

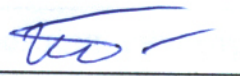
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ЛІСОТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

Інститут деревообробних технологій і дизайну
Кафедра технологій деревинних композиційних матеріалів,
целюлози та паперу

УДК 674.815

Пояснювальна записка
до дипломної роботи магістра на тему:
**Аналіз властивостей стружкових плит з біомаси
й органічних клеїв**

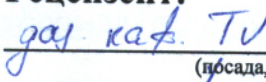
Виконав: студент групи ТДКМ(м)-61
спеціальності 161 - "Хімічні технології та
інженерія"

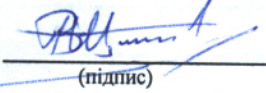

Шях Т. П.
(підпис)

Керівник: завідувач каф. ТДКМ, д.т.н.


Козак Р. О.
(підпис)

Рецензент:


доц. каф. ТД, Л і ДБВ
(посада, вчене звання, науковий ступінь)


Шчурківський Р. Б.
(підпис) (прізвище та ініціали)

Львів – 2025

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ЛІСОТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

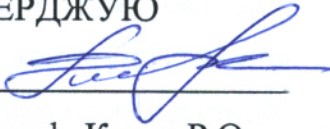
Інститут деревообробних технологій і дизайну

Кафедра технологій деревинних композиційних матеріалів, целюлози та паперу

Освітньо-кваліфікаційний рівень магістр

Спеціальність 161 – Хімічні технології та інженерія

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри 

д.т.н., проф. Козак Р.О.

“ 16 ” грудня 2025 року

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

Шах Тарас Петрович

1. Тема роботи I.5. Аналіз властивостей стружкових плит з біомаси й органічних клеїв

керівник роботи зав. каф. ТДКМ Козак Руслан Олегович, д.т.н., професор,
затверджені наказом університету від “ 28 ” жовтня 202 року № C-846

2. Термін подання студентом роботи 16.12.2025 р.

3. Вихідні дані до роботи Проаналізувати властивості стружкових плит з біомаси й органічних клеїв

4. Зміст пояснювальної записки (розділи, які потрібно розробити)

1. Стан питання і завдання досліджень

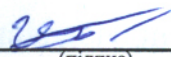
2. Безформальдегідні клеї як альтернатива у виробництві стружкових плит

3. Технологічна оцінка параметрів стружкових плит на основі безформальдегідних клеїв

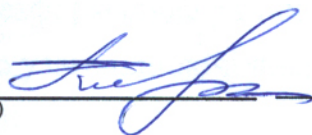
4. Проблеми впровадження безформальдегідних адгезивів

5. Висновки

5. Дата видачі завдання 05.08.2025 р.

Студент  Шах Т. П.

(підпис)

Керівник роботи  Козак Р.О.

(підпис)

АНОТАЦІЯ

Магістерська робота на тему «Аналіз властивостей стружкових плит з біомаси й органічних клеїв» направлена на встановлення впливу сировини та органічних клейових матеріалів на властивості стружкових плит.

Дане дослідження є актуальним, оскільки згідно європейського регламенту CLP (класифікація, маркування та упаковка), який набрав чинності у 2016 році, формальдегід класифікується як канцерогенна сполука категорії 1B. Тому, з огляду на суворі обмеження використання формальдегіду, в стружкових плитах необхідно знайти альтернативи для заміни формальдегідних клеїв, таких як карбамідоформальдегідний. Необхідно критично проаналізувати й оцінити безформальдегідні клеї для виробництва стружкових плит з різної біомаси, запропонованих у літературі.

У роботі проаналізовано окремі клеї на основі технологічних параметрів виробництва стружкових плит. Встановлено, що для заміни формальдегіду все ще існує багато труднощів. За винятком систем на основі pMDI, більшість альтернативних клеїв мають значно меншу реакційну здатність, що призведе до значного зростання виробничих витрат, а більшість компонентів, запропонованих для виробництва альтернативних клеїв, наразі недоступні в необхідних кількостях. Крім того, токсикологічні дослідження альтернативних клеїв на даний час відсутні, оскільки окремі компоненти, що замінюють формальдегід, також мають різну ступінь токсичності або небезпечності. Більше того, через природу деревини, стружкові плити завжди виділятимуть певну кількість формальдегіду, навіть якщо вони будуть виготовлені з клеїв без формальдегіду.

Магістерська робота складається з 4-ох частин, висновків, списку використаної літератури. У першому розділі роботи проаналізовано минуле, сьогодення та майбутнє клеїв для склеювання деревини. Сформульовано мету роботи і завдання досліджень. Другий розділ описує механізми виділення формальдегіду зі склеєних плит, зшиваючі агенти та клейові компоненти клеїв. У третьому розділі описано та проаналізовано параметри стружкових плит на основі безформальдегідних клеїв. Четвертий розділ описує проблеми впровадження безформальдегідних адгезивів. За результатами досліджень сформульовано узагальнюючі висновки.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ	8
1.1. Минуле клеїв для склеювання деревини.....	8
1.2. Сьогодення клеїв для склеювання деревини.....	12
1.3 Майбутнє клеїв для склеювання деревини.....	17
1.4 Висновки і завдання досліджень.....	20
РОЗДІЛ 2. БЕЗФОРМАЛЬДЕГІДНІ КЛЕЇ ЯК АЛЬТЕРНАТИВА У ВИРОБНИЦТВІ СТРУЖКОВИХ ПЛИТ	21
2.1 Механізми виділення формальдегіду зі склеєних плит.....	21
2.2 Зшиваючі агенти.....	24
2.2.1 Гліюксаль.....	25
2.2.2 Ізоціанат.....	26
2.2.3 Цукри.....	28
2.2.4 Епіхлоргідрин.....	30
2.2.5 Реактивні полімери, отримані з паперової промисловості.....	30
2.2.6 Епоксидні смоли.....	31
2.2.7 Полікислоти.....	32
2.3 Клейові компоненти.....	33
2.3.1 Мономери для клеїв на амінооснові.....	33
2.3.2 Фенольні рослинні сполуки.....	34
2.3.3 Білки.....	36
2.3.4 Вуглеводи.....	39
2.3.5 Рослинні олії.....	41
2.3.6 Різні інші клейові системи.....	42
2.3.7 Термопластичні полімери.....	42
2.4 Висновки.....	44

РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЧНА ОЦІНКА ПАРАМЕТРІВ

СТРУЖКОВИХ ПЛИТ НА ОСНОВІ БЕЗФОРМАЛЬДЕГІДНИХ

КЛЕЇВ.....	45
3.1 Параметри стружкових плит на основі амінних клеїв.....	46
3.2 Параметри стружкових плит на основі ізоціанатних клеїв.....	50
3.3 Параметри стружкових плит на основі лігнінних адгезивів.....	52
3.4 Параметри стружкових плит на основі танінних клеїв.....	54
3.5 Параметри стружкових плит на основі адгезивів з рослинного білка.....	56
3.6 Параметри стружкових плит на основі клеїв з тваринного білка..	58
3.7 Параметри стружкових плит на основі крохмальних клеїв.....	59
3.8 Параметри стружкових плит на основі клеїв з цукрів.....	60
3.9 Параметри стружкових плит на основі клеїв з рослинних олій.....	62
3.10 Параметри стружкових плит на основі інших клеїв.....	63
3.11 Параметри стружкових плит на основі термопластичних полімерів.....	65
3.12 Висновки.....	67

РОЗДІЛ 4 ПРОБЛЕМИ ВПРОВАДЖЕННЯ БЕЗФОРМАЛЬДЕГІДНИХ АДГЕЗИВІВ.....

ВИСНОВКИ	73
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	76
ДОДАТКИ.....	95

ВСТУП

Магістерська робота присвячена вирішенню важливого і актуального завдання – пошуку альтернативних безформальдегідних клеїв на основі аналізу властивостей стружкових плит з біомаси й органічних клеїв.

Завдяки своїй високій реакційній здатності, хімічній універсальності та економічній конкурентоспроможності, поліконденсаційні клеї на основі формальдегіду використовуються у величезних кількостях – у 2010 році близько 20 мільйонів тонн – по всьому світу, головним чином у деревообробній промисловості. З 1970-х років викиди формальдегіду з деревинних композитів опинилися під тиском і постійно скорочуються. Впродовж багатьох років велика кількість науковців проводила експериментальні дослідження щодо зменшення викидів формальдегіду з стружкових плит склеєних традиційними клеями на основі різної біомаси, а також пошуку альтернативних безформальдегідних клеїв. Однак, на даний час дана інформація є розрізною та недостатньо систематизованою, що визначає актуальність теми магістерської роботи.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – аналіз властивостей стружкових плит з біомаси й органічних клеїв.

Відповідно до поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

–здійснити пошук наукових літературних джерел з інформацією про властивостей стружкових плит з біомаси й органічних клеїв;

– проаналізувати та згрупувати результати досліджень описані в літературі.

Об'єкт дослідження – технологічний процес виготовлення стружкових плит.

Предмет дослідження – властивості стружкових плит з біомаси й

органічних клеїв.

Методи дослідження. В магістерській роботі для досягнення поставленої мети використані наступні методи: аналізу літературних джерел, порівняння властивостей стружкових плит, систематизації дослідної інформації, синтезу отриманих результатів досліджень.

Наукова новизна одержаних результатів. Отримала подальший розвиток систематизація знань про компоненти клеїв і безформальдегідні клеї для склеювання деревини щодо можливості застосування їх у виробництві стружкових плит.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Стружкові плити (СП) на даний час залишаються домінуючим деревинним композитом у Європі. З огляду на зростаючу роль різних типів плит, на виробництво СП припадає понад 50% всього обсягу виробництва плит. Плит на основі волокна виготовляють близько 30%, плит з орієнтованої стружки (OSB) – 7%, фанери – 11% [1].

Вартість матеріалів для виготовлення СП становить 40–60% [2 , 3] від загальної вартості продукції. А вартість смоли становить приблизно 30%–50% від вартості матеріалів, тоді як СП містять лише 2–14% смоли відносно сухої маси деревини. Таким чином, невеликі зміни в кількості смоли або її вартості суттєво впливають на загальну ціну плит [4].

1.1. Минуле клеїв для склеювання деревини

Більшість клеїв для деревини та склеєних деревинних виробів, а також процеси їх виготовлення, були розроблені протягом минулого століття та дозволили значно збільшити ефективність використання деревини. В основному, це були клеї з натуральних продуктів.

Коли ранні люди переходили від кочового до осілого способу життя, їм потрібні були більш постійні споруди та меблі в цих спорудах. Багато з них виготовлялися за допомогою механічних з'єднань, але люди також шукали клеї з рослин і тварин. Деякі з них, такі як кров, смола, камеді та гумові латекси, можна було використовувати як клеї та герметики без обробки. Інші, такі як казеїн з молока, соєві білки та колагенові клеї, потребували більшої обробки.

Тваринні клеї з колагену, кров'яні клеї та казеїнові клеї з молока використовуються вже дуже давно; рибні клеї виникли у 1800-х роках, а

соєві клеї – у 1900-х роках. Перші деревинні клеї потребували обмеженої міцності, оскільки їх використовували для внутрішніх робіт, таких як меблі. Бажання використовувати деревину ефективніше стало поштовхом до розвитку клеїв у 19-му та 20-му століттях. Двома основними ранніми розробками було використання казеїну для виробництва клеєного бруса та соєвих клеїв для фанери, яка застосовувалася всередині приміщень. Незважаючи на певний успіх клеїв на біоснові, починаючи з 1930-х років, їх замінили синтетичними клеями, головним чином через економічність, водостійкість та простоту використання.

Таніни вже багато років використовуються як клей для деревини в місцях, де вони легкодоступні, а фенольні речовини обмежені в постачанні та є дорогими. Незважаючи на численні дослідження, які показують, що лігнін можна використовувати для виготовлення фанери, яка за експлуатаційними характеристикам відповідає стандартам, він, очевидно, не знайшов широкого застосування у масовому виробництві дерев'яних виробів. Вуглеводи не використовуються для склеювання деревини через їхню чутливість до води та тепла.

Фенолформальдегід (ФФ) був одним з оригінальних синтетичних полімерів, а його застосування для склеювання деревини в 1930-х роках дозволило розробити міцну фанеру для застосування ззовні приміщень. Поступове збільшення використання синтетичних клеїв стало ще швидшим після Другої світової війни, коли велика нафтова інфраструктура, побудована для підтримки воєнних зусиль, змусила компанії шукати нові ринки збуту продуктів на основі викопного палива. ФФ дозволив розробити фанеру для зовнішніх робіт, а подібні резорцин-формальдегід (РФ) та фенол-резорцин-формальдегід (ФРФ) дозволили розробити міцніший клеєний брус та інші конструкційні деревинні матеріали. Карбамідоформальдегід (КФ), будучи недорогим та ефективним клеєм, призвів до розширення існуючих матеріалів для інтер'єру та розробки нових плитних матеріалів. Меламін-формальдегідні (МФ) клеї,

будучи більш водостійкими, але дорожчими за КФ, використовувалися для покращення клеїв КФ або використовувалися окремо як клей для зовнішніх робіт.

Після Другої світової війни настали найкращі часи для розвитку та зростання багатьох інших синтетичних полімерів. Деякі з них знайшли застосування як дуже успішні клеї для деревини. Основними з них були полівінілацетат (PVAc), ізоціанати та поліуретан (PU). Іншими були аліфатичні смоли, епоксидні смоли та будівельні клеї. Головною перевагою цих клеїв було те, що їх можна формувати з широким спектром властивостей, залежно від типів та співвідношення мономерів. Важливою перевагою синтетичних клеїв над натуральними була можливість створювати полімерну основу, а не намагатися використовувати те, що надала природа.

Важливим аспектом клеїв є те, що вони дозволяють ефективніше використовувати обмежені деревні ресурси. Раніше клеї використовувалися переважно для виготовлення меблів. З плином часу їх застосування продовжувало розширюватися, а також розроблялися нові матеріали, які призвели до ще більшого використання клеїв. Ці нові матеріали не тільки призвели до більш ефективного використання деревини, але й мали властивості, яких не було у масивної деревини. Клеї дозволили ефективно перетворювати колоди на фанеру для обшивки стін та покрівельного настилу, а також на клеєний брус для довгих невідтримуваних прольотів.

Під час виготовлення меблів з'єднання збиралися за допомогою шкантів або цвяхів, або за допомогою ретельно розроблених конструкцій, таких як з'єднання «ластівчин хвіст». Однак для нанесення шпону на поверхню були потрібні клеї. У більшості випадків основна сила, що впливає на склеювання, була пов'язана з розтягом і стисненням деревини. З розробкою міцніших клеїв вони забезпечили більшу несучу здатність. Основними рушійними силами в розробці та використанні склеєних

деревинних матеріалів були Перша та Друга світові війни, що призвели до потреби у військових літаках, човнах і морських контейнерах. Житловий бум після Другої світової війни сприяв зростанню попиту на клеєні деревинні матеріали.

Для виготовлення цих матеріалів важливо було розуміти властивості деревини та підготовку деревинних поверхонь до склеювання. Пористість та ступінь набухання/усихання впливали на те, як виготовлялися деревинні матеріали. Наприклад, виробники дізналися, що фанера вимагає симетрії своїх шарів, щоб мінімізувати деформацію, а вироби з клеєного бруса потребують свіжопідготовлених поверхонь для міцного з'єднання. Інші знання підкреслювали, що клеєні деревинні матеріали повинні виготовлятися з деревини з вологістю, близькою до кінцевого використання, щоб мінімізувати надмірне внутрішнє напруження клейового шва. Усі деревинні матеріали та виробничі процеси були розроблені на основі фундаментальної науки та досвіду.

Ще на початку застосування клеїв було виявлено, що більшість їх достатньо добре склеюють деревину, що призводить до її руйнування в сухих умовах. Однак, важливим питанням було те, як довго триватиме це адгезійне з'єднання, особливо з урахуванням змін у вологості деревини. Розробка кваліфікаційних випробувань та клеїв, які проходять ці випробування, були важливими для переходу від масивної деревини до широко відомих деревинних клеєних матеріалів. Для конструкційних виробів були розроблені будівельні норми та правила, що стосувалися масивної деревини; таким чином, клеєні матеріали повинні були відповідати або перевищувати ці вимоги, включаючи стійкість до розшарування, повзучості та вогнестійкості. Були розроблені додаткові методи випробування для вимірювання цих критеріїв ефективності.

Протягом багатьох десятиліть розроблялися нові методи випробування, як і багато нових матеріалів, особливо плитних. Для них не було аналога з масивної деревини, а без належного клею не було жодного

продукту. Кращі клеї призвели до вдосконалення технологій виробництва, що, у свою чергу, призвело до попиту на ще кращі клеї. Велика кількість досліджень була спрямована на розуміння хімії клеїв та процесів адгезії, щоб задовольнити потребу в покращенні характеристик.

Було розроблено багато типів полімерів, які можуть склеювати деревину, але жодна конкретна формула не підходила б для всіх видів деревини та всіх типів матеріалів. Для ламінованих матеріалів клеї мали вищу в'язкість, щоб уникнути надмірного проникнення, тоді як для більшості композитів потрібна була нижча в'язкість, щоб забезпечити якісне нанесення на деревину. Клей для деревини потрібно було розробляти відповідно до методу нанесення клею та пористості деревини. Оптимізація формули для достатнього проникнення в деревину, але не надмірного, для різних видів деревини, була проблемою, з якою загалом стикалася клейова промисловість.

1.2. Сьогодення клеїв для склеювання деревини

Клеї для склеювання деревини широко використовуються для конструкційних та неконструкційних цілей впродовж багатьох років без суттєвих проблем. З часом акцент змістився з розробки нових типів клеїв та нових продуктів на вдосконалення та розширення використання існуючих.

Багато натуральних клеїв стали занадто дорогими або занадто різноманітними для широкого використання на ринку клеїв для деревини. Синтетичні клеї, завдяки їхній простоті виготовлення і використання та довговічності в процесі експлуатації, замінили більшість білкових.

В останні роки спостерігається відродження соєвих клеїв через потребу в безформальдегідних клеях і наявність життєздатного кореактиву для сої. Дуже велика кількість дешевого соєвого борошна не використовується для

харчування людини та доступна для виробництва клею. У деяких країнах продовжує використовуватися танін, де він доступний і де смоли на основі фенолу є дорожчими. Лігнін продовжує обговорюватися як заміна фенолу, але вища вартість очищеного лігніну та його низька реакційна здатність стали основними проблемами. Однією з головних змін є наявність нового, дешевшого джерела лігніну, отриманого шляхом часткового підкислення чорного лужку. Це має економічну перевагу, оскільки лігнін видаляється, щоб збільшити потужності целюлозно-паперових заводів без використання дуже дорогих котлів-рекуператорів.

Як і в загальній полімерній промисловості, на даний час акцент перемістився з розробки нових полімерних систем на модифікацію та комбінування відомих типів полімерів. Хоча абсолютно нових класів клеїв для склеювання деревини немає, продовжується вдосконалення існуючих рецептур для врахування змін у процесі виробництва деревинних матеріалів.

Часто вважається, що на ринку існує лише кілька типів клеїв, оскільки ми говоримо про карбамідоформальдегід (UF), меламіноформальдегід (MF), фенолформальдегід (PF), резорциноформальдегід (RF), полівінілацетат (PVAc) та інші. Однак багато з них використовуються в комбінаціях, таких як MF, UF та PF, додані до PVAc. Крім того, PF для висоководостійкої фанери має зовсім інші властивості, ніж той, що використовується в плитах з орієнтованою стружкою (OSB). Поділ ще більше зростає, оскільки смола, яка використовується в зовнішніх шарах OSB, досить сильно відрізняється від тієї, що використовується в основному шарі, особливо за швидкістю затвердіння. Клеї також відрізняються за специфічними рецептурами, оскільки різні заводи використовують різні породи деревини, мають різне обладнання та умови технологічного процесу. Пора року вносить свої корективи в рецептури клеїв, оскільки може впливати на властивості деревини та швидкість затвердіння клею.

На даний час у загальному можна виділити два основні класи смол. Це аміно- та фенольні смоли. Амінні смоли є найбільшою групою, основним продуктом якої є карбамідоформальдегідний клей, дуже дешевий. UF-клеї дуже ефективні для стружкових (СП) і волокнистих (ВП) плит та декоративної фанери. Їхнім основним недоліком є виділення формальдегіду за умов підвищеної температури та вологості. Дорожчий меламіноформальдегідний клей (MF) набагато водостійкіший, що дозволяє використовувати його в конструкційних матеріалах, і він не виділяє формальдегіду. Меламін можна співполімеризувати з карбамідом і формальдегідом, або MF можна додавати до UF-клеїв для покращення їхньої водостійкості.

Клеї PF, RF та PRF для склеювання деревини вважаються золотими стандартами стійкості до впливу навколишнього середовища, оскільки вони майже не втрачають міцності під впливом води або тепла. Однак, RF зазвичай вимагають вищої температури затвердіння, ніж інші клеї для деревини, також мають темний колір і дорожчі за UF. Клеї PF вже давно використовуються в OSB, але полімерний дифенілдиметилізоціанат (pMDI) замінює PF завдяки своїй хорошій швидкості затвердіння навіть з більш вологим поверхнею деревини.

Найбільш універсальними клеями є ті, що містять ізоціанатні групи, незалежно від того, чи класифікуються вони як ізоціанатні, чи поліуретанові клеї. Завдяки затвердінню під дією вологи вони можуть склеювати деревину з вищим вмістом вологи (що економить енергію на сушіння). pMDI дуже корисний для виготовлення композитів, особливо в основному шарі, температура якого нижча, а вміст вологи вищий, ніж у лицьових шарах. Хоча pMDI дорожчий за багато інших клеїв для деревини, він має більшу ефективність, що дозволяє використовувати його в менших кількостях. Матеріали, склеєні за допомогою pMDI, зазвичай мають хороші водостійкі властивості; крім того, pMDI добре підходить для

склеювання зі складними поверхнями, такими як пшенична солома з її восковою поверхнею.

Ще одним універсальним класом є дисперсії ПВА. Оригінальний ПВА, широко відомий як білий клей, має добрі адгезійні властивості, але дуже погану водостійкість та термостійкість. Модифіковані версії PVAc, створені для подолання цих обмежень. Цього можна досягти шляхом створення емульсії або шляхом додавання інших полімерів, таких як фенольні речовини. Їх можна використовувати для опорядження шпоном плитних матеріалів, складання меблів, вікон та дверей.

Композити, що виготовляються з використанням клеїв, складають найбільшу кількість деревинних матеріалів. За використання найдешевшої деревини, яка не дуже підходить для інших деревинних виробів, вони досягають високої ефективності її використання. Однак зараз існує конкуренція за цю деревину для виробництва паливних гранул. У будівництві в багатьох випадках OSB замінила фанеру, а також використовується як каркас для деревинних двотаврових балок. СП та ВП використовуються у виробництві меблевих виробів.

Фанера для зовнішнього та внутрішнього використання є основними клеєними матеріалами. Хоча ринок фанери зовнішнього використання скоротився в житловому будівництві через заміну OSB, ринок фанери внутрішнього застосування залишається сильним, оскільки фанера використовується в меблевій промисловості. Ще одним матеріалом, що широко застосовується, є клеєні балки. Відносно новим деревинним продуктом є перехресно-клеєна деревина (CLT), яка є перехресно шаруватою, як фанера, але виготовлена з дощок замість шпону. CLT передбачає заводські стінові панелі для легкого монтажу на місці та є продуктом, популярним для дерев'яних будівель понад три поверхи. Новим продуктом для будівництва також є конструкційно-ізоляційні панелі; це також стіни заводського виготовлення, але в цьому випадку вироби більше

схожі на звичайні стіни з ізоляцією як частиною конструкції стіни, сприяючи міцності виробу, зменшуючи кількість використаної деревини.

Постійним фактором є те, що з'єднання має бути достатньо міцним, щоб витримувати зміни розмірів деревини через зміни впливу вологості та розрахункове зовнішнє навантаження. Також очікується, що руйнування деревини відбудеться раніше, ніж руйнування всередині склеєної ділянки.

Для більшості клеїв хімія утворення полімерів добре вивчена. Однак вимірювання механічних властивостей залишається складним завданням. Лише деякі полімери утворюють затверділу тверду речовину з достатньою цілісністю, щоб її міцність можна було виміряти незалежно від зв'язку з деревиною. Крім того адгезія з деревиною може змінити хімічний склад затвердіння клею, особливо на межі клей-деревино. Таким чином, більшість випробувань клею проводяться у вигляді склеєних конструкцій, бажано з тією породою деревини, яка використовується для виготовлення кінцевого продукту. Це пояснюється тим, що пористість породи деревини впливає на те, наскільки клей вбирається в деревину, а різні породи деревини мають різну міцність, що впливає на очікувану міцність з'єднання. Більшість клеїв зазвичай полімеризуються та зшиваються, і швидкість хімічних реакцій та нарощування міцності використовуються для оцінки затвердіння. Економічне значення швидшої швидкості затвердіння для збільшення продуктивності продовжує залишатися сферою для оптимізації.

Адгезія до деревини важлива для створення клею, який відповідатиме очікуванням замовника щодо довговічності. Велика різноманітність склеєних продуктів на ринку також демонструє наявні знання в галузі проектування та використання клеїв. Продовжується вивчення взаємодії клею та деревини завдяки вдосконаленню нових аналітичних методів та проектування методик, які дозволяють використовувати ці методи.

1.3. Майбутнє клеїв для склеювання деревини

За останнє століття досягнуто величезного прогресу в розробці та ефективному використанні клеїв, але багато важливих проблем залишаються невирішеними. Енергоефективність та економічна оптимізація у виробництві деревинних виробів продовжують бути рушійними силами, як і ефективне використання відновлюваних природних ресурсів. Такі інновації, як CLT, не тільки змінюють методи будівництва будівель, але й дозволяють використовувати деревину для конструкцій, де вона раніше не вважалася придатним будівельним матеріалом. Акцент на аналізі життєвого циклу та повторному використанні будівельних матеріалів набуватиме все більшого значення.

Одним із великих викликів є розробка економічно вигідного процесу виділення та отримання лігніну, який дозволить компаніям-виробникам клеїв використовувати паливний лігнін як значну заміну фенолформальдегіду в клеях. Хоча це може здатися простим, завдання створення життєздатних клеїв, що постійно забезпечуватиме різноманітних клієнтів, ще належить вирішити. Незважаючи на значний прогрес у використанні танінів, доступність та вартість залишаються високими.

З усіх джерел білка, доступних у природі, соєве борошно, здається, є найімовірнішим майбутнім джерелом білка для клеїв. Доступні дуже великі кількості соєвого борошна з прийнятним ступенем консистенції, за низькою ціною та з незначним впливом на харчові продукти людини. Навіть без кореагенту, водостійкі зв'язки з деревиною можна отримати за допомогою ізолятів соєвого білка. Хоча існують комерційні клеї, що використовують соєве борошно та кореагент, необхідні додаткові дослідження, щоб зробити їх економічно вигідними при вищому вмісті твердих речовин та для ширшого асортименту клеїв.

Вуглеводи є найпоширенішим органічним полімером і зазвичай доступні у відносно чистому стані за низькою ціною. Крохмальні клеї вже

давно використовуються для виготовлення паперових виробів. Однак перетворення вуглеводів на недорогі клеї для деревини з хорошою водостійкістю та термостійкістю залишається невирішеною проблемою.

Природа розробила способи використання білків для склеювання більшості типів матеріалів навіть у несприятливих умовах, таких як під водою.

Синтетичні полімери, які використовуються сьогодні, й надалі домінуватимуть на ринку, хоча розподіл між різними типами полімерів може змінитися. Оскільки цільові показники загалом досягаються, все, що знижує вартість використання полімерів (менша потреба в клеї, нижчі температури склеювання або вищий рівень вологості деревини), буде важливим для виробництва більш конкурентоспроможних виробів з деревини.

Амінні смоли, ймовірно, залишатимуться домінуючими, враховуючи низьку вартість карбаміду та формальдегіду. З огляду на те, що деякі стандарти викидів формальдегіду встановлені на тих самих рівнях, що й з деревини за тих самих умов випробувань, зниження стандартів менш ймовірне. Зміна рецептури виготовлення UF клеїв з наднизьким рівнем викидів шляхом зміни співвідношення карбаміду та формальдегіду та додавання поглинача залишається одним із способів покращення UF клеїв для запобігання зворотній реакції, яка призводить до виділення формальдегіду. Меламін, ймовірно, продовжуватиме відігравати певну роль, але його висока вартість обмежуватиме його використання.

З огляду на чудові характеристики фенолів, вони й надалі відіграватимуть важливу роль у конструкційних виробках та фанері для зовнішнього використання, навіть попри те, що вищі температури затвердіння та темний колір є недоліками. Вже використовується багато способів зниження витрат на утворення клейового шва, але подальшого зниження можна досягти, зменшивши надмірне проникнення в деревину або знизивши температуру затвердіння.

Ізоціанатні системи, ймовірно, продовжуватимуть збільшувати свою частку ринку завдяки своїй здатності склеювати деревину з високим рівнем вологості та широкий спектр біоматеріалів, таких як пшенична солома. Зниження витрат на рMDI збільшить їхню частку ринку. Щодо поліуретанових клеїв, вирішення проблеми руйнування деревини за невеликих навантажень під час випробувань на мокрій зсув є важливим для розширення їх використання.

Клеї й надалі відіграватимуть зростаючу роль у ефективному використанні лісових ресурсів, оскільки дефіцит високоякісної деревини та конкуренція за деревину з боку промисловості деревних пелет та біопереробки зростатимуть. Виникатимуть проблеми пов'язані з використанням лігноцелюлозної сировини, яка наразі не використовується, або використовується обмежено. Використання більшої кількості деревини з плантацій вимагатиме змін у технологічних процесах через її підвищену пористість мінливий вміст вологи та нижчу міцність, оскільки в неї збільшена частка ранньої деревини.

Однією з проблем, яка вимагатиме вирішення, може бути склеювання деревини з іншими матеріалами, якщо для більшої міцності клеєного бруса або шпону почнуть використовувати шари міцніших полімерів або композитів. Це ж стосується склеювання модифікованої деревини, такої як ацетильована деревина або термічно оброблена деревина.

Довговічність та способи її перевірки продовжують бути питаннями, що викликають інтерес у багатьох сферах застосування. Це може включати контроль проникнення та затвердіння клею в деревині в міру зміни пористості та/або вмісту вологи. Чим більше ми розуміємо утворення та руйнування з'єднань на мікроскопічному рівні, тим ближче ми підходимо до розробки найкращих методів склеювання. Це також дуже важливо для склеювання деревини з іншими матеріалами та адгезії до модифікованої деревини.

1.4 Висновки і завдання досліджень

На основі аналізу обсягів виробництва різних типів плит, вартості матеріалів для виготовлення СП, минулого, сьогодення і майбутнього клеїв для склеювання деревини можна зробити наступні висновки:

1. На виробництво СП припадає понад 50% всього обсягу виробництва плит.

2. Вартість смоли становить приблизно 30%–50% від вартості матеріалів, тому навіть невеликі зміни в кількості смоли або її вартості суттєво впливають на загальну ціну плит.

3. Більшість клеїв для деревини та склеєних деревинних виробів, а також процеси їх виготовлення, були розроблені протягом минулого століття та дозволили значно збільшити ефективність використання деревини. Кращі клеї призвели до вдосконалення технологій виробництва, що, у свою чергу, призвело до попиту на ще кращі клеї. Велика кількість досліджень була спрямована на розуміння хімії клеїв та процесів адгезії, щоб задовольнити потребу в покращенні характеристик.

4. На даний час для більшості клеїв хімія утворення полімерів добре вивчена. Акцент перемістився з розробки нових полімерних смол на модифікацію та комбінування відомих типів полімерів. Продовжується вдосконалення існуючих рецептур для врахування змін у процесі виробництва деревинних матеріалів.

5. Клеї й надалі відіграватимуть важливу роль у ефективному використанні лісових ресурсів. Викликами на майбутнє є проблеми пов'язані з склеюванням широкого спектра біоматеріалів, вологої деревини, модифікованої деревини (ацетильована деревина, термічно оброблена деревина тощо) та розробка екологічно чистих дешевих клеїв.

Виходячи з результатів аналізу стану питання, в даній роботі необхідно вирішити наступні завдання:

–здійснити пошук наукових літературних джерел з інформацією про властивостей стружкових плит з біомаси й органічних клеїв;

– проаналізувати та згрупувати результати досліджень описані в літературі.

РОЗДІЛ 2

БЕЗФОРМАЛЬДЕГІДНІ КЛЕЇ ЯК АЛЬТЕРНАТИВА У ВИРОБНИЦТВІ СТРУЖКОВИХ ПЛИТ

2.1. Механізми виділення формальдегіду зі склеєних плит

Що стосується викидів від деревних композитів, дискусія щодо формальдегіду розпочалася ще в середині 1960-х років, як розглянуто Роффаелем та ін. [12 , 13] або Солтхаммером та ін. [14], і досягла різних стадій зниження викидів у 1970-х роках та посилилася в 1980 році, коли було повідомлено про канцерогенність формальдегіду. Тема формальдегіду в приміщенні інтенсивно та суперечливо обговорювалася різними авторами, як розглянуто Солтхаммером та ін. [14]. В основному, посиляючись модель ризику Хауптмана та ін. [16] Міжнародне агентство з дослідження раку (IARC) перекласифікувало формальдегід як канцероген 1 категорії у 2004 році [15].

Протягом останніх десятиліть промисловість доклала значних зусиль та впровадила багато інновацій у технології аміносмол, щоб поступово зменшити викиди формальдегіду з композитів. Цей вміст формальдегіду зазвичай визначається молярним співвідношенням формальдегіду до карбаміду (F/U, наприклад, для карбамідоформальдегідного клею), яке у 1970-х роках було в межах 1,6 - 1,8 (що вказує на значний надлишок формальдегіду). Потім у 1970-х роках молярні співвідношення змінилися і варіювалися від 1,02 до 1,08 [5] для стандартних клеїв E1 до значень 0,94 для сучасного UF або навіть 0,90 для клеїв, що містять меламін. Загалом вважається, що чим нижче молярне співвідношення смол тим нижчі викиди формальдегіду під час процесу гарячого пресування [20 , 21] та пізніше в процесі експлуатації [19]. Уолкотт та ін. [20] показали, що кількість викидів формальдегіду також залежить від типу зв'язку формальдегіду в полімерній сітці. Формальдегід, зв'язаний у формі

метилольних груп, може вивільнятися легше порівняно з формальдегідом, включеним у більш стабільні метиленові містки. Щодо технологічних характеристик та властивостей клею, то швидкість затвердіння клею зазвичай зменшується при нижчих молярних співвідношеннях, тобто низькоемісійні смоли потребують тривалішого часу гарячого пресування, а виробнича продуктивність знижується. Як наслідок, собівартість продукції збільшується разом із вартістю клею. Крім того, очікується, що знижене молярне співвідношення формальдегіду до карбаміду також призведе до вищої кристалічності затверділого карбамідоформальдегіду [19], нижчих механічних властивостей (наприклад, внутрішньої міцності зчеплення), а також більшого набухання по товщині, більшого водопоглинання композитів, а клеї більш схильні до гідролітичної деградації, як підсумували Данкі та Німц [7].

Формальдегід зі склеєних плит вивільняється різними механізмами [22]. Викиди можуть походити з:

- 1) синтетичного вільного формальдегіду, який не полімеризується в сітку та який виділятиметься під час або невдовзі після виробництва плит;
- 2) формальдегід може вивільнятися внаслідок гідролізу клею, який виділятиметься протягом терміну служби панелі залежно від вологості та температури;
- 3) біогенних джерел.

Формальдегід повсюдно присутній у живих організмах (люди, тварини) і природно зустрічається в багатьох рослинах, а отже, і в деревині [23 , 24]. Тому в деревині може утворюватися біогенний формальдегід, який виділяється з основних її компонентів (целюлози, геміцелюлози та лігніну) [25], а також з її екстрактивних речовин [18]. Серед структурних полімерів, присутніх у рослинних тканинах, було виявлено, що найбільше формальдегіду генерує лігнін [23 , 24]. Отже, деревні матеріали ніколи не будуть вільними від формальдегіду або без виділення формальдегіду, навіть якщо з клеями формальдегід не додається. Природні викиди

формальдегіду, спричинені самою необробленою деревиною, можуть бути в діапазоні 0,002–0,009 ppm (на основі камерних випробувань) і можуть збільшуватися в 10 разів під час її сушіння за високої температури. Таким чином, викиди, спричинені самою промислово обробленою деревиною, вже близькі до значень, необхідних для виконання деяких стандартів.

У випадку стружкових плит особливо важливого значення набуває інше джерело формальдегіду. Кількість вживаної деревини, що використовується в таких плитах, постійно зростає. Гіммель та ін. [26] дослідили, що викиди формальдегіду з стружки з чистої вживаної деревини склеєної рMDI клеєм становили 0,013 ppm. Однак, вони також досягли значень до 0,1 ppm для стружкових плит, склеєних рMDI, але цього разу при використанні 100% стружки з вживаної деревини, яка попередньо була склеєна клеєм, що відповідав вимогам E1. Через брак деревинної сировини та необхідність використання вживаної деревини до деревинних плит додається додаткове, досить невизначене джерело формальдегіду, що міститься в них і виділяється.

Однак, зростання обмежень на виділення формальдегіду з деревинних композитів, спонукають виробників до заміни традиційних клеїв безформальдегідними синтетичними або біологічними, як нещодавно розглянуто Хемміля та ін. [17] або Фердосяном та ін. [27].

Клеї «без формальдегіду» визначаються як клеї, які не містять компонентів, виготовлених з формальдегіду, і також не здатні вивільняти формальдегід. Клеї, що містять та виділяють формальдегід, як-от амінопластичні смоли, не є безформальдегідними. Фенольні смоли, на відміну від амінопластичних смол, гідролітично стабільні, а плити, виготовлені з використанням PF смол, виділяють формальдегід значно меншими темпами, ніж плити, виготовлені з UF смол [28]. Тим не менш, затверділий резол містить диметиленові ефірні містки, які можуть гідролізуватися та вивільняти формальдегід [29]. Тому резоли також не вважаються безформальдегідними клеями. Крім того, клеї, що містять

похідні, що вивільняють формальдегід та отримані з нього, такі як параформальдегід, гексаметилентетрамін («гексамін»), гексаметоксиметилмеламін («ГМММ») тощо, не вважаються вільними від формальдегіду. Клеї, що містять хімічні речовини, отримані з формальдегіду, але, наскільки відомо, повністю не здатні його вивільняти, як-от група полімерного метилендіфенілдіізоціанату (pMDI), також визначаються як клеї «без формальдегіду». Клеї, що містять хімічні речовини, які теоретично можуть вивільняти формальдегід під час реакцій розкладання, але не виробляються з формальдегіду або його похідних, як-от різні полісахариди або деревні сполуки, можуть вважатися клеями «без формальдегіду». Це здається оманливим, але такі клеї можна класифікувати як продукти «без доданого формальдегіду» [30].

2.2. Зшиваючі агенти

«Зшиваючі агенти» – це речовини, які викликають, сприяють або регулюють утворення міжмолекулярних, ковалентних або іонних зв'язків між полімерними ланцюгами, що призводить до утворення тривимірної мережі EN_923 [31]. Перетворення преполімерів та/або полімерів на полімери з вищою молярною масою, а потім на сітку, називається затвердінням [32]. Клей перетворюється з рідкого стану на тверду речовину, утворюючи стабільну клейову плівку, яка з'єднує деревину. Подібно до формальдегіду, деякі речовини також є реакційноздатними мономерами.

Один із підходів до виробництва клеїв без формальдегіду полягає в заміні формальдегіду, «найпростішого» та найдешевшого з усіх альдегідів, альтернативними альдегідами, ідеально з подібними механізмами реакції. У цьому випадку перевага надається недорогим та доступним у великих масштабах альдегідам. Серед багатьох необхідно відзначити:

2.2.1. Гліюксаль

Гліюксаль (етандіаль) – найпростіший з можливих і комерційно найважливіший діальдегід [33]. Безводний гліюксаль є рідиною за кімнатної температури, але швидко полімеризується при додаванні води. Таким чином, гліюксаль зазвичай застосовується у водному розчині в концентрації від 30% до 50% [34]. У розчині гліюксаль існує переважно у вигляді гідратованого мономеру («1,1,2,2,етантетанол»), димерів і тримерів [35]. Карбамідогліюксалеві смоли (що також містять формальдегід) відомі вже понад півстоліття, проте не як клей для деревини, а для ринку оздоблення текстилю для використання як засоби для прання та ін. [36]. Пізніше була запропонована безформальдегідна карбамідогліюксалева смола для виробництва СП [37]. Крім того, завдяки своїй біфункціональності, гліюксаль є ефективним зшиваючим агентом і тому цікавим кандидатом для виробництва безформальдегідних смол. Серед багатьох процесів виробництва гліюксалю, лише ті, що базуються на окисненні ацетальдегіду або етиленгліколю, є промислово значущими. Світовий обсяг виробництва гліюксалю на початок 2000 років становить близько $120-170 \times 10^3$ т /рік [34].

- **Диметоксиетаналь**

Як «замаскований» гліюксаль, диметоксиетаналь є моноацеталем гліюксалю з метанолом (гліюксальдиметилацеталь) [38] і може бути комерційно отриманий у вигляді водного розчину. Реакції можуть відбуватися як з вільною альдегідною групою, так і з другою після гідролізу ацеталю.

- **Гліюксилова кислота**

Гліюксилова кислота виробляється промислово шляхом окиснення гліюксалю у водному розчині [34] і продається у вигляді розчину або твердого моногідрату, який є гігроскопічним і легко розчинним у воді. Гліюксилова кислота має альдегідну групу з одного боку молекули та карбоксильну групу з іншого. При використанні як заміна формальдегіду в

меламіновій смолі альдегід реагує з меламіном, але для повного зшивання кислотну групу необхідно естерифікувати поліолом [39].

- **Глутаральдегід**

Глутаральдегід (1,5-пентандіальдегід) отримують окисленням циклопентену або реакцією Дільса-Альдера акролеїну з метилвініловим ефіром і продають у вигляді 25% або 50% водного розчину [33]. У розчині він існує у вигляді суміші мономерних та олігомерних гідратованих форм. Глутаральдегід може реагувати з кількома функціональними групами білків і є одним з найефективніших зшиваючих агентів для білків [40]. Він використовується для дублення шкіри , як дезінфікуючий та стерилізуючий засіб , а також як біоцид для видобутку нафти. Глутаральдегід також може зшивати целюлозу [41] і тому також використовується в паперовій та текстильній промисловості для покращення міцності у вологому стані та розмірної стабільності волокон. Він вважається другим за важливістю діальдегідом після гліюксалу [33].

- **Гліколевий альдегід**

Гліколальдегід можна отримати окисленням етиленгліколю [42]. Крім того, за допомогою спеціального каталізатора гліколальдегід можна отримати з високим виходом з формальдегіду у вигляді суміші, що містить також гліцеральдегід та вищі цукрові похідні [43].

- **Ванілін**

Ванілін – це фенольний моноальдегід, який також містить одну метилефірну групу (4-гідрокси-3-метоксибензальдегід). Завдяки своєму гарному аромату він є важливим смакоароматичним та ароматичним компонентом. Альдегід є основним компонентом екстракту ванільного стручка, але його також можна виробляти синтетично. Близько 20 т/рік походить з природних джерел, тоді як 12×10^3 т/рік синтезується.

2.2.2. Ізоціанат

Ізоціанати – це високореактивні органічні сполуки, що містять

ізоціанатні функціональні групи. Ізоціанати є електрофілами, і як такі вони реагують з різними нуклеофілами, включаючи спирти, аміни та воду. Молекули, що містять дві або більше ізоціанатних груп, можуть бути чудовими зшиваючими агентами.

Основне застосування ізоціанатів полягає у виробництві поліуретанів. У випадку однокомпонентних ізоціанатних клеїв фактично відбувається реакція з «прихованим» другим компонентом: водою з повітря або з вологих поверхонь, які зазвичай присутні в деревині. Поліуретанові піни зазвичай використовуються як ізоляційні матеріали, матраци, губки для чищення, підшви взуття або коліс скейтбордів. Крім того, цей клас полімерів використовується як волокна, покриття та клеї [44].

- **4,4'-Метилендифенілдіізоціанат (MDI)**

Мономерний MDI отримують з pMDI. Він містить дві ізоціанатні групи та є важливим зшиваючим агентом. Чистий MDI - це біла тверда речовина з температурою плавлення лише 40 °С.

- **Полімерний метилендифенілдіізоціанат (pMDI)**

Ізоціанат, що виробляється у великих промислових масштабах, називається pMDI (полімерний метилендифенілдіізоціанат). Існує безліч типів pMDI, які доступні у вигляді жовтуватого-коричневих рідин різної в'язкості. Оскільки pMDI не можна розбавляти водою, pMDI реагували з полігліколями з утворенням EMDI, емульсії pMDI у воді [48]. Хоча формальдегід використовується для виробництва pMDI, альдегід більше не вивільняється в майбутньому. Тому, pMDI вважається клеєм без формальдегіду.

Основне споживання pMDI припадає на виробництво поліуретанів. Крім того, pMDI використовується в промисловості СП з 1973 року [49] і є найпоширенішим клеєм на основі ізоціанату в промисловості деревних плит [5 , 45].

- **2,4-Толуендіізоціанат (TDI)**

Толуолдіізоціанат – це зшиваючий агент, що містить 2 ізоціанатні групи. TDI – це рідина та один з найважливіших промислових ізоціанатів. Зазвичай використовується 2,4-ізомер або суміші 2,4-TDI з 2,6-TDI. TDI в основному використовується для пінопластів та покриттів [50] і не поширений у клеях для деревини.

- **Емульсійні полімерні ізоціанати (EPI)**

«Емульсійні полімерні ізоціанати» – це двокомпонентні клейові системи. Один компонент, який називається «затверджувачем», – це ізоціанат, зазвичай рMDI. Другий компонент – це емульсійний латекс, що містить гідроксильні групи. Цей латекс виготовлений на основі стирол-бутадієнового каучуку (SBR) та етиленвінілацетату (EVA) [9]. Оскільки компоненти є емульсіями, можна використовувати високомолекулярні молекули, зберігаючи при цьому низьку в'язкість. Обидва компоненти змішуються перед використанням. Ізоціанат реагує з гідроксильними групами латексу, утворюючи поліуретанові групи. EPI використовується для склеювання плит, склеювання пластмас з дерев'яними поверхнями та для склеювання OSB у виробництві I-подібних балок [45 , 51].

2.2.3. Цукри

«Цукри» – це хімічна назва всіх поживних моно- та дисахаридів. Вони містять як первинні, так і вторинні спиртові групи, які теоретично можна використовувати для реакцій зшивання. Крім того, при нагріванні може відбуватися багато реакцій, що перетворюють цукри на численні більш-менш реакційноздатні сполуки. Контрольована реакція цукрів у фуранові сполуки добре відома. Хоча включення таких гетероциклів до (не обов'язково без формальдегідних) клейових композицій для деревини досліджувалося, промислове застосування все ще є скромним [52].

- **Глюкоза**

Глюкоза або «виноградний цукор» – це поширений гексозний цукор,

оскільки він також є мономером біополімерів крохмалю та целюлози. Глюкоза містить чотири вторинні та одну первинну спиртові групи. У водному розчині вона існує у вигляді суміші α - та β -асоційованих амінокислот, які мутують з однієї форми в іншу через форму з відкритим ланцюгом, яка є альдегідом. Глюкозу ферментують для отримання таких продуктів, як молочна кислота, лимонна кислота та біоетанол [53]. Глюкоза виробляється шляхом ферментативного гідролізу крохмалю і може стати ще важливішою, коли методи виробництва, що починаються з целюлози як сировини, стануть промислово доступними [54].

- **Сахароза**

Загальноприйнята та легальна назва сахарози – просто «цукор». Це димер глюкози та фруктози («фруктовий цукор»), який містить 3 первинних та 5 вторинних спиртів. Основне застосування – у харчовому секторі. Однак, його також можна використовувати як поліол у виробництві поліуретанів [55].

- **Фурфурол**

Фурфурол — це безбарвна рідина, альдегід фурану. Його отримують шляхом кислотного-каталізованого розщеплення сільськогосподарських відходів, багатих на геміцелюлозу [56]. Олігомери гідролізуються кислотним каталізатором до моносахаридних пентоз, які зневоднюються до фурфуролу. Таким чином, фурфурол є відновлюваною сполукою.

- **Фурфуриловий спирт**

Фурфуриловий спирт — це безбарвна або жовтувата рідина. Вона складається з фуранового кільця, що містить метилольну групу. Фурфуриловий спирт можна полімеризувати додаванням сильної кислоти. Таким чином, фурфуриловий спирт важливий для його використання як сполучної речовини для ливарного піску, де він зшивається сам з собою та іншими мономерами [57].

- **5-Гідроксиметилфурфурал (ГМФ)**

Гексозні цукри можна перетворити на 5-гідроксиметилфурфурал.

Фуранове кільце містить як метилольну, так і альдегідну групи. ГМФ є дуже реакційноздатним, проте тому також нестабільним і важким для синтезу [58].

2.2.4. Епіхлоргідрин

Епіхлоргідрин є як епоксидом, так і хлорорганічною сполукою. Його виробляють, починаючи з пропілену, за допомогою алілхлориду та гіпохлорнуватистої кислоти або за допомогою алілацетату та хлору [55]. Його також можна виробляти з відновлюваного гліцерину за допомогою хлористого водню [59]. Епіхлоргідрин є надзвичайно реакційноздатним і використовується для виробництва реакційноздатних преполімерів, таких як РАЕ смоли та епоксидні смоли.

2.2.5. Реактивні полімери, отримані з паперової промисловості

Деякі види паперу можуть виконувати своє призначення лише за умови достатньої міцності у вологому стані. З цієї причини паперова промисловість використовує смоли, які надають паперу вологоміцності. Окрім МФ та КФ смол, для цієї мети також використовуються смоли без формальдегіду [60]. Ці смоли з міцністю у вологому стані є реакційноздатними полімерами, що використовуються як зшиваючі агенти для кількох клеїв без формальдегіду.

- **Поліамідоамін-епіхлоргідрин (РАЕ)**

Смоли РАЕ отримують шляхом реакції поліамідоамінів з епіхлоргідрином, в результаті чого утворюються катіонні чотиричленні кільцеві структури (гідроксиазетидій), які є функціональними групами, що беруть участь у наданні паперу вологоміцності [61]. Водні розчини смол РАЕ використовуються для виготовлення паперових серветок, паперових рушників, паперової основи для пакування рідин [62]. Смоли РАЕ були розроблені та комерціалізовані, починаючи з кінця 1950-х років, і наразі

становлять понад 90% ринку речовин, що підвищують міцність у вологому стані, у паперових основах з нейтральним та лужним рН [63].

- **Поліетиленімін (PEI)**

Поліетиленімін — це лінійний або розгалужений полімер його мономеру етиленіміну (азиридину) і складається з повторюваних аміногруп та етиленових спейсерів. PEI був першою ефективною вологостійкою смолою, що використовувалася в умовах нейтрального та лужного рН [60], але він менш ефективний та дорожчий, ніж вологостійкі смоли на основі формальдегіду [64]. Поліетиленімін часто скорочують як PEI, але його не слід плутати з полієфірїмідом, який офіційно носить цю аббревіатуру [65].

- **Полівініламін**

Полівініламін – це термопластичний полімер, що містить аміногрупи. Ці первинні аміногрупи сумісні з водою та можуть діяти різними способами як зшиваючий агент. Полівініламін використовується як відносно нова смола для підвищення міцності у вологому середовищі, а також як допоміжний засіб для утримання та фіксації в паперовій промисловості [60]. Його промислово виробляють лише з 2002 року шляхом полімеризації N-вінілформаміду в полівінілформамід з подальшим лужним гідролізом [66].

2.2.6. Епоксидні смоли

Дуже реакційноздатний епіхлоргїдрин вже під час синтезу смоли реагує з мономерами, що несуть спиртову групу, утворюючи преполімери з епоксидними функціональними групами. На сьогодні майже 90% світового виробництва епоксидних смол базується на реакції бісфенолу А (2,2-біс(4-гідроксифеніл)пропану) та епіхлоргїдрину, що призводить до утворення дигліцидилового ефіру бісфенолу А (ДГЕБА) [67]. Для затвердіння цих смол використовуються зшиваючі агенти, такі як поліаміни [68]. Ці епоксидні смоли використовуються для ремонту та

склеювання при низькому тиску [69]. Через високу ціну та обмежену довговічність при склеюванні деревини епоксидні смоли використовуються обмежено для склеювання деревини [45], хоча вони використовуються у деяких випадках для ремонту будівельної деревини [70].

2.2.7. Полікислоти

Полікислоти – це молекули, що містять більше однієї кислотної групи. Шляхом реакцій етерифікації вони можуть зшивати ланцюги, що містять спиртові групи. Крім того, завдяки своїй кислотності вони також можуть каталізувати численні реакції.

- **Лимонна кислота**

Лимонна кислота — це органічна полікарбонова кислота, що містить три карбоксильні групи та одну спиртову групу. Ця водорозчинна кристалічна біла тверда речовина природним чином міститься у цитрусових. Її основне застосування, близько 70% від загального обсягу, знаходиться у харчовій промисловості та виробництві напоїв.

- **Малеїновий ангідрид**

Малеїновий ангідрид — це біла кристалічна тверда речовина. Хоча сам по собі він не є полікислотою, при розчиненні у воді він швидко перетворюється на малеїнову кислоту. Як карбоксильні групи малеїнової кислоти, так і її подвійний зв'язок є дуже реакційноздатними [71]. Основне застосування малеїнового ангідриду (40–60%) — у виробництві ненасичених поліефірних смол [46]. Малеїновий ангідрид отримують каталітичним окисленням відповідних вуглеводнів, головним чином бензолу [46 , 71].

Необхідно зазначити, що деякі альтернативні формальдегіду речовини також є токсичними, а під час використання альтернативних клеїв можуть виникати викиди, відмінні від формальдегіду. Тому

запропонована альтернатива може стати ще небезпечнішою для здоров'я, ніж сучасні формальдегідовмісні клеї.

2.3. Клейові компоненти

Окрім зшиваючих агентів, клеї часто містять додаткові компоненти. Компонент, який в першу чергу відповідає за адгезію та когезію, визначається як «в'язуча речовина» EN_923 [31]. Однак деякі з цих компонентів можуть певною мірою діяти як зшиваючі агенти в інших сферах застосування. Наразі найбільші групи цих компонентів мають синтетичний характер, але триває пошук відновлюваних матеріалів, що видно з великої кількості наукових досліджень у цій галузі.

2.3.1. Мономери для клеїв на амінооснові

Наразі аміносмоли є найбільшою групою клеїв, що використовуються для виробництва стружкових плит. Реактивні преполімери виготовляються зі зшиваючого агента формальдегіду та синтетичних мономерів.

- **Карбамід**

Карбамід (сечовина) – це біла тверда речовина, що складається з двох аміногруп ($-NH_2$), з'єднаних карбонільною групою. В промисловості сечовину отримують з CO_2 та аміаку (які знову ж таки отримують за процесом Габера-Боша з повітря, води та природного газу). Понад 90% синтетично отриманої сечовини використовується як добриво. З решти 10% найбільше застосування мають виробництво ультрафільтрованих смол та меламіну.

- **Меламін**

Меламін — це біла тверда речовина. Ароматичне кільце з трьох атомів вуглецю та трьох атомів азоту містить три аміногрупи. Одна

молекула меламіну утворюється з шести молекул сечовини (при цьому утворюється шість молекул аміаку та три молекули CO₂ як побічні продукти). Майже весь меламін використовується для виробництва смол, з яких 75–80% припадає на деревообробну промисловість [72].

- **Етиленсечовина**

Етиленсечовина (2-імідазолідинон) – це циклічна заміщена сечовина. Білу тверду речовину можна отримати шляхом реакції сечовини з етилендіаміном [73]. З формальдегідом етиленсечовина реагує на диметил етиленсечовину (DMEU), яка застосовується у виробництві текстилю на основі целюлози, що не мнеться. Через високу ціну та обмежену здатність утворювати конденсати, заміщена сечовина для інших цілей масово не використовується [10].

2.3.2. Фенольні рослинні сполуки

Рослини багаті на широкий спектр фенольних сполук, які представляють інтерес як можливі замітники фенольних сполук нафтохімічного походження [74].

- **Лігнін, крафт-лігнін і лігносульфонат**

Лігнін – це складний тривимірний аморфний полімер, який утримує рослинні волокна разом. Лігнін є другою основною речовиною в деревині після целюлози та становить 30% усього невикопного органічного вуглецю на Землі та вважається найбільшим ароматичним відновлюваним ресурсом [75]. Виділення лігніну з рослин, головним чином деревини, призводить до утворення «технічних лігнінів». Загальний склад значно варіюється залежно від типу рослини та процесу виділення, який завжди включає механізм деполімеризації [76]. Ця гетерогенність, а також нечітко визначена хімічна структура лігніну обмежують його використання [75]. Технічні лігніни виробляються у великих кількостях як побічний продукт хімічного варіння целюлози та деревинної маси. Однак, понад 95% цих

лігнінів спалюються для вироблення енергії, а також для відновлення неорганічних хімікатів варіння целюлози [77].

В умовах каустичної обробки з використанням гідроксиду натрію деревину обробляють за високої температури сульфідом натрію (Na_2S), і лігнінові зв'язки руйнуються [75]. На останньому етапі між лігніновими одиницями утворюються нові вуглець-вуглецеві зв'язки, що призводить до утворення нових олігомерних структур [78]. Крафт-лігнін розчинний у каустичній рідині або органічних розчинниках. Оскільки крафт-лігнін мало розчинний у воді, його можна очистити шляхом фракціонування водорозчинних компонентів, в результаті чого досягається низький вміст золи – нижче 3% [79]. Залишковий вміст сірки низький, зазвичай менше 2%, а структури містять високий рівень фенольних гідроксильних груп [75]. Завдяки сучасним технологіям 20–25% крафт-лігніну можна відокремити від чорного лужка без шкоди для роботи котла-регенератора [80]. Для промислового застосування як диспергаторів так і емульгаторів крафт-лігнін спочатку сульфують.

Під час сульфітного варіння целюлоз у кислих умовах та за температури 125–150 °C деревина реагує із сульфідом. Лігносульфонати містять до 8% сірки [79]. Вони розчинні у воді, а структури містять лише кілька фенольних гідроксильних груп [75]. Вміст золи може сягати 25% [81]. Лігносульфонати мають широкий спектр застосувань, найбільшим з яких є використання як бетонної води.

- **Танін**

Таніни – це поліфенольні рослинні сполуки, які можна класифікувати на дві основні категорії: конденсовані (або поліфлавоноїдні) таніни та гідролізовані таніни. Конденсовані таніни є олігомерними, тоді як гідролізовані таніни є неолімерними [82]. Історично основним застосуванням танінів було дублення шкір для виробництва шкіри. На даний час ще одним важливим застосуванням танінів є сфера клеїв, зокрема для деревини [83]. Танінова смола окрім як сполучна речовина

характеризується стійкістю до грибків, а також хорошою вологостійкістю [84]. Конденсовані таніни мають високу реакційну здатність до формальдегіду [82], тоді як гідролізовані таніни погано реагують на формальдегід та інші зшиваючі агенти, і тому мають обмежений потенціал для виробництва клеїв [9]. Модифікація екстрактів танінів направлена в основному на зниження їхньої в'язкості та призводить до покращеної технологічності, тривалішого терміну придатності та покращеного утворення сітки [7]. Модифікацію можна проводити різними способами, наприклад, гідроксидом натрію [85], який викликає деградацію полімерних вуглеводів, сечовиною, яка руйнує водневі зв'язки [86], або сульфитуванням [7]. Основні комерційні види конденсованих танінів отримують з кори мімози та деревини кебрахо [82], а також кори сосни, горіха пекана та дугласії.

- **Рідина зі шкаралупи горіхів кеш'ю**

Рідина шкаралупи горіхів кеш'ю (РШК) – це червонувато-коричнева темна природна смола, присутня в шкаралупі горіхів кеш'ю. Це суміш фенольних молекул. Анакардова кислота, яка також має карбоксильну групу в орто-положенні, є основним компонентом природної РШК. Інші компоненти включають карданол (фенол з бічним ланцюгом) та кардол (резорцин з бічним ланцюгом). Оскільки анакардова кислота декарбоксилюється та перетворюється на карданол під час гарячої екстракції, карданол з вмістом 60–70% є домінуючим компонентом технічної РШК. Важливим застосуванням РШК є часткова заміна фенолу у формальдегідних смолах різного призначення.

2.3.3. Білки

Білки – це великі біомолекули, що складаються з одного або кількох поліпептидів, ланцюгів мономерів амінокислот, з'єднаних пептидними (амідними) зв'язками. Вони є великою, універсальною групою речовин. Білки як клеї використовувалися протягом століть, але були замінені

полімерами на основі нафти через вартість та довговічність [87]. Придатність білків для застосування як добавок може бути підвищена. Попередня обробка може денатурувати структуру білка, наприклад, фізичні методи з високим тиском [88], хімічні методи з кислотами [89], основами [90], сечовиною [91], додецилсульфатом натрію (SDS) [92] та ферментативні методи [93], що призводить до збільшення кількості активних центрів [94]. Однак серйозним недоліком білкових в'язучих речовин є їх погана водостійкість. Тому білкові клеї історично вдосконалювалися шляхом зшивання формальдегідом або солями міді [95]. Використання білків для виробництва клеїв стає цікавим, коли виробляється значна їх кількість, яка бажано не використовується для споживання людиною.

- **Рослинний білок (соєвий, олійних культур, пшенична клейковина)**

Джерела рослинного білка вважаються неповноцінними, оскільки їм бракує однієї або кількох незамінних амінокислот, але є важливим джерелом лізину. Рослинні білки зазвичай отримують у поєднанні з іншими рослинними речовинами. Таким чином, виділення з рослини призводить до отримання нечистих білків, які можна концентрувати та очищати за допомогою додаткових технічних етапів.

Соєвий білок існує в кількох видах:

- соєве борошно, жовтуватий порошок, отримують шляхом термічної обробки бобів з подальшим луценням та подрібненням. Знежирене борошно отримують шляхом екстракційного видалення соєвої олії з оброблених парою лущених та подрібнених бобів за допомогою розчинника, наприклад, гексану, з подальшим нагріванням (підсмажуванням) та подрібненням.

- білковий концентрат отримують шляхом додаткового екстракційного видалення речовин, розчинних у воді та/або етанолі та/або кислоті.

- ізолят соєвого білка – шляхом каустичної екстракції з подальшим осадженням білка [96].

У клейках соєві білки найбільше сприяють міцності зчеплення, тоді як вуглеводна частина служить інертним розріджувачем [97]. Вуглеводна частина складається з крохмалю, сахарози, стахіози та рафінози [96].

Дуже велика кількість дешевого соєвого борошна не використовується у виробництві продуктів харчування та доступна для виготовлення клею [6]. Протягом останніх років інтерес до клеїв на основі сої швидко зріс, як зазначають Внучец та ін. [99].

До інших білків олійних культур належать бавовник, канола, гірчиця, мармара та ятрофа куркас. Бавовна містить 28% білка, насіння каноли – 20%, насіння гірчиці – 23% [96]. Африканські боби мармари мають вміст білка – 29–38% [100]. Ятрофа куркас – це тропічна олійна рослина, яку можна використовувати для рекультивації земель. Вміст білка в токсичному насінні сягає 32% [101].

Пшенична клейковина визначається як нерозчинні у воді білки, що залишаються після замішування тіста. Пшеничне борошно містить 8–15% білків, з яких 85–90% – це глютеніві білки [102]. Клейковину можна очистити та сконцентрувати у вигляді білого порошку. Зазвичай промисловий продукт під назвою «пшенична клейковина» містить 80% білка [103] – це білковий комплекс, що складається з сотень білків, які можна розділити на дві основні групи, а саме: мономерні гліадини [9007-90-3] та полімерні глютеніни [9061-41-0], залежно від їхньої розчинності у 70% водному етанолі. Молекули глютеніну мають лінійну конфігурацію та потенціал для утворення дисульфідів та інших зшивок [104]. Розчинність у воді висока в лужних або кислих умовах, а найнижча – між рН 6,5 та 9,0. Однак розчинність в ізоелектричному діапазоні можна збільшити за допомогою ферментативного гідролізу [96].

- **Тваринний білок (глютин, казеїн, кров)**

Зазвичай, для тваринних білків легше отримати порівняно чисті

білкові фракції, ніж для рослинних білків, але вони суттєво відрізняються за своїми властивостями. Тваринні клеї отримують шляхом гідролізу (що здійснюється шляхом варіння в кислих або лужних умовах) колагенових білків з кісток, шкіри та інших тканин [68].

Глютин – продукт розпаду колагену або «технічний желатин». Це водний колоїдний розчин, концентрований до 55% вмісту твердих речовин [68]. Використання глютину як клею відоме з давніх часів [105 , 106]. Утворення зв'язку є результатом затвердіння білка внаслідок охолодження (золь-гель перехід) з відновленням спіральної структури та втратою води колоїду, нанесеного на адгезив. Оскільки золь-гель перехід є оборотним [106], гідролізат колагену можна розглядати як термопластичний клей.

Казеїн, окрім води, є основним компонентом молока. Ці білки осідають у кислих умовах, а після розчинення в каустиці називаються «казеїнатами». Казеїнові білки мають відкриту, хаотично утворену клубкову структуру. Завдяки цій структурі та численним водневим зв'язкам як казеїн, так і казеїнати можуть утворювати прозорі плівки з водних розчинів [87]. Клеї, виготовлені з казеїну, води, гідроксиду кальцію та гідроксиду натрію, користуються популярністю в деревообробці [84]. Як і більшість білків, казеїнати мають добру термостійкість; тому їх використовують, наприклад, для склеювання протипожежних дверей [107].

Кров – складається переважно з білків та води [96]. Завдяки своїй здатності до піноутворення, висушену кров можна використовувати як добавку у виробництві фанери [108].

2.3.4. Вуглеводи

Вуглеводи – це неароматичні біомолекули, що складаються з вуглецю, кисню та водню у початковому співвідношенні 1:1:2. Завдяки своїм полярним та водневим зв'язкам, вони використовуються як адгезиви

протягом багатьох десятиліть у формі полісахаридів, камедей, олігомерів та мономерних цукрів [109]. Вуглеводи становлять приблизно 75% щорічно відновлюваної біомаси [47].

- **Крохмаль**

Вуглеводний крохмаль виробляється багатьма рослинами як джерело накопиченої енергії. Він складається з двох типів глюкозних полімерів: переважно лінійної, але спіральної амілози зі ступенем полімеризації до 1000 глюкозних одиниць та розгалуженого амілопектину зі ступенем полімеризації кількох тисяч. Крохмаль різних рослин відрізняється за зовнішнім виглядом, властивостями та розмірами гранул крохмалю. Більшість крохмалів містять близько 75% амілопектину.

Крохмаль як клей використовується у багатьох сферах [110]. Однак у деревинних матеріалах він здебільшого застосовується як наповнювач для ультрафільтрованих смол для зменшення витрати смоли та уникнення надмірного проникнення [84].

- **Хітозан**

Хітозан — це полівуглевод, розчинний у кислому водному середовищі, який промислово виробляється шляхом (часткового) деацетилювання нерозчинного хітину, що зустрічається в природі як структурний компонент екзоскелету членистоногих та клітинних стінок грибів і дріжджів [111]. Хітозан містить первинні амінні, первинні спиртові та вторинні спиртові групи. Має здатність утворювати сильні адгезійні зв'язки [113]. Завдяки своїй біосумісності вони важливі як біомедичні клеї, але також можуть застосовуватися для склеювання інших матеріалів [114 , 115]. Комерційне виробництво хітозану з панцирів креветок в основному зосереджено в Індії, Японії, Польщі, Норвегії та Австралії [112].

2.3.5. Рослинні олії

Рослинні олії – це рідкі ефіри гліцерину з трьома жирними кислотами, які називаються тригліцеридами. Залежно від виду рослини та умов екстракції, натуральні олії також містять невелику кількість ди- та моногліцеридів, вільних жирних кислот та інших речовин, таких як пігменти [115]. Історично, багато ненасичених олій, які називаються «висихаючими оліями», використовувалися як покриття. Насправді, олії не висихають, а полімеризуються повільно під дією вільних радикалів через подвійний зв'язок. Шляхом синтезу з висихаючих олій отримують більш реакційноздатні алкідні смоли [55]. Крім того, подвійні зв'язки можуть бути перетворені на інші реакційноздатні групи, такі як епоксиди або спирти [116], що відкриває нові можливості реакцій та шляхи до полімерів та композитів [98].

- **Соева олія**

Соева олія містить ~8% триненасичених, ~54% діаненасичених, ~23% мононенасичених та ~15% насичених жирних кислот. На сою припадає приблизно 60% світового виробництва олійних культур [98]. Вміст олії в сої 17–22% [115].

- **Пальмова олія**

Пальмову олію отримують з м'якоті плодів олійної пальми. Вона містить ~10% диненасичених, ~39% мононенасичених та ~49% насичених жирних кислот. Пальмову олію можна розділити на тверду та рідку фракції.

- **Рицинова олія**

Рицинову олію отримують з насіння вічнозеленої рицини. Жирні кислоти складаються приблизно на 90% з рицинолевої кислоти, яка є єдиною доступною у великих масштабах природною жирною кислотою, що містить, окрім одного ненасиченого зв'язку, (вторинну) спиртову групу.

- **Олія з рисових висівок**

Олія рисових висівок містить 30–40% диненасичених, ~44%

мононенасичених та ~20% насичених жирних кислот і є важливим побічним продуктом переробки рису.

2.3.6. Різні інші клейові системи

Деякі клеї довели свою ефективність, але наразі вони не застосовуються в галузі виробництва деревинних плит.

- **Полівінілацетатний клей**

Полівінілацетатний (PVAc) клей, також відомий як білий клей – це в'язка дисперсія термопластичного полімеру полівінілацетату, яка може додатково містити пластифікатори, коалесценти, речовини, що підвищують клейкість, зшиваючі агенти, наповнювачі та пігменти. Формальдегід зазвичай додавали як консервант, але через його токсичність зараз часто використовуються інші консерванти [117]. PVAc добре зарекомендував себе як фарба та клеюча речовина в папері та для виробів з масиву дерева, включаючи виготовлення меблів. Використання просте, оскільки клей не потребує нагрівання для затвердіння. Після нанесення вода мігрує, а дисперговані частинки коалесцентують, утворюючи плівку [45].

- **Акрилові смоли**

Акрилові смоли – це універсальна група синтетичних терморезистивних або термопластичних смол на основі акрилової кислоти, метакрилової кислоти та їх ефірів. Основне застосування – у фарбах, покриттях, клеях та герметиках.

2.3.7. Термопластичні полімери

У деревообробній промисловості термопласти, такі як етиленвінілацетат (EVA) та поліаміди, використовуються як клеї, які називаються «гарячими розплавами» [118]. Одним з їхніх головних недоліків є низька термостабільність, включаючи схильність до повзучості під механічним навантаженням та підвищеною температурою [7]. Крім того, термопласти, такі як полівінілхлорид (ПВХ), поліпропілен (ПП),

поліетилен (ПЕ) та полімолочна кислота (ПЛА), обробляються за допомогою технологій термоформування в поєднанні з деревним борошном або волокнами природних матеріалів для формування деревинних полімерних композитів (ДПК) [119].

- **Поліетилен**

Поліетилен можна полімеризувати з етилену шляхом вільнорадикальної полімеризації, що призводить до утворення високорозгалуженого поліетилену низької щільності (ПЕНЩ), або за допомогою металоорганічного каталізу, що призводить до утворення лінійного поліетилену високої щільності (ПЕНЩ) [55]. ПЕ має багато застосувань, включаючи пластикові пакети, пакувальний матеріал, ізоляцію кабелів та труби. Температура плавлення ПЕНЩ становить 105–110 °С, а ПЕНЩ — 130–135 °С [120].

- **Полістирол**

Полістирол (ПС) виробляється промислово переважно шляхом вільнорадикальної полімеризації стиролу. Пінополістирол (EPS) – це легкий матеріал з ПС, який виробляється з ПС шляхом додавання низькокиплячого вуглеводневого піноутворювача. ПС використовується, наприклад, для виробництва технічних та побутових виробів, а EPS – як пакувальний або ізоляційний матеріал. Температура плавлення ПС становить 230–270 °С [120].

- **Поліетилентерефталат**

Поліетилентерефталат (ПЕТ) – це поліестер, який отримують естерифікацією терефталевої кислоти (фенольне кільце з двома карбоксильними групами в пара-положенні) та етиленгліколю. Обидва мономері отримують із сирової нафти. Найбільше застосовується у текстильних волокнах та пластикових пляшках. Температура плавлення ПЕТ становить приблизно 255 °С [120].

- **Полімолочна кислота**

Полімолочна кислота – це відновлюваний та біорозкладний

поліестер. Мономер, молочна кислота, яку отримують шляхом ферментації глюкози. Оскільки молекула містить як спиртову, так і карбоксильну групу, вона може поліконденсуватися, хоча спочатку перетворюється на лактид у промисловому виробництві. Застосовується для виготовлення пляшок, чашок, упаковки та плівки. Температура плавлення PLA становить ~ 180 °C [121].

2.4. Висновки

1. Клеї, що містять хімічні речовини, які теоретично можуть вивільняти формальдегід під час реакцій розкладання, але не виробляються з формальдегіду або його похідних, як-от різні полісахариди або деревні сполуки, можуть вважатися клеями «без формальдегіду». Це здається оманливим, але такі клеї можна класифікувати як продукти «без доданого формальдегіду»

2. Деякі альтернативні формальдегіду речовини також є токсичними, а під час використання альтернативних клеїв можуть виникати викиди, відмінні від формальдегіду. Тому запропонована альтернатива може стати ще небезпечнішою для здоров'я, ніж сучасні формальдегідовмісні клеї.

РОЗДІЛ 3

ТЕХНОЛОГІЧНА ОЦІНКА ПАРАМЕТРІВ СТРУЖКОВИХ ПЛИТ НА ОСНОВІ БЕЗФОРМАЛЬДЕГІДНИХ КЛЕЇВ

Для аналізу властивостей СП бралися до уваги результати досліджень, які містили такі результати:

- параметри пресування, зокрема тривалість пресування та температура;
- властивості міцності, а саме міцність на розтяг-перпендикулярно пласті;
- клеї повинні бути безформальдегідними або не здатні вивільняти формальдегід

Вибрані властивості дозволяють провести першу оцінку клеїв, хоча додаткові параметри, такі як властивості набухання виготовлених плит, їх водопоглинання або міцність у вологих умовах, також бралися до уваги.

Міцність на розтяг перпендикулярно пласті плити є часто використовуваним методом оцінки якості склеювання в плитах на основі деревних частинок, а також є одним із необхідних параметрів якості в європейських [122 , 123] та американських [124] стандартах для класифікації типів плит.

Оскільки на внутрішню міцність зчеплення, окрім інших факторів, безпосередньо впливають щільність основного шару, властивості частинок та їх геометрія, кількість та розподіл клею, виміряні значення міцності можна порівняти лише з обмеженнями.

Тривалість пресування значною мірою впливає на вартість продукції. Необхідний час пресування певною мірою залежить від обраної температури гарячого пресування, при цьому вища температура пресування зазвичай призводить до швидшого нагрівання та швидкості затвердіння клею [7]. Тривалість пресування в промисловому масштабі зазвичай дещо нижча, ніж та, що досягається в лабораторних дослідженнях. Для стандартних КФ-клеїв, тривалість пресування в

лабораторному виробництві зазвичай використовуються 5–12 с/мм, у промисловому масштабі для ідентичного клею може становити 3–7 с/мм за температур гарячого пресування в діапазоні 180–240 °С.

Довговічність і вологостійкість – це важливі фактори для низки застосувань, але не критичні.

Ще одним важливим фактором є вартість адгезивів. Цей фактор може суттєво змінюватися щодня через зміну ринкової ситуації. Деякі адгезиви ще комерційно недоступні в достатніх кількостях. Крім того, їх вартість може відрізнятися в різних частинах світу, оскільки деякі продукти (наприклад, різні протеїни, таніни тощо) доступні на місцевому.

3.1. Параметри стружкових плит на основі амінних клеїв

Юнесі-Кордхейлі та Піцці [126-128] використовували гліюксальовий клей на основі карбаміду з іонною рідиною (N-метил-2-піролідон гідрогенсульфат) як каталізатор для виготовлення стружкових плит щільністю 800 кг/м³. Використовуючи тривалість пресування 19 с/мм і температуру пресування 180 °С, додавання іонної рідини не тільки прискорило затвердіння, але й дуже позитивно вплинуло на механічні властивості плит. Досягнуто значення міцності під час розтягу перпендикулярно пласті 1,85 МПа, що на 130% краще, ніж при використанні класичного затверджувача хлориду амонію. Крім того, водопоглинання та товщинне набухання (10%) значно покращилися при використанні іонної рідини. Використання сечовино-гліюксалевої смоли [125], авторами [128] дозволило отримати міцність під час розтягу перпендикулярно пласті 0,8 Н/мм² для плит щільністю 800 кг/м³, яка збільшилася до 1,6 Н/мм² у випадку використання додатково 8% рMDI за сухим залишком.

Меламінова гліюксалева смола в поєднанні з 1% затверджувача на основі нітрату хрому призводить до збільшення міцності під час розтягу перпендикулярно пласті 0,28 Н/мм² [129] порівняно з 0,19 Н/мм², якщо

використовувався 3% звичайний затверджувач на основі сульфату амонію за питомого часу пресування 32 с/мм.

Короткий час пресування (11 с/мм) був описаний у патенті Детлефсена та ін. [130] з використанням етиленкарбаміду, зшитого глутаральдегідом, та додатково доданого карбаміду (15%). Була досягнута міцність під час розтягу перпендикулярно пласті (ІВ) 1,06 Н/мм². Зменшення питомого часу пресування до 9 с/мм призвело до значного зниження міцності під час розтягу перпендикулярно пласті (ІВ) до 0,5 Н/мм².

Сульцберг та Ма [37] також використовували етиленкарбамід, зшитий гліоксалем, але вони змогли досягти міцності ІВ лише 0,4 Н/мм², використовуючи тривалий час гарячого пресування 60 с/мм². В обох патентах повідомляється про помірні температури пресування 160 °С та приблизно 150 °С відповідно.

Деспре та ін. [131] оцінили смолу диметоксиетаналю карбаміду (DME) з 5% сульфату амонію як затверджувача. Смола карбамід- DME сама по собі не показала результатів (міцність ІВ 0,02 Н/мм²), але в поєднанні з додатковими 2% рMDI значення міцності ІВ було 0,7 Н/мм², проте з використанням високого питомого часу пресування 43 с/мм². Зменшення питомого часу пресування до 17 с/мм призвело до значення міцності ІВ 0,42 Н/мм². Подібні експерименти описали Проперці та ін. [132]. Вони порівняли меламіновий DME і DME карбаміду з гліоксаловою кислотою як зшиваючим агентом, який додатково поєднували з латексом та/або рMDI. Найвища міцність ІВ 0,55 Н/мм² була досягнута за питомого часу пресування 43 с/мм². За часу пресування до 20 с/мм², міцність ІВ була 0,47 Н/мм², але за використання карбаміду DME в поєднанні з рMDI.

Відалем та ін. [133] було досягнуто міцності ІВ 0,50–0,57 Н/мм² за питомого часу пресування 20 с/мм разом із набуханням по товщині 17–20% за допомогою люпинового борошна або соєвого борошна з

карбамідом і поліамідоамін-епіхлоргідрином (РАЕ) у співвідношенні 7:14:1.

У патенті Дікса та Борнера [134] меламін поєднували з розчином глікольальдегіду та гліцеральдегіду. За питомого часу пресування 22 с/мм, було досягнуто міцності ІВ 0,44 Н/мм². Зниження питомого часу пресування до 15 с/мм спричинило зниження ІВ до 0,3 Н/мм². Щоб підвищити економічну конкурентоспроможність, Бунзель та Джессі [135] зменшили витрату меламіну та замість нього збільшили кількість карбаміду. Спочатку меламін реагував з гліоксиловою кислотою, потім реагував з гліоксалем, а після цього додавали карбамід. Клей добре зарекомендував себе для виготовлення MDF, але не був успішним для СП (значення ІВ < 0,02 Н/мм²).

Двокомпонентний клей, що включав один компонент на основі меламіну, змішаний з описаною раніше смолою на основі меламіну та карбаміду, призвів до міцності ІВ 0,25 Н/мм² за витрати 12% сухого залишку клею. Автори в роботі [136] повідомили, що збільшення вмісту карбаміду спричинило зниження міцності та збільшило набухання за товщиною. Використавши однокомпонентний клей, що знову складався з меламіну (70%), карбаміду (30%), гліоксалової кислоти (70%) та гліоксалю (30%), їм вдалося знизити питомий час пресування до 10 с/мм, при цьому досягнувши значення ІВ 0,42 Н/мм². Однак, згадувалося про набухання по товщині (24 год) близько 60–70%.

Фраєм та Клауслі [137] було представлено 5-гідроксиметилфурфурол (ГМФ) як нетоксичний біологічний замітник формальдегіду, здатний реагувати з карбамідом, а також з фенолом. СП, виготовлені з відповідними аміно-клеями на основі ГМФ, мали міцність ІВ у діапазоні 0,3–0,55 Н/мм² за питомого часу пресування, який постійно оптимізується, в діапазоні 18–26 с/мм [138].

Необхідно зазначити загальну перевагу клеїв на амінооснові, що їх хімічний склад досить добре відомий і вимагає тільки певної адаптації

рецептури. Ще однією перевагою є доступність базових хімічних речовин карбаміду та меламіну, що має явні економічні переваги, особливо у випадку карбаміду. Виходячи з наявних даних, наведених у групі клеїв на амінооснові, дані патента Детлефсена та ін. [130], демонструють одне з найкращих поєднань міцності та короткого часу пресування, що добре відповідає результатам досліджень, проведених для сучасних клеїв з наднизьким викидом формальдегіду (ULEF). Оскільки в патенті повідомляється про досить помірну температуру пресування, передбачається, що можливе також подальше скорочення часу пресування. Наразі етиленкарбамід, а також глутаральдегід можна вважати досить дорогими порівняно з сучасними смолами, що виготовляються виключно на основі карбаміду та формальдегіду. З іншого боку, етиленкарбамід виготовляється на основі порівняно економічних та доступних базових матеріалів, що може підвищити економічну конкурентоспроможність, якщо можна буде застосувати великомасштабне виробництво. Можна очікувати, що зшивання карбаміду, етиленкарбаміду та глутаральдегіду призведе до термореактивної адгезії та властивостей СП, які вони мають на даний момент.

Систему Юнесі-Кордхейлі та Піцці [126 , 127] з використанням карбаміду та гліоксалу з іонним рідким каталізатором можна вважати досить повільною, виходячи з зазначених значень коефіцієнта пресування, але з огляду на високі механічні властивості, вдалося досягти значного скорочення часу пресування, водночас забезпечуючи відповідні механічні характеристики. Гліоксаль як найпростіший замісник формальдегіду комерційно доступний у значних кількостях. Позитивна дія іонної рідини, здається, чітко проявляється завдяки зменшенню енергії активації реакції затвердіння, що робить можливим зшивання. Наразі іонні рідини можна вважати дорогими, а їхня доступність може залежати від прямого запиту, але достатньо лише невеликих кількостей, лише від 1 до 3 мас.%, від твердих речовин смоли. Дуже багатообіцяючі результати також видно з

їхнього останнього підходу [128], де невеликі кількості рMDI ще більше покращили вже добре функціонуючу базову систему карбамід-гліоксаль подібно, як і підхід з іонними рідинами.

Використовуючи з'єднання шпону внапуск досліджено як адгезив розчин карбаміду та глутаральдегіду [139] у поєднанні з нано- Al_2O_3 . Пресування ламелей товщиною 5 мм за кімнатної температури протягом досить тривалих 30 хвилин призвело до досягнення значної 5,9 Н/мм² міцності на зсув .

3.2. Параметри стружкових плит на основі ізоціанатних клеїв

Клеї для деревини на основі ізоціанатів добре описані в літературі. Ранні огляди доступні з 1970-х років, написані Демпе та Ернстом [140 , 141], загальний огляд хімії можна знайти у Фрейзера [142] або у Піцці [5]. Оскільки клеї рMDI часто використовуються для виробництва OSB, на їхню частку припадає близько 75% [143] річного виробництва в Європі.

Галлахер [144] у 1982 році написав про можливості використання клеїв на основі ізоціанатів для стружкових плит і про клей на основі поліуретану та різних поліолів, під час застосування якого було досягнуто значення ІВ 1,2 Н/мм² за витрати менше 3%. Під час пресування прес нагрівали зверху до 125 °С та до 150 °С знизу, використовуючи досить тривалі цикли гарячого пресування від 63 с/мм до 100 с/мм та надзвичайно високу щільність від 1050 до 1350 кг/м³, що не дозволяє порівняти результати з іншими стружковими плитами.

Сьогодні клеї рMDI для виробництва плит в основному застосовуються без додаткового поліолу. Також можуть застосовуватися комбіновані системи, де рMDI використовується в середньому шарі, наприклад, для плит OSB, а клеї на основі формальдегіду використовуються для склеювання лицьових шарів, оскільки стружковий килим з рMDI прилипає до плит преса. Завдяки розробці ефективних

розділювальних агентів ця проблема більше не існує [5]. Необхідність застосування розділювальних агентів є додатковим фактором витрат. Також рMDI не забезпечує липкості, тому стружковий килим, обсмолений рMDI, не має цілісності, необхідної для певних виробничих процесів [142]. PMDI застосовується в поєднанні з КФС або ФФС у вигляді одно- або двокомпонентних систем, що окрім інших факторів, зменшує викиди формальдегіду цих дешевих клеїв [5].

Для промислового використання стружкових плит на основі чистого рMDI повідомляється про коефіцієнти пресування 5 с/мм або менше [5]. Ці низькі значення можна оцінити як швидкі порівняно з майже всіма іншими альтернативними клеями, але вони все ще вищі порівняно з тими, що повідомляються для швидких систем на основі UF, які можуть бути лише 3 с/мм. Однак, порівняно з іншими системами з наднизьким викидом формальдегіду (ULEF), це значення можна вважати відносно близьким до систем на основі формальдегіду.

Крім того рMDI також може бути придатним для склеювання альтернативної сільськогосподарської сировини замість деревини у виробництві СП [147], де традиційні КФ клеї демонстрували досить низькі показники, особливо щодо значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті або набухання по товщині. Використання частинок міскантусу за щільності плити 600 кг/м^3 та часі гарячого пресування 9 с/мм, витраті смоли рMDI 4 та 6% призвело до вражаючої міцності на розтяг перпендикулярно пласті $0,32\text{--}0,34 \text{ Н/мм}^2$.

Додавання домінуючої кількості інших сполук, таких як лігнін, танін або білок, не призводить до покращення характеристик плит. Вони для різних комбінацій компонентів з рMDI, дуже близькі [5 , 145, 153] до чистого рMDI без додавання інших компонентів.

У діапазоні вмісту рMDI нижче 2% [128, 132] в клейовій суміші компонент рMDI не впливає на склеювання, оскільки основний клей здатний працювати без додавання рMDI. Дані про вміст клею нижче 2%

чистого рMDI обмежені в літературі, незрозуміло, чи можна все ще знизити вміст смоли, зберігаючи властивості стружкових плит P3 [122]. Для промислового застосування рекомендується розподіл MDI від 2 до 4% для основного шару та 6–8% для поверхневого шару [4]. Інші аспекти пов'язані з вартістю та доступністю. Також треба враховувати деякі проблеми, що виникають через токсичність самого клею та безпеку експлуатації під час виробництва плит.

3.3. Параметри стружкових плит на основі лігнінних адгезивів

Філіппу та ін. [154] досягли найвищої міцності на розтяг перпендикулярно пласті $0,86 \text{ Н/мм}^2$, використовуючи тривалість пресування 32 с/мм, а також дуже добру вологостійкість у плит виготовлених з стружки активованої перекисом водню. Стружка була склеєна сумішшю, що складалася з 60% лігносульфонату амонію та 40% фурфурилового спирту з витратою лише 7% клейової речовини. Збільшення витрати клею, який складався з 70% лігносульфонату та 30% фурфурилового спирту з 3% до 11% спричинило зростання значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті з $0,48 \text{ Н/мм}^2$ до $0,96 \text{ Н/мм}^2$. Хлорид заліза та малеїнова кислота досліджувалися як каталізатори, але не показали позитивного ефекту. Без використання фурфурилового спирту міцність на розтяг перпендикулярно пласті знизилася до $0,32 \text{ Н/мм}^2$. Джонс та ін. [155] використовували подібну концепцію з азотною кислотою для попередньої обробки деревини, але виготовлені стружкові плити досягли значень міцності на розтяг перпендикулярно пласті лише $0,25\text{--}0,36 \text{ Н/мм}^2$.

У дослідженнях Ель-Мансурі та ін. [148 , 149] було досягнуто високої міцності СП на розтяг перпендикулярно пласті до $0,81 \text{ Н/мм}^2$, за тривалості пресування 32 с/мм, з використанням гліюксальованого низькомолекулярного лігносульфонату кальцію з рMDI за витрати 10% клею. За зниження тривалості пресування до 15 с/мм міцність на розтяг

перпендикулярно пласті все ще досягала $0,67 \text{ Н/мм}^2$ при співвідношенні гліюксальованого лігніну та 40% рMDI, що відповідало загалом 4% рMDI відносно сухої маси деревини. Цей клей також досягав значної міцності на розтяг перпендикулярно пласті приблизно $0,2 \text{ Н/мм}^2$ після 2 годин кип'ятіння плити у воді за тривалості пресування 32 с/мм. Це значення знизилося до $0,12 \text{ Н/мм}^2$ за тривалості пресування 15 с/мм. За витрати до 8% клею відносно сухої маси деревини плита досягала рівнів якості для зовнішніх робіт. За витрати 6% (що відповідає загалом 2,4% рMDI відносно сухої маси деревини) плити мали низькі значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті після кип'ятіння, але все ще значну на розтяг перпендикулярно пласті у сухому стані $0,49 \text{ Н/мм}^2$. Як подальший етап оптимізації було запропоновано збільшення температури гарячого пресування, яка для описаних експериментів становила лише $195 \text{ }^\circ\text{C}$. Виготовлені плити мали низьке значення перфорації 0,6 мг/100 г вмісту формальдегіду.

Використовуючи лігносульфонат кальцію (60%/40% рMDI, що відповідає 4% рMDI відносно сухої маси деревини) та коефіцієнт пресування 32 с/мм, Лей та ін. [150] досягли міцності на розтяг перпендикулярно пласті $0,46 \text{ Н/мм}^2$. Використовуючи суміш гліюксальованого лігносульфонату кальцію на додаток до мімозового таніну та рMDI (55%/20%/25%), було отримано значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті $0,36 \text{ Н/мм}^2$. Дещо вище значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті $0,55 \text{ Н/мм}^2$ було зазначено Амарал-Лабат та ін. [152] при використанні гліюксальованого крафт-лігніну, зшитого з рMDI (4% відносно сухої маси деревини), за тривалості пресування 32 с/мм. Як клейову суміш було застосовано гліюксальований крафт-лігнін, гліюксальоване соєве борошно та рMDI (50%/25%/25%; що відповідає 2,5% рMDI відносно сухої маси деревини), що дозволило досягти міцності на розтяг перпендикулярно пласті $0,38 \text{ Н/мм}^2$.

Загальною перевагою клеїв на основі лігніну є доступність лігніну як

відновлюваної ресурсної сировини, яку отримують після варіння целюлози. З доступних досліджень також можна зробити висновок, що клеї на основі лігніну підходять для виробництва СП лише в поєднанні з додатковим зшиваючим агентом, яким може бути pMDI або фурфуроловий спирт. Без використання таких зшиваючих агентів спостерігається різке зниження експлуатаційних характеристик плит. Для лігнінових клеїв, що використовують фурфуроловий спирт [154] як зшиваючий агент, було зазначено, що попередня окислювальна обробка деревинних частинок має вирішальне значення. Це новий і, отже, додатковий етап процесу, що, очевидно, призводить до додаткових витрат. Заявлені характеристики плит були оцінені як дуже хороші в сухих умовах, а також після обробки водою. Крім того, низькі показники витрати (3–11% від загальної кількості твердих речовин клею, що складаються, наприклад, з 70% лігносульфонатів, 30% фурфуролового спирту) призвели до прийнятної міцності в сухому стані. Тільки зазначену тривалість пресування можна кваліфікувати як відносно високу, але в дослідженнях не було докладено жодних зусиль для її зниження. З огляду на високі механічні властивості плит, видається логічним, що час гарячого пресування можна значно скоротити, можливо, за поєднання з деякими кислотами як прискорювачами. Так само, як і pMDI, фурфуроловий спирт можна класифікувати як токсичний компонент, який також підозрюється у спричиненні раку в чистому вигляді. Про можливі викиди із затверділих клейових систем нічого не повідомлялося.

3.4. Параметри стружкових плит на основі танінних клеїв

Піцці [11 , 82 , 156] та його колектив багато досліджували клеї на основі таніну. Автори стверджують, що тринілокситан (TN) не призводить до виділення формальдегіду. Згідно з їхнім поясненням, тринілокситан частково розкладається під час пресування плит, але коли плити охолоджуються після затвердіння клею, рівновага зміщується назад у бік

утворення тринілокситану. Будь-яка невелика кількість вільного формальдегіду затримується в тринілокситані і більше не повинна сприяти виділенню.

Екстракт соснового таніну з гліюксалем окремо або гліюксалем та триацетином [151] у різних співвідношеннях досяг міцності на розтяг 0,44 Н/мм² за тривалості пресування 32 с/мм². Міцність на розтяг можна було збільшити до 0,6 Н/мм², використовуючи гліюксаль разом з рMDI (2,5% від маси сухої деревини).

У патенті [159] описано використання таніну горіхів пекан та мімози з додатковим додаванням SiO₂, AlCl₃, H₃BO₃. Зазначено значення міцності на розтяг 0,55/0,48 Н/мм² за тривалості пресування 37,5 с /мм² і температури 185 °С. В інших дослідженнях вказано нижчі значення міцності на розтяг в діапазоні 0,16–0,4 Н/мм² за використання порівняно високих значень тривалості пресування 32–37,5 с/мм, які були досягнуті шляхом використання таніну сосни та мімози з фурфуріловим спиртом як клею [160]; або таніну морської сосни [161 , 162].

Порівняно з лігніном, з точки зору застосування у СП, помітні дві основні відмінності. Перша полягає в меншій доступності таніну, оскільки світовий обсяг виробництва таніну приблизно на порядок менший, ніж у лігніну. Друга пов'язана з різними властивостями таніну, які значною мірою залежать від його походження (виду та типу рослини), що використовується. Тільки танін серцевини горіхів пекану реагував досить швидко та мав задовільні адгезійні властивості, тоді як інші джерела таніну мали значно гірші властивості. Однак танін серцевини горіхів пекану зустрічається лише локально на південному сході США та має обмежену доступність.

На відміну від клеїв на основі лігніну, більшість клеїв на основі таніну не вимагають використання рMDI, оскільки відбувається автоконденсація таніну. Це може бути цікавим через низькі тривалості пресування лише 10 с/мм, за відповідності стандартним вимогам для

внутрішнього застосування [158]. Автосконденсований танін має обмежену стійкість до вологи.

3.5. Параметри стружкових плит на основі адгезивів з рослинного білка

Кайчан Лі з університету штату Орегон використав амінокислоти 3,4-дигідроксифенілаланіну (ДОФА), які містяться в мідіях, для розробки клеїв на основі соєвих білків [163]. Ці амінокислоти були прищеплені на недорогий та поширений соєвий білок, завдяки чому адгезивні властивості соєвого білка були покращені [164]. Окрім прищеплення ДОФА, до структури соєвого білка також можна додати інші фенольні гідроксильні функціональні групи [165]. Однак, при прищепленні ДОФА до сої утворюються прості ланцюги ДОФА на зовнішній стороні ланцюга, і «затвердіння» білка мідій у природі супроводжується ланцюгом ферментативних реакцій. Замість модифікації соєвого білка було введено синтетичні зшиваючі агенти. Було розроблено клей «SoyAd™» на основі сої, що складався з близько 87% соєвого білка та 13% поліамідної смоли для виготовлення фанери PureBond® внутрішнього використання [166, 167]. Однак через їхню високу в'язкість ці клеї не підходять для виробництва стружкових плит.

Клеї на основі рослинного білка, що безпосередньо використовуються для виробництва стружкових плит мають значні відмінності, особливо щодо часу пресування. Гу та Лі [169] досліджували деревинні частинки, покриті соєвим борошном (20% суспензія) та водою, які сушили протягом 1 години до досягнення 2% вмісту вологи, а потім змішували ці частинки з розчином поліетиленіміну (PEI)-малеїнового ангідриду-NaOH. За температури пресування 170 °C і тривалості пресування 16 с/мм було отримано міцність на розтяг перпендикулярно пласті приблизно 0,75 Н/мм². Зниження тривалості пресування до 12 с/мм² призвело до зниження міцності на розтяг перпендикулярно пласті

приблизно до $0,45 \text{ Н/мм}^2$. Найкраще значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті досягнуто майже $0,8 \text{ Н/мм}^2$ для СП щільністю 800 кг/м^3 або $0,6 \text{ Н/мм}^2$ для щільності 700 кг/м^3 .

Під час застосування гліюксальованого соєвого борошна з рMDI (4% відносно сухої деревної маси) [152] отримано високу міцність на розтяг перпендикулярно пласті $0,72\text{--}0,74 \text{ Н/мм}^2$ за тривалості гарячого пресування 32 с/мм^2 . Вказувалося про порівняно високу адгезійну в'язкість $1200\text{--}1760 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ для соєво-гліюксалевих розчинів, що містять 30% твердих речовин смоли. Додаванням таніну кількість рMDI можна зменшити до 3% без втрати міцності на розтяг перпендикулярно пласті. За малої тривалості пресування $9,4 \text{ с/мм}$ і використанні 3% рMDI все ще досягалася міцність на розтяг перпендикулярно пласті $0,47 \text{ Н/мм}^2$. Плити склеєні адгезивом зі знежиреного соєвого борошна та карбаміду [170] досягли міцності на розтяг перпендикулярно пласті $0,28 \text{ Н/мм}^2$ за тривалості пресування 32 с/мм . Після додавання таніну з плодів каштана та гліюксалу значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті збільшилося до $0,35 \text{ Н/мм}^2$.

У патенті Темза та ін. [171] використовувалася суміш ізольованого соєвого білка 61% та кількох добавок, таких як азотна кислота 9%, крафт-лігнін 4% , оксид кальцію 3,7%, бензоат натрію 3,7%, гептагідрат сульфату цинку 0,6%. Було досягнуто міцності плит щільністю $720\text{--}785 \text{ кг/м}^3$ на стиснення $0,59 \text{ Н/мм}^2$ за тривалості пресування 17 с/мм . Також цей адгезив містив 70% води, що вимагало сушіння частинок після нанесення клею. Враховуючи всі добавки, використовувався надзвичайно високий вміст твердих речовин клею – 18% для частинок лицьового шару та 23% для частинок середнього.

Хосраві та ін. [172 , 173] виготовляли стружкові плити з використанням 10% кількості в'язучого від сухої стружки, що складався або з ізоляту соєвого білка, або з пшеничного глютену за короткої тривалості пресування 10 с/мм . Встановлено, що використання дисперсії

клею є кращим за використання сухого білка, а також параметри приготування дисперсії вплинули на результати. Оскільки клеї мали досить низький вміст твердих речовин (10–22%), у деяких випадках знову було необхідним висушування покритих частинок. У найкращому випадку була досягнута міцність на стиск $0,52 \text{ Н/мм}^2$, але в поєднанні з високим водопоглинанням та набуханням по товщині (>50%).

Подібних результатів досягли Відал та ін. [133], використовуючи ізольований соєвий білок (SPI) з NaOH як єдиною добавкою. Вони досягли значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті $0,52 \text{ Н/мм}^2$ за тривалості пресування 42 с/мм. Спостерігалось надзвичайно високе набухання по товщині (збільшення товщини на 99%) після 24-годинного занурення у воду.

Чжан та ін. [174] описали у своєму патенті комбінацію соєвого борошна з кополімером стиролу та малеїнового ангідриду разом з триетаноламіном. Виготовлені ними стружкові плити досягли міцності на розтяг перпендикулярно пласті $0,4 \text{ Н/мм}^2$ за температури пресування $210 \text{ }^\circ\text{C}$ та тривалості пресування 40 с/мм.

В огляді Gui et al. [168] висока в'язкість смол та/або низький вміст твердих речовин, лише 28–40%, були визначені як основна проблема для цієї групи адгезивів у виробництві стружкових плит. Необхідна була додаткова технологічна операція – попереднє сушіння обсмолених частинок. Використання дисперсій є кращим [172 , 173], а також рекомендується розчин гідроксиду натрію як диспергувальний та денатуруючий агент [175].

3.6. Параметри стружкових плит на основі клеїв з тваринного білка

Кер та Сірх [176] використовували казеїн для виготовлення СП. Такі СП мали порівняно високе значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті – від $0,64$ до $0,85 \text{ Н/мм}^2$ разом з дуже низьким

набуханням по товщині, що становило лише 8–11% за тривалості пресування 22–38 с/мм.

Ван Хервейнен та ін. [177] досліджували чистий казеїнат, а також казеїнат, зшитий невеликою кількістю ферменту (трансглютамінази) при різних температурах. Використання великої тривалості пресування 52 с/мм за 110 °С призвело до значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті 0,68 Н/мм² без ферменту та 0,75 Н/мм² з використанням ферментів. За використання приблизно 10% вмісту клею набухання по товщині покращувалося або за допомогою високотемпературного затвердіння (чистий казеїн), або за допомогою ферментативного зшивання. Фермент ідеально зшиває білок за температури 50 °С. Додаткові смоли на основі казеїну [213] та водні полімер-ізоціанатні клеї для деревини, що містять ізолят сироваткового білка [211], потребували тривалого часу пресування.

Використовуючи термопластичні властивості (затвердіння за низької температури) кісткового клею (глютин) з кількістю 10 та 20%, виготовлені стружкові плити досягли міцності на розтяг перпендикулярно пласті 0,56 Н/мм² [178]. Було використано тривалий час пресування протягом ночі, який був обраний через необхідність охолодження плити.

3.7. Параметри стружкових плит на основі крохмальних клеїв

Використовуючи екстрагований природний та карбоксиметилмодифікований крохмаль стовбура олійної пальми як порошок, Селамат та ін. [179] досягли високої міцності на розтяг перпендикулярно пласті 1,0 та 1,3 Н/мм², але вони використовували надзвичайно довгу тривалість пресування 240 с/мм. Товщина набухання після 2 годин при цьому становила близько 70%.

Аміні та ін. [180] використовували суспензію кукурудзяного крохмалю, модифіковану глутаральдегідом, з довгою тривалістю пресування 240 с/мм. Значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті досягли 0,6–0,9 Н/мм² залежно від щільності плит, але значення набухання

по товщині становили 30–35% через 2 години. У патенті Ерікссона та ін. [181] було запропоновано клеї з використанням кукурудзяного крохмалю (10-20 мас. %) та розчину полівініламіну (0,8 мас. % від маси деревини). За тривалості пресування 30 с/мм і температури гарячого пресування 185 °С міцність на розтяг перпендикулярно пласті становила 0,6 Н/мм². Ті ж автори використовували кукурудзяний крохмаль (10% від маси деревини), але цього разу в поєднанні з розчином поліетиленіміну (PEI) (2,3% мас. від маси деревини) та коротким часом пресування 11 с/мм досягли міцності на розтяг перпендикулярно пласті лише 0,2 Н/мм².

Використовуючи коротший час пресування 21 с/мм, Тонді та ін. [182] досліджували комбінації кукурудзяного крохмалю, сахарози та таніну. Найкраще значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті 0,4 Н/мм² було отримано при використанні 53% крохмалю, 13% цукру та 33% таніну за щільності 750 кг/м³. Було висунуто гіпотезу про участь високореактивних похідних фурану, таких як 5-гідроксиметилфурфураль (HMF), гідроксиацетилфуран (HAF) та моно- та дигідроксидиметилфуранон (DDF) у реакціях затвердіння та зшивання.

Згідно досліджень Тонді та ін. [182] крохмаль сам по собі показав дуже погані результати і також при додаванні цукру до 30%. Лише додавання NaOH покращило властивості та ще більше, коли додавали танін.

3.8. Параметри стружкових плит на основі клеїв з цукрів

Клей на основі поєднання кукурудзяного сиропу, ізоціанату, поліолів та води, описана в патенті Капса та ін. [208], дозволила отримати СП з міцністю на розтяг перпендикулярно пласті 0,8 Н/мм² за короткого часу пресування 12 с/мм, незважаючи на низьку частку ізоціанату, що становить лише 0,7%. Джексон та ін. [183 , 184] запропонували у своїх патентах клеї, що тверднуть за високої температури, на основі лимонної кислоти, глюкози та джерела азоту. Для СП з низькою та середньою щільністю від

550 до 640 кг/м³, витратою смоли 12–14% (концентрація 50%) та температурою гарячого пресування 220 °С отримано міцність на розтяг перпендикулярно пласті 0,4–0,5 Н/мм² за високої тривалості пресування 50 с/мм. Скорочення тривалості пресування на 50% призвело до повної втрати міцності на розтяг перпендикулярно пласті [210]. Клеї були описані як термореактивні з утворенням меланоїдів.

Умемура та ін. [185] досліджували стружкові плити та визначили, що 25% лимонної кислоти та 75% сахарози у вигляді водного розчину з концентрацією 59 мас.% є оптимальним співвідношенням для клеїв, що використовуються для виробництва плит. Вони використовували ще більшу тривалість пресування 66 с/мм разом із вмістом смоли від 5 до 40% та порівняно високою щільністю 800 кг/м³. У випадку вищого вмісту смоли (30 та 40%) обсмолені частинки необхідно було висушити перед подальшим використанням. СП з 30% витратою смоли показали найвищі значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті 1,6 Н/мм², а також низьке набухання за товщиною, лише 12%. Зменшення вмісту клею до 10% призвело до значного зниження міцності на розтяг перпендикулярно пласті до 0,5 Н/мм². Плити також були виготовлені з частинок багаси солодкого сорго [187] з використанням 20% клеїв з різним співвідношенням сахарози та лимонної кислоти. Плити склеєні чистою лимонною кислотою досягли міцності на розтяг перпендикулярно пласті 0,9 Н/мм², а чистою сахарозою – 0,5 Н/мм². Найкращими сумішами були 10:90 та 15:85 лимонної кислоти до сахарози, плити з яких мали міцність на розтяг перпендикулярно пласті до 1,17 Н/мм² за тривалості пресування 67 с/мм. Необхідно зазначити, що після нанесення клею частинки довелося сушити за 80 °С протягом 12 годин. Аналогічним підходом Сантосо та ін. виготовили плити з листя ніпи. [196], які склеювали мальтодекстрином (олігомер глюкози) та лимонною кислотою.

На основі патенту Умемури [188], Чжао та Умемура [146] використовували танін з мімози та сахарозу в 40% розчині та вмістом

смоли від 10 до 40 мас.%. Через високий вміст води знову було необхідним повторне сушіння обсмолених частинок. Незалежно від вмісту клею було досягнуто значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті від 1 до 1,2 Н/мм² за допомогою високої тривалості пресування 66 с/мм, відносно тонких плит товщиною лише 9 мм та порівняно високої щільності 800 кг/м³. Підвищення температури пресування збільшило значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті до 1,5 Н/мм². Оптимальною пропорцією таніну до сахарози було визначено співвідношення 25/75. Пропуск операції сушіння обсмоленої стружки призвів до різкої втрати міцності на розтяг перпендикулярно пласті. Вища температура пресування та час затвердіння покращили властивості, тоді як скорочення часу пресування до 33,3 с/мм² призвело до різкого зниження міцності на розтяг перпендикулярно пласті до значення 0,5 Н/мм² за використання 40% концентрації смоли [189].

Термічним аналізом було виявлено, що реакції відбуваються переважно за температури вище 200 °С, і було припущено, що може відбуватися утворення 5-гідроксиметилфурфуралу (НMF) із сахарози під дією тепла [146] та кислотності. Подальше покращення властивостей відбулося внаслідок додавання лимонної кислоти до вищезгаданої суміші таніну та сахарози, що призвело до значного зниження температури реакції та меншого набухання по товщині [190]. Таким чином, вже за нижчої температури гарячого пресування було досягнуто значно кращих значень міцності на розтяг перпендикулярно пласті та набухання по товщині, з покращеними значеннями для обох параметрів як при додаванні більшої кількості лимонної кислоти, так і при вищій температурі пресування.

3.9. Параметри стружкових плит на основі клеїв з рослинних олій

Акриловану епоксидовану соєву олію з акриловою кислотою [191] змішували з гідрохіноном та 1,4-діазобіцикло[2.2.2]октаном, які діяли як інгібітор вільних радикалів та каталізатор відповідно. Відносно тривалий час пресування 48–62 с/мм за 200 °С призвів до міцності на розтяг

перпендикулярно пласті залежно від часу пресування від 0,47 до 0,55 Н/мм² з використанням частинок пшеничної соломи. Клей можна охарактеризувати як порівняно складний, але він перевершував стандартні карбамідоформальдегідні смоли за значенням міцності на розтяг перпендикулярно пласті та набуханням по товщині, що пояснюється високою сумісністю клею з використаними частинками пшеничної соломи. Таким чином, його можна розглядати як певну альтернативу, коли необхідно використовувати спеціальні (не деревні) частинки.

3.10. Параметри стружкових плит на основі інших клеїв

Філіппу та ін. [154] запропонували попередньо активовані перекисом водню деревинні частинки та склеювати їх фурфуріловим спиртом з витратою клею 7%. Використання лише фурфурілового спирту як клею призвело до значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті 0,71 Н/мм² та набухання по товщині в холодній воді 26% (24 год). Набухання значно зменшилося приблизно до 10%, коли фурфуріловий спирт поєднували з деякими кількостями лігносульфонату. Джонс [153] також запропонував клеї на основі фурфурілового спирту, які застосовували лише в поєднанні з клеєм на основі ізоціанату.

Аміні та ін. [192] використовували целюлозні нанофібрили (CNF) для виробництва стружкових плит. Була досягнута міцність на розтяг перпендикулярно пласті 0,45 Н/мм² за використання 85% деревинних частинок та 15% CNF за тривалості пресування 84 с/мм. При використанні додатково 3% PAE як зшиваючого агента механічні властивості значно покращилися.

Ковалуком та Фучеком [193] було використано клей на основі полівінілацетату (PVAc) для виробництва стружкових плит. Клей потрібно було розбавляти водою до концентрації 26%, щоб зменшити його надзвичайно високу в'язкість. Зазначалося, що плити мали міцність на розтяг перпендикулярно пласті 0,27 Н/мм² за близьких до промислових.

PVAc можна вважати досить дорогим. Висока в'язкість смоли може спричинити технологічні проблеми через значну кількість води, необхідну для розведення клею. З іншого боку, хімічне затвердіння не відбувається, а клей твердне шляхом висихання. Також плити можуть мати зовсім інші властивості через термопластичну характеру клею.

Амазіо та ін. [194] виготовляли СП з акрилової смоли (багатофункціональний метакриловий мономер, етоксильований бісфенолу А диметакрилат). За великої тривалості пресування приблизно 40–50 с/мм, температури пресування 180 °С і витрати смоли 10 мас.% було досягнуто міцності на розтяг перпендикулярно пласті 0,47–0,56 Н/мм² і набухання товщиною в діапазоні 20%, які були вищими, ніж у еталонного КФ клею. Автори зазначили, що клей здатний швидко затвердіти в присутності пероксидів.

Лимонну кислоту як в'язучу речовину використовували для виробництва плит із частинками жому солодкого сорго [187, 212]. За використання 20% лимонної кислоти і тривалості пресування 67 с/мм плити досягли значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті 0,9 Н/мм². Стружкові плити на основі бамбука [186, 195] були виготовлені за тривалості пресування 85 с/мм з вмістом лимонної кислоти 15% та 30%. Міцність на розтяг перпендикулярно пласті коливалася від 0,35 до майже 0,6 Н/мм², разом із дуже низьким набуханням по товщині (2–9%) залежно від типу частинок та вмісту смоли. Автори вважають, що карбоксильні групи лимонної кислоти були пов'язані ефірними зв'язками з гідроксильними групами бамбука. Використання крохмалю як добавки до лимонної кислоти дозволило досягти значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті до 1,3 Н/мм² [195]. СП з листя ніпи склеєні чистою лимонною кислотою досягли міцності на розтяг перпендикулярно пласті 0,35 Н/мм² за тривалості пресування 60 с/мм [196]. У всіх дослідженнях частинки довелося повторно висушувати перед гарячим пресуванням, щоб зменшити вміст вологи.

СП можуть бути виготовлені без використання додаткового клею. Тоді може знадобитися попередня модифікація частинок, як, наприклад, Сухасман та ін. [197 , 198] окислили лігноцелюлозні частинки перекисом водню та сульфатом заліза (II). Вони досягли значень міцності на розтяг перпендикулярно пласті до $0,49 \text{ Н/мм}^2$ за значної тривалості пресування – понад 100 с/мм. Хашим та ін. [320] використовували біомасу олійної пальми як сировину для частинок і досягли достатніх значень міцності на розтяг перпендикулярно пласті, проте за тривалості пресування понад 800 с/мм. Також використовувалися льон, джут, кенаф, кокосова стружка, багаса або інші матеріали [199].

3.11. Параметри стружкових плит на основі термопластичних полімерів

Арлборн та ін. [209] виготовляли СП з термопластичних полімерів. Екструдовані плити на основі малеатованого поліетилену мали міцність на розтяг перпендикулярно пласті понад $2,0 \text{ Н/мм}^2$, тоді як неекструдовані до $1,2 \text{ Н/мм}^2$. Витрата полімеру до деревини була значною (2:8), разом з високою тривалістю пресування 70 с/мм.

Лі та ін. [200] змішували частинки дикого жита повзучого з 20% поліетилену високої щільності (HDPE) та 2,8% полімерного метилендінілдіізоціанату (pMDI) для виробництва стружкових плит. Щоб забезпечити достатній час для плавлення, HDPE тривалість пресування становила 92 с/мм, що призвело до високої міцності на розтяг перпендикулярно пласті $0,89 \text{ Н/мм}^2$. Ідріс та ін. [201] використовували перероблений поліетилен низької щільності (LDPE) для склеювання стружкових плит з кавунових шкірок. Витрата LDPE становила до 70 мас.%. Найкращі значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті $0,58 \text{ Н/мм}^2$ були досягнуті за витрати 60% LDPE. При 30% LDPE плита мала помірну міцність на розтяг перпендикулярно пласті $0,35 \text{ Н/мм}^2$. Хунг та Ву [202] виготовляли деревиннопластиковий композит методом плоского

пресування подібно до виробництва СП. Естерифіковані бамбукові частинки були поєднані з HDPE за допомогою циклу пресування, що складався з нагрівання протягом 40 с/мм (200 °C) та подальшого охолодження протягом 60 с/мм для досягнення температури плити 25 °C. Плити з вмістом 20% HDPE мали міцність на розтяг перпендикулярно пласті 0,3 Н/мм², яка була збільшена до 2 Н/мм² за вмісту 40% HDPE і порівняно високої щільності 800–890 кг/м³. Значне збільшення міцності на розтяг перпендикулярно пласті було за використання ацетильованої деревини, що покращило міжфазну адгезію деревини до HDPE.

Полістирол (концентрацією 35%) в поєднанні з pMDI (3%) як реакційноздатним компонентом був використаний Сюй та ін. [203]. Цей клей є комбінацією двох в'язучих речовин, оскільки дуже мало ймовірно, що HDPE або полістирол реагуватимуть з pMDI. Виготовлені плити за тривалості пресування 38 с/мм і температури пресування 190 °C досягли міцності на розтяг перпендикулярно пласті 0,78 Н/мм². Також були виготовлені деякі види плит на основі частинок з використанням поліетилентерефталату (ПЕТ), пінополістиролу (EPS) або поліетилену (PE) [204]. Найкращих результатів було досягнуто при використанні 50% деревини та 50% EPS, попередньо розчиненого в бензині.

Композити з використанням плоского пресування, були отримані Ву та ін. [205] з використанням частинок бамбука та подрібнених гранул PLA у співвідношенні 1:1 за вагою. Вони виявили підвищену кристалічність частинок PLA всередині плити разом з високими значеннями міцності на розтяг перпендикулярно пласті (до 2 Н/мм²) для вищих температур пресування. Швидкість охолодження не впливала на механічні властивості (цикл пресування 60 с/мм нагрівання, охолодження 21 с/мм, прогнозована щільність 780 кг/м³).

Щодо конкурентоспроможності СП, виготовлених з термопластичних полімерів, досягнуті значення міцності на розтяг перпендикулярно пласті є достатніми. Але загальні властивості плит

суттєво відрізнятимуться від сучасних стандартних СП, особливо коли важливою є повзучість, наприклад, у кліматичних районах з високими температурами та вологістю. Також, враховуючи велику кількість доданого полімеру (в діапазоні 20–70%), отримані плити можна порівняти швидше з деякими деревинно-пластиковими композитами, ніж з СП. Ця висока кількість полімерів також значною мірою вплине на ціну плит. Враховуючи значну тривалість пресування, властивості та склад матеріалу цих плит все ще відіграють незначну роль. Тривалий вплив високої температури може призвести до зміни кольору та деструкції зовнішнього шару. У промисловому безперервному пресі, оснащеному потужною секцією охолодження, передбачається, що цей час може бути значно меншим.

З вищезазначених обмежень можна зробити висновок, що термопластичні полімери можуть бути застосовні лише для дуже тонких СП або зовнішніх шарів. Впровадження термопластичних полімерів може змінити властивості продукту та збільшити необхідність введення секції охолодження після гарячого пресування.

3.12. Висновки

1. Загальними перевагами клеїв на амінооснові є добре відомий їх хімічний склад, доступність базових хімічних речовин карбаміду та меламіну, що має явні економічні переваги, вони демонструють одне з найкращих поєднань міцності та короткого часу пресування.

2. pMDI може бути придатним для склеювання альтернативної сільськогосподарської сировини замість деревини у виробництві СП, де традиційні КФ клеї демонстрували досить низькі міцнісні показники. pMDI з вмістом нижче 2% в клейовій суміші не впливає на склеювання, оскільки основний клей здатний склеювати без додавання pMDI. Треба враховувати деякі проблеми, що виникають через токсичність самого клею та безпеку експлуатації під час виробництва плит.

3. Перевагою клеїв на основі лігніну є доступність лігніну як відновлюваної ресурсної сировини, яку отримують після варіння целюлози. Клеї на основі лігніну підходять для виробництва СП лише в поєднанні з додатковим зшиваючим агентом, яким може бути рMDI або фурфуроловий спирт. Без використання таких зшиваючих агентів спостерігається різке зниження експлуатаційних характеристик плит.

4. Більшість клеїв на основі таніну не вимагають використання рMDI, оскільки відбувається автоконденсація таніну. Однак, доступність таніну є обмеженою, оскільки світовий обсяг виробництва таніну приблизно на порядок менший, ніж у лігніну. А також танін має різні властивості, які значною мірою залежать від його походження. Тільки танін серцевини горіхів пекану реагував досить швидко та мав задовільні адгезійні властивості. А він має обмежену доступність.

5. Клеї на основі рослинного білка мають високу в'язкість або низький вміст твердих речовин, лише 28–40%, що є основною проблемою для цієї групи адгезивів у виробництві стружкових плит. Необхідна додаткова технологічна операція – попереднє сушіння обсмолених частинок.

6. Клеї на основі казеїну та ізолят сироваткового білка потребують тривалого часу пресування. Термопластичні властивості кісткового клею вимагають охолодження плити.

7. Крохмальний клей сам по собі та при додаванні цукру до 30% мав низькі показники міцності склеювання. Лише додавання NaOH покращило властивості плит і ще більше, коли додавався танін.

8. Клеї на основі цукрів застосовують з лимонною кислотою. Оптимальним співвідношенням є 25% лимонної кислоти та 75% сахарози у вигляді водного розчину з концентрацією 59 мас.%. Реакції відбуваються переважно за температури вище 200 °C, та необхідна операція сушіння обсмоленої стружки.

9. Клеї на основі рослинних олій рецептурно складні, але за основними фізико-механічними властивостями плит перевершують стандартні карбамідоформальдегідні смоли. Ефективні для склеювання альтернативної недеревинної сировини.

10. Термопластичні полімери достатньо міцно склеюють стружку. Але загальні властивості плит суттєво відрізнятимуться від стандартних СП, особливо коли важливою є повзучість, наприклад, у кліматичних районах з високими температурами та вологістю. Через необхідність охолодження придатні для дуже тонких СП або зовнішніх шарів.

РОЗДІЛ 4

ПРОБЛЕМИ ВПРОВАДЖЕННЯ БЕЗФОРМАЛЬДЕГІДНИХ АДГЕЗИВІВ

У своєму огляді Піцці [11] визначив чотири широкі класи проблем, пов'язаних з впровадженням біoadгезивних систем. Ймовірно, ці проблеми існують для всіх нових типів адгезивів, незалежно від того, чи базуються вони на синтетичному чи біoadгезивному первинному матеріалі. Ці проблеми полягають у наступному:

- пов'язані з їхньою ефективністю та застосуванням у порівнянні з існуючими клеями,
- проблеми, пов'язані з їхньою вартістю порівняно з вартістю сучасних еталонних клеїв,
- проблеми, пов'язані з постачанням сировини, і останнє, але не менш важливе
- проблеми, пов'язані з опором їхньому впровадженню.

У виробництві стружкових плит вирішальну роль має не лише вартість самого клею, але й загальна вартість виробництва кінцевого продукту, яким у даному випадку є стружкова плита. На рис. 4.1 наведено структуру витрат середнього європейського заводу з виробництва СП товщиною 16 мм, щільністю 630 кг/м³, класу емісії формальдегіду E1 із загальною річною виробничою потужністю 540 000 м³ [206] і сценарії витрат для трьох промислово використовуваних наразі та однієї промислово доступної наднизькоемісійної системи (на основі амінокислот) та їх цільові класи викидів.

Рис. 4.1 лише візуалізує різкий вплив невеликих змін вартості клею, їх відносної необхідної кількості та часу пресування на загальну вартість продукції. Можна вважати, що деякі параметри, такі як вартість деревини або енергоносії, мають досить фіксований внесок у загальну вартість плити та лише незначно реагують на зміни клеїв. Інші, такі як

вартість смоли, безпосередньо змінюються зі зміною сировини для смоли та умов від приготування адгезиву до обсмолення стружки. Витрати, такі як загальна амортизація або інші витрати, стають відносно високими, коли змінюється загальна річна продуктивність заводу, що відбувається, коли коефіцієнт пресування доводиться змінювати в результаті застосованої технології клею.

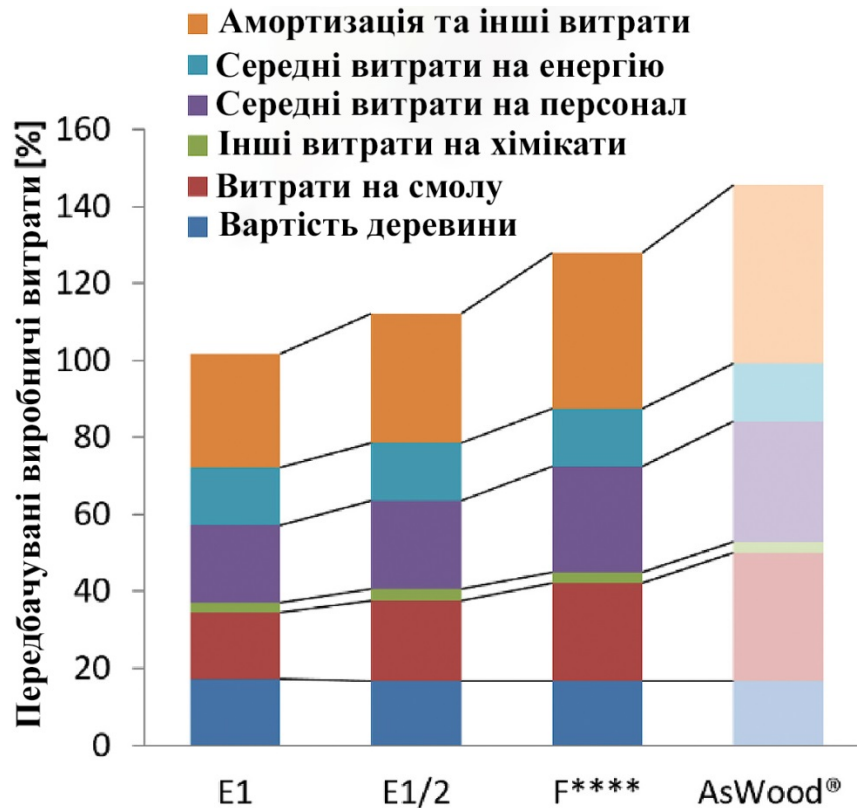


Рис. 4.1 – Орієнтовна вартість виробництва СП товщиною 16 мм, склеєної клейовими системами різного класу викидів.

З графіка на рис. 4.1 видно, що нижчі класи викидів (значення, надані виробниками клею), як правило, значно збільшують загальну вартість СП. Внесок клею в загальну вартість продукції, зазначений тут, добре відповідає значенням, наведеним у літературі [4]. Іншим основним параметром, що впливає на витрати, є продуктивність заводу. Змінивши тривалість пресування з 3,5 с/мм для стандартної СП E1 на передбачувані 5,4 с/мм для системи з наднизьким рівнем викидів, загальна продуктивність заводу знизиться приблизно на 35% від початкових 540

тис. м³. Ця, на перший погляд, невелика зміна швидкості обробки значно збільшує відносну амортизацію та інші витрати. Тому законодавчо вимушені зміни клеїв призведуть до різких втрат і, ймовірно, до дефіциту виробничих потужностей, оскільки на сьогоднішній день жодна з клейових систем на основі з виділенням формальдегіду (ULEF) або без формальдегіду не здатні конкурувати з часом пресування клеїв на основі карбамідоформальдегіду.

Проблеми щодо постачання клеїв вимагають врахування масштабів виробництва СП. Виходячи з передбачуваної середньої щільності 650 кг/м³, у світі виробляється приблизно 55 млн тонн СП [207]. Для витрати клею від 10 до 14% від сухої деревини потрібно близько 5–7 млн тонн стандартних клеїв. Очевидно, що виробництва альтернативних клеїв повинні бути здатними справлятися з відповідними кількостями. Крім цього альтернативні клеї у необхідних обсягах на даний час недоступні.

ВИСНОВКИ

За результатами аналізу технологічні властивості кількох безформальдегідних клеїв є відносно близькими до домінуючих на даний момент клеїв на амінооснові. Для забезпечення справедливого порівняння, поточна система ULEF, яка характеризується викидом формальдегіду на рівні натуральної деревини або нижче, повинна бути поточним еталоном для оцінки нових безформальдегідних альтернатив.

1. рMDI можна вважати найочевиднішим кандидатом на клей без формальдегіду. Цей висновок підтверджується тим фактом, що ця система вже використовується в промисловості не лише для виробництва OSB, але й у виробництві СП, хоча й у порівняно невеликих обсягах (у Європі 1% від загального обсягу виробництва). Порівняно зі стандартними клеями на амінооснові для рMDI знадобиться певна модифікація обладнання у виробничому процесі. У будь-якому випадку, клей рMDI приблизно в 5-10 разів дорожчий за сухим залишком порівняно з КФ клеєм Е1. Через малу кількість постачальників безперервне постачання рMDI є додатковою невизначеністю. рMDI може застосовуватися з порівняно низькими витратами, лише 2–4% для основного шару та 6–8% для зовнішніх шарів [4], тоді для як КФС витрати значно вищі. Тривалість пресування може бути від 5 с/мм, що позитивно впливає як на відносну вартість продукції, так і на виробничу потужність.

2. Клеї на основі амінокислот наразі застосовується найбільше та мають багато переваг. Зокрема, промислова доступність і низька вартість карбаміду або меламіну.

Було запропоновано низку альтернатив, але промислове впровадження досі відсутнє.

Етиленкарбамід, зшитий глутаральдегідом, у лабораторних умовах продемонстрував конкурентні значення тривалості пресування разом із задовільними значеннями міцності на розтяг перпендикулярно пласті

[130]. Однак, ціни на обидва базових компоненти значно вищі порівняно з карбамідом і формальдегідом. Те саме стосується клею на основі меламіну, карбаміду, гліоксилової кислоти та гліоксалу [136]. Поєднання карбамід-гліоксалу з невеликою кількістю рMDI [128] дозволило отримати плити з високою міцністю на розтяг перпендикулярно пласті, що вказує на потенціал для подальших досліджень щодо зменшення тривалості пресування.

3. У клеях на основі лігніну додатково до лігніну додавався рMDI в кількостях, що використовуються в клеях тільки з рMDI. Тому, дуже сумнівно, що лігнін суттєво сприяє адгезії та є лише додатковим фактором витрат, що збільшує загальну ціну клею.

4. У клеях на основі танінів позитивні результати (достатню міцність і відносно коротку тривалість пресування 14–15 с/мм) отримано з таніну квебрахо разом із три(гідроксиметил)нітрометаном з додатковим діоксидом кремнію [157]. Однак доступність вибраного таніну може бути достатньою лише для обмеженого регіону (Південна Америка). Крім того, є дискусійними викиди формальдегіду, хоча автори досліджень стверджують, що клей не є джерелом викидів формальдегіду.

5. Соєве борошно разом зі зшиваючим агентом, таким як поліамідоамін-епіхлоргідрин (PAE) або з PEI-малеїновим ангідридом та NaOH, вважаються швидкотвердіючими клеями на основі білка [169]. Однак, під час використання таких клеїв з ними вводиться велика кількість вологи, що є серйозною проблемою. Потрібне додаткове сушіння обсмоленої стружки або інші рішення для зменшення високої в'язкості суспензії.

6. З групи тваринних білків відносно хороші результати мали плити з казеїном [84]. Однак, тривалість пресування була порівняно значною, вартість клею високою та казеїн не достатньо доступний.

7. Клеї на основі крохмалю в основному не відповідають вимогам щодо тривалості пресування. Значення або занадто малі, або зовеликі.

8. Для полісахаридів рослинного походження доступні клеї з інших галузей промисловості, які забезпечують достатню продуктивність виготовлення плит. Однак високі температури реакції вимагають часу пресування на порядок вищого, ніж встановлено.

9. Термопластичні полімери з температурами плавлення значно вище 115 °С також не підходять через порівняно тривалий час нагрівання.

10. Законодавчо вимушені зміни клеїв призведуть до різких втрат і до дефіциту виробничих потужностей, оскільки на сьогоднішній день жодна з клейових систем з ультранизьким виділенням формальдегіду (ULEF) або без формальдегіду не здатні конкурувати з часом пресування клеїв на основі карбамідоформальдегіду.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Eastin I., Brose I., Maplesden F., Novoselov I. Forest products: annual market review 2014-2015. F.A.O. UNECE. Ed., Chapter 7: *Wood-based panels*. 2015.
2. Lüdtker J. Entwicklung und Evaluierung eines Konzepts für die kontinuierliche Herstellung von Leichtbauplatten mit polymerbasiertem Kern und Holzwerkstoffdecklagen, Fachbereich Biologie der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften. Universität Hamburg, Hamburg. 2011.
3. Richter K., Weinkötz S. Holzklebstoffe und -bindemittel – trends und Herausforderungen aus Sicht der Grundlagen- und Industrieforschung, Kleben von Holz und Holzwerkstoffen, 3. Kooperationsforum, Bayern Innovativ, Würzburg, Germany. 2017
4. Thoemen H., Irle M., Sernek M.. Eds.. Wood-based panels - an introduction for specialists, *Brunel University Press*, London, 2010.
5. Pizzi A. Synthetic adhesives for wood panels: chemistry and technology - a critical review. *Rev. Adhes. Adhes.*, 2. 2014, pp. 85-126
6. Frihart C.R. Introduction to special issue, wood adhesives: past, present, and future. *For Prod J*, 65. 2015, pp. 4-8
7. Dunky M., Niemz P. Holzwerkstoffe und Leime: technologie und Einflussfaktoren. Springer Berlin Heidelberg. 2002.
8. Whitfield R. M., Brown F.C., Low R. Socio-economic benefits of formaldehyde to the European Union. EU 25 and Norway. *Global Insight*, Lexington, MA. 2007.
9. Zeppenfeld G., Grunwald D. Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie. DRW-Verlag. 2005.
10. Diem H., Matthias G., Wagner R.A. Amino resins, ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2010.

11. Pizzi A. Bioadhesives for wood and fibres. *Rev. Adhes. Adhes.*, 1. 2013, pp. 88-113
12. Roffael E. Formaldehyde release from wood-based panels—a review. *Holz Roh. Werkst.*, 47. 1989, pp. 41-45
13. Roffael E., Kraft R., Behen C. Formaldehydabgabe von Holzwerkstoffen von gestern nach übermorgen, Teil 1. *Holztechnologie*, 49. 2008, pp. 48-52
14. Salthammer T., Mentese S., Marutzky R. Formaldehyde in the indoor environment. *Chem Rev*, 110. 2010, pp. 2536-2572
15. Gann M. Emissionsarme Harze für technische Anwendung, Teil 1: aktuelle Entwicklung bei Formaldehydemissionstandards. *IBO Magazin*, 3. 2009, pp. 26-29
16. Hauptmann M., Lubin J.H., Stewart P.A., Hayes R.B., Blair A. Mortality from solid cancers among workers in formaldehyde industries. *Am J Epidemiol*, 159. 2004
17. Hemmilä V., Adamopoulos S., Karlsson O., Kumar A. Development of sustainable bio-adhesives for engineered wood panels—A Review. *RSC Adv*, 7. 2017, pp. 38604-38630
18. Salem M.Z.M., Böhm M. Understanding of formaldehyde emissions from solid wood: an overview. *Bioresources*, 8. 2013, pp. 4775-4790
19. Park B.-D., Causin V. Crystallinity and domain size of cured urea-formaldehyde resin adhesives with different formaldehyde/urea mole ratios. *Eur Polym J*, 49. 2013, pp. 532-537
20. Wolcott J.J., Motter W.K., Daisy N.K., Tenhaeff S.C., Detlefsen W.D. Investigation of variables affecting hot-press formaldehyde and methanol emissions during laboratory production of urea-formaldehyde-bonded particleboard. *For Prod J*, 46. 1996, pp. 62-68
21. Petersen H., Wittmann O., Eisele W., Reuther W. Investigations on formaldehyde liberation during manufacture of particleboard with urea formaldehyde adhesives. *Holz Roh. Werkst.*, 30. 1972, pp. 429-435

22. Myers G.E. Mechanisms of formaldehyde release from bonded wood products, Formaldehyde Release from Wood Products. *American Chemical Society*. 1986, pp. 87-106
23. Wan G., Frazier C.E. Lignin acidolysis predicts formaldehyde generation in pine wood. *ACS Sustainable Chem Eng*, 5. 2017, pp. 4830-4836
24. Tasooji M., Wan G., Lewis G., Wise H., Frazier C.E. Biogenic formaldehyde: content and heat generation in the wood of three tree species. *ACS Sustainable Chem Eng*, 5. 2017, pp. 4243-4248
25. Schafer M., Roffael E. On the formaldehyde release of wood. *Holz Roh. Werkst.*, 58. 2000, pp. 259-264
26. Himmel S., Irle M., Legrand G., Perez R., Mai C. Effects of recovered wood on the formaldehyde release of particleboards. *Holzforschung*, 68. 2014, pp. 669-678
27. Ferdosian F., Pan Z., Gao G., Zhao B. Bio-based adhesives and evaluation for wood composites application. *Polymers*, 9. 2017, p. 70
28. Gomez-Bueso J., Haupt R. Wood composite adhesives. L. Pilato. Ed., Phenolic resins: a century of progress, Springer Verlag, Heidelberg. 2010
29. Hesse W., Lang J. Phenolic resins, ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2011
30. California Code of Regulation §93120, Airborne toxic control measure to reduce formaldehyde emissions from composite wood products.
31. EN_923. Adhesives - terms and definitions. European Committee for Standardization. 2016
32. Jones R.G., Wilks E.S., Val Metanomski W., Kahovec J., Hess M., Stepto R., *et al.* Compendium of polymer terminology and nomenclature: IUPAC Recommendations 2008. Royal society of Chemistry, Cambridge, UK. 2009.
33. Kohlpaintner C., Schulte M., Falbe J., Lappe P., Weber J., Frey G.D. Aldehydes, araliphatic, ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2000

34. Mattioda G., Blanc A., Glyoxal. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. 2000
35. Whipple E.B. Structure of glyoxal in water. *J Am Chem Soc*, 92. 1970, pp. 7183-7186
36. Engineers N.B.o.C. The complete book on adhesives, glues & resins technology. NIIR Project Consultancy Services. 2007
37. Sulzberg T., Ma C. Adhesive system for particleboard manufacture. 1983
38. Groning C., Therre J., Kaibel G., Ebel K. Preparation of glyoxal monoacetals. US 6013842 A. 2000
39. Boonen J.J.C.J., Boesten W.H.J., Kierkels R.H.M., Janssen M.M.M., Van Benthem R.A.T.M. Process for the preparation of a hydroxy-aromatic resin: hydroxy-aromatic resin, and modification thereof. 2009
40. Migneault, Dartiguenave C., Bertrand M.J., Waldron K.C. Glutaraldehyde: behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme crosslinking. *Biotechniques*, 37. 2004, pp. 790-806
41. Yang C.Q., Wei W., McIlwaine D.B. Evaluating glutaraldehyde as a nonformaldehyde durable press finishing agent for cotton fabrics. *Textil Res J*, 70. 2000, pp. 230-236
42. Rebsdats S., Mayer D. Ethylene glycol, ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. 2000
43. Gehrler E.D., Harder W.D., Ebel K.D., Melder J.P.D., Teles J.H.D. Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kondensationsprodukten des Formaldehyds. 1996
44. Stepanski H., Leimenstoll M. Polyurethan-klebstoffe. *Springer Vieweg*. 2016
45. Rowell R.M. Ed., Handbook of wood chemistry and wood composites. 2013, pp. 215-278
46. Arpe H.-J. Industrial organic chemistry. 5 ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2010

47. Lichtenthaler F.W. Carbohydrates as organic raw materials, ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. 2000
48. Dunky M., Pizzl A. Wood adhesives. M.C.V. Pocius. Ed., Adhesion science and engineering, Elsevier Science B.V., Amsterdam. 2002, pp. 1039-1103
49. Deppe H.J., Ernst K. Taschenbuch der Spanplattentechnik. *DRW-Verlag*. 2000
50. Adam, Avar G., Blankenheim H., Friederichs W., Giersig M., Weigand E., *et al.* Polyurethanes, ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. 2000
51. Grøstad K., Pedersen A. Emulsion polymer isocyanates as wood adhesive: a review *J Adhes Sci Technol*, 24. 2010, pp. 1357-1381
52. Pizzi A., Mittal K.L.. Eds., Handbook of adhesive technology, revised and expanded, CRC Press. 2003
53. Kamm B., Gruber P.R., Kamm M. Biorefineries - industrial processes and products, ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. 2000
54. Schenck F.W. Glucose and glucose-containing syrups, ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. 2000
55. Green M.M., Wittcoff H.A. Organic chemistry principles and industrial practice. *Wiley-VCH Verlag GmbH*. 2006
56. G. Machado, S. Leon, F. Santos, R. Lourega, J. Dullius, M.E. Mollmann, *et al.* Literature review on furfural production from lignocellulosic biomass. *Nat Resour*, 7. 2016, pp. 115-129
57. Hoydonckx H.E., van Rhijn W.M., van Rhijn W., de Vos D.E., Jacobs P.A. Furfural and derivatives, ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. 2000

58. Kuster B.F.M., H.M.F. 5-Hydroxymethylfurfural. A review focussing on its manufacture. *Starch Staerke*, 42. 1990, pp. 314-321
59. Reinhardt G.A., Paulsch D., Keller H. Biobased glycerol – a new feedstock for chemical industry? *Chem Ing Tech*, 85. 2013, pp. 313-317
60. Auhorn W.J. Paper and board, 3. Chemical additives, ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. 2000
61. Espy H.H. The mechanism of wet-strength development in paper: a review. *Tappi J.* 1995
62. Obokata T., Yanagisawa M., Isogai A. Characterization of polyamideamine-epichlorohydrin. PAE resin: roles of azetidinium groups and molecular mass of PAE in wet strength development of paper prepared with PAE. *J Appl Polym Sci*, 97. 2005, pp. 2249-2255
63. Eder J.S. Polyamidoamine epichlorohydrin-based papers : mechanisms of wet strength development and paper repulping. Laboratoire Génie des procédés papetiers, Université de Grenoble. 2012
64. Lindström T., Wagberg L., Larsson T. On the nature of joint strength in paper – a review of dry and wet strengthresins used in papermanufacturing, 13th Fundamental Research Symposium. Cambridge. 2005, pp. 457-562
65. EN_1043-1, Plastics - symbols and abbreviated terms - Part 1: basic polymers and their special characteristics, European Comittee for Standardization. 2016
66. Pinschmidt R.K. Polyvinylamine at last. *J. Polym. Sci. A1*, 48. 2010, pp. 2257-2283
67. Raquez J.M., Deléglise M., Lacrampe M.F., Krawczak P. Thermosetting. biomaterials derived from renewable resources: a critical review. *Prog Polym Sci*, 35. 2010, pp. 487-509
68. Onusseit H., Wefringhaus R., Dreezen G., Wichelhaus J., Schall J., Thiele L., *et al.* Adhesives, 1. General, ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. 2000

69. Frihart C.R. Adhesive groups and how they relate to the durability of bonded wood. *J Adhes Sci Technol*, 23. 2009, pp. 601-617
70. Paulitsch M., Barbu M.C. Holzwerkstoffe der Moderne. DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co. KG. 2015
71. Lohbeck K., Haferkorn H., Fuhrmann W., Fedtke N. Maleic and fumaric acids, ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2000
72. Borealis AG. Borealis facts and figures. 2015
73. Wayland J.R.L. Manufacture of ethylene urea and the dimethylol derivative thereof. 1958
74. Lochab B., Shukla S., Varma I.K. Naturally occurring phenolic sources: monomers and polymers. *RSC Adv*, 4. 2014, pp. 21712-21752
75. Laurichesse S., Avérous L. Chemical modification of lignins: towards biobased polymers. *Prog Polym Sci*, 39. 2014, pp. 1266-1290
76. Gandini, Belgacem M.N. Chapter 1 - the state of the art. M.N.B. Gandini. Ed., Monomers, polymers and composites from renewable resources, Elsevier, Amsterdam. 2008, pp. 1-16
77. Feldman D. Lignin and its polyblends — a review. T.Q. Hu. Ed., Chemical modification, properties, and usage of lignin, Springer US. 2002, pp. 81-99
78. Saake B., Lehnen R. Lignin. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2000
79. Lora J. Industrial commercial lignins: sources, properties and applications. M.N. Belgacem, A. Gandini. Eds., Monomers, polymers and composites from renewable resources, Elsevier, Amsterdam. 2008, pp. 225-241
80. Pehu-Lehtonen L. A.G.P.a. Paper. Ed.. 2017
81. Hirth T., Unkelbach G., Leschnisky M. Stoffliche Nutzung von Lignin - ein Beitrag zur ganzheitlichen stofflichen Nutzung von Biomasse Teil 1: hintergrund, Rohstoffe, Gewinnung und Nutzung unter Erhalt der polymeren Struktur. *Holztechnologie*, 53. 2012, pp. 47-51

82. Belgacem M.N., Gandini A. Eds., Monomers, polymers and composites from renewable resources, Elsevier, Amsterdam. 2008, pp. 179-199
83. y product. hydrolysable, non-hydrolysable, phlorotannins, by application. leather tanning, wine production, wood adhesives, & Segment Forecasts. 2014, p. 2025.
84. Krug D., Tobisch S. Einsatz von Proteinen als Bindemittel für Holzwerkstoffe. *Eur. J. Wood Prod.*, 68. 2010, pp. 289-301
85. Saayman H.M., Brown C.H. Wattle-base tannin-starch adhesive for corrugated containers. *For Prod J*, 27. 1977, pp. 21-25
86. Ayla C., Weißmann G. Verwendung der Polyphenole aus der Rinde von *Pinus brutia* Ten. zur Herstellung von Holzleimen. *Holz Roh. Werkst.*, 39. 1981, pp. 91-95
87. Belgacem M.N., Gandini A. Eds., Monomers, polymers and composites from renewable resources, Elsevier, Amsterdam. 2008, pp. 479-493
88. Hu X., Zhao M., Sun W., Zhao G., Ren J. Effects of microfluidization treatment and transglutaminase cross-linking on physicochemical, functional, and conformational properties of peanut protein isolate. *J Agric Food Chem*, 59. 2011, pp. 8886-8894
89. Liao L., Qiu C.-y., Liu T.-x., Zhao M.-m., Ren J.-y., Zhao H.-f. Susceptibility of wheat gluten to enzymatic hydrolysis following deamidation with acetic acid and sensory characteristics of the resultant hydrolysates. *J Cereal Sci*, 52. 2010, pp. 395-403
90. Nordqvist, Nordgren N., Khabbaz F., Malmström E. Plant proteins as wood adhesives: bonding performance at the macro-and nanoscale. *Ind Crops Prod*, 44. 2013, pp. 246-252
91. Li J., Luo J., Li X., Yi Z., Gao Q., Li J. Soybean meal-based wood adhesive enhanced by ethylene glycol diglycidyl ether and diethylenetriamine. *Ind Crops Prod*, 74. 2015, pp. 613-618

92. Wang Y., Wang D., Sun X.S. Thermal properties and adhesiveness of soy protein modified with cationic detergent. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82. 2005, p. 357
93. Sabadin I.S., Villas-Boas M.B., de Lima Zollner R., Netto F.M. Effect of combined treatment of hydrolysis and polymerization with transglutaminase on β -lactoglobulin antigenicity. *Eur Food Res Technol*, 235. 2012, pp. 801-809
94. Wang K., Luo S., Cai J., Sun Q., Zhao Y., Zhong X., *et al.* Effects of partial hydrolysis and subsequent cross-linking on wheat gluten physicochemical properties and structure. *Food Chem*, 197. 2016, pp. 168-174
95. Mörath E. Neuere Klebstoffe und Klebverfahren. *Kunststoffe Bd*, 28. 1938, p. 11
96. Klostermeyer H., Schmandke H., Soeder C.J., Schreiber W., Oehlschläger J., Scholtyssek S., *et al.* Proteins, *ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2000
97. Lorenz L., Birkeland M., Daurio C., Frihart C.R. Soy flour adhesive strength compared with that of purified soy proteins. *For Prod J*, 65. 2015, pp. 26-30
98. Zhang C., Garrison T.F., Madbouly S.A., Kessler M.R. Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Prog Polym Sci*, 71. 2017, pp. 91-143
99. Vnučec D., Kutnar A., Goršek A. Soy-based adhesives for wood-bonding – a review. *J Adhes Sci Technol*, 31. 2017, pp. 910-931
100. Gulzar M., Minnaar A. Underutilized protein resources from african legumes A2. J.P.D. Wanasundara, L. Scanlin. Eds., *Sustainable protein sources*, Academic Press, San Diego. 2017, pp. 197-208
101. Hamarneh A.I.M. Novel wood adhesives from bio-based materials and polyketones. University of Groningen. 2010
102. Biesiekierski J.R. What is gluten? *J Gastroenterol Hepatol*, 32. 2017, pp. 78-81
103. Codex_Alimentarius_Commission, ALINORM 87/30, pp. 44-45.

104. El-Wakil N.A., Abou-Zeid R.E., Fahmy Y., Mohamed A.Y. Modified wheat gluten as a binder in particleboard made from reed. *J Appl Polym Sci*, 106. 2007, pp. 3592-3599
105. Knight R.A.G. Adhesives for wood. Chapman and Hall Ltd, London. 1952
106. Plath E. Die Holzverleimung. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart. 1951
107. Pizzi, Mittal K.L. Handbook of adhesive technology. second ed., M. Dekker, New York. 2003
108. Cone C.N., Steinberg J.M. Rapidly-foamable, fast-setting phenolic resin plywood glue. 1975
109. Patel A.K., Mathias J.D., Michaud P. Polysaccharides as adhesives. *Rev. Adhes. Adhes.*, 1. 2013, pp. 312-345
110. Wang Z. Li, J., Cheng L., Hong Z. Gu, Y., Kowalczyk A. Improving the performance of starch-based wood adhesive by using sodium dodecyl sulfate. *Carbohydr Polym*, 99. 2014, pp. 579-583
111. Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog Polym Sci*, 31. 2006, pp. 603-632
112. Ravi Kumar M.N.V. A review of chitin and chitosan applications. *React Funct Polym*, 46. 2000, pp. 1-27
113. Lee D.W., Lim C., Israelachvili J.N., Hwang D.S. Strong adhesion and cohesion of chitosan in aqueous solutions. *Langmuir*, 29. 2013, pp. 14222-14229
114. Mati-Baouche N., Elchinger P.-H., de Baynast H., Pierre G., Delattre C., Michaud P. Chitosan as an adhesive. *Eur Polym J*, 60. 2014, pp. 198-212
115. Thomas, Matthäus B., Fiebig H.-J. Fats and fatty oils, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2015
116. Sharma V., Kundu P.P. Condensation polymers from natural oils. *Prog Polym Sci*, 33. 2008, pp. 1199-1215

117. Geddes K.R. The chemistry of PVA. Pizzi. Ed., Wood adhesives: chemistry and technology, Marcel Dekker, INC., New York, USA. 1989
118. Quixley N.E. Chapter 8 - hotmelts for wood products. Pizzi. Ed., Wood adhesives: chemistry and technology, vol. 2, Marcel Dekker, INC., New York, USA. 1989
119. Kasal B., Friebel S., Gunschera J., Salthammer T., Schirp A., Schwab H., *et al.* Wood-based materials, ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2015
120. Domininghaus H. Kunststoffe – eigenschaften und Anwendungen. Springer Verlag. 2008
121. Endres H.-J., Siebert-Raths A. Technische Biopolymere. Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften Carl Hanser Verlag, Munich, Germany. 2009
122. EN_312, Particleboards – Specifications. European Committee for Standardization. 2010
123. Particleboards EN_319, fibreboards. Determination of tensile strength perpendicular to the plane of the board. European Committee for Standardization. 1993
124. ASTM_D1037-12. Standard test methods for evaluating properties of wood-base fiber and particle panel materials. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA. 2012
125. Deng, Du G., Li X., Pizzi A. Performance and reaction mechanism of zero formaldehyde-emission urea-glyoxal. UG resin. *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 45. 2014, pp. 2029-2038
126. Younesi-Kordkheili H., Pizzi A. Acid ionic liquids as a new hardener in urea-glyoxal adhesive resins. *Polymers*, 8. 2016, p. 14
127. Younesi-Kordkheili H., Pizzi A. Ionic liquids as enhancers of urea-glyoxal panel adhesives as substitutes for urea–formaldehyde resins. *Eur. J. Wood Prod.*, 75. 2017, pp. 481-483

128. Younesi-Kordkheili H., Pizzi A. Improving the physical and mechanical properties of particleboards made from urea–glyoxal resin by addition of pMDI. *Eur. J. Wood Prod.*. 2017
129. Deng, Pizzi A., Du G., Lagel M.C., Delmotte L., Abdalla S. Synthesis, structure characterization and application of melamine–glyoxal adhesive resins. *Eur. J. Wood Prod.*, 76. 2018, pp. 283-296
130. Detlefsen W.D., Wen-I-Shiau D., Daisy N.K. Glutaraldehyde resin binding system for manufacture of wood products. 1991
131. Despres, Pizzi A., Vu C., Delmotte L. Colourless formaldehyde-free urea resin adhesives for wood panels. *Eur. J. Wood Prod.*, 68. 2010, pp. 13-20
132. Properzi M., Wieland S., Pichelin F., Pizzi A., Despres A. Formaldehyde-free dimethoxyethanal-derived resins for wood-based panels. *J Adhes Sci Technol*, 24. 2010, pp. 1787-1799
133. Vidal M., Vergara E., Núñez M., Ballerini A., Ramírez E. Evaluation of lupin flour. LF-based adhesive for making sustainable wood materials. Committee U.N.E.C.f.E.T. Ed., International convention of society of wood science and technology, geneva, Switzerland. 2010
134. Dix B., Borner F. Wood product or natural fiber composite material product and use of a formaldehyde-free aminoplast resin for the production thereof. 2015
135. Bunzel F., Jesse K. Alternative formaldehydfreie Harnstoffharze für Holzwerkstoffe und Dekorpapiere, Internationaler Verein für Technische Holzfragen e. V.. iVTH, Braunscheig, Germany. 2016
136. Bunzel F., Jesse K. Formaldehydfreie Aminoharze für die Holzwerkstoffindustrie durch Substitution von Formaldheyde durch alterntive Aldehyde, Kleben von Holz und Holzwerkstoffen, 3. Kooperationsforum, Bayern Innovativ. Würzburg, Germany. 2017
137. Frei R., Kläusli T.M. Biobasiertes 5-HMF als Formaldehyd Ersatz in Klebstoffen, Kleben von Holz und Holzwerkstoffen. 3. Kooperationsforum mit Fachausstellung, Bayern Innovativ, Würzburg, Germany. 2017

138. Frei R. E-mail communication. 2017
139. Mamiński M.Ł., Król M.E., Grabowska M., Głuszyński P. Simple urea-glutaraldehyde mix used as a formaldehyde-free adhesive: effect of blending with nano-AlO. *Eur. J. Wood Prod.*, 69. 2010, pp. 505-506
140. Deppe H.J. Technical advances in isocyanate gluing of particleboard. *Holz Roh. Werkst.*, 35. 1977, pp. 295-299
141. Deppe H.J., Ernst K. Isocyanates as adhesives for particle board. *Holz Roh. Werkst.*, 29. 1971, pp. 45-&
142. Frazier C.E. Isocyanate wood binders. Pizzi, K.L. Mittal. Eds., Handbook of adhesive technology, revised and expanded. New York. 2003
143. Vnucec D., Kutnar A., Gorsek A. Soy-based adhesives for wood-bonding - a review. *J Adhes Sci Technol*, 31. 2017, pp. 910-931
144. Gallagher J.A. Urethane bonded particleboard. *For Prod J*, 32. 1982, pp. 26-33
145. Papadopoulos A.N. Property comparisons and bonding efficiency of UF and pMDI bonded particleboards as affected by key process variables. *Bioresources*, 1. 2006, pp. 201-208
146. Zhao Z., Umemura K. Investigation of a new natural particleboard adhesive composed of tannin and sucrose. *J Wood Sci*, 60. 2014, pp. 269-277
147. Klímek P. Bio-based composites from agricultural residues and other waste materials. Faculty of forestry and wood technology, Mendel University of Brno, Brno, Czech Republic. 2016
148. El Mansouri N.E., Pizzi A., Salvado J. Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives. *J Appl Polym Sci*, 103. 2007, pp. 1690-1699
149. El Mansouri N.-E., Pizzi A., Salvadó J. Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde. *Holz Roh. Werkst.*, 65. 2007, pp. 65-70
150. Lei H., Pizzi A., Du G. Environmentally friendly mixed tannin/lignin wood resins. *J Appl Polym Sci*, 107. 2008, pp. 203-209

151. Ballerini, Despres A., Pizzi A. Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels. *Holz Roh. Werkst.*, 63. 2005, pp. 477-478
152. Amaral-Labat G.A., Pizzi A., Gonçalves A.R., Celzard A., Rigolet S., Rocha G.J.M. Environment-friendly soy flour-based resins without formaldehyde
J Appl Polym Sci, 108. 2008, pp. 624-632
153. Johns W.E. Particle board process using furan resin/isocyanate binder. 1983
154. Philippou J.L., Zavarin E., Johns W.E., Nguyen T. Bonding of particleboard using hydrogen peroxide, lignosulfonates, and furfuryl alcohol: effects of chemical composition of bonding materials. *For Prod J*, 32. 1982, pp. 55-61
155. Johns W.E., Layton H.D., Nguyen T., Woo J.K. The nonconventional bonding of white fir flakeboard using nitric acid. *Holzforschung*, 32. 1978, p. 162
156. Pizzi A. Tannin-based wood adhesives. Pizzi. Ed., Wood adhesives: chemistry and technology, Marcel Dekker, New York. 1983, pp. 177-246
157. Trosa, Pizzi A. A no-aldehyde emission hardener for tannin-based wood adhesives for exterior panels. *Eur. J. Wood Prod.*, 59. 2001, pp. 266-271
158. Pizzi A., Meikleham N., Dombo B., Roll W. Autocondensation-based, zero-emission, tannin adhesives for particleboard. *Holz Roh. Werkst.*, 53. 1995, pp. 201-204
159. Pizzi A., Roll W., Dombo B. Heat-curable tannin-based binding agents. 1996
160. Abdullah U.H.B., Pizzi A. Tannin-furfuryl alcohol wood panel adhesives without formaldehyde. *Eur. J. Wood Prod.*, 71. 2013, pp. 131-132
161. Navarrete P., Pizzi A., Pasch H., Rode K., Delmotte L. Characterization of two maritime pine tannins as wood adhesives. *J Adhes Sci Technol*, 27. 2013, pp. 2462-2479

162. Navarrete P., Pizzi A., Tapin-Lingua S., Benjelloun-Mlayah B., Pasch H., Rode K., *et al.* Low formaldehyde emitting biobased wood adhesives manufactured from mixtures of tannin and glyoxylated lignin. *J Adhes Sci Technol*, 26. 2012, pp. 1667-1684
163. Rzepecki L.M., Waite J.H. DOPA proteins: versatile varnishes and adhesives from marine fauna. *Bioorg Mar Chem*, 4. 1991, p. 119
164. Liu Y., Li K. Chemical modification of soy protein for wood adhesives, *Macromol. Rapid Comm*, 23. 2002, pp. 739-742
165. Li K., Liu Y. Modified protein adhesives and lignocellulosic composites made from the adhesives. 2008
166. Malin N. Columbia forest products launches a revolution in plywood adhesives. *Environmental Building News*, 14. 2005, p. 9
167. Soy-based adhesives provide formaldehyde-free alternative for interior wood products. *Biobased Solutions*, 14. 2012
168. Gui C., Zhu J., Zhang Z., Liu X. Research progress on formaldehyde-free wood adhesive derived from soy flour. Rudawska. Ed., *Adhesives - applications and properties*, InTech. 2016
169. Gu K., Li K. Preparation and evaluation of particleboard with a soy flour-polyethylenimine-maleic anhydride adhesive. *J Am Oil Chem Soc*, 88. 2011, pp. 673-679
170. Ghahri, Pizzi A. Improving soy-based adhesives for wood particleboard by tannins addition. *Wood Sci Technol*, 52. 2018, pp. 261-279
171. Thames S.F., Sankovich B.G., Shera J.N., Thompson R.B., Mendon S.K., Evans J.M. Soy protein based adhesive and particleboard. 2006
172. Khosravi S., Khabbaz F., Nordqvist P., Johansson M. Protein-based adhesives for particleboards. *Ind Crops Prod*, 32. 2010, pp. 275-283
173. Khosravi S., Nordqvist P., Khabbaz F., Johansson M. Protein-based adhesives for particleboards-Effect of application process. *Ind Crops Prod*, 34. 2011, pp. 1509-1515

174. Zhang M., Miele P.F., Asrar J. Formaldehyde-free protein-containing binder compositions. 2017
175. Nordqvist P., Thedjil D., Khosravi S., Lawther M., Malmström E., Khabbaz F. Wheat gluten fractions as wood adhesives—glutenins versus gliadins. *J Appl Polym Sci*, 123. 2012, pp. 1530-1538
176. Kehr E., Sirch H.-J. Entwicklung, Herstellung und Prüfung von Spanplatten unter Einsatz von natürlichen Bindemitteln. ihd-Dresden, Dresden, Germany. 1998
177. van Herwijnen H.W.G., Krug D., Mäbert M., Büttner K., Jacob M., Pietzsch M. Renewable wood adhesive based on crosslinkable protein. *Holztechnologie*, 57. 2016, pp. 12-16
178. Konnerth J., Hahn G., Gindl W. Feasibility of particle board production using bone glue. *Eur. J. Wood Prod.*, 67. 2009, pp. 243-245
179. Selamat M.E., Sulaiman O., Hashim R., Hiziroglu S., Nadhari W.N.A.W., Sulaiman N.S., *et al.* Measurement of some particleboard properties bonded with modified carboxymethyl starch of oil palm trunk. *Measurement*, 53. 2014, pp. 251-259
180. Amini M.H.M., Hashim R., Hiziroglu S., Sulaiman N.S., Sulaiman O. Properties of particleboard made from rubberwood using modified starch as binder. *Compos B Eng*, 50. 2013, pp. 259-264
181. Eriksson A.P., Fare J., Furberg A.K., Khabbaz F. Adhesive system and method of producing a wood based product. 2011
182. Tondi G., Wieland S., Wimmer T., Schnabel T., Petutschnigg A. Starch-sugar synergy in wood adhesion science: basic studies and particleboard production. *Eur. J. Wood Prod.*, 70. 2012, pp. 271-278
183. Jackson R., Aindow T., Baybutt G. Composite wood board. 2008
184. Jackson R., Aindow T., Baybutt G. Composite wood board. 2014
185. Umemura K., Sugihara O., Kawai S. Investigation of a new natural adhesive composed of citric acid and sucrose for particleboard. *J Wood Sci*, 59. 2013, pp. 203-208

186. Widyorini R., Umemura K., Isnani R., Putra D.R., Awaludin A., Prayitno T.A. Manufacture and properties of citric acid-bonded particleboard made from bamboo materials. *Eur. J. Wood Prod.*, 74. 2016, pp. 57-65
187. Kusumah S.S., Arinana A., Hadi Y.S., Guswenrivo I., Yoshimura T., Umemura K., *et al.* Utilization of sweet sorghum bagasse and citric acid in the manufacturing of particleboard. III: influence of adding sucrose on the properties of particleboard. *Bioresources*, 12. 2017, pp. 7498-7514
188. Umemura K. Condensed tannin-containing composition which is cured by application of heat and pressure. 2014
189. Zhao Z.Y., Umemura K. Investigation of a new natural particleboard adhesive composed of tannin and sucrose. 2. Effect of pressing temperature and time on board properties, and characterization of adhesive. *Bioresources*, 10. 2015, pp. 2444-2460
190. Zhao Z.Y., Umemura K., Kanayama K. Effects of the addition of citric acid on tannin-sucrose adhesive and physical properties of the particleboard. *Bioresources*, 11. 2016, pp. 1319-1333
191. Tasooji M., Tabarsa T., Khazaeian A., Wool R.P. Acrylated epoxidized soy oil as an alternative to urea-formaldehyde in making wheat straw Particleboards. *J Adhes Sci Technol*, 24. 2010, pp. 1717-1727
192. Amini E., Tajvidi M., Gardner D.J., Bousfield D.W. Utilization of cellulose nanofibrils as a binder for particleboard manufacture. *Bioresources*, 12. 2017, pp. 4093-4110
193. Kowaluk G., Fuczek D. PVAc glue as a binding agent in particleboards. *Drewno*, 182. 2009, pp. 17-24
194. Amazio P., Avella M., Errico Emanuela M., Gentile G., Balducci F., Gnaccarini A., *et al.* Low formaldehyde emission particleboard panels realized through a new acrylic binder. *J Appl Polym Sci*, 122. 2011, pp. 2779-2788
195. Widyorini R., Umemura K., Kusumaningtyas A.R., Prayitno T.A. Effect of starch addition on properties of citric acid-bonded particleboard made from bamboo. *Bioresources*, 12. 2017, pp. 8068-8077

196. Santoso M., Widyorini R., Prayitno T.A., Sulisty J. Bonding performance of maltodextrin and citric acid for particleboard made from nipa fronds. *목재공학*, 45. 2017, pp. 432-443
197. Suhasman S., Yunianti D., Saad S., Baharuddin B. Characteristics of binderless particleboard made of three species of sulawesi bamboos. *Wood Research Journal*, 4. 2017, pp. 68-71
198. Suhasman S., Massijaya M.Y., Hadi Y.S., Santoso A. Particle oxidation time for the manufacture of binderless particleboard. *Wood research Journal*, 2. 2017, p. 7
199. Tajuddin M., Ahmad Z., Ismail H. A review of natural fibers and processing operations for the production of binderless boards. *Bioresources*, 11. 2016, pp. 5600-5617
200. Li B.G., Zheng Y., Pan Z.L., Hartsough B. Improved properties of medium-density particleboard manufactured from saline Creeping Wild Rye and HDPE plastic. *Ind Crops Prod*, 30. 2009, pp. 65-71
201. Idris U.D., Aigbodion V.S., Atuanya C.U., Eco-friendly. water melon peels: alternatives to wood-based particleboard composites. *Tribol. Ind.*, 33. 2011, pp. 173-181
202. Hung K.C., Wu J.H. Mechanical and interfacial properties of plastic composite panels made from esterified bamboo particles. *J Wood Sci*, 56. 2010, pp. 216-221
203. Xu M., Wang L., Li J. Optimization of process parameter of wheatstalk/polystyeren composite. Proceedings of the international convention of society of wood science and technology and united nations economic commission for Europe, Geneva. 2010
204. de Almeida J.E., Logsdon N.B., de Jesus J.M.H. Wood panels produced with sawdust and expanded polystyrene. *Floresta*, 42. 2012, pp. 189-200
205. Wu T.L., Chien Y.C., Chen T.Y., Wu J.H. The influence of hot-press temperature and cooling rate on thermal and physicomechanical properties of

bamboo particle-poly(lactic acid) composites. *Holzforschung*, 67. 2013, pp. 325-331

206. Wolff M. Current situation of the European wood-based panel industrie. 10th european wood-based panel symposium, european panel federation and WKI frauenhofer, hamburg, Germany. 2016

207. FAOSTAT, food and agriculture organization of the united nations. 2017

208. Capps C.L. Saccharide-based resin for the preparation of composite products. 2004

209. Carlborn K., Matuana L.M. Influence of processing conditions and material compositions on the performance of formaldehyde-free wood-based composites. *Polym Compos*, 27. 2006, pp. 599-607

210. Metadynea, Laboratory data - personal communication. 2016

211. Gao Z., Yu G., Bao Y., Guo M. Whey-protein based environmentally friendly wood adhesives, *Fig. Resin Technol*, 40. 2011, pp. 42-48

212. 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 Crops Prod*, 84. 2016, pp. 34-42

213. Sauer E. Hagenmüller K., Über den Einfluß des Fettgehalts im Kasein bei dessen Verwendung zur Herstellung von Kaltleimen. *Colloid Polym Sci*, 83. 1938, pp. 210-217