

НЕТОКСИЧНЫЕ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫЕ ПЛИТЫ ИЗ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ И ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

The article reveals the influence of curing agents on physical and mechanical properties of hard foamed polyurethanes and on particle Boards, curing agents being used as binding agents.

В настоящее время в качестве связующего для производства древесностружечных плит используют мочевиноформальдегидные или фенолформальдегидные смолы. Однако плиты, полученные на основе этих смол, имеют повышенное водопоглощение и линейное разбухание, а также сравнительно узкий диапазон плотности. Существенным недостатком таких плит является повышенное выделение свободного формальдегида, фенола и частично аммиака. Устранить указанные недостатки возможно за счет использования в качестве связующего пенополиуретановых композиций, в частности жестких пенополиуретанов (ППУ).

Жесткие пенополиуретаны обладают целым комплексом положительных свойств, которые обуславливают неослабеваемый интерес к ним и рост их потребления в различных областях народного хозяйства. Наблюдается большой спрос ППУ в строительстве, так как они обладают высокими звуко- и теплоизоляционными свойствами, водо- и атмосферостойкостью, биологической стойкостью и значительной удельной прочностью.

ППУ являются очень перспективным материалом как связующее для получения древесностружечных плит в широком диапазоне плотностей. Благодаря закрытопористой структуре ППУ, водо- и атмосферостойкость древесностружечных плит может быть значительно повышена.

При выборе рецептурного состава ППУ для производства древесностружечных плит особое внимание обращалось на токсичность используемых компонентов. Известно, что в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 вредные вещества по степени опасности воздействия на организм человека подразделяются на следующие четыре класса опасности: 1-й – вещества чрезвычайно опасные, 2-й – вещества высокоопасные; 3-й – вещества умеренно опасные; 4-й – вещества малоопасные.

Основными компонентами ППУ, при взаимодействии которых создается его полимерная основа, являются полиэфир и полиизоцианаты. Пеностабилизаторы, вспенивающие агенты и катализаторы отверждения являются вспомогательными компонентами. С помощью пеностабилизаторов и катализаторов отверждения можно управлять реакцией пенообразования. Варьируя соотношение исходных компонентов, можно менять структуру и свойства пенополиуретана, т. е. получать ППУ с заданными свойствами.

Обычно для получения ППУ используют различные типы изоцианатов, отличающиеся химической активностью, токсичностью.

Из известных изоцианатов толулендиизоцианат летуч при комнатной температуре и потому очень токсичен. Дифенилдиизоцианат малотоксичен, так как давление его паров в сотни раз меньше, а температура кипения выше, чем у толулендиизоцианата. Полиизоцианаты имеют высокую молекулярную массу и отличаются меньшей токсичностью [1].

Кроме указанных катализаторов, композиция жестких пенополиуретанов включала лапрол 503 М – простой трехфункциональный хлорсодержащий полиэфир, получаемый при взаимодействии хлораля с простым полиэфиром ДТ-500; лапромол 294 – простой двухфункциональный азотсодержащий полиэфир, получаемый при взаимодействии окиси пропилена с водным раствором этилендиамина; стабилизатор пены, в качестве которого использовали КЭП-1 – блок-сополимер полиорганосилоксана и полиоксисилоксана; вспенивающий агент – фтортрихлорметан; полиизоцианат марки Б, содержащий 58,5% диизоцианатдифенилметана, 31,1% изоцианатных групп и 0,22% фенолизоцианата

В качестве катализаторов отверждения обычно используют третичные амины: триэтанолламин, диметилэтанолламин, диметилциклогексаламин, отличающиеся токсичностью и высокой реакционной способностью [1-2]. Менее токсичным катализатором является триэтанолламин [3, 4, 5].

При составлении рецептуры для получения жестких ППУ учитывались все преимущества и недостатки исходных компонентов.

В данной работе с целью снижения токсичности за основу была принята рецептура жестких ППУ, состоящая из простых малофункциональных полиэфиров, полиизоцианата, пеностабилизатора, вспенивающего агента и катализаторов отверждения, относящихся к 3 и 4 классам опасности.

В качестве катализаторов отверждения использовали углекислый литий, сульфат магния, тетраэтилтиурамдисульфид и щавелевокислый марганец.

Использование нетоксичных веществ в качестве катализаторов отверждения позволяет значительно снизить токсичность как при получении, так и эксплуатации готовых продук-

тов. Углекислый литий, сульфат магния, тетраэтилтиурамдисульфид и щавелевокислый марганец способствуют наилучшему диспергированию стабилизатора пены и вспенивающего агента в полимерной цепи, а это, в свою очередь, улучшает структуру ячеек, а также приводит к значительному увеличению прочностных свойств конечного продукта.

Весьма положительным является и то, что используемые катализаторы способствуют образованию однородной закрытопористой структуры ячеек пенополиуретана, что ведет к резкому снижению водопоглощения и разбухания готового продукта.

Количественное содержание входящих в состав ППУ-композиции катализаторов и остальных компонентов варьировалось исходя из условия полноты протекания реакции отверждения, при этом содержание углекислого лития варьировалось от 0,1 до 1 вес. ч., сульфата магния – от 0,05 до 1 вес. ч, тетраэтилтиурамдисульфида – от 0,5 до 1 вес. ч. и щавелевокислого марганца – от 0,05 до 1 вес. ч.

Экспериментально исследовалось изменение физико-механических свойств как жестких пенополиуретанов, получаемых при свободном вспенивании ППУ-композиций, так и древесностружечных плит, изготовленных с их использованием.

Физико-механические свойства жестких ППУ в зависимости от вида и содержания катализаторов представлены в табл. 1. В частности, показано изменение кажущейся плотности пенопласта, предела прочности при сжатии, статическом изгибе, удельной ударной вязкости и водопоглощения образцов ППУ при вымачивании в течение 7 суток.

Результаты экспериментальных исследований показывают увеличение кажущейся плотности пенопласта с увеличением количества используемых катализаторов. Наибольшее влияние на увеличение этого показателя оказывает тетраэтилтиурамдисульфид. Если при содержании указанного катализатора в количестве 0,5 вес. ч. кажущаяся плотность имела величину 48 кг/м³, то при содержании 1,0 вес. ч. – 76,6 кг/м³, т. е. рост показателя составляет 59,6%. Увеличение содержания углекислого лития дает рост кажущейся плотности на 16%, сульфата магния – на 21%, щавелевокислого марганца – на 25%.

Помимо высокого роста плотности, использование тетраэтилтиурамдисульфида дает и самый высокий рост прочностных показателей: предела прочности на сжатие (в 1,94 раза), предела прочности при статическом изгибе (в 1,81 раза), удельной ударной вязкости (в 1,92 раза). Самым оптимальным с точки зрения прочностных показателей содержанием в рецептуре ППУ оказалось для сульфата магния – 0,5 вес. ч., щавелевокислого марганца – 0,5 вес. ч., углекислого лития – 0,5 вес. ч., тетраэтилтиурамдисульфида – 1 вес. ч. При таком содержании сульфата магния в композиции по сравнению с его первоначальным содержанием (0,005 вес. ч.) предел прочности при сжатии ППУ возрастает в 1,23 раза, при статическом изгибе – в 1,24 раза, а удельная ударная вязкость – в 1,78 раза.

При введении в композицию щавелевокислого марганца увеличение на сжатие достигло 1,32 раза, при изгибе – 1,13, а удельной ударной вязкости – 1,37 раза.

Таблица 1

Физико-механические свойства жестких ППУ в зависимости от вида и содержания катализаторов

Вид катализатора	Содержание катализатора, вес. ч.	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Удельная ударная вязкость, Дж/м ²	Водопоглощение, кг/м ²
Углекислый литий	0,1	67,3	0,55	1,38	760	0,002
	0,5	70,5	0,51	1,39	820	0,002
	1,0	78,1	0,42	1,18	830	0,003
Сульфат магния	0,005	57,8	0,39	0,90	450	0,019
	0,1	63,5	0,45	1,08	720	0,017
	0,5	67,5	0,48	1,12	800	0,017
	1,0	70,2	0,42	1,0	790	0,019
Тетраэтилтиурамдисульфид	0,5	48,0	0,31	0,69	510	0,012
	0,75	51,2	0,33	0,99	730	0,012
	1,0	76,6	0,60	1,25	980	0,016
Щавелевокислый марганец	0,05	60,2	0,40	1,29	620	0,019
	0,1	65,8	0,46	1,44	820	0,018
	0,5	72,1	0,53	1,46	850	0,017
	1,0	75,0	0,42	1,36	760	0,016

Что касается водопоглощения, то все пенополиуретаны отличались крайне незначительным количеством поглощенной влаги. При этом лучшими показателями по данному параметру имели пенополиуретаны, содержащие в качестве катализатора углекислый литий.

Проследить влияние вида и количества катализаторов пенополиуретановых композиций на физико-механические свойства древесностружечных плит можно по результатам экспериментальных исследований, представленных в табл. 2. При этом содержание исследуемых катализаторов в композиции ППУ было принято оптимальным.

Древесностружечные плиты прессовались толщиной 16 мм из игольчатых стружек, продолжительность прессования составляла 8 мин при температуре нагревательных плит 100°C.

При прессовании древесностружечных плит плотностью 600 кг/м³ содержание пенополиуретанового связующего изменялось от 5 до 40%, плотностью 400, 500 и 710 кг/м³ – оставалось неизменным и составляло 20%.

Исследованию подлежали плотность плит, предел прочности при статическом изгибе, предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти, водопоглощение и разбухание плит по толщине при вымачивании в воде в течение 24 ч.

Таблица 2

Физико-механические свойства древесностружечных плит в зависимости от вида и содержания катализатора

Вид катализатора	Содержание ППУ, %	Плотность, кг/м ³	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти, МПа	Водопоглощение, %	Разбухание по толщине, %
Углекислый литий	5	600	10,0	0,59	89,3	21,1
	10	600	16,4	1,03	77,1	18,3
	20	600	21,8	1,24	48,3	4,8
	30	600	24,8	1,35	18,4	1,9
	40	600	26,2	1,42	11,8	0,9
	20	400	6,6	0,56	93,1	8,0
	20	500	13,5	0,99	80,3	7,6
	20	710	28,3	1,63	28,7	2,5
Сульфат магния	5	600	9,4	0,57	90,5	20,5
	10	600	15,2	0,95	78,4	19,3
	20	600	21,4	1,20	50,1	4,7
	30	600	24,5	1,30	16,8	1,7
	40	600	26,5	1,50	10,5	0,8
	20	400	6,3	0,61	88,2	7,7
	20	500	11,8	0,88	76,6	7,0
	20	710	26,4	1,45	20,2	3,3
Тетраэтилтиурамдисульфид	5	600	11,1	0,58	86,3	20,3
	10	600	16,9	1,17	74,9	19,2
	20	600	22,3	1,21	49,2	5,3
	30	600	25,1	1,28	19,8	2,1
	40	600	24,9	1,34	13,4	1,1
	20	400	6,9	0,66	91,4	7,9
	20	500	11,3	0,93	81,7	6,8
	20	710	28,7	1,64	18,1	3,4
Щавелево-кислый марганец	5	600	11,3	0,60	80,9	22,1
	10	600	19,4	0,89	75,0	18,4
	20	600	22,8	1,31	54,3	5,7
	30	600	25,3	1,37	17,3	6,7
	40	600	25,9	1,36	10,4	3,2
	20	400	7,2	0,64	84,4	7,3
	20	500	12,4	1,06	77,8	6,9
	20	710	27,7	1,69	8,3	0,7

Результаты экспериментальных исследований показали общее улучшение физико-механических свойств плит с увеличением расхода пенополиуретанового связующего для всех использованных при его получении катализаторов. При увеличении содержания пенополиуретанового связующего с 5 до 20% во всех случаях наблюдалось резкое улучшение прочностных свойств древесностружечных плит и незначительное уменьшение их водопоглощения и разбухания. При последующем увеличении содержания связующего не наблюдалось такого скачка повышения прочностных показателей, но при этом существенно снижались водопоглощение и разбухание плит по толщине.

Если с увеличением содержания ППУ в плитах с 5 до 20% предел прочности при изгибе, при растяжении перпендикулярно пласти увеличился примерно в 2 раза, то водопоглощение плит снизилось в 1,5–1,8 раза, а разбухание по толщине – в 3,9–4,4 раза. При дальнейшем увеличении содержания ППУ с 20 до 40% предел прочности при изгибе вырос на 11–24%, а предел прочности при растяжении – на 10–25%; водопоглощение и разбухание по толщине снизилось в 4–5 раз. Таким образом, физико-механические свойства древесностружечных плит улучшаются с увеличением содержания в них ППУ.

С увеличением плотности плит с 400 до 710 кг/м³ при 20%-ном содержании ППУ наблюдается увеличение предела прочности плит при изгибе в 3,8–4,3 раза, при растяжении перпендикулярно пласти в 2,4–2,9 раза, снижение водопоглощения в 3,3–10,1 раза и разбухания

по толщине в 2,1–10,4 раза. Наилучшие показатели при минимальном содержании связующего имеют древесностружечные плиты с максимальной плотностью (710 кг/м³).

Приведенные результаты исследований показывают возможность применения углекислого лития, сульфата магния, тетраэтилтиурамдисульфида, шавелевокислого марганца в качестве катализаторов отверждения при получении жестких пенополиуретанов с улучшенными физико-механическими свойствами. Доказана практическая возможность использования полученных пенополиуретановых композиций в качестве связующего при изготовлении нетоксичных древесностружечных плит, обладающих высокими прочностными свойствами и водостойкостью.

Литература

1. Булатов Г. А. Пенополиуретаны в машиностроении и строительстве. – М., 1978.
2. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия пенополиуретанов. – М., 1968.
3. Шафранов В. Т. Композиция для получения пенополиуретана. А.с. № 454482 (СССР), Бюл. изобретений. – 1975. – № 5.
4. Воробьев В. А., Андрианов Р. А. Полимерные теплоизоляционные материалы. – М., 1972.
5. Цыбулько Н. Н., Мартинович Ф. С., Тищикова Л. И. и др. Выбор жестких пенополиуретанов в качестве связующих для получения древесностружечных плит // Механическая технология древесины. – 1980. – Вып. 10.