

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245451 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436358**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.14**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.06.20 BUP 25/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.08.05 WUP 32/2024**

(51) MKP:

C08B 15/05 (2006.01)

C07H 23/00 (2006.01)

C09J 161/32 (2006.01)

C08G 12/40 (2006.01)

B27N 1/02 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – POZNAŃSKI
INSTYTUT TECHNOLOGICZNY, Poznań, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**DOMINIKA JANISZEWSKA-LATTERINI,
Poznań, PL**

**PATRYCJA HOCHMAŃSKA, Poznań, PL
WOJCIECH BAŁĘCZNY, Miłkowo, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Aleksandra Twardowska-
-Czerwińska, Józefosław, PL**

(54) Tytuł:

Nanobiomodyfikator żywic aminowych, sposób jego otrzymywania oraz zastosowanie nanobiomodyfikatora żywic aminowych do wytwarzania kompozytów lignocelulozowych

PL 245451 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nanobiomodyfikator żywic aminowych, sposób jego otrzymywania oraz zastosowanie nanobiomodyfikatora żywic aminowych do wytwarzania kompozytów ligno-celulozowych. Bardziej szczegółowo przedmiotem wynalazku jest modyfikator biopolimerowy na bazie nanokrystalicznej celulozy funkcjonalizowanej związkami krzemoorganicznymi do aminowych żywic klejowych stosowanych w technologii tworzyw drzewnych oraz sposób funkcjonalizacji nanocelulozy metodą sililacji.

Najnowsze i jednocześnie najkorzystniejsze pod względem ekologicznym kierunki prac mających na celu uniezależnienie się od wyczerpujących się zasobów paliw kopalnych oraz zmniejszenie lub całkowite wyeliminowanie szkodliwych substancji organicznych, w tym również formaldehydu z tworzyw drzewnych obejmują możliwość zastosowania naturalnych modyfikatorów żywic, w szczególności tych na bazie biopolimerów. Odnawialnymi i naturalnymi surowcami do wytwarzania ekologicznych biospoin są: roślinne i zwierzęce proteiny, skrobia, kolagen, upłynnione drewno. Biopolimery zazwyczaj charakteryzuje niska odporność na wodę i czynniki biotyczne, wyższa lepkość oraz krótsza żywotność.

Ostatnio globalne zainteresowanie wzbudzają biopolimery w skali nano. Przykładem takiego nanobiopolimeru jest nanoceluloza. Włókna nanocelulozowe otrzymywane są z szeroko rozpowszechnionej w przyrodzie celulozy pozyskanej z wielu naturalnych źródeł, takich jak drewno, bawełna i biomasa roślinna. Charakteryzują się większą powierzchnią właściwą w stosunku do makrocelulozy, transparentnością, wysoką sztywnością i odpornością na rozciąganie, przewyższającą kilkakrotnie odporność stali nierdzewnej. Ponadto, nanoceluloza jest sklasyfikowana jako produkt bezpieczny według WHMIS 2015 – Workplace Hazardous Materials Information System. Właściwości tego nanomateriału sprawiają, że może on pełnić funkcje np. naturalnego modyfikatora właściwości reologicznych, stabilizatora emulsji i zawiesin, niekonwencjonalnego emulgatora, substancji błonotwórczej, napełniacza oraz środka wzmacniającego. Nanoceluloza może mieć postać nanokryształów (CNC) lub nanofibryli (CNF). Nanokrystaliczna celuloza łączy w sobie cechy materiałów celulozowych i tych w skali nano. Wytwarzana jest w procesie hydrolizy kwasowej lub enzymatycznej włókien celulozowych, dzięki czemu jej struktura jest wysoce krystaliczna. Powstałe nanokryształy celulozy kształtem przypominają ryż o długości do 500 nm. CNC charakteryzuje się transparentnością, niską gęstością, sztywnością, znakomitymi właściwościami mechanicznymi, w tym dużą wytrzymałością na rozciąganie oraz unikalnymi właściwościami elektrycznymi i optycznymi. Posiada również dużą powierzchnię właściwą, która przyczynia się do powstawania silnych interakcji z wodą, związkami organicznymi czy polimerowymi, a tym samym umożliwia przeprowadzenie różnorodnych modyfikacji w celu uzyskania pożądanych właściwości. Z kolei nanofibrylowana celuloza (CNF) to materiał złożony z fibryli przypominających kształtem spaghetti o nanometrycznej średnicy i długości do kilku mikronów, powstałych w wyniku mechanicznej dezintegracji włókien celulozowych. Ze względu na obszary amorficzne w strukturze, CNF wykazuje większą nasiąkliwość niż CNC. Pomimo tego charakteryzuje się również dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi. Ponadto jest pseudoplastyczna i wykazuje tiksotropię oraz może pełnić rolę modyfikatora właściwości reologicznych i środka zagęszczającego kompozycję polimerową.

W badaniach własnych (Hochmańska i Janiszewska, 2019) wykazano, że oba biopolimery wpływają na lepkość kompozycji klejowych i jej stabilność w czasie przechowywania w warunkach pokojowych. Okazało się, że nanokrystaliczna celuloza może być stosowana jako stabilizator lepkości kompozycji klejowej, podczas gdy nanofibrylowana celuloza może spełniać rolę środka zagęszczającego.

W pracach autorów Veigel i. in (2011, 2012) osiągnięto wzmocnienie żywicy UF przy udziale niewielkich ilości nanofibrylowanej celulozy. Efektywność sposobu potwierdzono badaniami odporności płyt na kruche pękanie (fracture toughness). Dodatek nanofibrylowanej celulozy silnie zwiększa lepkość kleju, ograniczając tym samym ilość CNF jaka może być zastosowana w danym rozwiązaniu.

Zhang i in. (2011) modyfikowali nanokrystaliczną celulozę przy pomocy silanów zawierającym grupę aminową i metakrylową w celu zwiększenia siły wiązania spoiwa i obniżenia emisji formaldehydu ze sklejk. Metoda modyfikacji charakteryzowała się tym, że alkoholowy roztwór silanu dodano do nanocelulozy i mieszano przez 3 godziny w podwyższonej temperaturze.

Raquez i in. (2012) poddali nanocelulozę (CNC) modyfikacji silanami mającymi w swej strukturze grupy aminowe, akrylowe i metakrylowe w celu zwiększenia kompatybilności celulozy z polilaktydem

(PLA). Z kolei, Robles i in. (2015) opisali dwie różne metody sililacji w zależności od rodzaju nanocelulozy i ich wpływ na właściwości mechaniczne kompozytu bazującego na polilaktydzie (PLA). Nanofibrylowaną celulozę (CNF) modyfikowano wodnym roztworem amiopropylotrietoksylanu, a reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej przez 2 h. Proces modyfikacji nanokrystalicznej celulozy (CNC) przebiegł z użyciem toluenu i pirydyny przez 6 h w temperaturze 110°C.

Pacaphol i in. (2017) zastosowali wodną zawiesinę nanofibrylowanej celulozy oraz silany o różnych grupach funkcyjnych do otrzymania powłok o ulepszonej adhezji do podłoża szklanego i aluminiowego. Modyfikacje prowadzono w roztworze mieszaniny etanol/woda przez 2 godziny w temperaturze pokojowej.

W opisie patentowym PL/EP 2531607 T3 (opubl. 2012-12-12) opisano sposób wytworzenia żywicy UF i PF wzmocnionej chitozanem modyfikowanym przez grzyby, w celu zapewnienia żywicy o małej zawartości formaldehydu przy jednoczesnym zachowaniu właściwości adhezyjnych do surowców włóknistych. Okazało się, że właściwości wiążące żywic z udziałem niemodyfikowanego chitozanu nie są wystarczające do wytworzenia dobrej jakości kompozytu. Modyfikacja z użyciem grzybów była konieczna w celu zwiększenia wytrzymałości na ścinanie próbek sklejek. Sposób ten wymaga dodatkowego długotrwałego i kosztownego etapu procesu dotyczącego modyfikacji chitozanu grzybami.

Opis patentowy EP 1742542 (opubl. 2007-01-17) dotyczy spoiw na bazie białka pochodzenia sojowego nadających spoinie odporność na działanie wody i zapewniając tym samym trwałość materiałów kompozytowych. Jednakże białka roślinne wykazują skłonności do niepożądanego wzrostu lepkości i obniżenia stabilności kompozycji klejowej.

W opisie patentowym PL/EP 2386683 T3 (opubl. 2011-11-16) przedstawiono sposób wytwarzania materiałów kompozytowych z udziałem nanowłóknistych żeli celulozowych w połączeniu z węglem wapnia pełniącego rolę napełniacza, mających szerokie zastosowanie m.in. w klejach.

W zgłoszeniu patentowym US 2016355710 A1 (opubl. 2016-12-08) opisano sposób przygotowania spoiwa na bazie formaldehydu zastępując tradycyjny napełniacz jakim jest mączka drzewna napełniaczem naturalnym w formie nanokrystalicznej celulozy (CNC). Dzięki temu uzyskano jednolite spoiwo o stabilnej lepkości, wpływające w procesie otrzymywania, łączonych na klej, elementów drzewnych na skrócenie czasu prasowania i zwiększenie wytrzymałości wyrobu drzewnego.

Zgłoszenie patentowe CN 107987763A (opubl. 2018-05-04) dotyczy niskoemisyjnego kleju mocznikowo-formaldehydowego (UF) z udziałem nanokrystalicznej celulozy i innych dodatków, przy czym zawartość wolnego formaldehydu wynosi mniej niż 0,6%.

W zgłoszeniu patentowym WO 2009086141A2 (opubl. 2009-07-09) opisano sposób wzmocnienia żywic (m.in. UF, MUF, PF, MUPF, pMDI, proteinowych i epoksydowych) przy pomocy mikro i nanomateriałów, w szczególności nanoglinki i nanocelulozy. Efektem wzmocnienia są ulepszone właściwości mechaniczne płyt konstrukcyjnych (OSB, OSL) do zastosowań w budownictwie.

Pomimo istniejących do tej pory rozwiązań problematyczna w stosowaniu nanocelulozy w kompozytach drzewnych jest jej hydrofilowość, wynikająca z dużej ilości reaktywnych grup hydroksylowych, która niekontrolowana może doprowadzić do obniżenia jakości docelowej płyty, w szczególności w warunkach podwyższonej wilgotności lub kontaktu z wodą. Ponadto nanoceluloza jest również materiałem biodegradowalnym, co może obniżyć odporność płyt na czynniki biotyczne.

Dlatego też w celu uzyskania odpowiednich właściwości i rozszerzenia możliwości zastosowania konieczna jest funkcjonalizacja nanocelulozy. Powierzchnie włókien celulozowych mogą być modyfikowane poprzez bezpośrednie reakcje chemiczne włączające grupy hydroksylowe celulozy, np. poprzez sililację. Ponadto silany posiadające w swej strukturze funkcyjne grupy organiczne nadają celulozie pożądane właściwości. Związki krzemoorganiczne ze względu na ich chemiczną różnorodność, funkcjonalność i charakterystyczne właściwościami, takie jak: niska swobodna energia powierzchniowa i napięcie powierzchniowe, wysoka hydrofobowość, bardzo dobra przepuszczalność par i gazów, duża stabilność cieplna oraz odporność na działanie czynników atmosferycznych i promieniowanie UV są z powodzeniem stosowane jako modyfikatory włókien celulozowych. Do grupy środków hydrofobowo-wzmacniających, zwiększających trwałość produktów finalnych należą, m.in. alkiloalkoksylany.

Proces sililacji nanocelulozy jest znaną i powszechną metodą modyfikacji celulozy, ale w większości przypadków charakteryzuje się żmudną wymianą rozpuszczalników organicznych. Bezpośrednie metody włączania grup funkcyjnych na powierzchni nanocelulozy są pożądane.

Celem wynalazku jest opracowanie prostej i szybkiej metody funkcjonalizacji nanocelulozy silanami oraz otrzymania dzięki niej nowego nanobiomodyfikatora żywicy aminowej. Efektami aplikacji siliolowanej nanocelulozy do masy klejowej są stabilne w zakresie lepkości spoiwa biopolimerowe oraz płyty wiórowe charakteryzujące się obniżoną zawartością formaldehydu przy jednoczesnej wyższej wytrzymałości na rozciąganie i zginanie. Proponowany sposób nie powinien wiązać się z istotnymi ingerencjami w proces technologiczny wytwarzania płyt drewnopochodnych, powodującymi zwykle konieczność realizacji kosztownych zmian w istniejących instalacjach.

Nieoczekiwanie okazało się, że funkcjonalizacja nanocelulozy silanem umożliwia otrzymanie nowego nanobiomodyfikatora żywicy aminowej o znacząco poprawionych właściwościach, stabilnych w zakresie lepkości oraz uzyskanie płyt wiórowych o obniżonej zawartości formaldehydu, przy jednoczesnej wyższej wytrzymałości na rozciąganie i zginanie.

Przedmiotem wynalazku jest nanobiomodyfikator żywic aminowych, charakteryzujący się tym, że modyfikator stanowi nanoceluloza o stężeniu od 1 do 8% wag., modyfikowana przy użyciu alkoksylanów o stężeniu 1–5% obj., przy czym alkoksylany posiadają w swej strukturze rodnik:

- hydrolizujący obejmujący grupę alkoksyłową -OR, gdzie R to dowolna grupa alkilowa, korzystnie wybrana spośród grup CH_3O - i/lub $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -, i
- organiczny niepodlegający hydrolizie obejmujący podstawiony i niepodstawiony alkil, przy czym rodnik organiczny jest wybrany z grupy zawierającej podstawiony i niepodstawiony $-\text{CH}_3$ i/lub C_3H_7 -, przy czym co najmniej jeden atom -H w grupie alkilowej jest podstawiony przez co najmniej jeden podstawnik, korzystnie -F.

Korzystnie, gdy nanoceluloza wybrana jest spośród celulozy nanokrystalicznej lub nanofibrylowanej.

Korzystnie, gdy modyfikator stanowi nanoceluloza o stężeniu 3,0% wag. modyfikowana przy użyciu alkoksylanów o stężeniu 5% obj.

Korzystnie, gdy nanokrystaliczna celuloza ma formę zawiesiny nanokryształów celulozy, przy czym średnia długość zawarta jest w przedziale 100–150 nm, a średnica kryształów jest w przedziale 9–14 nm.

Korzystnie, gdy rodnik organiczny zawiera grupę funkcyjną, korzystnie metakryloksyłową i epoksydową.

Korzystnie, gdy alkoksylany wybrane są spośród związków: (3,3,3-trifluoropropyl)trimetoksylan, γ -glicydoksypropylotrimetoksylan, izobutylotrimetoksylan, γ -metakryloksypropylotrimetoksylan i α -metakryloksymetylotrimetoksylan.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanobiomodyfikatora żywic aminowych, charakteryzujący się tym, że funkcjonalne związki silanowe są przyłączane do hydrofilowej powierzchni nanocelulozy po uprzedniej hydrolizie przy użyciu alkoholu i procesie kondensacji, przy czym sposób obejmuje następujące etapy:

- a) aktywację nanocelulozy do stężenia zawartego w przedziale 0,5 do 3,5% przy pomocy homogenizatora, stosując prędkość mieszadła między 8000 a 20000 obr/min, korzystnie 8000 obr/min w czasie 2–10 min,
 - b) hydrolizę silanu przy pomocy 96% alkoholu etylowego w ilości potrzebnej do otrzymaniażądanego stężenia roztworu zawartego w przedziale 1 do 5% obj., przy czym hydrolizę prowadzi się przy użyciu mieszadła magnetycznego do momentu otrzymania klarownego roztworu,
 - c) modyfikację nanocelulozy roztworem alkoholowym silanu, przy czym stosunek molowy hydrożelu nanocelulozy do roztworu silanu wynosi 1:1,
- przy czym silany wybrane są spośród alkoksylanów i posiadają w swej strukturze rodnik:
- hydrolizujący obejmujący grupę alkoksyłową -OR, gdzie R to dowolna grupa alkilowa, korzystnie wybrana spośród grup CH_3O - i/lub $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -, i
 - organiczny niepodlegający hydrolizie obejmujący podstawiony i niepodstawiony alkil, przy czym rodnik organiczny został wybrany z grupy zawierającej podstawiony i niepodstawiony $-\text{CH}_3$ i/lub C_3H_7 -, przy czym co najmniej jeden atom -H w grupie alkilowej jest podstawiony przez co najmniej jeden podstawnik, korzystnie -F.

Korzystnie, gdy hydrolizę prowadzi się do momentu otrzymania klarownego roztworu, do 30 min.

Korzystnie, gdy modyfikację nanocelulozy roztworem alkoholowym silanu prowadzi się przy użyciu mieszadła magnetycznego w podwyższonej temperaturze, między 40–60°C, korzystnie 60°C przez okres 1,5–2,5 godz., korzystnie 2 godzin w obiegu zamkniętym, po czym tak przygotowany modyfikator stabilizuje się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest zastosowanie nanobiomodyfikatora żywic aminowych określonego powyżej, do wytwarzania kompozytów lignocelulozowych.

Załączone figury pozwalają na lepsze zrozumienie istoty wynalazku:

- Figura 1** przedstawia krzywą lepkości w funkcji prędkości ścinania.
- Figura 2** przedstawia widma FT-IR niemodyfikowanej nanocelulozy (–), nanocelulozy modyfikowanej silanem (– przykład V, oraz przykład V po wymyciu wodą (–))
- Figura 3** przedstawia widma FT-IR niemodyfikowanej nanocelulozy (–), nanocelulozy modyfikowanej silanem (– przykład VI, oraz przykład VI po wymyciu wodą (–))
- Figura 4** przedstawia widma FT-IR niemodyfikowanej nanocelulozy (–), nanocelulozy modyfikowanej silanem (– przykład VII, oraz przykład VII po wymyciu wodą (–))
- Figura 5** przedstawia stężenie krzemu w nanocelulozie po modyfikacji alkoksylanami oraz po ekstrakcji wodą (przykłady V, VI, VII)
- Figura 6** przedstawia zwilżalność niemodyfikowanej nanocelulozy i modyfikatorów nanocelulozowych (przykłady III, IV, V, VI, VII)
- Figura 7** przedstawia redukcję zawartości formaldehydu w wytworzonych płytach w porównaniu do płyty referencyjnej (przykłady VIII, IX)
- Figura 8** przedstawia wzrost wytrzymałości na zginanie i modułu sprężystości przy zginaniu w wytworzonych płytach w porównaniu do płyty referencyjnej (przykłady VIII, IX)
- Figura 9** przedstawia wzrost wytrzymałości na rozciąganie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny płyty w wytworzonych płytach w porównaniu do płyty referencyjnej (przykłady VIII, IX)

W celu lepszego zrozumienia wynalazku rozwiązanie zobrazowano w poniżej przedstawionych przykładach wykonania. Przykłady te nie mają na celu ograniczenia wynalazku, a jedynie umożliwiają dokładniejsze zrozumienie jego możliwych realizacji.

Przykłady

Przykład I

Wyjściową nanokrystaliczną celulozę CNC o stężeniu 8,0% aktywowano do stężenia 3,0% i 2,0%. Aktywacja miała na celu doprowadzenie celulozy do stężenia użyteczności technologicznej, zwiększenia dostępności wewnętrznych powierzchni celulozy, a w konsekwencji do zwiększenia jej reaktywności i efektywności. Na proces aktywacji celulozy mają wpływ: czas mieszania, prędkość ścinania oraz temperatura. Na przykład zbyt wysoka prędkość ścinania może spowodować uwięzienie pęcherzyków powietrza w hydrożelu, co wpływa niekorzystnie na jednolitość otrzymanego hydrożelu.

Aktywację według wynalazku przeprowadzono mieszając w odpowiednich proporcjach nanocelulozę z wodą dejonizowaną przy pomocy homogenizatora IKA T25 digital ULTRA-TURRAX. Zastosowano zoptymalizowane parametry mieszania, tj. prędkość ścinania 8000 obr/min i czas mieszania 10 min. W celu oceny właściwości otrzymanych hydrożeli dokonano pomiarów lepkości przy pomocy wiskozymetru rotacyjnego Brookfield LV DV2T EXTRA. Do badań zastosowano przystawkę do małych objętości próbek SSA z wbudowanym czujnikiem temperatury, wyposażoną we wrzeciono cylindryczne typu SC4-31, dzięki czemu zostały zapewnione określone warunki geometryczne dla dokładnych pomiarów lepkości. W celu zapewnienia powtarzalności wyników badań, pomiary lepkości wykonano dla stałej objętości badanej próbki (9 ml) oraz przy kontrolowanej temperaturze ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) i prędkości ścinania (0,1–200 obr/min).

Wyznaczono profile lepkości w zależności od prędkości ścinania (fig. 1). Nanokrystaliczna celuloza wykazała właściwości płynów nienewtonowskich – rozrzedzanych ścinaniem, tzw. pseudoplastycznych. Lepkość nanocelulozy malała wraz ze wzrostem prędkości ścinania. Przyczyną zachowania się CNC w powyżej opisany sposób jest fakt, że cząstki nanocelulozy są o przekroju liniowym i w stanie spoczynku przyjmują przypadkowe położenie. Pojawienie się sił ścinających powoduje orientację cząstek w kierunku przepływu, co powoduje zmniejszenie oporów tarcia, a w konsekwencji przejawia się to spadkiem lepkości. Lepkość 8,0% CNC wyniosła 404400 mPa·s, a w wyniku aktywacji do stężenia 3,0% i 2,0% lepkość CNC spadła odpowiednio do 4650 mPa·s i 150 mPa·s.

Przykład II

Hydrożel nanocelulozy przygotowany według przykładu I wynalazku funkcjonalizowano silanami z grupy alkoksylanów. Nanobiomodyfikator wytworzono poprzez zmieszanie w stosunku molowym 1:1 3,0% wag. hydrożelu nanocelulozy z 1,0% – 5,0% obj. roztworem silanu uprzednio zhydrolizowanego

w etanolu, a następnie całość mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w temperaturze 60°C przez 2 godziny i stabilizowano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny.

Przykład III

Do otrzymania nanobiomodyfikatora w sposób opisany w przykładzie II zastosowano **(3,3,3-trifluoropropyl)trimetoksylan o stężeniu 1,0% obj. (NFS1)**.

Przykład IV

Do otrzymania nanobiomodyfikatora w sposób opisany w przykładzie II zastosowano **(3,3,3-trifluoropropyl)trimetoksylan o stężeniu 3,0% obj. (NFS3)**.

Przykład V

Do otrzymania nanobiomodyfikatora w sposób opisany w przykładzie II zastosowano **(3,3,3-trifluoropropyl)trimetoksylan o stężeniu 5,0% obj. (NFS5)**.

Przykład VI

Do otrzymania nanobiomodyfikatora w sposób opisany w przykładzie II zastosowano **α -metakryloksymetylotrimetoksylan o stężeniu 5,0% obj. (N α MS5)**.

Przykład VII

Do otrzymania nanobiomodyfikatora w sposób opisany w przykładzie II zastosowano **γ -metakryloksypropylotrimetoksylan o stężeniu 5,0% obj. (N γ MS5)**.

Nanobiomodyfikatory, otrzymane według przykładów II–VII oceniono za pomocą analizy rodzaju grup funkcyjnych metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR), stężenia krzemu po reakcji i po ekstrakcji wodą metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) oraz analizy zwilżalności.

Wyniki analizy strukturalnej wskazują na wysoką reaktywność alkoksylanów z nanokrystaliczną celulozą (figury 2–4). Potwierdzeniem zajścia reakcji jest intensyfikacja pików w zakresie 1300–1000 cm⁻¹ i 450–800 cm⁻¹ odpowiadająca wiązaniom Si-O-C i Si-O-Si oraz wysokie stężenie krzemu w próbkach po reakcji (fig. 5). Wiązania te nie uległy degradacji w wyniku ekstrakcji wodą, a wręcz przeciwnie, stężenie krzemu w próbkach po ekstrakcji było 2-krotnie wyższe niż w próbkach po modyfikacji. Świadczy to o trwałości wiązań między silanem a nanocelulozą.

W wyniku funkcjonalizacji nanocelulozy otrzymano modyfikatory nanocelulozowe charakteryzujące się podwyższonymi właściwościami hydrofobowymi, co potwierdzono badaniami kąta zwilżania (fig. 6). Najbardziej efektywny był alkoksylan o stężeniu 5,0% z podstawnikiem fluorowym (przykład V), dla którego wykazano niemalże trzykrotny wzrost kąta zwilżania z wartości 27,1 na 75°.

Przykład VIII

Sposób wytwarzania kompozytu

Surowiec drzewny rozdrabnia się na skrawarce pierścieniowej przy wysunięciu noży w przedziale 0,8–0,9 mm, a następnie sortuje w celu wyodrębnienia frakcji nie mniejszej niż 2 mm oraz nie większej niż 8 mm.

Przygotowany surowiec suszy się do uzyskania wilgotności nie większej niż 3%, a następnie наносi się środek wiążący w postaci biospoina na bazie nanocelulozy, formuje kobierzec i prasuje na gorąco w prasie hydraulicznej znanym sposobem.

Płyty prasuje się w następujących warunkach:

Współczynnik czasu prasowania wynosi 6–8 s·mm⁻¹ grubości płyty

Temperatura prasowania wynosi 170–220°C

Ciśnienie prasowania: wstępne 20,5 N·mm⁻²; końcowe 0 N·mm⁻²

Stopień zaklejenia mieści się w przedziale 7–13%

Dodatek utwardzacza od 2 do 3,5%, korzystnie 3%

Utwardzacz stanowi 40%-owy roztwór azotanu amonu

Spoiwo stanowi żywica wybrana spośród żywicy melaminowo-mocznikowo-formaldehydowej (MUF) modyfikowanej nanobiopolimerem lub żywicy mocznikowo-formaldehydowej (UF) modyfikowanej nanobiopolimerem.

Standardową żywicę melaminowo-mocznikowo-formaldehydową (MUF) o lepkości 173 mPa·s oraz zawartości suchej masy 68,2% zmodyfikowano poprzez dodanie modyfikatora NFS5 w ilości 1% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej i mieszano przy użyciu laboratoryjnego mieszadła mechanicznego z prędkością 700 obr/min przez okres 10 minut w temperaturze 20 ± 2°C. Otrzymana kompozycja klejowa (MOD1%NFS5) charakteryzowała się zawartością suchej masy 67,7% oraz lepkością 169 mPa·s. W drugim etapie do uzyskanej kompozycji klejowej dodano

3% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej utwardzacz, którym był 40%-owy roztwór NH_4NO_3 . Czas żelowania w temperaturze 100°C zmodyfikowanej kompozycji klejowej z dodatkiem utwardzacza wyniósł 101 s. W kolejnym etapie mieszkę modyfikowanej żywicy wraz z utwardzaczem naniesiono na surowiec, którym były wióry drzewne poprzez natrysk pneumatyczny. Surowiec drzewny pokryty spoiwem uformowano w kobierzec, a następnie wyprasowano w podwyższonej temperaturze 200°C przy zastosowaniu współczynnika czasu prasowania $6 \text{ s}\cdot\text{mm}^{-1}$ grubości płyty, uzyskując płytę drewnopochodną, która charakteryzowała się zredukowaną zawartością formaldehydu o 12% (fig. 7), modulem sprężystości przy zginaniu wyższym o 38,5%, wytrzymałością na zginanie większą o 50% (fig. 8) oraz większą wytrzymałością na rozciąganie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny płyty o 16,1% w porównaniu do płyty referencyjnej (fig. 9).

Przykład IX

Standardową żywicę mocznikowo-formaldehdową (UF) o lepkości $162 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ oraz zawartości suchej masy 64,7% zmodyfikowano poprzez dodanie modyfikatora $\text{N}_\gamma\text{MS5}$ w ilości 1% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej i mieszano przy użyciu laboratoryjnego mieszadła mechanicznego z prędkością 700 obr/min przez okres 10 minut w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Otrzymana kompozycja klejowa (MOD1% $\text{N}_\gamma\text{MS5}$) charakteryzowała się zawartością suchej masy 64,3% oraz lepkością $154 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. W drugim etapie do uzyskanej kompozycji klejowej dodano 3% w stosunku do suchej masy żywicy klejowej utwardzacz, którym był 40%-owy roztwór NH_4NO_3 . Czas żelowania w temperaturze 100°C zmodyfikowanej kompozycji klejowej z dodatkiem utwardzacza wyniósł 71 s. W kolejnym etapie mieszkę modyfikowanej żywicy wraz z utwardzaczem naniesiono na surowiec, którym były wióry drzewne poprzez natrysk pneumatyczny. Surowiec drzewny pokryty spoiwem uformowano w kobierzec, a następnie wyprasowano w podwyższonej temperaturze 210°C przy zastosowaniu współczynnika czasu prasowania $6 \text{ s}\cdot\text{mm}^{-1}$ grubości płyty, uzyskując płytę drewnopochodną, która charakteryzowała się zredukowaną zawartością formaldehydu o 25,0% (fig. 7), modulem sprężystości przy zginaniu wyższym o 4,0%, wyższą wytrzymałością na zginanie o 10,3% (fig. 8), wyższą wartością wytrzymałości na rozciąganie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny płyty o 6,5% w porównaniu do płyty referencyjnej (fig. 9).

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące **efekty techniczno-ekonomiczne**:

- a) sposób modyfikacji jest prosty i szybki oraz nie wymaga stosowania wielu uciążliwych dla środowiska i ludzi rozpuszczalników organicznych,
- b) modyfikacja nanocelulozy związkami krzemoorganicznymi zachodzi z wysoką efektywnością,
- c) uzyskane modyfikatory dzięki korzystnym cechom mogą służyć do modyfikacji żywicy mocznikowo-formaldehdowej stosowanej w technologii tworzyw drzewnych, są to:
 - zwiększona hydrofobowość i trwałe niewymywane wodą wiązania, nadające docelowym rozwiązaniom wyższą odporność na wodę i czynniki biotyczne;
 - możliwość sterowania lepkością modyfikatora poprzez aktywację nanocelulozy do odpowiedniego stężenia, dzięki czemu otrzymuje się spoiwo klejowe o pożądanej lepkości i stabilności.

Literatura

- Hochmańska P., Janiszewska D. (2019): Stability and rheological behavior of nanocellulose-modified UF resin composition. *Bioresources* 14(1): 1850–1866.
- Veigel S., Müller U., Keckes J., Obersiebzig M., Gindl-Altmutter W. (2011): Cellulose nanofibrils as filler for adhesives: Effect on specific fracture energy of solid wood-adhesive bonds. *Cellulose* 18: 1227–1237.
- Veigel S., Rathke J., Weigl M., Gindl-Altmutter W. (2012): Particle board and oriented strand board prepared with nanocellulose-reinforced adhesive. *Journal of Nanomaterials* 2012 (1).
- Zhang H., Zhang J., Song S., Wu G., Pu J. (2011): Modified nanocrystalline cellulose from two kinds of modifiers used for improving formaldehyde emission and bonding strength of urea-formaldehyde resin adhesive. *Bioresources* 6(4): 4430–4438.
- Raquez J.M., Murena Y., Goffin A.L., Habibi Y., Ruelle B., DeBuyl F., Dubois P. (2012): Surface modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: a sustainably-integrated approach. *Composites Science and Technology* 72: 544–549.

Robles E., Urruzola I., Labidi J., Serrano L. (2015): Surface-modified nano-cellulose as reinforcement in poly(lactic acid) to conform new composites. *Industrial Crops and Products* 71: 44–53.

Pacaphol K., Aht-Ong D. (2017): The influences of silanes on interfacial adhesion and surface properties of nanocellulose film coating on glass and aluminum substrates. *Surface and Coatings Technology* 320: 70–81.

PL/EP 2531607 T3 (opubl. 2012-12-12): Kleje z chitozanu modyfikowanego przez grzyby i kompozyty drzewne wykonane z klejów.

EP 1742542 (opubl. 2007-01-17): Water-resistance vegetable protein adhesive dispersion compositions.

PL/EP 2386683 T3 (opubl. 2011-11-16): Sposób wytwarzania materiałów kompozytowych na bazie żelu.

US 20160355710 A1 (opubl. 2016-12-08): Nanocrystalline cellulose derived formaldehyde-based adhesive, uses thereof and process for preparing same.

CN 107987763A (opubl. 2018-05-04): Low-formaldehyde-emission urea-formaldehyde adhesive and preparation method thereof.

WO 2009086141A2 (opubl. 2009-07-09): Wood adhesives containing reinforced additives for structural engineering product.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nanobiomodyfikator żywic aminowych, **znamienny tym**, że modyfikator stanowi nanoceluloza o stężeniu od 1 do 8% wag., modyfikowana przy użyciu alkoksylanów o stężeniu 1–5% obj., przy czym alkoksylany posiadają w swej strukturze rodnik:
 - hydrolizujący obejmujący grupę alkoksylową -OR, gdzie R to dowolna grupa alkilowa, korzystnie wybrana spośród grup CH_3O - i/lub $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -, i
 - organiczny niepodlegający hydrolizie obejmujący podstawiony i niepodstawiony alkil, przy czym rodnik organiczny jest wybrany z grupy zawierającej podstawiony i niepodstawiony $-\text{CH}_3$ i/lub C_3H_7 -, przy czym co najmniej jeden atom -H w grupie alkilowej jest podstawiony przez co najmniej jeden podstawnik, korzystnie -F.
2. Modyfikator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nanoceluloza wybrana jest spośród celulozy nanokrystalicznej lub nanofibrylowanej.
3. Modyfikator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że modyfikator stanowi nanoceluloza o stężeniu 3,0% wag. modyfikowana przy użyciu alkoksylanów o stężeniu 5% obj.
4. Modyfikator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nanokrystaliczna celuloza ma formę zawiesiny nanokryształów celulozy, przy czym średnia długość zawarta jest w przedziale 100–150 nm, a średnica kryształów jest w przedziale 9–14 nm.
5. Modyfikator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rodnik organiczny zawiera grupę funkcyjną, korzystnie metakryloksylową i epoksydową.
6. Modyfikator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkoksylany wybrane są spośród związków: (3,3,3-trifluoropropyl)trimetoksylan, γ -glicydoksypropylotrimetoksylan, izobutylotrimetoksylan, γ -metakryloksypropylotrimetoksylan i α -metakryloksymetylotrimetoksylan.
7. Sposób otrzymywania nanobiomodyfikatora żywic aminowych, **znamienny tym**, że funkcjonalne związki silanowe są przyłączane do hydrofilowej powierzchni nanocelulozy po uprzedniej hydrolizie przy użyciu alkoholu i procesie kondensacji, przy czym sposób obejmuje następujące etapy:
 - a) aktywację nanocelulozy do stężenia zawartego w przedziale 0,5 do 3,5% przy pomocy homogenizatora, stosując prędkość mieszadła między 8000 a 20000 obr/min, korzystnie 8000 obr/min w czasie 2–10 min.,
 - b) hydrolizę silanu przy pomocy 96% alkoholu etylowego w ilości potrzebnej do otrzymania żądanego stężenia roztworu zawartego w przedziale 1 do 5% obj., przy czym hydrolizę prowadzi się przy użyciu mieszadła magnetycznego do momentu otrzymania klarownego roztworu,

- c) modyfikację nanocelulozy roztworem alkoholowym silanu, przy czym stosunek molowy hydrożelu nanocelulozy do roztworu silanu wynosi 1:1, przy czym silany wybrane są spośród alkoksylanów i posiadają w swej strukturze rodnik:
- hydrolizujący obejmujący grupę alkoksyłową -OR, gdzie R to dowolna grupa alkilowa, korzystnie wybrana spośród grup CH₃O- i/lub C₂H₅O-, i
 - organiczny niepodlegający hydrolizie obejmujący podstawiony i niepodstawiony alkil, przy czym rodnik organiczny został wybrany z grupy zawierającej podstawiony i niepodstawiony -CH₃ i/lub C₃H₇-, przy czym co najmniej jeden atom -H w grupie alkilowej jest podstawiony przez co najmniej jeden podstawnik, korzystnie -F.
8. Sposób otrzymywania nanobiomodyfikatora żywic aminowych według zastrz. 7, **znamienny tym**, że hydrolizę prowadzi się do momentu otrzymania klarownego roztworu, do 30 min.
9. Sposób otrzymywania nanobiomodyfikatora żywic aminowych według zastrz. 7, **znamienny tym**, że modyfikację nanocelulozy roztworem alkoholowym silanu prowadzi się przy użyciu mieszadła magnetycznego w podwyższonej temperaturze, między 40–60°C, korzystnie 60°C przez okres 1,5–2,5 godz., korzystnie 2 godzin w obiegu zamkniętym, po czym tak przygotowany modyfikator stabilizuje się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny.
10. Zastosowanie nanobiomodyfikatora żywic aminowych określonych zastrzeżeniami 1 do 6, do wytwarzania kompozytów lignocelulozowych.

Rysunki

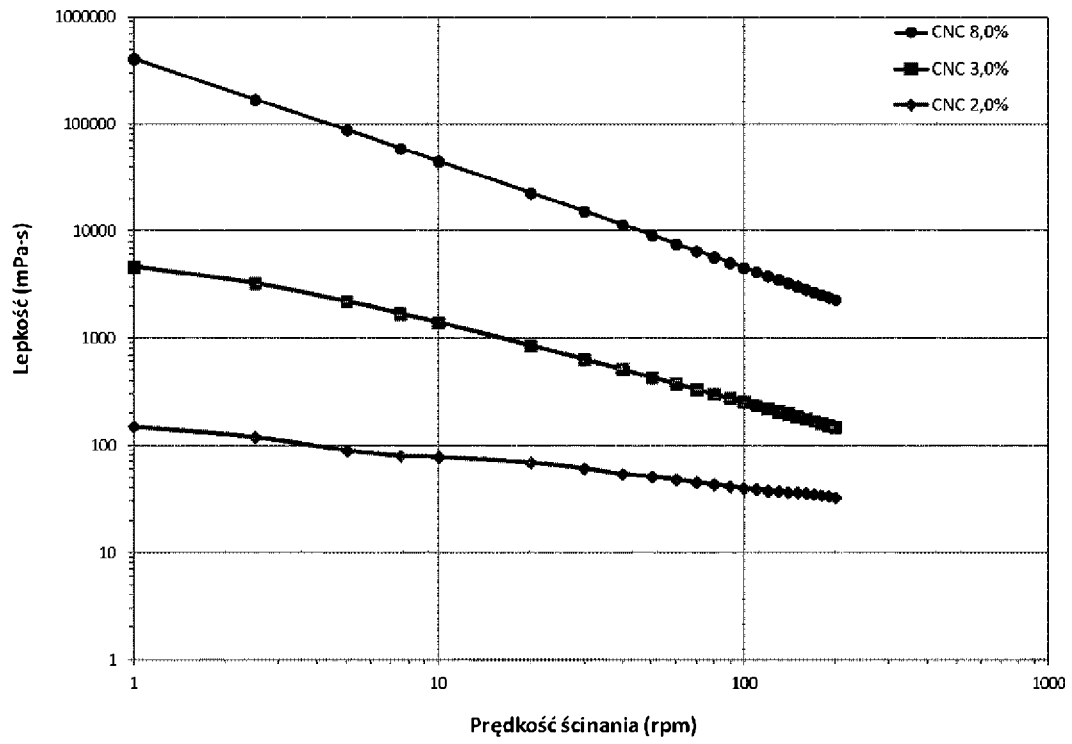


Fig. 1

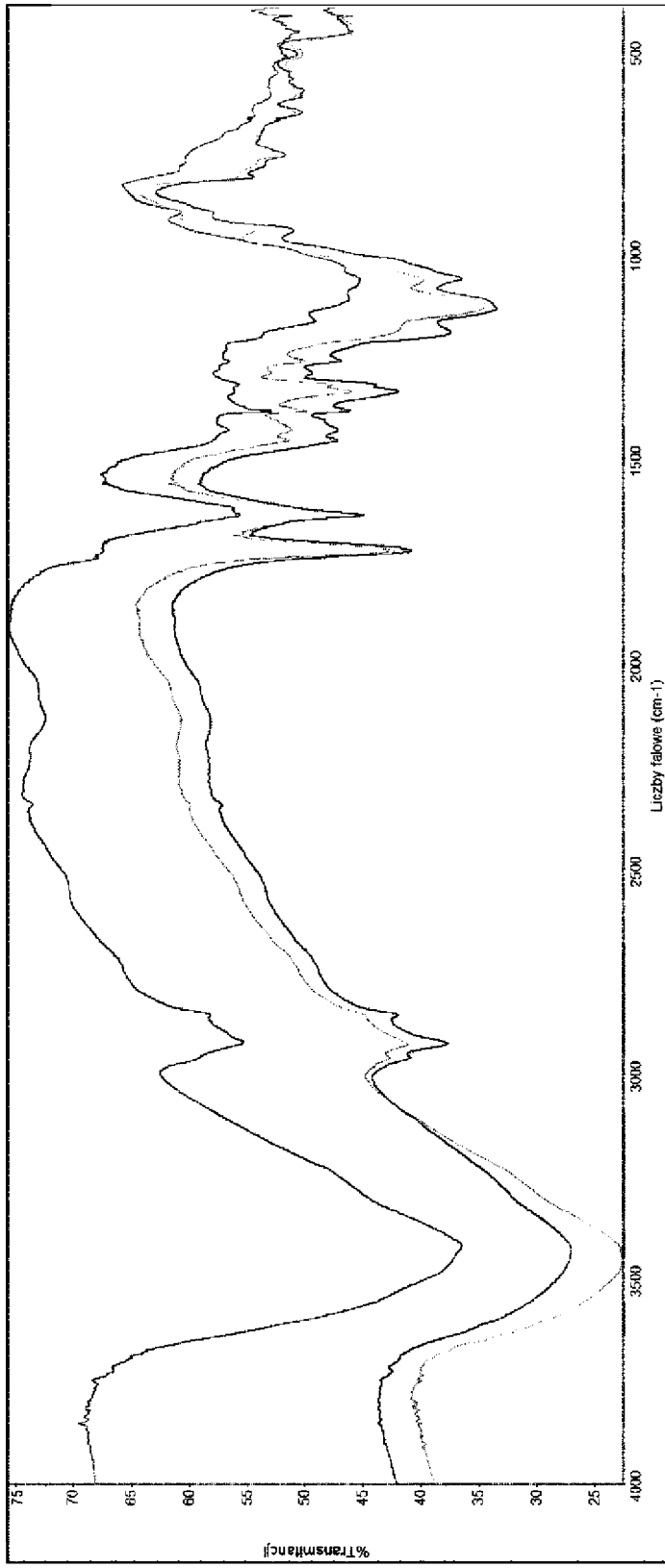


Fig. 2

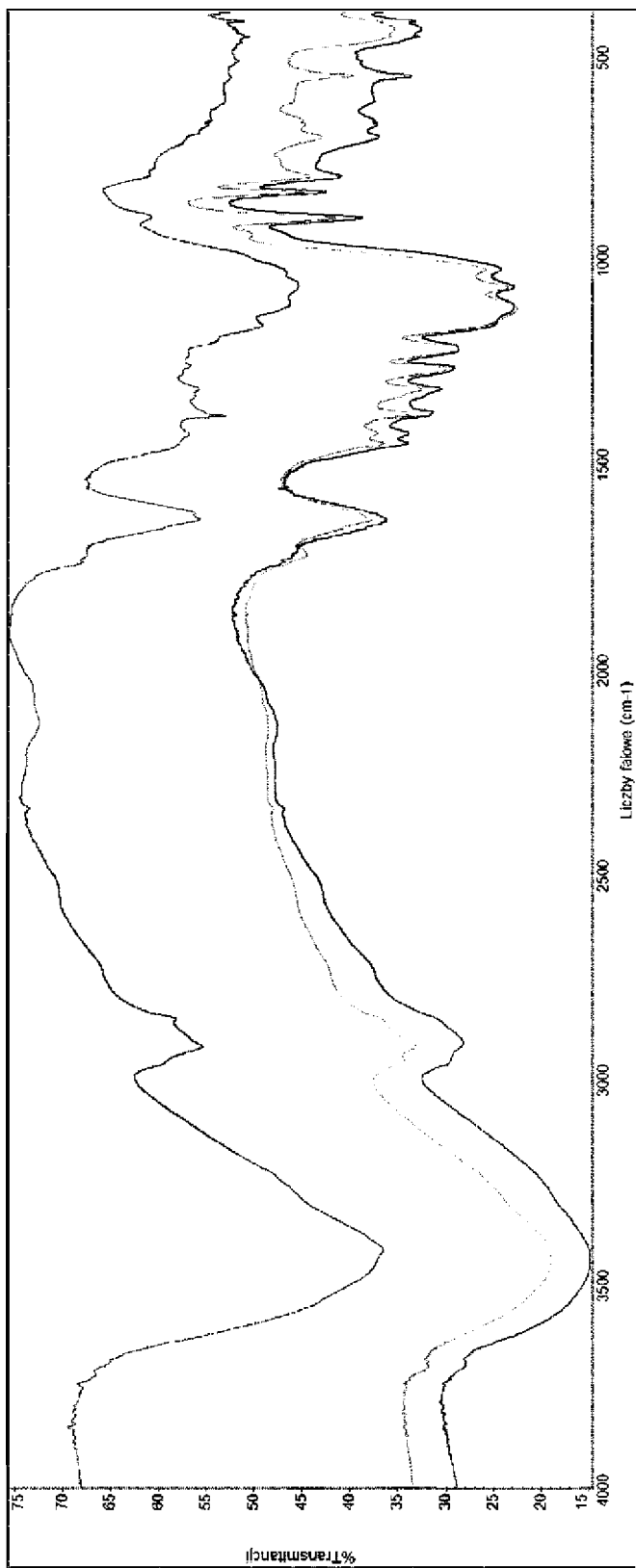


Fig. 3

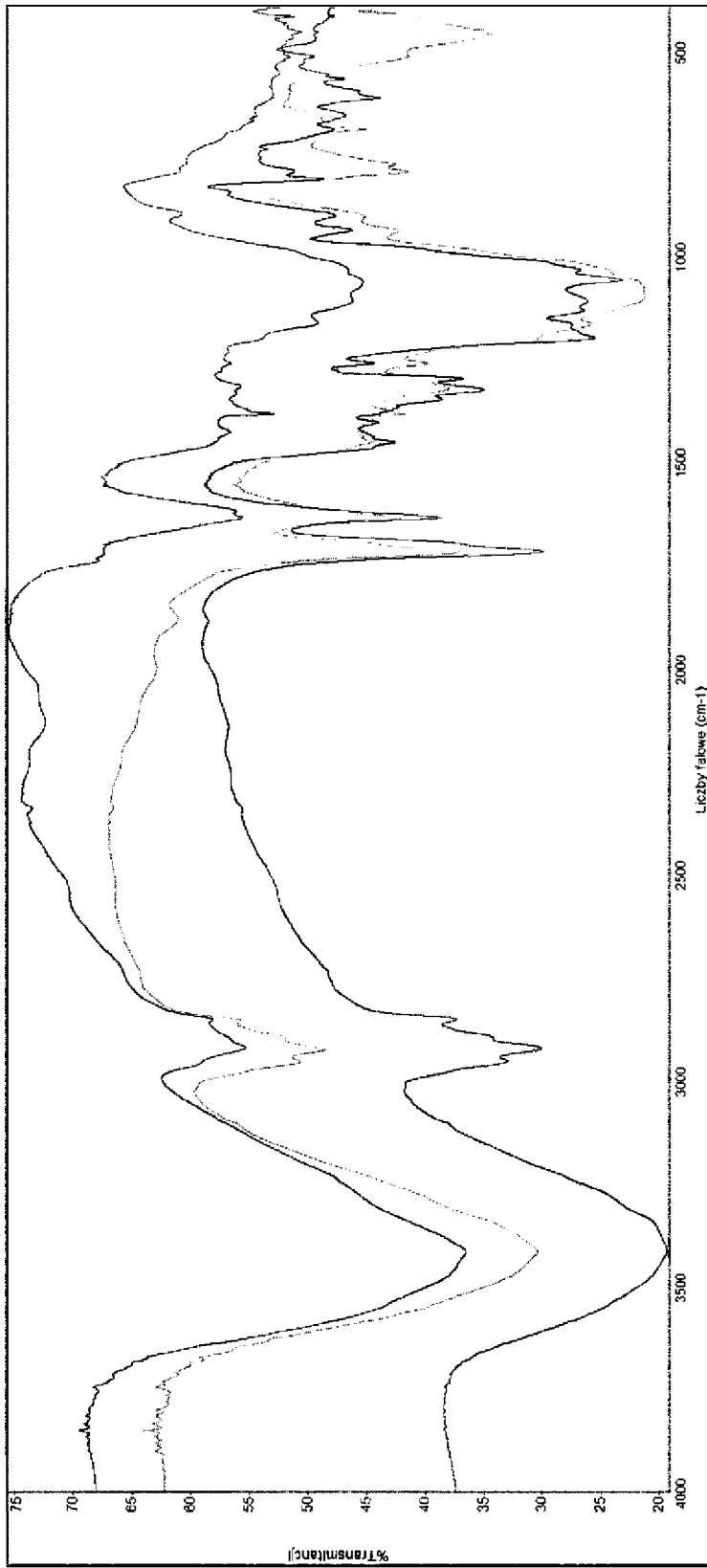


Fig. 4

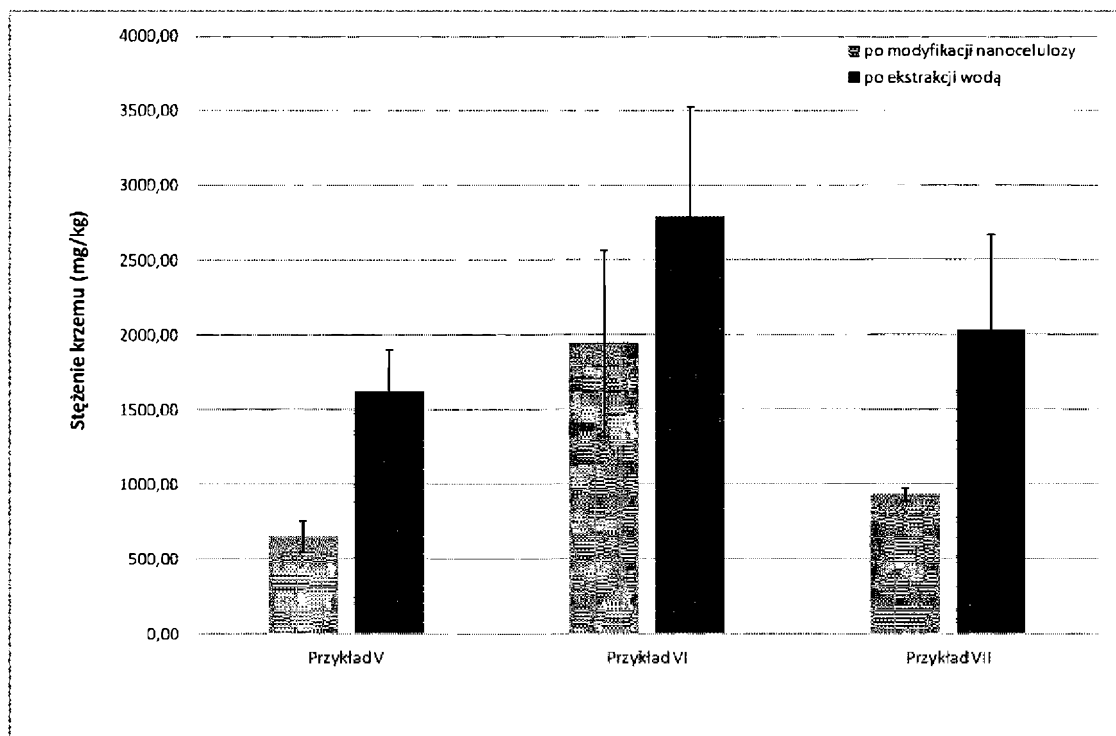


Fig. 5

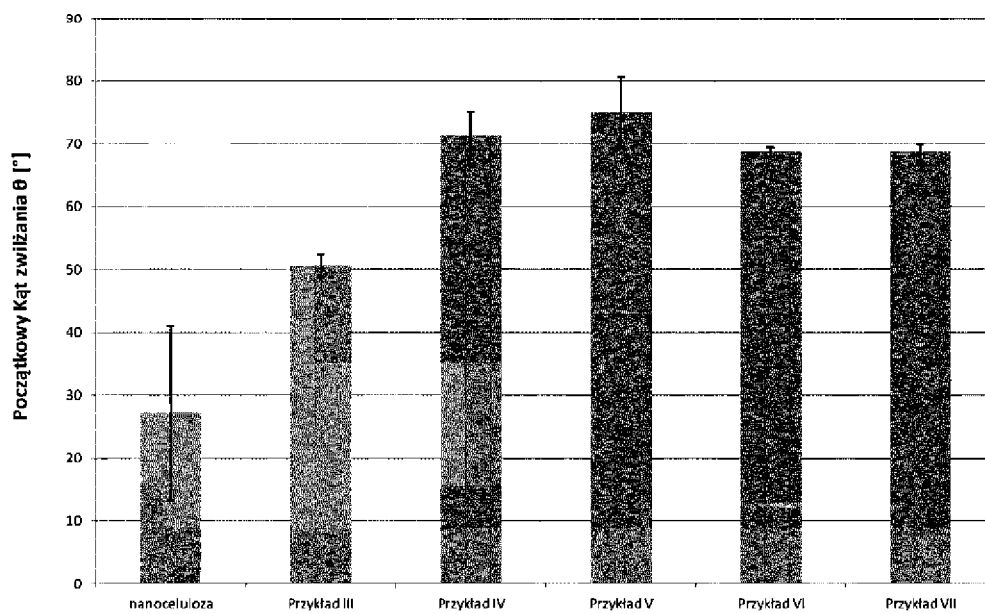


Fig. 6

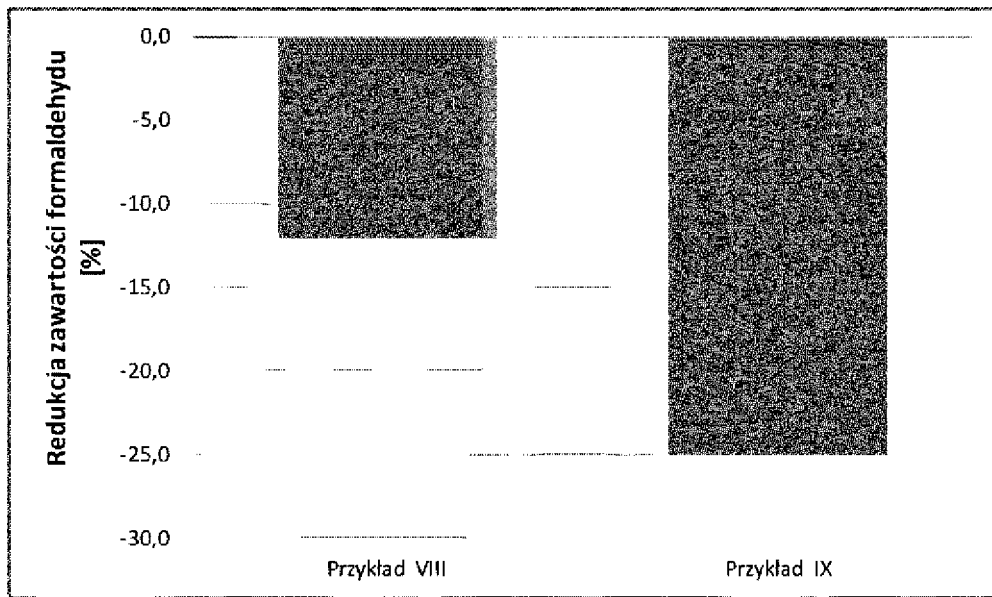


Fig. 7

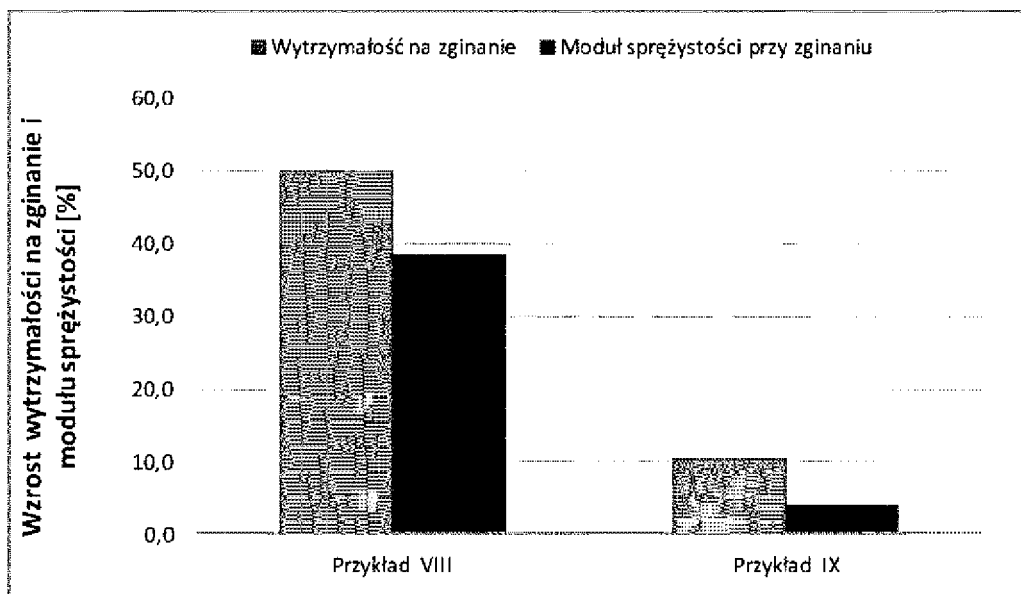


Fig. 8

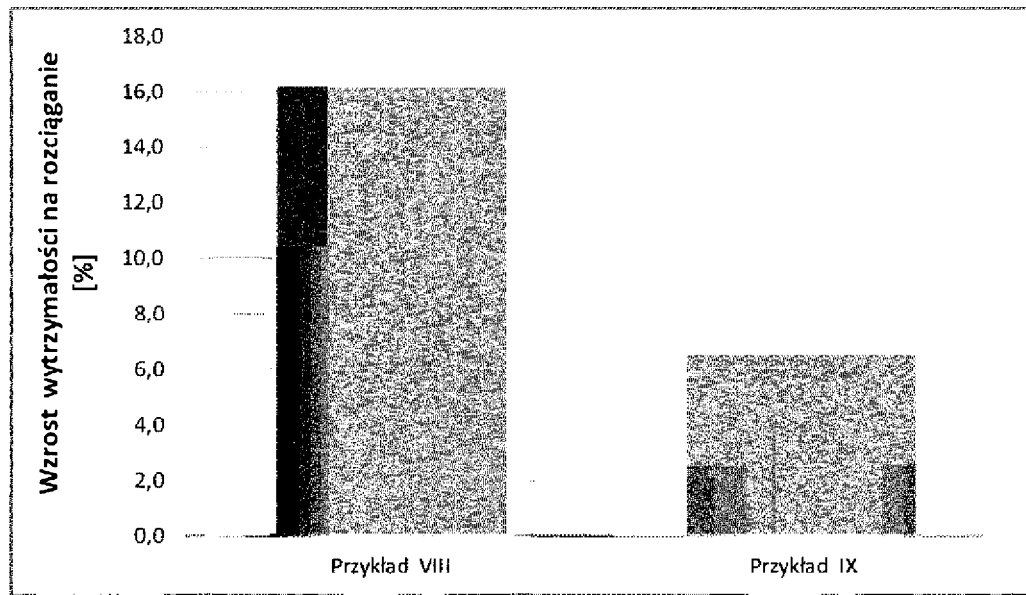


Fig. 9