

СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРА ТЕТРАБРОМФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ТРУДНОГОРЮЧИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

© Е. А. Лебедева, И. Н. Лебедев, С. А. Астафьева, С. Н. Лысенко, Т. Е. Ощепкова

Институт технической химии УрО РАН — филиал Пермского федерального исследовательского
центра УрО РАН, Пермь
E-mail: itch.elena@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 сентября 2018 г.

После доработки 24 января 2019 г.

Принята к публикации 28 января 2019 г.

Предложен метод синтеза бромсодержащих полиолов пониженной вязкости для получения трудногорючих пенополиуретанов. Изучено антипирнующее действие синтезированного полиэфира бромсодержащей тетрабромфталевой кислоты в пенополиуретане, а также ряда других широко-используемых антипирнующих добавок. Проведенная оценка влияния на горючесть полиуретановой композиции синтезированного полиэфира, меламина, гидроксида алюминия показала, что все образцы, содержащие антипирены, являются самозатухающими, наименьшее время горения наблюдалось для образца, содержащего 6% синтезированного бромсодержащего полиэфира. Наилучшую эффективность с точки зрения теплопроводности для рассмотренных образцов теплоизоляционных материалов показал образец, содержащий в качестве антипирнующей добавки только синтезированный бромсодержащий полиэфир.

Ключевые слова: *полиэфир; трудногорючие полимеры; пенополиуретан; антипирен; коэффициент теплопроводности*

DOI: 10.1134/S0044461819050141

В течение последних десятилетий во всем мире наблюдается стремительный рост потребления теплоизоляционных материалов [1]. В связи с этим в рамках перехода Российской Федерации к ресурсосберегающей энергетике в качестве изоляции трубопроводов для нефтегазового комплекса, в том числе для районов Крайнего Севера, особую актуальность приобретают трудногорючие пенополиуретаны (ППУ) [2, 3].

Пенополиуретаны обладают одним из самых низких показателей теплопроводности для пенопластов ($0.02\text{--}0.04\text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) [4]. В то же время ППУ имеют высокие прочностные и деформационные характеристики по сравнению с другими распространенными пенопластами при сроке эксплуатации 20–30 лет без потери физико-химических свойств [4]. Однако необходимо отметить, что полиуретановые пены с экологически чистыми вспенивающими веществами являются одними из наиболее горючих полимеров [5].

Основным способом снижения горючести ППУ является создание полимерной композиции, имеющей в своем составе антипирены — различные добавки, понижающие горючесть. Механизм действия антипиренов заключается в выделении при термодеструкции продуктов, либо препятствующих горению, либо способствующих коксообразованию полимеров [6].

Бромированные антипирены широко используются в промышленности для улучшения огнестойкости пластмасс [7, 8], поскольку они оказывают незначительное влияние на характеристики исходного полимера, при этом наиболее эффективны в небольших количествах по сравнению с другими антипиренами [9]. Также необходимо отметить, что антипирены в виде порошка не только затрудняют технологический процесс получения однородной пены, но и оказывают отрицательное влияние на физические свойства и (или) процессы старения пены [10]. Несмотря на запрет в США и странах ЕС ряда полибромирован-

ных дифениловых эфиров в связи с экологическими проблемами их использования, бромсодержащие соединения и по сей день занимают большой объем мирового рынка антипиренов, поскольку сложно найти альтернативу этим высокоэффективным соединениям [11]. В России ассортимент бромсодержащих антипиренов весьма ограничен, поэтому потребности рынка удовлетворяются в основном зарубежными производителями [11].

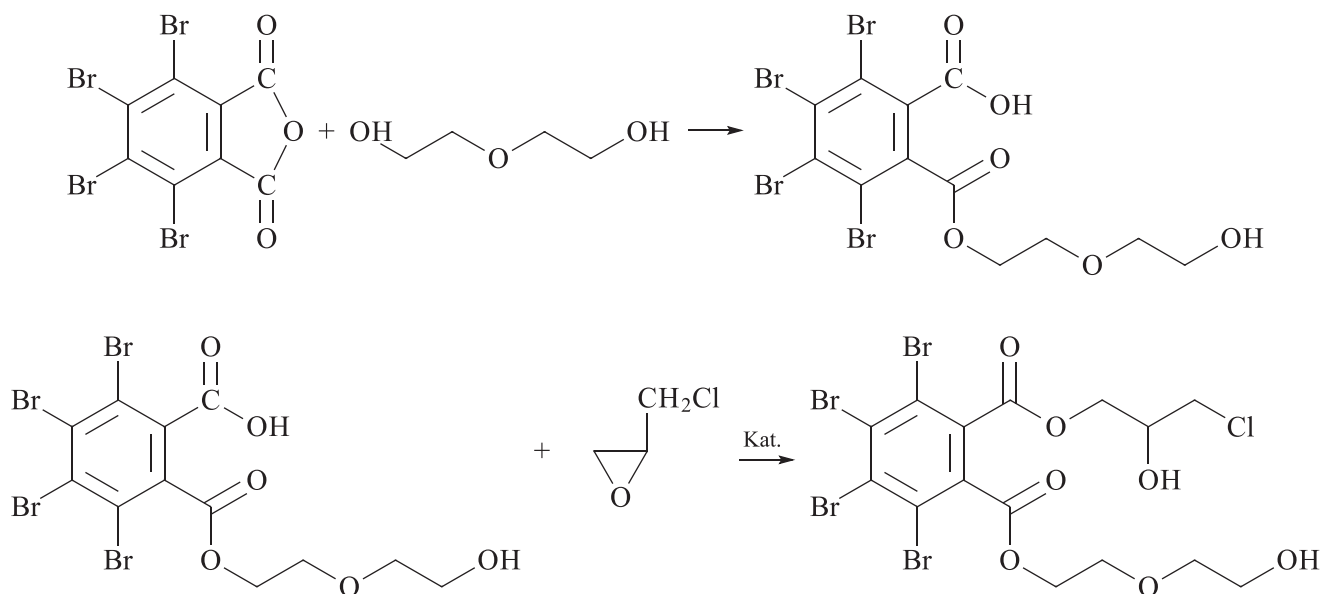
В данной работе представлен способ синтеза полиэфира тетрабромфталевой кислоты для производства труднотгорючего пенополиуретана и исследованы теплофизические характеристики образцов ППУ, полученных на его основе.

Экспериментальная часть

В качестве исходных соединений использованы: тетрабромфталевый ангидрид (Wellchem, Китай); диэтиленгликоль (ДЭГ, ГОСТ 10136–77, ПАО

Нижнекамскнефтехим, Россия); эпихлоргидрин (ЭХГ, производство Германия, предприятие Linuo Europe GmbH, поставщик ООО Кемикал Лайн, Санкт-Петербург); Лапрол-373 (ТУ 2226-017-10488057–94, ПАО Нижнекамскнефтехим, Россия); диэтаноламин, 98% (ООО Синтез ОКА, Россия); трис(2-хлорэтил)-фосфат (ТХЭФ, ООО ИМПЭКС-ХИМ, Россия), триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБАХ, 99%, Китай, поставщик ООО Синтекс); октоат олова (ООО НПФ Балтийская Мануфактура, Россия); пенорегулятор кремнийорганический Пента-485 (ТУ 2257-008040245042–99, ООО Пента-91, Россия); 1-фтор-1,1-дихлорэтан Хладон R 141b (АО Русхимпром, Россия); олигомерный 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ), содержание NCO-групп 30.0–32.0 мас%, торговая марка Voranate M229 (Dow, США); гидроксид алюминия (ROSHAL GROUP, Россия), меламин RN-M40 (ROSHAL GROUP, Россия).

Синтез бромсодержащего полиэфира проводили по предполагаемой схеме [12]



В стеклянный реактор объемом 500 мл с обратным холодильником помещали 1.005 моль диэтиленгликоля и 1.0 моль тетрабромфталевого ангидрида. При непрерывном перемешивании мешалкой проводили нагрев реакционной смеси до температуры 130°C в течение 2 ч. Далее вводили 0.1 г катализатора ТЭБАХ и в течение 2 ч прикапывали эпихлоргидрин в количестве 1.65 моль. Экзотермическая реакция получения продукта — бромсодержащего полиэфира (Br-ПЭ) протекает при температуре 140°C в течение 4 ч до кислотного числа 1 мг КОН/г. Технология производства данного соединения безопасна для окружающей среды, поскольку протекает без выпуска брома

в канализационную систему. Продукт реакции представляет собой светло-коричневую смолоподобную жидкость со следующими характеристиками: молекулярная масса 662.3, кислотное число 1 мг КОН/г, гидроксильное число 240 мг КОН/г, динамическая вязкость при 23°C 300 кПа·с. Динамическую вязкость продукта реакции определяли с помощью вискозиметра Брукфильда (модель HBDV-II+P, США).

Образцы пенополиуретана получали смешением двухкомпонентной (А–В) системы. «Компонент А» готовили в полиэтиленовом стакане, добавляя реактивы строго в следующем порядке: синтезированный бромсодержащий ПЭ, Лапрол-373, трихлорэтилфос-

фат, Хладон R 141b, аминный катализатор диэтаноламин, пеностабилизатор Пента-485, оловоорганический катализатор. В качестве антипирирующих добавок вводили гидроксид алюминия и меламина. Полученную смесь перемешивали с помощью высокоскоростной мешалки в течение 120 с. Далее к ней приливали «компонент Б» — МДИ. Полученную композицию перемешивали еще 10 с и выливали в коробку из жести, предварительно выложенную бумагой. Образцы ППУ получали путем замены части Лапрола-373 на синтезированный бромсодержащий ПЭ, при этом его количество рассчитывали на содержание чистого брома в конечной композиции (6 и 9 мас%). Рецептуры ППУ представлены в табл. 1.

Кажущуюся плотность образцов ППУ определяли по ГОСТ 409–77 как отношение массы образца кубической формы к его объему.

Микроскопические исследования по установлению структуры образцов ППУ проводили с помощью оптического микроскопа OLIMPUS X501 с системой цифровой фотомикроскопии.

Для исследования теплопроводности предоставленных материалов были использованы чистый металл галлий и нафталин. Измерения выполнены на дифференциально-сканирующем калориметре DSC 882e/400 (Mettler Toledo, Швейцария). Образцы испы-

туемых материалов имели квадратную форму с размером сторон 4 мм и толщину 2–4 мм. Определение коэффициента теплопроводности проведено согласно методике [13].

Для оценки горючести образцов ППУ использовали метод горизонтального определения горючести вспененных полимерных материалов по международному стандарту UL-94 (ASTM D 4986), предусматривающему поджигание в течение 60 ± 1 с горизонтально закрепленных образцов с регистрацией времени самостоятельного горения и образования горящих капель. Стандартные образцы для испытаний представляли собой пластины длиной 150 ± 5 мм и шириной 50 ± 1 мм. Образцы, проверенные этим методом, ограничены максимальной толщиной 13 мм. Каждый образец отмечен по всей ширине тремя линиями: 25, 60 и 125 мм с одного конца, обозначенными как калибровочные знаки.

Химический состав и структурную формулу синтезированного продукта определяли методами хроматомасс-спектрометрии, ЯМР-спектрометрии и инфракрасной спектроскопии.

Хроматомасс-спектрометрическое исследование эфира тетрабромфталевой кислоты проведено с помощью хроматомасс-спектрометрической системы Agilent Technologies 6890N/5975B (Agilent, США),

Таблица 1

Состав образцов пенополиуретанов с различным содержанием антипирирующих добавок

№ образца	Обозначение	Содержание компонента,* г				
		Br-ПЭ	Лапрол-373	МДИ	Al(OH) ₃	меламин
1	Нет	—	17.00	27.80	—	—
2	6% Br-ПЭ	6.51	10.49	21.18	—	—
3	9% Br-ПЭ	9.20	7.80	18.40	—	—
4	20% Al(OH) ₃	—	17.00	27.78	13.72	—
5	6% Br-ПЭ + 10% Al(OH) ₃	7.14	9.86	20.60	5.3	—
6	6% Br-ПЭ + 20% Al(OH) ₃	7.90	9.10	19.40	11.6	—
7	6% Br-ПЭ + 30% Al(OH) ₃	8.84	8.16	18.80	19.63	—
8	20% меламина	—	17.00	27.78	—	13.72
9	6% Br-ПЭ + 10% меламина	7.14	9.86	20.55	—	5.29
10	6% Br-ПЭ + 20% меламина	7.90	9.10	19.82	—	19.82
11	6% Br-ПЭ + 30% меламина	8.84	8.16	18.80	—	18.80

* Содержание остальных компонентов составляло, г: ТХЭФ — 3.0, ПАВ — 0.6, аминный катализатор — 0.1, октоат олова — 0.4, фреон — 6.0.

колонка капиллярная HP-5ms, $30\,000 \times 0.25$ мм, 0.25 мкм, температура испарителя 290°C , программирование температуры в пределах $20\text{--}40$ град·мин $^{-1}$, газ-носитель — гелий, 1 мл·мин $^{-1}$; масс-спектры получены методом электронного удара (70 эВ).

Для установления структуры изомера были записаны ПМР-спектры на ЯМР-спектрометре AVANCE NEO 400 (Bruker, Германия) с рабочей частотой 400 МГц. Запись спектров проводили по стандартным методикам, спектры ЯМР регистрировали относительно эталона гексаметилдисилоксана (ГМДС).

ИК-спектр эфира тетрабромфталевой кислоты записан на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 80V (Bruker, Германия).

Обсуждение результатов

Анализ структуры синтезированного полиэфира спектральными методами. Авторами [12] описан метод синтеза бромсодержащих полиолов пониженной вязкости для получения трудногорючих пенополиуретанов. В данной работе представлен синтез хлорсодержащего полиэфира тетрабромфталевой кислоты с использованием в качестве алкиленоксида эпихлоргидрина. Наличие в структуре синтезированного полиэфира атома хлора будет усиливать пламегасящий эффект четырех атомов брома [14].

На рис. 1 представлена хроматограмма синтезированного продукта, на которой наблюдается лишь один преобладающий пик с $\tau = 11.12$ мин.

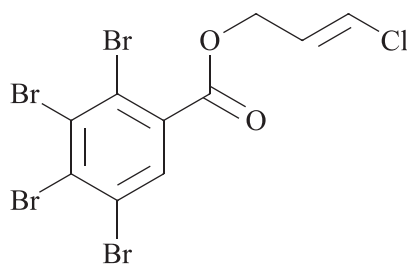
Как видно из масс-спектра продукта (рис. 2), молекулярный пик в спектре отсутствует, что не позволяет

этим методом надежно доказать предполагаемую формулу продукта.

Масса моноизотопной молекулы, обнаруживаемая в масс-спектре, составляет 551.7 и отличается от расчетной — 657.7, из чего следует, что анализируемый продукт подвергается пиролизу в испарителе хроматографа.

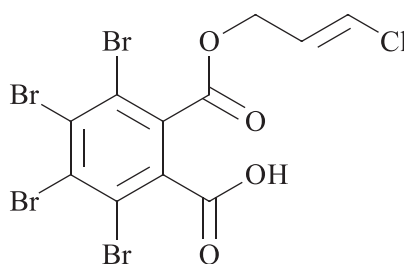
Наличие в природе двух изотопов брома в почти равном соотношении (Br^{79} — 50.7% и Br^{81} — 49.3%) и двух изотопов хлора (Cl^{35} — 75.8% и Cl^{37} — 24.2%) дает в масс-спектрах галогенпроизводных характерное изотопное расщепление пиков в дополнение к обычному расщеплению, обусловленному изотопами углерода и кислорода. Расчетные интенсивности пиков изотопного расщепления в масс-спектрах для молекулярного иона и фрагмента с наибольшей интенсивностью, соответствующих брутто-формулам $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Br}_4\text{ClO}_4$ и $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_4\text{ClO}_2$, в табл. 2 сопоставлены с наблюдаемыми интенсивностями; самые высокие пики с массами 555.7 и 511.7 приняты за 100%.

Видно, что относительные интенсивности хорошо согласуются с расчетными значениями, что доказывает наличие в этих фрагментах именно четырех атомов брома и одного атома хлора, а следовательно, эти галогены содержатся и в исходной молекуле. Структуры этих фрагментов с большой вероятностью можно представить следующими формулами, включающими группу $-\text{COOCH}_2-\text{CH}=\text{CHCl}$ или $-\text{COOCH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (где М — расчетная молекулярная масса молекулы, МП — масса моноизотопной молекулы):



$$M = 512.2$$

$$\text{МП} = 507.7$$



$$M = 556.2$$

$$\text{МП} = 551.7$$

Вероятно, при пиролизе исходного фталата отщепляется (полностью или фрагментарно) диэтиленгликолевый фрагмент сложного эфира, а хлоргидринный в молекуле сохраняется, лишь отщепляя воду с образованием двойной связи, давая винил- или аллилхлоридную группу. При взаимодействии моноэфира тетрабромфталевой кислоты с эпихлоргидрином в процессе синтеза фталата возможно образование двух

изомерных продуктов — с 1,2- или 1,3-хлоргидринной группой. При пиролизе после отщепления молекулы воды они дали бы соответственно два продукта с двойной связью.

Таким образом, установлено, что при газохроматографическом анализе исследуемый продукт подвергается пиролизу в испарителе, что не позволяет

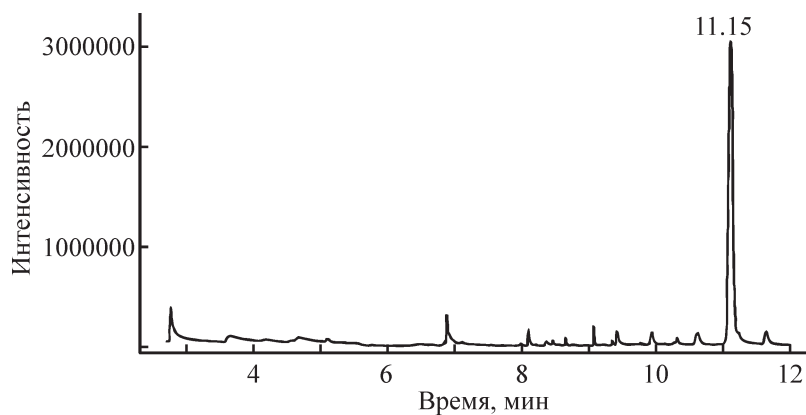
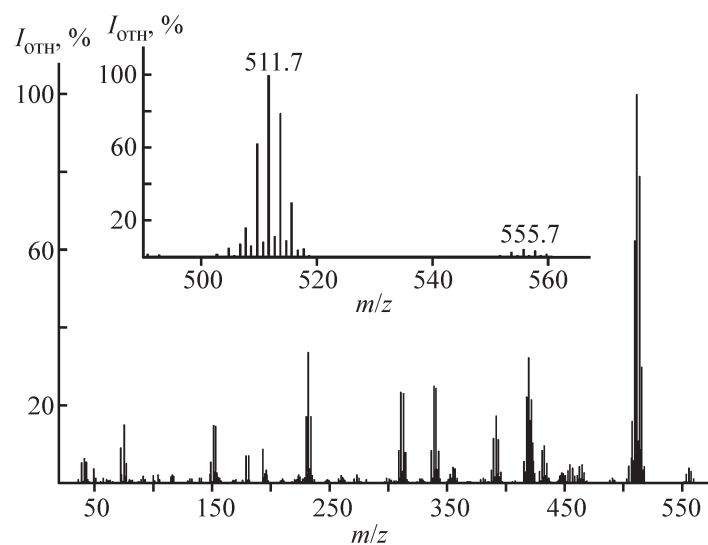


Рис. 1. Хроматограмма эфира тетрабромфталевой кислоты.

Рис. 2. Масс-спектр основного продукта ($\tau = 11.12$ мин, 67.1%).

определить количественно содержание представленного эфира тетрабромфталевой кислоты.

В продукте пиролиза образца сохраняется атом хлора в составе винил- или аллилхлоридной группы, следовательно, он входил в состав исходной молекулы (в составе хлоргидринной группы), исходный образец содержит лишь один изомер хлоргидрина.

На рис. 3 представлена основная часть ПМР-спектра образца эфира тетрабромфталевой кислоты в CDCl_3 .

Предполагаемые структурные формулы синтезированного продукта представлены ниже:

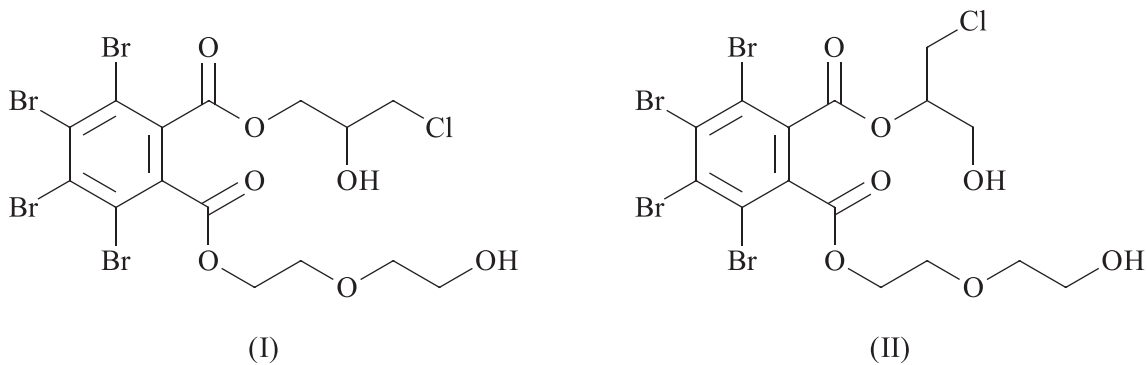


Таблица 2

Расчетные и наблюдаемые интенсивности пиков
изотопного расщепления в масс-спектре
для двух наиболее тяжелых фрагментов

m/z	Интенсивность, %	
	измеренная	расчетная
507.7	15.9	14.4
508.7	5.6	1.6
509.7	62.4	60.6
510.7	7.8	6.6
511.7	100.0	100.0
512.7	11.0	10.9
513.7	79.0	79.9
514.7	8.8	8.7
515.7	29.9	30.5
516.7	3.4	3.3
517.7	4.5	4.4
551.7	14.63	14.3
552.7	2.44	1.7
553.7	61.0	60.5
554.7	7.32	7.3
555.7	100	100.0
556.7	12.2	12.1
557.7	78.05	80.2
558.7	9.76	9.6
559.7	31.7	30.9
560.7	2.44	3.7
561.7	4.88	4.1

Как видно из спектра (рис. 3), ароматические протоны отсутствуют — замещены на бром. Пик при 4.47 м. д. можно отнести к протонам CH_2 -групп, связанных со сложноэфирными группами. Наблюдается отдельный пик при 4.15 м. д. Для двух изображенных изомеров химические сдвиги этих протонов могут быть неразличимы, но количество таких протонов в изомерных молекулах различно: в 1,2-хлоргидрине — один протон (1H) у гидроксильной группы при 4.13 м. д. и четыре протона (4H) у сложноэфирной группы при 4.37 м. д. (4.53; 4.28) ; в 1,3-хлоргидри-

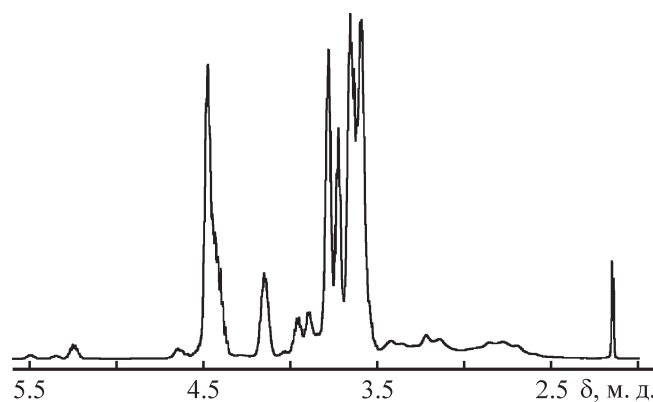


Рис. 3. ПМР-спектр образца эфира тетрабромфталевой кислоты в CDCl_3 .

не — 2H при 4.08, 3.83 м. д. и 3H при 4.36, 4.37 м. д. соответственно. Нормируя пик 4.47 м. д. на 4H, получаем интегральную интенсивность пика 4.15 м. д. равной 0.97, близкой к 1, что максимально близко к структуре (I). Сигналы при 3.58, 3.65 м. д. относятся к протонам гидроксильных групп в хлоргидридном и ДЭГ-фрагментах. Ожидаемые триплеты для остальных CH_2 -групп при 3.83, 3.56, 3.44 м. д. соответствуют интенсивности сигналов 10.2, что превышает ожидаемое значение 8H. Возможно, это связано с присутствием примесей в образце. За исключением этого расхождения, ПМР-спектр образца соответствует структуре фталата с ДЭГ-радикалом одной сложноэфирной группы и 1,2-хлоргидринным фрагментом у другой.

Инфракрасный спектр (рис. 4) образца вполне соответствует предполагаемой молекулярной структуре: широкие пики валентных колебаний OH-групп в области $3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, валентные колебания CH_2 -групп при $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, узкий интенсивный пик 1745 см^{-1} валентных колебаний C=O в слож-

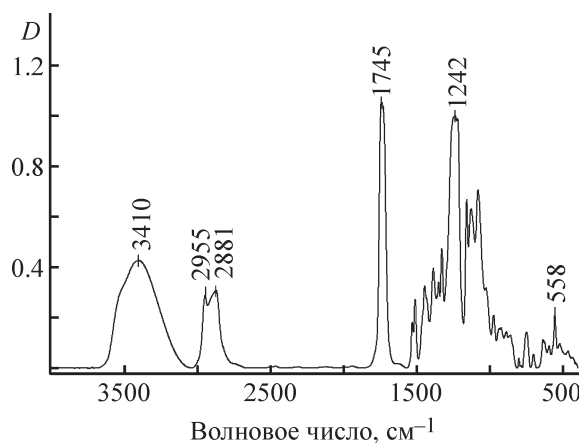


Рис. 4. ИК-спектр эфира тетрабромфталевой кислоты.

ноэфирных группах, валентные колебания ароматических колец, два пика около 1500 и 1600 см^{-1} , интенсивные пики валентных колебаний по связи $\text{CH}_2\text{—O(CO)}$ 1242 см^{-1} , валентные колебания C—Br групп — 558 см^{-1} .

В ИК-спектре присутствуют полосы в области 800–640 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям C—Cl , однако однозначное отнесение этих полос к этим связям методом ИК-спектроскопии затруднительно из-за небольшого содержания хлора в продукте, именно поэтому наличие хлора было подтверждено методом масс-спектроскопии (рис. 2).

Таким образом, согласно установленной спектральными методами анализа формуле в молекуле синтезированного бромсодержащего полиэфира содержание брома составляет 45%, хлора — 4%.

Оценка антипирирующих свойств синтезированного бромсодержащего полиэфира. Для оценки эффективности синтезированного бромсодержащего полиэфира тетрабромфталевой кислоты в качестве антипирирующей добавки были проведены испытания на горючесть образцов ППУ на его основе. Также были приготовлены образцы ППУ без использования антипирирующих добавок и образцы ППУ с экологически безопасными гидроксидом алюминия и меламином.

Выбор гидроксида алюминия основан на том, что это недорогой широко распространенный антипирирующий агент. Также известно [15], что гидроксид алюминия является синергистом бромсодержащих антипиренов при их совместном применении в полиуретановых композициях. При этом наиболее эффективным соотношением для гидроксида алюминия и брома в антипирирующей смеси считается 5:1 [16]. Выбор меламина обусловлен также его экологичностью. Количество вводимых дисперсных наполнителей было ограничено технологичностью процесса изготовления образцов. Изготовленные образцы ППУ с содержанием меламина и гидроксида алюминия в количестве 50% были забракованы в процессе испытаний, так как, несмотря на достигнутый уровень трудногорючести, изготовление готовых изделий с данным количеством добавок приводит к очень хрупкой структуре [17].

Известно [18, 19], что характер распределения антипирирующей добавки в полимерной матрице имеет большое значение, так как свойства получаемых композиционных материалов зависят от степени диспергирования частиц введенных компонентов. На рис. 5 представлены микрофотографии полученных образцов ППУ. Поскольку частицы гидроксида алю-

миния и меламина имеют сравнительно небольшой размер (гидроксид алюминия — 3–6 мкм, меламин — менее 40 мкм), даже незначительное их содержание в композиции приводит к увеличению количества зародышей порообразования и снижению размера пор образцов ППУ с данными антипирирующими добавками по сравнению с образцами ППУ без дисперсных наполнителей. В результате происходит формирование однородной и равномерной структуры пор полимера, при этом поры принимают форму, близкую к сферической (рис. 5, образцы № 4, 6, 8, 10), в то время как поры исходного пенополиуретана скорее эллиптической формы (рис. 5, образец № 1). Необходимо отметить, что введение галогенсодержащего полиэфира также оказывает влияние на структуру композиции, подобно дисперсным наполнителям, что видно из парного сравнения образцов № 1–3, 4–6, 8–10. Во всех случаях структура образца ППУ, содержащего синтезированный Br-ПЭ, более мелкоячеистая, чем без него.

Обобщенные результаты исследования горения образцов ППУ, а также данные по их кажущейся плотности и коэффициенту теплопроводности представлены в табл. 3. Проведена оценка влияния на горючесть полиуретановой композиции антипирирующих добавок: синтезированного полиэфира в количестве 6 и 9% (расчет на содержание брома в молекуле синтезированного полиэфира), гидроксида алюминия и меламина, а также их совместного применения для оценки возможного синергического эффекта. В ходе эксперимента установлено, что все образцы с антипирирующими добавками являются самозатухающими, т. е. не поддерживают горение в отсутствие открытого пламени. Также согласно исследованию горизонтального горения вспененных полимерных материалов по стандарту UL-94 все образцы с антипирирующими добавками относятся к категории HF1. Особо необходимо отметить образец ППУ, содержащий 6% Br-ПЭ, для него наблюдалось наименьшее время горения и наименьшая потеря массы образца, при этом скорость горения имеет максимальное значение среди всех испытанных образцов. Время горения у образцов с комплексными антипирирующими добавками в среднем ниже, чем у композиций, содержащих только 9% галогенсодержащего антипирена или же только гидроксид алюминия или меламин. При этом немаловажно отметить тот факт, что наименьшая длина сгоревшей части у составов только с галогенсодержащим антипиреном, а минимальная потеря массы образца наблюдалась у состава с галогенсодержащим антипиреном и с гидроксидом алюминия в количестве 20%.

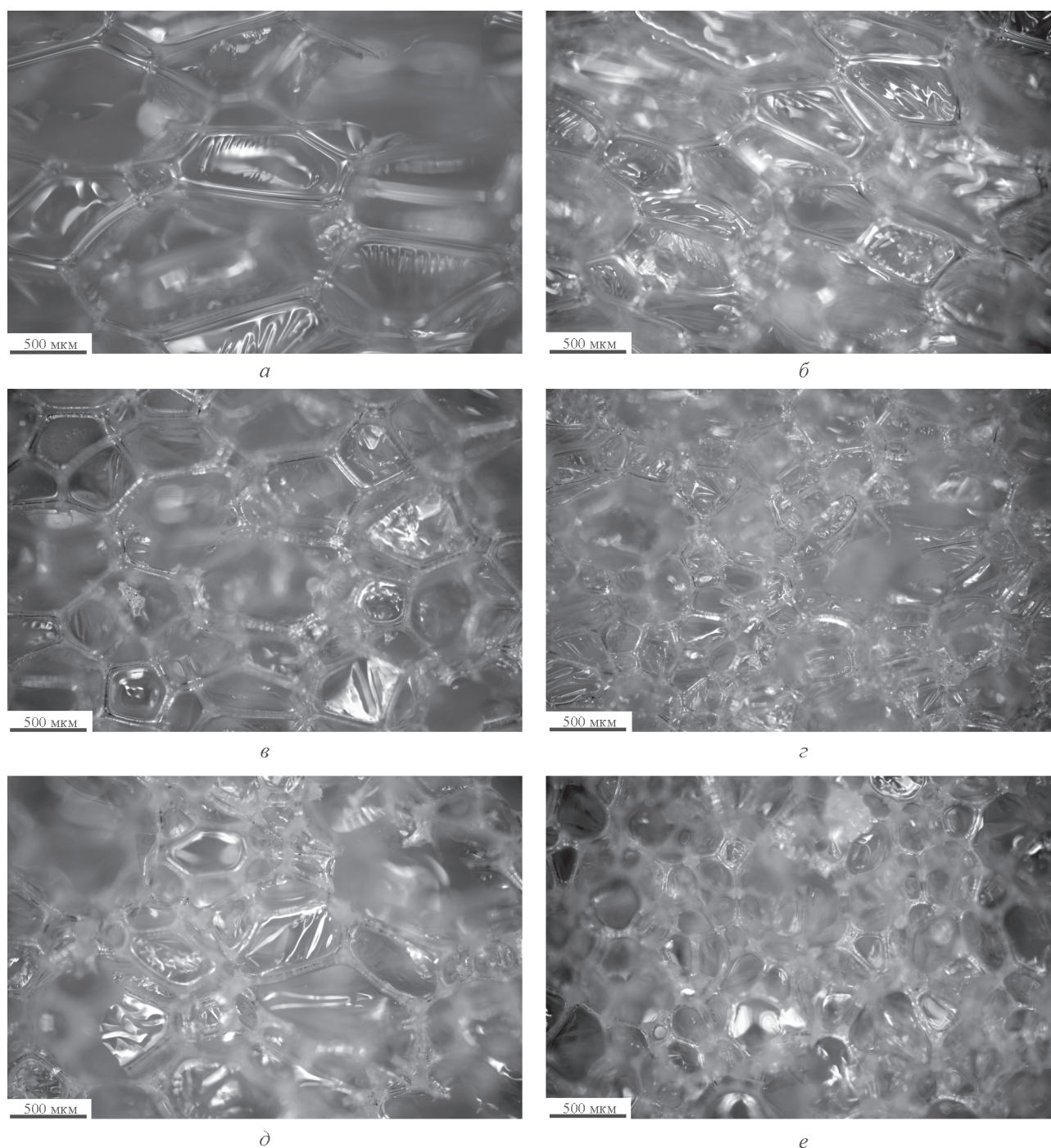


Рис. 5. Фотографии полученных образцов ППУ, 5-кратное увеличение.

Образец: *a* — № 1 (нет добавок), *б* — № 3 (9% Br-ПЭ), *в* — № 4 [20% $\text{Al}(\text{OH})_3$], *г* — № 6 [6% Br-ПЭ + 20% $\text{Al}(\text{OH})_3$], *д* — № 8 (20% меламина), *е* — № 10 (6% Br-ПЭ + 20% меламина).

Полученные данные по коэффициенту теплопроводности свидетельствуют о том, что применение синтезированного бромсодержащего полиэфира с точки зрения эффективности готового материала в качестве теплоизоляции наиболее эффективно по сравнению с образцами, содержащими антипиренирующие добавки. В то же время применение комплексной

добавки в виде 20% гидроксида алюминия или меламина позволяет достигнуть лучших показателей по потере массы, времени горения, а также существенно снижает скорость горения материала, но при этом происходит увеличение коэффициента теплопроводности в 1.4–2.2 раза.

Таблица 3

Результаты исследования горизонтального горения вспененных полимерных материалов по стандарту UL-94

Добавка	ρ , кг·м ⁻³	λ , Вт·К ⁻¹ ·м ⁻¹	Потеря массы $\Delta m_{\text{ср}}$, %	Время горения, с	Длина сгоревшей части L , мм	Скорость горения, мм·мин ⁻¹
Нет	28.94	0.0381	45.73	36	65	110.63
6% Br-ПЭ	30.56	—	12.06	11	25	132.67
9% Br-ПЭ	37.17	0.0386	15.27	35	24	42.75
20% Al(OH) ₃	31.01	0.0740	15.92	16	28	109.11
6% Br-ПЭ + 10% Al(OH) ₃	39.40	—	17.38	15	32	126.00
6% Br-ПЭ + 20% Al(OH) ₃	47.08	0.0887	17.51	18	31	106.50
6% Br-ПЭ + 30% Al(OH) ₃	49.93	—	13.57	15	25	100.00
20% меламина	31.55	0.0553	20.87	21	32	87.71
6% Br-ПЭ + 10% меламина	33.70	—	17.49	15	28	114.89
6% Br-ПЭ + 20% меламина	36.15	0.0807	19.61	28	30	76.25
6% Br-ПЭ + 30% меламина	57.70	—	17.51	55	30	33.50

Выводы

1. Представлен метод синтеза полиэфира тетрабромфталевой кислоты, установлена его химическая структура. Согласно установленной формуле в молекуле синтезированного бромсодержащего полиэфира содержание брома составляет 45%, хлора — 4%.

2. Проведенные исследования горизонтального горения вспененных полимерных материалов по стандарту UL-94 показали эффективность использования синтезированного бромсодержащего полиэфира в качестве антипирена с содержанием в образцах пенополиуретана 6 и 9% брома. Образцы пенополиуретана, содержащие антипиренирующие добавки, являются самозатухающими, т. е. не поддерживают самостоятельное горение при вынесении их из пламени.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. А. А. Горбунову (ИТХ УрО РАН) за помощь в обсуждении результатов хроматомасс-спектрометрического и ЯМР-анализов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке в рамках государственной бюджетной темы АААА-А18-118022290056-8.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

И. Н. Лебедев получил бромсодержащий полиэфир по предложенной схеме, также совместно с Е. А. Лебедевой получили трудногорючие образцы пенополиуретанов, провели и обсудили результаты исследования горизонтального горения вспененных полимерных материалов. С. Н. Лысенко, С. А. Астафьева проводили описание хроматомасс-спектрометрического, ЯМР-, ИК-анализов. Т. Е. Ощепкова проводила определение теплопроводности образцов трудногорючих пенополиуретанов. Е. А. Лебедева и С. А. Астафьева участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

Информация об авторах

Лебедева Е. А., к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5847-0396>

Лебедев И. Н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9325-0425>

Астафьева С. А., к.т.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2018-2908>

Лысенко С. Н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8039-821X>

Ощепкова Т. Е., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3122-0757>

Список литературы

- [1] Марков А. В., Гречищева Н. Ю., Мещеряков С. В., Есипов Ю. Л., Краснова О. Ю. // Пласт. массы. 2014. № 5–6. С. 56–61.
- [2] Шагидуллин А. Р., Гайнулин А. В. // Наука, техника и образование. 2015. № 4 (10). С. 122–124.
- [3] Дергунов Ю. И., Сучков В. П., Мольков А. А. // Строит. материалы. 2006. № 12. С. 58–59.
- [4] Потапов К. Н., Каддо М. Б. Строительные материалы и изделия. М.: Высш. шк., 2001. 367 с.
- [5] Herrington R. M. // J. Fire Flammability. 1997. N 10. P. 308–325.
- [6] Китиева Л. И., Султыгова З. Х., Саламов А. Х., Ужахова Л. Я., Мартазанова Р. М., Ялхороева М. А. // Вестн. совр. науки. 2017. № 2. С. 31–35.
- [7] Suzanne M., Ramani A., Ukleja S., McKee M., Zhang J., Delichatsios M.A., Patel P., Clarke P., Cusack P. // Fire and Materials. 2018. V. 42. N 1. P. 18–27.
- [8] Karlsson L., Fajardo B. // Wire J. Int. 2017. V. 50. N 2. P. 70–76.
- [9] Alae M., Arias P., Sjodin A., Bergman A. // Environ. Int. 2003. V. 29. P. 683–689.
- [10] Bellayer S., Jimenez M., Prieur B., Dewailly B., Ramgobin A., Sarazin J., Revel B., Tricot G., Bourbigot S. // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 147. P. 159–167.
- [11] Фомин Д. Л., Мазина Л. А., Дебердеев Р. Я. // Пожаровзрывобезопасность. 2012. Т. 21. № 12. С. 32–37.
- [12] Pat. US 7045564B2. (publ. 2006). Flame retardants with high halogen content and low viscosity.
- [13] Горобец А. Н., Крючков А. А., Овсиенко В. Л., Степанова Т. А., Шувалов М. Ю. // Кабели и провода. 2013. № 5 (342). С. 16–18.
- [14] Кодолов В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976. 157 с.
- [15] Булгаков В. К., Кодолов В. И., Липанов А. М. Моделирование горения полимерных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
- [16] Копылов В. В., Новиков С. Н., Оксентьевич Л. А. Полимерные материалы пониженной горючести. М.: Химия, 1986. 224 с.
- [17] Pinto U. A., Yuan Visconte L. L., Gallo J., Reis Nunes R. C. // Polym. Degrad. Stab. 2000. V. 69. P. 257–260.
- [18] Morgan A. B., Wilkie C. A. Flame retardant polymer nanocomposites. Wiley-Intersci., 2007. 451 p.
- [19] Кудашев С. В., Медведев В. П. // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 3. С. 447–450 [Kudashev S. V., Medvedev V. P. // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 91. N 3. P. 520–523].