

ОЦЕНКА СВОЙСТВ ФУРАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ НА ИХ ОСНОВЕ

С.А. УГРЮМОВ, *проф., КГТУ, д-р техн. наук*⁽¹⁾,
Д.А. СМИРНОВ, *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

В статье представлены сравнительные результаты экспериментальной оценки свойств фуранового олигомера (фурфуролацетонового мономера ФА) и фенолоформальдегидной смолы, а также древесно-стружечных плит, изготовленных на их основе. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена энергия активации фенолоформальдегидной смолы марки СФЖ-3014 и клеевого состава на основе фурфуролацетонового мономера ФА в смеси с отвердителем (п-толуолсульфонокислотой). Установлено, что клеевой состав на основе фурфуролацетонового мономера ФА имеет более низкие значения энергии активации, что обусловлено присутствием отвердителя п-толуолсульфонокислоты, которая обеспечивает быстрое отверждение. Исследование кинетики отверждения показало, что фенолоформальдегидная смола при нагревании имеет максимальный тепловой эффект, гораздо меньший тепловой эффект имеет клеевой состав на основе фурфуролацетонового мономера ФА, что свидетельствует о повышенной скорости реакции в нем в процессе отверждения, то есть клеевой состав на основе фурфуролацетонового мономера ФА отверждается более быстро и полно, что способствует повышению физико-механических свойств древесно-стружечных плит, изготовленных на ее основе. Для подтверждения данного аспекта в работе оценены сравнительные свойства древесных плит на основе фенолоформальдегидного олигомера марки СФЖ-3014 и фурфуролацетонового мономера марки ФА. Полученные результаты показали, что плиты на основе фурановых олигомеров обладают повышенной прочностью и водостойкостью. Таким образом, применение фурановых олигомеров, например, фурфуролацетонового мономера ФА, позволяет получать древесно-стружечные плиты с повышенной прочностью и водостойкостью, что позволит их эффективно использовать в строительстве и иных сферах в условиях с переменными температурно-влажностными воздействиями.

Ключевые слова: древесно-стружечная плита, фурановый олигомер, дифференциально-сканирующая калориметрия, отверждение, физико-механические свойства.

Мировое производство и потребление плит возрастают с каждым годом, находя новые сферы применения и вытесняя пиломатериалы и изделия из натуральной древесины. В качестве связующих при производстве плитных древесных материалов обычно используются карбамидоформальдегидные и фенолоформальдегидные олигомеры [1, 2]. Плиты, изготовленные с применением этих связующих, обладают множеством преимуществ, а именно, относительно малой стоимостью материала, достаточной прочностью, однородностью материала и т. д. В то же время основная часть плит имеет невысокую водостойкость, что приводит к деформациям от воздействия влаги или воды и ограничивает их применение [3].

Одним из способов повышения водостойкости и снижения токсичности древесных плит является применение при их изготовлении альтернативных клеев с высокими адгезионными свойствами, способных формировать надежные клеевые связи. Одним из

представителей альтернативных связующих являются олигомеры фуранового ряда [4]. В отвержденном состоянии фурановые олигомеры обладают повышенной прочностью и водостойкостью, поэтому эффективно используются при производстве пластрасформов, пластбетонных, при проведении футеровочных работ [5]. Растворы фурановых олигомеров относительно легко проникают в клеточные стенки древесины, повышая сопротивление возгоранию, водо- и влагостойкость, физико-механические характеристики [6]. Представляет практический интерес оценка свойств фуранового олигомера и древесных плит на его основе в сравнении с представителями широко применяемых водостойких клеев и плит.

Для оценки химической структуры и свойств методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [7,8] определена энергия активации фенолоформальдегидной смолы марки СФЖ-3014 и клеевого состава на основе фурфуролацетонового мо-

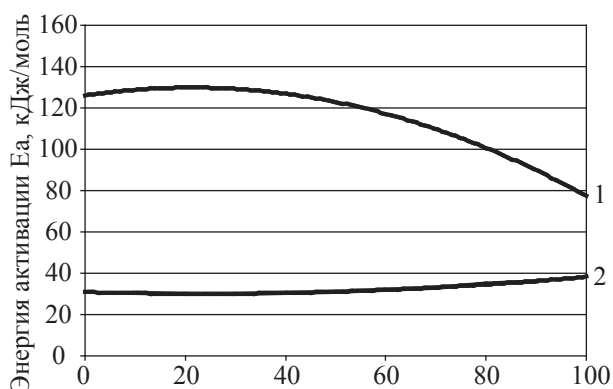


Рис. 1. Энергия активации от степени превращения:
1 – фенолоформальдегидная смола СФЖ-3014;
2 – клеевой состав на основе фурфурол-ацетонового мономера ФА

Fig. 1. The activation energy from the conversion:
1 – phenol-formaldehyde resin СФЖ-3014;
2 – adhesive composition based on monomer furfural acetone– ФА

номера ФА в смеси с 5 масс. ч отвердителя (*n*-толуолсульфокислотой). Метод ДСК позволяет проанализировать переходные состояния полимеров. Энергия, которую необходимо затратить, чтобы привести систему в переходное состояние, называется энергией активации, при этом, чем больше энергия активации, тем медленнее протекает реакция, и наоборот, чем меньше энергия активации, тем быстрее при данной температуре будет протекать процесс [9].

Оценка энергии активации исследуемых смол проводилась на дифференциально-сканирующем калориметре производства Mettler Toledo (Швейцария). Анализ данных проводился по методу Вязовкина, который позволяет получить зависимость энергии активации от степени превращения смолы (α). На рис. 1 представлена зависимость энергии активации (E_a) от степени превращения (α) анализируемых клеев.

Как видно из рис. 1, клеевой состав на основе фурфурол-ацетонового мономера ФА имеет более низкие значения энергии активации, что обусловлено присутствием отвердителя *n*-толуолсульфокислоты, которая обеспечивает быстрое отверждение.

Метод ДСК является также продуктивным для исследования химических реакций получения и деструкции полимерных

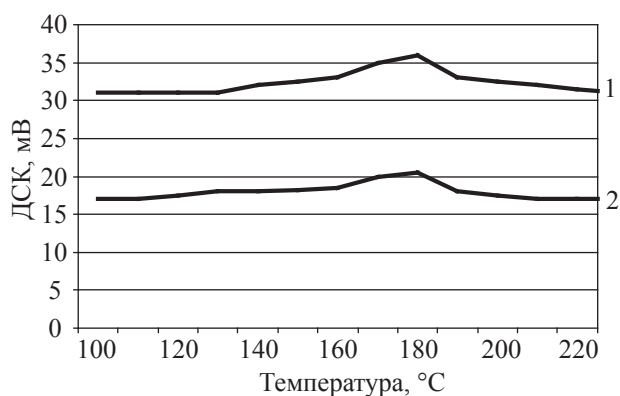


Рис. 2. Кривые ДСК отверждения смол: 1 – фенолоформальдегидная смола СФЖ-3014; 2 – клеевой состав на основе фурфурол-ацетонового мономера ФА

Fig. 2. ДСК curves of curing resins: 1 – phenol-formaldehyde resin СФЖ-3014; 2 – adhesive composition based on monomer furfural acetone– ФА

материалов, прежде всего, по параметрам тепловых эффектов – экзотермических в случае отверждения фенолоформальдегидной и фурановой резольных смол. Теплота, выделяемая при нагревании образца в калориметре, при условии неизменности его массы в ходе опыта, является прямым отражением хода реакции [7, 8]. Поэтому было также проведено исследование кинетики отверждения фенолоформальдегидной смолы марки СФЖ-3014 и клеевого состава на основе фурфуролацетонового мономера ФА в смеси с 5 масс.ч отвердителя (*n*-толуолсульфокислотой).

Измерения исследуемых смол проводились в закрытых стальных тиглях, способных выдерживать давление паров до 15 МПа. Динамические ДСК измерения проводились при скорости нагрева 20 °С/мин в диапазоне температур от 25 до 350 °С. Масса навесок образцов была в пределах 5–10 мг. На рис. 2 представлена кинетика отверждения фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3014 и клеевого состава на основе фурфуролацетонового мономера ФА.

На кривых ДСК виден экзотермический пик в температурной области 160–180 °С. При этом исходная фенолоформальдегидная смола при нагревании имеет максимальный тепловой эффект, гораздо меньший тепловой эффект имеет клеевой состав на основе фурфу-

рол-ацетонового мономера ФА, что свидетельствует о повышенной скорости реакции в нем в процессе отверждения. Предположительно тепловой эффект в температурной области 160–180 °С связан с выделением некоторого количества воды при реакции поликонденсации фенолоформальдегидной смолы [1, 10]. Скорость и количество образующейся воды возрастает с повышением температуры. Образование воды при поликонденсации мономера ФА обосновано реакциями взаимодействия карбонильных групп с метилольными группами или с α -водородом фуранового цикла [11].

В целом, клеевой состав на основе фурфуролацетонового мономера ФА отверждается более быстро и полно, что способствует повышению физико-механических свойств древесно-стружечных плит, изготовленных на ее основе. Для подтверждения данного аспекта в работе оценены также сравнительные свойства древесных плит на основе фенолоформальдегидного олигомера марки СФЖ-3014 и фурфуролацетонового мономера марки ФА. Для изготовления образцов использовалась специальная резаная стружка лиственных и хвойных пород древесины с отбором фракции 10/2. Изготовление 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 температура прессования 180 °С, продолжительность выдержки под давлением 8 мин, расход связующего 12 % от массы абсолютно сухой стружки.

Полученные результаты показали, что плиты на основе фурановых олигомеров обладают повышенными физико-механическими характеристиками. Так, древесно-стружечные плиты на основе фурфурол-ацетонового мономера ФА обладают повышенной прочностью – на основе стружки хвойных пород предел прочности при изгибе составляет 30,3 МПа, предел прочности при отрыве перпендикулярно к пласти 0,55 МПа. На основе стружки лиственных пород предел прочности при изгибе составляет 19,0 МПа, предел прочности при отрыве перпендикулярно к пласти 0,49 МПа. Данные прочностные показатели в

целом примерно на 30 % выше по сравнению с показателями плит на основе фенолформальдегидной смолы.

Разбухание плит на основе стружки хвойных пород и фурфуролацетонового мономера составляет 10,8 %, на основе стружки лиственных пород 16 %, водопоглощение не превышает 30 %. Данные показатели ниже примерно на 50–55 % по сравнению с аналогичными показателями плит на основе фенолформальдегидной смолы.

Таким образом, применение фурановых олигомеров, например, фурфуролацетонового мономера ФА, позволяет получать древесно-стружечные плиты с повышенной прочностью и водостойкостью, что позволяет их эффективно использовать в строительстве и иных сферах в условиях с переменными температурно-влажностными воздействиями.

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. 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.
4. Угрюмов, С.А. Фурановые смолы в производстве клеевых древесных материалов / С.А. Угрюмов. – Кострома: КГТУ, 2012. – 142 с.
5. Оробченко, Е.В. Фурановые смолы / Е.В. Оробченко, Н.Ю. Прянишникова. – Киев: Издательство технической литературы, 1963. – 166 с.
6. Маматов, Ю.М. Полимерные материалы на основе фурановых смол и их применение / Ю.М. Маматов. – М.: Химия, 1975. – 89 с.
7. Берштейн, В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Берштейн, В.М. Егоров. – Л.: Химия. 1990. – 256 с.
8. 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.
9. Кудрявцев, А.А. Составление химических уравнений / А.А. Кудрявцев. – М.: Просвещение, 1968. – 359 с.
10. Малышева, Г.В. Физическая химия адгезивных материалов / Г.В. Малышева // Материаловедение. – 2005. – № 6. – С. 38–40.
11. Берчфилд, Г.П. Газовая хроматография в биохимии / Г.П. Берчфилд, Е.Е. Сторрс. – М.: Мир, 1964. – 620 с.

THE ASSESSMENT OF PROPERTIES OF FURAN OLIGOMERS
AND WOOD-BASED PANELS BASED ON THEM

Ugryumov S.A., Prof. KSTU, Dr. Sci. (Tech.)⁽¹⁾; Smirnov D.A., KSTU⁽¹⁾

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

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

The article presents the comparative results of experimental evaluation of properties of furan oligomer (furfuralcohol monomer FA) and phenol-formaldehyde resin, as well as chipboards based on them. By the method of differential scanning the calorimetry energy of activation of a CFG-3014 phenol-formaldehyde resin and that of the adhesive composition on the basis of the furfuralcohol monomer (FA) in the mixture with the hardener (n-toluensulfonate) have been determined. It is found that the adhesive composition on the basis of the furfuralcohol monomer FA has lower values of activation energy due to the presence of hardener n-base, which provides fast curing. The study of curing kinetics showed that a phenol-formaldehyde resin, when heated, has a maximum heat effect, an adhesive composition based on a furfuralcohol monomer FA has a much less heat effect, which indicates the higher rate of reaction in the curing process, that is, the adhesive composition on the basis of the furfuralcohol monomer FA is cured more quickly and completely, which improves physical and mechanical properties of particleboards made on its basis. To confirm this conclusion the paper estimates the comparative properties of wood boards produced on the basis of CFG -3014 phenol-formaldehyde oligomer and those produced with the FA furfuralcohol monomer. The results showed that the boards produced with furan oligomers have higher strength and water resistance. Thus, the use of furan oligomers, for example, a FA furfuralcohol monomer, allows to produce particleboards with higher durability and resistance which makes it possible to apply them effectively in civil engineering and other industrial areas under conditions of variable temperatures and high humidity.

Keywords: wood chipboard, phenol-oligomer, furan oligomer, chemical composition, differential scanning calorimetry, the cure, 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. 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, №. 1 (25), pp. 34-44 (in Russian).
4. Ugryumov S.A. *Furanovye smoly v proizvodstve kleemykh drevesnykh materialov* [Furan resins in the manufacture of laminated wood materials]. Kostroma: KGTU, 2012, 142 p.
5. Orobchenko E.V., Pryanishnikova N.Yu. *Furanovye smoly* [Furan no-bake resin]. Kiev: Publishing house of technical literature, 1963, 166 p.
6. Mamatov Yu.M. *Polimernye materialy na osnove furanovykh smol i ikh primeneniye* [Polymeric materials based on furan resins and their applications]. Moscow: Chemistry, 1975, 89 p.
7. Bershteyn V.A., Egorov V.M. *Differentsial'naya skaniruyushchaya kalorimetriya v fizikokhimii polimerov* [Differential scanning calorimetry in the physical chemistry of polymers]. Leningrad: Chemistry, 1990, 256 p.
8. Chudnov I.V., Akhmetov E.S., Malysheva G.V. *Osobennosti issledovaniya svoystv gibridnykh polimernykh svyazuyushchikh metodom differentsial'no-skaniruyushchey kalorimetrii* [Features of the study properties hybrid polymer binder by the method of differential scanning calorimetry]. *Materialovedenie* [Materials Science], 2013. № 5. pp. 22-25 (in Russian).
9. Kudryavtsev A.A. *Sostavlenie khimicheskikh uravneniy* [Compilation of chemical equations]. Moscow: Education, 1968, 359 p.
10. Malysheva G.V. *Fizicheskaya khimiya adgezivnykh materialov* [Physical chemistry of adhesive materials]. *Materialovedenie* [Materials Science], 2005, № 6. pp.38-40 (in Russian).
11. Berchfield G.P., Storrs E.E. *Gazovaya khromatografiya v biokhimii* [Gas chromatography in biochemistry], Moscow: Mir, 1964, 620 p.