

ПРОБЛЕМЫ БЕЗОПАСНОСТИ И ЭКОЛОГИИ В ПЕРЕРАБОТКЕ ДРЕВЕСИНЫ

УДК 674.8:661.174

Балакин В.М., Галлямов А.А., Смольников М. И., Абдуллина К. Д.
(УГЛТУ, г. Екатеринбург, РФ) artik639@e1.ru

АНТИПИРЕНЫ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИУРЕТАНОВ ДИ- И ПОЛИАМИНАМИ

Таким образом, на основе продуктов деструкции полиуретана NDI 3937 алифатическими аминами получены высокоэффективные азот-фосфор-содержащие огнезащитные составы для древесины.

Среди большого числа полимерных материалов, используемых в промышленности и быту, особое место занимают полиуретаны (ПУ). Это определяется весьма ценным комплексом их свойств [1].

Мировое потребление полиуретанов в 2013 г. составило 19 млн. т., а объём российского рынка оценивается 180 тысяч тонн [2]. Высокие темпы производства и потребления ПУ приводят к неизбежно образующимся производственным отходам и изделиям вышедших из эксплуатации, что влечёт за собой экологические и экономические проблемы. Поэтому на сегодняшний день разработка методов и технологий утилизации полиуретановых отходов является актуальной задачей.

Основными методами вторичной переработки ПУ на настоящий момент являются: механическое измельчение с последующим использованием полученной крошки в качестве наполнителя в составе различных композиционных материалов. Среди существующих методов переработки полиуретановых отходов, наиболее целесообразной является химическая деструкция [3].

Целью данной работы является получение и изучение свойств азотфосфорсодержащих антипиренов для древесины на основе продуктов деструкции полиуретанов алифатическими ди- и полиаминами.

В качестве агентов деструкции применялись следующие алифатические амины: этилендиамин (ЭДА), диэтилентриамин (ДЭТА), полиэтилениполиамин (ПЭПА).

В работе применялись отходы производства полиуретановых изделий марки NDI 3937 на основе 1,5 –нафтилендиизоцианата, сложного полиэфира адипиновой кислоты и гликолей, отвердитель - 1,4-бутандиол.

Реакцию аминолиза проводили в трехгорлой колбе, снабженной перемешивающим устройством и обратным холодильником при температуре 160⁰С. Массовое соотношение ПУ:амин составляло от 1:1. Время реакции 3 часа. После охлаждения, продукты деструкции представляли собой пастообразные вещества, светло-желтого цвета.

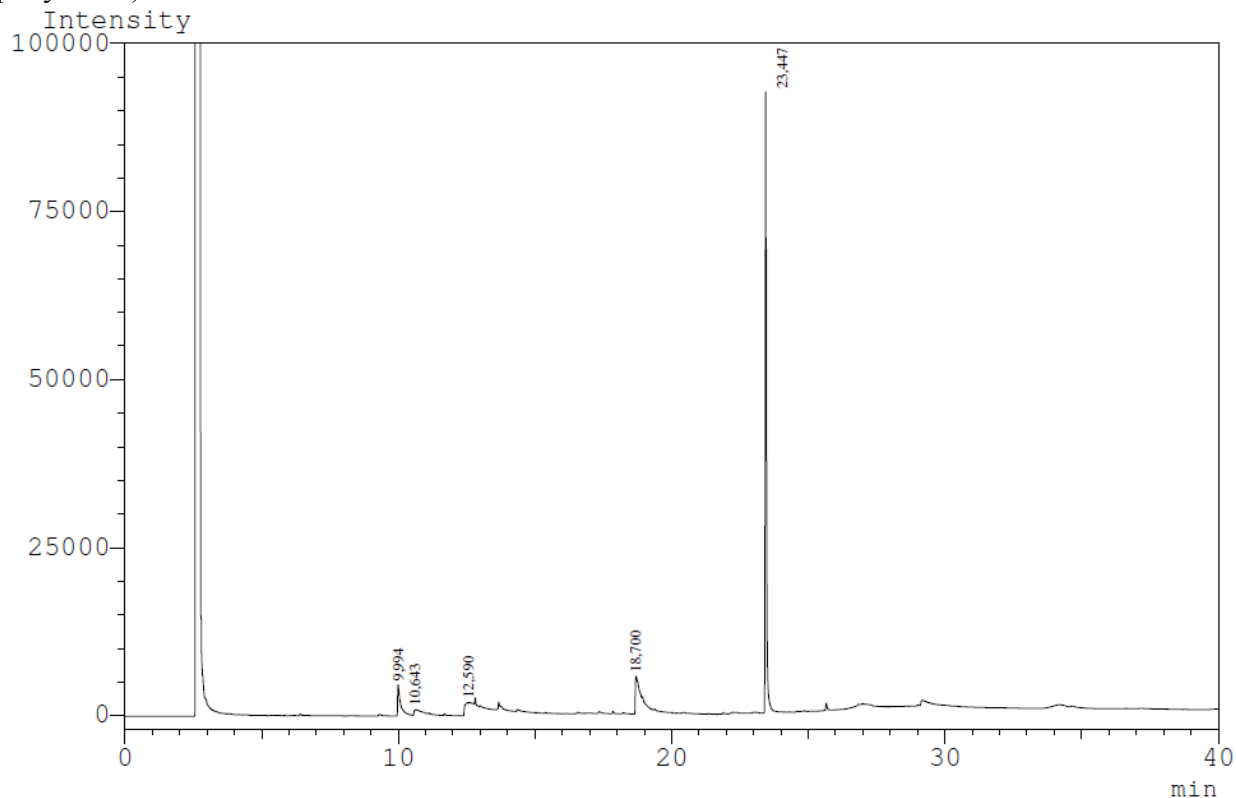
Продукты деструкции (реакционная смесь) ПУ NDI 3937 диэтилентриамином были проанализированы, в Институте органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук., методом газо-жидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектрометрией на приборе Shimadzu GC-2010, Япония, с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД), кварцевой капиллярной колонкой ZB-5, длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм (полиметилсилоксан 5 % фенильных групп). Начальная температура колонки 40⁰С (выдержка 3 мин), далее нагрев со скоростью 10⁰С/мин, конечная температура колонки 280⁰С (выдержка 2 мин). Температура испарителя 250⁰С, детектора 300⁰С. Газ-носитель - азот, деление потока 1:30, расход через колонку 1.0 мл/мин. Вводили 1.0 мкл.

Для идентификации использовался газовый хромато-масс-спектрометр Trace GC Ultra DSQ II, фирмы Thermo Scientific, США, с кварцевой капиллярной колонкой Thermo TR-5ms

(полидиметилсилоксан, 5% фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм. Начальная температура колонки 40 °С (выдержка 3 мин), далее нагрев со скоростью 10°С/мин, конечная температура колонки 280 °С. Температура испарителя 250 °С, переходной камеры 200 °С, масс-спектрометрического источника 200 °С. Газ-носитель - гелий, деление потока 1:50, расход через колонку 1.0 мл/мин. Ввод 1.0 мкл.

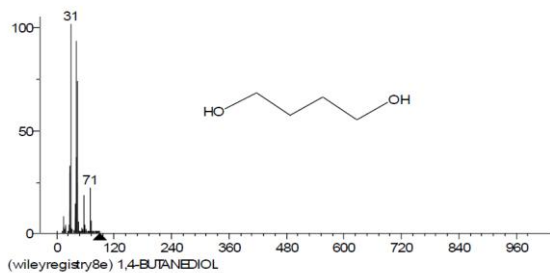
Для анализа готовили растворы образцов в метаноле с концентрацией 10-15 мг/мл.

Идентификацию проводили с использованием базы масс-спектров NIST05, Wiley. (рисунок 1).



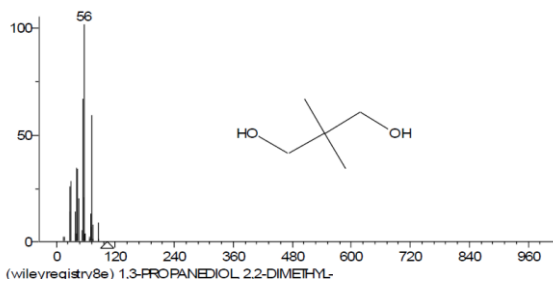
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Площадь%	Конс.
1	9,994	30868	4607	6,8842	6,884
2	10,643	10913	765	2,4338	2,434
3	12,590	61344	1780	13,6808	13,681
4	18,700	79902	5580	17,8195	17,819
5	23,447	265369	91841	59,1817	59,182
Сумма		448396	104573	100,0000	100,000

Bal-125-r RT 10.643 min



(wileyregistry8e) 1,4-BUTANEDIOL

Bal-125-r RT 9.994 min



(wileyregistry8e) 1,3-PROPANEDIOL 2,2-DIMETHYL-

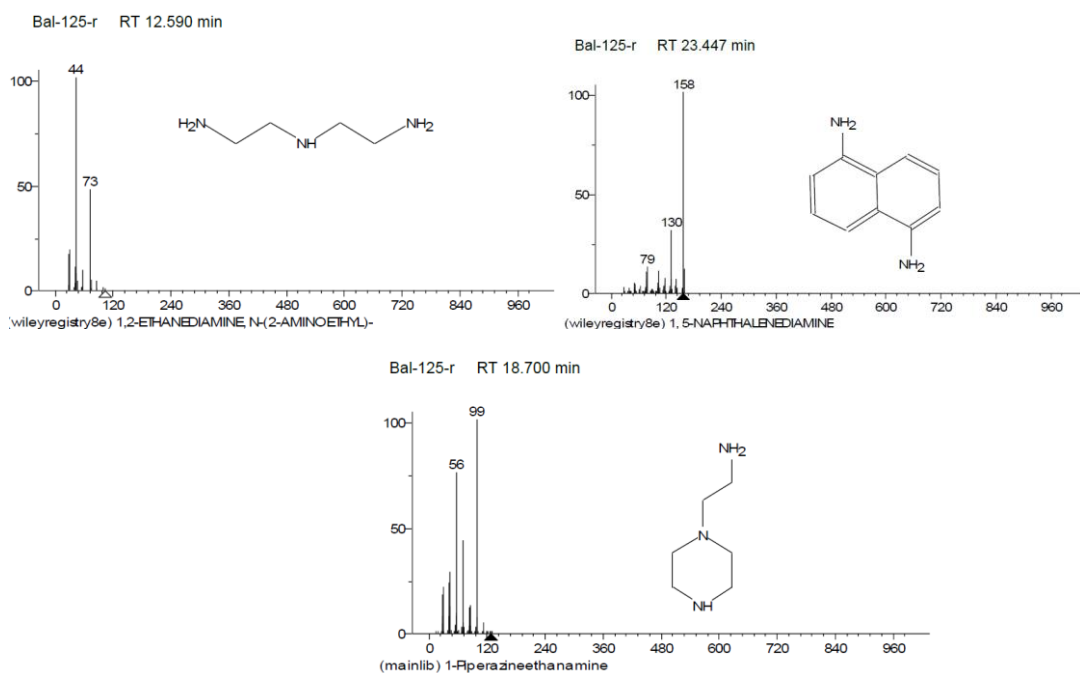


Рисунок 1. Данные газо-жидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектрометрией продукта деструкции ПУ NDI 3937 ДЭТА

По данным газо-жидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектрометрией деструкции ПУ NDI с образованием: 2,2-диметил-1,3-пропандиола, 1,4-бутандиола, аминоэтилпиперазина, 1,5 – нафтилендианина, диэтилентриамина, непрореагировавшего в ходе реакции.

Осаждением водой из реакционной массы продуктов деструкции ПУ NDI 3937 был выделен хлопьевидный осадок. После промывки дистиллированной водой, осадок был проанализирован методом ИК-спектроскопии (рисунок 2).

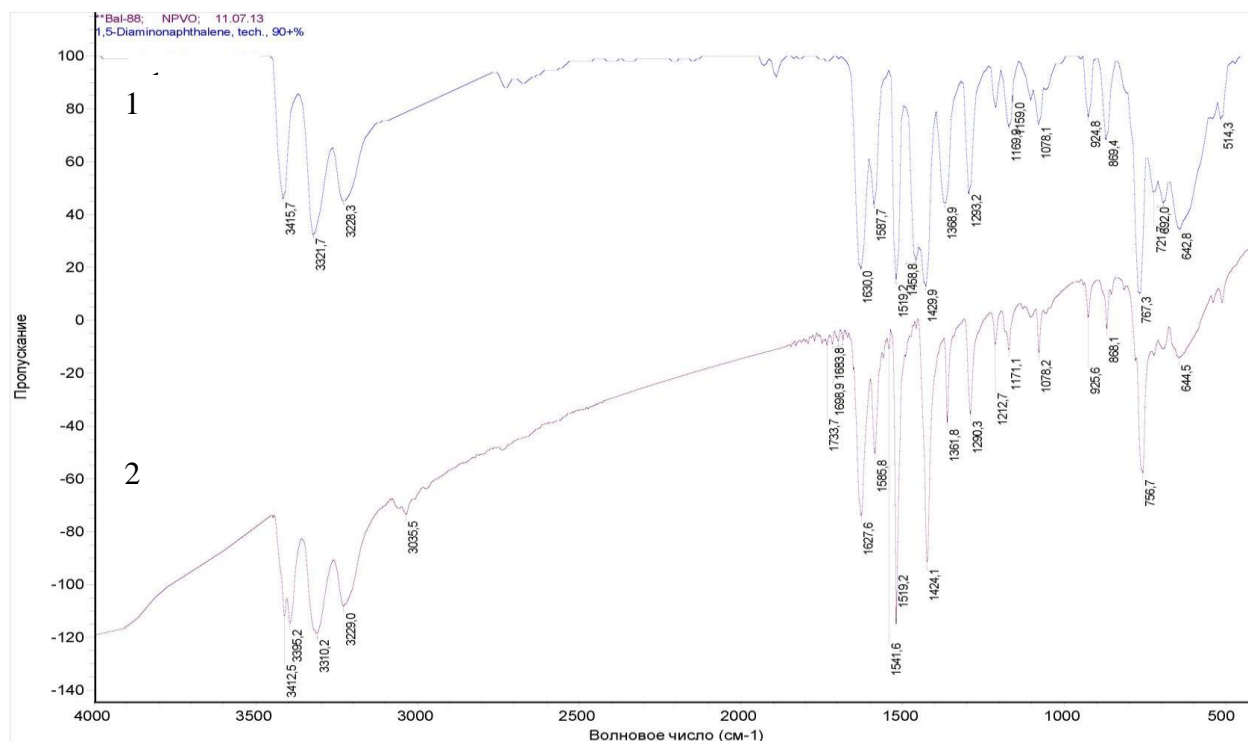


Рисунок 2 – ИК-спектры 1,5-нафтилендианилина (1) и осадка выделенного из продукта аминолиза (2)

ИК-спектр осадка выделенного из продукта аминоллиза ПУ NDI 3937 идентичен ИК-спектру 1,5-нафтилендиамина [4,5,6].

Таким образом, на оснований данных ИК-спектроскопии, газо-жидкостной хроматографии можно предположить, что реакция деструкции идет в две стадии. На первой стадии деструкция ПУ NDI 3937 ДЭТА протекает по механизму аминоллиза, с образованием мочевинных производных на основе 1,5-нафтилендиизоцианата и ДЭТА, и гликоля [7,8,9]. На второй стадий реакция протекает по механизму гидролиза мочевинных производных, под действием воды выделяющейся в результате циклизации этиленгликоля с диэтилентриамином, приводящей к образованию аминоэтилпиперазина. В результате гидролиза образуется - 1,5-нафтилендиамин, углекислый газ и ДЭТА [10,11,12]. Химизм процесса деструкции ПУ NDI 3937 ДЭТА представлен на рисунке 3.

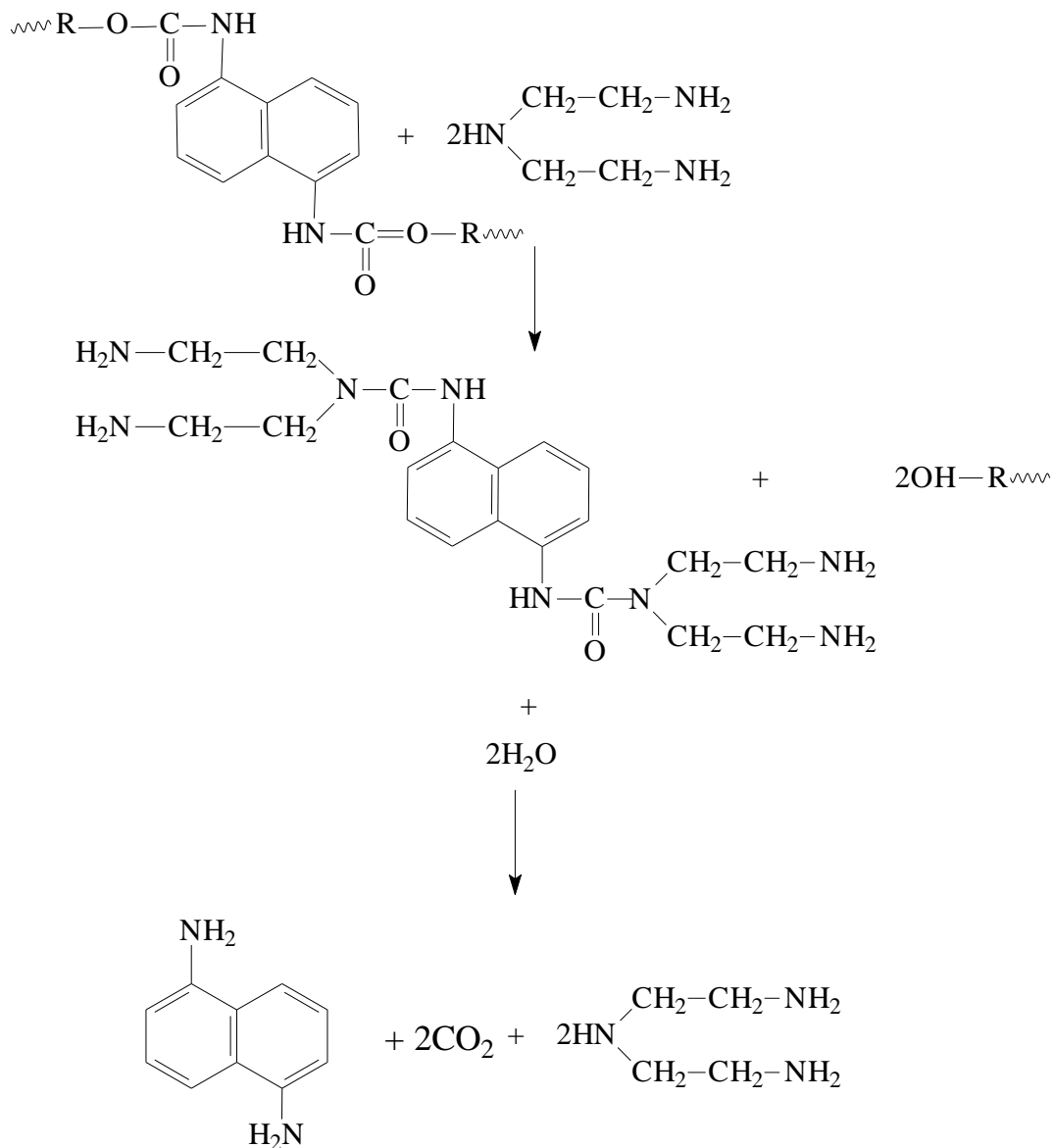


Рисунок 3. химизм процесса деструкции ПУ NDI 3937 ДЭТА

Продукты аминоллиза использовались в качестве аminosоставляющего компонента в реакции фосфорилирования - реакция Кабачника – Филдса, с получением производных α -метиленфосфоновых кислот. Нейтрализацией α -метиленфосфоновых кислот водным раствором аммиака были получены огнезащитные составы (ОЗС) для древесины [13].

ОЗС представляли собой прозрачные жидкости темно-красного цвета.

Оценка огнезащитных свойств составов была определена на образцах сосны с размерами 150*60*30. Установка для огневых испытаний типа ОТМ представлена на рисунке 4.

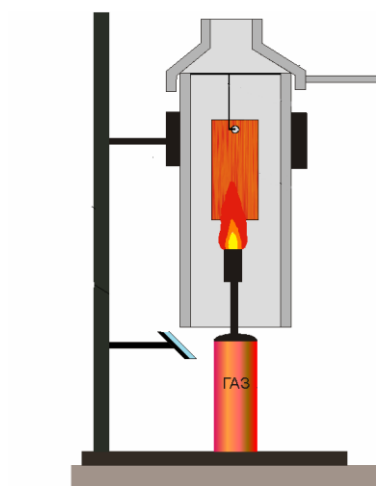


Рисунок 4. Установка для огневых испытаний типа ОТМ

На основе данных были получены зависимости потери массы образцов древесины от расхода ОЗС (рисунок 5).

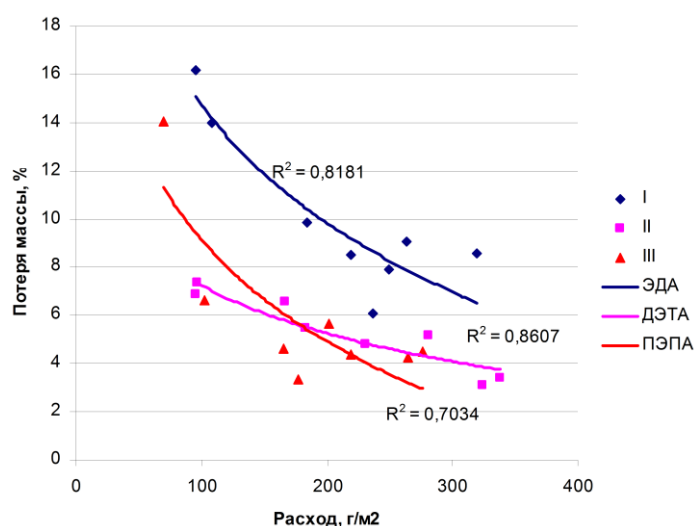


Рисунок 5 - Зависимость потери массы древесины от расхода ОЗС (I–III)

Таким образом, на основе продуктов деструкции ПУ NDI 3937 алифатическими аминами получены высокоэффективные азотфосфорсодержащие огнезащитные составы для древесины. При расходе от 200 г/м², потеря массы древесины менее 10 %.

Список литературы.

1. Слипатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев, академия наук украинской ССР, 1970 – 279с.
2. Седьмая международная конференция «Полиуретаны 2014» [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.creonenergy.ru/consulting/detailConf.php?ID=109742>
3. Балакин В.М. Химические методы утилизации полиуретанов (обзор) /В.М. Балакин, Д.Ш. Гарифуллин // Пластические массы – 2011. - № 10 – с. 50-56.
4. Купцов А. Х., Жижин Г. Н., Фурье-К, ИК-спектры полимеров. М. Физматлит. 2001, 581 с.

5. Тарасевич Б. Н., ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М., МГУ имени М. В. Ломоносова, 2012 – 54 с..
6. Сильверстейн Р., Вебстерн Ф., Кимл Д., Спектрометрическая идентификация органических соединений. М, БИНОМ, лаборатория знаний, 2012 – 558с..
7. Kannay K. Decomposition of polyurethane foams by alkanolamines / K. Kanaya, S. Takahashi // *Journal of Polymer Science*. -1994. -V. 51- №4 – P. 675-682.
8. Xue S. Preparation of epoxy hardeners from waste rigid polyurethane foam and their application / S Xue, M. Omoto, T. Hidai, Y Imai // *Journal of Polymer Science/* - 1995. – V. 56. - №2. –P. 127-134.
9. Mukaiyama T. On the thermal dissociation of organic compounds. XI. The effects of the substituents on the thermal dissociation of urethanes in amine solvent / T. Mukaiyama, M. Iwanami // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. –V. 79. -№1. – P. 73-76.
10. Zia K.M. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review / K.M. Zia, H.N. Bhatti, I.A. Bhatti // *Reactive & Functional Polymers*.-2007.- V. 67.-№8.-P. 675-692.
11. Вторичная переработка пластмасс: Пер. с англ. под ред. Заикова Г.Е.-С.-П.: Профессия, 2006.-400 с.
12. Дис. Бакирова И.Н. Получение, свойства и применение продуктов химической деструкции сетчатых полиуретанов: дис. док. хим. наук: 02.00.06 : защищена и утверждена 2004 / Бакирова Индира Наильевна. Казань, 2004г – 311с.
13. Балакин В.М. Азотфосфорсодержащие огнезащитные составы на основе продуктов аминолиза полиуретанов /В.М. Балакин, Д.Ш. Гарифуллин, С.В. Ислентьев // *М. Пожаровзрывобезопасность* – 2011. – №8. с.13–15.