

Upotreba lignosulfonata u kombinaciji s različitim UF-ljepilima*

APPLICATION OF LIGNOSULFONATES COMBINED WITH VARIOUS UREA-FORMALDEHYDE RESINS

L. Suša, dipl. ing., »Aero«, Medvode
 D. Budin, dipl. ing., Inštitut za celulozu in papir,
 Ljubljana
 F. Hvala, dipl. ing., »Meblo«, Nova Gorica

UDK 676.084
 630*824.834:630*862.2

Prispjelo: 15. prosinca 1989.
 Prihvaćeno: 21. ožujka 1990.

Izvorni znanstveni rad

Sažetak

U ovom radu izneseni su rezultati ispitivanja smjesa ljepila na osnovi različitih laboratorijski pripremljenih, kao i komercijalnih urea-formaldehidnih smola i modificiranih lignosulfonata. Ustanovljeno je da za primjenu ljepila s pogodnim svojstvima odgovaraju smole s velikim molnim omjerom formaldehid: urea i niskom viskoznošću.

Praktični pokusi lijepljenja pokazali su da se zamjenom komercijalnih smola s 20% lignosulfonata mogu dobiti ljepila koja odgovaraju zahtjevima JUS-standarda za iverice i furnirske ploče.

Glavne riječi: lignosulfonati — urea-formaldehidne smole — ljepilo — iverice — mehanička svojstva.

Summary

This paper outlines the results obtained through testing of mixtures of adhesives based on various laboratory prepared urea-formaldehyde resins as well as on commercial UF resins and on different types of lignosulfonates.

It has been established that the resins having high molar ratio of formaldehyde — urea and with low viscosity are suitable for preparing adhesives possessing good properties.

Practical gluing tests have proved that by substitution of commercial resins with 20% of lignosulfonates can be obtained adhesives which meet the JUS standards requirements referring to plywood and particle boards.

Key words: lignosulfonates — urea-formaldehyde resins, — adhesives — particle boards — mechanical properties. (v. k.)

1. UVOD

Nakon kemijske prerade drva u celulozu po klasičnim postupcima upotrebljava se samo oko 50% drvene mase za celulozu, a 50% ostaje u otpadnom lugu. Otpadni lug dobiven sulfitnim postupkom koji predstavlja kompleksnu smjesu lignosulfonata, ugljikohidrata i njihovih degradacijskih produkata, već dugo je poznat kao moguća zamjena dijela sintetskih smola u ljepilima za drvene ploče.

Osnova za upotrebu lignosulfonata u adhezivima za drvene ploče je sposobnost kopolimerizacije lignina s fenol — (PF) odnosno urea — (UF) formaldehidnom smolom. I u molekuli lignina je također prisutna fenolna hidroksilna grupa koja je sposobna reagirati ili s formaldehidom ili s metilolnim grupama rezolnih smola, što dovodi do umreženih netopljivih struktura. S obzirom da su orto i para-položaji aromatskog prstena u ligninskoj molekuli u većoj ili manjoj mjeri zauzeti metoksilnom grupom ili propanskim bočnim lancem, manje je slobodnih mjesta za dalju reakciju. Prema literarnim podacima, za efikasnost kopolimerizacije lignina s PF-smolom značajna je veličina molekule lignina [1, 2]. Visokomole-

kularni lignosulfonati su, za razliku od niskomolekularnih, sposobni stvarati polimernu tro-dimenzionalnu mrežu već s relativno malom količinom kopolimera [3, 4]. Osim toga i osobine smole, kao što su struktura polimera, sadržaj funkcionalnih grupa, stupanj polimerizacije, a također i fizikalna svojstva utječu na efikasnost kopolimerizacije s ligninom.

Izvršena su već mnoga istraživanja u vezi s mogućnošću zamjene dijela UF-smola različitim otpadnim lgovima. U većini slučajeva radi se o uključivanju manje količine otpadnog sulfitnog luga u ljepila [5, 6, 7]. Prema Edleru može se do 50% UF-smole s relativno visokim sadržajem metilolnih grupa i odgovarajućom koncentracijom amonij-iona (0,2—4%) zamijeniti otpadnim sulfitnim lugom [8, 9]. Gore spomenute činjenice poslužile su kao osnova za naš rad u kojem smo ispitali mogućnost primjene ultrafiltriranih, visokomolekularnih lignosulfonata u smjesi s UF smolama za izradu iverica i furnirskih ploča.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali i metode

U istraživanjima upotrijebili smo:

* Referat sa Savjetovanja o lijepljenju 1989. Tuheljske toplice.

— otpadni sulfidni lug iz »Aera« — Medvode, iz kojega smo pomoću ultrafiltracije s upotrebom membrane s graničnom visinom 20 000 uklonili veći dio šećera i niskomolekularnih frakcija lignosulfonata (UFCaLS);

— uzorke ultrafiltriranog luga u kojem smo reakcijom dvostruke zamjene s $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ izmijenili 0,4%, 1%, 2% i 5% Ca-iona s amonij-ionom ($\text{UFNH}_4\text{LS}_{0,4,1,2,5}$);

— radi usporedbe uradili smo više eksperimenata i s nefiltriranim lugom (CaLS).

Metodom gel-kromatografije na Sephadex G-75 gelu i upotrebom 0,75 M DaCl kao eluenta, bile su određene prosječne molekulske mase i raspodjela molekulskih masa lignosulfonata u otpadnom lugu prije i poslije ultrafiltriranja.

Od UF smola raspolagali smo uzorcima laboratorijski pripremljenih smola s različitim molnim omjerom F : U* 1,2 (A), 1,4 (B), 1,6 (C), 2,0 (D) i komercijalnim uzorcima s molnim omjerom: F : U 1,4 (E), 1,8 (F) i 2,0 (G). Smole D i G s većim molnim omjerom F : U, kraćim vremenom otvrdnjivanja i većom viskoznošću povoljne su za lijepljenje furnira, dok su ostale upotreblijive za izradu ploča iverica.

Pored standardnih analiza neke od smola ispitivali smo s ^1H NMR spektroskopijom. U tu svrhu smo vodene emulzije liofilizirali i otopili u dimetilsulfoksidu. ^1H NMR spektre snimili smo na JNM PS/100 NMR spektrofotometru pri 100 MHz.

Smjese UF-smola i lignosulfonata pripremili smo jednostavnim miješanjem otopina komponentenata pri sobnoj temperaturi. Prema Edleru [8, 9] amonij-ion je veoma važna komponenta za uspješno kombiniranje otpadnog sulfidnog luga s urea smolom. U preliminarnim eksperimentima smo ustanovili da se u intervalu dodatka 1,5 do 6,5% NH_4Cl , računato na apsolutno suhu tvar lignosulfonata, vrijeme otvrdnjivanja bitno skraćuje, a iznad toga se više ne mijenja. Zbog toga smo sve eksperimente izvodili uz dodatak 6,5% NH_4Cl , osim onih u kojima smo upotrijebili amonij-lignosulfonate. Sadržaj suhih tvari podesili smo na 53%. Neposredno nakon homogeniziranja izmjerili smo one parametre koji su uobičajeni za karakterizaciju UF-smole (pH, viskoznost i vrijeme otvrdnjivanja).

2.2. Izrada i ispitivanje ploča iverica

Uvjeti laboratorijske izrade troslojnih ploča iverica bili su slijedeći:

Veličina ploča	65 × 40 × 1,75 cm
Obljepljivanje	VS — 12%, SS — 7%
Parafin	
(aps. suho drvo)	0,5% za VS i SS
Vlaga iverja	VS — 3%, SS — 2%
Katalizator	20%-tni NH_4Cl
Parafinska emulzija	33%-tna
Maseni udio iverja	VS — 40%, SS — 60%

Temperatura prešanja 180 °C

Vrijeme prešanja 300 s pri 3 N/m²

Prema propisima JUS D.A1.107, 106, 104 i 103 testirali smo i odredili čvrstoću na savijanje, vlačnu čvrstoću okomito na površinu ploče, debljinsko bubrenje i vlažnost ploče.

2.3. Izrada i ispitivanje furnirskih ploča

Za izradu troslojnih furnirskih ploča 40 × 40 cm upotrijebljen je furnir prosječne debljine 1,5 mm i sa sadržajem vode 6,5%. Ostali uvjeti lijepljenja bili su slijedeći:

Nanos ljepila	200 g/m ²
Otvoreno vrijeme	10—15 min
Temperatura prešanja	140 °C
Tlak	1,6 N/mm ²
Vrijeme prešanja	7 min.

Iz ploča izrađene epruvete bile su podvrgnute različitim uvjetima tretiranja prema propisima JUS H.K2.023 (TF 1/1, TF 2/2, TF 3/4). Nakon svakog tretiranja izmjerili smo smicajnu čvrstoću i stupanj slijepljenosti epruveta.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Srednje molekulske mase i raspodjela molekulskih masa lignosulfonata su prikazane u tablici I. Kao što se vidi, uzorak UFCaLS sadrži 63% frakcija s M_w iznad 5000 u usporedbi sa CaLS koji sadrži 53,5% odgovarajućih frakcija.

Osnovne karakteristike UF-smola i podaci o odnosu pojedinih komponenata dobiveni sa ^1H NMR spektroskopijom dani su u tablicama II. i III. Možemo zaključiti da s rastućim molnim omjerom F/U pada udio slobodne uree u smoli. Međutim, udio visokomolekularnih lanaca prema MMU** i DMU***, odnosno udio eterskih strukturnih elementa prema $-\text{NCH}_2\text{O}-$ odnosno $-\text{NCH}_2\text{N}-$ funkcionalnih grupa raste.

Tablica I.
MASENI PROSJEK MOLEKULSKIH MASA (\bar{M}_w) I KUMULATIVNA RASPODJELA MOLEKULSKIH MASA LIGNOSULFONATA

Table I
MASS AVERAGE OF MOLECULAR MASSES (M_w) AND CUMULATIVE DISTRIBUTION OF MOLECULAR MASSES OF LIGNOSULFONATES

Uzorak $M_w \cdot 10^3$	CaLS	
	maseni udio lingnosulf. s $M_w > M_w$	UFCaLS
5	53,5	63,0
10	38	46,5
20	26	33,0
30	19,5	25,5
40	15,5	20,5
50	12,0	16,5
$M_w \cdot 10^3$	18,6	23,0

Rezultati ispitivanja ljepila na osnovi UFCaLS i različitih UF-smola prikazani su u tablici IV. Manji dodaci UFCaLS (do 30%) u slučaju smole

** MMU — monometilol-urea
*** DMU — dimetilol-urea

* F — formaldehid, U — urea

s molnim omjerom F/U 1,2 (uzorak A) i 40—50% kod smola B—G s višim molnim omjerom ne utječu značajno na brzinu očvršćivanja. U tim slučajevima možemo uočiti malo povećanje viskoznosti. Povećanje udjela UFCaLS iznad spomenutih granica dovodi do povećanja vremena očvršćivanja i viskoznosti do te mjere, da su dobivene smole nepo-
 Dlje vrijeme otvrdnjivanja zna-
 ni produživanje vremena prešanja ploča. Na drugoj strani, velika viskoznost ljepljiva onemogućuje ravnomjerno nanošenje ljepljiva i postizanje zadovoljavajuće čvrstoće ljepljenja.

Kao što se vidi iz rezultata u tablici V, CaLS kod jednakih dodataka u odnosu na UFCaLS daje ljepljiva s manjom viskoznosti i produženim vremenom otvrdnjivanja. Zamjenom Ca-iona s amonij-ionom dobiju se ljepljiva s dužim vremenom otvrdnjivanja i većom viskoznosti, a u ovisnosti o količini zamijenjenih Ca-iona.

Na osnovi dobivenih rezultata odlučili smo se za izradu ploča iverica s ljepljivom na osnovi komercijalne smole F i UFCaLS odnosno CaLS. Zamjenom 20% smole s UFCaLS i CaLS u odnosu na čistu smolu postiže se dobra kvaliteta ljepljenja. CaLS u usporedbi s UFCaLS, posebno kod višeg udjela, jače snižuje čvrstoću na savijanje i nepovoljno utječe na upijanje vode (tablica VI).

Primjenom ljepljiva s 10—30% UFCaLS dobiju se furnirske ploče koje po fizikalno-tehnološkim svojstvima odgovaraju pločama izrađenim s čistim UF-ljepljivom (tablica VII). Ploče su otporne prema tretiranju TF 1/1, a također i TF 2/2.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovi dobivenih rezultata možemo zaključiti sljedeće: Upotrebom ultrafiltriranog visokomolekularnog lignosulfonata u kombinaciji s urea-formaldehidnom smolom, a u usporedbi s ne-

ANALIZA UREA — FORMALDEHIDNIH SMOLA
 UREA — FORMALDEHYDE RESINS ANALYSIS

Uzorak	molni omjer F/U	suha tvar %	viskoznost $F_4/20^\circ\text{C}$ s	pH	vrijeme otvrdnj. (100°C, 1% NH_4Cl) s	slobodni formaldehid, %	metilolni formaldehid, %
A	1,2	66,0	69,0	8,9	52,8	0,15	12,8
B	1,4	63,8	63,0	8,4	46,3	0,27	15,1
C	1,6	65,0	78,5	8,3	58,2	0,36	18,5
D	2,0	63,0	143	8,4	30,0	1,44	20,5
E	1,4	62,8	157,2	7,6	49	0,39	17,6
F	1,8	65,0	75	8,1	55	0,18	13,0
G	2,0	66,3	236	8,3	40	0,40	18,1

Tablica II.

Table II

REZULTATI ANALIZE UF SMOLA S ^1H NMR SPEKTROKOPIJOM
 RESULTS OF UF RESINS ANALYSIS BY ^1H NMR SPETROSCOPY

Uzorak	višemolekularni lanci	DMU i MMU	MMU	U —OCH ₂ O—	—NCH ₂ O—	—NCH ₂ N—
A	1	1,1	2	1	1,5	4
B	1,2	1	2,4	1	1,9	4
C	1,4	1	3,4	1	1,9	4
D	10	1	6		6	4
F	1,1	1	2,6	1	1,9	4,4

Tablica III.

Table III

OSOBINE LJEPLIVA NA OSNOVI UFCaLS I RAZLICITIH SMOLA

PROPERTIES OF ADHESIVES BASED ON UFCaLS AND VARIOUS RESINS

Smola	% dod. UFCaLS	pH	vrijeme otvrdnjavanja (100°C), s	viskoznost vrijeme (s) F_4 (20°C)
A	0	6,2	50	17
	20	4,4	65	26
	30	3,90	60	35
	40	3,80	225	114
B	0	6,0	43,5	20
	20	4,1	48	33
	40	4,0	58	91
	50	3,7	70	106
	60	3,6	540	292
C	20	4,2	59	26
	40	3,7	62	61
	50	3,6	63	103
	60	3,5	168	131
D	20	3,7	48	48
	40	3,5	48	168
	50	3,4	65	178
	60	3,4	120	187
E	40	5,2	49	190
	50	3,8	61	387
F	20	5,2	75	30
	30	4,2	70	44
G	20	4,4	46	276
	30	4,3	43	222
	40	4,0	42	275
	50	3,8	47	> 540

filtriranim lignosulfonatom, postiže se kraće vrijeme otvrdnjivanja i veća viskoznost.

Za miješanje s lignosulfonata pogodnije su smole s višim molnim omjerom formaldehid/urea i nižom viskoznosti. S obzirom na spomenuto, moguće je uključivanje 30 do najviše 40% lignosulfonata.

Izbor lignosulfonata potrebno je izvršiti prema namjeni upotrebe i željenim osobinama ljepila.

Eksperimenti lijepljenja pokazali su da se zamjenom UF-smola s 20% lignosulfonata dobiju ljepila koja odgovaraju zahtjevima JUS-standarda za iverice i furnirske ploče.

OSOBINE LJEPILA NA OSNOVI RAZLIČITIH LIGNOSULFONATA I SMOLA
 Table V
 PROPERTIES OF ADHESIVES BASED ON VARIOUS LIGNOSULFONATES AND RESINS

Smola	Lignosulf.	udio lignosulf. %	pH	vrijeme (s) otvrdnjivanja (100°C)	viskoznost vrijeme (s) F ₄ (20°C)
B	CaLS	40	5,1	105	37
	UFCaLS		4,0	58	91
	UFNH ₄ LS _{0,4}		4,5	140	92
	UFNH ₄ LS ₁		4,6	96	48
	UFNH ₄ LS ₂		4,8	66	45
F	CaLS	30	5,0	122	30
	UFCaLS		4,2	70	44
	UFNH ₄ LS _{0,4}		4,5	160	55
G	CaLS	30	5,0	62	156
	UFCaLS		4,3	43	222
	UFNH ₄ LS _{0,4}		5,1	143	438
	UFNH ₄ LS ₁		4,9	129	377
	UNNH ₄ LS ₅		4,9	39	300

FIZIKALNO-TEHNOLOŠKE OSOBINE PLOČA IVERICA IZRAĐENIH S LS — UF-LJEPILOM

Table VI
 PHYSICAL AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF PARTICLE BOARDS MANUFACTURED WITH LS — UF RESINS

Smola UF	Lignosulf. LS	Odnos UF : LS	gustoća ploča g/cm ³	čvrstoća na savijanje N/mm ²	čvrstoća na vlak N/mm ²	vлага %	debljinsko bubrenje %
F	UFCaLS	100 : 0	0,726	18,5	0,83	6,2	6,6
		80 : 20	0,728	17,7	0,65	6,4	7,2
		70 : 30	0,732	16,4	0,52	6,6	12,6
	CaLS	80 : 20	0,723	17,3	0,56	6,7	9,8
		70 : 30	0,724	16,4	0,38	6,6	14,3

Zahtjevi standarda za iverice:

I. razreda \bar{X} min.	14,5	0,29	9 ± 3	10
Ekstra razreda \bar{X} min.	17,5	0,35	9 ± 3	8

FIZIKALNO-TEHNOLOŠKE OSOBINE FURNIRSKIH PLOČA IZRAĐENIH S LS — UF-LJEPILOM

Table VII
 PHYSICAL AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF VENEER BOARDS MANUFACTURED WITH LS — UF RESINS

Smola G	Odnos Lignosulf. : UFCaLS	Oznaka uvjeta tretiranja*					
		TF 1/1		TF 2/2		TF 3/4	
		čvrstoća na smicanje MPa	stupanj slijepljenosti	čvrstoća na smicanje MPa	stupanj slijepljenosti	čvrstoća na smicanje MPa	stupanj slijepljenosti
100	—	3,7	6	3,4	6	2,4	1
90	10	3,6	7	2,8	7	1,2	1
80	20	3,5	7	2,7	8	1,6	1
70	30	3,3	6	2,2	6	1,4	0

* po standardu JUS H.K8.024

LITERATURA

- [1] Lange, W., Faix, O., Ayala, C., Georg, H.: Adhäsion H.11 (1983) 16-23.
- [2] Gupta, C. R., Sehgal, V. K.: Holzforschung und Holzverwertung 31. 1. (1979) 7-9.
- [3] Forss, K., Fuhrmann, A.: No. 11 (1976) 817-824.
- [4] Forss, K., Fuhrmann, A.: Vol. 29, No. 7 (1979) 39-43.
- [5] Roffaef, E.: Adhäsion, Heft 12 (1979) 368-370.
- [6] LCWH — Lignosulfonate in Holzpanplatten, Studie 2 and 3, Lignin Chemie Waldhof — Holmen BmbH, Düsseldorf, W. Germany, 1979.
- [7] Nimz, H. H.: 1983. Lignin — Based Wood Adhesives. In: Wood Adhesives, Chemistry and Technology, Pizzi, A. ed., New York and Basel, pp. 279-285.
- [8] Edler, F. J.: US Pat. 4, 194, 997.
- [9] Edler, F. J.: US Pat. 4, 244, 846.

Recenzent: prof. dr. M. Biffi