

10. РЕСУРСООЩАДНІ ТА ЕКОЛОГОБЕЗПЕЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ДЕРЕВООБРОБКИ

УДК 674.093.26

П.А. БЕХТА¹, Р.Г. САЛАБАЙ², І.І. САЛАБАЙ³, Г.В. НОЩЕНКО⁴

ВЛАСТИВОСТІ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ КЛЕЇВ НАПОВНЕНИХ ДЕРЕВИННИМ ВОЛОКНИСТИМ ШЛАМОМ

З метою покращення властивостей карбамідоформальдегідних клеїв їх наповнювали деревинним волокнистим шламом. Під час досліджень використано: сухий подрібнений деревинний волокнистий шлам з розміром частинок менше 0,2 мм і вологістю 10%; смолу КФ-МТ; амоній хлорид; березовий луцений шпон товщиною 1,5 мм і вологістю 6%. Визначено властивості й хімічний склад шламу. Якість клеїв оцінено за: умовною в'язкістю, концентрацією, часом затвердіння, концентрацією водневих іонів, життєздатністю і масовою часткою вільного формальдегіду в клейових композиціях з різною кількістю шламу, а також межею міцності на зріз фанери, виготовленої на їх основі. Проведені дослідження підтверджують можливість використання деревинного волокнистого шламу як наповнювача клеїв для виготовлення фанери, причому його додавання призводить до суттєвого зменшення (в 1,5–2,5 рази) масової частки вільного формальдегіду в клеї.

Ключові слова: *клейова композиція, деревинний волокнистий шлам, властивості клеїв, межа міцності фанери на зріз*

Вступ. Фанеру, порівняно з іншими деревинними композиційними матеріалами, завдяки високим механічним і експлуатаційним властивостям широко застосовують у різних галузях промисловості. Якість фанери залежить від породи і властивостей деревини, з якої вона виготовлена, товщини шпону, виду застосовуваного клею, режимів склеювання тощо [1, 2]. Міцність склеювання листів шпону характеризують межа міцності під час сколювання по клейовому шару або межа міцності фанери на зріз [3]. Ці показники є одними з основних, за якими оцінюють якість фанери, а також і якість клейового з'єднання та здатність клейової композиції склеювати.

Для отримання міцного клейового з'єднання потрібно домагатися, щоб деревина була добре змочена клеєм і утворився тонкий, однорідний за товщиною і суцільний клейовий шар, в якому відсутні або зведені до мінімуму внутрішні напруження [1]. Внутрішні напруження у клейовому з'єднанні

можуть бути спричинені всиханням клею, зміною вологості деревини та її лінійних розмірів, а також відмінністю термічних коефіцієнтів клею і склеюваного матеріалу. Зокрема, карбамідоформальдегідні клеї, які широко використовують у виробництві фанери, мають значну величину всихання. Для зменшення внутрішніх напружень у клейовому шарі, а також для зменшення витрати смоли і, відповідно, собівартості матеріалу, використовують різноманітні наповнювачі. Наповнення клейових композицій є одним з найпоширеніших способів модифікування клеїв. Введення наповнювача у клей покращує фізико-механічні, технологічні та експлуатаційні властивості клею. Зокрема, з'являються можливості: впливати на в'язкість клею, особливо за низької концентрації; зменшувати глибину проникнення клею у деревину і запобігати його просочуванню на зовнішні поверхні листів фанери; зменшувати різницю термічних коефіцієнтів лінійного розширення клею і деревини;

¹ БЕХТА Павло Антонович – дійсний член Лісівничої академії наук України, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технологій деревинних композиційних матеріалів, целюлози та паперу, Національний лісотехнічний університет України, м. Львів, Україна. Тел.: 032-238-44-99, 032-237-89-05. E-mail: bekhta@ukr.net

² САЛАБАЙ Роман Григорович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технологій деревинних композиційних матеріалів, целюлози та паперу, Національний лісотехнічний університет України, м. Львів, Україна. Тел.: 032-238-44-99. E-mail: roman_salabay@ukr.net

³ САЛАБАЙ Ірина Іванівна – асистент кафедри технологій деревинних композиційних матеріалів, целюлози та паперу, Національний лісотехнічний університет України, м. Львів, Україна. Тел.: 032-238-44-99. E-mail: iryna_salabay@ukr.net

⁴ НОЩЕНКО Григорій Володимирович – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри хімії, Національний лісотехнічний університет України, м. Львів, Україна. Тел.: 032-239-27-84. E-mail: noschenkog@ukr.net

сприяти рівномірному розподілу напружень у клейовому шарі; знижувати величину всихання клею; зменшувати вплив зміни товщини клейового шару на міцність клейового з'єднання; підвищувати розривну міцність затверділого клею тощо [1]. Таким чином, модифікування клейових композицій дає змогу отримувати багатокomпонентні клеї, які мають широкий діапазон властивостей.

Для наповнення клейових композицій на основі карбамідоформальдегідних смол найчастіше застосовують деревинне або житнє борошно, однак, додавання таких наповнювачів збільшує собівартість матеріалу та й використовувати їх можна за іншими цільовими призначеннями – у харчовій промисловості, тваринництві тощо. Тому пошук нових речовин для модифікування клеїв є досить актуальним, насамперед, залучення для цього невикористовуваних відходів виробництв, зокрема, деревинного волокнистого шламу.

Волокнистий шлам – це неминучі відходи обігових вод виробництва волокнистих плит (ВП) мокрим способом. Процес листоутворення ВП починається в реєстровій частині відливної машини. Потік волокнистої маси, що надходить на сітку, в міру зневоднення перетворюється в шар осілих волокон. Одночасно з утворенням шару на сітці відбувається виведення через його пори води [4]. Після вільного стікання води через сітку на реєстровій частині відливної машини подальше зневоднення волокнистої маси і створення структури волокнистого килиму здійснюється примусово на відсмоктувальній частині відливної машини. Певна частина дрібних волокон проходить крізь сітку разом з водою. Далі волокнистий килим ущільнюється, в процесі чого з нього знову вилучається деяка частина води. Ці води утворюють надлишкові технічні стоки обігових вод, які скеровуються на відстоювання. Нагромаджена маса (волокнистий шлам) не знаходить повторного використання і вивозиться на звалище.

Найважливішою складовою частиною екологічної політики деревопереробних підприємств, які виготовляють ВП мокрим способом, поряд із скороченням промислових відходів є їх утилізація. Це особливо стосується деревинних волокон, які домінують у стічних водах цього виробництва [4]. Наявність деревинних волокон у промислових стоках погіршує роботу комплексу очисних споруд підприємств. Утилізація деревинних відходів дасть змогу знизити забруднення біосфери, підвищити ефективність виробництва продукції, зберегти лісові масиви.

З метою зменшення собівартості клейової композиції і, відповідно, готової продукції, та вирішення проблеми використання відходів виробництва, проведені пошукові дослідження, які підтверджують можливість використання деревинного волокнистого шламу як альтернативного наповнювача клейових композицій для виготовлення фанери [5, 6]. Однак, відсутня достатня інформація про хімічний

склад шламу і його властивості, а також вплив його на властивості карбамідоформальдегідних клеїв.

Тому *метою дослідження* було вивчити властивості карбамідоформальдегідних клеїв, наповнених деревинним волокнистим шламом, на підставі його характеристик і хімічного складу.

Матеріали та методика. Під час досліджень використано: сухий подрібнений деревинний волокнистий шлам вологістю 10%; карбамідоформальдегідну смолу КФ-МТ; амоній хлорид; березовий луцений шпон товщиною 1,5 мм і вологістю 6%. Волокнистий шлам відбирали з відстійника, висували у сушильній камері, подрібнювали на кульовому млині, просіювали на ситоаналізаторі та використовували у вигляді порошку темно-коричневого кольору з розміром частинок менше 0,2 мм.

Перед дослідженням властивостей клейових композицій визначали властивості (вологість і концентрацію водневих іонів) та хімічний склад деревинного волокнистого шламу.

Вологість визначено сушильно-ваговим методом з використанням електронної лабораторної ваги AD 2000 та сушильної шафи SNOL 67/350. *Концентрацію водневих іонів* (рН) встановлено методом визначення концентрації водневих іонів водної суспензії з допомогою рН-метра лабораторного типу рН-150МА.

Визначення зольності деревинного волокнистого шламу та вмісту органічних сполук у ньому здійснено згідно з методиками, які використовують під час аналізу хімічного складу деревини [7]. Спочатку шлам екстрагували органічним розчинником, далі гарячою водою і визначали вміст екстрактивних речовин, після чого визначали його зольність та вміст лігніну і холоцелюлози. Визначення *вмісту смолистих екстрактивних речовин* здійснено екстракцією волокнистого шламу в апараті Сокслета сумішшю бензену та 96%-го етилового спирту в об'ємному співвідношенні 2 : 1. *Вміст водорозчинних екстрактивних речовин*, розчинних у гарячій воді, визначено за різницею маси абсолютно сухих вихідних речовин та отриманого сухого залишку і віднесено до маси абсолютно сухого шламу. *Вміст золи* визначено як залишок після прожарювання шламу у муфельній печі за температури $575 \pm 25^\circ\text{C}$. Для визначення *вмісту лігніну* у волокнистому шламі використано метод Джайме-Кнолле-Раппа [7]. *Вміст холоцелюлози* у волокнистому шламі розраховано як залишок після видалення з нього екстрактивних речовин і лігніну.

Для склеювання тришарової фанери використано клеї на основі карбамідоформальдегідної смоли з додаванням деревинного волокнистого шламу як наповнювача з розрахунку 1; 2; 3; 4 мас. ч. на 100 мас. ч. смоли та амонію хлориду як затверджувача з розрахунку 1 мас. ч. на 100 мас. ч. смоли у вигляді 20%-го водного розчину. Методичну сітку експериментів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Методична сітка експериментальних досліджень властивостей клейових композицій

| Завдання дослідження | Сталі фактори | | Змінний фактор | | Вихідні параметри |
|--|------------------------------------|-------------------------------|--|------------------|--|
| | Найменування | Значення | Найменування | Значення | |
| Встановити вплив вмісту наповнювача на властивості клеїв та міцність клейового з'єднання | Вид смоли | КФ-МТ | Вміст наповнювача, мас. ч. / 100 мас. ч. смоли | 1 2 3 4 | Умовна в'язкість, с |
| | Вид наповнювача | волокнистий шлам | | | Концентрація, % |
| | Стан наповнювача | сухий, подрібнений | | | Час затвердіння, с |
| | Вид затверджувача | амоній хлорид | | | Показник рН |
| | Кількість затверджувача | 1 мас. ч. / 100 мас. ч. смоли | | | Життєздатність клею, год |
| | Концентрація розчину затверджувача | 20 % | | | Масова частка вільного формальдегіду в клеї, % |
| | Витрата клею | 130 г/м ² | | | Межа міцності фанери на зріз після вимочування впродовж 24 год., МПа |
| | Тиск пресування | 1,8 МПа | | | |
| | Температура пресування | 130 °С | | | |
| | Тривалість пресування | 3 хв | | | |

Клейові композиції оцінено за такими основними показниками властивостей: умовна в'язкість, концентрація (масова частка сухого залишку), час затвердіння (час желатинизації за 100 °С), концентрація водневих іонів (рН) і життєздатність клею (час желатинизації за 20 °С), масова частка вільного формальдегіду (показник, що характеризує токсичність клею) та межа міцності фанери на зріз (показник, що характеризує якість склеювання). Також аналізували властивості клеїв без наповнювача. Властивості клеїв визначено згідно з методиками на карбамідоформальдегідні смоли, які застосовують у виробництві фанери [1].

Масову частку вільного формальдегіду визначено методом потенціометричного титрування у відсотках як відношення добутку маси вільного формальдегіду, що відповідає 1 см³ розчину лугу концентрацією 0,1 моль/дм³ і різниці об'ємів розчину гідроокису калію концентрацією 0,1 моль/дм³, витрачених на титрування відповідно контрольного та випробуваного розчину до маси наважки смоли чи клею.

Межу міцності фанери на зріз визначено згідно із стандартами ДСТУ EN 314-1:2003 і ДСТУ EN 314-2:2006 (клас з'єднання 1) [8, 9].

Результати та обговорення. Оскільки волокнистий шлам – відходи з деревини, то вміст органічних сполук у ньому повинен бути близьким до вмісту органічних сполук у деревині. Проте, можна припустити, що в процесі відокремлення розщеплених волокон з волокнистої маси на відливній машині та під час зберігання в басейні, у волокнистому шламі може змінитися співвідношення органічних і мінеральних речовин.

Відносна вологість волокнистого шламу становила 9,7%, абсолютна вологість – 10,7%. Концентрація водневих іонів (рН) у водній суспензії волокнистого шламу (10 г шламу на 90 мл дистильованої води) – 4,18. Отримані результати щодо вмісту спо-

лук у деревинному волокнистому шламі від сухої маси наведено у табл. 2.

Встановлено, що у зразках деревинного волокнистого шламу вміст холоцелюлози приблизно у півтора раза менший, ніж у середньому в деревині. Вміст лігніну, навпаки, виявився більшим у півтора раза за очікуваний, вміст смолистих екстрактивних речовин – більшим у кілька разів, а вміст золи – на порядок більшим порівняно з їх усередненим вмістом у деревині.

Таблиця 2

Вміст сполук у деревинному волокнистому шламі та деревині

| Сполука | Вміст сполук, % від сухої маси, у: | | |
|------------------------------------|------------------------------------|---------------|----------------|
| | волокнистому шламі | деревині | |
| | | хвойних порід | листяних порід |
| Холоцелюлоза | 40,5 | 70-75 [7] | 72-79 [7] |
| Лігнін | 40,1 | 28-30 [7] | 20-24 [7] |
| Смолисті екстрактивні речовини | 9,64 | 0,9-2,4 [10] | 0,3-3,0 [10] |
| Водорозчинні екстрактивні речовини | 2,1 | 0,6-5,1 [10] | 0,5-2,2 [10] |
| Зольність | 7,66 | 0,2-1,0 [10] | 0,2-0,5 [10] |

Значну відмінність у хімічному складі досліджених зразків волокнистого шламу, порівняно з хімічним складом деревини, можна пояснити тим, що під час зберігання у басейнах для відстоювання, частинки шламу могли піддаватися дії мікроорганізмів, що руйнують деревину. Адже відомо, що у вологому середовищі деревину можуть уражувати мікроорганізми, які руйнують як холоцелюлозу, так і лігнін [11, 12]. На користь цього міркування свідчить дещо підвищена кислотність водної суспензії шламу, яка може бути зумовлена присутністю органічних кис-

лот, що утворилися внаслідок життєдіяльності мікроорганізмів у басейнах для відстоювання.

Збільшення вмісту екстрактивних речовин є наслідком зменшення вмісту холоцелюлози, оскільки дія мікроорганізмів спрямована на перетворення макромолекулярних компонентів деревини в низькомолекулярні, які можуть розчинятися у воді або органічних розчинниках [11, 12].

Висока зольність зразків шламу, ймовірно, зумовлена здатністю деревини адсорбувати розчинені у природній воді мінеральні солі [13] та механічним потраплянням частинок пилу, піску, мулу, абразивних матеріалів тощо.

Отримані результати дають змогу припускати, що зміни у хімічному складі деревинного волокни-

стого шламу, порівняно з хімічним складом деревини, не є перешкодою для його використання як наповнювача до карбамідоформальдегідних смол у виробництві фанери. Більше того, літературні джерела свідчать, що лігнін і формальдегід зв'язуються між собою [14]. Тому варто очікувати, що завдяки високому вмісту лігніну, додавання волокнистого шламу до клейової композиції для виготовлення фанери призведе до зменшення масової частки вільного формальдегіду в клейовій композиції і, відповідно, у готовому матеріалі.

Отримані результати щодо основних показників властивостей смоли та модифікованих клейових композицій наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Показники властивостей смоли та клейових композицій

| Властивість | Смола КФ-МТ | Клейові композиції* з додаванням волокнистого шламу з розрахунку, мас. ч. / 100 мас. ч. смоли | | | | |
|---|-------------|---|-------|-------|-------|-------|
| | | - | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Умовна в'язкість, с | 67 | 49 | 78 | 97 | 156 | 191 |
| Концентрація, % | 63,2 | 60,4 | 60,9 | 61,5 | 61,9 | 62,6 |
| Час затвердіння, с | - | 72,7 | 62,3 | 61,5 | 60,3 | 58,5 |
| Концентрація водневих іонів, рН | 8,40 | 6,23 | 6,44 | 6,35 | 6,14 | 5,91 |
| Життєздатність, год | більше 8 | | | | | |
| Масова частка вільного формальдегіду, % | 0,159 | 0,150 | 0,104 | 0,081 | 0,069 | 0,059 |
| Межа міцності фанери на зріз після вимочування у воді впродовж 24 год., МПа | - | 2,64 | 2,45 | 2,36 | 2,23 | 2,19 |

* Клейові композиції готували з додаванням як затверджувача 20%-го водного розчину амонію хлориду з розрахунку 1 мас. ч. /100 мас. ч. смоли та деревинного волокнистого шламу як наповнювача.

З'ясовано, що у разі додавання 1 мас. ч. деревинного волокнистого шламу концентрація водневих іонів клею стає дещо більшою, ніж клею без наповнювача, а час затвердіння клею зменшується на 10 с (рис. 1). Надалі поступове збільшення "кислого" шламу (рН = 4,18) на 1 мас. ч. зменшує концентрацію водневих іонів клею на 1,5-3,5% і скорочує час його затвердіння на 1-2 с. Вміст волокнистого шламу практично не змінює концентрацію, але суттєво впливає на умовну в'язкість клею (рис. 1), аналогічно впливу додавання інших органічних наповнювачів [6]. У разі додавання двох і більше масових частин шламу значення в'язкості стрімко зростає, клей стає гущішим. Збільшення шламу на 1 мас. ч. призводить до збільшення умовної в'язкості досліджуваних клеїв у середньому в 1,2-1,6 рази. Проте, умовна в'язкість наповнених карбамідоформальдегідних клеїв шламом у діапазоні від 1 до 3 мас. ч. відповідає встановленим нормативам [1]. Аналогічну зміну в'язкості спостережено у разі додавання до фенолоформальдегідних клеїв різних видів лігнінів [15] та інших органічних лігноцелюлозних наповнювачів [6]. Робоча життєздатність клею у разі додавання волокнистого шламу з розрахунку до 4 мас.ч./100 мас. ч. смоли становить більше 8 год, тобто більше від нормативної величини [1].

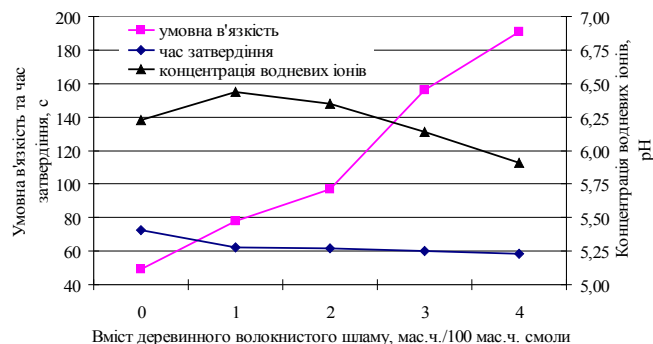


Рис. 1. Вплив вмісту волокнистого шламу на умовну в'язкість, час затвердіння та концентрацію водневих іонів (рН) клею

Масова частка вільного формальдегіду в розроблених клейових композиціях є значно меншою, ніж у смолі, яку використовували, що робить їх менш токсичними. Під час додавання 1 мас. ч. шламу масова частка вільного формальдегіду зменшується майже в 1,5 раза, у разі додавання 2-3 мас. ч. – в 1,8-2,2 рази, а в разі додавання 4 мас. ч. – більш ніж у 2,5 раза порівняно з клеєм без наповнювача (рис. 2). Це підтверджує припущення, що лігнін і формальдегід зв'язуються між собою. Подібний вплив спостережено під час додавання інших деревинних наповнювачів до карбамідоформальдегідної смоли

[16]. В той час як введення різних видів лігнінів до фенолоформальдегідних клеїв не впливає на вміст у них вільних продуктів, які залишаються на рівні вимог стандарту [15].

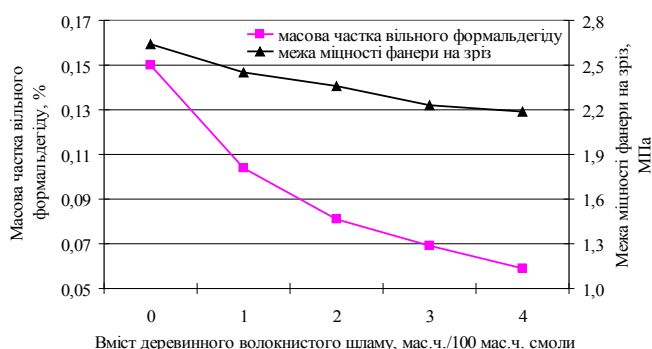


Рис. 2. Вплив вмісту волокнистого шламу на масову частку вільного формальдегіду в клеї та межу міцності фанери на зріз

У разі додавання волокнистого шламу до клеїв спостережено незначне зменшення міцності фанери на зріз (у середньому на 2-7%), що й так значно перевищує (у 2,2-2,5 рази) нормативну величину міцності (1 МПа) [9]. Унаслідок збільшення в'язкості можливе погіршення змочувальної здатності клею, що може призвести до зменшення площі контакту, відсутності суцільного клейового шару і зменшення міцності клейового з'єднання [1, 2].

Висновки. За результатами досліджень властивостей та хімічного складу деревинного волокнистого шламу з'ясовано, що він має кислу природу, а вміст сполук у ньому відрізняється від хімічного складу деревини. Зокрема, вміст холоцелюлози у шламї приблизно у півтора рази менший, а вміст лігніну – у півтора рази більший, вміст смолистих екстрактивних речовин – у кілька разів більший, вміст золи – приблизно на порядок більший, порівняно з їхнім вмістом у деревині.

Встановлено, що додавання сухого волокнистого шламу як наповнювача до карбамідоформальдегідних клеїв дещо зменшує концентрацію водневих іонів і час затвердіння, практично не змінює концентрацію, але збільшує умовну в'язкість клею, не перевищуючи допустимих нормативних значень.

Крім того, наповнення карбамідоформальдегідних клеїв деревинним волокнистим шламом дає змогу одержувати малотоксичні клеї. Зокрема, встановлено, що масова частка вільного формальдегіду в клеї у разі додавання 2-3 мас.ч. шламу зменшується в 1,8-2,2 рази. При цьому, міцність на зріз фанери, виготовленої з використанням наповнених шламом клеїв, відповідає вимогам чинного стандарту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бехта П.А. Виробництво фанери : підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / Бехта П.А. – К.: Основа, 2003. – 320 с.

2. Куликов В.А. Производство фанеры : учеб. пособие [для студ. высш. учеб. завед.] / Куликов В.А. – М.: Лесн. пром-сть, 1976. – 368 с.

3. Бехта П.А. Вплив методів випробування фанери на межу її міцності на сколювання / П.А. Бехта, Р.Г. Салабай, І.І. Салабай // Наук. праці Лісівничої акад. наук України: зб. наук. праць. – 2011. – Вип. 9. – С. 200-205.

4. Бехта П.А. Технологія деревинноволокнистих плит : навч. посібник [для студ. вищ. навч. закл.] / П.А. Бехта, В.К. Онисько. – Львів: ІЗМН, 1997. – 136 с.

5. Салабай І.І. Властивості клейових композицій з використанням відходів виробництва волокнистих плит / І.І. Салабай // Вісник Харків. нац. техн. ун-ту сільського господарства ім. П. Василенка: зб. наук. праць. – 2014. – Вип. 147. – С. 112-116.

6. Салабай І.І. Модифікування клеїв лігноцелюлозними відходами у виробництві деревинних композитів / Тези доповідей V Міжнарод. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. // І.І. Салабай. – К.: Нац. техн. ун-т України «Київ. політехн. інститут», 2014. – С. 67-69.

7. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, В.П. Щеголев, Г.Л. Аким [и др.]; под ред. В.М. Никитина. – М.: Лесн. пром-сть, 1963. – 411 с.

8. Фанера. Якість з'єднання. Частина 1. Методи випробування (EN 314-1:1993, IDT) ДСТУ EN 314-1:2003 – [Чинний від 2004-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – IV, 8 с. – (Національний стандарт України).

9. Фанера. Якість з'єднання. Частина 2. Технічні вимоги (EN 314-2:1993, IDT) ДСТУ EN 314-2:2006 – [Чинний від 2007-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – IV, 4 с. – (Національний стандарт України).

10. Уголев Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения : учебник [для студ. высш. учеб. завед.]; 2-е изд., перераб. и дополн. / Уголев Б.Н. – М.: Лесн. пром-сть, 1986. – 368 с.

11. Pandey K.K. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi / K.K. Pandey, A.J. Pitman // International Biodeterioration & Biodegradation, 52 (3). – 2003. – P. 151-160.

12. Tomak E. D. Changes in chemical composition of decayed Scots pine and beech wood / E. D. Tomak // Science and Engineering of Composite Materials, 21 (4). – 2014. – P. 589-595.

13. Pingping Su Metal ion sorption to birch and spruce wood / Pingping Su, Kim Granholm, Andrey Pranovich, Leo Harju, Bjarne Holmbom, Ari Ivaska // BioResources, Vol 7, No 2. – 2012. – P. 2141-2155.

14. Van Der Klashorst G. H. Polymerization of lignin model compounds with formaldehyde in acidic aqueous medium / G. H. Van Der Klashorst, H.F. Strauss // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol 24, Issue 9. – 1986. – P. 2143-2169.

15. Доронин Ю.Г. Синтетические смолы в деревообработке [Текст] / Ю.Г. Доронин, С.Н. Мирош-

ниченко, М.М. Свиткина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Лесн. пром-сть, 1987. – 224 с.

16. Лавлинская О.В. Отходы деревообрабатывающей промышленности в составе клеевых композиций для производства клееных слоистых материалов / О.В. Лавлинская, Т.Л. Ищенко // Сборник научных трудов по материалам международной научно-технической конференции “Актуальные проблемы фундаментальных исследований воспроизводства и переработки природных полимеров”. – № 2 часть 1 (7-1). – Воронеж: ВГЛТА, 2014. – С. 258-263.

*П.А. Бэхта, Р.Г. Салабай,
И.И. Салабай, Г.В. Нощенко*

СВОЙСТВА КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ КЛЕЕВ НАПОЛНЕННЫХ ДРЕВЕСНЫМ ВОЛОКНИСТЫМ ШЛАМОМ

С целью улучшения свойств карбамидоформальдегидных клеев их наполняли древесным волокнистым шламом. Во время исследований использовали: сухой измельченный древесный волокнистый шлам с размером частиц менее 0,2 мм и влажностью 10%; смолу КФ-МТ; аммоний хлорид; березовый лущеный шпон толщиной 1,5 мм и влажностью 6%. Определяли свойства и химический состав шлама.

Исследования показали, что в образцах древесноволокнистого шлама содержание холоцеллюлозы примерно в полтора раза меньше, чем в среднем в древесине. Содержание лигнина оказалось больше в полтора раза ожидаемого, содержание смолистых экстрактивных веществ – больше в несколько раз, а содержание золы – на порядок больше по сравнению с их содержанием в древесине. Значительное различие в химическом составе исследованных образцов волокнистого шлама по сравнению с химическим составом древесины можно объяснить тем, что во время хранения в бассейнах для отстаивания, частицы шлама могли подвергаться воздействию микроорганизмов, разрушающих древесину. В пользу этого соображения говорит несколько повышенная кислотность водной суспензии шлама (рН = 4,18), что может быть обусловлено присутствием органических кислот, которые образовались в результате жизнедеятельности микроорганизмов в бассейнах для отстаивания. Увеличение содержания экстрактивных веществ является следствием уменьшения холоцеллюлозы, поскольку действие микроорганизмов направлено на превращение макромолекулярных компонентов древесины в низкомолекулярные, которые могут растворяться в воде или органических растворителях. Высокая зольность образцов шлама, вероятно, обусловлена способностью древесины адсорбировать растворенные в природной воде минеральные соли и механическим попада-

нием частиц пыли, песка, ила, абразивных материалов и т.п.

Качество клеев оценивали по: условной вязкости, концентрации, времени отверждения, концентрации водородных ионов, жизнеспособности и массовой доли свободного формальдегида в клеевых композициях с разным количеством шлама, а также пределу прочности на срез фанеры, изготовленной на их основе.

Установлено, что добавление сухого волокнистого шлама в качестве наполнителя к клеям несколько уменьшает концентрацию водородных ионов и время отверждения, практически не изменяет концентрацию, но увеличивает условную вязкость клея, не превышая допустимых нормативных значений. Рабочая жизнеспособность клея при добавлении волокнистого шлама в количестве до 4 мас. ч. /100 мас. ч. смолы составляет более 8 часов, что больше нормативной величины.

Массовая доля свободного формальдегида в разработанных клеевых композициях значительно меньше, чем в смоле, которую использовали. При добавлении 1 мас. ч. шлама массовая доля свободного формальдегида уменьшается почти в 1,5 раза, при добавлении 2-3 мас. ч. – в 1,8-2,2 раза, а при добавлении 4 мас. ч. – более, чем в 2,5 раза, по сравнению с клеем без наполнителя. Следовательно, наполнение карбамидоформальдегидных клеев древесным волокнистым шламом позволяет получать малотоксичные клеи. При этом, прочность на срез фанеры, изготовленной с использованием наполненного шлагом клеев, соответствует требованиям действующего стандарта.

Проведенные исследования подтверждают возможность использования древесноволокнистого шлама в качестве наполнителя клеев для изготовления фанеры, причем его добавление приводит к существенному уменьшению массовой доли свободного формальдегида в клее.

Ключевые слова: клеевая композиция, древесный волокнистый шлам, свойства клеев, предел прочности фанеры на срез

P. Bekhta, R. Salabay, I. Salabay, G. Noshchenko

PROPERTIES OF UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVES FILLED BY WOOD FIBER SLUDGE

In order to improve the properties of urea-formaldehyde adhesives they were filled by wood fiber sludge. During the research used: the dry milled wood fiber sludge with particle size less than 0,2 mm and 10% of moisture content, urea-formaldehyde resin, ammonium chloride, rotary-cut birch veneer with thickness of 1,5 mm and 6% of moisture content were used in this study. The properties and chemical composition of the sludge were determined.

It was found that content of holocellulose in wood fiber sludge was about 1,5 times less than in the wood. The content of lignin was 1,5 times higher than expected, the content of resinous extractives was several more times greater, and ash content was 10 times more than their averaged content in the wood. A significant difference in the chemical composition of wood fiber sludge compared to the chemical composition of wood can be explained by the fact that sludge particles can be subjected to the action of microorganisms that destroy wood during the storage in the basins for sedimentation. The slightly increased acidity of an aqueous suspension sludge (pH = 4,18) is in favor of this argument, which may be due to the presence of organic acids which are the result of life-activity of microorganisms in the basins for sedimentation. The increase of extractives are the result of reducing content of holocellulose, because the action of microorganisms aimed at transforming the macromolecular wood components in low molecular that can be dissolved in water or organic solvents. The high ash content of the sludge samples is probably due to the ability of wood to adsorb dissolved in natural water mineral salts and mechanical ingress of dust, sand, mud, abrasive materials etc.

Quality of adhesives was assessed by the measurement of viscosity, solid content, curing time, hydrogen ion concentration, spot life and mass fraction

of free formaldehyde in the adhesive compositions with different amounts of sludge, and shear strength of plywood, made on their basis.

It was established that the addition of dry fiber sludge as a filler to adhesive slightly reduces the concentration of hydrogen ions and curing time, practically does not change the solid content, but increases the viscosity of adhesives, and all of these values don't exceed the allowable normative values.

Mass fraction of free formaldehyde in the developed adhesive compositions is significantly less than in the used urea-formaldehyde resin. The fraction of free formaldehyde is reduced almost in 1,5 or 1,8-2,2 or 2,5 times by adding 1, 2-3 or 4 parts by weight of the sludge mass, respectively, compared with the adhesive without filler. Consequently, the filling of urea-formaldehyde adhesives by wood fiber sludge makes it possible to obtain low-toxic adhesives. Thus, the shear strength of plywood manufactured using sludge-filled adhesives, meets the requirements of current standard.

The studies confirm the possibility of using wood fiber sludge as adhesives filler for manufacture of plywood. Herewith, its addition leads to a significant reduction of the mass fraction of free formaldehyde of applied adhesives.

Key words: adhesive composition, wood fiber sludge, adhesive properties, shear strength of plywood