

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации**  
**ФГБОУ ВО**  
**«УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

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**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени кандидата технических наук**

**Научный руководитель:**  
**доктор технических наук,**  
**доцент Шкуро А. Е.**

**Екатеринбург, 2026**

## СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ .....	2
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	5
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР .....	10
1.1 Древесина как конструкционный и экологически значимый материал .....	10
1.1.1. Статистические данные и региональная динамика применения древесины .....	11
1.1.2. Современные технологии обработки: клеёный брус, LVL и CLT .....	12
1.1.3. Устойчивое развитие, импортозамещение и биоэкономика .....	13
1.1.4. Пожарная опасность деревянных конструкций .....	14
1.2. Глобальная проблема пластикового загрязнения.....	16
1.2.1. Масштабы отходов пластмасс и переработка в России .....	16
1.2.2. Меры по сбору и утилизации ПЭТФ .....	18
1.3. Переработка полиэтилентерефталата.....	19
1.3.1. Гидролиз .....	21
1.3.2. Алкоголиз.....	26
1.3.3. Гликолиз .....	29
1.3.4. Аминолиз .....	33
Выводы по аналитическому обзору .....	40
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	42
2.1. Характеристика использованных в работе материалов.....	42
2.2. Методики проведения эксперимента.....	43
2.2.1. Методика аминализа ПЭТФ алифатическими ди- и полиаминами .....	43
2.2.2. Методика фосфорилирования продуктов аминализа ПЭТФ .....	44
2.2.3. Методика получения огнезащитного состава .....	44
2.3. Методы исследования продуктов аминализа ПЭТФ .....	44
2.3.1. Определение химического строения продуктов аминализа ПЭТФ .....	44
2.3.2. Определение химического строения продуктов аминализа ПЭТФ методом газожидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектрометрией.....	45
2.3.3. Определение условной вязкости состава на вискозиметре ВЗ-4.....	45
2.3.4. Определение содержания сухих веществ.....	45
2.3.5. Определение pH .....	46
2.3.6. Определение плотности .....	46

2.3.7. Определение аминного числа .....	46
2.3.8. Термический анализ .....	47
2.4. Оценка огнезащитной эффективности огнезащитных составов.....	48
2.4.1. Методики нанесения огнезащитных покрытий и пропитки древесины .....	48
2.4.2. Определение эффективности огнезащитных составов для древесины.....	48
2.4.3. Методика получения полимерных композитов .....	50
2.4.4. Определения огнестойкости полимерных композитов .....	50
3. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ АМИНОЛИЗА ПЭТФ АЛИФАТИЧЕСКИМИ ДИ - И ПОЛИАМИНАМИ .....	53
3.1. Анализ продуктов аминнолиза дихлорангидрида терефталевой кислоты алифатическими аминами.....	53
3.2. Изучение продуктов деструкции ПЭТФ .....	55
3.3. Изучение продуктов деструкции ПЭТФ гексаметилендиамином .....	58
3.4. Изучение продуктов деструкции ПЭТФ диэтилентриамином.....	62
3.5. Синтез ОЗС, содержащих группировки $\alpha$ -метиленфосфоновых кислот .....	65
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИПИРЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ АМИНОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА... ..	68
4.1. Оценка эффективности огнезащитных составов для древесины на основе продуктов аминнолиза ПЭТФ.....	68
4.2. Изучение свойств огнезащитных составов, содержащих соли $\alpha$ - метиленфосфоновых кислот .....	69
4.3. Эффективность комплексных огнезащитных составов для древесины, содержащих антипирены на основе продуктов аминнолиза и фосфорилирования ПЭТФ.....	74
4.4. Исследование огнестойкости древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида, модифицированных продуктами аминнолиза и фосфорилирования ПЭТФ.....	79
5. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ АМИНОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА.....	88
5.1. Технология производства огнезащитного состава.....	88

5.1.1. Стадия аминлиза .....	90
5.1.2. Стадия фосфорилирования.....	91
5.1.3. Стадия нейтрализации.....	91
5.1.4. Завершающая стадия производства .....	91
5.2. Материальный баланс производства.....	92
5.3 Контроль производства, экологическая безопасность и охрана труда .....	95
5.4. Инструкция по технологии применения огнезащитного состава.....	101
5.4.1. Общие положения.....	101
5.4.2. Транспортирование и хранение.....	102
5.4.3. Подготовка материалов из древесины к обработке составом .....	102
5.4.4. Огнезащитная обработка древесины .....	103
5.4.5 Требования по технологии обработки.....	103
5.4.6. Методы контроля .....	103
5.4.7. Требования техники безопасности.....	105
5.4.8. Требования охраны окружающей среды .....	105
5.5. Расчет экономической эффективности применения ОЗС .....	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	111
СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ.....	113
СПИСОК ИСТОЧНИКОВ.....	118
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....	130
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 .....	131
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 .....	132
ПРИЛОЖЕНИЕ 4 .....	133
ПРИЛОЖЕНИЕ 5.....	134

## 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  $\alpha$ -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 аминолиза 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 антипи-

рена, а также в научном обосновании применения аммонийных солей  $\alpha$ -метиленфосфоновых 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 повторяемости, 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 Между-

народной 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, M. 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

# 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

## *1.1 Древесина как конструкционный и экологически значимый материал*

Древесина остаётся одним из наиболее традиционных и универсальных строительных материалов. Ещё в эпоху древних цивилизаций она использовалась для возведения жилищ, храмов и кораблей. В XXI в. интерес к дереву усилился из-за требований устойчивого развития, импортозамещения и желания снизить углеродный след строительной отрасли.

Древесина – анизотропный материал: её свойства зависят от направления волокон. Средняя прочность при сжатии вдоль волокон составляет около 50 МПа при содержании влаги 12 %, поперёк волокон она примерно в десять раз меньше. Прочность на растяжение вдоль волокон достигает 130 МПа, что в 20 раз превосходит прочность на растяжение поперёк волокон. Благодаря низкой плотности ( $\sim 500 \text{ кг/м}^3$ ) древесина обеспечивает высокое соотношение прочности к массе; для сравнения, плотность стали –  $7\,800 \text{ кг/м}^3$ , бетона –  $2\,400 \text{ кг/м}^3$ . Это позволяет уменьшить вес конструкций, облегчить транспортировку и снизить нагрузки на фундамент. При правильной обработке древесина проявляет долговечность и способность выдерживать удары и динамические нагрузки [1].

Физические свойства древесины тесно связаны с влажностью. Связанная и свободная влага обуславливают плотность и изменяемость формы, поэтому при испытаниях учитывают влажность образцов. Благодаря пористой структуре древесина обладает хорошей тепло- и звукоизоляцией; она образует меньше «мостов холода», чем сталь и бетон, и обеспечивает комфортный микроклимат внутри зданий. Её теплопроводность почти в десять раз ниже, чем у бетона, а сравнительно низкая теплоёмкость обеспечивает быстрое прогревание помещений [2].

Экологические и химические свойства дерева делают его привлекательным для устойчивого строительства. Древесина – возобновляемый ресурс; при её переработке затрачивается мало энергии, а готовая конструкция накапливает углерод, снижая общий углеродный след здания. Отдельные виды инженерной древесины имеют отрицательный углеродный след: при росте дерева связывают  $\text{CO}_2$ , и этот углерод остаётся в материале на протяжении десятилетий. В отличие от цемента,

производство которого даёт около 7 % глобальных выбросов парниковых газов, древесина требует значительно меньших энергетических затрат и не нуждается в добыче минералов с высоким содержанием углерода [3].

Эстетические качества дерева и его способность поддерживать благоприятный микроклимат приводят к снижению затрат на отделку, обогрев и кондиционирование. В деревянных домах поддерживается баланс температуры и влажности; материал приятно воспринимается в жару и холод, легко обрабатывается и соединяется различными способами. При правильной защите от влаги и огня долговечность деревянных конструкций может достигать столетий. Современные методы пропитки и отделки позволяют улучшить огнестойкость: в массивах древесины горение происходит управляемо и медленно, что обеспечивает более предсказуемое поведение при пожаре.

#### *1.1.1. Статистические данные и региональная динамика применения древесины*

*Россия.* Сектор деревянного домостроения демонстрирует устойчивый рост. В 2023 г. объём деревянного строительства увеличился на 20 %, достигнув 17 млн м<sup>3</sup> (на 67 % больше уровня 2019 г.). Доля деревянных домов в индивидуальном жилищном строительстве составила 29 %, что на 4,1 % выше, чем годом ранее. Популярность обусловлена скоростью возведения, разнообразием технологий (каркасные, панельные, бревенчатые дома), возможностью строительства без тяжёлой техники и экологичностью. Параллельно Россия наращивает экспорт: только в Китай в 2023 г. было поставлено 14,5 млн м<sup>3</sup> пилопродукции – более половины общего объёма экспорта древесины.

*Европа.* Здесь традиционно преобладают камень, сталь и бетон, и доля древесины в строительстве не превышает 5 %. Однако в Финляндии она достигает почти 50 %, что связано с ресурсной базой и культурой лесопользования. Массовая инженерная древесина (CLT, LVL, клеёный брус) занимает 0,5–1 % рынка, но имеет большой потенциал роста благодаря декарбонизационной политике ЕС. В Финляндии и Швеции активно строятся многоэтажные здания из CLT с расчётным сроком службы до 200 лет.

*Азия.* В ряде стран развиваются программы «зелёного строительства» с акцентом на местные материалы. В Индии и Индонезии востребованы бамбук и переработанная древесина. Лидером экспорта остаётся Вьетнам: в первом полугодии 2024 г. экспорт древесной продукции составил 7,4 млрд долл. (+22,2 % к 2023 г.). Основные позиции – каркасная мебель, щепка и мебель для жилых помещений. При этом внутренняя заготовка древесины выросла на 6,6 %, а импорт увеличился на 21,7 %, что отражает высокий спрос на сырьё.

*Латинская Америка.* Древесина здесь широко используется в строительстве. В Коста-Рике в 2023 г. почти 26 % переработанной древесины направлено в стройотрасль, преимущественно на доски, опалубку и конструкционные элементы. В Аргентине в 2021 г. заготовлено свыше 14 млн т древесины, из которой 74 % пошло на механическую переработку. Экспорт продукции в 2022 г. составил 800 млн долл., тогда как импорт превысил 1,7 млрд долл., что указывает на потенциал импортозамещения. В Мексике деревянные дома популяризируются как экологичная и энергоэффективная альтернатива бетону и стали [4-7].

### *1.1.2. Современные технологии обработки: клеёный брус, LVL и CLT*

Клеёный брус – композиция из нескольких досок, склеенных по длине и толщине. Такая технология снижает влияние природных дефектов, повышает прочность и стабильность формы. В сельскохозяйственных постройках он используется для трёхшарнирных рам без внутренних колонн, сочетая лёгкость и гибкость конструкций.

LVL (*Laminated Veneer Lumber*) – многослойный брус из шпона хвойных пород. Он обладает стабильной геометрией и примерно вдвое прочнее обычных пиломатериалов, сравним по прочности с металлоконструкциями. Высокая несущая способность и огнестойкость позволяют перекрывать пролёты 6–10 м без промежуточных опор, ускоряя строительство и снижая потребность в тяжёлой технике. Прочность обеспечивается склеиванием шпона фенолформальдегидной смолой в шахматном порядке.

CLT (*Cross Laminated Timber*) – перекрёстно склеенные панели, появившиеся в Европе в 1990-х, а в России с 2015 г. Применяются как в малоэтажных домах,

так и в высотных зданиях и мостах. Панели обладают высокой прочностью (выдерживают землетрясения до 7,5 балла), огнестойкостью (при нагреве одной стороны панели до 1200 °С противоположная нагревается лишь на 10 °С), точной геометрией и долговечностью (гарантии европейских производителей – до 200 лет). CLT легко монтируются, обеспечивают тепло- и звукоизоляцию и рассматриваются как перспективный материал для импортозамещения в российском строительстве [8-10].

### *1.1.3. Устойчивое развитие, импортозамещение и биоэкономика*

Современное строительство должно учитывать углеродный след на всех этапах жизненного цикла здания. Строительный сектор даёт около 40 % глобальных выбросов CO<sub>2</sub>, из которых 11 % связано с производством материалов. Особенно энергоёмки цемент и сталь: на них приходится до 7–9 % мировых выбросов. В отличие от них древесина обладает отрицательным углеродным балансом: деревянные конструкции аккумулируют углерод и позволяют снизить использование энергоёмких материалов, что соответствует целям Парижского соглашения по сокращению выбросов к 2030 г.

Для России применение древесины имеет не только экологическое, но и стратегическое значение. Страна располагает крупнейшими лесными ресурсами и способна производить собственные инженерные материалы, снижая зависимость от импорта. Доля деревянных домов в индивидуальном строительстве уже достигла 29 %, а рынок CLT развивается быстрыми темпами. Аналогичные тенденции наблюдаются в Латинской Америке и Азии: в Коста-Рике четверть переработанной древесины используется в строительстве, в Аргентине дисбаланс экспорта и импорта подчёркивает необходимость развития местной переработки, а Вьетнам активно наращивает экспорт древесных изделий.

Инженерные древесные материалы (клеёный брус, LVL, CLT) позволяют строить многоэтажные здания и крупнопролётные сооружения, сопоставимые по прочности с железобетоном и сталью. При этом древесина обладает низкой плотностью, высоким отношением прочности к массе, естественной тепло- и звукоизоляцией, требует меньше энергии при производстве и легко перерабатывается.

Таким образом, древесина сочетает традиционные качества с инновационными технологиями, выступая ключевым материалом для устойчивого развития, снижения углеродного следа и импортозамещения в строительной отрасли [11-15].

#### *1.1.4. Пожарная опасность деревянных конструкций*

Древесина традиционно занимает особое место в строительстве благодаря её экологичности, лёгкости обработки и эстетическим качествам. Однако вместе с достоинствами данный материал обладает существенным недостатком – высокой горючестью. Согласно классификации пожарной опасности строительных материалов, древесина и изделия на её основе относятся к пожароопасным материалам (класс К3), что требует применения специальных мер защиты при проектировании и эксплуатации зданий [16].

Механизм возгорания древесины обусловлен её органической природой. При нагреве выше 200–250 °С начинается термическое разложение целлюлозы и лигнина, сопровождающееся выделением горючих газов. При достижении температуры около 350 °С возможен процесс самовоспламенения [17]. Отсутствие внутренних преград (каменных стен или бетонных перекрытий) в деревянных зданиях способствует быстрому распространению огня, а низкий предел огнестойкости элементов конструкции приводит к их разрушению в течение первых десятков минут пожара [18].

Проблема пожаров в жилом фонде России напрямую связана с широким использованием деревянных домов, особенно в малоэтажном секторе. По данным МЧС России, до 70 % всех пожаров в стране происходит именно в жилом секторе, и около 80 % случаев гибели людей приходится на возгорания в жилых домах [19]. Существенная часть этих происшествий связана с деревянным фондом. В регионах с преобладанием деревянной застройки доля пожаров особенно велика. Так, в Ямало-Ненецком автономном округе за 7 месяцев 2017 г. 71 из 105 зарегистрированных пожаров в жилье произошёл в деревянных домах [20].

Рост интереса к современному деревянному домостроению (в том числе применению клеёных конструкций и малоэтажных деревянных комплексов) усиливает требования к пожарной безопасности. По данным профильных исследова-

ний, доля деревянного жилья в индивидуальном жилищном строительстве России превышает 25 % и имеет тенденцию к увеличению [21]. Это означает, что риск пожаров в деревянных строениях остаётся актуальным фактором для строительной отрасли и надзорных органов.

Для снижения пожароопасности применяются как химические, так и конструктивные методы защиты. Наиболее распространены антипирены и огнезащитные пропитки, которые увеличивают предел огнестойкости до 45–60 минут, позволяя древесине соответствовать требованиям классов огнестойкости [16]. Эффективными считаются вспучивающиеся покрытия, образующие теплоизолирующий слой при воздействии высокой температуры [22].

Кроме химической обработки, важную роль играют конструктивные мероприятия: увеличение сечения несущих элементов, защита деревянных поверхностей негорючими облицовочными материалами (гипсокартон, цементно-стружечные плиты), а также устройство противопожарных рассечек в пустотах перекрытий [23]. Современные исследования показывают, что при правильной обработке древесина обугливается равномерно, образуя защитный слой, замедляющий дальнейшее разрушение конструкции и повышающий прогнозируемость её поведения в условиях пожара [21].

Проблема огнестойкости деревянных зданий находит отражение в нормативных документах и научных исследованиях. Действующие строительные нормы и ГОСТы (например, ГОСТ 30244–94, ГОСТ Р 53292–2009) регламентируют методы испытаний древесины на горючесть и требования к огнезащите [16]. ВНИИПО МЧС России регулярно проводит эксперименты по исследованию поведения деревянных конструкций при пожаре, включая многоэтажные здания на основе клеёной древесины [22]. Отечественные исследователи отмечают, что нормативная база всё ещё требует актуализации для учёта новых технологий в деревянном домостроении, в частности широкого применения CLT и LVL [23].

Таким образом, высокая пожарная опасность древесины остаётся одной из главных проблем деревянного домостроения. Российская статистика свидетельствует о значительной доле пожаров именно в деревянных домах, что требует системного подхода к обеспечению пожарной безопасности. Применение современ-

ных огнезащитных составов, конструктивных решений и строгого соблюдения нормативных требований позволяет снизить риск возгорания, но не устраняет его полностью. Для дальнейшего развития деревянного строительства необходимо сочетать традиционные достоинства древесины с комплексом мер пожарной защиты, включая развитие нормативной базы, внедрение инновационных технологий огнезащиты и ужесточение контроля качества строительства.

### *1.2. Глобальная проблема пластикового загрязнения*

Пластиковое загрязнение стало одной из самых острых экологических проблем XXI века. Ежегодно в мире производится около 430 млн тонн пластмасс, и значительная их часть превращается в отходы. По оценкам ООН, десятки миллионов тонн пластикового мусора ежегодно неправильно утилизируются – попадают на свалки, сжигаются или разносятся в окружающую среду. Лишь небольшая доля пластика идет на переработку, остальное накапливается в экосистемах. В этих условиях особое внимание уделяется видам пластмасс, которые вносят наибольший вклад в загрязнение.

Одним из основных загрязнителей окружающей среды признан полиэтилен-терефталат (ПЭТФ) – термопластичный полиэфир, широко используемый для производства бутылок, упаковки и синтетических волокон. Благодаря прочности, легкости и химической стойкости ПЭТФ стал популярным материалом для пищевой тары и текстиля. Однако эти же качества в сочетании с массовым потреблением приводят к накоплению огромных объемов отходов ПЭТФ. Например, одноразовые ПЭТ-бутылки после использования часто выбрасываются, превращаясь в трудноразлагаемый мусор. По оценкам, только за 2016 год в мире было произведено 21,4 млн тонн ПЭТ-сырья для выпуска более 550 млрд бутылок. Общий же объем применения ПЭТ (включая волокна) измеряется десятками миллионов тонн ежегодно, что делает его одним из самых распространенных полимеров.

#### *1.2.1. Масштабы отходов пластмасс и переработка в России*

Большие объемы производства ведут к сопоставимо большим объемам отходов. Отходы ПЭТФ становятся заметной частью пластикового мусора на поли-

гонах и в природной среде. Так, ежегодно в мире собираются и перерабатываются лишь около половины образующихся ПЭТ-отходов. Для примера: отходы только от использования ПЭТ-волокон и нитей оцениваются в ~2,5 млн тонн в год. В 2016 году во всем мире суммарно было собрано порядка 11,2 млн тонн ПЭТ-бутылок для переработки— значительная величина, но все же меньшая относительно объема потребления.

Россия также столкнулась с проблемой растущего пластикового мусора. По данным статистики, россияне ежегодно потребляют около 5,5 млн тонн пластмасс различного назначения. Основную часть короткоживущих пластиков составляют упаковочные материалы, прежде всего бутылки, пакеты и прочая тара. Из ~50 млн т твердых коммунальных отходов (ТКО), образующихся в стране за год, лишь около 3,2 млн т передается на утилизацию, и из них ~0,9 млн т приходится на пластик (преимущественно упаковку). Таким образом, порядка 20% пластиковых отходов в России вовлекается в переработку, а остальное либо находится в длительном пользовании, либо вывозится на полигоны.

Особо выделяются ПЭТ-бутылки как наиболее собираемый и перерабатываемый вид пластикового мусора. Благодаря налаженным технологиям и спросу со стороны переработчиков, именно бутылочный ПЭТ считается самым популярным вторсырьем. Сейчас в России собирается и отправляется на переработку примерно 25% образующихся ПЭТ-отходов, что в абсолютном выражении составляет около 210 тыс. тонн в год. Это значительно выше, чем по другим видам пластика (для сравнения: перерабатывается лишь ~20% отходов полиэтилена высокой плотности и ~10% полипропилена).

Несмотря на относительно высокий процент сбора ПЭТ, в абсолютных цифрах объем непереработанных ПЭТ-отходов всё ещё велик. Например, в 2016 году в России было использовано порядка 600 тыс. тонн ПЭТФ только для производства тары, а к 2023 году потребление ПЭТ полимера выросло до 912 тыс. тонн в год. В то же время уровень сбора ПЭТ-бутылок долгое время оставался на уровне ~25%, и лишь около 160–210 тыс. тонн из них ежегодно возвращаются во вторичный оборот. Остальное отправляется на свалки или рассеивается в окружающей среде, пополняя ряды пластиковых загрязнителей [24-25].

### *1.2.2. Меры по сбору и утилизации ПЭТФ*

В последние годы в России предпринимаются шаги для сокращения пластикового загрязнения, связанные с улучшением системы сбора и переработки отходов. С 2016 года введен механизм расширенной ответственности производителей (ФЗ №458), обязывающий изготовителей и импортеров обеспечивать утилизацию определенной доли выпускаемой ими упаковки или платить экологический сбор. Для ПЭТ-тары норматив утилизации был установлен на уровне 25%, стимулируя бизнес вкладываться в сбор бутылок. Этот закон призван ускорить внедрение раздельного сбора мусора, в том числе установку специальных контейнеров для пластиковых бутылок в жилых кварталах. Предполагалось, что такие меры повысят объемы собираемого ПЭТ-сырья с прежних ~25% хотя бы до 35–45%. Хотя достичь европейских (~55%) или китайских (~80%) показателей сразу сложно, ситуация постепенно улучшается. Уже появились компании, устанавливающие сеть контейнеров для сбора ПЭТ-бутылок, и запускаются новые заводы по переработке пластмасс.

По данным индустрии, число предприятий, перерабатывающих ПЭТФ, в России растет. Вторичное сырье ПЭТ (флекс, гранулят) пользуется высоким спросом: из него выпускают полиэфирное волокно для текстиля, пленки, новую тару и др. Например, в 2023 году отечественными заводами было произведено рекордные 656 тыс. тонн первичного ПЭТ-гранулята, а остальной спрос рынка (еще ~256 тыс. т) покрывался импортом. Рост внутреннего производства и наличие перерабатывающих мощностей создают предпосылки для увеличения доли утилизации ПЭТФ. При достаточном объеме сбора вторсырья переработка этого полимера может перейти к модели замкнутого цикла, когда из старых бутылок делают новые или другие полезные продукты [26-27].

Помимо традиционного рециклинга в новые бутылки или волокно, ПЭТ-отходы рассматриваются как перспективное сырье для создания других материалов, например специальных добавок и покрытий. Одно из инновационных направлений – получение из ПЭТФ антипиренов (огнезащитных веществ).

Современные исследования показывают, что химически переработанный ПЭТ можно использовать при синтезе полимерных композиций с повышенной ог-

нестойкостью. Так, существуют технологии глубокой переработки ПЭТ-бутылок в полиолы, из которых затем получают пенополиуретаны с добавками антипиренов [28]. Созданные таким образом вспененные материалы демонстрируют улучшенную термическую стабильность и самозатухающие свойства. По данным научных обзоров, вторичный ПЭТ действительно рассматривается как перспективное сырье для производства огнестойких волокон и композитов, что обусловлено накоплением большого количества ПЭТ-отходов в мире и поиском путей их высокотехнологичного использования. Это направление находится в стадии активных исследований, но первые результаты внушают оптимизм: подобные решения позволят одновременно решить проблему отходов и получить ценные огнеупорные материалы для электроники, строительства и других отраслей.

### 1.3. Переработка полиэтилентерефталата

Полиэтилентерефталат – синтетический линейный термопластичный полимер, принадлежащий к классу полиэфиrow. Продукт поликонденсации терефталевой кислоты и моноэтиленгликоля. Обычное обозначение полиэтилентерефталата на российском рынке – ПЭТФ, но могут встречаться и другие обозначения: ПЭТФ или PET (полиэтилентерефталат), APET (аморфный полиэтилентерефталат).

Полиэтилентерефталат является продуктом поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля (рисунок 1.1).

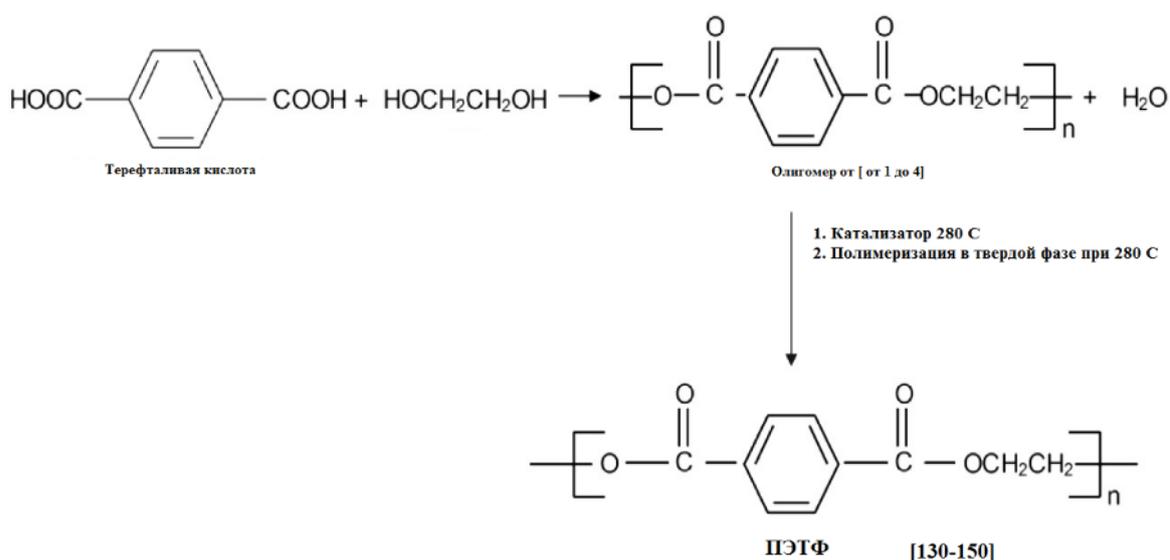


Рисунок 1.1 – Получение полиэтилентерефталата

В ходе поликонденсации образуются линейные макромолекулы полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и побочный продукт – вода. Средняя молекулярная масса ПЭТФ составляет 20–40 тыс. а.е.м. Наличие фениленовой группы ( $C_6H_4$ ) в основной цепи придаёт жёсткость молекулярному скелету, что обуславливает повышение температуры стеклования и плавления полимера. Высокая регулярность строения макромолекулы усиливает способность ПЭТФ к кристаллизации, которая в значительной степени определяет его прочностные и эксплуатационные характеристики [29].

Среди полимерных отходов значительную часть составляют отходы из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Доля отходов из ПЭТФ в общем количестве пластиковых отходов составляет порядка 25% [30].

На сегодняшний день существует несколько методов переработки отходов ПЭТФ. Однако при этом возникает ряд проблем, связанных с тем, что свойства вторичного полимерного сырья обычно несколько хуже первичного вследствие процессов деструкции. Существующие способы переработки отходов ПЭТФ можно разделить на три основные группы: механические, термические, химические.

Под механическими способами утилизации отходов подразумеваются механическое измельчение с последующим использованием измельченного полимера для получения композиционных материалов. К преимуществам механического способа относятся невысокие капиталовложения, а также простота и доступность.

Основной путь использования отходов пластмасс – это их утилизация, т.е. повторное использование. Одним из распространенных методов утилизации вторичного ПЭТФ является химическая деструкция, которая описана в патентной и периодической печати [31-39]. Химические методы утилизации приводят либо к уменьшению молекулярной массы ПЭТФ (получение олигомеров), либо к полной деструкции ПЭТФ с образованием низкомолекулярных продуктов, в том числе этиленгликоля (ЭГ), терефталевой кислоты (ТФК) или ее производных [40-44]. Продукты химической деструкции ПЭТФ предлагается использовать для получения сложных полиэфиров, полиуретанов, ненасыщенных полиэфирных смол и других продуктов. К химическим методам утилизации относятся гидролиз [45-56], гликолиз [57-59], алкоголиз [60-66] и аминолиз [67-79] (рисунок 1.2).

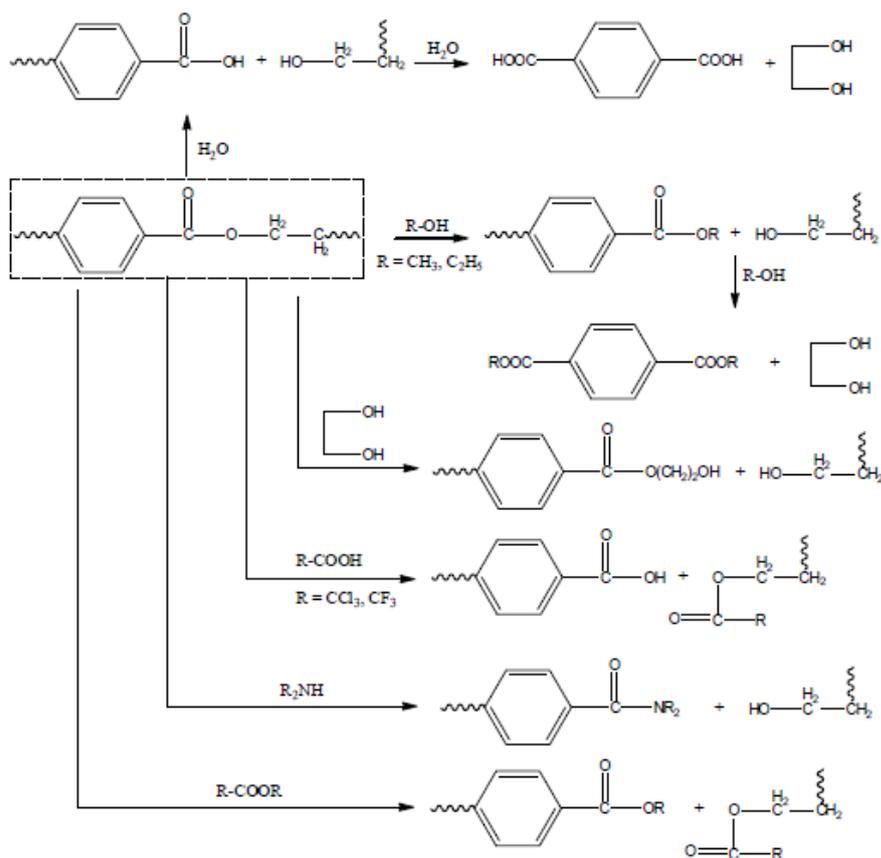


Рисунок 1.2 – Схема химической утилизации полиэтилентерефталата

### 1.3.1. Гидролиз

Гидролиз полиэтилентерефталата проводят в кислых, щелочных и нейтральных средах. Гидролиз вторичного ПЭТ, применяемый для получения исходных мономеров (терефталевой кислоты и этиленгликоля), весьма распространен для утилизации полиэфира различного генезиса, в т.ч. и полигонного. Как правило, процесс проводят в автоклаве в нейтральной среде при избытке воды (не менее 2 моль воды на 1 звено ПЭТ), температуре 180-300°C в течение 0.5-6 ч. Полученную терефталевую кислоту подвергают очистке перекристаллизацией ее раствора в уксусной кислоте.

*Кислотный гидролиз.* Деструкцию ПЭТФ в большинстве случаев проводят с использованием концентрированной серной кислоты, также используются другие минеральные кислоты, такие как азотная и фосфорная. При концентрации серной кислоты не ниже 87%, разрушение ПЭТ происходит в течение 30 минут при атмосферном давлении и температуре 100°C [46] (рисунок 1.3).

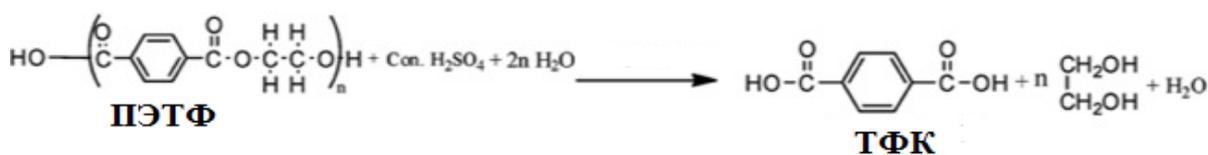


Рисунок 1.3 – Схема кислотного гидролиза

Существенными недостатками гидролиза ПЭТФ в концентрированной серной кислоте являются высокая коррозионная активность реакционной системы, образование большого количества отходов неорганических солей и большой расход воды. Yoshioka с коллегами [47] снизили эти два недостатка, используя разбавленные растворы серной кислоты, которая может быть восстановлена и снова использована в процессе гидролиза. Однако это требует увеличения времени реакции до 6 ч более высоких температур (~150°C) и необходимость использовать большие объемы разбавленной кислоты.

Известны методы кислотного гидролиза с применением других минеральных кислот. Так отходы ПЭТФ (бутылок) могут быть переработаны под действием азотной кислоты в температурном диапазоне от 70-100°C, при атмосферном давлении, в течении 72 ч. Продуктами реакции являются терефталевая кислота (ТФК), этиленгликоль (ЭГ) и оксалиновая кислота (продукт окисления ЭГ) [46].

Таким образом, кислотный гидролиз кроме ряда достоинств: небольшая продолжительность процесса, доступность реагентов и простая технология имеет и ряд недостатков: высокая коррозионная активность реакционной системы, образование большого количества отходов неорганических солей и большой расход воды.

*Щелочной гидролиз.* Щелочной гидролиз обычно проводится с использованием водных растворах гидроксида натрия [81], калия [51] с концентрацией 4-20 % или с водным раствором аммиака [56]. Процесс проводится за 3-5ч. при температуре 210-250°C и давлении 1,4-2МПа [43].

Pitrat в 1959г. [48] запатентовал метод щелочного гидролиза ПЭТФ 18% раствором NaOH. Наилучший результат получен при соотношении ПЭТФ:NaOH 1:20, при температуре 100°C в течении 2 часов. В результате реакции образуются натриевая соль терефталевой кислоты и этиленгликоль. При подкислении ТФК оса-

ждается из раствора, отфильтровывается, промывается и сушится. Этиленгликоль, образующийся, в ходе реакции остается в водной фазе.

В работе Goje [45,83] с сотрудниками изучена кинетика гидролиза отходов ПЭТФ гидроокисью калия в безводном этиленгликоле. Реакция проводилась при 100-180°C в течении 20-140 мин с образованием калиевых солей ТФК и этиленгликоля. Также авторами детально изучена деструкция ПЭТФ с гидроокисью калия в водных и спиртовых растворах. Изучены термодинамические характеристики продуктов деструкции.

В 2006 г. Ивановым А.М. с сотрудниками была опубликована работа о влиянии гидроокисей щелочных и щелочноземельных металлов на кинетику гидролиза лавсановой крошки в бисерной мельнице в диапазоне температур 60-80°C [52]. В этом же году авторами был получен патент [53] на способ низкотемпературного гидролиза полиэтилентерефталата в водных растворах гидроксида натрия или калия с исходной концентрацией 5–12 г-экв/кг при температуре 40–85 °С. Процесс проводился в бисерной мельнице вертикального типа с высокооборотной лопастной мешалкой, при этом в качестве перетирающего агента использовался стеклянный бисер в массовом соотношении загрузки 2:1. Конечным продуктом гидролиза являлась терефталевая кислота.

В литературе описаны различные способы получения ТФК и ЭГ методом гидролиза ПЭТФ. Так в патенте [84] предложен способ получения терефталевой кислоты и этиленгликоля из отходов ПЭТФ путем гидролиза сильными основаниями в водно-спиртовой среде при температуре 180-190С. Процесс, описанный в патенте США [82] проведен в диапазоне температур 190-230°C под давлением 1,4-3,1 МПа в течение 3 часов в присутствии гидроксида аммония. В результате гидролиза образуется аммонийная соль ТФК и ЭГ. Подкислением реакционной массы серной кислотой выделяется ТФК и отделяется методом фильтрации. Маточник, содержащий ЭГ и сульфат аммония, обрабатывался гидроксидом кальция с образованием газообразного аммиака и сульфата кальция в виде осадка. После отделения сульфата кальция методом дистилляции из жидкой фазы выделяется этиленгликоль (рисунок 1.4).

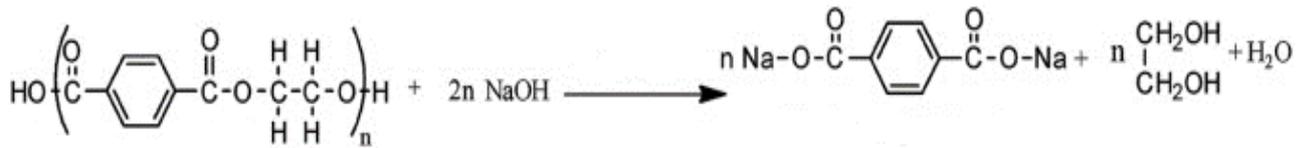


Рисунок 1.4 – Щелочной гидролиз

Таким образом щелочной гидролиз ПЭТФ может проводиться под действием сильных и слабых оснований, позволяющий получать соли ТФК, терефталевую кислоту и этиленгликоль.

Нейтральный гидролиз. Гидролиз ПЭТФ в воде был впервые описан в патентах, которые вышли в 1959-1962 годах. Гидролиз ПЭТФ основан на воздействии воды при повышенной температуре и давлении приводящий к получению ТФК и ЭГ (рисунок 1.5).

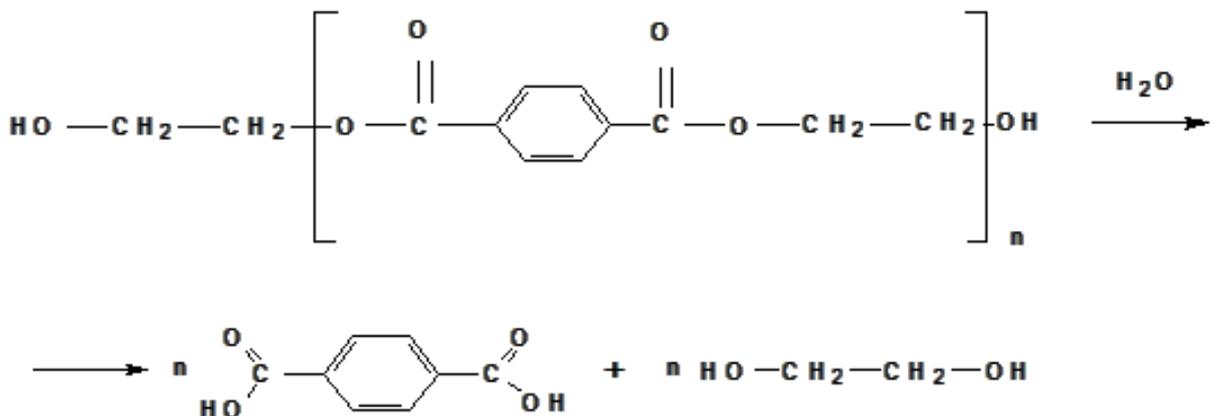


Рисунок 1.5 – Схема гидролиза ПЭТФ

Известен способ химической деструкции ПЭТФ под действием водяного пара с получением терефталевой кислоты и этиленгликоля [85]. Процесс состоит из следующих этапов: (а) отделения ПЭТФ-компонента исходного сырья путем его перевода в хрупкую форму при помощи процессов кристаллизации, помола и последующего просеивания, (б) непрерывного двухступенчатого гидролиза полиэтилен-терефталата, проводимый на первой ступени путем инъекции водяного пара в расплав полимера, а на второй ступени путем осуществления реакции гидролиза продуктов первой ступени с гидроокисью аммония, после чего осуществляют (в) осаждение терефталевой кислоты из водного раствора продуктов гидролиза второй ступени неорганической кислотой и отделение терефталевой кислоты методом

фльтрации, после чего следует (г) извлечение этиленгликоля путем ректификации из раствора продуктов гидролиза второй ступени после отделения терефталевой кислоты.

Авторами работы [55] изучался гидролиз ПЭТФ в органических растворителях (в ксилоле) с небольшим количеством воды при различных температурах и давлении с применением катализаторов. Продукты гидролиза были исследованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и охарактеризованы по кислотному числу, гидроксильному числу, вязкостью и средней молекулярной массой.

Одним из методов переработки отходов ПЭТФ является гидролиз с использованием суперкритической воды осуществляемый за 30 минут при температуре 350 – 400°C и давлении 25-30 МПа. Изучение зависимости степени превращения от температуры реакции показывает, что выход терефталевой кислоты может достигать 99 %. Преимущество разработанного способа по сравнению с метанолизом и гликолизом заключается в простоте и непродолжительности процесса.

Митрофановым М.Ю. разработан метод деструкции полигонного полиэтилентерефталата водой в автоклаве при температуре 285 °С продолжительностью 10 мин. Была получена терефталевая кислота, которая без очистки использовалась для получения диэтилового эфира терефталевой кислоты [86].

Китайскими учеными была проведена гидролитическая деполимеризация ПЭТФ в диапазоне температур 225-265 °С, в ходе реакции были получены ТФК, ЭГ и небольшое количество его димера. Предложена кинетическая модель обратимых реакций. По зависимости константы скорости реакции от температуры вычислена энергия активации гидролиза, которая составила 123 кДж/моль [54].

Изучена возможность применения отходов ПЭТФ, предварительно растворенных в концентрированном растворе щелочи, в качестве добавки к гидроксилсодержащему полиэфиру Изолан А-345 в компоненте А для отверждения полиизоцианата (компонент Б). Растворы перемешивали в течение одной минуты, определяли технологические параметры (время старта, гелеобразования и отлипа). Для полученных ППУ определялись усадка, а также физико-механические и теплофизические показатели: плотность, прочность при сжатии, коэффициент тепло-

проводности, теплостойкость, температура стеклования, температура текучести, водопоглощение, горючесть (потеря массы при горении) [87].

Преимуществом нейтрального гидролиза является его высокая экологическая безопасность. Недостатком является то, что все механическое примеси, присутствующие в полимере, остаются в терефталевой кислоте. Таким образом, продукт имеет значительно худшую чистоту, чем продукт кислотного или щелочного гидролиза.

### 1.3.2. Алкоголиз

Для алкоголиза ПЭТФ используются диолы (этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль), триолы (глицерин, триметилпропан, триэтаноламин), тетролы-пентаэритрит [63,64]. При этом выбор деструктирующего агента зависит от дальнейшего применения продукта деструкции. При использовании диолов, образуются сложные полиэфиры с концевыми гидроксильными группами, применяемые для получения полиуретанов и ненасыщенных полиэфиров; триолы и тетролы для получения модификаторов алкидных смол и т.п. [88].

Значительная часть работ посвящена деструкции ПЭТФ под действием метанола. Метанолиз проводится при высоких температурах (160-300 °С) и давлении (2-7 МПа). Основные продукты метанолиза диметилтерефталат и этиленгликоль, которые являются исходными компонентами для производства ПЭТФ [65,66] (рисунок 1.6).

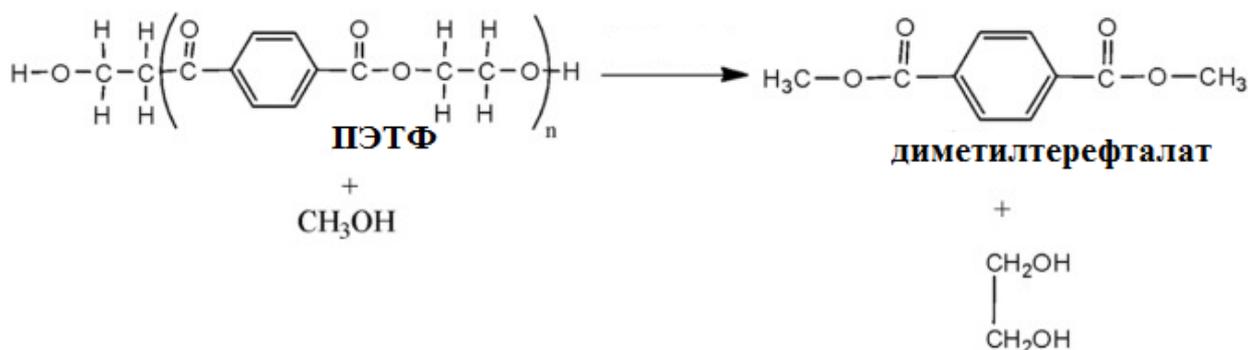


Рисунок 1.6 – Метанолиз ПЭТФ

В работе [61] показано, что триизопророксид алюминия ускоряет метанолиз ПЭТФ и приводит к образованию диметилтерефталата и этиленгликоля в эквимольных количествах. Выход при температуре 200°С диметилтерефталата и этиленг-

ликоля составляет 64% и 63%. Выход продуктов возрастает при использовании смеси метанола с 20-50% (по объему) толуола. При содержании толуола 20 об. % выход диметилтерефталата и этиленгликоля увеличивается до 88% и 87% соответственно.

Метанолиз полиэтилентерефталата (ПЭТ) исследован с использованием полиионной жидкости (PIL), синтезированных с ацетатами 1-винил-3-этилимидазола и солями металлов акриловой кислоты, и проводили скрининг активности PILs. Влияние температуры реакции, времени реакции, количества метанола, количества катализатора и источников ПЭТ на метанолиз. ПЭТ исследовали с использованием оптимизированного катализатора PIL-Zn<sup>2+</sup>. При оптимальных условиях конверсия ПЭТ составляла 100%, а выход диметилтерефталата (ДМТ) составлял 89,1%. К тому же, катализатор имеет очень хорошую применимость для метанолиза различного сырья ПЭТ. Что еще более важно, PIL-Zn<sup>2+</sup> катализатор может быть переработан простой фильтрацией после реакции и может быть повторно использован шесть раз без значительного снижения конверсии ПЭТ и выхода ДМТ. Катализаторы были проанализированы TGA, FT-IR, XRD и ICP до и после переработки, результаты не показали изменения структуры катализатора, что отражает хорошую стабильность катализатора. Кинетика реакции PIL-Zn<sup>2+</sup> была первого порядка с энергией активации 107,6 кДж/моль. Эта работа в основном обеспечивает способ разработки эффективных, стабильных и перерабатываемых катализаторов для метанолиза ПЭТФ.

Японскими авторами [62] исследована кинетика разложения олигоэтилентерефталатов, в качестве модельных соединений, и отходов ПЭТФ. Процесс осуществлялся в сверхкритическом метаноле в интервале температур 170-200 °С при изменениях давления от 0,1 до 15 МПа. Показано, что при деполимеризации ПЭТФ образуется метил-(2-гидроксиэтилтерифталат), который разлагается на диметилтерифталат и этиленгликоль.

Получен патент [88] на синтез алкидных олигомеров из растительных масел и отходов пищевой полимерной тары из ПЭТФ путем алкоголиза отходов ПЭТФ и растительных масел полиатомными спиртами с последующей поликондесацией продуктов алкоголиза с дикарбоновыми кислотами или их ангидридами отличается тем, что алкоголиз ПЭТФ и растительных масел полиатомными спиртами проводят совместно.

Также вместо метанола для деструкции ПЭТФ используются длинноцепные первичные спирты. При взаимодействии с 2-этилгексаноном образуется диоктилтерефталат, который может заменить диоктилфталат в качестве пластификатора для поливинилхлорида.

Полученный диоктилтерефталат путем алкоголиза используют в качестве пластификатора, особенно для переработки поливинилхлорида. В исследовании турецких ученых [89] было изучено влияние диоктилтерефталата на свойства бетонного раствора. Результаты показывают, что электросопротивление бетона увеличивалось с увеличением количества диоктилтерефталата. Оптимальный смешанный бетонный раствор с диоктилтерефталата имеет сопротивление в 29,90 раз выше, чем эталонный бетонный раствор. Также же использование диоктилтерефталата в составе бетонного раствора уменьшало коррозию арматуры.

В работе китайских ученых [90] проведен алкоголиз тремя типами двухатомных спиртов, включая неопентилгликоль (НПГ), дипропиленгликоль (ДПГ) и поли (пропиленгликоль) (ППГ), при различных температурах, катализаторах и ПЭТФ. Получен ряд продуктов алкоголиза с различным внешним видом. Объемную структуру и термические свойства продуктов алкоголиза исследовали с помощью экспериментов ИК-Фурье, ЯМР спектроскопии, ДСК и ТГ. Обнаружено, что поли (пропиленгликоль) может реагировать с ПЭТФ с образованием сополимера вместо олигомерных продуктов, димеров или тримеров. Этот продукт обладает превосходной стабильностью при хранении и имеет прозрачный внешний вид, что может иметь большое потенциальное применение в химической промышленности. Кроме того, алкоголизная активность ДПГ является самой низкой по сравнению с НПГ и ЭГ при деградации отходов ПЭТФ.

Узбекскими учеными [91] были изучены свойства отверждения синтезированных на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилтерефталата ненасыщенных полиэфиров, используемых в производстве стеклопластиковых труб. Показано, что синтезированные на основе продуктов алкоголиза ненасыщенные полиэферы полностью могут заменить импортируемые смолы марок 196 и 196А в производстве стеклопластиковых труб.

### 1.3.3. Гликолиз

Гликолиз ПЭТФ был впервые описан в 1964 и 1965 в соответствующих патентах [92, 93], в которых описан метод получения тиксотропных, химически устойчивых ненасыщенных полиэфирных смол и восстановление линейных полиэфиров терефталевой кислоты соответственно.

Русскими учеными была проведена деструкция отходов пищевой тары из полиэтилентерефталата под действием пентаэритрита при разном соотношении реагентов в интервале температур от 215 до 255 °С при атмосферном давлении [64]. Установлено, что в ходе процесса гликолиза эффективными катализаторами являются соединения цинка. Отмечено, что оксид цинка не оказывает влияния на вторичные процессы с участием продуктов гликолиза.

В результате гликолиза этиленгликолем образуется бис-(гидроксиэтил)терефталат, который также как и диметилтерефталат может быть использован для получения ПЭТФ [95] (рисунок 1.7).

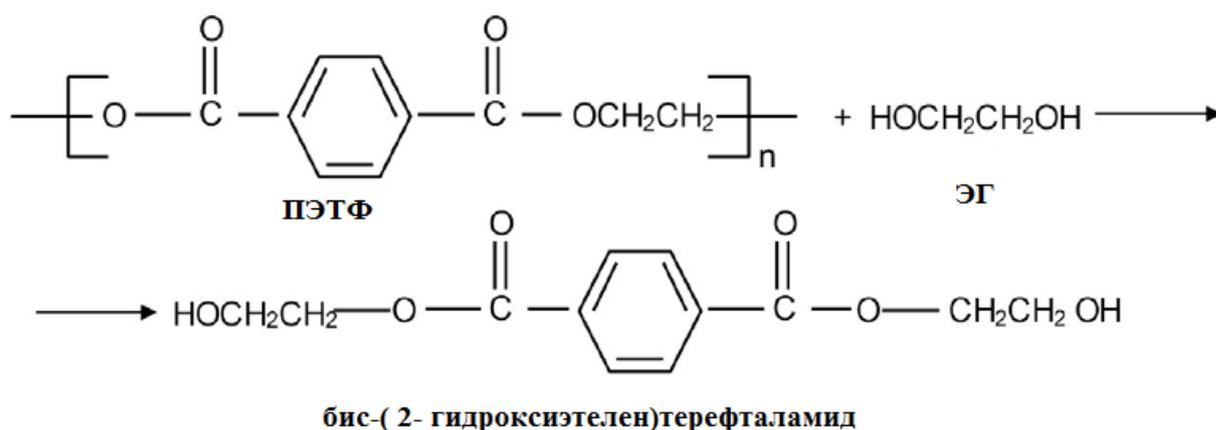


Рисунок 1.7 – Гликолиз полиэтилентерефталата

Метод получения ненасыщенных полиэфирных смол, в котором были использованы продукты частичного гликолиза ПЭТФ, был усовершенствован Ostryzs [94]. Продукты частичного гликолиза были применены вместе с малеиновым ангидридом и пропиленгликолем для получения ненасыщенных полиэфиров (рисунок 1.8).

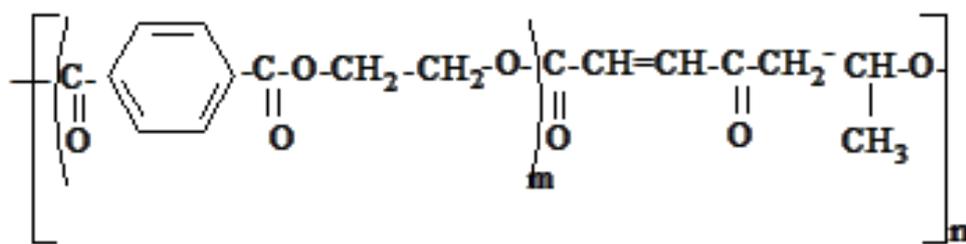


Рисунок 1.8 – Полученный ненасыщенный полиэфир

На протяжении нескольких лет учеными разных стран проводились исследования по изучению процесса гликолиза ПЭТФ.

В тайваньском национальном университете был изучен процесс гликолиза низкомолекулярного ПЭТФ в избытке ЭГ в присутствии ацетата цинка как катализатора при 190°C [57]. После 2 часов с начала реакции достигается равновесие, и система становится гомогенной. Изучено влияние концентрации катализатора и ЭГ на скорость гликолиза ПЭТФ. Показано, что с ростом концентрации катализатора ускоряется процесс установления равновесия в реакционной системе и увеличивается скорость гликолиза.

В работе [58] представлены данные по изучению гликолиза ПЭТФ в присутствии глицерина и кислых катализаторов. Изменяя условия проведения процесса гликолиза, а именно: соотношение ПЭТФ (отходы): многоатомный спирт, вид катализатора, время гликолиза, операции отгонки этиленгликоля, получили олигомеры с молекулярной массой 2300-7000. Таким образом, метод рециклинга отходов ПЭТФ при помощи гликолиза позволяет отобрать ряд олигомеров, проявляющих высокие адгезивные свойства к металлическим, деревянным и полимерным поверхностям.

Авторским коллективом [58] разработан процесс гликолиза для рециклинга использованного ПЭТФ, включающий контактирование загрязненного ПЭТФ с гликолем (молярное отношение гликоля к дикарбоновой кислоте 1:5) при температуре 150-300°C и давлении 0,5-3 атм.

Goje A.S. [96] с соавторами получили агрохимикаты из отходов полиэтилентерефталата и полибутилентерефталата с этиленгликолем в присутствии 0,003 М ацетата свинца, как катализатора, в реакторе при 470 К и атмосферном давлении. Реакция проводилась с использованием частиц различного размера в диапазоне от 50 до 512,5 нм, время реакции составило от 30 до 70 мин. В результате реакции

были получены низкомолекулярные продукты. Был проведен гликолиз ПЭТФ в этиленгликоле, содержащем н-пропиламин и глицерин. Полученный в первом случае продукт гликолиза (ПГ-1) имеет гидроксильное число 620 мг КОН/г и температуру плавления 72°C. Во втором случае образуется продукт гликолиза с гидроксильным числом 584 мг КОН/г и температура плавления 86 °С (ПГ-2). Продукты гликолиза в количестве до 20% были использованы для модифицирования эпоксидной смолы марки Epidian 5.

Исследовано [98] разложение полиэтилентерефталата в декалине, происходящее при гликолизе в присутствии диметилоловодистаноксана  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$  в качестве катализатора и триэтиленгликоля в качестве нуклеофильного агента. Время реакции при 175 °С в выполненных экспериментах составляет 40 - 60 мин, количество триэтиленгликоля варьировали в интервале 3,4 - 5,6 г, а количество катализатора составляло 0,04-0,06% от количества полиэтилентерефталата. В результате деполимеризации при гликолизе получены олигомеры с молекулярной массой ~6000г/моль. Олигомеры анализировали методами гельпроникающей хроматографии, ДСК,  $^1\text{H}$  ЯМР- и ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье.

Экологически чистые материалы, как альтернатива для обычных нефтехимических продуктов, стали задачей снижения глобальных выбросов парниковых газов и потребления энергии. Авторами предлагается использование отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) бутылок из-под питьевой воды с применением олеиновой кислоты для создания нового “экологичного” дешевого ненасыщенного полиэфира. Был проведен гликолиз ПЭТФ с диэтиленгликолем; после гликолиза, проведена этерификация с олеиновой кислотой (рисунок 1.9).

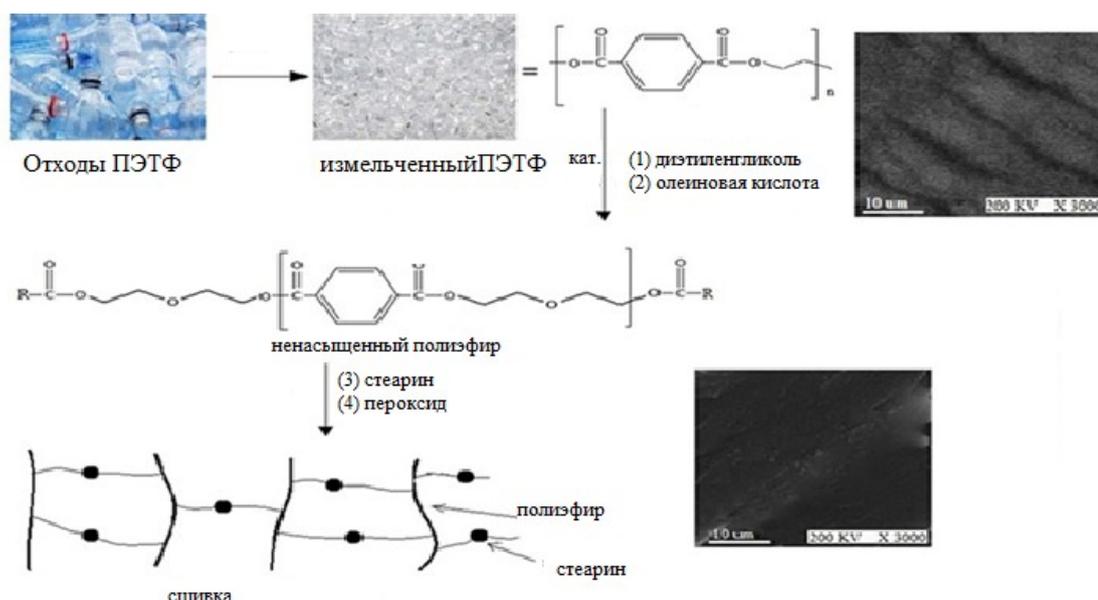


Рисунок 1.9 – Схема гликолиза ПЭТФ с диэтиленгликолем

Отходы бутылок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) собирали, очищали, а затем деполимеризовали путем гликолиза с неопентилгликолем (НПГ) и дипропиленгликолем (ДПГ) в присутствии катализатора N-бутилтитаната.

Продукты, названные гликолизированными олигоэфирами, полученные путем деполимеризации, применяли соответственно при синтезе новых дисперсий водного полиуретана с помощью простого и экологически безопасного метода. Кроме того, в качестве сравнения синтезировали полиуретановую дисперсию без гликолизированных олигоэфиров. Объемная структура гликолизированных олигоэфиров ПЭТФ и пленок изучалась инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье (FT-IR), Н-ядерным магнитным резонансом и гелепроникающей хроматографией (ГПХ). Результаты показали, что гликолизированные олигоэфиры можно успешно использовать для производства полиуретанов [99].

Российскими учеными разработан способ утилизации отходов полиэтилентерефталата. Полимерную композицию готовят в обогреваемом реакторе с мешалкой в среде инертного газа - азота. Сначала вторичный полиэтилентерефталат – измельченные отходы полиэтилентерефталата и многоатомный спирт олигопропилендиол или олигопропилентриол загружают в реактор, расплавляют и вводят катализатор - ацетат цинка. Затем в реактор добавляют модификатор - новолачную смолу. Полученную смесь нагревают до температуры 240-260°C в течение 1-2 часов, охлаждают до 20-25°C и подвергают размолу в

шаровой мельнице до размера 100-1000 мкм. Соотношение компонентов указано в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Соотношение компонентов полимерной композиции

Компонент	Массовая доля, %
Вторичный полиэтилентерефталат	4-45
Многоатомный спирт	2-45
Новолачная смола	10-94

Изобретение позволяет утилизировать отходы полиэтилентерефталата с получением полимерных композиций, которые используются при изготовлении пресс-материалов, порошковых покрытий, пенопластов и литых изделий, а также для модификации эпоксидных смол [100].

Как видно из вышеперечисленного гликолиз довольно широко применяется для утилизации ПЭТФ и получения различных продуктов пригодных для олигомеров, имеющих высокие адгезивные свойства к различным поверхностям, получения агрохимикатов и модификации эпоксидных смол.

#### 1.3.4. Аминолиз

Кроме широко распространенных химических веществ (метанол, минеральные кислоты, вода, сильные щелочи и гликоли), служащих для утилизации ПЭТФ, можно применять и амины. Схема аминолиза представлена на рисунке 1.10.

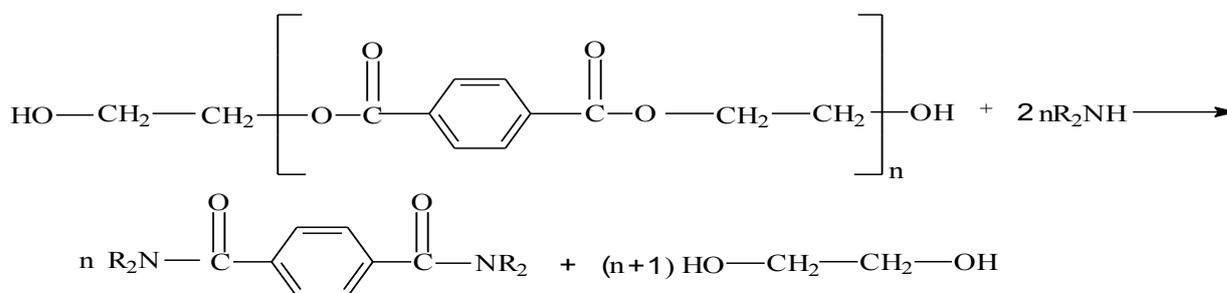


Рисунок 1.10 – Схема реакции аминолиза ПЭТФ

Одним из способов аминолита измельченных отходов ПЭТФ является применение моногидрата гидразина при температуре 339 К и атмосферном давлении в присутствии 0,003 молей ацетата свинца в качестве катализатора, с возможным добавлением циклогексиламина [67]. Размер частиц ПЭТФ варьировался в пределах 50-512,5 мкм. Продолжительность процесса составляла 30-240 мин. Продуктами аминолита являются терефталоилгидразид и этиленгликоль. Степень превращения пропорциональна продолжительности процесса (оптимальная продолжительность 180 мин). Степень деполимеризации ПЭТФ находится в обратной зависимости от размера частиц полимера; оптимальным считается размер около 117,5 мкм. Для описания процесса аминолита была разработана его кинетическая модель. Установлено, что реакция имеет примерно 1-й порядок. Энергия активации и константа Аррениуса составляют соответственно 62,4 кДж/моль и 12,173 л/моль×мин. Зависимость степени деполимеризации от размера частиц представлена на рисунке 1.11.

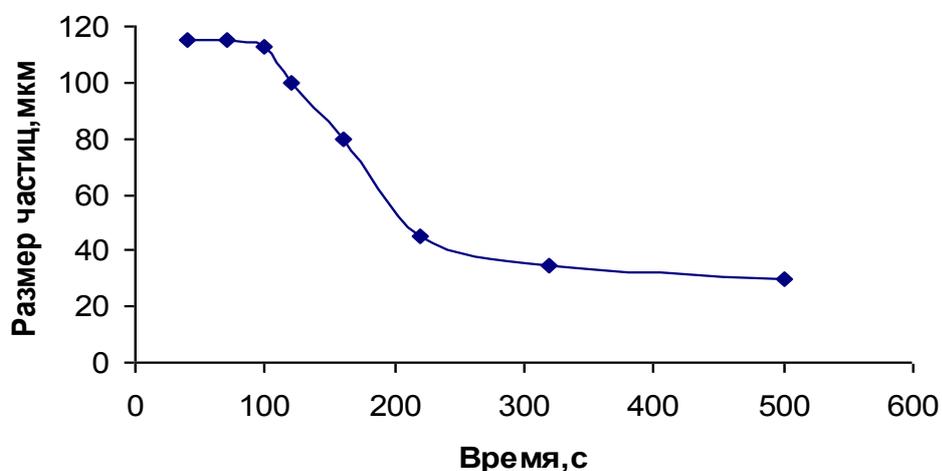


Рисунок 1.11 – Зависимость степени деполимеризации от размера частиц

В большинстве случаев аминолитическая модификация поверхности ПЭТФ волокон проводится с использованием водных растворов первичных аминов или в газообразном состоянии. Наиболее часто используется метиламин, этиламин и бутиламин. Кроме того, может применяться этаноламин, этилендиамин, а также триэтилентетрамин. Аморфная область полукристаллического полимера подвергается частичному разрушению, несмотря на то что кристаллическая область наиболее ус-

тойчива к воздействию аминов. Поппола ускорил механизм аминолитического разрушения ПЭТФ, который описан на примере бутиламина [68].

Порфирьева С.В. с сотрудниками исследовала метод утилизации вторичного ПЭТФ с помощью модификации составляющих компонентов (А и В) пенополиуретанов [67]. Авторами проведены исследования по модификации компонента А полиуретановых систем отходами ПЭТФ. Для этого полимер предварительно растворяли при 110 °С в ряде аминов (фенилендиамине, триэтаноламине, диметиланилине, аминобензоланилине, орто-ацетиламинофеноле). Установлено, что полное растворение ПЭТФ достигается исключительно в триэтаноламине (ТЭА). В дальнейшем были приготовлены 10-% и 20-% растворы ПЭТФ в ТЭА, которые вводили в компонент А на основе полиолов марок АН-10, А-345, А-500 и А-101. Содержание раствора (вторичный ПЭТФ + ТЭА в компоненте А) варьировало в пределах 0–67 %.

В результате исследований разработаны составы для получения пенополиуретанов с высоким содержанием вторичного ПЭТФ, что существенно снижает их себестоимость. При этом отмечено улучшение физико-механических, эксплуатационных и термомеханических свойств полученных материалов, что позволяет рекомендовать их для производства теплоизоляции трубопроводов и строительных панелей.

Полиамины ((диэтилентриамин (ДЭТА) и триэтилентетрамин (ТЭТА)) могут применяться для аминолита ПЭТФ с получением аминокамидов ТФК предназначенных для отверждения эпоксидных смол [69]. Химическое разрушение ПЭТФ полиаминами происходит в молярном соотношении ПЭТФ: полиамин 1:2 и приводит к образованию низкомолекулярных продуктов и олигомеров (рисунок 1.12).



систему вводили борную кислоту, затем добавляли воду, добиваясь получения гомогенного раствора. В зависимости от количества добавленной воды были получены составы с различной концентрацией активных веществ.

В результате деструкции ПЭТФ в указанных условиях формировались олигомерные продукты с амидными и сложноэфирными концевыми группами, содержащими атомы азота. Их последующее взаимодействие с борной кислотой приводило к циклизации и образованию бороксазолидиновых производных. Структура фрагмента деструктированной цепи ПЭТФ с бороксазолидиновым циклом представлена на рисунке [103] (рисунок 1.13).

Исследователи из Египта модифицировали отходы ПЭТФ и использовали их для производства неионогенных ПАВ [101]. Переработка отходов ПЭТФ была проведена с применением различных соотношений диэтаноламина и триэтаноламина с ацетатом магния, как катализатора. Молекулярный вес полученных олигомеров был рассчитан из гидроксильного числа и определен методом гельпроникающей хроматографии. Полученные олигомеры реагировали с полиэтиленгликолем, с различной молекулярной массой 400, 100 и 4000.

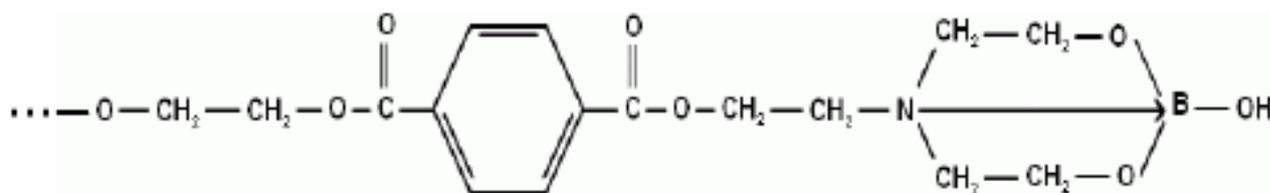


Рисунок 1.13 – Фрагмент деструктированной цепи ПЭТФ с бороксазолидиновым циклом

Soni R.K. с соавторами [71] изучали аминолиз отходов ПЭТФ метиламином, этиламином и н-бутиламином при стандартных условиях, который протекает 45 суток (рисунок 1.14).

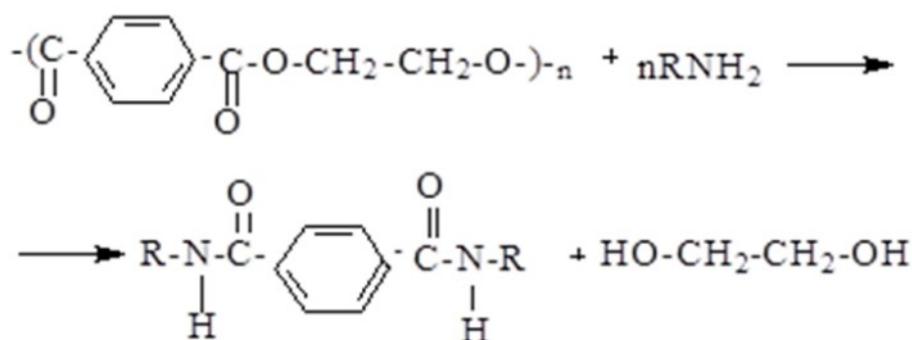


Рисунок 1.14 – Аминолиз ПЭТФ метиламином

В процессе деструкции получены N,N'-диметилтерефталамид, N,N'-диэтилтерефталамид, N,N'-дибутилтерефталамид структура, которых изучена методами дифференциально-сканирующей калориметрией и ИК-спектроскопии (рисунок 1.15-1.17).

С применением диметилтерефталата, этаноламина и дикарбоновых кислот Ямским В.А. синтезированы полиэфирамиды (ПЭА), которые нашли применение для получения лаковых покрытий. Полиэфирамиды получены в две стадии при температуре 175-230°C. На примере модельных соединений изучена кинетика их образования, исследован механизм реакций аминолиза и этерификации и определены их характеристики. Исследованы свойства лаковых покрытий, полученных на основе ПЭА, показана их зависимость от соотношения амидных и сложноэфирных групп [102].

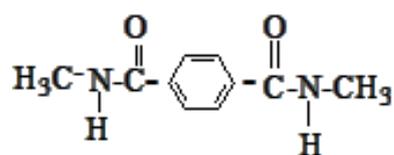


Рисунок 1.15 – N,N'-диметилтерефталамид

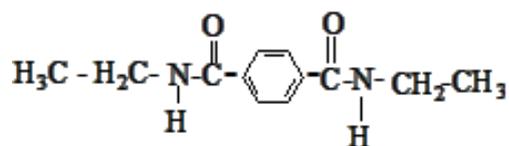


Рисунок 1.16 – N,N'-диэтилтерефталамид

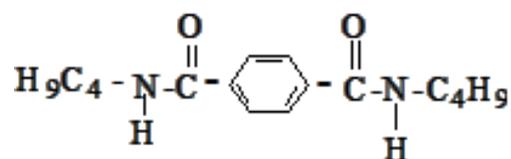


Рисунок 1.17 – N,N'-дибутилтилтеререфтаамид

Ученые из Египта обрабатывали измельченные отходы полиэтилентерефталата (бутылки) этаноламином в присутствии катализатора (дибутилоловооксид и др.) при облучении солнечным светом. Полученный бис(2-гидроксиэтилен)терефтаамид часто применяется в антикоррозионных красках [75].

Аминолиз ПЭТФ волокон с постепенным уменьшением концентрации этилендиамина является перспективным методом для эффективной, быстрой и экологически чистой модификации ПЭТФ-волокон [77] (рисунок 1.18).

На кафедре технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров УГЛТУ были синтезированы огнезащитные составы на основе продуктов аминолиза ПЭТФ с применением моноэтаноламина (МЭА), ди- и полиаминов (этилендиамин (ЭДА), гексаметилендиамин (ГМДА), полиэтилениполиамин (ПЭПА)) (рисунок 1.19).

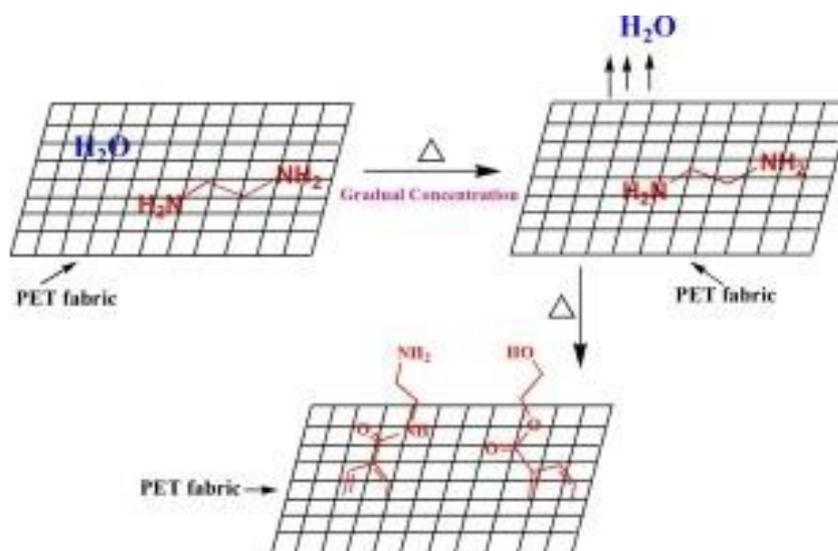


Рисунок 1.18 – Аминолиз ПЭТФ волокон

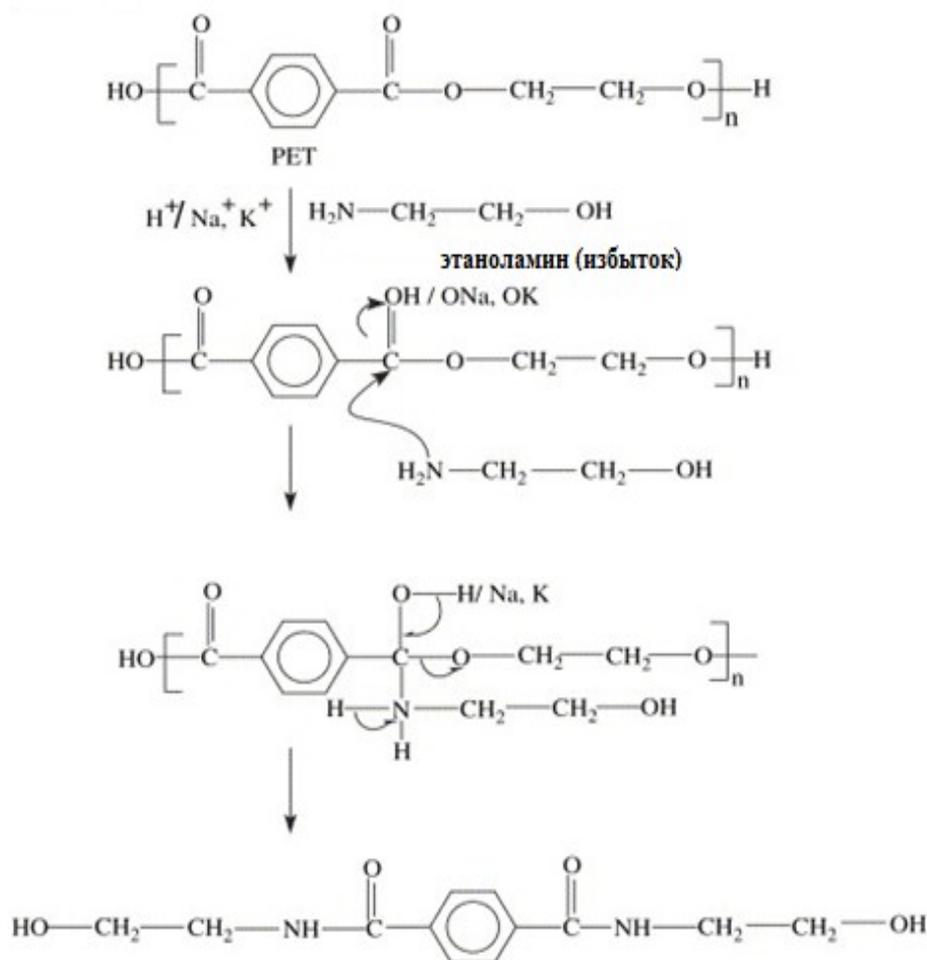


Рисунок 1.19 – Схема аминолиза ПЭТФ в избытке этаноламинов

Продукты аминолиза ПЭТФ, представляющие смесь диамидов ТФК и не прореагировавших аминов, были использованы для получения фосфорсодержащих огнезащитных составов (ОЗС) [73,76].

#### *Выводы по аналитическому обзору*

Аминолиз полиэтилентерефталата (ПЭТФ) является эффективным методом утилизации пластиковых отходов, позволяющим получать продукты с высокой реакционной способностью и собственными антипиренными свойствами за счёт присутствия азотсодержащих групп. Дополнительная модификация этих соединений фосфорсодержащими фрагментами усиливает их огнезащитное действие: азот замедляет термическое разложение, а фосфор способствует образованию защитного углеродистого слоя.

Такие азотно-фосфорсодержащие продукты особенно перспективны для применения в составе покрытий и пропиток древесины. Древесина как один из

наиболее востребованных и возобновляемых строительных материалов отличается высокой горючестью, поэтому её огнезащита имеет принципиальное значение.

Таким образом, разработка огнезащитных составов на основе продуктов аминнолиза и фосфорилирования отходов полиэтилентерефталата является научно и практически обоснованным направлением исследований. Использование продуктов аминнолиза ПЭТФ позволяет одновременно решать экологическую задачу переработки трудноразлагаемых пластиков и технологическую задачу повышения пожарной безопасности древесных конструкций. Это определяет актуальность и значимость исследований в данном направлении для развития современных огнезащитных материалов и устойчивого строительства.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Характеристика использованных в работе материалов

В работе использовались следующие материалы:

1. Кислота соляная по ГОСТ 857-95;
2. Кислота фосфористая по ТУ 6-00-04691277-49-95;
3. Формальдегид. В работе использовался 37% раствор формальдегида (формалин), выпускаемый по ГОСТ 1625-2016;
4. Аммиак, водный раствор. В работе использовался 25% раствор аммиака, выпускаемый по ГОСТ 3760-79.
5. ОП-7 ГОСТ 8433-81 «Вспомогательные вещества ОП-7 и ОП-10. Технические условия»
6. Суспензионный поливинилхлорид марки SG-5 (ТУ 2212-012-46696320-2008).
7. Древесная мука марки 180 (ДМ, ГОСТ 16361-87).
8. Дибутилфталат (ДБФ, ГОСТ-8728-77).
9. Трибутилфосфат (ТБФ, ТУ 2435-305-05763458-2001)

В настоящей работе использовались амины, приведенные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Алифатические амины

Название	Формула	Нормативный документ
Полиэтиленполиамин	$H_2N[-C_2H_4NH-]_nH$ $n=2-4$	ТУ 6-02-594-85
Этилендиамин	$NH_2C_2H_2NH_2$	ТУ 2413-357-00208-447-99
Гексаметилендиамин	$NH_2(C_2H_2)_6NH_2$	ТУ 6-09-36-87
Диэтилентриамин	$NH_2C_2H_2NHC_2H_2NH_2$	ТУ 6-02-914-86

В исследовании использованы отходы полиэтилентерефталата, полученные на ЗАО «Ада-Уралпласт» (г. Екатеринбург). Химическая структура мономерного звена представлена на рисунке 2.1, физико-механические свойства материала – в таблице 2.2.

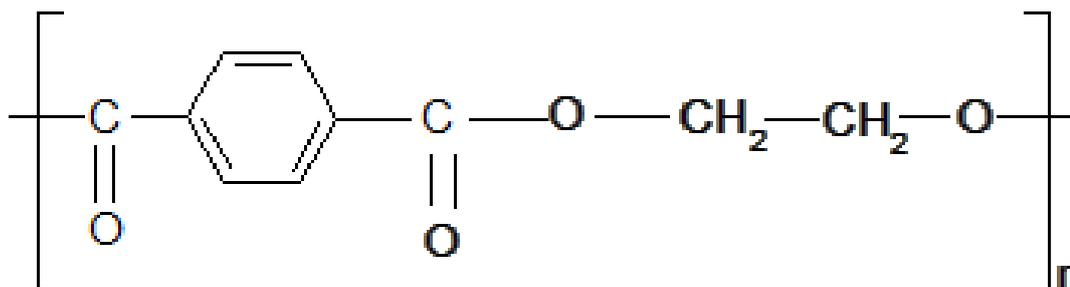


Рисунок 2.1 – Структурная формула полиэтилентерефталата

Таблица 2.2 – Физико-механические свойства исходного ПЭТФ

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1380-1400
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	120-185
Относительное удлинение, %	50-70
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	70-90
Морозостойкость, °С	-50
Т стеклования, °С	70
Т плавления, °С	260
Диэлектрическая проницаемость при 10 <sup>6</sup> Гц	3,1-3,2
Электрическая прочность, МВ/м	140-180
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 <sup>6</sup> Гц	0,002-0,003
Удельное электрическое сопротивление: – поверхностное, Ом – объемное, Ом*м	10 <sup>12</sup> 10 <sup>14</sup> -10 <sup>15</sup>

ПЭТФ не растворяется в воде и многих органических растворителях, растворяется лишь при 40-150°С в фенолах и их алкил- и хлорзамещенных, анилине, бензиловом спирте, хлороформе, пиридине, дихлоруксусной и хлорсульфоновой кислотах, циклогексаноне.

## 2.2. Методики проведения эксперимента

### 2.2.1. Методика аминолиза ПЭТФ алифатическими ди- и полиаминами

Аминолиз проводили в трёхгорлой колбе объёмом 250 мл с мешалкой, Аминолиз ПЭТФ проводили в реакторе с термометром и обратным холодильником при 90–160 °С до гомогенизации смеси. Исходными реагентами служили из-

мельчённый ПЭТФ и амин (этилендиамин, гексаметилендиамин, диэтилентриамин или полиэтиленполиамин). После двух часов перемешивания реакционную массу охлаждали и удаляли избыток амина.

Далее 10 г полученного продукта обрабатывали 250 мл дистиллированной воды в стакане вместимостью 250 мл при интенсивном перемешивании, что приводило к выпадению хлопьевидного осадка. Осадок отфильтровывали, промывали до нейтрального значения pH и сушили.

### *2.2.2. Методика фосфорилирования продуктов аминолита ПЭТФ*

Фосфорилирование проводили в трехгорлой колбе на 250 мл с мешалкой, капельной воронкой и термометром. К продукту аминолита ПЭТФ при перемешивании добавляли конц. HCl до pH 1–2, затем фосфористую кислоту (мольное соотв. амин :  $\text{H}_3\text{PO}_3 = 1 : 2$ ). Смесь нагревали до 90 °С и в течение 30 мин прикапывали 37%-ный раствор формальдегида (мольное соотв. амин :  $\text{CH}_2\text{O} = 1 : 2$ ). Конденсацию продолжали при 90 °С в течение 2 ч.

### *2.2.3. Методика получения огнезащитного состава*

Охлажденные продукты фосфорилирования нейтрализовали водным раствором аммиака до pH 7 при интенсивном перемешивании. Температуру реакционной массы контролировали, не допуская ее повышения выше 90 °С. При превышении температуры процесс приостанавливали и смесь охлаждали до 50 °С перед возобновлением внесения аммиака. После завершения нейтрализации реакционную массу охлаждали.

## *2.3. Методы исследования продуктов аминолита ПЭТФ*

### *2.3.1. Определение химического строения продуктов аминолита ПЭТФ*

Определение химического строения продуктов аминолита ПЭТФ проводили методом ИК-спектроскопии на спектрометре Spectrum One B (Perkin Elmer) в соответствии с ГОСТ ISO 8466-1-2011 и ГОСТ 17726-2012.

### *2.3.2. Определение химического строения продуктов аминолита ПЭТФ методом газо-жидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектрометрией*

Продукты аминолита анализировали на ГЖХ-хроматографе «CG 2010» с колонкой ZB-5 в режиме программирования температуры от 40 °С до 280 °С. Газ-носитель – азот. Пробы вводили в виде растворов в метаноле (10–15 мг/мл). Идентификацию проводили по базам масс-спектров NIST05/Wily.

### *2.3.3. Определение условной вязкости состава на вискозиметре ВЗ-4*

Вискозиметрический метод является наиболее простым и доступным способом определения условной вязкости растворов. Измерение проводили по времени истечения равных объёмов раствора через капилляр вискозиметра ВПЖ-4 при постоянной заданной температуре в соответствии с требованиями ГОСТ 8420-74 «Пластмассы. Метод определения вязкости по вискозиметру».

### *2.3.4. Определение содержания сухих веществ*

Определение содержания сухих веществ проводили гравиметрическим методом. Для анализа использовали предварительно высушенные и взвешенные бюксы с крышками. В них помещали 1–2 г материала, повторно взвешивали и сушили в термошкафу при  $(105 \pm 2)$  °С до постоянной массы. Затем бюксы выдерживали в эксикаторе не менее 45 минут и повторно взвешивали. Массовую долю сухого остатка ( $X$ , %) рассчитывали по формуле (2.1).

$$X = \frac{m - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (2.1)$$

где  $m$  – масса бюкса с навеской после сушки, г;

$m_1$  – масса бюкса, г;

$m_2$  – масса бюкса с навеской до сушки, г.

За результат испытания принимали среднее значение двух параллельных измерений, при этом их расхождение не превышало 0,8%. Методика выполня-

лась в соответствии с требованиями ГОСТ 15113.4-77 «Материалы полимерные. Методы определения содержания летучих и сухих веществ».

### 2.3.5. Определение pH

Определение pH проводили потенциометрически с использованием pH-метра или визуально с индикаторной бумагой (ГОСТ 26423-85).

### 2.3.6. Определение плотности

Плотность определяли ареометрическим методом. по ГОСТ 18995.1-73 «Жидкости. Метод измерения плотности ареометром».

### 2.3.7. Определение аминного числа

Аминное число (АЧ) определяли по количеству HCl (в мг), необходимого для связывания аминогрупп, содержащихся в 1 г вещества.

Для анализа навеску амина (0,10–0,15 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г) растворяли в 15–20 мл свежепрокипячённой дистиллированной воды и титровали 0,01 н раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого. Определение проводили в двух параллельных пробах, за результат принимали среднее значение. Аминное число (АЧ, %) рассчитывали по формуле (2.2):

$$\text{АЧ} = \frac{(V_1 - V_2) F \times 0.000365 \times 1000}{g} \quad (2.2)$$

где 0,000365 – титр 0,01н раствора HCl, г/мл;

$V_1$  – объем 0,01н раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

$V_2$  – объем 0,01н раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

$F$  – поправочный коэффициент 0,01н раствора HCl;

0,000365 – титр 0,01н раствора KOH, г/мл;  $g$  – навеска полиамида, г.

Методика соответствует требованиям ГОСТ 10652-73 «Смолы эпоксидные. Методы определения аминного числа».

### 2.3.8. Термический анализ

Синхронный термический анализ (ТГА/ДСК) проводили на приборе Netzsch STA 449 F5 Jupiter (рис. 2.2). Термическое разложение образцов (50–800 °С, нагрев 20 °С/мин, воздушная атмосфера) исследовали методом масс-спектрометрии на приборе Netzsch QMS 403 D Aeolos (диапазон масс 1–300 а.е.м., ионизация электронным ударом 70 эВ). Все элементы газотранспортной системы и масс-спектрометра термостатировались при 300 °С для эффективного транспорта газов из зоны нагрева.

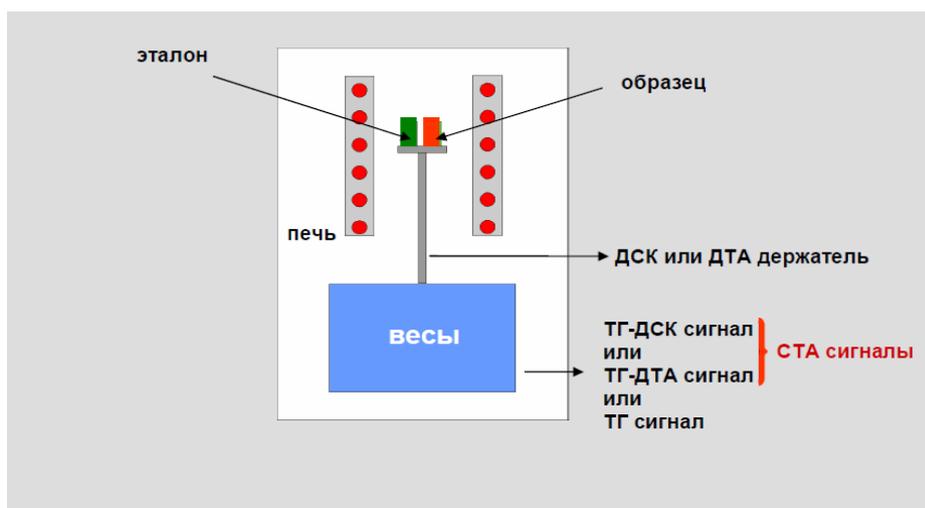


Рисунок 2.2. – Схема установки синхронного термического анализа

Методика соответствует требованиям ГОСТ Р 56725-2015 «Материалы полимерные. Методы термогравиметрического анализа (ТГА)» и ГОСТ Р ИСО 11357-1-2017 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC).

## 2.4. Оценка огнезащитной эффективности огнезащитных составов

### 2.4.1. Методики нанесения огнезащитных покрытий и пропитки древесины

Для определения эффективности огнезащитного действия пропиточных растворов в соответствии с требованиями ГОСТ 54292–2009 «Материалы и составы огнезащитные для древесины. Методы испытаний эффективности» были подготовлены стандартные образцы из прямослойной древесины сосны. Размер образцов составлял 150×60×30 мм, а при необходимости использовался уменьшенный вариант 17×35×86 мм.

*Метод пропитки погружением.* Пропитка древесины осуществлялась методом полного погружения образцов в исследуемый огнезащитный состав. Время выдержки в растворе составляло 24 часа при температуре окружающей среды. По завершении процесса образцы извлекались, излишки раствора удалялись фильтровальной бумагой, после чего древесина подсушивалась при комнатной температуре до постоянной массы. Данный метод обеспечивал глубокое проникновение активных веществ в толщу материала.

*Метод нанесения покрытия кистью.* Наряду с пропиткой погружением была испытана методика нанесения состава кистью. Огнезащитный раствор равномерно распределяли по поверхности образца вдоль волокон древесины, добиваясь сплошного смачивания. Для повышения эффективности применяли многоразовое нанесение: после каждого слоя образцы выдерживались в течение 15 минут при комнатной температуре для частичного высыхания покрытия и лучшей адгезии последующего слоя.

### 2.4.2. Определение эффективности огнезащитных составов для древесины

Для подготовки к огнезащитной обработке поверхность древесины очищали от загрязнений, пыли, опилок. Влажность образцов перед обработкой не превышала 15 %.

Для определения эффективности огнезащитного действия полученных пропиточных растворов изготавливали образцы размерами 17×35×86 мм из прямослойной древесины сосны. Пропитку осуществляли методом полного погружения

образцов в раствор на 24 ч при температуре состава не ниже 20 °С и относительной влажности воздуха 40–70 %. После извлечения образцы высушивали до постоянной массы при комнатной температуре.

Огнезащитную эффективность пропиточных составов оценивали на установке типа ОТМ в соответствии с ГОСТ Р 53292-2009.

Предварительно взвешенные образцы древесины размером 150 × 60 × 30 мм, высушенные до постоянной массы, помещали в реакционную камеру и выдерживали в пламени газовой горелки в течение 120 с. Температура газообразных продуктов горения перед испытанием составляла 200 °С. После испытаний образцы охлаждали и повторно взвешивали для определения потери массы.

После испытания вычисляют потерю массы образца ( $\Delta m$ ) в процентах по формуле (2.3):

$$\Delta m = \frac{m_n - m_k}{m_n} \times 100 \quad (2.3)$$

где  $m_n$  – масса образца до испытания, г;

$m_k$  – масса образца после испытания, г.

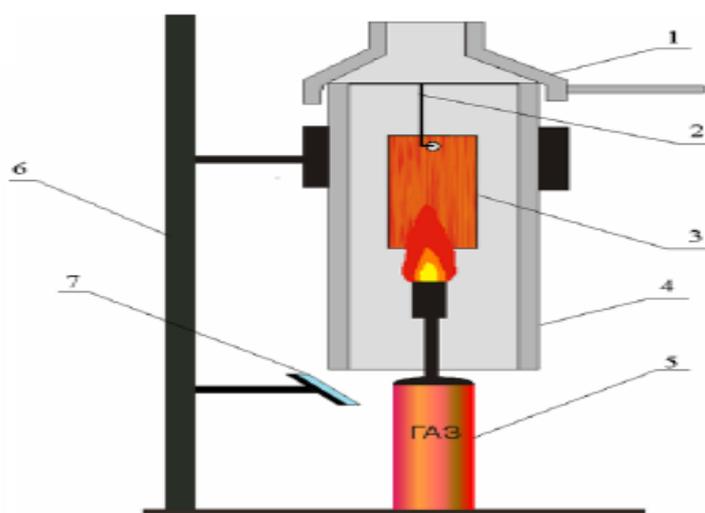


Рисунок 2.3 – Схема установки для огневых испытаний типа ОТМ:

1 – зонт; 2 – металлический крючок для крепления образца; образец;

4 – керамический короб; 5 – газовая горелка; 6 – штатив; 7 – зеркало

### *2.4.3. Методика получения полимерных композитов*

Для проведения исследований были подготовлены композитные образцы на основе полимерного связующего с пластификаторами и минеральными наполнителями.

На первом этапе гранулированный полимер тщательно перемешивался с пластификаторами в закрытой ёмкости до однородного состояния и выдерживался в течение 24 часов при комнатной температуре. Такая предварительная выдержка обеспечивала равномерное распределение пластификатора в полимерной матрице и улучшала её перерабатываемость.

Наполнители хранились и дозировались отдельно, их подготовка заключалась в механическом перемешивании и просушивании при необходимости для удаления влаги.

#### *Вальцевание полимерной смеси*

Формование композиций проводили методом вальцевания при температуре 175 °С. Процесс включал несколько последовательных стадий:

1. На разогретые вальцы подавали подготовленную смесь полимера с пластификаторами, из которой формировалась равномерная плёнка.
2. Постепенно малыми порциями вводили наполнители, добиваясь равномерного распределения по всему объёму. Масса многократно сворачивалась в рулон и раскатывалась, что способствовало гомогенизации системы.
3. На заключительном этапе зазор между валками изменяли для регулирования толщины получаемых листов.

После охлаждения листы тщательно осматривали для выявления возможных дефектов (пузырей, трещин, агломератов наполнителя), дефектные листы и участки отбраковывались.

### *2.4.4. Определения огнестойкости полимерных композитов*

Испытания проводились согласно ГОСТ 28152-89 «Пластмассы. Метод испытания на воспламеняемость. Вертикальный метод». Из полученных методом вальцевания листов вырезались стандартные образцы для испытаний на огнестойкость

(рисунок 2.4). Испытаниям подвергают образцы, не имеющие вздутий, трещин, сколов, раковин, зазубрин, заусенцев и отверстий. Края образцов должны быть гладкими, радиус закругления углов не должен превышать 1,3 мм. Испытания проводятся пяти параллелях.

Испытания на огнестойкость образцов композитов на основе ПВХ проводили на установке, показанной на рисунке 2.5. 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  $50 \times 50$  мм и толщиной 6 мм. Газовую горелку, находящуюся расположенную под углом  $45^\circ$  к предварительно взвешенному вертикально закрепленному образцу композита, зажигали и регулировали так, чтобы расстояние до голубого пламени с желтым кончиком от конца горелки составляло  $20 \pm 1$  мм. Пламя горелки подносили к центру свободного конца образца на 10 секунд. Затем горелку удаляли от образца не менее чем на 150 мм и регистрировали время горения образца. Сущность метода заключается в определении времени горения и показателя потери массы в процессе горения образца композита.

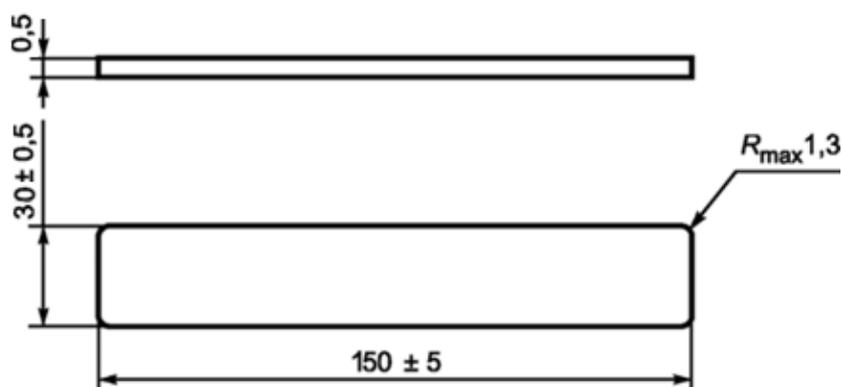


Рисунок 2.4 – Внешний вид и размеры стандартного образца для испытаний на огнестойкость композитов на основе ПВХ

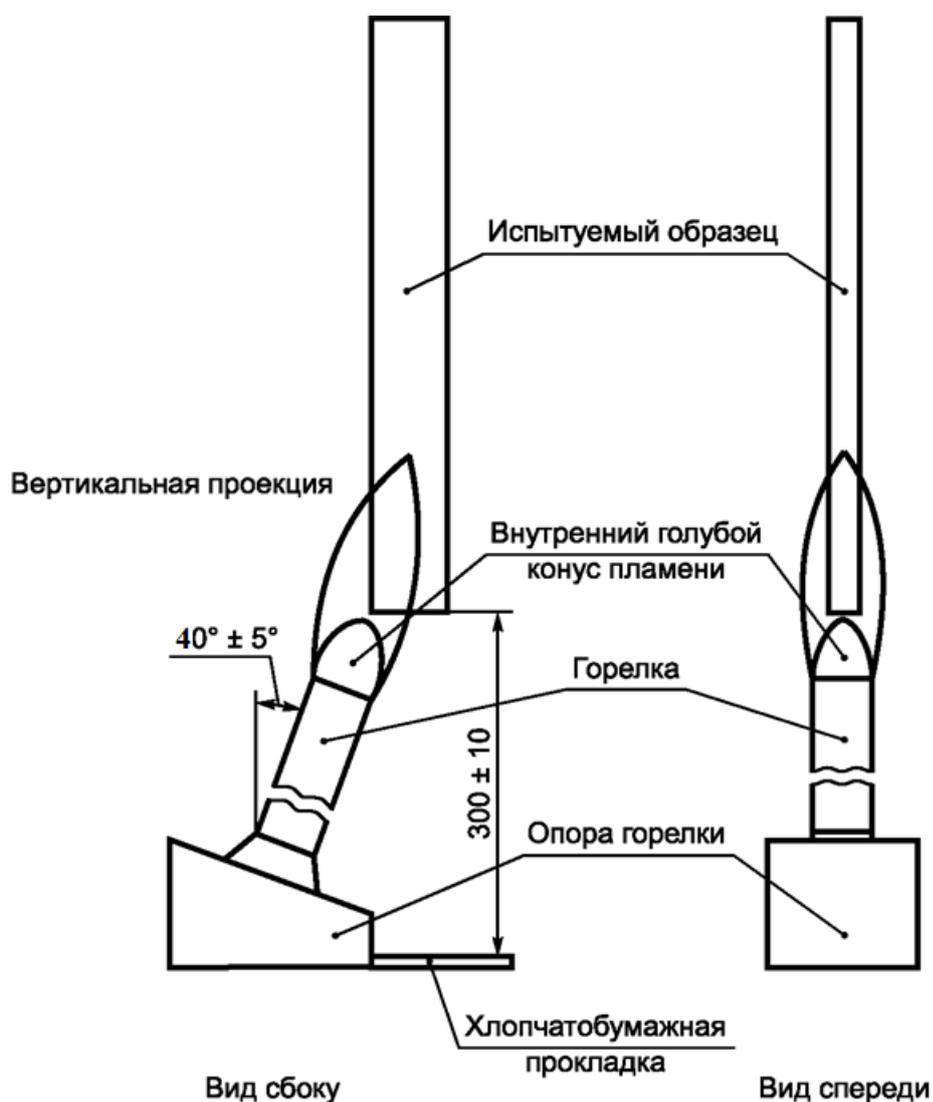


Рисунок 2.5 – Установка для испытания на огнестойкость вертикально закрепленного образца

Во время испытания фиксировались следующие показатели:

- время горения после приложения пламени к образцу;
- изменение (потерю) массы образца в результате эксперимента;
- наличие горящих капель или частиц, которые зажигают гигроскопическую хирургическую вату под образцом;
- разрушение образца в процессе горения.

### 3. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ АМИНОЛИЗА ПЭТФ АЛИФАТИЧЕСКИМИ ДИ - И ПОЛИАМИНАМИ

#### 3.1. Анализ продуктов аминолита дихлорангидрида терефталевой кислоты алифатическими аминами

Из-за сложности процессов деструкции полиэтилентерефталата, протекающих в реальных условиях, первоначально проводилось изучение модельной реакции аминолита. В качестве соединения, моделирующего участок цепи полиэтилентерефталата, был использован дихлорангидрид терефталевой кислоты (ДТФК). В ходе реакции происходит образование амида терефталевой кислоты.

Реакцию проводили при мольном соотношении ДТФК:амин [1:2]. При комнатной температуре ДТФК и этилендиамин (ЭДА), пропиламин (ПА) и моноэтанолламин (МЭА) растворяли в диэтиловом эфире, при 20°C затем растворы охлаждали до 0°C. Реакционная масса анализировалась с помощью ИК-спектроскопии (рисунок 3.1).

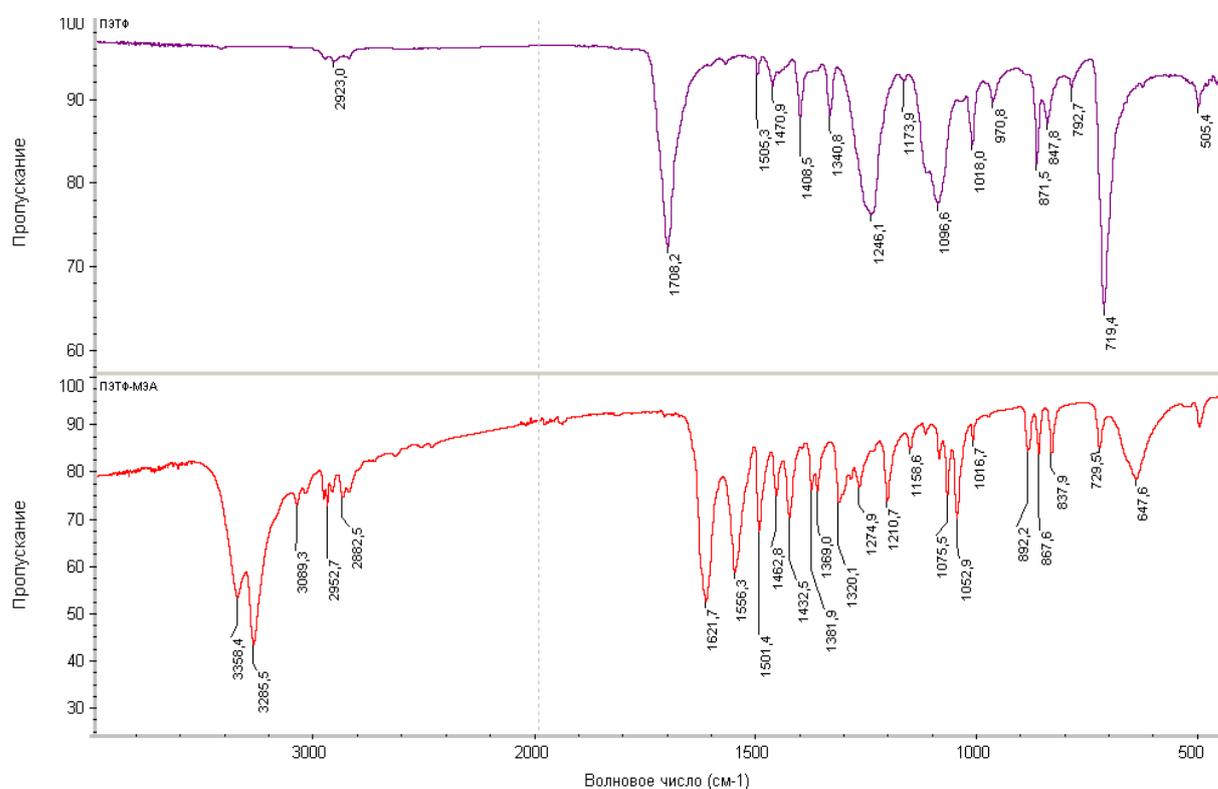


Рисунок 3.1 – ИК-спектры исходного ТФК и продуктов аминолита ДТФК–МЭА (ДТФК:МЭА 1:2)

Рассмотрена деструкция полиэтилентерефталата моноэтаноламином. В результате реакции происходит образование вязкого однородного продукта затвердевающего при охлаждении. При добавлении метанола был осажден осадок белого цвета, который проанализировали методом ИК-спектроскопии и элементного анализа [104].

По данным элементного анализа следует, что в осадке содержание азота составляет 11,2%. Содержание углерода и водорода составляет соответственно 57,00% и 6,66%, что практически равно расчетным значениям для диамидов ТФК (азот – 11,11%, углерод – 57,14%, водород – 6,35%).

Анализируя ИК-спектры осадка выделенного из продуктов деструкции ДТФК моноэтаноламином и исходного ДТФК можно отметить, что полоса поглощения в области  $1708,2 \text{ см}^{-1}$  характерная для валентных колебаний сложноэфирной группы ДТФК в осадке отсутствует. В осадке выделенном из продуктов деструкции ДТФК моноэтаноламином обнаружены полосы в области  $1621,7 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям амидной группы ароматических полиамидов.

Для идентификации других продуктов деструкции ДТФК – моноэтаноламин маточник после отделения диамидов ТФК проанализировали методом газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией на приборе Shimadzu GC-2010. По данным хромато-масс-спектрометрии в маточнике содержится не прореагировавший моноэтаноламин и полученный в ходе деструкции ДТФК этиленгликоль.

На основе данных исследований можно сделать вывод, что при  $160^{\circ}\text{C}$  происходит полная деструкция ДТФК моноэтаноламином по механизму аминолиза с образованием диамидов терефталевой кислоты и этиленгликоля (рисунок 3.2).

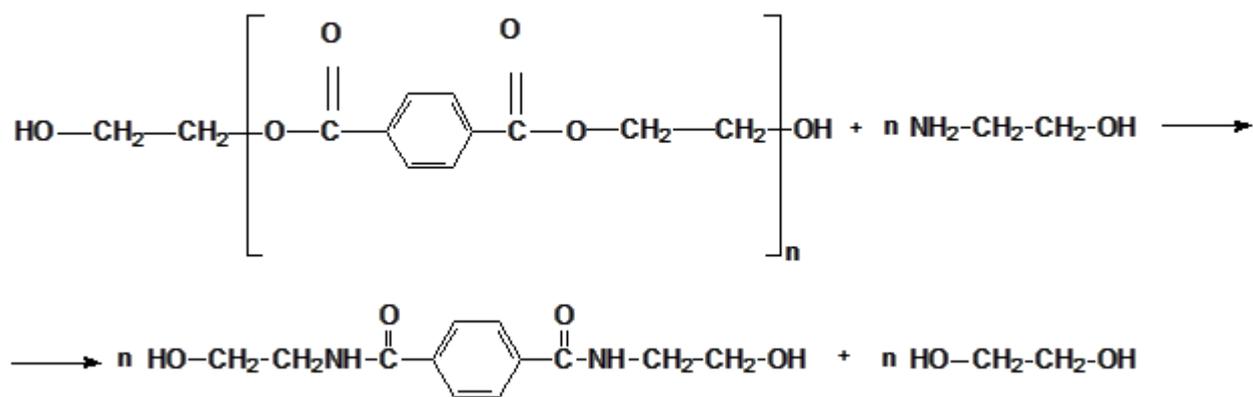


Рисунок 3.2 – Реакция аминолита ПЭТФ:МЭА 1:2

Таким образом, проведённое исследование показало, что при взаимодействии дихлорангирида терефталевой кислоты с алифатическими аминами образуются амидные производные, структура которых подтверждена данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Полученные результаты подтверждают возможность использования модельных реакций аминолита для описания деструкции полиэтилентерефталата и позволяют установить основные направления превращений в системе «полиэфир – алифатический амин».

### 3.2. Изучение продуктов деструкции ПЭТФ

Деструкцию ПЭТФ проводили этилендиамином (ЭДА) при температуре 90°C на песчаной бане в течении 2 часов в трёхгорлой колбе, снабжённой обратным холодильником и перемешивающим устройством. При массовом соотношении ПЭТФ:ЭДА 1:2. В результате реакции происходит образование вязкого однородного продукта, который при охлаждении, становится воскообразным. Осаждением водой из реакционной массы деструкции ПЭТФ был выделен и проанализирован методами ИК-спектроскопии (рисунок 3.3), элементного анализа (таблица 3.1) и газо-жидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией (ГЖХ-МС) осадок белого цвета.

Таблица 3.1 – Результаты элементного анализа продуктов аминолита ПЭТФ ЭДА

Элемент	Экспериментальное значение, %	Теоретическое значение для диамида ТФК, %
С	56,75; 56,33	57,88
Н	6,03; 5,89	6,10
N	17,06; 17,16	16,03

Как видно из таблицы 3.1, экспериментальные значения содержания углерода, водорода и азота соответствуют теоретическим расчетам для диамида терефталевой кислоты, что подтверждает образование амидных производных терефталевой кислоты в результате аминолита ПЭТФ этилендиамином.

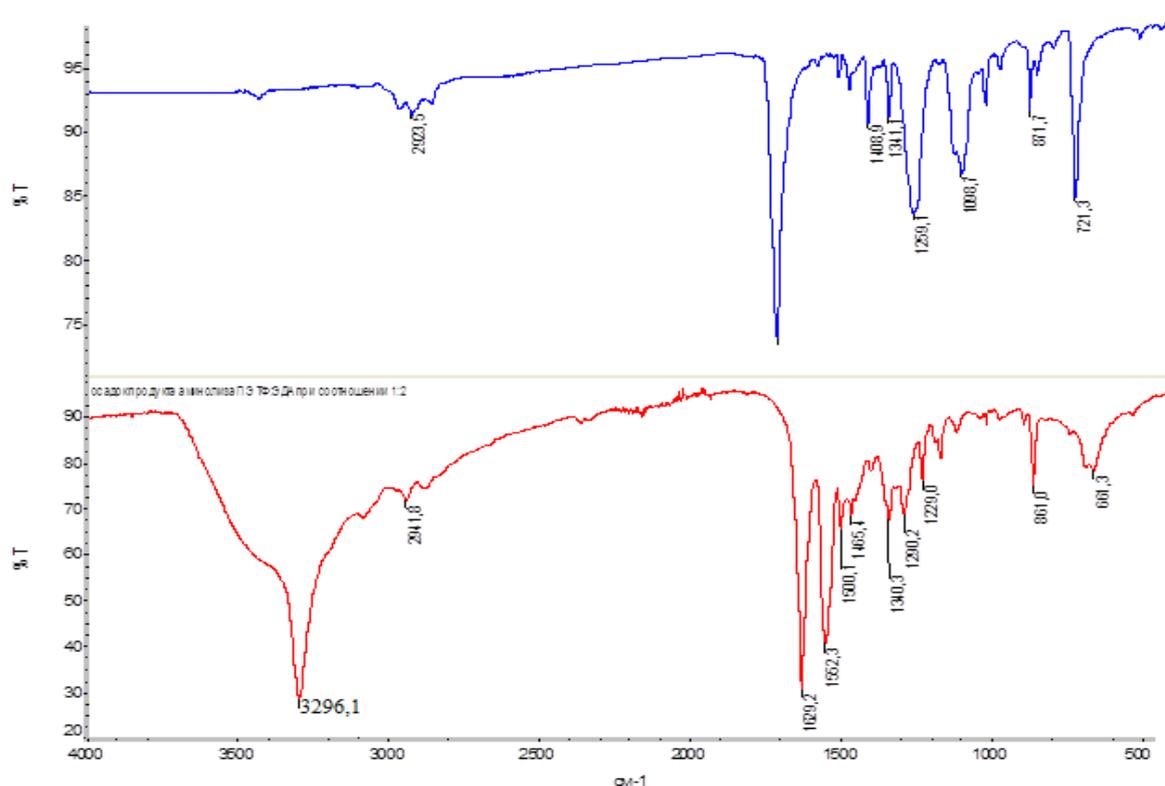


Рисунок 3.3 – ИК-спектр полиэтилентерефталата и продукта аминолита ПЭТФ:ЭДА 1:2

Анализируя ИК-спектры исходного ПЭТФ и осадка выделенного из продукта взаимодействия ПЭТФ – ЭДА можно отметить, что в ИК-спектре исходного ПЭТФ наблюдается полоса поглощения в области  $1629,2 \text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний сложноэфирной группы, а в продуктах аминолита она отсут-

ствуется. В то же время в осадках, выделенных из продуктов аминолита обнаружены полосы поглощения в области  $1552,3 \text{ см}^{-1}$ ,  $15001 \text{ см}^{-1}$ ,  $1465,4 \text{ см}^{-1}$ , характеризующие наличие вторичных амидных групп.

Маточник после отделения осадка был проанализирован методом газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией на приборе Shimadzu GC-2010 (рисунок 3.4).

По данным газожидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией маточника следует, что в нем содержится непрореагировавший избыток этилендиамина (4,753 мин) и полученный в ходе деструкции ПЭТФ этиленгликоль (5,508 мин).

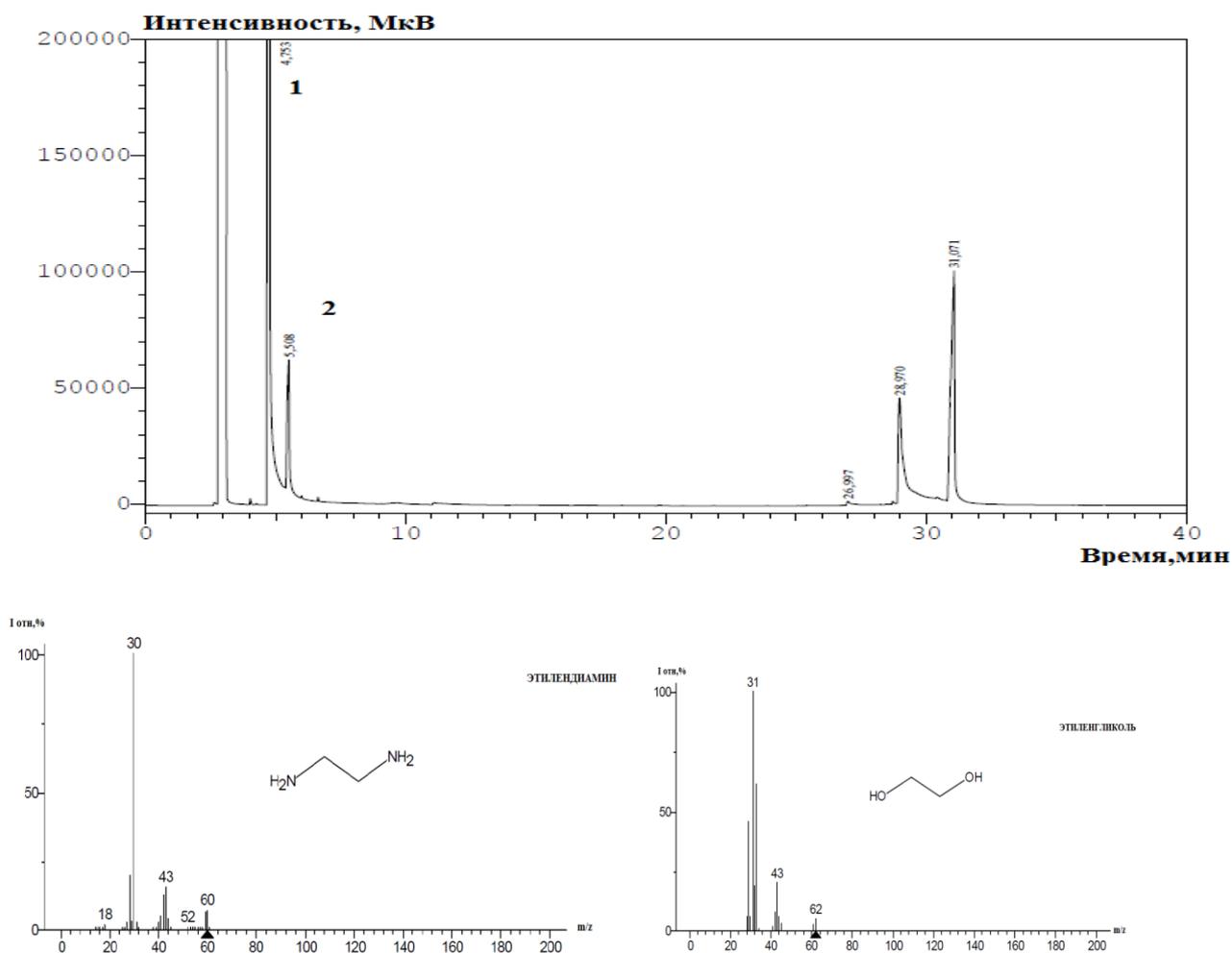


Рисунок 3.4 – Данные газожидкостной хроматографии продукта взаимодействия ПЭТФ с этилендиаминном

По данным ИК-спектроскопии, элементного анализа и газожидкостной хроматографии можно сделать вывод, что деструкция ПЭТФ этилендиамином идет по механизму аминолита с образованием диамидов терефталевой кислоты и этиленгликоля (рисунок 3.5).

За ходом реакции аминолита ПЭТФ с этилендиамином следили по изменению аминного числа. Во время протекания реакции деструкции определялось аминное число (АЧ) от продолжительности реакции. Как видно из рисунка 3.3 аминное число уменьшается от 87 до 42 мг HCl/г.

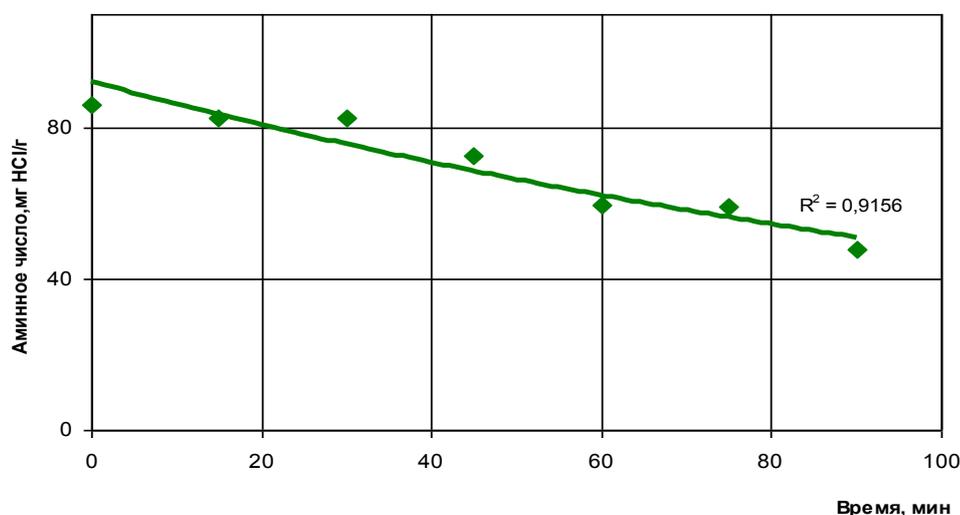


Рисунок 3.5 – Изменение аминного числа от продолжительности деструкции ПЭТФ этилендиамином

Таким образом, было установлено, что при взаимодействии ПЭТФ с этилендиамином при  $90^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов наблюдается полная деструкция полимера по механизму аминолита с образованием амидов терефталевой кислоты и этиленгликоля [105].

### 3.3. Изучение продуктов деструкции ПЭТФ гексаметилендиамином

Деструкцию ПЭТФ проводили гексаметилендиамином (ГМДА) при температуре  $90^{\circ}\text{C}$  на песчаной бане в течении 3 часов в трёхгорлой колбе, снабжённой обратным холодильником, термометром и перемешивающим устройством. При

массовом соотношении ПЭТФ:ГМДА 1:2. В результате реакции происходило образование вязкого однородного продукта, затвердевающего, при охлаждении. Осаждением метанолом из реакционной массы после деструкции ПЭТФ был выделен продукт, который после фильтрации и промывки до нейтральной pH реакции, был высушен при 100 °С, после чего проанализирован методами ИК-спектроскопии (рисунок 3.6) и элементного анализа (таблица 3.2). Маточник после отделения осадка был проанализирован методом газо-жидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией на приборе Shimadzu GC-2010 (рисунок 3.8).

По данным элементного анализа (таблица 3.2) следует, что в полученном продукте содержание азота составляет 13 %. Содержание углерода и водорода составляет соответственно 63 и 8,5%. Эти значения соответствуют для диамида ТФК с гексаметилендиамином.

Таблица 3.2 – Данные элементного анализа осадка продуктов аминолита ПЭТФ ГМДА

Элемент	Экспериментальное значение, %	Теоретическое значение для диамида ТФК, %
C	61,93; 62,52	65,38
H	8,32; 8,47	10,05
N	12,93; 13,15	15,35

Анализируя ИК-спектры исходного ПЭТФ и осадка выделенного из продукта взаимодействия ПЭТФ-ГМДА можно отметить, что в ИК-спектре исходного ПЭТФ наблюдается полоса поглощения в области 1708,2 см<sup>-1</sup>, характерная для валентных колебаний сложноэфирной группы, а в продукте аминолита она отсутствует. В то же время в продукте аминолита обнаружены полосы поглощения в области 1622,5 см<sup>-1</sup>, 1546,8 см<sup>-1</sup>, 1496,6 см<sup>-1</sup>, характеризующие наличие вторичных амидных групп.

Кроме того, во время проведения реакции между полиэтилентерефталатом и гексаметилендиамином определялось аминное число (АЧ). Как видно из рисунка 3.7 аминное число уменьшается от 124 до 47 мг НСІ/г.

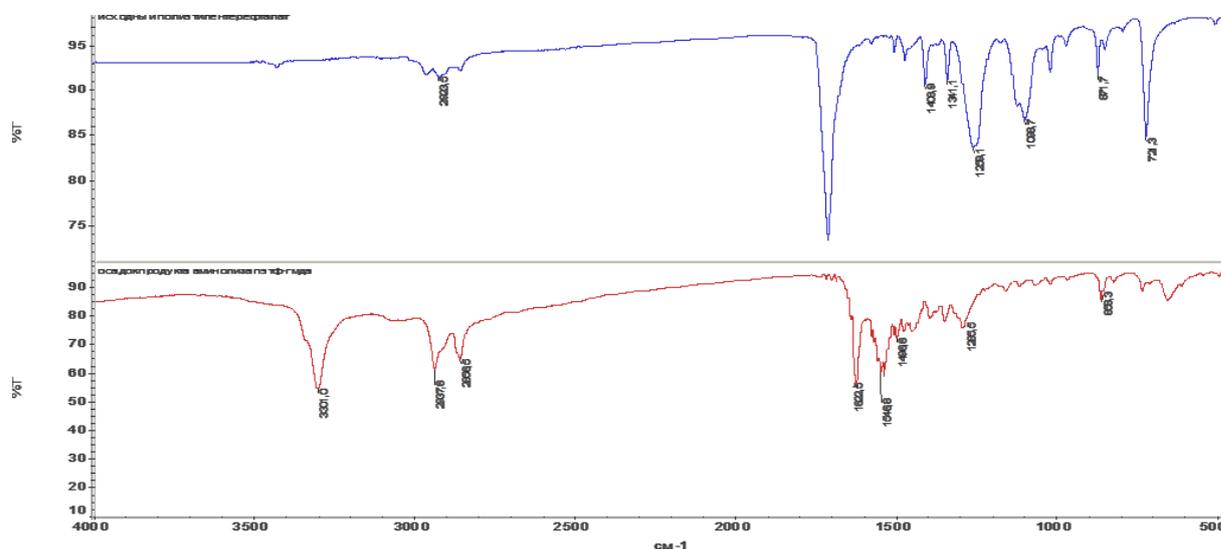


Рисунок 3.6 – ИК-спектр полиэтилентерефталата и продукта аминолитза ПЭТФ:ГМДА 1:2

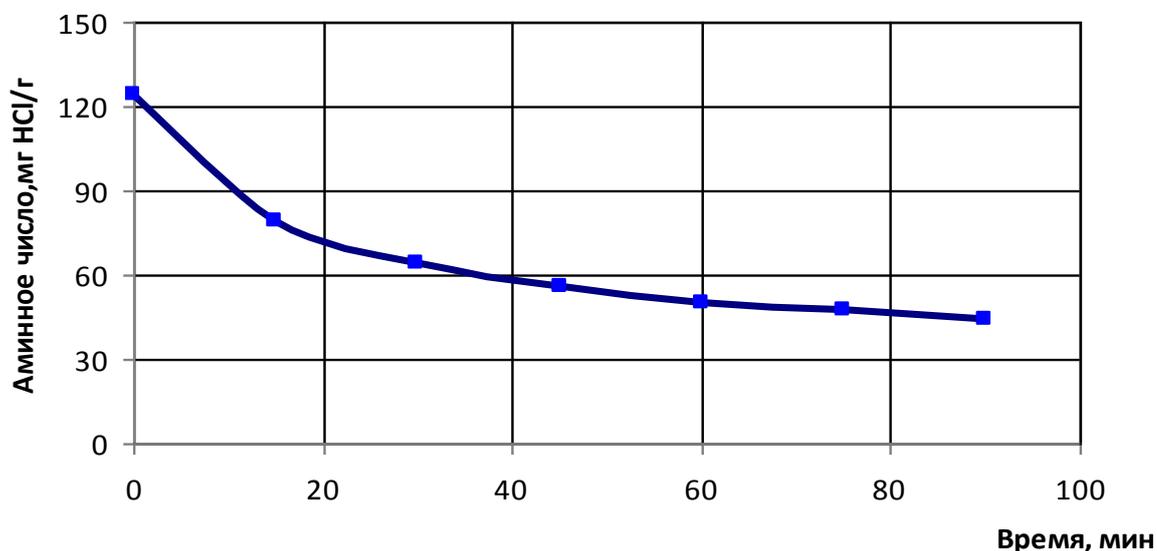


Рисунок 3.7 – Изменение аминного числа от продолжительности аминолитза ПЭТФ гексаметилендиамином

По данным газо-жидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией маточника следует, что в нем содержится непрореагировавший

избыток гексаметилендиамина (4,753 мин.) и полученный в ходе деструкции ПЭТФ

этиленгликоль (5,508 мин.)

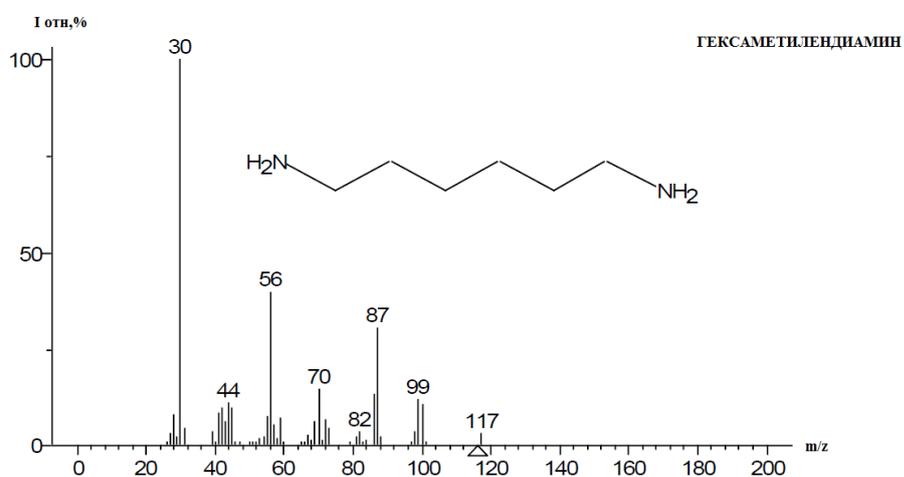
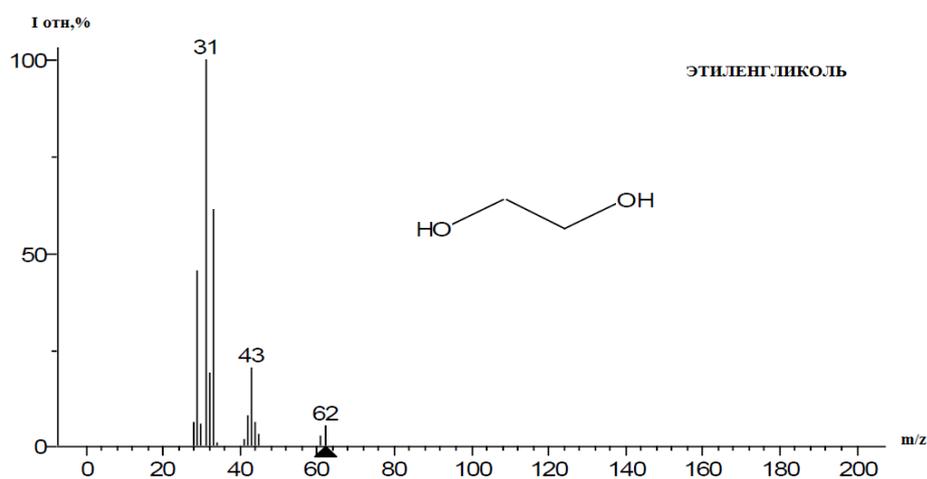
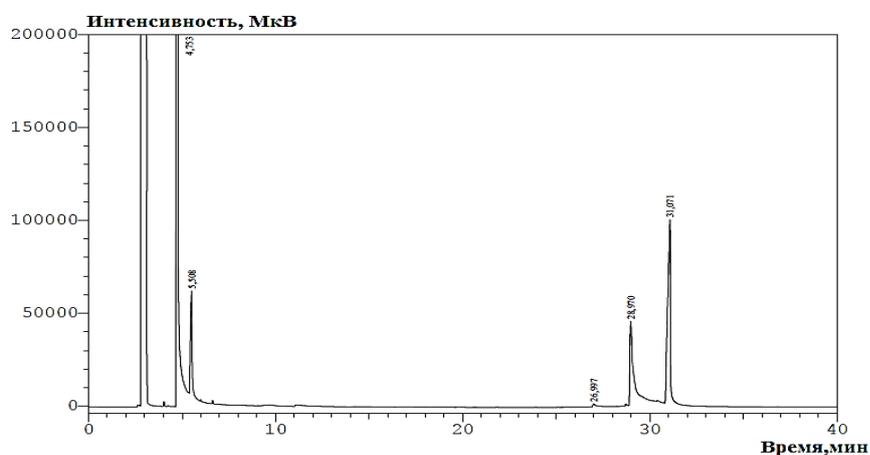


Рисунок 3.8 – Данные газо-жидкостной хроматографии продукта взаимодействия ПЭТФ с гексаметилендиамин

Таким образом, было установлено, что при взаимодействии ПЭТФ с гексаметилендиаминном при  $160^{\circ}\text{C}$  в течении 3 часов наблюдается полная деструкция полимера по механизму аминолита с образованием диамидов терефталевой кислоты и гексаметилендиамина.

### 3.4. Изучение продуктов деструкции ПЭТФ диэтилентриамином

Деструкцию ПЭТФ диэтилентриамином (ДЭТА) составной частью полиэтиленполиамина (ПЭПА) проводили при температуре  $160^{\circ}\text{C}$  на песчаной бане в течении 4 часов в трёхгорлой колбе, снабжённой обратным холодильником, термометром и перемешивающим устройством. При массовом соотношении ПЭТФ:ПЭПА 1:2. В результате реакции происходило образование вязкого однородного продукта коричневого цвета. Продукт деструкции был проанализирован методом ИК-спектроскопии (рисунок 3.9). Маточник после отделения осадка был проанализирован методом газо-жидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией на приборе Shimadzu GC-2010 (рисунок 3.10).

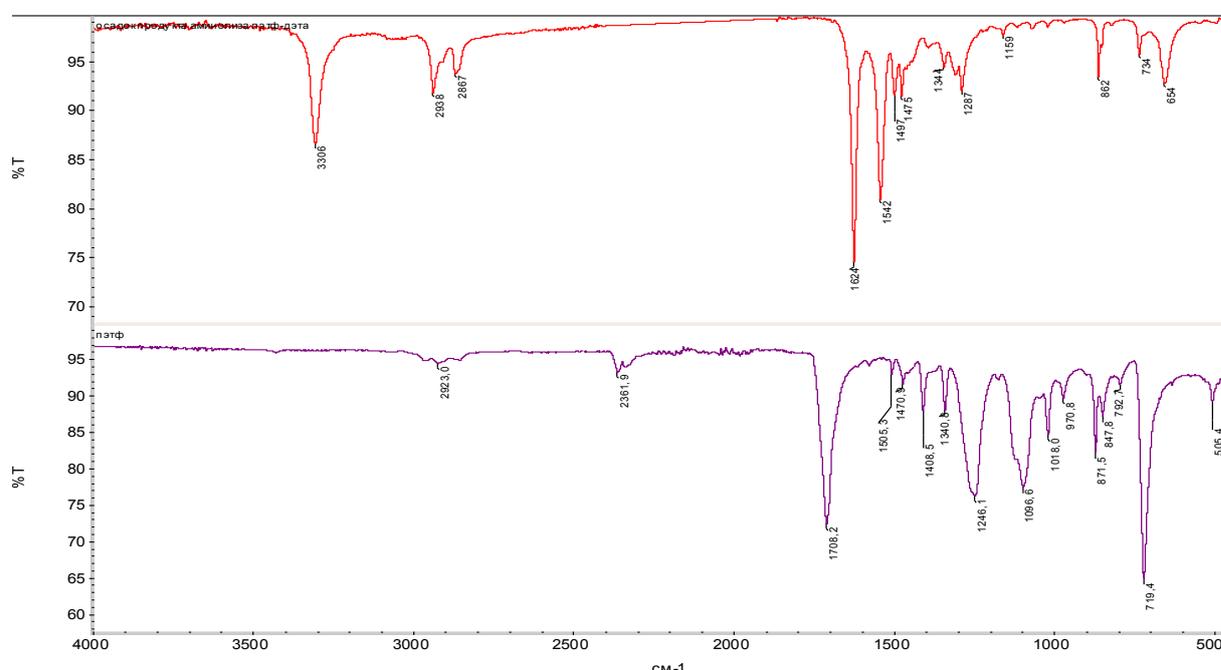


Рисунок 3.9 – ИК-спектр ПЭТФ и продукта аминолита ПЭТФ:ДЭТА

Анализируя ИК-спектры исходного ПЭТФ и осадка выделенного из продукта взаимодействия ПЭТФ-ДЭТА видно, что в ИК-спектре исходного ПЭТФ наблюдается полоса поглощения в области  $1710\text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний сложноэфирной группы, а в продукте аминоллиза она отсутствует. В то же время в продукте аминоллиза обнаружены полосы поглощения в области  $1624\text{ см}^{-1}$ ,  $1505,3\text{ см}^{-1}$ ,  $1470,9\text{ см}^{-1}$ , характеризующие наличие вторичных амидных групп.

По данным газо-жидкостной хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией маточника следует, что в нем содержится не прореагировавший избыток диэтилентриамин (2,215 мин) и полученный в ходе деструкции ПЭТФ этиленгликоль (5,946 мин.).

Таким образом, комплексные исследования процесса деструкции полиэтилентерефталата под действием диэтилентриамин позволили установить ключевые механизмы и продукты данной химической реакции. Было доказано, что процесс деструкции протекает преимущественно по механизму аминоллиза, сопровождаясь интенсивным образованием соединений, содержащих амидные функциональные группы. Данное заключение нашло своё убедительное подтверждение в результатах анализа методом ИК-Фурье спектроскопии, где было зафиксировано полное исчезновение характерных полос поглощения карбонильных групп сложных эфиров и одновременное появление новых полос, соответствующих карбонильным группам вторичных амидов. Дополнительным доказательством глубины протекания процесса послужили данные газо-жидкостной хроматографии, которые однозначно идентифицировали в реакционной смеси этиленгликоль – прямой продукт расщепления полимерной цепи, а также значительный избыток непрореагировавшего диэтилентриамин. Полученные результаты свидетельствуют о практически полном протекании реакции аминоллиза и убедительно подтверждают принципиальную возможность и перспективность получения на основе вторичного ПЭТФ новых функциональных продуктов, которые могут быть использованы в качестве полупродуктов для дальнейшего химического синтеза и практического применения в различных отраслях промышленности [106].

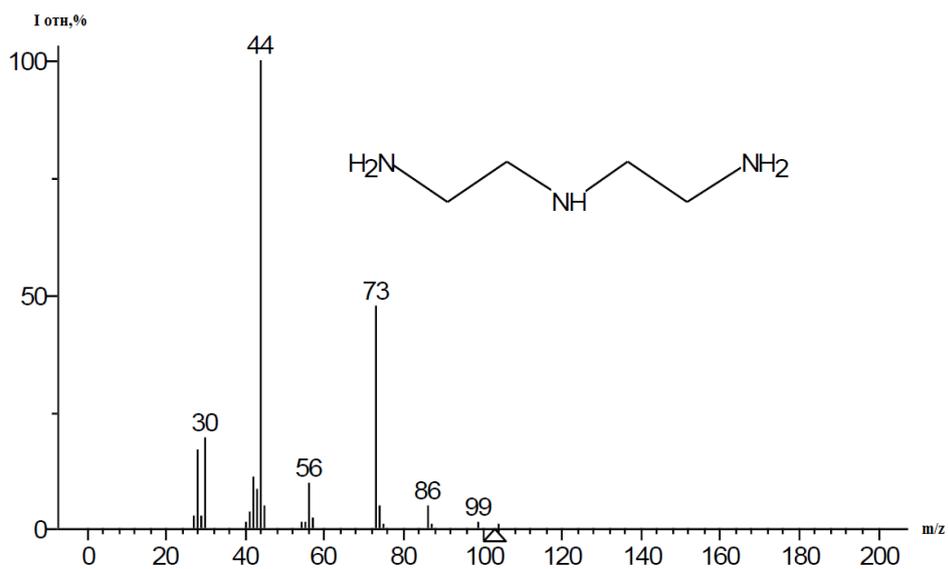
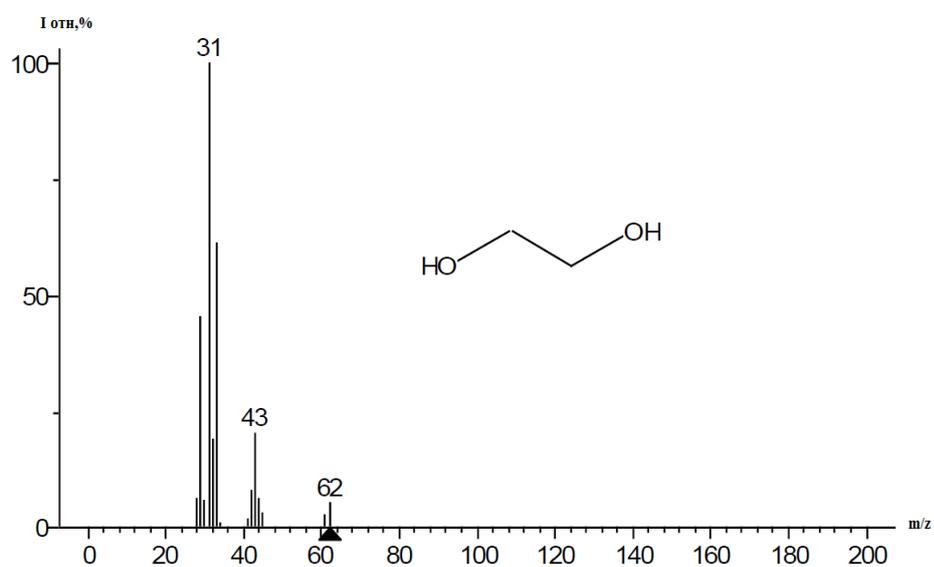
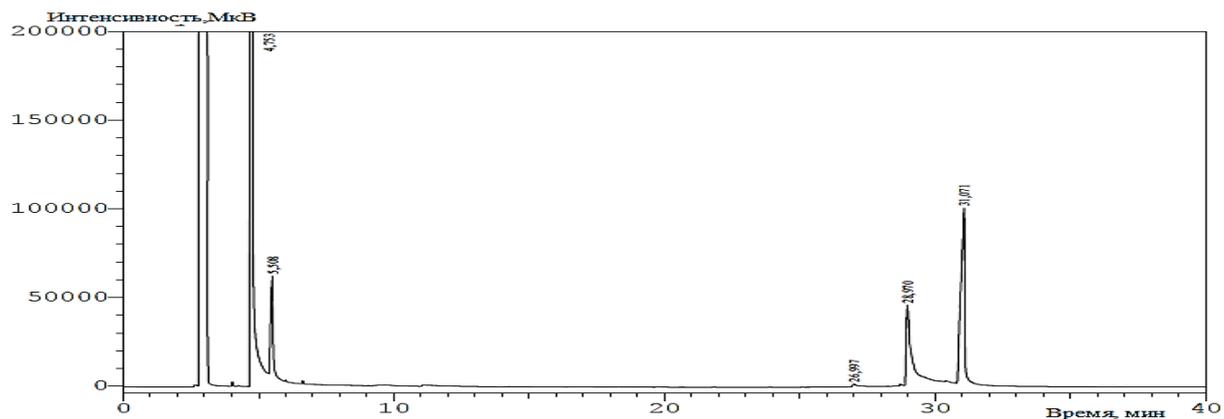


Рисунок 3.10 – Данные газожидкостной хроматографии продукта взаимодействия ПЭТФ с диэтилентриамином

### 3.5. Синтез ОЗС, содержащих группировки $\alpha$ -метиленфосфоновых кислот

Фосфорилирование продуктов аминолита ПЭТФ этилендиамином проводилось по двум методикам:

- Фосфорилированию подвергалась реакционная масса продуктов аминолита ПЭТФ амином без выделения амида терефталевой кислоты, который содержит амид ТФК, избыток этилендиамина и этиленгликоль, полученный в результате деструкции ПЭТФ.
- Фосфорилированию подвергался амин без полиэтилентерефталата.

Для получения огнезащитного состава продукты аминолита подвергались фосфорилированию по реакции Кабачника-Филдса. Фосфорилирование проводилось в трёхгорлой колбе. Процесс проводят при  $90^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов. Продукт получается светло-желтого цвета с ЭДА и ГМДА, темно-коричневого цвета с ПЭПА средней вязкости, с характерным запахом и осадком. После остывания возможно незначительное возрастание вязкости.

Реакция фосфорилирования Кабачника-Филдса проходит по схеме, представленной на рисунке 3.11.

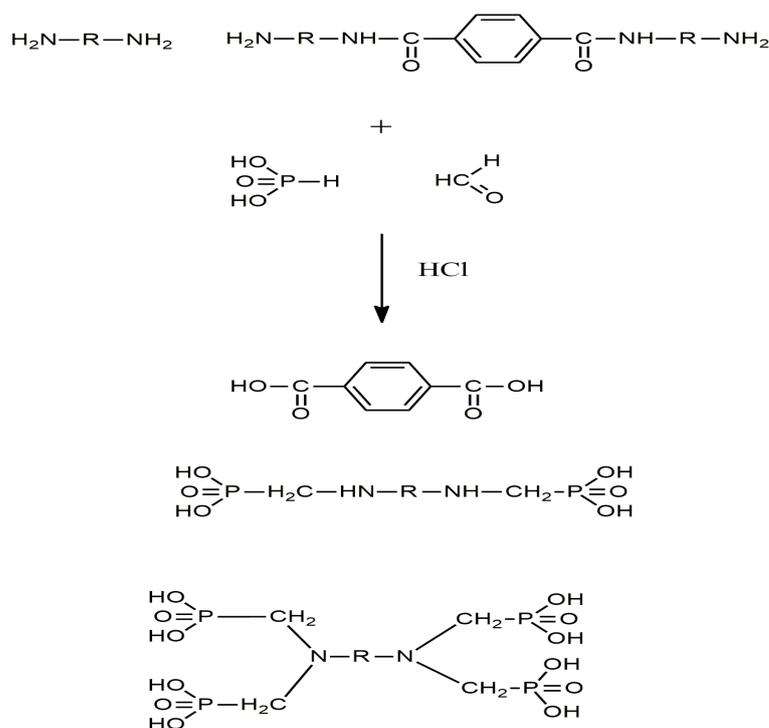


Рисунок 3.11 – Схема получения огнезащитного состава

На следующей стадии, продукт фосфорилирования отфильтрован был нейтрализован водным раствором аммиака до нейтрального значения рН (рисунок 3.12). Значение рН определялось лакмусовой бумагой.

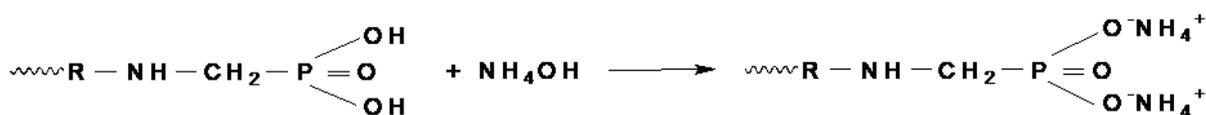


Рисунок 3.12 – Реакция нейтрализации продукта фосфорилирования

При фосфорилировании реакционной массы аминолиза ПЭТФ этилендиаминном наблюдалось выпадение вещества белого цвета (62-63% от исходного ПЭТФ). Данное вещество было отфильтровано, промыто до нейтральной рН и проанализировано методом ИК-спектроскопии (рисунок 3.13). Анализ ИК-спектров позволил сделать вывод, что ИК-спектр полученного продукта идентичен ИК-спектру терефталевой кислоты.

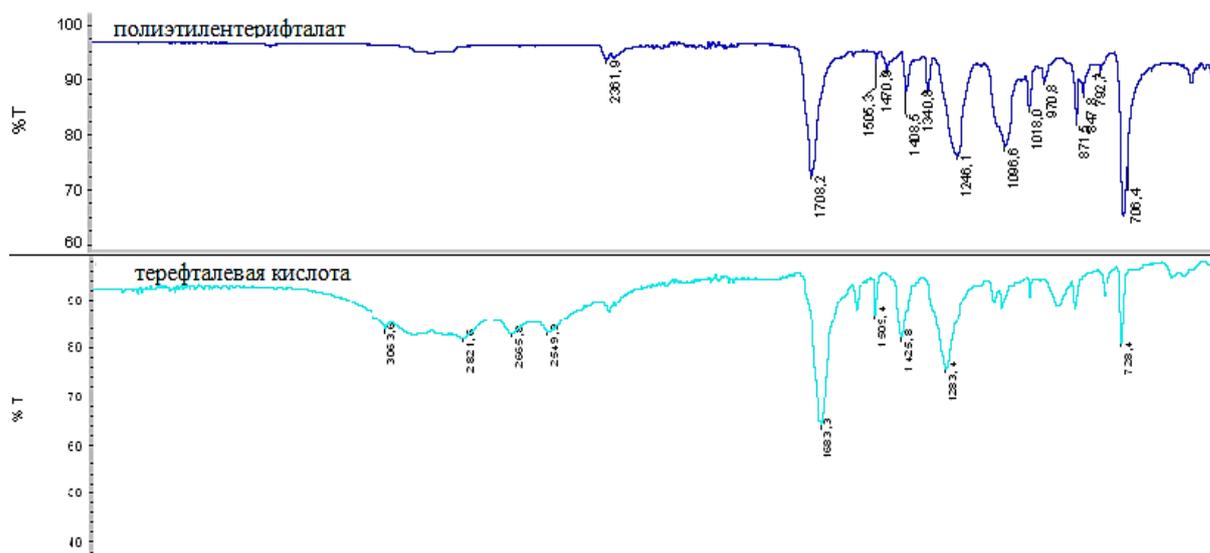


Рисунок 3.13 – Результаты ИК-спектроскопии исходного ПЭТФ (I) и терефталевой кислоты (II)

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 и элементного анализа можно сделать вывод, что выделенное вещество после фосфорилирования реакционной массы, полученной в результате аминолита ПЭТФ этилендиамином является терефталевой кислотой, которая образуется в результате кислого гидролиза амида терефталевой кислоты.

После нейтрализации, полученные растворы представляли собой готовые огнезащитные составы (ОЗС). ОЗС на основе ПЭПА имеет красновато-коричневый цвет, характерный запах, средней вязкости, полупрозрачен. ОЗС на основе ГМДА, ЭДА имеют светло-желтый, прозрачный. Продукты фосфорилирования представляли собой темно-красную жидкость, растворимую в воде. Краткие физико-химические свойства которых приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Краткие физико-химические свойства огнезащитных составов на основе продуктов аминолита ПЭТФ и антипирена Пирилакс

Показатели	Огнезащитный состав						
	Пирилакс	ПЭТФ-ЭДА	ПЭТФ-ГМДА	ПЭТФ-ПЭПА	ЭДА	ГМДА	ПЭПА
Внешний вид	Жидкость желтого цвета	Жидкость темно-желтого цвета	Жидкость темно-коричневого цвета	Жидкость темно-коричневого цвета	Жидкость тёмно-желтого цвета	Жидкость жёлтого цвета	Жидкость коричневого цвета
Массовая доля сухого остатка, %	55,5	49,8	40,6	59,2	63,0	43,5	61,0
Плотность, г/м <sup>3</sup>	1,210	1,13	40,6	59,2	63,0	43,5	61,0
Условная вязкость, с	10	10	1,07	1,22	1,297	1,204	1,198
pH	1-2,5	7	7	8	8	7	9

Из литературы известно, что аммонийные соли  $\alpha$ -метиленфосфоновых кислот являются эффективными замедлителями горения древесины.

В ходе работы установлено, что деструкция полиэтилентерефталата алифатическими ди- и полиаминами протекает по механизму аминолита с образованием амидов терефталевой кислоты и этиленгликоля. Корректность структуры продук-

тов подтверждена методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и газожидкостной хроматографии, совмещённой с масс-спектрометрией.

Фосфорилирование продуктов аминализа позволило выделить терефталевую кислоту, образующуюся в результате кислого гидролиза амида, и получить соединения, содержащие  $\alpha$ -метиленфосфоновые группы. Последние известны как эффективные замедлители горения древесины, что подтверждает возможность целенаправленного использования аминализа ПЭТФ для получения огнезащитных составов.

#### 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИПИРЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ АМИНОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

##### 4.1. Оценка эффективности огнезащитных составов для древесины на основе продуктов аминализа ПЭТФ

Для первичной оценки эффективности огнезащитных составов (ОЗС) полученных методом фосфорилирования продуктов аминализа полиэтилентерефталата были проведены испытания методом «огневой трубы» (ОТМ), описанным в 53292-2009. Определялась потеря массы образцов древесины сосны размерами 150\*60\*30 мм в зависимости от расхода огнезащитного покрытия. Результаты испытаний составов приведены на рисунке 4.1.

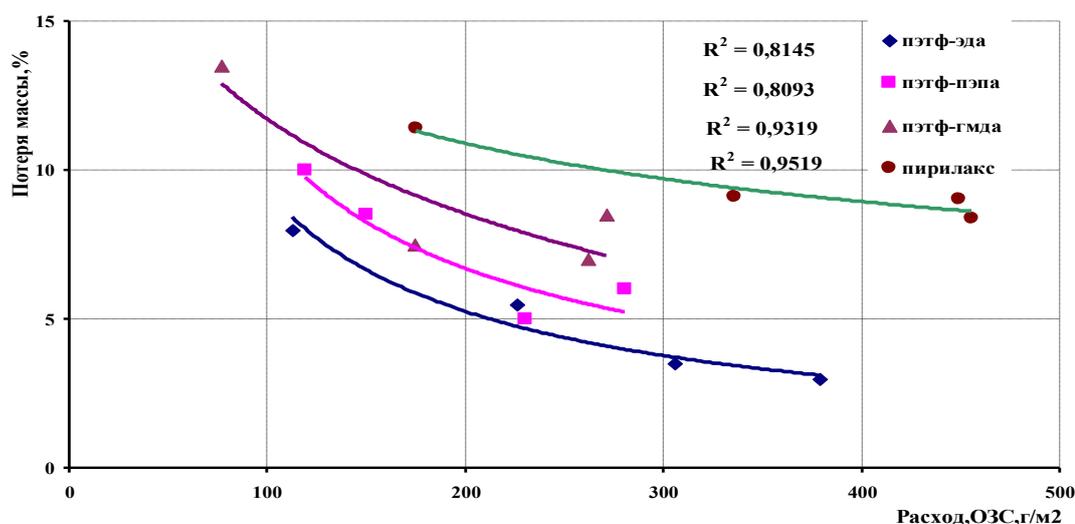


Рисунок 4.1 – Зависимость потери массы образца от расхода ОЗС на установке типа ОТМ на образцах древесины сосны размерами 150\*60\*30 мм

Из графика видно, что при расходе ОЗС на основе ПЭПА и ГМДА от 120 г/м<sup>2</sup> потеря массы при горении не превышает 10%. Потеря массы контрольного образца, обработанного пирилаксом при том же расходе (75г/м<sup>2</sup>) превышает 50%. Таким образом, при расходе ОЗС, с применением чистых ди- и полиаминов, в количестве 75 г/м<sup>2</sup> позволяет снизить потерю массы при горении до 10%. На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что наиболее целесообразно применять ОЗС на основе ПЭПА, так как он является доступным и дешевым сырьем, по сравнению с другими аминами.

#### ***4.2. Изучение свойств огнезащитных составов, содержащих соли $\alpha$ -метиленфосфоновых кислот***

Ранее были получены огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолитиза полиэтилентерефталата (ПЭТФ), содержащие  $\alpha$ -метиленфосфоновые кислоты. Для понимания механизма термоокислительной деструкции древесины, пропитанной огнезащитным составом (ОЗС), целесообразно применение таких информационных методов как метод синхронного термического анализа и метод масс-спектрометрии.

Исследование огнезащитного состава полученного, на основе продуктов химической деструкции ПЭТФ на приборе Nietzsche STA 449 F5 Jupiter в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 20 К/мин, совмещённым с квадрупольным масс-спектрометром (Netzsch QMS 403 D Aëlos®). Термограмма не обработанной древесины сосны (в высокодисперсном состоянии) представлена на рис. 4.2.

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 °С) со скоростью потери массы 1,33 %/мин. Вторая стадия ( $T = 160\div 380$  °С) характеризуется интенсивным протеканием процесса термоокислительной деструкции целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы (скорость потери массы 19,13 %/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÷540 °С, потеря массы (более 25,0 %) в ходе которой, обусловлена термоокислительной деструкцией образующегося кокса. Интенсивность потери массы при этом составила 8 %/мин. При нагревании до 600°С происходит практически полная потеря массы образца (остаточная масса составила ~3 %).

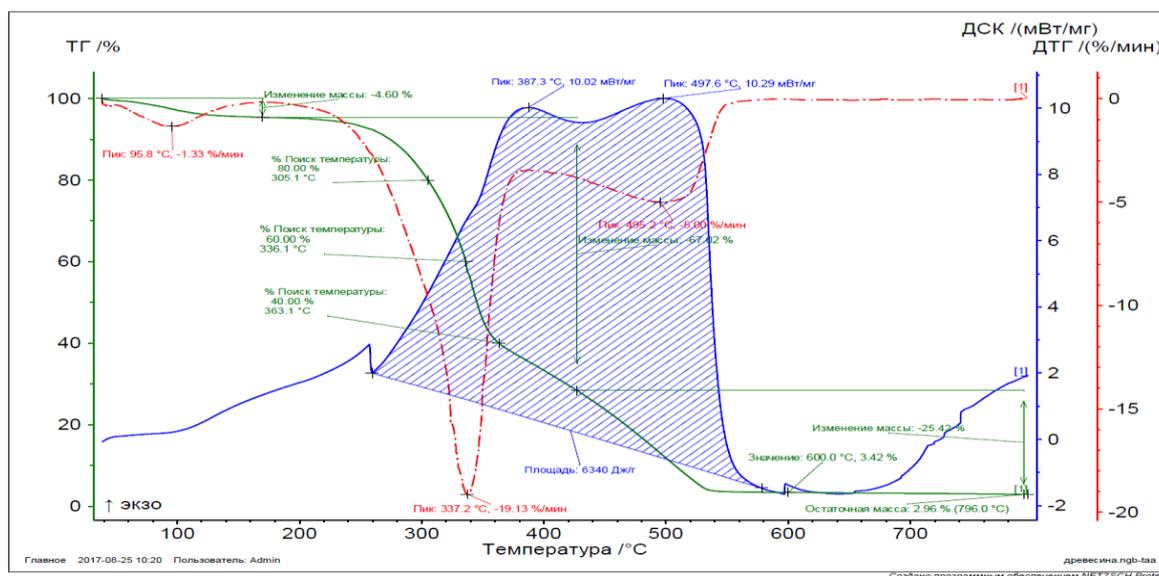


Рисунок 4.2 – Термограмма древесины сосны необработанной огнезащитным составом на основе продуктов аминлиза ПЭТФ

Анализ кривой дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК кривой) свидетельствует о высоком суммарном экзотермическом эффекте (6340 Дж/г), сопровождающим вторую и третью стадии термолиза древесины сосны. Термограмма древесины сосны, обработанной азотфосфорсодержащим антипиреном, представлена на рисунке 4.3.

Для обработанной огнезащитным составом древесины на кривой ДТГ наблюдается два пика с максимумами при температурах 127°С и 267°С. Остаточная масса при 600°С составила примерно 34 %. Основная потеря массы происходит в интервале температур 60÷200°С и обусловлена протеканием нескольких процессов: дегидратацией углеводной части древесины, плавлением  $\alpha$ -метиленфосфоновых кислот, присутствующих в огнезащитном составе.

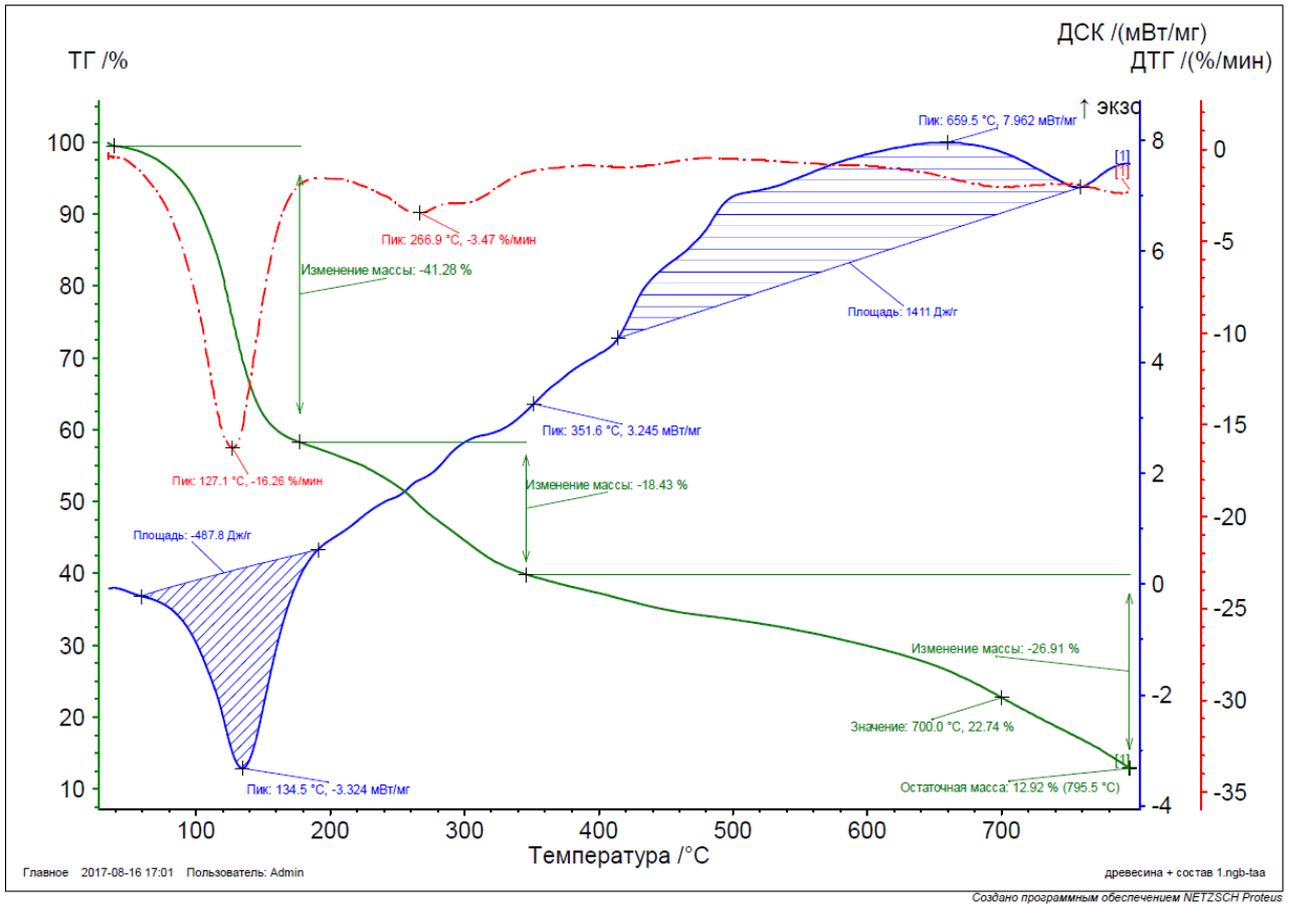


Рисунок 4.3 – Кривые ТГ, ДТГ, ДСК и ионного тока древесины сосны, обработанной огнезащитным составом

Кривые ионного тока высокой интенсивности с массовыми числами  $m/z = 18$  а.е.м. и  $m/z = 17$  (рисунок 4.4) подтверждают выделение паров воды. Известно, что фосфорсодержащие соединения облегчают пиролитические реакции отщепления воды углеводной части древесины, являясь катализаторами этих реакций, а также процессов циклизации, что и способствует коксообразованию.

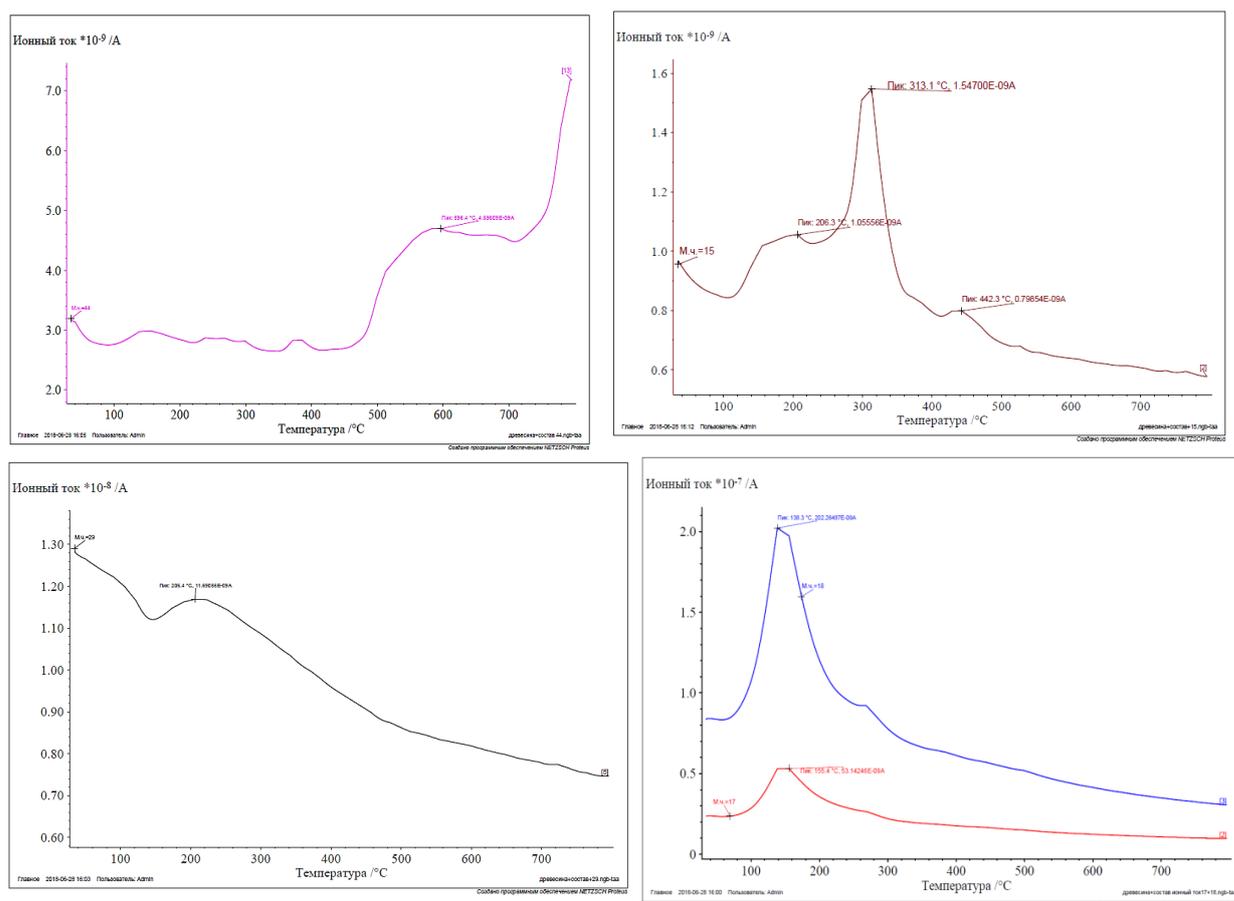


Рисунок 4.4 – Кривые ионного тока (массовое число  $m/z = 15$  а.е.м.; массовое число  $m/z = 44$ , массовое число  $m/z = 29$ , массовое число  $m/z = 17, 18$ ) древесины сосны, обработанной огнезащитным составом

Анализ кривых ионного тока, представленных на рисунке 4.4 показал, что в результате термического воздействия на ОЗС происходит разложение аммонийных солей  $\alpha$ -аминометиленфосфоновых кислот с образованием низкомолекулярных соединений ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ), 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  $m/z = 17$  а.е.м, углекислый газ  $m/z = 44$  а.е.м, Также наблюдается выделение производного аммиака – метиламина  $\text{CH}_3\text{NH}_2$   $m/z = 31$  а.е.м и хлороводорода  $\text{HCl}$   $m/z = 36$  а.е.м.

Потеря массы образцом обработанной древесины сопровождается значительным эндоэффектом (465 Дж/г) с максимумом при температуре  $135^{\circ}\text{C}$ . 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.

На рисунке 4.5 приведена термограмма огнезащитного состава на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата полиэтиленполиамином.

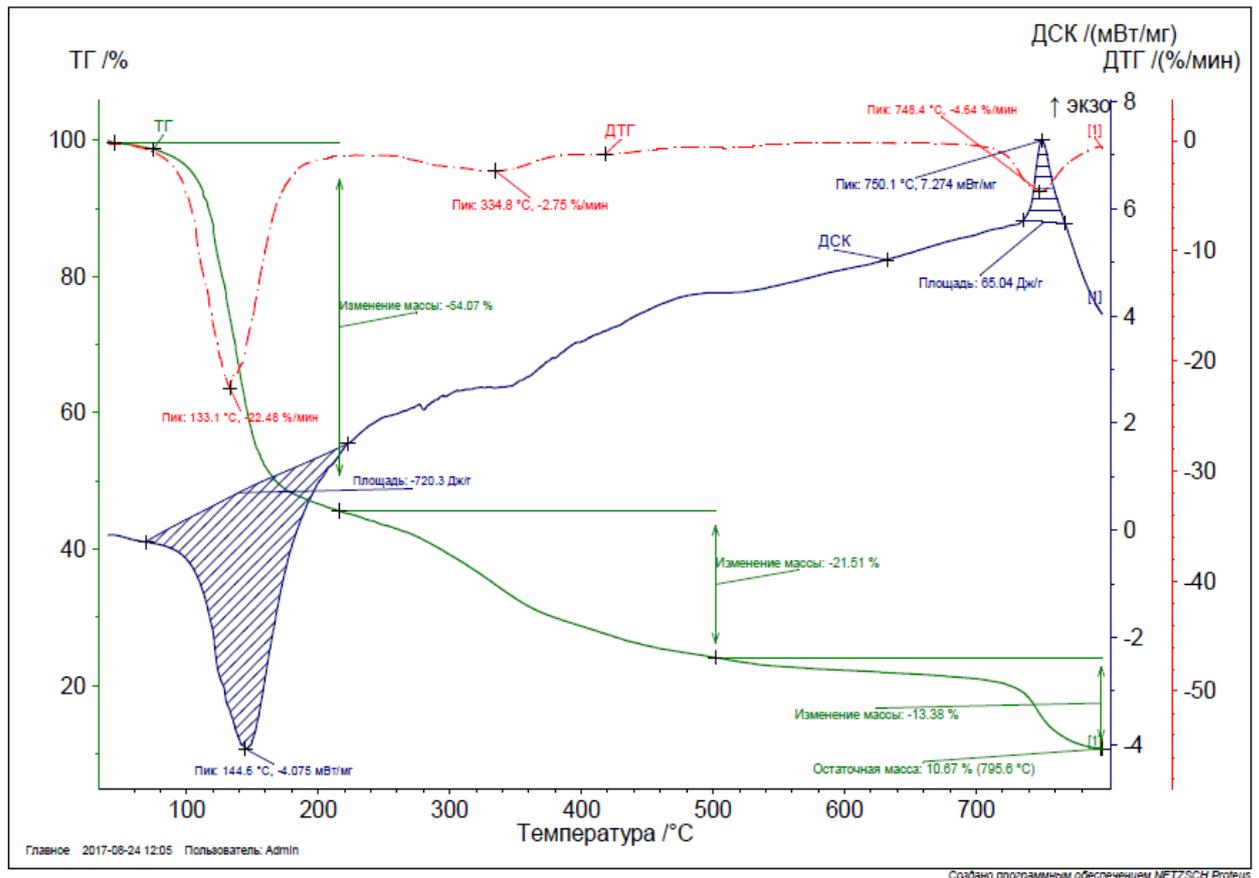


Рисунок 4.5 – Термограмма огнезащитного состава на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата полиэтиленполиамином

Результаты исследований свидетельствуют о том, что нанесение на поверхность древесины азотфосфорсодержащего ОЗС на основе продуктов аминолитизации полиэтилентерефталата изменяет механизм ее термического разложения. Под действием высоких температур происходит разложение аммонийных солей  $\alpha$ -аминометиленфосфоновых кислот с образованием низкомолекулярных соединений ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_4$ ) замедляющих горение фосфорсодержащих соединений, ко-

торые действуют как дегидратирующие агенты. Также, образующийся при низких температурах (ниже температуры самовоспламенения древесины) карбонизированный слой и выделение низкомолекулярных соединений, не поддерживающих горение, приводит к ограничению доступа кислорода к неповрежденным слоям древесины.

Остаточная масса у обработанной огнезащитным составом древесины в 10 раз больше, что свидетельствует о высокой огнезащитной способности применяемого огнезащитного состава [107].

#### *4.3. Эффективность комплексных огнезащитных составов для древесины, содержащих антипирены на основе продуктов аминлиза и фосфорилирования ПЭТФ*

Целью, данного исследования являлась оценка эффективности комплексного огнезащитного водного пропиточного состава для древесины с антипиренами, полученными методом аминлиза и фосфорилирования ПЭТФ, в сочетании с другими антипиренами различного действия. В рамках исследования проводилась оценка эффективности пропиточного раствора, анализ влияния его компонентов на горючесть древесины.

Антипирены, использованные для создания огнезащитной композиции, приведены в таблице 4.1. В состав также введено неионогенное поверхностно-активное вещество ОП-7, получаемое обработкой смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена [108].

Таблица 4.1 – Характеристика использованных антипиренов

№	Наименование	Химическая формула	М.м., г/моль	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Растворимость в воде, г/100 мл	Механизм термического разложения
1	Фосфат аммония однозамещенный	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	115	1,8	35,3	$2 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \xrightarrow{140^\circ\text{C}} (\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ $3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \xrightarrow{170^\circ\text{C}} (\text{NH}_4)_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \xrightarrow{190^\circ\text{C}} \text{NH}_4\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \xrightarrow{250^\circ\text{C}} \text{HPO}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2	Тетраборат натрия	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	382	2,37	3,2 (25 °C) 10,5 (50 °C)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{390^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$
3	Жидкое стекло	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$	284	2,61	92,39	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{100^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$
4	ОЗС на основе продуктов аминолитизации ПЭТФ	ОЗС	432	1,22	45	$\text{OZC} \xrightarrow{\text{TC}^\circ} \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl}$

Для оценки влияния содержания компонентов на огнезащитную эффективность пропиточного раствора проведён многофакторный отсеивающий эксперимент по методу Плакетта–Бермана. Матрица планирования с натуральными значениями факторов представлена в таблице 4.2.

Для определения эффективности огнезащитного действия полученных пропиточных растворов изготавливали образцы размерами 17×35×86 мм из прямой сосны. Образцы пропитывались огнезащитным составом методом полного погружения в раствор на 24 часа, после этого образцы высушивались до постоянной массы при комнатной температуре, высушенные образцы взвешивались. Испытание проводилось на установке керамическая труба в вытяжном шкафу с принудительной вентиляцией со скоростью движения воздуха не более 5 м/с. После испытания образцы (рисунок 4.6) взвешивали и вычисляли потерю массы.

Таблица 4.2 – Рецептуры пропиточных растворов

№	Содержание компонента, %					
	ОЗС на основе продуктов аминолиза ПЭТФ (Z <sub>1</sub> )	ОП-7 (Z <sub>2</sub> )	Тетраборат натрия (Z <sub>3</sub> )	Фосфат аммония (Z <sub>4</sub> )	Жидкое стекло (Z <sub>5</sub> )	Вода (Z <sub>6</sub> )
1	0,7	0,0	10,7	10,7	0,0	77,9
2	0,7	0,4	0,0	0,0	0,0	98,9
3	3,6	0,0	0,0	0,0	10,7	85,7
4	0,7	0,0	0,0	10,7	10,7	77,9
5	3,6	0,4	10,7	10,7	10,7	63,9
6	3,6	0,4	0,0	10,7	0,0	85,4
7	0,7	0,4	10,7	0,0	10,7	77,5
8	3,6	0,0	10,7	0,0	0,0	85,7



Рисунок 4.6 – Образцы древесины после испытаний

Для полученных в исследовании пропиточных растворов были определены следующие показатели: сухой остаток, количество выпавшего осадка после 7 суток с момента приготовления раствора, условная вязкость раствора (определялась с помощью вискозиметра ВЗ-4), абсолютная вязкость раствора (определялась с помощью ротационного вискозиметра), плотность пропиточного раствора (опре-

делялась пикнометрическим методом). Для образцов древесины обработанных растворами антипиренов помимо показателя потери массы после сжигания в огневой трубе определялось содержание золы неорганических веществ путем сжигания образца в муфельной печи.

Результаты определения свойств пропиточных растворов и обработанных ими образцов древесины приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты испытаний огнезащитных составов и пропитанных образцов древесины

№	Показатель						
	Сухой остаток, %	Количество выпавшего осадка, г/100 г раствора	Условная вязкость раствора, сек	Вязкость раствора, сПз	Плотность раствора, г/мл	Зольность пропитанного образца древесины, %	Потеря массы после сжигания в огневой трубе, %
1	21,8	0,15	10,6	81,8	1,14	3,8	32,0
2	0,3	0,00	10,1	79,9	1,03	0,0	32,9
3	12,4	3,46	10,3	79,1	1,07	4,1	36,7
4	21,8	8,15	11,1	92,9	1,13	6,3	24,3
5	33,8	6,55	11,9	97,3	1,09	6,6	27,3
6	12,4	0,18	10,3	77,8	1,07	3,2	24,8
7	21,8	0,10	10,1	76,7	1,05	2,0	33,4
8	12,4	9,43	11,7	83,6	1,08	4,3	35,9

Наибольшей огнестойкостью характеризуется образцы древесины, пропитанные раствором № 4. Показатель потери массы после испытаний в огневой трубе для этой группы образцов в среднем составил 24,3 %. Также высокую огнестойкость продемонстрировали образцы древесины, пропитанные раствором № 6. Их средний показатель потери массы после сжигания в огневой трубе составил 24,8 %. Такие результаты позволяют отнести композиции № 4 и № 6 ко второй категории огнезащитной эффективности по ГОСТ 53292-2009.

Для выявления степени и направления взаимосвязи между входными и выходными факторами эксперимента был проведён корреляционный анализ. Его результаты представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты корреляционно анализа

	Содержание ОЗС на основе прод. амин. ПЭТФ, %	Содержание ОП-7, %	Содержание тетрабората натрия, %	Содержание фосфата аммония, %	Содержание жидкого стекла, %	Сухой остаток, %	Кол-во осадка, г/100 г раствора	Условная вязкость раствора, сек	Вязкость раствора, сПз	Плотность р-ра, г/мл	Зольность, %	Потеря массы, %
Содержание ОЗС на основе прод. амин. ПЭТФ, %	1,00	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Содержание ОП-7, %	0,00	1,00	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Содержание тетрабората натрия, %	0,00	0,00	1,00	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Содержание фосфата аммония, %	0,00	0,00	0,00	1,00	–	–	–	–	–	–	–	–
Содержание жидкого стекла, %	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	–	–	–	–	–	–	–
Сухой остаток, %	0,07	0,00	0,58	0,58	0,58	1,00	–	–	–	–	–	–
Кол-во осадка г/100 г р-ра	0,37	-0,48	0,15	0,07	0,28	0,31	1,00	–	–	–	–	–
Усл. вязкость, сек	0,43	-0,24	0,46	0,32	0,13	0,55	0,86	1,00	–	–	–	–
Вязкость, сПз	0,12	-0,10	0,17	0,54	0,41	0,66	0,70	0,82	1,00	–	–	–
Плотность р-ра, г/мл	-0,18	-0,65	0,18	0,71	0,06	0,53	0,34	0,41	0,49	1,00	–	–
Зольность, %	0,38	-0,41	0,20	0,58	0,49	0,76	0,74	0,77	0,80	0,68	1,00	–
Потеря массы, %	0,06	-0,29	0,27	-0,84	-0,11	-0,39	-0,08	-0,19	-0,50	-0,38	-0,41	1,00

Регрессионный анализ, что введение ОЗС на основе продуктов аминолитиза и фосфорилирования ПЭТФ оказывает заметное влияние на характеристики пропи-

точных растворов и обработанной древесины. При этом наиболее стабильные результаты огнезащитной эффективности достигаются в композициях, содержащих также поверхностно-активное вещество ОП-7 так как его применение имеет тесную отрицательную связь с показателем потери массы после сжигания в огневой трубе, также ОП-7 способствует равномерному распределению антипиренов и снижению выпадения осадка. Таким образом, использование разработанного антипирена в сочетании с ПАВами позволяет повысить стабильность раствора и улучшить условия проникновения защитных компонентов в древесину.

#### *4.4. Исследование огнестойкости древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида, модифицированных продуктами аминоллиза и фосфорилирования ПЭТФ*

Высокая эффективность ОЗС на основе продуктов аминоллиза ПЭТФ при пропитке ими древесины, является предпосылкой для их использования в качестве антипиренов для древесно-полимерных композиционных материалов с полимерной фазой ПВХ. Содержащиеся в продуктах аминоллиза ПЭТФ амиды терефталевой кислоты могут также оказывать пластифицирующий эффект и улучшать распределение наполнителя в полимерной матрице [109].

Целью настоящего исследования являлась оценка эффективности применения огнезащитных составов на основе продуктов аминоллиза ПЭТФ для повышения огнестойкости древесно-полимерных композиционных материалов с полимерной фазой поливинилхлорида.

В качестве полимерной матрицы для композитов использовали суспензионный поливинилхлорид марки SG-5 (ТУ 2212-012-46696320-2008). В качестве лигноцеллюлозного наполнителя – древесную муку марки 180 (ДМ, ГОСТ 16361-87). В качестве пластификаторов – дибутилфталат (ДБФ, ГОСТ-8728-77) и трибутилфосфат (ТБФ, ТУ 2435-305-05763458-2001). Для повышения огнестойкости древесно-полимерных композитов на основе причисленных компонентов был использован антипирен, полученный на основе фосфорилированных продуктов аминоллиза

ПЭТФ. Смешение компонентов проводилось методом вальцевания при 175 °С. Рецептуры исследованных композитов приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Рецептуры исследованных композитов

№ Опы-та	Содержание компонента, мас. ч.					Содержание антипирена, мас. %
	ПВХ	ДБФ	ТБФ	ДМ	Антипирен	
1	100	15	10	25	0,0	0,0
2	100	15	10	25	5,0	3,2
3	100	15	10	25	10,0	6,3
4	100	15	10	25	15,0	9,1
5	100	15	10	25	20,0	11,8

Из полученных методом вальцевания листов вырезались стандартные образцы для испытаний на огнестойкость. Испытания проводились согласно ГОСТ 28152-89 «Пластмассы. Метод испытания на воспламеняемость. Вертикальный метод».

Внешний вид образцов древесно-полимерных композитов на основе ПВХ после испытаний на огнестойкость представлен на рисунке 4.7. Эффективность действия антипирена, полученного на основе продуктов аминолита ПЭТФ подтверждается увеличением средней длины не обгоревшей части образца. Основные результаты определения образцов композитов представлены в таблице 4.6.

В результате введения антипирена в состав композитов на основе ПВХ и древесной муки наблюдается снижение времени горения образцов после приложения пламени. Использование антипирена позволяет снизить этот показатель в 13,8 раза. Также снижается процент потери массы в процессе горения композитов. Для композитов, содержащих менее 9,3 мас. % антипирена, характерно разрушение образцов в процессе эксперимента. Композиты с более высоким содержанием огнезащитного состава не разрушались в процессе горения. Эффективность исследованного антипирена объясняется разложением аммонийных солей  $\alpha$ -аминометиленфосфоновых кислот, протекающим с образованием низкомолекулярных соединений, не поддерживающих горение и фосфорсодержащих соедине-

ний, которые действуют как дегидратирующие агенты, способствующие коксообразованию, также затрудняющему горение.



Рисунок 4.7 – Образцы композитов после проведения испытаний на огнестойкость

Таблица 4.6 – Результаты испытаний на огнестойкость древесно-полимерных композитов на основе ПВХ

№	Содержание антипирена, мас. %	Среднее время горения образца, сек	Суммарное время горения 5 образцов, сек	Потеря массы %	Длина прогоревшей части образца, мм	Наличие горящих капель	Разрушение образца в процессе горения
1	0,0	18,0	90,0	29,2	133,3	нет	да
2	3,2	10,4	51,9	27,6	129,2	нет	да
3	6,3	5,7	28,7	20,9	122,2	нет	да
4	9,1	4,9	24,4	24,8	122,9	нет	нет
5	11,8	1,3	6,7	6,1	71,1	нет	нет

Для показателей среднего времени горения одного образца (рисунок 4.8 а) и потери массы в процессе горения (рисунок 4.8 б) были найдены линейные зависимости от содержания в них антипирена с высокими коэффициентами детерминации ( $R^2$ ). Для построения адекватной математической модели влияния содержа-

ния антипирена на показатель потери массы пришлось исключить результат испытания образца №4, очевидно являющийся грубой ошибкой, вызванной неоднородной структурой материала.

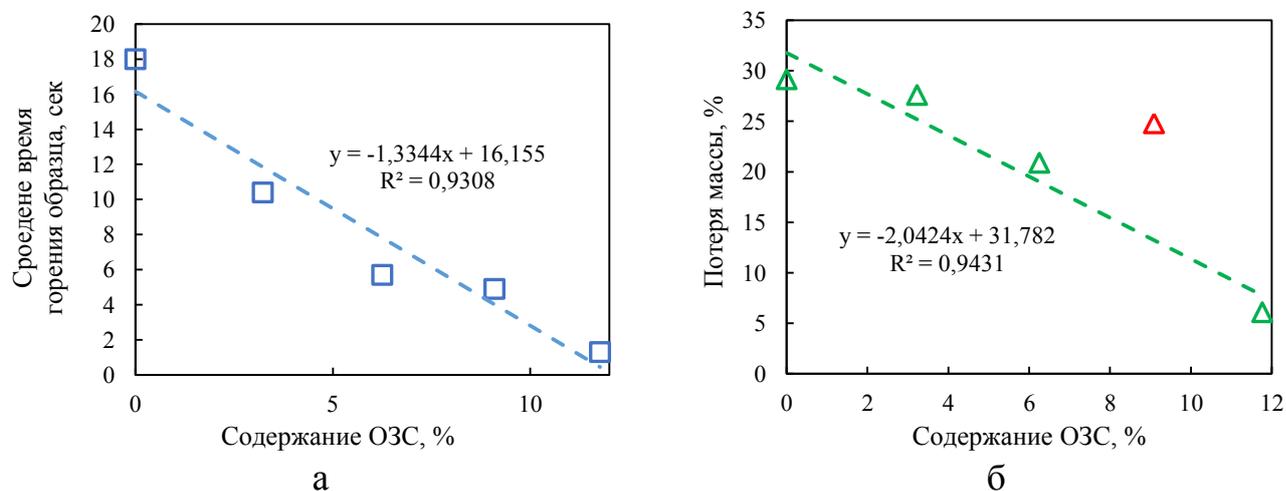


Рисунок 4.8 – Влияние содержания антипирена на среднее время горения образца после вынесения из пламени (а) и потерю массы в процессе горения (б)

Эффективность действия антипирена также подтверждается микрофотографиями поверхности образцов после эксперимента (рисунок 4.9). По мере увеличения содержания огнезащитного состава в композите наблюдается деструкции поверхности материала, выраженное в уменьшение шероховатости пористости материала. Также снижается интенсивность окраски сгоревших образцов, что указывает на меньшую степень деструкции полимерной матрицы композита. Уменьшение степени деструкции ПВХ в процессе горения является индикатором снижения выделения токсичных газообразных продуктов являющихся одним из ключевых негативных факторов, связанных термоокислительной деструкцией поливинилхлорида, представляющим опасность во время пожаров [110].

Изучение химического состава продуктов термического разложения древесно-наполненного ПВХ проводилось с использованием метода ИК-спектроскопии на лабораторном инфракрасном Фурье-спектрометре марки ФСМ-2203.

ИК-Фурье спектры золы образцов древеснонаполненного ПВХ представлены на рисунке 4.10. Интенсивность характеристических пиков и их интерпретации приведены в таблице 4.7.

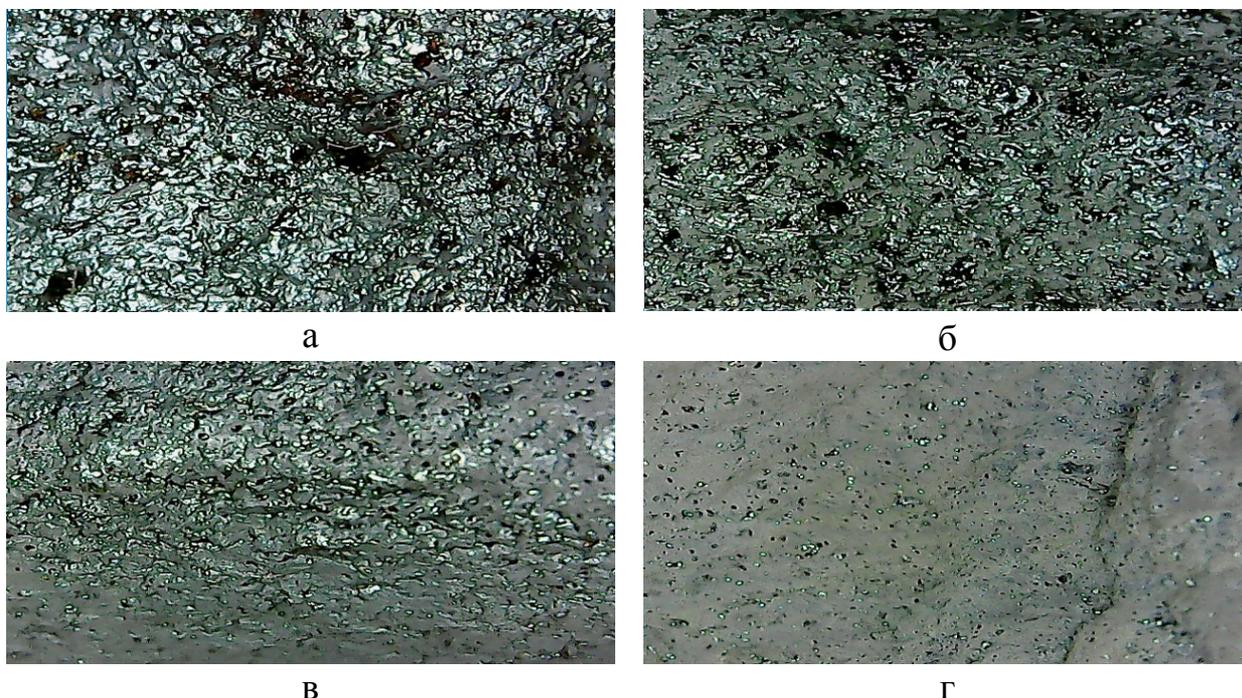


Рисунок 4.9 – Фотографии поверхности образцов композитов после проведения испытаний на огнестойкость при увеличении 60х:

а – образец композита №1; б – образец композита №2; в – образец композита №3;  
г – образец композита №5;

В результате введения антипирена в состав древеснонаполненного ПВХ (степень наполнения порядка 30 мас. %) были получены четыре композиции, содержащие 0, 3,2, 6,3, 9,1 и 11,8 мас. % антипирена. Образцы подверглись воздействию пламени, после чего был проведен анализ состава золы и ИК-спектроскопия остатков. Установлено, что с увеличением содержания антипирена возрастает содержание хлора в золе, а также наблюдаются изменения в интенсивности ряда характерных полос в ИК-спектрах.

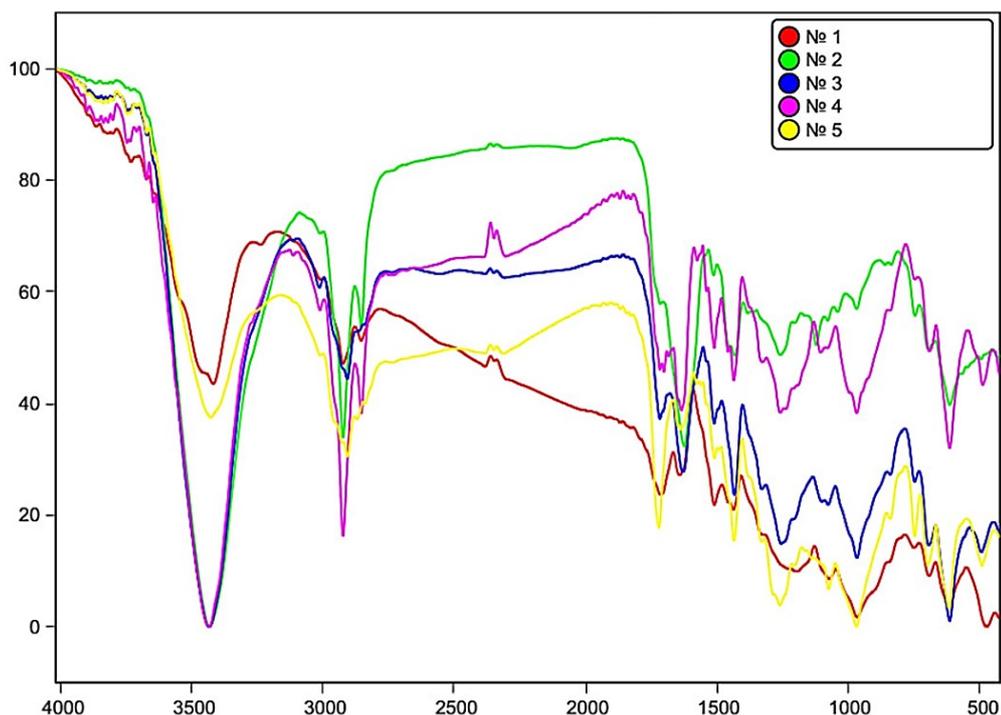


Рисунок 4.10 – ИК-спектры золы образцов древеснонаполненного ПВХ

Таблица 4.7 – Интенсивность характеристических пиков и их интерпретации

№	Максимум, см <sup>-1</sup>	Интерпретация	Площадь пика для образца композита				
			№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
1	610	Хлор	1,0	1,1	2,1	1,2	1,8
2	964	Деформационные колебания =C–H (характерны для винильных соединений, алкенов)	2,1	-	2,9	–	3,4
3	1072	Хлор/Валентные колебания C–O (характерны для эфиров, спиртов, сложных эфиров)	–	–	–	–	0,2
4	1435	Деформационные колебания C–H в CH <sub>2</sub> -группах (характерны для алканов, алкильных групп)	0,2	0,3	1,4	0,7	1,7
5	1508	Колебания C=C в ароматических кольцах (характерны для бензольных соединений)	0,9	–	–	–	–
6	1714	Валентные колебания C=O (характерны для кетонов, альдегидов, сложных эфиров, карбоновых кислот)	1,4	0,7	0,9	0,2	3,5
7	2925	Валентные колебания C–H в группах CH, CH <sub>2</sub> и CH <sub>3</sub> (характерны для алканов, алифатических соединений)	1,2	4,3	1,8	1,7	–

Рост содержания хлора в золе при увеличении концентрации антипирена может быть объяснен изменением механизма термического разложения древеснонаполненного ПВХ. В обычных условиях при нагревании ПВХ выделяет хлороводород, который уходит в газовую фазу. Однако антипирен может стабилизировать разложение, способствуя увеличению содержания хлора в не прогоревшем остатке. Это может быть связано с подавлением дегидрохлорирования ПВХ, формированием термостойких хлорсодержащих соединений и каталитическим воздействием антипирена, изменяющим механизм разложения макромолекул ПВХ.

В ИК-спектрах также наблюдается рост интенсивности полос, характерных для виниловых эфиров. Это может быть связано с тем, что антипирен изменяет путь разложения древеснонаполненного ПВХ, подавляя процессы дегидрохлорирования и ароматизации. В результате образуется больше кислородсодержащих соединений, таких как виниловые эфиры. Возможные причины включают каталитическое воздействие антипирена, способствующее образованию эфиров, ингибирование образования полиеновой цепи и реакции между разлагающимся ПВХ и продуктами распада антипирена.

С увеличением содержания антипирена возрастает интенсивность пиков, характерных для деформационных колебаний связи C–H в  $\text{CH}_2$ -группах ( $1400\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ ). Это свидетельствует о росте доли насыщенных алифатических структур в продуктах разложения древеснонаполненного ПВХ. Причины этого явления могут включать подавление дегидрохлорирования, изменение пути разложения ПВХ, приводящее к образованию алкильных фрагментов, а также радикальные реакции разрыва цепей, увеличивающие долю насыщенных углеводородов.

С увеличением концентрации антипирена наблюдается исчезновение полосы  $1508\text{ см}^{-1}$ , характерной для колебаний C=C в ароматических кольцах. Это указывает на снижение количества ароматических структур в продуктах разложения, что согласуется с увеличением доли алифатических соединений. Это объясняется подавлением дегидрохлорирования и последующей ароматизации, снижением выхода полиенов, которые являются предшественниками ароматических систем, и изменением пути термического разложения в сторону насыщенных фрагментов.

В области  $1710\text{ см}^{-1}$ , характерной для карбонильных соединений (альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры), интенсивность пика сначала высокая, затем падает, а при максимальном содержании антипирена снова возрастает. Такой нелинейный характер изменений может быть объяснен следующим образом: при низком содержании антипирена идет окислительное разложение, формируется значительное количество карбонильных соединений; при среднем содержании антипирена он стабилизирует разложение, снижая долю кислородсодержащих продуктов и уменьшая интенсивность  $\text{C}=\text{O}$  пика; при высоком содержании антипирена он сам участвует в реакциях, катализируя образование карбонильных соединений, что снова увеличивает интенсивность пика [111].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение антипирена на основе продуктов аминолитиза ПЭТФ в состав древеснонаполненного ПВХ значительно изменяет механизм его термического разложения. Основные наблюдаемые эффекты включают:

- снижение интенсивности выделения хлороводорода и увеличение содержания хлора в золе;
- рост интенсивности пиков, характерных для виниловых эфиров, объясняемый изменением пути разложения ПВХ;
- увеличение доли алифатических соединений, что подтверждается ростом  $\text{CH}_2$ -групп;
- подавление образования ароматических структур и нелинейное изменение содержания карбонильных соединений, зависящее от концентрации антипирена.

Таким образом, введение антипирена, полученного фосфорилированием продуктов аминолитиза полиэтилентерефталата, в древесно-полимерные композиты на основе ПВХ приводит к снижению времени свободного горения и потери массы образцов, а также уменьшает степень деструкции полимера, что снижает пожарную опасность материала.

Исследования показали, что данные добавки изменяют механизм термического разложения ПВХ: снижается интенсивность выделения хлороводорода, уменьшается образование ароматических структур и увеличивается доля термо-

стойких остатков, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии. Это доказывает эффективность антипиренов на основе переработанного ПЭТФ и демонстрирует перспективность их применения как для повышения огнестойкости композитов, так и для утилизации пластиковых отходов [112].

## 5. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ АМИНОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Были разработаны и утверждены технические условия на производство огнезащитного состава (ОЗС) для обработки древесины и древесно-полимерных композитов. В основу разработки положен метод аминотерификации отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с последующим фосфорилированием продуктов реакции и нейтрализацией. Полученный огнезащитный состав относится к водорастворимым, вымываемым средствам огнезащитного действия и обеспечивает I и II группы огнезащитной эффективности по ГОСТ Р 53292-2009.

### *5.1. Технология производства огнезащитного состава*

Технологический процесс получения огнезащитного состава состоит из нескольких последовательно выполняемых стадий: подготовки сырья, аминотерификации ПЭТФ, фосфорилирования продуктов аминотерификации, нейтрализации и фильтрации, а также фасовки готового раствора. Схема технологического процесса приведена на рисунке 5.1, а перечень необходимого оборудования представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Перечень основного технологического оборудования

Поз.	Наименование, марка	Количество, шт	Характеристики	Габариты, мм
М1-М3	Массовые мерники для жидких компонентов (формалин, фосфорная кислота, полиэтиленполиамин)	3	–	–
Р1	Эмалированный реактор с водяным охлаждением	1	Емкость реактора: 400л. Вес: 870кг. Скорость мешалки: 98об/мин Давление в корпусе: 3 кг/см <sup>2</sup> Давление в рубашке: 6 кг/см <sup>2</sup>	2220*120

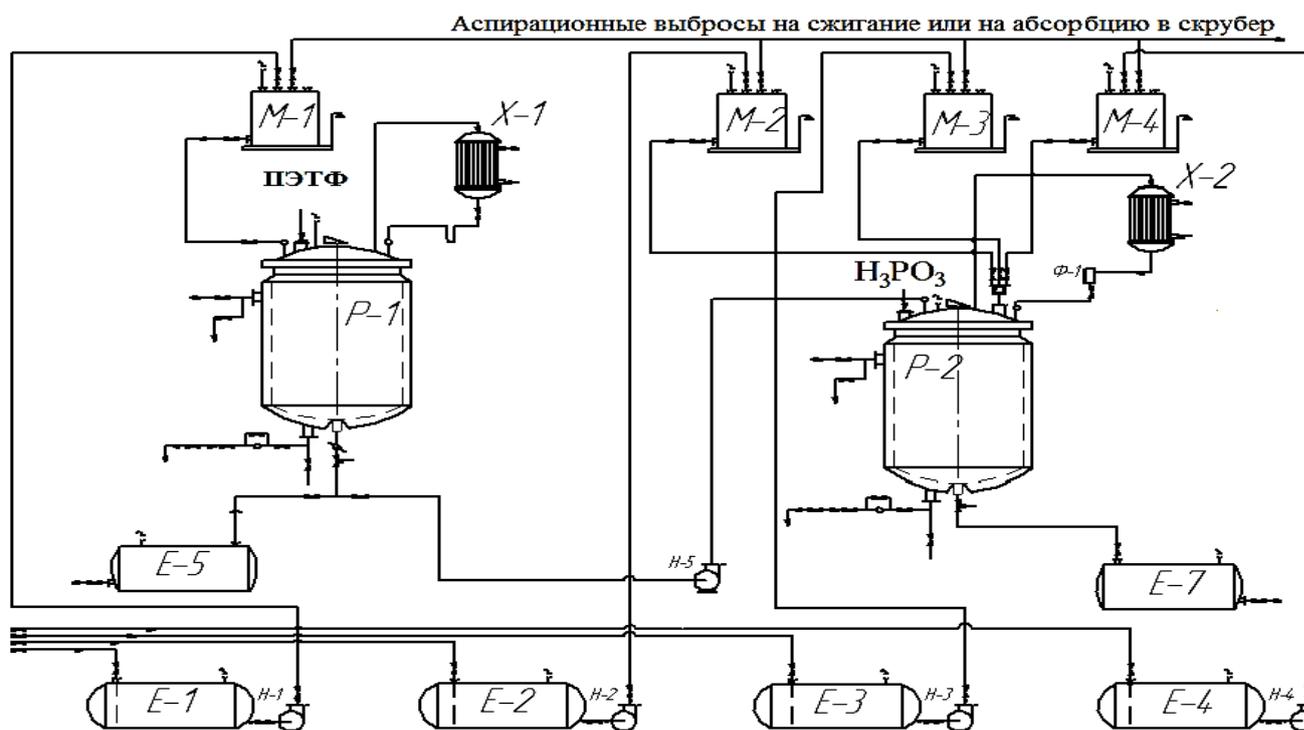


Рисунок 5.1 – Технологическая схема производства огнезащитного состава

Производство огнезащитного состава включает несколько последовательных этапов:

1. Подготовка оборудования. До начала технологического процесса реактор осматривают, убеждаются в его чистоте и исправности, а также в отсутствии остатков предыдущих загрузок.

2. Подготовка сырья. Жидкие компоненты (ПЭПА, формалин, соляную кислоту, раствор аммиака) дозировали мерными емкостями М1–М4. Твердые (отходы ПЭТФ, фосфорную кислоту) использовали в поставленной таре.

3. Проведение синтеза. Все составляющие загружаются в реактор, где осуществляется получение олигомера при заданных параметрах температуры и продолжительности реакции.

4. Финальные операции. После завершения синтеза продукт выгружается, фасуется, маркируется и направляется к потребителю.

Весь технологический процесс выполняется в строгом соответствии с утвержденным регламентом, нормативно-технической документацией и санитарными нормами, что гарантирует стабильные показатели качества и безопасность

производства. Рецептурный состав огнезащитного средства приведён в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Рецептатура для производства огнезащитного состава

Реагенты	Концентрация, %	Рецептура, масс. доли	Количество загружаемых реагентов, кг	
			на одну операцию	на одну тонну продукта
Полиэтилентерефталат	100	11,86	59,3	118,6
Полиэтиленполиамин	100	11,96	59,8	119,6
Соляная кислота	38	21,06	105,3	210,6
Формалин	37	18,32	79,05	158,1
Ортофосфорная кислота	98	15,81	91,6	183,2
Водный раствор аммиака	25	20,99	104,95	209,9

#### 5.1.1. Стадия аминализа

Этап аминализа реализуется согласно технологической схеме (рис. 5.1) и предусматривает растворение гранул полиэтилентерефталата (ПЭТФ) размером порядка 10–20 мм в полиэтиленполиамине (ПЭПА). Реакция проводится в эмалированном реакторе Р-1 с мешалкой, рубашкой и нижним сливом. Температуру поддерживают обратным холодильником Х-1 и подачей термостойкого масла в рубашку.

В реактор Р-1 из мерного бака М-1 вводят рассчитанное по рецептуре количество полиэтиленполиамины, после чего через верхний загрузочный люк подают подготовленные фрагменты ПЭТФ. По завершении загрузки реакционную смесь постепенно нагревают, подавая в рубашку горячий теплоноситель, до достижения температуры порядка 160 °С. В этих условиях протекает реакция деструкции полиэтилентерефталата под действием полиэтиленполиамины.

После синтеза реакционную массу охлаждают подачей холодного теплоносителя в рубашку до  $\approx 50$  °С. Через 120 минут продукт перекачивают насосом Н-5 из нижнего слива в реактор Р-2.

### *5.1.2. Стадия фосфорилирования*

Процесс проводят в эмалированном стальном реакторе Р-2 с мешалкой, теплообменной рубашкой и обратным холодильником Х-2:

1. Подачу соляной кислоты из мерного бака М-2 осуществляют со скоростью 5–10 л/мин. При превышении температуры 60 °С подачу кислоты приостанавливают до охлаждения до 50 °С.

2. Ввод фосфористой кислоты и формалина осуществляется через загрузочный люк. После добавления кислоты смесь нагревают до 90 °С на 15 мин. Формалин из М-3 вводят в течение 30 мин.

3. Отвод летучих продуктов осуществляют через фазоразделитель Ф-1 в адсорбционную систему. Сконденсированные пары возвращаются в реактор.

4. После ввода всех компонентов температуру поддерживают на 90 °С в течение 2 часов, затем охлаждают до заданных параметров.

### *5.1.3. Стадия нейтрализации*

Операция нейтрализации осуществляется в реакторе (поз. Р-2) при постоянном перемешивании реакционной массы. На данном этапе из мерного бака (поз. М-4) в систему равномерно подаётся водный раствор аммиака со скоростью 5–10 л/мин. Для предотвращения перегрева через рубашку реактора циркулировал охлаждённый теплоноситель (15–25 °С). Подачу аммиака приостанавливали при 80 °С и возобновляли после охлаждения до 50 °С. По завершении стадии нейтрализации продукт дополнительно охлаждается, что обеспечивает его подготовку к последующим операциям.

### *5.1.4. Завершающая стадия производства*

После синтеза готовый огнезащитный состав выгружают в пластиковые ёмкости (металлическая тара не используется из-за коррозии). Каждая ёмкость с крышкой взвешивается с точностью 0,1 кг.

Состав сливают через широкогорлую воронку под патрубком реактора, регулируя скорость потока, чтобы избежать перелива. После заполнения кран за-

крывают и воронку переставляют на следующую ёмкость. Из каждой партии берут контрольную пробу (1–2 кг), помещают в сухую посуду с этикеткой и направляют в лабораторию для приёмо-сдаточных испытаний.

Заполненные ёмкости герметично укупориваются крышками и вновь взвешиваются для определения массы нетто продукта (по разности между массой полной и пустой тары). На боковую поверхность приклеивается основная этикетка потребительского образца, выполненная по утверждённым требованиям, а на противоположную сторону наносится рекламно-информационная наклейка стандартной формы. Для защиты этикеток используется прозрачная самоклеящаяся плёнка.

После завершения упаковочных операций готовая продукция направляется на склад хранения.

### *5.2. Материальный баланс производства*

Для обеспечения устойчивого качества продукции и оптимизации производственного процесса был проведён расчёт материального баланса, включающий определение норм расхода исходных реагентов и вспомогательных материалов на 1 т готового огнезащитного состава. Состав и расход сырья представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Состав и расход сырья при производстве огнезащитного состава

Наименование	Концентрация сырья	Количество, мас. ч.
Полиэтилентерефталат	100	11,86
Полиэтиленполиамин	98	11,96
Соляная кислота	38	21,06
Фосфористая кислота	99	18,32
Формалин	37	15,81
Водный раствор аммиака	25	20,99

В результате выпуска опытных партий были установлены технологические потери материала: приблизительно 0,5% при подаче сырья в реактор Р-1, около

1,0% при загрузке реагентов в реактор Р-2 и примерно 0,5% на стадии выгрузки продукта. Детализированный материальный баланс с указанием массы компонентов и потерь на стадиях загрузки и растворения представлен в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Материальный баланс на стадии загрузки и растворения в реакторах

Загружено		Получено	
Наименование	Массовые части	Наименование	Массовые части
Полиэтилентерефталат	11,86	Загрузка	98,5
Полиэтиленполиамин	11,96		
Соляная кислота	21,06		
Фосфористая кислота	18,32	Потери	1,5
Формалин	15,81		
Водный раствор аммиака	20,99		
Итого	100	Итого	100

Материальный баланс на стадии выгрузки готового продукта представлен в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Материальный баланс на стадии выгрузки готового продукта

Загружено		Получено	
Наименование	Массовые части	Наименование	Массовые части
Огнезащитный состав	98,5	Огнезащитный состав	98,0
		Потери	0,5
Итого	98,5	Итого	98,5

Сводный материальный баланс процесса получения огнезащитного состава, отражающий распределение исходных компонентов между готовым продуктом и потерями, представлен в таблице 5.6.

Расчет норм расхода компонентов на 1 тонну состава:

- полиэтилентерефталат: 121,02 кг;
- полиэтиленполиамин: 122,04 кг;
- соляная кислота: 214,90 кг;

- фосфористая кислота: 186,94 кг;
- формалин: 161,33 кг;
- водный раствор аммиака: 214,18 кг.

Таблица 5.6 – Сводный материальный баланс производства огнезащитного состава

Загружено		Получено	
Наименование	Массовые части	Наименование	Массовые части
Полиэтилентерефталат	11,86	Огнезащитный состав	98,0
Полиэтиленполиамин	11,96		
Соляная кислота	21,06		
Фосфористая кислота	18,32	Потери	2,0
Формалин	15,81		
Водный раствор аммиака	20,99		
Итого	100,00	Итого	100,0

Рассчитанные нормы расхода исходных компонентов на единицу продукции приведены в таблице 5.7, где показаны удельные значения для 1 кг и 1 т готового состава.

Таблица 5.7 – 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

Таким образом, материальный баланс синтеза отражает соотношение между количеством исходного сырья, потерями на стадиях процесса и выходом готового продукта.

### *5.3 Контроль производства, экологическая безопасность и охрана труда*

Глава посвящена вопросам контроля производства, экологической безопасности и охраны труда при получении огнезащитного состава, что позволяет обеспечить качество продукции, минимизировать воздействие на окружающую среду и создать безопасные условия эксплуатации технологического процесса.

Основные показатели контроля и нормы технологического режима приведены в таблице 5.8.

Влияние производства на окружающую среду оценивается по основным направлениям: выбросам в атмосферу (таблица 5.9), сточным водам (таблица 5.10), а также образованию твёрдых и жидких отходов (таблица 5.11).

При производстве огнезащитного состава возникают шум, вредные вещества и другие факторы, уровень которых должен соответствовать нормативам (табл. 5.12).

Контроль условий труда и содержания вредных веществ в воздухе проводится по утверждённому плану специализированной лабораторией с действующей аттестацией и аккредитацией.

Нормативы подъёма и перемещения грузов вручную регламентированы ГОСТ Р 2.2.755-99 (табл. 5.13). В соответствии с «Правилами устройства электроустановок» данное производство относится к категории «Д» по признакам взрыво- и пожароопасности. Помещение производственного участка классифицируется как нормальное.

Таблица 5.8 – Контроль производства и нормы технологического режима

№ п/п	Стадии процесса, место отбора пробы, измеряемый параметр	Контролируемый параметр	Норма	Средства измерений	Периодичность контроля	Методы контроля испытаний	Кто контролирует
1	<b>Подготовка сырья, контроль качества сырья</b>						
	Полиэтиленполиамин	-Внешний вид -Массовая доля основного вещества в высушенном продукте %	Не менее 97,0	Визуально	Каждая партия		Лаборатория
	Полиэтилентерефталат	Размеры частиц, мм	10-20	Визуально	Каждая партия		Лаборатория
	Соляная кислота	Массовая доля хлористого водорода, %	33	Визуально	Каждая партия	ГОСТ 857-88	Лаборатория
	Формалин	Содержание формальдегида	37,2±0,3	Визуально	Каждая партия	ГОСТ 1625-89	Лаборатория
	Фосфористая кислота	Массовая доля фосфористой кислоты, %	64	Визуально	Каждая партия	ТУ 6-00-04691277-49-95	Лаборатория
	Водный раствор аммиака	Массовая доля аммиака, %	25	Визуально	Каждая партия	ГОСТ 3760-79	Лаборатория
2	<b>Стадия аминолиза</b>						
	Полиэтиленполиамин	Масса загрузки на операцию	По рецептуре	Массовый мерник	Каждая операция		Аппаратчик
	Полиэтилентерефталат	Масса загрузки на операцию	По рецептуре	Массовый мерник	Каждая операция		Аппаратчик
3	<b>Стадия фосфорилирования</b>						
	Соляная кислота	Масса загрузки на операцию	По рецептуре	Массовый мерник	Каждая операция		Аппаратчик
	Формалин	Масса загрузки на операцию	По рецептуре	Массовый мерник	Каждая операция		Аппаратчик
	Фосфористая кислота	Масса загрузки на операцию	По рецептуре	Массовый мерник	Каждая операция		Аппаратчик

Продолжение таблицы 5.8

№ п/п	Стадии процесса, место отбора пробы, измеряемый параметр	Контролируемый параметр	Норма	Средства измерений	Периодичность контроля	Методы контроля испытаний	Кто контролирует
4	Стадия нейтрализации	Масса загрузки на операцию			Каждая операция		
	Водный раствор аммиака	Масса загрузки на операцию	По рецептуре	Массовый мерник			Аппаратчик
5	Выгрузка готового продукта	Масса полученного от операции продукта	По факту	Массовый мерник	Каждая операция		Аппаратчик
6	Контроль качества готовой продукции	Массовая доля сухого остатка, %	57±3	Шкаф сушильный с терморегулятором. поддерживающим температуру (105±2) Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности	Каждая партия		
		Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,18±0,5	Набор ареометров	Каждая партия		
		Концентрация водородных ионов (рН)	7,0±0,5	рН-метр лабораторный со стеклянным электродом, с пределом измерений 0-14	Каждая партия		
		Огнезащитная эффективность	Группа	Стандартное испытательное оборудование	При изменении рецептуры		Аккредит. испытат. пожарная лаборатория

Таблица 5.9 – Выбросы в атмосферу

Наименование выброса, аппарат диаметр и высота выброса	Количество источников выброса	Суммарный объем отходящих газов, м <sup>3</sup> /ч	Периодичность	Характеристика выброса		
				Температура, °С	Состав выброса, г/м <sup>3</sup> Количество, кг/ч или т/г	Допустимое количество нормируемых компонентов, вредных веществ, сбрасываемых в атмосферу, кг/ч
Вентиляционный выброс из производственного помещения, Зонт над аппаратом Высота выброса 5м Диаметр выброса 0,5м	1	500	8ч в сутки	16	Формальдегид 0,0001 г/м <sup>3</sup> 0,001 кг/ч Хлористый водород 0,001 г/м <sup>3</sup> 0,01 кг/ч	Формальдегид-0,016 кг/ч Хлористый водород-0,01
Вентиляционный выброс из помещения лаборатории цеха, Вытяжной лабораторный шкаф Высота выброса 5м Диаметр выброса 0,5м	1	500	8 ч в сутки	16	Пары растворителей, аэрозоли твердых веществ при лабораторных исследованиях и анализах	

Таблица 5.10 – Сточные воды

Наименование стока, участка, аппарата	Куда сбрасывается	Количество стоков, м <sup>3</sup> /сутки	Периодичность сброса	Характеристика сброса		Примечание
				Состав сброса, мг/л	Допустимое количество сбрасываемых вредных веществ, кг/сутки	
Хоз.- бытовые стоки	Канализационная сеть	0,45	постоянно			

Таблица 5.11 – Твёрдые и жидкие отходы

Наименование отхода, участок. аппарат	Куда складывается, транспорт тара	Количество стоков, м <sup>3</sup> /смену	Периодичность образования	Характеристика сброса	
				Химический состав	Физические показатели в кг/м <sup>3</sup>
Промывная вода от промывки оборудования Реактор (P1) Реактор (P2)	Емкость для промывных вод (эмалированная или полимерная) Вывоз автотранспортом на захоронение	0,1 0,1	Постоянно	Примеси компонентов состава	1000 кг/м <sup>3</sup>

Таблица 5.12 – Характеристика опасности производства

№ п/п	Факторы производственной среды	Ед. изм.	Норматив ПДК
1	Шум	дБА	75
2	Температура	°С	17-23
3	Скорость движения воздуха	м/сек	0,2
4	Относительная влажность	% не более	75
5	Освещенность	ЛК, не менее	300
6	Тепловое излучение	т/м <sup>3</sup>	35
7	Огнезащитный состав	мг/м <sup>3</sup>	(IV класс опасности)
8	Полиэтиленполиамин	мг/м <sup>3</sup>	0,3 (IV класс опасности)
9	Соляная кислота	мг/м <sup>3</sup>	5 (II класс опасности)
10	Фосфористая кислота	мг/м <sup>3</sup>	1(III класс опасности)
11	Формальдегида	мг/м <sup>3</sup>	0,5(II класс опасности)
12	Аммиак	мг/м <sup>3</sup>	20(IV класс опасности)

Таблица 5.13 – Показатели тяжести трудового процесса при подъёме и перемещении грузов вручную

№ п/п	Показатели тяжести трудового процесса	Классы условий труда	
		вентиляционный	допустимый
1	Подъем и перемещение (разовое) тяжести при чередовании с другой работой (до 2-х раз в час) для мужчин для женщин	до 15 до 5	до 30 до 10
2	Подъем и перемещение (разовое) тяжести при чередовании с другой работой (до 2-х раз в час) для мужчин для женщин	до 5 до 3	до 15 до 5

Огнезащитный состав относится к 3-му классу опасности. К работе с ним допускаются лица старше 18 лет, прошедшие необходимое обучение и инструктаж. Персонал обязан проходить регулярный инструктаж (не реже 1 раза в квартал), предварительные и периодические медицинские осмотры, а также ежегодные обследования у терапевта, дерматолога, невропатолога и отоларинголога с проведением клинического анализа крови.

Производственные помещения оснащаются общеобменной вентиляцией с кратностью воздухообмена не менее трёх раз в час, работы выполняются под контролем ответственного лица, а неиспользованные материалы подлежат хранению в герметичной таре на складе. Рабочие используют специальные средства защиты, включая спецодежду, защитные пасты или кремы и резиновые перчатки.

Перед началом смены рабочий проверяет наличие и исправность спецодежды и средств индивидуальной защиты, а также работоспособность оборудования и систем вентиляции и контролирует состояние средств пожаротушения. При выявлении неисправностей работа не начинается до их устранения. В процессе работы соблюдается осторожность при дозировании и загрузке сырья, исключается его пролив, распыление или рассыпание. При попадании реагентов на кожу, слизистые оболочки или в глаза поражённые участки немедленно промываются водой, при необходимости проводится обращение за медицинской помощью. Рабочий не допускает присутствия посторонних лиц в рабочей зоне и не оставляет оборудование без наблюдения.

По окончании смены рабочий осуществляет очистку оборудования и рабочей зоны, промывает узлы оборудования и внутренние поверхности ёмкостей, снимает и очищает спецодежду и средства индивидуальной защиты, сдаёт остатки сырья на склад и проводит влажную уборку помещения. Генеральная уборка территории проводится каждые две недели под контролем инженерно-технического персонала, а завершение работ обязательно фиксируется мастером или начальником цеха.

Получаемый огнезащитный состав синтезирован на основе аминолиза смеси полиэтилентерефталата и полиэтиленполиамина и предназначен для снижения горючести древесных материалов. По химической структуре продукт представляет собой водный раствор аммонийных солей аминотетрафосфоновых и фосфористых кислот с содержанием гидроксилсодержащих соединений. Он имеет тёмно-красный или тёмно-коричневый цвет, непрозрачную жидкую консистенцию и слабый специфический запах, относится к негорючим, невзрывоопасным, водорастворимым материалам четвёртого класса опасности (малотоксичные). Физико-

химические показатели готового состава соответствуют нормам, приведённым в таблице 5.14.

#### **5.4. Инструкция по технологии применения огнезащитного состава**

##### **5.4.1. Общие положения**

Настоящая инструкция устанавливает порядок и требования к проведению работ по поверхностной обработке пиломатериалов, деревянных конструкций и изделий из древесины с применением огнезащитного состава. Документ разработан на основе экспериментальных исследований кафедры Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров Уральского государственного лесотехнического университета.

Таблица 5.14. – Физико-химические показатели огнезащитного состава

Наименование показателя	Норма	Метод испытания
1. Внешний вид	Прозрачная жидкость светло-коричневого цвета	По п.5.4.
2. Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,13-1,297	По ГОСТ 28513
3. Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с соплом 4мм 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 <sup>2</sup> не менее:		По ГОСТ Р 53292-2009
Для I группы огнезащитной эффективности	150	
Для II группы огнезащитной эффективности	100	

ОЗС предназначен для защиты древесины и изделий из неё от воспламенения и распространения пламени. Состав поставляется готовым к применению в виде многокомпонентного водного раствора. Представляет собой прозрачную жидкость светло-коричневого цвета и относится к водорастворимым и вымываемым средствам комбинированного действия по ГОСТ 20022.2.

При нанесении и высыхании состав взаимодействует с древесиной, придавая ей красноватый оттенок при сохранении природной текстуры и без изменения физико-механических характеристик.

После высыхания обработанные поверхности можно покрывать любыми лакокрасочными материалами, включая краски, эмали, лаки и огнестойкие составы. Расход более 0,15 кг/м<sup>2</sup> обеспечивает I группу огнезащитной эффективности по ГОСТ Р 53292-2009. Устойчив к старению и сохраняет защитные свойства не менее трёх лет на наружных поверхностях под навесом, не менее пяти лет на внутренних поверхностях закрытых помещений и не менее пятнадцати лет при дополнительной защите влагостойким покрытием.

#### *5.4.2. Транспортирование и хранение*

Огнезащитный состав допускается перевозить всеми видами транспорта в соответствии с действующими правилами перевозки грузов. При транспортировке и хранении емкости должны размещаться в один ярус горловинами вверх. Состав необходимо хранить в плотно закрытой таре при температуре не ниже -15°C.

Хранение осуществляется в закрытых помещениях, защищенных от прямых солнечных лучей, влаги и воздействия агрессивных химических факторов.

#### *5.4.3. Подготовка материалов из древесины к обработке составом*

Перед нанесением огнезащитного состава древесину тщательно очищают от загрязнений. Очистку выполняют механически с помощью скребков, шпателей или аналогичных инструментов, а пыль и мелкие частицы удаляют щётками или сжатым воздухом.

При обнаружении жировых или масляных загрязнений поверхность обезжиривают мыльным раствором или бытовыми моющими средствами, затем промывают чистой водой и тщательно просушивают. Влажность материала не должна превышать 15 %. Все виды механической обработки изделий выполняются до проведения пропитки.

#### *5.4.4. Огнезащитная обработка древесины*

Обработку деревянных конструкций, деталей и материалов выполняют многослойным нанесением огнезащитного состава одним из технологических способов – кистью, методом распыления, погружением (окунанием) либо при помощи вакуумно-атмосферной пропитки.

Для достижения I группы огнезащитной эффективности расход состава должен составлять не менее  $150 \text{ г/м}^2$  обрабатываемой поверхности.

#### *5.4.5 Требования по технологии обработки*

Огнезащитный состав наносят при температуре раствора не ниже  $+15^\circ\text{C}$  и температуре окружающей среды не менее  $+10^\circ\text{C}$  при относительной влажности воздуха 40-70 %. Для достижения II группы огнезащитной эффективности достаточно однократного нанесения, тогда как I группа требует двух- или трехкратной обработки с интервалом не менее 6 часов между нанесениями.

Состав можно наносить кистью, распылением, окунанием или вымачиванием в течение минимум 6 часов. При обработке пиломатериалов кистью или распылением заготовки укладывают в один ряд с зазорами, обрабатывают с обеих сторон и дополнительно промазывают кромки. Наиболее надежные результаты обеспечивает вакуум-атмосферная пропитка с выдержкой в вакууме 0,07-0,09 МПа в течение 15 минут и последующей выдержкой в растворе при атмосферном давлении 15 минут.

При обработке необходимо полностью смачивать поверхность. Возврат отработанного раствора в ёмкость со свежим составом запрещён. Из-за коррозионной активности препарата следует использовать оборудование из пластмассы, стекла или нержавеющей стали.

#### *5.4.6. Методы контроля*

Признаком того, что древесина подверглась обработке раствором огнезащитного состава, является изменение её окраски. Свежая древесина после про-

питки и последующего высыхания приобретает желтоватый оттенок, что указывает на наличие состава в поверхностных слоях материала.

#### *Определение влажности древесины*

Абсолютную влажность древесины измеряют электронным игольчатым влагомером любой марки. Контроль проводят не менее чем на 30 точках штабеля или конструкции, включая как минимум 10 досок, брусьев или участков, с тройным замером на каждом элементе. Материал допускается к пропитке, если в 90 % измерений влажность не превышает 15 %, а в оставшихся 10 % отклонение не превышает 5 %.

#### *Измерение температуры и плотности раствора*

Температуру раствора и окружающей среды определяют с помощью ртутного технического термометра, а плотность – ареометром (ГОСТ 13078–81).

#### *Определение расхода состава*

Количество состава, израсходованного при обработке древесины, определяют взвешиванием ёмкости до и после пропитки с учётом потерь. Расход ( $M_c$ , кг/м<sup>2</sup>) рассчитывается по формуле (5.1):

$$M_c = \frac{0,9 \times (M_2 - M_1)}{S} \quad (5.1)$$

где:

- $M_1$  – масса ёмкости с составом до обработки, кг;
- $M_2$  – масса ёмкости после обработки, кг;
- $S$  – площадь обработанной поверхности, м<sup>2</sup>;
- 0,9 – коэффициент, учитывающий технологические потери.

#### *Контроль качества огнезащитности*

Качество огнезащитной обработки проверяют поэтапно. Сначала проводят визуальный контроль наличия всей необходимой документации: сертификата пожарной безопасности, этикеток, накладных, инструкции по применению, а также проверяют сроки поставки и правильность маркировки. Затем оценивают состояние обработанной поверхности и оформляют акт приёмо-сдаточных работ. При

необходимости выполняются дополнительные испытания состава и эффективности огнезащиты.

#### *Определение качества состава экспресс-методом*

Испытание проводят экспресс-методом по ГОСТ Р 53292-2009 на образцах сосновой древесины ( $2 \times 2 \times 50$  мм, влажность  $\leq 15\%$ ). Образец погружают в раствор на 40 мм на 2-3 минуты, затем сушат:

- при  $\geq 20$  °С – 60 мин
- при  $(40 \pm 5)$  °С – 30 мин

Проба считается успешной, если после контакта с пламенем (10-15 мм) не происходит воспламенения, самостоятельного горения или тления, а на обугленной поверхности видны вспененные участки, подтверждающие действие антипирена.

#### *Проверка сохранности огнезащитных свойств*

По истечении срока эксплуатации ежегодно проводят экспресс-проверку огнезащитных свойств. Для испытания используют стружку толщиной до 1 мм, взятую с обработанной поверхности. Качественно защищённая древесина не должна воспламеняться или тлеть при поджигании с стороны нанесённого покрытия.

#### *5.4.7. Требования техники безопасности*

ОЗС относится к 4-му классу опасности для человека. При контакте с кожей или глазами вызывает раздражение; поражённые участки промывают водой, при попадании в глаза – дополнительно обращаются к врачу. Проглатывание может вызвать раздражение ЖКТ и воздействие на ЦНС и дыхательные пути.

Некоторые компоненты являются аллергенами, поэтому контакт с кожей, слизистыми и пищей запрещён. Работы проводят при эффективной вентиляции с использованием средств защиты дыхания, спецодежды, очков и резиновых перчаток.

#### *5.4.8. Требования охраны окружающей среды*

Огнезащитный состав обладает высокой стабильностью в нормальных условиях эксплуатации без процессов деструкции, полимеризации или образования

опасных соединений.

При использовании состава необходимо строго соблюдать экологические нормы. Рабочие растворы не должны попадать в почву, водоёмы или канализацию. Остатки и отработанные растворы утилизируют на специализированных площадках, предотвращающих миграцию вредных веществ, с согласованием порядка утилизации с органами санитарно-эпидемиологического надзора. Все производственные отходы с компонентами состава подлежат обязательной утилизации методами, утверждёнными уполномоченными органами экологического и санитарного контроля.

### *5.5. Расчет экономической эффективности применения ОЗС*

Вопросы повышения эффективности систем противопожарной защиты в процессе ее создания, внедрения и функционирования приобретают особо актуальное значение в условиях сокращения бюджетного финансирования, а также перехода к рыночной системе хозяйствования.

Пожары наносят большой материальный ущерб, как гражданам, так и государству в целом. Уменьшить эти потери, облегчить тушение пожара, а в ряде случаев исключить возможность его возникновения можно при помощи нанесения огнезащитных покрытий на деревянные конструкции. В связи с этим в работе исследовано влияние азотфосфорсодержащих огнезащитных составов на горючесть древесины и определен оптимальный расход.

Огнезащитный состав на основе ПЭТФ–ПЭПА с расходом  $150 \text{ г/м}^2$  (2 слоя) относятся к первой группе огнезащитной эффективности.

В качестве контрольного – использовали промышленный огнезащитный состав Пирилакс успешно внедренный на строительный рынок. При обработке им поверхности с расходом  $280 \text{ г/м}^2$  огнезащитный состав относится к первой группе огнезащитной эффективности.

В связи с этим был проведен расчет для сравнения количественных и качественных характеристик полученных огнезащитных составов и контрольного образца Пирилакс.

Стоимость одной тонны огнезащитного состава:

$$C_{\text{Пирилакс}} = 170 \text{ тыс.руб./т} = 170 \text{ руб./кг}$$

$$C_{\text{ОЗС}} = 45 \text{ тыс.руб./т} = 45 \text{ руб./кг}$$

Расход огнезащитного состава:

$$P_{\text{Пирилакс}} = 280 \text{ г/м}^2 = 0,28 \text{ кг/м}^2$$

$$P_{\text{ОЗС}} = 150 \text{ г/м}^2 = 0,15 \text{ кг/м}^2$$

Стоимость покрытия огнезащитным составом 1 квадратного метра:

$$C_{\text{покр.Пирилакс}} = 170 \times 0,28 = 47,6 \text{ руб/м}^2$$

$$C_{\text{покр. ОЗС}} = 45 \times 0,15 = 6,75 \text{ руб/м}^2$$

Для оценки сравнительной экономической эффективности были рассчитаны затраты на огнезащитную обработку различных элементов деревянных конструкций. Сводные данные представлены в таблице 5.15.

Стоимость выполнения работ по нанесению огнезащитных составов одинакова, так как трудовые затраты не зависят от материала. Однако различие в расходе и цене приводит к существенной разнице в итоговых затратах: обработка Пирилаксом обходится в 247,6 руб./м<sup>2</sup>, тогда как с применением разработанного состава – 206,75 руб./м<sup>2</sup>. Экономия составляет в среднем 40,85 руб./м<sup>2</sup>, что соответствует снижению затрат от 4 до 24,4 % в зависимости от вида обрабатываемых конструкций.

Разработанный состав также дешевле по стоимости закупки: цена 1 кг составляет 45 руб., тогда как у Пирилакса – 170 руб., что даёт разницу в 125 руб./кг в пользу предлагаемого огнезащитного средства.

Также при выборе огнезащитного состава необходимо учитывать его влияние на окружающую среду и здоровье людей в обычных условиях и в условиях пожара (таблица 5.16).

Как базовый, так и экспериментально разработанные огнезащитные составы при применении в соответствии с установленными рекомендациями и технологическими нормами не оказывают вредного воздействия на здоровье персонала, конечных потребителей и окружающую среду.

Таблица 5.15 – Полная стоимость нанесения на 1 м<sup>2</sup> по видам работ (2 слоя)

Вид работ	Стоимость работ по нанесению, руб/м <sup>2</sup> (2 слоя)	Материал Пирилакс, руб/м <sup>2</sup>	Итого с Пирилаксом, руб/м <sup>2</sup>	Материал ОЗС, руб/м <sup>2</sup>	Итого с ОЗС, руб/м <sup>2</sup>	Экономия, руб/м <sup>2</sup>	Экономия, %
Окраска потолка	200	47,6	247,6	6,8	206,8	40,85	16,5
Окраска балки	320	47,6	367,6	6,8	326,8	40,85	11,1
Окраска стены	140	47,6	187,6	6,8	146,8	40,85	21,8
Окраска стропил	980	47,6	1027,6	6,8	986,7	40,85	4,0
Окраска полов	120	47,6	167,6	6,8	126,7	40,85	24,4
Окраска плинтусов, наличников	300	47,6	347,6	6,8	306,6	40,85	11,8
Окраска потолочных плинтусов	240	47,6	287,6	6,75	246,75	40,85	14,2
Окраска оконного блока	500	47,6	547,6	6,75	506,75	40,85	7,5

С целью выбора наиболее эффективного, качественного и экологически безопасного варианта огнезащитного состава была проведена сравнительная оценка с учётом совокупности параметров, представленных в таблице 5.17.

Разработанная технология получения азотфосфорсодержащего огнезащитного состава на основе продуктов аминолитиза полиэтилентерефталата полиэтиленполиамином показала свою эффективность и применимость в промышленной практике. Проведённый материальный баланс подтвердил стабильность процесса и обеспечил возможность расчёта норм расхода исходных реагентов, что позволяет планировать производство с высокой степенью точности и минимальными потерями сырья.

Таблица 5.16 – Факторы, влияющие на окружающую среду и здоровье людей в обычных условиях и в условиях пожара

Факторы, влияющие на окружающую среду и здоровье людей в обычных условиях и в условиях пожара ОЗС	Базовый (Пирилакс)	Разработанный (ПЭТФ–ПЭПА)
Влияние компонентов состава на окружающую среду	Компоненты составов в воде и воздушной среде при обычных условиях не подвергаются деструкции, полимеризации и вторичных токсичных соединений не образуют.	Компоненты составов в воде и воздушной среде при обычных условиях не подвергаются деструкции, полимеризации и вторичных токсичных соединений не образуют.
Выделение вредных веществ в условиях пожара	Древесина, пропитанная огнезащитными составами, при ее нагревании в условиях пожара не выделяет опасных для здоровья людей веществ	Древесина, пропитанная огнезащитными составами, при ее нагревании в условиях пожара не выделяет опасных для здоровья людей веществ
Влияние на здоровье человека	Использование огнебиозащитных составов по назначению и рекомендованным способом является безопасным для здоровья работающих и потребителей.	Использование огнебиозащитных составов по назначению и рекомендованным способом является безопасным для здоровья работающих и потребителей.

Проведённое сравнение с промышленным образцом (Пирилакс) продемонстрировало значительные преимущества разработанного состава: себестоимость материала ниже в 3,8 раза, а его расход на 1 м<sup>2</sup> древесины почти вдвое меньше. Это позволило достичь снижения итоговых затрат на обработку от 4 до 24,4 % в зависимости от вида конструкций. Таким образом, предложенный состав обеспечивает не только требуемую I группу огнезащитной эффективности, но и экономическую целесообразность применения.

Таблица 5.17 – Факторы, которые необходимо учитывать при сравнительном анализе огнезащитных составов

Факторы	Базовый (Пирилакс)	Разработанный (ПЭТФ–ПЭПА)
Цена на огнезащитный состав	170 руб./кг	45 руб./кг
Расход огнезащитного состава	0,28 кг/м <sup>2</sup>	0,15 кг/м <sup>2</sup>
Стоимость покрытия огнезащитным составом 1 квадратного метра	47,6 руб.	6,75 руб.
Влияние компонентов состава на окружающую среду	Компоненты составов в воде и воздушной среде при обычных условиях не подвергаются деструкции, полимеризации и вторичных токсичных соединений не образуют.	Компоненты составов в воде и воздушной среде при обычных условиях не подвергаются деструкции, полимеризации и вторичных токсичных соединений не образуют.
Влияние на здоровье человека	Использование огнебиозащитных составов по назначению и рекомендованным способом является безопасным для здоровья работающих и потребителей.	Использование огнебиозащитных составов по назначению и рекомендованным способом является безопасным для здоровья работающих и потребителей.
Время использования	5 лет	не определено

Кроме того, разработанный состав является безопасным для здоровья работающих и конечных потребителей, соответствует требованиям охраны труда и минимально воздействует на окружающую среду. Совокупность технологических, экономических и экологических факторов подтверждает перспективность внедрения нового огнезащитного состава в практику защиты древесины и материалов на её основе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана и научно обоснована методика двухстадийной переработки отходов ПЭТФ, включающая его аминолит 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 аминолита ПЭТФ. Установлено, что разработанные композиции обладают высокой огнезащитной эффективностью, соответствующей I группе по ГОСТ Р 53292-2009, при расходе 150 г/м<sup>2</sup>.

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

### 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. **Красильникова М. 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 древесно-наполненного ПВХ с антипиреном, полученным аминлизом ПЭТФ / М. А. Красильникова, А. А. Баев, М. Н. Тухбатулин [и др.] // Леса России и хозяйство в них. – 2025. – № 4(95). – С. 197-205.
5. **Красильникова М.А.** Оптимизация рецептуры огнезащитного пропиточного состава для древесины./ М.А. Красильникова, М.Н. Тухбатулин, А.Е. Шкуро, Т.В. Якубова Деревообрабатывающая промышленность. 2025. № 3. С. 30-38.

### РИНЦ

1. **Красильникова М.А.** Сравнительная оценка огнезащитных свойств фосфорсодержащих антипиренов на основе продуктов аминлиза 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.

2. **Красильникова М.А.** Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолита диаминами и полиаминами / М.А. Красильникова, В.М. Балакин, А.В. Стародубцев [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. – 2012.-Т.21. №2. – С.27-30.
3. **Красильникова М.А.** Химические методы утилизации полиэтилентерефталата / М.А. Красильникова, В.М. Балакин, А.В. Стародубцев // Пластические массы: обзор-2013. №1– С. 57-64.
4. **Красильникова М.А.** Структура и свойства продуктов аминолита сложных гетероцепных полиэфигов / М.А. Красильникова, В.М. Балакин, А.В. Стародубцев // Всероссийская конференция «Органический синтез: химия и технология» – Екатеринбург: ИОС УРО РАН. – 2012. – УЗ.
5. **Красильникова М.А.** Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолита ПЭТФ / М.А. Красильникова, В.М. Балакин, А.В. Стародубцев // Актуальные проблемы органического синтеза и анализа. Сборник статей. – Екатеринбург, 2012.–С.197-203
6. **Красильникова М.А.** Изучение реакции аминолита 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.
7. **Красильникова М.А.** Изучение реакции аминолита полиэтилентерефталата алифатическими поли- и ди- аминами / В.М. Балакин, М. А. Красильникова, А.В. Стародубцев // Тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции, посвященной посвященная 100-летию со дня рождения А.А. Тагер УрГУ им. А.М. Горького, Екатеринбург 2012.– С.15-16.
8. **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.

9. **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.

10. **Красильникова М.А.** Синтез и свойства огнезащитных составов на основе продуктов аминолитереза 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.

11. **Красильникова М.А.** Получение и свойства огнезащитных составов на основе продуктов аминолитереза 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.

12. **Красильникова М.А.** Огнезащитный состав для древесины на основе продуктов аминолитереза 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.

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

14. **Красильникова М.А.** 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 2015 г. – С.218.

15. **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.

16. **Красильникова М.А.** Огнезащитные составы на основе продуктов аминнолиза полиэтилентерифталата 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.

17. **Красильникова М.А.** Огнезащитные составы на основе продуктов аминнолиза полиэтилентерифталата. / 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.

18. **Красильникова М.А.** Структура и свойства продуктов аминнолиза 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.

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

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

21. **Красильникова М.А.** Антипирены для древесины на основе продуктов деструкции полиэтилентерифталата алифатическими ди-и полиаминами. / М.А. Красильникова, В.М. Балакин // Сборник статей по материалам VII всероссийской науч-

но-практической конференции с международным участием Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. Воронеж, 2012 – С. 291-293.

23. **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.

24. **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.

25. **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.

26. Изучение термоллиза 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.

27. 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.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Глебов, И. Т. Лесное товароведение с основами древесиноведения : учеб. пособие. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2018. – 170 с.
2. Корчагов, С. А., Осипов, Ю. Р., Авдеев, Ю. М. Древесиноведение : учеб.-метод. пособие / сост. С. А. Корчагов [и др.]. – Вологда ; Молочное : ИЦ ВГМХА, 2012. – 124 с.
3. Щелокова, Т. Н. Современные тенденции улучшения свойств древесины и деревянных строительных конструкций // Строительство и архитектура. – 2018. – № 2. – С. 14–20.
4. Экспертная статистика по рынку деревянного домостроения за 2023 год [Электронный ресурс] // Национальное объединение производителей домокомплектов из дерева. – 2024. – Режим доступа: <https://npadd.ru/novosti/ekspertnaya-statistika-po-rynku-derevyannogo-domostroeniya-za-2023-god> (дата обращения: 05.10.2025).
5. Егоров, Е. Д. Свойства древесины и композиционных материалов, содержащих древесину // Русский журнал материаловедения. – 2020. – № 3. – С. 55–63.
6. Schickhofer, G., Bogensperger, T., Moosbrugger, T. (eds.) CLT Handbook (European Edition). – Stockholm : Swedish Wood, 2019. – 300 p. – (UK Edition, 2022).
7. Asia's building materials manufacturing sustainable future [Электронный ресурс] // World Construction Today. – 2024. – Режим доступа: <https://www.worldconstructiontoday.com/articles/asias-building-materials-manufacturing-sustainable-future> (дата обращения: 05.10.2025).
8. Gilbert, B. P., Guan, Z. W., Ranzi, G. Strength modelling of laminated veneer lumber (LVL) members // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 149. – P. 763–776. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.165.

9. Romero, A., Cruz-Noguez, C., Rojas-Sola, J. I., et al. Experimental Investigation on Strength and Stiffness Properties of LVL // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, № 22. – Art. 7194. – DOI: 10.3390/ma16227194.
10. Shukla, S. R., Kamdem, D. P. Properties of laminated veneer lumber (LVL) made with different species // *European Journal of Wood and Wood Products*. – 2008. – Vol. 66. – P. 455–462. – DOI: 10.1007/s00107-007-0209-1.
11. Gustavsson, L., Sathre, R. Variability in energy and carbon dioxide balances of wood and concrete building materials // *Building and Environment*. – 2006. – Vol. 41, № 7. – P. 940–951. – DOI: 10.1016/j.buildenv.2005.04.008.
12. Hafner, A., Schäfer, S. Comparative LCA study of different timber and mineral buildings and calculation method for substitution factors on building level // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – Vol. 167. – P. 630–642. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.08.090.
13. Hafner, A., Özdemir, Ö. Comparative LCA study of wood and mineral non-residential buildings in Germany and related substitution potential // *European Journal of Wood and Wood Products*. – 2023. – Vol. 81. – P. 251–266. – DOI: 10.1007/s00107-022-01888-2.
14. Sathre, R., Gustavsson, L. A state-of-the-art review of energy and climate effects of wood product substitution : report. – Sundsvall : Mid Sweden University, 2009. – 66 p.
15. Leskinen, P., Cardellini, G., Hurmekoski, E., et al. Substitution effects of wood-based products in climate change mitigation. – Joensuu : European Forest Institute, 2018. – 28 p. – (From Science to Policy ; 7).
16. ГОСТ 30244–94. Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть. – Введ. 1996-01-01. – М. : Стандартинформ, 2008. – 24 с.
17. Соколов, В. А., Иванов, Ю. М. Пожарная безопасность зданий и сооружений : учеб. пособие. – М. : Академия ГПС МЧС России, 2017. – 256 с.
18. Трушин, К. А., Фомин, В. П. Пожарная безопасность деревянных конструкций // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2015. – Т. 24, № 10. – С. 5–11.

19. МЧС России. Государственный доклад о состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в 2020 году. – М. : МЧС России, 2021. – 334 с.
20. Соколов, А. Н. Проблемы пожарной безопасности в жилом секторе // Пожаровзрывобезопасность. – 2018. – Т. 27, № 9. – С. 43–49.
21. Подобина, Д. С. Пожаробезопасные свойства деревянных конструкций в многоэтажном строительстве // Пожаровзрывобезопасность. – 2019. – Т. 28, № 12. – С. 55–61.
22. Еремина, С. А. Нормативно-технические проблемы в области огнестойкости древесины и деревянных конструкций // Пожаровзрывобезопасность. – 2020. – Т. 29, № 7. – С. 19–27.
23. Комарова, Л. А. Огнестойкость комбинированных конструкций с деревянными элементами // Вестник гражданских инженеров. – 2023. – № 3 (88). – С. 101–109.
24. Бабаева, Р. Британские ученые поставили Россию в топ загрязнителей планеты пластиком // РБК-Тренды. – 27.09.2024. – Режим доступа: <https://trends.rbc.ru/trends/green/66f683bc9a7947c5b76a40f9> (дата обращения: 05.10.2025).
25. Керницкий, В., Жир, Н. Новые направления переработки ПЭТ-отходов // Пластикс. – 2024. – № 10. – Режим доступа: <https://plastics.ru/publications/stati/novye-napravleniya-pererabotki-pet-otkhodov/> (дата обращения: 05.10.2025).
26. Рзаев, К. В России сегодня самые высокие в мире цены на вторичные отходы : интервью // Ведомости. – 2023. – 24 окт. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.vedomosti.ru/esg/ecology/articles/2023/10/24/1002144> (дата обращения: 05.10.2025). (Ведомости)
27. В России растет потребление полиэтилентерефталата // Блог компании «Гликоли.ру». – 2024. – 18 июля. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://glycols.ru/2024/07/18/v-rossii-rastet-potreblenie-poliehtilentereftalata/> (дата обращения: 05.10.2025). (Гликоли.Ру)

28. Lee, P. S., Kim, S.-C., Tikue, E. T., Jung, S. M. One-pot reaction of waste PET to flame retardant polyurethane foam, via deep eutectic solvents-based conversion technology // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2022. – Vol. 30, № 1. – P. 333–343. (ui.adsabs.harvard.edu)
29. Керницкий, В. И., Жир, Н. А. Вопросы по бутылочному ПЭТ: крайности и реальности // *Вестник химической промышленности*. – 2016. – № 4. – С. 36–42.
30. Армишева, Г. Т. Обращение с отходами полимерных упаковочных материалов // *Вестник ПНИИПУ. Урбанистика*. – 2011. – № 4. – С. 64–77.
31. Митрофанов, Р. Ю., Чистякова, Ю. С., Севедин, В. П. Переработка отходов полиэтилентерефталата // *Твердые бытовые отходы*. – 2006. – № 6. – С. 12–13.
32. Fraisse, F., Verney, V., Commereuc, S., Obadal, M. Recycling of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. – Vol. 90, № 2. – P. 250–255.
33. Андреева, Т. И. Отходы ПЭТФ-тары – ценное сырьё для новых композиционных полимерных материалов // *Твёрдые бытовые отходы*. – 2006. – № 2. – С. 13–14.
34. Пилунов, Г. А., Михитарова, З. А., Цейтлин, Г. М. Переработка отходов полиэтилентерефталата // *Химическая промышленность*. – 2001. – № 6. – С. 22–26.
35. Савченко, Б. М. Влияние отходов полиэтилентерефталата на свойства эпоксидных компаундов // *Пластические массы*. – 2006. – № 11. – С. 51–53.
36. Любешкина, Е. Г. Вторичное использование полимерных материалов : учеб. пособие. – М. : Химия, 1985. – 40 с.
37. Черных, А. Л. Проблема утилизации отходов полиэтилентерефталата : аналитический обзор. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.recyclers.ru/> (дата обращения: 05.10.2025).
38. Вторичная переработка пластмасс / пер. с англ.; под ред. Г. Е. Заикова. – СПб. : Профессия, 2007. – 400 с.

39. Тороян, Р. А., Микитаев, А. К., Беданок, А. Ю., Борисов, В. А., Молоканов, Г. О., Дорошенко, Ю. Е. Основные способы переработки и утилизации полимерных отходов в строительный материал // Пластические массы. – 2008. – № 1. – С. 53–56.
40. Атанова, А. С., Муфтиева, М. С., Глушанкова, И. С. Утилизация отходов полиэтилентерефталата с получением углеродных сорбентов // Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика. – 2014. – № 1. – С. 27–33.
41. Ueno, T., Kajiya, T., Ishikawa, T., Takeda, K. Thermal degradation of polyester main chains // J. Polym. Sci. and Technol. – 2007. – Т. 64, № 9. – С. 575–582.
42. Сульман, Э. М., Громова, Н. Ю., Тимофеев, А. Г. Особенности кинетики термической деструкции вторичного полиэтилентерефталата // Известия Санкт-Петербургского аграрного университета. – 2005. – № 2. – С. 111–115.
43. Guclu, G., Yalcinyuva, T., Ozgumus, M., Orbay, M. Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry // Thermochimica Acta. – 2003. – Т. 404, № 1–2. – С. 193–205.
44. Жак, Ю. Н., Иванишена, Т. В. Изучение особенностей химического рециклинга отходов ПЭТФ // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XV Рос. студенч. науч. конф., Екатеринбург, 2005. – Екатеринбург, 2005. – С. 334–335.
45. Goje, A. S., Thakur, S. A., Diware, V. R., Chauhan, Y. P., Mishra, S. Chemical recycling, kinetics and thermodynamics of hydrolysis of waste polyethylene terephthalate in non-aqueous potassium hydroxide // Polymer–Plastics Technology and Engineering. – 2004. – Т. 43, № 2. – С. 369–388.
46. Yosioka, T., Okayama, N., Okuwaki, A. Simultaneous hydrolysis–oxidation mechanism of waste PET powder in nitric acid solutions // Proc. ISWA Int. Congress & Exhibition, Yokohama. – 1996. – С. II/168–II/169.
47. Yosioka, T., Sato, T., Okuwaki, A. Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate by sulfuric acid at 150 °C for chemical recycling // Journal of Applied Polymer Science. – 1994. – Т. 52. – С. 1353–1355.
48. Pitat, J., Holcik, V., Bacak, M. A method of processing waste of polyethylene terephthalate by hydrolysis : GB Patent 822,834. – 1959.

49. Lazarus, S. D., Twilley, J. C., Shider, O. E. Simultaneous hydrolysis–oxidation of polycaproamide and polyester with recovery of caprolactam : US Patent 3,317,519. – 1967.
50. Namboori, C. G. C., Haith, M. S. Steric effects in the basic hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1968. – Т. 12. – С. 1999–2005.
51. Kozlow, N. S., Korotusko, G. P., Kashinskii, A. V., Gavrilenco, N. D. Preparation of terephthalic and benzoic acids by simultaneous alkaline hydrolysis of wastes from PET and methyl benzoate // *Vesti Akad. Nauk BSSR, Ser. Khim. Nauk*. – 1984. – № 5. – С. 91–93. (реф. по Chem. Abstr. 102:1139843)
52. Иванов, А. М., Харичкин, А. С., Грехнева, Е. В. Механические воздействия и стимулирующие добавки в щелочном гидролизе полиэтилентерефталата // *Известия Курского государственного технического университета*. – 2006. – № 2. – С. 55–61.
53. Иванов, А. М., Грехнева, Е. В., Харичкин, А. С. Способ глубокого низкотемпературного щелочного гидролиза полиэтилентерефталата : пат. 2301813 Российская Федерация. – Заявл. 24.01.2006; опубл. 27.06.2007.
54. Kao, C.-Y., Wan, B.-Z., Cheng, W.-H. Kinetics of hydrolytic depolymerization of melt poly(ethylene terephthalate) // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1998. – Т. 37, № 4. – С. 1228–1234.
55. Guclu, G., Yalcinyuva, T., Ozgumus, M., Orbay, M. Гидролиз отработанного полиэтилентерефталата и исследование продуктов методом ДСК // *Thermochimica Acta*. – 2003. – Т. 404, № 1–2. – С. 193–205. (дублирует п. 43; включён по авторскому списку)
56. Kao, C.-Y., Cheng, W.-H., Wan, B.-Z. Investigation of alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1998. – Т. 70. – С. 1939–1945.
57. Chen, J.-W., Chen, L.-W. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – Т. 73, № 1. – С. 35–40.

58. Glycolysis process for recycling of post-consumer PET : US Patent 6,410,607 / Eastman Chemical Co.; Ekart M. P., Murdoch W. S., Pell T. M. – Filed 05.01.2000; publ. 25.06.2002.
59. Kathalewar, M., Dhopalkar, N., Pacharane, B., Sabnis, A., Raut, P., Bhawe, V. Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: reaction kinetics and preparation of polyurethane coatings // *Progress in Organic Coatings*. – 2013. – Т. 76, № 1. – С. 147–156.
60. Кудюков, Ю. П., Савицкая, А. В., Маслош, В. З. и др. Кинетика реакции ПЭТФ с триметилпропаном: влияние условий массопереноса // *Доклады АН Украинской ССР*. – 1991. – № 3. – С. 117–118.
61. Kurokawa, H., Ohshima, M., Sugiyama, K., Miura, H. Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminum triisopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol // *Polymer Degradation and Stability*. – 2003. – Vol. 79, № 3. – P. 529–533.
62. Genta, M., Iwaya, T., Sesaki, M., Goto, M., Hirose, T. Mechanism of depolymerization of polyethylene terephthalate in supercritical methanol // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. – Vol. 44, № 11. – P. 3894–3900.
63. Хощенко, Ю. А., Кудюков, Ю. П., Колобов, А. Ю. Исследование вязко-текучих свойств продуктов переэтерификации полиэтилентерефталата полиолами [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.nbuv.gov.ua/Portal/Soc\\_Gum/VSunu/2010\\_6\\_2\\_hoshenko.pdf](http://www.nbuv.gov.ua/Portal/Soc_Gum/VSunu/2010_6_2_hoshenko.pdf) (дата обращения: 05.10.2025).
64. Цейтлин, Г. М., Пилунов, Г. А., Михитарова, З. А., Титов, А. Ю. Алкоголиз ПЭТФ пентаэритритом // *Химическая промышленность*. – 2002. – № 11. – С. 16–20.
65. Способ этанолиза поли(этилентерефталата) с образованием диэтилтерефталата : пат. 2458946 Российская Федерация. – Заявл. 20.12.2006; опубл. 20.08.2012.
66. Liu, S., Wang, Z., Li, L., Yu, S., Xie, C., Liu, F. Butanol alcoholysis reaction of polyethylene terephthalate using acidic ionic liquid as catalyst // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Vol. 130, № 3. – P. 1840–1844.

67. Goje, A. S., Thakur, S. A., Diware, V. R., Chauhan, Y. P., Mishra, S. Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) waste for recovery of comonomeric products // *Polymer–Plastics Technology and Engineering*. – 2004. – Vol. 43, № 2. – P. 407–426.
68. Poppola, A. V. Polyester formation: aminolytic degradation and the reaction // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1988. – Vol. 36. – P. 1677–1683.
69. Spychaj, T., Fabrycy, E., Spychaj, S. Aminolysis and aminoglycolysis of waste poly(ethylene terephthalate) // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. – 2001. – Vol. 3. – P. 31–34.
70. Spychaj, T., Pilawka, R., Spychaj, S., Bartkowiak, A. Tertiary alkanolamines as solvents for PET: products used as epoxy curing agents // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2004. – Vol. 43. – P. 847–862.
71. Soni, R. K., Singh, S., Dutt, K. Studies on synthesis and characterization of N-alkyl terephthalamides using different amines from PET waste // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – Vol. 115, № 5. – P. 3074–3080.
72. Wei, Z., Gu, Z. A study of one-bath alkali–amine hydrolysis and silk-fibroin finishing of polyester microfiber crepe fabric // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – Vol. 81, № 6. – P. 1092–1100.
73. Балакин, В. М., Красильникова, М. А., Стародубцев, А. В., Гарифуллин, Д. Ш., Киселева, А. П. Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолита ПЭТФ диаминами и полиаминами // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2012. – Т. 21, № 2. – С. 27–30.
74. Mittal, A., Soni, R. K., Dutt, K., Singh, S. Scanning electron microscopic study of hazardous PET waste flakes by aminolysis and ammonolysis // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 178, № 1–3. – P. 390–396.
75. Tawfik, M. E., Ahmed, N. M., Eskander, S. B. Aminolysis of PET wastes based on sunlight and utilization of bis(2-hydroxyethylene)terephthalamide in anticorrosive paints // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – Vol. 120, № 5. – P. 2842–2855.
76. Балакин, В. М., Стародубцев, А. В., Красильникова, М. А., Киселева, А. П. Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолита

ПЭТФ моноэтаноламином // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т. 20, № 9. – С. 26–30.

77. Zhou, J., Li, M., Zhang, F., Zhang, G. Aminolysis of PET fabric by gradual concentration of dilute ethylenediamine // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Vol. 513. – P. 146–152.

78. Shukla, S. R., Harad, A. Aminolysis of polyethylene terephthalate waste // Polymer Degradation and Stability. – 2006. – Vol. 91, № 8. – P. 1850–1854.

79. Larocca, J. P., Sharkaw, M. A. Synthesis of some substituted amides of terephthalic and isophthalic acids. – [без выходных данных, уточняется].

80. Sharma, N. U., Vaidya, A. A., Sharma, P. Recovery of pure terephthalic acid from polyester materials : Indian Patent 163,385. – 1985.

81. Collins, M. J., Zeronian, S. H. The molecular weight distribution and oligomers of sodium-hydrolyzed poly(ethylene terephthalate) // Journal of Applied Polymer Science. – 1992. – Vol. 45. – P. 797–804.

82. Schwartz, J. A. Jr. Process for recycling polyester waste : US Patent 5,395,858. – 1995.

83. Goje, A. S., Diware, V. R., Patil, T. M., Mishra, S. Microkinetics and mass transfer study of aqueous and alcoholic potassium hydroxide treatment of PET waste // Polymer–Plastics Technology and Engineering. – 2004. – Vol. 43, № 2. – P. 419–428.

84. Fregoso-Infante, A. G., Vega-Rangel, R., Figueroa-Gomez-Crespo, M. Chemical method for recycling polyethylene terephthalate (PET) wastes : Eur. Patent Appl. 1710226. – Publ. 11.10.2006.

85. Brown, G. B., O'Brien, R. C. Method for recovering terephthalic acid and ethylene glycol from polyester materials : US Patent 3,952,053. – 1976.

86. Митрофанов, Р. Ю., Бочкарев, Н. П., Севедин, В. П. Химический способ переработки полигонного полиэтилентерефталата // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 6. – С. 1017–1019.

87. Порфирьева, С. В., Петров, В. Г., Кольцов, Н. И. Переработка отходов полиэтилентерефталата кислотными и щелочными растворами при получении пенополиуретанов // Пластические массы. – 2008. – № 2. – С. 42–46.

88. Способ получения алкидных олигомеров : заявка 2000107900/04 Россия / Пилунов Г. А., Михитарова З. А., Цейтлин Г. М., Крючков А. Н. – Оpubл. 10.12.2001.
89. Şimşek, B., Uygunoğlu, T., Algin, Z., Şimşek, E. D. Analysis of the effects of dioctyl terephthalate obtained from PET wastes on concrete mortar // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Vol. 196. – P. 313–329. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.06.043.
90. Zhou, X., Liu, F., Wang, X., Zhang, T., Wang, J. Structure and thermal properties of alcoholysis products from PET waste with different diols // *Waste Management*. – 2019. – Vol. 85. – P. 385–392. – DOI: 10.1016/j.wasman.2018.12.032.
91. Juraev, A. B., Magrupov, F. A., et al. Studying curing conditions of unsaturated polyesters from PET alcoholysis products // *Open Journal of Polymer Chemistry*. – 2020. – Vol. 10, № 12. – P. 81–93. – DOI: 10.4236/ojpcchem.2020.1010060.
92. Ostrysz, R., Klosowska, Z., Inkovska, F. Method of preparation of thixotropic and chemoresistant unsaturated polyester resins : Polish Patent 76005. – 1964.
93. MacDowell, J. T. Reclaiming linear terephthalate polyesters : US Patent 3,222,999. – 1965.
94. Ostrysz, R., Wardzinska, E., Penczek, P. *Proceedings of Polymery 2000*. – 2000.
95. Jahav, J. Y., Kantor, S. W. Polyesters, Thermoplastic // *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. – New York : Wiley-Interscience, 1986. – Vol. 12. – P. 217–256.
96. Goje, A. S., Shinde, P. H., Mishra, S. Agrochemicals derived from polyester wastes // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol. 100. – P. 2504–2510.
97. Сендель, А. П. Технология рециклинга отходов ПЭТФ // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XIII Рос. студенч. науч. конф., Екатеринбург, 22–25 апр. 2003*. – Екатеринбург : Изд-во УрГУ, 2003. – С. 95–96.

98. Báez, E. V., Anguiano, M. G. S., Pérez, V. M. J., Rodríguez, N. A. P., Rodríguez, S. V. Degradation of PET waste with dimethyl tin distanoxane as catalyst // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Vol. 130, № 5. – P. 3482–3488.
99. Порфирьева, С. В., Радужан, О. В., Петров, В. Г., Кольцов, Н. И. Метод утилизации вторичного ПЭТФ для получения пенополиуретанов // *Вестник Чувашского университета*. – 2007. – № 2. – С. 37–41.
100. Carduner, K. R., Peck, M. C., Papanta, Carter, R. O. III, KLNgoar, P. C. Jr. Infrared spectroscopic study of PET degradation in polyester fiber/nitrile rubber composites // *Polymer Degradation and Stability*. – 1989. – Vol. 26. – P. 1–10.
101. Atta, A., Abdel-Rauf, M. E., Maysour, N. E., Abdul-Rahiem, A. M., Abdel-Azim, A. A. Surfactants from recycled PET waste as water-based oil spill dispersants // *Journal of Polymer Research*. – 2006. – Vol. 13. – P. 39–52.
102. Ямский, В. А. Синтез и свойства полиэфирамидов // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 1999. – № 6. – С. 28–30.
103. Кислицина, О. В., Алалыкин, А. А., Веснин, Р. Л., Хусаинов, А. Д. Получение огнебиозащитного средства для древесины на основе продуктов химической деструкции полиэтилентерефталата // *Вестник технологического университета*. – 2015. – Т. 18, № 7. – С. 124–127.
104. Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолита полиэтилентерефталата моноэтаноламином / В. М. Балакин, А. В. Стародубцев, М. А. Красильникова, А. П. Киселева // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2011. – Т. 20, № 9. – С. 26-30.
105. Огнезащитные составы для древесины на основе продуктов аминолита ПЭТФ диаминами и полиаминами / В. М. Балакин, М. А. Красильникова, А. В. Стародубцев [и др.] // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2012. – Т. 21, № 2. – С. 27-30.
106. Балакин, В. М. Азотфосфорсодержащие огнезащитные составы на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата алифатическими ди- и полиаминами / В. М. Балакин, М. А. Красильникова // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. – 2015. – № 7(164). – С. 162-165.

107. Исследование пожарной опасности древесины различных пород методами термического анализа / О. В. Беззапонная, М. А. Красильникова, А. М. Евсеевкова [и др.] // Техносферная безопасность. – 2021. – № 3(32). – С. 43-50.

108. 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.

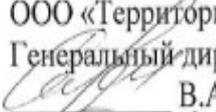
109. Красильникова М.А. Получение огнестойких древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида. / М.А. Красильникова, А.А. Баев, А.Е. Шкуро // Деревообрабатывающая промышленность. 2025. № 1. С. 45-52.

110. Красильникова М. А. Исследование продуктов разложения древеснонаполненного ПВХ с антипиреном, полученным аминлизом ПЭТФ / М. А. Красильникова, А. А. Баев, М. Н. Тухбатулин [и др.] // Леса России и хозяйство в них. – 2025. – № 4(95). – С. 197-205.

111. Красильникова М.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.

112. Красильникова М.А. Оптимизация рецептуры огнезащитного пропиточного состава для древесины. / М.Н. Тухбатулин, А.Е. Шкуро, Т.В. Якубова, М.А. Красильникова // Деревообрабатывающая промышленность. 2025. № 3. С. 30-38.

Заместитель начальника  
Уральского института ГПС МЧС России  
по научной работе  
  
М.В. Елфимова  
« 26 » августа 2025г.

ООО «Территория»  
Генеральный директор  
  
В.А. Скоробогатов  
« 20 » августа 2025г.



АКТ  
О ВЫПУСКЕ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ПАРТИИ  
АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ОГНЕЗАЩИТНОГО СОСТАВА  
НА ОСНОВЕ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ  
 $\alpha$ -АМИНОМЕТИЛЕНФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

Мы, нижеподписавшиеся, генеральный директор ООО «Территория» Скоробогатов В.А. и научный сотрудник отделения научных исследований научно-исследовательского отдела Красильникова М.А. составили настоящий акт о том, что в 2025г. в ООО «Территория» по технической документации, разработанной Красильниковой М.А., выпущена опытно-промышленная партия азотфосфорсодержащего огнезащитного состава в количестве 150 кг. Физико-химические и огнезащитные показатели состава приведены в табл.

Таблица – Физико-химические и огнезащитные свойства азотфосфорсодержащего состава

Показатель	Значение
1. Внешний вид	Жидкость темно-коричневого цвета
2. Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,22
3. Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с соплом 4 мм при температуре (20±2) °С, с	12
4. Концентрация водородных ионов (pH)	7
5. Потеря массы после испытаний на огнестойкость по ГОСТ Р 53292-2009 при расходе ОЗС 150г/м <sup>2</sup>	менее 9%

По результатам испытаний огнезащитной эффективности азотфосфорсодержащего огнезащитного состава установлено, что рассматриваемый состав при расходе 150 г/м<sup>2</sup> относится к первой группе огнезащитной эффективности.

Заместитель начальника  
Уральского института ГПС МЧС России  
по научной работе  
  
М.В. Елфимова  
« 26 » августа 2025г.

  
ООО «Территория»  
Генеральный директор  
В.А. Скоробогатов  
« 20 » августа 2025г.

## ОГНЕЗАЩИТНЫЙ СОСТАВ «АММОФОН-3»

### ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

г. Екатеринбург 2025 г.

Заместитель начальника  
Уральского института ГПС МЧС России  
по научной работе  
 М.В. Елфимова  
« 26 » августа 2025г.

  
ООО «Территория»  
Генеральный директор  
В.А. Скоробогатов  
« 20 » августа 2025г.

**ТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА ТЕХНИЧЕСКАЯ**  
**ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ**

г. Екатеринбург 2025 г.

Заместитель начальника  
Уральского института ГПС МЧС России  
по научной работе

  
*Севостьян* М.В. Елфимова  
« 26 » августа 2025г.

ООО «Территория»  
Генеральный директор  
*В.А. Скоробогатов*  
« 20 » августа 2025г.  


**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ  
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕЗАЩИТНОГО СОСТАВА  
«АММОФОН-3»**

Екатеринбург 2025г.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**

о государственной регистрации программы для ЭВМ

**№ 2025690980****Определение параметров огнестойкости древесно-полимерных композитов на основе ПВХ**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Уральский государственный лесотехнический университет" (RU)*

Авторы: *Шкуро Алексей Евгеньевич (RU), Якубова Татьяна Валерьевна (RU), Красильникова Маргарита Александровна (RU), Баев Александр Александрович (RU)*

Заявка № **2025686255**Дата поступления **01 октября 2025 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **12 ноября 2025 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Ю.С. Зубов*