориметрическим методом при формировании фосформолибденового комплекса. Анализ анионных форм фосфатов в пропиточном составе проводили методом бумажной восходящей хроматографии на бумаге FN 12 по методике, описанной в работе [11]. Оценку огнезащитности получаемых тканей производили в соответствии с методикой [12]. Прочностные характеристики фосфатов целлюлозы измеряли в соответствии с требованиями [13]. Фосфорилирование целлюлозы с применением только ортофосфорной

кислоты и мочевины (рН 1,5–2,0) позволяет вводить в макромолекулу полимера 1,5–4,1 % фосфора, у полученных тканей наблюдается при этом значительная (25–40 %) потеря прочности полимера.

Разработанный нами способ модификации, основанный на применении полифосфорных кислот (системы 1–4), позволяет одним актом взаимодействия вводить не один атом фосфора, а цепочку из Р – О – Р или Р – О – Р – О – Р связей, в результате чего количество вводимого фосфора увеличивается, а потери прочности уменьшаются при использовании более мягких условий получения.

Известно, что анионная реорганизация фосфорсодержащих соединений может протекать как под воздействием температуры и времени выдерживания раствора для модификации и обработки ткани, а также в результате действия кислых растворов и т. п. Скорость гидролиза сложным образом зависит от перечисленных факторов [14, 15]. Данные по влиянию величины рН на анионный состав полифосфатов в зависимости от времени хранения модифицирующих составов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Содержание анионных форм фосфатов (Р) в пропиточном растворе в зависимости от рН среды, состава и времени его хранения при 20 °С

Table 1. The content of anionic forms of phosphates (P) in the impregnating solution depending on the pH of the medium, its composition and storage time at 20 °C

Номер системы	Вводимые соли	Содержание анионных форм, мас. %																рН раствора
		Свежеприготовленный раствор				4 сут				10 сут				21 сут				
		P ₁	P ₂	P ₃	P ₂ +P ₃	P ₁	P ₂	P ₃	P ₂ +P ₃	P ₁	P ₂	P ₃	P ₂ +P ₃	P ₁	P ₂	P ₃	P ₂ +P ₃	
1	(NH ₄ PO ₃) _n	58,6	3,9	37,5	41,4	57,3	9,8	32,9	42,7	60,3	9,0	30,7	39,7	62,0	15,9	22,1	38,0	2,30
2	(NH ₄ PO ₃) _n + MgSO ₄	55,7	4,4	39,9	44,3	56,2	8,8	35,0	43,8	55,8	9,5	34,7	44,2	56,2	12,0	31,8	43,8	2,40
3	Na ₅ P ₃ O ₁₀	58,6	2,8	38,6	41,4	64,7	4,3	31,0	35,3	72,5	7,0	20,5	27,5	74,8	9,5	15,7	25,2	2,00
4	Na ₅ P ₃ O ₁₀ + MgSO ₄	57,9	3,4	38,7	42,1	66,5	4,9	28,6	33,5	68,0	6,3	25,7	32,0	68,6	6,0	25,4	31,4	2,10
5	–	99,7	0,3	–	0,3	99,7	0,3	–	0,3	99,7	0,3	–	0,3	99,8	0,2	–	0,2	1,30
6	MgSO ₄	99,7	0,3	–	0,3	95,0	5,0	–	5,0	94,8	5,2	–	5,2	96,1	3,9	–	3,9	1,40

В работах [16, 17] установлено, что для растворов трифосфата натрия, калия, а также полифосфатов аммония с увеличением концентрации протонов в пропиточном растворе стабильность анионной полифосфорной цепи уменьшается.

Анализ полученных результатов хроматографического исследования составов для модификации полимера показывает, что анионный состав пропиточного состава зависит от скорости гидролиза полифосфорной цепи, т. е. от величины рН, что объясняется, согласно данным работы [16], присоединением протона к полифосфатному аниону и возникновением на одном из атомов фосфора избыточного положительного заряда, облегчающего нуклеофильную атаку молекулами воды, вследствие чего и происходит разрыв мостиковой связи Р – О – Р.

Для пропиточного состава системы 1, содержащей полифосфат аммония (рН 2,3), суммарное содержание Р₂ + Р₃ форм на всем временном отрезке испытаний (свежеприготовленный раствор – 21 сут хранения) изменяется от 41,4 до 38,0 %. Для раствора системы 2 (рН 2,4) фосфаты (в форме – Р₂ + Р₃) претерпевают меньшие преобразования и их сумма уменьшается незначительно 44,3–43,8 %. Для системы 3 в зависимости от времени выдерживания раствора сумма Р₂ + Р₃ изменяется гораздо значительнее – от 41,4 до 25,2 %. Введение в системы 1 и 3 соли магния (системы 2 и 4) приводит к тому, что на гидролитическое расщепление полифосфатов воздействуют сразу два фактора: с одной стороны, каталитическое влияние протонов, с другой – ингибирующее влияние ионов металла. Пропиточный раствор систем 2 и 4 уменьшает скорость гидролиза полифосфатной цепи и сумма Р₂ + Р₃ претерпевает меньшие изменения. Так, в системе 2 и 4 в зависимости от времени хранения раствора наблюдаются изменения суммы Р₂ + Р₃ соответственно 44,3–43,8 % и 42,1 – 31,4 %. Для системы с большей кислотностью рН 2,1 (система 4) Р₂ + Р₃ равна

на 21-е суткі 31,4 %. Причина обусловлена тем, что в сильноокислой среде вследствие частичного замещения протонов фосфатных структур катионами металлов образуются менее реакционно-активные соединения [16]. Для систем 5 и 6, растворы которых не содержат полифосфорные добавки, изменения анионного состава в модифицирующем целлюлозу составе не выявлены.

Поскольку в работе [18] было показано, что повышение содержания вводимого в целлюлозу фосфора может обеспечиваться при использовании в реакции этерификации линейных полифосфатов: пирофосфатов и триполифосфатов, то для поиска наиболее активных фосфорилирующих составов необходимо установить условия (состав, температура, время хранения и т. п.), позволяющие сохранить в них максимальное количество полифосфатов (пиро- и триполи-).

Процесс получения фосфорпроизводного целлюлозы (ткани) предполагает пропитку целлюлозного материала при температуре 60–80 °С и термообработку не менее 120–130 °С. Поэтому целесообразно проследить за изменением анионных форм фосфатов в условиях нагрева. В табл. 2 приведены данные анионного состава в зависимости от температуры нагрева растворов.

Анализ полученных результатов показывает, что при температуре нагрева 60 °С (5 ч) системы 1–4 содержат 38,5–43,7 % $P_2 + P_3$, увеличение температуры нагревания до 145 °С приводит к снижению содержания ортофосфата, при этом наблюдается значительный рост доли полифосфорных соединений в виде $P_2 + P_3 + P_4$, отмечается появление конденсированных фосфатов, содержащих более четырех атомов фосфора, а также тяжелых, малоподвижных в условиях хроматографического разделения с нулевым пробегом фосфатов. Пропиточный раствор более чем на 60 % обогащается фосфатными полиформами. Полученные результаты хорошо коррелируют с данными работы [19], согласно которым в присутствии мочевины отмечается низкотемпературная конденсация фосфорной кислоты и ее солей.

Поскольку отсутствуют прямые методы оценки анионного состава введенных в макромолекулы эфирных групп целлюлозы, то суждение о протекающем процессе реорганизации (гидролиз, конденсация) фосфорных соединений при термической обработке пропитанного целлюлозного материала осуществляли методом бумажно-хроматографического анализа смывных вод с поверхности тканей модифицируемой целлюлозы. Результаты этого исследования приведены в табл. 2, которые показывают, что промывные воды после отмывки ткани, модифицируемой при температуре 145 °С, также содержат от 80,6 до 93,7 % фосфора в составе полифосфорных цепей, причем максимальное его содержание 93,7 % наблюдается для системы, содержащей полифосфат аммония (система 1), несколько ниже – 90,3 % наблюдается для этого же состава с солью магния. В используемом составе, содержащем $Na_5P_3O_{10}$, доля полифосфатов несколько ниже.

Таблица 2. Анионный состав фосфатов после термообработки (скорость подъема температуры в интервале 20–145 °С – 8 °С/мин, время обработки – 1 ч)

Table 2. Anionic composition of phosphates after heat treatment (the rate of temperature rise in the interval 20–145 °С – 8 °С/min, treatment time – 1 h)

Номер системы	Вводимые соли	Формы фосфатов	Пропиточные растворы			Промывные воды после отмывки ткани, модифицируемой при 145 °С
1	–	P_1	56,3	38,0	26,2	6,3
		P_2	26,9	35,4	46,9	11,3
		P_3	16,8	13,3	12,4	11,3
		P_4	–	13,3	6,0	12,5
		P_H	–	–	4,5	27,3
		$P_{H/C}$	–	–	4,0	31,3
		$100 - P_1$	43,7	62,0	73,8	93,7
2	$MgSO_4$	P_1	59,8	54,4	18,7	9,7
		P_2	27,6	24,9	49,3	19,3
		P_3	12,6	12,0	12,7	15,9
		P_4	–	–	12,3	14,8
		P_H	–	–	–	24,1
		$P_{H/C}$	–	8,6	–	16,2
		$100 - P_1$	40,2	45,6	81,3	90,3

Окончание табл. 2

Номер системы	Вводимые соли	Формы фосфатов	Пропиточные растворы			Промывные воды после отмычки ткани, модифицируемой при 145 °С
3	–	P ₁	59,8	36,2	38,9	7,3
		P ₂	20,7	45,6	27,7	11,9
		P ₃	19,5	22,4	6,8	12,0
		P ₄	–	5,8	20,6	12,8
		P _H	–	–	–	25,2
		P _{H/C}	–	–	6,0	30,8
		100 – P ₁	40,2	53,8	61,1	92,7
4	MgSO ₄	P ₁	58,3	54,6	27,3	19,4
		P ₂	18,4	15,4	45,7	25,8
		P ₃	20,1	17,0	15,2	21,7
		P ₄	3,5	13,0	11,0	14,2
		P _H	–	–	–	18,9
		P _{H/C}	–	–	0,8	–
		100 – P ₁	41,7	45,4	72,7	80,6
5	–	P ₁	98,1	78,0	76,5	85,7
		P ₂	1,9	22,0	22,5	13,3
		P ₃	–	–	1,0	1,0
		P ₄	–	–	–	–
		P _H	–	–	–	–
		P _{H/C}	–	–	–	–
		100 – P ₁	1,9	22,0	23,5	14,3
6	MgSO ₄	P ₁	98,7	97,8	66,8	60,9
		P ₂	1,3	2,1	32,2	31,5
		P ₃	–	–	1,0	7,6
		P ₄	–	–	–	–
		P _H	–	–	–	–
		P _{H/C}	–	–	–	–
		100 – P ₁	1,3	2,1	33,2	39,1

Следует отметить, что в реальных условиях введенные в эфирные группы фосфатные цепи могут отличаться по длине от выявленных нами в смывных водах фосфатов. Так, в процессе этерификации целлюлозы происходит выделение воды, которая в условиях осуществляемого процесса может изменять анионный состав эфирной группы в производном целлюлозы.

Изучение влияния анионного состава этерифицирующих систем на содержание фосфора в образцах тканей в зависимости от времени и температуры осуществления процесса модификации полимера проводили, используя все 6 систем пропитывающего состава, а также раствора, содержащего традиционно H₃PO₄ и CO(NH₂)₂, и этот же раствор в присутствии MgSO₄ (табл. 3). Результаты исследований показали, что в зависимости от возрастания температуры обработки, доля фосфора в образцах, модифицированных разными системами, увеличивается.

Максимальное количество фосфора в тканях отмечается при использовании пропиточного состава H₃PO₄ – (NH₄PO₃)_n – CO(NH₂)₂ – H₂O (pH 2,3 и 2,4) соответственно 6,8 и 7,2 мас. %, несколько ниже при применении состава H₃PO₄ – Na₅P₃O₁₀ – CO(NH₂)₂ – H₂O (pH 2,0 и 2,1) – 5,8 и 6,1 мас. %. В образцах, полученных при модификации целлюлозы системой H₃PO₄ – CO(NH₂)₂ – H₂O (pH 1,3 и 1,4), количество фосфора значительно ниже – максимальное значение 4,0 и 4,1 мас. %.

Испытание огнезащитности фосфатов целлюлозы проводили по стандартным методикам. К вертикально закрепленным образцам, полученным в производственных условиях, подносили газовую горелку Бунзена под углом 60° с высотой пламени 40 мм, чтобы образец на 20 мм погрузился в пламя, и выдерживали 20 с. Оценку степени защищенности от огня образцов с различным содержанием фосфора проводили по определению максимальной температуры газообразных

продуктов и далее расчета коэффициента горючести по формуле: $K = S_{\text{испыт}} / S_{\text{негор}} - 1$ [20], где $S_{\text{испыт}}$ – площадь, ограниченная температурной кривой газообразных продуктов горения и прямой, проведенной через точку начальной температуры и точку температуры образца после 20 мин испытаний; $S_{\text{негор}}$ – то же что и предыдущее, но для негорючего (асбоцементной плиты) образца.

Степень огневой защиты образца определяется величиной коэффициента: $K > 2,5$ – горючий, $K < 1$ – трудногорючий, $1 \leq K \leq 2,5$ – горючий трудновоспламеняемый.

В табл. 4, 5 приведены данные оценки огнезащитности фосфатов целлюлозы; в табл. 5 – результаты испытания тканей, полученных в производственных условиях ткацких фабрик по [12].

Таблица 3. Содержание фосфора (мас. %) в ткани в зависимости от температуры термообработки (время выдержки образцов 40 мин, лабораторный шкаф)

Table 3. Phosphorus content (wt. %) in fabric depending on heat treatment temperature (processing time 40 min, laboratory cabinet)

Номер модифицируемой системы	рН раствора модификатора	Температура термообработки, °С				Примечание
		130	140	150	160	
Состав раствора $H_3PO_4 - (NH_4PO_3)_n - CO(NH_2)_2 - H_2O$						
1	2,3	2,2	4,2	6,3	7,2	
2	2,4	2,1	3,9	6,0	6,8	Состав содержит $MgSO_4$
Состав раствора $H_3PO_4 - Na_5P_3O_{10} - CO(NH_2)_2 - H_2O$						
3	2,0	2,1	4,0	5,4	6,1	
4	2,1	2,0	3,8	5,1	5,8	Состав содержит $MgSO_4$
Состав раствора $H_3PO_4 - CO(NH_2)_2 - H_2O$						
5	1,3	1,5	2,8	3,6	4,1	
6	1,4	1,3	2,6	3,4	4,0	Состав содержит $MgSO_4$

Таблица 4. Результаты испытаний на сопротивляемость действию огня фосфатов целлюлозы, полученных в производственных условиях ткацких фабрик

Table 4. Results of the fire resistance tests of cellulose phosphates obtained in the working conditions of weaving mills

Время зажигания, с	Масса образцов, г		Потеря массы		Максимальная температура газообразных продуктов горения, °С	Уровень защиты (коэффициент горючести)	Номер системы, используемой при получении тканей
	до опыта	после опыта	г	%			
Пропиточный состав: $H_3PO_4 - CO(NH_2)_2 - (NH_4PO_3)_n$							Система 1
Содержание фосфора – 2,2 мас. %							
2,5	7,6	2,3	5,3	70	260	Горючий трудновоспламеняемый материал $K = 1,01$	
2,5	7,1	2,9	6,2	68	240		
3,0	9,0	2,8	6,2	69	240		
2,5	7,6	2,1	5,5	72	260		
Содержание фосфора – 4,2 мас. %							
3,0	6,8	2,3	4,5	66	240	Трудногорючий материал $K = 0,70$	
3,0	6,3	2,3	4,0	63	210		
3,0	6,3	2,4	3,9	62	260		
2,0	6,7	3,6	3,1	46	230		
3,5	8,9	3,7	5,2	58	230		
Содержание фосфора – 7,2 мас. %							
2,5	6,2	2,6	3,6	58	230	Трудногорючий материал $K = 0,48$	
2,5	7,7	3,5	4,2	55	220		
2,5	6,1	3,0	3,1	51	220		
3,0	7,6	3,1	4,5	59	230		

Окончание табл. 4

Время зажигания, с	Масса образцов, г		Потеря массы		Максимальная температура газообразных продуктов горения, °С	Уровень защиты (коэффициент горючести)	Номер системы, используемой при получении тканей
	до опыта	после опыта	г	%			
Пропиточный состав: $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - (\text{NH}_4\text{PO}_3)_n - \text{MgSO}_4$							Система 2
Содержание фосфора – 6,8 мас. %							
3,5	7,2	2,7	4,5	63	210	Трудногорючий материал $K = 0,47$	
3,5	7,6	2,9	4,7	62	230		
3,5	7,3	3,0	4,3	59	210		
Пропиточный состав: $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$							Система 3
Содержание фосфора – 6,1 мас. %							
3,5	7,1	2,8	4,3	60	230	Трудногорючий материал $K = 0,53$	
3,5	7,2	2,7	4,5	59	240		
3,5	7,6	2,9	4,7	62	240		
3,5	9,0	3,3	5,7	64	240		
Пропиточный состав: $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{MgSO}_4$							Система 4
Содержание фосфора – 5,8 мас. %							
3,5	6,8	2,8	4,0	59	230	Трудногорючий материал $K = 0,52$	
3,5	6,3	2,7	3,6	57	230		
3,5	6,3	2,8	3,5	56	230		
3,5	6,7	3,1	3,5	53	220		
Пропиточный состав: $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$							Система 5
Содержание фосфора – 4,1 мас. %							
2,5	6,9	1,9	5,0	73	340	Горючий трудно-воспламеняемый материал $K = 1,01$	
2,0	7,1	2,5	4,6	65	320		
2,5	9,5	2,6	6,9	73	290		
3,0	11,5	3,2	8,3	72	330		
Пропиточный состав: $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{MgSO}_4$							Система 6
Содержание фосфора – 4,0 мас. %							
2,5	6,9	1,9	5,0	73	340	Горючий трудно-воспламеняемый материал $K = 1,01$	
3,0	7,1	2,5	4,6	65	320		
2,0	9,5	2,6	6,9	73	280		
2,0	11,5	3,2	8,3	72	280		

Огнезащищенность фосфатов целлюлозы разного анионного состава значительно отличается. Так, для полифосфата целлюлозы, содержащего 2,2 мас. % фосфора (система 1), величина огнезащитности практически равна уровню огнезащитных свойств ортофосфата (система 5) $K = 1,01$, что соответствует трудновоспламеняемому материалу. По уровню огневой защиты большей эффективностью обладают ткани, полученные с использованием полифосфатов (системы 1–4), коэффициент горючести которых при содержании фосфора 4,2–7,2 % равен 0,70–0,47. Целлюлозная ткань относится к трудногорючим материалам. Таким образом, при применении для фосфорирования полифосфатов в условиях производственного оборудования ткацкой фабрики можно получить огнезащищенные ткани с высоким уровнем эффективности. Использование систем 2–4, дополнительно содержащих соль магния, повышают уровень защитных свойств.

Прочностные показатели модифицированных тканей измеряли в соответствии со стандартными испытаниями на 5 полосках размером 50×30 мм. Данные этих испытаний приведены в табл. 6.

Как показали испытания прочности полученных тканей значительно большие потери прочности выявлены для фосфатов, получение которых происходило при применении систем 5 и 6, ткани арт. 742 и 1672 теряли прочность и по основе и по утку от 15,6 до 30,0 %, в то время как эти же ткани при использовании систем 1 и 2 даже упрочняются. Вероятно, упрочнение протекает за счет поперечных сшивок фосфатными группами.

Таблица 5. Оценка огнезащитности тканей, модифицированных в производственных условиях (температура в камере при вынесении образцов 200 °С)

Table 5. Evaluation of the fire resistance of fabrics modified in production conditions (temperature in the chamber when samples are taken out 200 °C)

Максимальная температура газообразных продуктов горения, °С	Масса образца, г		Потеря массы образца, %
	до испытания	после испытания	
Исходная необработанная ткань. Легковоспламеняющийся материал			
Ткань арт. 1672 с содержанием фосфора 1,8 мас. % (средняя температура получения – 140 °С, время – 3,5 мин)			
385	26,50	5,50	79,2
385	26,70	5,60	79,0
385	26,90	5,80	78,4
Среднее значение 385	26,70	5,60	78,9
Легковоспламеняющийся материал			
Ткань арт. 742 с содержанием фосфора 2,0 мас. % (средняя температура получения – 150 °С, время – 3,5 мин)			
310	28,20	9,70	65,6
310	29,90	9,60	67,8
330	27,50	9,50	65,4
Среднее значение 316,6	28,50	9,60	66,3
Легковоспламеняющийся материал			
Ткань арт. 742 с содержанием фосфора 3,1 мас. % (средняя температура получения – 160 °С, время – 3,5 мин)			
285	18,50	5,63	69,5
290	17,80	5,87	67,0
320	17,81	5,65	68,2
Среднее значение 298	18,30	5,71	68,3
Материал средней воспламеняемости			
Ткань арт. 742 с содержанием фосфора 4,3 мас. % (средняя температура получения – 180 °С, время – 3,5 мин)			
220	17,19	6,89	59,9
210	17,34	8,89	48,7
200	17,68	8,36	52,7
Среднее значение 210	17,40	8,04	53,7
Материал трудногорючий			

* В качестве состава для модификации ткани была использована система 1.

При этом отметим, что эти изменения прочности наблюдаются при увеличении содержания вводимого в целлюлозу фосфора по сравнению с долей фосфора в тканях, получаемых при применении традиционно используемых составов, не обогащенных конденсированными фосфатами. Таким образом, исходя из данных прочностных показателей, для получения в производственных условиях ткацких фабрик тканей с уровнем защиты, соответствующим трудногорючим материалам и с допустимой потерей прочности не более 15 %, могут быть использованы модифицирующие составы, содержащие полифосфаты, а также эти составы с добавлением соли магния.

Санитарно-гигиенические свойства тканей осуществляли по выявлению степени миграции возможных токсичных веществ из ткани, определением в воздушной и водной средах формальдегида, аммиака, фосфорного ангидрида. Исследованиями установлено, что содержание аммиака, фосфорного ангидрида и формальдегида в воздушной среде не превышает их ПДК для воздуха рабочей зоны. В воде концентрация аммиака, фосфорного ангидрида и формальдегида превышала их ПДК в воде.

Токсикологические исследования осуществляли 20-кратным воздействием водной трехсуточной вытяжки (из ткани из соотношения воды к ткани 1:10) в кожу хвостов белых крыс. Появление признаков раздражения кожи и симптомов общей интоксикации организма не было выявлено. Морфологический состав периферической крови, коэффициенты массы внутренних органов,

ферментативная активность ферроксидазы и глюкозацифосфатальдолазы, содержание глюкозы в крови и аскорбиновой кислоты в надпочечниках не изменялось. Установлено снижение ферментативной активности каталазы в сыворотке крови. Симптомов раздражения кожных покровов кроликов и признаков общей интоксикации организма при 10-кратных аппликациях лоскутков ткани, смоченных водой на выстриженных участках кожи спины животного, не отмечено. Признаков аллергизации морских свинок после внутрикожной сенсибилизации 3-дневной вытяжкой из ткани при соотношении ткани к физраствору 1:10 не выявлено.

Т а б л и ц а 6. Средние величины прочностных показателей фосфатов целлюлозы, полученных в производственных условиях*

Table 6. Average values of of strength parameters of cellulose phosphates obtained in production conditions

Артикул ткани	Системы для модификации	Средняя величина разрывной прочности, кг				Изменения прочности, %**	
		до обработки		после обработки			
		основа	уток	основа	уток	основа	уток
742	1	46,0	20,0	46,4	23,1	+ 0,8	+ 15,5
	2			46,8	23,5	+ 1,7	+ 17,5
	3			40,3	19,1	- 12,4	- 4,5
	4			42,7	19,9	- 7,2	- 0,5
	5			32,2	14,2	- 30,0	- 29,0
	6			33,4	15,0	- 27,4	- 25,0
1672	1	30,0	18,0	31,4	16,8	+ 4,7	- 6,7
	2			31,8	17,4	+ 6,0	- 3,6
	3			30,0	16,0	-	- 12,0
	4			30,6	16,8	+ 2,0	- 6,7
	5			21,0	14,4	- 30,0	- 20,0
	6			21,6	15,2	- 28,0	- 15,6
3154	1	97,0	45,0	84,0	41,0	- 13,5	- 2,5
	2			84,9	41,8	- 12,5	- 7,2
	3			80,7	37,4	- 16,9	- 16,9
	4			81,1	38,5	- 16,5	- 16,4
134	1	32,4	27,0	30,0	25,1	- 7,5	- 7,1
	2			31,6	26,0	- 2,5	- 3,7
	3			25,4	24,0	- 21,6	- 11,1
	4			26,1	25,1	- 19,5	- 7,1

* Производство «Барановичское производственное хлопчатобумажное объединение».

** Знак «+» означает увеличение прочности; знак «-» потеря прочности.

Параметры токсичности продуктов горения хлопчатобумажной ткани, модифицированной системами 1–6, а также этих составов с добавкой соли магния, изучали на установке по определению токсичности продуктов горения. Образцы ткани взвешивали с точностью до 0,05 г и сжигали при температуре 500 °С, времени сжигания 5 мин. Параметры токсичности продуктов горения определяли в режиме термоокислительного горения, затравку животных проводили статическим методом. В каждом опыте использовали по 10 белых мышей массой около 20,0 г. Продолжительность экспозиции животных в камере – 30 мин, температура воздуха – 21 °С, концентрация кислорода в пределах 19,6–21,8 %.

Параметры токсичности ткани рассчитывали по методу квадратов для пробит-анализа кривых летальности [21]. Анализ состава продуктов горения тканей в воздухе предкамеры проводили с помощью унифицированных методов исследования.

Камера содержала 3869 мг/м³ оксида углерода, 0,65 об. % диоксида углерода, 19,6 об. %, кислорода, 25 мг/м³ фосфорного ангидрида, 2,4 мг/м³ аммиака, 0,09 мг/м³ фенола, 0,01 мг/м³ формальдегида. Содержание карбоксигемоглобина в крови подопытных животных определяли спектрофотометрическим методом.

Проведенными исследованиями установлено, что испытываемые фосфаты целлюлозы, как и исходная целлюлоза, по показателям токсичности продуктов горения [21] относится ко 2-му классу опасности (высокоопасные материалы). H_{C150} для белых мышей составила 233 мг/м^3 . Параметр H_{C150} характеризуется массой материала в 1 м^3 воздуха, продукты горения которого определяют 50 % летальных исходов у подопытных животных при 30-минутной экспозиции с момента окончания горения образца. Содержание карбоксигемоглобина в крови подопытных животных составило $42,75 \pm 1,65 \%$. В эксперименте с фосфатами целлюлозы при концентрации $H_{C150} 23 \text{ мг/м}^3$ из 10 белых мышей погибли 4 (среднесмертельная концентрация опытной ткани). Модифицированная ткань не проявляет сенсибилизирующей активности и местно-раздражающего действия. Показатели токсичности исходной ткани в процессе ее горения при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ незначительно отличаются от аналогичных показателей горения модифицированной полифосфатами ткани при температуре ее пламенного горения ($500 \text{ }^\circ\text{C}$). В соответствии с [21] по параметрам токсичности продуктов горения фосфаты целлюлозы, как и исходная немодифицированная ткань, относится ко 2-му классу (высокоопасные материалы). Анализируя количественный выход продуктов горения этой ткани, можно сделать вывод, что в концентрациях, значительно превышающих ПДК, в воздухе камеры содержатся лишь оксид углерода, аммиак, фосфорный ангидрид и фенол.

На основании полученных данных Республиканским унитарным предприятием «Научно-практический центр гигиены» сделан вывод о возможности использования фосфорсодержащей ткани для пошива спецодежды пониженной горючести.

Заключение. Установлено, что термическая обработка этерифицирующего состава, содержащего ортофосфорную кислоту и полифосфаты $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ или $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ в среде карбамида, а также составов, содержащих соль магния, приводит к направленной реорганизации с образованием линейных короткоцепочечных полифосфатов. Использование фосфорсодержащего состава для модификации целлюлозы увеличивают содержание фосфора в 2,0–2,5 раза при прочих равных условиях синтеза по сравнению с процессом фосфорилирования только ортофосфорной кислотой в среде карбамида. Эффективность сопротивляемости к огню полифосфатов целлюлозы существенно возрастает: полифосфат целлюлозы с содержанием фосфора 2,2 % имеет ту же величину коэффициента горючести, что и ортофосфат, содержащий 4,1 мас. % фосфора. Прочность на разрыв при этерификации полифосфатами плотных одежных тканей уменьшается незначительно, санитарно-гигиенические свойства позволяют использовать их для пошива спецодежды пониженной горючести.

Список использованных источников

1. Виноградов, В. В. Взаимодействие целлюлозы с водными растворами ортофосфорной кислоты. I. Результаты предварительных экспериментов / В. В. Виноградов, Л. Н. Мизеровский, О. П. Акаев // Химические волокна. – 2002. – № 3. – С. 15–18.
2. Мизеровский, Л. Н. Взаимодействие целлюлозы с водными растворами ортофосфорной кислоты. Структурные и химические аспекты реакции H_3PO_4 с гидратированной целлюлозной пленкой / Л. Н. Мизеровский, В. В. Афанасьева // Химические волокна. – 2002. – № 5. – С. 20–24.
3. Лунева, Н. К. Фосфорилирование целлюлозы смесью ортофосфорной кислоты и полифосфата аммония в среде карбамида / Н. К. Лунева, Т. И. Езовитова // ЖПХ. – 2014. – Т. 87, № 10. – С. 1512–1520.
4. Лунева, Н. К. Этерификация целлюлозы разной структурной неоднородности ортофосфорной кислотой / Н. К. Лунева, Е. А. Тельпук, А. В. Онуфрейчук // ЖПХ. – 2012. – Т. 85, № 11. – С. 1818–1825.
5. Лунева, Н. К. Получение и изучение свойств фосфатов целлюлозы / Н. К. Лунева, Л. И. Петровская, Т. И. Езовитова // ЖПХ. 2007 – Т. 80, № 11. С. 1899–1903.
6. Способ получения антипирена: пат. 2172242 РФ: МПК В27К3/52, В27К3/34 / А. А. Леонович, А. В. Шелоумов; дата публ.: 20.08.2001.
7. Балакин, В. М. Азот-фосфорсодержащие антипирены для древесины и древесных композиционных материалов / В. М. Балакин, Е. Б. Полищук // Пожаровзрывобезопасность. – 2008. – Т. 17, № 2. – С. 43–51.
8. Состав для огнезащиты и тушения тлеющих материалов: пат. 14310 Респ. Беларусь: А62D 1/00, C09K 21/00 / В. В. Лахвич, З. В. Шукело, В. В. Богданова, Л. В. Радкевич; дата публ.: 28.02.2011.
9. Байклз, Н. Целлюлоза и ее производные: в 2 т. / Н. Байклз, Л. Сегал; пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. – М.: Мир, 1974. – Т. 1. – 499 с.; Т. 2. – 512 с.
10. Нифантьев, Э. Е. Фосфорилирование целлюлозы / Э. Е. Нифантьев // Успехи химии. – 1965. – Т. 34, № 14. – С. 2206–2219.

11. Karl-Kroupa, E. Use of paper chromatography for differential analyses of phosphate mixtures / E. Karl-Kroupa // *Analytic Chemistry*. – 1956. – Vol. 28. № 7. – P. 1091–1097. DOI: 10.1021/ac60115a008
12. ГОСТ 30244-94. Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть. – М.: Стандартинформ, 2006. – 19 с.
13. ГОСТ 29104.4-91. Ткани технические. Метод определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве. – М.: Стандартинформ, 2004. – 7 с.
14. Кочергин, В. П. Взаимодействие расплавленных полифосфатов с карбонатами щелочных металлов / В. П. Кочергин, М. В. Падерова, В. И. Башкирцева // *Журн. неорганической химии*. – 1984. – Т. 29, № 12. – С. 3189–3192.
15. Падерова, Л. В. Высокотемпературное взаимодействие полифосфатов с нитратами щелочных металлов / Л. В. Падерова, С. А. Николенько, В. П. Кочергин // *Журн. неорганической химии*. – 1984. – Т. 29, № 12. – С. 3111–3114.
16. Watanabe, M. The Mechanism of the Hydrolyses of Polyphosphates. The Effect of Cation on the Hydrolyses of Pyro- and Triphosphates / M. Watanabe, M. Matsuura, N. Yamada // *Bulletin Chemistry Society Japan*. – 1981. – Vol. 54, № 3. – P. 738 – 741. DOI: 10.1246/bcsj.54.738
17. Продан, Е. А. Кинетика распада триполифосфат-иона в системе $K_5P_3O_{10} - H_5P_3O_{10} - H_2O$ / Е. А. Продан, И. Л. Шашкова, О. Э. Борич // *Вестн. Акад. наук БССР. Сер. хим. наук*. – 1983. – № 3. – С. 45–49.
18. Изучение пиролиза продуктов модификации целлюлозы конденсированными фосфатами / И. С. Скорынина [и др.] // *Вестн. Акад. наук БССР. Сер. хим. наук*. – 1970. – № 3. – С. 29 – 34.
19. Продан, Е. А. Триполифосфаты и их применение / Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко. – Минск: Наука и техника, 1969. – 284 с.
20. ГОСТ 19297-2003. Ткани хлопчатобумажные с огнезащитной отделкой. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2005. – 11 с.
21. ГОСТ 12.1.044-89. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы определения. – М.: Стандартинформ, 2006. – 99 с.

References

1. Vinogradov V. V., Mizerovskii L. N., Akaev O. P. Reaction of Cellulose with Aqueous Solutions of Orthophosphoric Acid. *Fibre Chemistry*, 2002, vol. 34, no. 3, pp. 167 – 171. DOI: 10.1023/a:1020558829106
2. Mizerovskii L. N., Afanas'eva V. V. Reaction of Cellulose with Aqueous Solutions of Orthophosphoric Acid. Structural and Chemical Aspects of the Reaction of H_3PO_4 with Hydrated Cellulose Film. *Fibre Chemistry*, 2002, vol. 34, no. 5, pp. 329–334. DOI: 10.1023/a:1022150816545
3. Luneva N. K., Ezovitova T. I. Cellulose Phosphorylation with a Mixture of Orthophosphoric Acid and Ammonium Polyphosphate in Urea Medium. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 10, pp. 1558–1565. DOI: 10.1134/s1070427214100243
4. Luneva N. K., Tel'puk E. A., Onufreichuk A. V. Esterification with Orthophosphoric Acid of Cellulose Samples with Different Extents of Structural Heterogeneity. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 11, pp. 1726–1731. DOI: 10.1134/s107042721211016x
5. Luneva N. K., Petrovskaya L. I., Ezovitova T. I. Synthesis and Properties of Cellulose Phosphates. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, no. 11, pp. 1923–1927. DOI: 10.1134/s1070427207110298
6. Leonovich A. A., Cheloumov A. V. *The method of producing fire retardant*. Patent Russian Federation no. 2172242. 2001. (in Russian).
7. Balakin V. M., Polishchuk E. B. Nitrogen-Phosphorus-containing Flame Retardants for Wood and Wood Composite Materials. *Pozharovzryvbezopasnost' = Fire and Explosion Safety*, 2008, vol. 17, no. 2, pp. 43–51 (in Russian).
8. Lahvich V. V., Shukelo Z. V., Bogdanova B. B., Radkevich L. V. *Composition for Fire Protection and Extinguishing Smoldering Materials*. Patent Republic of Belarus no. 14310, 2011. (in Russian).
9. Bikales N. M., Segal L. (eds.) *Cellulose and Cellulose Derivatives*. New York, Wiley Interscience, 1971.
10. Nifant'ev E. E. The Phosphorylation of Cellulose. *Russian Chemical Reviews*, 1965, vol. 34, no. 12, pp. 942–949. DOI: 10.1070/rc1965v034n12abeh001577
11. Karl-Kroupa E. Use of paper chromatography for differential analyses of phosphate mixtures. *Analytic Chemistry*, 1956, vol. 28, no. 7, pp. 1091–1097. DOI: 10.1021/ac60115a008
12. State Standard 30244-94. *Bulding materials. Methods for combustibility test*. Moscow, Standartinform Publ., 2006. 19 p. (in Russian).
13. State Standard 29104.4-91. *Industrial fabrics. Method for determination of breaking stress and extension*. Moscow, Standartinform Publ., 2004. 7 p. (in Russian).
14. Kochergin V. P., Paderova M. V., Bashkirtseva V. I. Interaction of molten polyphosphates with carbonates of alkali metals. *Zhurnal neorganicheskoi khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1984, vol. 29, no. 12, pp. 3189–3192 (in Russian).
15. Paderova L. V., Nikolenko V. P., Kochergin V. P. High-temperature interaction of polyphosphates with nitrates of alkali metals. *Zhurnal neorganicheskoi khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1984, vol. 29, no. 12, pp. 3111–3114 (in Russian).
16. Watanabe M, Matsuura M, Yamada N. The Mechanism of the Hydrolyses of Polyphosphates. The Effect of Cation on the Hydrolyses of Pyro- and Triphosphates. *Bulletin Chemistry Society Japan*, 1981, vol. 54, no. 3, pp. 738–741. DOI: 10.1246/bcsj.54.738
17. Prodan E. A., Shashkova I. L., Borich O. E. Kinetics of Tripolyphosphate-ion decay in the $K_5P_3O_{10} - H_5P_3O_{10} - H_2O$ System. *Vestsi Akademii navuk BSSR. Seriya khimichnykh navuk [Proceedings of the Academy of Sciences of the BSSR. Chemical Series]*, 1983, no. 3, pp. 45–49 (in Russian).

18. Skorynina I. S., Gusev S. S., Vorob'eva N. K., Ermolenko N. N. Study of Cellulose Pyrolysis Products of Condensed Phosphate Modification. *Vestsi Akademii navuk BSSR. Seriya khimichnykh navuk [Proceedings of the Academy of Sciences of the BSSR. Chemical Series]*, 1970, № 3, pp. 29–34 (in Russian).

19. Prodan E. A., Prodan L. I., Ermolenko N. F. *Tripolyphosphates and their Use*. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1969. 284 p. (in Russian).

20. State Standard 19297-2003. *Cotton fabrics treated for fire-resistance. Specifications*. Moscow, Standartinform Publ., 2005. 11 p. (in Russian).

21. State Standard 12.1.044-89. *Occupational safety standards system. Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indices and methods of their determination*. Moscow, Standartinform Publ., 2006. 99 p. (in Russian).

Информация об авторах

Лунева Нина Клавдиевна – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: luneva@igic.bas-net.by

Езовитова Татьяна Ильинична – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tezovitova@gmail.com

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, зав. отделом Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Смычник Анатолий Дмитриевич – член-корреспондент, д-р хим. наук, технич. директор, ООО «К-Поташ сервис С» (пр. Кутузова, 26, 238434, Калининград, Российская Федерация). E-mail: j.sivokhin@k-potash.ru

Information about the authors

Nina K. Luneva – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: luneva@igic.bas-net.by

Tatiana I. Ezovitva – Junior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tezovitova@gmail.com

Viacheslav V. Shevchuk – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Anatoliy D. Smychnik – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Technical Director Company «K-Potash Service C (26, Kutuzov Ave., 238434, Russian Federation). E-mail: j.sivokhin@k-potash.ru