

**ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ НА ОСНОВЕ
ПРОДУКТОВ АМИНОЛИЗА ПЭТФ
PREPARATIONS FOR FIRE WOOD-BASED PRODUCTS PET AMINOLYSIS**

*Балакин В.М.², Стародубцев А.В.² (Уральский государственный
лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия² 620100, Екатеринбург, РФ),
Красильникова М.А.¹, Смолников М. И.¹ (Уральский институт ГПС МЧС России,
Екатеринбург, Россия¹, 620075, Екатеринбург, РФ) *Etopuragok@mail.ru**

Все органические вещества и материалы, природные и синтетические, в определенных условиях проявляют способность к воспламенению и горению. Древесина является важнейшим строительным материалом и её существенным недостатком является горючесть. [1].

В данной работе рассмотрено получение огнезащитных составов (ОЗС) для древесины из продуктов взаимодействия полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с алифатическими ди- и полиаминами, а так же этаноламинами путем их фосфорилирования по реакции Кабачника-Филдса [2]. В качестве алифатических аминов были использованы этилендиамин (ЭДА), гексаметилендиамин (ГМДА), полиэтиленполиамин (ПЭПА), моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и триэтаноламин (ТЭА). В качестве ПЭТФ использовались отходы производства ЗАО «Ада-Уралпласт», г. Екатеринбург. Молекулярная масса ПЭТФ, определённая вискозиметрическим методом [3], составила 83000 едениц.

Реакцию взаимодействия ПЭТФ с амином проводили при соотношении ПЭТФ:амин 1:2 в диапазоне температур 90-180°C в течении 2-5 часов. В предыдущих работах [4, 5] методами элементного анализа и ИК-спектроскопии было установлено, что в результате взаимодействия ПЭТФ с ЭДА, ГМДА и ПЭТА и МЭА образуются диамиды терефталевой кислоты и этиленгликоль.

Продукт взаимодействия ПЭТФ с ДЭА и ТЭА представляют собой вязкий расплав темно-желтого цвета затвердевающий при охлаждении. После добавления к реакционной массе соляной кислоты выпал осадок. Полученный осадок был изучен методом ИК-спектроскопии на спектрометре Nicolet 6700, фирмы Thermo Electron Corporation и элементным анализом. Маточник был изучен методом газожидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектроскопией.

Сравнивая ИК-спектры продуктов взаимодействия ПЭТФ с ДЭА, ПЭТФ с ТЭА и ПЭТФ можно отметить, что полоса поглощения в области 1710,6 см⁻¹ характерная для валентных колебаний сложноэфирной группы ПЭТФ в продукте деструкции отсутствует. В продуктах, образовавшихся при взаимодействии ПЭТФ с ДЭА и ПЭТФ с ТЭА обнаружены полосы в области 1683,6 см⁻¹ и 1683,1 см⁻¹, что соответствует валентным колебаниям СООН группы [6]. ИК-спектры продуктов взаимодействия ПЭТФ с ДЭА и ПЭТФ с ТЭА идентичны ИК-спектрам терефталевой кислоты (ТФК).

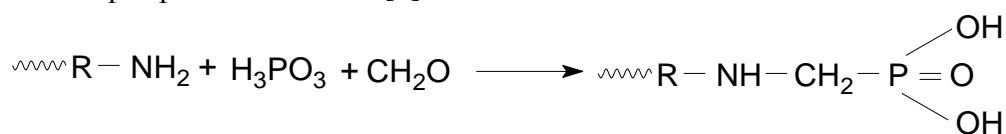
По данным элементного анализа следует, что во всех осадках отсутствует N. Содержание углерода и водорода составляет примерно 57,4 и 3,8 % соответственно. Что совпадает с вычисленными значениями для ТФК.

По данным газожидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектроскопией следует, что в маточнике содержится этиленгликоль (20,5 %) и 1,4-бис-2-дигидроксиэтилпиперазин (61%).

Таким образом на основе данных исследований можно сказать, что реакция ПЭТФ:ДЭА идет в 2 стадии: на первой происходит циклизация ДЭА в 1,4-бис-2-дигидроксиэтилпиперазин и выделяется вода, а на второй происходит гидролиз ПЭТФ до терефталевой кислоты и этиленгликоля.

Продукты аминолита ПЭТФ, представляющие смесь диамидов ТФК, этиленгликоля и не прореагировавших аминов, были использованы для получения

фосфорсодержащих огнезащитных составов (ОЗС). Продукты аминолита подвергались обработке формальдегидом, соляной и фосфористыми кислотами при температуре 90°C в течение 2 часов. В этих условиях происходило образование α -аминометиленфосфоновых кислот [2].



Полученные водные растворы α -аминометиленфосфоновых кислот были нейтрализованы водным раствором аммиака до значения pH=7.

Таблица 1. – Физико-химические свойства огнезащитных составов.

Огнезащитный состав	ОЗ С ПЭТФ-ЭДА	ОЗС ПЭТ Ф-ПЭПА	ОЗС ПЭТ Ф-ГМДА	ОЗС ПЭТ Ф-МЭА	ОЗС ПЭТ Ф-ДЭА
Внешний вид	Жидкость светло-желтого цвета	Жидкость коричневого цвета	Жидкость светлого-желтого цвета	Жидкость светлого-желтого цвета	Жидкость темно-желтого цвета
Массовая доля сухого остатка, %	46,8	58,3	40,6	43,7	44,07
Плотность, г/м ³	1,129	1,33	1,098	1,18	1,18
Условная вязкость, с	11	12	10	12	12
pH	7	7	7	7	7

Из литературы известно, что аммонийные соли α -метиленфосфоновых кислот являются эффективными замедлителями горения древесины [7].

Для первичной оценки огнезащитной эффективности полученных ОЗС были проведены испытания методом «огневой трубы», описанным в ГОСТ 17088-71 [8]. Определялась потеря массы образцов сосны размерами 100*35*5 мм в зависимости от расхода огнезащитного покрытия. Результаты испытаний и характеристика составов приведены на рисунке 1 и в таблице 1, соответственно.

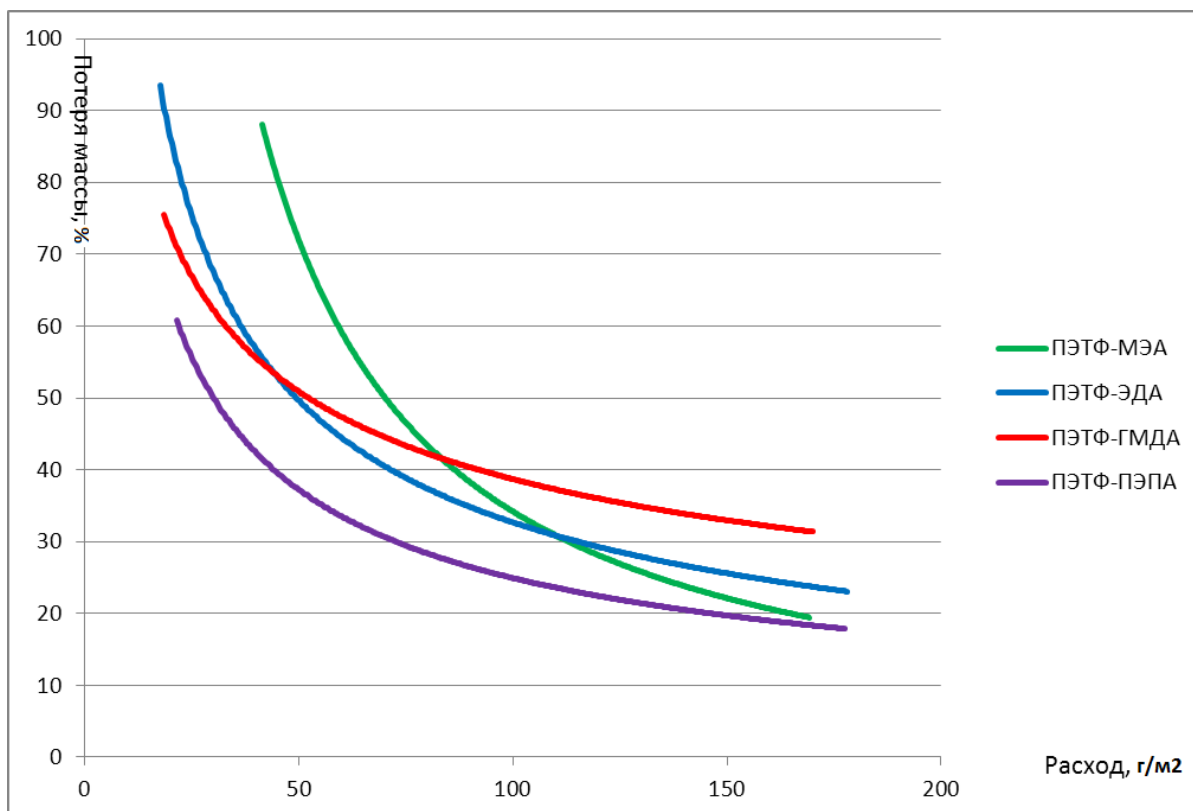


Рисунок 1.-Зависимость потери массы образцов древесины от расхода ОЗС на установке «огневая труба».

Как видно из рисунка данные составы обладают огнезащитными свойствами и при расходе 150-200 г/м² потеря массы древесины составляет менее 20%.

Для предварительного определения группы огнезащитной эффективности полученных ОЗС применялся метод, описанный в ГОСТ 16363-98 [9], с использованием установки типа ОТМ (огневая труба модифицированная) на образцах древесины сосны размерами 150*60*30 мм. Результаты испытаний приведены на рисунке 2.

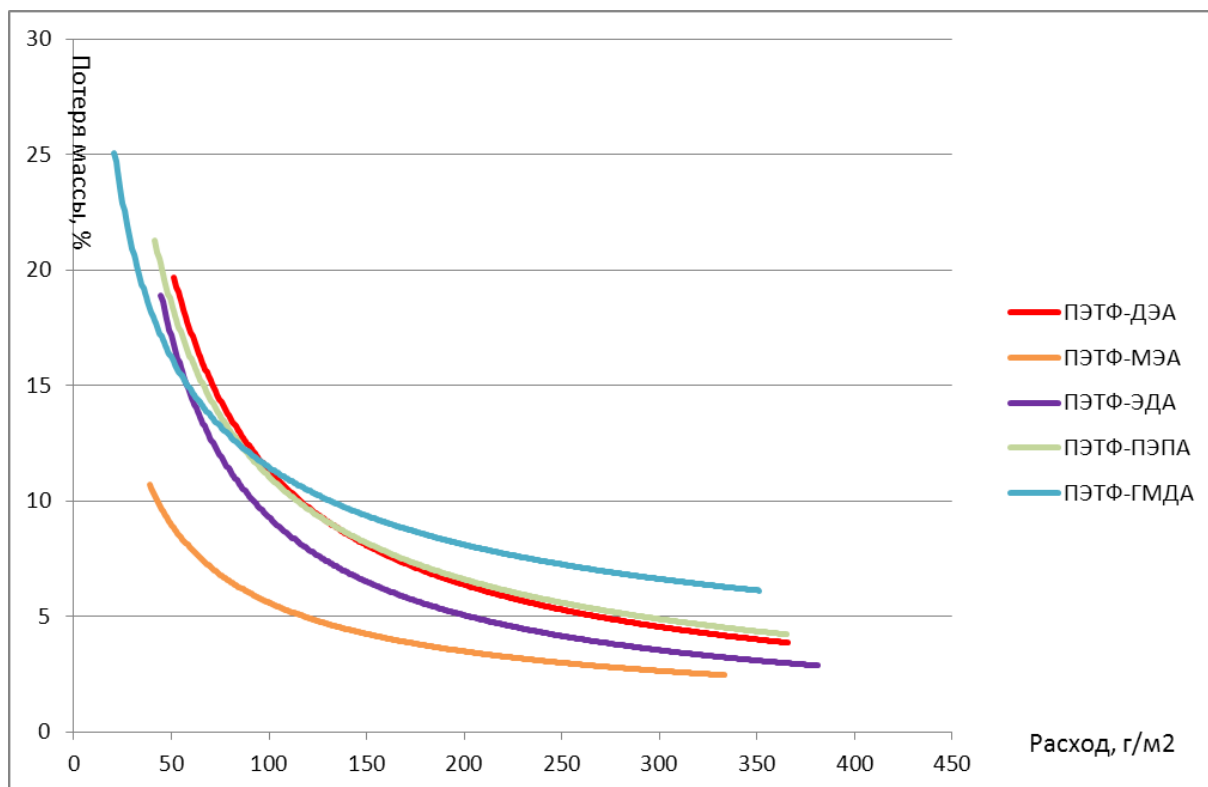


Рисунок 2. Зависимость потери массы образца от расхода ОЗС

Из рисунка видно, что все полученные ОЗС обладают высокой эффективностью и при расходе 100 г/м² потеря массы составляет менее 10%.

Таким образом, изучена реакция аминолита ПЭТФ алифатическими аминами. На основе продуктов их взаимодействия получены фосфорсодержащие ОЗС, обладающие высокой огнезащитной эффективностью для древесины. В дальнейшем планируется проведение испытаний полученных огнезащитных составов согласно СП 2.13130.2009 «система противопожарной защиты. Обеспечение огнестойкости объектов защиты».

Список литературы

1. Асеева Р.М., Серков Б.Б. Сивенков А.Б. Горение древесины и ее пожароопасные свойства: Монография- М., 2010.
2. Черкасов Р.А., Галкин В.И. Реакция Кабачника-Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма // Успехи химии.-1998.-67(10).- С.940-968.
3. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений / С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова. – М.: АН СССР, 1963. – 337 с.
4. Балакин В.М., Красильникова М.А. Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолита ПЭТФ диаминами и полиаминами/ В.М. Балакин, М.А. Красильникова, А.В. Стародубцев, Д. Ш. Гарифуллин, А.П. Киселева - М: Пожаровзрывобезопасность, 2012.- т. 21, №2 – 27-30 с.
5. Балакин В.М., Стародубцев А.В. Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолита полиэтилентерефталата моноэтаноломином/ В.М. Балакин, А.В. Стародубцев, М.А. Красильникова, А.П. Киселева- М: Пожаровзрывобезопасность, 2011.- т. 20, №9 – 26-30 с.
6. Купцов А. Х., Жижин Г. Н., Фурье-КР и фурье ИК-спектры полимеров - М. Физматлит. 2001.- 581 с..
7. Балакин В.М. Исследование аминотилефосфонатов в качестве антипиренов для древесных плит/ В. М. Балакин, В.С. Таланкин, Ю. И. Литвиници [и

др.]// Технология древесных плит и пластиков: Межвузовский сборник.-Свердловск: УПИ,1983.-С.76-79.

8. ГОСТ 17088-71. Пластмассы, метод определения горючести.

9. ГОСТ 16363-98. Средства огнезащитные для древесины. Метод определения огнезащитных свойств.