



Właściwości sklejki wytwarzanej z wykorzystaniem żywicy mocznikowo-formaldehydowej modyfikowanej środkiem ogniochronnym

Properties of plywood manufactured with the use of urea-formaldehyde adhesive modified with fire retardant

Jakub Kawalerczyk*, ORCID: 0000-0002-5539-1841
Dorota Dziurka, ORCID: 0000-0001-6197-7825
Radosław Mirski, ORCID: 0000-0002-4881-579X

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Wydział Technologii Drewna, Katedra Tworzyw Drzewnych,
ul. Wojska Polskiego 38/42, 60-627 Poznań, Polska

*Osoba do korespondencji: jakub.kawalerczyk@up.poznan.pl

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu modyfikacji żywicy mocznikowo-formaldehydowej (UF) z użyciem środka ogniochronnego na właściwości wytworzonej sklejki. Środkiem uniepalniającym zastosowanym w badaniach był wodny roztwór mieszaniny węglanu potasu i mocznika w różnych stosunkach wagowych. Impregnat był wprowadzany do żywicy w różnych ilościach. Po ukończeniu procesu homogenizacji mieszaniny klejowej wytworzono sklejki trójwarstwowe w celu oceny właściwości palnych oraz jakości sklejenia. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż dodatek mieszaniny impregnującej do żywicy spowodował ograniczenie palności sklejki oraz obniżenie jakości sklejenia. Pomimo spadku wytrzymałości spoin na ścinanie, wszystkie sklejki, niezależnie od wariantu osiągnęły wartości wymagane w normie EN 314-2.

Abstract

The aim of this work was to investigate the effect of urea-formaldehyde (UF) adhesive modification with the use of fire retardant on the properties of manufactured plywood. The fire retardant applied in this study was a 30 wt.% aqueous solution of a mixture consisting of potassium carbonate and urea in two different weight ratios. It was introduced to the resin in various quantities. After the homogenization process, three-layered plywood panels were manufactured in order to assess the flammable properties and bonding quality. On the basis of conducted research it can be concluded that the adhesive modification with fire retardant

led to improvement in plywood flammable properties. The introduction of impregnating mixture also caused a major reduction in bonding quality. However, strength of all glue lines exceeded values required by EN 314-2 standard.

Słowa kluczowe: sklejka, żywica mocznikowo-formaldehydowa, środek ognioochronny, modyfikacja żywicy

Keywords: plywood, urea-formaldehyde adhesive, fire retardant, adhesive modification

Wprowadzenie

Na rynku tworzyw drzewnych sklejka od wielu lat pozostaje materiałem o cenionych właściwościach oraz szerokim wykorzystaniu. Znajduje ona zastosowanie w przemyśle meblarskim, opakowaniowym oraz w transporcie i budownictwie. Powszechne występowanie w wielu gałęziach przemysłu zawdzięcza wysokiej wytrzymałości na zginanie i rozciąganie. Charakteryzuje się również zredukowanymi naprężeniami powstającymi w wyniku zmian wilgotności oraz temperatury (Kawalerczyk i in. 2019a). Właściwości fizykomechaniczne sklejki, a w konsekwencji również jej przeznaczenie uzależnione są od jakości i gatunku wykorzystanych fornirów oraz rodzaju żywicy zastosowanej w procesie produkcyjnym. Najpowszechniejszym środkiem wiążącym, od lat stosowanym w przemyśle tworzyw drzewnych jest żywica mocznikowo-formaldehydowa (UF). Wśród jej zalet wyróżnia się m.in. niski koszt, wysoką reaktywność, dużą wytrzymałość w warunkach suchych oraz jasny kolor spoiny (Dukarska 2013). Pomimo wielu zalet sklejka wciąż pozostaje jednak podatna na działanie ognia.

W celu możliwie jak najskuteczniejszego ograniczenia palności tworzyw drzewnych stosowane są różnego rodzaju organiczne lub nieorganiczne substancje umożliwiające przerwanie procesów zapalenia i spalania (Pofit-Szczepeńska i in. 2014). Grexa i in. (1999) wyróżniają trzy główne sposoby zabezpieczania przeciwogniowego drewna oraz materiałów lignocelulozowych, a mianowicie: naniesienie impregnatu na powierzchnię płyt, chemiczna impregnacja drewna lub dodanie preparatu do kleju. Popularnym sposobem na poprawę właściwości palnych sklejki jest impregnacja fornirów przed ich zaklejeniem. Borysiuk i in. (2011) badali wpływ moczenia fornirów w roztworze uniepalniającym na bazie diwodorofosforanu amonu, kwasu cytrynowego i benzoesu sodu. W przypadku zabezpieczania sklejki sosnowej impregnat nie spowodował obniżenia wytrzymałości spoiny, natomiast w przypadku sklejki bukowej odnotowano spadek jakości sklejenia. Kawalerczyk i in. (2019a) impregnowali forniry mieszaniną węglanu potasu i mocznika. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż efekt zabezpieczenia zależy od zastosowanej żywicy. Impregnacja sklejki suchotrwałej zaklejonej żywicą UF doprowadziła do znacznego obniżenia jej wytrzymałości, czego nie zauważono w przypadku sklejki wodoodpornej zaklejonej żywicą fenolowo-formaldehydową (PF). Bekhta i in. (2016) prowadzili badania dotyczące wpływu różnego

rodzaju substancji impregnujących forniry na właściwości palne oraz jakość sklejenia wytworzonej sklejk. Na podstawie wyników badań wyróżniono dwa impregnaty: SFA (dichromian sodu, siarczan żelaza (II) oraz chlorek amonu) oraz DA (wodorofosforan amonu i siarczan amonu) jako substancje poprawiające palność oraz niepowodujące obniżenia właściwości wytrzymałościowych. Alternatywną metodą jest modyfikacja żywic substancjami poprawiającymi właściwości palne. Interesującym przykładem nanomodifikatora poprawiającego właściwości palne tworzyw drzewnych jest nanokrzemionka. Dukarska (2019) stwierdziła, iż dodatek zarówno niemodyfikowanych, jak i silanizowanych cząstek nano-SiO₂ do żywicy prowadzi do poprawy właściwości palnych płyt wiórowych. Dziurka i in. (2017) badali wpływ dodatku środka ogniochronnego Fobos M-4 do żywicy UF na właściwości wytworzonej sklejk. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono jednak, iż dodatek impregnatu spowodował znaczne obniżenie wytrzymałości sklejk.

Ze względu na konieczność zabezpieczania przeciwogniowego materiałów stosowanych np. w budownictwie oraz potwierdzoną skuteczność mieszaniny węglanu potasu i mocznika w impregnacji drewna (Grześkowiak 2012) postanowiono zbadać wpływ dodatku środka ogniochronnego do żywicy UF na właściwości wytworzonej sklejk.

Cel pracy

Celem pracy było zbadanie wpływu modyfikacji żywicy mocznikowo-formaldehydowej z wykorzystaniem środka ogniochronnego na bazie węglanu potasu oraz mocznika na właściwości palne oraz jakość sklejenia wytworzonej sklejk.

Materiały i metodyka badań

Do wytworzenia sklejek wykorzystano komercyjnie dostępną żywicę UF o następujących właściwościach: lepkość 610 mPa·s, czas żelowania w 100°C - 69 s, pH 8,09, umowna zawartość suchej substancji 68% i gęstość 1,282 g/cm³. W celu dostosowania lepkości mieszaniny klejowej do procesu produkcji sklejk dodana została mąka żytnia. 20%-owy roztwór azotanu amonu dodano jako utwardzacz. Wprowadzany do żywicy impregnat ogniochronny stanowił 30%-owy roztwór wodny mieszaniny mocznika i węglanu potasu. Skład mieszanin klejowych w zależności od wariantu wytworzonej sklejk przedstawia Tabela 1.

Tabela 1. Skład mieszanin klejowych
Table 1. The composition of adhesive mixtures

Wariant	Stosunek masowy mocznik:K ₂ CO ₃	Impregnat	Mąka żytnia	Utwardzacz
			(g/100 g s.m.* żywicy)	
Próba kontrolna	-	0	15	1,5
10-1	1:1	10	20	4
10-2	1:2	10	20	4
20-1	1:1	20	20	4
20-2	1:2	20	20	4

*s.m. oznacza suchą masę żywicy

Po dodaniu impregnatu, mąki oraz utwardzacza mieszaninę klejową homogenizowano z wykorzystaniem homogenizatora CAT-500 (1 min., 1000 rpm) w celu dokładnego wymieszania wszystkich składników. Do produkcji sklejk wykorzystano forniry brzożowe o średniej grubości 1,5 mm i wilgotności $6\pm 1\%$. Żywice наносzono na powierzchnię fornirów w ilości 140 g/m^2 , a następnie po upływie czasu otwartego zestawu prasowano w systemie trójwarstwowym, z zachowaniem następujących parametrów: ciśnienia jednostkowego 1.4 MPa, temperatury 120°C oraz czasu prasowania 4 min.

W celu zbadania właściwości palnych wytworzonych sklejek wykorzystano metodę badania zwaną „metodą francuską” powszechnie stosowaną do potwierdzenia skuteczności impregnatów (Lutomski 2002; Taghiyari 2012; Soltani i in. 2016). Próbkę o wymiarach $150\times 150 \text{ mm}^2$ umieszczono na statywie pod kątem 45° . Pod próbką umieszczono centralnie palnik spirytusowy, którego płomień osiągał wysokość ok. 3 cm. Czas pomiaru wynosił 2 minuty. Na podstawie różnicy mas przed i po badaniu określono ubytek masy, natomiast czas zapłonu zmierzono na podstawie oceny wizualnej powierzchni próbki. Ponadto, po badaniu powierzchnia wypału została przerysowana na kalkę techniczną i zmierzona z wykorzystaniem planimetru. Ocenę skuteczności wprowadzonego środka ogniochronnego dokonano na podstawie współczynnika Z obliczonego ze wzoru 1:

$$Z = (P_z / P_k) \times 100\% \quad (1)$$

gdzie: P_z - powierzchnia wypału próbki zabezpieczonej (cm^2), P_k - powierzchnia wypału próbki niezabezpieczonej (cm^2).

Obliczone wartości współczynnika Z poddano interpretacji zgodnie z Tabelą 2 w celu ustalenia skuteczności zabezpieczenia (Grześkowiak i in. 2016):

Tabela 2. Ocena skuteczności zabezpieczenia na podstawie współczynnika Z
Table 2. The evaluation of protection effectiveness on the basis of coefficient Z value

Współczynnik Z	Skuteczność zabezpieczenia
>75%	Słabe
50-74%	Średnie
<50%	Dobre

W celu określenia wpływu modyfikacji żywicy na jakość sklejenia wytworzonej sklejki zbadano wytrzymałość spoiny na ścinanie zgodnie z normą EN 314-1. Przed przystąpieniem do testu próbki kondycjonowano przez 2 tygodnie w następujących warunkach: temperatura $20\pm 3^\circ\text{C}$, wilgotność względna $65\pm 1\%$ (Bekhta i in. 2020). Badanie zostało przeprowadzone zarówno na próbkach suchych, jak i po moczeniu w wodzie o temperaturze $20\pm 3^\circ\text{C}$ przez 24 h. Wyniki badań wytrzymałości na ścinanie zostały poddane analizie statystycznej z wykorzystaniem Testu t-Studenta.

Wyniki i Dyskusja

Na podstawie danych przedstawionych w Tabeli 3 stwierdzono, iż we wszystkich wariantach modyfikacji żywicy wystąpiła poprawa właściwości palnych sklejki. Skuteczność zabezpieczenia zależała jednak zarówno od składu preparatu ogniochronnego, jak i od ilości wprowadzonego do żywicy impregnatu.

Tabela 3. Właściwości palne wytworzonych sklejek
Table 3. The flammable properties of manufactured plywood

Parametr	Próba kontrolna	10-1	10-2	20-1	20-2
Ubytek masy (%)	13,11±0,4*	10,74±1,1	8,77±0,8	8,62±0,8	7,37±0,3
Czas zapłonu (s)	5±1	8±1	11±1	9±1	13±2
Powierzchnia wypału (cm ²)	87,28±2,1	77,58±0,6	71,13±1,4	63,40±1,1	58,11±0,9
Współczynnik Z	-	88,89	81,50	72,64	66,58
Skuteczność zabezpieczenia	-	Słabe	Słabe	Średnie	Średnie

*odchylenie standardowe

Zmniejszenie ubytku masy w porównaniu z próbą kontrolną wystąpiło we wszystkich wariantach sklejki wytworzonej z udziałem modyfikowanej żywicy. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano w przypadku wprowadzenia 20 g impregnatu o stosunku masowym mocznika i węglanu potasu 1:2. Ubytek masy zmniejszył się o ok. 44%. Podobną tendencję odnotowano w przypadku obserwacji czasu zapłonu. Na podstawie pomiaru powierzchni wypału oraz wyliczonego współczynnika Z stwierdzono, iż wprowadzenie 20 g impregnatu pozwoliło na uzyskanie średniej skuteczności zabezpieczenia. Uzyskane wyniki korespondują z wcześniejszymi obserwacjami dotyczącymi sklejki wodoodpornej wytworzonej z udziałem modyfikowanej żywicy PF. Zmniejszenie ilości węglanu potasu w mieszaninie impregnatu powoduje pogorszenie jakości zabezpieczenia (Kawalerczyk i in. 2019b). Ponadto, przeprowadzone badania potwierdzają obserwacje Wang i in. (2014), którzy stwierdzili, że zmniejszenie ilości wprowadzanego impregnatu prowadzi do osłabienia skuteczności ochrony przed ogniem. Badania stanowią także potwierdzenie wniosków Dziurki i in. (2017), iż moczenie fornirów w roztworze preparatu uniepalniającego jest metodą skuteczniejszą niż wprowadzenie go do żywicy (Kawalerczyk i in. 2019a).

Badanie jakości sklejenia jest najczęściej wykorzystywanym testem służącym do oceny wytrzymałości spoin klejowych w sklejkę (Bekhta i in. 2016). W Tabeli 4 przedstawione zostały wyniki badań przeprowadzonych zarówno na próbkach suchych, jak i po moczeniu w wodzie przez 24 h.

Tabela 4. Jakość sklejenia wytworzonych sklejek
Table 4. The bonding quality of manufactured plywood

Wariant	Jakość sklejenia (MPa)	
	Na sucho	Po moczeniu
Próba kontrolna	2,12±0,31 ^{a**}	1,76±0,24 ^a
10-1	1,51±0,19 ^b	1,36±0,21 ^b
10-2	1,41±0,27 ^{bc}	1,31±0,23 ^{bc}
20-1	1,31±0,33 ^c	1,18±0,11 ^c
20-2	1,24±0,09 ^{cd}	1,08±0,23 ^{cd}

*odchylenie standardowe; **oznaczenie grup jednorodnych

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż dodatek impregnatu spowodował obniżenie wytrzymałości spoin na ścinanie w każdym z wariantów zabezpieczenia. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano w przypadku dodania 10 g impregnatu o mniejszej zawartości węglanu potasu, spadek wynosił bowiem ok. 29%; był to spadek statystycznie istotny. Zmiany w wytrzymałości spoin sklejk w pozostałych wariantach były również statystycznie istotne w porównaniu z próbą kontrolną. Największe obniżenie (ok. 42%) jakości sklejenia w porównaniu z próbą kontrolną odnotowano w przypadku próbki 20-2.

Zmiany spadku wytrzymałości spoin kształtowały się nieco inaczej po moczeniu próbek w wodzie. Najmniejszy spadek (ok.23%) nastąpił również w próbce 10-1. Jednak zarówno w tej próbce, jak i w próbce 10-2 były to zmiany nieistotne statystycznie względem próbki kontrolnej. Spadek wytrzymałości spoin w próbce 20-1 wynosił ok. 33%, a w próbce 20-2 - ok. 39%; w obu przypadkach był to spadek statystycznie istotny.

Dziurka i in. (2017) zaobserwowali również fakt, iż wraz ze zwiększającą się ilością modyfikatora wprowadzanego do żywicy w procesie produkcyjnym sklejk, spada również wytrzymałość spoin na ścinanie. Pomimo zwiększonej ilości utwardzacza przyczyną obniżenia jakości sklejenia prawdopodobnie był zasadowy odczyn impregnatu. Kondensacja żywicy UF przebiega w środowisku kwaśnym, zatem modyfikacja mogła utrudnić jej przebieg. Pomimo znacznego obniżenia jakości sklejenia, w przypadku wszystkich sklejek wartości wytrzymałości spoin na ścinanie przekroczyły 1 MPa, a zatem spełniły wymagania normy EN 314-2.

Wnioski

- W każdym z wariantów sklejek modyfikacja żywicy z zastosowaniem środka ogniochronnego na bazie węglanu potasu i mocznika spowodowała poprawę właściwości palnych określonych na podstawie następujących parametrów: ubytku masy, czasu zapłonu oraz powierzchni wypału.
- Wprowadzenie preparatu do żywicy spowodowało obniżenie jakości sklejenia zarówno próbek badanych na sucho, jak i po moczeniu w wodzie.
- Zarówno skład impregnatu, jak i jego ilość wprowadzana do żywicy mają wpływ na skuteczność zabezpieczenia oraz jakość sklejenia wytworzonej sklejk.

Literatura

Bekhta P., Bryn O., Sedliačik J., Novák I. 2016: Effect of different fire retardants on birch plywood properties. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen* 58(1); 59-66. DOI: 10.17423/afx.2016.58.1.07

Bekhta P., Sedliačik J., Kačik F., Noshchenko G., Kleinova A. 2019: Lignocellulosic waste fibers and their application as a component of urea-formaldehyde adhesive composition in the manufacture of plywood. *European Journal of Wood and Wood Products* 77; 495-508. DOI: 10.1007/s00107-019-01409-8

Borysiuk P., Krajewski K., Boruszewski P., Jencyk-Tołłoczko I., Jabłoński M. 2011: Bonding quality of veneers protected with fire-proofing preservation based on diammonium hydrogen phosphate, citric acid and sodium benzoate. *Annals of Warsaw University of Life Sciences - SGGW, Forestry and Wood Technology* 73; 158-161

Dukarska D. 2013: The effect of an addition of nano-SiO₂ to urea resin on the properties of board manufactured from rape straw. *Annals of WULS-SGGW Forestry and Wood Technology* 82; 242-245

Dukarska D. 2019: Właściwości wybranych tworzyw drewnopochodnych wytwarzanych z udziałem nano-SiO₂, 68-69. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, Poznań

Dziurka D., Brachaczek N., Jastrzab M., Kalinowski T. 2017: Effects of a method of introducing a fire retardant on bond quality of experimental plywood. *Annals of WULS-SGGW Forestry and Wood Technology* 99; 32-36

Grexa O., Horváthová E., Bešinova O., Lehocký P. 1999: Flame retardant treated plywood. *Polymer Degradation and Stability* 64(3); 529-533. DOI: 10.1016/S0141-3910(98)00152-9

Grześkowiak W. 2012: Evaluation of the effectiveness of the fire retardant mixture containing potassium carbonate using a cone calorimeter. *Fire and Materials* 36; 75-83 DOI: 10.1002/fam.1088

Grześkowiak W., Cofta G., Janiak G. 2016: Influence of impregnation time on degree of wood-based materials fire protection. *Annals of Warsaw University of Life Sciences - SGGW, Forestry and Wood Technology* 94; 278-282

Kawalerczyk J., Dziurka D., Mirski R., Grześkowiak W. 2019a: The effect of veneer impregnation with a mixture of potassium carbonate and urea on the properties of manufactured plywood. *Drewno* 62(203); 106-116. DOI: 10.12841/wood.1644-3985.281.12

Kawalerczyk J., Dziurka D., Mirski R., Trociński A., Wieruszewski M. 2019b: The effect of phenol-formaldehyde adhesive modification with fire retardant on the properties of birch plywood. *Annals of Warsaw University of Life Sciences - SGGW, Forestry and Wood Technology* 106; 107-113

Lutomski K. 2002: Metody badań chemicznych środków ochrony drewna i technologii ich stosowania (Methods of chemical testing of wood preservatives and technologies of their application). Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Poznaniu, Poznań: 137-139

Pofit-Szczepańska M., Jaskólkowski W., Mazela B. 2014: Palność drewna i wyrobów lignocelulozowych. Teoretyczne podstawy mechanizmów rozkładu termicznego, sposobów spalania się, modyfikacji przeciwogniowych oraz Europejskich wymagań klasyfikacji pożarowej. Fundacja Edukacja i Technika Budownictwa, Warszawa

Soltani A., Hosseinpourpia R., Adamopoulo S., Taghiyari H.R., Ghaffaria E. 2016: Effects of Heat-Treatment and Nano-Wollastonite Impregnation on Fire Properties of Solid Wood. *BioResources* 11(4); 8953-8967

Taghiyari, H.R. 2012: Fire-retarding properties of nano-silver in solid woods. *Wood Science and Technology* 46(5); 939-952. DOI: 10.1007/s00226-011-0455-6

Wang M., Wang X., Li L., Ji H. 2014: Fire performance of plywood treated with ammonium polyphosphate and 4A zeolite. *BioResources*, 9(3); 4934-4945. DOI: 10.15376/biores.9.3.4934-4945

Wykaz norm

EN 314-1:2004 Sklejka Jakość Sklejenia - Część 1: Metody Badań

EN 314-2:1993 Sklejka Jakość Sklejenia - Część 2: Wymagania

Artykuł recenzowany / Reviewed paper

Zgłoszony / Submitted: 05.05.2020

Opublikowany online / Published online: 03.07.2020