

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 20267

(13) С1

(46) 2016.08.30

(51) МПК

C 08G 12/40 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ СКЛЕИВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

(21) Номер заявки: а 20130229

(22) 2013.02.22

(43) 2014.10.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Шишаков Евгений Павло-
вич; Шевчук Михаил Олегович;
Флейшер Вячеслав Леонидович
(ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(56) ВУ 16269 С1, 2012.

RU 2261874 С1, 2005.

ВУ 14235 С1, 2011.

US 3854988, 1974.

SU 368067, 1973.

SU 325080, 1972.

(57)

Способ получения связующего для склеивания древесины, включающий синтез смолы, при котором проводят конденсацию карбамида и формальдегида, взятых в мольном соотношении 1:(4,5-5,1), в присутствии поливинилового спирта, взятого в количестве 5-20 % от массы карбамида, при рН 4,5-5,5 и температуре 60-80 °С в течение 20-40 мин, затем добавляют фурфуроловый и/или тетрагидрофурфуроловый спирт в количестве 0,5-7,5 моль на 1 моль карбамида, проводят конденсацию в течение 30-50 мин, осуществляют нейтрализацию смолы до рН 6,0-8,0, дополнительно вносят карбамид для связывания свободного формальдегида и осуществляют конденсацию смолы при температуре 40-50 °С в течение 30-60 мин.

Изобретение относится к способу получения связующего для склеивания древесины холодным или горячим способом в производстве мебели, строительных конструкций, музыкальных инструментов, композиционных материалов и других изделий из древесины.

Известен способ получения фенолформальдегидной смолы резольного типа для склеивания древесины методом холодного или горячего отверждения. Смолу получают конденсацией фенола и формальдегида в щелочной среде [1, с. 74-75]. Недостатками способа являются: токсичность смолы, вызванная высоким содержанием свободного фенола (4-21 % от массы смолы), значительное содержание свободной щелочи, способной вызывать разрушение склеиваемых материалов, интенсивная окраска смолы (цвет от темно-коричневого до вишнево-красного), что ограничивает ее использование при склеивании светлых пород древесины.

Известен способ получения карбамидоформальдегидной смолы для склеивания древесины методом холодного или горячего отверждения. Смолу получают двухстадийной конденсацией карбамида и формальдегида при рН, равном 6,0-6,5 и 4,6-6,0, температуре 80-82 °С в течение 30-60 мин. Полученную смолу охлаждают до 70 °С и упаривают под

ВУ 20267 С1 2016.08.30

вакуумом до концентрации сухих веществ 67-70 % [1, с. 129-130]. Недостатками способа являются низкая стойкость склеиваемых изделий к горячей и холодной воде и большое количество токсичных отходов, образующихся при упаривании смолы (28-30 % от массы сырья).

Наиболее близким по технической сущности и достигаемым результатам является способ получения связующего для изготовления древесностружечных плит, включающий синтез смолы конденсацией карбамида, формальдегида, фурфуроилового и/или тетрагидрофурфуроилового спирта при их мольном соотношении 1,0:(4,5-5,1):(0,5-7,5), рН 4,5-5,5, температуре 60-80 °С в течение 30-60 мин, нейтрализацию смолы до рН 6,0-8,0, дополнительное внесение карбамида для связывания свободного формальдегида, доконденсацию смолы при температуре 40-50 °С в течение 30-60 мин [2].

Недостатками связующего являются высокая цветность связующего (цвет от темно-желтого до коричневого), что ограничивает его использование для склеивания светлых пород древесины, и недостаточная водостойкость клеевых соединений.

Задача изобретения - снижение цветности и повышение водостойкости связующего для склеивания древесины.

Для достижения технического решения способ получения связующего для склеивания древесины включает конденсацию карбамида и формальдегида, взятых в мольном соотношении 1,0:(4,5-5,1), в присутствии поливинилового спирта, взятого в количестве 5-20 % от массы карбамида, при рН, равном 4,5-5,5, температуре 60-80 °С в течение 20-40 мин, внесение фурфуроилового и/или тетрагидрофурфуроилового спирта в количестве 0,5-7,5 моль на 1 моль карбамида, конденсацию в течение 30-50 мин, нейтрализацию смолы до рН 6,0-8,0, дополнительное внесение карбамида для связывания свободного формальдегида и доконденсацию смолы при температуре 40-50 °С в течение 30-60 мин.

На первой стадии синтеза связующего образуются метилольные производные карбамида, которые вступают в реакцию конденсации со спиртовыми группами поливинилового спирта с образованием разветвленного бесцветного полимера. В последующем происходит "прививка" фрагментов фурфуроилового или тетрагидрофурфуроилового спирта к образовавшемуся полимеру. В результате образуется полимер, имеющий большое количество реакционноспособных метилольных групп и незначительное количество сопряженных фурановых фрагментов, что обеспечивает получение связующего светлого цвета. Количество поливинилового спирта выбрано из условия получения связующего высокого качества. При его количестве менее 5 % от массы карбамида не удастся получить связующее светлого цвета. При увеличении количества поливинилового спирта более 20 % от массы карбамида происходит межмолекулярная "сшивка" полимера, что приводит к образованию гелеобразного продукта, не пригодного к использованию в качестве клея.

Продолжительность первой стадии синтеза связующего (20-40 мин) связана с температурой реакции между карбамидом, формальдегидом и поливиниловым спиртом и выбрана из условий получения связующего высокого качества. При времени синтеза менее 20 мин не происходит полного взаимодействия между компонентами, что приводит к получению связующего с неудовлетворительными клеящими свойствами. При времени синтеза более 40 мин получается связующее высокой вязкости и малого срока хранения.

Продолжительность второй стадии синтеза между полученным олигомером и фурфуроиловым и/или тетрагидрофурфуроиловым спиртом (30-50 мин) связана с необходимостью полного взаимодействия фурфуроилового или тетрагидрофурфуроилового спирта с полимером, образовавшимся на первой стадии. При времени синтеза менее 30 мин часть фурфуроилового спирта остается в свободном состоянии, что приводит к получению связующего с повышенной токсичностью. При увеличении времени синтеза более 50 мин получается связующее с высокой вязкостью и малым сроком хранения.

Полученную смолу нейтрализуют до pH 6,0-8,0, дополнительное вносят карбамид для связывания свободного формальдегида и проводят доконденсацию смолы при температуре 40-50 °С в течение 30-60 мин.

Изобретение поясняется следующими примерами.

Пример 1. В реакционную колбу с мешалкой объемом 1 дм³ заливают 238 г карбами-доформальдегидного концентрата, содержащего 25,2 % карбамида и 60,4 % формальдегида. Количество загруженного карбамида составляет 59,97 г (1 моль), а формальдегида - 143,75 г (4,79 моль). В колбу добавляют 6,0 г поливинилового спирта (10 % от массы карбамида) марки 7/2 и 1,3 г лимонной кислоты. После перемешивания загруженных компонентов в течение 5 мин включают обогрев колбы и нагревают реакционную смесь до температуры 70 °С. В результате протекания автокаталитической реакции между компонентами реакционной смеси величина pH смеси снижается до 4,5. Реакционную смесь перемешивают в течение 30 мин при температуре 70 ± 2 °С. Затем в реакционную смесь добавляют 235 г (2,4 моль) фурфуроливого спирта. В результате протекания экзотермической реакции температура смеси повышается до 75-80 °С. Реакционную смесь выдерживают при указанной температуре в течение 40 мин до образования смолообразного продукта. Полученную смолу нейтрализуют до pH 7,5 10 %-ным раствором едкого натра. Смолу охлаждают до температуры 45 °С, а затем дополнительно вносят 30 г (0,5 моль) карбамида. Дополнительную конденсацию смолы проводят при температуре 45 ± 2 °С в течение 40 мин. Полученную смолу охлаждают до 20-25 °С и сливают в приемник. Получают 503 г смолы с содержанием сухих веществ 68,5 %. После стабилизации в течение 1 суток готовая смола имеет вязкость 45 с по вискозиметру ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) и содержит 0,08 % свободного формальдегида и 0,82 % свободного фурфуроливого спирта. Цвет смолы светло-желтый и соответствует эталону Х по ГОСТ 19113-84.

Для склеивания древесины готовят клеевой состав, состоящий из 100 г смолы и 10 г 40 %-ного раствора молочной кислоты. На боковую поверхность выструганных брусков березовой древесины с влажностью 8 % наносят клеевой состав из расчета 200-220 г на 1 м² склеиваемой поверхности. Брусочки древесины с нанесенным клеем совмещают, помещают под пресс при давлении 1,2 МПа и выдерживают в прессе при комнатной температуре в течение 24 ч. Среднее значение предела прочности склеенных образцов древесины на скалывание составляет 12,5 МПа. После выдерживания склеенных брусочков древесины в течение 24 ч в воде с температурой 20 ± 1 °С среднее значение предела прочности при скалывании склеенной древесины составляет 10,4 МПа, а после кипячения в воде в течение 1 ч - 9,2 МПа. Снижение прочности под действием холодной воды составляет 16,8 %, а под действием горячей воды - 26,4 %, т.е. клеевое соединение является водостойким.

Пример 2 выполнен аналогично условиям примера 1. Отличие состоит в том, что количество поливинилового спирта составляет 9,0 г (15 % от массы карбамида), а вместо фурфуроливого спирта используют тетрагидрофурфуриловый спирт в количестве 102 г (1 моль). Получают 380 г смолы с содержанием сухих веществ 65,2 %.

После стабилизации в течение 1 суток смола имеет вязкость 64 с по вискозиметру ВЗ - 246 и содержит 0,12 % свободного формальдегида и 1,4 % свободного тетрагидрофурфурилового спирта. Цвет смолы соответствует эталону Ww по ГОСТ 19113-84. Склеенные брусочки березовой древесины имеют предел прочности на скалывание 11,2 МПа. После вымачивания в холодной воде прочность на скалывание составляет 9,6 МПа, а после кипячения - 8,7 МПа, т.е. клеевое соединение является водостойким.

Примеры 3-6 выполнены аналогично условиям примера 1. Отличие состоит в ином количестве поливинилового спирта.

Примеры 7-14 выполнены аналогично условиям примера 1. Отличие состоит в ином времени конденсации смолы на первой и второй стадии синтеза.

Пример 15 выполнен по условиям прототипа.

ВУ 20267 С1 2016.08.30

Полученные результаты приведены в таблице. Из таблицы видно, что разработанный способ получения связующего для склеивания древесины позволяет получать светлое связующее, соответствующее эталонам X, Ww или Wg, что на 5-7 номеров выше, чем у прототипа. Водостойкость склеенных образцов выше, чем у прототипа на 9,5-14,2 %.

Предлагаемое изобретение может быть использовано на мебельных фабриках при изготовлении мебели, строительных конструкций, музыкальных инструментов и других изделий.

Условия получения связующего, его состав и свойства

№ примера	Содержание поливинилового спирта, %	Продолжительность первой стадии синтеза, мин	Продолжительность второй стадии синтеза, мин	Состав связующего					Средние значения предела прочности склеенных образцов древесины на скалывание, МПа		
				содержание сухих веществ, %	условная вязкость, с	содержание свободного формальдегида, %	содержание свободного фурфуролилового спирта, %	цветность по ГОСТ 19113-84	исходных	после вымачивания в холодной воде	после кипячения
1	10,0	30	40	68,5	45	0,08	0,82	X	12,5	10,4	9,2
2*	15,0	30	40	65,2	64	0,12	1,4	Ww	11,2	9,6	8,7
3	5,0	30	40	67,4	38	0,07	0,72	I	11,8	10,8	8,0
4	20,0	30	40	70,2	125	0,05	2,6	X	10,8	9,0	8,2
5	4,0	30	40	63,1	35	0,16	0,75	H	11,7	9,5	7,4
6	22,0	30	40	гелеобразование на стадии получения смолы							
7	10,0	20	40	58,7	30	1,55	6,72	Wg	8,1	7,4	4,5
8	10,0	40	40	76,2	157	0,01	0,01	I	7,4	6,4	5,7
9	10,0	15	40	56,6	28	3,57	7,35	X	образцы не склеились		
10	10,0	50	40	гелеобразование на стадии получения смолы							
11	10,0	30	30	61,7	48	2,34	4,57	Ww	8,7	7,2	6,5
12	10,0	30	50	72,4	138	0,03	0,03	I	7,4	6,5 +	4,8
13	10,0	30	20	57,7	32	0,57	3,57	X	образцы не склеились		
14	10,0	30	60	75,5	164	0,01	0,03	H	7,5	6,8	5,8
15 прототип	-	40	-	65,6	46	0,15	0,75	H	10,8	9,1	8,4

Примечание: *в примере используют тетрагидрофурфуролиловый спирт.

ВУ 20267 С1 2016.08.30

Источники информации:

1. Темкина Р.З. Синтетические клеи в деревообработке. - М.: Лесная пром-сть, 1970. - 288 с.
2. Патент РБ 16269, МПК С 08G 12/26, 2012 (прототип).
3. ГОСТ 19113 - 84. Канифоль сосновая.