

УДК 678.019

В.М. Балакин, А.А. Галлямов, Д.Ш. Гарифуллин, К.Д. Абдуллина**ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ АНТИПИРЕНЫ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ
НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ АМИНОЛИЗА ПОЛИУРЕТАНОВ**

Данная статья посвящена изучению структуры и свойств продуктов аминолита полиуретанов, на основе сложных эфиров, алифатическими аминами. В качестве алифатических аминов применялись этаноламин, этилендиамин, полиэтиленполиамины. Продукты аминолита были проанализированы методами ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектрометрией.

Продукты аминолита полиуретанов были использованы в качестве аминокостяющего компонента в реакции фосфорилирования по реакции Кабачника–Филдса, с получением производных α -метилефосфоновых кислот и огнезащитных составов на их основе.

Полиэтилентерефталат; моноэтаноламин; диэтаноламин; аммонийные соли α -аминометилефосфоновых кислот; потеря массы.

V.M. Balakin, A.A. Gallyamov, D.Sh. Garifullin, A.D. Abdullina**PHOSPHORUS-CONTAINING FIRE-RETARDING AGENTS FOR WOOD
ON THE BASIS OF AMINOLIZ'S PRODUCTS POLYURETHANE**

This article is devoted to the study of the structure and properties of the products of aminolysis polyurethane ester-based, aliphatic amines. As the aliphatic amines used ethanolamine, ethylenediamine, polyethylenepolyamines. Aminolysis products were analyzed by IR spectroscopy and gas-liquid chromatography combined with mass spectrometry.

Products aminolysis polyurethanes used as the amino moiety in the reaction part by phosphorylation reaction Kabachnik-Fields with derivatized α -methylenephosphonic acid and retardants based on them.

Polyurethane; monoethanolamine; diethanolamine ammonium salts of α -aminometilenfosfonovyh acid; weight loss.

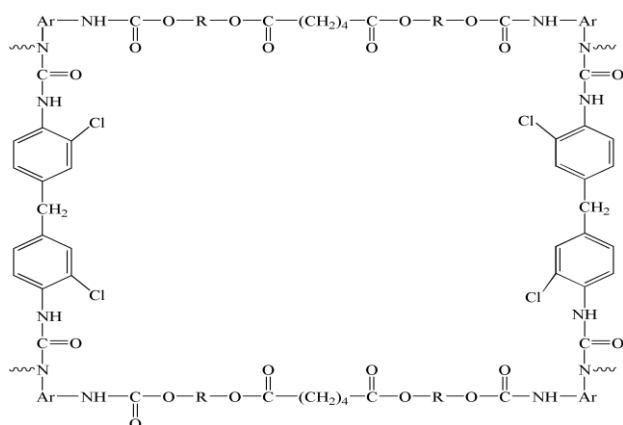
В настоящее время наиболее распространенным строительным материалом традиционно остается древесина и изделия из нее. Однако наряду с достоинствами, выгодно отличающих ее от других материалов, древесина обладает и недостатками, главными из которых являются легкая воспламеняемость и горючесть.

В связи с этим значение приобретает проблема огнезащиты древесины различными способами, наиболее эффективными из которых являются обработка огнезащитными покрытиями и огнезащитными составами.

Целью данной работы является получение и изучение свойств фосфорсодержащих огнезащитных составов для древесины на основе продуктов аминолита полиуретанов (ПУ). Деструкция ПУ проводилась алифатическими аминами: моноэтаноламином (МЭА), диэтаноламином (ДЭА), этилендиамином (ЭДА), полиэтиленполиаминами (ПЭПА).

В качестве исходных полиуретанов применялись отходы производства (ПУ), на основе сложных полиэфиров:

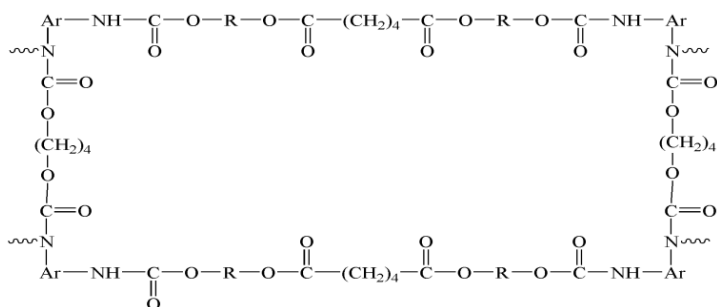
1. MDQ на основе 4,4' – дифенилметандиизоцианата, сложного полиэфира на основе адипиновой кислоты и гликолей, отвердитель – Диамет X;



(I)

где Ar – фрагмент 4,4' – дифенилметандиизоцианата, R – гликольсоставляющая.

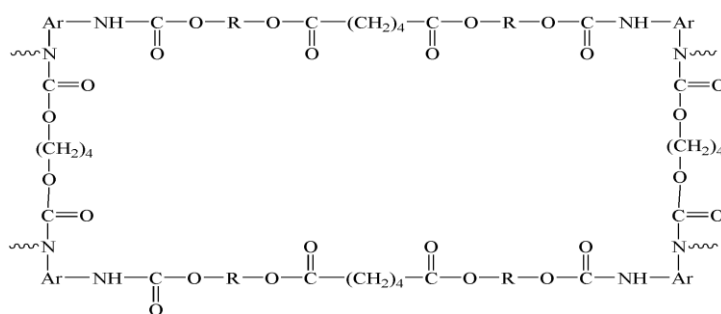
2. MDQ на основе 4,4' – дифенилметандиизоцианата, сложного полиэфира на основе адипиновой кислоты и гликолей, отвердитель – 1,4-бутандиол,



(II)

где Ar – фрагмент 4,4' – дифенилметандиизоцианата, R – гликольсоставляющая.

3. ENDIFLEX-1,4 BDO на основе 1,5 – нафтилендиизоцианата, сложного полиэфира на основе адипиновой кислоты и гликолей, отвердитель – 1,4-бутандиол.



(III)

где Ar – фрагмент 1,5 – нафтилендиизоцианата, R – гликольсоставляющая.

Реакцию аминотворения проводили в трехгорлой колбе, снабженной перемешивающим устройством и обратным холодильником при температуре 140(ПУ-I, III), 180 °С (ПУ-II). Массовое соотношение ПУ:МЭА составляло от 1:1 до 1:2. Время реакции 3–5 ч. После охлаждения, продукты аминотворения представляли собой пастообразные вещества красно-коричневого цвета [1].

Осаждением водой из реакционной массы аминолита ПУ были выделены хлопьевидные осадки. После удаления избыточного амина промыванием водой и последующей сушкой были получены осадки, которые были проанализированы методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектр ПУ MDQ на основе 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата и осадка, выделенного из его продукта аминолита представлен на рис. 1

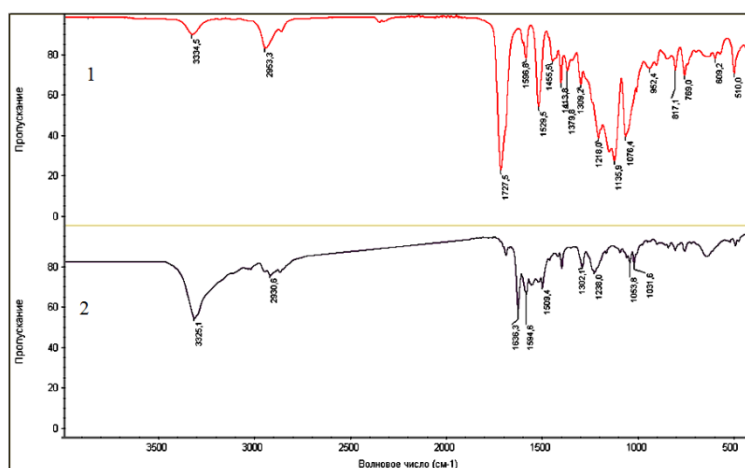
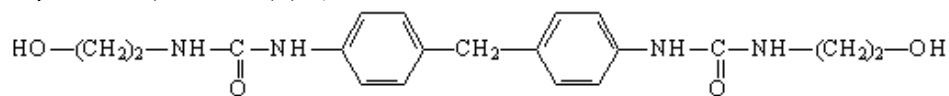


Рис. 1. ИК-спектры исходного ПУ I (1) и осадка продукта аминолита (2)

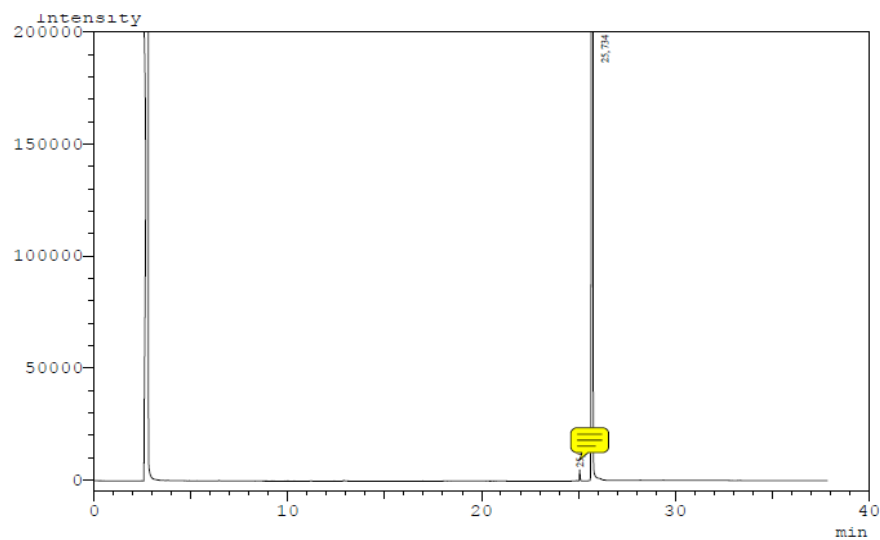
В спектрах ПУ и осадка полученного из него наблюдаются полосы поглощения в области 3334 см^{-1} и 3320 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям –NH в амидах. Также обнаруживаются полосы поглощения в области $2950\text{--}2850\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют –CH колебаниям в метиленовых группировках. В исходном ПУ наблюдается полоса 1734 см^{-1} , которая характерна для C=O связи в уретановых группировках. Эта полоса исчезает в продукте аминолита, но появляется полоса в области 1636 см^{-1} , которая характерна для мочевинных группировок. В продукте аминолита появляются полосы 1053 см^{-1} и 1031 см^{-1} , которые характерны для первичных гидроксильных групп [2, 3]. На основании данных ИК-спектроскопии можно предположить, что веществом, выделенным из продукта аминолита ПУ MDQ, является 1,1'-(4,4'-метиленбис(4,1-фенилен))бис(3-(2-гидроксиэтил)мочевина) (IV).



(IV)

Из продукта аминолита ПУ (II), моноэтаноламином, был выделен осадком водой осадок. После промывки осадка от непрореагировавшего амина он был проанализирован методом газожидкостной хроматографией совмещенной с масс-спектрометрией (рис. 2). Газожидкостной хроматограф использовался марки Shimadzu GC-2010 с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД) и хромато-масс-спектрометр марки Trace GC Ultra DSQ II, фирмы Thermo Scientific.

Раздел IV. Новые полимерные материалы и композиции пониженной горючести



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Площадь%	Conc.
1	25,067	12710	4931	0,4481	0,448
2	25,734	2823359	761868	99,5519	99,552
Сумма		2836069	766799	100,0000	100,000

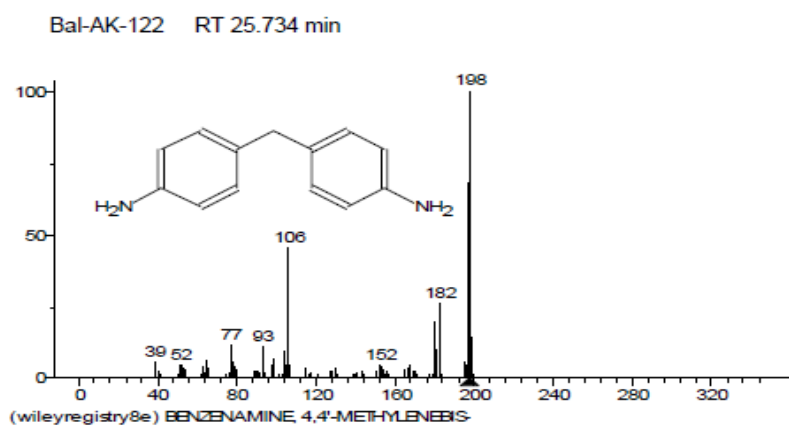
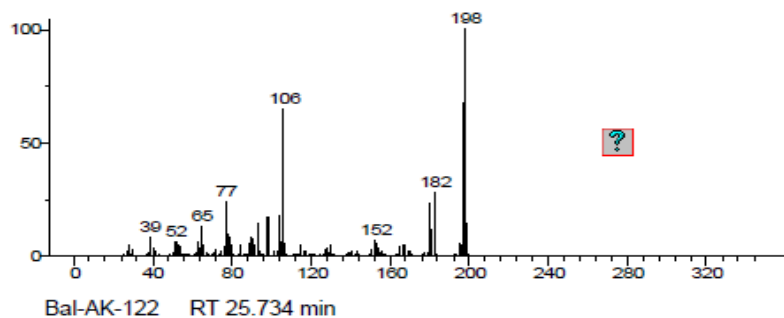


Рис. 2. Данные газожидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектрометрией

По данным газожидкостной хроматографии, выделенный продукт аминолитиза полиуретана представляет собой 4,4' – метиленидианилин [4].

Кроме того, полученный продукт аминолита был, проанализирован методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр 4, 4' – метилendiанилина (1) и продукта аминолита промытого до нейтральной реакции (2) представлен на рис. 3.

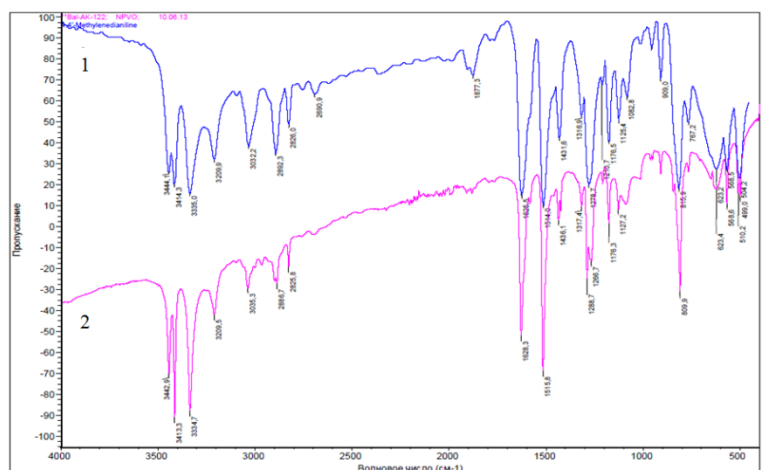


Рис. 3. ИК-спектр 4, 4' – метилendiанилина (1) и продукта аминолита (2)

ИК-спектр осадка выделенного из продукта аминолита ПУ (II) идентичны ИК-спектру 4, 4' – метилendiанилина [2, 3].

Анализы продуктов аминолита ПУ (III), полученного на основе 1,5 – нафтилендиизоцианата, 1, 4 – бутандиола и вещества выделенного из продукта аминолита, представлены на рис. 4.

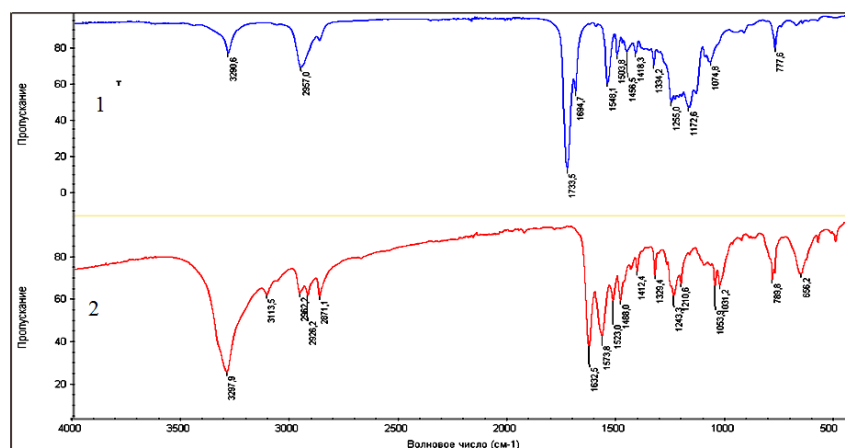
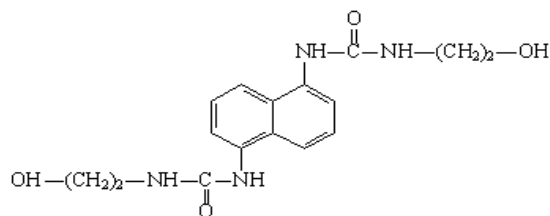


Рис. 4. ИК-спектры исходного ПУ III (1) и вещества выделенного продукта аминолита (2)

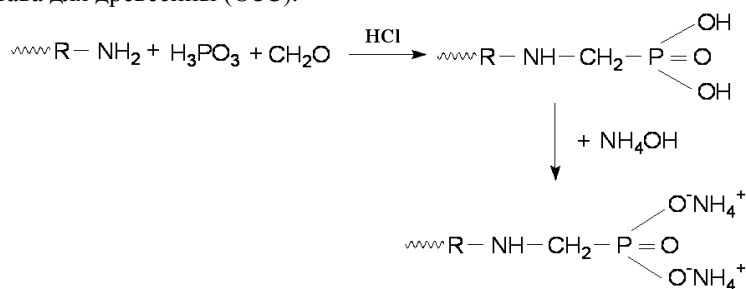
В ИК-спектре полиуретана обнаружены полосы поглощения в области 1733 см^{-1} , которые характерны для сложноэфирных групп. В ИК-спектре вещества выделенного из продукта аминолита эта полоса поглощения отсутствует, но обнаружены полосы поглощения в области 1632 см^{-1} , 1053 и 1031 , которые соответственно характерны для мочевинных группировок и первичных гидроксильных групп [2, 3].

Таким образом, по данным ИК-спектроскопии можно предположить, что веществом, выделенным из продукта аминлиза полиуретана ENDIFLEX-1,4 BDO, является 1,1'- (нафталин-1,5 - бис(3-(2-гидроксиэтил)мочевина) (V).



(V)

Продукты аминлиза полиуретанов использовали в качестве аминосоставляющего компонента в реакции фосфорилирования по реакции Кабачника-Филдса, с получением производных α -метиленфосфоновых кислот. Полученный продукт фосфорилирования нейтрализовывали водным раствором аммиака до pH=7, с получением аммонийных солей метиленфосфоновых кислот – огнезащитного состава для древесины (ОЗС).



где R - фрагменты продуктов аминлиза полиуретана

Огнезащитные составы представляли собой прозрачные жидкости темно-красного цвета. Физико-химические свойства составов приведены в табл. 1 [5].

Таблица 1

Краткая характеристика физико-химических свойств (ОЗС)

Состав	Исходный полиуретан	Амин	Физико-химические свойства составов	
			Плотность, г/см ³	Концентрация состава, %
ОЗС_I	I	МЭА	1,19	44,6
		ДЭА	1,18	61,2
		ЭДА	1,19	56,2
		ПЭПА	1,13	54,2
ОЗС_II	II	МЭА	1,19	57,2
		ДЭА	1,20	56,4
		ЭДА	1,20	55,7
		ПЭПА	1,15	56,9

Оценка огнезащитных свойств составов была определена на образцах сосны с размерами 150*60*30. Установка для огневых испытаний типа ОТМ и результаты испытаний представлены на рис. 5–7.

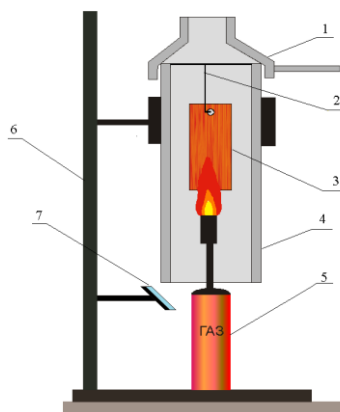


Рис. 5. Схема установки для огневых испытаний типа ОТМ:
 1 – зонт; 2 – металлический крючок для крепления образца; 3 – образец;
 4 – керамический короб; 5 – газовая горелка; 6 – штатив; 7 – зеркало

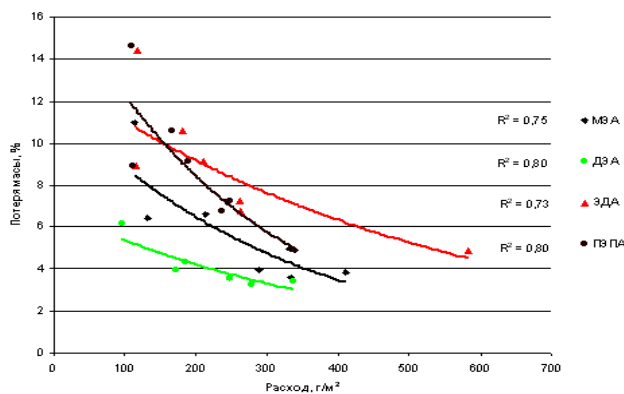


Рис. 6. Зависимость потери массы древесины от расхода ОЗС I

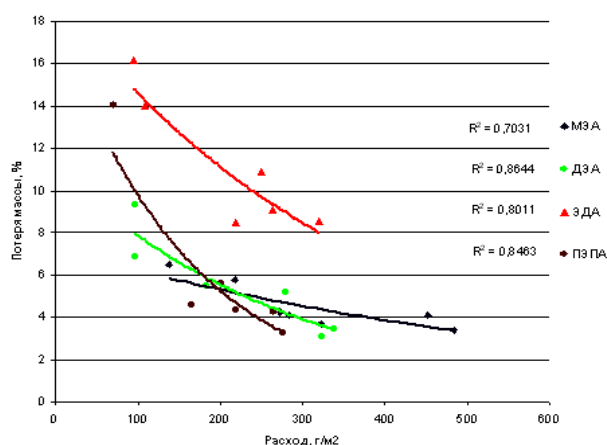


Рис. 7. Зависимость потери массы древесины от расхода ОЗС III

Составы на основе полиуретанов (I) и (III) обеспечивают при расходе от 200 г/м², потерю массы менее 10 процентов.

Таким образом, изучена структура и свойства продуктов аминлиза (ПУ), на основе сложных эфиров, алифатическими аминами. На основе продуктов аминлиза, азотосодержащей части получены высокоэффективные фосфорсодержащие огнезащитные составы для древесины.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Балакин В.М., Гарифуллин Д.Ш. Химические методы утилизации полиуретанов // Пластические массы. – 2011. – № 10. – С. 50-56.
2. Купцов А.Х., Жижин Г.Н., Фурье-К. ИК-спектры полимеров. – М.: Физматлит, 2001. – 581 с.
3. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 54 с.
4. Саундрес Дж. Х. Химия полиуретанов: Пер. с англ. / Под ред. С.Г. Энтелиса. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
5. Балакин В.М., Гарифуллин Д.Ш., Ислентьев С.В. Азотфосфорсодержащие огнезащитные составы на основе продуктов аминлиза полиуретанов // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – № 8. – С. 13-15.

Статью рекомендовала к опубликованию к.т.н., доцент С.Н. Пазникова.

Балакин Вячеслав Михайлович – ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»; e-mail: balakin_v.m@mail.ru; г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 35; тел.: 89222099191, 83433571457; кафедра технологии переработки пластмасс; к.х.н.; профессор.

Галлямов Артём Альфредович – e-mail: artik639@e1.ru; тел.: 89501963087; кафедра технологии переработки пластмасс; аспирант.

Гарифуллин Дамир Шамильевич – damir26-86mail.ru; тел.: 89022609323; кафедра технологии переработки пластмасс; старший преподаватель.

Абдуллина Кристина Дмитриевна – e-mail: abdullina.k@bk.ru; тел.: 89826385881; кафедра технологии переработки пластмасс; студент.

Balakin Vyacheslav Mikhailovich – Federal State Educational Institution of Higher Professional Education "Ural State Forestry University"; e-mail: balakin_v.m@mail.ru; 35, Siberian Route street, Ekaterinburg, Russia; phone: +79222099191, +73433571457; the department of plastic processing technology; cand. of chem. sc.; professor.

Gallyamov Artem Alfredovich – e-mail: artik639@e1.ru; phone: +79501963087; the department of plastics processing technology; postgraduate student.

Garifullin Damir Shamilevich – e-mail: damir26-86mail.ru; phone: +79022609323; the department of plastics processing technology; senior lecturer.

Abdullina Christina Dmitrievna – e-mail: abdullina.k@bk.ru; phone: +79826385881; the department of plastics processing technology; student.