



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237607

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 19 11 82
(21) PV 8308-82

(51) Int. Cl.⁴

B 32 B 21/00

(40) Zveřejněno 16 01 85

(45) Vydáno 16 02 87

(75)

Autor vynálezu

BAREŠ RICHARD A. Ing. DrSc., PRAHA,
VAŠÍČEK ALOIS Ing., HOŠTICE,
NAVRÁTIL JAN Ing. CSc., PRAHA

(54) Kompozitní materiál na bázi částic rostlinného materiálu a způsob jeho výroby

Kompozitní materiál je tvořen částicemi rostlinného materiálu s obsahem polysacharidů, celulózy a ligninu, pojenými navzájem furfurylaldehyd-furfurylalkohol-ligninovým pojivem kopolymerního typu, navázaným na základní strukturní jednotky celulózy v rostlinných částicích kovalentní vazbou a odvozeným ze základního materiálu částic způsobem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že na částice se nanese aktivační hydrolyzační činidlo, zejména silná minerální kyselina, kterou se na povrchu částic rozloží původní látka na aktivní monomer, který za působení tlaku a teploty zesítuje na novou kopolymerní látku, zajišťující vzájemné spojení rostlinných částic.

Vynález se týká kompozitního materiálu na bázi částic rostlinného materiálu, pojených navzájem polymerním pojivem, a způsobu výroby tohoto kompozitního materiálu, při kterém se povrch částic opatří vrstvičkou pojivé látky a částice se potom slisují za zvýšené teploty do konečného výrobku.

Kompozitní materiály na bázi rostlinných surovin, zejména dřevěných vláken, třísek, hoblin, pilin a podobných částic se dosud vyrábějí smícháním vysušených a hydrofobizovaných částic s různými, převážně termosetickými pojivy, například s močovinoformaldehydovou pryskyřicí, s následným slisováním směsi při teplotách vyšších než 130 °C do požadovaných konečných tvarů konstrukčních dílců, převážně desek. Tyto materiály se vyrábějí v mnoha obměnách, lišících se od sebe druhem výchozí suroviny, použitého pojiva a lisovacího tlaku a teploty. Jejich společnou nevýhodou je dlouhodobý únik štěpných produktů pryskyřičného pojiva, zejména formaldehydu, oligomeru močoviny s formaldehydem, popřípadě fenolu, které mají prokazatelně karcinogenní a jiné nepříznivé metabolické účinky na lidský organismus. Protože se tyto materiály, zejména dřevotřískové desky, stávají v poslední době stále významnější složkou konstrukcí obytných budov a jejich vnitřního vybavení, stává se tato nevýhoda známých kompozitních materiálů na bázi rostlinných částic stále výraznější.

Další nevýhodou známých kompozitních materiálů z rostlinných částic je složitost jejich výrobního procesu včetně přípravy předkondenzátu a náročnost přesného dodržování technologického postupu, které je nezbytné pro dosažení potřebné kvality výrobků; proto u těchto materiálů nelze dosáhnout zvýšení produktivity výroby zkrácením výrobního procesu a jednotlivých výrobních cyklů. V průběhu výrobního procesu, zejména při lisování, se kromě toho uvolňují z lisovaných materiálů ve vysokých koncentracích zdraví škodlivé reakční zplodiny s vysokým obsahem formaldehydu. Nevýhodou těchto známých materiálů je i vysoká cena výrobků z nich, způsobená poměrně vysokým dávkováním drahého pojiva, kterého obsahuje výrobek v hmotnostním množství zpravidla 10 až 30 %. Tyto nedostatky jsou odstraněny u kompozitního materiálu z rostlinných částic podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že částice rostlinného materiálu jsou vzájemně pojeny furfurylaldehyd-furfurylalkohol-ligninovým kopolymerem, navázaným kovalentní vazbou na základní strukturní jednotky celulózy rostlinných částic.

Podstata způsobu výroby kompozitního materiálu podle vynálezu, při kterém se povrch rostlinných částic opatří vrstvičkou pojivé látky a částice se potom slisují za zvýšené teploty a tlaku, spočívá v tom, že na částice rostlinného materiálu se nanese aktivační hydrolyzační činidlo, vybrané ze skupiny obsahující kyselinu sírovou, Lewisovy kyseliny, kyselinu fosforečnou a kyselinu paratoluensulfonovou, síran močoviny a kyselý síran amonný, než se rostlinné částice slisují tlakem 1 až 10 MPa při teplotě 80 až 200 °C.

Podle konkrétního výhodného provedení vynálezu se na rostlinné částice před jejich lisováním nanese neutralizační činidlo, vybrané ze skupiny obsahující močovinu, síran amonný a fosforečnan amonný.

Výchozím materiálem pro kompozitní materiál podle vynálezu jsou částice rostlinného původu, obsahující lignocelulózové hmoty, složené ze tří hlavních složek, z celulózy, která je polymerem β -D-glukopyranosy s polymeračním stupněm nad 600, z hemicelulózy, která je lineárním polysacharidem, vyplňujícím spolu s ligninem mezery celulózové stavby buněčných blan, jehož základní stavební jednotkou jsou vedle β -D-glukopyranosy různé pentosany, a z ligninu, který je polymerem, obsahujícím ve své struktuře benzenová jádra, navzájem spojená přes -O- můstky nebo -CO-O-, popřípadě i C-C vazby.

Kompozitní materiál podle vynálezu získává své výsledné vlastnosti synergickým využitím většiny chemických látek, obsažených v rostlinných částicích, ke generování vhodného pojiva, jehož strukturní vazba a kostra je shodná s kostrou rostlinných částic.

Kyselou hydrolyzou dochází k narušení vazeb celulóza-lignin a dále dochází k hydrolyze

hemicelulózy, popřípadě pentosů za vzniku furfuralu. Při zahřátí v kyselém prostředí dochází jednak k polykondenzaci volných koncových skupin ligninu a celulózu, většinou na jiném místě řetězce než v původní hmotě, jednak k polykondenzaci vzniklého furfurylaldehydu a jeho derivátů do řetězců makromolekul. Kromě toho lze očekávat, že se polymerace zúčastní dehydrované složky D-glukózy.

Při vyšších teplotách za přítomnosti dehydratačních činidel dochází dále k dehydrataci OH skupin hexosů za vzniku ketovazeb nebo aldehydických vazeb, popřípadě za vzniku dvojných vazeb. Vzniklé skupiny jsou schopny zapojit se do polymerace a kopolymerace, mimoto dochází ještě ke kopolymeraci s deaktivovaným aktivačním činidlem a s neutralizačním činidlem.

Kompozitní materiál podle vynálezu má dobré mechanické vlastnosti i bez přidávání syntetických pryskyřic a jiných pojiv, která by mohla mít nepříznivý účinek a ohrožovat zdraví lidí. Potřebné pojivo pro vzájemné spojení sousedních částic se vytváří při provádění způsobu výroby kompozitního materiálu podle vynálezu přímo z vlastního materiálu rostlinných částic pomocí neškodného aktivačního činidla, naneseného na jejich povrch. Uvolněné monomerní reaktivní pojivové látky se v kyselém prostředí pomocí zvýšené teploty a tlaku reverzně převádějí na zesíťovanou polymerní hmotu se strukturou podobnou struktuře původní rostlinné hmoty. Výrobky z kompozitního materiálu podle vynálezu tedy obsahují výhradně výchozí materiál s malým množstvím aktivovaných a potom opět inaktivovaných činidel a jsou tedy na zdraví nezávadné, nehledě na to, že u materiálu podle vynálezu odpadají náklady na pořízení poměrně drahých pojiv. Pro provádění způsobu podle vynálezu není nutné snižovat vlhkost výchozích částic jako je tomu u dosud známých metod, takže se dosahuje také poměrně značných úspor energie, potřebné jinak k sušení výchozího materiálu.

Stupněm aktivace se řídí množství uvolněného monomeru, které společně s velikostí lisovacího tlaku a druhem výchozího materiálu určuje vlastnosti výsledného výrobku. Způsob podle vynálezu však nevylučuje možnost modifikace vlastností materiálu přidávkou vhodných přísad včetně dalších pojiv, zejména furenového typu.

Analýza vzniklého kompozitního materiálu, vyrobeného způsobem podle vynálezu, ukázala, že volná kyselina sírová, použitá jako aktivační činidlo, je v průběhu tvorby polymeru deaktivována reakcí například s dvojnými vazbami dehydratovaných hexosů za vzniku sulfoskupin SO_3H , popřípadě SO_2 . Močovina, použitá jako neutralizační činidlo, kopolykondenzuje v kyselém prostředí s aldehydickými skupinami za vzniku lineárního řetězce $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$. α -metylfural a další furenové deriváty, přítomné po hydrolyze hexosů a dehydrataci vzniklých D-glukóz, se váží na OH nebo CHO skupiny, popřípadě samy polykondenzují. Furfural, přítomný po hydrolyze pentosů a dehydrataci vzniklých pentos, jednak sám polykondenzuje, jednak se váže na volné OH skupiny celulózy a ligninu, popřípadě ostatních zbytků. Po hydrolyze ligninu dochází k vazbám OH nebo CHO skupin ligninu na OH skupiny celulózy.

Kompozitní materiál podle vynálezu je blíže objasněn pomocí následujících způsobů jeho výroby, uvedených v příkladech provedení.

Příklad 1

Do bubnové míchačky se umístí 100 hmotnostních dílů třísek smrkového dřeva a na třísky se nanesou pomocí rozprašovacího zařízení mlhovina koncentrované kyseliny sírové H_2SO_4 . Celkové množství nanesené kyseliny sírové činí 3 hmotnostní díly. Potom se do míchačky přidá k třískám 6 hmotnostních dílů práškové močoviny, která se s třískami promísí. Tím je připravena lisovací směs. Působením kyseliny sírové se původní polymerní látka dřeva aktivuje na povrchu třísek a přebytečné množství kyseliny sírové se zneutralizuje práškovou močovinou. Lisovací směs se potom lisuje v lisovacím zařízení při teplotě 180°C a působení zavíracího tlaku 8,0 MPa po dobu 5 minut a po uplynutí tohoto časového intervalu dosahuje dohotovený výrobek ve formě desky svých konečných vlastností, má pevnost v tahu za ohybu 12,0 MPa a objemovou hmotnost 950 kg/m^3 .

Příklad 2

Do bubnové míchačky se vloží rozdrčené zbytky suchých kukuřičných stonků v množství 100 hmotnostních dílů, ke kterým se přidá 5 hmotnostních dílů 96%ní kyseliny sírové H_2SO_4 , rovnoměrně rozptýlené po povrchu stonků. Potom se ke směsi přidá 7 hmotnostních dílů práškové močoviny a takto připravená směs se lisuje při teplotě 180 °C závěracím tlakem 8,0 MPa. Finálních vlastností dosahuje kompozitní materiál po čtyřech minutách lisování, kdy aktivovaný monomer zesílňuje na povrchu rozdrčených částic do v podstatě stejné polymerní látky jako ve výchozím materiálu.

Příklad 3

Do bubnové míchačky se vloží směs dřevěných pilin a dřevěných třísek v poměru 1 : 3 a v celkovém množství 100 hmotnostních dílů. Na povrch částic se rovnoměrně nanesou 4 hmotnostní díly kyseliny sírové v aerosolu, načež se přidá 6 hmotnostních dílů práškové močoviny a směs se důkladně promísí. Lisovací směs se potom lisuje v lisu závěracím tlakem asi 2,0 MPa při teplotě 170 °C po dobu 6 minut. Kompozitní materiál má hustotu 650 kg/m³ a ohybovou pevnost 1,5 MPa.

Příklad 4

V míchačce se smísí 100 hmotnostních dílů třísek z březového dřeva a 8 hmotnostními díly práškové močoviny. Ve směsi se potom rozptýlí pomocí rozprašovacího zařízení 6 hmotnostních dílů 80%ní kyseliny fosforečné. Připravená směs se lisuje při teplotě 170 °C a tlaku 8 MPa po dobu 6,5 minut. Dohotovný kompozitní materiál má hustotu 650 kg/m³ a ohybovou pevnost 1,5 MPa.

Příklad 5

100 hmotnostních dílů třísek jehličnatého dřeva se smísí se 6,15 hmotnostními díly práškové močoviny a potom se ve směsi rovnoměrně rozptýlí 6,25 hmotnostních dílů 65%ní kyseliny dusičné. Po slisování tlakem 8 MPa při teplotě 170 °C po dobu 7 minut se vytvoří kompozitní materiál s hustotou 650 kg/m³ a s pevností v tahu za ohybu 1,5 MPa.

Příklad 6

100 hmotnostních dílů třísek smrkového dřeva se smísí v míchačce se 4 hmotnostními díly práškové močoviny a 3 hmotnostními díly manganistanu draselného jako katalyzátoru, urychlujícího aktivaci pojivových látek. Potom se ke směsi přidají 4 hmotnostní díly 96%ní kyseliny sírové, rozptýlené v jemné mlhovině ve vzduchu. Směs se slisuje při teplotě 150 °C a tlaku 10 MPa po dobu dvou minut. Hustota takto vyrobeného kompozitního materiálu je 950 kg/m³ a materiál má pevnost v tahu za ohybu 15 MPa.

Příklad 7

Směs podle příkladu 1 se lisuje tlakem 8,0 MPa při teplotě 80 °C po dobu 10 minut. Kompozitní materiál má hustotu 950 kg/m³ a pevnost v tahu za ohybu 12,0 MPa.

Příklad 8

Ke 100 hmotnostním dílům třísek smrkového dřeva se přidá 15 hmotnostních dílů paratoluensulfonové kyseliny a směs se dobře promísí společně se dvěma hmotnostními díly fosforečnanu amonného NH_4/PO_4 , NH_4/HPO_4 , popřípadě $\text{NH}_4/\text{H}_2\text{PO}_4$; připravená směs se lisuje tlakem 8,0 MPa při teplotě 150 °C po dobu 5 minut a takto vytvořený kompozitní materiál má hustotu 700 kg/m³ a pevnost v tahu a za ohybu 12,0 MPa.

K rostlinným částicím se aktivační hydrolyzační činidlo přidává jako samostatná látka nebo ve směsi s jinou hydrolyzační látkou, popřípadě se mohou přidávat látky, které tato činidla uvolňují, přičemž tatáž zásada platí pro neutralizační činidla.

Kompozitní materiál je možno připravovat také ze směsi aktivovaných částic, upravených hydrolyzačním činidlem, a neupravených rostlinných částic, popřípadě pro získání nových vlastností je možno přidávat do směsi další pojiva nebo/a jiné přísady. Z kompozitních

materiálů různých druhů, to znamená vytvářených z různých druhů částic nebo spojených různým množstvím aktivovaného kopolymerního pojiva, popřípadě vytvořených z různě upravených částic, je možno vytvářet vrstvené desky a jiné vrstvené výrobky s rozdílnými vlastnostmi jednotlivých vrstev, slisovávaných najednou do celku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Kompozitní materiál na bázi částic rostlinného materiálu s obsahem polysacharidů, celulózy a ligninu, spojených navzájem polymerním pojivem, vyznačující se tím, že částice jsou spojeny furfurylaldehyd-furfurylalkohol-ligninovým kopolymerem, navázaným kovalentní vazbou na základní strukturní jednotky celulózy v rostlinných částicích.

2. Způsob výroby kompozitního materiálu podle bodu 1, vyznačující se tím, že na alespoň část částic rostlinného materiálu se nanese aktivční hydrolyzační činidlo, vybrané ze skupiny obsahující kyselinu sírovou, Lewisovu kyselinu, kyselinu fosforečnou, paratoluen-sulfonovou kyselinu, síran močoviny, kyselý síran amonný, chlorid zinečnatý a sírany aminu, načež se rostlinné částice slisují tlakem 1 až 10 MPa při teplotě 80 °C až 200 °C po dobu 1 až 10 minut.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že před lisováním se rostlinné částice smísí s neutralizačním činidlem, vybraným ze skupiny obsahující močovinu, síran amonný a fosforečnan amonný.