

В. М. БАЛАКИН, канд. хим. наук, профессор кафедры целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров, Уральский государственный лесотехнический университет (Россия, 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37; e-mail: balakin_v.m@mail.ru)

А. А. ГАЛЛЯМОВ, аспирант Уральского государственного лесотехнического университета (Россия, 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37; e-mail: artem.gallyamov.85@mail.ru)

М. И. СМОЛЬНИКОВ, аспирант Уральского государственного лесотехнического университета (Россия, 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37)

С. В. ПОСТНИКОВ, студент Уральского государственного лесотехнического университета (Россия, 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37)

УДК 66.022.387:661.174

ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИУРЕТАНОВ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ

Рассмотрены полученные на основе продуктов деструкции полиуретанов диэтилентриамином высокоэффективные огнезащитные составы для древесины, содержащие аммонийные соли α -аминометилфосфоновых кислот. Методами ИК-спектроскопии и газофазной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией, изучены продукты деструкции полиуретана диэтилентриамином. Первичная оценка эффективности азотфосфорсодержащих огнезащитных составов на основе продуктов деструкции полиуретанов диэтилентриамином показала, что при расходе более 140 г/м² все огнезащитные составы обеспечивают потерю массы образцов древесины менее 9 %.

Ключевые слова: полиуретан; диэтилентриамин; аммонийные соли α -аминометилфосфоновых кислот; огнезащитная эффективность; деструкция.

На основе многовекового опыта у человечества сложилось достаточно обоснованное представление о высокой пожарной опасности древесины, которое лишней раз подтверждается современной статистикой пожаров. Тем не менее древесина до сих пор является одним из самых популярных строительных материалов, и неслучайно проблеме снижения ее пожарной опасности уделяется большое внимание [1, 2].

Ранее на кафедре технологии переработки пластических масс, а сейчас на кафедре целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров Уральского государственного лесотехнического университета проводились и проводятся работы по утилизации гетероцепных полимеров с получением на основе продуктов деструкции огнезащитных составов для древесины [3–5].

Целью данной работы является получение азотфосфорсодержащих огнезащитных составов для древесины на основе продуктов деструкции полиуретанов (ПУ) и изучение их свойств.

В работе использовались отходы полиуретанов производства НПО “Уником-Сервис” (г. Первоуральск, Свердловская обл.) на основе сложных полиэфиров (I–III) (рис. 1):

- полиуретан марки Vibrathane 8000 на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата — сложного полиэфира на основе адипиновой кислоты и гликоля, отвердитель — 1,4-бутандиол (I);
- полиуретан марки NDI 3937 на основе 1,5-нафтилендиизоцианата — сложного полиэфира на основе адипиновой кислоты и гликоля, отвердитель — 1,4-бутандиол (II);
- полиуретан марки TDL 630 на основе 2,4-толуиленидиизоцианата — сложного полиэфира на основе адипиновой кислоты и гликоля, отвердитель — диамет X (III).

Деструкцию проводили в трехгорловой колбе, снабженной перемешивающим устройством и обратным холодильником, при температуре 140–180 °С. Массовое соотношение ПУ и диэтилентриамин (ДЭТА) изменялось в экспериментах от 1:1 до 1:2. Время реакции составляло 3–5 ч. После охлаждения продукты аминолитизации представляли собой пастообразные вещества темно-красного цвета.

Продукты деструкции ПУ (I) диэтилентриамином были проанализированы методом газофазной хроматографии на приборе “GC 2010” фирмы “Shimadzu” (Япония) с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД), кварцевой капиллярной колонкой ZB-5 длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, с толщиной

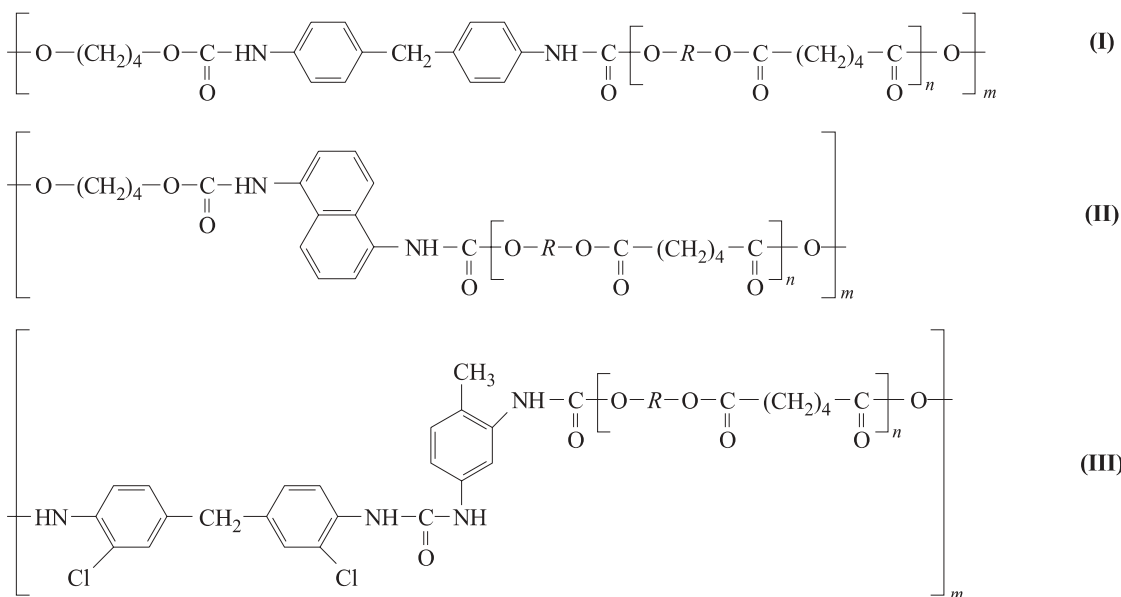


Рис. 1. Полиуретаны производства НПО “Уником-Сервис” на основе сложных полиэфиров марки: (I) — Vibrathane 8000; (II) — NDI 3937; (III) — TDL 630

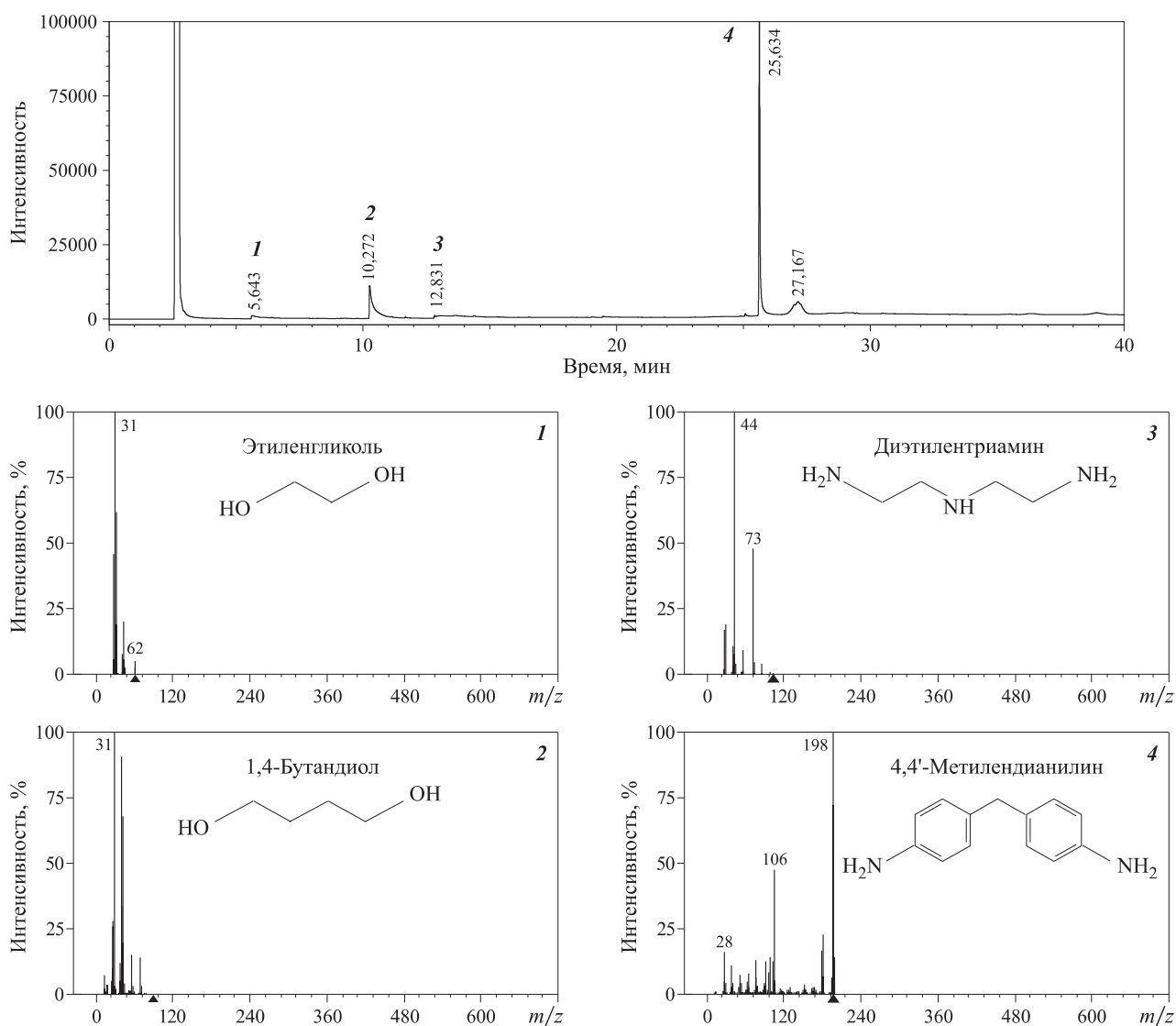


Рис. 2. Данные газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией, продукта деструкции ПУ (I) ДЭТА

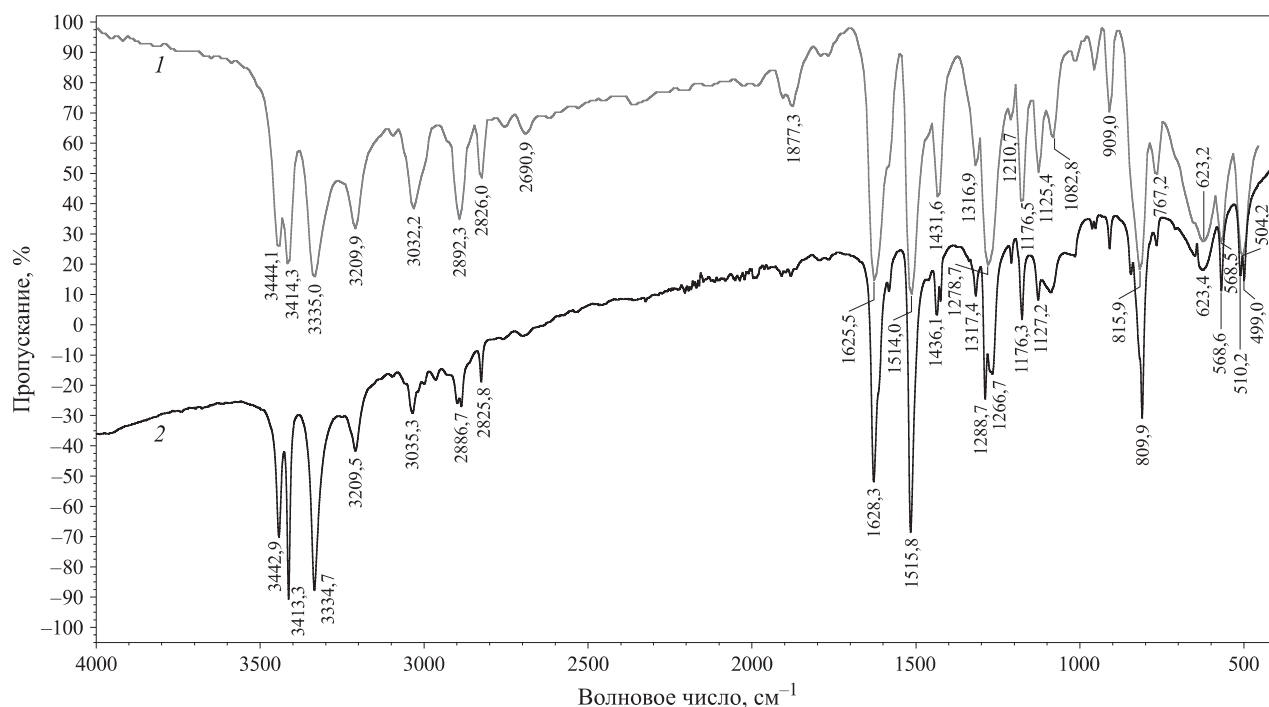


Рис. 3. ИК-спектры 4,4'-метилendiанилина (1) и осадка, выделенного из продукта деструкции (2)

пленки 0,25 мкм (полиметилсилоксан с 5 % фенильных групп). Начальная температура колонки составляла 40 °С (выдержка 3 мин), далее ее нагревали со скоростью 10 °С/мин до 280 °С (выдержка 2 мин). Температура испарителя — 250 °С, детектора — 300 °С. Газ-носитель — азот, коэффициент деления потока 1:30, расход через колонку азота 1,0 мл/мин, объем пробы 0,001 мл.

Анализы были проведены в Институте органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук. Для анализа готовили растворы образцов в метаноле с концентрацией 10–15 мг/мл. Идентификацию проводили с использованием базы масс-спектров NIST05, Wiley (рис. 2).

Из данных газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией (ГЖХ–МС), следует, что происходит полная деструкция ПУ (I). В реакционной массе после деструкции ПУ (I) обнаружены: этиленгликоль, 1,4-бутандиол, 4,4'-метилendiанилин и диэтилентриамин.

Осаждением водой из реакционной массы ПУ (I) был выделен хлопьевидный осадок. После промывки дистиллированной водой осадок был проанализирован методом ИК-спектроскопии (рис. 3).

Как видно из рис. 3, в ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения в области 3440–3300 и 3300–3250 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям –NH-группы в первичных аминах. Кроме того, в спектрах вещества присутствуют полосы поглощения в области 2950–2850 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям C–H-связи аро-

матического кольца. В спектрах наблюдаются полосы поглощения в области 1650–1580 и 1430 см⁻¹, которые характерны соответственно для деформационных колебаний N–H-связи в первичных аминах и

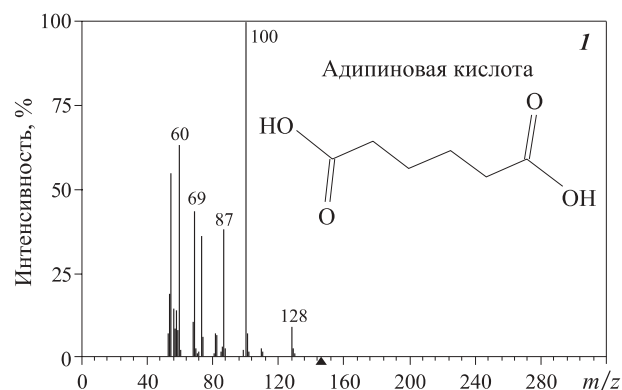
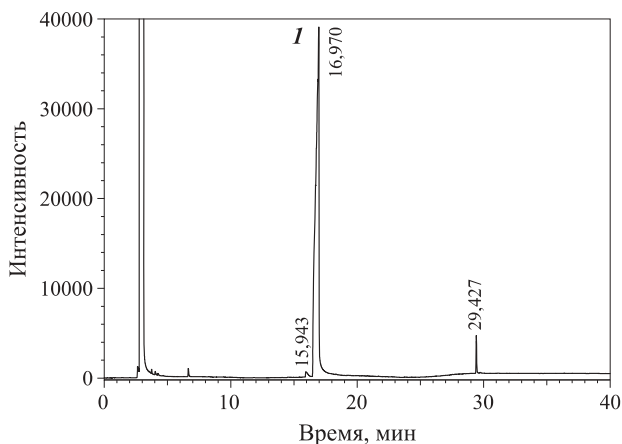
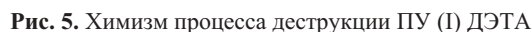


Рис. 4. Данные ГЖХ–МС кристаллического осадка



При нейтрализации соляной кислотой продукта деструкции ПУ (I) в осадок выпало белое кристаллическое вещество. После промывки дистиллированной водой осадок был проанализирован методом газожидкостной хроматографии, совмещенной

На основании литературных данных и результатов ГЖХ–МС и ИК-спектроскопии можно предположить, что деструкция ПУ (I) ДЭТА протекает по механизму аминолиза с образованием гликольсоставляющих (V), амида адипиновой кислоты и мочевинных производных на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и ДЭТА (VI) [10–13]. Далее реакция протекает по механизму гидролиза. Поскольку полностью нельзя исключить содержание влаги как в воздухе, так и в исходных соединениях, в результате действия воды при температуре 170 °С происходит деструкция мочевинных производных с образованием 4,4'-метилендианилина (IV), углекислого газа и ДЭТА [14–16]. Химизм процесса деструкции ПУ (I) ДЭТА представлен на рис. 5.

Аналогично были исследованы ПУ (II) и ПУ (III). В результате исследования продуктов деструкции ПУ (II) и (III) было установлено, что они содержат ароматические диамины: 1,5-нафтилендиамин, 2,4-толуилендиамин, а также диамид адипиновой кислоты, гликоли и избыток диэтилентриамина. Продукты деструкции использовались в реакции Кабачника – Филдса в качестве аминосоставляющего компонента для синтеза α -аминометиленфосфоновых кислот ароматического и алифатического ряда [17]. Реакционную массу после фосфорилирования, содержащую смесь α -аминометиленфосфоновых кислот, нейтрализовали водным раствором аммиака до pH = 7 с получением смеси аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот. Полученный раствор аммонийных солей был испытан в качестве огнезащитного состава (ОЗС) для древесины, схема получения которого представлена на рис. 6.

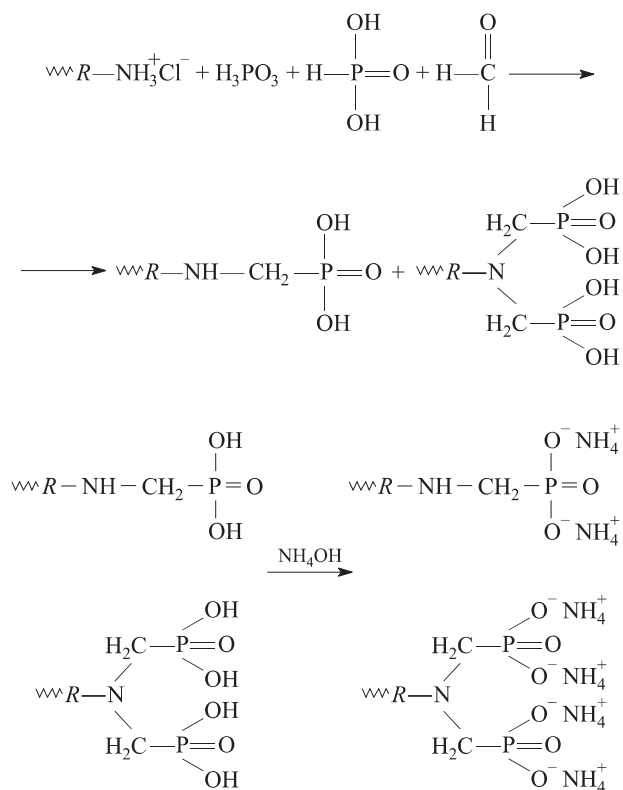


Рис. 6. Схема получения огнезащитного состава

Краткая характеристика физико-химических свойств огнезащитных составов на основе продуктов деструкции ПУ (I–III)

Исходный полиуретан	Плотность, г/см ³	Массовая доля сухого остатка, %	Условная вязкость, с	pH
ПУ (I)	1,14	54,4	11,4	7
ПУ (II)	1,16	57,3	11,0	7
ПУ (III)	1,21	59,6	13,2	7

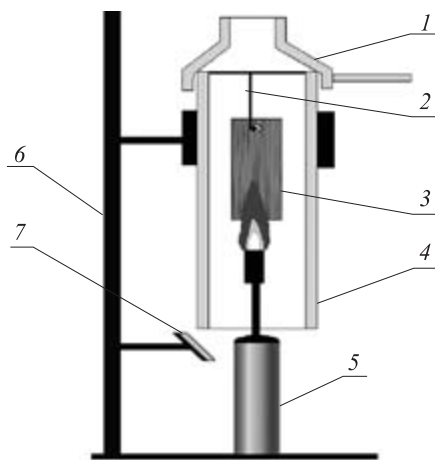


Рис. 7. Схема установки для огневых испытаний типа ОТМ: 1 — зонг; 2 — металлический крючок для крепления образца; 3 — образец; 4 — керамический короб; 5 — газовая горелка; 6 — штатив; 7 — зеркало

Краткие физико-химические свойства полученных огнезащитных составов на основе продуктов деструкции ПУ (I–III) приведены в таблице.

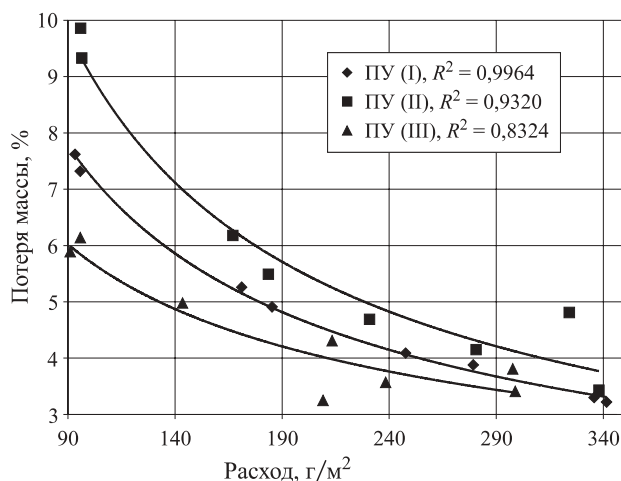


Рис. 8. Зависимость потери массы древесины от расхода ОЗС ПУ (I–III) ДЭТА

Первичная оценка огнезащитных свойств составов была определена на образцах сосны размером 150×60×30 мм. Схема установки для огневых испытаний типа ОТМ представлена на рис. 7.

На основе данных были получены зависимости потери массы образцов древесины от расхода ОЗС (рис. 8).

Таким образом, на основе продуктов деструкции ПУ (I–III) ДЭТА получены высокоэффективные азотфосфорсодержащие огнезащитные составы для древесины. При расходе от 140 г/м² потеря массы древесины составляла менее 9 %. В дальнейшем планируется проведение испытаний полученных огнезащитных составов согласно СП 2.13130.2012 [18].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асеева Р. М., Серков Б. Б., Сивенков А. Б. Горение древесины и ее пожароопасные свойства : монография. — М. : Академия ГПС МЧС России, 2010. — 216 с.
2. Афанасьев С. В., Балакин В. М. Теория и практика огнезащиты древесины и древесных изделий : монография. — Самара : СНЦ РАН, 2012. — 138 с.
3. Балакин В. М., Гарифуллин Д. Ш., Ислентьев С. В. Азотфосфорсодержащие огнезащитные составы на основе продуктов аминолитизации полиуретанов // Пожаровзрывобезопасность. — 2011. — Т. 20, № 8. — С. 13–15.
4. Балакин В. М., Гарифуллин Д. Ш. Химические методы утилизации полиуретанов (обзор) // Пластические массы. — 2011. — № 10. — С. 50–56.
5. Балакин В. М., Гарифуллин Д. Ш., Галлямов А. А., Ганебных И. Н. Структура и свойства продуктов аминолитизации полиуретана СКУ-ПФЛ-100 моноэтаноламином // Пластические массы. — 2011. — № 9. — С. 52–56.
6. Купцов А. Х., Жижикин Г. Н. Фурье-К, ИК-спектры полимеров. — М. : Физматлит, 2001. — 581 с.
7. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. — М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012. — 54 с.
8. Сильверстейн Р., Вебстерн Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. — М. : Бином, 2012. — 558 с.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М. : Изд-во иностранной литературы, 1963. — 591 с.
10. Kanaya K., Takahashi S. Decomposition of polyurethane foams by alkanolamines // Journal of Polymer Science. — 1994. — Vol. 51, No. 4. — P. 675–682. doi: 10.1002/app.1994.070510412.

11. Xue S., Omoto M., Hidai T., Imai Y. Preparation of epoxy hardeners from waste rigid polyurethane foam and their application // Journal of Polymer Science. — 1995. — Vol. 56, No. 2. — P. 127–134. doi: 10.1002/app.1995.070560202.
12. Mukaiyama T., Iwanami M. On the thermal dissociation of organic compounds. XI. The effects of the substituents on the thermal dissociation of urethanes in amine solvent // JAOCS. — Vol. 79, No. 1. — P. 73–76. doi: 10.1021/ja01558a019.
13. Bistline R. G., Hampson J. W., Linfield W. M. Synthesis and properties of fatty imidazolines and their N-(2-aminoethyl) derivatives // JAOCS. — 1983. — Vol. 60, No. 4. — P. 823–828. doi: 10.1007/BF02787436.
14. Zia K. M., Bhatti H. N., Bhatti I. A. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review // Reactive & Functional Polymers. — 2007. — Vol. 67, No. 8. — P. 675–692. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.004.
15. Вторичная переработка пластмасс / Пер. с англ.; под ред. Г. Е. Заикова. — СПб. : Профессия, 2006. — 400 с.
16. Садыкова Л. Ш. Продукты амидолиза полиуретанов, деструктированные ϵ -капролактаном, и их применение : дис. ... канд. хим. наук. — Казань, 2011. — 127 с.
17. Черкасов Р. А., Галкин В. И. Реакция Кабачника – Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма // Успехи химии. — 1998. — Т. 67, № 10. — С. 940–968.
18. СП 2.13130.2012. Системы противопожарной защиты. Обеспечение огнестойкости объектов защиты : приказ МЧС России от 21.11.2012 № 693; введ. 27.11.2012. — М. : ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2012.

Материал поступил в редакцию 25 декабря 2014 г.

English

FIREPROOF STRUCTURES FOR WOOD ON THE BASIS OF PRODUCTS OF DESTRUCTION OF POLYURETHANES BY DIETHYLENTRIAMINE

BALAKIN V. M., Candidate of Chemistry Sciences, Professor of Pulp and Paper Production and Processing of Polymers Department, Ural State Forestry Engineering University (Sibirskiy Trakt, 37, Yekaterinburg, 620100, Russian Federation; e-mail address: balakin_v.m@mail.ru)

GALLYAMOV A. A., Postgraduate Student of Ural State Forestry Engineering University (Sibirskiy Trakt, 37, Yekaterinburg, 620100, Russian Federation; e-mail address: artem.gallyamov.85@mail.ru)

SMOLNIKOV M. I., Postgraduate Student of Ural State Forestry Engineering University (Sibirskiy Trakt, 37, Yekaterinburg, 620100, Russian Federation)

POSTNIKOV S. V., Student of Ural State Forestry Engineering University (Sibirskiy Trakt, 37, Yekaterinburg, 620100, Russian Federation)

ABSTRACT

The purpose of this paper is to obtain nitrogen phosphorus flame retardants for wood-based products of destruction of polyurethanes by diethylenetriamine and study their properties. Destruction products are a mixture consisting of diamines, glycols, and also, the diamide of adipic acid and an excess of diethylenetriamine. Destruction products used in the reaction Kabachnik – Fields as amine component to synthesize α -aminomethylenephosphonic acids, and aliphatic aromatic. The reaction mass after phosphorylation containing mixture α -aminomethylenephosphonic acids neutralized with aqueous ammonia solution to pH = 7 to give a mixture of ammonium salts of α -aminomethylenephosphonic acids. The resulting solution of ammonium salts of α -aminomethylenephosphonic acid was tested as a flame retardant for wood.

Initial evaluation of the efficiency of nitrogen phosphorus flame retardants based on destruction products of polyurethanes by diethylenetriamine showed that at a rate of more than 140 g/m² all flame retardants provide weight loss samples revesiny less than 9 %.

Keywords: polyurethane; diethylenetriamine; ammonium salts of α -aminomethylenephosphonic acids; fire-retardant efficiency; destruction.

REFERENCES

1. Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B. *Goreniye drevesiny i yeye pozharoopasnyye svoystva* [Wood combustion and its fire-dangerous properties]. Moscow, State Fire Academy of Emercom of Russia Publ., 2010. 216 p.
2. Afanasyev S. V., Balakin V. M. *Teoriya i praktika ognezashchity drevesiny i drevesnykh izdeliy. Monografiya* [Theory and practice of fire protection of wood and wood products. Monograph]. Samara, Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences Publ., 2012. 138 p.
3. Balakin V. M., Garifullin D. Sh., Islentyev S. V. Azotfosforsoderzhashchiye ognezashchitnyye sostavy na osnove produktov aminoliza poliuretanov [Azote-phosphorus-containing fireproof compositions on the basis products of aminolysis of polyurethanes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 8, pp. 13–15.
4. Balakin V. M., Garifullin D. Sh. Khimicheskiye metody utilizatsii poliuretanov (obzor) [Chemical methods of disposal of polyurethanes (review)]. *Plasticheskiye massy — Plastic Masses*, 2011, no. 10, pp. 50–56.
5. Balakin V. M., Garifullin D. Sh., Gallyamov A. A., Ganebnykh I. N. Struktura i svoystva produktov aminoliza poliuretana SKU-PFL-100 monoetanolinom [Structure and properties of polyurethane products aminolysis SKU-PFL-100 monoethanolamine]. *Plasticheskiye massy — Plastic Masses*, 2011, no. 9, pp. 52–56.
6. Kuptsov A. Kh., Zhizhin G. N. *Furye-K, IK-spektry polimerov* [Fourier-K, the IR spectra of polymers]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2001. 581 p.
7. Tarasevich B. N. *IK-spektry osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy. Spravochnyye materialy* [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]. Moscow, Lomonosov Moscow State University Publ., 2001. 54 p.
8. Silversteyn R., Vebstern F., Kiml D. *Spektrometricheskaya identifikatsiya organicheskikh soyedineniy* [Spectrometric identification of organic compounds]. Moscow, Binom Publ., 2012. 558 p.
9. Bellamy L. *Infrakrasnyye spektry slozhnykh molekul* [Infrared spectra of complex molecules]. Moscow, Izdatelstvo inostrannoy literatury, 1963. 591 p.
10. Kanaya K., Takahashi S. Decomposition of polyurethane foams by alkanolamines. *Journal of Polymer Science*, 1994, vol. 51, no. 4, pp. 675–682. doi: 10.1002/app.1994.070510412.
11. Xue S., Omoto M., Hidai T., Imai Y. Preparation of epoxy hardeners from waste rigid polyurethane foam and their application. *Journal of Polymer Science*, 1995, vol. 56, no. 2, pp. 127–134. doi: 10.1002/app.1995.070560202.
12. Mukaiyama T., Iwanami M. On the thermal dissociation of organic compounds. XI. The effects of the substituents on the thermal dissociation of urethanes in amine solvent. *JAOCS*, 1957, vol. 79, no. 1, pp. 73–76. doi: 10.1021/ja01558a019.
13. Bistline R. G., Hampson J. W., Linfield W. M. Synthesis and properties of fatty imidazolines and their N-(2-aminoethyl) derivatives. *JAOCS*, 1983, vol. 60, no. 4, pp. 823–828. doi: 10.1007/BF02787436.
14. Zia K. M., Bhatti H. N., Bhatti I. A. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive & Functional Polymers*, 2007, vol. 67, no. 8, pp. 675–692. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.004.
15. La Mantia F. *Handbook of Plastics Recycling*. Rapra Technology Limited, 2002. 442 p. (Russ. ed.: Zaykova G. E. (ed.). *Vtorichnaya pererabotka plastmass*. Saint Petersburg, Professiya Publ., 2012. 400 p.).
16. Sadykova L. Sh. *Produkty amidoliza poliuretanov, destruktirovannyye ϵ -kaprolaktanom, i ikh primeneniye. Dis. ... kand. khim. nauk* [Products amidoliza polyurethanes, ϵ -caprolactone degraded and their application. Cand. chem. sci. diss.]. Kazan, 2011. 127 p.
17. Cherkasov R. A., Galkin V. I. Reaktsiya Kabachnika – Fildsa: sinteticheskii potentsial i problema mekhanizma [Reactions of Kabachnik – Fields: synthetic potential and problem of mechanism]. *Uspekhi khimii — Russian Chemical Reviews*, 1998, vol. 10, no. 67, pp. 940–968.
18. *Set of rules 2.13130.2012. Systems of fire protection. Fire-resistance security of protecting units*. Moscow, All-Russian Research Institute for Fire Protection of Emercom of Russia Publ., 2012. 21 p. (in Russian).