

УДК 674.816.3

DOI: 10.31675/1607-1859-2018-20-4-145-154

*В.С. ПИКУЛЕВ, Ю.С. САРКИСОВ, Н.П. ГОРЛЕНКО,**А.А. КЛОПОТОВ, И.А. РАХМАНОВА,**Томский государственный архитектурно-строительный университет*

КЛЕЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДРЕВЕСНО-СТРУЖЕЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время производство древесно-стружечных плит является приоритетным направлением развития деревообрабатывающей промышленности. Помимо чисто технологических аспектов, вопросы экологической безопасности изготовления древесно-стружечных плит являются наиболее актуальными, и это находит отражение в современной патентной и научно-технической литературе.

Одним из основных путей повышения экологической безопасности и эффективности производства древесно-стружечных плит является направленное модифицирование основного связующего материала – карбамидоформальдегидной смолы – с целью существенного изменения эмиссии свободного формальдегида из готовых конструкций.

Эта задача решалась путем модифицирования как связующего, так и отвердителя. В качестве отвердителя использовали хлористый аммоний, щавелевую кислоту, соляную кислоту, кремнефтористый аммоний, комбинированный отвердитель в составе хлористого аммония и аммиачной воды и другие, а в качестве модификатора смолы – раствор полиакриламида.

В работе представлены результаты исследований газовой фазы древесно-стружечных плит, выдержанных при температуре 110 °С в течение 30 мин, методом парофазного газового хроматографического анализа с масс-спектрометрическим детектированием. Результаты приведенных испытаний показали, что наименьшим количеством выделяющихся компонентов в газовой фазе обладает образец на основе полиакриламида с модифицирующими добавками. Относительно газовыделения все исследуемые образцы древесно-стружечной плиты в целом удовлетворяют требованиям СанПин 6027 А-91 «Санитарные правила по применению полимерных материалов в строительстве и производстве мебели. Гигиенические требования» и МУ 2.1.2.1829-04 «Санитарно-гигиеническая оценка полимерных и полимерсодержащих строительных материалов и конструкций, предназначенных для применения в строительстве жилых, общественных и промышленных зданий».

Ключевые слова: древесно-стружечные плиты; композиционные материалы; модифицирование; карбамидоформальдегидные смолы; клеевые составы.

Для цитирования: Пикулев В.С., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Клопотов А.А., Рахманова И.А. Клеевая композиция для изготовления древесно-стружечных композиционных материалов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20. № 4. С. 145–154.

*V.S. PIKULEV, Y.S. SARKISOV, N.P. GORLENKO,**A.A. KLOPOTOV, I.A. RAKHMANOVA,**Tomsk State University of Architecture and Building*

ADHESIVE COMPOUND FOR PRODUCTION OF WOOD CHIPBOARD COMPOSITE MATERIALS

Currently, the chipboard production is a priority direction in the development of wood-working industry. In addition to purely technological aspects, the environmental safety of

chipboard production is the most relevant, which is reflected in the modern patent, scientific and technical literature. One of the main ways to improve the environmental safety and efficiency of the chipboard production is a directed modification of urea-formaldehyde resin, the main binder, in order to significantly change the emission of free formaldehyde from finished structures. This problem is solved by modifying both the binder and the hardener. Ammonium chloride, oxalic acid, hydrochloric acid, ammonium silicofluoride, combined hardener in the composition of ammonium chloride and ammonia water and others are used as a hardener, and a polyacrylamide solution is used as resin modifier.

The gas phase of wood chipboards aged at 1100 °C for 30 min was studied using a method of the vapor-phase gas chromatographic analysis with the mass spectrometer detection. Results show that polyacrylamide sample with modifying additives has the smallest quantity of components releasing in the gas phase. Concerning gas emission, all studied wood chipboard samples meet the sanitary rules for the use of polymeric materials in construction and furniture production and the sanitary and hygienic assessment of polymer and polymer-containing building materials and structures intended for use in the construction of residential, public and industrial buildings.

Keywords: wood-shaving plates; composite material; modification; carbamide-formaldehyde resin; adhesive compound.

For citation: Pikulev V.S., Sarkisov Y.S., Gorlenko N.P., Klopotov A.A., Rakhmanova I.A. Kleevaya kompozitsiya dlya izgotovleniya drevesno-struzhechnykh kompozitsionnykh materialov [Adhesive compound for production of wood chipboard composite materials]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2018. V. 20. No. 4. Pp. 145–154. (rus)

Введение

Изготовление древесно-плитных материалов в деревообрабатывающей промышленности является приоритетным развитием этой отрасли. Сегодня вопрос об экологической безопасности древесно-стружечных плит становится основополагающим [1]. Научно-исследовательские работы в этом направлении являются актуальными, и это находит отражение в литературе [2, 3].

В настоящее время в деревообрабатывающей промышленности древесно-стружечные плиты (ДСП) получают с применением в качестве связующего карбамидоформальдегидной смолы (КФС). Плиты, изготовленные на основе КФС, значительно дешевле плит, изготовленных на основе альтернативных смол, но при этом имеют низкие эксплуатационные свойства. При этом с поверхности необлицованных древесно-стружечных плит происходит высокая эмиссия свободного формальдегида, который является канцерогеном [4].

В научной и патентной литературе известен способ изготовления нетоксичных древесно-стружечных плит [2, 5], включающий изготовление, сушку и сортирование древесных частиц, приготовление модифицированного связующего на основе карбамидоформальдегидной смолы, смешивание его с древесными частицами, формирование ковра и прессование плит с использованием в качестве модификатора карбамидоформальдегидной смолы состава на основе поливинилацетатной дисперсии.

Существенным недостатком данного способа является увеличение себестоимости готовой продукции по сравнению с промышленным методом.

Целью настоящей работы ставилась разработка клевого состава для изготовления нетоксичных древесно-стружечных плит с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Для повышения прочности изделия на изгиб, снижения себестоимости продукции за счет сокращения количества карбамидоформальдегидной смолы, уменьшения выделяемых в газовой фазе токсичных компонентов предлагается использовать клеевой состав на основе карбамидоформальдегидной смолы с модифицирующими добавками: раствором полиакриламида с одним из перечисленных компонентов, а именно: марганцевокислым калием, перманганатом натрия, глиоксалем, гликоурилом, бихроматом аммония, хроматами или бихроматами щелочных металлов.

Материал и методика исследования

Для достижения поставленной цели в работе было произведено более двухсот опытов с компонентами, где применялись растворы полиакриламида с разными концентрациями. При этом в практическом применении для производства древесных материалов был использован 0,5% раствор. Выбор такой концентрации раствора обусловлен тем, что по вязкости такой раствор сравним с вязкостью карбамидоформальдегидной смолы.

В качестве отвердителя может выступать хлористый аммоний, щавелевая кислота, соляная кислота, кремнефтористый аммоний, комбинированный отвердитель в составе хлористого аммония и аммиачной воды и т. д.

Исходя из приведенных данных состав предлагаемых композиций был выбран на основе патента [6] и закодирован под марками ДСП-78, 79, 87, 90, 93 и 99. Образец ДСП-79 соответствует контрольному немодифицированному образцу.

Состав газовой фазы образцов определяли методом парофазного газового хроматографического анализа с масс-спектрометрическим (ГХ – МС) детектированием на приборе Agilent 7890A/MSD5975C и парофазной приставке Agilent 7697A. Предварительно производилось измельчение образцов с последующим отбором их массой 2 г и помещением в ванну для парофазной приставки. Термостатирование образцов осуществлялось в печи парофазной приставки при температуре 110 °С в течение 30 мин.

Выделенные газовые фазы (экстракты) анализировали методом хроматографии. Сбор и обработку данных в режиме SCAN проводили с помощью автоматизированной программы ChemStation. Идентификацию масс-спектров проводили по базе спектров [7].

Содержание компонентов определяли методом внутренней нормализации площадей пиков.

Определение предела прочности и модуля упругости при изгибе древесно-стружечных плит проводили на испытательной машине INSTRON 3386 по ГОСТ 10635–88 (СТ СЭВ 6013–87).

Результаты и обсуждение

Клеевая композиция на основе КФС и раствора полиакриламида позволила получать древесно-стружечные плиты, которые затем были исследованы методом хроматографии. Хроматограммы от исследованных образцов приведены на рис. 1–6. Результаты обработки хроматограмм представлены в таблице.

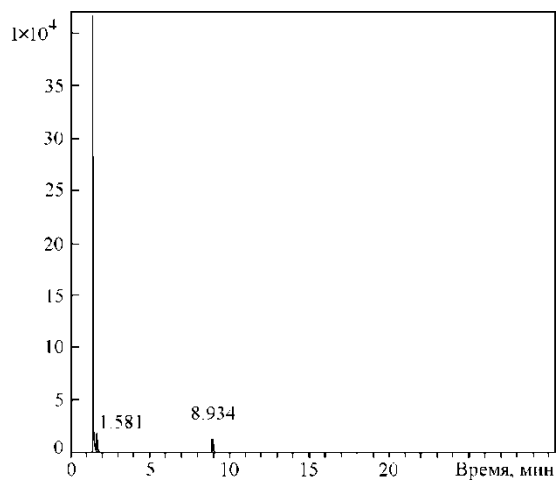


Рис. 1. Хроматограмма образца ДСП-78

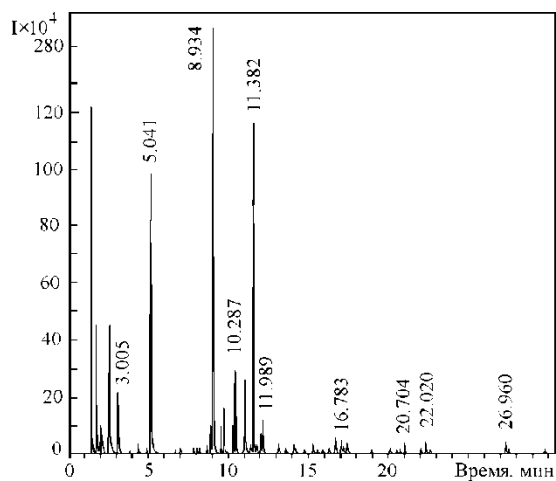


Рис. 2. Хроматограмма образца ДСП-79

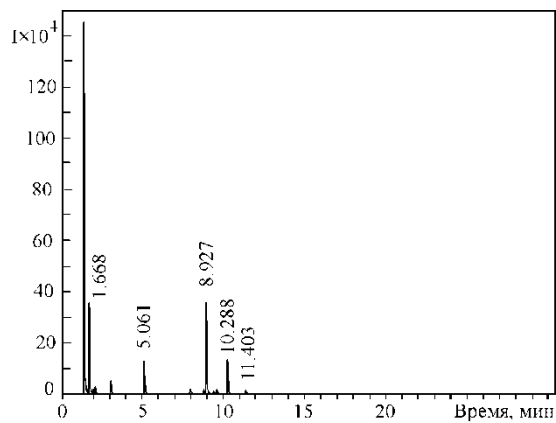


Рис. 3. Хроматограмма образца ДСП-87

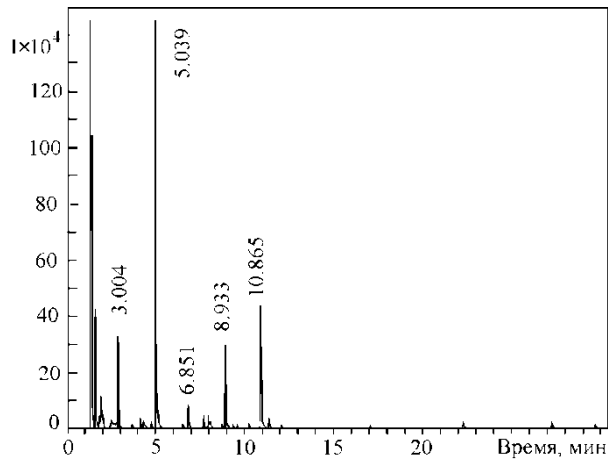


Рис. 4. Хроматограмма образца ДСП-90

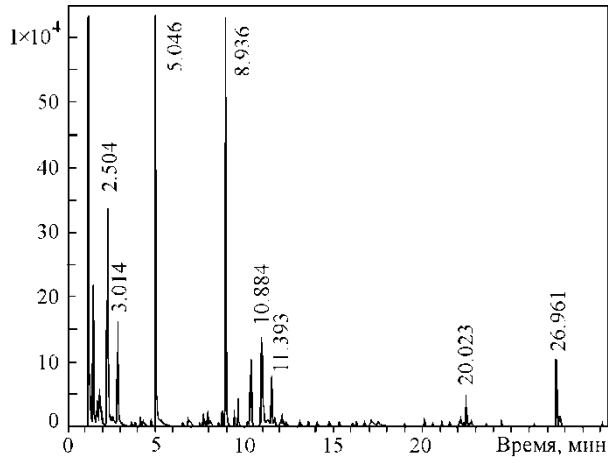


Рис. 5. Хроматограмма образца ДСП-93

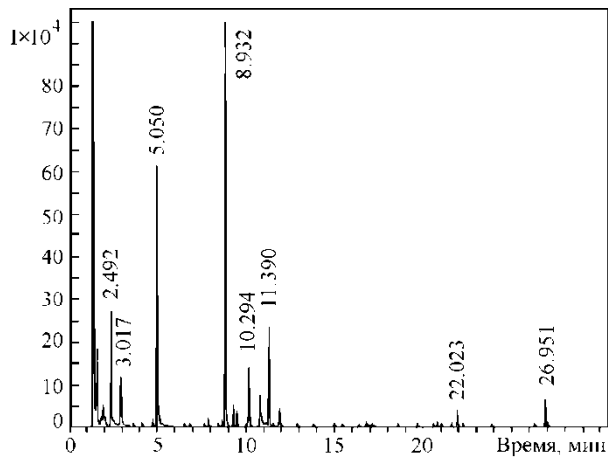


Рис. 6. Хроматограмма образца ДСП-99

Результаты парофазного ГХ – МС анализа образцов ДСП

Время удерживания, мин	Компонент	Интегральная интенсивность, $\times 10^6$					
		ДСП-78	ДСП-79	ДСП-87	ДСП-90	ДСП-93	ДСП-99
1,581	Этанол	0,1	–	0,8	–	1,9	1,5
1,684	Ацетон	0,4	15,48	5,6	14,9	7,6	6,6
1,866	2-метилпропаналь	–	–	0,1	–	–	–
1,931	Альфа-метил-акролеин	–	1,2	0,2	1,7	1,4	1,2
2,096	2-метилфуран	–	1,1	0,2	3,2	1,5	1,4
2,535	Уксусная кислота	–	17,7	1,4	1,7	11,3	9,4
3,005	Пентаналь	–	6,8	–	12,4	5,5	3,8
4,272	Толуол	–	1,1	5,7	–	0,4	–
4,357	Пентанол-1	–	–	–	1,5	–	–
4,828	2-пропилфуран	–	–	–	0,6	–	–
5,041	Гексаналь	–	30,1	–	45,8	24,8	20,2
6,621	3,5,5-триметил-2-циклопентен-1-он	–	–	–	0,6	0,8	–
6,877	2-метиленгексаналь	–	0,6	–	3,2	–	–
6,993	1,3-диметилбензол	–	0,5	–	–	–	–
7,722	2-бутилфуран	–	0,7	–	1,6	–	–
8,041	Гептаналь	–	0,6	–	1,6	0,5	–
8,540	1,1,7-триметилцикло-(2,2,1,0-(2,6))-гептан	–	0,5	–	–	–	0,2
8,749	5-изопропил-2-метилбидикло-(3.1.0.) гекс-2-ен	–	2,5	0,2	0,4	0,6	0,4
8,934	L-альфа-(+)-пинен	0,4	103,4	9,1	7,5	17,9	48,2
9,090	2-метил-5-изопропенилфуран	–	–	–	0,3	–	–
9,387	2,2-диметил-3-метиленнорборнан	–	2,6	0,2	0,3	0,6	1,2
9,585	Вербенен	–	3,4	0,3	0,4	1,1	0,8
10,113	P-мента-1,3,8-триен	–	–	–	–	0,2	–

Продолжение таблицы

Время удерживания, мин	Компонент	Интегральная интенсивность, $\times 10^6$					
		ДСП-78	ДСП-79	ДСП-87	ДСП-90	ДСП-93	ДСП-99
10,121	Цимол	–	2,6	–	–	–	0,2
10,223	Сабинен	–	2,4	–	0,5	0,5	0,4
10,287	(-) бета-L-пинен	–	7,8	3,3	0,5	2,8	3,7
10,861	2-пентилфуран	–	9,3	–	15,1	6,2	4,5
11,234	Мента-1,4,8-триен	–	0,8	–	–	–	–
11,382	(+)-3-карен	–	29,1	0,4	0,9	2,1	6,7
11,609	Альфа-терпинен	–	0,6	–	–	0,1	–
11,874	p	–	1,4	–	–	0,2	–
11,989	(+)-альфа-лимонен	–	3,4	–	0,3	0,6	1,2
12,966	Гамма-терпинен	–	0,8	–	–	0,2	–
13,886	Терпинолен	–	0,8	–	–	–	–
15,043	Альфа-камфолен-альдегид	–	0,54	–	–	–	–
15,547	(-)-камфора	–	–	–	–	–	0,1
16,435	1-изопропил-4-метил-3-циклогексенол-1	–	1,1	–	–	0,3	–
16,783	2-(4-метил-3-циклогексенол-1)-2-пропанол	–	1,9	–	–	–	–
16,873	Миртеналь	–	1,4	–	–	–	–
16,901	Альфа-фенчен	–	–	–	–	–	1,0
17,183	4,6,6-триметил-бицикло (3.1.1) гепт-3-ен-2-он	–	0,8	–	–	–	–
19,798	(-)-копаен	–	0,7	–	–	–	0,1
20,223	(+)-копаен	–	0,2	–	–	–	–
20,445	(-)-синуларен	–	0,1	–	–	–	–
20,704	(+)-лонгифален	–	0,7	–	–	0,1	0,1
20,891	4,11,11-триметил-8-метилен-бицикло-(7.2.0)-ундека-3-ен	–	–	–	–	0,1	0,3
21,111	Бергамотен	–	–	–	–	0,1	0,3
21,698	Гамма-аморфен	–	0,4	–	–	0,3	0,3

Окончание таблицы

Время удер- живания, мин	Компонент	Интегральная интенсивность, $\times 10^6$					
		ДСП-78	ДСП-79	ДСП-87	ДСП-90	ДСП-93	ДСП-99
22,020	Альфа-мууролен	–	1,4	–	0,7	1,3	0,9
22,225	Каларен	–	0,1	–	–	0,1	–
22,330	(+)-дельта- кадинен	–	0,2	–	–	0,3	
26,960	(+)-цеибрен	–	0,7		0,7	2,0	1,5
29,362	тетракозан	–	0,5	–	0,7	–	–
30,243	Пентакозан		–	–	0,6	–	
–	Неидентифи- цированные ком- поненты		3,7	0,8	8,8	2,7	2,4

Анализ данных, полученных при исследовании древесно-волоконистых плит, изготовленных по данной технологии при помощи композиционного состава из карбаминоформальдегидной смолы (КФС) и раствора полиакриламида (ПАА), показал, что они менее токсичны по сравнению с получаемой в промышленности ДСП. Таким образом, применение раствора полиакриламида при изготовлении ДСП уменьшает токсичность материала, изготовленного по промышленной технологии с применением в качестве связующего только карбаминоформальдегидной смолы.

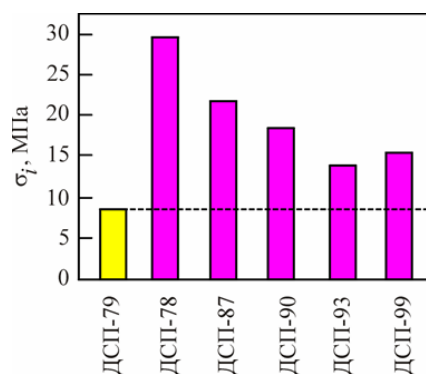


Рис. 7. Модули упругости при изгибе исследуемых пластин ДСП

Результаты механических испытаний приведены на рис. 7. На приведенной диаграмме видно, что наименьшим значением модуля упругости при изгибе обладает контрольная пластина ДСП-79, а наибольшим значением образец ДСП-78.

Результаты механических испытаний приведены на рис. 7. На приведенной диаграмме видно, что наименьшим значением модуля упругости при изгибе обладает контрольная пластина ДСП-79, а наибольшим значением образец ДСП-78.

Заключение

Таким образом, результаты проведенных испытаний показали, что наименьшим количеством выделяющихся компонентов в газовой фазе обладает образец ДСП-78. Для образца ДСП-79 характерно наибольшее, в сравнении с другими образцами ДСП, содержание выделяющихся компонентов. Компонентный состав остальных образцов: ДСП-87, ДСП-90, ДСП-93, ДСП-99 – за-

нимает промежуточное положение в части содержания выделяющихся соединений между образцами ДСП-78 и ДСП-79.

Относительно газовыделения все исследуемые образцы ДСП в целом удовлетворяют требованиям СанПин 6027 А-91 «Санитарные правила по применению полимерных материалов в строительстве и производстве мебели. Гигиенические требования» и МУ 2.1.2.1829-04 «Санитарно-гигиеническая оценка полимерных и полимерсодержащих строительных материалов и конструкций, предназначенных для применения в строительстве жилых, общественных и промышленных зданий» и могут быть рекомендованы к внедрению в реальное производство.

Таким образом, в полном соответствии с универсальной экологической парадигмой в значительной мере решена одна из сложнейших задач производства древесно-стружечных плит и других изделий на основе карбамидоформальдегидной смолы по сокращению выделений фенола и других токсичных веществ в окружающую среду при их производстве и эксплуатации.

При этом изготавливаемые изделия не ухудшают своих эксплуатационных характеристик и полностью отвечают критериям, предъявляемым к современным строительным материалам, таким как технологическая доступность и эффективность; экологическая безопасность и природная сбалансированность; ресурсо- и энергосбережение и экономическая целесообразность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шалашов А.П., Стрелков В.П. Перспективы производства древесных плит. Проблемы экологической безопасности древесно-плитной продукции // *Древесные плиты: теория и практика: сб. докл. 15-й Междунар. науч.-практ. конф.* Балабаново: ВНИИДРЕВ, 2012. С. 3–17.
2. Перминова Д.А., Мальков В.С., Курзина И.Л., Бабушкина Т.Б. Древесные композиционные материалы на основе карбамидоформальдегидных смол, модифицированных гликолурилом // *Вестник Томского государственного университета.* 2015. № 391. С. 238–241.
3. Пат. 2286356 Российская Федерация. МПК C08G12/12, C08G12/40. Способ получения карбамидоформальдегидных смол / Н.М. Романов, С.Н. Соколова. ООО «ДОК-ПЛИТ». – № 20004128968/04; заявлено 10.03.2006; опубл. 27.10.2006.
4. Шварцман Г.М., Щедро Д.А. Производство древесно-стружечных плит. М.: Лесная промышленность, 1987. 320 с.
5. Пат. 2422267 Российская Федерация. Способ изготовления нетоксичных древесно-стружечных плит / В.Е. Цветков, Т.Н. Карпова. Опубл. 27.06.2011.
6. Пат. №2422267 Российская Федерация от 15.04.2010. Клеевая композиция на основе карбамидоформальдегидной смолы и раствора полиакриломида для изготовления древесных материалов / В.С. Пикулев. Опубл. 27.06.2011, МПК B27N3/02, C08L97/02).
7. Wiley Registry of Mass Spectral Data, 2009, 9th electronic ed.

REFERENCES

1. Shalashov A.P., Strelkov. P. Perspektivy proizvodstva drevesnykh plit. Problemy ekologicheskoi bezopasnosti drevesno-plitnoi produktsii [Chipboard production prospects. Problems of ecological safety of wood products]. *Drevesnye plity: teoriya i praktika: sb. dokl. 15-i Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. Balabanovo: VNIIDREV (Proc. 15th Int. Sci. Conf. 'Chipboards: Theory and Practice')*. Balabanovo: VNIIDREV, 2012. Pp. 3–17. (rus)
2. Perminov D.A., Fry B.S., Kurzina I.L., Babushkina T.B. Drevesnye kompozitsionnye materialy na osnove karbamidoformal'degidnykh smol, modifitsirovannykh glikolurilom [Wood compo-

- site materials based on urea-formaldehyde resins, modified with glycoluril]. *Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo Universiteta*. 2015. No. 391. Pp. 238–241. (rus)
3. *Romanov N.M., Sokolova S.N.* Sposob polucheniya karbamidoformal'degidnykh smol [A method for producing urea-formaldehyde resins]. Pat. Rus. Fed. N 2286356, 2006. (rus)
 4. *Shvartsman G.M., Shchedro D.A.* Proizvodstvo drevesno-struzhechnykh plit [Chipboard production]. Moscow: Lesnaya promyshlennost', 1987. 320 p. (rus)
 5. *Tsvetkov V.E., Karpova T.N.* Pat. Rus. Fed. N 2422267, 2011 (rus)
 6. *Pikulev V.S.* Pat. Rus. Fed. N 2422267, 2011. (rus)
 7. *Wiley Registry of Mass Spectral Data*, 2009, 9th electronic ed.

Сведения об авторах

Пикулев Вячеслав Сергеевич, инженер, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, kaftan.pik@mail.ru

Саркисов Юрий Сергеевич, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, sarkisov@tsuab.ru

Горленко Николай Петрович, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, gorlen52@mail.ru

Клопотов Анатолий Анатольевич, докт. физ.-мат. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, klopotovaa@tsuab.ru

Рахманова Ирина Анатольевна, ст. преподаватель, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, ir9039508837@yandex.ru

Authors Details

Vecheslav S. Pikulev, Engineer, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, kaftan.pik@mail.ru

Yuri S. Sarkisov, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, sarkisov@tsuab.ru

Nikolay P. Gorlenko, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia gorlen52@mail.ru

Anatoliy A. Klopotov, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia klopotovaa@tsuab.ru

Irina A. Rahmanova, Senior Lecturer, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia ir9039508837@yandex