

А. Н. Грачев, А. Е. Яковлева, С. А. Забелкин,
В. Н. Башкиров

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ С ДОБАВЛЕНИЕМ ВОДОРАСТВОРИМОЙ ФРАКЦИИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

Ключевые слова: полиуретановая пена (ППУ), термоллиз, прочность.

Проведены исследования по получению полиуретановой пены (ППУ) с добавлением в качестве гидроксилсодержащего компонента водорастворимой фракции жидких продуктов термоллиза древесины. Экспериментально была определена зависимость плотности и объема вспенивания от концентрации водорастворимой фракции пиролизной жидкости в составе полиольного компонента, а также характер влияния содержания пиролизной жидкости на предел прочности при сжатии и изгибе. Исследование показало, что увеличение содержания пиролизной жидкости приводит к снижению пенообразующей способности, повышает плотность материала и уменьшает прочность.

The keywords: polyurethane foam (PUF), thermolysis, strength.

The conducted research on the preparation of polyurethane foam (PUF) with the addition of a hydroxyl component of water-soluble liquid thermolysis products of wood. Was determined experimentally the dependence of the density and volume of foam on the concentration of water-soluble pyrolysis liquid comprising a polyol component, as well as the nature of the effect of pyrolysis liquid content on the compressive strength and bending. The scientific research showed that the increase in the content of the pyrolysis liquid resulting in reduced foaming capacity, increases density and decreases the strength of the material.

Полиуретановая пена (ППУ) широко используется в строительстве, автомобильной, легкой, мебельной и других отраслях промышленности. Это легкий, но достаточно прочный материал. Он обладает очень низкой теплопроводностью, малой паропроницаемостью, высокой адгезией к бумаге, металлу, древесине, штукатурке и рубероиду.

Полиуретаны получают взаимодействием соединений, содержащих изоцианатные группы с би- и полифункциональными гидроксилсодержащими производными. В качестве изоцианатов обычно используются толуилдиизоцианаты. Строение исходного изоцианата определяет скорость уретанообразования, прочностные показатели, световую и радиационную стойкость, а также жёсткость полиуретанов. Гидроксилсодержащими компонентами являются: олигогликоли, сложные полиэфиры с концевыми группами ОН, разветвленные продукты поликонденсации кислот и гликолей с добавкой триолов (глицерина, триметил-пропана), продукты полимеризации ϵ -капролактона. Гидроксилсодержащий компонент определяет, в основном, комплекс физико-механических свойств полиуретанов [1, 2].

Стоимость компонентов для получения ППУ довольно высокая (от 3\$ за кг), что сдерживает расширение области применения данного материала. В последнее время, ввиду уменьшения запасов углеводородов, все больше привлекает внимание концепция использования возобновляемых ресурсов для получения материалов топлив и химических продуктов [3, 4]. В данном контексте, в области производства полиуретанов представляет интерес использование в качестве гидроксилсодержащего компонента

растительных масел и жидких продуктов термического разложения лигноцеллюлозной биомассы [5, 6, 7]. Водорастворимая фракция пиролизной жидкости обладает достаточно высоким гидроксильным числом [5, 7]. В связи с этим, с целью первичной оценки возможности использования продуктов термического разложения в ППУ, экспериментально была определена зависимость плотности, объема вспенивания и прочности от концентрации водорастворимой фракции пиролизной жидкости в составе полиольного компонента. Эксперимент осуществлялся с применением в качестве сырья полиольного компонента (компонент А) ЗАО «Химтраст», который содержит стабилизаторы, катализаторы, антипирены, воду в качестве вспенивателя и изоцианатного компонента (компонент Б) торговой марки Millionate MR-200, произведенной фирмой Nippon Polyurethane Industry (Япония). Соотношение смешиваемых компонентов составляло А:Б=100:140 (об.), при общем объеме смеси образца 20 мл. Пиролизная жидкость была получена в результате быстрого пиролиза ствольной березовой древесины при температуре 500°C [8, 9, 10]. Водорастворимая фракция была отделена методом жидкостной экстракции с последующим упариванием до влажности 4% на ротационном испарителе с водоструйным насосом при температуре 90°C. Влажность определялась волюметрическим титрованием по методу Карла Фишера [11]. Были исследованы свойства пенополиуретановых композиций, полученных при добавлении 0, 20, 40, 60, 80, 100% пиролизной жидкости в объеме полиольного компонента. При этом, с увеличением концентрации цвет ППУ изменялся от светло-песочного до темно-коричневого, а хрупкость полимера увеличивалась.

Также наблюдалось изменение пористости пенополиуретана: с увеличением концентрации пиролизной жидкости размер пор увеличивался. Для более ясного представления структуры полученных композиций, образцы были исследованы на сканирующем электронном микроскопе «EVEX Mini-SEM SX-3000». На рисунке 1 представлены микрофотографии при увеличении 15 kv-50x с различным содержанием, которые показывают, что с увеличением содержания пиролизной жидкости структура становится более фрагментированной.

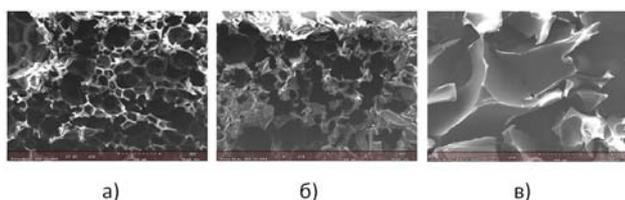


Рис. 1 - Микрофотографии ППУ (увеличение: 15 kv-50x) при различных содержаниях пиролизной жидкости: а) 0%, б) 40%, в) 100%

Представленная на рисунке 2 зависимость плотности и пенообразующей способности от содержания пиролизной жидкости показывает, что увеличение содержания пиролизной жидкости приводит к снижению пенообразующей способности и повышает плотность материала.

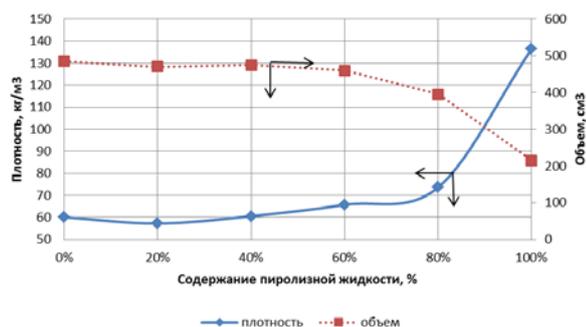


Рис. 2 - Зависимость плотности и объема пены ППУ от содержания пиролизной жидкости

Тем не менее, следует отметить, что при концентрации пиролизной жидкости до 40 % в составе полиольного компонента, изменение плотности и объема пены незначительны и не превышают 5 % от номинальных значений.

Исследования на прочность при сжатии и при изгибе производились на универсальной испытательной машине ИР 5082-50 в соответствии со стандартным методом [12]. Образцы для испытания были вырезаны из ППУ с различным содержанием пиролизной жидкости: на сжатие – размером 2x2 см, на изгиб – толщиной 1, шириной 2 и длиной 6 см. Для более точного результата испытание проводилось по три раза для каждого образца. При испытании на сжатие образец устанавливали в центре плиты пресса, совмещая геометрические оси образца и плиты, и прижимали верхней плитой пресса. Нагрузка на образец возрастала непрерывно и равномерно со скоростью, обеспечивающей его разрушение через 20-60 с

после начала испытания. При испытании на изгиб образец устанавливали на двух опорах пресса. Нагрузку прикладывали в середине пролета и равномерно распределяли по ширине образца. Нагрузка на образец также возрастала непрерывно со скоростью, обеспечивающей его разрушение через 20-60 с после начала испытаний. Полученные результаты использовали для определения пределов прочности на сжатие и на изгиб в соответствии с методикой [12]. На рисунках 3 и 4 представлены результаты исследования, которые показывают, что с увеличением содержания пиролизной жидкости прочность полимера уменьшается.

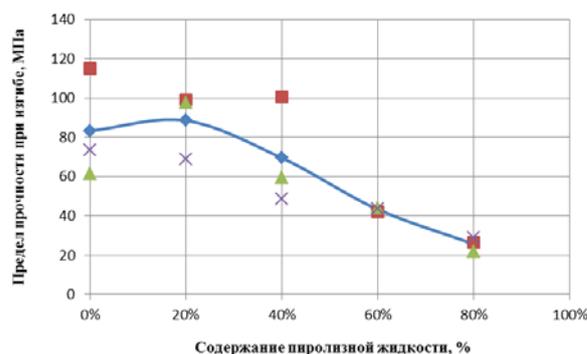


Рис. 3 - Зависимость предела прочности на изгиб от содержания пиролизной жидкости

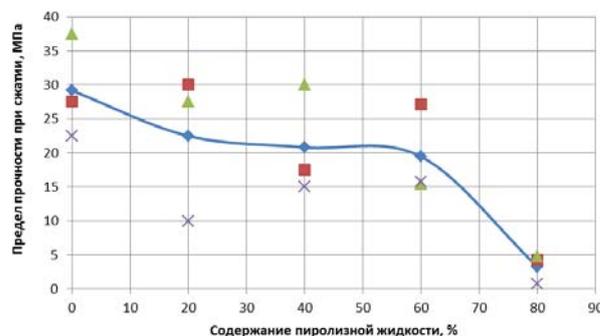


Рис. 4 - Зависимость предела прочности сжатия от содержания пиролизной жидкости

При увеличении концентрации пиролизной жидкости в качестве гидроксилсодержащего компонента среднее значение предела прочности на изгиб вначале (до 20%) незначительно увеличивается, а затем линейно снижается. При сжатии поведение образцов несколько иное. Первоначально, при содержании пиролизной жидкости до 20%, значение предела прочности на сжатие снижается, затем сохраняется стабильное значение предела прочности, и после достижения концентрации пиролизной жидкости 60% и выше происходит резкое снижение предела прочности.

В заключение следует отметить, что добавление водорастворимой фракции продуктов термического разложения древесины в качестве гидроксилсодержащего компонента полиуретановой композиции в целом ухудшает ее физико-механические характеристики, но, тем не менее, стоимость продуктов термолиза, особенно в случае переработки отходов производства, значительно

ниже других компонентов.

При добавлении пиролизной жидкости до 40% в качестве гидроксилсодержащего компонента, учитывая, что стоимость изоцианата равна 3,5\$ /кг, полиола – 3\$/ кг, а жидких продуктов термоллиза – 0,15\$/кг, стоимость полиуретановой композиции снизится на 15%, что может обеспечить довольно существенную экономию при массовом производстве.

Литература

1. Саундерс Д., Фриш К. Химия полиуретанов: Пер. с англ. М.: Химия, 1968. 470 с.;
2. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1970. 279 с.;
3. Г.М. Файзрахманова, С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров Использование древесной пиролизной жидкости для получения химических продуктов (статья)/ Вестник Казанского технологического университета: Т. 15, № 15; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – С. 101-103;
4. С.А. Забелкин, Г.М. Файзрахманова, Л.Н.Герке, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров Синтез химических продуктов с использованием древесной пиролизной жидкости (статья)/ Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник, 2012: Т. 90, № 7, – С. 131-135;
5. Jianping Wu, Yuanhua Wang, Yiqin Wan, Hanwu Lei, Fei Yu, Yuhuan Liu, Paul Chen, Lirong Yang, Roger Ruan

- Processing and properties of rigid polyurethane foams based on bio-oils from microwave-assisted pyrolysis of corn stover, Int J Agric & Biol Eng, Vol. 2 No.1;
6. Alok G. Shenoy and Dr. Foster A. Agblevor Use of Fast Pyrolysis Bio-Oils in Synthesis of Polyurethane Foams, Utah State University, Logan, Utah., presented at SBI Science & Technology Review Winter Meeting on January 29th, 2013;
 7. Renata Costa Silva Araujo, Va'nya Ma'rcia Duarte Pasa, Breno Nonato Melo Effects of biopitch on the properties of flexible polyurethane foams, European Polymer Journal 41 (2005) 1420–1428;
 8. Грачев А.Н., Макаров А.А., Забелкин С.А., Башкиров В.Н. Термохимическая переработка лигноцеллюлозного сырья в биотопливо и химические продукты (статья)/ Вестник Казанского технологического университета: Т. 16. № 21; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2013. – С. 109-1119;
 9. Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Забелкин С.А., Макаров А.А., Тунцев Д.В., Хисматов Р.Г. Способ термической переработки органосодержащего сырья/ патент на изобретение RUS 2395559 10.03.2009;
 10. Грачев А.Н., Башкиров В.Н. Установка для пиролиза органосодержащего сырья/ патент на полезную модель RUS 74386 10.12.2007;
 11. ASTM E203 – 08 Стандартный метод определения содержания воды с помощью вольюметрического титрования по методу Карла Фишера;
 12. ГОСТ 8462-85 Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе.

© **А. Н. Грачев** - д.т.н., проф. каф. химической технологии древесины КНИТУ, energolesprom@gmail.com; **А. Е. Яковлева** – магистрант той же кафедры; **С. А. Забелкин** - к.т.н., доцент той же кафедры, energolesprom@gmail.com; **В. Н. Башкиров** - д.т.н., профессор кафедры химической технологии древесины КНИТУ, vlad_bashkirov@mail.ru.