

На правах рукописи

ГАЛЛЯМОВ АРТЕМ АЛЬФРЕДОВИЧ

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИУРЕТАНОВ ДИ- И ПОЛИАМИНАМИ

05.17.04 – Технология органических веществ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент,
Балакин Вячеслав Михайлович

Официальные оппоненты: **Андрейков Евгений Иосифович**,
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт органического синтеза
имени И.Я. Постовского УрО РАН,
г. Екатеринбург, ведущий научный сотрудник
лаборатории органических материалов;

Полищук Евгений Юрьевич,
кандидат технических наук, ФГБОУ ВО
«Академия государственной противопожарной
службы МЧС России», докторант.

Ведущая организация: ФГБУН Институт технической химии УрО
РАН, г. Пермь.

Защита состоится «5» июня 2017 в 16:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.08 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=268187>

Автореферат разослан «__» _апреля_ 2017 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Поспелова Татьяна Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Среди большого числа полимерных материалов, используемых в промышленности и быту, особое место занимают полиуретаны. Это определяется весьма ценным и специфичным комплексом свойств, проявляемых полимерами. Действительно, мы не знаем другого класса полимеров, на базе которого можно получить практически все технически ценные полимерные материалы: каучуки и резины, герметики и заливочные компаунды, синтетические волокна, клей и покрытия, пенопласты и многие другие.

Мировое потребление полиуретанов в 2015 г. составило 21,3 млн. тонн, а объём российского рынка оценивается в 226 тысяч тонн. Высокие темпы производства и потребления полиуретанов приводят к неизбежно образующимся производственным отходам и изделиям, вышедшим из эксплуатации, что влечёт за собой экологические и экономические проблемы. Поэтому, на сегодняшний день, разработка методов и технологий утилизации полиуретановых отходов является актуальной задачей.

Среди существующих способов переработки полиуретановых отходов наиболее целесообразной является химическая деструкция. Химические методы деструкции подразделяются на гликолиз, гидролиз и аминолиз. Наиболее изученным и широко применяемым в промышленности можно считать гликолиз. Аминолиз также может являться перспективным методом утилизации полиуретановых отходов, так как он позволяет проводить деструкцию в достаточно мягких температурных условиях. Однако, проблема квалифицированного применения продуктов аминолиза полиуретанов является серьезным фактором, сдерживающим широкое применение этого метода для утилизации полиуретановых отходов.

Степень разработанности проблемы исследования. Проблемы утилизации отходов полиуретанов химическими методами освещены в работах ученых ФГБУН «Институт технической химии» Уральского отделения РАН Клячкиным Ю.С., Терешатовым В.В., а также учеными ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Зенитовой Л.А., Бакировой И.Н..

Однако, проблема химической утилизации отходов полиуретанов актуальна на сегодняшний день.

Цель и задачи работы. Целью работы является изучение структуры и свойств продуктов аминолиза полиуретанов (ПУ) на основе простых и сложных полиэфиров и разработка безотходной технологии утилизации полиуретанов методом аминолиза (этилендиамином (ЭДА), диэтилентриамином (ДЭТА) и полиэтиленполиамином (ПЭПА)) с последующим получением огнезащитных составов для древесины и модифицирующей добавки для битума (в случае ПУ на основе простых полиэфиров).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) изучение структуры и свойств продуктов аминолиза диэтилентриамином (основной компонент полиэтиленполиамина) полиуретанов на основе сложных полиэфиров;

2) изучение структуры и свойств продуктов аминоллиза диэтилентриамином полиуретанов на основе простых полиэфиров;

3) синтез аммонийных солей α -аминометилефосфоновых кислот алифатического и ароматического ряда на основе аминоксодержащих продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами;

4) изучение огнезащитной эффективности и влияния на механизм термической деструкции древесины азотфосфорсодержащих огнезащитных составов на основе продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами;

5) изучение влияния на физико-механические свойства битума вторичного полиэфира, получаемого в результате аминоллиза полиуретанов на основе простых полиэфиров;

6) разработка безотходного технологического процесса утилизации отходов полиуретанов на основе сложных полиэфиров с получением азотфосфорсодержащих огнезащитных составов для древесины.

7) разработка технической документации (технологический регламент, технические условия) на азотфосфорсодержащий огнезащитный состав для древесины на основе продуктов аминоллиза полиуретанов, содержащий аммонийные соли α -аминометилефосфоновых кислот алифатического и ароматического ряда

Научная новизна:

1. Методами ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией, была изучена структура продуктов аминоллиза диэтилентриамином полиуретанов, полученных на основе сложных полиэфиров и диизоцианатов ароматической природы. Установлено, что происходит полная деструкция полиуретанов диэтилентриамином с образованием диамида адипиновой кислоты, гликолей (2,2'-диметил-1,3-пропандиола, этиленгликоля, 1,4-бутандиола), соответствующего ароматического диамина (2,4-толуилендиамина, 1,5-нафтилендиамина, 4,4'-метилендианилина, 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана).

2. Методами ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией, была изучена структура продуктов аминоллиза диэтилентриамином полиуретана, полученного на основе простого полиэфира. Установлено, что происходит полная деструкция диэтилентриамином полиуретана на основе 2,4-толуилендиизоцианата и политетрагидрофурана с образованием 2,4-толуилендиамина, 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана и политетрагидрофурана.

3. На основе аминоксодержащих продуктов деструкции полиуретанов аминами различной функциональности (этилендиамин, диэтилентриамин, полиэтилендиамин) синтезированы по реакции Кабачника-Филдса смеси α -аминометилефосфоновых кислот ароматического и алифатического ряда. На основе смеси α -аминометилефосфоновых кислот получены аммонийные соли α -аминометилефосфоновых кислот, входящие основным компонентом в огнезащитный состав для древесины.

4. Изучена огнезащитная эффективность огнезащитных составов на основе аминоксодержащих продуктов аминоллиза полиуретанов и установлена их

высокая огнезащитная эффективность, при расходе от 250 г/м² потеря массы древесины составляет менее 9 %. По потере массы данные составы можно отнести к I группе огнезащитной эффективности.

5. Методами термического анализа, совмещенного с газовой масс-спектрометрией, было изучено влияние азотфосфорсодержащих огнезащитных составов, содержащих аммонийные соли α -аминометиленфосфоновых кислот алифатического и ароматического ряда, на механизм термической деструкции древесины;

6. Изучено влияние на физико-механические свойства битума вторичного полиэфира, получаемого в результате аминолита полиуретанов на основе простых полиэфиров.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении строения и свойств продуктов деструкции диэтилентриамином полиуретанов, а также в научном обосновании применения аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот на основе продуктов деструкции ПУ ди- и полиаминами в качестве огнезащитных составов для древесины.

Практическая значимость работы заключается в разработке безотходной технологии утилизации отходов полиуретанов аминолитом с последующим получением из продуктов деструкции азотфосфорсодержащих огнезащитных составов для древесины.

Методология и методы исследования. В работе использовались современные методы исследования, такие как: ИК-спектроскопия, газожидкостная хроматография, совмещенная с масс-спектрометрией, дифференциально-сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ, совмещенный с газовой масс-спектрометрией.

На защиту выносятся:

- результаты исследований по изучению структуры и свойств продуктов деструкции полиуретанов на основе сложных полиэфиров диэтилентриамином, который является основным компонентом полиэтиленполиамина;

- результаты исследований по изучению структуры и свойств продуктов деструкции диэтилентриамином полиуретанов на основе простых полиэфиров;

- синтез и оценка огнезащитной эффективности огнезащитных составов, содержащих аммонийные соли α -аминометиленфосфоновых кислот;

- изучение влияния аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот алифатического и ароматического ряда, полученных на основе продуктов аминолита полиуретанов, на механизм термической деструкции древесины;

- изучение влияния на физико-механические свойства битума продуктов аминолита полиуретана на основе простых полиэфиров;

- безотходная технология утилизации отходов полиуретанов с получением азотфосфорсодержащих огнезащитных составов для древесины, содержащих аммонийные соли α -аминометиленфосфоновых кислот алифатического и ароматического ряда.

- реализация результатов работы (основные научные и практические результаты работы реализованы в виде выпуска опытно-промышленной партии

огнезащитного состава на основе продуктов деструкции полиуретанов диэтилентриамином в химической компании ОАО «Нитон» (г. Екатеринбург)).

Степень достоверности результатов исследований обеспечена многократным повторением экспериментов, использованием современных методов исследований (ИК-спектроскопия, газо-жидкостная хроматография, совмещенная с масс-спектрометрией и термический анализ, совмещенный с газовой масс-спектрометрией), а также сравнением полученных результатов с данными других авторов.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на Уральском научном форуме «Современные проблемы органической химии» (Екатеринбург 2014); на Всероссийской конференции «Органический синтез: химия и технология» (Екатеринбург, 2012); VI Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014» (Москва 2014); Всероссийской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения М. В. Волькенштейна и А. А. Тагер «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров» (Москва, 2012); VII Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» (Таганрог, 2013); X Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Екатеринбург, 2014); XIX Российской молодежной научной конференции, посвященной 175-летию со дня рождения Д. И. Менделеева «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2009); XXII Российской молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора А. А. Тагер «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2012); XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2013); XXIV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 170-летию открытия химического элемента «Рутений» (Екатеринбург, 2014); XXV Российской молодежной научной конференции, посвященной 95-летию основания Уральского университета «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2015); VI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Пожарная безопасность: проблемы и перспективы» (Воронеж, 2015); VIII, IX, X, XI Всероссийской научно-технической конференции «Научное творчество молодежи–лесному комплексу России» (Екатеринбург, 2012, 2013, 2014, 2015); IX Международном Евразийском симпозиуме «Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века» (Екатеринбург, 2014).

Публикации. По результатам исследований опубликованы 25 научных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы, включающего 106 ссылок на отечественные и зарубежные работы. Диссертация изложена на 163 страницах, содержит 39 рисунков и 61 таблицу.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности темы исследования, научной новизны и теоретической и практической значимости работы.

В первой главе приводится обзор журнальной и патентной литературы по методам химической утилизации полиуретанов. Отмечается, что наиболее широко изученными методами химической деструкции полиуретанов являются гидролиз,

гликолиз, алкоголиз. Продукты деструкции рекомендованы в качестве исходного сырья для получения вторичных полиуретанов. Химическая деструкция полиуретанов методом аминоллиза изучена недостаточно полно.

Во **второй главе** изложены основные методологические положения проведения экспериментальных исследований. Приведены основные характеристики объектов исследования. Описаны методики проведения реакции аминоллиза полиуретанов и изучения структуры и свойств продуктов деструкции.

Для анализа структуры и свойств продуктов аминоллиза в работе использовались следующие методы:

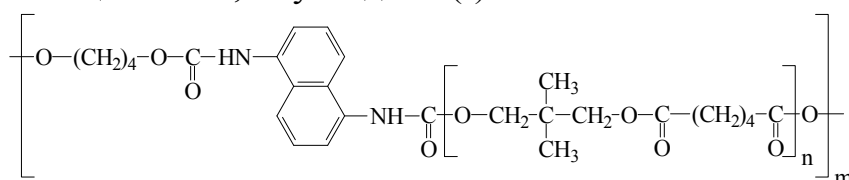
ИК-спектроскопии, газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией, которые проводились в институте органического синтеза УрО РАН на ИК-Фурье спектрометре Perkin Elmer Spectrum One B, хроматомасс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010.

Термический анализ, совмещенный с газовой масс-спектрометрией, проводился в УрФУ на дериватографе STA-409 PC Luxx. Анализ выделяющихся газов осуществлялся с использованием квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 C.

В **третьей главе** приведены результаты исследований продуктов аминоллиза диэтилентриамином полиуретанов.

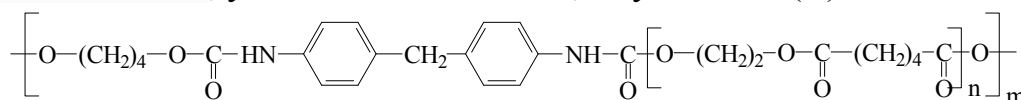
В работе использовались отходы полиуретанов на основе сложных (I-III) и простого (IV) полиэфира производства НПО «Уником-Сервис» (г. Первоуральск, Свердловская обл.) (I-IV):

- полиуретан марки NDI 3937 на основе 1,5-нафтилендиизоцианата, полиэфира адипиновой кислоты и 2,2'-диметил-1,3-пропандиола, удлинитель цепи — 1,4-бутандиол (I):



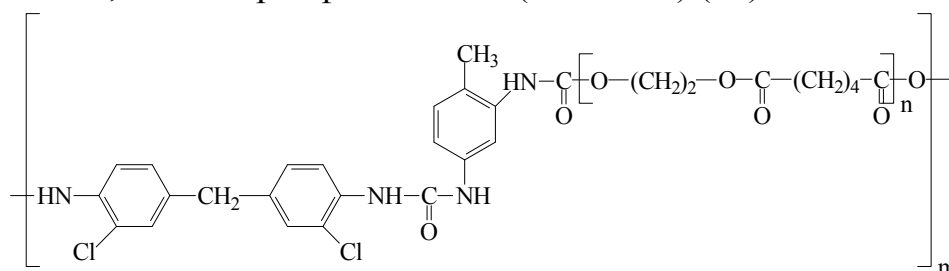
(I)

- полиуретан марки Vibrathane 8000 на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, полиэфира адипиновой кислоты и этиленгликоля, удлинитель цепи — 1,4-бутандиол (II):



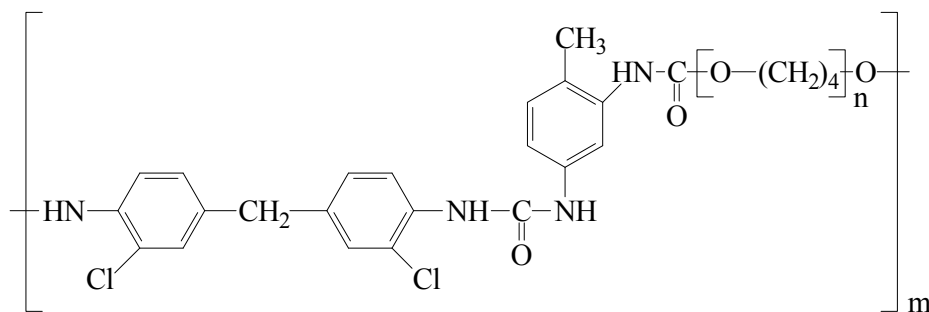
(II)

- полиуретан марки TDL 630 на основе 2,4-толуилендиизоцианата, полиэфира адипиновой кислоты и этиленгликоля, отвердитель — 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан (диамет X) (III):



(III)

- полиуретан марки Adiprene L 167 на основе 2,4-толуилендиизоцианата, политетрагидрофурана, отвердитель — 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан (диамет X) (IV):



(IV)

Деструкцию ПУ (I-III) проводили в трехгорлой колбе, снабженной перемешивающим устройством и обратным холодильником, при температуре 140-180 °С. Массовое соотношение ПУ (I-III) и диэтилентриамина изменялось в экспериментах от 1:1 до 1:2. Продолжительность реакции составляла 3-5 ч. После охлаждения продукты аминолитиза представляли собой пастообразные вещества темно-красного цвета.

Реакционная масса деструкции ПУ (I) ДЭТА была проанализирована методом газо-жидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией (ГЖХ–МС) (рис. 1).

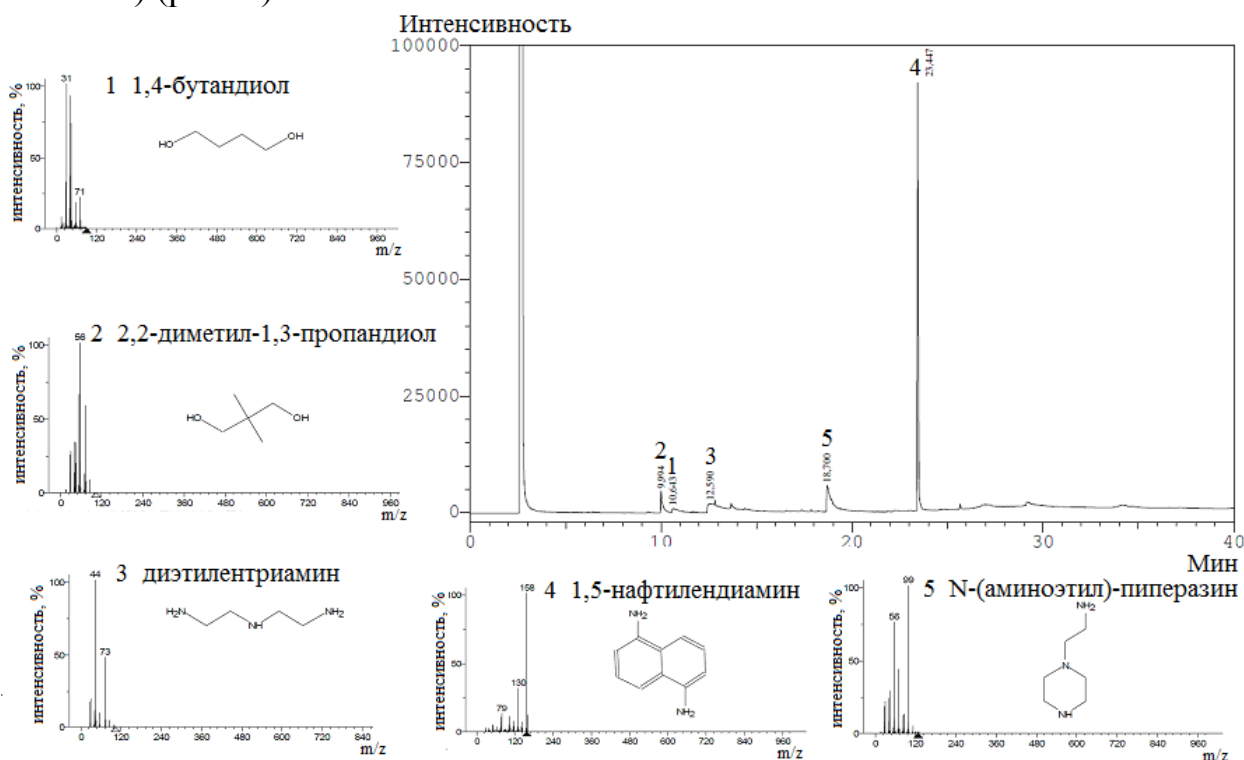


Рис. 1. Данные ГЖХ–МС реакционной массы деструкции ПУ (I) ДЭТА

Из данных ГЖХ–МС следует, что в продуктах аминолитиза ПУ (I) обнаружены: 1,4-бутандиол, 2,2-диметил-1,3-пропандиол, 1,5-нафтилендиамин, N-(2-аминоэтил)-пиперазин и диэтилентриамин.

Также реакционная масса деструкции ПУ (I) ДЭТА была проанализирована методом ИК-спектроскопии (рис. 2).

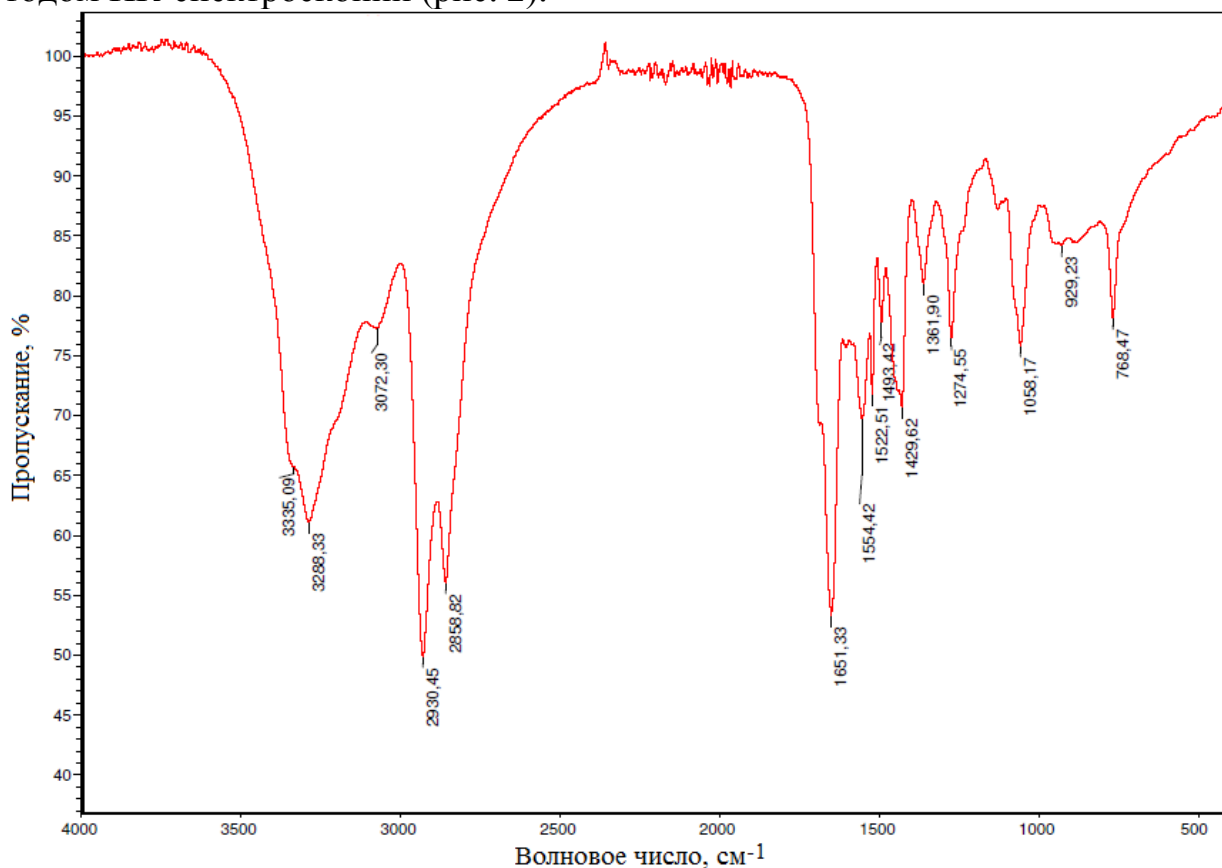


Рис. 2. ИК-спектр реакционной массы деструкции ПУ (I) ДЭТА

Как видно из рис. 2, в ИК-спектре реакционной массы деструкции ПУ (I) диэтилентриамином присутствуют полосы поглощения в областях 3335 см^{-1} и 3288 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям -NH -групп в первичных аминах. Также в ИК-спектре наблюдаются полосы валентных колебаний CH -групп: ароматические 3072 см^{-1} , алифатические $2940\text{-}2860\text{ см}^{-1}$. Проявляется полоса поглощения в области 1058 см^{-1} , которая характерна для валентных колебаний C-O -связи в первичных спиртах. Данные ИК-спектроскопии согласуются с данными ГЖХ-МС.

Кроме того, в ИК-спектре обнаруживаются полосы поглощения амида: амид I - 1651 см^{-1} , амид II - 1554 см^{-1} , амид III - 1274 см^{-1} . Наличие таких полос поглощения говорит о том, что в ходе реакции деструкции ПУ (I) диэтилентриамином происходит образование диамида на основе адипиновой кислоты и ДЭТА.

Осаждением водой из реакционной массы деструкции ПУ (I) диэтилентриамином был выделен хлопьевидный осадок. После промывки дистиллированной водой и сушки осадок был проанализирован методом ИК-спектроскопии (рис. 3). ИК-спектр осадка, выделенного из реакционной массы деструкции ПУ (I) ДЭТА, идентичен ИК-спектру 1,5-нафтилендиамина.

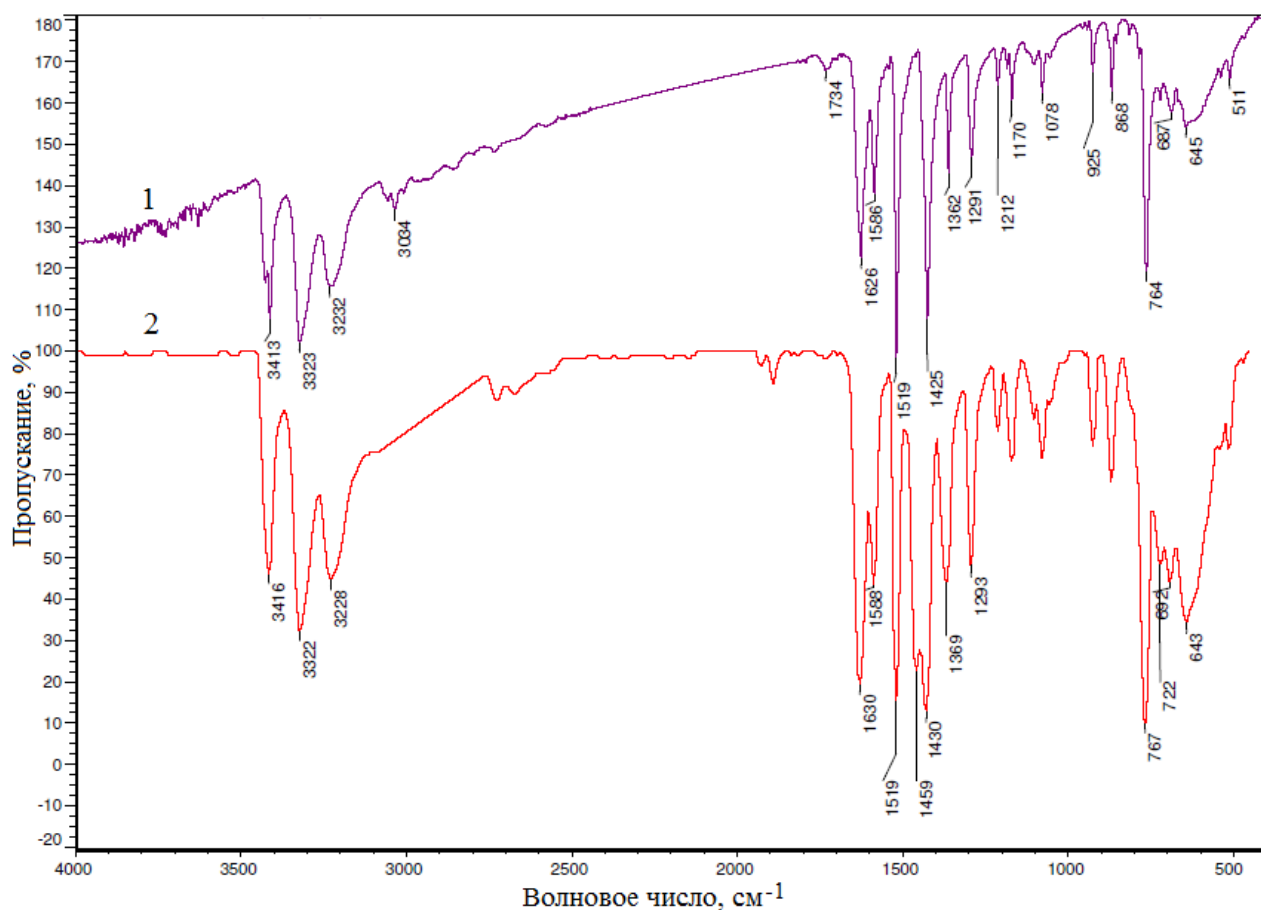


Рис. 3. ИК-спектры осадка, выделенного из реакционной массы деструкции ПУ (I) диэтилентриамином (1) и 1,5-нафтилендиамином (2)

Согласно литературным данным, в результате реакции аминолитиза ПУ (I) должны образовываться дизамещенные мочевины на основе 1,5-нафтилендиизоцианата и диэтилентриамина (IX). Образование 1,5-нафтилендиамина в ходе реакции деструкции ПУ (I) ДЭТА подтверждается методами ГЖХ–МС и ИК-спектроскопии. 1,5-нафтилендиамин может образовываться при гидролизе дизамещенных мочевины на основе 1,5-нафтилендиизоцианата и ДЭТА. Поскольку полностью нельзя исключить содержание влаги как в воздухе, так и в исходных соединениях, то в результате действия воды при температуре 170 °С происходит деструкция дизамещенных мочевины с образованием 1,5-нафтилендиамина, углекислого газа и ДЭТА.

На основании результатов ГЖХ–МС и ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что под действием диэтилентриамина происходит полная деструкция ПУ (I) с образованием 1,5-нафтилендиамина (XI), 1,4-бутандиола (VII), 2,2'-диметил-1,3-пропандиола (VIII), диамида на основе адипиновой кислоты (VI), диэтилентриамина (V). Реакция деструкции ПУ (I) ДЭТА приведена на рисунке 4.

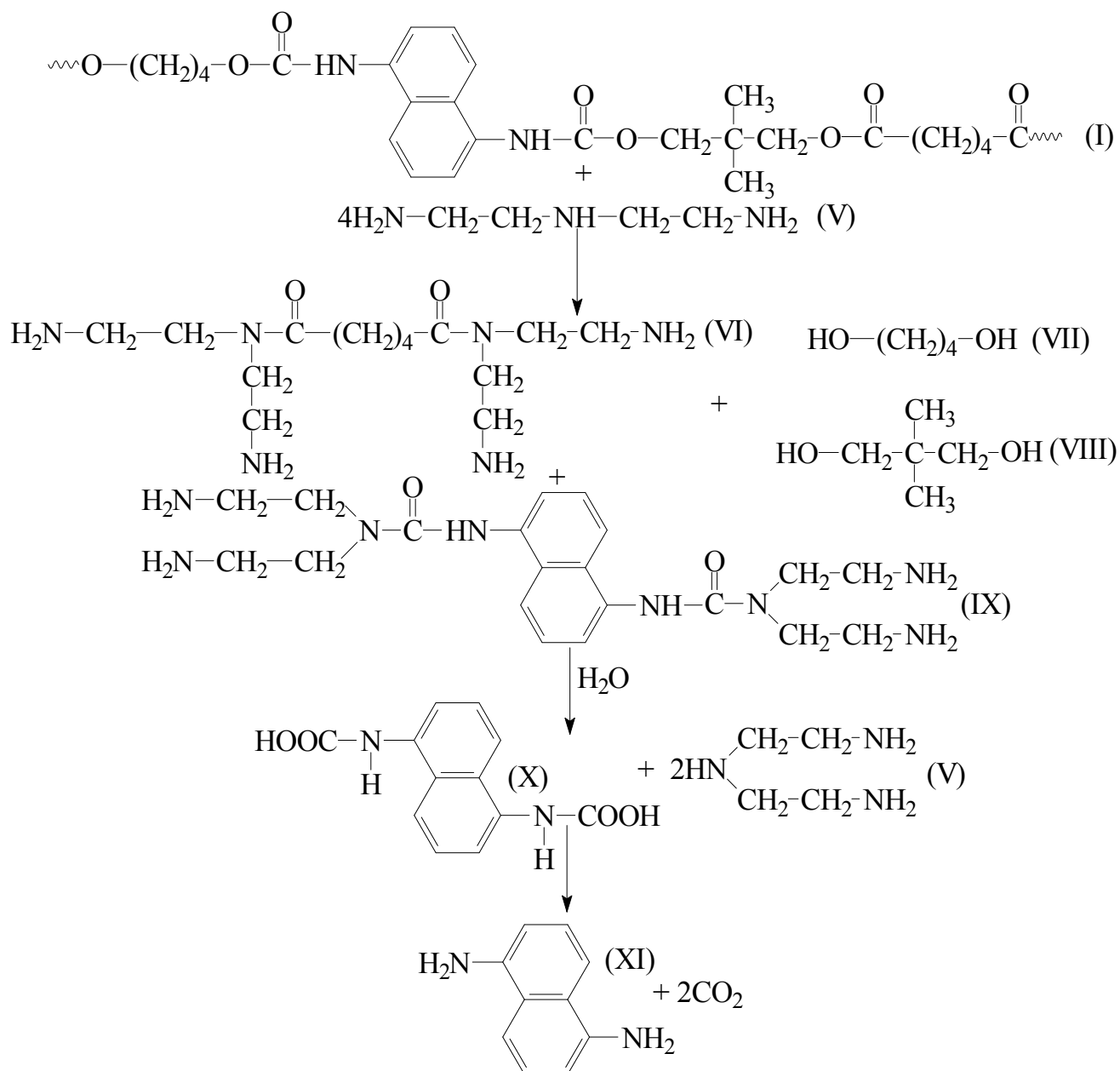


Рис. 4. Реакция деструкции ПУ (I) диэтилентриамином

Такие же закономерности были установлены при деструкции диэтилентриамином ПУ (II, III).

Деструкцию ПУ (IV), полученного на основе простого полиэфира, проводили в трехгорлой колбе, снабженной перемешивающим устройством и обратным холодильником, при температуре 140-180 °С. Массовое соотношение ПУ (IV) и диэтилентриаминна изменялось в экспериментах от 1:1 до 1:2. Продолжительность реакции составляла 3-5 ч. Продукт аминолитза при охлаждении постепенно расслаивался на 2 части. Верхний слой после охлаждения представлял собой воскообразное вещество светло-желтого цвета, нижний слой - вязкую жидкость красного цвета.

Верхний слой продукта аминолитза ПУ (IV) был тщательно отмыт от избытка ДЭТА и проанализирован методом ИК-спектроскопии (рис. 5). ИК-спектр политетрагидрофурана идентичен ИК-спектру верхнего слоя продукта аминолитза ПУ (IV).

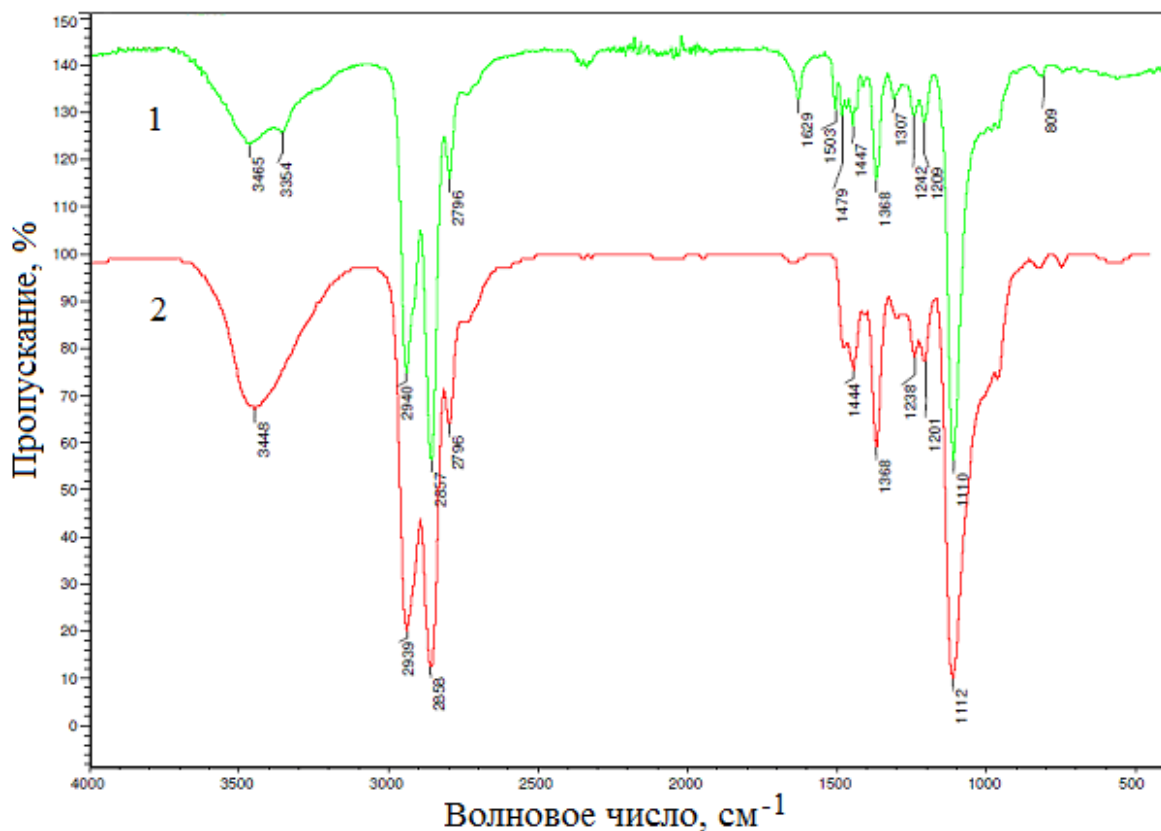


Рис. 5. ИК-спектры политетрагидрофурана (1) и верхнего слоя продукта аминолитиза ПУ (IV)

Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии нами было установлено, что верхний слой продукта аминолитиза ПУ (IV) представляет собой политетрагидрофуран (вторичный полиэфир).

Нижний слой продукта деструкции ПУ (IV) ДЭТА был проанализирован методом ГЖХ–МС (рис. 6).

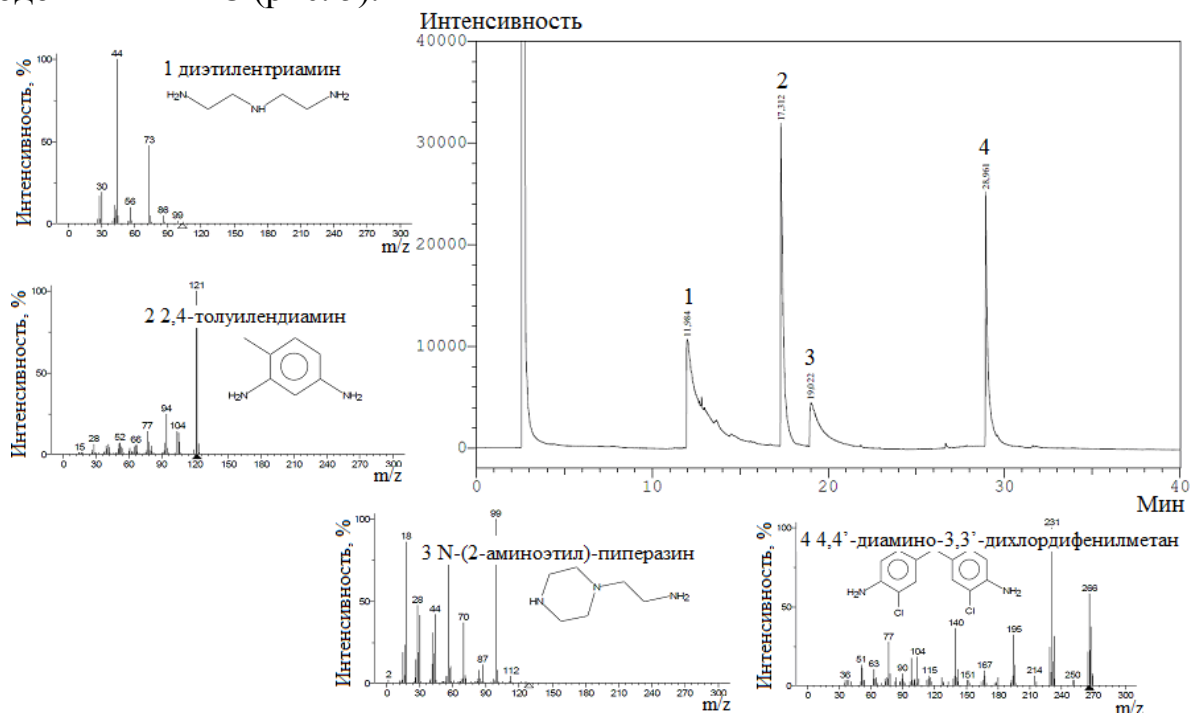


Рис. 6. Данные ГЖХ–МС нижнего слоя продукта деструкции ПУ (IV) диэтилентриамином

Из данных ГЖХ–МС следует, что в продуктах аминолита ПУ (IV) обнаружены: 2,4-толуилендиамин, N-(2-аминоэтил)-пиперазин и диэтилентриамин, 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан.

Осаждением водой из нижней части продукта аминолита ПУ (IV) был выделен хлопьевидный осадок. После промывки дистиллированной водой и сушки осадок был проанализирован методом ИК-спектроскопии (рис. 7). ИК-спектр осадка, выделенного из продукта деструкции ПУ (IV) ДЭТА, идентичен ИК-спектру 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана.

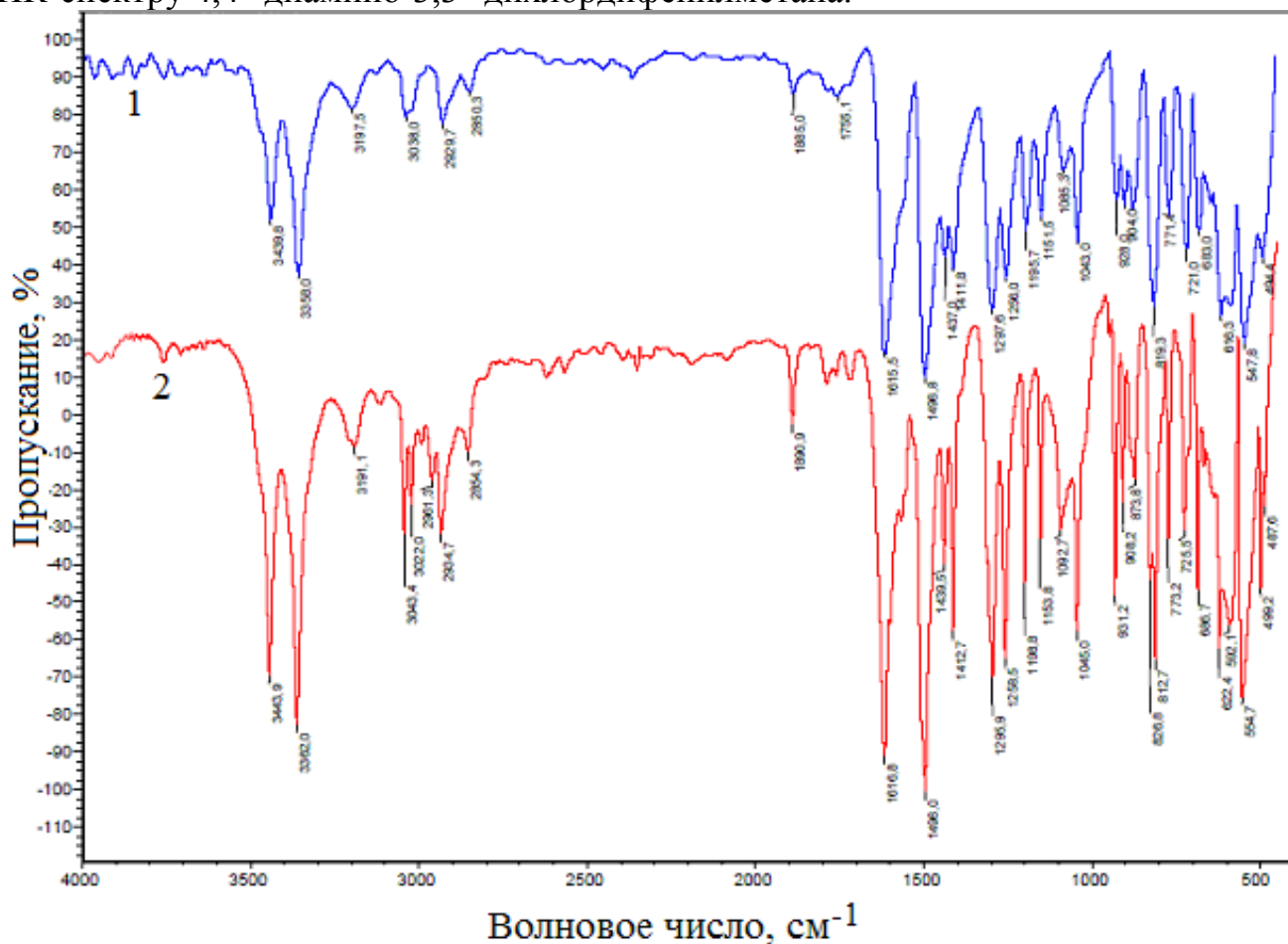


Рис. 7. ИК-спектры 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана (1) и осадка, выделенного из нижней части продукта деструкции ПУ (IV) ДЭТА (2)

На основании результатов ГЖХ–МС и ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что под действием диэтилентриамин происходит полная деструкция ПУ (IV) с образованием 2,4-толуилендиамина (XIV), N-(2-аминоэтил)-пиперазина, 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана (XII), политетрагидрофурана (XIII), диэтилентриамин(V). Реакция деструкции ПУ (IV) диэтилентриамином приведена на рисунке 8.

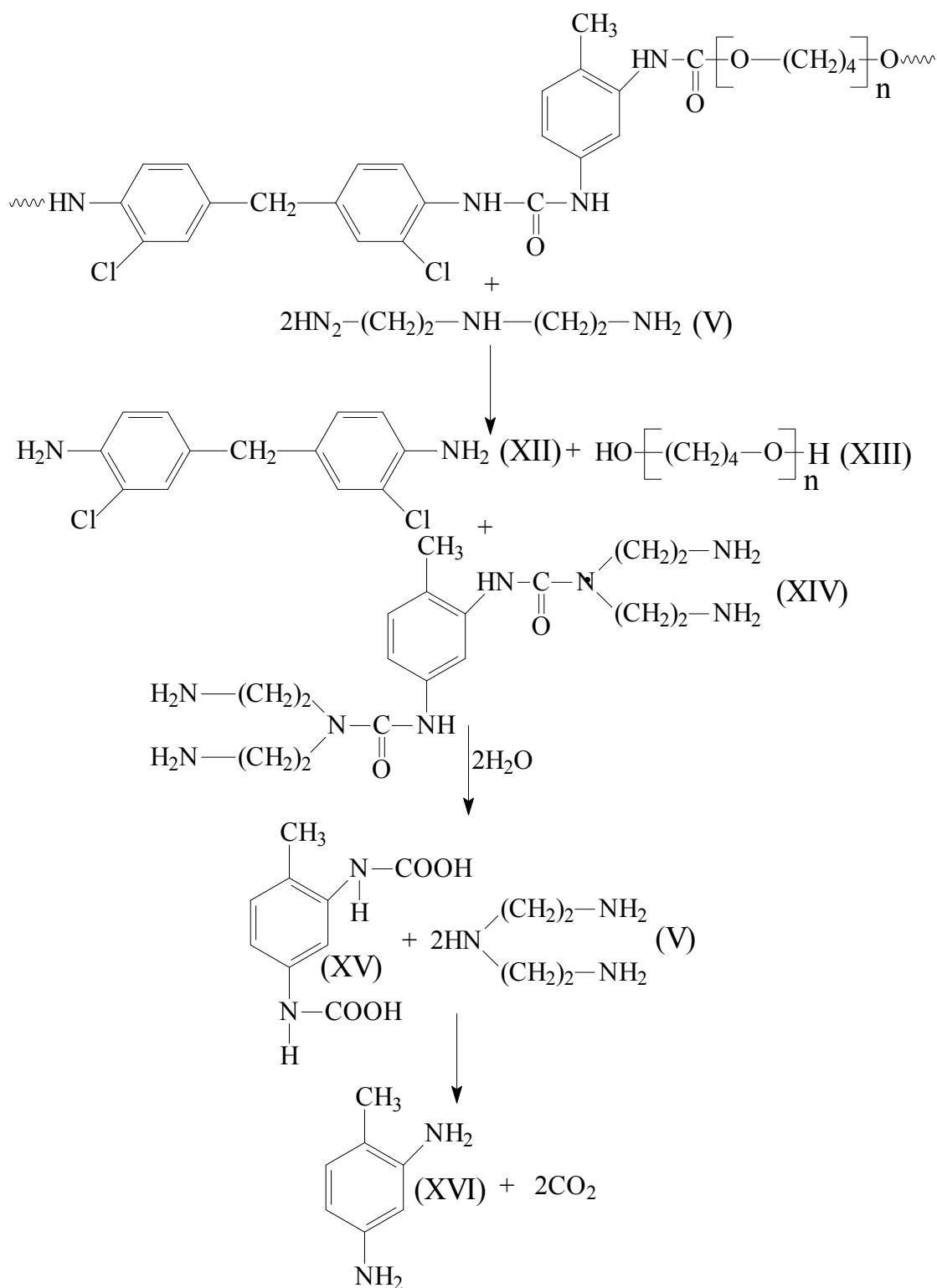


Рис. 8. Реакция деструкции ПУ (IV) на основе простого полиэфира диэтилентриамином

В **четвертой главе** представлены результаты работы по изучению влияния вторичного полиэфира, полученного при аминолизе полиуретана на основе 2,4-толуилендиизоцианата и простого полиэфира, на физико-механические свойства битума.

Верхний слой продукта деструкции ПУ (IV) ДЭТА, представляющий собой вторичный полиэфир, был использован в качестве модифицирующей добавки к битуму марки БНД 90/130. Было проанализировано влияние различных количеств вторичного полиэфира (XIII) на физико-механические характеристики битума. Результаты испытаний сравнивались с показателями для битума и битума модифицированного известной добавкой Redicet, а также с требованиями ГОСТ 22245-90.

На основании полученных данных было установлено, что вторичный полиэфир (XIII) не ухудшает физико-механические свойства битума. При расходе 2 % вторичный полиэфир (XIII) ведет себя как эффективный модификатор битума, улучшая ряд физико-механических показателей битума, например, вязкость и растяжимость битума при 25 °С и 0 °С, сцепление битума с минеральными материалами, как основных, так и кислых пород. В сравнении с битумом, модифицированным известной добавкой Redicet, битум, модифицированный полиэфирной частью продукта аминолита ПУ (IV), стал менее вязким (увеличилась глубина проникновения иглы, уменьшилась температура размягчения по кольцу и шару).

Следующий этап работы посвящен получению и изучению огнезащитных свойств азотфосфорсодержащих огнезащитных составов на основе продуктов деструкции ди- и полиаминами полиуретанов различного строения. А также изучению влияния азотфосфорсодержащих огнезащитных составов на основе продуктов аминолита полиуретанов на процесс термической деструкции древесины.

Для синтеза огнезащитных составов использовались:

- в случае полиуретанов на основе сложных полиэфиров (I-III) – вся реакционная масса;
- в случае полиуретана на основе простого полиэфира (IV) – только нижний слой продукта аминолита.

Продукты деструкции ПУ (I-III) представляют собой смесь, состоящую из ароматических диаминов (1,5-нафтилендиамин, 2,4-толуилендиамин, 4,4'-метиленадианилин, 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан), гликолей (2,2'-диметил-1,3-пропандиол, этиленгликоль, 1,4-бутандиол). Продукты аминолита ПУ (IV) представляют собой смесь, состоящую из 2,4-толуилендиамина, N-(2-аминоэтил)-пиперазина, 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана, диэтилентриамин. Продукты аминолита полиуретанов в качестве аминосоставляющего компонента использовались для синтеза α -аминометиленфосфоновых кислот ароматического и алифатического ряда по реакции Кабачника – Филдса. Реакционную массу после фосфорилирования, содержащую смесь α -аминометиленфосфоновых кислот, нейтрализовали водным раствором аммиака до pH = 7 с получением смеси аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот. Полученные составы на основе ПУ (IV) представляют собой смесь аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот ароматического и алифатического ряда. Составы на основе ПУ (I-III), кроме смеси аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот ароматического и алифатического ряда, дополнительно содержат

кислородсодержащие соединения (гликоли и адипиновую кислоту), которые при действии высоких температур способствуют процессам газовыделения и формирования карбонизированного остатка. Схема получения огнезащитного состава приведена на рисунке 9.

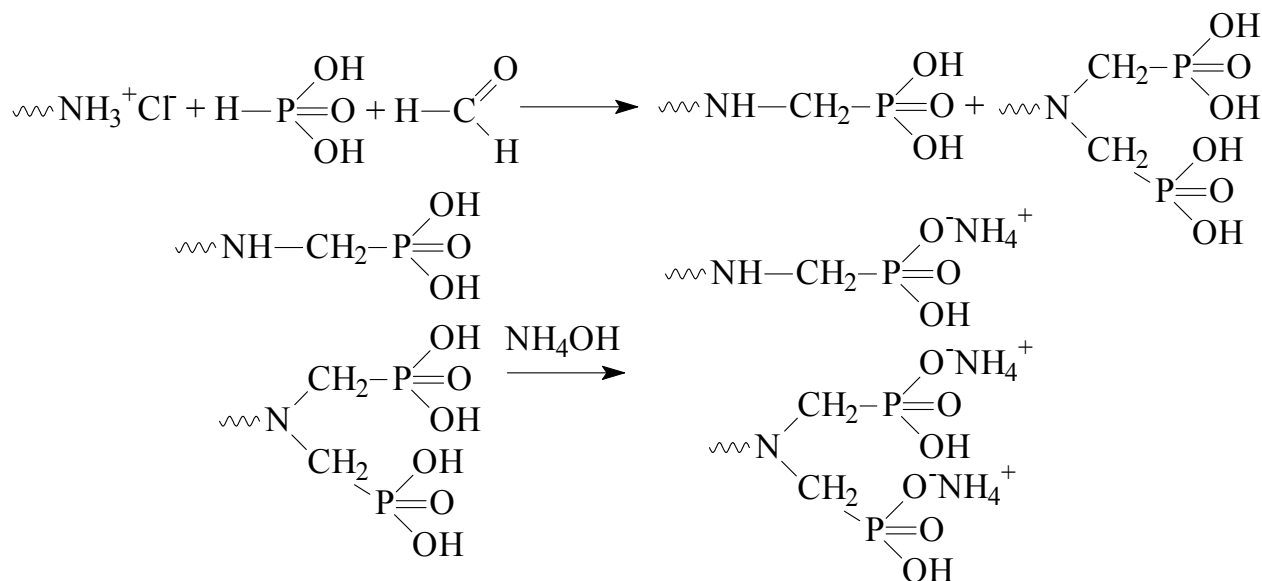


Рис. 9. Схема получения огнезащитного состава

Огнезащитные свойства ОЗС были определены на установке типа ОТМ. Зависимости потери массы образцов древесины от расхода огнезащитных составов приведены на рисунке 10, 11.

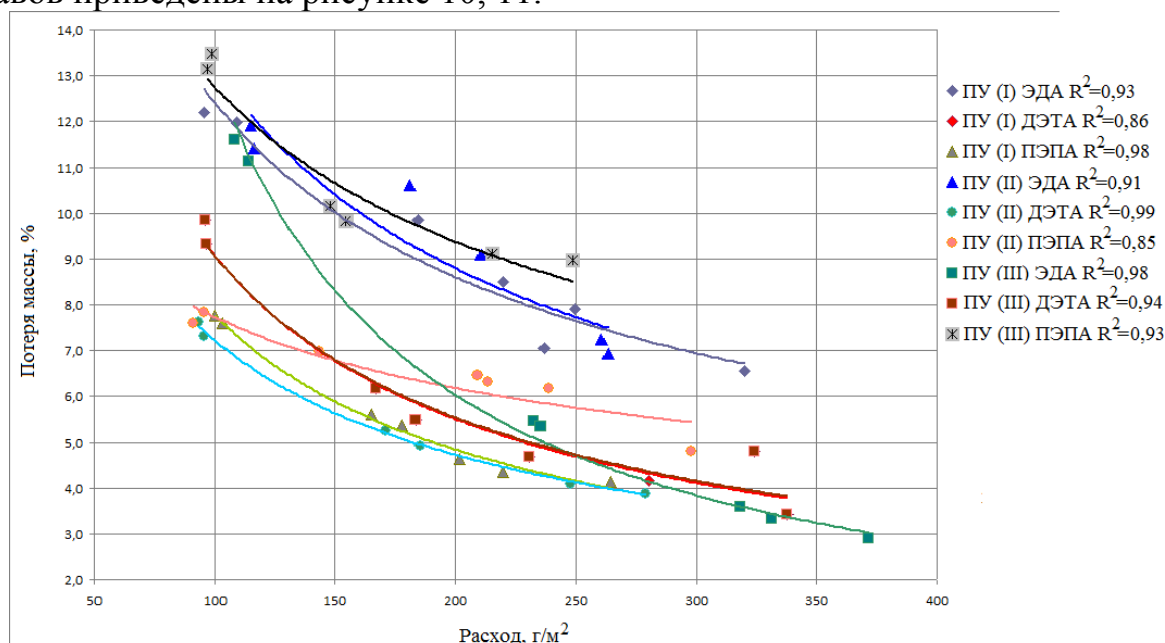


Рис. 10. Зависимости потери массы древесины от расхода огнезащитных составов на основе ПУ (I-III)

На основе продуктов аминлиза ПУ (I-III) получены высокоэффективные азотфосфорсодержащие ОЗС для древесины. При расходе от 250 г/м² потеря массы древесины составляла менее 9 %, вследствие чего по потере массы данные ОЗС можно отнести к I группе огнезащитной эффективности.

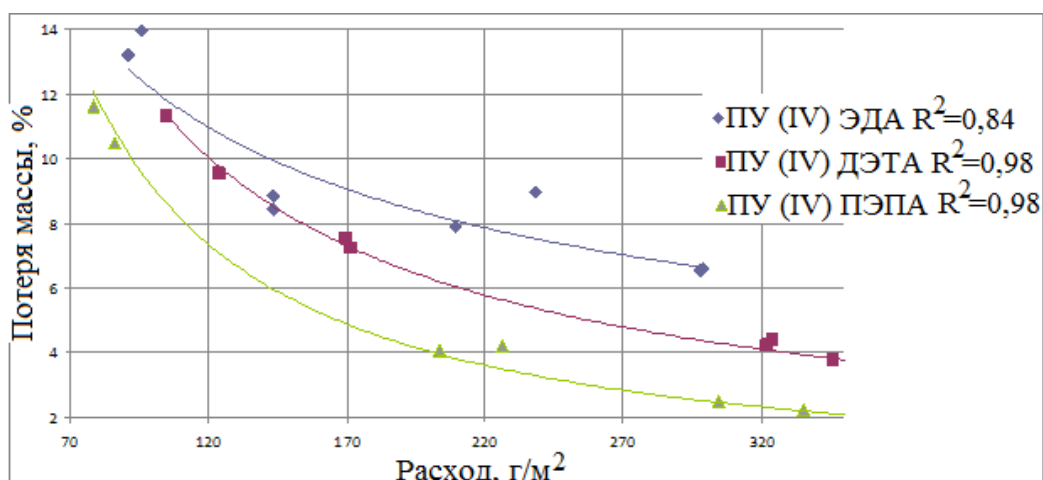


Рис. 11. Зависимости потери массы древесины от расхода огнезащитных составов на основе ПУ (IV)

Составы на основе 2,4-толуилендиизоцианата (IV) и простого полиэфира обеспечивают I группу огнезащитной эффективности при расходе от 220 г/м².

Следующий этап работы был посвящен исследованию влияния огнезащитных составов на основе продуктов аминолита ПУ на процесс термической деструкции древесины.

Данные термического анализа древесной муки сосны, необработанной и обработанной азотфосфорсодержащим ОЗС, приведены на рисунках 12, 13.

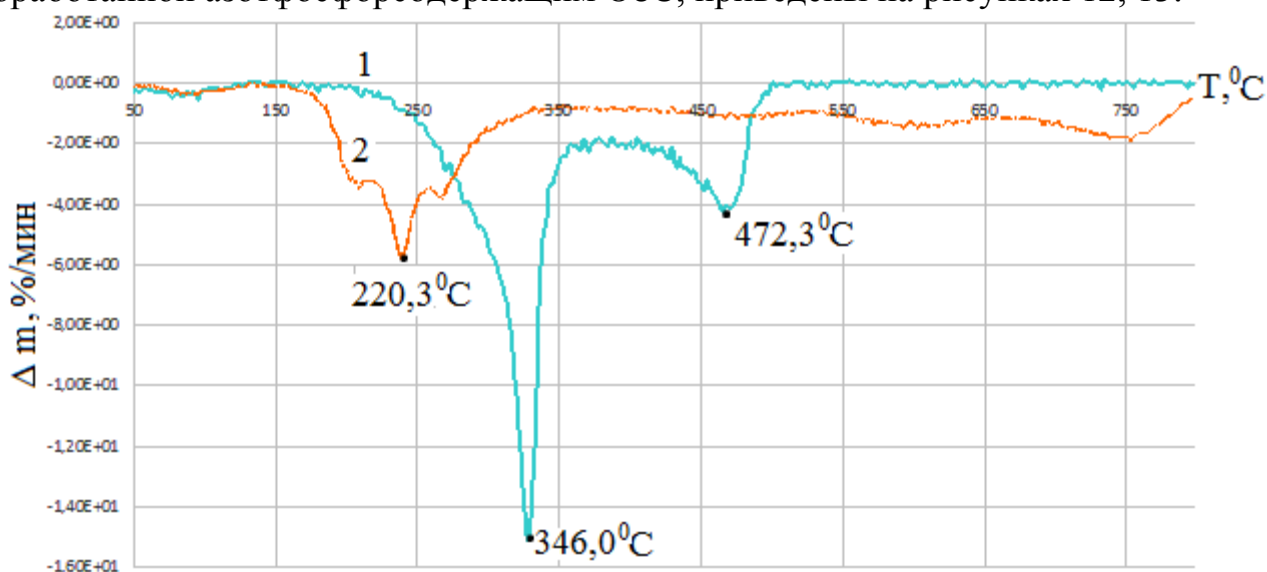


Рис. 12. Дифференциально-термогравиметрические кривые разложения древесины сосны, необработанной (1) и обработанной (2) азотфосфорсодержащим ОЗС

Как видно из рис. 12, при температуре 250 °C начинается интенсивное терморазложение древесины, которая полностью разлагается при достижении 500 °C. Таким образом, полная деструкция древесины происходит в диапазоне температур от 250 до 500 °C.

На дифференциально-термогравиметрической кривой наблюдаются экзоэффекты с максимумами при 346,0 °C и 472,0 °C, которые, согласно данным термогравиметрической кривой (рис. 13), соответствуют потерям массы 57,7 % и 86,3 %. При данных температурах наблюдаются максимальные скорости разложения целлюлозы и лигнина.

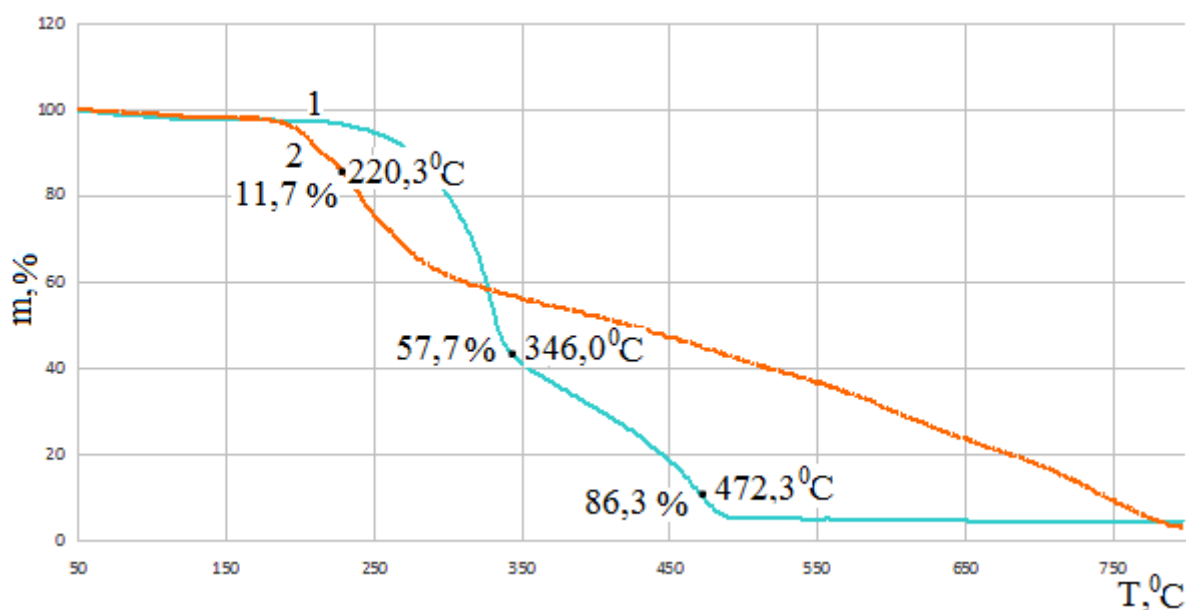


Рис. 13. Термогравиметрические кривые разложения древесины сосны, необработанной (1) и обработанной (2) азотфосфорсодержащим ОЗС

Обработка древесной муки азотфосфорсодержащим огнезащитным составом на основе продуктов аминолитиза ПУ приводит к значительному изменению механизма разложения древесины (рис. 12).

Интенсивное терморазложение древесины, обработанной азотфосфорсодержащим ОЗС на основе продуктов аминолитиза ПУ, происходит в диапазоне температур от 150 до 350 °C (рис. 12). Таким образом, при обработке азотфосфорсодержащим составом интенсивное разложение древесины смещается в область меньших температур, относительно не обработанных образцов сосны (250-500 °C), что способствует процессам дегидратации и интенсификации карбонизации. Также экзоэффект с максимумом 220,3 °C и потерей массы 11,7 % (рис. 13) показывает на то, что максимальная скорость термического разложения древесины смещается к более низким температурам.

Нанесение на поверхность древесины азотфосфорсодержащих ОЗС на основе продуктов аминолитиза полиуретанов изменяет механизм ее термического разложения. Под действием высоких температур происходит разложение аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот с образованием низкомолекулярных соединений (H_2O , CO_2 , NH_4), не поддерживающих горение и фосфорсодержащих соединений, которые действуют как дегидратирующие агенты. В результате резко понижается температура начала процесса деструкции древесины, увеличивается выход карбонизата с одновременным уменьшением количества выделяющихся летучих горючих продуктов. Также, образующийся при низких температурах, (меньших температуры самовоспламенения древесины) карбонизированный слой и выделение низкомолекулярных соединений, не поддерживающих горение, приводит к ограничению доступа кислорода к неповрежденным слоям древесины.

По результатам лабораторных исследований была разработана технология утилизации отходов полиуретанов с получением азотфосфорсодержащих огнезащитных составов для древесины. В качестве агента деструкции

использовался диэтилентриамин. Применение ДЭТА связано с его относительно небольшой ценой (по сравнению с другими аминами), крупнотоннажностью, высокой реакционной способностью и высокой эффективностью ОЗС на его основе.

Были определены оптимальные условия проведения реакции аминоллиза: массовое соотношение ПУ(I-III):ДЭТА=1:1, продолжительность реакции аминоллиза 2 часа, температура 160 °С.

На основании проведенной работы была предложена технологическая схема утилизации полиуретанов с получением огнезащитного состава. Огнезащитному составу, полученному на основе продуктов аминоллиза ПУ (I-III) ДЭТА, присвоена торговая марка «Аммофон-2».

Разработан технологический регламент на технологию получения огнезащитного состава «Аммофон-2». Данный регламент включает стадии аминоллиза, фосфорилирования, нейтрализации.

Разработаны технические условия на огнезащитный состав «Аммофон-2».

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые методами ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией, была изучена структура продуктов аминоллиза диэтилентриамином полиуретанов, полученных на основе сложных полиэфиров и диизоцианатов ароматической природы. Установлено, что происходит полная деструкция полиуретанов диэтилентриамином с образованием диамида адипиновой кислоты, гликолей (2,2'-диметил-1,3-пропандиола, этиленгликоля, 1,4-бутандиола), соответствующего ароматического диамина (2,4-толуилендиамина, 1,5-нафтилендиамина, 4,4'-метилендианилина, 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана).

2. Впервые методами ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией, была изучена структура продуктов аминоллиза диэтилентриамином полиуретана, полученного на основе простого полиэфира. Установлено, что происходит полная деструкция диэтилентриамином полиуретана на основе 2,4-толуилендиизоцианата и политетрагидрофурана с образованием 2,4-толуилендиамина, 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана и политетрагидрофурана.

3. Впервые получены огнезащитные составы для древесины путем фосфорилирования, по реакции Кабачника-Филдса, аминоксодержащих продуктов аминоллиза полиуретанов с последующей нейтрализацией аммиаком, приводящей к получению смеси аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот ароматического и алифатического ряда. Огнезащитные составы на основе продуктов аминоллиза полиуретанов, которые получены из сложных полиэфиров, кроме смеси аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот ароматического и алифатического ряда, дополнительно содержат кислородсодержащие соединения (гликоли и адипиновую кислоту), которые при действии высоких температур способствуют формированию карбонизированного слоя.

4. Изучена огнезащитная эффективность огнезащитных составов на основе аминоксодержащих продуктов аминоллиза ПУ и установлена их высокая

эффективность, при расходе 250 г/м² потеря массы древесины составляет менее 9 %. По потере массы данные составы можно отнести к I группе огнезащитной эффективности.

5. Методами термического анализа, совмещенного с газовой масс-спектрометрией, было изучено влияние азотфосфорсодержащих огнезащитных составов, содержащих аммонийные соли α -аминометиленфосфоновых кислот алифатического и ароматического ряда, на механизм термической деструкции древесины. Установлено, что применение азотфосфорсодержащих огнезащитных составов на основе продуктов аминолита полиуретанов приводит к снижению температуры деструкции древесины и выделению пламегасящих газов.

6. Изучено влияние на физико-механические свойства битума вторичного полиэфира, получаемого в результате аминолита полиуретанов на основе простых полиэфиров.

7. Разработан технологический процесс утилизации отходов полиуретанов на основе сложных полиэфиров аминолитом с последующим получением азотфосфорсодержащих огнезащитных составов для древесины.

8. Разработаны технологический регламент и технические условия (ТУ 2499-007-59945303-2015) на получение огнезащитного состава «Аммофон-2», содержащего аммонийные соли α -аминометиленфосфоновых кислот.

Технология получения огнезащитного состава «Аммофон-2» передана и апробирована на предприятие ОАО Химическая компания «Нитон» (г. Екатеринбург).

Основные положения работы изложены в следующих публикациях

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. **Галлямов А.А.** Фосфорсодержащие антипирены для древесины на основе продуктов аминолита полиуретанов / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, Д.Ш. Гарифуллин, К.Д. Абдуллина // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2013. – №8. – С. 98-105 (1,4 п. л. / 0,91 п.л.).

2. **Галлямов А.А.** Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов деструкции полиуретанов диэтилентриамином / А.А. Галлямов, В. М. Балакин, М.И. Смольников, С.В. Постников // Пожаровзрывобезопасность. – 2015. – Т. 24. – № 4. – С. 23-29 (0,64 п. л. / 0,44 п. л.).

3. **Галлямов А.А.** Синтез и свойства азотфосфорсодержащих огнезащитных составов на основе продуктов аминолита полиуретанов / А.А. Галлямов, В.М. Балакин // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических и полимерных материалов». – 2015. – №7. – С. 135-139 (0,46 п. л. / 0,35 п. л.).

4. **Галлямов А.А.** Структура и свойства продуктов деструкции полиуретана на основе 1,5-нафтилендиизоцианата / А.А. Галлямов, В. М. Балакин, С.В. Постников // Пластические массы. – 2016. – № 5-6. – С. 59-62 (0,41 п. л. / 0,28 п. л.)

Научные статьи в сборниках материалов конференций:

5. Галлямов А.А. / Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, К.Д.

Абдуллина // Сборник тезисов Уральского научного форума «Современные проблемы органической химии». – Екатеринбург, 2014. – С. 133 (0,042 п. л. / 0,02 п. л.).

6. Галлямов А.А. Азотфосфорсодержащие замедлители горения для древесины на основе продуктов аминолита полиуретанов / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, С.В. Ислентьев, Д.Ш. Гарифуллин // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Органический синтез: химия и технология». – Екатеринбург, 2012. – У 11. (0,042 п. л. / 0,02 п. л.).

7. Галлямов А.А. / Структура и свойства продуктов деструкции полиуретанов алифатическими аминами / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, Д.Ш. Гарифуллин // Сборник тезисов VI Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2014». – Москва, 2014. – Т.2., ч. 1. – С. 319 (0,042 п. л. / 0,023 п. л.).

8. Галлямов А.А. / Изучение структуры и свойств продуктов аминолита полиуретанов на основе сложных полиэфиров // А.А. Галлямов, В.М. Балакин, Д.Ш. Гарифуллин // Тезисы докладов Всероссийской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения М.В. Волькенштейна и А.А. Тагер «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров». – Москва, 2012. – Р. 6 (0,042 п. л. / 0,02 п. л.).

9. Галлямов А.А. Изучение структуры и свойств продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами / А.А. Галлямов, В.М. Балакин // Тезисы докладов X Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург, 2014. – С. 60 (0,042 п. л. / 0,026 п. л.).

10. Галлямов А.А. Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолита гетероцепных полимеров / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, Д.Ш. Гарифуллин, М.А. Красильникова // Материалы XXVIII международной конференции и выставки «Композиционные материалы в промышленности». – Ялта, 2008. – С. 161-162 (0,083 п. л. / 0,05 п. л.).

11. Галлямов А.А. Синтез и свойства азотфосфорсодержащих огнезащитных составов на основе продуктов аминолита полиуретанов / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, С.В. Постников // Сборник тезисов докладов V международной конференции-школы по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры-2015». – Волгоград, 2015. – С. 219 (0,042 п. л. / 0,025 п. л.).

12. Галлямов А.А. Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолита полиуретанов / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, Д.Ш. Гарифуллин // Тезисы докладов XIX Российской молодежной научной конференции, посвященной 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2009. – С. 105-106 (0,084 п. л. / 0,045 п. л.).

13. Галлямов А.А. / Структура и свойства продуктов аминолита полиуретанов на основе сложных полиэфиров моноэтаноламинол // А.А. Галлямов, В.М. Балакин, С.В. Ислентьев, Д.Ш. Гарифуллин // Тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения А.А. Тагер «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2012. – С. 8-9 (0,084 п. л. / 0,045 п. л.).

14. Галлямов А.А. / Изучение структуры и свойств продуктов аминолита полиуретанов, на основе сложных полиэфигов / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, Д.Ш. Гарифуллин // Тезисы докладов XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2013. – С. 72-73 (0,083 п. л. / 0,03 п. л.).

15. Галлямов А.А. Фосфорсодержащие антипирены для древесины на основе продуктов аминолита полиуретанов / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, Д.Ш. Гарифуллин, К.Д. Абдуллина // Материалы VII Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести». – Таганрог, 2013. – С. 118-125 (0,33 п. л. / 0,2 п.л.).

16. Галлямов А.А. Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, М.И. Смольников, К.Д. Абдуллина // Тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции, посвященной 170-летию открытия химического элемента рутений «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2014. – С. 5-6 (0,083 п. л. / 0,06 п. л.).

17. Галлямов А.А. Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиуретанов на основе простых полиэфигов ди- и полиаминами / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, С.В. Постников // Тезисы докладов XXV Российской молодежной научной конференции, посвященной 95-летию основания Уральского университета «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2015. – С. 17-19 (0,13 п. л. / 0,05 п. л.).

18. Галлямов А.А. Азотфосфорсодержащие антипирены для древесины на основе продуктов аминолита полиуретанов / А.А. Галлямов, В.М. Балакин // Сборник статей по материалам VI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Пожарная безопасность: проблемы и перспективы». – Воронеж, 2015. – С. 120-124 (0,13 п. л. / 0,05 п. л.).

19. Галлямов А.А. Антипирены для древесины на основе продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, М.И. Смольников, К.Д. Абдуллина // Труды IX Международного Евразийского симпозиума «Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века». – Екатеринбург, 2014. – С. 211-216 (0,29 п. л. / 0,17 п. л.).

20. Галлямов А.А. Фосфорсодержащие огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолита полиуретанов / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, Д.Ш. Гарифуллин // Леса России и хозяйство в них. – 2013. – № 4 (47) – С. 19-21 (0,29 п. л. / 0,15 п. л.).

21. Галлямов А.А. / Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолита вторичных полиуретанов / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, С.В. Ислентьев, Д.Ш. Гарифуллин // Материалы VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России». – Екатеринбург, 2012. – Ч. 2. – С. 188-189 (0,083 п. л. / 0,042 п. л.).

22. Галлямов А.А. / Структура продуктов аминолита полиуретанов на основе сложных полиэфигов / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, Д.Ш. Гарифуллин,

К.Д. Абдуллина // Материалы IX Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России». – Екатеринбург, 2013. –Ч. 2. –С. 120-122 (0,13 п. л. / 0,06 п. л.).

23. Галлямов А.А. / Фосфорсодержащие антипирены для древесины на основе продуктов аминолита полиуретана MDQ / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, Д.Ш. Гарифуллин, К.Д. Абдуллина // Материалы X Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России». – Екатеринбург, 2014. –Ч. 2. – С. 187-190 (0,17 п. л. / 0,10 п. л.).

24. Галлямов А.А. / Разработка технологии утилизации полиуретанов диэтилентриамином / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, С.В. Постников // Материалы XI Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России». – Екатеринбург, 2015. –Ч. 2. – С. 233-235 (0,13 п. л. / 0,06 п. л.).

25. Галлямов А.А. / Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами / А.А. Галлямов, В.М. Балакин, С.В. Постников // Лесотехнические университеты в реализации концепции возрождения инженерного образования: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса: материалы X Международной научно-технической конференции». – Екатеринбург, 2015. – С. 162-164 (0,13 п. л. / 0,06 п. л.).