

А. В. СТАРОДУБЦЕВ, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс, Уральский государственный лесотехнический университет (Россия, 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 35; e-mail: Emoruragok@mail.ru)

В. М. БАЛАКИН, канд. хим. наук, доцент, профессор кафедры технологии переработки пластмасс, Уральский государственный лесотехнический университет (Россия, 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 35; e-mail: balakin_v.m@mail.ru)

Е. Ю. ПОЛИЩУК, канд. техн. наук, начальник кафедры расследования пожаров, Уральский институт ГПС МЧС России (Россия, 620100, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: epyur@ya.ru)

УДК 547.586.72

ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ СЛОЖНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

Описаны получение и свойства азотфосфорсодержащих огнезащитных составов для древесины на основе продуктов аминолитизации моноэтанолламином сложных алифатических полиэфиров П-6 и П-9а. Установлено, что при деструкции полиэфиров П-6 и П-9а моноэтанолламином протекает процесс аминолитизации с образованием диамида адипиновой кислоты и гликолей. Фосфорилированием продуктов аминолитизации с последующей нейтрализацией аммиаком получены огнезащитные составы для древесины. Предварительная оценка показала высокую эффективность данных огнезащитных составов.

Ключевые слова: деструкция; алифатические полиэфиры; аминолитизация; фосфорилирование; огнезащитный состав для древесины.

DOI: 10.18322/PVB.2015.24.08.43-48

В настоящий момент древесина используется во многих отраслях промышленности и хозяйства — в строительстве, для изготовления мебели и в других целях. Ценность древесины не снижается, несмотря на большой ассортимент синтетических материалов. Это можно объяснить наличием таких ценных свойств древесины, как относительно высокая прочность, небольшая плотность, малая теплопроводность. Однако древесина — горючий материал, что делает ее применение ограниченным и небезопасным [1, 2], поэтому необходима ее огнезащита.

Огнезащита деревянных конструкций достигается использованием огнезащитных составов (ОЗС), замедляющих горение.

Ранее на кафедре технологии переработки пластических масс Уральского государственного лесотехнического университета были разработаны рецептуры получения ОЗС для древесины на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата этаноламином и изучено влияние этих составов на горючесть древесины [3–6].

Целью данной работы является получение и изучение свойств и огнезащитной эффективности ОЗС для древесины на основе продуктов деструкции моноэтанолламином сложных алифатических полиэфи-

ров П-6 (полиэтиленгликольадипинат) и П-9а (полидиэтиленгликольадипинат).

Деструкция полиэфиров П-6 и П-9а моноэтанолламином проводилась при 160 °С в течение 1–1,5 ч в трехгорловой колбе, снабженной перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником. В результате деструкции образовались вязкие однородные продукты коричневого цвета. Путем осаждения с использованием метанола из продуктов деструкции было выделено вещество белого цвета, которое после фильтрации и промывки до pH = 6–7 проанализировали методом ИК-спектроскопии (рис. 1).

Анализируя ИК-спектры веществ, выделенных из продуктов деструкции полиэфиров П-6 и П-9а моноэтанолламином (см. рис. 1), можно отметить наличие полос в области 1644 и 1640 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям амидной группы, а также полос в области 1054; 1066 и 2500–3300 см⁻¹, соответствующих колебаниям ОН-групп [7, 8]. На основании ИК-спектроскопии можно предположить, что деструкция полиэфиров моноэтанолламином идет с образованием амидов адипиновой кислоты.

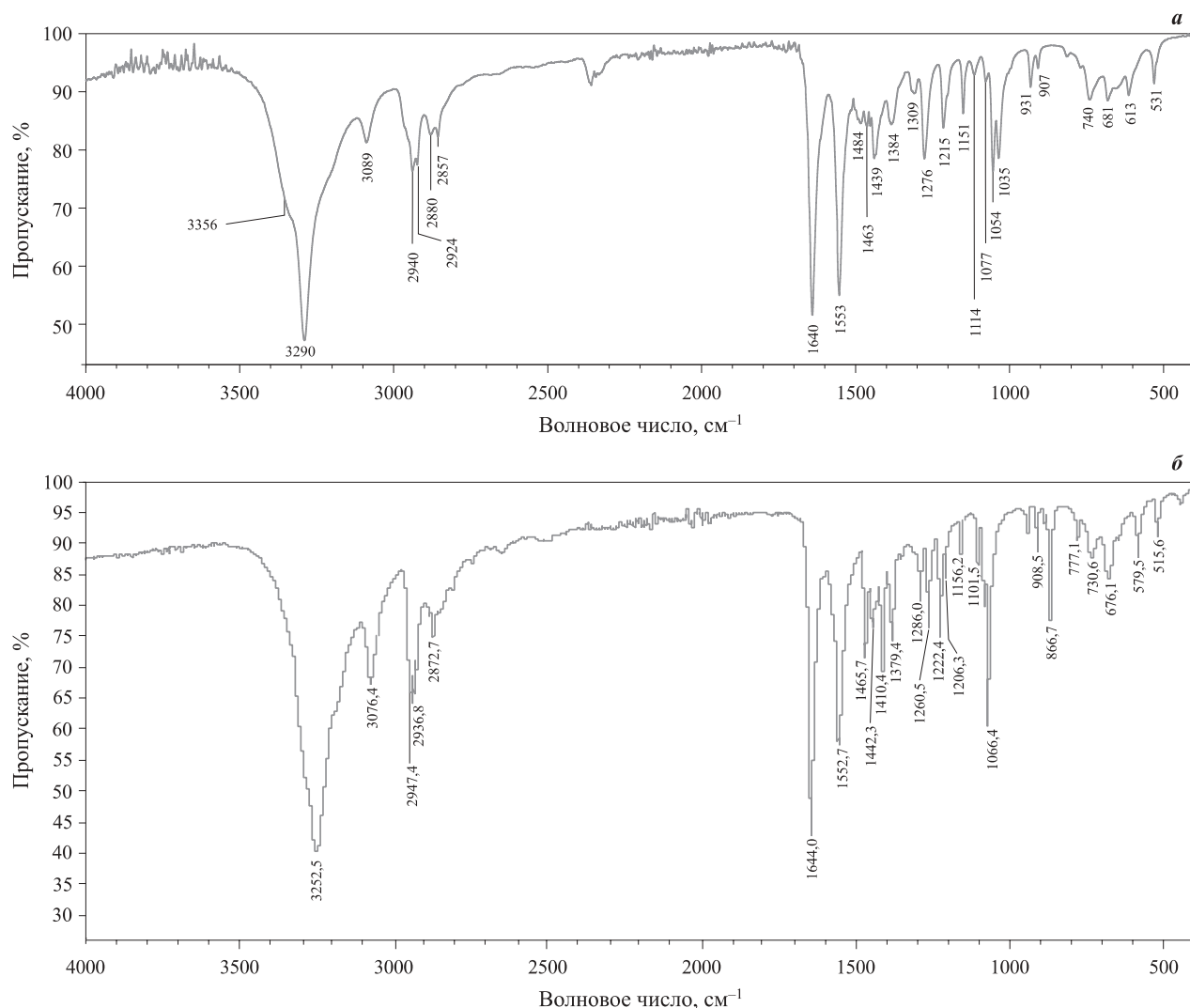


Рис. 1. ИК-спектр вещества, выделенного из продукта деструкции П-6 (а) и П-9а (б) моноэтаноламином

Была проанализирована также реакционная масса деструкции П-6 моноэтаноламином методом газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией (рис. 2). По данным хромато-масс-спектрометрии в продукте деструкции П-6 моноэтаноламином обнаружены этиленгликоль (10,623 мин), выделившийся в ходе реакции, и непрореагировавший моноэтаноламин (4,873 мин), а также продукт амидного типа (20,492 мин).

Маточник, полученный после выделения амида адипиновой кислоты из продукта деструкции полиэфира П-9а моноэтаноламином, был проанализирован методом газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией (рис. 3). По данным хромато-масс-спектрометрии в продукте деструкции П-9а обнаружены диэтиленгликоль (10,623 мин), выделившийся в ходе реакции, и избыток моноэтаноламина (4,873 мин).

На основании литературных данных [9–11] и результатов ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектромет-

рией, можно заключить, что процесс деструкции полиэфиров П-6 и П-9а моноэтаноламином протекает по механизму аминолиза с образованием амида адипиновой кислоты и гликолей (рис. 4).

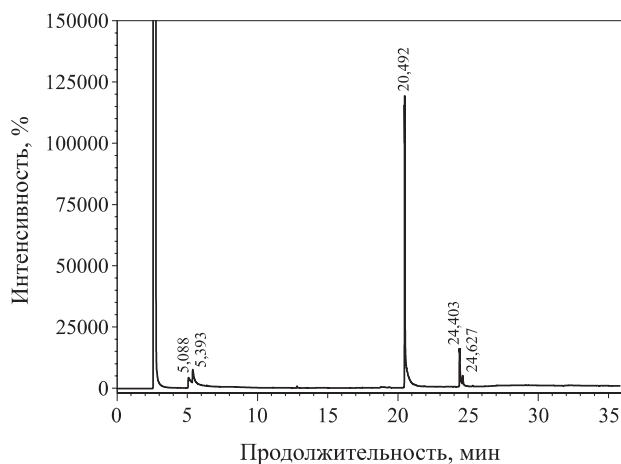


Рис. 2. Данные хромато-масс-спектрометрии продукта деструкции П-6 моноэтаноламином

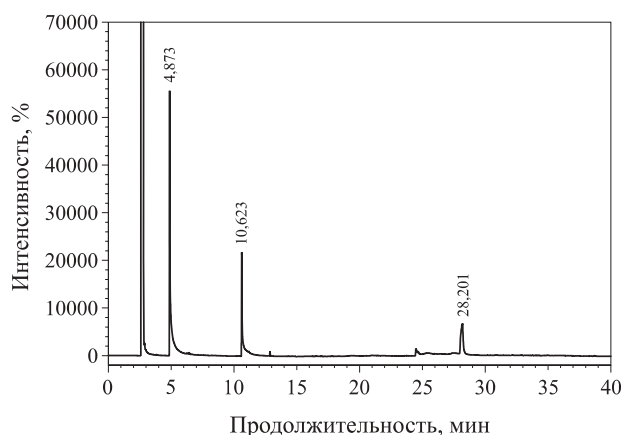


Рис. 3. Данные хромато-масс-спектрометрии продукта деградации П-9а моноэтаноламином

Степень деградации оценивалась также по изменению аминного числа (АЧ) в зависимости от продолжительности процесса (рис. 5).

Аминное число в процессе деградации полиэфира П-6 моноэтаноламином понизилось в течение часа с 650 до 250, а полиэфира П-9а — с 480 до 280. Это косвенно подтверждает, что реакция деградации полиэфира моноэтаноламином идет по механизму аминлиза.

Для получения огнезащитных составов из продуктов аминлиза полиэфира П-6 и П-9а реакционную массу, представляющую собой смесь избытка моноэтаноламина, амида адипиновой кислоты и гликолей, подвергали фосфорилированию (рис. 6) по методу Кабачника—Филдса [12] с последующей нейтрализацией ее аммиаком. Реакция фосфорилирования проводилась при температуре 90–100 °С в течение 2 ч при двукратном мольном избытке формальдегида и фосфористой кислоты относительно моноэтаноламина. В процессе фосфорилирования в кислой среде амид адипиновой кислоты гидролизует до моноэтаноламина и адипиновой кислоты. Таким образом, ОЗС представляют собой смесь гликолей, амонийных солей α-аминометиленфосфоновых кислот на основе моноэтаноламина и амонийных солей адипиновой кислоты. Краткая характеристика огнезащитных составов приведена в таблице.

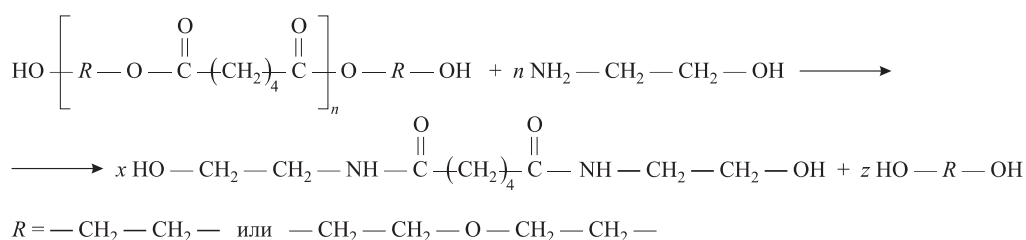


Рис. 4. Химизм процесса деградации полиэфира П-6 и П-9а моноэтаноламином: n — число группировок, входящих в полимерную цепь; x — число полученных молекул диамида адипиновой кислоты; z — число полученных молекул гликоля, входящего в полимерную цепь

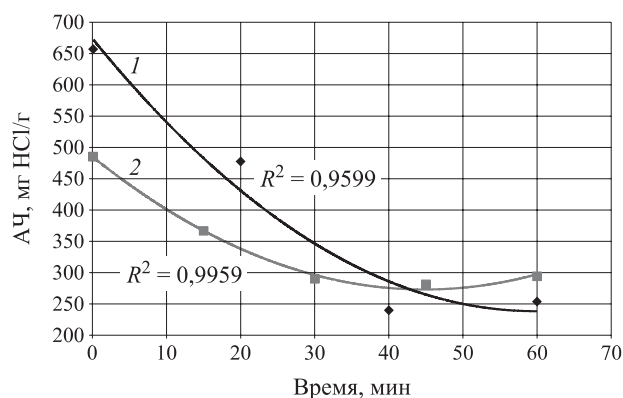


Рис. 5. Зависимость изменения АЧ от продолжительности деградации полиэфира П-6 (1) и П-9а (2) моноэтаноламином

Физико-химические свойства огнезащитных составов на основе продуктов аминлиза полиэфира П-6 и П-9а моноэтаноламином

Полиэфир	Внешний вид ОЗС	Массовая доля сухого остатка, %	Плотность, г/м³	Вязкость по ВЗ-4, с	pH
П-6	Жидкость коричневого цвета	46,7	1,2	12	7
П-9а	То же	44,9	1,19	11	7

Для первичной оценки огнезащитной эффективности ОЗС применялся метод “огневой трубы”. При этом определялась потеря массы образцов сосны размером 100×35×5 мм в зависимости от расхода огнезащитного покрытия. Результаты испытаний приведены на рис. 7.

Как видно из рис. 7, ОЗС на основе продуктов деградации полиэфира П-6 и П-9а моноэтаноламином, обладают огнезащитными свойствами. При их расходе 250–320 г/м² потеря массы составляет менее 20 %.

Для предварительного определения группы огнезащитной эффективности ОЗС в процессе их разработки применялся метод испытаний с использованием установки типа ОТМ. Испытывали образцы древесины сосны размером 150×60×30 мм. Результаты испытаний приведены на рис. 8. Из рисунка

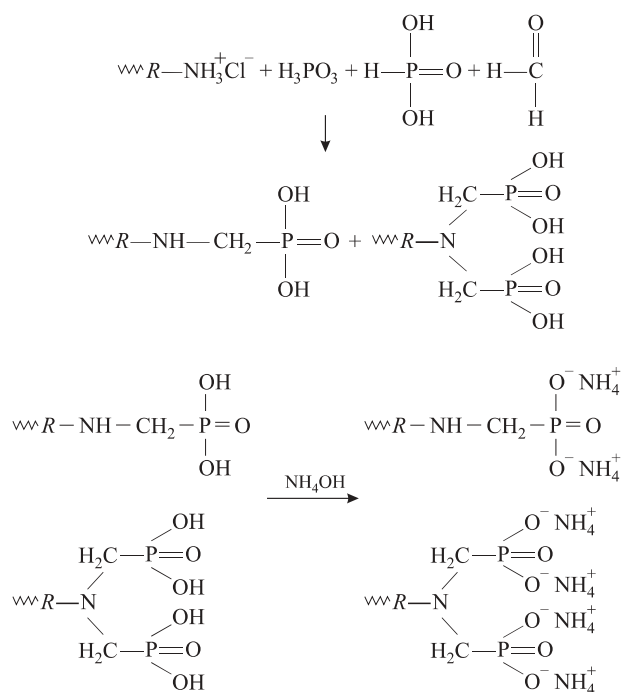


Рис. 6. Схема получения огнезащитного состава

видно, что данные ОЗС обладают высокими огнезащитными свойствами.

Таким образом, было установлено, что деградация полиэфиров П-6 и П-9а моноэтаноламином идет по механизму аминолитического с образованием диамида адипиновой кислоты и гликоля, входящего в полимерную цепь. В результате фосфорилирования продуктов аминолитического полиэфиров П-6 и П-9а моноэтаноламином были получены азотфосфорсодержащие ОЗС для древесины, обладающие высокой огнезащитной эффективностью. В дальнейшем планиру-

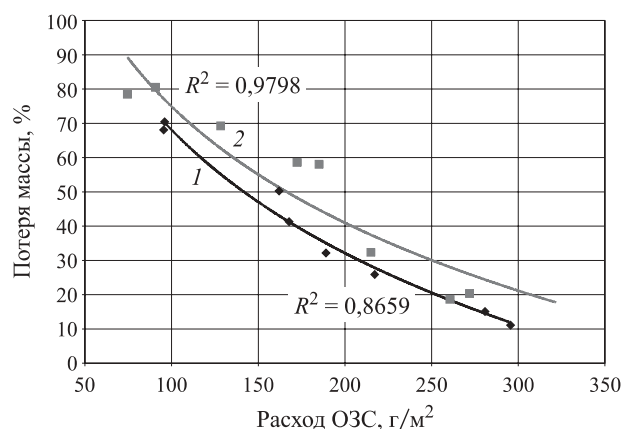


Рис. 7. Зависимость потери массы образцов древесины размером 100×35×5 мм от расхода ОЗС на основе продуктов деградации П6 (1) и П9а (2) моноэтаноламином

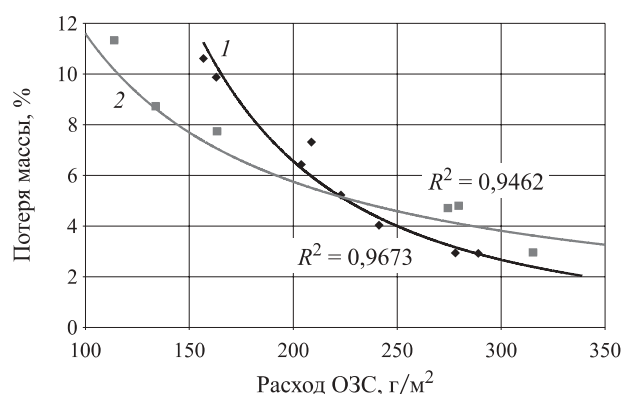


Рис. 8. Зависимость потери массы образцов древесины размером 150×60×30 мм от расхода ОЗС на основе продуктов деградации П6 (1) и П9а (2) моноэтаноламином

ется испытание полученных ОЗС согласно ГОСТ Р 53292–2009 [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. — М. : Наука, 1981. — 280 с.
2. Асеева Р. М., Серков Б. Б., Сивенков А. Б. Горение древесины и ее пожароопасные свойства : монография. — М. : Академия ГПС МЧС России, 2010. — 216 с.
3. Балакин В. М., Стародубцев А. В., Красильникова М. А., Киселева А. П. Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолитического полиэтилентерефталата моноэтаноламином // Пожаровзрывобезопасность. — 2011. — Т. 20, № 9. — С. 26–30.
4. Балакин В. М., Стародубцев А. В., Кычанов В. Е., Красильникова М. А. Азотфосфорсодержащие антипирены на основе продуктов деградации полиэтилентерефталата этаноламином // Известия ЮФУ. Технические науки. — 2013. — № 8. — С. 41–49.
5. Стародубцев А. В., Балакин В. М., Кычанов В. Е., Красильникова М. А. Структура и свойства продуктов деградации полиэтилентерефталата с диэтаноламином и триэтаноламином // Пластические массы. — 2013. — № 6. — С. 3–5.
6. Балакин В. М., Красильникова М. А., Стародубцев А. В., Киселева А. П. Получение и свойства огнезащитных составов на основе продуктов аминолитического полиэтилентерефталата // Полимерные материалы пониженной горючести : труды 6-й Международной конференции. — Вологда, 2011. — С. 125–126.
7. Кутцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. — М. : Физматлит, 2001. — 581 с.
8. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений : справочные материалы. — М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012. — 54 с.

9. *Atta A. M., Abdel-Rauf M. E., Maysour N. E., Abdul-Raheim A. M., Abdel-Azim A. A.* Surfactants from recycled poly(ethylene terephthalate) waste as water based oil spill dispersants // *Journal of Polymer Research*. — 2006. — Vol. 13, No. 1. — P. 39–52. DOI: 10.1007/s10965-005-9003-0.
10. *Migahed M. A., Abdul-Raheim A. M., Atta A. M., Brostow W.* Synthesis and evaluation of a new water soluble corrosion inhibitor from recycled poly(ethylene terephthalate) // *Materials Chemistry and Physics*. — 2010. — Vol. 121, No. 1-2. — P. 208–214. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.01.018.
11. *Tawfik M. E., Ahmed N. M., Eskander S. B.* Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes based on sunlight and utilization of the end product [bis(2-hydroxyethylene) terephthalamide] as an ingredient in the anticorrosive paints for the protection of steel structures // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2011. — Vol. 120, No. 5. — P. 2842–2855. DOI: 10.1002/app.33350.
12. *Черкасов Р. А., Галкин В. И.* Реакция Кабачника–Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма // *Успехи химии*. — 1998. — Т. 67, № 10. — С. 940–968.
13. ГОСТ Р 53292–2009. Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний. — Введ. 01.01.2010. — М.: Стандартинформ, 2009. — 17 с.

Материал поступил в редакцию 16 марта 2015 г.

Для цитирования: Стародубцев А. В., Балакин В. М., Полищук Е. Ю. Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов деструкции сложных алифатических полиэфиров моноэтаноламином // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2015. — Т. 24, № 8. — С. 43–48. DOI: 10.18322/PVB.2015.24.08.43-48.

English

FLAME RETARDANTS FOR WOOD-BASED PRODUCTS OF DESTRUCTION OF COMPLEX ALIPHATIC POLYETHERS ETHANOLAMINES

STARODUBTSEV A. V., Postgraduate of Technology Plastics Department, Ural State Forestry Engineering University (Sibirskiy Trakt St., 35, Yekaterinburg, 620100, Russian Federation; e-mail address: Emopuragok@mail.ru)

BALAKIN V. M., Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Professor of Technology Plastics Department, Ural State Forestry Engineering University (Sibirskiy Trakt St., 35, Yekaterinburg, 620100, Russian Federation; e-mail address: balakin_v.m@mail.ru)

POLISHCHUK E. Yu., Candidate of Technical Sciences, Head of Fire Investigation Department, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: epyur@ya.ru)

ABSTRACT

The purpose of this paper is to obtain nitrogen-phosphorus flame retardants for wood based products of degradation of aliphatic polyesters P6 and P9a, as well as the study of their properties. Degradation products were examined by IR spectroscopy, gas-liquid chromatography combined with mass spectrometry, by the results of which they are a mixture consisting of monoethanolamine, glycols and adipic acid diamide. Degradation products were used in the reaction Kabachnik – Fields, amino moiety as a component for the synthesis of α -aminomethylphosphonic aliphatic acid. The reaction mass after phosphorylation containing mixture α -aminomethylphosphonic aliphatic acid was neutralized with aqueous ammonia to pH = 7, to give a mixture of ammonium salts of α -aminomethylphosphonic acids. The resulting solution of ammonium salts of α -aminomethylphosphonic acids was tested as a flame retardant for wood. There were determined the physico-chemical properties for the obtained flame retardant compositions.

Initial evaluation of the effectiveness of nitrogen-phosphorus flame retardants based on the degradation products of aliphatic polyesters P6 and P9a by monoethanolamine at the wood samples of 150×60×30 mm was showed their high efficiency.

Keywords: destruction; aliphatic polyesters; aminolysis; phosphorylation; flame retardant for wood.

REFERENCES

1. Aseeva R. M., Zaikov G. E. *Goreniye polimernykh materialov* [Burning plastics]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 280 p.
2. 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.
3. Balakin V. M., Starodubtsev A. V., Krasilnikova M. A., Kiseleva A. P. Ognezashchitnyye sostavy dlya drevesiny na osnove produktov aminoliza polietilentereftalata monoetanolinom [Retardants for wood-based products aminolysis of PET by monoethanolamine]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 9, pp. 26–30.
4. Balakin V. M., Starodubtsev A. V., Kychanov V. E., Krasilnikova M. A. Azotfosforsoderzhashchiye antipireny na osnove produktov destruktсии polietilentereftalata etanolaminami [Nitrogen phosphorus flame retardants on the basis of destruction products polyethylene terephthalate of ethanolamines]. *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskiye nauki — Izvestiya SFedU. Engineering Sciences*, 2013, no. 8, pp. 41–49.
5. Starodubtsev A. V., Balakin V. M., Kychanov V. E., Krasilnikova M. A. Struktura i svoystva produktov destruktсии polietilentereftalata s dietanolaminom i trietanolaminom [Structure and properties of polyethylene terephthalate product destruction with diethanolamine and triethanolamine]. *Plasticheskiye massy — Plastics*, 2013, no. 6, pp. 3–5.
6. Balakin V. M., Krasilnikova M. A., Starodubtsev A. V., Kiseleva A. P. Polucheniye i svoystva ognezashchitnykh sostavov na osnove produktov aminoliza polietilentereftalata [Preparation and properties of flame retardants based products aminolysis polyethylene terephthalate]. *Polimernyye materialy ponizhennoy goryuchesti: trudy 6-y Mezhdunarodnoy konferentsii* [Polymeric Materials Low Flammability. Proceedings of the 6th International Conference]. Vologda, 2011, pp. 125–126.
7. Kuptsov A. Kh., Zhizhin G. N. *Furye-KR i Furye-IK spektry polimerov* [IR-spectra of polymers]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2001. 581 p.
8. 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., 2012. 54 p.
9. Atta A. M., Abdel-Rauf M. E., Maysour N. E., Abdul-Rahiem A. M., Abdel-Azim A. A. Surfactants from recycled poly(ethylene terephthalate) waste as water based oil spill dispersants. *Journal of Polymer Research*, 2006, vol. 13, no. 1, pp. 39–52. DOI: 10.1007/s10965-005-9003-0.
10. Migahed M. A., Abdul-Raheim A. M., Atta A. M., Brostow W. Synthesis and evaluation of a new water soluble corrosion inhibitor from recycled poly(ethylene terephthalate). *Materials Chemistry and Physics*, 2010, vol. 121, no. 1-2, pp. 208–214. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.01.018.
11. Tawfik M. E., Ahmed N. M., Eskander S. B. Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes based on sunlight and utilization of the end product [bis(2-hydroxyethylene) terephthalamide] as an ingredient in the anticorrosive paints for the protection of steel structures. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, vol. 120, no. 5, pp. 2842–2855. DOI: 10.1002/app.33350.
12. Cherkasov R. A., Galkin V. I. Reaktsiya Kabachnika – Fildsa: sinteticheskiy potentsial i problema mekhanizma [The Kabachnik – Fields reaction: synthetic potential and the problem of the mechanism]. *Uspekhi khimii — Russian Chemical Reviews*, 1998, vol. 67, no. 10, pp. 857–882. DOI: 10.1070/RC1998v067n10ABEH000421.
13. *State Standard 53292–2009. Fire retardant compositions and substances for wood. General requirements. Test methods*. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 17 p. (in Russian).

For citation: Starodubtsev A. V., Balakin V. M., Polishchuk E. Yu. Ognezashchitnyye sostavy dlya drevesiny na osnove produktov destruktсии slozhnykh alifaticheskikh poliefirov monoetanolinom [Flame retardants for wood-based products of destruction of complex aliphatic polyethers ethanolamines]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2015, vol. 24, no. 8, pp. 43–48. DOI: 10.18322/PVB.2015.24.08.43-48.