

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 23496

(13) С1

(46) 2021.08.30

(51) МПК

*C 09J 161/24* (2006.01)

*B 27N 3/00* (2006.01)

*C 08K 3/36* (2006.01)

## (54) СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ И ФАНЕРЫ

(21) Номер заявки: а 20170391

(22) 2017.10.17

(43) 2019.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Шишаков Евгений Павлович; Шпак Сергей Иванович; Коваль Виктор Витальевич; Флейшер Вячеслав Леонидович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2132272 С1, 1999.

RU 2176186 С1, 2001.

ВУ 10434 С1, 2008.

WO 2005/063879 А1.

ШИШАКОВ Е.П. и др. Труды БГТУ, 2015, № 4, с.102-108.

ШИШАКОВ Е.П. и др. Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук, 2016, № 2, с.116-121.

(57)

1. Связующее для изготовления древесных плит и фанеры, содержащее карбамидоформальдегидный олигомер и двуокись кремния, отличающееся тем, что дополнительно содержит аммонийные соли сильных неорганических кислот, растворимые соли алюминия, канифольный продукт и воду при следующем соотношении компонентов, мас. %:

карбамидоформальдегидный олигомер	35,0-70,0
двуокись кремния	1,0-35,0
аммонийные соли сильных неорганических кислот	0,1-1,0
растворимые соли алюминия	0,1-1,0
канифольный продукт	0,1-3,0
вода	остальное.

2. Связующее по п. 1, отличающееся тем, что в качестве источника двуокиси кремния содержит кремнегель, аэросил или отходы производства фтористого алюминия, жидкого стекла, кристаллического кремния.

3. Связующее по п. 1, отличающееся тем, что в качестве растворимых солей алюминия содержит фторид, сульфат, хлорид, нитрат алюминия или их смесь.

4. Связующее по п. 1, отличающееся тем, что в качестве канифольного продукта содержит живичную канифоль, талловую канифоль, талловое масло или их смесь в любом соотношении.

# ВУ 23496 С1 2021.08.30

Изобретение относится к полимерным связующим, используемым для изготовления древесных плит и фанеры.

Известно связующее для изготовления древесных плит [1], содержащее карбамидоформальдегидный олигомер, отвердитель,  $AlO(OH)$ ,  $AlO(OH) + Al_2O_3$  аморфный,  $\gamma-Al_2O_3$  и воду при следующем соотношении компонентов, мас. %:

карбамидоформальдегидный олигомер	30-70
отвердитель	0,2-3,0
$AlO(OH)$	0,6-1,5
$AlO(OH) + Al_2O_3$ аморфный	0,6-10
$\gamma-Al_2O_3$	0,6-17
вода	остальное.

Недостатком связующего является недостаточная прочность и водостойкость древесностружечных плит, полученных с его использованием.

Известна клеевая композиция на основе карбамидоформальдегидной смолы и алюмосиликатного наполнителя [2], имеющая следующий состав, мас. %:

карбамидоформальдегидная смола	89-92
отвердитель $NH_4Cl$	1
природный алюмосиликат	7-10.

Алюмосиликат содержит 47,5-51,5 %  $SiO_2$  и 13,4-31,8 %  $Al_2O_3$ , а также соединения кальция, магния, натрия и других элементов.

Недостатком клеевой композиции является непостоянство состава природного алюмосиликата и связанный с этим широкий диапазон показателей качества изделий, полученных с использованием клеевой композиции. Предел прочности при статическом изгибе древесностружечных плит изменяется от 14 до 29 МПа, т.е. более чем в 2 раза.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является связующее для изготовления древесных плит, содержащее карбамидоформальдегидный олигомер, золь кремнезема и отвердитель. Связующее содержит 10 частей карбамидоформальдегидного олигомера, 1-3 части золя кремнезема ( $SiO_2$ ) и 0,02 части отвердителя - хлористого аммония ( $NH_4Cl$ ) [3].

Недостатками связующего являются его низкая реакционная способность (время желатинизации составляет 78-220 с), высокий расход отвердителя (2 % от массы связующего), недостаточная прочность и водостойкость древесностружечных плит, полученных с применением связующего, а также высокая токсичность продукции, полученной с использованием связующего (содержание свободного формальдегида составляет 7,2-19,2 мг/100 г плиты).

Задача изобретения - получение связующего для изготовления древесных плит и фанеры, обладающего высокой реакционной способностью и обеспечивающего получение высококачественных древесных плит и фанеры.

Поставленная задача достигается тем, что связующее для изготовления древесных плит и фанеры, содержащее карбамидоформальдегидный олигомер и двуокись кремния, дополнительно содержит аммонийные соли сильных неорганических кислот, растворимые соли алюминия, канифольный продукт и воду при следующем соотношении компонентов, мас. %:

карбамидоформальдегидный олигомер	35,0-70,0
двуокись кремния	1,0-35,0
аммонийные соли сильных неорганических кислот	0,1-1,0
растворимые соли алюминия	0,1-1,0
канифольный продукт	0,1-3,0
вода	остальное.

## ВУ 23496 С1 2021.08.30

Отличительным признаком является то, что связующее дополнительно содержит аммонийные соли сильных неорганических кислот, растворимые соли алюминия и канифольный продукт.

Еще одним отличительным признаком является то, что в качестве источника двуокиси кремния связующее содержит кремнегель, аэросил или отходы производства фтористого алюминия, жидкого стекла, кристаллического кремния.

Еще одним отличительным признаком является то, что в качестве растворимых солей алюминия связующее содержит фторид, сульфат, хлорид, нитрат алюминия или их смесь.

Еще одним отличительным признаком является то, что в качестве канифольного продукта связующее содержит живичную канифоль, талловую канифоль, талловое масло или их смесь в любом соотношении.

Карбамидоформальдегидный олигомер обеспечивает склеивание древесных частиц. Оптимальное количество олигомера составляет 35-70 % от массы связующего. При содержании в связующем менее 35 % олигомера не обеспечивается необходимая прочность изготавливаемых изделий. При содержании олигомера более 70 % полученное связующее имеет высокую вязкость, что затрудняет его нанесение на склеиваемый материал.

Двуокись кремния выполняет роль активного наполнителя, образует водородные связи с амидными и карбонильными группами олигомера. Кроме того, мелкодисперсные частицы двуокиси кремния заполняют поры в древесине и тем самым препятствуют глубокому проникновению карбамидоформальдегидного олигомера в толщу древесины.

Оптимальное количество двуокиси кремния составляет 1-35 % от массы связующего. При содержании двуокиси кремния менее 1 % не обеспечивается повышение качества склеивания. При увеличении содержания двуокиси кремния более 35 % не обеспечивается необходимое смачивание склеиваемой древесины карбамидоформальдегидным олигомером, что приводит к снижению прочности склеивания.

В качестве источника двуокиси кремния используют кремнегель, аэросил или отходы производства фтористого алюминия, жидкого стекла, кристаллического кремния.

Связующее дополнительно содержит аммонийные соли сильных неорганических кислот: хлорид аммония, сульфат аммония, нитрат аммония, фосфат аммония или их смесь. В результате химической реакции взаимодействия между аммонийными солями и свободным формальдегидом, содержащимся в карбамидоформальдегидном олигомере, образуется свободная неорганическая кислота, являющаяся основным катализатором отверждения олигомера.

Оптимальное количество аммонийных солей сильных неорганических кислот составляет 0,1-1,0 % от массы связующего. При снижении количества аммонийных солей меньше 0,1 % значительно увеличивается время отверждения олигомера, что снижает производительность оборудования при изготовлении плит и фанеры, а также приводит к уменьшению прочности изделия. Увеличение количества аммонийных солей более 1,0 % от массы связующего не изменяет технические свойства связующего, но приводит к перерасходу аммонийных солей сильных неорганических кислот.

Растворимые соли алюминия являются активными модификаторами связующего. Ионы алюминия образуют прочные координационные комплексы с гидроксильными и амидными группами олигомера, двуокиси кремния и склеиваемого материала. Тем самым повышаются прочность и водостойкость клеевого соединения. Образующиеся в результате реакции комплексообразования свободные кислоты являются дополнительными катализаторами отверждения карбамидоформальдегидного олигомера.

Оптимальное количество растворимых солей алюминия составляет 0,1-1,0 % от массы связующего. При снижении количества солей алюминия менее 0,1 % не обеспечивается повышение прочности и водостойкости изделий. При увеличении количества солей алюминия более 1 % происходит снижение времени жизнеспособности связующего, что затрудняет его использование. Некоторые технические продукты, содержащие диоксид

# ВУ 23496 С1 2021.08.30

кремния, содержат также и растворимые соли алюминия. Так, аэросил (отход производства фтористого алюминия) содержит 60-95 % двуокиси кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и 0,05-8,0 % фтористого алюминия ( $\text{AlF}_3$ ).

Канифольный продукт служит модификатором карбаминоформальдегидного олигомера. В процессе отверждения происходит химическое взаимодействие между карбоксильными группами смоляных кислот канифольного продукта и метилольными группами олигомера. В результате образуется полимер, обладающий повышенной прочностью и водостойкостью. В качестве канифольного продукта используют живичную канифоль, талловую канифоль, талловое масло или их смесь в любом соотношении.

Оптимальное содержание канифольного продукта составляет 0,1-3,0 % от массы связующего. При снижении количества канифольного продукта менее 0,1 % не обеспечивается повышение прочности и водостойкости изделий. При увеличении количества канифольного продукта в связующем более 3 % происходит расслоение связующего, что затрудняет его использование.

Вода является растворителем и гомогенизатором компонентов связующего.

Изобретение поясняется следующими примерами.

## Пример 1.

В стеклянный стакан объемом 0,5 дм<sup>3</sup> заливают 200 г карбаминоформальдегидной смолы марки КФ МТ-15, содержащей 130 г карбаминоформальдегидного олигомера (КФО) и 70 г воды. Затем в стакан засыпают 60 г аэросила - отхода производства фтористого алюминия. Аэросил содержит 48 г двуокиси кремния, 2,4 г фтористого алюминия и 9,6 г воды. Смесь перемешивают в течение 10 мин до получения однородной массы, а затем добавляют 0,5 г сульфата аммония и 2,6 г измельченной живичной канифоли. Смесь повторно перемешивают в течение 10 мин до получения однородного состава. В результате опыта получают 263 г связующего при следующем соотношении компонентов, мас. %:

карбаминоформальдегидный олигомер	49,4
двуокись кремния	18,2
сульфат аммония	0,2
растворимая соль алюминия ( $\text{Al}_3$ )	0,9
живичная канифоль	1,0
вода	30,3.

Время отверждения полученного связующего при температуре 100 °С составляет 75 с. Полученное связующее используют для изготовления пятислойной фанеры по типовой технологии, принятой в промышленности. Полученная фанера имеет следующие показатели: прочность на скалывание в сухом состоянии - 2,9 МПа, прочность на скалывание после вымачивания фанеры в воде в течение 24 ч - 2,6 МПа. Содержание свободного формальдегида в фанере - 2,1 мг/100 г фанеры.

## Пример 2.

В стеклянный стакан объемом 0,5 дм<sup>3</sup> заливают 200 г карбаминоформальдегидной смолы марки КФ НФП, содержащей 124,4 г карбаминоформальдегидного олигомера и 75,6 г воды. Затем в стакан добавляют 30 г кремнегеля, содержащего 9,2 г двуокиси кремния, 0,5 г фтористого алюминия и 20,3 г воды. Смесь перемешивают в течение 10 мин до получения однородной массы, а затем добавляют 2,0 г хлористого аммония, 1,4 г измельченной талловой канифоли и 40 г воды. Затем повторно перемешивают связующее в течение 10 мин до получения однородного состава. В результате получают 273 г связующего при следующем соотношении компонентов, мас. %:

карбаминоформальдегидный олигомер	45,6
двуокись кремния	3,3
хлорид аммония	0,7
растворимая соль алюминия ( $\text{AlF}_3$ )	0,2
канифоль талловая	0,5
вода	49,7.

# ВУ 23496 С1 2021.08.30

Время отверждения полученного связующего при температуре 100 °С составляет 65 с. Полученное связующее используют для изготовления однослойной древесностружечной плиты по типовой технологии, принятой в промышленности. Полученная плита имеет следующие показатели: плотность - 710 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при статическом изгибе - 28,2 МПа, предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты - 0,55 МПа, разбухание - 14,2 %, содержание свободного формальдегида - 5,5 мг/ 100 г плиты.

**Примеры 3-5** выполнены при граничных значениях соотношения компонентов связующего.

**Примеры 6-9** выполнены при запредельных значениях соотношения компонентов связующего.

Состав полученного связующего приведен в табл. 1, физикомеханические свойства фанеры и плит, изготовленных с использованием полученного связующего, приведены в табл. 2. Там же приведены данные по прототипу.

Таблица 1

**Состав связующего**

№ примера	Состав связующего, % масс.					
	КФО	SiO <sub>2</sub>	соль аммония	соль алюминия	канифольный продукт	вода
1	49,4	18,2	0,2 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,9 AlF <sub>3</sub>	1,0	30,3
2	45,6	3,3	0,7 NH <sub>4</sub> Cl	0,2 AlF <sub>3</sub>	0,5	49,7
3	35,0	35,0	1,0 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1,0 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,5	26,5
4	70,0	1,0	1,0 NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,1 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,1	27,8
5	45,0	20,0	0,1 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,5 AlCl <sub>3</sub> + + 0,5 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3,0	30,9
6	45,0	20,0	2,0 NH <sub>4</sub> Cl	0,5 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + +0,5 AlCl <sub>3</sub> + +0,6 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,0	30,4
7	75,0	0,5	0,05 NH <sub>4</sub> Cl	0,03 AlCl <sub>3</sub>	0,05	24,37
8	30,0	40,0	3,0 NH <sub>4</sub> Cl	1,6 AlCl <sub>3</sub>	4,0	21,4
9	45,0	30,0	2,0 NH <sub>4</sub> Cl	3,3 AlCl <sub>3</sub>	0,0	19,7
Прототип	89,3	8,9	1,8 NH <sub>4</sub> Cl	-	-	-

**Примечания:**

1. В примерах 1, 4, 7, 8 и 9 использовали живичную канифоль; в примере 2 использовали талловую канифоль; в примере 3 использовали талловое масло; в примерах 5 и 6 использовали смесь таллового масла, живичной и талловой канифоли в соотношении 1:1:1.

2. В примерах 1, 5-9 использовали аэросил; в примере 2 использовали кремнегель; в примере 3 использовали отход производства жидкого стекла; в примере 4 использовали отход производства кристаллического кремния.

## Физико-механические свойства фанеры и плит, изготовленных с использованием связующего

№ примера	Вид изделия							
	фанера			древесностружечная плита				
	предел прочности на складывание, МПа		содержание формальдегид, мг/100 г	плотность, кг/м <sup>3</sup>	предел прочности, МПа		разбухание, %	содержание формальдегида, мг/100 г
	в сухом состоянии	после вымачивания в воде			при изгибе	при растяжении		
1	2,9	2,6	2,1					
2				710	28,2	0,55	14,2	5,5
3	2,4	1,9	1,6					
4	2,7	2,0	2,2					
5	2,3	1,8	2,1					
6	2,3	1,8	2,5					
7				715	18,6	0,45	17,6	8,2
8	1,7	1,5	1,4					
9				710	27,5	0,66	24,4	5,0
Прототип	2,1	1,6	6,0	710	18,6	0,32	18,3	9,7

Полученное связующее имеет высокую реакционную способность. Время отверждения связующего при температуре 100 °С составляет 65-75 с. Использование связующего для изготовления древесных плит и фанеры позволяет повысить прочность изделий на 10-50 % и снизить их токсичность.

Изобретение может быть использовано на ПУП "Пинскдрев-Плайвуд", ОАО "Мозырьдрев", ОАО "Речицадрев" и других деревообрабатывающих предприятиях, а также на предприятиях Российской Федерации и других стран.

Источники информации:

1. RU 2258728.
2. RU 2114144.
3. RU 2132272 (прототип).