

## 9. РЕСУРСООЩАДНІ ТА ЕКОЛОГОБЕЗПЕЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ДЕРЕВООБРОБКИ

УДК 674.093.26

П.А. БЕХТА<sup>1</sup>, Р.Г. САЛАБАЙ<sup>2</sup>, І.І. САЛАБАЙ<sup>3</sup>, Г.В. НОЩЕНКО<sup>4</sup>

### ЗМЕНШЕННЯ ВМІСТУ ФОРМАЛЬДЕГІДУ У ФАНЕРІ, СКЛЕЄНІЙ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНИМИ КЛЕЯМИ З ВИКОРИСТАННЯМ ДЕРЕВИННОГО ВОЛОКНИСТОГО ШЛАМУ

Щоб зменшити вміст формальдегіду у фанері, карбамідоформальдегідні клеї наповнювали деревинним волокнистим шламом. Під час досліджень використано: сухий подрібнений деревинний волокнистий шлам з розміром частинок менше 0,2 мм і вологістю 10%; карбамідоформальдегідну смолу КФ-МТ; амоній хлорид; березовий луцений шпон товщиною 1,5 мм і вологістю 6%. За допомогою багатофакторного планування експерименту досліджено вплив параметрів режиму склеювання шпону (кількості волокнистого шламу в клеї, витрати клею, тривалості та температури пресування) на вміст формальдегіду у фанері та міцність фанери на зріз. Вміст формальдегіду у фанері визначено методом WKI; міцність фанери на зріз – згідно з ДСТУ EN 314-1:2003 і ДСТУ EN 314-2:2006 (клас з'єднання 1). На вміст формальдегіду у фанері найбільше впливають витрати клею, у разі зменшення якої від 130 до 100 г/м<sup>2</sup> вміст формальдегіду зменшується на 30-42%, та температура пресування, в разі підвищення якої від 100 до 150°C вміст формальдегіду зменшується на 34-41%. У разі додавання до клею до 4 мас. ч. волокнистого шламу вміст формальдегіду у фанері зменшується на 16-30%. На міцність фанери на зріз впливають кількість волокнистого шламу, в разі збільшення якого міцність частково знижується на 11-12%, залишаючись більшою у 2,3-2,5 рази, порівняно з вимогами чинного стандарту, та температура пресування, в разі підвищення якої міцність зростає на 14-17%. Отримані адекватні та відтворювані регресійні залежності властивостей фанери від досліджуваних факторів дають змогу спрогнозувати вміст формальдегіду у фанері та міцність фанери на зріз від параметрів режиму склеювання шпону.

**Ключові слова:** фанера, карбамідоформальдегідний клей, деревинний волокнистий шлам, вміст формальдегіду у фанері, міцність фанери на зріз.

**Вступ.** Фанеру, завдяки високим механічним і експлуатаційним властивостям порівняно з іншими деревинними композитами, широко застосовують як плитний конструкційний матеріал у різних галузях промисловості [1, 2]. Порівняно з натуральною деревиною фанера має меншу пружну і міцнісну анізотропію, високу питому міцність, підвищену жорсткість і багато інших позитивних характеристик [3]. Властивості фанери залежать від породи і властивостей деревини, з якої вона виготовлена, товщини і властивостей шпону, стану склеюваних поверхонь, виду і властивостей клею, яким листи шпону з'єднуються один з одним, їх взаємним розташуванням, товщини пакету шпону, режиму склеювання (кілько-

сті клею, що наноситься на склеювані поверхні; температури склеювання; тиску на склеюваний матеріал; тривалості витримки склеюваного матеріалу під тиском; тривалості витримки склеюваного матеріалу після пресування) тощо [1, 2, 4].

Міцність фанери на зріз характеризує міцність склеювання листів шпону та є одним із основних показників, за яким оцінюють якість фанери, а також якість клейового з'єднання і здатність клейової композиції склеювати [5].

Застосування для склеювання шпону синтетичних клеїв (карбамідоформальдегідних, фенолоформальдегідних тощо) дає змогу надавати фанері високу міцність і водостійкість. Проте наявність вільного

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 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

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

формальдегіду і вільного фенолу в смолах робить як клеї, так і фанеру токсичними матеріалами. Карбамідоформальдегідні клеї, маючи високу адгезію до деревини, утворюють клейові з'єднання середньої атмосферостійкості та обмеженої тепло- і водостійкості (міцні та стійкі до дії холодної води з'єднання). Проте швидкість їх затвердіння у 2,0-2,5 рази більша, ніж у фенолоформальдегідних клеїв, вони недефіцитні та дешеві, добре суміщаються з каучуковими латексами, полівінілацетатною дисперсією, фенолом, резорцином, меламіном тощо [1, 2, 4, 6].

Істотний недолік карбамідоформальдегідних клеїв – наявність у них частини непрореагованого під час поліконденсації формальдегіду. При цьому формальдегід виділяється як у процесі виготовлення, так і в процесі експлуатації готового виробу [1, 7, 8]. Формальдегід – отруйний газ, який призводить до захворювань системи дихання, шкіри і слизових оболонок, шлунково-кишкового тракту, серцево-судинної та нервової систем людини і сприяє виникненню алергопатологій [4, 7, 8, 9]. Окрім токсичних і алергенних властивостей, він має мутагенні й канцерогенні властивості та офіційно визнаний канцерогеном, що спричиняє онкологічні захворювання [7, 8]. Також викиди формальдегіду спричиняють матеріальні та фінансові збитки, пов'язані з негативними наслідками забруднення водних ресурсів і ґрунтів, зниженням урожайності сільськогосподарських культур, біопродуктивності природних комплексів тощо [10]. Тому встановлено жорсткі норми показників формальдегіду в деревинних композиційних матеріалах та у повітрі робочих і житлових приміщень [11]. Вміст формальдегіду на 100 г абсолютно сухої маси фанери залежно від класу емісії має відповідати: для класу емісії E1 – до 8 мг включно, для класу емісії E2 – від 8 до 30 мг включно [11].

Виділення формальдегіду в навколишнє середовище пов'язане з хімічною природою вихідних матеріалів (деревини і смоли) і процесів, які відбуваються під час пресування. Виділення формальдегіду зумовлено деструкцією самої деревини у процесі її перероблення, кислотним гідролізом смол (в основному карбамідоформальдегідних) і їх властивостями, технологією виготовлення матеріалу, а також залежить від умов експлуатації матеріалу і насиченості ним приміщення [7, 8, 12]. Особливо формальдегід виділяється в умовах змінних температур і підвищеної вологості середовища [13].

Основне джерело виділення формальдегіду – клей (смола). На величину і тривалість виділення формальдегіду найбільше впливає молярне співвідношення вихідних компонентів, або як результат цього, масова частка вільного формальдегіду в смолі, рецептура та витрата клеїв [12, 13]. Зі збільшенням вмісту амоній хлориду (затверджувача) у складі клею, виділення формальдегіду з матеріалу зменшується, але погіршуються умови пресування. Здатність деяких затверджувачів пришвидшувати, порівняно з амоній хлоридом, затвердіння клею не забезпечує пропорційне йому зменшення виділення формальдегіду з готового матеріалу. Витрата клею на виділення формальдегіду з матеріалу впливає

менше, ніж масова частка вільного формальдегіду в смолі, яка використовується для приготування клею. Зменшення виділення формальдегіду з готового матеріалу пов'язане зі збільшенням температури і тривалості пресування [12, 13, 14].

Отже, токсичність фанери можна зменшити або усунути у процесі її виготовлення шляхом оптимізації технологічних параметрів склеювання і цілеспрямованим хімічним, фізичним чи комбінованим модифікуванням клею. Одним з найпоширеніших способів модифікування клейових композицій є їх наповнення. Для наповнення клеїв на основі карбамідоформальдегідних смол найчастіше застосовують деревинне або житнє борошно, додавання яких збільшує собівартість матеріалу. Тому пошук нових речовин для модифікування клеїв є досить актуальним, насамперед, залучення для цього невикористовуваних відходів виробництва, зокрема деревинного волокнистого шламу – відходів обігових вод виробництва волокнистих плит мокрим способом.

Щоб зменшити собівартість клейової композиції і, відповідно, готової продукції, та вирішити проблему використання неминучих відходів обігових вод виробництва волокнистих плит мокрим способом, проведено дослідження, які підтверджують можливість використання деревинного волокнистого шламу як альтернативного наповнювача клейових композицій для виготовлення фанери [15-17]. Результати досліджень властивостей клеїв показали, що наповнення карбамідоформальдегідних клеїв деревинним волокнистим шламом дає змогу отримувати малотоксичні клеї з масовими частками вільного формальдегіду 0,06-0,08% [17]. 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 [19].

Оцінюючи роль вільного формальдегіду, який міститься у карбамідоформальдегідних смолах, дослідники [13] вважають, що весь або майже весь вільний формальдегід з'єднується з амоній хлоридом або виводиться з пароводяною сумішшю під час пресування. Вільний формальдегід, що міститься в смолах чи клеях, зазвичай, не ототожнюють з формальдегідом, який виділяється з готових деревинних композиційних матеріалів. Тому класифікувати смоли чи клеї як нетоксичні або малотоксичні у зв'язку з малим вмістом вільного формальдегіду, ймовірно, є недостатньо. Також відсутня достатня інформація про вплив факторів технологічного режиму склеювання шпону на вміст формальдегіду у фанері та міцність на зріз фанери, склеєної модифікованими карбамідоформальдегідними клеями.

Тому мета цього дослідження – з'ясувати можливість зменшення вмісту формальдегіду у фанері, не погіршуючи її міцності на зріз, склеєної карбамідоформальдегідними клеями, наповненими деревинним волокнистим шламом, за різних параметрів технологічного режиму склеювання: кількості волокнистого шламу в клеї, витрати клею, тривалості та температури пресування.

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

За допомогою багатофакторного планування експерименту досліджували вплив параметрів технологічного режиму склеювання шпону (кількості

волокнистого шламу в клеї, витрати клею, тривалості та температури пресування) на вміст формальдегіду у фанері та міцність фанери на зріз. Рівні та інтервали зміни факторів наведено в таблиці.

Для склеювання тришарової фанери використовували клеї на основі карбамідоформальдегідної смоли з додаванням деревинного волокнистого шламу як наповнювача з розрахунку 2 та 4 мас. ч. на 100 мас. ч. смоли та амоній хлориду як затверджувача з розрахунку 1 мас. ч. на 100 мас. ч. смоли у вигляді 20%-го водного розчину. Також аналізували властивості фанери, склеєної клеєм без наповнювача.

Таблиця

Рівні та інтервали зміни факторів

№ з.п.	Назва фактора	Одиниця виміру фактора	Позначення фактора		Інтервал зміни фактора	Рівень фактора					
			натуральне	кодоване		нижній	основний		верхній		
						значення фактора					
					натуральне	кодоване	натуральне	кодоване	натуральне	кодоване	
1	Кількість волокнистого шламу в клеї	мас. ч. / 100 мас. ч. смоли	$n$	$x_1$	2	0	-1	2	0	4	+1
2	Витрата клею	г/м <sup>2</sup>	$q$	$x_2$	15	100	-1	115	0	130	+1
3	Тривалість пресування	хв	$\tau$	$x_3$	2	1	-1	3	0	5	+1
4	Температура пресування	°С	$T$	$x_4$	20	110	-1	130	0	150	+1

Вміст формальдегіду у фанері визначали методом WKI, який ґрунтується на високій розчинності формальдегіду у воді [7, 8, 11]. Під час визначення емісії формальдегіду із фанери зразки розміром 25×25 мм загальною масою близько 15 г з'єднували гумовою стрічкою і вважали це за один зразок (рис. 1). Далі зразки поміщали в скляну банку об'ємом 500 мл, закріплюючи їх на гачку, який був прикріплений до кришки банки таким чином, щоб зразки знаходилися над поверхнею дистильованої води, наливої в банку в кількості 50 мл. Банку герметично закривали і розташовували у сушильній шафі на 24 год, підтримуючи в ній температуру 40±1°С. Після чого банку охолоджували за температури близько 20°С впродовж 30 хв, щоб досягнути повної сорбції формальдегіду водою.

Для визначення формальдегіду йодометричним методом із банки відбирали піпеткою 10 мл аналізованого розчину і виливали його в конічну колбу об'ємом 250 мл для титрування. У колбу наливали піпеткою 25 мл 0,01 н розчину йоду, добавляли циліндром 10 мл 1 н розчину йодного натрію і залишали в темному місці на 15 хв. Після чого додавали 5 мл розчину сірчаної кислоти (1:1). Надлишок йоду відтитрували 0,01 н розчином тіосульфату натрію до світло-жовтого кольору, після чого додавали 3-4 краплі 1%-го розчину крохмалю і продовжували титрувати до зникнення синього забарвлення. Паралельно проводили контрольний дослід із дистильованою водою. Вміст формальдегіду визначали в мг/100 г абсолютно сухого зразка фанери.

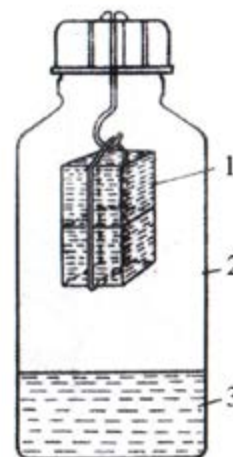


Рис. 1. Апаратура для визначення вмісту формальдегіду методом WKI [8]: 1 – зразки фанери; 2 – скляна банка із кришкою; 3 – дистильована вода

Міцність фанери на зріз визначали згідно із стандартами ДСТУ EN 314-1: 2003 і ДСТУ EN 314-2:2006 (клас з'єднання 1) [18, 19].

Перевірку однорідності дослідів здійснювали за G-критерієм Кохрена. Оцінку значущості коефіцієнтів рівнянь регресій виконували за t-критерієм Ст'юдента. Перевірку адекватності математичних моделей здійснювали за допомогою F-критерію Фішера.

**Результати та обговорення.** Завдяки реалізації математичного планування експерименту отримано регресійні залежності вмісту формальдегіду у фанері та міцності фанери на зріз від досліджуван-

них факторів. Залежності вмісту формальдегіду у фанері від досліджуваних факторів у кодованих і натуральних позначеннях факторів мають такий вигляд:

$$X_{\text{форм}} = 5,41403 - 0,68911 \cdot x_1 + 1,23262 \cdot x_2 - 0,02294 \cdot x_3 - 1,18443 \cdot x_4 - 0,54403 \cdot x_1^2 + 0,7854 \cdot x_2^2 + 0,92754 \cdot x_3^2 + 1,1105 \cdot x_4^2 + 0,09858 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,10144 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,06685 \cdot x_1 \cdot x_4 - 0,16743 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,06432 \cdot x_2 \cdot x_4 - 0,58431 \cdot x_3 \cdot x_4 - 0,10111 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,09245 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 0,17622 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 - 0,03448 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 - 0,21147 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \quad (1)$$

$$X_{\text{форм}} = 85,58606 + 5,99259 \cdot n - 0,67352 \cdot q + 5,78377 \cdot \tau - 0,67899 \cdot T - 0,13601 \cdot n^2 + 0,00349 \cdot q^2 + 0,23188 \cdot \tau^2 + 0,00278 \cdot T^2 - 0,04035 \cdot n \cdot q - 2,75244 \cdot n \cdot \tau - 0,05136 \cdot n \cdot T - 0,04056 \cdot q \cdot \tau - 0,00036 \cdot q \cdot T - 0,05294 \cdot \tau \cdot T + 0,02122 \cdot n \cdot q \cdot \tau + 0,00037 \cdot n \cdot q \cdot T + 0,02247 \cdot n \cdot \tau \cdot T + 0,00029 \cdot q \cdot \tau \cdot T - 0,00018 \cdot n \cdot q \cdot \tau \cdot T \quad (2)$$

Перевірка рівняння регресії (1) підтвердила його адекватність для рівня значущості 0,05. Встановлено, що коефіцієнти  $b_3, b_{14}, b_{24}, b_{234}$  є незначущими. Абсолютна величина лінійних коефіцієнтів рівняння регресії свідчить про те, що найбільший вплив на вміст формальдегіду у фанері мають витрата клею ( $b_2=1,23262$ ) та температура пресування ( $b_4=1,18443$ ), до того ж знаки коефіцієнтів  $b_2$  і  $b_4$  вказують, що під час збільшення витрати клею вміст формальдегіду у фанері збільшується, а під час підвищення температури пресування – зменшується. Кількість волокнистого шламу в клеї ( $b_1=0,68911$ ) також впливає на вміст формальдегіду у фанері, у разі збільшення якого вміст формальдегіду зменшується. Однак просте порівняння за абсолютною величиною лінійних коефіцієнтів не показуватиме повний вплив досліджуваних факторів на вміст формальдегіду у фанері, оскільки рівняння (1) містить ще й квадратичні члени та взаємодії факторів. Згідно з [21], найбільше на вихідну величину впливатиме той фактор, для якого максимального значення набуватиме сума абсолютних значень коефіцієнтів  $|\partial_{i \max}|$  рівняння регресії (1) для даного фактора, до того ж величина квадратичного коефіцієнта враховується двічі. З урахуванням цього, значний вплив на вміст формальдегіду у фанері має температура пресування ( $|\partial_{4 \max}| = 4,6355$ ), дещо менший вплив мають витрата клею ( $|\partial_{2 \max}| = 3,5733$ ) і тривалість пресування ( $|\partial_{3 \max}| = 3,2545$ ), ще менший – кількість волокнистого шламу в клеї ( $|\partial_{1 \max}| = 2,6253$ ).

На вміст формальдегіду у фанері впливає витрата клею, в разі зменшення якої від 130 до 100 г/м<sup>2</sup> вміст формальдегіду зменшується на 30-42% та температура пресування, у разі підвищення якої від 100 до 150°C вміст формальдегіду зменшується на

34-41% (рис. 2). Отримані дані добре узгоджуються із загальноприйнятою думкою про вплив витрати клею і температури пресування на емісію формальдегіду зі стружкових плит [8, 12, 13, 20]. У разі додавання в клей до 4 мас. ч. волокнистого шламу вміст формальдегіду у фанері зменшується на 16-30%. Додавання волокнистого шламу як наповнювача до клею зменшує кількість смоли за однакової витрати клею, що, відповідно, зменшуватиме вміст формальдегіду в клеї. Волокнистий шлам характеризується високим вмістом лігніну [17], який під час взаємодії з формальдегідом у смолі зв'яже його [22], що також призводить до зменшення вмісту вільного формальдегіду в клейовій композиції і, відповідно, у готовому матеріалі.

Один з основних технологічних факторів, що впливають на кількісне виділення формальдегіду зі смоли у процесі її затвердіння і пресування матеріалу, – кількість тепла, що вплинула на полімер, тобто температура і тривалість затвердіння, та маса клею, яка піддається затвердінню [12, 13, 14]. Дослідження щодо визначення формальдегіду під час затвердіння самого клею показали, що максимальна кількість формальдегіду виділяється під час затвердіння найтоншого клейового шару і збільшується вона з підвищенням температури затвердіння клею [14]. Отже, для зменшення вмісту формальдегіду у фанері потрібно, щоб затвердіння клею відбувалося за мінімально можливою товщиною клейового шару і максимально можливою температурою затвердіння. Тоді кількість залишкового формальдегіду в затверділому клеї у виготовленій фанері буде мінімальна.

Регресійні залежності міцності фанери на зріз від досліджуваних факторів у кодованих і натуральних позначеннях факторів мають вигляд:

$$\sigma = 2,28078 - 0,15562 \cdot x_1 - 0,03307 \cdot x_2 + 0,00836 \cdot x_3 + 0,08925 \cdot x_4 + 0,1407 \cdot x_1^2 + 0,24473 \cdot x_2^2 - 0,12353 \cdot x_3^2 - 0,14127 \cdot x_4^2 - 0,00198 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,00783 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,00796 \cdot x_1 \cdot x_4 + 0,01702 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,12524 \cdot x_2 \cdot x_4 - 0,04065 \cdot x_3 \cdot x_4 - 0,0029 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,04111 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 + 0,07248 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 - 0,01762 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 + 0,0312 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \quad (3)$$

$$\sigma = 4,8864 - 0,0358 \cdot n - 0,21388 \cdot q - 0,73162 \cdot \tau + 0,10007 \cdot T + 0,03517 \cdot n^2 + 0,00109 \cdot q^2 - 0,03088 \cdot \tau^2 - 0,00035 \cdot T^2 + 0,00131 \cdot n \cdot q + 0,27446 \cdot n \cdot \tau - 0,00143 \cdot n \cdot T + 0,01124 \cdot q \cdot \tau - 0,00031 \cdot q \cdot T + 0,00653 \cdot \tau \cdot T - 0,00343 \cdot n \cdot q \cdot \tau - 0,00001 \cdot n \cdot q \cdot T - 0,00208 \cdot n \cdot \tau \cdot T - 0,00008 \cdot q \cdot \tau \cdot T + 0,00003 \cdot n \cdot q \cdot \tau \cdot T \quad (4)$$

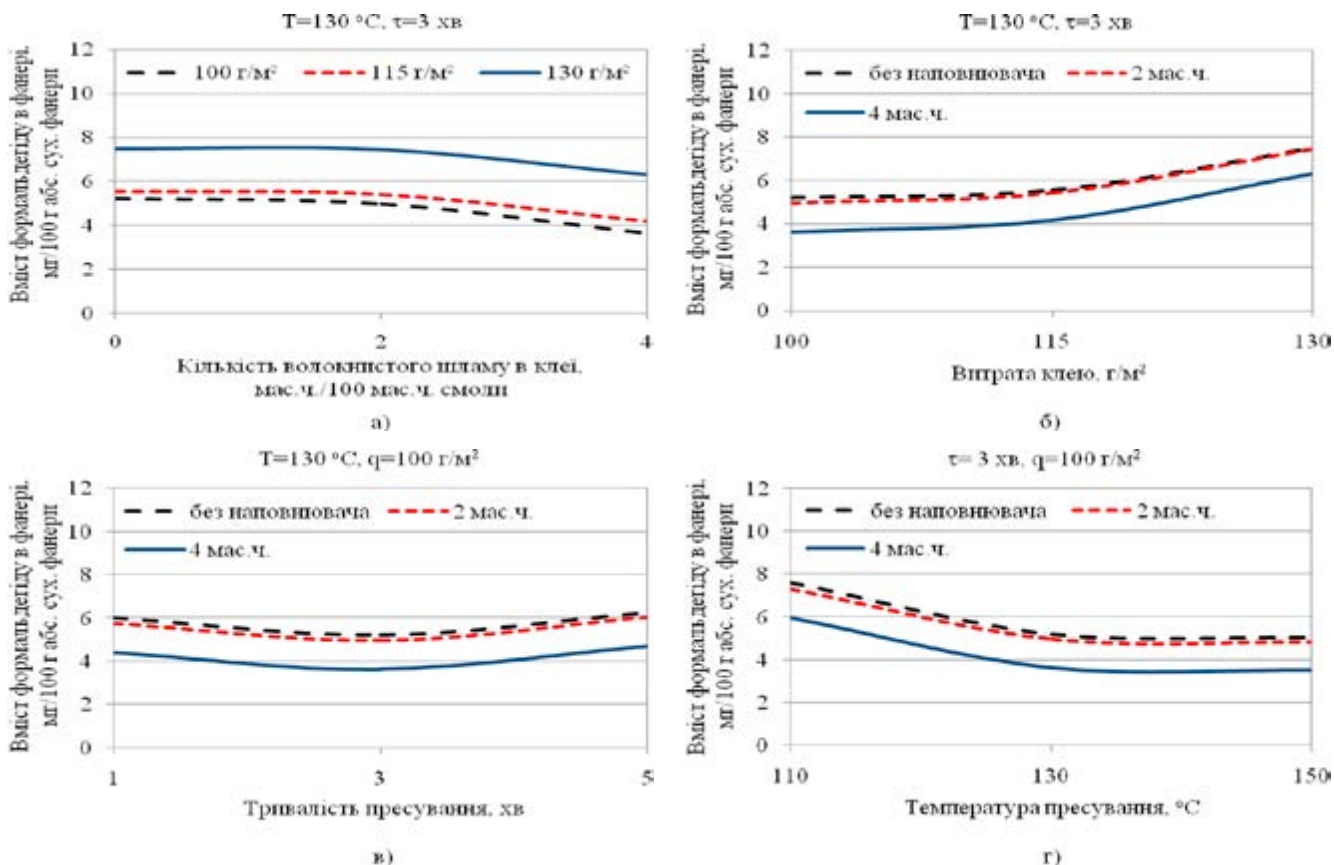


Рис. 2. Залежності вмісту формальдегіду у фанері від: а) кількості волокнистого шпалу в клеї; б) витрати клею; в) тривалості пресування; г) температури пресування

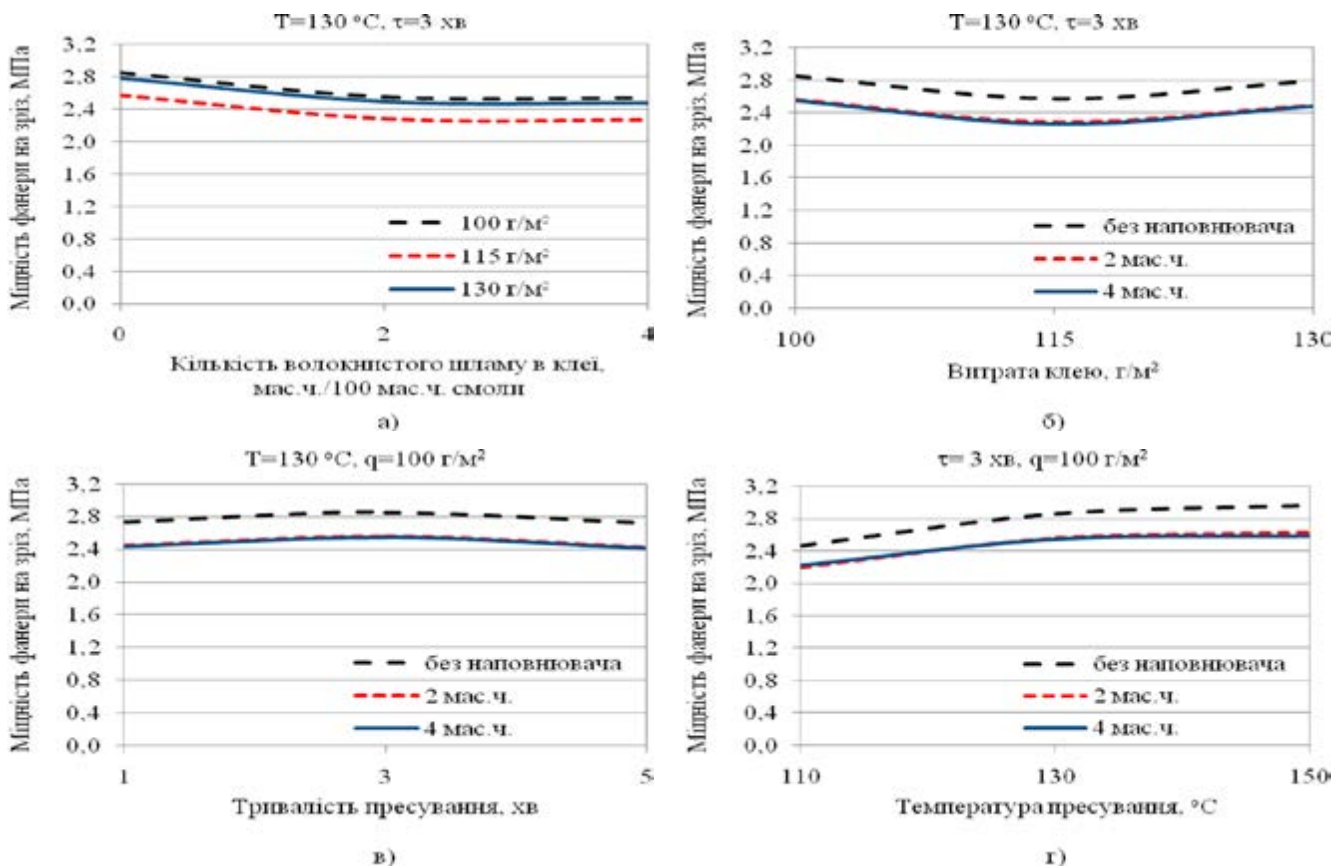


Рис. 3. Залежності міцності фанери на зріз від: а) кількості волокнистого шпалу в клеї; б) витрати клею; в) тривалості пресування; г) температури пресування

Перевірка рівняння регресії (3) підтвердила його адекватність для рівня значущості 0,05. Встановлено, що коефіцієнти  $b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{34}, b_{123}, b_{124}, b_{234}, b_{1234}$  є незначущими. Абсолютна величина лінійних коефіцієнтів рівняння регресії свідчить про те, що незначний вплив на міцність фанери на зріз мають кількість волокнистого шламу в клеї ( $b_1=0,15562$ ) та температура пресування ( $b_4=0,08925$ ), до того ж, під час збільшення кількості волокнистого шламу в клеї міцність фанери на зріз зменшується, а в разі підвищення температури пресування – збільшується. Сума абсолютних значень коефіцієнтів рівняння регресії (3) для відповідного фактора вказує, що на міцність фанери на зріз майже однаковий вплив мають кількість волокнистого шламу в клеї ( $|\partial_{1,max}| = 0,6025$ ), температура пресування ( $|\partial_{4,max}| = 0,7081$ ) і витрата клею ( $|\partial_{2,max}| = 0,7596$ ), дещо менше впливає тривалість пресування ( $|\partial_{3,max}| = 0,4451$ ). До того ж, у разі збільшення кількості волокнистого шламу в клеї міцність частково зменшується на 11-12%, залишаючись більшою у 2,3-2,5 рази, порівняно з вимогами чинного стандарту, а у разі підвищення температури пресування міцність зростає на 14-17% (рис. 3).

Зменшення міцності фанери на зріз у разі додавання волокнистого шламу можливе через погіршення змочувальної здатності клею внаслідок збільшення його в'язкості, що призводить до зменшення площі контакту та відсутності суцільного клейового шару [1, 4, 17]. З підвищенням температури клейового шару посилюється тепловий рух молекул, зменшується в'язкість клею і покращується контакт між клеєм і деревиною [1, 4].

Таким чином, раціональною температурою пресування можна вважати 130°C, оскільки підвищення температури від 130 до 150°C істотно не збільшує міцність фанери на зріз та не зменшує вміст формальдегіду у фанері. Зрештою, ця температура відповідає рекомендованій температурі плит преса під час склеювання карбамідоформальдегідними клеями пакетів шпону з листяних порід [1, 4]. Мінімальний вміст формальдегіду у фанері (3,6 мг/100 г абс. сух. фанери) досягається за максимальної кількості 4 мас. ч. волокнистого шламу в клеї, мінімальної витрати клею 100 г/м<sup>2</sup>, тривалості пресування 3 хв і температури пресування 130°C. При цьому, значення міцності фанери на зріз (2,5 МПа) відповідає вимогам стандарту ДСТУ EN 314-2:2006 (не менше 1,0 МПа).

**Висновки та узагальнення.** Встановлено можливість і доведено доцільність використання деревинного волокнистого шламу як наповнювача клеїв для виготовлення фанери: використовуються відходи виробництва, зменшується токсичність фанери.

З'ясовано, що вміст формальдегіду у фанері зменшується на 16-30% у разі додавання в карбамідоформальдегідні клеї до 4 мас. ч. волокнистого шламу, на 30-42% – у разі зменшення витрати клею від 130 до 100 г/м<sup>2</sup>, на 34-41% – у разі підвищення температури пресування від 100 до 150°C.

Хоча варто зазначити, що під час підвищення температури від 100 до 130°C вміст формальдегіду зменшується на 31-39%; звідси випливає, що подальше підвищення температури пресування є недоцільним.

Виявлено, що міцність фанери на зріз частково зменшується на 11-12% у разі додавання в клеї до 4 мас. ч. волокнистого шламу, залишаючись більшою у 2,3-2,5 рази, порівняно з вимогами чинного стандарту, та зростає на 14-17% у разі підвищення температури пресування від 100 до 150°C, причому з підвищенням температури від 100 до 130°C міцність на зріз зростає на 14-16%.

Отримано адекватні та відтворювані регресійні залежності вмісту формальдегіду у фанері (2) та міцності фанери на зріз (4) від кількості волокнистого шламу в клеї, витрати клею, тривалості та температури пресування, які дають змогу прогнозувати вміст формальдегіду у фанері та міцність фанери на зріз від параметрів режиму склеювання шпону.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бехта П.А. Виробництво фанери : підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / Бехта П.А. – К.: Основа, 2003. – 320 с.
2. Rowell R.M. Handbook of wood chemistry and wood composites / Rowell R.M. – Boca Raton: CRC Press, 2005. – 487 p.
3. Кириллов А.Н. Конструкционная фанера / Кириллов А.Н. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – 112 с.
4. Куликов В.А. Производство фанеры : учеб. пособие [для студ. высш. учеб. завед.] / Куликов В.А. – М.: Лесн. пром-сть, 1976. – 368 с.
5. 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 академії наук України: зб. наук. праць. – 2011. – Вип. 9. – С. 200-205.
6. Salem Mohamed Z.M. Formaldehyde Emission from Wood-Based Panels Bonded with Different Formaldehyde-Based Resins / Mohamed Z.M. Salem, Martin Böhm, Štefan Barcik, Jitka Berankova // Drvna Industrija, vol 62 (3). – 2011. – P: 177-183.
7. Салдан Р.Й. Розроблення клейових композицій на основі карбамідоформальдегідної смоли для виготовлення малотоксичної фанери: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.23.06 / Р.Й. Салдан. – Львів, 2011. – 184 с.
8. Роффаэль Э. Выделение формальдегида из древесностружечных плит: моногр.; пер. с нем. / Э. Роффаэль; Под ред. А.А. Эльберта. – М.: Экология, 1991. – 160 с.
9. A Guide to Formaldehyde / Cherie Berry, Allen McNeely, Kevin Beauregard, Susan Haritos // N.C. Department of Labor Occupational Safety and Health Program. – 2013. – 23 p.
10. Салдан Р.Й. Режими виготовлення малотоксичної фанери на основі карбамідоформальде-

гідної смоли, модифікованої амоній персульфатом / Р.Й. Салдан, П.А. Бехта // Лісовий журнал. – 2011. – Вип. 1. – С. 53-56.

**11. Лютий П.В.** Емісія формальдегіду з деревинних композиційних матеріалів: норми та методи визначення / П.В. Лютий, Г.Є. Ортинська, П.А. Бехта, В.А. Туркіна // Наук. праці Лісівничої академії наук України: зб. наук. праць. – 2014. – Вип. 12. – С. 259-265.

**12. Шварцман Г.М.** Производство древесностружечных плит / Г.М. Шварцман, Д.А. Щедро. – 4-е изд., перераб. и дополн. – М.: Лесн. пром-сть, 1987. – 320 с.

**13. Эльберт А.А.** Химическая технология древесностружечных плит / Эльберт А.А. – М.: Лесн. пром-сть, 1984. – 224 с.

**14. Доронин Ю.Г.** Синтетические смолы в деревообработке / Ю.Г. Доронин, С.Н. Мирошниченко, М.М. Свиткина. – 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: Лесн. пром-сть, 1987. – 224 с.

**15. Салабай І.І.** Властивості клейових композицій з використанням відходів виробництва волокнистих плит / І.І. Салабай // Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства ім. Петра Василенка: зб. наук. праць. – Харків: Харківський національний техн. ун-т сільського господарства ім. П. Василенка, 2014. – Вип. 147. – С. 112-116.

**16. Салабай І.І.** Модифікування клеїв лігноцелюлозними відходами у виробництві деревинних композитів / І.І. Салабай // Збірка тез доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – К.: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», 2014. – С. 67.

**17. Бехта П.А.** Властивості карбамідоформальдегідних клеїв наповнених деревинним волокнистим шламом / П.А. Бехта, Р.Г. Салабай, І.І. Салабай, Г.В. Нощенко // Наук. праці Лісівничої академії наук України: зб. наук. праць. – 2015. – Вип. 13. – С. 217-223.

**18. Фанера.** Якість з'єднання. Частина 1. Методи випробовування (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).

**19. 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).

**20. Petinarakis Joseph H.** Technological factors affecting the emission of formaldehyde from particleboards / Joseph H. Petinarakis, P.K. Kavvouras // Wood research, 51 (1). – 2006. – P. 31-40.

**21. Пижурич А.А.** Исследование процессов деревообработки: моногр. / А.А. Пижурич, М.С. Розенблит. – М.: Лесн. пром-сть, 1984. – 232 с.

**22. 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.

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

### УМЕНЬШЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ФАНЕРЕ, СКЛЕЕННОЙ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ КЛЕЯМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДРЕВЕСНОГО ВОЛОКНИСТОГО ШЛАМА

С целью уменьшения содержания формальдегида в фанере карбамидоформальдегидные клеи наполняли древесным волокнистым шламом. Во время исследований использованы: сухой измельченный древесный волокнистый шлам; карбамидоформальдегидная смола КФ-МТ; аммоний хлорид, березовый лущеный шпон. С помощью многофакторного планирования эксперимента исследовано влияние параметров режима склеивания шпона (количества волокнистого шлама в клее, расхода клея, продолжительности и температуры прессования) на содержание формальдегида в фанере и прочность фанеры на срез. Содержание формальдегида в фанере определено методом WKI; прочность фанеры на срез – по ДСТУ EN 314-1: 2003 и ДСТУ EN 314-2: 2006 (класс соединения 1).

Исследования показали, что наибольшее влияние на содержание формальдегида в фанере имеют расход клея и температура прессования, причем при увеличении расхода клея содержание формальдегида в фанере увеличивается, а при увеличении температуры прессования – уменьшается. Полученные данные согласуются с общепринятым мнением о влиянии расхода клея и температуры прессования на эмиссию формальдегида из стружечных плит. Количество волокнистого шлама в клее также влияет на содержание формальдегида в фанере, при увеличении которого содержание формальдегида уменьшается. В случае уменьшения расхода клея от 130 до 100 г/м<sup>2</sup> содержание формальдегида в фанере уменьшается на 30-42%. В случае увеличения температуры прессования от 100 до 150°C содержание формальдегида уменьшается на 34-41%. При добавлении в клей до 4 мас. ч. волокнистого шлама содержание формальдегида в фанере уменьшается на 16-30%. Добавление наполнителя в клей уменьшает количество смолы при одинаковом расходе клея, что, соответственно, уменьшает содержание формальдегида в клее. Волокнистый шлам характеризуется высоким содержанием лигнина, который при взаимодействии с формальдегидом в смоле связывает его, что также приводит к уменьшению содержания свободного формальдегида в клеевой композиции и, соответственно, в готовом материале.

Незначительное влияние на прочность фанеры на срез имеют количество волокнистого шлама в

клею и температура прессования, причем при увеличении количества волокнистого шлама в клею прочность фанеры на срез уменьшается, а при увеличении температуры прессования – увеличивается. В случае увеличения количества волокнистого шлама в клею прочность фанеры на срез частично падает на 11-12%, при этом оставаясь больше в 2,3-2,5 раза требованиям действующего стандарта. Уменьшение прочности клеевого соединения при добавлении волокнистого шлама возможно из-за ухудшения смачивающей способности клея вследствие увеличения его вязкости, что приводит к уменьшению площади контакта и отсутствия сплошного клеевого слоя. В случае увеличения температуры прессования прочность возрастает на 14-17%. С увеличением температуры клеевого слоя усиливается тепловое движение молекул, уменьшается вязкость клея и улучшается контакт между клеем и древесиной.

Полученные адекватные и воспроизводимые регрессионные зависимости свойств фанеры от исследуемых факторов позволяют спрогнозировать содержание формальдегида в фанере и прочность фанеры на срез от параметров режима склеивания шпона.

**Ключевые слова:** фанера, карбамидоформальдегидный клей, древесный волокнистый шлам, содержание формальдегида в фанере, прочность фанеры на срез

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

#### FORMALDEHYDE CONTENT REDUCTION IN PLYWOOD BONDED WITH UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVES FILLED BY WOOD FIBER SLUDGE

Urea-formaldehyde adhesives were filled with wood fiber sludge in order to reduce the formaldehyde content of plywood. The dry milled wood fiber sludge, urea-formaldehyde resin, ammonium chloride and rotary-cut birch veneer sheets were used throughout the studies. Effects of bonding conditions (the amount of fiber sludge, the adhesive spread amount, the duration and temperature of pressing) on the formaldehyde content and shear strength of plywood were examined using the full factorial design of experiment technique. The formaldehyde emission was measured by WKI-flask method. The shear strength of plywood was measured according to the Ukrainian standards EN 314-1:2003 and EN 314-2:2006 (bonding class 1).

Studies have shown that the adhesive spread amount and pressing temperature have the greatest influence on

the formaldehyde content in plywood. Formaldehyde content in plywood increases with the adhesive spread amount in plywood, while the increase in pressing temperature reduces formaldehyde content. The findings are consistent with the conventional wisdom about the impact of adhesive spread amount and pressing temperature on the emission of formaldehyde from particle boards. Amount of fiber sludge in adhesive also influences the content of formaldehyde in plywood. The increase of its amount reduces formaldehyde content. The formaldehyde content in plywood decreases by 30-42% with decreasing adhesive spread amount from 130 to 100 g/m<sup>2</sup>. When pressing temperature increases from 100 to 150°C, formaldehyde content reduces by 34-41%. If 4 parts by mass of fiber sludge is added to adhesive, the formaldehyde content reduces by 16-30%. Adding filler to adhesive composition reduces the amount of urea-formaldehyde resin in adhesive composition, what accordingly reduces the content of formaldehyde in the adhesive composition. In addition, the fiber sludge is characterized by a high content of lignin, which interacts with formaldehyde in the resin and chemically binds it, which also leads to a reduction of free formaldehyde content in adhesive composition and, accordingly, reduction of free formaldehyde content in the finished plywood.

The amount of fiber sludge in adhesive and pressing temperature have little influence on the shear strength of plywood. When the amount of fiber sludge in adhesive increases, the shear strength of plywood decreases. If the pressing temperature increases, the shear strength also increases. The shear strength of plywood decreases by 11-12% in the case of increasing of fiber sludge amount in adhesive. But even so, its shear strength is 2,3-2,5 times bigger compared with standard requirements. Reducing the adhesive bond strength when adding fiber sludge is possible through the deterioration of adhesive wetting ability because of an increasing in its viscosity, which reduces the contact area and causes the lack of a continuous adhesive layer. When pressing temperature increases, shear strength of plywood increases by 14-17%. This is due to the fact that the thermal motion of molecules in the adhesive layer increases with temperature increasing, which reduces viscosity of adhesive and improves the contact between glue and wood.

The adequate and reproducible regression dependences between the properties of plywood and the investigated factors were received. This enables to predict the content of formaldehyde in plywood and plywood shear strength according to the bonding conditions of veneer.

**Key words:** plywood, urea-formaldehyde adhesive, wood fiber sludge, formaldehyde content in plywood, shear strength of plywood