

Полученные результаты экспериментальных исследований были использованы при разработке конструкций элементов малоэтажных стандартных домов в Литовской ССР. В этой республике впервые в практике СССР было построено и в настоящее время эксплуатируется несколько домов, у которых конструкционные элементы изготовлены из многоспустотных плит.

Л и т е р а т у р а

1. Корчаго И.Г., Завражнов А.М. Экструзионные древесностружечные плиты. - М., 1972. 2. Сацура В.М. К вопросу определения физико-механических показателей многоспустотных плит. - Лесной журнал, Архангельск, 1974, № 12.

УДК 678.06 - 405:666.189

Н.Н.Цыбулько, Ф.С.Мартинovich,
В.М.Сацура, А.И.Мандрикова

ЖЕСТКИЙ ПЕНОПОЛИУРЕТАН ПОВЫШЕННОЙ ЖИЗНЕСПОСОБНОСТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Жесткие пенополиуретаны (ППУ) обладают целым комплексом свойств, которые обуславливают неослабеваемый интерес к ним и рост их потребления в различных областях народного хозяйства. ППУ находят все больший спрос в строительстве (гражданском, промышленном, энергетическом), так как обладают высокими звуко- и теплоизоляционными свойствами, водо- и атмосферостойкостью, биологической стойкостью, значительной удельной прочностью [1].

ППУ является очень перспективным материалом как связующее для получения древесностружечных плит в широком диапазоне плотностей. Благодаря закрытопористой структуре ППУ такие плиты, как показали исследования, обладают повышенной водо- и атмосферостойкостью.

Однако известные рецептуры ППУ имеют очень высокую реакционную способность, малую текучесть и низкую жизнеспособность, что затрудняет их применение для получения древесностружечных плит.

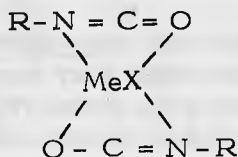
При использовании в качестве связующего жестких ППУ для получения древесностружечных плит потребовалось замедлить реакцию уретанообразования, увеличить жизнеспособность ППУ для того, чтобы гомогенно смешать компоненты [2].

Решая эту задачу, необходимо было обеспечить оптимальные условия получения пенопласта с сохранением хороших прочностных свойств.

В настоящее время уже изучено достаточно большое количество третичных аминов, а также смесей их с оловоорганическими соединениями, являющихся катализаторами отверждения жестких ППУ [3...5].

При проведении исследований в проблемной лаборатории комплексного использования древесного сырья БТИ им.С.М.Кирова за основу была взята рецептура жесткого ППУ, которая содержала простые малофункциональные полиэфиры, полиизоцианат, блоксополимер, вспенивающие агенты и катализатор отверждения.

В качестве катализаторов отверждения использовали триэтаноламин $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH})_3$, п-аминобензолсульфамид $\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{NH}_2$, о-аминокапроновую кислоту $-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 - \text{CHNH}_2 - \text{COOH}$, щавелевокислый марганец $-\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, перекись марганца $-\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а также смесь стеарата марганца $-\text{C}_{38}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Mn}$ с тальком $-\text{3MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Выбор указанных катализаторов определялся исходя из следующих соображений, п-Аминобензолсульфамид имеет две амоно-группы и SO_2 - группу, причем амины имеют одинаковую реакционную способность вступать в химическое взаимодействие с полиизоцианатом, стабилизатором пены и полиэфирами. Он способствует равномерному распределению исходных компонентов, благодаря чему образуется однородная сшитая структура пенопласта, п-аминобензолсульфамид непосредственно внедряется в полимерную цепь пенопласта, способствуя повышению его сшивки. о-Аминокапроновая кислота содержит реакционноспособные амино- и карбоксильную группы. Эта кислота может вступать в химическое взаимодействие по $\text{NH}_2 - \text{COOH}$ -группам. Совсем иной характер присущ щавелевокислому марганцу, перекиси марганца и смеси, состоящей из стеарата марганца и талька. Эти катализаторы обладают способностью преимущественно координировать гидроксильные группы с образованием устойчивого комплекса.



Т а б л и ц а 1. Влияние катализаторов на скорость реакции и физико-механические свойства жестких ППУ*

Концентрация катализатора на 100 вес.ч полиэфиров, вес. ч		Каталитическая активность композиции				Физико-механические свойства композиций					
		время старта (индукции), с	время гелеобразования (жизнеспособность), с	время облипания пены, с	кажущаяся плотность, кг/м ³	предел прочности при сжатии, МПа	предел прочности при статическом изгибе, МПа	предел прочности при растяжении, кг/м ²	удельная ударная вязкость, Дж/м ²	водопоглощение, кг/м ²	температура размягчения, °С
10 вес. ч триэтилоamina	30-40	100	190	67,4	0,26	0,52	360	0,020	120	87,5	
0,6 п-аминобензолсульфамид	120	450	450	58,6	0,47	1,20	560	0,014	165	99,7	
1,2 "	150	530	560	63,2	0,54	1,28	620	0,012	185	100,0	
2,4 "	180	610	640	70,1	0,69	1,41	700	0,012	205	100,0	
5,0 "	185	610	640	74,5	0,74	1,54	760	0,011	210	100,0	
7,4 "	90	380	400	78,1	0,57	1,22	780	0,014	195	99,5	
0,1 о-аминокапроновая кислота	70	280	300	85,9	0,81	1,58	790	0,010	215	97,0	
0,25 "	75	290	320	92,0	0,96	1,67	850	0,010	225	100,0	
0,5 "	70	285	310	73,4	0,75	1,47	680	0,009	213	100,0	
1,0 "	68	285	315	62,6	0,48	0,91	610	0,012	200	96,5	
0,05 щавелевокислый марганец 2H ₂ O	110	260	290	60,22	0,40	1,29	620	0,019	198	93,6	
0,1 "	130	290	340	65,8	0,46	1,44	820	0,018	213	95,3	
0,5 "	140	270	320	72,1	0,53	1,46	850	0,017	220	96,7	
1,0 "	100	250	280	75,0	0,48	1,36	760	0,019	209	94,8	
0,5 перекись марганца	40	200	260	46,5	0,34	0,68	360	0,016	190	92,0	
0,7 "	45	240	300	49,3	0,39	0,82	400	0,014	200	96,0	
0,9 "	60	270	320	51,1	0,41	0,93	440	0,015	210	98,0	
1,0 "	50	250	300	50,0	0,38	0,75	380	0,016	180	90,0	
0,05 стеарат марганца + 2 тальк	120	300	330	64,3	0,57	1,63	670	0,019	195	95,6	
0,1 " + 3 "	130	390	435	73,1	0,61	1,79	760	0,017	205	96,8	
0,5 " + 4 "	150	410	455	78,2	0,68	1,83	800	0,015	225	97,2	
1,0 " + 4 "	110	320	320	73,6	0,59	1,67	790	0,017	200	94,8	

Гидроксильные группы на определенное время выводятся из реакции, благодаря чему уменьшается концентрация ОН- групп, способных участвовать в реакции уретанообразования, что приводит к снижению скорости реакции. Однако в ходе исчерпания незакомплексованных ОН-групп должна восстанавливаться их равновесная концентрация путем разрушения образовавшихся комплексов.

Результаты исследований приведены в табл.1.

Эффективность каталитической активности различных систем оценивали по величине времени индукции, времени жизнеспособности и отлипа пены. Из таблицы видно, что наибольшее время индукции и жизнеспособности имеют композиции, содержащие *p*-аминобензолсульфамид. Время индукции и жизнеспособности для композиции, содержащей 5,0 вес.ч *p*-аминобензолсульфамида, увеличивается в 4,6 - 6,2 раза, время отлипа - в 3,3 раза по сравнению с композицией, содержащей известный триэтанолламин. У композиций, содержащих *o*-аминокапроновую кислоту, время индукции увеличивается в 1,7 - 1,9, время жизнеспособности - в 2,8 - 2,9, а время отлипа пены - в 1,6-1,7 раза. В этом плане у композиций, которые содержат в качестве катализатора шавелевокислый марганец, время индукции возрастает в 2,5 - 3,5, время жизнеспособности - в 2,5-2,9, а время подъема пены - в 1,5 - 1,8 раза. Для композиций, содержащих в качестве катализатора отверждения смесь стеарата марганца с тальком, время индукции увеличивается в 2,8 - 3,8, время жизнеспособности - в 3 - 4,1, время отлипа пены - в 1,7 - 2,4 раза.

По сравнению с композицией, содержащей триэтанолламин, лучшие показатели по каталитической активности имеют пенополиуретановые композиции, у которых в качестве катализатора отверждения применяли перекись марганца.

Увеличить жизнеспособность пенополиуретановых композиций можно за счет применения *p*-аминобензолсульфамида, *o*-аминокапроновой кислоты, шавелекислого марганца, перекиси марганца и смеси, состоящей из стеарата марганца и талька. При этом наиболее эффективным замедлителем реакции уретанообразования является *p*-аминобензолсульфамид.

Применение указанных катализаторов позволяет не только увеличить жизнеспособность, но и значительно снизить токсичность, а также улучшить прочностные свойства пенопластов.

Предложенные катализаторы способствуют гомогенному распределению исходных компонентов ППУ, образуя тем самым закрытопористую структуру, с более высокими прочностными

свойствами, что подтверждается экспериментальными данными, приведенными в таблице.

Характерно, что для всех композиций скорость реакции заканчивается одновременно с концом гелеобразования, что всегда имеет место для ППУ с хорошей макроструктурой.

Из экспериментальных данных видно, что прочностные свойства ППУ в значительной степени зависят от вида и концентрации катализатора. Кажущаяся плотность изменяется от 46, 5 до 92,0 кг/м³. Основным показателем, характеризующим прочность ППУ, является предел прочности при сжатии. В зависимости от вида и содержания катализатора он изменяется от 0,34 до 0,96 МПа, что в 1,3 - 3,8 раза выше по сравнению с композициями, содержащими в качестве катализатора триэтаноламин.

Из приведенных данных видно, что предел прочности при статическом изгибе у композиций с предложенными катализаторами изменяется от 0,68 до 1,67 МПа, удельная ударная вязкость - от 360 до 850 Дж/м², а водопоглощение за 7 суток - от 0,011-0,019 кг/м². Важно также, что предложенные катализаторы являются термостабилизаторами, так как температура размягчения ППУ повышается на 80-105°С по сравнению с данным показателем известной пенополиуретановой композиции.

Исследования на гель-фракцию подтвердили также, что п-аминобензолсульфамид, о-аминокапроновая кислота являются хорошими сшивающими агентами и удлинителями цепи.

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что предложенные вещества позволяют не только увеличить жизнеспособность и замедлить реакцию уретанобразования ППУ композиций, но и улучшить их физико-механические свойства, термостойкость, степень сшивки пенопласта.

Л и т е р а т у р а

1. Булатов Г.А. Пенополиуретаны в машиностроении и строительстве. - М., 1978.
2. Мартыненко Г.Н., Федосеев М.С., Рогов Н.Г. - В сб.: Синтез и физико-химия полимеров. - Киев, 1970, вып.7.
3. Патент США №3146219, 1964.
4. Патент Англии №954095, 1964.
5. А.с. 406854 (СССР). Способ получения пенополиуретана/ А.Я.Калниньш, Я.А. Сурна, Я.Г.Зандерсоне и др. - Оpubл. в Б.И., 1973, №46.