

ТЕХНОЛОГИИ И МАШИНЫ ЛЕСНОГО ДЕЛА

УДК 541.124

Г. Н. Кононов, А. А. Федотов, С. А. Угрюмов

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ГОРЯЧЕМ ПРЕССОВАНИИ В СТРУКТУРЕ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ НА ОСНОВЕ ФУРФУРОЛАЦЕТОНОВОГО МОНОМЕРА ФА

Рассмотрены химические процессы структурирования фурфуролацетонного мономера ФА, применяемого в производстве древесно-стружечных плит, и его взаимодействия с компонентами древесины. На основе известных теорий определены химические реакции автономного структурирования двух основных компонентов мономера ФА – моно- и дифурфурилиденацетона с образованием пространственного полимера. Приведены химические процессы, отражающие адгезионное взаимодействие фуранового олигомера с компонентами древесины.

Ключевые слова: *отверждение; структурирование; реакции полимеризации; реакции поликонденсации; монофурфурилиденацетон; дифурфурилиденацетон; фурфуролацетонный мономер ФА; взаимодействие; компоненты древесины; целлюлоза.*

Введение. В настоящее время в производстве древесных плит широко применяются связующие на основе карбамидо- и фенолформальдегидных олигомеров. Древесные плиты на основе этих связующих имеют недостаточные физико-механические показатели. Для повышения эксплуатационных свойств плит возможно использование альтернативных связующих, в качестве которых могут быть использованы олигомеры фуранового ряда, и, в частности, фурфуролацетонный мономер ФА.

Известно, что в отвержденном состоянии мономер ФА обладает повышенной водостойкостью, хорошей химической стойкостью, высокой теплостойкостью и удовлетворительными механическими и

диэлектрическими свойствами. Промышленное производство плит на основе карбамидо- и фенолформальдегидных смол в настоящее время хорошо отработано, химические процессы их структурирования достаточно полно исследованы. Олигомеры фуранового ряда в настоящий момент в качестве связующих в промышленном производстве плит не применяются, поэтому представляет интерес определение химических процессов, протекающих в процессе прессования плит на основе фурфуролацетонного мономера ФА.

Цель работы – исследование и анализ процессов, протекающих при структурировании фуранового олигомера, и его взаимодействия с компонентами древесины в структуре древесно-стружечных плит.

Решаемые задачи: постадийный анализ химических реакций, протекающих при отверждении фуранового олигомера, исследование химических процессов, происходящих при взаимодействии древесных частиц с фурфуролацетоновым мономером ФА.

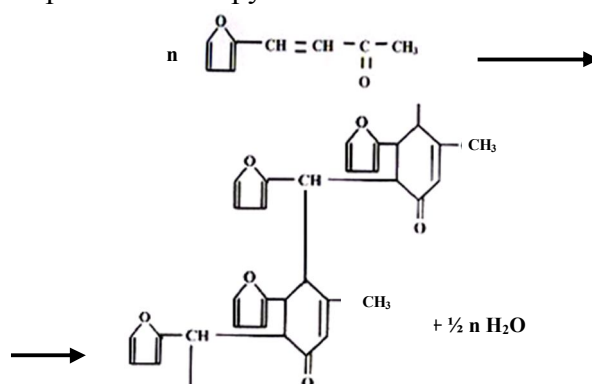
Теоретические предпосылки. Химический процесс отверждения фурфуролацетонового мономера ФА и его взаимодействие с компонентами древесины разработан на основании известных теоретических положений химии высокомолекулярных соединений.

Анализ химического процесса структурирования фурфуролацетонового мономера ФА. Точная химическая структура отвержденного мономера ФА до сих пор не определена, несмотря на попытки известных советских, российских и зарубежных ученых. Предполагаемый механизм структурообразования мономера ФА изложен в трудах ученых [1–4].

Исследования МХТИ им. Д.И. Менделеева показали, что мономер ФА, как и фенолформальдегидная смола, отверждается в три стадии [2,4–7]. Исследования показали, что моно- и дифурфурилиденацетон, входящие в состав мономера ФА, не взаимодействуют между собой в процессе отверждения, а структурируются автономно [2,7,8]. В связи с этим следует отдельно рассмотреть процесс отверждения моно- и дифурфурилиденацетона.

На первой стадии монофурфурилиденацетон переходит в смолообразное состояние. Смола растворима в ацетоне, диоксане и других органических растворителях [2,6,7]. Скорость реакции смолообразования зависит от температуры и количества катализатора. Смола в этой стадии низкомолекулярна. Переход из стеклообразного состояния в вязкотекучее происходит в небольшом температурном интервале. Область высокоэластичности не обнаруживается. В этой стадии молекулярный вес смолы не

превышает 1200–1350 [2,7]. Химический процесс в кислой среде идет как по этиленовой двойной связи, так и по карбонильной группе:

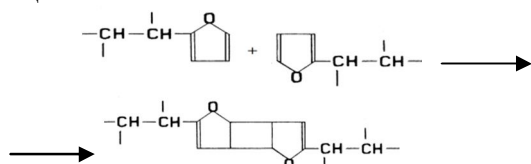


Вторая стадия отверждения характеризуется тем, что смола не растворяется, а только набухает в органических растворителях [2]. Нерастворимость и высокая эластичность свидетельствуют о том, что в этой стадии в смоле образуется редкая пространственная структура. При этом увеличивается молекулярный вес олигомера. Химический процесс олигомеризации такой же, как и в первой стадии, т.е. по этиленовой двойной связи и по карбонильной группе.

В третьей стадии отверждения смола находится в неплавком и нерастворимом состоянии, характерном для пространственных полимеров. До температуры 300°C образцы практически не деформируются. С повышением температуры до 350°C происходит заметная деструкция образцов [2]. С химической точки зрения этот процесс не совсем определен. Многие исследователи сходятся во мнении, что происходит изменение структуры фуранового кольца, но химический механизм этого процесса представляется весьма разнообразным. Высказывается мнение, что именно этот процесс придает отвержденным полимерам высокие физико-механические характеристики. Одни полагают, что происходит разрыв фуранового кольца, которое превращается в алифатическую цепочку [4], другие – что происходит разрыв двойных связей фуранового кольца, но кольцо при этом сохраняется [9].

В работах [2–5] определенно указывается, что высокая химическая стойкость к кислотам и щелочам, а также термостойкость отвержденного мономера ФА достигаются благодаря раскрытию двойных связей фуранового кольца.

Наиболее вероятный механизм структурирования на этой стадии – это полимеризация по двойным связям фуранового кольца:

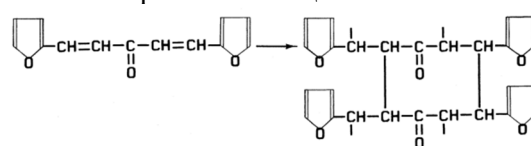


Рассмотрим механизм отверждения дифурфурилиденацетона. Особенностью дифурфурилиденацетона, усложняющей исследование процесса его структурирования, является полифункциональность – наличие двойных связей, подвижного атома водорода в фурановом кольце и карбонильной группы. Это создает условия для протекания различных химических процессов и образования сложной смеси продуктов уже на стадии синтеза олигомера. Дифурфурилиденацетон, в отличие от монофурфурилиденацетона, полимеризуется при высокой температуре (выше 180°C) без введения катализаторов, но не отверждается. В присутствии же ионных катализаторов дифурфурилиденацетон отверждается, как и монофурфурилиденацетон, причем процесс отверждения протекает в три стадии [2].

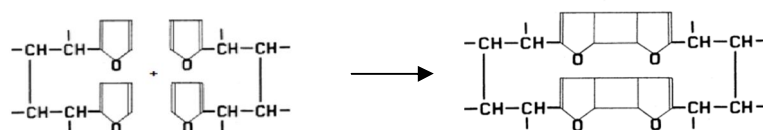
На первой стадии дифурфурилиденацетон растворяется в органических растворителях. Бромное число смолы в этой стадии снижается с 315 до 210. Это связано, по-видимому, с тем, что часть двойных связей принимала участие в реакции уплотнения дифурфурилиденацетона.

Оксимное число смолы в этой стадии равно 163. Это свидетельствует о том, что в смоле сохраняется еще большое количе-

ство карбонильных групп. Молекулярный вес смолы на этой стадии не превышает 1350 [2]. О механизме олигомеризации дифурфурилиденацетона имеются противоречивые данные. Одни исследователи считают возможным образование воды при отверждении дифурфурилиденацетона [8,10], другие полностью его исключают [2,4,5]. Авторы работы согласны с гипотезой, что при структурировании дифурфурилиденацетона воды не образуется, а идет только процесс полимеризации за счет исчерпания ненасыщенных связей алифатической цепи:



Во второй стадии структурирования дифурфурилиденацетон мало набухает, значительно менее эластичен и незначительно деформируется. Характерно отметить, что максимальная деформация образца на основе дифурфурилиденацетона в три раза меньше деформации смолы на основе монофурфурилиденацетона [2]. На этой стадии продолжается и завершается процесс полимеризации по двойным связям алифатических группировок с увеличением молекулярного веса макромолекул. Третья стадия отверждения дифурфурилиденацетона характеризуется неплавкостью и нерастворимостью продукта отверждения и его повышенной хрупкостью [2]. С точки зрения химии процесса происходит полимеризация по двойным связям фуранового кольца, которая придает отвержденной смоле повышенные эксплуатационные свойства. На этом отверждении сходятся многие исследователи [2,6,8]. Принцип реакции полимеризации дифурфурилиденацетона сходен с реакцией полимеризации монофурфурилиденацетона на третьей стадии и выглядит следующим образом:



Разработка химического процесса взаимодействия компонентов связующего с компонентами древесины. Кроме химии процессов отверждения связующего (фурфуролацетонового мономера ФА) важным аспектом являются процессы химического взаимодействия связующего и древесины в процессе горячего прессования плит.

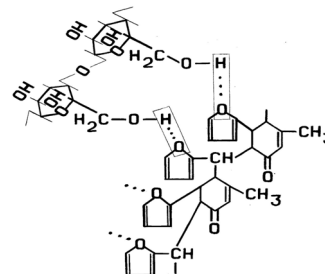
Известно, что связующее, используемое в производстве плит, улучшает их водостойкость за счет блокировки свободных гидроксильных групп целлюлозы. Такая блокировка может быть достигнута за счет образования густой сетки водородных связей между компонентами древесины и связующего.

Водородная связь обладает различной энергией, величина которой зависит от электроотрицательности входящих в нее атомов, располагающихся в ряд: $F > O > N$, $Cl > S$, C . Для образования водородной связи электроотрицательным атомам необходимо сблизиться на определенное расстояние ($\sim 0,25 \dots 0,30$ нм) [11,12]. Образование водородных связей происходит между гетероциклическими кислородами монофурфурилиденацетона и водородами несвязанных гидроксильных групп целлюлозы.

Т.к. в состав мономера ФА и древесины входит довольно большое число компонентов, то для отражения химии процессов нами были взяты только основные компоненты древесины и связующего (целлюлоза и монофурфурилиденацетон соответственно).

Гетероциклический кислород монофурфурилиденацетона обладает повышенной электроотрицательностью за счет наличия четырех неспаренных электронов и смещения π -электронной плотности двух смежных кратных $C-C$ связей, поэтому на нем возникает частичный отри-

цательный заряд, а на водороде несвязанной гидроксильной группы целлюлозы – частичный положительный заряд. Таким образом, создаются условия для образования водородных связей, схема которых приведена ниже:



Образование большого количества водородных связей блокирует проникновение влаги в древесные плиты, в связи с чем улучшается их водостойкость и прочность.

Выводы. Проанализированы химические процессы, протекающие в процессе отверждения мономера ФА. Выявлено, что при структурировании основного его компонента (монофурфурилиденацетона) на первой стадии протекают реакции одновременной полимеризации и поликонденсации по двойным связям и карбонильным группам, а на второй и третьей стадиях – реакции полимеризации по двойным связям фурановых колец. При структурировании дифурфурилиденацетона наблюдаются только реакции полимеризации по двойным связям алифатических цепей и фурановых колец.

Разработан процесс химического взаимодействия компонентов древесины с компонентами связующего, обусловленный образованием густой сетки водородных связей между несвязанными гидроксильными группами целлюлозы и кислородами фурановых колец. Выявлено улучшение физико-механических свойств плит, которое достигается за счет блокировки свободных гидроксильных групп целлюлозы связующим.

Список литературы

1. Холькин, Ю.И. Технология гидролизных производств. Учебник для вузов / Ю.И. Холькин. – М. : Лесная промышленность, 1989. – 496 с.

References

1. Kholkin Yu.I. Tekhnologiya gidroliznykh proizvodstv. Uchebnik dlya vuzov [Technology of Hydrolytic Production. Textbook for Universities.]. Moscow, Lesnaya promyshlennost Publ., 1989. 496 p.

2. Каменский, И.В. Полимеры на основе продуктов конденсации фурфуrolа с ацетоном. Отверждение фурфурилен- и дифурфурилен-ацетона в присутствии кислых катализаторов / И.В. Каменский, Н.В. Унгуреан, Б.М. Коварская, В.И. Итинский // Пластические массы. – 1960. – № 12. – С. 9-13.
3. Каменский, И.В. Полимеры на основе продуктов конденсации фурфуrolа с ацетоном. Получение фурфурилен- и дифурфурилен-ацетона и смол на их основе в присутствии щелочного катализатора / И.В. Каменский, Н.В. Унгуреан // Пластические массы. – 1960. – № 8. – С. 17-19.
4. Муравицкая, Т.П. Теоретическое обоснование процессов структурирования смол на основе фурфуrolацетонного мономера / Т.П. Муравицкая, А.Г. Ивлеv, А.А. Гурусова // Вестник Костромского государственного технологического университета. – 2010. – № 1. – С. 98-100.
5. Елшин, И.М. Пластбетон (На мономере ФА) / И.М. Елшин. – Киев: Издательство «Будівельник», 1967. – 128 с.
6. Фурановые полимеры [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-52/20.htm> (дата обращения: 17.06.2013)
7. Синтетические смолы, мономеры, отвердители и добавки [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://msd.com.ua/polimerbetony/sinteticheskie-smoly-monomery-otverditeli-i-dobavki> (дата обращения: 17.06.2013).
8. Макина, Л.Б. Механизм структурирования дифурфурилен-ацетона. Обзор / Л.Б. Макина, Л.К. Соловьева, И.А. Гриboва, Л.И. Комарова, А.П. Краснов, П.В. Петровский // Пластические массы. – 1983. – № 2. – С. 34-36.
9. Щербakov, А.А. Фурфуrol / А.А. Щербakov. – Киев: Государственное издательство технической литературы УССР, 1962. – 240 с.
10. Коршак, В.В. Исследование химических превращений фурфурилен-ацетонov в процессе их термической обработки / В.В. Коршак, Г.М. Цейтлин, В.А. Хомутов, Х.П. Гонсалес, А.А. Атрушкевич // Высокомолекулярные соединения. – 1979. – Т. А11. – № 1. – С. 54-59.
11. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. 2. Kamenskiy I.V., Ungurean N.V., Kovarskaya B.M., Itinskiy V.I. Polimery na osnove produktov kondensatsii furfurola s atsetonom. Otverzhenie furfuraliden- i difurfuralidenatsetona v prisutstvii kislykh katalizatorov [Polymers on the Base of Condensation Products of Furfural with Acetone. Curing Furfuraliden - and Difurfuralidenacetone in the Presence of Acid Catalysts.]. *Plasticheskie massy* [Plastic Masses]. 1960. No 12. P. 9-13.
3. Kamenskiy I.V., Ungurean N.V. Polimery na osnove produktov kondensatsii furfurola s atsetonom. Poluchenie furfuraliden- i difurfuralidenatsetona i smol na ikh osnove v prisutstvii shchelochnogo katalizatora [Polymers on the Base of Condensation Products of Furfural with Acetone. Production of Furfuraliden - and Difurfuralidenacetone and Based on Them Resins in the Presence of Alkaline Catalyst.]. *Plasticheskie massy* [Plastic Masses]. 1960. No 8. P. 17-19.
4. Muravitskaya T.P., Ivlev A.G., Gurusova A.A. Teoreticheskoe obosnovanie protsessov strukturirovaniya smol na osnove furfuralatsetonovogo monomera [Theoretical Grounding of the Processes for Structuring of Resins on the Base of Furfuralacetone Monomers.]. *Vestnik Kostromskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta* [Vestnik of Kostroma State University of Technology.]. 2010. No 1. P. 98-100.
5. Elshin I.M. Plastbeton (Na monomere FA) [Plastic Concrete (On Monomer FA)]. Kyiv, «Budivelnik» Publ., 1967. 128 P.
6. Furanovye polimery [Furan Polymers.]. URL: <http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-52/20.htm>. (reference date: 17.06.2013).
7. Sinteticheskie smoly, monomery, otverditeli i dobavki [Synthetic Resins, Monomers, Hardeners and Additives.]. URL : <http://msd.com.ua/polimerbetony/sinteticheskie-smoly-monomery-otverditeli-i-dobavki>. (reference date: 17.06.2013).
8. Makina L.B., Soloveva L.K., Gribova I.A., Komarova L.I., Krasnov A.P., Petrovskiy P.V. Mekhanizm strukturirovaniya difuralidenatsetona. Obzor. [Mechanism of Structuring of Difurfuralidenacetone. An Overview.]. *Plasticheskie massy* [Plastic Masses.]. 1983. No 2. P. 34-36.
9. Shcherbakov A.A. Furfurool [Furfural.]. Kyiv, State Publishing House of Technical Literature in the Ukraine SSR, 1962. 240 P.
10. Korshak V.V., Tseytlin G.M., Khomutov V.A., Gonsales Kh.P., Atrushkevich A.A. Issledovanie khimicheskikh prevrashcheniy furfuralidenatsetonov v protsesse ikh termicheskoy obrabotki [Study of Chemical Transformations of Furfuralidenacetones in the Process of Heat Treatment.]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [High-Molecular Compounds.]. 1979. T. A11. No 1. P. 54-59.
11. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov. 2-izd.,

Оболенская. – 2-е изд., испр. – СПб. : Изд-во «Лань», 2010. – 624 с. : ил.

12. Кононов, Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов / Г.Н. Кононов. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : МГУЛ, 2002. – 259 с. : ил.

ispr. [Chemistry of Wood and Synthetic polymers. 2d edition, improved.]. Saint-Petersburg, Publishing house «LAN», 2010. 624 P. : Il.

12. Кононов Г.Н. Khimiya drevesiny i ee osnovnykh komponentov. 2-izd., ispr. I dop. [Chemistry of Wood and its Main Components.]. Second edition, improved and supplemented. Moscow, MSFU, 2002. 259 P. : Il.

Статья поступила в редакцию 24.06.13.

КОНОНОВ Георгий Николаевич – кандидат технических наук, профессор кафедры химической технологии древесины и полимеров, Московский государственный университет леса (Российская Федерация, Москва). Область научных интересов – разработка новых композиционных материалов с использованием нанодисперсий синтетических олигомерных продуктов. Автор около 100 публикаций.

E-mail: caf-htdip@mgul.ac.ru

ФЕДОТОВ Александр Андреевич – аспирант, ассистент кафедры механической технологии древесины, Костромской государственной технологической университет (Российская Федерация, Кострома). Область научных интересов – технологические процессы производства клееных древесных материалов. Автор 20 публикаций.

E-mail: aafedotoff@yandex.ru

УГРЮМОВ Сергей Алексеевич – доктор технических наук, профессор кафедры механической технологии древесины, Костромской государственной технологической университет (Российская Федерация, Кострома). Область научных интересов – техника и технологии производства синтетических олигомеров, клееных древесных материалов. Автор более 200 публикаций.

E-mail: ugr-s@yandex.ru

KONONOV Georgy Nikolayevich – Candidate of Technical Sciences, Professor at the Chair of Chemical Technologies for Wood and Polymers, Moscow State Forest University (Russian Federation, Moscow). Research interests – development of new composite materials with the use of nanodispersion synthetical oligomeric substances. The author of about 100 publications.

E-mail: caf-htdip@mgul.ac.ru

FEDOTOV Alexander Andreyevich – Postgraduate student, teaching assistant at the Chair of Mechanic Technologies of Wood, Kostroma State University of Technology (Russian Federation, Kostroma). Research interests – production process for bounded wood products. The author of 20 publications.

E-mail: aafedotoff@yandex.ru

UGRYUMOV Sergey Alexeyevich – Doctor of Technical Sciences, Professor at the Chair of Mechanic Technologies of Wood, Kostroma State University of Technology (Russian Federation, Kostroma). Research interests – techniques and technologies of production of synthetical oligomers, bounded wood products. The author of more than 200 publications.

E-mail: ugr-s@yandex.ru

G. N. Kononov, A. A. Fedotov, S. A. Ugryumov

**CHEMICAL PROCESSES OCCURRING IN CHIPBOARDS UNDER HOT PRESSING
(BASED ON FURFUROLACETONE MONOMER FA)**

Key words: curing; structuring; polymerization reactions; polycondensation reactions; monofurfurilidenacetone; difurfuriliden - acetone; furfurolacetone monomer FA; interaction; wood elements; cellulose.

Alternative binding materials such as furan oligomers (for example, furfural-acetone monomer FA) can be used for improvement of operational properties of wood boards. Furan oligomers are of better water-resistance and durability in the hardened state. Use of furan resins in production of wood boards with improved physical and mechanical properties, as well as description of the chemical processes, occurring in boards structuring, are of high interest.

The purpose of the work is to research and analyse the processes which occur in furan oligomer structuring (on example of furfural-acetone monomer FA) and study its interaction with the components of wood in particle boards structure.

Tasks to be solved: stage analysis of chemical reactions taking place during the curing of furan oligomer, study of chemical processes during the interaction of wood particles with furfural-acetone monomer FA.

Chemical process of furfural-acetone monomer FA curing and its interaction with the components of wood is developed on the base of well-known theoretical propositions of high molecular chemistry.

It is known that two main components of monomer FA (- mono - and difurfurilidenacetone) are structuring autonomously in three stages. Chemical process of structuring goes on ethylene double bond (reactions of polymerization) and in a carbonyl group (polycondensation reaction) at the first stage. Oligomerization on ethylene double bond and on carbonyl group continues at the second stage. At the third stage of the curing, resin is not in melt and soluble condition which is a characteristic feature of spatial polymers. From the chemical point of view, reaction of polymerization flows on double bonds of furan ring at this stage.

Difurfurilidenacetone is also curing in three stages. Reaction of polymerization flows due to exhaustion of unsaturated bonds of aliphatic chain at the first stage. The process of polymerization in double bonds of aliphatic groups with increasing of molecular weight of macromolecules continues at the second stage. Polymerization of difurfurilidenacetone occurs on double bonds of furan ring with formation of unmelted and insoluble polymer at the third stage.

Distributing among the particles of wood filler, furan oligomer improves water resistance of boards due to blocking of free hydroxyl groups of cellulose. This kind of lock is achieved by means of formation of a dense hydrogen-bond networks between heterocyclic oxygens of monofurfurilidenacetone and hydrogens of unrelated hydroxyl groups of cellulose.

Heterocyclic oxygen of monofurfurilidenacetone has a high electronegativity due to the presence of four unpaired electrons and displacement of p-electron density of two adjacent multiples of C-C bonds. Therefore, a partial negative charge appears on it and a partial positive charge appears on hydrogen of unrelated hydroxyl group of cellulose. Thus, the conditions for formation of hydrogen bonds, which block penetration of moisture into wood boards are created. Water resistance and durability are improved.

The process of chemical interaction of components of wood with the components of binder due to formation of dense hydrogen-bond networks between unrelated hydroxyl groups of cellulose and oxygens of furan rings is developed. Improvement of physical and mechanical properties of boards, achieved by blocking of free hydroxyl groups of cellulose by means of binding material, is revealed.