



Możliwości wykorzystania melasy drzewnej jako kleju utwardzanego metoksymetylomelaminami

Applicability of wood molasses as an adhesive crosslinked with methoxymethylmelamines

Tomasz Karkowski,
Mariusz Mamiński*, *ORCID iD: 0000-0002-3321-3614*

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Instytut Nauk Drzewnych i Meblarstwa, ul. Nowoursynowska 159, 02-787 Warszawa

*Osoba do korespondencji: mariusz_maminski@sggw.pl

Streszczenie

W ramach badań scharakteryzowano melasę drzewną i podjęto próby jej sieciowania żywicą metoksymetylomelaminową. Sporządzono masy klejowe o stosunku wagowym melasa/metoksymetylomelamina 1:1, 2:1, 4:1 z kwasem p-toluenosulfonowym jako utwardzaczem. Czasy żelowania wahały się od 185 s do 75 s. Wytrzymałości spoin klejowych w drewnie bukowym zawierały się w zakresie od 6,5 MPa do 9,4 MPa. Właściwości fizykochemiczne klejów i właściwości mechaniczne spoin wskazują na możliwość dalszego rozwoju tej grupy klejów.

Abstract

The present work regards characteristics of wood molasses and attempts to crosslink it with methoxymethylmelamines. Mixtures of molasses with methoxymethylmelamines in 1:1, 2:1 or 4:1 weight ratios were cured with p-toluenesulfonic acid. Observed gel times varied between 185 s and 75 s, while shear strengths of the bondlines in solid beech wood ranged from 6.5 MPa to 9.4 MPa. Physicochemical properties of adhesives and mechanical properties of bondlines indicate plausibility of further development of that type of adhesives.

Słowa kluczowe: melasa drzewna, metoksymetylomelamina, klej termoutwardzalny

Keywords: wood molasses, methoxymethylmelamine, thermosetting adhesive

Wprowadzenie

Melasa drzewna jest to produkt zagęszczenia ścieków technologicznych po produkcji płyt pilśniowych metodą moką w wyniku kilkukrotnego zatężania, czyli odparowania wody. Odczyn pH melasy pozyskanej w taki sposób zawarty jest w przedziale między 3,4 do 4,2 (Oniśko i Pawlicki 1988).

Na skalę przemysłową melasę można pozyskiwać przy zastosowaniu metody przeponowo-bezprzeponowej, która polega na dwustopniowym odparowaniu wody ze ścieków technologicznych. W pierwszym etapie pozyskiwania melasy gorące ścieki są częściowo zagęszczane w skruberze przez kontakt z powietrzem, które ogrzewa się oraz nasyca parą wodą. Ochłodzone do temp. ok. 40-50°C i w niewielkim stopniu zagęszczone ścieki trafiają do wyparki ogrzewanej do 100°C gdzie następuje końcowe zagęszczenie i uzyskanie melasy drzewnej o zawartości suchej masy ok. 50 %. Wartość opałowa melasy uzyskanej w taki sposób wynosi 18000 kJ/kg suchej masy, a zawartość popiołu wynosi od 4,5 do 5,5% suchej masy (Maciejewski i inni 1996). Ze względu na skład chemiczny przeważającym składnikiem suchej masy melasy drzewnej są węglowodany, stanowią one ok. 60% jej składu. Węglowodany w głównym stopniu można podzielić oraz oligosacharydy (około 88% części węglowodanowej) oraz disacharydy (około 4%), a także cukry proste (około 8%). Ich ilość jest zależna w głównym stopniu od stopnia domknięcia obiegu wody, a także od rodzaju przerabianego surowca drzewnego, warunków w jakich przeprowadzane jest rozwłóknianie oraz warunków prasowania. Im wyższy stopień domknięcia obiegu, tym większa jest ilość suchej pozostałości, a co za tym idzie większy udział węglowodanów. Przy obiegu otwartym zawartość części stałych wynosi około 6,2 g/dm³. Natomiast w przypadku zamkniętego obiegu wody, gdzie ilość odprowadzanych ścieków jest znikoma stężenie obciążników wzrasta i wynosi w przybliżeniu 68 g/dm³.

Poza składnikami wymienionymi w Tabeli 1. w skład melasy drzewnej wchodzi również kwasy żywiczne oraz związki powstałe w wyniku rozpadu wyżej wymienionych związków organicznych (Nicewicz i Oniśko 1984, Nicewicz i Oniśko 1996).

Tabela 1. Skład chemiczny melasy drzewnej
Table 1. Wood molasses chemical composition

Grupa związków	Zawartość (%)
Węglowodany	ok. 60%
Związki ligninopodobne	3,7-10,9
Tłuszcze i węglowodory	0,9-3,2
Sole mineralne	4,9-6,8

Melasa drzewna dzięki płynnej konsystencji oraz dużej zawartości cukrów w suchej masie może być bez przeszkód stosowana jako wypełniacz do klejów aminowych, głównie w połączeniu z żywicą mocznikowo-formaldehydową. Postać lepkiej cieczy ułatwia jej mieszanie z żywicą, ponadto zapobiega powstawaniu w kleju grudek nie wymieszanego wypełniacza, co często ma miejsce przy stosowaniu suchych wypełniaczy. Melasa drzewna,

jako mieszanina koloidów nie ulega sedymentacji po całkowitym wymieszaniu z żywicą, w odróżnieniu od wypełniaczy w postaci proszków. W połączeniu z żywicą mocznikowo-formaldehydową melasa pozwala uzyskać spoiny klejowe charakteryzujące się dużą wytrzymałością na sucho przy badaniu na ścinanie, od 13,0 do 14,5 MPa, zależnie od procentowego udziału melasy drzewnej do żywicy. Wytrzymałość spoiny po 24 h moczeniu przy badaniu na ścinanie oscyluje w granicach od 3,8 do 7,5 MPa, zależnie od procentowego udziału melasy drzewnej do żywicy. W tym przypadku zauważalny jest wzrost wytrzymałości spoin wraz ze wzrostem udziału melasy do żywicy (Oniśko i Pawlicki 1988). Melasę drzewną można również wykorzystać gospodarczo, czyli jako dodatek lub spoiwo przy granulacji pasz wykorzystywanych do karmienia zwierząt gospodarskich np. krów. W głównej mierze wykorzystuje się zawartość części węglowodanowej zawartej w suchej masie melasy drzewnej.

Inne gospodarcze zastosowanie melasy drzewnej to wykorzystanie jako nawóz rolniczy. Najczęściej do tego celu wykorzystywana jest melasa uzyskiwana ze ścieków z domkniętego obiegu wody. Przed zagęszczeniem ścieki należy zobojętnić przy użyciu amoniaku (Orzełowska 1994). Zobojętnienie kwaśnego odczynu jest niezbędne, ze względu na obecność kwasów organicznych, które w kontakcie z glebą powodują jej zakwaszenie i mogą spowodować zmniejszenie wydajności upraw. Produkcja nawozu odbywa się w ten sposób, że do ścieków dodawana jest woda amoniakalna, w celu zobojętnienia do pH 7. Amoniak w połączeniu z mikroelementami znajdującymi się w ściekach tworzy łatwo przyswajalne związki. Do nawozu w celu polepszenia właściwości i uzyskania odpowiednich proporcji można dodać nawóz potasowy (Janic i Oniśko 1978).

Ze względów użytkowych można wyróżnić kilka głównych kierunków zastosowań melasy drzewnej np. jako: paliwo, składnik w przemyśle fermentacyjnym bądź lepiszcze. Badania przeprowadzone w 1996 roku potwierdziły możliwość zastosowania melasy jako lepiszcza przy tworzeniu brykietów koncentratów rud miedzi, a także brykietów drobnoziarnistych materiałów takich jak np.: węgiel drzewny, trociny, pył koksowy oraz miał węglowy (Maciejewski i inni 1996).

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości opracowania termoutwardzalnego suchotrwalego kleju do materiałów drzewnych na podstawie melasy drzewnej i metoksymetylomelamin jako związków sieciujących oraz określenie podstawowych właściwości użytkowych i technologicznych otrzymanych mas klejowych.

Materiały i metodyka badań

W badaniach wytrzymałości spoin klejowych na ścinanie przy rozciąganiu użyto próbki bukowe (*Fagus sylvatica*) przygotowane wg normy PN-EN 205:2005 (150 mm × 20 mm × 10 mm, wilgotność 5,5%, gęstość 700±15 kg/m³). Wykorzystane próbki nie wykazywały żadnych wad anatomicznych ani wad obróbki. Nie występowały sęki, zawiły układ włókien,

pęknięcia, sinizna, zgnilizna oraz krzywizna podłużna płaszczyzn i boków, wichrowatość, krzywizna poprzeczna. W każdej serii zbadano 12 próbek.

Wykorzystano trzy heksametoksymetylomelaminy (Cytec Industries Inc., USA): C303LF - monomeryczna z pierwszorzędowymi grupami metoksymetylowymi; C328: oligomeryczna z grupami metoksymetylowymi i iminowymi, oraz C373 z grupami metoksymetylowymi i metylolowymi (Tabela 2). Jako utwardzacza użyto kwas p-toluenosulfonowy.

Tabela 2. Wybrane właściwości użytych metoksymetylomelamin

Table 2. Selected properties of the used methoxymethylmelamines

heksametoksymetylomelamina	zawartość wolnego HCHO (%)	stosunek molowy formaldehyd /melamina	lepkość (20°C) (Pa·s)
C303LF	0,25%	1,6	6,5
C328	<0,7%	1,34	7,1
C373	<1,5%	2,0	7,1

Przygotowanie masy klejowej polegało na zmieszaniu melasy drzewnej z metoksymetylomelaminą w stosunku wagowym 1:1, 2:1, 4:1 dla każdego rodzaju żywicy tak, aby uzyskać 10 g masy klejowej. Do każdej z mieszanin dodano 40%-owy roztwór kwasu toluenosulfonowego w ilości 0,20 g. Dodatkowo sporządzono referencyjne masy klejowe z melasy drzewnej oraz melasy drzewnej z dodatkiem roztworu kwasu p-toluenosulfonowego o stężeniu 40%, w ilości 0,2 g.

Sporządzone masy klejowe posłużyły do klejenia bukowych próbek wykorzystanych w badaniach wytrzymałościowych spoin. Masy klejowe naniesione w ilości 120 g/m² rozprowadzono cienką warstwą na lamelach, po czym przeprowadzono klejenie na gorąco w prasie (czas 300 s; jednostkowe ciśnienie prasowania 0,8 MPa; temperatura prasy 180°C)

Lepkości mas klejowych zmierzono przy użyciu wiskozymetru Brookfield DV-II+ Pro z wrzecionem nr 64. Badania wytrzymałości spoin przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Heckert FP10 przy szybkości rozciągania 3 mm/min.

Zwartość suchej masy melasy określono następująco: na szalce aluminiowej odważono 6,05 g melasy drzewnej i umieszczono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 103°C. Pomiar masy wykonywano w odstępach 30 minutowych do uzyskania stałej masy. Obliczenie suchej masy przeprowadzono ze wzoru:

$$m_s = (m_p - m_k) / m_p \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: m_s - zawartość suchej masy (%), m_k - masa końcowa (g); m_p - masa początkowa (g).

Pomiar pH melasy wykonano za pomocą szklanej elektrody. Pomiar lepkości przeprowadzono przy użyciu wiskozymetru wyposażonego w obrotowe wrzeciono nr 64, w temperaturze 20°C.

Czas żelowania mas klejowych przeprowadzono wg PN-C-89352-3:1996: ok. 10 g kleju umieszczono w probówce, którą zanurzono w wodzie o temperaturze 100°C. Za pomocą stopera określano czas, po którym klej utracił cechy cieczy.

Wyniki

Badania wybranych właściwości fizykochemicznych melasy wykazały zawartość suchej masy na poziomie 51% i lekko kwaśny odczyn pH 4,2. Pomiar lepkości melasy w temperaturze pokojowej wykazał wartości 41500 mPa·s i 8400 mPa·s w zależności od szybkości ścinania, co wskazuje na nieniuonowski charakter płynu i że jest to płyn rozrzedzany ścinaniem.

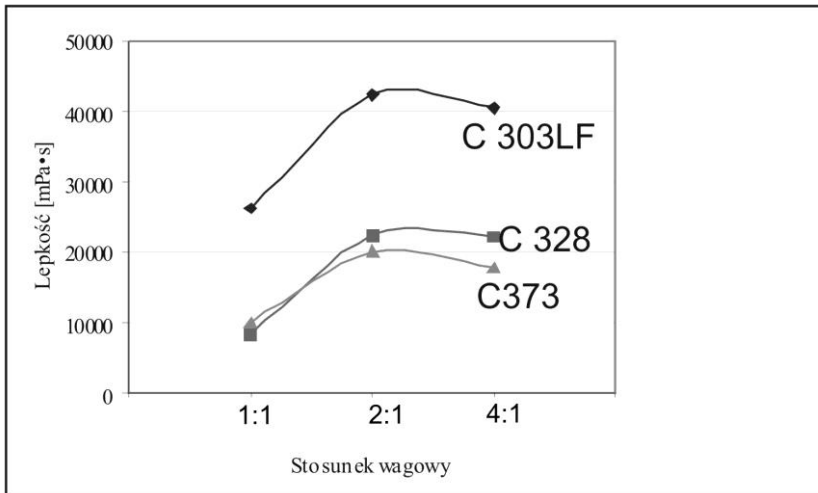
Jednym z ważniejszych parametrów kleju jest czas żelowania, który jest estymatorem jego reaktywności w określonych warunkach i zależy od składników - w tym zawartości utwardzacza.

Wyniki pomiarów czasu żelowania mas klejowych zawierających melasę i metoksymetylomelaminę (Tabela 3) pokazały, że wraz ze wzrostem udziału melasy drzewnej w masie klejowej czasy żelowania ulegały skróceniu. Obserwowany wpływ melasy był wyraźniejszy niż opisany w pracy Mamińskiego i in. (2011) dla klejów heksametylolamelaminowo-poliglicerolowych. Reaktywność klejów we wszystkich przypadkach była akceptowalna technologicznie, tym bardziej, że zwiększenie ilości utwardzacza pozwoli dodatkowo zwiększyć reaktywność klejów. Niemniej uwidacznia się wpływ wolnego formaldehydu na reaktywność żywic: C303LF vs. C328 i C373.

Tabela 3. Zestawienie czasów żelowania mas klejowych melasa/metoksymetylo melamina
Table 3. Tabulated gel times of molasses/methoxymethylmelamine formulations

Stosunek wagowy	Czas żelowania (s)		
	C303 LF	C 328	C 373
1:1	185	122	135
2:1	170	105	105
4:1	120	75	75

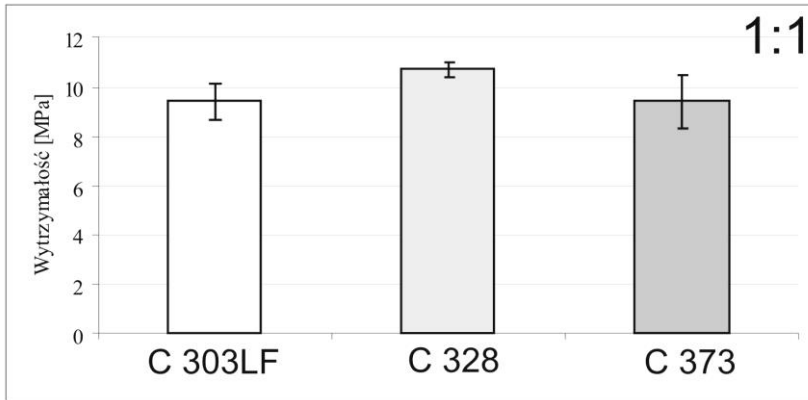
Analiza lepkości mas klejowych dowodzi, że wraz ze wzrostem udziału melasy drzewnej w masie klejowej wzrasta jej lepkość. Jednak z danych zawartych na Rys. 1. wynika, że wzrost lepkości następuje do pewnej wartości krytycznej, powyżej której większy udział melasy w masie klejowej powoduje nieznaczne obniżenie lepkości. Pod względem praktyki przemysłowej obserwowane lepkości są znacznie wyższe od spotykanych w technologii np. sklejk gdzie lepkość masy klejowej zwykle nie przekracza 2000 mPa·s. Ze względu na lepkość omawiane kleje nie mogłyby być nanoszone techniką natrysku przy zaklejaniu wiórów czy włókien (Sedliačik i Mamiński 2016).



Rys. 1. Lepkości mas klejowych w funkcji zawartości melasy drzewnej
Fig. 1. Viscosities of adhesives vs. molasses content

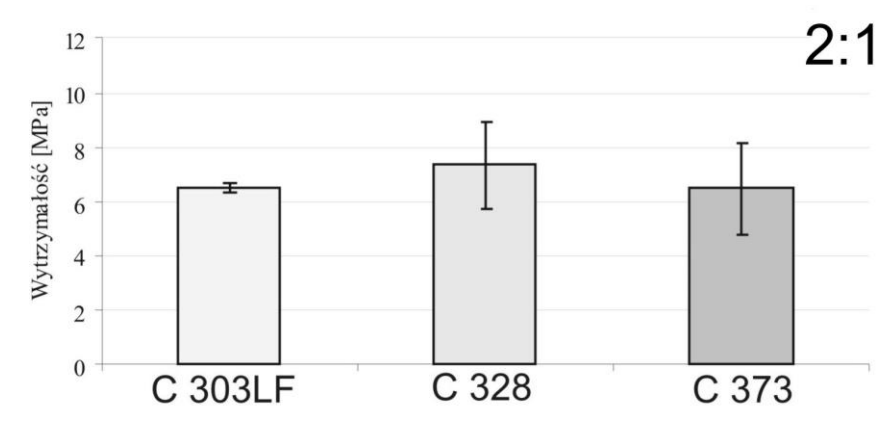
Lepkości mas klejowych rzędu kilkudziesięciu tysięcy mPa·s wydają się być odpowiednie dla sklejania drewna litego, gdzie często stosowane są kleje np. poliuretanowe czy epoksydowe o lepkościach rzędu 30-40 tys. mPa·s. Jako substrat modelowy, o dużej wytrzymałości, użyto lite drewno bukowe tak, aby możliwa była obserwacja wytrzymałości spoin powyżej 10 MPa. Przeprowadzone próby sklejania drewna bukowego dowodzą, że wytrzymałości spoin klejów na podstawie melasy drzewnej sieciowanej metoksymetylomelaminami są porównywalne z wytrzymałością klejów komercyjnych tzn. osiągają wartości od 6,5 MPa do 9,4 MPa (Rys. 2-4). Należy jednak zaznaczyć, że są to wartości określone w warunkach suchych.

Jak wskazują dane na Rys. 2-4 i słupki błędów wytrzymałość spoin w ramach poszczególnych serii (1:1, 2:1, 4:1) pozostaje na zbliżonym poziomie (współczynniki zmienności zawierają się w granicach od 3,7% do 25,4%), co świadczy o podobnej przydatności poszczególnych metoksymetylomelamin jako składnika sieciującego dla melasy.



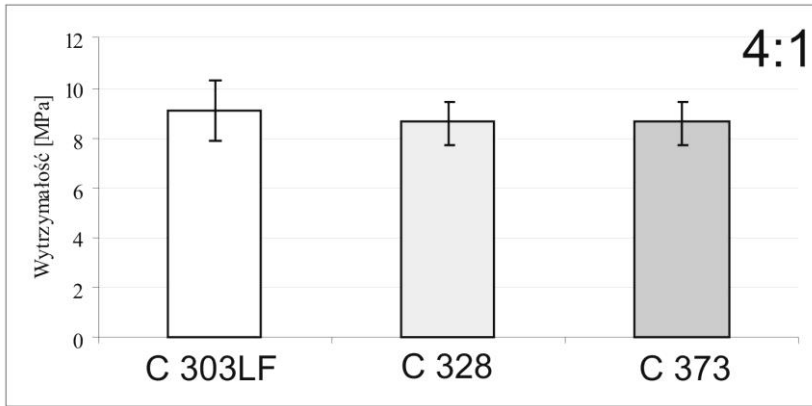
Rys. 2. Średnie wytrzymałości na ścinanie spoin klejowych dla klejów o stosunku wagowym melasy do metoksymetylomelaminy 1:1

Fig. 2. Average shear strengths of the bondlines for 1:1 molasses/methoxymethylmelamine ratio



Rys. 3. Średnie wytrzymałości na ścinanie spoin klejowych dla klejów o stosunku wagowym melasy do metoksymetylomelaminy 2:1

Fig. 3. Average shear strengths of the bondlines for 2:1 molasses/methoxymethylmelamine ratio

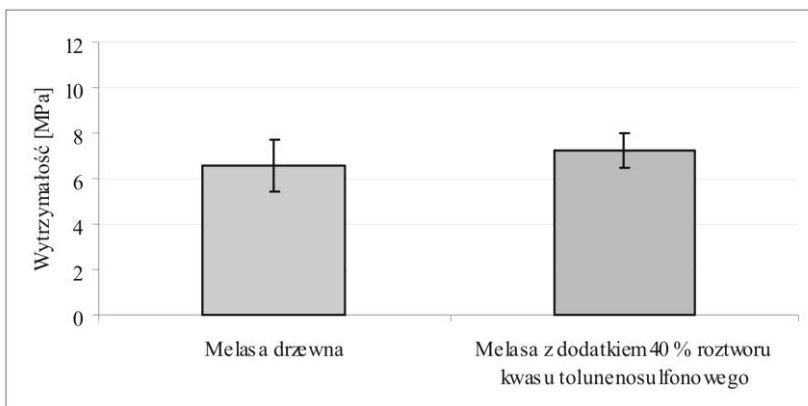


Rys. 4. Średnie wytrzymałości na ścinanie spoin klejowych dla klejów o stosunku wagowym melasy do metoksymetylomelaminy 4:1

Fig. 4. Average shear strengths of the bondlines for 4:1 molasses/methoxymethylmelamine ratio

Zarówno parametry mechaniczne spoin badanych klejów, jak i ich reaktywności należy uznać za akceptowalne technologicznie i hipotetycznie użyteczne w produkcji sklejk, gdzie wytrzymałości podłoża są niższe od obserwowanych w niniejszych badaniach.

Z danych otrzymanych dla układów referencyjnych (melasa bez dodatków oraz melasa z utwardzaczem w postaci kwasu p-toluenosulfonowego) (Rys. 5) widać wyraźnie, że wytrzymałości spoin w granicach błędu były porównywalne, a więc dodatek utwardzacza nie odegrał istotnej roli i co więcej wartości wytrzymałości były porównywalne z układami zawierającymi w składzie metoksymetylomelaminę w ilości 50% względem melasy (Rys. 5). Jest to o tyle zastanawiające, że zwiększenie stosunku melasa/metoksymetylomelamina do 4:1 poprawiło wytrzymałości spoin.



Rys. 5. Średnie wytrzymałości na ścinanie spoin klejowych próbek referencyjnych

Fig. 5. Average shear strengths of the reference bondlines

Wartym podkreślenia jest fakt, że wytrzymałości pokazanych na rys. 2-4 są zbliżone do wytrzymałości spoin uzyskanych dla czystych metoksymetylomelamin (7,5-11 MPa), a więc bez domieszek innych składników (Mamiński i in. 2011). To dowodzi, że możliwa jest substytucja części syntetycznej żywicy melasą drzewną bez wpływu na wytrzymałości spoin klejowych.

Wnioski

1. Możliwe jest opracowanie kleju do drewna na podstawie melasy drzewnej utwardzanej metoksymetylomelaminami w obecności kwasu p-toluenosulfonowego.
2. Zmniejszenie udziału syntetycznej żywicy w masie klejowej do 25% wagowych nie wpływa na obniżenie wytrzymałości spoin klejowych.
3. Reaktywność klejów jest akceptowalna technologicznie.
3. Średnie wytrzymałości spoin zawierają się w zakresie od 6,5 MPa do 9,4 MPa.
4. Opisana koncepcja może stanowić punkt wyjścia do opracowania na podstawie opisanych surowców nowej klasy klejów dla przemysłu sklejkowego.

Literatura

Janic S., Onisko W., 1978: Opis patentowy, Sposób otrzymywania nawozu ze ścieków odpadowych z produkcji płyt pilśniowych przy zamkniętym obiegu wody, PL 99917 B2

Maciejewski Z., Wróbel J., Kaczmarek I., Grabowski E., Jędrzejczak H., 1996: Oczyszczanie ścieków technologicznych z produkcji płyt pilśniowych przez odparowanie metodą przeponowo-bezprzeponową, *Przemysł Drzewny*, 47 (12), 33-36

Mamiński M., Czarzasta M., Parzuchowski P., 2011: Wood adhesives derived from hyperbranched polyglycerol crosslinked with hexamethoxymethyl melamines, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 31, 704-707. doi:10.1016/j.ijadhadh.2011.06.012

Nicewicz D., Onisko W., 1984: Analiza chromatograficzna cukrów zawartych w wodzie obiegowej z produkcji płyt pilśniowych, Konferencja naukowa Wydziału Technologii Drewna SGGW-AR, Warszawa 14-15 grudzień 1984, Cz. I: 83-92

Nicewicz D., Onisko W., 1996: Skład wody obiegowej w polskich zakładach płyt pilśniowych, *Przegląd Papierniczy*, 52 (12), 656-659

Onisko W., Pawlicki J., 1988: Nowa metoda wykorzystania substancji organicznych zawartych w ściekach z produkcji płyt pilśniowych, *Przemysł Drzewny*, 39 (6), 7-9

Orzełowska E., 1994: *Technologia tworzyw drzewnych* (red.), Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa

Sedliačik J., Mamiński M., 2016: *Kleje i procesy klejenia*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa

Wykaz norm

PN-C-89352-3:1996 - Kleje do drewna. Metody badań. Oznaczanie czasu żelowania.

PN-EN 205:2005 - Kleje do drewna przeznaczone do połączeń niekonstrukcyjnych.
Oznaczanie wytrzymałości na ścinanie przy rozciąganiu połączeń zakładkowych.

Artykuł recenzowany / Reviewed paper

Zgłoszony / Submitted: 05.11.2019

Opublikowany online / Published online: 16.12.2019