

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ЛІСОТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

Навчально-науковий інститут деревообробних технологій і дизайну

Кафедра технологій деревинних композиційних матеріалів,
целюлози та паперу

УДК 674.816.3

Пояснювальна записка

до дипломної роботи магістра на тему:

**“ Аналіз використання лимонної кислоти, як
модифікувальної речовини і клею у
виробництві деревинних композитів ”**

Виконав: студент групи ТДКМ-61м
спеціальності 161 “Хімічні технології та
інженерія”

_____ Іванець М.Г.
(підпис)

Керівник: ст. викл. каф. ТДКМ, к.т.н.

_____ Кусняк І.І.
(підпис)

Рецензент: _____
(посада, вчене звання, науковий ступінь)

_____ (підпис) _____ (прізвище та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ЛІСОТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

Навчально-науковий інститут деревообробних технологій і дизайну
Кафедра технологій деревинних композиційних матеріалів, целюлози та паперу
Освітньо-кваліфікаційний рівень магістр
Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія
Спеціалізація Технології деревинних композиційних матеріалів і модифікування
деревини

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри _____

д.т.н., проф. Бехта П.А.

“ _____ ” _____ 2024 року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Іванцеві Михайлові Григоровичу

1. Тема роботи Аналіз використання лимонної кислоти, як модифікувальної речовини і клею у виробництві деревинних композитів.
керівник роботи ст. викладач кафедри ТДКМ Кусняк Ірина Іванівна, к.т.н.,
затверджені наказом університету від “ 31 ” серпня 2023 року № С-403А
2. Термін подання студентом роботи 22.01.2024 р.
3. Вихідні дані до роботи Проаналізувати сучасний стан та перспективи розвитку деревинних композитів у світі, проаналізувати використання модифікувальних добавок у виробництві деревинних композитів, проаналізувати використання лимонної кислоти у виробництві деревинних композитів, проаналізувати вплив використання лимонної кислоти на фізико-механічні властивості деревинних композитів.
4. Зміст пояснювальної записки (розділи, які потрібно розробити)
 1. Деревинні композити, роль та актуальність у сучасному світі
 2. Аналіз використання лимонної кислоти у виробництві деревинних композитів
 3. Аналіз результатів використання лимонної кислоти, як модифікувальної речовини і клею у виробництві деревинних композитів
 4. Висновки
5. Дата видачі завдання 01.09.2023 р.

Студент _____ М.Г. Іванець
(підпис)

Керівник роботи _____ І.І. Кусняк
(підпис)

Анотація

Метою даної дипломної роботи є провести аналіз та узагальнення теоретичних і практичних знань щодо використання лимонної кислоти, як модифікувальної речовини і клею у виробництві деревинних композитів. Використання екологічних речовин, як клеїв і модифікувальних матеріалів, дозволить виготовляти продукцію, яка не буде заподіювати шкоду людині та довкіллю, і задовольнятиме потреби сучасного ринку.

В першому розділі проаналізований стан та розвиток деревинних композиційних матеріалів, застосування клеїв і модифікувальних добавок у їх виробництві.

В другому розділі проаналізовано наукові літературні джерела з використання лимонної кислоти у виробництві деревинних композитів, а саме стружкових плит, волокнистих плит і фанери.

В третьому розділі приведені результати досліджень використання лимонної кислоти, як модифікувальної речовини і клею у виробництві деревинних композитів. Встановлено, що деревні композити виготовлені з додаванням лимонної кислоти, продемонстрували кращі показники модуля пружності, міцності на стиск, стабільності розмірів і біологічної стійкості, а також зменшенню водопоглинання. На ефективність додавання лимонної кислоти в ДКМ впливають: тип каталізатора, порода деревини та температура затвердіння.

Магістерська робота складається з анотації, вступу, трьох розділів основної частини, висновків, списку літератури та додатків. Загальний обсяг дипломної роботи складає 101 сторінки, з них 65 сторінок основного тексту, список літератури із 121 назв та 1 додатку.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ВСТУП | 5 |
| Розділ 1. ДЕРЕВИННІ КОМПОЗИТИ, РОЛЬ ТА АКТУАЛЬНІСТЬ У СУЧАСНОМУ СВІТІ | 7 |
| 1.1. Сучасний стан та перспективи розвитку деревинних композитів у світі..... | 7 |
| 1.2. Види і основні характеристики деревинних композитів..... | 11 |
| 1.3. Аналіз використання клеїв у виробництві деревинних композитів.... | 20 |
| 1.4. Аналіз використання модифікувальних добавок у виробництві деревинних композитів..... | 32 |
| 1.5. Висновки..... | 34 |
| Розділ 2. АНАЛІЗ ВИКОРИСТАННЯ ЛИМОННОЇ КИСЛОТИ У ВИРОБНИЦТВІ ДЕРЕВИННИХ КОМПОЗИТІВ | 36 |
| 2.1. Фізико-хімічна характеристика лимонної кислоти..... | 36 |
| 2.2. Аналіз використання лимонної кислоти у виробництві стружкових плит..... | 38 |
| 2.3. Аналіз використання лимонної кислоти у виробництві волокнистих плит..... | 42 |
| 2.4. Аналіз використання лимонної кислоти у виробництві фанери..... | 44 |
| 2.5. Висновки..... | 47 |
| Розділ 3. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИКОРИСТАННЯ ЛИМОННОЇ КИСЛОТИ, ЯК МОДИФІКУВАЛЬНОЇ РЕЧОВИНИ І КЛЕЮ У ВИРОБНИЦТВІ ДЕРЕВИННИХ КОМПОЗИТІВ | 49 |
| 3.1. Вплив використання лимонної кислоти на фізико-механічні властивості стружкових плит..... | 49 |
| 3.2. Вплив використання лимонної кислоти на фізико-механічні властивості волокнистих плит..... | 58 |
| 3.3. Вплив використання лимонної кислоти на фізико-механічні властивості фанери..... | 65 |
| 3.4. Висновки..... | 70 |
| СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ | 71 |
| ДОДАТКИ | 83 |

ВСТУП

У сучасному світі зростає низка вимог до матеріалів, які використовуються в різних галузях промисловості. Природні матеріали, такі як деревина, мають ряд обмежень, які не дозволяють їм повною мірою задовольнити відповідні вимоги. Деревинні композиційні матеріали (ДКМ) є штучними матеріалами, які виготовляються з деревини та інших матеріалів. Вони поєднують у собі найкращі властивості деревини та інших матеріалів, що дозволяє їм мати широкий спектр застосування. Межі їх використання постійно розширюються. Найбільшого споживання деревинні композити досягли у будівельній, меблевій та транспортній галузях.

Завдяки технічному прогресу виробництво деревинних композитів буде збільшуватися, асортимент продукції розширюватися, а фізико-механічні показники та якість покращуватися. У виробництві ДКМ найбільше переваги надають термореактивним клеям. Використання цих клеїв обумовлена їхніми характеристиками, такими як міцність, водостійкість, стійкість до гниття та інших факторів. Однак, вони також мають один істотний недолік – наявність вільного формальдегіду. Постійне виділення формальдегіду з готової продукції згодом призводить до захворювання, що називається синдромом хворого будинку, при якому мешканець відчуває різні симптоми, такі як головний біль, подразнення в носі та горлі та втома. Тому багато країн вже запровадили більш суворе правило щодо обмеження рівня викидів. Це означає, що виробники різних галузей повинні знайти способи виробництва ДКМ без використання формальдегіду.

Це питання привернуло все більшу увагу до використання безформальдегідних, екологічно чистих речовин для виробництва ДКМ. Безформальдегідні матеріали не виділяють шкідливих випарів, що робить їх безпечнішими для здоров'я людини та довкілля. З огляду на це, екологічні клеї виглядають перспективно та прибуткового для виробників.

Існує багато досліджень зосереджених на пошуку нових клеїв на основі відновлюваних матеріалів, таких як лимонна кислота [64, 65], модифікований лігнін [66], лимонна кислота з сахарозою [67, 68], танін з сахарозою [69] і

глюкоза з сахарозою [70]. Серед запропонованих речовин найбільше зацікавлення представляє лимонна кислота, із-за її вартості, доступності, екологічності та результативності.

Лимонна кислота є потенційним зв'язуючим агентом для композитних продуктів, який має три карбоксильні групи, які можуть бути ефірно пов'язані з гідроксильними групами, що містяться в деревині.

Мета роботи - аналіз та узагальнення теоретичних і практичних знань щодо використання лимонної кислоти, як модифікувальної речовини і клею у виробництві деревинних композитів.

Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити такі **завдання**:

➤ узагальнити сутність та необхідність проведення аналізу використання лимонної кислоти, як модифікувальної речовини і клею у виробництві деревинних композитів;

➤ провести аналіз використання лимонної кислоти у виробництві деревинних композитів;

➤ узагальнити результати аналізу використання лимонної кислоти, як модифікувальної речовини і клею на фізико-механічні властивості деревинних композитів.

Розділ 1

ДЕРЕВИННІ КОМПОЗИТИ, РОЛЬ ТА АКТУАЛЬНІСТЬ У СУЧАСНОМУ СВІТІ

1.1. Сучасний стан та перспективи розвитку деревинних композитів у світі

Найпершим промисловим композиційним матеріалом вважається залізобетон, який широко застосовують з кінця XIX ст. З 1960-х рр. найпоширенішими в техніці є штучні композиційні матеріали зі зміцнюючими матеріалами на основі волокон, дротів і ниткоподібних кристалів. Особливу групу становлять природні композиційні матеріали – евтектичні металічні сплави, в структурі яких містяться фази волокнистої або пластинчастої форми, які виникають в процесі спрямованої кристалізації розплавів евтектичного складу.

У сучасному світі розвиток науки і техніки досягнув такого етапу, на якому використання тільки природних матеріалів вже не достатньо для вирішення цілого ряду завдань. На зміну природним композиційним матеріалам прийшли ДКМ, які не тільки володіють всіма необхідними властивостями, але більш доступні і дешевші, ніж натуральні аналоги. Крім того, під час виробництва деревинних композитів є можливість комбінувати їх склад таким чином, щоб кінцева продукція володіла тими властивостями, які необхідні для подальшого використання.

Сьогодні ДКМ ефективно використовують у різних галузях промисловості. Основною причиною збільшення розвитку виготовлення даних матеріалів є те, що вони вирішують проблему з використанням відходів більшості деревообробних виробництв, а це сприяє додатковому джерелу прибутку та комплексному використанню деревинної сировини. Деревинні композити здатні повноцінно замінити більшість традиційних матеріалів (натуральну деревину, бетон, метали, пластмаси тощо). Все через те, що в процесі виробництва композиційних матеріалів їм можна надавати різноманітних властивостей, що і робить ці матеріали універсальними.

Ріст світового зростання виробництва деяких видів ДКМ з 2016 року сягнув: для фанери – 101,25 %, а приріст – 1,25 %, склавши 118 млн. м³; СП – 101,92 %, а приріст – 1,92 %, склавши 96 млн. м³ та OSB – 123,77 %, а приріст – 23,77 %, склавши 35,9 млн. м³ (рис. 1.1) [1].



Рис. 1.1. Світове виробництво ДКМ

Для наступних видів ДКМ ріст світового виробництва зменшився: для ВП – 97,26 %, а приріст – 2,73 %, склавши 117,9 млн. м³; твердих плит – 79,42 %, а приріст – 20,58 %, склавши 6,8 млн. м³; MDF/HDF – 99,72 %, а приріст – 0,28 %, склавши 103,8 млн. м³; інші види ВП – 85,17 %, а приріст – 14,83 %, склавши 7,2 млн. м³ [1].

Безпрецедентними лідерами у виробництві ДКМ являються Китай та США. Обсяг виробництва ДКМ в Китаю в середньому становить 155 млн. м³ в рік, в той час як у США – 35 млн. м³ в рік.

Китай у 2020 році займає першість у виробництві за рік: фанери – 68,3 млн. м³; СП – 29,4 млн. м³; ВП – 58,8 млн. м³; твердих плит – 3,42 млн. м³; MDF/HDF – 55,2 млн. м³ [1].

Тим часом США є лідером у виробництві OSB – 13,7 млн. м³ та інших волокнистих плит – 3,5. м³ в рік [1].

Найбільше світове споживання серед різних видів ДКМ припадає на волокнисті плити – 119 млн. м³ та фанери – 116 млн. м³ (рис.1.2) [1]. Найбільшим споживачем ВП і фанери у світі являється Китай – 58 млн. м³ та 54 млн. м³ відповідно [1].



Рис. 1.2. Світове споживання ДКМ

У 2020 році найбільший обсяг імпорту склали фанера – 26,8 млн. м³ та ВП – 26,6 млн. м³ (рис. 1.3) [1].

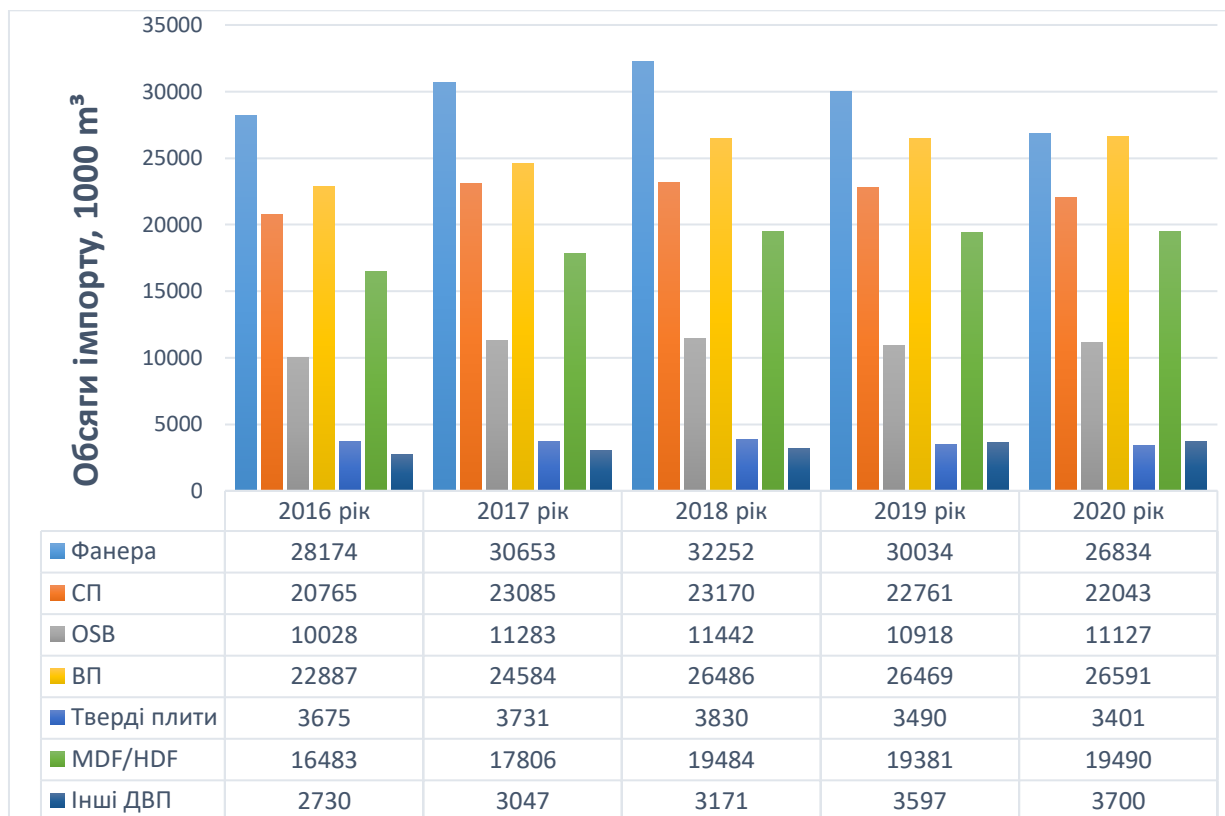


Рис. 1.3. Світовий імпорт ДКМ

США являється найбільшим імпортером фанери – 2,8 млн. м³ та ВП – 1,2 млн. м³ [1]. Найбільший показник експорту у 2020 році, як і імпорту, є зафіксовано для фанери – 28,2 млн. м³ та ВП – 26,2 млн. м³ (рис. 1.4) [1].

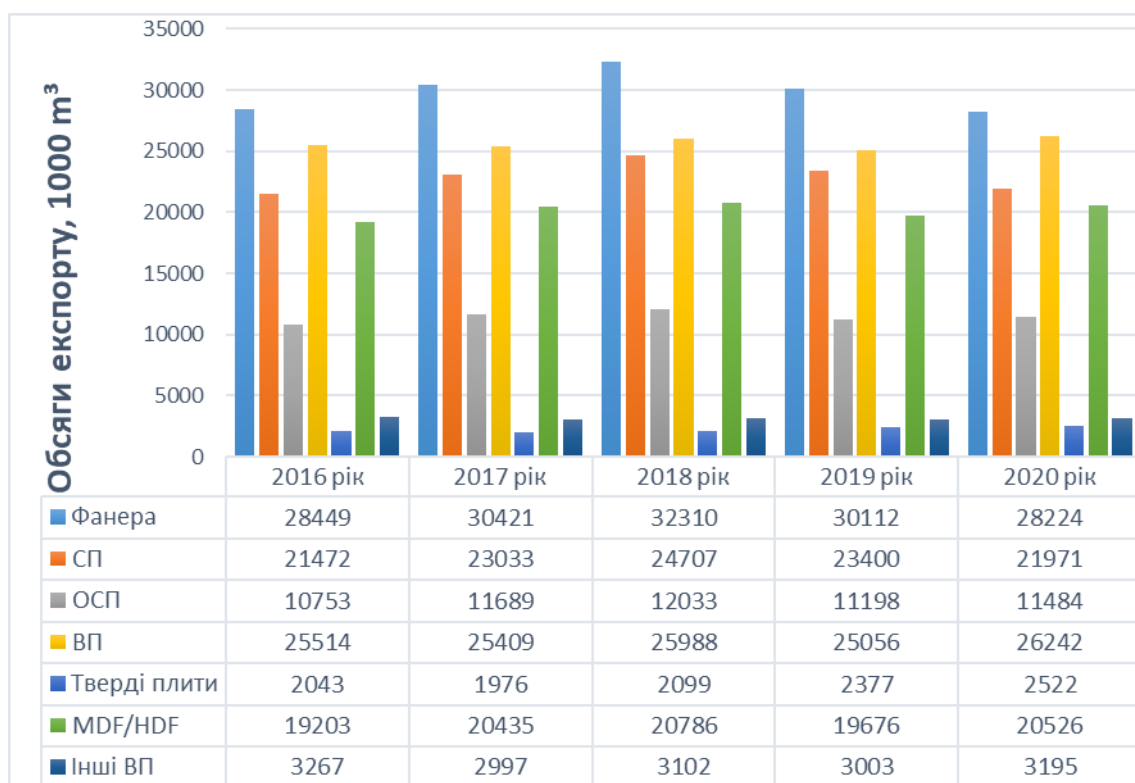


Рис. 1.4. Світовий експорт ДКМ

Найбільшим експортером серед ДКМ відзначаються: фанера – 30 млн. м³ в рік. (серед них 10 млн. м³ експортує Китай) та ВП – 25,5 млн. м³ (з них 3,4 млн. м³ припадає на Німеччину) [1].

Таке збільшення виробництва ДКМ є цілком закономірним, оскільки об'єм споживання матеріалів у світі зростає в два рази кожні одинадцять років, а запаси сировини обмежені у відновленні. Цей факт підштовхує до знаходження шляхів повноцінного використання сировини на підприємствах [2]. Наприклад, у Сполучених Штатах щорічно виробляється приблизно 21 мільйон тонн (21,3 мільйона метричних тонн) композитних матеріалів [3,4].

Розробка та широке використання ДКМ на пряму впливає на розвиток деревообробної промисловості. Причиною тому служить комплекс особливих властивостей композиційних матеріалів, на відміну від традиційної масивної натуральної деревини, що відкривають нові можливості для розробки новітніх технологічних процесів та матеріалів [2].

Таким чином, актуальність використання деревних композитів полягає в їх ресурсоефективності, довговічності, універсальності, економічній ефективності, покращених експлуатаційних властивостях, зменшеному впливі на навколишнє середовище та стабільній якості. Ці фактори роблять деревні композити цінним і життєздатним варіантом у різних галузях промисловості.

1.2. Види і основні характеристики деревинних композитів

Установлюючи раму нової прибудови, настилаючи покриття підлоги або створюючи нові меблі, люди схильні використовувати деревину як основний матеріал. Піломатеріали, фанера та інші композитні матеріали, виготовлені з раціонально заготовленої деревини, широкодоступні й відносно дешеві. Проте, в усіх звичайних виробках з деревини є конструкційні вади, до того ж інтенсивне використання деревини спричинює значні екологічні витрати. Деревина є одним з найпоширеніших конструкційних матеріалів. Однак, у процесі її обробки утворюється велика кількість відходів у вигляді обрізків, стружки й тирси. Потреба в ефективному використанні деревини стала причиною розвитку

виробництва ДКМ. Крім отримання матеріалів з новими експлуатаційними властивостями, виробництво деревинних композитів дозволяє економно використовувати деревину. Деревина здавна використовувалася як будівельний матеріал із-за її міцності і природної естетики. Однак, у всьому світі відбувається постійне вирубування лісів. Загальна площа лісового фонду України становить – 10,4 млн га, із яких вкритих лісовою рослинністю – 9,6 млн га [7]. Лісистість території країни становить 15,9%. За 50 років площа лісів зросла на 21%, а запас деревини майже у три рази. Із всього лісового масиву використовується близько 75 % деревини, до того ж до відходів зараховують не менше 30 % промислової деревини. Отже, на сьогоднішній день у світі утворюється 330-1200 млн. т відходів деревини, з яких можна виготовляти композитні матеріали в обсягах, рівних випуску сталі, алюмінію і пластмас разом взятих за масою [6].

В Україні та в світі найбільше виготовляють наступні деревинні композити: стружкові плити (СП), орієнтовані стружкові плити (OSB), волокнисті плити (ВП), волокнисті плити середньої щільності (MDF), деревинно-полімерні композити (ДПК), фанеру, гіпсостружкові плити (ГСП), цементно-стружкові плити (ЦСП) тощо.

При виготовленні композитів витрачається дуже мало сировини. Деякі деревинні композити - зокрема, СП та ВП - використовуються давно і мають великий попит у меблевій індустрії [3].

СП – матеріал, який одержують гарячим пресуванням обсмолених деревинних частинок (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Зразок СП: а – сировина для СП; б – СП

Для виготовлення СП використовують деревину листяних, хвойних або інших малоцінних порід деревини. Стружку змішують з в'язучою речовиною і

пресують під впливом високої температури. СП використовують для зведення перегородок, виготовлення корпусних меблів тощо. Цей композит добре тримає конструкцію, міцно фіксує шурупи і цвяхи, плиту легко свердлити, пиляти, фарбувати або склеювати, матеріал має гарну звуко- і теплоізоляцію. Проте не рекомендується використовувати такі плити в приміщеннях з підвищеною вологістю [8]. Для використання в меблевому виробництві шліфовані СП піддають опорядженню. На цій ділянці виробництва шліфовані СП перетворюють на ламіновані (ЛСП) [7].

Орієнтовано-стружкова плита (OSB - від англ. Oriented Strand Board) - багатошаровий (3...4 шари) листовий композиційний матеріал, виготовлений із деревинної стружки склеєної термореактивними клеями (рис.1.6). Перед початком пресування, стружку формують так, щоб шари мали взаємно перпендикулярне розміщення, що дозволяє отримати високий опір матеріалу на згинання у всіх напрямках.

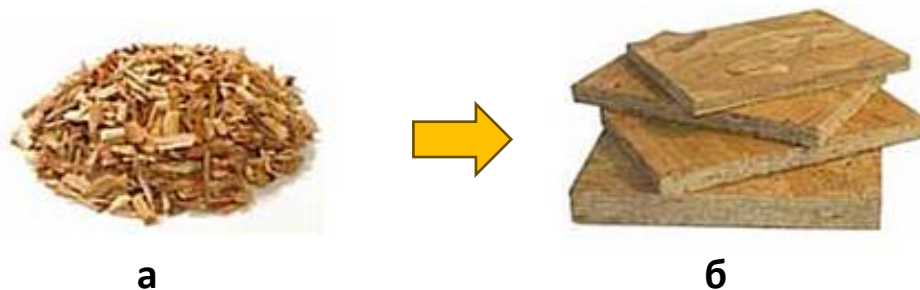


Рис. 1.6. Зразок OSB: а – сировина для OSB; б – OSB

Плити OSB добре обробляються різальним інструментом, міцно тримають кріпильний матеріал. Їм притаманна міцність, стійкість до підвищеної вологості й температури. У меблевій промисловості ці плити використовують здебільшого для виготовлення прихованих елементів - полиць і висувних ящиків. З них роблять меблі для відкритих місць відпочинку: стадіонів, літніх театрів, парків. При зведенні будинків OSB використовують для обшивання дахів, облаштування горищних перекриттів, перегородок тощо [9] (рис. 1.7).

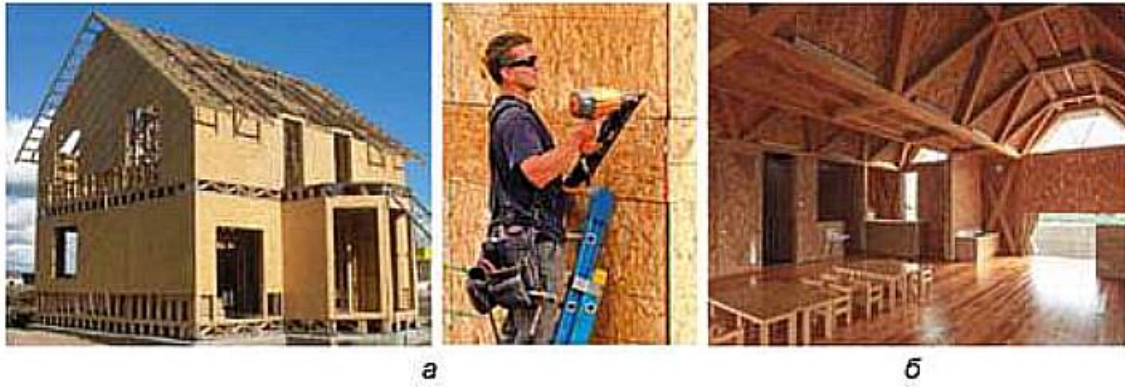


Рис. 1.7. Сфера застосування OSB: а – обшивання стін будинку; б – обшивання будинків

ВП – це листовий матеріал, виготовлений в процесі гарячого пресування або сушіння маси з деревного волокна, сформованого у вигляді килима (рис. 1.8). До волокна додають смоли на синтетичній основі для того, щоб плита була міцнішою, каніфоль, який підвищує вологостійкість матеріалу, а також парафін та антисептики.



Рис. 1.8. Зразок ВП: а – сировина для ВП; б – лицева та зворотна сторони ВП; в – ламіновані ВП

ВП використовують при обробці підлоги і стін, монтаж міжкімнатних перегородок, для утеплення покрівлі (рис. 1.9). Це відмінний матеріал для виготовлення меблів і дверей. При купівлі листа оцінюють щільність, розмір, термін виготовлення, умови транспортування і зберігання. Головні критерії для правильного вибору ВП: товщина і розміри листа, ціна матеріалу. ВП піддається мокрому або

сухому пресуванню. ВП мають підвищену вологостійкість, їх використовують для обшивання задніх стінок меблів, перегородок, внутрішніх панелей, підвісних стель тощо [4, 5, 7].



Рис. 1.10. Сфера застосування ВП

Волокнисту плиту ще називають “оргаліт” - це тверді листи плити. При маркуванні їх позначають буквою Т.

Різновиди ВП можна вибирати за їхніми характеристиками, які зручно розрізняти за спеціальним маркуванням. Наприклад, для твердих плит можна орієнтуватися на такі аббревіатури:

Т – тверді плити з необлагородженою лицевою поверхнею;

Т-С – тверді плити із лицевим шаром із тонкодисперсної деревинної маси;

Т-П – тверді плити із підфарбованим лицевим шаром;

Т-СП – тверді плити із підфарбованим лицевим шаром із тонкодисперсної деревинної маси;

СТ – тверді плити підвищеної міцності (надтверді) із необлагородженою лицевою поверхнею;

СТ-С – тверді плити підвищеної міцності (надтверді) із лицевим шаром із тонкодисперсної деревинної маси.

Останнім часом дедалі більше у меблевій галузі застосовують плити MDF і ДПК. Волокнисті плити середньої щільності сухого способу пресування, виготовлені із висушених деревинних волокон, оброблених зв'язуючими речовинами, сформованих у вигляді плити з наступним гарячим пресуванням в

пресах плоского пресування. MDF мають рівномірну структуру по кромках і площині, а також характеризуються наявністю тонких деревинних волокон, легко піддаються опорядженню (лакуванням, личкуванням шпоном, плівками та папером, придатні до друку та тиснення) (рис. 1.11).

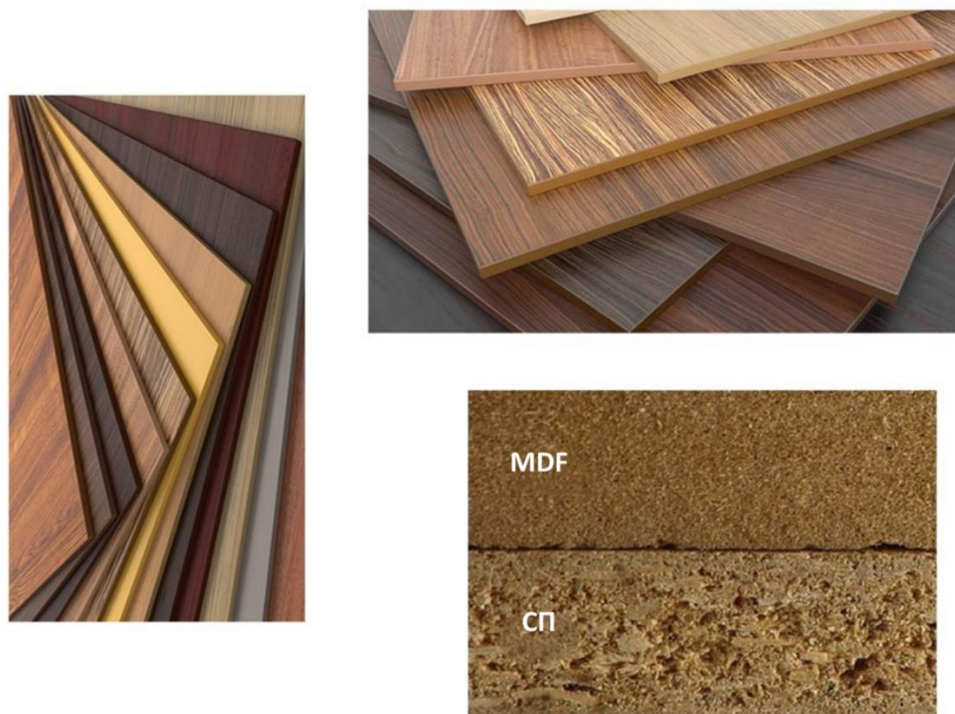


Рис. 1.11. Зовнішній вигляд MDF і СП

Плити MDF широко використовуються в меблевій промисловості, в будівництві та в інших галузях виробництва. Щільність волокнистих плит сухо-го способу виробництва становить $600 - 850 \text{ кг/м}^3$. Із цього матеріалу також виготовляють внутрішні перегородки шаф, кухонь та інших корпусних меблів (рис. 1.12).



Рис. 1.12. Сфера використання MDF

У будівництві MDF використовують для виготовлення погонажних виробів, чорнових підлог, стінових панелей, стель, ламінованих підлогових покриттів, таврових балок для монолітного будівництва, гнутих будівельних елементів, обрешітки дахів, виготовлення підвіконь [3, 4, 5].

ДПК виготовляють з полімеру, деревного наповнювача й різних добавок. Деревний наповнювач може мати вигляд деревного борошна або дрібної тріски. У великій кількості використовують відходи деревини. ДПК іноді називають рідким деревом, деревотермопластом або деревопластиковим композитом. За зовнішнім виглядом ДПК подібний на плити MDF і ВП. Для цього матеріалу використовують деревне борошно (30...80 %) і мономери, які полімеризуються в процесі виготовлення (рис. 1.13).

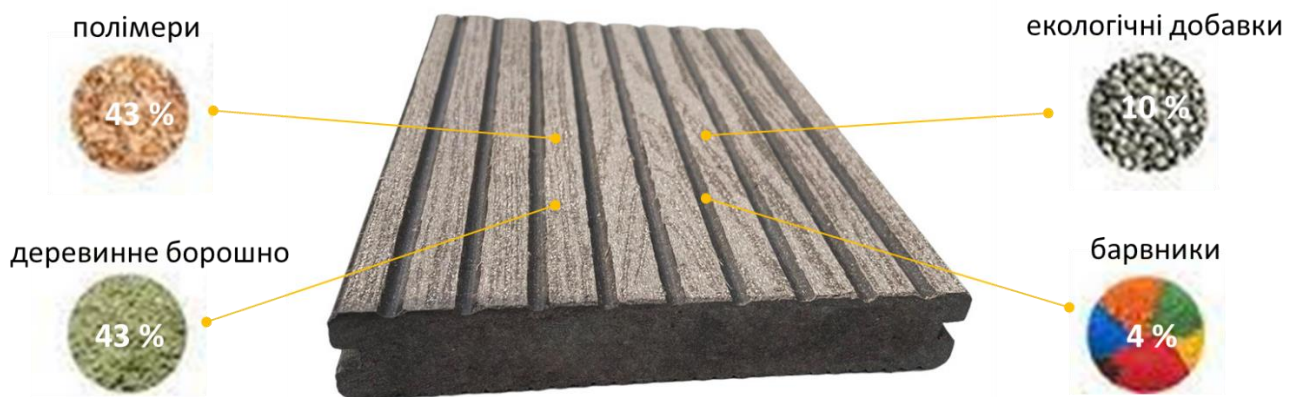


Рис. 1.13. ДПК та його склад

Вироби ДПК виготовляють методом екструзії - продавлювання в гарячому стані через фільтри (калібрувальні деталі) різного профілю. ДПК застосовують для виготовлення найрізноманітніших виробів: плит для меблів, труб, перил, настилів, профільованих виробів різного призначення (рис. 1.14) [11].



Рис. 1.14. Сфера застосування ДПК: а – майданчик біля басейну; б – квітники і клумби; в – доріжки, веранди

Однією з основних переваг ДПК є вкрай низьке водопоглинання і, як наслідок, стійкість проти гниття. Вони добре обробляються, надійно утримують кріпильний матеріал. Для надання композиту декоративного вигляду його фарбують у масі або надають йому лакофарбового, плівкового чи шпонованого покриття, що імітує різні породи деревини. Ним викладають садові доріжки, майданчики біля відкритих басейнів, відкриті веранди, тераси та балкони тощо.

Найбільш цікавою властивістю ДПК є його здатність змінювати форму за певної температури й зберігати її після охолодження.

Фанера – багатошаровий композиційний матеріал, виготовлений із трьох або більше склеєних між собою листів луценого шпону.

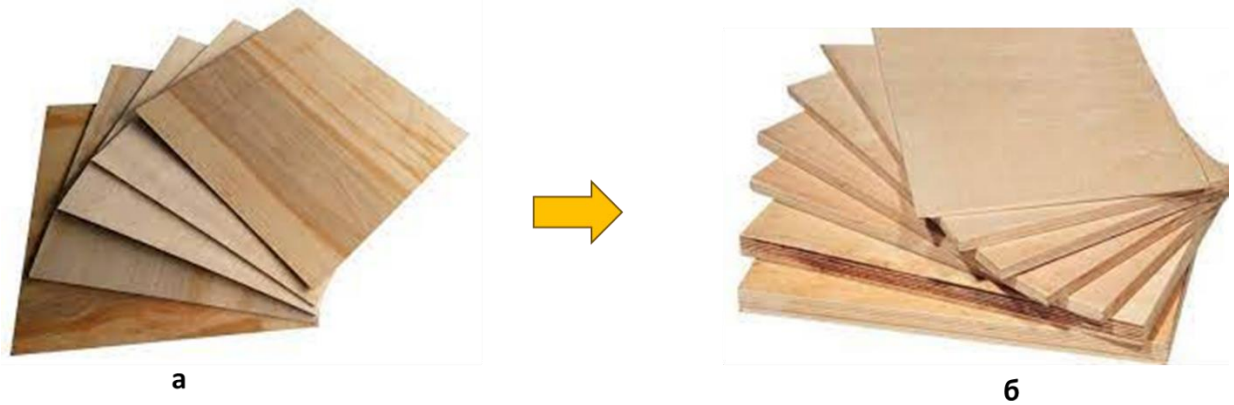


Рис. 1.15. Зразок фанери: а – сировина (листи лущеного шпону);
б – листи фанери

Для кращої міцності волокна розташовані під кутом 90° (тобто вертикально). Це підвищує міцність матеріалу і підвищує його стійкість до деформації. В основному для виготовлення фанери використовуються м'які, листяні або екзотичні породи дерева. Березову фанеру в основному виробляють в Україні. Має гарний зовнішній вигляд і високу міцність. Березова фанера характеризується стійкістю до різних механічних і температурних впливів. Виробництво фанери досить складний і трудомісткий процес, але в результаті виходить довговічний і міцний композитний матеріал, який виправдовує ці зусилля. [2].

Фанера використовується в машино-, вантажівках, судно- та автомобілебудуванні, будівництві, меблевій промисловості, виготовленні дитячих іграшок, музичних інструментів, декору тощо (рис. 1.16).



Рис. 1.16. Сфера застосування фанери

Українська фанерна продукція здатна конкурувати на внутрішньому та зовнішньому ринках. В Україні фанеру виробляють такі підприємства: Українське ТОВ “ОДЕК”, ТОВ “Костопільський ФЗ”, ТОВ “Уніплит”, ТОВ “Фанплит”, ТОВ “Язьм”, ТОВ Компанія “Плейтек”, ТОВ “Олісма”, та ін. [26].

Отже перевагами деревинних композитів є те, що їх можна виготовляти різної товщини, сорту, розміру та фізико-механічних властивостей. Як наслідок, їх можна використовувати в різних сферах застосування, від промислових масштабів до невеликих домашніх проектів, і надавати більше варіантів дизайну без шкоди для структурних вимог. Проте, більшість деревинних композитів виготовляють склеюванням термореактивними клеями (фенолоформальдегідними, карбамідоформальдегідними, резорциноформальдегідними тощо). Такі клеї є токсичними, оскільки містять формальдегід, який вважається канцерогеном для людини [27].

Тому, постає завдання в аналізі виробництв деревинних композитів із застосуванням нетоксичних клейових матеріалів.

1.3. Аналіз використання клеїв у виробництві деревинних композитів

Роль та значимість ринку ДКМ у розвитку національного господарства України визначається широким використанням цієї групи товарів у меблевому виробництві, домобудуванні, тарному виробництві, судно-, авто-, вагобудуванні тощо. Використання клеїв у виробництві деревинних композитів зросло за останні роки, тому що велика кількість ДКМ потрібна для різних цілей. Так чи інакше, стрімкий розвиток ДКМ створив можливість синтезу великої кількості полімерних сполук, з яких виготовляють клеї (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Хронологічний розвиток клеїв [29]

| №з/п | Роки | Вид клею |
|------|------|---------------------------------|
| 1 | 1814 | Клей на основі тваринних кісток |
| 2 | 1839 | Полістирольні клеї |
| 3 | 1862 | Поліамідні клеї |
| 4 | 1872 | Клеї на основі риб |
| 5 | 1901 | Поліефірні клеї |
| 6 | 1912 | Фенолоформальдегідні смоли |

| | | |
|----|-----------|---|
| 7 | 1915 | Альбумінові клеї на основі крові |
| 8 | 1917 | Казеїнові клеї |
| 9 | 1920–1930 | Клеї на основі естерів целюлози та алкідних смол |
| 10 | 1927 | Каучукові клеї |
| 11 | 1930 | Клеї на основі карбамідоформальдегідних смол |
| 12 | 1930 | Полівінілхлоридні клеї |
| 13 | 1934 | Поліакрилові клеї |
| 14 | 1935 | Клейові плівки на основі фенолоформальдегідних смол |
| 15 | 1937 | Поліуретанові клеї |
| 16 | 1939 | Полівінілацетатні клеї |
| 17 | 1941 | Клеї на основі меламіноформальдегідних смол |
| 18 | 1943 | Резорциноформальдегідні клеї |
| 19 | 1952 | Поліетилен |

В технології виготовлення деревинних композитів в останні роки однією з важливих є проблема одержання ДКМ із заданими фізико-механічними, економічними параметрами та підвищеною екологічною чистотою. Виробництво ДКМ характеризується значним техногенним впливом на екологію довкілля, високою матеріало- та енергоємністю. Тому перспективи подальшого розвитку виробництва їх тісно пов'язані із вирішенням проблем екологічної безпеки, а також ресурсо- та енергозбереження. Вирішення цих проблем може бути досягнуто шляхом використання нових видів більш безпечних клеючих матеріалів у виробництві ДКМ. Клеючі речовини, які застосовуються у виробництві ДКМ відрізняються як за своїми властивостями, так і за умовами застосування. Їх можна класифікувати за кількома основними ознаками [2]:

За походженням клеї поділяють на дві групи – природні та синтетичні. Синтетичні клеючі речовини класифікують за наступними ознаками:

- за методом одержання – поліконденсаційні (терморективні) та полімеризаційні (термопластичні);
- по відношенню до нагрівання – терморективні та термопластичні;
- за зовнішнім виглядом – рідкі, порошкоподібні, плівки.

Класифікація клеїв у виробництві деревинних композитів наведена на рис. 1.17.

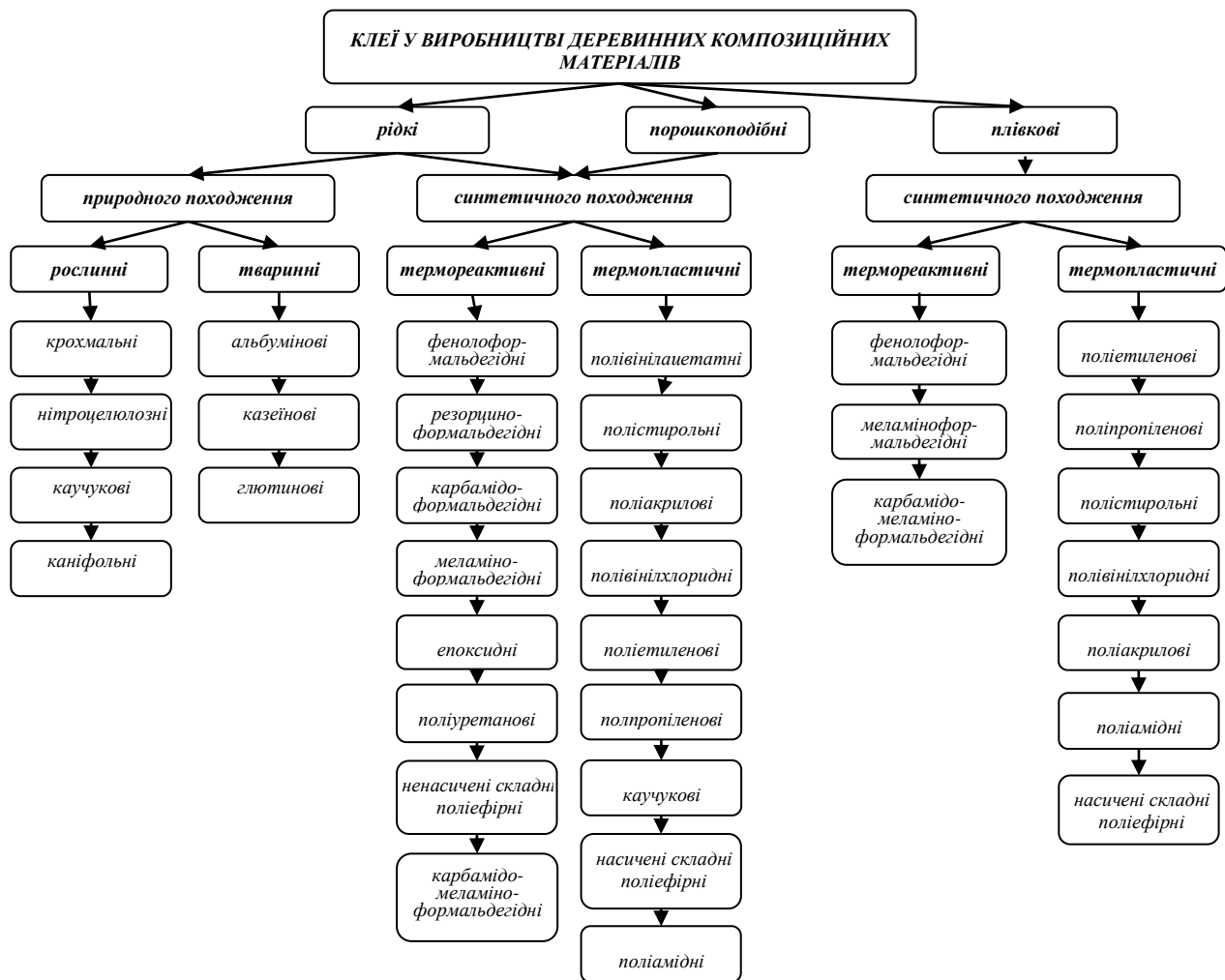
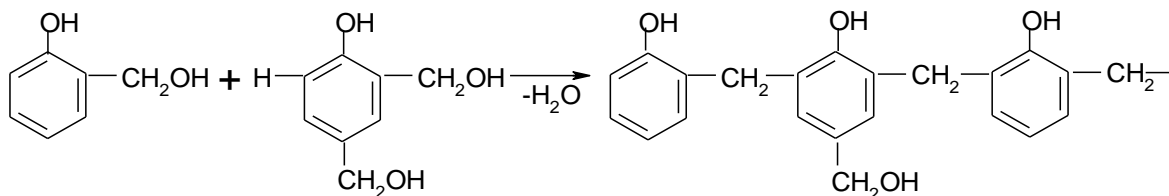


Рис. 1.17. Класифікація клеїв у виробництві ДКМ

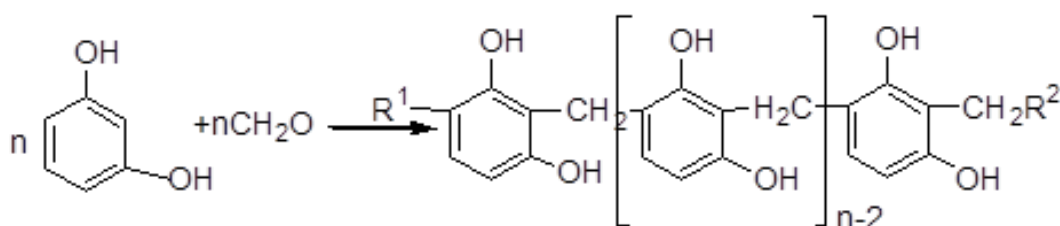
У виробництві ДКМ найбільше застосування знайшли рідкі синтетичні клеї, основним компонентом яких є конденсаційна смола термореактивного типу [28, 29, 30, 31, 11, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50]. Такі смоли одержують на основі реакцій поліконденсації початкових компонентів.

Фенолоформальдегідні клеї одержують на основі фенолоформальдегідної смоли. Для надання клеям потрібних властивостей до клейових складів додають допоміжні речовини: клеєутворювачі, каталізатори, затверджувачі, стабілізатори, наповнювачі, пластифікатори, антисептики, антипірени, тиксотропні добавки [51, 52]:



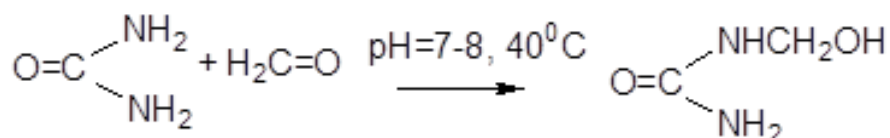
Фенолоформальдегідні клеї є водо-, атмосферо-, біо- та теплостійкостими, а також утворюють міцні клейові з'єднання. Крім цього, вони стійкі до агресивних середовищ і мають високі діелектричні властивості. Недоліками цих клеїв є їх токсичність, надання клейовому з'єднанню темного кольору, низька швидкість затвердіння за температури 100°C (80–120 с) та здатність затуплювати різальний інструмент.

Резорциноформальдегідні клеї готуються на основі смоли, яка одержується реакцією поліконденсації резорцину із формальдегідом у водному або спиртовому середовищі [52]:



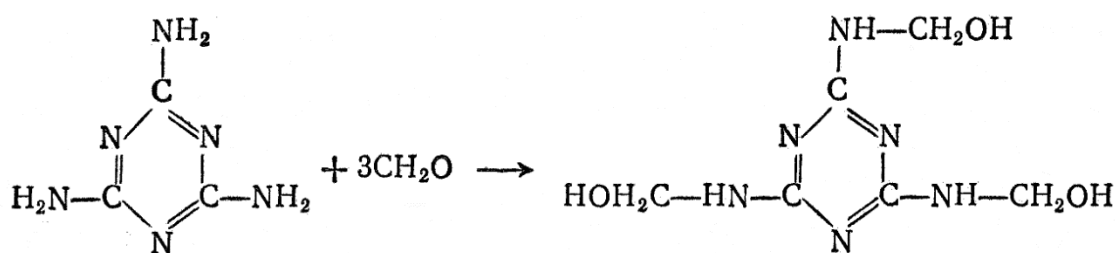
Клеям на основі резорциноформальдегідних олігомерів властиві висока адгезія до деревини, а клейовим з'єднанням – висока стійкість до суворих кліматичних умов, вологи, киплячої води, підвищеним температурам та біологічним факторам. Термостійкість та діелектричні властивості клейових з'єднань вищі, ніж у клейових з'єднаннях на основі фенолоформальдегідних смол. Недоліками резорциноформальдегідних клеїв є дефіцитність резорцину та висока вартість смоли [53].

Карбамідоформальдегідні клеї – продукти поліконденсації формальдегіду з карбамідом:



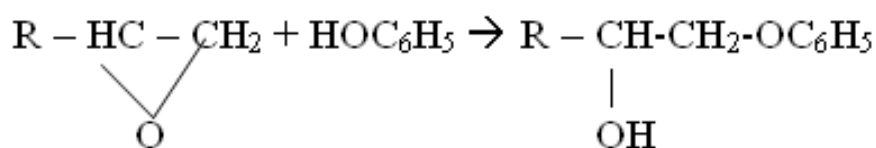
Клеї на основі карбамідоформальдегідних смол володіють високою адгезією до деревини, дають стійкі до холодної води з'єднання, мають високу теплостійкість і добрі діелектричні властивості. Вони дешеві, недефіцитні, дають безбарвні клейові шви та мають високу швидкість затвердіння за температури 100°C (30–45 с) [53]. Недоліками клеїв є невисока стійкість до тепла та їх токсичність.

Меламіноформальдегідні клеї – продукти поліконденсації формальдегіду (40%-ний розчин – формалін) та меламіну [53, 52]:



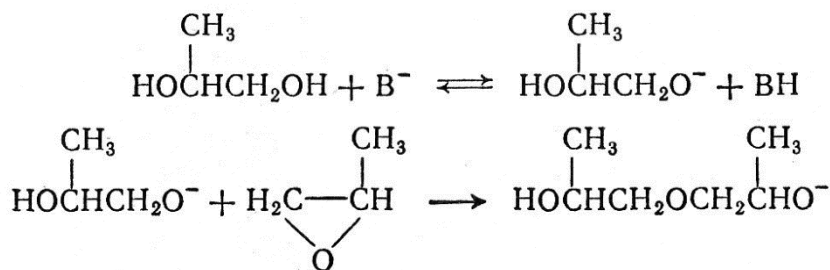
Меламіноформальдегідні клеї володіють високою водо-, тепло-, світлостійкістю, стійкістю до стирання та розчинників, кислото- та лугостійкістю, а також твердістю і блиском. Після затвердіння меламіноформальдегідна смола дає світлі клейові шви. Недоліком клеїв є їх висока вартість [52]. Впровадження меламінових олігомерів у виробництво стримується високою їх вартістю: вони у 2 рази дорожчі, ніж карбамідоформальдегідні олігомери. Карбамідомеламіноформальдегідні клеї мають високу стійкість до дії киплячої води, термо-, світло-, водостійкі, стійкі до хімічної дії, малотоксичні. При затвердінні не утворюють темного кольору, завдяки чому зберігають декоративні властивості просочувального або склеєного матеріалу [52].

Епоксидні клеї. Їх одержують із епоксидних смол завдяки реакції поліконденсації дифенілолпропану з епіхлоргідрином в присутності лугу [53]:



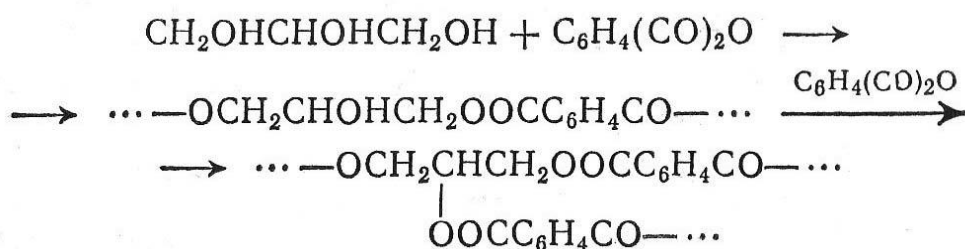
Головною особливістю епоксидних клеїв є їх здатність затвердівати як під час нагрівання, так і на холоді. Вони мають високі адгезійні властивості, еластичні та водостійкі. Недоліком є дефіцитність сировини та висока вартість клеїв [37].

Поліуретанові клеї. Їх одержують з поліуретанових смол реакцією поліконденсації поліізоціанату з гідроксилмістким поліефіром [53]:



Поліуретани мають достатню морозостійкість, добрі адгезійні властивості і високу зносостійкість. Недоліком є висока їх вартість та токсичність [53].

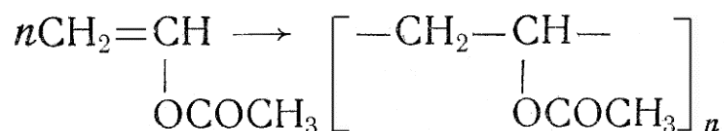
Ненасичені складні поліефірні клеї. Вони одержуються на основі поліефірних смол реакцією поліконденсації ненасичених дикарбонових кислот, здебільшого малеїнової та фумарової з багатоатомними спиртами [52]:



Затверділі поліефіри здатні пропускати до 92% світла. Вони стійкі до дії мінеральних та органічних кислот, розчинів солей, багатьох розчинників, бензину, масел та нестійкі до дії лугів, гарячих кислот і хлорованих вуглеводів. До недоліків поліефірних клеїв відноситься невисока теплостійкість, міцність на удар та горючість.

У виробництві ДКМ значно менше (30%) застосовуються також рідкі термопластичні клеї [29, 30].

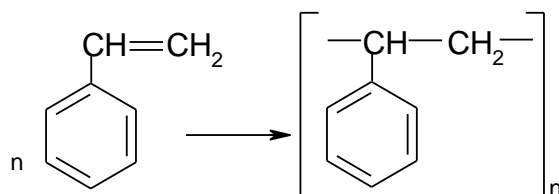
Полівінілацетатні клеї одержують реакцією полімеризації вінілацетату [29, 53]:



Полівінілацетатні клеї нетоксичні. При нагріванні до 170°C проходить деструкція полівінілацетату, яка супроводжується виділенням оцтової кислоти і утворенням подвійних зв'язків у головному ланцюгу. Полівінілацетатні клеї добре розчиняються в багатьох органічних розчинниках та мають високі

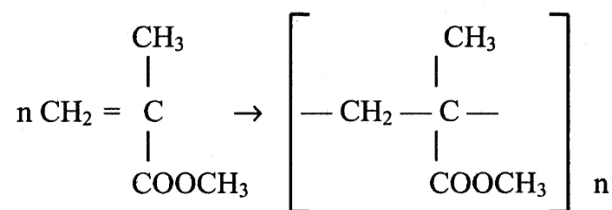
адгезійні властивості. Недоліком є низька теплостійкість клейових з'єднань на їх основі, що знижує міцність склеювання.

Полістирольні клеї одержують реакцією полімеризації стиролу [29, 53]:



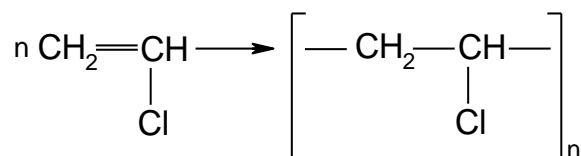
Полістирольні клеї добре розчинні в стиролі, ароматичних і хлорованих вуглеводнях, складних ефірах і кетонах, але не розчиняються в аліфатичних вуглеводнях, нижчих спиртах, етиловому ефірі та воді. Мають високу водостійкість і стійкість до дії водних розчинів кислот, лугів і солей, прозорість (пропускає до 90% видимого світла). Недоліками полістиролу є невисока робоча температура (не більше 75°C), старіння під дією сонячного світла, токсичність.

Поліакрилові клеї. Представником цього класу клеїв є поліметилметакрилат, який одержується реакцією полімеризації метилметакрилату [29, 53]:



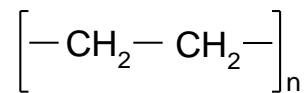
Поліметилметакрилат (ПММА) стійкий до дії розбавлених кислот та лугів, спиртів, жирів, мінеральних масил. Розчинний в складних ефірах, кетонах, ароматичних вуглеводнях. Має високі діелектричні властивості, стійкість до старіння. При звичайних температурах ПММА стійкий до дії розведених кислот та лугів, води, спиртів. При нагріванні вище 125°C добре піддається формуванню та витяжці.

Полівінілхлоридні клеї одержують полімеризацією вінілхлориду [52]:



Полівінілхлоридні клеї нерозчинні у мономері, воді, спирті, бензині, багатьох інших розчинниках. Зі збільшенням молекулярної маси розчинність полімеру погіршується. ПВХ має добрі електроізоляційні та теплоізоляційні властивості, а також високу стійкість до дії сильних та слабких кислот, лугів, мастил, олив тощо. ПВХ клеї добре суміщаються з пластифікаторами, які підвищують гнучкість, морозостійкість полімеру та поліпшують умови його переробки. Недоліком клеїв є високий вміст хлору (близько 56%). За 130–150°C починається повільний, а за 170°C більш інтенсивний розклад полімеру, що супроводжується виділенням хлористого водню.

Поліетиленові клеї одержують полімеризацією етилену [52, 11]:

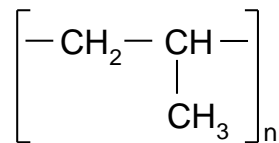


На світовому ринку сьогодні доступними є наступні види поліетилену [11]:

- поліетилен високої густини (ПЕВГ, HDPE);
- високомолекулярний поліетилен (ВМПЕВГ, HMW-HDPE);
- ультра високомолекулярний поліетилен (УВМ-ПЕВТ, UHMW-HDPE);
- поліетилен низької густини (ПЕНГ, LDPE);
- лінійний поліетилен низької густини (ЛПЕНГ, LLDPE);
- поліетилен дуже низької густини (РЕДНГ, VLDPE).

Поліетиленові клеї нетоксичні, стійкі до дії водних розчинів кислот, лугів і солей, але за температури вище 60°C сірчана та азотна кислоти руйнують їх. За електричними властивостями поліетилен, як неполярний полімер, відноситься до високоякісних високочастотних діелектриків. Недоліком етиленових клеїв є здатність до старіння під дією нагрівання та сонячного світла, яка призводить до погіршення фізико-механічних і діелектричних властивостей.

Поліпропіленові клеї в промисловості отримують полімеризацією пропілену за присутності каталітичної системи типу Циглера-Натта $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$ в середовищі екстраційного бензину або пропан-пропіленової фракції, яка одержується при піролізі та крекінгу нафтових вуглеводнів [52]:



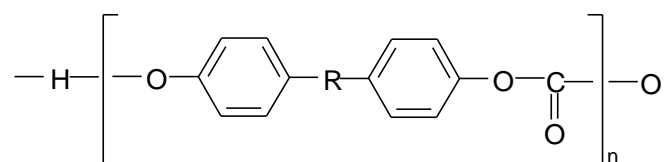
Поліпропілен має більш високу теплостійкість, ніж поліетилен низької та високої густини. Він має добрі діелектричні показники, які зберігаються в широкому інтервалі температур. Завдяки надзвичайно низькому водопоглинанню його діелектричні властивості не змінюються при витримуванні у вологому середовищі. Поліпропілен нерозчинний в органічних розчинниках за кімнатної температури, стійкий до дії кислот, основ та водних розчинів солей навіть за підвищених температур, до мінеральних та рослинних олій. Одним з суттєвих недоліків поліпропілену є його невисока морозостійкість (-30°C).

Каучукові клеї – це розчини каучуку в органічних розчинниках. Найчастіше для одержання клеїв використовують поліхлоропреновий, бутадієн-стирольний, хлорований каучук:



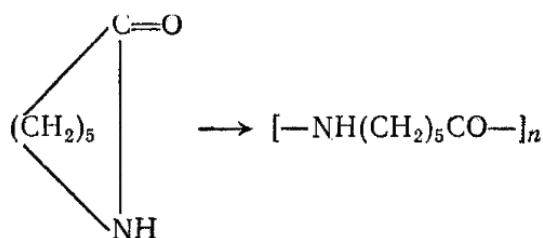
Їх особливість – гнучкість, висока еластичність клейових шарів, висока адгезія до деревини, міцність, водо- та морозостійкість. Недоліком каучукових клеїв є незначна термостійкість клейових з'єднань і старіння з втратою еластичності.

Представниками *ненасичених складних поліефірних клеїв* є полікарбонати – це поліефіри на основі діоксидифенілалканів і вугільної кислоти загальної формули [52]:



Полімер добре розчиняється в хлорованих вуглеводнях, диоксані, диметилформаміді. Полікарбонати не мають чіткої температури плавлення, інтервал переходу в пластичний стан складає 10–20°C. Полікарбонати стійкі до дії води, розчинів солей розбавлених кислот, вуглеводнів і спиртів, розкладаються під дією розчинів лугів, аміаку і амінів.

Поліамідні клеї одержуються реакцією полімеризації циклічних лактамів ϵ -амінокислот [52]:



Поліаміди відзначаються високою міцністю до ударних навантажень, еластичністю, низьким коефіцієнтом тертя і доброю бензостійкістю. Температура плавлення поліамідів залежить від природи вихідних компонентів і знаходиться в межах 185–264°C. Поліаміди не розчиняються в звичайних розчинниках. Вони розчиняються лише в таких сильнополярних розчинниках, як концентровані кислоти, феноли, фторовані спирти, аміді.

Природні в'язучі сполуки – білки (казеїн), колаген кістковий, міздровий та рибний [56] альбумін, вуглеводи (на основі крохмалю або його похідного – декстрину), натуральні латексні та каучукові клеї внаслідок невисокої водо- або біостійкості, низької теплостійкості, відсутності деяких видів сировини для їхнього виробництва, а також через необхідність економії харчової сировини на сьогодні не знаходять широкого застосування для виробництва деревинних композиційних матеріалів у широких масштабах.

Крохмальні клеї одержують під час переробки картоплі, кукурудзи, пшениці, рису тощо. Їх одержують під час нагрівання суспензії крохмалю із добавкою розчину каустичної соди до 58–60°C. Такі клеї повільно затвердівають, однак мають низьку клеючу здатність та водостійкість [52].

Нітроцелюлозні клеї одержують з нітроцелюлози з додаванням органічних розчинників, пластифікаторів та інших компонентів. Процес склеювання нітроцелюлозними клеями настає внаслідок повного випаровування

розчинника та затвердіння ефірів целюлози до стану твердої плівки. Міцність склеювання на основі таких клеїв є висока, але їх недоліком є вогнебезпечність.

Каучукові клеї одержують з соку деяких рослин (гевеї, фікуса, кульбаби). Найхарактерніша особливість каучуків – еластичність, але під час нагрівання або охолодження дана властивість втрачається. Одержані матеріали на їх основі володіють високою міцністю та зносостійкістю [52].

Каніфольні клеї одержують з відходів каніфольно-терпентинного виробництва [12]. Вони добре розчиняються на холоді в метиловому й етиловому спиртах, ефірі, хлороформі, ацетоні, оцтовій кислоті тощо. Недоліком клеїв є їх здатність окислюватись киснем повітря. Цей процес призводить до зміни фізико-хімічних властивостей клеїв.

Альбумінові клеї одержують з крові тварин. Склеювання альбуміновими клеями полягає у властивості альбуміну під час нагрівання до температури 63°C скипатися, а за температури 75°C тверднути і переходити до нерозчинного у воді стану. Вони дають міцні та середньої водостійкі з'єднання.

Казеїнові клеї одержують з молока тварин. Процес затвердіння казеїнових клеїв відбувається внаслідок хімічної реакції утворення казеїнатів кальцію. За водостійкістю клейових з'єднань казеїнові клеї поступаються альбуміновим.

Глютинові клеї одержують під час гідролізу колагену, що міститься у підшкірних та сполучних тканинах, кістках тварин. Процес затвердіння глютинових клеїв полягає у висиханні розчинника і охолодженні клею до кімнатної температури. Вони утворюють міцні клейові з'єднання, які характеризуються значною гігроскопічністю, низькими водо-, тепло- і біостійкістю.

Клеї у вигляді гранул також знайшли застосування у виробництві ДКМ. Використання таких клеїв дає змогу проводити їх транспортування на великі відстані з метою збільшення їх життєздатності. Порошкоподібні клеї поділяються на термореактивні та термопластичні [56], властивості яких відповідають рідким клеям.

Крім рідких та порошкоподібних синтетичних полімерів для виготовлення високоякісної фанери та інших ДКМ застосовують термореактивні [28, 32] та термопластичні плівки [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39]. Склеювання ДКМ, а саме фанери, сухими плівками це великий прогрес. Усі складні та неприємні операції із змішування та нанесення рідкого клею повністю знімаються з фанерного виробництва. Сухі клейові плівки дуже прості, чисті та швидкі у їх застосуванні, а також усувають багато недоліків, які не приваблюють сьогодні у мокрих клеях.

Сухі термореактивні плівки, цілком можна назвати плівками з синтетичних або формальдегідних смол, оскільки, це продукт конденсації фенолоформальдегіду, меламіноформальдегіду та карбамідомеламіноформальдегіду. Загальний вміст смоли в папері для отримання різних термореактивних плівок є різним, щоб відповідати широкому спектру вимог. Цей папір або носій повинен бути тонким, пористим і волокнистим, щоб забезпечити рівномірне просочення клею з обох сторін. Кількість водорозчинної смоли в плівці характеризує ступінь її затвердіння. Термореактивні плівки порівняно з термопластичними мають високу вартість та токсичність, тому їх використовують лише для опорядження ДКМ [32].

Термопластичні плівки мають такі ж властивості як у рідкому та порошкоподібному стані [52]. Їх одержують екструзійним способом. Термопластичні поліетиленові плівки (ПЕ) водонепроникні, не гниють і не схильні до грибкових пошкоджень. Недоліком поліетиленових плівок є здатність до старіння за високої температури та дії сонячного світла.

Поліпропіленові плівки (ПП) стійкіші ніж поліетиленові плівки до стирання, однак більше чутливі до впливу ультрафіолетових променів.

Полістирольні плівки (ПС) володіють хорошою вологонепроникністю, витримують низькі температури, відрізняються стійкістю до кислот і лугів.

Полівінілхлоридні плівки (ПВХ), в порівнянні з поліетиленовими плівками, більш стійкі до впливу агресивних речовин, однак пропускають до 90% сонячного випромінювання та приблизно до 80% ультрафіолетового випромінювання, що зменшує сферу їх застосування.

Поліакрилові плівки (ПА) володіють водо- і світлостійкістю, високою адгезією та стійкістю до старіння. Однак поліакрилові плівки мають низьку термо- та морозостійкість.

Поліамідні плівки (ПА), на відміну від поліетиленових плівок коштують дорожче, але володіють підвищеною міцністю, однак мають властивість набухати під дією води, змінюючи форму.

Поліефірні плівки (ПЕФ) відрізняються жорсткістю, добрими оптичними якостями, високою хімічною і механічною стійкістю.

Крім названих вище показників якості, клеї також повинні бути зручними у застосуванні, а головне, не токсичними. Термін зберігання клеїв має бути досить великим. Важливим показником якості клеїв є також універсальність їх застосування та зберігання у часі.

1.4. Аналіз використання модифікувальних добавок у виробництві деревинних композитів

ДКМ на основі термореактивних полімерів характеризуються задовільними фізико-механічними властивостями. Проте, деревинні композити склеєні термопластичними клеями мають дещо нижчі показники водостійкості та міцності, порівняно із термореактивними клеями. Таким чином, з підвищенням вмісту деревинного наповнювача у ДКМ, склеєних термопластичними клеями, необхідно вводити модифікувальні добавки, щоб зберегти високі експлуатаційні характеристики матеріалу.

Один з ефективних способів поліпшення властивостей деревини і на її основі матеріалів полягає в тому, щоб модифікувати їх за допомогою традиційних методів (фізичними, механічними та хімічними) [13]. Розподілення цих методів є здебільшого умовним, оскільки при використанні одного з них, застосовуються елементи кожного.

Механічний метод – полягає у підготовці поверхні абразивним інструментом, підготовка пластичним деформуванням (пресування, прокат) або шліфуванні поверхні матеріалу перед склеюванням, де при цьому порушується структура поверхневого шару деревини і утворюються активні центри.

Хімічний метод підвищує адгезійну здатність за допомогою хімічного модифікування поверхні або поверхні деревинного матеріалу дією хімічних реагентів – обробка розчинниками, нейтралізаторами, окисників, щепленням реакційноздатних груп.

Фізичний метод – дія різного типу випромінювання (ультрафіолетове, теплове).

Що стосується матеріалів на основі деревини, то можлива обробка їх компонентів (частинки, волокна, клей тощо) і використовувати їх у матеріалах на основі деревини або використовувати дообробку готових матеріалів для поліпшення їх певних властивостей.

Модифікувальними добавками можуть бути: полівініловий спирт (ПВС), стеаринова кислота, поліетиленовий віск ПВ-200, парафін, бітум, рідке скло, дисперсія ПВА, карбамідоформальдегідна смола КФ-МТ [57].

Модифікувальні добавки додають до ДКМ у кількості не більше 0,5-7 %. Такі добавки як бітум, дисперсія ПВА, рідке скло, поліетиленовий віск, незначно впливають на збільшення показників міцності та водостійкості ДКМ. Найефективнішими добавками є ПВС (3-5 %) і парафін (не більше 10 %).

Для модифікування ДКМ, склеєних термопластичними полімерами використовують наступні модифікувальні речовини [58]:

- піролізна смола пропанбутанової фракції нафти, сополімери етилену з вінілацетатом, бутилкаучуком, хлорбутилкаучуком – при склеювання ПЕ;
- ангідриди ненасичених дикарбонових кислот і мета-фениленбісмалеїнімід, малеїновий та оцтовий ангідрид, ангідриди ненасичених дикарбонових кислот і сілановий аппрет, етиленпропіленовий сополімер і пластичні органічні наповнювачі (тальк, слюда) – при склеюванні ПП;
- апперити (ізоціанати, алкококсисилани) або привиті сополімерні продукти – при склеюванні ПС;
- хлорований поліетилен, бутадієн-стирольний сополімер, полівінілбутираль із добавками, феноло- і карбамідоформальдегідні олігомери, ненасичені полієфіри – при склеюванні ПВХ.

Для модифікування шпону у виробництві фанери найбільшого використання отримали наступні речовини: малеїновий ангідрид [14, 15, 16], вінілтриметоксилан (силан А-171) [17], полімер модифікований малеїновим ангідридом та хлорований одночасно [18], фталевий ангідрид, малеїновий ангідрид, у-амінопропілтриметоксилан, дихлордиетилсилан [19], лимонна кислота [20, 21, 22, 23].

Отже, введення модифікувальних добавок у деревинну композицію чи клей, або ж поверхнєве модифікування деревини – ефективні способи збільшення міцності композиційного матеріалу. До того ж, покращуються умови взаємодії на межі розділу компонентів, активізується поверхня деревинного наповнювача. З фізико-хімічної точки зору, під дією температури, тиску та модифікувальних добавок деревина, як органічна речовина, яка містить високомолекулярні компоненти, зокрема целюлозу й лігнін, частково розкладається, що збільшує вміст груп C=O і COOH та легкогідролізованих полісахаридів, олігосахаридів. Заново утворені продукти, підлягають конденсації й полімеризації. Вони виступають як клей, підвищуючи міцність, пластичність під час формування та водостійкість композиції.

Введення модифікувальних добавок у деревинну композицію дає змогу зменшити вміст полімеру або ж зовсім не використовувати його. Вибір модифікувальної речовини залежатиме від її вартості, екологічності та доцільності.

1.5. Висновки

В сучасному світі виробництво деревинних композитів займає одну з домінуючих місць у деревообробній галузі. З кожним роком кількість виробничої продукції збільшується, рівно так само як і попит споживання, що нашоє виробників збільшувати випуск продукції. Проте, значним фактором, що обмежує сферу використання ДКМ є клеї, а саме їх токсичність, що обумовлена виділенням вільного формальдегіду. Альтернативним варіантом для покращення екологічних властивостей деревинних композитів є використання у їх виробництві різних зв'язуючих та модифікаторів. Серед запропонованих

модифікувальних речовин найбільше зацікавлення представляє лимонна кислота, із-за вартості, доступності, екологічності та результативності.

Мета роботи - аналіз та узагальнення теоретичних і практичних знань щодо використання лимонної кислоти, як модифікувальної речовини і клею у виробництві деревинних композитів.

Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити такі **завдання**:

- узагальнити сутність та необхідність проведення аналізу використання лимонної кислоти, як модифікувальної речовини і клею у виробництві деревинних композитів;
- провести аналіз використання лимонної кислоти у виробництві деревинних композитів;
- узагальнити результати аналізу використання лимонної кислоти, як модифікувальної речовини і клею на фізико-механічні властивості деревинних композитів.

Розділ 2

АНАЛІЗ ВИКОРИСТАННЯ ЛИМОННОЇ КИСЛОТИ У ВИРОБНИЦТВІ ДЕРЕВИННИХ КОМПОЗИТІВ

2.1. Фізико-хімічна характеристика лимонної кислоти

Лимонна кислота — слабка органічна кислота з хімічною формулою $C_6H_8O_7$. Вона природним чином міститься в цитрусових і широко використовується в різних галузях промисловості, включаючи виробництво продуктів харчування та напоїв, фармацевтику та косметику. Лимонна кислота являє собою білий кристалічний порошок або гранули зі злегка кислуватим смаком, та не має запаху [59].



Рис.2.1. Загальний вигляд лимонної кислоти

Хімічна структура лимонної кислоти складається з трьох груп карбонової кислоти ($COOH$) і однієї гідроксильної групи (OH). Це триосновна кислота, тобто вона може віддавати три протони (H^+) у водних розчинах. Лимонна кислота добре розчиняється у воді, утворює прозорі та безбарвні розчини. Її розчинність у воді зростає з температурою [60].

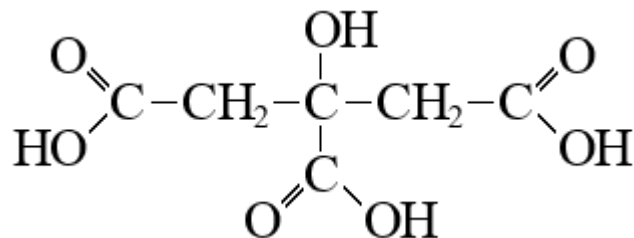


Рис.2.2. Структурна формула лимонної кислоти

Таблиця 2.1 – Фізико-хімічні властивості лимонної кислоти [61]

| | |
|---|--|
| Хімічна формула | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ або $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$, 2-гідроксіпропан-1,2,3-трикарбонових кислот |
| Хімічна класифікація речовини | CAS 77-92-9, PubChem 311 |
| Зовнішній вигляд | білий кристалічний порошок |
| Щільність, $\text{кг}/\text{м}^3$ | 1,542 (моногідрат), 1,665 (ангідрид) |
| Температура плавлення, $^\circ\text{C}$ | 153 |
| Температура самозаймання, $^\circ\text{C}$ | 155 |
| Температура розкладання, $^\circ\text{C}$ | 176 |
| Температура кипіння, $^\circ\text{C}$ | 310 |
| Розчинність у воді ($\text{г}/100 \text{ мл}$) за температури, $^\circ\text{C}$: | |
| 10 | 117,43 |
| 20 | 147,76 |
| 30 | 180,89 |
| 40 | 220,19 |
| 80 | 382,48 |
| 100 | 547,79 |

Температура плавлення лимонної кислоти починається від $153 \text{ }^\circ\text{C}$ ($307 \text{ }^\circ\text{F}$), а горіння за $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ($254 \text{ }^\circ\text{F}$).

Лимонна кислота є ефективним хелатоутворювачем, здатним зв'язуватися з іонами металів, що робить її корисною для різноманітних застосувань, зокрема як засіб для чищення та консервування харчових продуктів.

Лимонна кислота активно досліджується у використанні з деревиною та ДКМ. Це пов'язано з її властивостями утворювати складноєфірні зв'язки між карбоксильними групами кислоти і гідроксильними групами деревини, що в кінцевому збільшує міцність деревини.

Фізико-хімічні характеристики лимонної кислоти роблять її універсальною сполукою з широким спектром застосування в різних галузях промисловості. Її

низька кислотність, розчинність, не висока вартість і можливість збільшувати структурну міцність деревини роблять його корисним у виробництві деревних композиційних матеріалів. Використання лимонної кислоти може сприяти покращенню ряду технічних та функціональних властивостей дерев'яних композитів.

2.2. Аналіз використання лимонної кислоти у виробництві стружкових плит

Використання клеїв у виробництві деревних композитів має важливе значення для покращення властивостей кінцевого продукту. У композитних виробках зазвичай використовуються клеї на основі формальдегіду, такі як карбамідоформальдегідні (КФ) або фенолоформальдегідні (ФФ). Ці клеї зазвичай демонструють хороші властивості та відмінні експлуатаційні характеристики. Однак, у монографіях Міжнародного агентства з вивчення раку [62, 63] стверджується, що формальдегід є канцерогенним для людини. Тому, допустимі рівні емісії формальдегіду з виробів з дерев'яних панелей стають все більш жорсткими.

Лимонна кислота є потенційним зв'язуючим агентом для композитних продуктів, який має три карбоксильні групи, які можуть бути ефірно пов'язані з гідроксильними групами, що містяться в деревині.

Багато досліджень були зосереджені на пошук нових клеїв на основі відновлюваних матеріалів, таких як лимонна кислота [64, 65], модифікований лігнін [66], лимонна кислота з сахарозою [67, 68], танін з сахарозою [69] і глюкоза з сахарозою [70]. Результати показують, що стружкові плити склеєні лимонною кислотою демонструють високі механічні властивості та хорошу стабільність розмірів. Крім того, лимонна кислота також вивчалася як з'єднувальний елемент для деревини [71, 72], крохмалю [73] і як поглинач іонів важких металів [74]. Дослідження показали, що якщо лимонну кислоту використовувати, як клей, то вона вступає в реакцію з гідроксильними групами і

знижує гігроскопічність деревини та її здатність до набрякання або ущільнення [75, 71].

Umemura et al. [76] зазначили, що ефірні зв'язки можуть бути виявлені за допомогою інфрачервоної спектроскопії (FTIR), яка вказує на те, що карбоксильні групи з лимонної кислоти можуть реагувати з гідроксильними групами деревини, покращуючи фізико-механічні властивості стружкових плит.

Widyorini et al. [65] у своїй роботі використовували лимонну кислоту (безводну) і сахарозу, без подальшого очищення. Лимонну кислоту і сахарозу розчиняли у воді в певному співвідношенні, а концентрацію розчину доводили до 59–60 %. Співвідношення суміші лимонної кислоти/сахарози становило 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 і 0/100. Потім розчини використовували як клей. В'язкість і рН розчинів наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – В'язкість і рН суміші розчину лимонної кислоти і сахарози [65]

| Співвідношення суміші лимонної кислоти і сахарози, % | Концентрація, % | Вязкість за 25 °С, МПа·с | рН |
|--|-----------------|--------------------------|------|
| 100:0 | 59–60 | 15,8 | 0,85 |
| 75:25 | | 17,4 | 0,95 |
| 50:50 | | 23,5 | 1,14 |
| 25:75 | | 27,2 | 1,31 |
| 0:100 | | 37,5 | 6,32 |

Розчин лимонної кислоти використовувався як клей, який розпорошувався на частинки деревини (стружку) з вмістом 10 %. Потім стружку висушували впродовж 8 год за температури 80 °С до вологості 4 – 6 %. Зразки стружкових брикетів формувалися вручну за допомогою формувальної коробки 250 × 250 мм з подальшим гарячим пресуванням з дистанційною планкою 7 мм (з метою контролювання товщини плити). Плити пресували за температури 180 і 200 °С впродовж 10 хв під тиском 3 МПа. Перед оцінкою механічних і фізичних властивостей всі плити кондиціонувалися в умовах навколишнього середовища впродовж 10 днів. Після кондиціонування СП були оцінені відповідно до стандарту JIS A 5908 (2003). Взначали міцність на згин (MOR), модуль пружності (MOE), міцність внутрішнього зв'язку (IB), набрякання за товщиною (TS) та водопоглинання (WA). Випробування на міцність проводили на зразках після

занурення в киплячу воду на 2 год і у воду за температури 20 °С впродовж 1 год відповідно. Щільність СП, склеєних лимонною кислотою-сахарозою, коливалася від 850 до 940 кг/м³, незалежно від умов виготовлення. Колір плит ставав темнішим зі збільшенням температури пресування, що вказує на високий ступінь гідролізу або модифікування хімічних компонентів під час обробки.

За результатами досліджень всі СП, пресовані за 180 °С, відповідають вимогам стандарту JIS A 5908 (TS max 12 %), за винятком СП з сахарозою (62 %). Властивості плит склеєних без клею були поганими, враховуючи, що механізм зчеплення залежить лише від хімічних характеристик матеріалів, які вступають у реакцію під час парового або теплового пресування [77]. Підвищення температури пресування значно знизило значення набрякання і водопоглинання при тому ж складі. Температура пресування була важливим компонентом реакції між карбоксильними групами та гідроксильними групами з утворенням складних ефірних груп [78]. Було зроблено висновок, що для отримання хорошої стабільності розмірів СП необхідна температура пресування 200 °С, що також виявили Umemura et al. [68].

Всі СП, крім тих що були виготовлені на основі сахарози, які пресувалися за температури 180 °С, відповідали вимогам типу JIS A 5908 8 для СП. Плити, склеєні різним складом сахарозо-лимонної кислоти, мали більш високу міцність на згин порівняно з безсполучною СП. MOR і MOE безсполучного СП становили 1,4 МПа і 600 МПа за температури пресування 180 °С і 3,1 МПа і 1100 МПа за температури пресування 200 °С відповідно.

McSweeney et al. [78] стверджували, що температура пресування є необхідним компонентом реакції між карбоксильними групами та гідроксильними групами з утворенням складних ефірних груп. Найвищий показник міцності на згинання і модуль пружності можна було досягти за температури пресування 200 °С, отримавши значення 12,3 МПа і 3800 МПа відповідно. Отримані дані показують, що адгезивний склад (лимонна кислота/сахароза) не значно впливав на міцність і модуль пружності. Однак СП, склеєні тільки лимонною кислотою, мали найвищу міцність на згинання. Тоді як СП, з використанням сахарози, мали найнижчу міцність на згинання.

Карбоксильні групи лимонної кислоти добре реагують з гідроксильними групами деревини, утворюючи складні ефіри, що забезпечують сильні зв'язуючі властивості.

Umemura et al. [67] виявили різні результати, де оптимальні властивості СП з хвойних порід були отримані за співвідношення лимонна кислота:сахароза 25:75. Стружкові плити, склеєні сахарозою і спресовані за температури 180 °С, розвалились на шматки після занурення в кип'ячу воду на 2 год; Таким чином, не було отримано жодних результатів щодо міцності на статичне згинання. Сахарозний клей не забезпечував водостійкості за температури пресування 180 °С; однак водонепроникність можна покращити, збільшивши температуру пресування до 200 °С. Стружкові плити мали ІВ більше 0,15 МПа (як вимагається стандартом JIS A 5908 (2003)), за винятком СП, спресованих за 180 °С і склеєних з використанням 100 % сахарози. Найвищий ІВ був досягнутий після додавання 100 % лимонної кислоти з ІВ 0,37 МПа, що відповідало вимогам JIS A 5908 (2003). Umemura et al. [67] повідомили, що оптимальні умови були досягнуті за співвідношення лимонна кислота:сахароза 75:25 для стружкових плит з хвойних порід. Вважалося, що сахароза гідролізується і перетворюється на глюкозу і фруктозу, забезпечуючи гідроксильні групи, які можуть реагувати з карбоксильними групами лимонної кислоти. Ці різні результати показали, що хімічні компоненти сировини суттєво впливають на механізм склеювання клеїв. Склеєна сахарозою СП, спресована за 180 °С, мала найнижчий показник ІВ 0,1 МПа, хоча він був вищим, ніж безсполучний СП, спресований при тій самій температурі пресування (0,06 МПа).

Lamaming et al. [79] також показав, що додавання сахарози може покращити ІВ СП олійної пальми. Однак за підвищеної температури пресування до 200 °С ІВ СП, зв'язаного сахарозою, покращився майже вдвічі. Ці експериментальні результати показали, що СП, скріплена сахарозою, може забезпечити хороші експлуатаційні властивості плити при пресуванні за 200 °С. Zhao & Umemura [80] зазначили, що сахароза може давати 5-гідроксиметилфурфурол за термічного оброблення.

Отже, СП склеєні лимонною кислотою проявляли найвищі фізико-механічні властивості. Найнижчими властивостями володіла СП, склеєна сахарозою, яка пресувалася за температури 180 °С. Клейовий склад істотно не впливає на властивості СП. Підвищення температури пресування значно покращує стабільність розмірів СП. Сахароза не діє як хороший клей за температури пресування за 180 °С; однак його зв'язувальні властивості можна було б покращити, якщо змішати його з лимонною кислотою. У цьому дослідженні оптимальні умови були досягнуті за температури пресування 200 °С за співвідношення лимонна кислота:сахароза 100:0. Властивості СП за такого стану були наступними: набрякання за товщиною, водопоглинання, міцність на згин, модуль пружності, співвідношення мокрий/сухий MOR, відношення мокрий/сухий MOE і міцність внутрішнього зв'язку становили 3 %, 18 %, 12,3 МПа, 3800 МПа, 56 %, 51 % і 0,37 МПа відповідно.

2.3. Аналіз використання лимонної кислоти у виробництві волокнистих плит

Згідно з дослідженнями, які були проведені Axis Research Mind [81] у 2014 році, прогнозується, що обсяг споживання КФ клею до кінця 2018 року збільшиться до 7,2016 мільйонів тонн. З цієї загальної кількості приблизно 71,9 % використовуватиметься у виробництві ВП і фанери. Сьогодні використання сільськогосподарських волокон для виготовлення панельних композитних матеріалів викликає велику увагу. Попит на ДКМ стрімко зростає з кожним роком. Це явище можна пояснити зменшенням лісової площі, що впливає на забезпечення сировини. Сьогодні увага приділяється недеревному волокну, яке набуло великого значення як стійкий ресурс рослинного волокна для композитних виробів, як зазначено Indrayani et al. [82]. На даний момент композитні вироби виготовляються з використанням термореактивних синтетичних клеїв, які отримують з вичерпних ресурсів [83]. До того ж термореактивні клеї є небезпечним для довкілля та людини. Враховуючи недоліки цих клеїв, науковці все більше надають перевагу використанню нетоксичних клеїв, серед яких, наприклад лимонна кислота. Лимонна кислота

була досліджена як адгезив: для деревини [71], рослинного волокна [84], паперу [85], крохмалю [73] та біоеластомерів [86].

Indrayani et al. [82] виготовляли ВП середньої щільності (MDF) з волокон листя ананаса. У цьому дослідженні, застосовували лимонну кислоту як природній клей для виробництва MDF з листя ананаса. Співвідношення лимонної кислоти: сахарози і вміст клею становили 25:75 та 20 % відповідно. Плити піддавали гарячому пресуванню за температури 200 °C, тиску – 4,5 МПа і тривалості 10 хв. За тих же умов пресування були виготовлені ВП з використанням лише лимонної кислоти. Досліджували біологічні властивості плит, такі як їх стійкість до підземних термітів. Було виявлено, що зразки MDF, які містять суміш лимонної кислоти та сахарози, були найменш стійкими порівняно з іншими зразками плит. Високий вміст лимонної кислоти у плитах знищує термітів, отже, знижує втрату ваги. Результати показують, що хімічні речовини, отримані з лимонної кислоти, можуть проявляти інгібуючі властивості проти термітів. Крім того, цей висновок підтверджують попередні спостереження Raina et al. [87].

Widyorini et al. [88] досліджували властивості ВП з посліду слона, склеєного лимонною кислотою. Слон перетравлює лише близько 30-45 % того, що споживає. Тому неперетравлений матеріал в основному переходить у вигляді неушкоджених волокон. Їжа для слонів зазвичай складається з трави, листя, гілок, кори, плодів і насіння. Відповідно до Cavendish & Farah [89], слон може виробляти до 110 кг гною на день. Farah et al. [89] стверджували, що волокна посліду слона містять високий вміст α -целюлози, яка може бути потенційною сировиною для паперу. Вміст лимонної кислоти був наступним: 0; 10; 20 і 30 %. Температура пресування – 180 і 200 °C, тиск – 3, тривалість пресування – 10 хв. Лимонну кислоту (безводну), використовували без додаткового очищення. Лимонну кислоту розчиняли у воді і доводили до концентрації 59~60 %.

2.4. Аналіз використання лимонної кислоти у виробництві фанери

Розробка екологічно чистих клеїв є основним напрямком досліджень у деревообробній галузі. Використання композитів на біологічній основі

привертає все більшу увагу [90, 91], однак найбільш широко використовуваними матеріалами на біологічній основі є традиційні матеріали на основі деревини. У виробництві фанери широко використовуються такі смоли, як КФ, ФФ та ізоціанати, завдяки своїм чудовим адгезійним властивостям та економічно задовільним характеристикам [92]. Однак, ці синтетичні смоли зазвичай містять леткі органічні сполуки, які шкідливі для здоров'я людини [93, 94]. Тому розробка екологічно чистого клею для деревини, що складається з відновлюваних матеріалів, стала ключовою темою науки про деревину [95, 96]. Нещодавно було встановлено, що лимонну кислоту можна використовувати як екологічний клей для деревинних матеріалів шляхом розпилення водного розчину лимонної кислоти на частинки деревини [97; 98; 99].

Zhao et al. [100] досліджували синтез і застосування клею сахароза-лимонна кислота у виробництві фанери. Перед використанням в експериментах реагенти висушували у вакуумі за температури 60 °C продовж 15 год до досягнення постійної маси. Три групи клеїв були синтезовані для дослідження впливу пропорції, температури синтезу та часу синтезу на продуктивність зв'язку фанери. Стан синтезу кожної групи наведена в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3. – Умови синтезу та результати в'язкості, значень рН та осадження

| Групи | Масова частка (сахароза/СА) | Температура синтезу (°С) | Час синтезу (год) | Вміст твердої речовини(%) | В'язкість (мПа·с) | Рн |
|---------|-----------------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|-----|
| 1 група | 100/0 | 90 | 3 | 80 | 1770 | 4.6 |
| | 75/25 | | | | 1690 | 1.5 |
| | 50/50 | | | | 1290 | 1.2 |
| | 25/75 | | | | 890 | 1.0 |
| | 0/100 | | | | 20 | 0.9 |
| 2 група | 25/75 | 80 | 3 | 80 | 920 | 1.0 |
| | | 90 | | | 890 | 1.0 |
| | | 100 | | | 640 | 0.9 |
| | | 110 | | | 460 | 0.9 |
| 3 група | 25/75 | 100 | 1 | 80 | 770 | 1.0 |
| | | | 2 | | 720 | 1.0 |
| | | | 3 | | 640 | 0.9 |
| | | | 4 | | 620 | 0.8 |

Синтезовані клеї сахароза-лимонна були використані для виготовлення тришарової фанери (300 мм × 300 мм). Вологість і товщина шпону становили 9,8–11 % і 1,5 мм відповідно. Лист шпону з покриттям укладався між двома листами шпону без покриття таким чином, щоб напрямок волокон деревини був перпендикулярний один одному. Фанеру пресували за температури 190 °С продовж 7 хв.

Випробування зразків фанери проводили після зберігання протягом трьох днів за кімнатної температури. В'язкість і рН синтезованих клеїв 1-ї групи знижувалися при додаванні лимонної кислоти, а в розчинах сахарози (100/0) і лимонної кислоти (0/100) спостерігалася кристалізація. Однак з клеїв, змішаних з сахарозою і лимонною кислотою, кристалічних компонентів не спостерігалось, що свідчить про те, що при обробці синтезом відбувалася якась реакція, і утворювалися аморфні розчини, які перешкоджали кристалізації [101]. Що стосується зміни в'язкості, то внаслідок гідролізу сахарози за термічної обробки утворювалася аморфна речовина з високою в'язкістю [102]. В обох групах 2 і 3 рН клеїв за всіх умов синтезу були майже однаковими – це було пов'язано з

постійною часткою лимонної кислоти. В'язкість груп 2 і 3 зменшувалася за рахунок підвищення температури і часу синтезу, що стало можливим завдяки утворенню в процесі нагрівання моносахариду і деяких продуктів перетворення [104].

Для дослідження впливу різних умов синтезу на властивості склеювання клеї сахароза-лимонна (приготовані з різними пропорціями маси, температурою синтезу та часом синтезу) були використані для виготовлення фанери за температури 190 °С і часу пресування 7 хв. Фанера, склеєна лише із сахарози (100/0 і 75/25), продемонструвала слабку водостійкість. Максимальна міцність з'єднання була досягнута за рахунок клею з масовою пропорцією 25/75 (0,78 МПа), яка відповідала стандарту GB/T 9846-2015. Фанера, склеєна тільки лимонною кислотою (0/100), показала міцність на зріз – 0,35 МПа і 35% руйнування деревини, що вказує на те, що сама лимонна кислота сприяла міцності з'єднання і водонепроникності фанери. Ці результати демонструють, що оптимальна масова пропорція між сахарозою та лимонною кислотою становила 25/75. При підвищенні температури синтезу від 80 до 100 °С підвищувалася як міцність на зріз, так і руйнування деревини. Тому, оптимальна масова пропорція між сахарозою та лимонною кислотою, температура синтезу та час синтезу становили 25/75, 100 °С та 2 год відповідно.

Kusumah et al. [104] у своєму дослідженні виготовляли фанеру склеєну за допомогою лимонної кислоти та крохмалю в різних пропорціях.

Був приготовлений клей на основі лимонної кислоти з крохмалем у концентрації 30 мас.% і нанесений на кожен шпон 150 г/м² клею. Фанера виготовлена з 3 шарів шпону. Розмір кожного листа шпону був 30 x 30 x 0,2 (см). Досліджено вплив композиційного співвідношення між лимонною кислотою (CA) і крохмалем (St) як природними джерелами клею на розшарування та міцність на зсув фанери. Фанеру виготовляли в умовах пресування 180°C протягом 10 хв при тиску 5 МПа. Співвідношення варіації композицій (CA:St) були 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50. Результати досліджень показали, що фанера з додаванням 50 мас.% крохмалю мала найменше розшарування та

найвищу міцність на зсув. Міцність на зсув фанери відповідає національному стандарту Індонезії (SNI) фанери загального використання.

Крім того, в декількох дослідженнях повідомлялося, що лимонна кислота може вступати в реакцію з гідроксильною групою деревних компонентів, що сприяє міцності зв'язку [99, 21]. Таким чином, механізм затвердіння клею сахароза-лимонна для виготовлення фанери слід описувати через два аспекти: перший - це реакція конденсації дегідратації, отримана в результаті карамелізації сахарози, в якій карбонільна і ефірна групи утворюються в якості поперечного зв'язку; другий - реакція між лимонною кислотою і деревними компонентами. Крім того, реакція між лимонною кислотою і деревними складовими також сприяла міцності з'єднання і водонепроникності отриманої фанери.

2.5. Висновки

Виробництво ДКМ в Україні та світі має великі перспективи, адже з кожним роком продуктивність їх виробництва зростає, рівно так само як і попит споживання на них. Проте, істотним фактором, що обмежує сферу їх використання є токсичність. Одним із можливих напрямків зменшення токсичності ДКМ є засосування у їх виробництві екологічних клеїв. Серед низки клеїв, що використовуються у виробництві деревинних композитів, найбільше зацікавлення отримала лимонна кислота. Доречність її використання, як клею та модифікувальної речовини було підтверджено багатьма дослідженнями.

На основі огляду літературних джерел з питання використання лимонної кислоти, як клею і модифікувальної речовини у виробництві ДКМ, можна зробити наступні висновки:

1. Деревинні композити, модифіковані або склеєні лимонною кислотою, володіють покращеними показниками модуля пружності, міцності на згин, стабільності розмірів, біологічної стійкості, а також водопоглинання.

2. На ефективність обробки та склеювання ДКМ лимонною кислотою впливають наступні фактори: тип каталізатора, порода деревини та температура затвердіння. Хлоридна кислота і пара-толуолсульфонова кислота є одними з

наїефективніших каталізаторів. Температура пресування ДКМ повинна бути не менше 140 °С, щоб поліестерифікація відбувалася більшою мірою. Однак для покращення деяких вибраних властивостей деревинних композитів можна додати до лимонної кислоти сахарозу та крохмаль.

3. Для отримання СП та ВП із фізико-механічними властивостями, що відповідають стандарту необхідні наступні умови: концентрація клею лимонна кислота-сахароза – 20 % клею у співвідношенні 25/75; температура пресування – 180 °С; тривалість пресування – 10 хв (за умови, щоб була прийнята попередня обробка висушуванням 12 годин за 80 °С).

4. Для виробництва фанери на основі лимонної кислоти-сахарози необхідні наступні умови: синтезувати клей лимонна кислота-сахароза у співвідношенні 75/25 за температури 100 °С продовж 2 год; гаряче пресування фанери за температури 190 °С, тривалості – 7 хв із витратою клею 140 г/м².

Проте, одним із недоліків використання лимонної кислоти, як клею і модифікувальної речовини у виробництві ДКМ є вимога до високої температури та більш тривалого часу пресування. Тому, щоб запровадити використання лимонної кислот у виробництві, необхідні подальші дослідження.

Розділ 3

АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИКОРИСТАННЯ ЛИМОННОЇ КИСЛОТИ, ЯК МОДИФІКУВАЛЬНОЇ РЕЧОВИНИ І КЛЕЮ У ВИРОБНИЦТВІ ДЕРЕВИННИХ КОМПОЗИТІВ

З огляду наукової літератури було встановлено, що лимонна кислота використовується як основний сполучний агент для трьох видів композитів на основі деревини, а саме стружкових та волокнистих плит, а також плит на основі шпону (фанери). Серед них найбільш вивченими є стружкові плити. У таблиці 3.1 наведено види матеріалів і композитів, склеєних за допомогою лимонної кислоти.

Таблиця 3.1. – Деревинні композити, склеєні лимонною кислотою

| Деревинні композити | Сировина | Клейовий розчин | Посилання на літературне джерело |
|--|------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Стружкова плита | Бамбукові матеріали | Лимонна кислота | [65] |
| Стружкова плита | Жом із солодкого сорго | Лимонна кислота та сахароза | [67] |
| Волокниста плита середньої щільності (MDF) | Листя ананаса | Лимонна кислота та сахароза | [82] |
| Волокниста плита | Волокна гною слона | Лимонна кислота | [88] |
| Фанера | Тополевий шпон | Лимонна кислота та сахароза | [100] |
| Фанера | Тополевий шпон | Лимонна кислота та крохмаль | [104] |

3.1. Вплив використання лимонної кислоти на фізико-механічні властивості стружкових плит

Провівши аналіз літературних джерел в напрямку впливу лимонної кислоти на властивості стружкових плит, наведено та аргументовано результати наукових робіт.

Widyorini et al. [65], як вже згадувалось, у своїй роботі використовували лимонну кислоту (безводну) і сахарозу, без подальшого очищення, як адгезив

для стружкових плит. Автори визначали наступні показники стружкових плит: набрякання за товщиною (TS), водопоглинання (WA), міцність на згин (MOR) та модуль пружності (MOE).



Рис.3.1. Набрякання за товщиною СП за різної температури пресування та співвідношення лимонної кислоти/сахарози

Результати наочно показали, що всі зразки СП, виготовлені за температури 180 °С, відповідають вимогам JIS A 5908 (TS max 12 %), за винятком СП, склеєних самою сахарозою, де показник набрякання становить 62 %. Така ж тенденція була виявлена і для показників водопоглинання СП. Найгірші значення WA зафіксовано у СП, склеєних самою сахарозою – 135 %, за температури пресування 180 °С (рис.3.2).

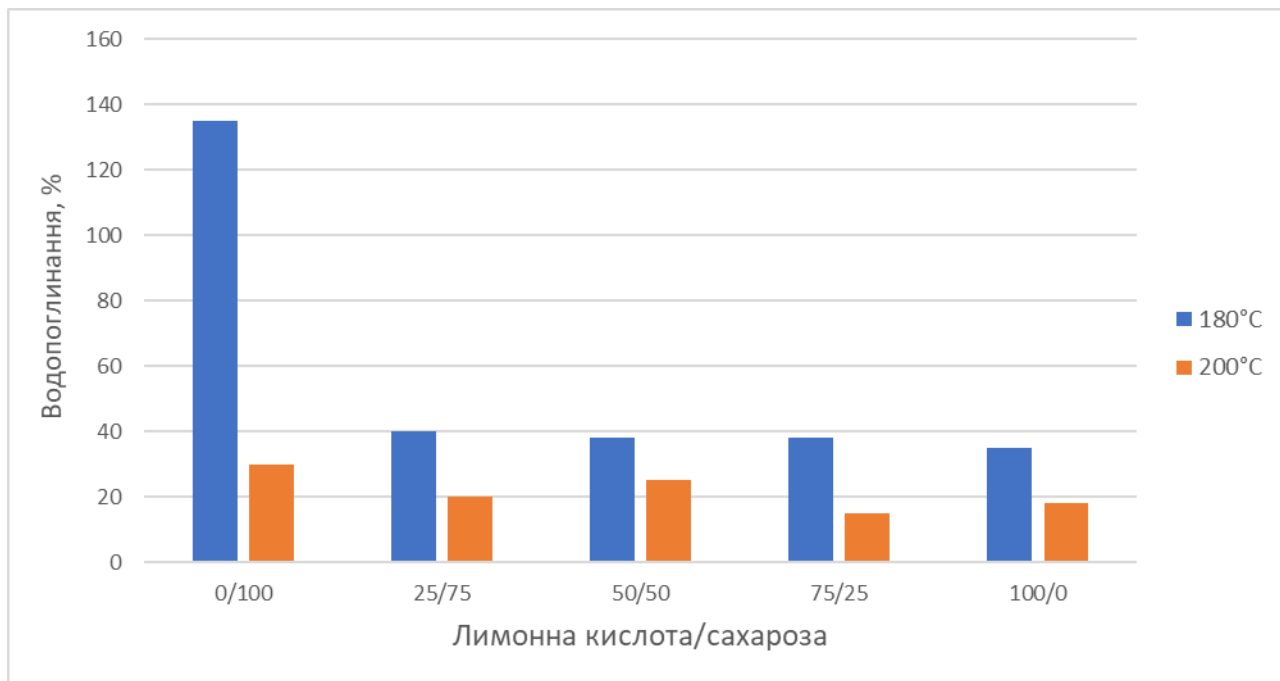


Рис.3.2. Водопоглинання СП за різної температури пресування та співвідношення лимонної кислоти/сахарози

Після додавання лимонної кислоти TS і WA значно зменшилися, що свідчить про те, що стабільність розмірів покращилася. Імовірно, це пов'язано з зв'язками, пов'язаними з ефірами, які утворилися. Umemura et al. [67] також навели подібні результати для СП, виготовлених з деревини хвойних порід.

Підвищення температури пресування значно знизило значення TS і WA при тому ж співвідношенні клеючих речовин. Температура пресування була важливим компонентом реакції між карбоксильними групами та гідроксильними групами з утворенням складних ефірних груп [78]. Було зроблено висновок, що для отримання задовільної стабільності розмірів СП необхідна температура пресування 200 °C, що також підтверджено Umemura et al. [68].

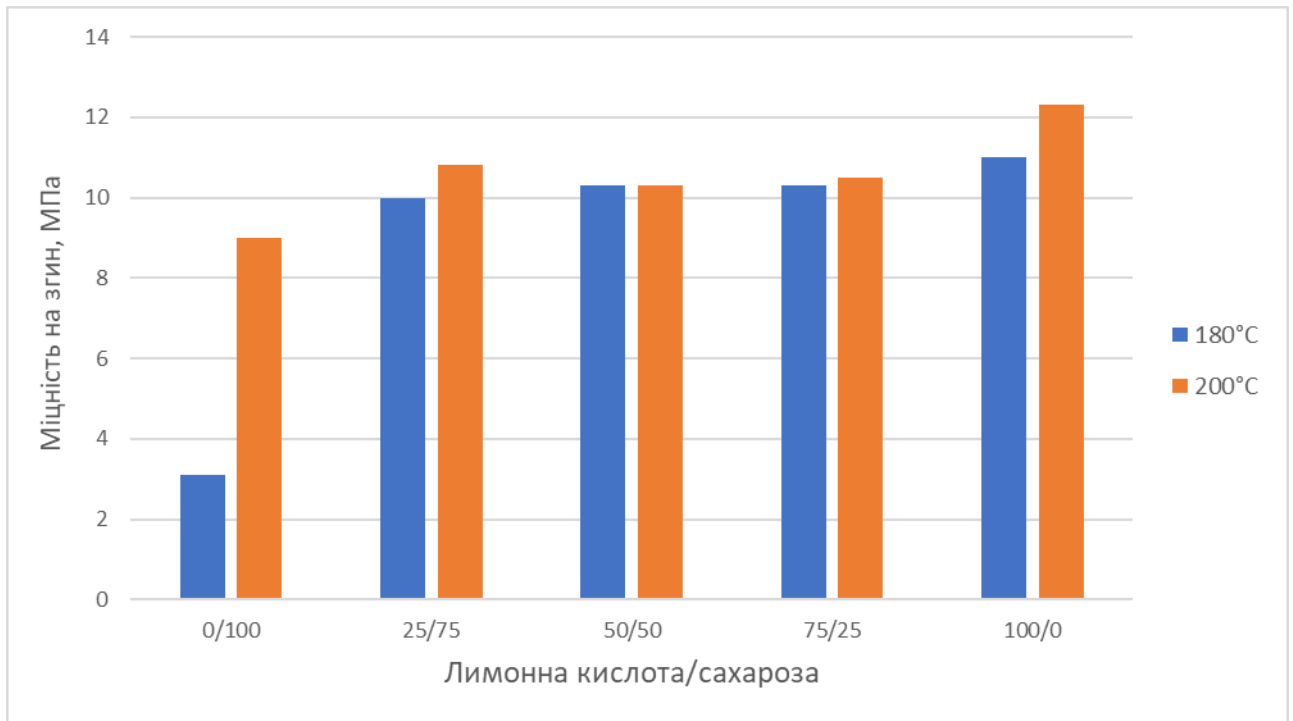


Рис.3.3. Міцність на згин СП за різної температури пресування та співвідношення лимонної кислоти/сахарози

За винятком СП на основі сахарози, які пресувалися за 180 °С, і СП без сполучного, всі зразки СП відповідали вимогам типу JIS A 5908 8 для СП, тобто більше 8 МПа для MOR і більше 2000 МПа для MOE, крім СП, склеєних на основі сахарози, які пресувалися за температури 180 °С – 3100 МПа. Найвищі показники міцності на згин і модуля пружності можна було досягти за температури пресування 200 °С, отримавши значення 12,3 МПа і 3800 МПа відповідно (рис.3.3-3.4.).

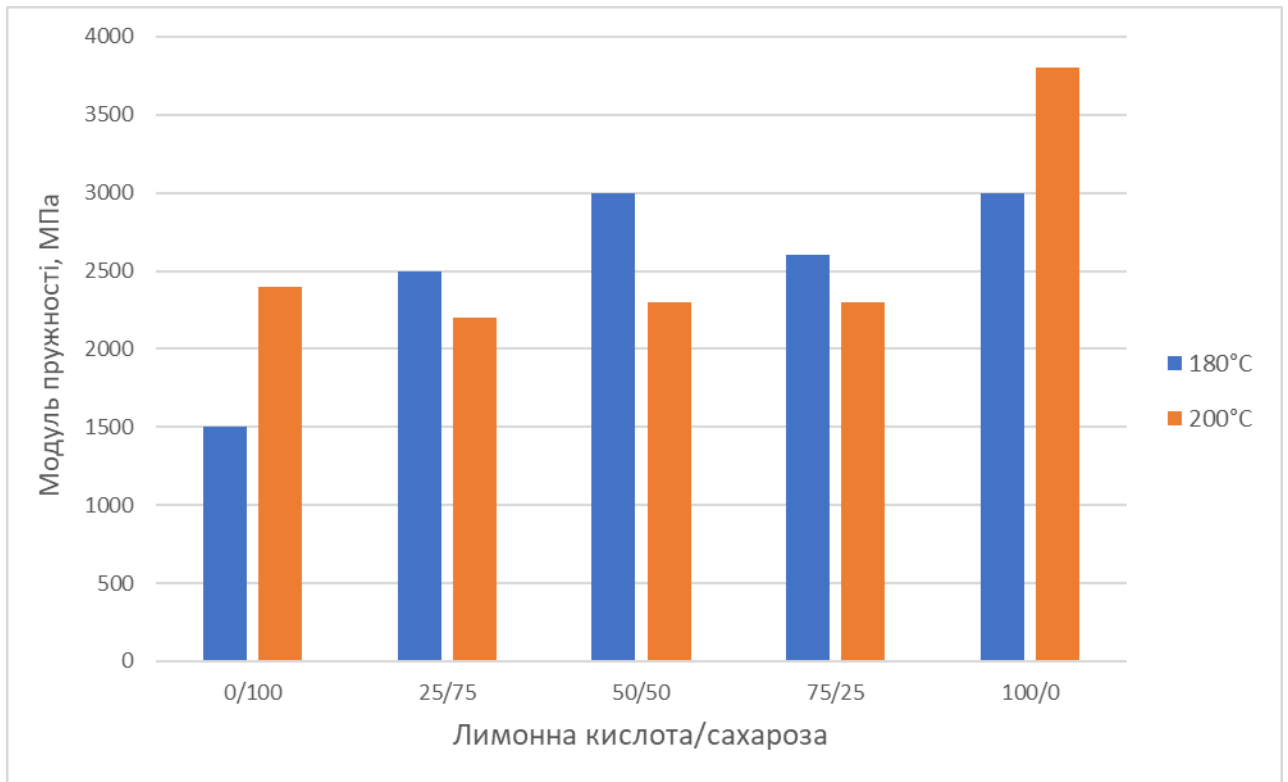


Рис.3.4. Модуль пружності СП за різної температури пресування та співвідношення лимонної кислоти/сахарози

Результати показують, що адгезивний склад (лимонна кислота/сахароза) не сильно впливав на міцність на згин і модуль пружності. Однак СП, склеєні тільки лимонною кислотою, мали найвищу міцність на згин – 12,3 МПа та модуль пружності – 3000 МПа, тоді як СП, склеєні лише сахарозою, мали найнижчу міцність на згин: MOR – 3,1 МПа, MOE – 1500 МПа (рис.3.3-3.4.). Карбоксильні групи лимонної кислоти добре реагують з гідроксильними групами деревини тика, утворюючи складні ефіри, що забезпечують сильні зв'язуючі властивості.

Umemura et al. [67] виявили різні результати, де оптимальні властивості СП з хвойних порід були отримані за співвідношення лимонна кислота:сахароза 25:75. Автори визначали наступні показники СП: набрякання за товщиною (TS), міцність на згин (MOR) та модуль пружності (MOE).

Значення TS плити, склеєної 100 % лимонною кислотою становило 33,8 %, і зменшувалось зі збільшенням співвідношення сахарози до 75 %. У разі співвідношення лимонної кислоти до сахарози 25/75 значення TS становило 20,0 %. TS плити, склеєної лише сахарозою, перевищував 100 %, що вказувало на надзвичайно низьку стабільність розмірів плити. Помітні зміни були виявлені в

плиті, склеєній лише лимонною кислотою. Кінцева зміна товщини після обробки становила 75,8 %(рис.3.5).

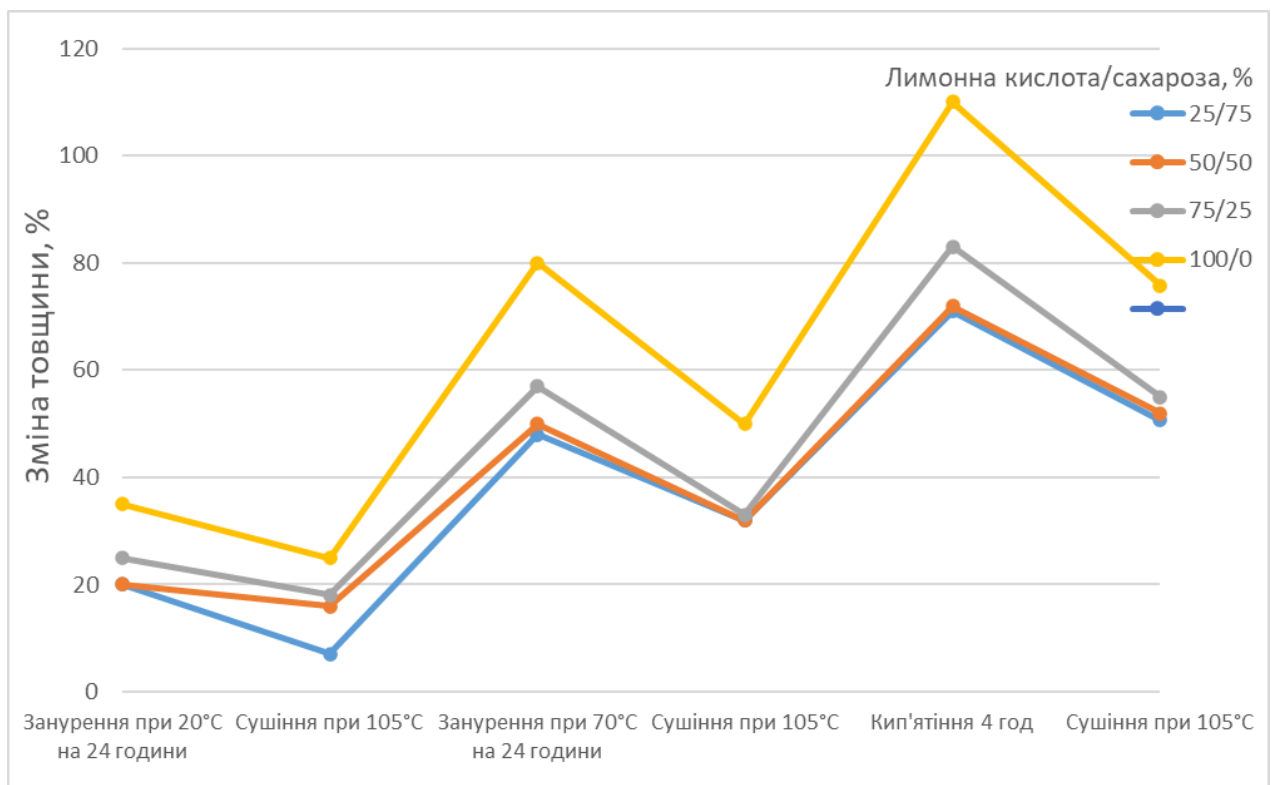


Рис.3.5. Зміна товщини при циклічному прискореному старінні за різним співвідношенням лимонної кислоти/сахарози

Зміна товщини під час обробки була обмежена збільшенням співвідношення сахарози, і кінцева зміна товщини плити, склеєної з використанням співвідношення лимонної кислоти до сахарози 25/75, становила 50,7 %. Іншими словами, збільшення співвідношення сахарози в адгезійній системі сприяло сповільненню зміни товщини СП.

На рис. 3.6-3.7 наведено результати MOR і MOE СП, виготовлених з використанням лише лимонної кислоти (100/0), які становили 10,7 МПа та 3300 МПа відповідно, отже лимонна кислота певною мірою покращує міцність склеювання.

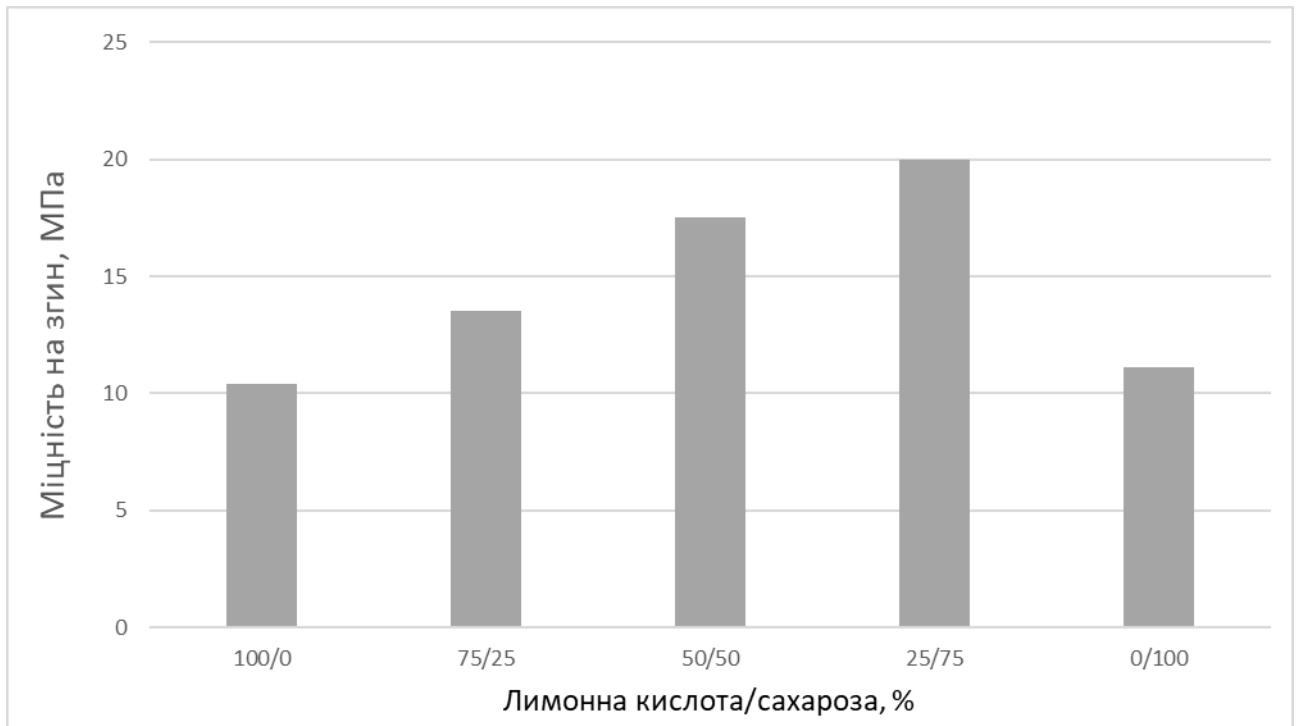


Рис.3.6. Міцність на згин СП за різним співвідношенням лимонної кислоти/сахарози

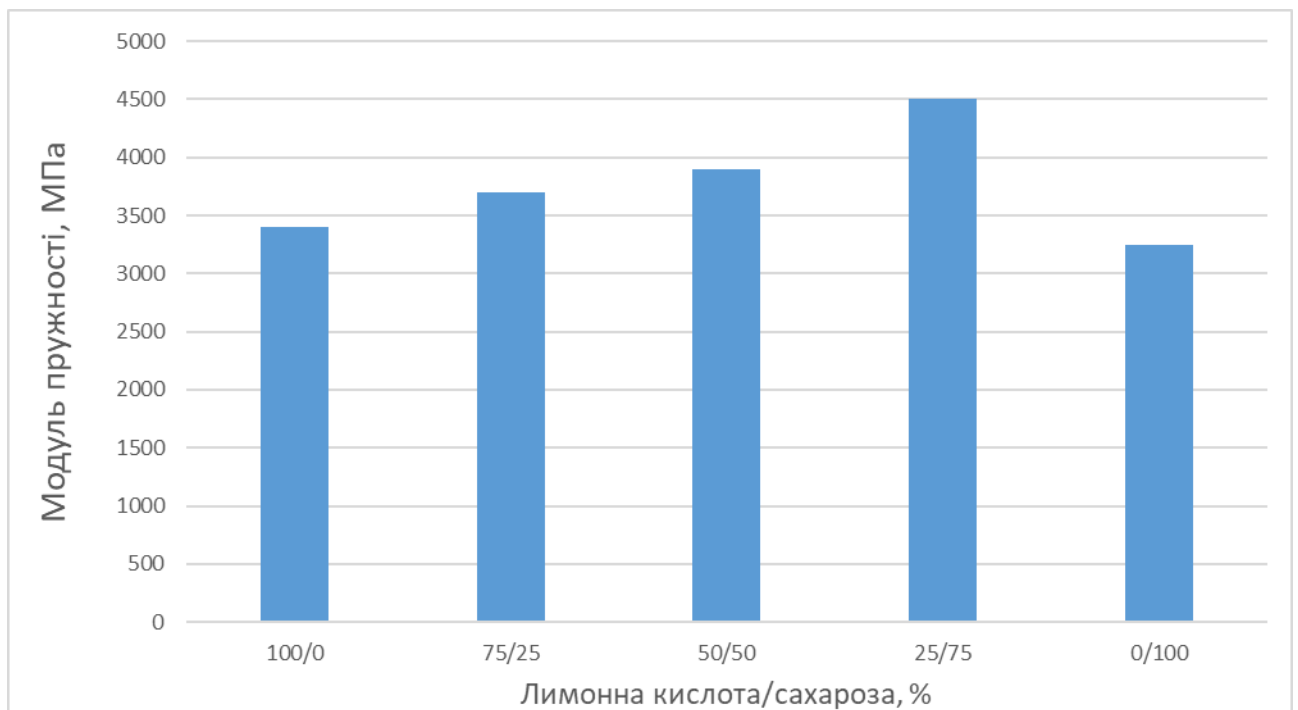


Рис.3.7. Модуль пружності СП за різним співвідношенням лимонної кислоти/сахарози

Показники міцності на згин поступово збільшуються зі збільшенням співвідношення сахарози. У випадку співвідношення лимонної кислоти до

сахарози 25/75 значення MOR та MOE становили 20,1 МПа та 4400 МПа відповідно. Тоді як, з використанням лише лимонної кислоти (100 %) покращення MOR та MOE становило на 88 % та 33 % відповідно.

На основі досліджень, узагальнених у таблиці 3.2, можна зробити висновок, що ефективними умовами склеювання СП лимонною кислотою, є наступні умови:

1. Температура пресування понад 180 °С протягом 10 хв.
2. Щільність плити 800 кг/м³.
3. Вміст лимонної кислоти не менше 20 %.
4. Бажана попередня операція сушіння протягом 12 год за 80 °С.

Таблиця 3.2. – Фактори, що впливають на властивості стружкових плит, склеєних лимонною кислотою

| Дослідження | Посилання |
|--|-----------|
| Щільність плити | |
| Міцність СП на згин зростала пропорційно зі збільшенням щільності від 400 кг/м ³ до 800 кг/м ³ і підтримувала майже постійне значення на рівні 1000 кг/м ³ . Щільність 800 кг/м ³ є оптимальною для СП. TS збільшувалося зі збільшенням щільності, але підтримувалося на рівні <12 %. WA зменшувалося зі збільшенням щільності плити. Щільність плити 800 кг/м ³ необхідна для отримання оптимальної водостійкості. | [68] |
| Температура та тривалість пресування | |
| Міцність на згин була низькою при пресуванні за 140 і 160 °С, але значно зростала при пресуванні за 180 °С і залишалася постійною за температури вище 180 °С. Міцність внутрішнього зчеплення (ІВ) значно зросла при пресуванні за температури до 200 °С і почала знижуватися при пресуванні за 220 і 240 °С. Для отримання оптимальної стабільності розмірів потрібна температура пресування 200 °С або вище. | [68] |
| ІВ і міцність на згин бамбукової стружкової плити зростали разом із температурою пресування, і максимальний ІВ був зафіксований за 200 °С і різко зменшувався за 220 °С. TS і WA показали таку ж саму тенденцію. ІВ і міцність на згин бамбукової стружкової плити зростали, коли тривалість пресування збільшився з 2 до 10 хв, і почали зменшуватися за тривалості 15 хв. TS і WA зменшувалися із збільшенням тривалості пресування. Не було виявлено істотної різниці між тривалістю 10 і 15 хв. Оптимальним для виробництва стружкових плит є тривалість пресування 10 хв. | [107] |
| Попереднє сушіння | |
| Тривалість попереднього сушіння 6 годин і 12 годин за 80 °С сприяє зменшенню TS від 26,1 % до 13,3% і 7,7% відповідно. MOR, MOE та ІВ плити були вищими, при застосуванні попереднього сушіння протягом 12 год порівняно із зразками із сушінням 6 год чи взагалі без нього. | [118] |
| Стружкові плити, виготовлені з попередньо висушених за 80 °С протягом 12 год частинок, мають вищу міцність на згин. | [119] |

| Вміст лимонної кислоти | |
|---|-------|
| Стружкові плити, склеєні 20 % лимонною кислотою, мають нижчий показник TS порівняно з плитами, склеєними з 10 і 15%. | [118] |
| Міцність на згин стружкових плит, зростала, при збільшенні вмісту лимонної кислоти від 0 до 20 %, але зменшувалась, коли застосовувалося 30 %. Що стосується міцності IB, то зразки із 30 % лимонної кислоти показали найкращий результат. TS і WA зменшувалися зі збільшенням вмісту лимонної кислоти. | [119] |
| Найбільш оптимальне значення IB отримано, коли плити склеювали 15 % лимонною кислотою. Будь-яке підвищення вмісту кислоти не дало значного покращення IB. | [65] |

За результатами аналізу літературних джерел було побудовано таблицю 3.3 із наведенням фізико-механічних властивостей СП склеєних лимонною кислотою.

Таблиця 3.3. – Фізико-механічні властивості СП, склеєних лимонною кислотою та іншими терморективними клеями

| Сировина | Щільність, кг/м ³ | Вид клею | Вміст клею, % | MOR, МПа | MOE, МПа | IB, МПа | TS, % | Посилання |
|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------|----------|----------|---------|-------|-----------|
| Перероблені частинки деревини | 800 | Лимонна кислота | 20 | 10,7 | 3300 | 0,32 | - | [67] |
| | 800 | Лимонна кислота: сахароза (25:75) | 20 | 20,1 | 4400 | 1,13 | - | |
| Жом із солодкого сорго | 800 | Лимонна кислота | 20 | 21,8 | 5200 | 0,89 | 10,1 | [107] |
| | 800 | Фенолоформальдегідний | 12 | 32,9 | 4500 | 0,78 | 20,6 | |
| Очерет | 700 | Лимонна кислота | 5 | 3,91 | 1019 | 0,27 | 38,9 | [108] |
| | 700 | Лимонна кислота | 10 | 4,99 | 1245 | 0,22 | 28,0 | |
| Каучукове дерево | 700 | Меламіноформальдегідний | 8 | 14,3 | 2152 | 1,3 | 38,2 | [109] |
| Стовбур олійної пальми | 700 | Карбамідоформальдегідний | 8 | 11,18 | 1843 | 1,01 | 14,9 | [110] |
| Тополя | 700 | Карбамідоформальдегідний | 10 | 14,57 | 2015 | 1,32 | 31,2 | [111] |
| Евкالیпт | 720 | Розчин MDI | 4 | 10,4 | 1651 | 1,45 | 26,9 | [112] |
| Стовбур фінікової пальми | 700 | Фенолоформальдегідний | 10 | 18 | 2970 | 0,95 | 17,6 | [113] |
| | 700 | Меламіноформальдегідний | 10 | 17,6 | 2890 | 0,9 | 19,8 | |
| Бук | 720 | Карбамідоформальдегідний | 8 | 16,3 | 3261 | - | 18,2 | [114] |

| | | | | | | | | |
|-----------------------|-----|--------------------------|----|------|------|------|------|-------|
| Сосна | 720 | Карбамідоформальдегідний | 8 | 10,3 | 1913 | 0,51 | 64,7 | [115] |
| Акація | 730 | Розчин MDI | 12 | 15,2 | - | 0,8 | - | [116] |
| Евкалипт | 620 | Карбамідоформальдегідний | 10 | 17,1 | 2869 | 0,4 | 15,6 | [117] |
| Сосна | 620 | Карбамідоформальдегідний | 10 | 13,6 | 2450 | 0,47 | 10 | |
| Жом цукрової тростини | 620 | Карбамідоформальдегідний | 10 | 15,3 | 2295 | 0,26 | 11,6 | |

3.2. Вплив використання лимонної кислоти на фізико-механічні властивості волокнистих плит

Indrayani et al. [82] досліджували біологічні властивості MDF плит, такі як їх стійкість до підземних термітів.

У цьому дослідженні було встановлено, що зразки MDF, склеєні сумішшю лимонної кислоти та сахарози – найменш стійкі до термітів. Тоді, як зразки MDF, склеєні лише лимонною кислотою – найбільш стійкі. Величина втрати ваги у зразків MDF, виготовлених із лимонної кислоти, була нижчою, ніж у зразків MDF, склеєних сумішшю лимонної кислоти та сахарози.

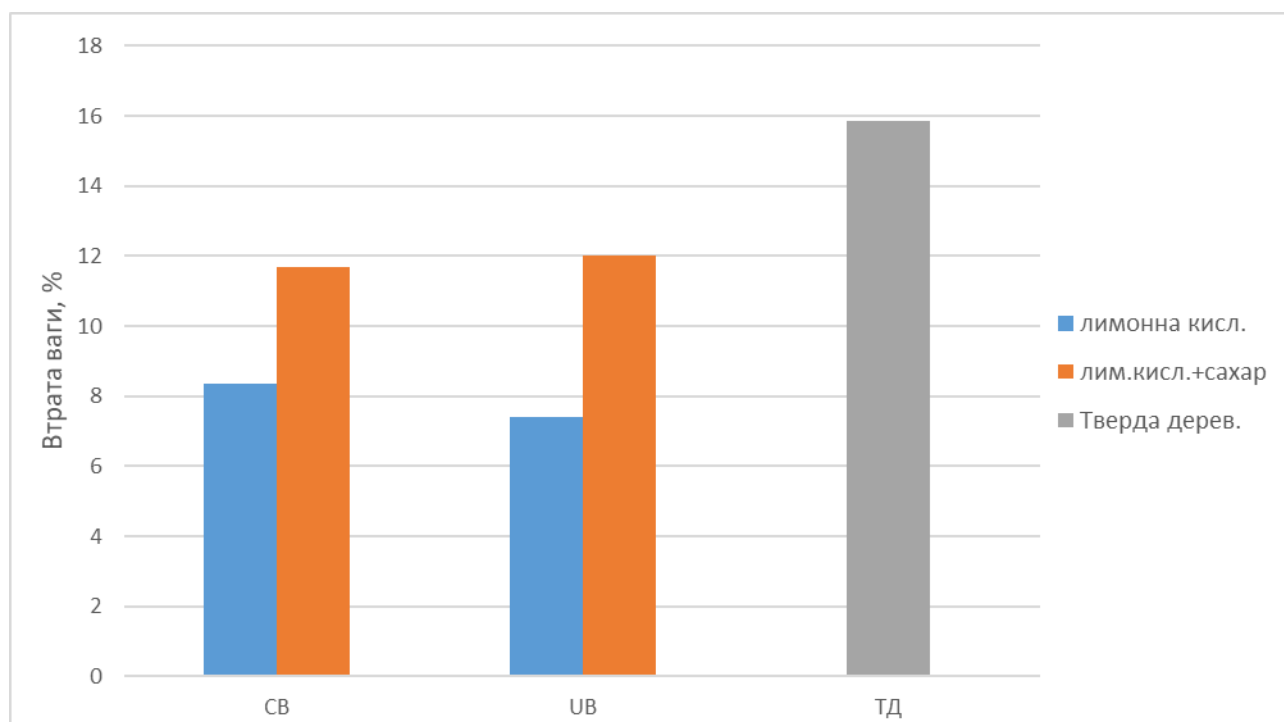


Рис.3.8. Втрата ваги у зразках MDF після 3-и тижневого впливу термітів: UB-поздовжній напрям волокон; СВ-поперечний напрям волокон; ТД – тверда деревина

Середня втрата ваги зразків MDF, склеєних 100 % лимонною кислотою, становила 8,34 %, тоді як зразки MDF, виготовлені із суміші лимонної кислоти та сахарози, призвели до більшої втрати ваги (12,01 %). Порівняно зі зразками твердої деревини (*Cryptomeria japonica*), середнє значення втрати ваги було вищим у контрольній частині твердої деревини (15,86 %). Imamura [121] стверджує, що Sugi (*Cryptomeria japonica*) класифікується як помірно стійкий (MR). Це порівняння зразків MDF і твердої деревини повинно бути корисним для визначення впливу природного адгезиву лимонної кислоти під час виготовлення композиту.

Результати досліджень на рис. 3.9. показують, що середня смертність термітів контрольного Sugi (*Cryptomeria japonica*) становила 14,11 %.

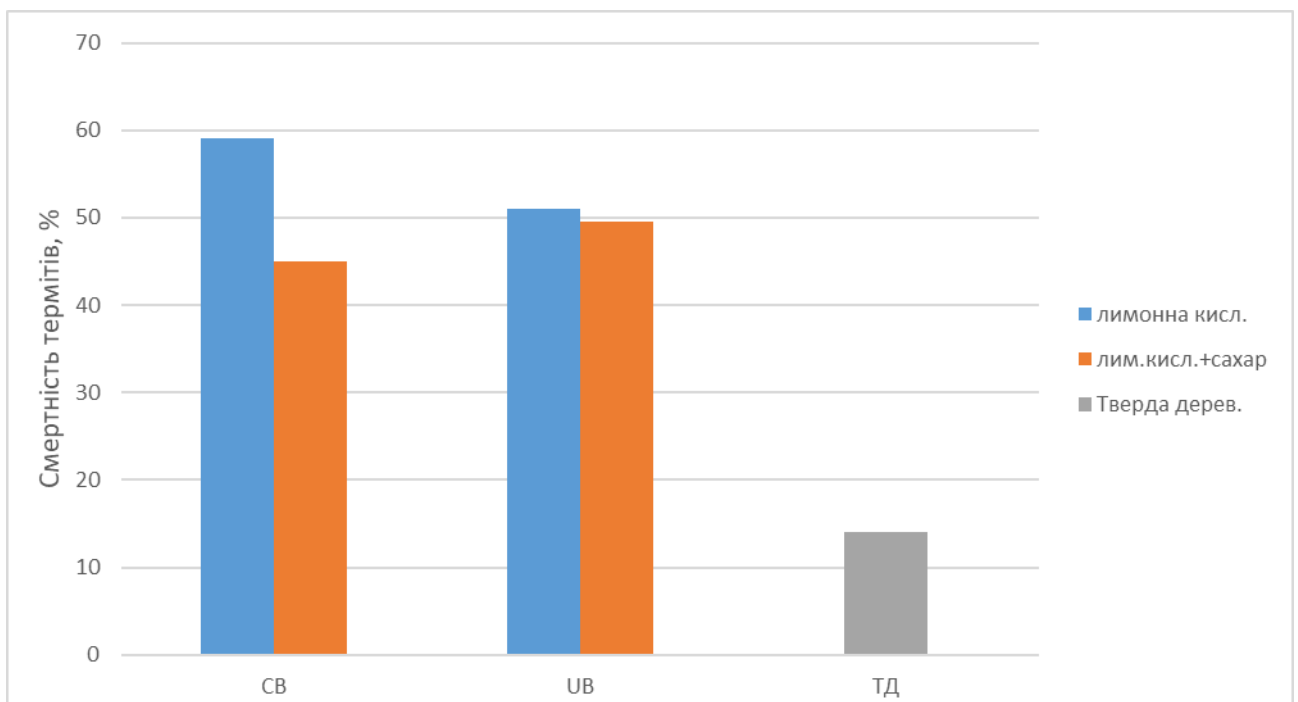


Рис.3.9. Смертність термітів під час 3-и тижневого впливу на MDF: UB-
 поздовжній напрям волокон; СВ-поперечний напрям волокон;
 ТД – тверда деревина

Середня смертність від термітів у зразках MDF, що містять клей лимонної кислоти, становила близько 59,11 %, тоді як із-за використання суміші лимонної кислоти та сахарозного клею досягла 49,50 % наприкінці випробувань. Це спостереження підкреслило, що зразки MDF, склеєні лише лимонною кислотою призвели до нижчої смертності робітників від термітів, ніж зразки, склеєні

сумішшю адгезиву лимонної кислоти та сахарози. Можна сказати, що високий вміст лимонної кислоти в MDF знищує термітів, отже, підвищує їх смертність.

Widyorini et al. [88] досліджували властивості ВП, виготовлених з посліду слона, склеєного лимонною кислотою за різної температури пресування. Автори дійшли висновку, що підвищення температури пресування та вмісту лимонної кислоти значно покращує стабільність розмірів плит, виготовлених з волокон слонового посліду. Найкращі результати у даному дослідженні були отримані за температури пресування 200 °С і вмісту лимонної кислоти 20 мас.%. Визначалися такі властивості ВП: набрякання за товщиною (TS), водопоглинання (WS), міцність на згин (MOR), модуль пружності (MOE).

З'ясовано, що плити, склеєні без використання лимонної кислоти мали погану стабільність розмірів (рис. 3.10). Після додавання 30 мас.% лимонної кислоти та пресування за 180°C значення TS відповідали вимогам JIS A 5905 (TS max 12% для типу 25).

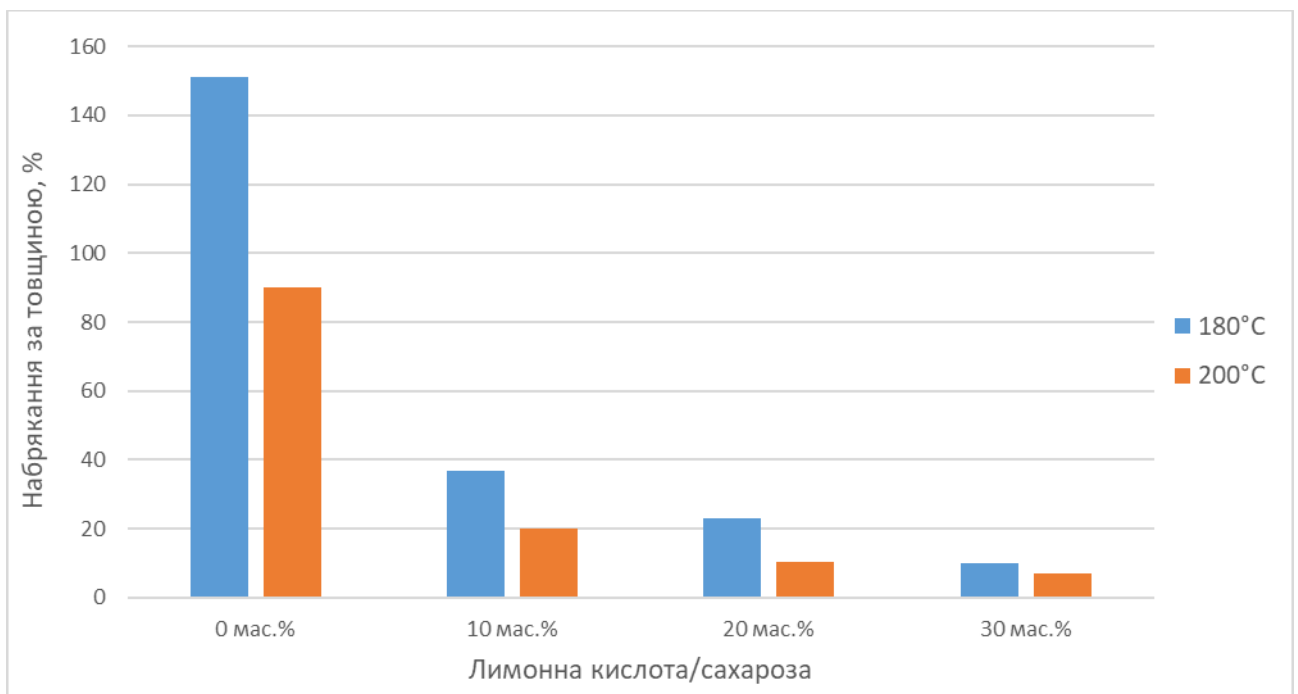


Рис.3.10. Набрякання за товщиною ВП за різної температури пресування та вмісту лимонної кислоти

На наведеному графіку чітко прослідковується, що температура пресування та вміст лимонної кислоти одночасно впливають на отримання високої стабільності розмірів плит. Umemura et al. з'ясували, що із збільшенням

температури пресування плит від 180 °С до 200 °С покращується їх водостійкість. Як згадували Vukusic et al. [71], хімічні речовини для склеювання (лимонна кислота і сахароза), реагують з гідроксильними групами, зменшують гігроскопічність деревини та схильність до набрякання.

Така ж тенденція була виявлена щодо значення водопоглинання ВП (рис. 3.11).

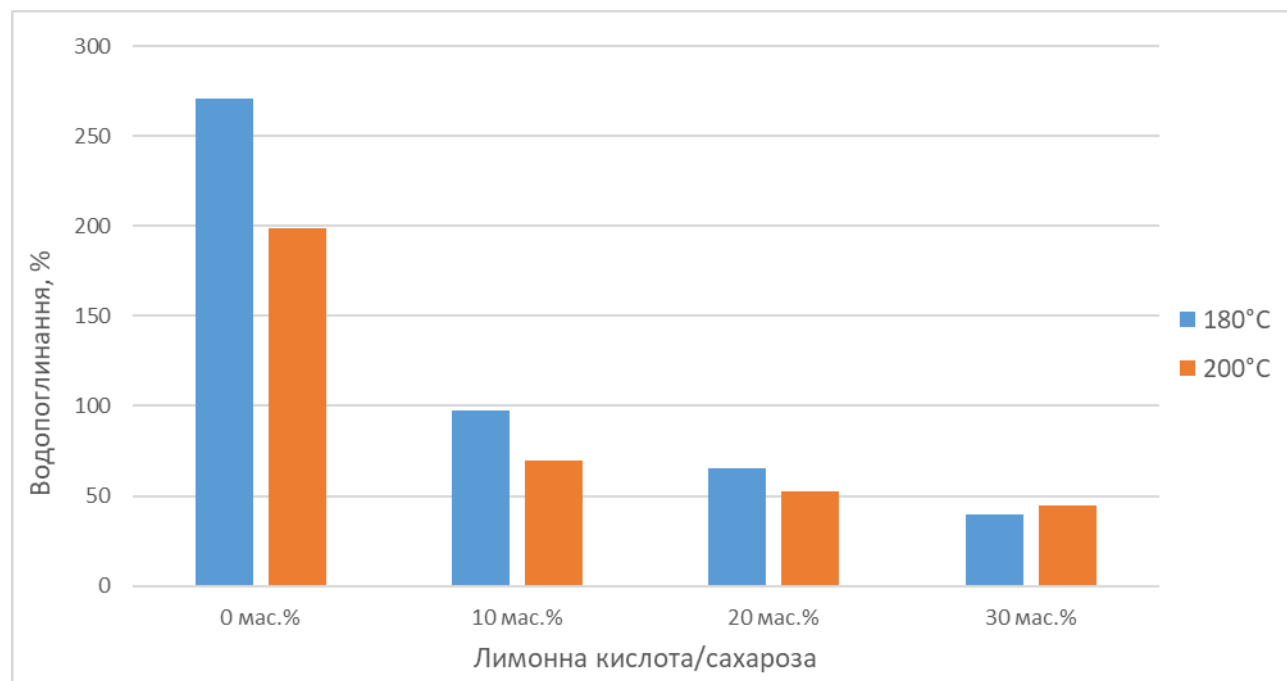


Рис.3.11. Водопоглинання ВП за різної температури пресування та вмісту лимонної кислоти

Волокниста плита, склеєна без використання лимонної кислоти мала погану водонепроникність, WA становила 271%. Проте, із збільшенням температури пресування та вмісту лимонної кислоти зменшується водопоглинання та покращується стабільність розмірів плит, що також виявили Umemura et al. [76] та Widyorini et al. [65]. Це показало, що збільшення складноефірних зв'язків між карбоксильними групами лимонної кислоти та гідроксильними групами лігноцелюлозних матеріалів може зменшити вільні гідроксильні групи, тому композитні плити стають більш гідрофобними.

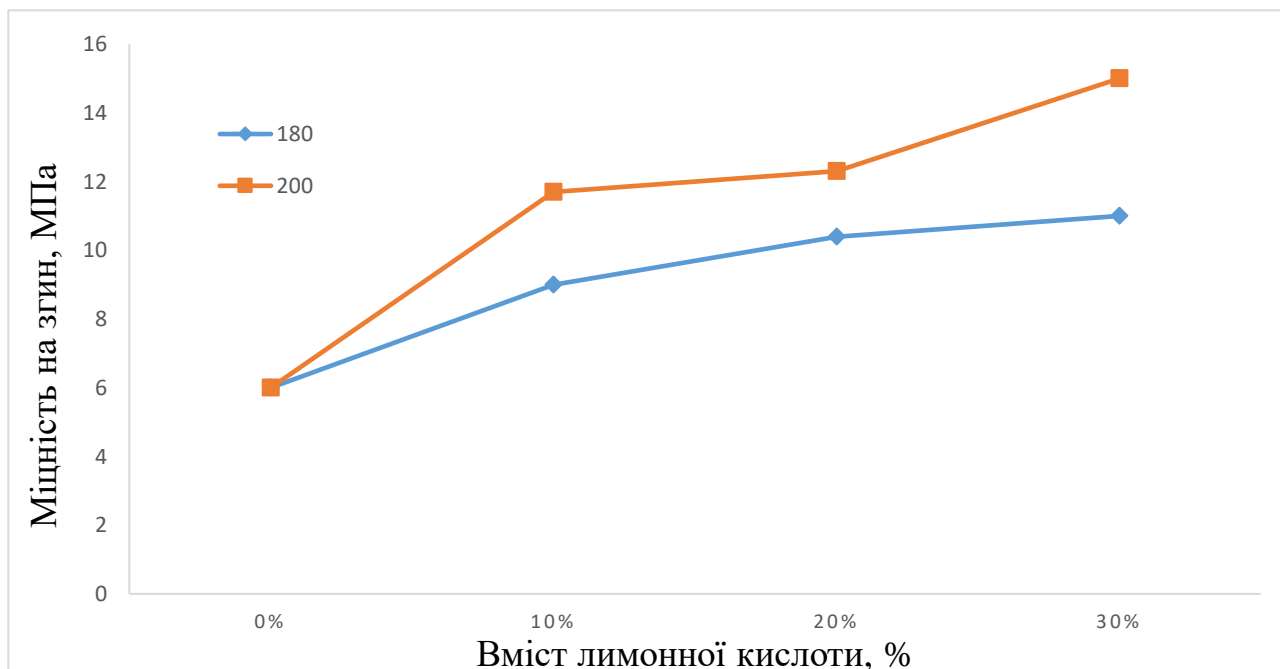


Рис.3.12. Міцність на згин ВП при різному вмісті лимонної кислоти та температурах пресування

Модуль міцності на згин плит без вмісту лимонної кислоти становив близько 5,9 МПа і значно збільшився з додаванням лимонної кислоти (рис. 3.12). Було знайдено цікавий результат, тобто всі композитні плити на основі лимонної кислоти могли відповідати вимогам JIS A 5905 типу 5 для ВП. Крім того, для композитних плит, які спресовані при 200 °С і вмісті лимонної кислоти 30 мас.%, може відповідати вимогам типу 15, тобто більше 15 МПа.

Підвищення температури пресування призвело до значного покращення модуля розриву. Цей результат узгоджується зі стабільністю розмірів композитних плит. Було зрозуміло, що температура пресування також є одним з важливих моментів для реакції між карбоксильними групами та гідроксильними групами для утворення складноефірних груп, як зазначено McSweeney et al. [78]. Однак Umetura et al. [76] виявили, що температура пресування вище 180 °С спричинила зниження властивостей вигину дерев'яних виробів, склеєних лимонною кислотою. На основі цих результатів було зроблено припущення, що хімічний склад матеріалів впливає на оптимальну необхідну температуру пресування.

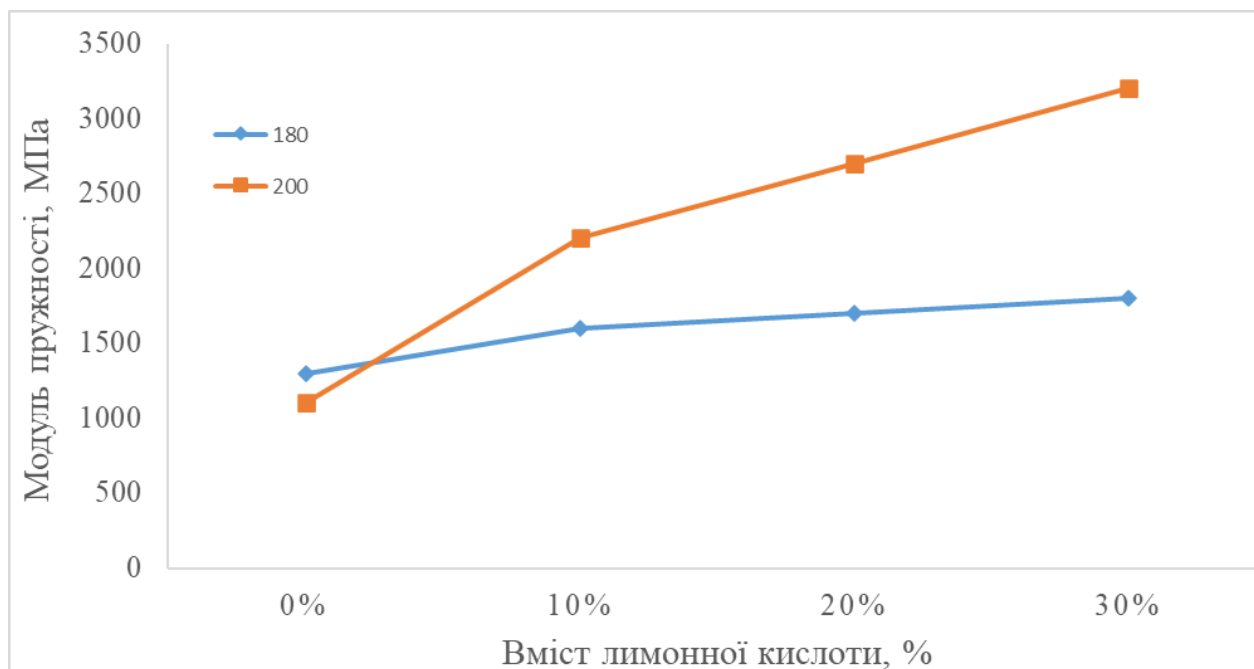


Рис.3.13. Модуль пружності ВП при різному вмісті лимонної кислоти та температурах пресування

Таку саму тенденцію до міцності на згин можна знайти і на модулі пружності (рис. 3.13). Додавання лимонної кислоти покращило модуль пружності приблизно в 2-3 рази або більше ніж на 1300 МПа, що вимагається для JIS A 5905 типу 15. Найвищого модуля пружності в цьому дослідженні можна було досягти при температурі пресування 200 °C і 30 мас. % додавання лимонної кислоти (3400 МПа), значення якого може відповідати вимогам JIS A 5905 типу 30, тобто більше 2500 МПа.

За результатами аналізу літератури у таблиці 3.4 наведено фізико-механічні властивості ВП.

Таблиця 3.4. – Зведена таблиця результатів фізико-механічних властивостей ВП [88]

| Температура пресування | Вміст клею, % | MOR, МПа | MOE, МПа | WA, % | TS, % |
|------------------------|---------------|----------|----------|--------|--------|
| 180 °C | 0 | 6 | 1300 | 271,16 | 151,31 |
| | 10 | 9 | 1600 | 97,24 | 36,84 |
| | 20 | 10,4 | 1700 | 65,16 | 23,04 |
| | 30 | 11 | 1800 | 39,67 | 10,03 |
| 200 °C | 0 | 6 | 1100 | 198,64 | 90,02 |
| | 10 | 11,7 | 2200 | 69,57 | 20,05 |
| | 20 | 12,3 | 2700 | 52,63 | 10,45 |
| | 30 | 15 | 3200 | 44,56 | 6,99 |

3.3. Вплив використання лимонної кислоти на фізико-механічні властивості фанери

Zhao et al. [100] досліджували синтез і застосування клею сахароза-лимонна кислота у виробництві фанери.

На рис. 3.14. наведені результати міцності фанери, склеєної лимонною кислотою та сахарозою, які були синтезовані з різними пропорціями маси.

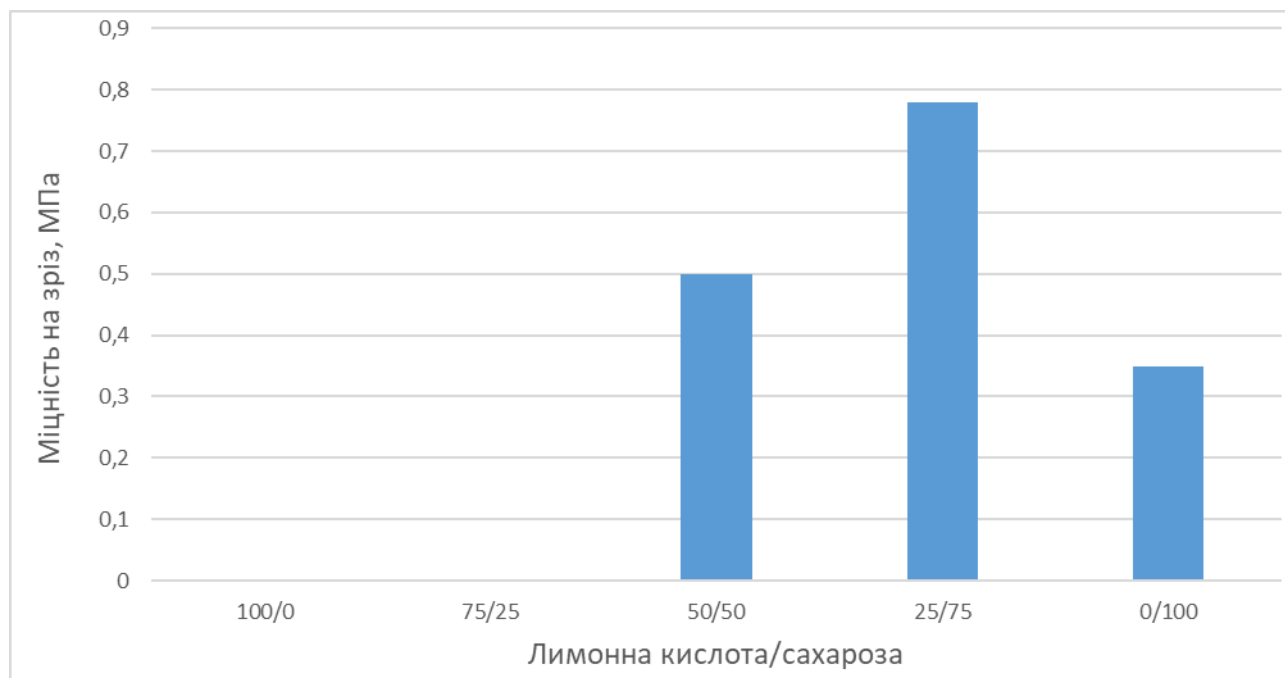


Рис. 3.14. Міцність на зріз фанери за різним співвідношенням лимонної кислоти/сахарози

Фанера, склеєна лише сахарозою 100/0 і 75/25, продемонструвала слабку водостійкість, і тому клеєвий шар ламався під час попереднього занурення у воду. При збільшенні вмісту лимонної кислоти до рівня і вище 50% фанера показала певну міцність на зріз. Максимальна міцність з'єднання була досягнута за рахунок клею з масовою пропорцією 25/75 (0,78 МПа), який відповідав Китайському національному стандарту GB/T 9846-2015. Фанера, склеєна лише лимонною кислотою 0/100, показала міцність на зріз 0,35 МПа, що вказує на те, що сама лимонна кислота сприяла міцності з'єднання і водонепроникності фанери. Ці результати демонструють, що оптимальна масова пропорція між сахарозою та лимонною кислотою становила 25/75.

Kusumah et al. [104] у своєму дослідженні виготовляли фанеру, склеєну за допомогою лимонної кислоти та крохмалю в різних пропорціях.

Розшарування фанери, склеєної клеєм на основі лимонної кислоти та крохмалю (рис. 3.15).

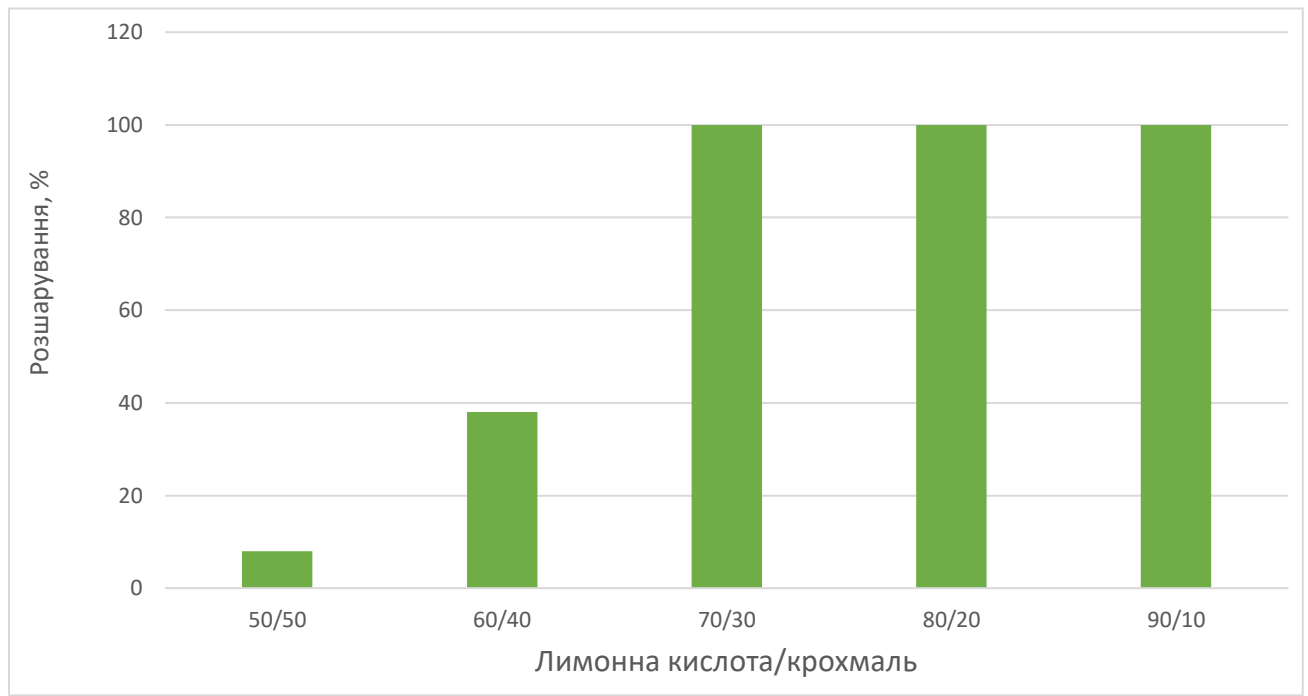


Рис. 3.15. Вплив співвідношення лимонна кислота – крохмаль на розшарування фанери

Розшарування фанери не відрізнялося суттєво, коли крохмаль додавали від 10 до 30% мас., і різко знижувалося, коли вміст крохмалю досягав 40-50% мас. Розшарування фанери із співвідношенням складу лимонної кислоти/крохмалю – 50:50 % було нижчим, ніж у фанери з іншими співвідношеннями складу. Це означає, що додавання 50 мас.% крохмалю як наповнювача до клею покращує якість з'єднання фанери. Це явище виникло через збільшення в'язкості клейового розчину за рахунок додавання крохмалю з високим вмістом, отже, крохмаль гідролізувався лимонною кислотою як кислотна сполука в декстрин, потім аномерний вуглець декстрину був атакований гідроксильною групою деревних сполук для утворення глікозидного зв'язку. Крім того, утворився інший зв'язок, такий як складнофірний зв'язок, після реакції між

карбоксільною групою лимонної кислоти та гідроксильною групою деревини [105].

Міцність на зріз фанери майже однакова, за винятком фанери з додаванням 50 мас.% крохмалю (рис. 3.16).

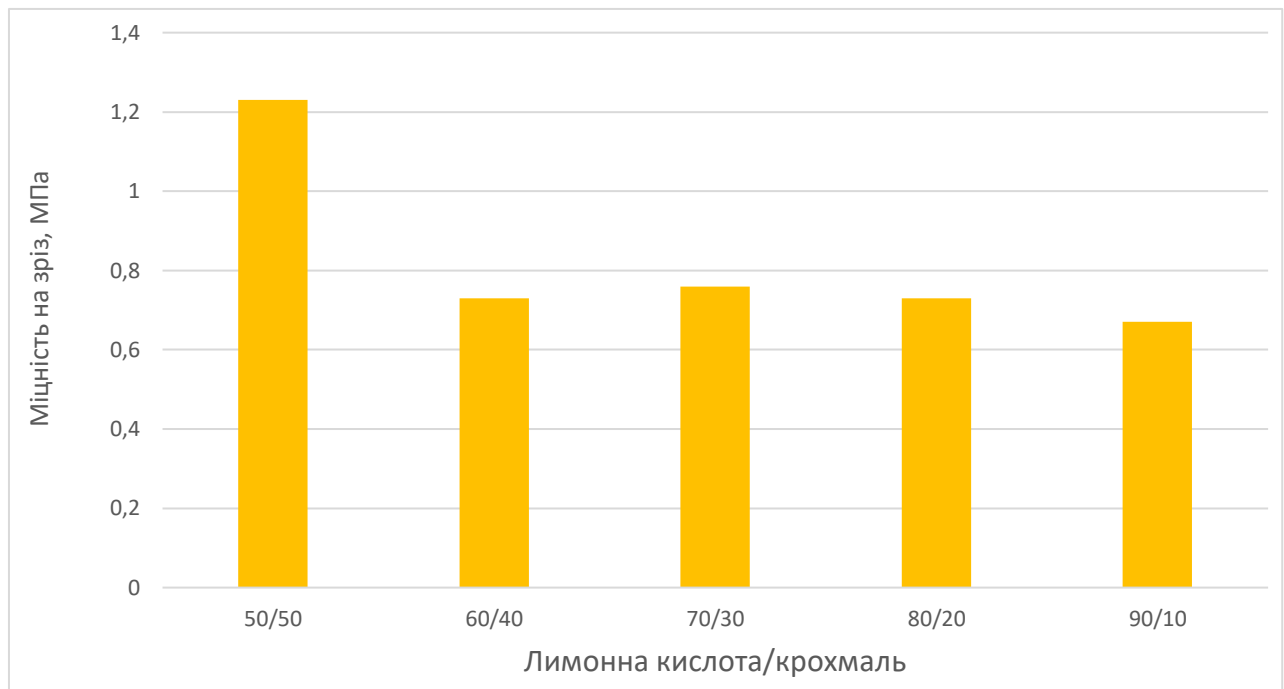


Рис. 3.16. Вплив співвідношення лимонної кислоти та крохмалю на міцність фанери на зріз

Фанера, склеєна 50:50 мас.% клею на основі лимонної кислоти/крохмалю, має вищу міцність на зріз (1,23 МПа), ніж фанера відповідно до стандарту SNI 01-5008.2-2000, за винятком фанери, склеєної з додаванням 10 мас.% крохмалю. Усі інші зразки фанери, склеєні клеєм на основі лимонної кислоти/крохмалю, задовольняють SNI 01-5008.2-2000 з більшою міцністю на зсув, ніж вимоги (від 0,73 до 1,23 МПа). Підвищення міцності на зріз можна пояснити наступним чином: гідроксильні групи хімічних сполук деревини створюють сильну хімічну взаємодію як з карбоксільними групами лимонної кислоти, так і з аномерним вуглецем декстрину як похідної сполуки крохмалю [106].

Пошкодження деревини фанери з додаванням 50 мас.% крохмалю (50:50) було вищим, ніж у інших зразків фанери (рис. 3.17).

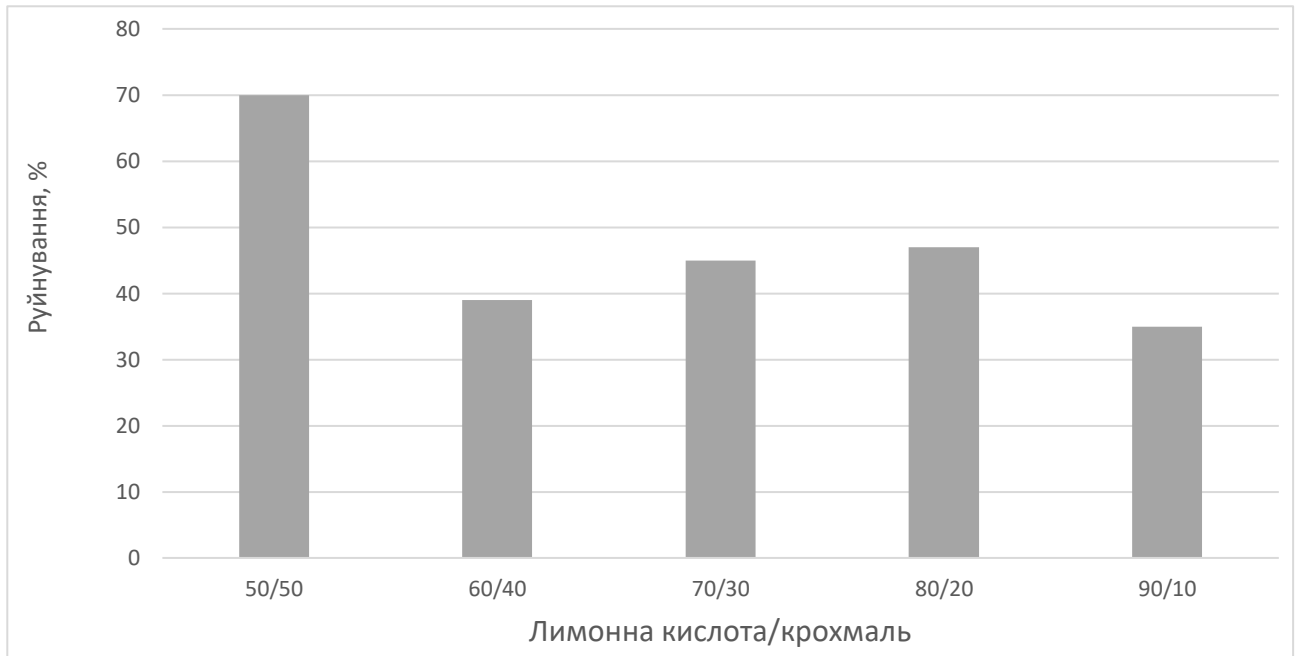


Рис. 3.17. Вплив співвідношення лимонної кислоти і крохмалю на руйнування деревини фанери

Це означає, що додавання крохмалю менше 50 мас.% не призвело до ефективного підвищення механічних властивостей фанера. Подібно до міцності на зсув фанери, це явище сталося через таку реакцію між лимонною кислотою, крохмалем і компонентами деревини. Крім того, фанера з додаванням 50 мас.% крохмалю має вищий показник руйнування деревини, ніж мінімальна вимога СНІ 01-5008.2-2000 (більше 50%). Таким чином, 50:50 співвідношення складу між лимонною кислотою/крохмалем було ефективним у виробництві екологічно чистої фанери.

За результатами аналізу літературних джерел побудовано таблицю 3.5 із наведеними фізико-механічними властивостями фанери, склеєної або модифікованої лимонною кислотою.

Таблиця 3.5. – Зведена таблиця результатів фізико-механічних властивостей фанери

| Вид клею/ Модифіку- вальної речовини | Співвідношення клею/концентрація /витрата, %/%/г/м ² | MOR, МПа | MOE, МПа | Міцність на зріз, МПа | WA, % | TS, % | Поси- лання |
|---|---|-------------|-------------|--------------------------|----------|----------|----------------|
| Лимонна кислота:кр охмаль/- | 50:50/-/- | - | - | 1,23 | - | - | [104] |
| | 60:40/-/- | | | 0,73 | | | |
| | 70:30/-/- | | | 0,76 | | | |
| | 80:20/-/- | | | 0,73 | | | |
| | 90:10/-/- | | | 0,67 | | | |
| Лимонна кислота: сахароза/- | 100:0/-/- | - | - | 0 | - | - | [100] |
| | 75:25/-/- | | | 0 | | | |
| | 50:50/-/- | | | 0,5 | | | |
| | 25:75/-/- | | | 0,78 | | | |
| | 0:100/-/- | | | 0,35 | | | |
| -/Лимонна кислота | -/5/- | 115,31 | 11109 | 1,87 | 44 | 8,98 | [120] |
| | -/15/- | 133,25 | 11349 | 1,99 | 39 | 8,45 | |
| | -/25/- | 104,25 | 11366 | 1,42 | 45 | 8,9 | |
| | -/-/50 | 120,24 | 11247 | 1,9 | 41 | 8,93 | |
| | -/-/100 | 115,82 | 11272 | 1,75 | 42 | 8,79 | |
| | -/-/150 | 116,73 | 11305 | 1,6 | 44 | 8,62 | |

3.4. ВИСНОВКИ

Лимонна кислота – екологічно чиста речовина, використання якої у виробництві деревинних композитів покращує їх фізико-механічні властивості. За результатами експериментальних досліджень низки науковців, було доведено, що лимонна кислота здатна замінити синтетичні термореактивні смоли як сполучний агент для виробництва ДКМ. На основі критичного огляду наукової літератури були зроблені наступні висновки:

1. Деревні композити виготовлені з додаванням лимонної кислоти, продемонстрували кращі показники модуля пружності, міцності на стиск, стабільності розмірів і біологічної стійкості, а також зменшенню водопоглинання.

2. Визначені фактори, які можуть впливати на ефективність додавання лимонної кислоти в ДКМ, а саме тип каталізатора, порода деревини та температура затвердіння. З метою покращення властивостей плит, склеєних лимонною кислотою, можна додатково використовувати сахарозу та крохмаль.

3. Для виробництва СП, задовільні властивості можна досягти, якщо склеювати 20 %-ним розчином клею лимонна кислота/сахароза у співвідношенні 25/75 (лимонна кислота/сахароза) та пресувати за температури $>180^{\circ}\text{C}$ протягом 10 хв, з умовою, що була прийнята попередня обробка висушуванням 12 годин за 80°C .

4. Склеювання плоских поверхонь передбачає зовсім інше застосування порівняно з СП і ВП. Тому, щоб виготовити фанеру, склеєну розчином лимонної кислоти/сахарози, необхідно: 1) синтезувати клей лимонна кислота/сахароза у співвідношенні 75/25 (лимонна кислота/сахароза) за 100°C протягом 2 годин; 2) гаряче пресування фанери за температури 190°C протягом 7 хв із витратою клею 140 г/м^2 .

Одним з недоліків використання розчину лимонної кислоти як клею у виробництві ДКМ є вимога до високої температури та більш тривалого часу пресування.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Yearbook of Forest Products 2022. FAO. 2020. URL: <https://www.fao.org/3/cc3475m/cc3475m.pdf> (Last accessed: 1.10.2023)
2. Бехта П.А. Технологія деревинних композиційних матеріалів: Підручник. Київ: Основа, 2003. 336 с.
3. Karen K. "Buyers and specifiers guide to particleboard and MDF." Wood & Wood Products, January 1996. P. 67-75.
4. Karen K. "New MDF plant is high on technology and quality." Wood & Wood Products, April 1996. P. 68-74.
5. Rich M. "New standards for particleboard and MDF." Wood & Wood Products, January 1994. P. 90-92.
6. Wood Composites" by Martin P. Ansell and A. Richard Horrocks. Retrieved from: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9781782424543>.
7. Виробники СП. Стаття газети. DSNEWS.UA: Retrieved from: <https://www.dsnews.ua/politics/art19189>.
8. ДСТУ EN 309-2003 Плити деревинно-стружкові. Визначення та класифікація. (EN 309:1992, IDT)
9. ДСТУ EN 300:2008 Плити деревинностружкові з орієнтованою стружкою (OSB). Терміни та визначення понять, класифікація та технічні вимоги (EN 300:2006, IDT).
10. Бехта П.А. Виробництво фанери: підручник. Київ: Основа, 2003. 320 с.
11. Klysov A. A. Wood-plastic composites. WILEY-INTERSCIENCE. New Jersey: U.S.A., 2007. 726 p
12. Бехта П.А., Козак Р.О., Тушницький О.П. Комплексна хімічна переробка деревини. Навчальний посібник. Львів: УкрДЛТУ, 2003. 178с
13. Фабуляк Ф.Г., Іванов С.В., Масленнікова Л.Д. Хімія і технологія олігомерів: підручник. Київ: Книжкове вид-во Нац. авіац. ун-ту "НАУ-друк", 2010. 400 с.
14. Goto, T., Saiki, H., Onishi, H. Studies on wood gluing. XIII: Gluability and scanning electron microscopic study of wood-polypropylene bonding. *Wood Sci. Technol*, 1982, 16, 293–303. <https://doi.org/10.1007/BF00353157>.

15. Segerholm, B.K., Walinder, M.P., Holmberg, D. Adhesion studies of scots pine-polypropylene bond using ABES. *Proceedings of the 6th meeting of the Nordic-Baltic Network in Wood Material Science and Engineering (WSE)*. Tallinn, Estonia, 2010, 142–146.
16. Song, W., Wenbang, W., Xuefei, L., Shuangbao, Z. Utilization of polypropylene film as an adhesive to prepare formaldehyde-free, weather-resistant plywood-like composites: Process optimization, performance evaluation, and interface modification. *BioResources*, 2017, 12 (1), 228–254.
17. Fang, L., Chang, L., Guo, W., Chen, Y., Wang, Z. Influence of silane surface modification of veneer on interfacial adhesion of wood-plastic plywood. *Applied Surface Science*, 2014, 288, 682–689.
18. Tang, L., Zhao-gang, Z., Jiao, Q., Ji-ruo, Z., Ying, F. The preparation and application of a new formaldehyde-free adhesive for plywood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2011, 31(6), 507–512.
19. Matuana, L.M., Balatinecz, J.J., Park, C.B. Effect of surface properties on the adhesion between PVC and wood veneer laminates. *Polymer Engineering and Science*, 1998, 38 (5), 765–773. <https://doi.org/10.1002/pen.10242>.
20. Lee, S. H., Md Tahir, P., Lum, W. C., Tan, L. P., Bawon, P., Park, B.-D., Osman Al Edrus, S. S., Abdullah, U. H. A Review on Citric Acid as Green Modifying Agent and Binder for Wood. *Polymers*, 2020, 12 (8), 1692. <https://doi.org/10.3390/polym12081692>.
21. Del Menezzi, C.; Amirou, S.; Pizzi, A.; Xi, X.; Delmotte, L. Reactions with wood carbohydrates and lignin of citric acid as a bond promoter of wood veneer panels. *Polymers*, 2018, 10, 833. <https://doi.org/10.3390/polym10080833>.
22. Zhao, Z.; Sakai, S.; Wu, D.; Chen, Z.; Zhu, N.; Huang, C.; Sun, S.; Zhang, M.; Umemura, K.; Yong, Q. Further exploration of sucrose – Citric acid adhesive: Investigation of optimal hot-pressing conditions for plywood and curing behavior. *Polymers*, 2019, 11, 1996. <https://doi.org/10.3390/polym11121996>.
23. Sun, S.; Zhao, Z.; Umemura, K. Further exploration of sucrose-citric acid adhesive: Synthesis and application on plywood. *Polymers*, 2019, 11, 1875. <https://doi.org/10.3390/polym11111875>.

24. Umemura, K.; Ueda, T.; Munawar, S.S.; Kawai, S. Application of citric acid as natural adhesive for wood. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, *123*, 1991–1996. <https://doi.org/10.1002/app.34708>.

25. Загальна характеристика лісів України. Державне агенство лісових ресурсів України. URL: <https://forest.gov.ua/> (дата звернення 20.10.2023).

26. Сагаль С. Аналіз потенціалу лісового сектору України та виявлення факторів, що гальмують його інноваційний розвиток. ENPI EAST FLEG II. 2014. URL: <http://www.fleg.org.ua/docs/213> (дата звернення 12.10.2023).

27. World Health Organization. (2004). IARC classifies formaldehyde as carcinogenic to humans. International Agency for Research on Cancer. www.iarc.fr/ENG/Press-Releases/archives/pr153a.

28. Vick C.B. Adhesive bonding of wood materials. Chapter 9. Wood handbook - wood as an engineering material. Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–113. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 1999. P. 9-1–9-24.

29. Pizzi A., Mittal K. L. Handbook of adhesive technology: 2 edition, revised and expanded. New York: U.S.A., 2003. 999 p.

30. Beaud F., Niemz P., Pizzi A. Structure–property relationships in one component polyurethane adhesives for wood: Sensitivity to low moisture content. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. Vol. 101. P. 4181–4192. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.24334>.

31. Clemons C., Young R.A., Rowell R.M. Moisture sorption properties of composite boards from esterified aspen fiber. *Wood and Fiber Science*. 1992. Vol. 24, №3. P. 353–363.

32. Sorensen R., & Ky L. Dry film gluing in plywood manufacture. The American Society of Mechanical Engineers. 1933. P. 37–48.

33. Borysiuk P., Dziurka D., Jablonski M., Zabo A., Zbiec M. Layered insulation boards. *Annals of Warsaw Agricultural University, Forestry and Wood Technology*. 2006. Vol. 58. P. 79–82.

- 34.** Borysiuk P., Nowak K. Selected properties of coatings from PE and PP created on plywood. *Annals of Warsaw Agricultural University, Forestry and Wood Technology*. 2006. Vol. 58. P. 86–90.
- 35.** Borysiuk P., Jaroslaw O. The influence of accelerated ageing on properties of coatings from thermoplastics created on the surface of plywood. *Annals of Warsaw Agricultural University, Forestry and Wood Technology*. 2006. Vol. 58. P. 91–94.
- 36.** Borysiuk P. Die Festigkeit thermoplastgebundenen Sperrholzes. *Annals of Warsaw Agricultural University, Forestry and Wood Technology*. 2004. Vol. 55. P. 67–71.
- 37.** Javor Pivka D.D. IsoPLYform. Construction boards for formwork. Slovenia. URL: <http://www.ovwbv.nl/downloads/Isoplyform.pdf>. (Last accessed: 25.10.2023).
- 38.** Kuusipalo J. Plastic coating of plywood using extrusion technique. *Silva Fennica*. 2001. Vol. 35, №1. P. 103–110.
- 39.** Roger M. Rowell, Graig M. Clemons. Chemical modification of wood fiber for thermoplasticity, compatibilization with plastics, and dimensional stability. In: Maloney, Thomas M., ed. *Proceeding of 26 th International particleboard/composite materials symposium* (Pullman, WA, 7–9 April 1992). Washington State University. 1992. P. 251–259.
- 40.** Huang J. Li K. A new soy flour-based adhesive for making interior type II plywood. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2008. Vol. 85. P. 63–70. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1162-1>.
- 41.** Kishi H., Fujita A., Miyazaki H., Matsuda S., Murakami A. Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. Vol. 102. P. 85–92.
- 42.** Mittal M., & Sharma C.B. Studies on lignin-based adhesives for plywood panels. *Polymer International*. 1992. Vol. 29, №1. P. 7–8.
- 43.** Sowunmi S., Ebewele R.O., Conner A.H., River B.H. Fortified mangrove tannin- based plywood adhesive. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996. Vol. 62. P. 577–584.

44. Tohmura S.I., Li G.Y., Qin T.F. Preparation and characterization of wood polyalcohol-based isocyanate adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005. Vol. 98. P. 791–795.

45. Umemura K., Takahashi A., Kawal S. Durability of isocyanate resin adhesives for wood. II. Effect of the addition of several polyols on the thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 74. P. 7–14.

46. Hu Y., Nakao T., Nakai T., Gu J., Wang F. Vibrational properties of wood plastic plywood. *Journal of Wood Science*. 2005. Vol. 51, №1. P. 13–17. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10086-003-0624-9>.

47. Liu Y.J., Li K. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 2007. Vol. 27, №1. P. 59–67.

48. Малахова О.С., Рондяк І.І. Екологічно чисті клеї у виробництві фанери. Тези доповідей учасників конференції науково-педагогічних працівників, наукових співробітників і аспірантів та 64-ї студентської наукової конференції: тези конф., березень 2010 р. Київ: Національний університет біоресурсів і природокористування України, 2010. С. 174.

49. Кусняк І.І. Перспективи застосування термопластичних клеїв у виробництві деревинних композитів. Лісівнича освіта і наука: стан, проблеми та перспективи розвитку: Матеріали IV міжн. наук.-практ. конф., 28 березня 2019 р. Малин: Малинський лісотехнічний коледж, 2019. С. 312–314.

50. Чернецький О.М., Кусняк І.І. Застосування термопластичних полімерів у виробництві фанери. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем: Матеріали XI міжнар. наук.-практ. конф., 26 – 27 травня 2021 р. Чернігів: Національний університет „Чернігівська політехніка”, 2021. Т1. С. 167.

51. Бехта П.А. Салабай Р.Г. Класифікація деревинних композиційних матеріалів. Науковий збірник Лісівничої академії наук України “Наукові праці”. Вип. 1. 2002. С. 114-117.

52. Суберляк О.В., Яковенко Т.Т., Бабаханова Т.Г., Тхір І.Г. Атлас технологічних схем виробництва полімерів пластичних мас на їх основі: навч. посіб. Львів: Нац. ун-т "Львів. Політехніка", 2002. 239 с.

- 53.** Михайлівська Г.Є., Панов В.В. Клеї для склеювання деревини. Навчальний посібник. Львів: Афіша, 2002. 179 с.
- 54.** Beaud, F., Niemz, P., Pizzi, A. (2006). Structure–property relationships in one-component polyurethane adhesives for wood: Sensitivity to low moisture content. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 4181–4192. <https://doi.org/10.1002/app.24334>.
- 55.** Craig Clemons, Raymond A. Young, Roger M. Rowell. 1992: Moisture sorption properties of composite boards from esterified aspen fiber. *Wood and Fiber Science*, 24(3). P. 353-363.
- 56.** Adhesives awareness guide (2017). American wood council. Retrieved from: <http://www.woodaware.info>.
- 57.** Мишак В.Д., Анненков В.Ф., Мельник І.П. та ін. Вплив модифікуючих добавок на властивості деревно-полімерних матеріалів. *Лісове господарство, лісова, паперова і деревообробна промисловість*, 1988, №3. С. 36-37.
- 58.** Лютий П.В. Закономірності впливу технологічних параметрів на властивості композиційних матеріалів із деревинних відходів і термопластичних полімерів: Дис...канд. техн. наук: 05.23.06. Л., 2011. 184с.
- 59.** Lide D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*". 90th edition. CRC Press; Taylor and Francis, 2009. 2828 p.
- 60.** Гудзь С.П., Гнатуш С.О., Білінська І.С. Мікробіологія: Підручник. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2009. 360 с.
- 61.** ДСТУ ГОСТ 908:2006 Кислота лимонна моногідрат харчова. Технічні умови (ГОСТ 908-2004, IDT).
- 62.** International Agency for Research on Cancer (IARC). (2006). *“IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 88: Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol*, WHO, France.
- 63.** International Agency for Research on Cancer (IARC). (2012). *Chemical Agents and Related Occupations Volume 100 F: A Review of Human Carcinogens*, WHO, France.

64. Umemura, K., Ueda, T., Munawar, S. S., and Kawai, S. (2011). "Application of citric acid as natural adhesive for wood," *J. Appl. Polym. Sci.* 123(4), 1991-1996. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.34708>.

65. Widyorini, R., Umemura, K., Isnain, R., Putra, D. R., Awaludin, A., and Prayitno, T. A. (2016). "Manufacture and properties of citric acid-bonded particleboard made from bamboo materials," *Eur. J. Wood Prod.* 74(1), 57-65. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00107-015-0967-0>.

66. Nasir, M., Gupta, A., Beg, M. D. H., Chua, G. K., and Kumar, A. (2013). "Fabrication of medium density fibreboard from enzym treated rubber wood (*Hevea brasiliensis*) fibre and modified organosolv lignin," *Int. J. Adhes.Adhes.* 44, 99-104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.02.013>.

67. Umemura, K., Sugihara, O., and Kawai, S. (2013). "Investigation of a new natural adhesive composed of citric acid and sucrose for particleboard," *J. Wood Sci.* 59(3), 203-208, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10086-013-1326-6>

68. Umemura, K., Sugihara, O., and Kawai, S. (2015). "Investigation of a new natural adhesive composed of citric acid and sucrose for particleboard II: Effects of board density and pressing temperature," *J. Wood Sci.* 61(1), 40-44. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10086-014-1437-8>.

69. Zhao, Z., and Umemura, K. (2014). "Investigation of a new natural particleboard adhesive composed of tannin and sucrose," *J. Wood Sci.* 60(4), 269-277. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10086-014-1405-3>.

70. Tondi, G., Wieland, S., Wimmer, T., Schnabel, T., and Petutschnigg, A. (2012). "Starch-sugar synergy in wood adhesion science: Basic studies and particleboard production," *Eur. J. Wood Prod.* 70, 271-278. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00107-011-0553-z>.

71. Vukusic, S. B., Katovic, D., Schramm, C., Trajkovic, J., and Sefc, B. (2006). "Polycarboxylic acids as non-formaldehyde anti-swelling agents for wood," *Holzforschung* 60(4), 439-444. DOI: <https://doi.org/10.1515/HF.2006.069>.

72. Hasan, M., Despot, R., and Jug, M. (2007). "Modification of wood with citric acid for increasing biological durability of wood," *Proceedings of the 18th International Scientific Conference*, 19th October, Croatia, pp. 85-89.

73. Reddy, N., and Yang, Y. (2010). "Citric acid cross-linking of starch films," *Food Chem.* 118(3), 702-711. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.050>.

74. Thanh, N. D., and Nhung, H. L. (2009). "Cellulose modified with citric acid and its absorption of PB^{2+} and Cd^{2+} ions," *Proceedings of the 13rd International Electronic on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-13)*, 1-30 November, Santiago.

75. Rowell, R. M. (1991). "Chemical modification of wood," in: *Wood and Cellulosic Chemistry*, D. N. Hon and N. Shiraishi (eds.), Marcel Dekker, New York, NY.

76. Umemura, K., Ueda, T., and Kawai, S. (2012). "Effect of moulding temperature on the physical properties of wood-based moulding bonded with citric acid," *Forest Product J.* 62(1), 63-68. DOI: <https://doi.org/10.13073/FPJ-D-11-00121.1>.

77. Widyorini, R., Higashihara, T., Xu, J., Watanabe, T., and Kawai, S. (2005). "Self-bonding characteristics of binderless kenaf core composites," *Wood Sci. Technol.* 39(8), 651-662. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00226-005-0030-0>.

78. McSweeney, J. D., Rowell, R. M., and Min, S. H. (2006). "Effect of citric acid modification of aspen wood on sorption of copper ion," *Journal of Natural Fibers* 3(1), 43-58. DOI: https://doi.org/10.1300/J395v03n01_05.

79. Lamaming, J., Sulaiman, O., Sugimoto, T., Hashim, R., Said, N., and Sato, M. (2013). "Palm binderless particleboard," *BioResources* 8(3), 3358-3371. DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.8.3.3358-3371>.

80. Zhao, Z., and Umemura, K. (2014). "Investigation of a new natural particleboard adhesive composed of tannin and sucrose," *J. Wood Sci.* 60(4), 269-277. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10086-014-1405-3>.

81. Axis Research Mind (2014). *Urea-Formaldehyde (UF) – A Global Market Watch, 2011 – 2016*, <http://www.marketresearch.com/Axis-Research-Mind-v3841/Urea-Formaldehyde-UF-Global-Watch-7290624>, accessed April 21, 2014.

82. Indrayani, Y.; Setyawati, D.; Munawar, S.S.; Umemura, K.; Yoshimura, T. Evaluation of termite resistance of medium density fiberboard (MDF) manufacture

from agricultural fiber bonded with citric acid. *Procedia Environ. Sci.* 2015, 28, 778–782.

83. Okuda N, Sato M. Manufacture and mechanical properties of binder less boards from kenaf core. *J Wood Sci* 2004;50:53–61.

84. Ghosh P, Das D, Samanta AK. Modification of jute with citric acid. *J Polym Mater* 1995;12:297–305.

85. Yang CQ, Xu Y, Wang D. FT-IR spectroscopy study of the poly carboxylic acids used for paper wet strength improvement. *Ind Eng Chem Res* 1996;35:4037–4042.

86. Tran RT, Zhang Y, Gyawali D, Yang J. Recent development on citric acid derived biodegradable elastomers. *Recent Plants Biomed Eng* 2009;2:216–227.

87. Raina A, Bland J, Doolittle A, Boopathy R, Folkins M. Effect of orange oil on Formosan subterranean termite (Isoptera: Rhinotermitidae). *J Econ Entomol* 2007;100(3):880-885

88. Widyorini, R., Greitta Kusuma Dewi, Widyanto Dwi Nugroho. Properties of Citric Acid-bonded Composite Board from Elephant Dung Fibers Aug 02, 2017; The Korean Society of Wood Science & Technology.

89. Farah N, Amma M, Naila Y, Ishtiaq R. Processing of elephant dung and its utilization as a raw material for making exotic paper. *Research Journal of Chemical Science.* 2014; 4(8):94-103.

90. Pizzi, A. Tannin-based biofoams-A review. *J. Renew. Mater.* 2019, 7, 477–492.

91. Pizzi, A. Renewable polymeric adhesives. *Polymers* 2017, 9, 126.

92. Stoeckel, F.; Konnerth, J.; Gindl-Altmutter, W. Mechanical properties of adhesives for bonding wood-A review. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2013, 45, 32–41.

93. Umemura, K.; Inoue, A.; Kawai, S. Development of new natural polymer-based wood adhesives I: Dry bond strength and water resistance of konjac glucomannan, chitosan, and their composites. *J. Wood Sci.* 2003, 49, 221–226.

94. Wang, Z.; Zhao, S.J.; Kang, H.J.; Zhang, W.; Li, J.Z.; Zhang, S.F.; Huang, A.M. Reduction of energy consumption of green plywood production by implementing

high-efficiency thermal conductive bio-adhesive: Assessment from pilot-scaled application. *J. Clean. Prod.* 2019, *210*, 1366–1375.

95. Pizzi, A. Bioadhesives for wood and fibres: A critical review. *Rev. Adhes. Adhes.* **2013**, *1*, 88–113.

96. Pizzi, A. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: Opportunities and issues. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2006, *20*, 829–846.

97. Umemura, K.; Ueda, T.; Munawar, S.S.; Kawai, S. Application of citric acid as natural adhesive for wood. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, *123*, 1991–1996.

98. Umemura, K.; Ueda, T.; Kawai, S. Characterization of wood-based molding bonded with citric acid. *J. Wood Sci.* 2012, *58*, 38–45.

99. Umemura, K.; Kawai, S. Development of wood-based materials bonded with citric acid. *For. Prod. J.* 2015, *65*, 38–42.

100. Zhongyuan Zhao, Shijing Sun and Kenji Umemura Further Exploration of Sucrose-Citric Acid Adhesive: Synthesis and Application on Plywood *Polymers* 2019, *11*(11), 1875. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11111875>.

101. Quintas, M.; Brandao, T.R.S.; Silva, C.L.M.; Cunha, R.L. Rheology of supersaturated sucrose solutions. *J. Food Eng.* 2006, *77*, 844–852.

102. Carstensen, J.T.; Van Scoik, K. Amorphous-to-crystalline transformation of sucrose. *Pharm. Res. Dordr.* 1990, *7*, 1278–1281.

103. Locas, C.P.; Yaylayan, V.A. Isotope labeling studies on the formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) from sucrose by pyrolysis-GC/MS. *J. Agric. Food Chem.* 2008, *56*, 6717–6723.

104. Kusumah S, Jayadi, D T Wibowo, D A Pramasari, B A Widyaningrum, T Darmawan, Ismadi, W Dwianto, and K Umemura 2020 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 460 012009

105. Onusseit, H., 1993 Starch in industrial adhesives, Industrial Corps and Products, vol 1, p. 141- 146.

106. Kang H, Wang Z, Wang Y, Zhao S, Zhang S, Li Z 2019 Industrial Corps and Products, vol 133, p. 10-17.

107. Kusumah, S.S.; Umemura, K.; Guswenrivo, I.; Yoshimura, T.; Kanayama, K. Utilization of sweet sorghum bagasse and citric acid for manufacturing of

particleboard II: Influences of pressing temperature and time on particleboard properties. *J. Wood Sci.* 2017, 63, 161–172.

108. Ferrandez-Garcia, M.T.; Ferrandez-Garcia, C.E.; Garcia-Ortuño, T.; Ferrandez-Garcia, A.; Ferrandez-Villena, M. Experimental evaluation of a new giant reed (*Arundo Donax L.*) composite using citric acid as a natural binder. *Agronomy* 2019, 9, 882.

109. Lee, S.H.; Lum, W.C.; Zaidon, A.; Maminski, M. Microstructural, mechanical and physical properties of post heat-treated melamine-fortified urea formaldehyde-bonded particleboard. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 2015, 73, 607–616.

110. Lee, S.H.; Ashaari, Z.; Ang, A.F.; Halip, J.A.; Lum, W.C.; Dahali, R.; Halis, R. Effects of two-step post heat-treatment in palm oil on the properties of oil palm trunk particleboard. *Ind. Crop. Prod.* 2018, 116, 249–258.

111. Jahan-Latibari, A.; Roohnia, M. Potential of utilization of the residues from poplar plantation for particleboard production in Iran. *J. For. Res.* 2010, 21, 503–508.

112. Pan, Z.; Zheng, Y.; Zhang, R.; Jenkins, B.M. Physical properties of thin particleboard made from saline eucalyptus. *Ind. Crop. Prod.* 2007, 26, 185–194.

113. Amirou, S.; Zerizer, A.; Pizzi, A.; Haddadou, I.; Zhou, X. Particleboards production from date palm biomass. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 2013, 71, 717–723.

114. Enayati, A.A.; Eslah, F. Modeling beech (*Fagus orientalis*) particleboard properties based on resin content and board density. *J. Indian Acad. Wood Sci.* 2014, 11, 45–49.

115. Iwakiri, S.; Trianoski, R.; Chies, D.; Tavares, E.L.; França, M.C.; Lau, P.C.; Iwakiri, V.T. Use of residues of forestry exploration of *Pinus taeda* for particleboard manufacture. *Rev. Árvore* 2017, 41, e410304.

116. Karlinasari, L.; Hermawan, D.; Maddu, A.; Martiandi, B.; Hadi, Y.S. Development of particleboard from tropical fast-growing species for acoustic panel. *J. Trop. For. Sci.* 2012, 24, 64–69.

117. Oliveira, S.L.; Mendes, R.F.; Mendes, L.M.; Freire, T.P. Particleboard panels made from sugarcane bagasse: Characterization for use in the furniture industry. *Mater. Res.* 2016, 19, 914–922.

118. Syamani, F.A.; Kusumah, S.S.; Astari, L.; Prasetyo, K.W.; Wibowo, E.S.; Subyakto. Effect of pre-drying time and citric acid content on Imperata cylindrica particleboards properties. IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 2018, 209, 01203.

119. Kusumah, S.S.; Umemura, K.; Yoshioka, K.; Miyafuji, H.; Kanayama, K. Utilization of sweet sorghum bagasse and citric acid for manufacturing of particleboard I: Effects of pre-drying treatment and citric acid content on the board properties. Ind. Crop. Prod. 2016, 84, 34–42.

120. Рябишев Р.І., Кусняк І.І. Дослідження фізико-механічних властивостей фанери із хімічно модифікованого шпону, склеєного з використанням первинної термопластичної плівки ПЕНГ. Науковий вісник НЛТУ України. Львів: РВВ НЛТУ України. 2022. С. 43-46.

121. Imamura Y. Anti-insect performance of wood and wood-based materials (in Japanese). In: Japan Wood Preserving Association, editors. Wood preservation, Tokyo: Japan Wood Preserving Association, 2001, p. 108-111.