

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ НА ОСНОВЕ ФУРАНОВОГО ОЛИГОМЕРА

С.А. УГРЮМОВ, *проф., КГТУ, д-р техн. наук⁽¹⁾*,
А.В. ОСЕТРОВ, *асп. КГТУ⁽¹⁾*

ugr-s@yandex.ru, mtd@kstu.edu.ru

⁽¹⁾ ФГБОУ ВПО «Костромской государственный технологический университет»
156005, г. Кострома, ул. Дзержинского, д.17, КГТУ.

Предложено использование олигомеров фуранового ряда для производства древесностружечных плит с повышенными эксплуатационными характеристиками. Представлены результаты оценки физико-механических свойств древесных плит на основе фуранового олигомера (на примере фурфурол-ацетонового мономера ФА) в сравнении со свойствами плит на основе фенолформальдегидного олигомера марки СФЖ-3013. Экспериментально установлено, что физико-механические свойства плит на основе фурфуролацетонового мономера ФА значительно улучшаются при повышенных температурах прессования, что связано с более полным отверждением связующего. В спектрограммах плит на основе фуранового олигомера наблюдается смещение пиков в области малых волновых чисел в сторону увеличения. Методом ИК-спектроскопии установлено повышение прочности химических связей в структуре древесных плит на основе фуранового олигомера, обусловленное перераспределением водородных связей и увеличением внутримолекулярных связей в структуре плит, за счет более полного отверждения и большей молекулярной массы отвержденного полимера, большей блокировки свободных гидроксильных групп компонентов древесного наполнителя, прежде всего целлюлозы. Предложена схема химического взаимодействия компонентов древесного наполнителя с компонентами связующего на основе фуранового олигомера в структуре древесных плит, характеризующаяся образованием густой сетки водородных связей между несвязанными гидроксильными группами целлюлозы и кислородами фурановых колец. Путем натурного эксперимента установлено, что на основе фурфуролацетонового мономера ФА возможно получение конструкционных древесностружечных плит с повышенной прочностью и длительной водостойкостью, которые могут эффективно использоваться в строительстве и иных сферах в условиях с переменными температурно-влажностными воздействиями.

Ключевые слова: древесностружечная плита, фурановый олигомер, фурфуролацетоновый мономер ФА, ИК-спектроскопия, химический состав, физико-механические свойства.

В настоящее время в отечественном производстве древесностружечных плит широко применяются карбамидоформальдегидные, а также фенолформальдегидные олигомеры, позволяющие изготавливать продукцию с высокими физико-механическими показателями. Однако основная часть выпускаемых плит имеет недостаточную водостойкость, что ограничивает их эффективное применение в условиях с переменными температурно-влажностными воздействиями, прежде всего в строительной сфере, а также производстве мебели. Повышение водостойкости плит может быть достигнуто путем модификации основного связующего или его совмещения с более стойкими олигомерами [1–3], а также при использовании альтернативных связующих, например олигомеров фуранового ряда [4,5].

В настоящее время фурановые олигомеры ограниченно используются в основном в строительстве для получения высокопрочных, водо- и химически стойких конструк-

ционных материалов, а также для модификации древесины с целью улучшения био-, и огнестойкости и иных свойств. Известно, что древесные плиты на основе фурановых олигомеров, изготовленные при определенных технологических режимах, обладают повышенной прочностью, выдерживают длительное воздействие влаги и капельной воды [6–8].

Представляет интерес оценка свойств плит на основе фуранового олигомера в сравнении со свойствами плит на основе традиционного связующего, например, на основе фенолформальдегидного олигомера.

В экспериментальных исследованиях при изготовлении образцов древесностружечных плит использовалась специальная резаная березовая стружка с плитного производства ОАО «Фанплит» с отбором фракции 10/2, клеевые композиции на основе фенолформальдегидного олигомера марки СФЖ-3013 и фурфуролацетонового мономера ФА в смеси с отвердителем – *n*-толуолсульфокислотой.

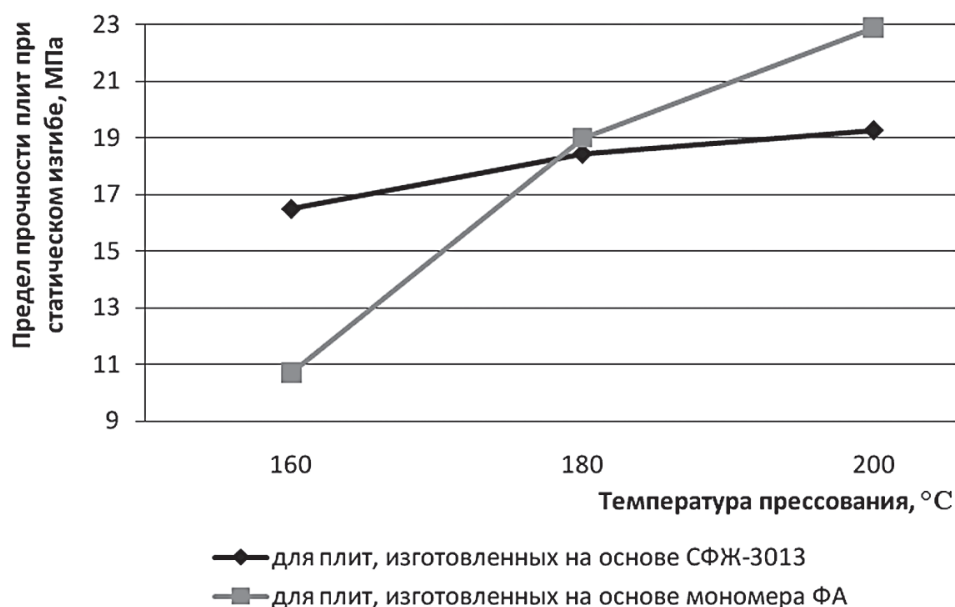


Рис. 1. Влияние вида связующего и температуры прессования на предел прочности плит при статическом изгибе

Fig. 1. The influence of a binder type and that of the pressing temperature on the ultimate strength of boards in static bending

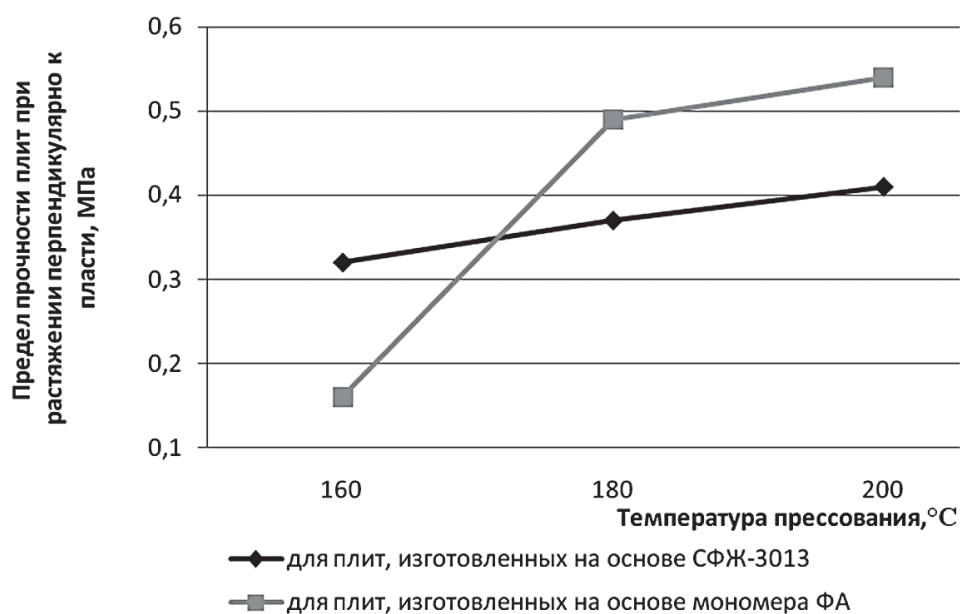


Рис. 2. Влияние вида связующего и температуры прессования на предел прочности плит при растяжении перпендикулярно к пласти

Fig. 2. The influence of a binder type and that of the pressing temperature on the limit of the board tensile strength perpendicularly to face

Температура прессования изменялась от 160 до 220°C. Прессование плит проводилось в лабораторном гидравлическом прессе П100-400 при следующих постоянных факторах:

– толщина плит 16 мм;

– расчетная плотность плит 700 кг/м³;
– удельное давление прессования 2 МПа;

– продолжительность выдержки под давлением 6 мин;

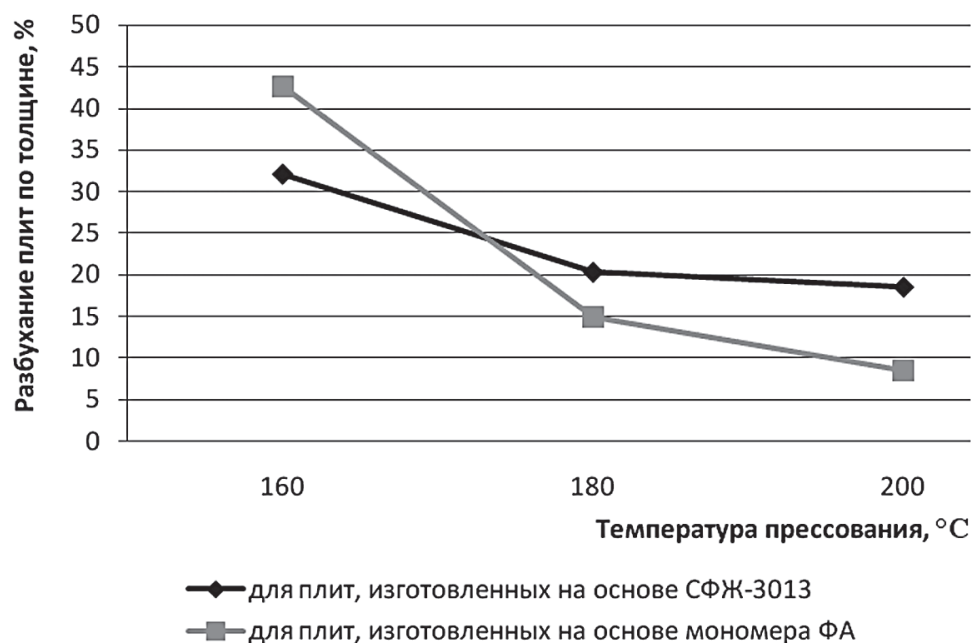


Рис. 3. Влияние вида связующего и температуры прессования на разбухание плит по толщине
Fig. 3. The effect of a binder type and that of the pressing temperature on the board thickness swelling

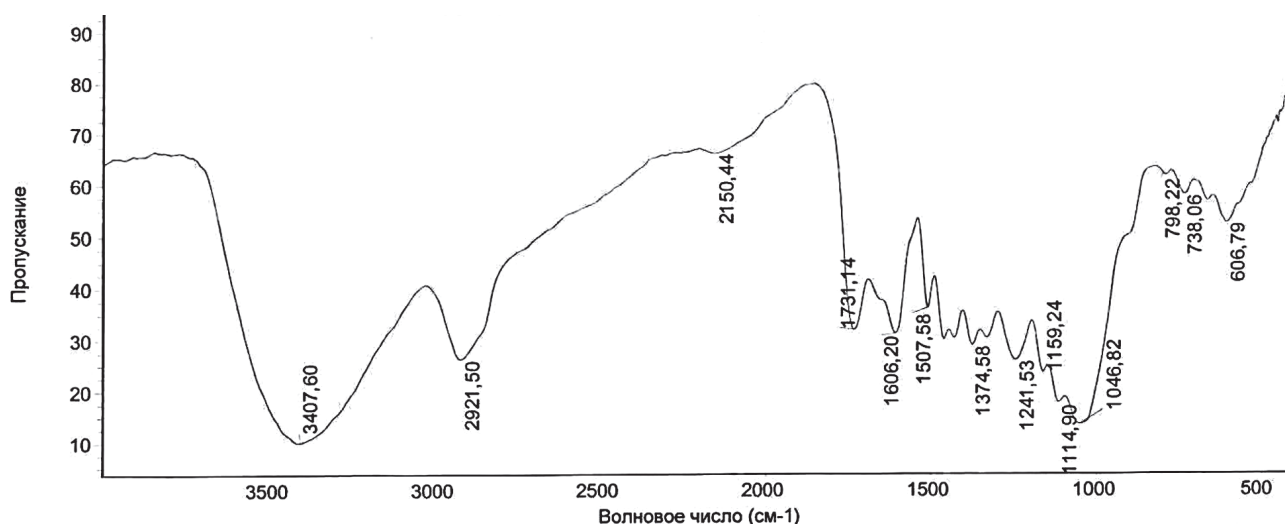


Рис. 4. ИК-спектр древесной плиты на основе олигомера СФЖ-3013
Fig. 4. The IR spectrum of a wood board based on the oligomer СФЖ-3013

– расход связующего 12 % от массы абсолютно сухой стружки.

Физико-механические свойства плит определялись по ГОСТ 10634-78, ГОСТ 10635-78, ГОСТ 10636-78.

На рис. 1–3 представлены графические зависимости влияния вида используемого связующего и температуры прессования на основные физико-механические свойства древесностружечных плит.

Анализ полученных данных показал, что основные физико-механические свойства плит на основе фурфуролацетонового мономера ФА, по сравнению со свойствами плит на фенолформальдегидном олигомере, значительно улучшаются при повышенных температурах прессования (180–200°C), что связано с более полным отверждением связующего и блокировкой несвязанных гидроксильных групп целлюлозы с образованием во-

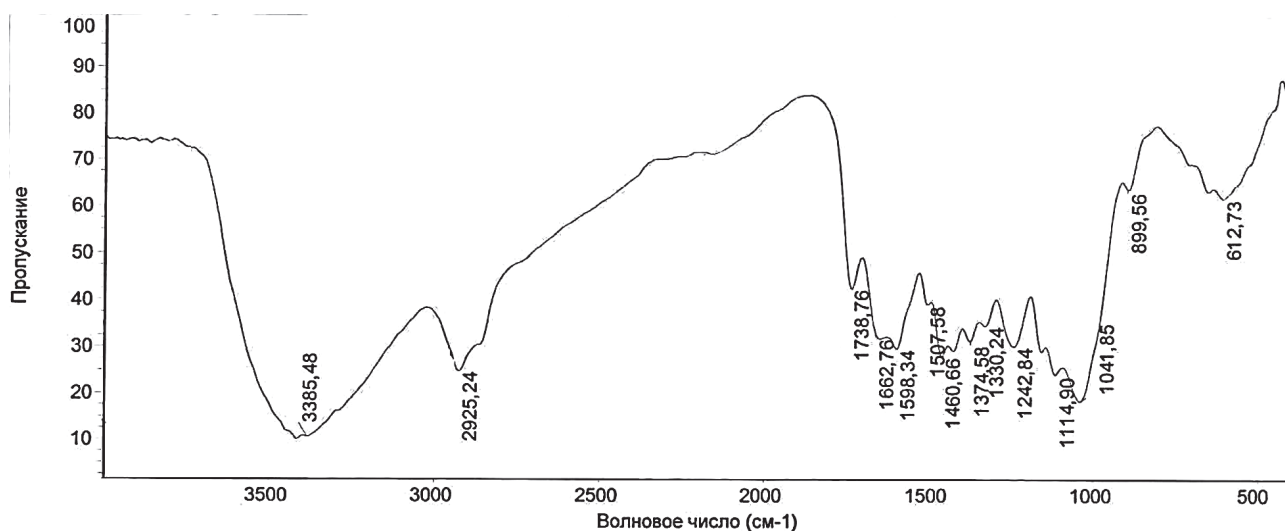


Рис. 5. ИК-спектр древесной плиты на основе мономера ФА
Fig. 5. The IR spectrum of a wood board based on the monomer FA

дородных связей между целлюлозой и связующим.

Оценка структуры древесных плит на основе фенолформальдегидного олигомера марки СФЖ-3013 и фурфуrolацетонного мономера ФА проводилась на ИК-спектрометре Avatar360 FT-IRES. Для повышения точности полученных результатов образцы древесных плит перед испытанием были

тонко измельчены до получения пылевидной фракции. На рис. 4, 5 представлены полученные ИК-спектры древесных плит.

Анализ спектрограмм показал, что древесные плиты на различном связующем имеют свой уникальный спектр. Применительно к плитам на основе фурфуrolацетонного мономера ФА в области спектра 3300 – 3500 см⁻¹, характеризующего ортопара-связи, образованные с участием фенольных структур в составе макромолекул, происходит смещение максимума в сторону меньшего значения волнового числа (от 3407 до 3385 см⁻¹). Смещение максимума соответствует некоторому уменьшению энергии связи молекул, примерно на 2,74 Дж/моль.

Наряду с этим имеет более существенное по значимости смещение максимумов в области 500-1100 см⁻¹, характеризующих образование орто-орто-связи с участием фенольных структур. В спектрограммах плит на основе фурфуrolацетонного мономера ФА появляются пики в области 898 и 612 см⁻¹. Это смещение обусловлено перераспределением ОН-групп и увеличением внутримолекулярных связей в структуре плит, что объясняет повышение физико-механических свойств [9,10].

Фурфуrolацетонный мономер ФА, используемый в производстве древесных плит, повышает их прочность за счет более

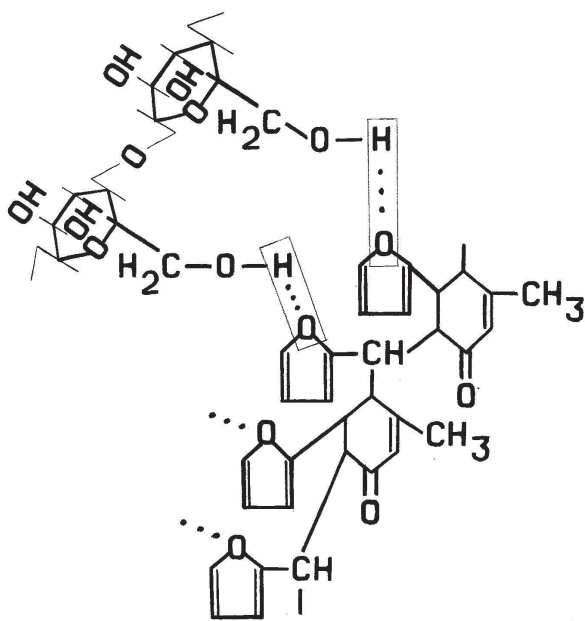


Рис. 6. Схема образования водородной связи между молекулой целлюлозы и молекулой монофурфурилиденацетона

Fig. 6. The scheme of the hydrogen bonding between cellulose molecules and monofurfurilidenacetone molecules

полного отверждения и большей молекулярной массы, повышает водостойкость за счет большей блокировки свободных гидроксильных групп компонентов древесного наполнителя, прежде всего целлюлозы.

При отверждении фурфуролацетонного мономера в структуре древесных плит, вероятно, происходит образование водородных связей между гетероциклическим кислородом и водородом несвязанных гидроксильных групп целлюлозы [11]. Гетероциклический кислород монофурфурилендацетона – основного компонента фурфуролацетонного мономера ФА – обладает повышенной электроотрицательностью за счет наличия четырех неспаренных электронов и смещения π -электронной плотности двух смежных кратных С–С связей, поэтому на нем возникает частичный отрицательный заряд, а на водороде несвязанной гидроксильной группы целлюлозы частичный положительный заряд. Таким образом, создаются условия для образования водородных связей [12]. Схема данного процесса представлена на рис. 6.

Путем натурального эксперимента установлено, что производство древесных плит на основе фурфуролацетонного мономера ФА при высокой температуре прессования позволяет получить конструкционный материал с повышенной прочностью и длительной водостойкостью, который можно эффективно использовать в строительстве и иных сферах в условиях с переменными температурно-влажностными воздействиями. Плиты на основе фуранового олигомера обладают высокими физико-механическими свойствами за счет более полного отверждения и большей молекулярной массы связующего, а также за счет блокировки свободных гидроксильных групп компонентов древесного наполнителя.

Разработан процесс химического взаимодействия компонентов древесины с компонентами связующего на основе фурфуролацетонного мономера ФА, обусловленный образованием густой сетки водородных связей между несвязанными гидроксильными группами целлюлозы и кислородами фура-

новых колец. Повышение прочности плит при использовании мономера ФА связано с ускорением процесса отверждения в сильно кислой среде (среде мономера ФА с *n*-толуолсульфокислотой) с образованием более жестких структур сетчатого типа с фенольными компонентами лигниновой части древесины.

Библиографический список

1. Угрюмов, С.А. Модифицирование карбамидоформальдегидной смолы для производства кистроплит / С.А. Угрюмов, В.Е. Цветков // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2008. – № 3. – С. 16–18.
2. Угрюмов, С.А. Оценка смачивающей способности клеевых составов, модифицированных спиртами, применительно к производству клееных древесных материалов / С.А. Угрюмов, Д.А. Кожевников // *Энциклопедия инженера-химика*. – 2012. – №2. – С. 26–29.
3. Федотов, А.А. Эффективные способы повышения эксплуатационных свойств древесностружечных плит / А.А. Федотов, С.А. Угрюмов // *Вестник КГТУ*. – Кострома: КГТУ, 2012 – №1(28). – С. 74–77.
4. Угрюмов, С.А. Фурановые смолы в производстве клеевых древесных материалов / С.А. Угрюмов. – Кострома: КГТУ, 2012. – 142 с.
5. Ugryumov S.A. Furane oligomers in plywood and wood-board production / S.A. Ugryumov // *Polymer Science. Series D*, 2009. –Т. 2. –№ 2. –С. 106–108.
6. Угрюмов, С.А. Оценка влияния технологических факторов на свойства древесностружечных плит на основе фурановой смолы / С.А. Угрюмов, А.А. Федотов // *Вестник ПГТУ. Серия «Лес. Экология. Природопользование»*. – 2012. – № 2(16). – С. 36–42.
7. Малышева, Г.В. Прогнозирование ресурса клеевых соединений / Г.В. Малышева // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2013. – № 8. – С. 31–34.
8. Малышева, Г.В. Физическая химия адгезивных материалов / Г.В. Малышева // *Материаловедение*. – 2005. – № 6. – С. 38–40.
9. Чуднов, И.В. Особенности исследования свойств гибридных полимерных связующих методом дифференциально-сканирующей калориметрии / И.В. Чуднов, Э.Ш. Ахметова, Г.В. Малышева // *Материаловедение*. – 2013. – № 5. – С. 22–25.
10. Муранов, А.Н. Исследование свойств полимерных композиционных материалов на основе гетерогенной матрицы / А.Н. Муранов и др. // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2012. – № 4. – С. 2–6.
11. Кононов Г.Н. Химические процессы, протекающие при горячем прессовании древесностружечных плит на основе фурфуролацетонного мономера ФА / Г.Н. Кононов, А.А. Федотов, С.А. Угрюмов // *Вестник ПГТУ. Серия «Лес. Экология. Природопользование»*. – 2013. – № 3. – С. 65–71.
12. Федотов А.А. Реакции отверждения фурфуролацетонного мономера ФА, применяемого в производстве древесностружечных плит / А.А. Федотов, С.А. Угрюмов // *Энциклопедия инженера-химика*. – 2012. – № 11. – С. 25–28.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF PARTICLEBOARDS BASED ON FURAN OLIGOMER

Ugryumov S.A., Prof. KSTU, Dr. Sci. (Tech.)⁽¹⁾; Osetrov A.V., pg. KSTU⁽¹⁾

ugr-s@yandex.ru, mtd@kstu.edu.ru

⁽¹⁾ FGBOU VPO «Kostroma state university of technology» 156005, Kostroma, Dzerzhinsky str., 17, KSTU.

The usage of furan oligomer range for the production of particleboards with improved performance characteristics has been suggested. The results of the evaluation of physical and mechanical properties of particleboards based on furan oligomer (monomer FA) in comparison with the properties of particleboards based on phenol oligomer brand SFG-3013 are given. It is experimentally found that the physical and mechanical properties of boards produced on the basis of monomer FA significantly improved at higher pressing temperatures due to a more complete curing of the binder. In the spectrograms of boards based on furan oligomer some shifts of the peaks in the region of small wave numbers upwards were observed. By the method of IR-spectroscopy it was stated that there is an increase in the strength of the chemical bonds in the structure of boards based on the furan oligomer due to the redistribution of hydrogen bonds and the increase of the intramolecular bonds in the structure of boards which results from a more complete curing and greater molecular weight of the cured polymer, a better interlock of hydroxyl groups of wood filler components, primarily, those of cellulose. The proposed scheme of the chemical interaction of the wood filler components with the binder components based on the furan oligomer within the structure of wood-based panels is characterized by the formation of dense hydrogen bond network between free hydroxyl groups of cellulose and the oxygens of furan rings. By means of a full-scale experiment it was found that on the basis of monomer FA it is possible to produce construction particleboards with increased durability and long-lasting water resistance which can effectively be used in civil engineering and other industrial fields under conditions of variable temperature and humidity effects.

Keywords: particleboard, furan oligomer, furfural acetone monomer (FA), IR-spectrometry, chemical composition, physical and mechanical properties.

References

1. Ugryumov S.A., Tsvetkov V.E. *Modifitsirovanie karbamidoformal'degidnoy smoly dlya proizvodstva kostroplit* [Modification of urea-formaldehyde resins for the production of boards on the basis of fires flax]. *Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost'* [Woodworking industry], 2008, no. 3, pp. 16-18.
2. Ugryumov S.A., Kozhevnikov D.A. *Otsenka smachivayushchey sposobnosti kleevykh sostavov, modifitsirovannykh spirtami, primenitel'no k proizvodstvu kleevykh drevesnykh materialov* [Evaluation of wetting ability of adhesive compositions modified with alcohols, in relation to the production of laminated wood materials]. *Entsiklopediya inzhenera-khimika* [Encyclopedia of chemical engineer], 2012, no. 2, pp. 26-29.
3. Fedotov A.A., Ugryumov S.A. *Effektivnye sposoby povysheniya ekspluatatsionnykh svoystv drevesno-struzhechnykh plit* [Effective ways of improving the performance properties of particleboard]/ A.A. Fedotov. *Vestnik KGTU* [Bulletin of KSTU]. 2012, no 1(28), pp. 74-77.
4. Ugryumov S.A. *Furanovye smoly v proizvodstve kleevykh drevesnykh materialov* [Furan resins in the manufacture of laminated wood materials]. Kostroma: KGTU, 2012, 142 p.
5. Ugryumov S.A. Furan oligomers in plywood and wood-board production. *Polymer Science. Series D*, 2009. Vol. 2. No. 2. pp. 106-108.
6. Ugryumov S.A., Fedotov A.A. *Otsenka vliyaniya tekhnologicheskikh faktorov na svoystva drevesno-struzhechnykh plit na osnove furanovoy smoly* [Evaluation of the influence of technological factors on the properties of furan resin particleboard]. *Vestnik PGU. Seriya «Les. Ekologiya. Prirodopol'zovanie»* [Bulletin of the PSTU. Series of «Forest. Ecology. Nature»]. Yoshkar-Ola: PGU, 2012, no 2(16), pp. 36-42.
7. Malysheva G.V. *Prognozirovanie resursa kleevykh soedineniy* [Forecasting the resource of adhesive joints]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Adhesives. Sealants. Technology], 2013, no 8. pp.31-34.
8. Malysheva G.V. *Fizicheskaya khimiya adgezivnykh materialov* [Physical chemistry of adhesive materials]. *Materialovedenie* [Materials Science], 2005, no 6, pp. 38-40.
9. Chudnov I.V., Akhmetova E.Sh., Malysheva G.V. *Osobennosti issledovaniya svoystv gibridnykh polimernykh svyazuyushchikh metodom differentsial'no-skaniruyushchey kalorimetrii* [Features of investigating the properties of hybrid polymer binder by differential scanning calorimetry]. *Materialovedenie* [Materials Science], 2013, no 5, pp. 22-25.
10. Muranov A.N. *Issledovanie svoystv polimernykh kompozitsionnykh materialov na osnove geterogennoy matritsy* [Study of the properties of polymer composites based on heterogeneous matrix]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik* [All materials. Encyclopedic reference], 2012, no 4, pp. 2-6.
11. Kononov G.N., Fedotov A.A., Ugryumov S.A. *Khimicheskie protsessy, protekayushchie pri goryachem pressovanii drevesno-struzhechnykh plit na osnove furfurolatsetonovogo monomera FA* [Chemical processes occurring during hot pressing of wood particleboards based on monomer FA]. *Vestnik PGU. Seriya «Les. Ekologiya. Prirodopol'zovanie»* [Bulletin of the PSTU. Series of «Forest. Ecology. Nature»], 2013, no 3, pp. 65-71.
12. Fedotov A.A., Ugryumov S.A. *Reaktsii otverzheniya furfurolatsetonovogo monomera FA, primenyaemogo v proizvodstve drevesno-struzhechnykh plit* [The curing reaction of the (FA) furfuralacetone monomer used in the manufacture of particleboard]. *Entsiklopediya inzhenera-khimika* [Encyclopedia of chemical engineering], 2012, no 11, pp. 25-28.