

На правах рукописи



КРАСИЛЬНИКОВА МАРГАРИТА АЛЕКСАНДРОВНА

**РАЗРАБОТКА АНТИПИРЕНОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ
АМИНОЛИЗА ПЭТФ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ
И ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства
и переработки древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург 2026

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

Научный руководитель: **Шкуро Алексей Евгеньевич**,
доктор технических наук, профессор кафедры
Целлюлозно-бумажных производств и
переработки полимеров ФГБОУ ВО
«Уральский государственный лесотехнический
университет»

Официальные оппоненты: **Варанкина Галина Степановна**,
доктор технических наук, профессор кафедры
технологии материалов, конструкций и
сооружений из древесины ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский государственный
лесотехнический университет имени С. М.
Кирова»

Кобелев Артем Александрович,
кандидат технических наук, доцент кафедры
пожарной безопасности в строительстве
ФГБОУ ВО «Академия государственной
противопожарной службы МЧС России»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Защита состоится **«23» апреля 2026 года в 10 часов 00 минут**, на
заседании диссертационного совета 24.2.424.01 при ФГБОУ ВО «Уральский
государственный лесотехнический университет», 620100, г. Екатеринбург,
Сибирский тракт, 37, аудитория 1-401.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ
ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»,
<http://www.usfeu.ru/>.

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор  Шишкина Елена Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Древесина представляет собой уникальный материал, который находит широкое применение в промышленности. Она ценится за простоту обработки, устойчивость к влаге и привлекательный внешний вид. По показателю прочности к весу она превосходит многие материалы, уступая лишь отдельным видам пластика.

Объемы ее промышленного использования растут в силу доступности, возобновляемости и относительно низкой себестоимости заготовки и переработки. Однако существенные недостатки древесины – гигроскопичность, анизотропия, подверженность биоповреждениям и, что особенно критично, высокая горючесть – значительно сокращают срок службы конструкций. Развитие деревянного домостроения остро ставит задачу повышения качества и пожарной безопасности, где ключевым требованием является обеспечение требуемых показателей пожарной опасности и огнестойкости. Это достигается за счёт конструктивных решений, применения соответствующих материалов и использования средств огнезащиты (антипиренов).

Перспективным направлением разработки таких средств является вовлечение отходов крупнотоннажных полимерных материалов, в частности полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Актуальность данного подхода обусловлена возможностью утилизации значительных объёмов отходов ПЭТФ (преимущественно упаковки) и получения на их основе эффективных огнезащитных составов. Одним из перспективных методов переработки ПЭТФ является аминолиз, позволяющий получать ценные химические продукты, в том числе прекурсоры для синтеза антипиренов. Такой подход не только решает важную экологическую задачу переработки пластиковых отходов, но и обеспечивает получение ценного сырья для ресурсосберегающего производства антипиренов, потенциально менее токсичных и более экономичных.

Цель работы – разработка огнезащитных составов на основе продуктов аминолиза ПЭТФ для повышения огнестойкости древесины и композиционных материалов на ее основе.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Провести аминолиз ПЭТФ и охарактеризовать структуру и свойства полученных продуктов.
2. Создать огнезащитные составы на основе продуктов аминолиза ПЭТФ и аммонийных солей α -метиленфосфоновых кислот.
3. Оценить эффективность нового антипирена для повышения огнестойкости древесно-полимерных композитов (ДПК) на основе ПВХ.
4. Разработать техническую документацию для промышленного производства антипиренов на основе продуктов аминолиза ПЭТФ.

Объект исследования – антипирены, полученные на основе продуктов аминолиза полиэтилентерефталата.

Предмет исследования – образцы древесины и древесно-полимерных композитов, обработанные антипиренами на основе продуктов аминолита ПЭТФ.

Научная новизна:

1. Установлено строение и свойства продуктов деструкции ПЭТФ с ди- и полиаминами: полиэтиленполиамином (ПЭПА), гексаметилендиамином (ГМДА) и этилендиамином (ЭДА).

2. Установлен механизм огнезащитного действия разработанного антипирена, заключающийся в модификации процесса термического разложения древесины: переход от двухстадийной к трехстадийной деструкции со снижением экзотермического теплового эффекта в 4,5 раза, что свидетельствует о карбонизирующем и ингибирующем горение эффекте.

3. Определены закономерности влияния расхода огнезащитных составов, полученных на основе разработанного антипирена на горючесть образцов древесины.

4. Предложена экспериментально-статистическая модель влияния содержания разработанного антипирена на горючесть древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида (ПВХ).

Теоретическая значимость заключается в установлении строения и свойств продуктов деструкции ПЭТФ с ди- и полиаминами (этилендиамином, гексаметилендиамином, полиэтиленполиамином), выявлении изменений механизма термической деструкции древесины в присутствии разработанного антипирена, а также в научном обосновании применения аммонийных солей α -метилфосфоновых кислот, синтезированных на основе продуктов деструкции ПЭТФ ди- и полиаминами, в качестве огнезащитных составов для древесины и древесно-полимерных композитов, а также для получения терефталевой кислоты технической.

Практическая значимость. Высокая огнезащитная эффективность полученных антипиренов подтверждена экспериментально. В результате их применения потеря массы при испытаниях на горючесть составляла не более 9 % для древесины и 6,1 % для древесно-полимерных композитов.

Разработана экологически безопасная технология переработки отходов ПЭТФ, отличающаяся от существующих получением ценных химических продуктов (технической терефталевой кислоты и фосфорсодержащих антипиренов) в мягких условиях без катализатора, а также отсутствием отходов.

На основании предложенной экспериментально-статистической модели разработана программа для расчёта количества добавки разработанного антипирена в древесно-полимерный композит на основе поливинилхлорида, необходимого для обеспечения требуемого уровня огнезащиты.

Методология и методы исследования. Методологическую основу работы составил комплекс физико-химических методов исследования,

включая ИК-спектроскопию, газожидкостную хроматографию, масс-спектрометрию, дифференциально-сканирующую калориметрию и термогравиметрический анализ. Для интерпретации данных и оптимизации ключевых параметров применялся аппарат математической статистики, методы планирования эксперимента и численные методы решения оптимизационных задач.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установлены структура и свойства продуктов химической деструкции полиэтилентерефталата ди- и полиаминами (ЭДА, ГМДА, ПЭПА).

2. Методы получения огнезащитных составов для древесины на основе антипиренов, полученных из продуктов аминоллиза ПЭТФ.

3. Закономерности влияния содержания разработанного антипирена на горючесть древесно-полимерных композитов на основе ПВХ и расхода ОЗС на горючесть обработанной древесины.

4. Разработана техническая документация (технологический регламент и технические условия) на получение огнезащитных составов для древесины на основе продуктов аминоллиза полиэтилентерефталата, а также на получение терефталевой кислоты технической.

Степень достоверности результатов исследований. Для обеспечения высокой достоверности результатов исследования был реализован комплексный подход: эксперименты проводились в многократной повторности, использовались корректные методы анализа (ИК-спектроскопия, ХМС, ТГА-МС), а полученные данные были верифицированы путем сопоставления с известными научными результатами.

Апробация работы и публикации работы: основные материалы работы доложены на Всероссийской молодежной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» УрГУ им. А.М. Горького, (Екатеринбург 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014); Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Научное творчество молодежи-лесному комплексу России» (Екатеринбург 2009, 2011, 2014), Международной научной конференции "Пластмассы со специальными свойствами" 90 лет Николаеву А.Ф. (Санкт-Петербург 2011), Всероссийской конференции «Органический синтез: химия и технология» УрФУ, ИОС им. И. Я. Постовского УрО РАН (г. Екатеринбург 2012); IX международной научно-технической конференции «Лесные технопарки – дорожная карта инновационного лесного комплекса: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса» Екатеринбург 2013, VI всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014» (Москва 2014), VI и IX Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» (Вологда 2012г., Минск 2019); XXVII Международной научно-практической конференции «Современные проблемы обеспечения безопасности», 2025.

Степень разработанности проблемы исследования: огнезащите древесины посвящены работы ведущих российских и иностранных ученых, в том числе: Сивенкова А.Б., Асеевой Р.М., Кодолова В.И., Покровской Е.Н., В.М. Балакина, М. Puyadena, P. Widsten, T. Wirtanen.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы представлено в 31 публикации, из них 4 в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора включает составление литературного обзора, непосредственное участие в постановке задач, выборе объектов и методов исследования, а также в интерпретации результатов. Автором лично выполнена вся экспериментальная работа: проведена химическая деструкция полиэтилентерефталата, получены терефталевая кислота и огнезащитный состав, определена их эффективность. По материалам исследования подготовлены научные статьи.

Соответствие диссертационной работы паспорту научной специальности. Результаты, выносимые на защиту, относятся к пунктам 2 «Химия, физикохимия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки» и 4 «Технология и продукция в деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих производствах» паспорта научной специальности 4.3.4. «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины».

Объем и структура работы:

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, включающего 112 ссылок на отечественные и зарубежные работы, и 5 приложений. Диссертация изложена на 134 страницах, содержит 49 рисунков и 30 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности темы исследования, научной новизны и теоретической и практической значимости работы, необходимость утилизации отходов сложных гетероцепных полимеров.

В первой главе приведен обзор патентной и журнальной литературы по способам получения и применения антипиренов для древесины и древесно-полимерных композитов на основе продуктов химической деструкции синтетических термопластов. На основании литературного обзора сформулированы цель и задачи настоящего исследования.

Во второй главе описаны основные методологические положения проведения экспериментальных исследований. Приведены характеристики объектов исследования. Описаны методики реакции аминолита полиэтилентерефталата и изучения структуры и свойств продуктов деструкции, установления структуры и анализа свойств продуктов аминолита. Представлен способ получения огнезащитных составов на основе продуктов аминолита ПЭТФ и нанесения их на поверхность древесины.

Описаны способы получения древесно-полимерных композитов (ДПК), модифицированных рассматриваемыми антипиренами. Приведены описания методов оценки огнестойкости, модифицированной антипиренами древесины и ДПК.

В третьей главе приведены результаты исследований продуктов аминоллиза ПЭТФ алифатическими аминами, такими как этилендиамин (ЭДА), гексаметилендиамин (ГМДА), полиэтиленполиамин (ПЭПА), (ДЭТА) и их последующего фосфорилирования.

Продукты аминоллиза изучены с применением элементного анализа, ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией.

Для установления строения продуктов аминоллиза были получены модельные соединения на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и амина. Дихлорангидрид и амин по отдельности растворили в диэтиловом эфире, потом растворы охладили до 0°C. После к раствору дихлорангидрида понемногу добавили раствор амина. Деструкцию ПЭТФ проводили в избытке амина (1:2) в диапазоне температур 90-160°C в течении 2-5 часов. Продукты деструкции полиэтилентерефталата этилендиамином (ПЭТФ-ЭДА) и гексаметилендиамином (ПЭТФ-ГМДА) представляют собой однородный вязкий расплав светло-желтого цвета, затвердевающий при охлаждении, а полиэтиленполиамином (ПЭПА (ДЭТА-диэтилентриамин составная часть ПЭПА)) представляют собой вязкую однородную жидкость светло-коричневого цвета. Продукты аминоллиза состоят из смеси амида терефталевой кислоты (ТФК), этиленгликоля и избытка амина. Степень деструкции полиэтилентерефталата определяли по изменению концентрации аминогрупп.

Из продукта реакции осаждением соляной кислотой выделяли кристаллическое вещество, которое промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили при 90°C до постоянной массы, а затем растворяли в метаноле и анализировали методом газо-жидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией на приборе Shimadzu GC-2010 (ГЖХ-МС). Полученные продукты аминоллиза ПЭТФ с ЭДА, ГМДА и ПЭПА (диэтилентриамином (ДЭТА)) были проанализированы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии в диапазоне от 500 до 3000 см⁻¹ (рис. 1).

Анализируя ИК-спектры реакционной массы исходного ПЭТФ и осадков, выделенных из продуктов деструкции в ИК-спектре исходного ПЭТФ наблюдается полоса поглощения в области 1708,2 см⁻¹, характерная для валентных колебаний сложноэфирной группы, а продуктах аминоллиза она отсутствует. В то же время в осадках, выделенных из продуктов аминоллиза, обнаружены полосы поглощения в области 1627,2 см⁻¹, 1548,7 см⁻¹, 1499 см⁻¹, характеризующие наличие вторичных амидных групп. Также обнаружены полосы поглощения в области 3306-3308, 1334,1287-1292 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям первичных алифатических аминогрупп.

Результаты элементного анализа осадков, выделенных, из реакционной массы продуктов аминолита представлены в таблице 1.

Методами газо-жидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией и ИК-спектроскопией было установлено, что при взаимодействии алифатических аминов (этилендиамина, гексаметилендиамина и диэтилентриамина) с ПЭТФ – идет полная деструкция с образованием амида терефталевой кислоты и этиленгликоля (рис. 2).

Таблица 1. Результаты элементного анализа осадков

Продукт аминолита	Результаты определения, %			Рассчитанные значения, %		
	С	Н	Н	С	Н	Н
ПЭТФ-ЭДА	56,75;56,33	6,03;5,89	17,06;17,16	57,88	6,10	16,03
ПЭТФ-ГМДА	61,93;62,52	8,32;8,47	12,93;13,15	66,11	9,6	15,4

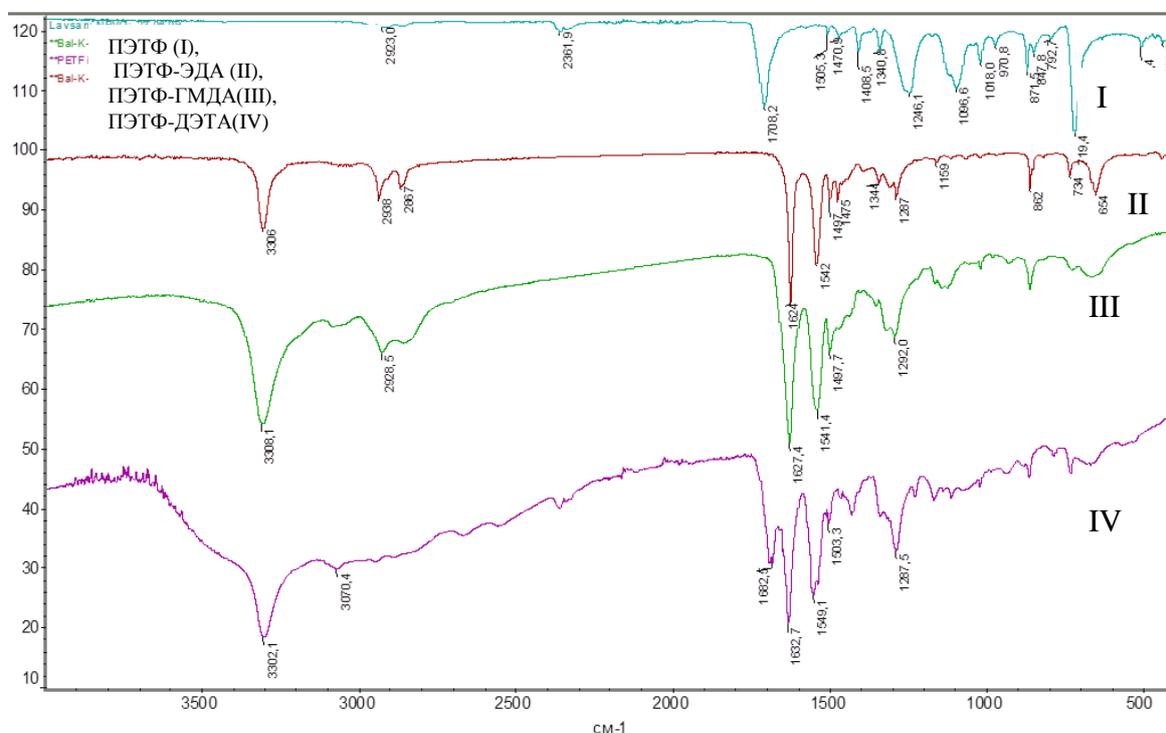


Рис. 1. ИК-спектры исходного ПЭТФ (I) и реакционной массы продуктов деструкции ПЭТФ-ЭДА (II), ПЭТФ-ГМДА (III), ПЭТФ-ДЭТА (IV)

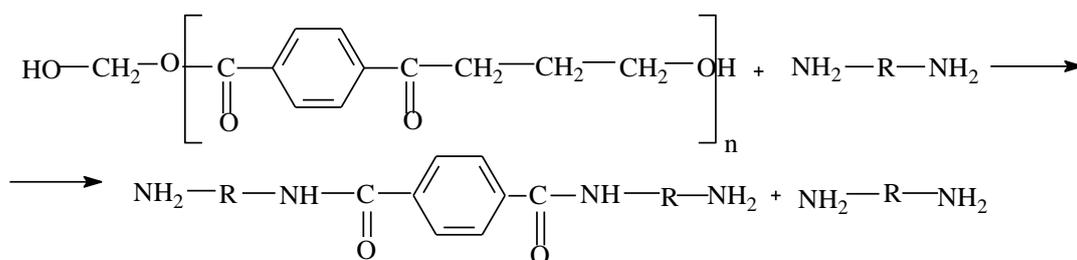


Рис. 2. Химизм реакции аминолита ПЭТФ с ди- и полиаминами

Продукты аминолита ПЭТФ, представляющие смесь амидов ТФК и не прореагировавших аминов, были использованы для получения фосфорсодержащих огнезащитных составов (ОЗС), путем фосфорилирования

продуктов аминолитиза ПЭТФ по реакции Кабачника-Филдса с получением α -аминометилфосфоновых кислот, определение их огнезащитной эффективности и исследование влияния огнезащитных составов на процесс термической деструкции древесины и на термическое разложение древеснонаполненного ПВХ с анализом остаточного состава золы и изменений в функциональных группах по данным ИК-спектроскопии.

При фосфорилировании реакционной массы аминолитиза ПЭТФ алифатическими диаминами (ЭДА, ГМДА) наблюдалось выпадение вещества белого цвета. Данное вещество было отфильтровано, промыто до нейтральной pH и проанализировано методом ИК-спектроскопии (рисунок 4). Анализ ИК-спектров позволил сделать вывод, что ИК-спектр полученного продукта идентичен ИК-спектру терефталевой кислоты.

Данные элементного анализа выделенного продукта (углерод – 57,62% и водород – 3,66%) совпадают с расчетными значениями для ТФК (углерод – 57,83% и водород – 3,61%).

На основании проведенных исследований ИК-спектроскопии (рис. 3) и элементного анализа можно сделать вывод, что выделенное вещество после фосфорилирования, является терефталевой кислотой, которая образуется в результате кислого гидролиза амида терефталевой кислоты.

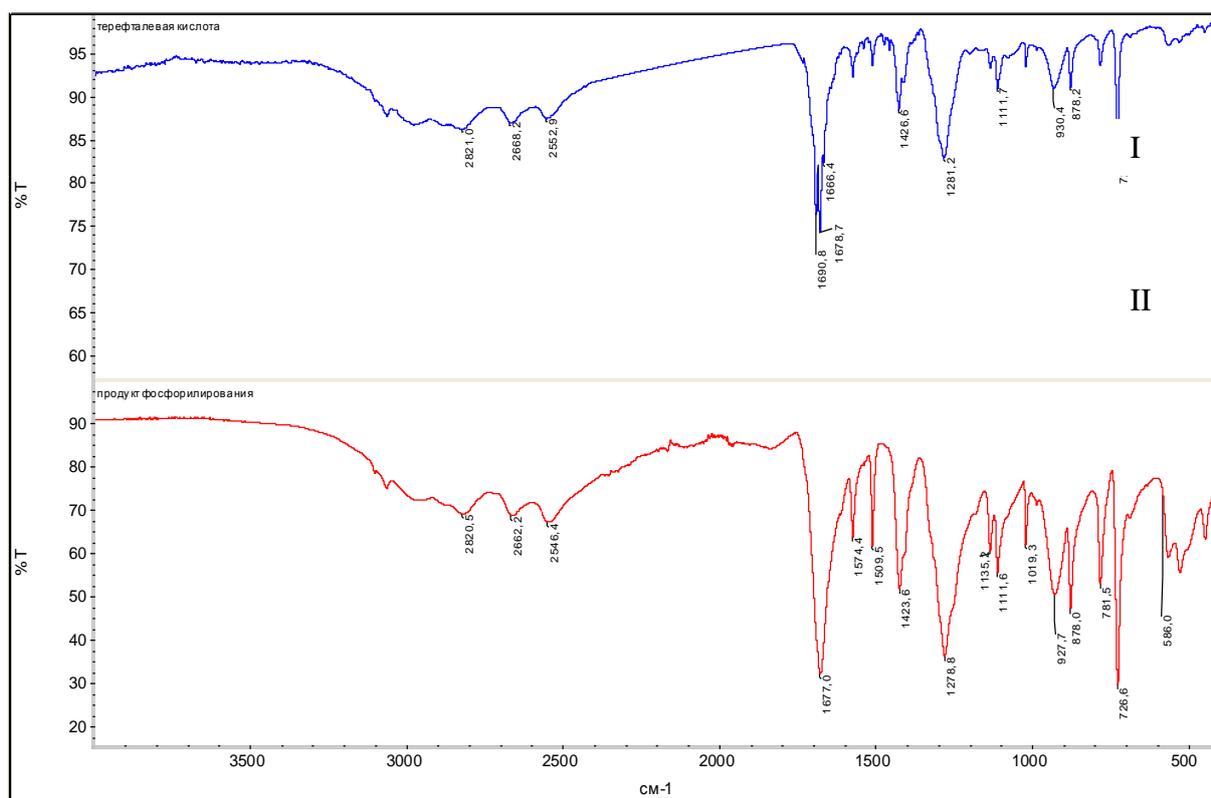


Рис. 3. Данные ИК-спектроскопии терефталевой кислоты (I) и продукта фосфорилирования (II)

Следующий этап работы был посвящен получению и изучению огнезащитных свойств фосфорсодержащих огнезащитных составов на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата ди- и полиаминами. Химизм получения огнезащитного состава показан на рисунке 4.

Водные растворы α -аминометиленфосфоновых кислот после выделения осадка терефталевой кислоты были нейтрализованы водным раствором аммиака до значения $pH=7$. Из литературы известно, что аммонийные соли α -метиленфосфоновых кислот являются эффективными замедлителями горения древесины.

Четвертая глава посвящена исследованию оценки эффективности применения антипирена на основе продуктов аминолита ПЭТФ для повышения огнестойкости древесины и древесно-полимерных композитов (ДПК).

Следующий этап работы был посвящен исследованию влияния огнезащитных составов на основе продуктов аминолита ПЭТФ ди- и полиаминами на процесс термической деструкции древесины. Методами синхронного термического анализа (СТА), совмещенного с газовой масс-спектрометрией, изучено влияние температуры на механизм разложения древесины (рис. 6.) Анализ термограммы показал, что термоокислительная деструкция древесины протекает в три стадии (на дифференциально-термогравиметрической кривой (ДТГ) присутствуют три пика потери массы). Первая стадия, обусловленная удалением влаги из древесины, протекает в низкотемпературной области ($60-160\text{ }^\circ\text{C}$) со скоростью потери массы $1,33\text{ \%}/\text{мин}$. Вторая стадия ($T = 160-380\text{ }^\circ\text{C}$) характеризуется интенсивным протеканием процесса термоокислительной деструкции целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы (скорость потери массы $19,13\text{ \%}/\text{мин}$) за счёт процессов деполимеризации, декарбоксилирования, дегидратации химически связанной воды и образованием кокса. Потеря массы на этой стадии составила более 60 \% . Третья стадия протекает в интервале температур $380\div 540\text{ }^\circ\text{C}$, потеря массы (более $25,0\text{ \%}$) в ходе которой, обусловлена термоокислительной деструкцией образующегося кокса. Интенсивность потери массы при этом составила $8\text{ \%}/\text{мин}$. При нагревании до $600\text{ }^\circ\text{C}$ происходит практически полная потеря массы образца (остаточная масса составила $\sim 3\text{ \%}$).

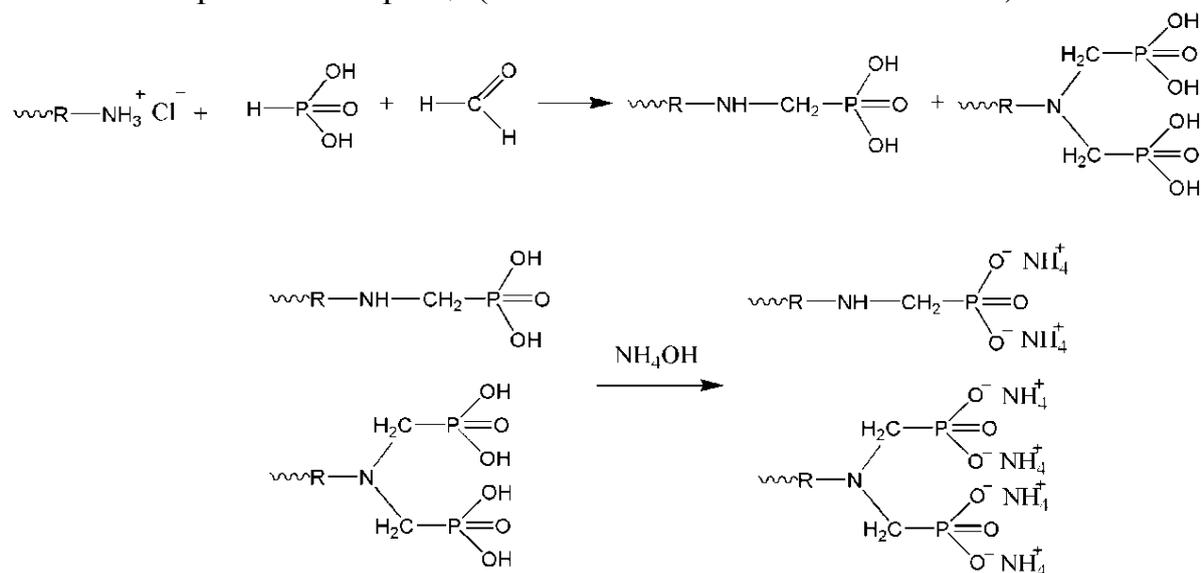


Рис. 4. Химизм получения огнезащитного состава

Термограмма древесины сосны, обработанной азотфосфорсодержащим антипиреном, представлена на рис. 8. Анализ кривой дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) свидетельствует о высоком суммарном экзотермическом эффекте (6340 Дж/г), сопровождающим вторую и третью стадии термоллиза древесины сосны.

На рисунке 7 приведена термограмма огнезащитного состава на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата ПЭПА.

Потеря массы происходит в интервале температур 60-200°C и обусловлена протеканием нескольких процессов: дегидратацией углеводной части древесины, плавлением α -метиленфосфоновых кислот, присутствующих в огнезащитном составе. Известно, что фосфорсодержащие соединения облегчают пиролитические реакции отщепления воды углеводной части древесины, являясь катализаторами этих реакций, а также процессов циклизации, что и способствует коксообразованию.

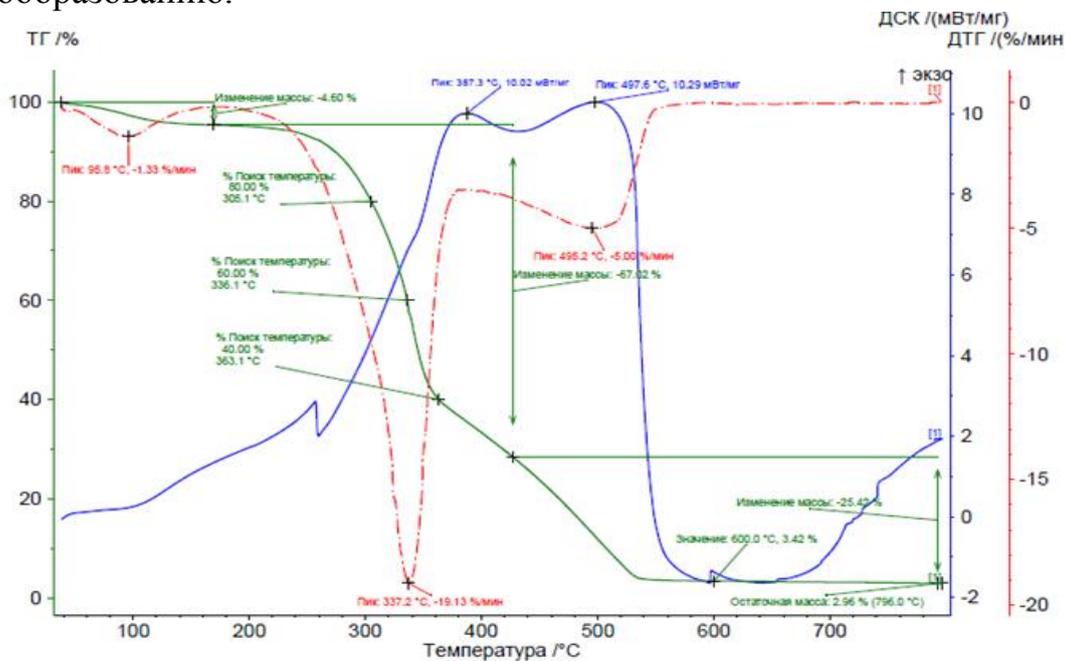


Рис. 5. Термограммы древесины сосны необработанной огнезащитным составом

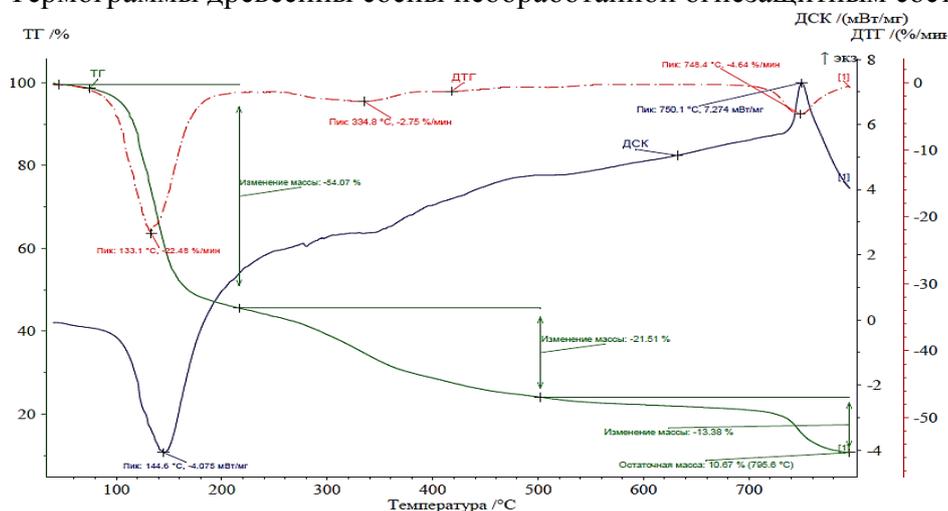


Рис. 6. Термограммы огнезащитного состава

Потеря массы образцом обработанной древесины сопровождается значительным эндоэффектом (465 Дж/г) с максимумом при температуре 135 °С. На ДСК кривой ярко выражен экзотермический пик с максимумом при температуре 660 °С. Экзотермический тепловой эффект составил 1391 Дж/г, что в 4,5 раза ниже теплового эффекта при термоокислительной деструкции необработанной древесины.

Анализ кривых ионного тока газообразных продуктов разложения ОЗС, представленных на рисунке 9 показал, что в результате термического воздействия на ОЗС происходит разложение аммонийных солей α -аминометиленфосфоновых кислот с образованием низкомолекулярных соединений, не поддерживающих горение и фосфорсодержащих соединений, которые действуют как дегидратирующие агенты. Пик ионного тока для массового числа $m/z=18$ а.е.м. характерен для паров воды. Так же из негорючих газов выделяется аммиак $m/z=15$ а.е.м., углекислый газ $m/z=44$ а. Также наблюдается выделение производного аммиака – метиламина CH_3NH_2 $m/z=31$ а.е.м. и хлороводорода HCl $m/z=36$ а.е.м.

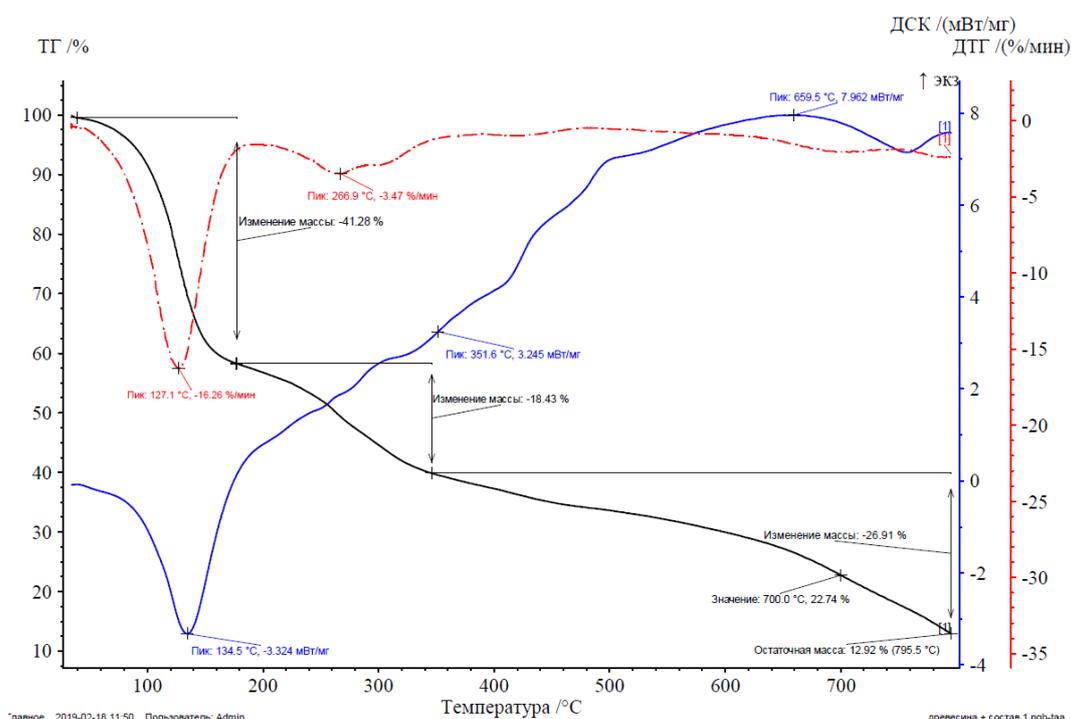


Рис. 7. Термограммы древесины сосны, обработанной огнезащитным составом

Также испытания вновь разработанных, ОЗС были проведены по ГОСТ Р 53292-2009 с применением установки ОТМ (Огневая труба модифицированная). Результаты испытаний приведены на рис. 5 Очевидно, что огнезащитный состав на основе продуктов аминлиза ПЭТФ-ПЭПА наиболее эффективен. При расходе ОЗС 150г/м² и более потеря массы при горении древесного образца составляет менее 9%. С применением в качестве ОЗС раствора на основе ЭДА и ГМДА аналогичный показатель достигается при расходе 250 и 350 г/м² соответственно.

Таким образом, проведенные исследования показали, что наиболее целесообразно в качестве ОЗС применять состав на основе ПЭТФ-ПЭПА. Данный состав по потере массы образцов, можно отнести к 1 группе огнезащитной эффективности.

Была проведено исследование оценки эффективности применения антипирена на основе продуктов аминлиза ПЭТФ для повышения огнестойкости древесно-полимерных композитов (ДПК) с полимерной фазой поливинилхлорида. Результатом работы стало создание серии композитов на основе ПВХ с различным уровнем содержания антипирена.

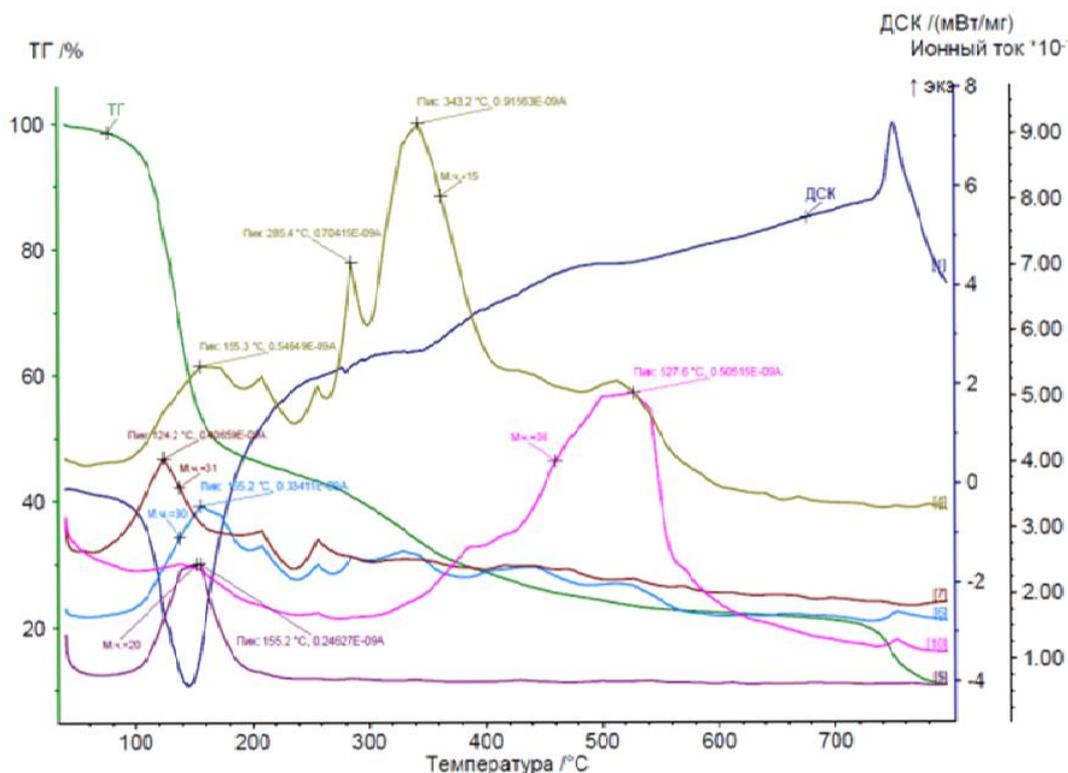


Рис. 8. Кривые ионного тока огнезащитного состава

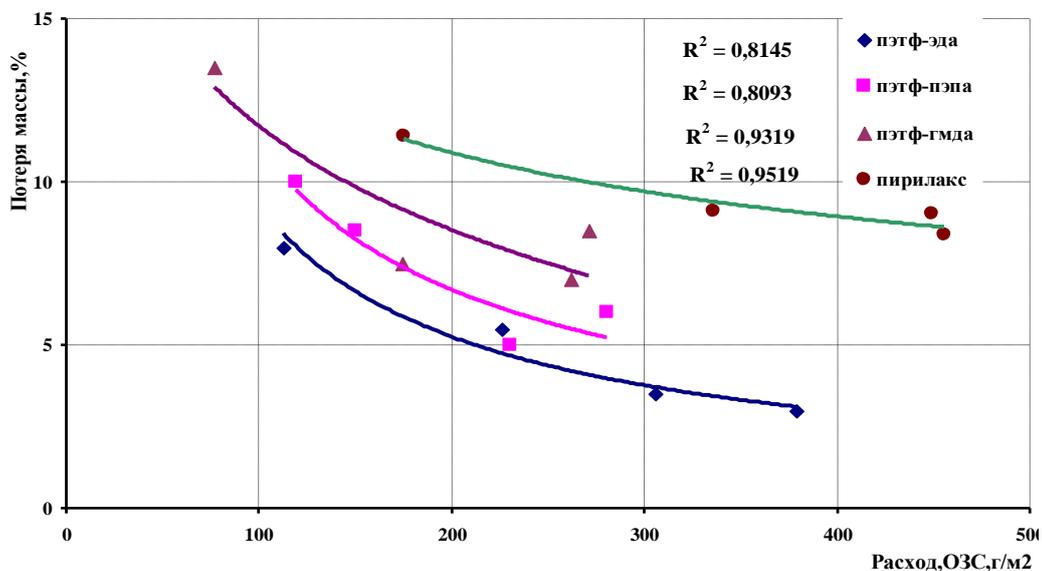


Рис. 9. Зависимость потери массы образцов (150x60x30мм) от расхода фосфорсодержащих огнезащитных составов на установке типа ОТМ

В качестве полимерной матрицы использовали поливинилхлорид марки SG-5. В качестве наполнителя – древесную муку марки 180 (ДМ). В качестве пластификаторов – дибутилфталат и трибутилфосфат (ТБФ). Состав исследованных композитов: ПВХ – 100 мас. ч.; ДБФ – 15 мас. ч.; ТБФ – 10 мас. ч.; ДМ – 25 мас. ч. Содержание антипирена варьировалось в пределах от 0 до 11,8 % от массы композита.

Композиты получали методом вальцевания, затем из полученных листов вырезались стандартные образцы для испытаний на огнестойкость. При проведении испытания образец закрепляли в зажиме так, чтобы его продольная ось располагалась вертикально, а нижний конец находился на расстоянии 300 мм от слоя гигроскопической хирургической ваты площадью 50×50 мм и толщиной 6 мм. Затем образец поджигался с помощью газовой горелки и нагревался в течение 10 секунд. Результаты исследования представлены на рисунках 10 и 11.

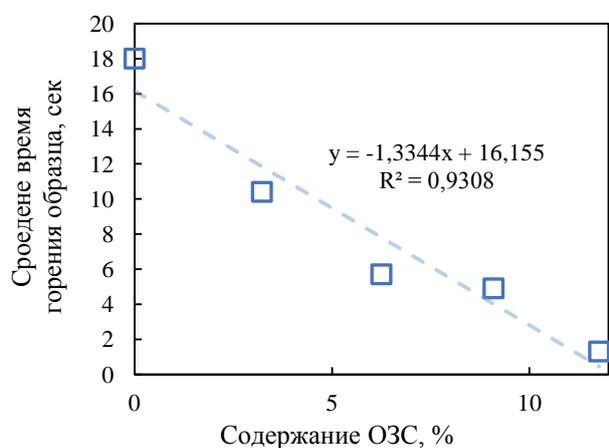


Рис. 10. Влияние содержания антипирена на среднее время горения образца после вынесения из пламени

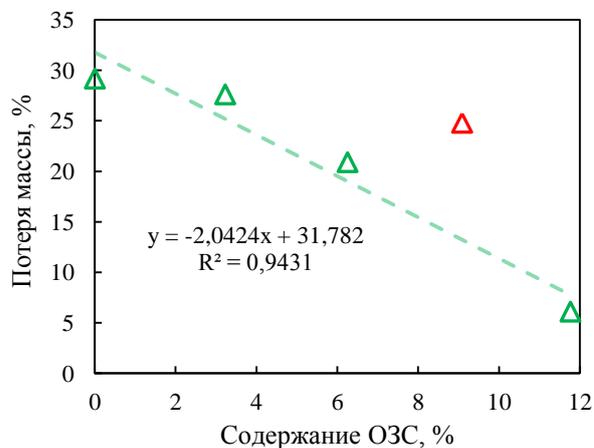


Рис. 11. Влияние содержания антипирена на и потерю после испытаний на огнестойкость

Введение антипирена, полученного из отходов ПЭТФ, в состав древесно-полимерных композитов на основе ПВХ значительно повышает их огнестойкость. Эффективность добавки подтверждена экспериментально: время горения образцов после воздействия пламени сокращается в 13,8 раза, а процент потери массы снижается. Оптимальное содержание антипирена составляет 9,3 мас. % – образцы с меньшей долей разрушаются при горении. Механизм защиты основан на разложении солей антипирена с образованием низкомолекулярных соединений, не поддерживающих горение, а также фосфорсодержащих соединений, которые способствуют курсообразованию и затрудняют горение. Это также снижает деструкцию ПВХ, что потенциально уменьшает количество токсичных продуктов сгорания и общую пожарную опасность материала. Таким образом результаты исследований подтвердили высокую эффективность антипиренов, полученных на основе продуктов деструкции ПЭТФ.

Пятая глава посвящена разработке технологии получения антипиренов для древесины и древесных композитов на основе продуктов аминолитиза ПЭТФ. Для утилизации отходов полиэтилентерефталата с одновременным получением азотфосфорсодержащих огнезащитных составов для древесины на основе продуктов аминолитиза полиэтилентерефталата и технической терефталевой кислоты в качестве деструктирующего агента использовался ПЭПА, что связано с его относительно небольшой ценой по сравнению с другими аминами, крупнотонажностью, высокой реакционной способностью и высокой эффективностью ОЗС на его основе.

Условия проведения реакции аминолитиза: массовое соотношение ПЭТФ : ПЭПА – 1:2, продолжительность реакции – 2 ч., температура – 160 °С, выход целевого продукта составил 98 %. Полученный состав стабилен при хранении, хорошо растворим в воде и совместим с ПАВ.

На основании проведенной работы были разработаны технические условия получения антипирена на основе продуктов аминолитиза ПЭТФ. Предложена технологическая схема получения антипирена (рис.11).

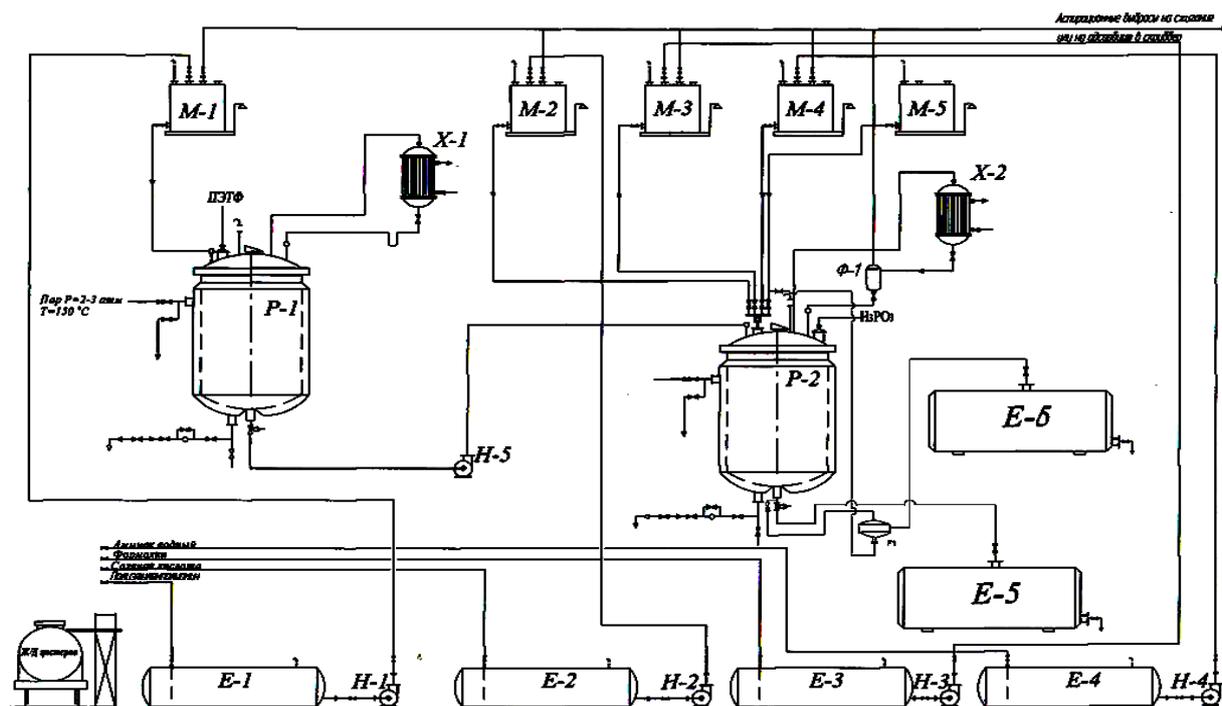


Рис. 12. Технологическая схема получения огнезащитного состава

Технологический процесс производства огнезащитного состава (антипирена) состоит из последовательных операций (рис. 11), основными из которых являются: подготовка сырья и материалов; получение продукта аминолитиза в реакторе P-1; получение продуктов фосфорилирования в реакторе P-2; выгрузка готового продукта. Нормы расхода исходных компонентов представлены в таблице 2.

По физико-химическим показателям полученный огнезащитный состав должен соответствовать нормам указанным в таблице 3. По степени воздействия на организм человека разработанный состав относится к IV

классу опасности (малоопасные вещества) и не оказывает токсического, мутагенного или раздражающего действия при применении по назначению. Он является негорючим, невзрывоопасным и водорастворимым средством, не выделяет вредных веществ в условиях эксплуатации и при воздействии высоких температур. Компоненты состава не образуют токсичных продуктов деструкции и не загрязняют воду или воздух.

Разработана инструкция по применению огнезащитного состава, включающая методы нанесения и пропитки древесины, нормы расхода и технологические режимы. Для обеспечения I группы огнезащитной эффективности по ГОСТ Р 53292–2009 установлен расход состава 150 г/м² при нанесении в два слоя. Было проведено сравнение с промышленным аналогом – Пирилаксом (таблица 4).

Таблица 2. Нормы расхода сырья на 1 кг и 1 т готового огнезащитного состава

Наименование	Расход сырья, кг	
	на 1 кг, кг	на 1т, кг
Полиэтилентерефталат	0,121	121,02
Полиэтиленполиамин	0,122	122,04
Соляная кислота	0,215	214,90
Фосфористая кислота	0,187	186,94
Формалин	0,161	161,33
Водный раствор аммиака	0,214	214,18
Итого	1,020	1020,41

Таблица 3. Физико-химические показатели огнезащитного состава

Наименование показателя	Норма	Метод испытания
1. Внешний вид	Прозрачная жидкость светло-коричневого цвета	Визуальный
2. Плотность, г/см ³	1,13-1,297	По ГОСТ 28513
3. Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с соплом 4 мм при температуре (20±2)°С, с	10-12	По ГОСТ 8420
4. Концентрация водородных ионов (рН)	7	По п.5.8
5. Огнезащитная эффективность при расходе, г/м ² не менее: – Для I группы огнезащитной эффективности – Для II группы огнезащитной эффективности	150 100	По ГОСТ Р 53292-2009

Таблица 4. Сравнение стоимости обработки огнезащитными составами

Факторы	Базовый (Пирилакс)	Разработанный (ПЭТФ–ПЭПА)
Цена на огнезащитный состав, руб./кг	170	45 руб./кг
Расход огнезащитного состава, кг/м ²	0,28	0,15
Стоимость покрытия 1 м ² , руб.	47,6	6,75

Разработанный огнезащитный состав отличается в 3,8 раза меньшей себестоимостью по сравнению с промышленным аналогом и почти вдвое меньшим расходом, что обеспечивает снижение стоимости покрытия более чем в семь раз при сохранении требуемой огнезащитной эффективности.

Таким образом, разработан технологический процесс получения азотно-фосфорсодержащего огнезащитного состава на основе продуктов аминолитиза отходов ПЭТФ с последующим фосфорилированием. Определены оптимальные условия синтеза и подготовлена инструкция по применению состава для поверхностной и глубинной обработки древесины. Проведённая технологическая и экономическая оценка показала его высокую эффективность, экологическую безопасность и экономическую целесообразность использования.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана и научно обоснована методика двухстадийной переработки отходов ПЭТФ, включающая его аминолитиз алифатическими ди- и полиаминами с последующим фосфорилированием продуктов реакции по Кабачнику-Филдсу. С применением комплекса методов (ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия) подтверждены строение и состав полученных продуктов, что позволило установить факт образования целевых диамидов терефталевой кислоты.

2. Впервые синтезированы и комплексно охарактеризованы азот- и фосфорсодержащие огнезащитные составы на основе продуктов аминолитиза ПЭТФ. Установлено, что разработанные композиции обладают высокой огнезащитной эффективностью, соответствующей I группе по ГОСТ Р 53292-2009, при расходе 150 г/м².

3. Установлен механизм огнезащитного действия разработанных составов. Методами синхронного термического анализа, совмещенного с газовой масс-спектрометрией, доказано, что антипирены модифицируют процесс термического разложения древесины: интенсифицируют коксообразование и способствуют выделению негорючих газов. Это приводит к увеличению числа стадий деструкции с двух до трех и снижению экзотермического теплового эффекта в 4,5 раза.

4. Показана высокая эффективность применения полученных антипиренов для древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида. Установлено, что введение 9,3–11,8 мас. % антипирена позволяет снизить время самостоятельного горения образцов в 13,8 раза и существенно уменьшить потерю массы при термоокислительной деструкции.

5. Разработана технология переработки отходов ПЭТФ в ценные продукты: огнезащитный состав и техническую терефталевую кислоту. Подготовлен полный пакет технической документации для реализации проекта.

6. Технология успешно прошла опытно-промышленную апробацию на производственной площадке ООО «Территория» (г. Москва), в ходе которой были подтверждены ее эффективность, стабильность параметров получаемого продукта и готовность к внедрению в серийное производство.

7. Техничко-экономическое обоснование подтвердило высокую конкурентоспособность разработки. Установлено, что себестоимость полученного огнезащитного состава в 3,8 раза ниже, а стоимость обработки

одного квадратного метра поверхности более чем в 7 раз ниже, чем у промышленного аналога, при сохранении высшего уровня огнезащитной эффективности.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. **Красильникова, М. А.** Исследование эффективности комплексных огнезащитных пропиточных составов для древесины / М.А. Красильникова, А.А. Баев, М.Н. Тухбатулин, А.Е. Шкуро, А.В. Артемов // Системы. Методы. Технологии. – 2025. – № 2 (66). – С. 115-122.
2. Баев А.А., Исследование огнестойкости древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида с добавками бромированного карданолсодержащего новолака / А. А. Баев, А. Е. Шкуро, О. Ф. Шишлов, **М. А. Красильникова** // Деревообрабатывающая промышленность. – 2025. – № 2. – С. 86-94.
3. **Красильникова, М. А.** Получение огнестойких древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида / М. А. Красильникова, А. А. Баев, А. Е. Шкуро // Деревообрабатывающая промышленность. – 2025. – № 1. – С. 45-52.
4. **Красильникова, М. А.** Исследование продуктов разложения древеснонаполненного ПВХ с антипиреном, полученным аминоллизом ПЭТФ / М. А. Красильникова, А. А. Баев, М. Н. Тухбатулин [и др.] // Леса России и хозяйство в них. – 2025. – № 4(95). – С. 197-205.

В статьях, материалах и тезисах конференций:

5. **Красильникова, М. А.** Сравнительная оценка огнезащитных свойств фосфорсодержащих антипиренов на основе продуктов аминоллиза полиэтилентерефталата / М.А. Красильникова, В.М. Балакин, А.В. Стародубцев, С.Н. Пазникова, Т.И. Ахметов, Д.В. Целоусов, М.И. Смольников // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. –Т. 22. №4. – С.29-31.
6. **Красильникова, М. А.** Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминоллиза диаминами и полиаминами/ М.А. Красильникова, В.М. Балакин, А.В. Стародубцев [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. – 2012.-Т.21. №2. – С.27-30.
7. **Красильникова, М. А.** Химические методы утилизации полиэтилентерефталата / М.А. Красильникова, В.М. Балакин, А.В. Стародубцев // Пластические массы: обзор-2013. №1– С. 57-64.
8. **Красильникова, М. А.** Структура и свойства продуктов аминоллиза сложных гетероцепных полиэфиров / М.А. Красильникова, В.М. Балакин, А.В. Стародубцев // Всероссийская конференция «Органический синтез: химия и технология» – Екатеринбург: ИОС УРО РАН. – 2012. – УЗ.
9. **Красильникова, М. А.** Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминоллиза ПЭТФ / М.А. Красильникова, В.М. Балакин, А.В. Стародубцев // Актуальные проблемы органического синтеза и анализа. Сборник статей. – Екатеринбург, 2012.–С.197-203
10. **Красильникова, М. А.** Изучение реакции аминоллиза полиэтилентерефталата алифатическими ди- и полиаминами / М.А. Красильникова, В.М. Балакин // 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. – С. 39.
11. Балакин, В.М. Изучение реакции аминоллиз полиэтилентерифталата алифатическими поли- и ди- аминами /В.М. Балакин, **М. А. Красильникова**, А.В. Стародубцев // Тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции, посвящённой посвященная 100-летию со дня рождения А.А. Тагер УрГУ им. А.М. Горького, Екатеринбург 2012.– С.15-16.

12. **Красильникова, М. А.** Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиэтилентерефталата алифатическими ди- и полиаминами / М.А. Красильникова, В.М. Балакин, А.В. Стародубцев // XXIV Российской молодежной научной конференции, посвященной 170-летию открытия химического элемента рутений. УрГУ им. А.М. Горького, Екатеринбург 2014 – С. 55-56.

13. **Красильникова, М. А.** Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиэтилентерефталата алифатическими ди- и полиаминами / М.А. Красильникова, В.М. Балакин // Техническая химия от теории к практике: материалы VI Всероссийской конференции с международным участием. Институт технической химии УрО РАН – г. Пермь 2016г.– С.191-195.

14. **Красильникова, М. А.** Синтез и свойства огнезащитных составов на основе продуктов аминолита полиэтилентерефталата/ М.А. Красильникова, В.М. Балакин, А.В. Стародубцев, А.П. Киселёва // Сборник материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи. Казань – 2010г. С. 83.

15. **Красильникова, М. А.** Получение и свойства огнезащитных составов на основе продуктов аминолита полиэтилентерефталата/ М.А. Красильникова, В.М. Балакин, А.В. Стародубцев, А.П. Киселёва // Труды VI Международной конференции. Полимерные материалы пониженной горючести. Вологда – 2011г.– С. 125-126.

16. **Красильникова М. А.** Огнезащитный состав для древесины на основе продуктов аминолита полиэтилентерефталата. / М.А. Красильникова, В.М. Балакин, А.В. Стародубцев, С.Н. Пазникова, А.А. Кректунов // Материалы конференции и школы. Безопасность критических инфраструктур и территорий. Екатеринбург, 2009.– С. 233-234.

17. Балакин, В.М. Фосфорсодержащие замедлители горения древесины на основе продуктов аминолита сложных гетероцепных полиэфиров/ В.М. Балакин, А.В. Стародубцев, **М.А. Красильникова**, Киселева А. П. // Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов. 2011г. – Санкт-Петербург. – С.230-232.

18. Балакин, В.М. Азотфосфорсодержащие огнезащитные составы на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата алифатическими ди-и полиаминами / В.М. Балакин, **М.А. Красильникова** // Сборник тезисов докладов V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров г. Волгоград 2015г. – С.218.

19. **Красильникова, М.А.** Замедлители горения для древесины на основе продуктов химической деструкции полиэтилентерефталата / М.А. Красильникова, В.М. Балакин, С.Н. Пазникова // Техносферная безопасность. 2015. № 4 (9). – С. 61-65.

20. **Красильникова, М. А.** Огнезащитные составы на основе продуктов аминолита полиэтилентерефталата алифатическими аминами/ М.А. Красильникова, А.В. Стародубцев, А.П. Киселёва, В.М. Балакин // Формирование регионального лесного кластера: социально-экономические и экологические проблемы и перспективы лесного комплекса. Материалы VIII международной научно-технической конференции Екатеринбург, 2011 – С.136-137.

21. **Красильникова, М. А.** Огнезащитные составы на основе продуктов аминолита полиэтилентерефталата. / М.А. Красильникова, А.В. Стародубцев, А.П. Киселёва, В.М. Балакин // Материалы VII Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России». – Екатеринбург, 2011. –Ч.2. – С. 214-216.

22. Балакин, В.М. Структура и свойства продуктов аминолита ПЭТФ алифатическими аминами / В.М. Балакин, **М.А. Красильникова**, А.В. Стародубцев, А.В. Кычанов // Тезисы IX международной научно-технической конференции «Лесные технопарки – дорожная карта инновационного лесного комплекса: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса. №1 (44) 2013 г.– С.118-120.

23. **Красильникова, М. А.** Структура и свойства продуктов аминолита ПЭТФ алифатическими аминами / М. А. Красильникова, В. М. Балакин // Леса России и хозяйство в них / УГЛТУ – 2013. – 1 (44). – С. 118–120.

24. **Красильникова, М. А.** Замедлители горения для древесины на основе продуктов аминнолиза полиэтилентерефталата алифатическими аминами / М.А. Красильникова, В.М. Балакин // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. Воронеж, 2016 – С. 238-241.

25. **Красильникова, М. А.** Антипирены для древесины на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата алифатическими ди-и полиаминами. / М.А. Красильникова, В.М. Балакин // Сборник статей по материалам VII всероссийской научно-практической конференции с международным участием Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. Воронеж, 2012 – С. 291-293.

26. **Красильникова, М. А.** Фосфорсодержащие антипирены для древесины / М.А. Красильникова, В.М. Балакин, О.В. Беззапонная // Материалы Дней науки с международным участием (3-7 декабря 2018 г.), посвященных 90-летию со дня образования Уральского института ГПС МЧС России. – Екатеринбург, 2019.—Ч.1– С. 92 – 94.

27. **Красильникова, М. А.** Химическая деструкция полиэтилентерефталата алифатическими аминами. / М.А. Красильникова, В.М. Балакин // Сборник тезисов докладов VI Всероссийской конференции с международным участием. «Техническая химия. От теории к практике». Институт технической химии УрО РАН – г. Пермь 2019г.– С.39.

28. **Красильникова, М. А.** Фосфорсодержащие антипирены для древесины на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата алифатическими аминами / М.А. Красильникова, В.М. Балакин // Сборник тезисов докладов IX Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» Минск – 2019г. – С. 107–109.

29. **Красильникова, М. А.** Изучение термолиза огнестойких древесно-полимерных композитов / М.А. Красильникова, О.В. Беззапонная, А. А. Баев., А.Е. Шкуро [и др.] // Сборник научных трудов XXVII Международной научно-практической конференции «Современные проблемы обеспечения безопасности» Екатеринбург – С. 56–60.

30. Баев, А. А. Повышение огнестойкости древесно-полимерных композитов на основе ПВХ / А. А. Баев, **М. А. Красильникова**, М. Н. Тухбатулин [и др.] // Современные проблемы обеспечения безопасности: Сборник материалов XXVII Международной научно-практической конференции, Екатеринбург, 24–25 апреля 2025 года. – Екатеринбург: Уральский институт ГПС МЧС России, 2025. – С. 22-25.

Свидетельства о регистрации программы для ЭВМ:

31. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025690980 Российская Федерация. Определение параметров огнестойкости древесно-полимерных композитов на основе ПВХ : заявл. 01.10.2025 : опубл. 12.11.2025 / А. Е. Шкуро, Т. В. Якубова, **М. А. Красильникова**, А. А. Баев ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уральский государственный лесотехнический университет"

Отзывы на автореферат с заверенной подписью и указанием фамилии, имени, отчества, почтового адреса, наименования организации, должности и ученой степени (с указанием шифра специальности, по которой была защищена диссертация) лица, составившего отзыв, просим направлять по адресу: 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37, УГЛТУ, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.424.01, e-mail:d21228102@yandex.ru

Подписано в печать _____. Объем 1,0 авт.л. Заказ № _____. Тираж 100
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.
ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет».
Сектор оперативной полиграфии РИО