

УДК 674.093.26

I.I. Салабай, Р.Г. Салабай

Національний лісотехнічний університет України, м. Львів, Україна

**Використання екологічно чистих природних клеїв у виробництві
деревинних композиційних матеріалів**

Анотація.

З метою з'ясування причин утворення зв'язку між адгезивом і склеюваним матеріалом проаналізовано явище змочування деревини клеєм; проаналізовано також технологічні фактори, які характеризують деревину, клей і умови склеювання, та їх вплив на якість клейового з'єднання; наведено класифікацію природних клейових матеріалів за різними ознаками, проаналізовано експлуатаційні, технологічні, економічні та екологічні вимоги до клеїв для деревинних композиційних матеріалів, наведено порівняльну характеристику властивостей тваринних і рослинних клеїв; проаналізовано використання клеїв тваринного, рослинного та мінерального походження у виробництві деревинних композиційних матеріалів.

Ключові слова: склеювання деревини; казеїнові клеї; альбумінові клеї; протеїнові клеї; мінеральні в'язучі речовини.

I.I. Salabai, R.G. Salabai

Ukrainian National Forestry University, Lviv, Ukraine

**The use of environmentally friendly natural adhesives in the production of
wood composite materials**

Abstract.

In order to find out the reasons for the formation of a bond between the adhesive and the glued material, the phenomenon of wetting wood with glue was analyzed; technological factors that characterize wood, glue and gluing conditions and their influence on the quality of the adhesive joint are also analyzed; the classification of natural adhesive materials according to various characteristics is given, the operational, technological, economic and ecological requirements for glues

for wood composite materials are analyzed, the comparative characteristics of the properties of animal and vegetable glues are given; the use of adhesives of animal, vegetable and mineral origin in the production of wood composite materials is analyzed.

Keywords: wood bonding; casein adhesives; albumin adhesives; protein adhesives; mineral binders.

Склеювання деревини – це складний, багатофакторний процес, який дозволяє фізико-хімічним шляхом утворити з кількох матеріалів систему, яка працює як одне ціле. Основною перевагою склеювання є здатність швидко і міцно з'єднувати різноманітні матеріали із створенням суцільних клейових шарів з великими контактними поверхнями. Впровадження склеювання в деревообробну промисловість посприяла комплексному використанню сировини, створенню безвідходних технологічних процесів. Склеювання масивної деревини, шпону та деревинних частинок дає змогу не тільки знизити матеріаломісткість продукції і отримати різноманітні (зокрема, великоформатні) деревинні композиційні матеріали, але й уникнути вад деревини, надати матеріалам потрібних властивостей: водо-, біо-, вогне- та хімічної стійкості тощо.

При розробленні технології склеювання треба враховувати в кожному конкретному випадку всі фактори: природу і молекулярну будову адгезиву та субстрату, стан і властивості поверхонь, що склеюються, процеси формування їх контакту, адгезійні і когезійні явища, реологію, деформативність, релаксаційні явища тощо. Чим більше буде враховано факторів, тим раціональніше і оптимальніше буде розроблено технологічний процес, рецептури клею і режим склеювання.

Зв'язуюча дія клею зумовлена його здатністю змочувати склеювані матеріали, і міцно зчеплюватися з ними. Якісне змочування клеєм поверхні матеріалу – запорука міцного клейового з'єднання. Дуже важливо правильно вибрати клей, підготувати його до роботи, тобто надати йому властивостей, що потрібні для отримання якісного клейового з'єднання.

Для покращення змочування треба зменшувати в'язкість клею, підвищувати його температуру і старанно очищати поверхню від пилу та інших забруднень. Час від підготовки поверхні до склеювання не повинен перебільшувати 4-8 годин, оскільки під дією різних факторів навколишнього середовища відбувається старіння поверхні деревини і здатність до змочування погіршується. Змочування є першою і необхідною умовою склеювання, оскільки забезпечує формування молекулярного контакту рідкого адгезиву і субстрату. За умовами змочування рекомендується двостороннє нанесення клею, тобто нанесення його на обидві контактуючі поверхні.

Встановлено, що на змочуваність деревини клеями впливають такі фактори: умови виготовлення клею, його в'язкість і концентрація, поверхневий натяг, число рН, порода деревини і вологість, вміст в ній екстрактивних та інших речовин. Поліпшення умов змочування досягається нагріванням матеріалів під час гарячого склеювання і п'єзообробкою під час гарячого і холодного склеювання. Використання поверхнево-активних речовин також покращує змочування.

На формування і визначення якості клейового з'єднання впливають різноманітні технологічні (режимні) фактори – комплекс показників (параметрів), які характеризують деревину, клей і умови склеювання [1].

В результаті аналізу літературних джерел виділено основні технологічні фактори, що впливають на формування якості клейового з'єднання, які об'єднано в такі групи [1]: умови підготовки деревини до склеювання, умови нанесення клею, умови підготовки клейового шару до склеювання, умови пресування та стан повітря виробничих приміщень.

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. Для зменшення внутрішніх напружень у клейовому шарі, а також для зменшення витрати клею і, відповідно, собівартості матеріалу, використовують різноманітні наповнювачі. Введення наповнювача у

клеї 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 в деревину і запобігати його просочуванню на зовнішні поверхні листів фанери; 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.

В сучасній деревообробці важливою характеристикою клею є його токсичність, тобто шкідливий вплив на здоров'я людини. Вагомим цей показник є не тільки для виробничих умов, де можна створити заходи для відведення токсичних викидів, але й для умов експлуатації склеєних матеріалів. Використовуючи природні клеї можна отримати екологічно чисті деревинні композиційні матеріали.

Мета роботи: Проаналізувати використання екологічно чистих природних клеїв у виробництві деревинних композиційних матеріалів.

Під час виготовлення 80% продукції на основі деревини використовують клеї. Хоча природні клеї використовувалися протягом багатьох років, на початку 20-го століття вони були замінені синтетичними, в основному, завдяки їх кращій вологостійкості. Сьогодні більшість клеїв для деревини виготовляються з продуктів, отриманих з нафти, особливо на формальдегідних смолах, завдяки їхнім високим адгезивним властивостям. Проте, синтетичні клеї мають недоліки, такі як високі викиди вільного формальдегіду, забруднення під час виробництва та використання, труднощі переробки та залежність від ресурсу. Вплив вільного формальдегіду в концентраціях понад 0,1 частин на мільйон (ppm) може спричинити закладеність носа та горла, печіння очей, подразнення дихальних шляхів, а також збільшити чутливість шкіри. Тривалий вплив високих доз вільного формальдегіду підвищує ризик розвитку раку. Міжнародне агентство з дослідження раку класифікує формальдегід як канцерогенну речовину групи 1. Європейським науковим комітетом з лімітів професійного впливу рекомендований

загальноєвропейський максимальний рівень впливу, який був схвалений політиками ЄС як новий обов'язковий ліміт професійного впливу ЄС. Сьогодні, виділення формальдегіду суворо контролюється, і прогножуються подальші обмеження використання деревинних композиційних матеріалів на європейському ринку через його шкідливі викиди. З цієї точки зору, токсичність синтетичних клеїв та їх вплив на навколишнє середовище спонукає дослідників повторно досліджувати використання біоматеріалів для розробки безпечніших альтернативних клеїв. У зв'язку з цим природні клеї викликали новий і зростаючий інтерес до потенційної розробки промислових клеїв для деревини завдяки їхнім перевагам, таким як менша токсичність, відновлювані джерела сировини та зменшений вплив на навколишнє середовище. Крім того, пошук природної сировини як альтернативних ресурсів є єдиним рішенням для майбутнього дефіциту нафтових ресурсів. Модифікування біосировини, з метою покращення адгезії, дає можливість досягнути бажаних властивостей для природних клеїв.

Клеючі речовини, які застосовуються у процесах склеювання деревини, відрізняються як за своїми властивостями, так і за умовами застосування. Їх можна класифікувати за кількома ознаками [2]: за призначенням: виробничі, побутові; за походженням: природні, синтетичні; за універсальністю: одноцільові, напівуніверсальні, універсальні; за консистенцією: рідкі, тверді, порошкоподібні; за характером затвердіння: холодного твердіння, гарячого твердіння; за стійкістю до води: нестійкі до води, водостійкі, висоководостійкі.

За походженням природні клейові матеріали поділяють на три підгрупи: тваринного походження; рослинного походження; мінерального походження.

Вибір клею утруднюється тим, що його якість значною мірою впливає на якість і властивості клеєних матеріалів, галузь застосування яких, а також умови їх експлуатації, досить різноманітні. Тому при виборі виду клею і підготовці його до склеювання слід, крім адгезійних властивостей, враховувати специфічні вимоги – експлуатаційні, технологічні, економічні, екологічні [1, 3].

Клеї мають різну якість. У багатьох випадках, крім основної вимоги до клеїв, – їх здатності склеювати, немалу роль відіграє в їх застосуванні економічна сторона. Деякі клеї у механічному відношенні не є особливо міцними і водотривкими, проте їх вартість значно нижча за інші клеї, і вони можуть застосовуватися там, де не потрібна особлива міцність і водотривкість.

Найбільше застосування в деревообробці знаходять серед клеїв тваринного походження: казеїновий та альбуміновий; серед клеїв рослинного походження: білкові та крохмальний; серед клеїв мінерального походження – цементні, гіпсові і магнезіальні в'язучі та рідке скло.

Казеїновий клей за способом приготування та властивостями поділяється на три групи: 1) казеїново-лужний; 2) казеїново-вапняно-силікатний; 3) готовий порошкоподібний казеїновий, який можна віднести до першої або другої групи.

Клей виготовляється з використанням казеїну та лужного компонента, наприклад, гашеного вапна або гідроксиду натрію. Більшість клеїв на основі казеїну зустрічаються у вигляді порошку, а воду додають під час використання; регулюючи пропорції вапна або гідроксиду натрію.

Основною сировиною для приготування *альбумінового клею* є кров тварин, що отримується на бійнях. Альбумін, або білковина, при нагріванні вище 63°C згортається, при 75°C твердне, перетворюючись у тверду, не розчинну у воді речовину. Як і казеїнові адгезиви, клеї на основі крові створюють шляхом повторного розчинення крові у воді та диспергування її лужною сполукою, такою як каустична сода або гашене вапно, необхідні для розгортання білка та отримання водної дисперсії з відповідною в'язкістю.

Альбумін, крім того, іноді застосовується у суміші з казеїном.

Комбіновані клеї, що містять альбумін і казеїн, мають кращу склеювальну здатність за однакової витрати клейових речовин, ніж клей, приготований тільки з альбуміну або казеїну. Різні співвідношення альбуміну та казеїну не впливають на якість склеювання.

Пшенична клейковина є привабливою сировиною для стійких клеїв для деревини як в'язучого, в'язкопружного білкового побічного продукту,

отриманого при переробці пшеничного крохмалю. Це комплексне поєднання 80% пшеничного білка, решта – ліпіди, полісахариди та мінерали. Пшенична клейковина складається з чотирьох основних білкових груп: альбумінів, глобулінів, гліадинів і глютенінів. Для покращення адгезійних властивостей пшеничний білок обробляють гідроксидом натрію.

Соевий протеїн є найвідомішим білком, який використовується для розробки клеїв на біологічній основі, і є вигідним з точки зору доступності, здатності до біологічного розкладання та вартості. Соеві боби широко використовуються в біодизелі, біокомпозитах, барвниках і клеях для деревини в різних композитах. Для покращення водостійкості клеїв їх модифікують. Методи включають ферментативну модифікацію, хімічну денатурацію, лужну обробку, зшивання і додавання модифікувальних добавок.

Бавовняний протеїн нині вивчається як потенційний клей для склеювання деревини. Він є цінною біосировиною для агропромислового виробництва з численними застосуваннями завдяки своєму хімічному складу (клітковина, білки, вуглеводи та ліпіди). Проведено дослідження для підвищення водостійкості протеїну насіння бавовни шляхом додавання модифікаторів.

Ріпаковий (рапсовий) протеїн багатий на білок. Досліджено вплив хімічної модифікації на адгезійні властивості протеїну насіння ріпаку для виробництва клеїв для деревини. Виходячи з хімічних речовин і концентрації, модифікація протеїну ріпаку підвищила міцність клеїв для деревини з протеїну ріпаку на зсув, зокрема, модифікування білків 3,5% октенілбурштиновим ангідридом під час досліджень дало найкращі результати міцності на зсув.

Кукурудзяний (зейновий) протеїн – це клас рослинних білків, які називаються білками проламіну, що означає високий вміст амінокислоти проліну. Висока частка неполярних амінокислотних залишків і дефіцит основних і кислотних амінокислот відповідає за його гідрофобний характер. З цієї причини зеїн можна використовувати для приготування білкових клеїв

У табл. 1 наведено характеристику властивостей, а в табл. 2 переваги та недоліки рослинних і тваринних клеїв, які застосовуються у деревообробці.

Таблиця 1. Властивості та характеристика рослинних і тваринних клеїв

Властивості та характеристика клеїв	Рослинний крохмальний клей	Рослинний (легуміновий) білковий клей	Казеїновий клей	Альбуміновий клей
<i>Вихідні матеріали</i>	Рослинні вуглеводи, пшеничне, рисове та ін. борошно	Зазвичай соєве борошно, борошно вики та люпину	Молочні продукти	Кров тварин
<i>Форма застосування</i>	Борошно	Борошно	Борошно грубого помелу	Порошкоподібна та луската
<i>Спосіб склеювання</i>	Холодний	Зазвичай холодний, іноді гарячий	Холодний та гарячий	Гарячий
<i>Додаткові компоненти</i>	Вода, луг	Вода, вапно, силікати, сода	Вода, аміак, луи, гашене вапно, антисептики	Вода, луи нашатир, гашене вапно, параформальдегід, антисептики
<i>Приготування та застосування клею</i>	Змішується з водою та з лугами з нагріванням і без нагрівання	Змочується холодною водою та змішується з лугами. Готується та застосовується у звичайних температурних умовах заводських приміщень	Холодний розчин готується і застосовується у звичайних температурних умовах заводських приміщень	Холодний розчин розводиться в теплій воді, змішується з вапном, нашатирем або параформальдегідом
<i>Життєздатність клейової суміші</i>	Кілька днів	Кілька годин при холодному склеюванні	Від кількох хвилин до двох днів	Від двох годин до кількох днів
<i>Спосіб намазування та обладнання</i>	Клейові вальці	Клейові вальці	Клейові вальці	Клейові вальці
<i>Витрата сухої речовини в г/м²</i>	100-160	122-160	30-160	20-160
<i>Час витримки до склеювання в хвилинах</i>	1-40	1-20	1-20	10-40
<i>Температура запресування в °С</i>	Нормальна	Звичайна нормальна при холодному склеювання, 82-120 ° при гарячому склеюванні	Звичайна нормальна при холодному склеюванні, 82-122° при гарячому склеюванні	Гаряче склеювання, температура 82-122°С
<i>Час запресування у хвилинах</i>	240-1000	120-300	Від 120 до 1000 при холодному склеюванні. Декілька хвилин (залежно від товщини) при гарячому склеюванні	Кілька хвилин залежно від товщини

Продовження таблиці 1

Властивості та характеристика клеїв	Рослинний крохмальний клей	Рослинний (легуміновий) білковий клей	Казеїновий клей	Альбуміновий клей
<i>Допустима вологість деревини до склеювання</i>	2-3% для зовнішнього шпону, 5% для середнього шпону	2-3% для зовнішнього шпону, 5% для середнього шпону	2-3% для зовнішнього шпону, 5% для середнього шпону	2-3% для зовнішнього шпону, 5% для середнього шпону
<i>Витримка після склеювання</i>	Від кількох годин до 3 діб	Від кількох годин до 3 діб	Від кількох годин до 3 діб	Від кількох годин до 3 діб
<i>Міцність склеювання в сухому вигляді</i>	Середня	Середня	Середня	Середня
<i>Міцність склеювання у сирому вигляді</i>	Відсутня	Від слабкої до середньої	Від слабкої до середньої	Від слабкої до середньої
<i>Водостійкість</i>	Відсутня	Середня	Від слабкої до середньої	Середня
<i>Стійкість до грибків</i>	Слабка	Слабка	Слабка	Від низької до високої
<i>Проходження клею через деревину</i>	Значне	Значне	Значне	Від слабкого до значного
<i>Температура та вогнестійкість</i>	Слабка	Слабка	Слабка	Слабка
<i>Вологопоглинання</i>	Значне	Значне	Значне	Значне
<i>Твердість</i>	Слабка	Слабка	Слабка	Від незначної до середньої
<i>Здатність затуплювати інструменти</i>	Слабка	Середня	Від слабкої до сильної	Значна
<i>Здатність змінювати колір деревини</i>	Слабо змінює деякі породи	Змінює деякі породи	Змінює деякі породи	Не змінює
<i>Відносна вартість</i>	Дуже низька	Низька	Середня до високої	Середня
<i>Основне застосування</i>	Склеєна фанера для тари та дешевих виробів	Фанера з хвойних порід для будівництва	Рефрижератори, кузова, авіадеталі, тара, опалубка бетону	Авіадеталі, зовнішнє оздоблення, личкування, суднобудування

Таблиця 2. Переваги та недоліки різних білкових клеїв для деревини.

Джерело походження	Протеїни	Переваги	Недоліки
Рослинне	Пшенична клейковина	Диспергується в лугах і кислотах Висока кількість гідрофобних амінокислот Наявна у великих кількостях Найдешевше джерело білка	Водонерозчинна Погана міцність на зсув Висока в'язкість внаслідок набухання крохмалю шляхом поглинання води та вивільнення ланцюгів амілози

Продовження таблиці 2

Джерело походження	Протеїни	Переваги	Недоліки
Рослинне	Соевий білок	Наявний у великих кількостях Недорогий Хороша міцність в умовах висихання Затвердіння холодом Високий вміст білка Хороша термостійкість	Обмежена водостійкість Погана змочуваність Висока в'язкість Тривалий час гарячого пресування Чутливий до мікробного розкладання Не підходить для зовнішнього застосування
	Бавовняне насіння	Непродовольча культура Чудова адгезійна міцність Стійкість до гарячої води порівняно з соєвим білком	Дороге вилучення білка Погана водостійкість
	Ріпак	Рясний урожай олійних культур Непродовольча культура Хімічна стійкість до гарячої води	Потребує багатьох хімічних модифікацій
	Білок кукурудзи	Гідрофобний білок Водостійкий Хороша адгезійна міцність Недорогий препарат Багато хімічних модифікацій не потрібні	Жовтий колір через ксантофіли, каротиноїди та інші кольорові пігменти, присутні в кукурудзі Відносно висока вартість екстракції через необхідні органічні розчинники
Тваринне	Казеїн	Міцні з'єднання, які значною мірою стійкі до води Відносно безпечний в роботі Помірно висока міцність у сухому стані Середня водостійкість	Займе багато часу для схоплювання Досить сприйнятливий до розкладання грибами та іншими організмами Відносно дорогий через консерванти Для виготовлення одного фунта сухого казеїну потрібно вісім галонів знежиреного молока Коротка життєздатність Не підходить для зовнішнього використання
	Кров	Дуже швидке схоплювання при нагріванні Суха міцність на зсув від середньої до високої Водостійкість від середньої до високої Середня стійкість до мікроорганізмів Не фарбує деревину Може наноситися як гарячим, так і холодним пресом Легка у використанні завдяки відносно низькій в'язкості	Робить темні клейові лінії Висушування крові – енергоємний процес Кров'яний білок схильний до агрегації, що перешкоджає склеюванню Близько половини амінокислот є неполярними, що призводить до низької зв'язувальної здатності. З'єднання білкових молекул є переважно водневим зв'язком, що призводить до поганої водостійкості клею за відсутності агентів зшивання.

Мінеральні в'язучі речовини в основному застосовують для виготовлення деревинних композиційних матеріалів будівельного призначення [4].

З суміші целюлозних заповнювачів, мінерального в'язучого (зазвичай портландцементу), хімічних добавок і води виготовляють *арболіт* – різновид легкого бетону. З нього отримують стінові панелі і блоки, плити для перекриття і перегородок, тепло- і звукоізоляційні плити тощо. Вироби з арболіту важко горять, не руйнуються у воді, морозо- і біостійкі та негігроскопічні.

З спеціальної стружки (деревинної шерсті), обробленої мінералізаторами і мінеральної в'язучої речовини (портландцементу, магнезіального в'язучого, будівельного, високоміцного гіпсу тощо) виготовляють *фібролітові плити* для утеплення стін, покриттів і дахових перекриттів.

З суміші магнезіального в'язучого, деревинної тирси з додаванням тонкодисперсних мінеральних речовин (тальку, азбесту, мармурового борошна) і лужностійких пігментів виготовляють *ксилоліт* – штучний будівельний матеріал, який застосовують при обладнанні підлоги в будинках.

На основі тирси, піску і портландцементу виготовляють *тирсобетон* – також різновид легкого бетону. Різновидом тирсового бетону є *термоліт* – теплоізоляційний матеріал, який застосовується для дерев'яних будівель.

З деревинної тирси і будівельного гіпсу виготовляють *гіпсотирсові блоки*.

При виробництві *деревобетону* як заповнювач окрім деревинної тирси і піску використовується дрібнозернистий гравій.

На основі мінерального в'язучого (будівельного гіпсу або швидкозатвердіваючого цементу) та кори виготовляють *короліт*.

На мінеральному в'язучому (клеї) також виготовляють *будівельний брус*, використовуючи кору, тирсу, стружку, рослинні відходи однорічних рослин, коstreць, стебла бавовнику та каустичний магнезит і хлористий магній (бішофіт). З такого матеріалу можуть бути виготовлені зовнішні і внутрішні стіни, підлога, віконні та дверні коробки. Будівельний брус є екологічно чистий матеріал, біостійкий, важкогорючий, піддається пилянню, не має всихання, добре зберігає тепло, водо- і морозостійкий під час експлуатації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бехта П.А. Виробництво фанери: підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / П.А. Бехта. – К.: Основа, 2003. – 320 с.
2. Клеї: характеристика асортименту: https://comexpert.pto.org.ua/?option=com_k2&view=item&id=3901:1456
3. Михайлівська Г.Є. Клеї для склеювання деревини: навчальний посібник / Г.Є. Михайлівська, В.В. Панов. – Львів: Афіша, 2002. – 179 с.
4. Бехта П.А. Технологія деревинних композиційних матеріалів: підручник / П.А. Бехта. – К.: Основа, 2003. – 336 с.