

УДК 665.93

АДГЕЗИВИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ДЕРЕВИННИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ЛІСОСІЧНИХ ВІДХОДІВ

Д. М. СКЛЯР, аспірант*

Національний університет біоресурсів і природокористування України

E-mail: dar.ya.podobnaya@gmail.com

***Анотація.** Проаналізовано клеї та смоли, які використовують під час виготовлення деревинних композиційних матеріалів. Проаналізовано переваги та недоліки традиційних адгезивів, можливості їхнього модифікування для поліпшення якісних характеристик отриманого композиту з деревних зрізів. Наведено попередні результати дослідження плити на основі деревинної полімерної композиції, облицьованої деревними зрізами.*

***Ключові слова:** деревинний композиційний матеріал; клей; деревинна полімерна композиція; деревні зрізи; межа міцності; модуль пружності.*

Актуальність. В останні два десятиріччя намітилася тенденція щодо ресурсощадності й екологічної безпеки у деревообробній промисловості. Це пов'язано, в першу чергу, з негативною ситуацією на ринку деревини, а також зі збільшенням контролю викидів у природне середовище небезпечних для людини речовин, таких як формальдегід, фенол та інші леткі органічні сполуки.

Однією з провідних галузей у деревообробці є виробництво композиційних матеріалів, до яких відносять фанеру, деревинно-стружкові (ДССтП) та деревинно-волокнисті (ДВП) плити, клеєний брус, деревинні полімерні композити (ДПК) та інші. Під час їх виробництва застосовують широкий спектр смол та клеїв різного складу та властивостей. Зважаючи на технологію виготовлення того чи того вихідного продукту, виробничий процес обмежується вибором клейового матеріалу. Тому не завжди є можливість досягти потрібного рівня екологічності, не втрачаючи експлуатаційних показників продукції.

* Науковий керівник – доктор технічних наук, професор О. О. Пінчевська.

Нині найпоширенішими деревинними композиційними матеріалами, що використовують в інтер'єрі, є деревинно-стружкова плита і фанера. Готові плити не завжди відповідають вимогам естетичності, особливо це стосується ДСтП, які обов'язково потребують личкування. Фанеру зазвичай використовують як конструктивний матеріал для формування рівних поверхонь, проте вона так само потребує додаткового личкування. Зараз найпопулярнішими личкувальними матеріалами є струганий шпон, паперово-шаруватий пластик, термопластичні ПВХ-плівки та інші. З них тільки струганий шпон є природнім матеріалом. Для його виробництва використовують високоякісну деревину найвищих сортів, що суттєво впливає на вартість вихідного продукту.

Одним із нових матеріалів з натуральної сировини для облицювання плит є деревні торцеві зрізи (чіпси) [1], що отримують із гілок. Як будь-які нові продукти, використання шпону з торцевих зрізів має низку проблем, однією з яких є вибір клейового матеріалу, який має забезпечити необхідну адгезію з підкладкою.

Хімічні речовини, які в деревообробній промисловості використовують як синтетичні клеї або сировину для їх створення, наведено на рис. 1.

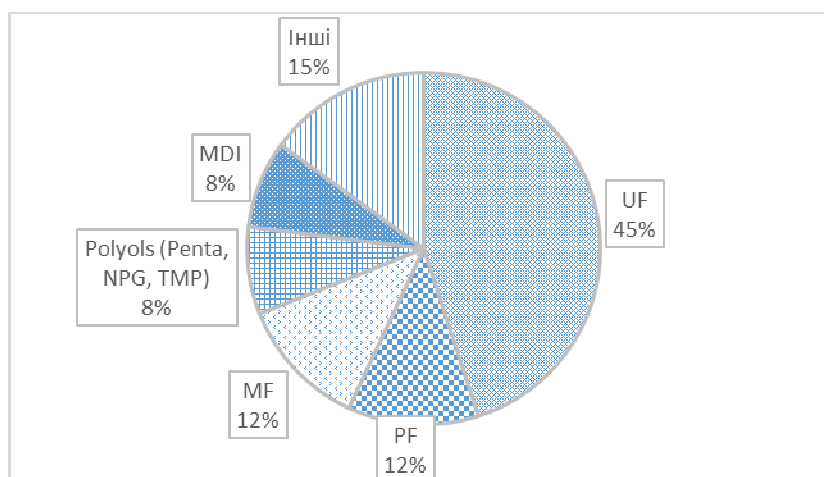


Рис. 1. Хімічні речовини, які в деревообробній галузі використовують як клеї та сировину для них [2]: UF – карбамідоформальдегідна смола; PF – фенолоформальдегідна смола; MF – меламіноформальдегідна смола; Polyols – поліоли (Penta – пентаеритрит, TMP – триметилпропан, NPG – неопентілгліколь); MDI – Дифенілметан-диізоціанат

Вибір того чи того клейового матеріалу у випадку з деревними зрізами залежить, перш за все, від того, на якій підкладці їх планують розміщати. Деревні чіпси за принципом використання подібні до струганого шпону (який, зазвичай, є личкувальним матеріалом для плитних деревних композитів). Однак зрізи попередньо просочують клеями та висушують. Після цього їх можна напресовувати на ДСтП, фанеру, ДПК та, в перспективі, на інші деревні плити. Клеї, що використовують при виготовленні того чи того композиту, можна застосувати як адгезив для просочення деревних зрізів.

Виготовлення ДСтП зазвичай супроводжується температурою пресування від 180 °С до 220 °С [3]. Зазвичай використовують такі клеї: карбамідоформальдегідний UF, фенолоформальдегідний PF, меламіноформальдегідний MF. Вибір клею при цьому залежить від призначення плит (за вмістом формальдегіду), отримання бажаних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей. Питання ціни також впливає на вибір адгезиву. Найдешевшим і найпопулярнішим клеєм є UF-смола. Багато досліджень присвячено покращенню цього адгезиву: робота Moubarika та ін. [4] спрямована на поліпшення водостійкості цього клею, автори пропонують додавати до нього певну кількість альбуміну та олії соняшника. В роботі Zanetti та ін. [5] для покращення температуростійкості клею додавали 33 % та 50 % таніну Квебрахо до UF-смоли, що поліпшило загальний опір температурному впливу, але у випадку 50 % вмісту таніну знизило максимальне значення модуля пружності. Дослідження Ghafari та ін. [6] мають на меті зниження рівня виділення формальдегіду з ДСтП шляхом заміни формальдегіду фурфуролом. Результати показали, що емісія формальдегіду і рівень водопоглинення зменшився, але водночас зменшилась межа міцності на розтяг. Праця Е. М. Шалфєєва та ін. [7] присвячена зниженню емісії формальдегіду після обробки карбамідоформальдегідної смоли з рН 7,0-8,5 водним 20–25 % розчином сульфату натрію або водним розчином суміші сульфату натрію з бісульфітом у співвідношенні 3:1.

Застосовують також фенолоформальдегідні (PF) смоли, які, попри великий вміст формальдегіду та фенолу, мають низку переваг, через що деревообробна промисловість не може повністю від них відмовитись. Вони мають високу стійкість до дії води та різного роду мікроорганізмів; здатні утворювати високоміцні з'єднання; можуть використовуватись у виробках, які експлуатуються на відкритому повітрі [8; 9]. Через насичений темно-червоний колір клею його не використовують для зовнішніх поверхонь виробів.

Меламіноформальдегідна (MF) смола подібна за структурою до карбамідоформальдегідної, а за властивостями – до фенолоформальдегідної смоли. Недоліком MF-клеїв є невелика стабільність розчинів та більша ціна (приблизно втричі більша за вартість UF-клеїв).

Проблемою найпопулярніших клеїв у деревообробці є виділення формальдегіду. Для зниження його рівня існує багато методів, але жодний з них не дає достатньо прийнятних результатів для забезпечення класу емісії формальдегіду E0 (до 4 мг на 100 г матеріалу). Альтернативою для виробників екологічних плит ДСтП є застосування ізоціанатних PMDI-клеїв, незважаючи на їхню високу ціну. PMDI-адгезиви (основою яких є дифенілметан-диізоціанат MDI) використовують упродовж більше ніж 25 років, проте вони мають низькі ринкові обсяги в деревообробній промисловості порівняно з системами, заснованими на UF- або PF-смолах [10–12]. Існує декілька опрацьованих технологічних застосувань клеїв PMDI, які мають якісні переваги, що компенсують їхню високу вартість. Недоліками PMDI є небажана здатність прилипати до пластин преса, а також токсичність і низький тиск парів MDI. Ще одним недоліком є висока вартість, яку можна знизити більшими швидкостями пресування [13]. Якщо окреслені недоліки буде вирішено в майбутньому, PMDI може стати одним з головних клеїв у деревообробній галузі поряд з UF- і PF-смолами.

У разі використання фанери як основи під зрізи є можливість застосування не тільки клеїв гарячого затвердіння, як у випадку з ДСтП, а й термопластичних клеїв – ПВА-дисперсії та її модифікацій. Найбільшою

перевагою ПВА є висока екологічність. Це є суттєвим показником, оскільки Європейський союз суворо слідкує за викидами у природне середовище важких металів, летких органічних сполук та інших шкідливих речовин (Директива Ради 96/61/ЄС [14], безпосередньо для композитних матеріалів – серія стандартів ISO 12460 [15], EN 120 [16], EN 717 [17] та ін.). Цей адгезив є термопластичним, не потребує високих температур (до 80 °C) і тиску для формування з'єднань. Недоліком клею є невисока стійкість до вологи та біологічних пошкоджень. Але завдяки модифікуванню є можливість усунути ці та інші недоліки й отримати екологічний клей із високими експлуатаційними показниками. Зокрема, в роботі [18] автори Hong, Li та ін. навели модифікацію ПВА рядом речовин: вінілацетатом (VAC), гідроксиетил акрилатом (HEA), етилакрилатом (EA) та бутилакрилатом (BA), додецилсульфатом натрію та поліоксиетилено-ктилфеноловим ефіром, а також полівініловим спиртом (PVA). В результаті поєднання цих складових в'язкість, водостійкість і міцність на розрив модифікованої емульсії ПВА були значно збільшені. Найпоширенішим способом покращення властивостей PVAc дисперсії для збільшення водостійкості цього клею є модифікації за допомогою хлориду алюмінію, щавлевої кислоти тощо [19].

Окрім синтетичних адгезивів деревообробна промисловість використовує натуральні (тваринного та рослинного походження), мінеральні та інші клеї. З екологічного погляду вони є найбільш прийнятними. В деревообробці найбільшу частку займають клейові матеріали тваринного походження (міздровий, кістковий, риб'ячий – так звані колагенові клеї, а також казеїновий і альбуміновий). Колагенові клеї мають тривалу життєздатність, нешкідливі, але не водостійкі, уражаються грибками і мають велике всихання. Казеїнові клеї порівняно водотривкі, дають міцні шви, прості у приготуванні, мають доступну сировинну базу. Недоліками клею є швидке загустіння розчину, велике зволоження деревини, фарбування деяких порід деревини, біологічна нестійкість. Ці клеї здебільшого застосовують для меблів та частин інтер'єру дитячих кімнат, лікарень тощо [20; 21].

Якщо як основу застосовувати деревинно-полімерну композицію, то клеї для просочення зрізів можна використати такі самі, як при виготовленні ДСтП, оскільки порошок ДПК переходить у твердий стан за температури не нижче ніж 90 °С. Це є точкою плавлення полівінілхлориду, який є сировиною при виготовленні деревного полімерного композиту.

Мета дослідження – обрати адгезив для просочення личкувального шару з торцевих зрізів; провести дослідження фізико-механічних властивостей деревинного композиту з лісосічних відходів.

Матеріали та методи дослідження. Для дослідження використано порошок ДПК і зрізи з деревини сосни. Зрізи просочували UF-смолою, розведеною водою в пропорціях 1:1 методом занурення протягом 30 секунд. Для стікання надлишків клею зрізи викладали на сітку на 5 хвилин, а потім висували за 70°C упродовж 15 хвилин у сушильній шафі у затиснутому стані. Висушені чіпси укладали на дно форми розміром 27×30 см (рис. 2, а). Зверху зрізи засипали порошком ДПК у кількості 607 г (для забезпечення щільності плити 1,25 г/см³) (рис. 2, б), розрівнювали його та укладали верхній шар просочених зрізів. Сформований килим після ручного підпресування запресовували в лабораторному пресі за такими режимами: температура пресування – 190 °С; час пресування – 8 хвилин; тиск триступеневий – 1) 1,25 МПа (3 хвилини), 2) 0,6 МПа (3 хвилини), 3) 0,3 МПа (2 хвилини).



а



б

Рис. 2. Формування килиму для пресування: а – нижній шар зрізів на дні форми; б – середній шар порошку ДПК

Дослідження межі міцності та модуля пружності при статичному згині та межі міцності при розтягу проводили згідно з європейськими стандартами EN 310 [22] та EN 319 [23] відповідно.

Результати. По закінченні пресування, в момент відкриття пресу, плиту розірвало (рис. 3). Найбільш імовірною причиною цього може бути різке зняття тиску та надлишкові напруження в плиті через нерівномірне розподілення вологи, джерелом якої є зрізи, висушені до вологості 8 %. Наступну експериментальну плиту було запресовано за тих самих параметрів, за винятком температури, яку було понижено до 170 °С. Також на останній хвилині пресування було поступово зменшено тиск. У результаті виготовлений композит не мав наявних дефектів, окрім незначного осипання порошку по краях плити (рис. 4).



Рис. 3. Розірвана плита, запресована за 190 °С



Рис. 4. Плита з ДПК, запресована за 170 °С

Для досліджень механічних властивостей отриманого бездефектного матеріалу було виготовлено зразки розміром 200×50 мм для випробувань межі міцності при статичному згині (рис. 5, а) та 50×50 мм – для визначення межі міцності при розтягу (рис. 5, б). Товщина зразків становила 9 мм, відповідно до товщини досліджуваної плити.

Результати визначення межі міцності та модуля пружності при статичному згині та межі міцності при розтягу наведено в таблиці.



а



б

Рис. 5. Зразки для дослідження фізико-механічних властивостей плити:

а – зразки для випробувань межі міцності при статичному згині;

б – зразки для визначення межі міцності при розтягу

Результати дослідження механічних властивостей

Досліджувана властивість	Одиниці вимірювання	Метод дослідження	Вимоги * за стандартом EN 312	Отриманий результат
Межа міцності при статичному згині	МПа	EN 310	14; 13; 11,5; 10; 8,5	4,82
Модуль пружності при статичному згині	МПа	EN 310	1800; 1600; 1500; 1350; 1200	1300
Межа міцності при розтягу	МПа	EN 319	0,40; 0,35; 0,30; 0,25; 0,20	0,11
* Залежать від призначення плити та її розмірів				

Як видно, отримані показники не задовольняють вимогам європейського стандарту. Причиною цього є, перш за все, не до кінця відпрацьовані режимні параметри виготовлення цього композиту. На рис. 6 наведено приклад розірваного зразка при дослідженні межі міцності на розтяг. Розрив відбувся по лінії деревинно-полімерної композиції. Це свідчить про слабе поєднання частинок деревини, що в ньому містяться, з полівінілхлоридом. Причиною цього є недостатня температура пресування плитного матеріалу.



Рис. 6. Розірваний зразок при дослідженні межі міцності на розтяг

Висновки і перспективи. Проаналізовано адгезиви та їхні модифікації, які в деревообробній промисловості використовують при виготовленні деревинно-композиційних матеріалів. Найбільш популярним є карбамідоформальдегідна UF-смола (для виготовлення плит під дією високих температур), головним недоліком якої є вміст шкідливого для здоров'я формальдегіду, та ПВА-дисперсія (для виготовлення плит під дією низьких температур), яка є найбільш екологічним клейовим матеріалом з прийнятними експлуатаційними властивостями.

Отримані показники межі міцності та модуля пружності при статичному згині та межі міцності при розтягу деревинно-полімерної плити, личкової торцевими зрізами, що просочені UF-смолою, є значно нижчі за встановлені стандартами норми.

Проведені дослідження показали, що виготовлення деревинної плити на основі деревинно-полімерної композиції потребує пошуку більш вдалих режимних параметрів, які б забезпечили цілісність плити та її високі фізико-механічні властивості.

Список використаних джерел

1. Pinchevska O. Wood particleboard covered with slices made of pine tree branches / O. Pinchevska, M. Šmidriaková // Acta facultatis xylogologiae Zvolen. – 2016. – № 58. – P. 67–74.
2. Association of the European Adhesive and Sealant Industry [Electronic resource]. – 2016. – Mode of access: <http://www.feica.eu/>.
3. Бехта П. А. Технологія та обладнання для виробництва деревинностружкових плит / П. А. Бехта. – К. : ІСДО, 1994. – 456 с.
4. Moubarik A. Improving UF particleboard adhesives water resistance by small albumin and sunflower oil additions / A. Moubarik, H. Mansouri, A. Pizzi // Eur. J. Wood Prod. – 2013. – № 71. – P. 277–279.
5. Effect of tannin on increasing UF adhesive performance at high temperature investigated by TMA and TGA analysis / [M. Zanetti, V. Causin, R. Saini et al.] // Eur. J. Wood Prod. – 2014. – № 72. – P. 385–392.
6. Replacing formaldehyde by furfural in urea formaldehyde resin: effect on formaldehyde emission and physical-mechanical properties of particleboards / R. Ghafari, K. DoostHosseini, A. Abdulkhani, S. Ahmad Mirshokraie // Eur. J. Wood Prod. – 2016. – № 74. – P. 609–616.

7. Пат. RU 2223286, МПК C08G 12/40, 10.02.2004. Способ снижения формальдегида в карбамидо-формальдегидных смолах / Е. М. Шалфеева, А. Ф. Фудоров, П. М. Лукин; патентовладелец Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова (RU), заявл.: 2010-07-15; опубл.: 27.01.2012.

8. Sedliačik M. Chemické látky v drevárskom priemysle / M. Sedliačik, J. Sedliačik. – Zvolen : TU Zvolen, 1998. – 286 s.

9. Бехта П. А. Виробництво фанери : підручник / П. А. Бехта. – К. : Основа, 2003. – 308 с.

10. Мировое производство и рынок толуилендиизоцианата и дифенилметандиизоцианата // Евразийский химический рынок. – 2011. – № 2.

11. Deppe H. Isocyanate als Spanplattenbindemittel / H. Deppe, K. Ernst // Holz Roh-Werkstoff. – 1971. – № 29. – P. 45–50.

12. Sachs H. Polyurethane / H. Sachs. – Vienna : Hanser Publishers, 1983. – 597 p.

13. Pizzi A. Advanced wood adhesives technology / A. Pizzi. – New York : Marcel Dekker, 1994. – 273 p.

14. Directive 96/61/EC/ «The council of the European Union. Concerning integrated pollution prevention and control» of 24 September 1996.

15. ISO 12460-1 Wood-based panels — Determination of formaldehyde release. – Введ. 2007-09-15. – ISO/TC 89, 19 p.

16. EN 120-1992 Wood-based panels – Determination of formaldehyde content – Extraction method called the perforator method. – Введ. 1992-10-15, CEN. – 18 p.

17. EN 717 Wood-based panels – Determination of formaldehyde release – CEN.

18. Preparation and performance of modified polyvinyl acetate emulsion / L. Hong, B. Li, H. Huang, Y. Zhu // Shiyou Huagong/Petrochemical Technology. – 2013. – № 42. – P. 1154–1158.

19. Santoemma, J. US Patent. 5091458, 1990.

20. Волынский В. Н. Технология клееных материалов / В. Н. Волынский. – СПб. : Наука, 2008. – 391 с.

21. State of research and trends in development of wood adhesives / [L. ZHAO, Y. LIU, Z. XU et al.] // Beijing Forestry University. – 2011. – № 13. – P. 321–326.

22. EN 310 Wood based panels – Determination of modulus of elasticity in bending and of bending strength – CEN. – 10 p.

23. EN 319 Particleboards and fibreboards – Determination of transverse tensile strength perpendicular to the plane of the board – CEN. – 5 p.

References

1. Pinchevska, O., Šmidriaková, M. (2016). Wood particleboard covered with slices made of pine tree branches. Acta facultatis xylogologiae Zvolen, 58, 67–74.

2. State Association of the European Adhesive and Sealant Industry. Available at <http://www.feica.eu/>.

3. Behta, P. A. (1994). Tehnologija ta obladnannja dlja virobnictva derevinnostruzhkovih plit [Technology and equipment for the production particle boards]. Kyiv, 456.
4. Moubarik, A., Mansour, H., Pizzi, A. (2013). Improving UF particleboard adhesives water resistance by small albumin and sunflower oil additions. *Eur. J. Wood Prod*, 71, 277–279.
5. Zanetti, M., Causin, V., Sain, R. (2014). Effect of tannin on increasing UF adhesive performance at high temperature investigated by TMA and TGA analysis. *Eur. J. Wood Prod*, 72, 385–392.
6. Ghafari, R., Doost Hosseini, K., Abdulkhani, A., Ahmad Mirshokraie, S. (2016). Replacing formaldehyde by furfural in urea formaldehyde resin: effect on formaldehyde emission and physical–mechanical properties of particleboards. *Eur. J. Wood Prod*, 74, 609–616.
7. Shalfeeva, E. M., Fudorov, A. F., Lukin, P. M. (2012). Sposob snizhenija formal'degida v karbamido-formal'degidnyh smolah [A method of reducing formaldehyde to urea-formaldehyde resins]. Pat. RU 2223286, MPK C08G 12/40, 10.02.2004. Chuvashskij gosudarstvennyj universitet im. I. N. Ul'janova (RU), declared 2010-07-15; publ. 27.01.2012.
8. Sedliačik, M., Sedliačik, J. (1998). Chemické látky v drevárskom priemysle. Zvolen, 286.
9. Behta, P. A. (2003). Virobnictvo faneri : pidručnik [Production of plywood: tutorial]. Kyiv, 308.
10. Mirovoe proizvodstvo i rynek tolulendiizocianata i difenilmetandiizocianata [World production and market of toluene diisocyanate and diphenylmethane diisocyanate] (2011). *Evrazijskij himicheskij rynek*, 2.
11. Deppe, H., Ernst, K. (1971). Isocyanate als Spanplattenbindemittel, *Holz Roh-Werkstoff*, 29, 45–50.
12. Sachs, H. (1983). *Polyurethane*. Vienna, 597.
13. Pizzi, A. (1994). *Advanced wood adhesives technology*. New York, 273.
14. Directive 96/61/EC/ «The council of the European Union. Concerning integrated pollution prevention and control» of 24 September 1996.
15. ISO 12460-1 Wood-based panels — Determination of formaldehyde release. 2007-09-15, ISO/TC 89, 19.
16. EN 120-1992 Wood-based panels – Determination of formaldehyde content – Extraction method called the perforator method. 1992-10-15, CEN, 18.
17. EN 717 Wood-based panels – Determination of formaldehyde release, CEN.
18. Hong, L., Li, B., Huang, H., Zhu, Y. (2013). Preparation and performance of modified polyvinyl acetate emulsion. *Shiyou Huagong, Petrochemical Technology*, 42, 1154–1158.
19. Santoemma, J. (1990). US Patent. 5091458, declared 1990-02-15; publ. 1992-02-25.
20. Volynskij, V. N. (2008). Tehnologija kleenyh materialov [The technology of laminated materials]. S. Peterburg, 391.

21. Zhao, L., Liu, Y., Xu, Z. (2011). State of research and trends in development of wood adhesives. Beijing Forestry University, 13, 321–326.

22. EN 310 Wood based panels – Determination of modulus of elasticity in bending and of bending strength. CEN, 10.

23. EN 319 Particleboards and fibreboards – Determination of transverse tensile strength perpendicular to the plane of the board. CEN, 5.

АДГЕЗИВЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЛЕСОСЕЧНЫХ ОТХОДОВ

Д. М. Скляр

Аннотация. Проанализированы клеи и смолы, используемые при изготовлении древесных композиционных материалов. Приведен анализ преимуществ и недостатков традиционных адгезивов, возможностей их модификации для улучшения качественных характеристик полученного композита из древесных срезов. Приведены предварительные результаты исследования композиционной плиты на основе древесно-полимерной композиции, облицованной древесными срезами.

Ключевые слова: древесный композиционный материал; клей; древесно-полимерная композиция; древесные срезы; предел прочности; модуль упругости.

ADHESIVES AND RESINS IN PRODUCTION OF COMPOSITE MATERIALS WITH LOGGING RESIDUES

D. Skliar

Abstract. Analyzed glues and resins used in the production of wood composite materials. An analysis of the advantages and disadvantages of the traditional adhesives, to modify them to improve the quality characteristics of the resulting composite of wood slices. We present the preliminary results of the study of composite wood wool slabs on the basis of the composition, veneered wood cuts.

Keywords: wood composite material; glue; wood polymer composition; wood sections; strength limit; elastic modulus.