

Раздел III. Новые эффективные антипирены

УДК 678-542.06

В.М. Балакин, А.В. Стародубцев, В.Е. Кычанов, М.А. Красильникова

АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ АНТИПИРЕНЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ЭТАНОЛАМИНАМИ

Данная статья посвящена актуальной проблеме утилизации отходов полиэтилентерефталата методом аминолитиза с одновременным получением огнезащитных составов для древесины и терефталевой кислоты. На основе азотсодержащих продуктов аминолитиза полиэтилентерефталата этаноламинами по реакции Кабачника-Филдса была получена смесь альфа-аминометилеиенфосфоновых кислот. Нейтрализацией аминометилеиенфосфоновых кислот водным раствором аммиака получены фосфорсодержащие огнезащитные составы (ОЗС) для древесины. С применением установки типа «ОТМ» изучена огнезащитная эффективность ОЗС и показано, что при расходе 120–170 г/м² потеря массы древесины составляет менее 10 %.

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

V.M. Balakin, A.V. Starodubcev, V.E. Kuchanov, M.A. Krasilnikova

NITROGEN PHOSPHORUS FLAME RETARDANTS ON THE BASIS OF DESTRUCTION PRODUCTS POLYETHYLENE TEREPHTHALATE OF ETHANOLAMINES

This article is devoted to the important issue of waste PET by aminolysis with simultaneous production of flame retardants for wood and terephthalic acid. On the basis of nitrogen-containing products aminolysis of PET ethanolamines by reacting Kabachnik-Fields was obtained a mixture of alpha-aminomethylene acids. Aminomethylene acid neutralization with aqueous ammonia derived phosphorus flame retardants for wood. Using the apparatus of the "FTM" studied the effectiveness of fire-resistant and flame retardants shows that at a rate of 120–170 g/m² weight loss of wood is less than 10 %.

PET; monoethanolamine; diethanolamine ammonium salts of α -aminomethylenefosfonovyh acids; weight loss.

Утилизация пластиковых отходов является общемировой проблемой из-за воздействия мусора на окружающую среду и экологию планеты. Известно, что для разложения пластиков в естественных условиях требуется более 100 лет. Использование только пластмассовой упаковки сопряжено с образованием отходов в размере 40–50 кг на человека в год. Основной удельный вес в общей массе полимерных отходов занимает полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – примерно 25 %. Полиэтилентерефталат относится к наиболее стойким полимерам. Его деполимеризация в природе под действием естественных факторов протекает крайне медленно. К особенностям этого полимера следует отнести и то, что вторичное применение ПЭТФ крайне затруднительно из-за его высокой температуры плавления и плохой совместимости с другими полимерами и наполнителями [1].

Впервые полученный в 1940-х гг., полиэтилентерефталат (ПЭТФ) первоначально предназначался для производства волокон, но уже в 1960-х гг. начал использоваться для производства пленки [2-3]. В 1973 г. в США была запатентована ПЭТФ-бутылка. На сегодняшний момент ПЭТФ наиболее распространенный пластик в упаковочной промышленности. Торговые названия полиэтилентерефталата – «полиэстер», «лавсан», «дакрон» и др. Объем применения настолько велик, что одной из важнейших проблем является утилизация отходов, возникающих при его переработке и после эксплуатации изделий.

Для исследования были использованы моноэтаноламин (МЭА) и диэтанолламин (ДЭА) марок ЧДА, а также отходы ПЭТФ производства предприятия ЗАО «АДА Уралпласт» г. Екатеринбург. Методом вискозиметрии по методике [4] была определена молекулярная масса ПЭТФ (83000).

Ранее нами [5] по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии было установлено, что в результате взаимодействия ПЭТФ с МЭА образуются диамиды терефталевой кислоты и этиленгликоль. Реакция аминлиза ПЭТФ в МЭА проводилась при 160 °С с продолжительностью 2 часа при соотношениях (по массе) ПЭТФ:амин 1:1, 1:1,5 и 1:2.

Для осаждения амидов терефталевой кислоты полученный воскообразный продукт взаимодействия ПЭТФ:МЭА был обработан метанолом. Метанольный раствор после отделения амидов терефталевой кислоты, содержащий низкомолекулярные продукты, был изучен методом газо-жидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектрометрией (рис. 1). Газо-жидкостный 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.

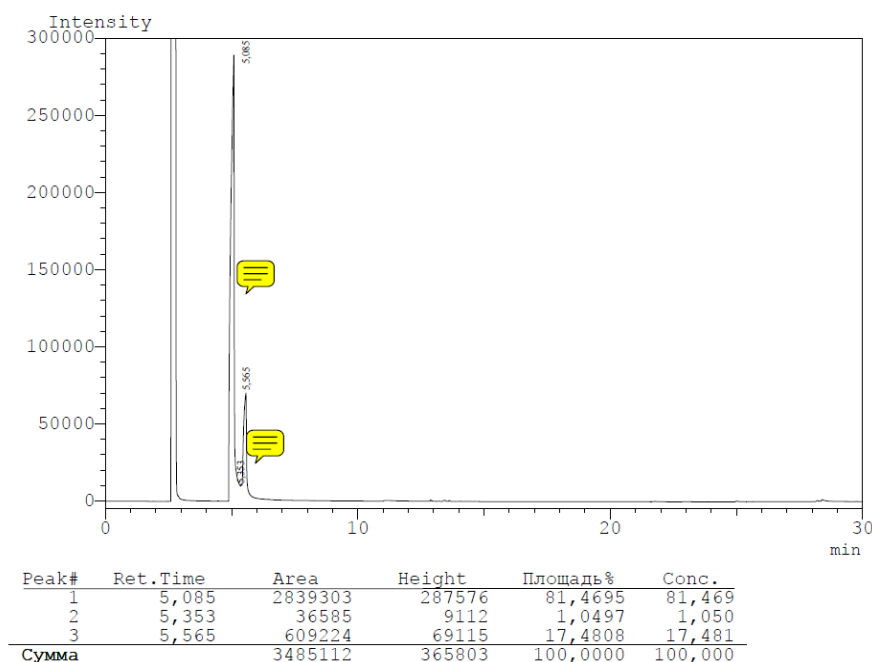


Рис. 1. Данные газо-жидкостной хроматографии продукта взаимодействия ПЭТФ с МЭА

По данным газовой-жидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектрометрией маточника следует, что в нем содержится оставшийся после реакции моноэтаноламин (5,085 min) в количестве 81,5 % и полученный в ходе деструкции ПЭТФ этиленгликоль (5,565 min) в количестве 17,5 %.

На основе данных исследований можно сделать вывод, что реакция ПЭТФ с МЭА идет по механизму аминолитиза с образованием диамидов терефталевой кислоты (рис. 2).

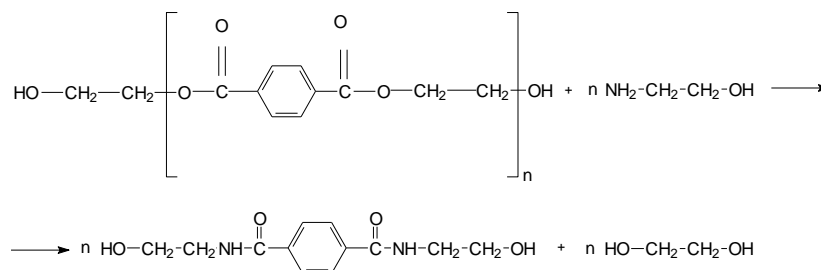


Рис. 2. Химизм аминолитиза ПЭТФ в МЭА

Продукты аминолитиза ПЭТФ в МЭА были использованы в качестве азотсодержащих агентов для получения α -аминометиленфосфоновых кислот по методике Кабачника-Филдса [6]. В реакционную массу после аминолитиза добавлялась соляная кислота в качестве среды, затем смесь фосфористой кислоты и формальдегида в двукратном мольном избытке по отношению к загруженному амину. Реакция велась при 90 °С в течение 2 часов. Для получения огнезащитного состава (ОЗС ПЭТФ:МЭА), после охлаждения реакционной массы, в колбу небольшими порциями вводится водный раствор аммиака до pH 7.

При проведении реакции фосфорилирования продуктов аминолитиза ПЭТФ в МЭА наблюдалось выделение осадка белого цвета. Осадок был отфильтрован и промыт водой до нейтральной реакции. Полученный осадок был проанализирован методом ИК-спектроскопии (рис. 3). Полученный ИК-спектр идентичен ИК-спектру терефталевой кислоты. Также данный осадок был проанализирован методом элементного анализа на содержание углерода и водорода, которое составило 57,62 % и 3,66 % соответственно. Вычисленные значения для терефталевой кислоты углерода и водорода составляют соответственно 57,83 % и 3,61 %.

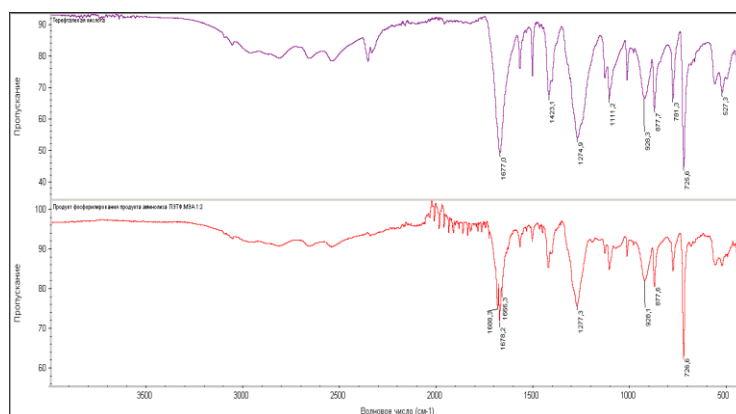


Рис. 3. Данные ИК-спектроскопии осадка после фосфорилирования азотсодержащих продуктов аминолитиза ПЭТФ в МЭА и терефталевой кислоты

На основании данных ИК-спектроскопии и элементного анализа можно сделать вывод, что в результате взаимодействия хлоргидрата МЭА и хлоргидрата амидов терефталевой кислоты с фосфористой кислотой и формальдегидом происходит образование терефталевой кислоты и α -метиленфосфоновых кислот по реакции представленной на рис. 5, а при нейтрализации аммиаком образование соответствующих амонийных солей (рис. 4).

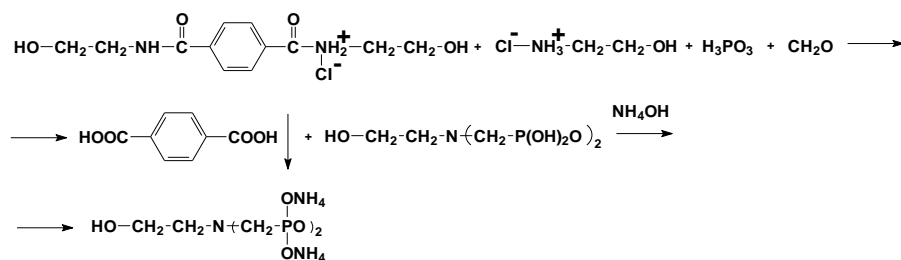


Рис. 4. Химизм реакции фосфорилирования с последующей нейтрализацией

Для первичной оценки огнезащитной эффективности огнезащитных составов (ОЗС ПЭТФ:МЭА) использовался метод огневой трубы описанный в ГОСТ 17088-71 [7]. Определялась потеря массы образцов сосны размерами 100*35*5 мм в зависимости от расхода огнезащитного покрытия. Результаты испытаний приведены на рис. 5.

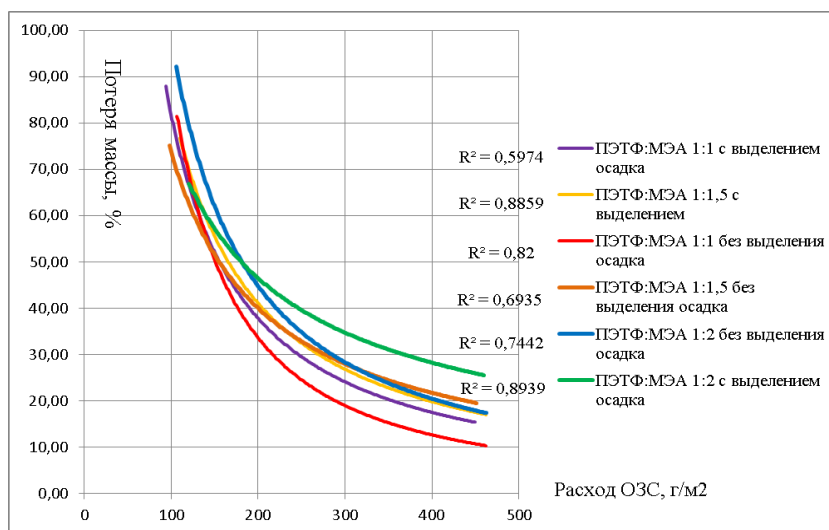


Рис. 5. Зависимость потери массы образца от расхода ОЗС на основе продуктов аминолита ПЭТФ в МЭА при различных соотношениях на установке огневая труба

Как видно из рис. 5 ОЗС ПЭТФ:МЭА обладают огнезащитными свойствами и при расходе 300–400 г/м² потеря массы древесины составляет менее 20 %.

Деструкция ПЭТФ диэтаноломином проводилась при 230 °С в течение 2–3 часов в трехгорлой колбе снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником при массовом соотношениях 1:1, 1:1,5 и 1:2. Полная деструкция ПЭТФ наблюдалась только при соотношении ПЭТФ:ДЭА 1:2. По этой причине дальнейшие исследования велись при массовом соотношении 1:2. Продукт

деструкции представляет собой воскообразное вещество темно-коричневого цвета. После обработки его соляной кислотой (17,75 %) выпадал осадок белого цвета, который был отфильтрован, промыт до нейтральной реакции и анализировался методами ИК-спектроскопии (рис. 6) и элементного анализа.

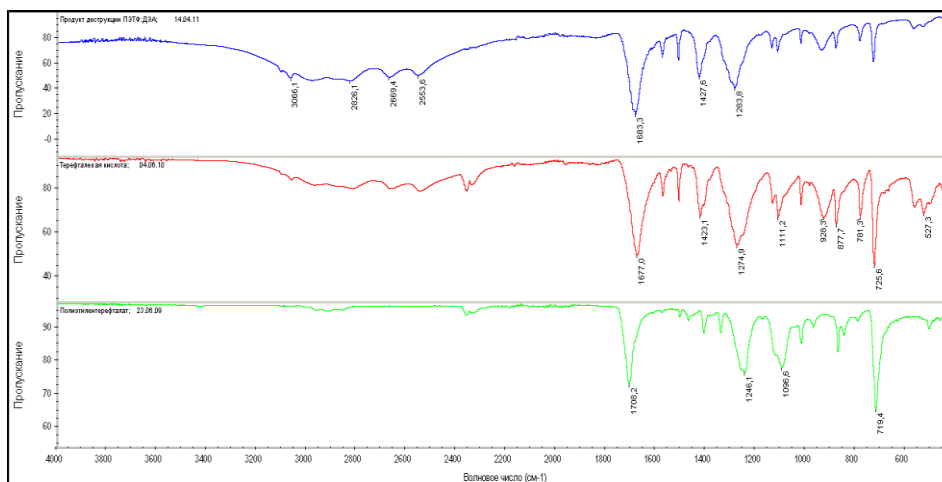


Рис. 6. Данные ИК-спектроскопии продуктов взаимодействия ПЭТФ с ДЭА, терефталевой кислоты и ПЭТФ

Сравнивая ИК-спектры продуктов взаимодействия ПЭТФ с ДЭА, терефталевой кислоты (ТФК) и ПЭТФ можно отметить, что полоса поглощения в области $1710,6 \text{ см}^{-1}$ характерная для валентных колебаний сложноэфирной группы ПЭТФ в продукте деструкции отсутствует. В продукте, образовавшемся при взаимодействии ПЭТФ с ДЭА, обнаружены полосы в области $1683,3 \text{ см}^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям COOH группы ароматических карбоновых кислот [8, 9]. ИК-спектры продуктов взаимодействия ПЭТФ с ДЭА идентичны ИК-спектрам терефталевой кислоты (ТФК).

По данным элементного анализа следует, что в осадке отсутствует азот. Содержание углерода и водорода составляет соответственно 57,24–57,31 и 3,68–3,96 % соответственно, что совпадает с вычисленными значениями для ТФК (содержание С–57,83 %, Н–3,61 %).

Реакционная масса полученная после реакции ПЭТФ с ДЭА без разделения была проанализирована методом газо-жидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектрометрией (рис. 7).

По данным газо-жидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектрометрией продукта взаимодействия ПЭТФ:ДЭА обнаружены этиленгликоль (5,38min) выделяющийся в ходе разложения ПЭТФ в количестве 13,3 %, 1,4-бис (2-гидроксиэтил)пиперазин (18,619min) в количестве 62,34 % и терефталевая кислота (19,562 min) в количестве 14,34 %.

Процесс деструкции ПЭТФ диэтаноломином изучался по изменению кислотного числа (КЧ) (рис. 8) и аминного числа (АЧ) (рис. 9) в зависимости от продолжительности процесса.

Как видно из рис. 8, кислотное число возрастает с 0 до 70 за 120 минут, что свидетельствует об образовании COOH групп, а аминное число падает с 370–20 за 150 минут.

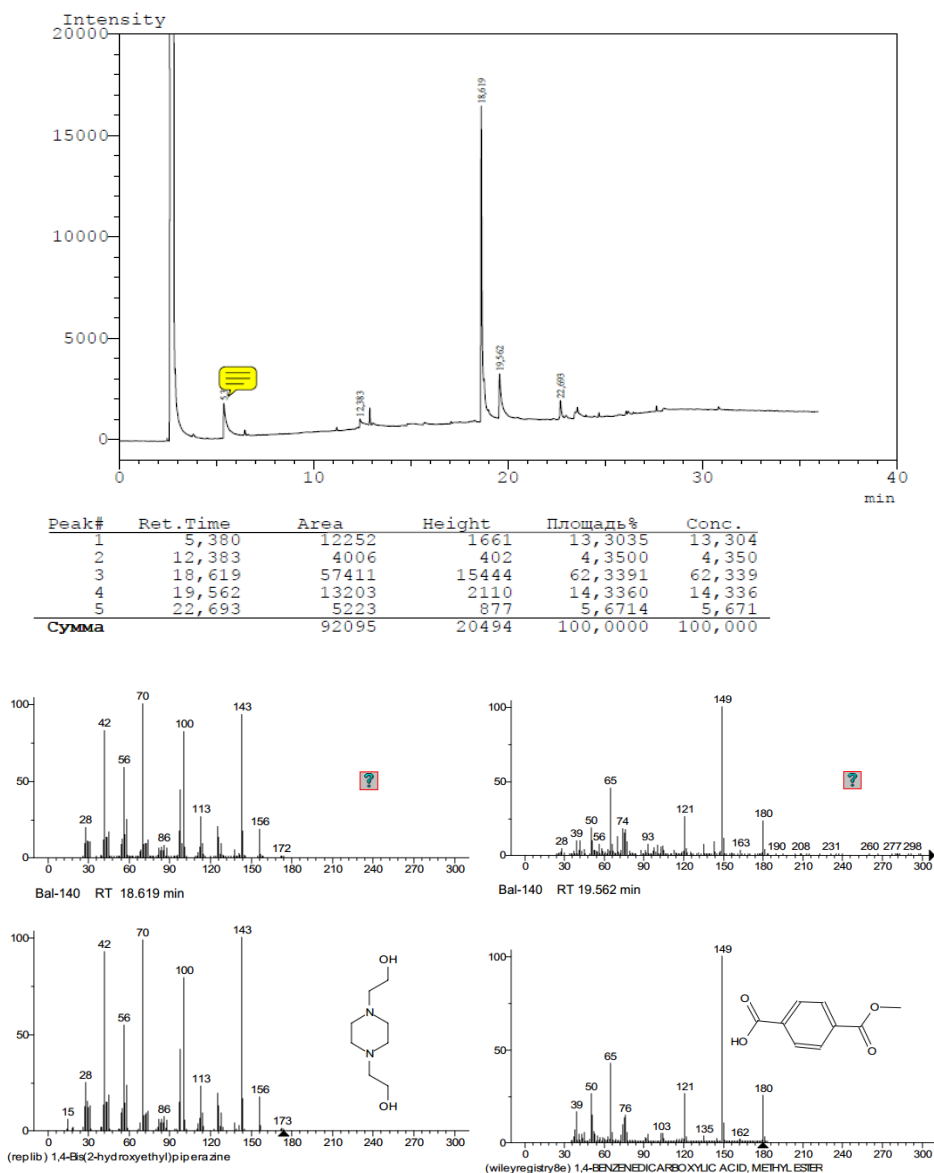


Рис. 7. Данные газо-жидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектрометрией продуктов взаимодействия ПЭТФ с ДЭА

Реакция взаимодействия ПЭТФ с ДЭА идет в две стадии (рис. 10): на первой происходит циклизация диэтанолamina до 1,4-бис (2-гидроксиэтил) пиперазина и выделение воды; на второй стадии происходит гидролиз полиэтилентерефталата до терефталевой кислоты и этиленгликоля.

Азотсодержащий продукт реакции ПЭТФ:ДЭА после отделения терефталевой кислоты был использован в качестве агента для получения α -аминометиленфосоновых кислот по методике Кабачника–Филдса [6]. Для получения огнезащитного состава (ОЗС ПЭТФ:ДЭА) полученные аминометиленфосоновые кислоты нейтрализовались водным аммиаком до pH 7.

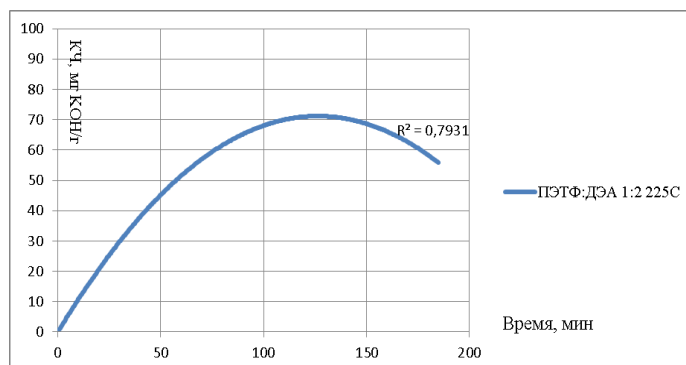


Рис. 8. Зависимость кислотного числа от времени реакции ПЭТФ с ДЭА

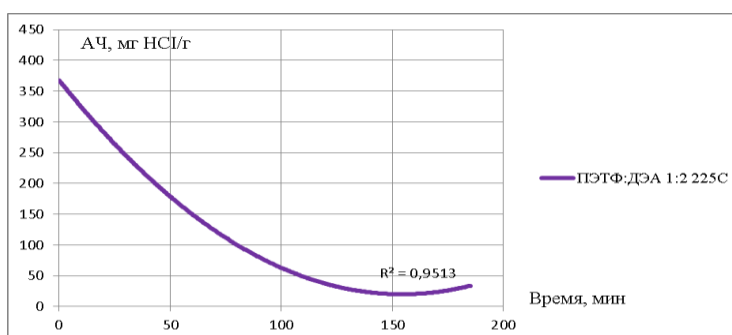


Рис. 9. Зависимость аминного числа от времени реакции ПЭТФ с ДЭА

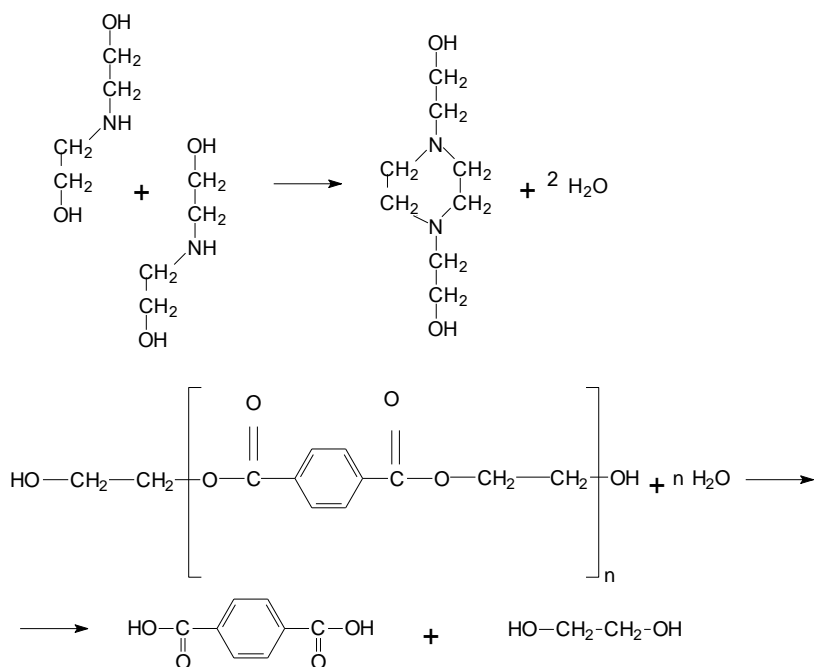


Рис. 10. Химизм взаимодействия ПЭТФ с ДЭА

Для предварительной оценки группы огнезащитной эффективности ОЗС ПЭТФ:МЭА и ОЗС ПЭТФ:ДЭА применялся метод, описанный в ГОСТ 16363-98 [10], с использованием установки типа ОТМ (огневая труба модифицированная) на образцах древесины сосны размерами 150*60*30 мм. Результаты испытаний приведены на рис. 11.

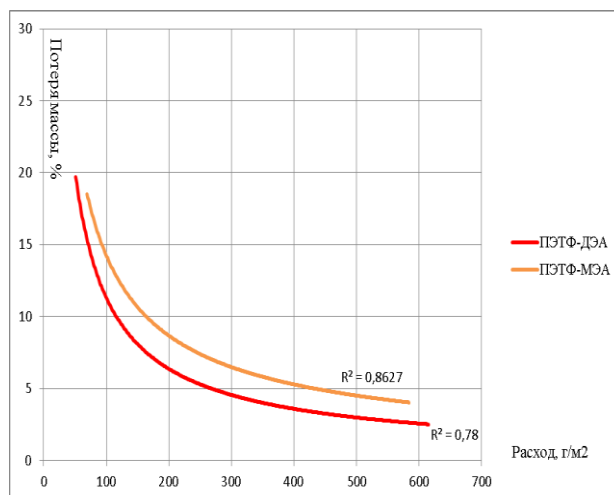


Рис. 11. Зависимость потери массы образца от расхода ОЗС ПЭТФ:МЭА и ОЗС ПЭТФ:ДЭА

Из рис. 11 видно, что полученные ОЗС обладают высокой эффективностью и при расходе 120–170 г/м² потеря массы составляет менее 10 %, что делает ее трудногорючим материалом.

Таким образом, установлено, что в результате реакции ПЭТФ с МЭА образуются диамиды терефталевой кислоты, а реакция ПЭТФ с ДЭА протекает с образованием 1,4-бис (2-гидроксиэтил) пиперазина и терефталевой кислоты. На основе азотсодержащих продуктов взаимодействия ПЭТФ с МЭА и ДЭА получены фосфорсодержащие ОЗС, обладающие высокой огнезащитной эффективностью для древесины и при расходе 120–170 г/м² потеря массы древесины составляет менее 10 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Митрофанов Р.Ю., Чистякова Ю.С., Севодин В.П. Переработка отходов полиэтилентерефталата // Твердые бытовые отходы. – 2006. – № 6. – С. 12-13.
2. Джэйлз Д., Брукс Д., Сабсай О.Ю. Производство упаковки из ПЭТ. – М.: Профессия, 2006. – 368 с.
3. Brunnschweiler D., Hearle J.W.S. in Polyester: 50 Years of Achievement Textile Institute. Manchester, UK, 1993. – P. 34-37.
4. Сулягин В.М. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы. – Томск: ТПУ, 2003. – 12 с.
5. Балакин В.М., Стародубцев А.В., Красильникова М.А., Киселева А.П. Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолита полиэтилентерефталата моноэтаноламином // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т. 20, № 9. – С. 26-30.
6. Черкасов Р.А., Галкин В.И. Реакция Кабачника-Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма // Успехи химии. – 1998. – Т. 67 (10). – С. 940-967.
7. ГОСТ 17088-71. Пластмассы, метод определения горючести.
8. Куцов А.Х., Жижин Г.Н., Фурье-К. ИК-спектры полимеров. – М.: Физматлит, 2001. – 581 с.

9. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 54 с.
10. ГОСТ 16363-98. Средства огнезащитные для древесины. Метод определения огнезащитных свойств.

Статью рекомендовал к опубликованию д.х.н. Е.И. Андрейков.

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; к.х.н.; доцент; профессор кафедры технологии переработки пластмасс.

Стародубцев Антон Владимирович – e-mail: Emopuragok@mail.ru; тел.: 89533869383, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс.

Кычанов Владимир Евгеньевич – студент.

Красильникова Маргарита Александровна – Уральский институт ГПС МЧС России; e-mail: Krasilnikova79@mail.ru; г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; тел.: 79222019241; научный сотрудник.

Balakin Vyacheslav Mixajlovich – Ural State Forestry University; e-mail: balakin_v.m@mail.ru; 35, Siberian Route street, Ekaterinburg, Russia; phone +79222099191, +73433571457; cand. of chem. sc.; associate professor; professor of plastic processing technology.

Starodubcev Anton Vladimirovich – e-mail: Emopuragok@mail.ru; phone: +79533869383; postgraduate student of plastics processing technology.

Kuchanov Vladimir Evgen'evich – student.

Krasilnikova Margarita Alexandrovna – Fellow of the Institute of the Ural Russian Ministry for Emergency Situations; e-mail: Krasilnikova79@mail.ru; 22, Mira street, Ekaterinburg, Russia; phone: 79222019241; research associate.

УДК 614.841, 630.432

В.В. Богданова, М.М. Тихонов

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ И ОГНЕСТОЙКИЕ СВОЙСТВА ЖЕСТКОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

С использованием известных (трихлорэтилфосфат (ТХЭФ)) и азот-фосфорсодержащих антипиренов получена система замедлителей горения, которая обеспечивает удовлетворительные реакционные параметры и устойчивость при хранении компонентов ППУ, а также не оказывает отрицательного влияния на физико-химические свойства получаемого пенополиуретана и позволяет получить трудногорючий материал. Термическими исследованиями определены факторы, оказывающие определяющее влияние на огнестойкость ППУ материала. Показано, что разработанная система замедлителей горения имеет комплексный механизм действия: выход летучих галогенсодержащих продуктов в газовую фазу способствует снижению температуры отходящих газов; усиление образования в присутствии фосфорсодержащих продуктов карбонизованного теплоизолирующего слоя в конденсированной фазе.

Пенополиуретан; система замедлителей горения; ингибирование горения; огнестойкость.