

ZASTOSOWANIE FORMALDEHYDU DO ULEPSZANIA PŁYT
PIŁSNIOWYCH*Jerzy Pawlicki*Katedra Tworzyw Drzewnych Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego
Akademii Rolniczej w Warszawie

W pracy badano właściwości płyt pilśniowych modyfikowanych za pomocą formaldehydu.

WSTĘP

W związku z coraz szerszym stosowaniem płyt pilśniowych w meblarstwie i w budownictwie, sprawa zwiększenia ich odporności na działanie wody i pary wodnej znajduje się stale w centrum zainteresowania producentów. Tradycyjne metody zaklejania hydrofobowego płyt pilśniowych posiadają szereg wad zależnych od rodzaju stosowanego środka; na przykład zaklejanie hydrofobowe za pomocą kalafonii i pochodnych ropy naftowej powoduje spadek wytrzymałości płyt, a pozbawione tej wady zaklejanie olejami schnącymi jest bardzo kosztowne. Występują również określone trudności w hydrofobizacji płyt związane z przechodzeniem zakładów produkcyjnych na technologie charakteryzujące się zamkniętym lub prawie zamkniętym obiegiem wód technologicznych.

W niniejszej pracy postawiono sobie za cel próbę opracowania takiego sposobu hydrofobizacji płyt pilśniowych, który nie powodowałby spadku wytrzymałości produktu oraz nie wykazywałby wad, jakie mają stosowane obecnie metody. Założeniem było wykorzystanie dla osiągnięcia tego celu przede wszystkim reaktywności naturalnych składników drewna z użyciem substancji, która wiążąc się z nimi zmniejszałaby ich powinowactwo do wody. Najbardziej interesującym związkiem, który mógł służyć do tego celu wydawał się formaldehyd. Badania nad wy-

korzystaniem formaldehydu do poprawiania właściwości drewna, szczególnie w zakresie stabilności wymiarowej i właściwości sorpcyjnych prowadzone były od lat pięćdziesiątych przez A r a k i e g o ze współpracownikami [1], S t a m m a [5], S a d o h a [4], a ostatnio B u r m e s t r a [2]. Wymienieni autorzy traktowali lite drewno gazowym formaldehydem w środowisku kwaśnym. Ich obserwacje wskazywały na to, że formaldehyd reagując ze składnikami drewna powoduje ich dodatkowe sieciowanie oraz wypełnia wolne przestrzenie ścian komórkowych. Powoduje to zarówno znaczne zmniejszenie skurczu i spęcznienia drewna jak i spadek sorpcji pary wodnej. Maksymalna ilość formaldehydu, jaka przyłączyła się do drewna wynosiła we wspomnianych pracach niewiele ponad 1^oo. Wyniki dotyczące wiązania formaldehydu przez defibratorową masę włóknistą, otrzymane podczas badań prowadzonych w Katedrze Tworzyw Drzewnych SGGW-AR wykazały, że masa ta w środowisku kwaśnym wiąże takie same ilości formaldehydu jak lite drewno. Stwierdzono jednak, że jeśli w środowisku reakcji znajdzie się amoniak, wiązanie formaldehydu wzrasta blisko trzykrotnie.

OPIS BADAŃ

Wychodząc z powyższych przesłanek uznano za właściwe zbadanie skutków wiązania formaldehydu przez masę włóknistą w środowisku kwaśnym podczas produkcji płyt pilśniowych zarówno w obecności amoniaku, jak i bez niego. Jako źródła formaldehydu wybrano formalinę o stężeniu 37^oo i paraformaldehyd. Druga z wymienionych substancji wydzielala wolny formaldehyd dopiero podczas rozkładu termicznego, przy czym z jednej części wagowej paraformaldehydu otrzymuje się jedną część wagową gazowego formaldehydu.

Surowcem do otrzymywania płyt pilśniowych była defibratorowa masa włóknista wyprodukowana w warunkach przemysłowych w defibratorze RT-12. Ustalono, że w toku niniejszej pracy wykonywane będą płyty pilśniowe półtwarde. Wybór tego rodzaju płyt podyktowany był rosnącym w kraju zainteresowaniem dla nich. Są one, jak wiadomo, znakomitym surowcem meblarskim i konstrukcyjnym. Istnieje nawet koncepcja uruchomienia ich produkcji w Zakładach Płyt Pilśniowych w Świeradowie przy zastosowaniu powszechnej u nas metody mokrej, a więc bez stosowania dużych ilości klejów syntetycznych [6]. Opracowanie prostej i taniej metody hydrofobizacji tak potrzebnego tworzywa może mieć duże znaczenie dla perspektyw rozwoju przemysłu płytowego. Z tego powodu uznano za słuszne otrzymywanie płyt o gęstości ok. 600 kg/m³, prasowanych podobnie jak płyty wiórowe, tzn. z użyciem li-

stew dystansowych. Przy stałych ilościach masy włóknistej odważanych na każdą płytę pozwalało to na ograniczenie różnic gęstości pomiędzy płytami do 1 - 2⁰%. Wykonano 6 serii płyt różniących się rodzajem dodawanych reagentów. W ramach każdej serii zróżnicowano ilość wprowadzanych do płyt substancji będących źródłem formaldehydu. Wykonano następujące serie płyt:

- 1) bez dodatku reagentów (seria kontrolna),
- 2) z dodatkiem amoniaku w ilości 5⁰% w stosunku do masy zupełnie suchych włókien (seria kontrolna),
- 3) z dodatkiem 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15⁰% formaldehydu w stosunku do masy zupełnie suchych włókien, dodawanego w postaci 37⁰% formaliny.
- 4) jak wyżej z dodatkiem amoniaku, jak w serii 2,
- 5) z dodatkiem 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15⁰% paraformaldehydu w stosunku do masy zupełnie suchych włókien,
- 6) jak wyżej z dodatkiem amoniaku, jak w seriach 2 i 4.

Zawiesinę masy włóknistej we wszystkich seriach płyt oraz dodawane roztwory reagentów doprowadzano do pH=4 przez zakwaszenie kwasem octowym. Taka wartość pH, jak wynika ze wspomnianych wcześniejszych prac wykonywanych w Katedrze Tworzyw Drzewnych SGGW-AR zapewniała największe wiązanie formaldehydu z masą włóknistą bez zauważalnego destrukcyjnego wpływu kwaśnego środowiska na włókna. Naważki masy włóknistej zawierające 650 g suchych włókien rozcieńczano wodą wodociągową do stężenia 1⁰% i wlewano zawiesinę do laboratoryjnego aparatu formującego. W przypadku serii 5 i 6 do aparatu wlewano również wodną zawiesinę paraformaldehydu. Po dokładnym wymieszaniu zawartości, masę odwadniano grawitacyjnie i otrzymaną formatkę przenoszono na sicie do zimnej prasy laboratoryjnej. Wyciskanie wody odbywało się w temperaturze otoczenia, w czasie 3 min pod ciśnieniem 4,0 MPa. Formatki po wyjęciu z prasy miały wilgotność względną 45 - 50⁰%. W przypadku serii 3 i 4 odcisnięte formatki nasycano roztworami reagentów przez polewanie nimi ich powierzchni. Formatki pozostałych serii nasycane były w tym etapie wodą destylowaną zakwaszoną tak jak i pozostałe roztwory do pH=4 w celu zbliżenia warunków późniejszej obróbki płyt. W seriach 2, 4 i 6 także amoniak dodawany był w ten sposób. Dodawane substancje były rozcieńczane do objętości 250 cm³. Taka ilość roztworu nasycającego zapewniała pozostanie w płycie całej ilości dodanych reagentów, gdyż w założonych warunkach nie następowało już praktycznie wyciskanie wody podczas gorącego prasowania płyt. Pewną wadą tego sposobu otrzymywania płyt była konieczność długotrwałego prasowania w prasie gorącej, dla usunięcia przez odparowanie znacznych ilości wody. Czas prasowania przy temperaturze półek prasy wynoszącej 200°C ustalono na 1 h. Wartość ta równa była

czasowi dojścia temperatury w środku płyty do 200°C (pomiar za pomocą termopary). Ciśnienie prasowania wynosiło 3,0 MPa. Wielkość ta wystarczała do utrzymania stałego kontaktu górnej półki prasy z listwami dystansowymi. Grubość listew dystansowych wynosiła 12 mm. Płyty po prasowaniu poddawane były hartowaniu w komorze cieplnej z wymuszonym obiegiem powietrza w temperaturze 160°C. Czas hartowania, który wynosił 5 h ustalono na podstawie wstępnych badań nasiąkliwości, spęcznienia i wytrzymałości na zginanie płyt, które hartowano w czasach od 0 do 10 h z odstopniowaniem co 1 h. Płyty po hartowaniu poddano klimatyzacji w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i przy wilgotności względnej powietrza wynoszącej $65 \pm 2\%$ w ciągu 72 h. Po klimatyzacji wilgotność bezwzględna płyt wynosiła 11,5%. W każdym wariancie wykonano 5 płyt, z których następnie wycięto próbki do badania wytrzymałości na zginanie statyczne o wymiarach $300 \times 50 \times 12$ mm (po 4 szt. z każdej płyty) oraz nasiąkliwości i spęcznienia na grubość o wymiarach $50 \times 50 \times 12$ mm (po 10 szt. z każdej płyty).

WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki badań wytrzymałości na zginanie statyczne, nasiąkliwości i spęcznienia na grubość dla poszczególnych serii płyt znajdują się w tabelach 1, 2, 3 i 4. W każdej tabeli umieszczone są dla porównania wyniki badań płyt serii kontrolnych 1 lub 2, tzn. otrzymanych bez dodatku formaldehydu. Jak widać z tabeli 1, właściwości płyt w miarę wzrostu ilości dodawanej formaliny ulegają wyraźnej poprawie. Dotyczy to

Tabela 1

Właściwości płyt modyfikowanych za pomocą formaliny
bez dodatku amoniaku (seria 3)
Properties of boards modified by formalin without addition of ammonia
(series 3)

Dodatek formaldehydu w stosunku do z.s. masy włókien [%] Ratio of formaldehyde to the bone dry fibers (in percent)	Wytrzymałość na zginanie statyczne Bending strenght R_g [MPa]	Spęcznienie na grubość Thickness swelling P [%]	Nasiąkliwość Water absorption N [%]
10	10,63	31,6	103,2
1	10,82	28,3	96,6
2	12,85	26,9	75,3
3	13,66	22,9	66,8
5	13,91	14,5	42,6
8	15,80	10,6	33,6
10	15,82	9,8	31,3
15	15,91	9,4	32,5

Tabela 2

Właściwości płyt modyfikowanych za pomocą formaliny
z dodatkiem amoniaku (seria 4)
Properties of boards modified by formalin with addition
of ammonia (series N° 4)

Dodatek formaldehydu w stosunku do z.s. masy włókien [%] Ratio of formaldehyde to the bone dry fibers (in percent)	Wytrzymałość na zginanie statyczne Bending strenght R_g [MPa]	Spęcznienie na grubość Thickness swelling P [%]	Nasiąkliwość Water absorption N [%]
0	10,81	42,5	136,2
1	10,82	40,0	128,8
2	12,77	38,7	111,5
3	13,83	32,2	103,6
5	14,49	28,6	93,4
8	15,85	26,4	82,5
10	16,05	25,4	78,2
15	16,02	24,2	78,0

zarówno wytrzymałości na zginanie statyczne, jak i nasiąkliwości i spęcznienia. Wytrzymałość wzrasta od 10,63 MPa dla płyt kontrolnych do 15,9 MPa dla płyt z dodatkiem 15% formaldehydu. Wzrost ten jest szczególnie wyraźny do zawartości 8% formaldehydu.

Wartości nasiąkliwości i spęcznienia płyt na grubość spadają ze wzrostem ilości dodawanego formaldehydu i dla płyt z maksymalnym dodatkiem tego związku są trzykrotnie niższe aniżeli dla płyt serii 1. Również i te wielkości spadają szybko przy wzroście dodatku formaldehydu do 8%, a dalej, podobnie jak wytrzymałość na zginanie statyczne, ulegają ustaleniu. Podobnie przedstawiają się wyniki badań płyt, do których formaldehyd wprowadzono również w postaci formaliny, ale z dodatkiem amoniaku jako katalizatora (tab. 2). Należy zwrócić tu jednak uwagę na wyraźny wzrost spęcznienia i nasiąkliwości w stosunku do poprzedniej serii płyt. Jest to prawdopodobnie związane ze znanym z literatury zjawiskiem zwiększania hydrofilności tkanki drzewnej pod wpływem amoniaku [3].

Rozpatrując wyniki zawarte w tabelach 3 i 4 dotyczące płyt, do których formaldehyd wprowadzano w postaci paraformaldehydu, należy przede wszystkim zwrócić uwagę na zmiany właściwości w porównaniu z obydwiema poprzednimi seriami. Wartości maksymalne R_g oraz minimalne P i N są tu zbliżone do poprzednich, jednakże osiągane są one przy dodatku formaldehydu 3 - 5%, a więc znacznie niższym niż poprzednio. W warunkach, w jakich są wytwarzane płyty pilśniowe, formaldehyd wprowadzony w postaci formaliny przechodzi w stan gazowy już na początku ogrzewania w prasie gorącej. Powoduje to znaczne straty tego reagentu na skutek jego wydzielania się do atmosfery. Najprawdo-

Tabela 3

Właściwości płyt modyfikowanych za pomocą paraformaldehydu
bez dodatku amoniaku (seria 5)
Properties of boards modified by paraformaldehyde without
addition of ammonia (series N° 5)

Dodatek formaldehydu w stosunku do z.s. masy włókien [%] Ratio of formaldehyde to the bone dry fibers (in percent)	Wytrzymałość na zginanie statyczne Bending strenght R_g [MPa]	Spęcznienie na grubość Thickness swelling P [%]	Nasiąkliwość Water absorption N [%]
0	10,63	31,6	103,2
1	12,13	22,9	92,8
2	13,66	18,4	66,5
3	15,86	9,7	32,2
5	16,00	8,6	27,6
8	14,12	8,4	29,5
10	13,74	8,5	36,2
15	13,02	8,2	49,5

podobnie duża jego część opuszcza płytę zanim podwyższona temperatura w powiązaniu z kwaśnym środowiskiem stworzy dogodne warunki do jego reakcji z drewnem. Inaczej przedstawia się sprawa w przypadku paraformaldehydu. Związek ten rozkłada się intensywnie z wydzielaniem gazowego formaldehydu dopiero po przekroczeniu przez płytę temperatury 100°C tzn. pod koniec gorącego prasowania i podczas hartowania. Należy przypuszczać, że formaldehyd pojawia się tu w dużych ilościach w momencie, kiedy występują optymalne warunki do jego wiązania przez włókna. Stąd wynika prawdopodobnie osiąganie takich samych lub lepszych efektów hydrofobizacji i wzrostu wytrzymałości płyt przy doda-

Tabela 4

Właściwości płyt modyfikowanych za pomocą paraformaldehydu
z dodatkiem amoniaku (seria 6)
Properties of boards modified by paraformaldehyde with addition
of ammonia (series N° 6)

Dodatek formaldehydu w stosunku do z.s. masy włókien [%] Ratio of formaldehyde to the bone dry fibers (in percent)	Wytrzymałość na zginanie statyczne Bending strenght R_g [MPa]	Spęcznienie na grubość Thickness swelling P [%]	Nasiąkliwość Water absorption N [%]
0	10,81	42,5	136,2
1	11,63	38,6	129,4
2	13,87	32,8	109,9
3	16,11	28,5	91,8
5	16,25	27,3	90,6
8	14,71	28,1	91,3
10	13,13	27,5	104,2
15	12,9	26,6	112,7

waniu paraformaldehydu w dwukrotnie mniejszej ilości niż formaldehydu w postaci roztworu wodnego.

Wyniki zawarte w tabelach 3 i 4 wskazują, że wzrost dodatku paraformaldehydu powyżej 5% powoduje ponowny spadek wytrzymałości na zginanie i wzrost nasiąkliwości. Przyczyna tego zjawiska tkwi prawdopodobnie w brakach stosowanej podczas wytwarzania płyt metody wprowadzania paraformaldehydu do masy włóknistej. Podczas odwadniania masy zaobserwowano, że paraformaldehyd gromadzi się głównie przy górnej powierzchni odwodnionej formatki. Przy dużych zawartościach, kiedy stanowi on 10 - 15% masy płyty, jego przechodzenie w stan gazowy powoduje zapewne dość znaczny wzrost porowatości przypowierzchniowej warstwy płyty, decydującej o wytrzymałości na zginanie. Większa porowatość oznacza również większą nasiąkliwość płyt. Podczas oględzin próbek z paraformaldehydem zaobserwowano, że po moczeniu w wodzie nie ciemniały one w tak dużym stopniu jak próbki płyt kontrolnych. Może to świadczyć o tym, że poszczególne włókna uległy hydrofobizacji, a woda znajduje się tu raczej w wolnych przestrzeniach pomiędzy nimi, powstałych po przejściu w stan gazowy dużej ilości stałego paraformaldehydu. W płytach kontrolnych woda w znacznie większym zapewne stopniu wchodzi i do lumenów włókien.

Porównanie właściwości płyt otrzymywanych z dodatkiem paraformaldehydu z amoniakiem i bez amoniaku wskazuje, że podobnie, jak w wypadku analogicznych wariantów z formaliną, amoniak zmniejsza hydrofobowość płyt. Jego korzystnego wpływu na reakcję wiązania formaldehydu przez włókna można doszukać się co najwyżej w nieznacznym wzroście wytrzymałości płyt na zginanie (tab. 3 i 4).

WNIOSKI

Na podstawie wyników badań zmierzających do wykorzystania efektów reakcji substancji drzewnej z formaldehydem dla poprawy właściwości płyt pilśniowych można sformułować następujące wnioski:

1. Modyfikacja płyt pilśniowych formaldehydem pozwala na zwiększenie ich odporności na działanie wody. Nasiąkliwość i spęcznienie na grubość zmniejszają się ponad trzykrotnie.

2. Działanie formaldehydu na masę włóknistą powoduje również wzrost wytrzymałości na zginanie statyczne płyt pilśniowych o około 50%.

3. Paraformaldehyd jest lepszym i skuteczniejszym reagentem do modyfikacji płyt od formaliny.

4. Dalsze badania powinny być ukierunkowane na opracowanie właściwej metody wprowadzania formaldehydu do płyt pilśniowych.

Praca wpłynęła do Redakcji w czerwcu 1983 r.

LITERATURA

1. Araki M., Goto T., Goto R., Kadita S.: Studies on the dimensional stabilization of woods. Wood Res. Bull., Wood Res. Inst. Kyoto Univ. 20, 1958, 1 - 36.
2. Burmester A.: Zur Vergütung von Holz mit Formaldehyd. Holz als Roh- und Werkstoff, 29, 1971, 51 - 56, 97 - 102, 184 - 188.
3. Matejak M., Onisko W.: Badania właściwości sorpcyjnych drewna poddanego działaniu wodnego roztworu amoniaku. Zesz. nauk. SGGW, Techn. Drewna, 1971, 3, 143 - 166.
4. Sadoh T.: Studies on dimensional stabilization on wood. Jap. Wood. Res. Soc. 6, 1960, 242 - 246.
5. Stamm A. J.: Dimensional stabilization of wood by thermal reactions and formaldehyde cross-linking. Tappi 42, 1959, 39 - 44.
6. Żukowski L.: Kryzysowa szansa dla linii produkcyjnej półtwardych płyt pilśniowych. Biul. Inform. O.B.R.P.P.D. w Czarnej Wodzie, 1983, 2, 144 - 147.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Резюме

В работе исследовались некоторые свойства полутвёрдых древесноволокнистых плит, на которые воздействовали формальдегидом во время их производства в лабораторном масштабе. Применялись два источника формальдегида: формалин и параформальдегид. Свойства полученных таким образом плит сравнивались со свойствами плит без прибавки формальдегида. Установлено, что обработка формальдегидом вызывает увеличение прочности плит на изгиб, а также увеличение их устойчивости по отношению к воздействию воды, при чем более выгодным является применение параформальдегида, чем формалина.

USING OF FORMALDEHYDE FOR PROPERTIES IMPROVEMENT OF FIBERBOARDS

Summary

In the research work, some of properties of middle density fiberboards, produced on laboratory scale with the addition of formaldehyde, have been investigated. The formaldehyde was taken from two resources: formalin and paraformaldehyde. The properties of these fiberboards were compared with the fiberboards made without the formaldehyde content. Basing on the results it can be found, that the addition of formaldehyde causes the strenght and water resistance properties of fiberboards to grow. Moreover the use of paraformaldehyde is more succesful than formalin.

Adres autora:

Dr inż. Jerzy Pawlicki
SGGW Akademia Rolnicza w Warszawie
Katedra Tworzyw Drzewnych
02-528 Warszawa, ul. Rakowiecka 26/30