

## АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

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

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

<sup>(1)</sup>ФГБОУ ВО «Костромской государственный технологический университет»  
156005, г. Кострома, ул. Дзержинского, д. 17, КГТУ

Предложено использование олигомеров фуранового ряда, обладающих повышенной водостойкостью, хорошей химической стойкостью, высокой теплостойкостью и удовлетворительными механическими и диэлектрическими свойствами, в качестве модификатора фенолформальдегидных смол при производстве древесно-стружечных плит с повышенными физико-механическими характеристиками. Исследованы основные технологические свойства клеевых композиций на основе фенолформальдегидной смолы марки СФЖ-3014 с добавкой в различном соотношении основного представителя фурановых олигомеров – фурфуролацетона мономера ФА. Экспериментально установлено, что с увеличением доли фурфуролацетона мономера повышается вязкость и снижается время желатинизации клеевого состава за счет уменьшения кислотности и начальных процессов отверждения. Представлены физико-механические свойства древесно-стружечных плит на основе модифицированных клеевых составов. Установлено значимое повышение прочности, снижение разбухания и водопоглощения плит при введении в фенолформальдегидный олигомер 2...4 масс. ч. фурфуролацетона мономера ФА. Анализ результатов ИК-спектроскопии показал наличие изменений в структуре клея за счет введения фурфуролацетона мономера ФА. В области высоких волновых чисел спектра происходит смещение максимумов в сторону большего значения волнового числа, характеризующего орто-пара-связи, образованные с участием фенольных структур в составе макромолекул, что свидетельствует об увеличении энергии связи молекул модифицированного связующего. Наряду с этим имеет место некоторое смещение максимумов в области малых волновых чисел спектра, характеризующих образование орто-орто-связи с участием фенольных структур, обусловленное перераспределением ОН-групп и увеличением внутримолекулярных связей, что приводит к увеличению молекулярной массы модифицированного связующего. Модификация приводит к ускорению процесса отверждения клея, повышению степени его отверждения, что приводит к повышению физико-механических характеристик готовых древесных плит.

Ключевые слова: фенолформальдегидная смола, фурфуролацетон, модификация, ИК-спектроскопия, древесно-стружечная плита, физико-механические свойства.

Фенолформальдегидные олигомеры и клеи на их основе – один из перспективных и широко применяемых полимерных материалов для производства древесно-стружечных плит, эксплуатируемых в условиях с переменной влажностью. При относительно невысокой стоимости они позволяют формировать клеевые соединения высокой прочности и водостойкости, поэтому широко используются в производстве древесных плит конструкционного назначения [1–3]. Однако плиты на основе фенолформальдегидных смол при длительной эксплуатации в переменных температурно-влажностных условиях разбухают по толщине, изменяют форму, теряют прочность, что приводит к нарушению целостности конструкций, изготовленных на их основе [4].

В деревообработке известны способы повышения физико-механических свойств клеевых соединений в структуре древесно-стружечных плит путем совмещения

основного связующего с более стойкими и реакционно способными олигомерами или модифицирующими добавками [5–7]. В качестве эффективного модификатора для клеев на основе фенолформальдегидных олигомеров могут использоваться соединения фуранового ряда, например фурфуролацетон мономер ФА [8].

Известно, что фурановые олигомеры в отвержденном состоянии (состоянии конечного полимера) обладают повышенной водостойкостью, химической стойкостью, теплостойкостью, удовлетворительными механическими и диэлектрическими свойствами [9,10]. Представляет практический интерес оценка технологических свойств фенол-формальдегидных олигомеров, модифицированных фурановыми олигомерами, а также продуктов их отверждения применительно к производству древесных плит.

В экспериментальной части работы оценены некоторые технологические свойства

**Основные технологические свойства модифицированных клеевых составов**

**The main technological properties of modified adhesives**

| Доля добавки<br>фурфурол-<br>ацетонового<br>мономера, масс. ч. | Поверхностное<br>натяжение<br>клея<br>состава, мН/м | Краевой угол<br>смачивания, град. | Вязкость по ВЗ-<br>246 с диаметром<br>сопла 4 мм, с | Кислотность pH | Время<br>желатинизации<br>при 150°C, с |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------|
| 0                                                              | 66                                                  | 70°30'                            | 91                                                  | 8,06           | 70                                     |
| 2                                                              | 57                                                  | 70°00'                            | 92                                                  | 7,89           | 47                                     |
| 4                                                              | 54                                                  | 69°12'                            | 108                                                 | 7,84           | 35                                     |
| 6                                                              | 53                                                  | 64°00'                            | 117                                                 | 7,80           | 29                                     |
| 8                                                              | 50                                                  | 57°30'                            | 127                                                 | 7,77           | 24                                     |
| 10                                                             | 49                                                  | 56°06'                            | 140                                                 | 7,68           | 22                                     |

**Физико-механические свойства полученных древесно-стружечных плит**

**Physical and mechanical properties of the chipboard**

| Доля добавки<br>фурфурол-аце-<br>тонового моно-<br>мера, масс. ч. | Предел про-<br>чности при<br>статическом<br>изгибе, МПа | Предел прочности<br>при растяжении<br>перпендикулярно<br>к пласти, МПа | Разбухание по<br>толщине, % | Объемное раз-<br>бухание, % | Водопоглоще-<br>ние, % |
|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|
| 0                                                                 | 19,02                                                   | 0,67                                                                   | 32,87                       | 36,61                       | 62,35                  |
| 2                                                                 | 23,67                                                   | 0,71                                                                   | 24,10                       | 26,93                       | 52,09                  |
| 4                                                                 | 26,81                                                   | 0,72                                                                   | 23,15                       | 25,87                       | 48,03                  |
| 6                                                                 | 23,18                                                   | 0,69                                                                   | 27,56                       | 32,06                       | 55,54                  |
| 8                                                                 | 21,20                                                   | 0,68                                                                   | 28,74                       | 32,53                       | 58,10                  |
| 10                                                                | 20,22                                                   | 0,68                                                                   | 29,07                       | 32,97                       | 59,23                  |

тва модифицированных клеевых композиций на основе фенолоформальдегидной смолы марки СФЖ-3014 с добавкой в различном соотношении фурфуролацетонового мономера ФА (табл. 1). Установлено, что с увеличением доли фурфуролацетонового мономера повышается вязкость и снижается время желатинизации клеевого состава за счет уменьшения кислотности (рН среды) и начальных процессов отверждения при взаимодействии кислого фурфуролацетонового мономера со щелочным фенолоформальдегидным олигомером.

В работе оценены также физико-механические свойства древесно-стружечных плит, изготовленных на основе модифицированных клеев с расходом связующего 12 % от массы наполнителя (табл. 2).

Анализ полученных результатов показал, что наилучшие физико-механические свойства древесно-стружечных плит достигаются при введении 2–4 масс. ч. фурфуролацетонового мономера ФА в фенолофор-

мальдегидный олигомер, при этом значительно возрастает прочность, снижаются показатели разбухания и водопоглощения.

Для исследования химического состава и процесса отверждения модифицированного фенолоформальдегидного клея в структуре древесно-стружечных плит использовался ИК-спектрометр Avatar 360 FT-IR ESP, определяющий образование веществ в спектральном диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup> с получением соответствующих спектрограмм (рисунок).

Анализ полученных спектрограмм показал наличие изменений в структуре клея за счет введения фурфуролацетонового мономера ФА. Эти изменения проявились в области спектра 1100...1400 см<sup>-1</sup> и 1420...1730 см<sup>-1</sup>. Так, в области спектра 1520...1430 см<sup>-1</sup> происходит смещение максимума в область более высоких частот.

Такое изменение в спектрах происходит в результате упрочнения связи между молекулами связующего, так как считается, что сме-

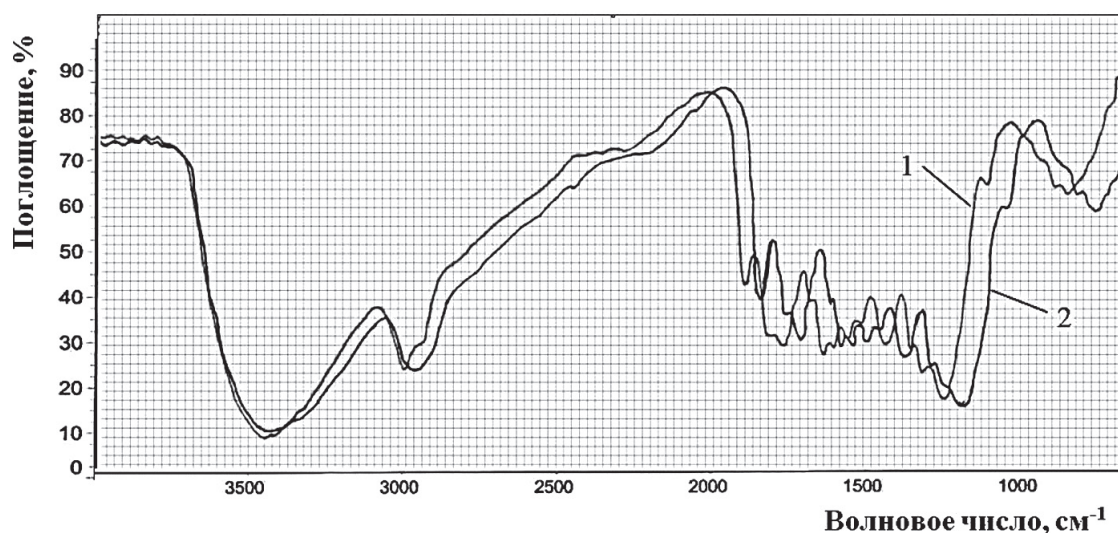


Рисунок. ИК-спектры древесно-стружечных плит: 1 – на основе смолы СФЖ-3014; 2 – на основе смолы СФЖ-3014 с добавкой 6 мас. ч. мономера ФА

Figure. IR spectra of chipboard: 1 – resin-based СФЖ-3014; 2 – resin СФЖ-3014 supplemented with 6 wt. h. ФА monomer

щение максимума до  $15\text{ см}^{-1}$  соответствует увеличению энергии связи молекул связующего на  $1,87 \cdot 10^3$  Дж/моль. В области спектра  $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  происходит смещение максимума в сторону большего значения волнового числа, характеризующего орто-пара-связи, образованные с участием фенольных структур в составе макромолекул. Смещение максимума соответствует увеличению энергии связи молекул.

Наряду с этим имеет место некоторое смещение максимумов в области  $500\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ , характеризующих образование орто-орто-связи с участием фенольных структур. Это смещение, по-видимому, обусловлено перераспределением ОН-групп и увеличением внутримолекулярных связей, что приводит к увеличению молекулярной массы полимера.

Кроме этого, в спектрах смолы марки СФЖ-3014 без модификатора была обнаружена полоса  $1520\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к валентным колебаниям  $\text{=C-O-}$  простой эфирной связи. Известно, что при нагревании фенолформальдегидные смолы резольного типа отверждаются, т. е. превращаются в полимеры пространственного строения вследствие образования метиленовых и метилэнэфирных мостиков между молекулами смолы, а при углублении процесса отверждения они начинают убывать. Исходя из этого можно сделать вывод о значимости

модифицирования фенолформальдегидной смолы мономером ФА, так как в спектрах древесно-стружечной плиты, изготовленной на совмещенном связующем, таких полос практически не наблюдается.

Таким образом, на основании выявленных изменений в структуре связующего, установлено, что при введении в фенолформальдегидную смолу СФЖ-3014 фурфуролацетонного мономера ФА происходит ускорение процесса отверждения клея, а значит, и степени его отверждения, что приводит к повышению физико-механических характеристик готовых древесных плит.

### Библиографический список

1. Кондратьев, В.П. Синтетические клеи для древесных материалов / В.П. Кондратьев, В.И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 2004. – 520 с.
2. Азаров, В.И. Полимеры в производстве древесных материалов – 2-е изд. / В.И. Азаров, В.Е. Цветков. – М.: МГУЛ, 2006. – 236 с.
3. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров – 2-е изд., испр. / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. – СПб.: Лань, 2010. – 624 с.
4. Угрюмов, С.А. Комплексные способы повышения физико-механических свойств древесно-стружечных плит / С.А. Угрюмов, А.А. Федотов, А.В. Осетров // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Лес. Экология. Природопользование. – 2015. – № 1 (25). – С. 34–44.
5. Малышева, Г.В. Физическая химия адгезивных материалов / Г.В. Малышева // Материаловедение. – 2005. – № 6. – С. 38–40.

6. Угрюмов, С.А. Применение теории адгезии и смачивания для модификации фенолформальдегидного олигомера, используемого для осмоления костры / С.А. Угрюмов, В.Е. Цветков // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. – 2008. – № 2. – С. 104–106.
7. Угрюмов, С.А. Модифицирование карбамидоформальдегидной смолы для производства костроплит / С.А. Угрюмов, В.Е. Цветков // Деревообрабатывающая промышленность. – 2008. – № 3. – С. 16–18.
8. Федотов, А.А. Исследование свойств древесно-стружечных плит на основе синтетических смол с различной долей добавки фурановой смолы // А.А. Федотов, С.А. Угрюмов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. – № 12. – С. 16–19.
9. Маматов, Ю.М. Полимерные материалы на основе фурановых смол и их применение / Ю.М. Маматов. – М.: Химия, 1975. – 89 с.
10. Угрюмов, С.А. Фурановые смолы в производстве клеевых древесных материалов / С.А. Угрюмов. – Кострома: КГТУ, 2012. – 142 с.

# ANALYSIS OF CHEMICAL COMPOSITION AND PROPERTIES OF WOOD BOARDS BASED ON MODIFIED ADHESIVE COMPOSITION

Ugryumov S.A., Prof. KSTU, Dr. Sci. (Tech.)<sup>(1)</sup>; Osetrov A.V., KSTU<sup>(1)</sup>

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

<sup>(1)</sup> FGBOU VO Kostroma state university of technology, 156005, Kostroma, Dzerzhinsky str., 17, KSTU.

It is proposed to use oligomers of furan series with a high water resistance, good chemical resistance, high heat resistance and satisfactory mechanical and dielectric properties, as a modifier of phenol-formaldehyde resins in the manufacture of wood particleboards with improved physical and mechanical characteristics. The basic technological properties of adhesive compositions based on phenol-formaldehyde resin of brand CFG-3014 with the additive in various ratios primary representative furan resin – furfuralcohol monomer FA have been studied. It was established experimentally that with the increase of the furfuralcohol monomer proportion the viscosity increases and the time of the adhesive composition gelation decreases by reducing pH and initial solidification processes. The article presents some physical-mechanical properties of chipboards produced on the basis of modified adhesive compositions. It is found that there is a significant increase in strength, a decrease of both swelling and water absorption of the plates when the furfuralcohol monomer FA has been introduced into phenol-formaldehyde oligomer 2..4 mass. h. . The analysis of the IR-spectrometry results showed certain changes in the structure of the adhesive due to the introduction of the furfuralcohol monomer FA. In the high wave numbers of the spectrum there is a shift of maxima towards larger values of the wave number characterizing ortho-pair-bonds formed with the participation of phenolic structures consisting of macromolecules, which indicates an increase in energy of the molecules of the modified binder. Along with this, there is a slight shift of the peaks in the region of small wave numbers of the spectrum characterizing the formation of ortho-ortho-linkages involving phenolic structures due to the redistribution of Oh-groups and an increase in intramolecular bonds, which results in an increase in molecular weight of modified binder. The modification brings about an acceleration of the curing process of the adhesive and enhances the degree of curing, which results in improving certain physical-mechanical characteristics of the finished wood panels.

Keywords: phenol-formaldehyde resin, furfuralcohol monomer, modification, IR-spectrometry, wood plates, physical-mechanical properties.

## References

1. Kondrat'ev V.P., Kondrashenko V.I. *Sinteticheskie klei dlya drevesnykh materialov* [Synthetic adhesives for wood materials]. Moscow, Scientific world, 2004. 520 p.
2. Azarov V.I. *Polimery v proizvodstve drevesnykh materialov* [Polymers in the production of wood-based materials]. Moscow: MSFU, 2006. 236 p.
3. Azarov V. I. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov* [Chemistry of wood and synthetic polymers]. St. Petersburg, Lan', 2010. 624 p.
4. Ugryumov S.A., Fedotov A.A., Osetrov A.V. *Kompleksnye sposoby povysheniya fiziko-mekhanicheskikh svoystv drevesno-struzhechnykh plit* [Complex methods of increasing the physico-mechanical properties of chipboard]. *Vestnik Povolzhskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Seriya: Les. Ekologiya. Prirodopol'zovanie* [Bulletin of the Volga state technological University. Series: Forest. Ecology. Management], 2015, no. 1 (25), pp. 34-44 (in Russian).
5. Malysheva G.V. *Fizicheskaya khimiya adgezivnykh materialov* [Physical chemistry of adhesive materials]. *Materialovedenie* [Materials Science], 2005, no 6, pp. 38-40 (in Russian).
6. Ugryumov S.A. Tsvetkov V.E. *Primenenie teorii adgezii i smachivaniya dlya modifikatsii fenolformal'degidnogo oligomera, ispol'zuemogo dlya osmoleniya kostry* [Application of the theory of adhesion and wetting to the modification of phenol-formaldehyde oligomer used for fires oiled]. Moscow State Forest University Bulletin – *Lesnoy vestnik*, 2008, №. 2, pp. 104-106 (in Russian).
7. Ugryumov S.A., Tsvetkov V.E. *Modifitsirovanie karbamidoformal'degidnoy smoly dlya proizvodstva kostroplit* [Modification of urea-formaldehyde resins for the production of plates on the basis of fires flax]. *Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost'* [Woodworking industry], 2008, № 3, pp. 16-18 (in Russian).
8. Fedotov A. A., Ugryumov S.A. *Issledovanie svoystv drevesno-struzhechnykh plit na osnove sinteticheskikh smol s razlichnoy doley dobavki furanovoy smol* [Study of the properties of wood particleboards based on synthetic resins with various additives proportion of furan resin]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Klei. Sealants. Technology]. 2012, № 12, pp. 16-19 (in Russian).
9. Mamatov J. M. *Polimernye materialy na osnove furanovykh smol i ikh primeneniye* [Polymeric materials based on furan resins and their applications]. Moscow, Chemistry, 1975. 89 p.
10. Ugryumov S.A. *Furanovye smoly v proizvodstve kleennykh drevesnykh materialov* [Furan resins in the manufacture of laminated wood materials]. Kostroma, KGTU, 2012, 142 p.