Svojstva ploča iverica izrađenih iz acetilirane drvne sirovine

Svitlanović, Denis

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Forestry / Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:116948

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**

Repository / Repozitorij:

University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
ŠUMARSKI FAKULTET
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ
STUDIJ DRVNE TEHNOLOGIJE

DENIS SVITLANOVIĆ

SVOJSTVA PLOČA IVERICA IZRAĐENIH IZ ACETILIRANE DRVNE SIROVINE

ZAVRŠNI RAD

ZAGREB, RUJAN 2016.

PODACI O ZAVRŠNOM RADU

AUTOR:	Denis Svitlanović 6.5.1993. 0068219137
NASLOV:	Svojstva ploča iverica izrađenih iz acetilirane drvne sirovine
TITLE:	Properties of particleboards made from acetylated wood
PREDMET:	Ploče od usitnjenog drva
MENTOR:	Prof. dr. sc. Vladimir Jambreković
IZRADI RADA JE POMAGAO:	Dr. sc. Nikola Španić
RAD JE IZRAĐEN:	Sveučilište u Zagrebu - Šumarski fakultet Zavod za tehnologije materijala
AKAD. GOD.:	2015./2016.
DATUM OBRANE:	23. rujna 2016.
RAD SADRŽI:	Stranica: 21 Slika: 8 Tablica: 2 Navoda literature: 14

SAŽETAK:

Acetilacija drva relativno je jednostavan kemijski proces modifikacije drva kojim se postiže povećana trajnost istog u nepovoljnim uvjetima korištenja. Pri tome se prvenstveno misli na povećanje biološke trajnosti i otpornosti na djelovanje vode. U procesu acetilacije osnovni cilj je zamjena bočnih OH skupina celuloze uvođenjem acetilnih skupina te se pri tome kao medij za uvođenje acetilnih skupina u strukturu celuloze koristi anhidrid octene kiseline. Acetilne skupine vezane na osnovne lance celuloze smanjuju hidrofilnost drva i time uz povećanje biološke trajnosti direktno utječu i na dimenzijsku stabilnost cjelovitog drva, ali i kompozitnih materijala izrađenih iz tako pripremljenog drva. S obzirom na to da je u novije vrijeme objavljen velik broj radova na temu primjene acetiliranog drvnog iverja za proizvodnju ploča iverica, u ovom završnom radu dat je pregled osnovnih podataka o postupcima acetilacije i svojstvima ploča izrađenih primjenom acetilirane drvne sirovine.

PREDGOVOR

Ploče iverice na tržištu su se pojavile u trenutku velike potražnje za kvalitetnim, a cijenom pristupačnim proizvodima od drva. Povijesno gledano, njihov razvoj predstavlja inženjerski odgovor na nedostatak kvalitetnog drva kao posljedice trendova iskorištavanja šumskih resursa. Ploče iverice najzastupljenije su drvne ploče u strukturi pločastih materijala, a glavni razlozi tome su velika i jeftina sirovinska baza te povoljna svojstva ploča za unutarnju uporabu (izrada namještaja i opremanje unutarnjih prostora). Ploče iverice, ovisno o tipu imaju relativno dobra mehanička svojstva, nešto niža estetska svojstva (ako govorimo o ne oplemenjenim pločama), ali i relativno nisku otpornost na vlagu i vodu. U novije vrijeme ploče iverice počele su se proizvoditi i iz acetilirane drvne sirovine što se pokazalo dobrim smjerom razvoja, budući da su takve ploče s biološkog gledišta trajnije i veće otpornosti na djelovanje vode.

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. CILJ RADA 2

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA 3

3.1. Osnove procesa acetilacije drva 3

3.2. Znanost u pozadini postupka acetilacije drva 4

3.2.1. Problematika bubrenja drva u procesu acetilacije 4

3.2.2. Dimenzijska stabilnost acetiliranog drva 5

3.2.3. Izlaganje acetiliranog drva atmosferilijama 7

3.2.4. Mehanička svojstva acetiliranog drva 8

3.3. Utjecaj trajanja ciklusa prešanja na ponašanje u primjeni ploča izrađenih od kemijski modificiranih čestica 8

3.3.1. Svojstva ploča iverica izrađenih iz acetiliranog drva javorovine 9

3.4. Ispitivanje kombiniranog učinka procesa acetilacije i dodatka parafinske emulzije na fizikalno-mehanička svojstva ploča iverica 13

3.4.1. Svojstva ploča iverica izrađenih iz acetilirane sirovine dodatno tretirane parafinskom emulzijom 13

3.5. Dimenzijska stabilnost i biološka otpornost ploča iverica iz acetiliranog drva albicije (*Albizia facata*) 15

3.5.1. Svojstva ploča iverica izrađenih iz acetiliranog drva albicije 16

4. DISKUSIJA 18

5. ZAKLJUČAK 19

6. LITERATURA 20

1. UVOD

Globalno gledajući, lako je zaključiti da proizvodnja ploča od usitnjenog drva sve više raste, te da taj vid izrade drvnih kompozitnih materijala polako preuzima dominantnu ulogu u drvoprerađivačkom sektoru okrenutom izradi pločastih materijala. Uz to taj vid proizvodnje ima i veliku tradiciju proizvodnje u svijetu. Stoga se gotovo svakodnevno radi na poboljšanjima primjenskih svojstava ploča, uz što veće smanjenje troškova njihove proizvodnje. Tako da je u današnje vrijeme dosta izražen trend proizvodnja ploča iverica iz recikliranog drva i drvnih ostataka koji se vise ne koriste i nisu za upotrebu.

Težnja krajnjih korisnika za boljim i kvalitetnijim pločama, rezultirala je između ostaloga i proizvodnjom ploče od acetilirane drvne sirovine. Acetilacijom drvne sirovine postiže se veća biološka trajnosti, a ujedno i veća otpornosti na djelovanje vlage i vode. Acetilacija je kemijski proces modifikacije drva kojim se postiže velika dimenzijska stabilnost gotovog proizvoda, te se naravno može primijeniti i u sektoru proizvodnje pločastih materijala, s osobitim naglaskom na izradu ploča iverica. Kako je u novije vrijeme na potonje navedenu temu objavljen izvjestan broj radova, u ovom završnom radu navest će se osnovni podaci o postupku acetilacije, te sumirati saznanja prikupljena ranijim istraživanjima acetilacije drva i svojstvima ploča iverica izrađenih iz tako pripremljene sirovine.

2. CILJ RADA

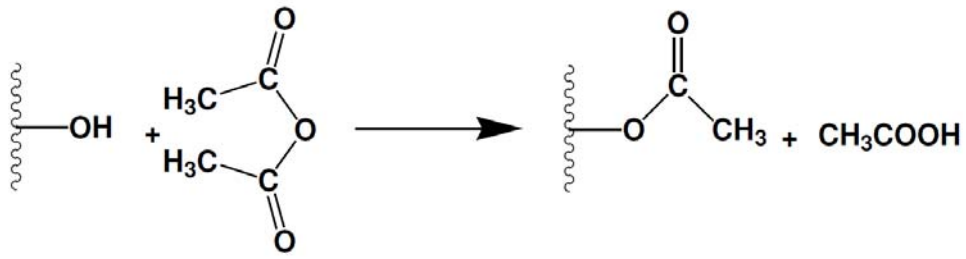
Dok je proces acetilacije vrlo čest u farmaceutskoj industriji gdje se koristi primjerice za izradu aspirina (acetilsalicilna kiselina) i predstavlja dobro uhodanu industrijsku praksu, primjena acetilacije u slučaju cjelovitog drva nešto je drugačija i još u potpunosti nije zaživjela na industrijskog razini. No, neovisno o tome u stručnoj literaturi, u zadnje se vrijeme pojavio izvjestan broj radova upravo na tu temu. S obzirom na to da se radi o relativno novom procesu (s gledišta drvno prerađivačke industrije) i da je navedena tema vrlo zanimljiva, za cilj ovog završnog rada postavljeno je sumiranje podataka dosad objavljenih istraživanja. Time bi se upotpunio odgovor na pitanje kako acatilacija utječe na mogućnosti proizvodnje i svojstva ploča iverica od acetilirane drvne sirovine.

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Pregled dosadašnjih istraživanja relativno je ograničen, obzirom da je područje primjene acetilirane drvne sirovine za izradu ploča iverica tek kroz zadnjih dvadesetak godina detaljnije istraživano. Uz osnovne podatke o procesu acetilacije, navedeni su prednosti i značaj acetilacije drva, objašnjen je znanstveni aspekt acetilacije i naravno utjecaj acetilacije drva na dimenzijsku stabilnost i svojstva ploča ploča iverica.

3.1. Osnove procesa acetilacije drva

Kao što je ranije navedeno proces acetilacije vrlo je čest u farmaceutskoj industriji, gdje se uvođenjem acetilnih skupina u strukturu određenih tvari, postiže efekt promjene njenih svojstava i aktivacija medicinskog potencijala iste. Tipičan primjer acetilacije u farmaceutskoj industriji je proizvodnja aspirina kao acetata salicilne kiseline. Slična situacija je i u slučaju acetilacije drva (celuloze). U procesu acetilacije drva osnovni cilj je zamjena bočnih OH skupina celuloze uvođenjem acetilnih (CH_3CO) skupina (sl. 1). Pri tome se kao medij za uvođenje acetilnih skupina u strukturu celuloze najčešće koristi anhidrid octene kiseline.



Slika 1. *Reakcijska shema acetilacije uporabom anhidrida octene kiseline*

Pozitivan efekt acetilacije drva vidljiv je u povećanju njegove biološke trajnosti, a time i povećanju uporabnih svojstava proizvoda izrađenih iz tako pripremljenog drva. Posebice je to izraženo u slučaju izrade vrata i prozora iz acetiliranog drva čije je trajnost do nekoliko puta veća u odnosu na istovjetne drvne proizvode izrađene iz ne acetiliranog drva (Hill, 2011). Negativan efekt acetilacije je neminovno povećanje mase konačnog proizvoda kao posljedice kemijske reakcije između anhidrida octene kiseline i makromolekula celuloze. To povećanje mase trebalo bi biti proporcionalno

omjeru kemikalija i drva koje dolazi u kontakt s njima, a nikako ne bi smjelo biti rezultat zaostalih kemikalija u strukturi drva po završetku procesa acetilacije (Mohebby, 2008).

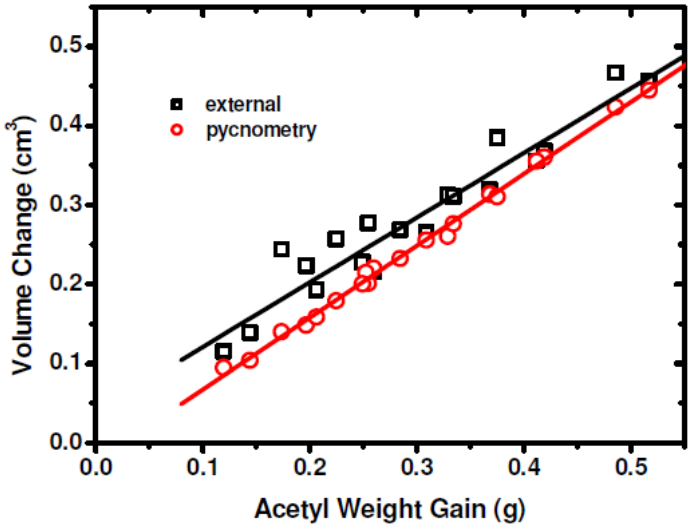
3.2. Znanost u pozadini procesa acetilacije drva

Acetilacija drva jedan je od postupaka modifikacije drva s ciljem poboljšanje njegovih svojstava. Prednost acetilacije pred drugim tipovima modifikacija (primjerice tretmana željezničkih pragova kreozotnim uljem) je ta što rezultira time da se drvo po kraju svog uporabnog ciklusa može zbrinuti tako da ne predstavlja opasnost za okoliš ništa više od nemodificirana drva. Ovaj tip modifikacije drva ima i druge prednosti osim poboljšanja biološke trajnosti materijala, od kojih se svakako ističe zamjetno povećanje dimenzijske stabilnosti drva što je vrlo povoljno u slučaju primjene acetiliranog drva u eksterijeru. Dakle, acetilaciju možemo smatrati kemijskom modifikacijom drva kod koje dolazi do formiranja veza između reagensa, najčešće anhidrida octene kiseline, i drvne podloge. Naravno, proces acetilacije ima i svoje negativne strane od kojih su najizraženiji problemi ranije spomenuto povećanje mase acetiliranog drva i bubrenje drva uslijed djelovanja tekućih kemikalija. No, dok je problem povećanja mase vrlo jednostavno riješiti povećanjem razine kontrole procesa acetilacije i adekvatnim izdvajanjem viška ne izreagiranog anhidrida octene kiseline, bubrenje je značajniji problem kojeg, na žalost, nije moguće u potpunosti ukloniti.

3.2.1. Problematika bubrenja drva u procesu acetilacije

Do bubrenja drva prilikom procesa acetilacije dolazi zbog toga što kemijski vezane acetilne skupine zauzimaju svoje mjesto u staničnim stjenkama. Navedeno je dokazano mjerenje vanjskih dimenzija manjih uzoraka cjelovitog drva prije i nakon procesa acetilacije u kontroliranim uvjetima (Hill, 2011). No pritom valja voditi računa da se ovako dobiveni podaci ne mogu koristiti za utvrđivanje povećanja volumena stanične stjenke uslijed prisustva relativno krupnih (u odnosu na OH skupine) acetilnih skupina. U nekim slučajevima stvarna promjena volumena stanične stijenke i vanjskog volumen će biti ista, ali taj odnos mora biti uspostavljen preko nezavisnih mjerenja i ne može se pretpostaviti. Hill i dr. (2006) usporedili su podatke mjerenja dimenzija uzoraka drva bijelog bora, prije i nakon acetilacije, dobivenih klasičnim

mjerenjem pomoću digitalnih mjernih instrumenata i He-piknometra (sl. 2) i utvrdili da postoji razlika između ovih dviju metoda. Pri tome je ova potonja definirana kao daleko prikladnija za utvrđivanje volumena staničnih stjenki drva. Taj volumen najčešće se izražava kao molarni volumen, koji predstavlja volumen acetilnih grupa vezanih na staničnim stjenkama drva.



Slika 2. *Promjene volumena uslijed acetilacije uzoraka bora izmjerene klasičnim mjernim instrumentima i He-piknometrom*

3.2.2. Dimenzijska stabilnost acetiliranog drva

Acetilirano drvo manje je osjetljivo na utezanje i bubrenje u različitim atmosferskim uvjetima. Razlog tomu je to što je stanična stijenka acetiliranog drva ispunjena kemijski vezanim acetilnim skupinama koje zauzimaju prostor unutar stanične stijenke. Kao posljedica toga, drvo se već nalazi u nabubrenom stanju, čiji opseg ovisi o stupnju modifikacije, te je stoga smanjen stupanj preostalog bubrenja (Hill, 2011). Iz navedenog se može zaključiti da heptanski anhidrid zauzima mnogo više prostora u staničnoj stijenci od anhidrida octene kiseline. Za određeno postotno povećanje mase nakon obrade, svaki tip anhidrid reagirat će s različitim brojem OH skupina, što se jednostavno može izračunati prema sljedećoj jednadžbi:

$$OH = \left[\left(W_{MOD} - W_{NEMOD}\right)/W_{NEMOD}\right]/\left(M_r - 1\right) \qquad \text{.....(1)}$$

OH – broj OH grupa obuhvaćenih reakcijom, mmol×g^{-1}
W_{MOD} – masa modificiranog drva, g
W_{NEMOD} – masa nemodificiranog drva, g

Mr – molekulska masa acilne grupe, g/mol

Kako bi se odredila dimenzijska stabilnost acetiliranog drva, moguće je provesti različita ispitivanja. Najčešće korištena metoda je natapanje drva u vodi kroz 5 dana i određivanje obujma mjerenjem vanjskih dimenzija uzorka drva, uz sušenje uzoraka pri 105 ºC kroz dva dana. nakon sušenja uzorci se ponovno mjere (Rowell i Elis, 1978). Ova se metoda jednostavno provodi i može se koristiti za određivanje hidrolitičke stabilnosti modificiranog drva. Međutim, treba naglasiti da je to izuzetno strogo i rigorozno ispitivanje koje ne predstavlja stvarne uvjete. Hill (2011) navodi da se mjerenjem vanjskih dimenzija koeficijent bubrenja (S) može izračunati pomoću formule:

$$S = \left[(V_m - V_S) / V_S \right] \times 100 \qquad \text{.....(2)}$$

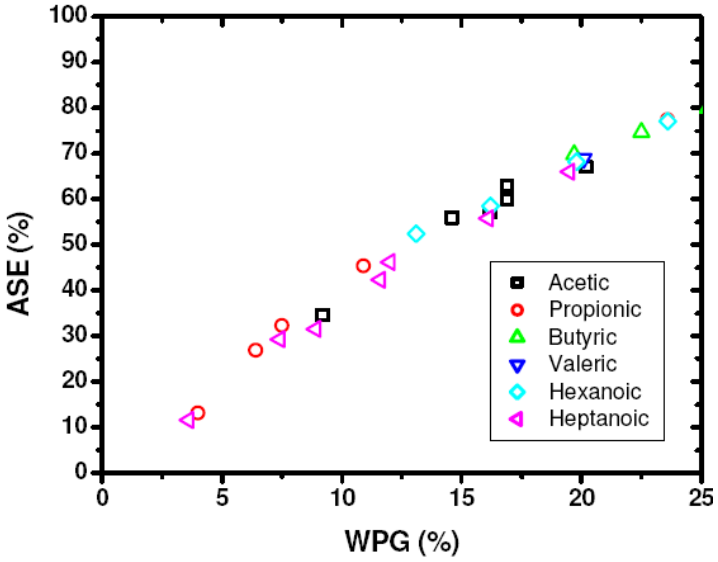
S – koeficijent bubrenja, %
V_m – volumen drva nakon potapanja, cm^3
V_s – volumen suhog drva, cm^3

Iako je ovo korisna odrednica dimenzijske stabilnosti drva, mnogo je bolji pokazatelj dimenzijske stabilnosti učinak smanjenja bubrenja određen jednadžbom:

$$ASE = \left[(S_{NEMOD} - S_{MOD}) / S_{NEMOD} \right] \times 100 \qquad \text{.....(3)}$$

ASE – učinak smanjenja bubrenja, %
S_{NEMOD} – koeficijent bubrenja nemodificiranog drva
S_{MOD} – koeficijent bubrenja modificiranog drva

Dijagram odnosa vrijednosti ASE i povećanja mase drva nakon acetilacije (sl. 3) pokazuje da je dimenzijska stabilnost drva rezultat povećanja volumena stanične stijenke drveta, a ne kao rezultat broja supstituiranih OH skupina (Hill i Jones, 1996). Pri 20 % povećanja mase drva ostvaruje se impresivna dimenzijska stabilnost od otprilike 70 %. To znači da će se drvo modificirano određenim tipom anhidridom uz povećanje mase od 20 % utezati i bubriti oko ¼ od ukupne količine izloženog nemodificiranog drva, što je značajan napredak. Međutim, mora se naglasiti kako bi u normalnim radnim uvjetima stvarno bubrenje i utezanje bilo mnogo manje, pošto se drvo nikad u uobičajenim uvjetima ne suši 2 dana na temperaturi od 105 ºC i uranja u vodu 5 dana.



Slika 3. *Dimenzijska stabilnost borovine tretirane različitim vrstama anhidrida*

Mnogo realnije mjerenje dimenzijske stabilnosti acetiliranog drva postiže se određivanjem volumena uzoraka drva pri različitim vrijednosti relativne vlažnosti. Taj način propisan je Europskom normom EN 1910 (2000). Prema tom standardu, uzorci acetiliranog drva kondicioniraju se pri točno određenom vrijednošću relativne vlage zraka (50 ili 65 %) i određenoj temperaturi, nakon čega se izlažu atmosferi visoke (75 ili 85 %) i niske (30 %) relativne vlage zraka kroz 4 tjedna. Razlika dimenzija pri visokoj i niskoj relativnoj vlažnosti pokazuje dimenzijsku stabilnost obrade ili modifikacije.

3.2.3. Izlaganje acetiliranog drva atmosferilijama

Postupak acetilacije istraživan je i iz aspekta mogućnosti primjene acetiliranog drva na suncu izloženim pozicijama (npr. za izradu prozora, vrata i ostalih atmosferilijama izloženim djelovima drvnih konstrukcija). Rezultati ispitivanja pokazali su da se promjene boje površinski nezasićenog (ne lakiranog) acetiliranog drva manifestiraju na sličan način kao i kod nemodificiranog drva. Međutim, pokusi u kojima je na acetilirano drvo nanesen proziran premaz pokazali su da acetilacija pruža dodatnu stabilnost kada su uzorci izloženi UV svjetlosti (Plackett i dr. 1992, Beckers i dr. 1998). Djelomično ta stabilnost nastaje zahvaljujući otpornosti acetiliranog drva kada je izloženo vanjskim uvjetima (Dunningham i dr. 1992), što je zapravo izravna posljedica povećanja mase stanične stijenke drva modificiranog acetilnim supstituentima. Acetilacija dovodi do značajnog smanjenja razlika površine

drva, što može utjecati i na adheziju karakterističnih površinskih premaza. Adhezija na površini drva ovisi o površinskoj energiji modificiranog drva i u fizičkom smislu nema povezanosti između postotnog povećanja mase i močivosti površine.

3.2.4. Mehanička svojstva acetiliranog drva

Dva su glavna učinka procesa acetilacije na mehanička svojstva tretiranog drva. Acetilacija drva smanjuje ravnotežni sadržaj vlage pri određenoj relativnoj vlažnosti zraka, čime se povećava čvrstoća na vlak, čvrstoća na savijanje i modul elastičnosti (Dinwoodie, 2000). Međutim, zbog topline i stvaranja octene kiseline kao nusprodukta u staničnoj stijenci može doći i do njene degradacije. Pri tome razmjer degradacije ovisi o temperaturi i vremenu postupka modifikacije. Važno je napomenuti da će zbog bubrenja drva kao posljedice prisutnosti povezanih acetilnih skupina u staničnoj stijenci, na poprečnom presjeku modificiranog drva biti daleko manje vlakana. Zanimljiva je situacija s mehaničkim svojstvima ako se ista sagleda s aspekta acetilacije različitih vrsta. U literaturi dostupni podaci vrlo su različiti jer su u slučaju nekih vrsta drva određena mehanička svojstva porasla (savojna čvrstoća) uz pad vrijednosti ostalih svojstava (npr. modul elastičnosti), dok je kod drugih vrsta situacija obrnuto distribuirana (Larsson i Simonson, 1994; Birkinshaw i Hale, 2002; Militz, 1991).

3.3. Utjecaj trajanja ciklusa prešanja na ponašanje u primjeni ploče izrađene od kemijski modificiranih čestica

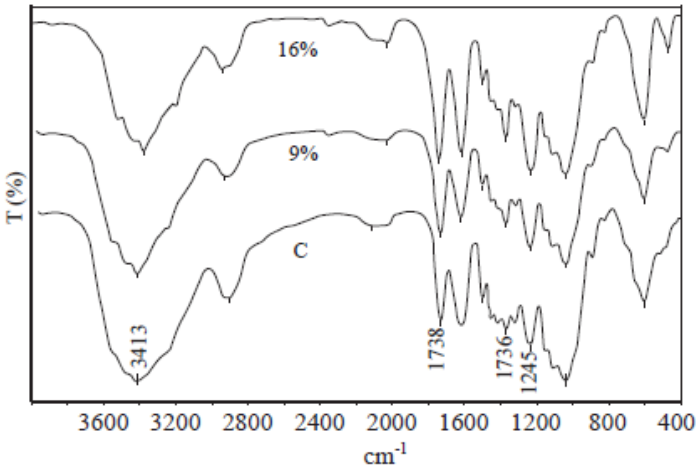
Iako je acetiliranje učinkovit postupak za postizanje visoke hidrofobnosti, dimenzijske stabilnosti i otpornosti ploča iverica na propadanje, nužno je spriječiti njegove negativne posljedice kao što je smanjenje mehaničkih svojstava ploča, kako bi se održala visoka učinkovitost te metode. Iz tog razloga autori Ghorbani i Bavaneghi (2016) ispitali su utjecaj trajanja prešanja na biološku otpornost ploča iverica i fizikalno-mehanička svojstva acetiliranih ploča iverica pri različitim postocima povećanja mase. Pri tome su eksperimentalne ploče iverice izradili iz acetiliranog iverja javorovine. Iverje je acetlirano potapanjem u anhidrid octene kiseline kroz 12 h, čemu je slijedilo zagrijavanje iverja na 120 °C kroz 40 i 180 min s ciljem postizanja različitog postotnog povećanja mase (9 i 16 %). Nakon toga, modificirane čestice isprane su destiliranom vodom i sušene u sušioniku kroz 24 sata na temperaturi od

103 ± 2°C. Iz tako pripremljenog iverja, miješanjem s melamin-urea-formaldehidnom smolom izrađene su ploče dimenzija 400 × 400 × 5 mm, željene gustoće od 0,750 kg/m^3. Serije ploča (po 3 komada) prešane su pod tlakom od 3 N/mm^2 kroz 4, 5 i 6 minuta pri temperaturi od 175°C.

3.3.1. Svojstva ploča iverica izrađenih iz acetiliranog iverja javorovine

Prije ispitivanja izrađene ploče kondicionirane su na 20 ± 2°C i 65 % relativne vlažnosti u razdoblju od dva tjedna do postizanja ravnotežnog sadržaja vode. Kondicionirane ploče zatim su iskrojene u uzorke za ispitivanje fizikalno-mehaničkih svojstava (po 5 uzoraka za svako svojstvo), odnosno u uzorke za ispitivanje biološke trajnosti ploča.

Rezultati ispitivanje prirode procesa acetilacije pokazali su da je ovisno o korištenom tretmanu porast mase iznosio od 9 do 16 %, odnosno da su produljenjem vremena reakcije postignuti intenzivniji stupnjevi modifikacije anhidridom octene kiseline. Ako se te vrijednosti računski svedu na iznose supstituiranih OH skupina dolazi se do vrijednosti 2,09 i 3,70 mmol/g. S ciljem dobivanja detaljnijeg uvida u strukturu acetiliranog drva, autori su proveli i FT-IR analizu (sl. 4).

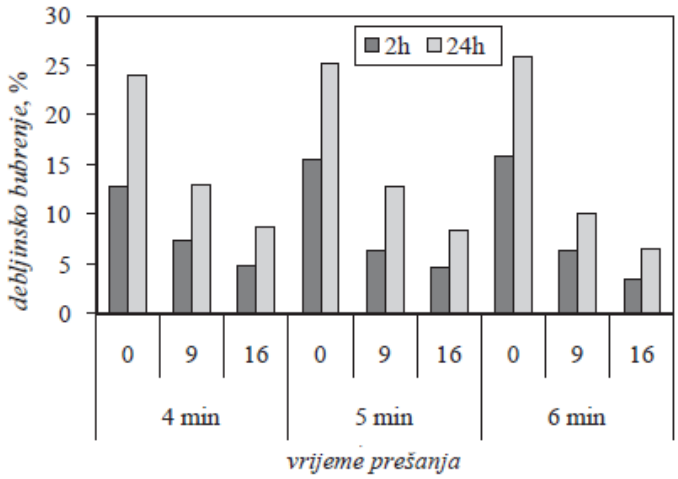


Slika 4. *FT-IR spektri drva acetiliranog javorovine*

Infracrveni spektri potvrđuju reakciju drva s anhidridom octene kiseline. Snažni intenzitet pikova pri ≈ 1738 cm^{-1} povezani su uz simetrično rastezanje karbonilne skupine (C=C) u acetilnoj skupini nakon postupka acetilacije. Ovo opažanje potvrđeno je povećanjem intenziteta pikova pri na 1245 cm^{-1} (C-O) i 1376 cm^{-1} (CH_3).

Kao što je očekivano, takvo povećanje intenziteta nije uočeno u slučaju nemodificiranog drva (sl. 4). Uz navedeno rezultati FT-IR analize potvrdili su smanjenje intenziteta pika širokog opsega pri 3413 cm^{-1}, što ukazuje na smanjene broja hidroksilnih skupina, koje su kod acetiliranog drva zamijenjene acetilnim skupinama.

Ploče iz acetilirane sirovine imale su vrlo niske vrijednosti relativnog upijanja vode i debljinskog bubrenja u odnosu na kontrolne ploče, nakon 2 sata izlaganja (Sl. 5).

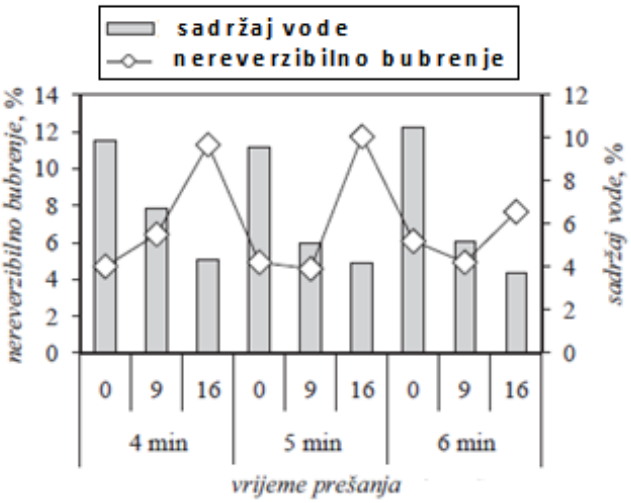


Slika 5. *Utjecaj vremena prešanja na vrijednosti debljinskog bubrenje*

Vrijednosti upijanja vode i debljinskog bubrenja ploča smanjuju se porastom stupnja acetilacije. Prosječne vrijednosti bubrenja ploča iz acetilirane sirovine kod 16 % povećanja mase i 4 minute prešanja bile su 66 i 63 % niže od onih u slučaju ploča iz nemodificiranog iverja. Produljenjem vremena prešanja sa 4 na 6 minuta smanjilo se upijanje vode i debljinsko bubrenje u većini slučajeva, uz nekoliko iznimaka u slučaju ploča iz nemofificiranog iverja. Ista tendencija promjenena vrijednosti debljinsjkog bubrenja i upijanja vode zabilježena je i u slučaju 24 sata izlaganja djelovanju vode.

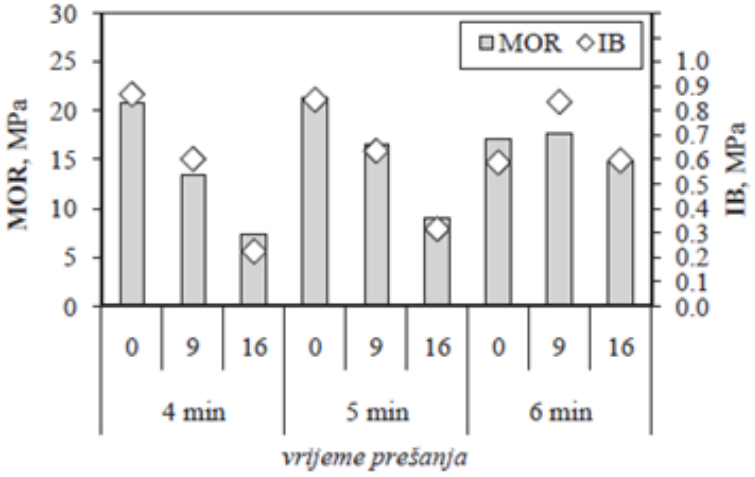
Produljenjem vremena prešanja poraslo je i postotno povećanje mase, čime je smanjen sadržaj vlage i nereverzibilno bubrenje drva modificiranih ploča (sl. 6). Pri tome pojmom nereverzibilno bubrenja predstavlja nepovratnu debljinsko bubrenje koja se javlja nakon vlaženja strukture ploče ili nestanka naprezanja drva. Na osnovi

dobivenih rezultata autri su zaključili da je nereverzibilno bubrenje ploča pod utjecajem procesa acetilacije.



Slika 6. *Utjecaj vremena prešanja na vrijednosti nereverzibilnog bubrenja i sadržaj vode ploča izrađenih iz acetilirane drvne sirovine*

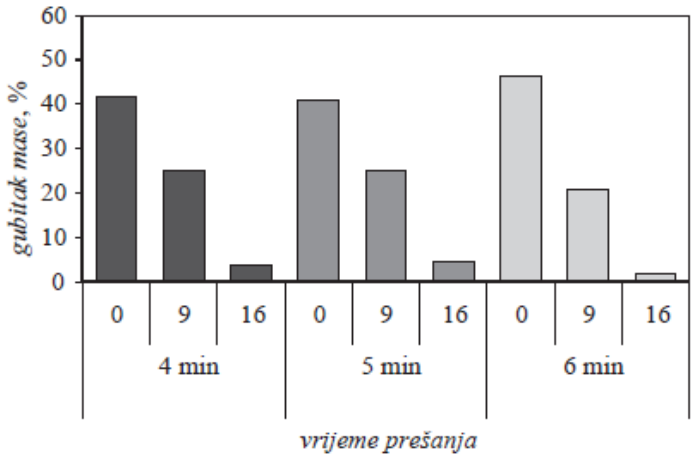
Savojna i vlačna čvrstoća ploča izrađenih iz acetilirane drvne sirovine prikazana je na slici 7. Kod vremena prešanja od 4 minute, mehanička stabilnost modificiranih ploča bila je manja u odnosu na kontrolne ploče, a porastom stupnja acetilacije iznosi navedenih mehaničkih svojstava također su se smanjivali.



Slika 7. *Utjecaj vremena prešanja na vrijednosti savojne i vlačne čvrstoće ploča izrađenih iz acetilirane drvne sirovine*

Čak i mali stupanj acetilacije uzrokuje veliko smanjenje mehaničke stabilnosti ploče. Produženjem vremena prešanja na 6 minuta poboljšava se čvrstoća na savijanje za 24,3 % i 49,8 %.

Promatranjem biološke reakcije ploča izrađenih primjenom acetiliranog drva uz različito vrijeme prešanja na bijelu trulež autori su primijetili da se povećanjem stupnja acetilacije drastično smanjuje vrijednost biološkog propadanja ploča, što dodatno intenzivira produljenje vremena prešanja (sl. 8). Naime, produljenjem vremena prešanja smanjio se gubitak mase acetiliranih uzoraka za 17,5 i 53 % pri 9 i 16 % povećanja mase ploča.



Slika 8. *Utjecaj vremena prešanja na gubitak mase ploča izrađenih iz acetilirane drvne sirovine uslijed djelovanja gljiva uzročnica bijele truleži*

Na osnovi zbirnih rezultata ispitivanja autori su zaključili da iako se acetiliranje pokazalo djelotvornim u postizanju visoke hidrofobnosti, dimenzijske stabilnosti, biološke otpornosti i nereverzibilnog bubrenja, gubitak mehaničkih svojstava zbog slabije adhezijsko-kohezijske veze između smole i drva, ono što bi trebalo poboljšati ako se ovakva metoda acetilacije želi implementirati u svakodnevnu praksu izrade ploča iverica. Stoga autori sugeriraju da bi naredna istraživanja trebala obuhvatiti proces acetilacije i izrade ploča iverica primjenom kvalitetnijih smola veće hidrofobnosti (npr. izocijanatnih). Također navode da bi se više pozornosti trebalo posvetiti primjeni višeg tlaka vrućeg prešanja s ciljem proizvodnje ploča iverica s višim iznosima mehaničkih svojstava.

3.4. Ispitivanje kombiniranog učinka procesa acetilacije i dodatka parafinske emulzije na fizikalno-mehanička svojstva ploča iverica

Acetilacija, parenje i tretman voskom (parafinom) tri su osnovne metode za poboljšanje dimenzijske stabilnosti drvnih ploča. Iako su mnogi autori promatrali neku od navedenih metoda za sebe, kombinirani učinak više njih vrlo je malo istraživan. Stoga su autori Kwon i Ayrilmis (2015) probali utvrditi međudjelovanje acetilacije drva i naknadnog dodatka parafinske emulzije na fizikalno-mehanička svojstva eksperimentalnih ploča iverica izrađenih primjenom urea-formaldehidne (UF) smole.

Acetilacije komercijalno pripremljenog drvnog iverja provedena je primjenom anhidrida octene kiseline, pri 25 °C u trajanju od 48 h i pri 100 °C kroz 1 h. Po acetilaciji porast mase drvnog iverja iznosio je 4,75 i 3,58 % ovisno o uvjetima acetilacije (temperatura i vrijeme acetilacije). Acetiliranoj sirovini pneumatskim štrcanjem dodana je parafinska emulzija u iznosu od 0,5 i 1 % u odnosu na suhu tvar acetiliranog drva. Tako pripremljeno iverje, prije izrade ploča, dodatno je sušeno do sadržaja vode od 2-3 % i zatim oblijepljeno smjesom ljepila na osnovi UF smole. Izrađene su ploče dimenzija 280 × 280 × 10 mm, a sve serije jednoslojnih ploča (po 3 za svaki tip sirovine; ukupno 27 ploča) prešane su pod tlakom od 3 N/mm^2 kroz 5 minuta pri temperaturi od 180°C.

3.4.1. Svojstva ploča iverica izrađenih iz acetilirane sirovine dodatno tretirane parafinskom emulzijom

Rezultati ispitivanja fizikalnih svojstava ploča iverica pokazali su da se vrijednosti debljinskog bubrenja (TS) i upijanja vode (WA) ploča iverica proizvedenih iz neobrađenih čestica smanjuju s povećanjem količine hidrofobnog sredstva. Dodatak parafinske emulzije u slučaju ploča izrađenih iz ne modificirane drvne sirovine od samo 0,5 % značajno je utjecao na vrijednosti debljinskog bubrenja i upijanja vode, no povećanje dodatka na 1 % nema značajnijeg utjecaja na ispitivana svojstva ploča. Kod ploča izrađenih primjenom acetilirane drvene sirovine iznosi debljinskog bubrenja i upijanja vode pri oba dodataka parafinske emulzije smanjeni su u odnosu na vrijednosti dobivene za ploče iz netretirane sirovine. Pri tome je značajniji efekt dodatka hidrofobnog sredstva na fizikalna svojstva ploča postignut u slučaju ploča

izrađenih iz drvnog iverja acetiliranog pri 100 °C kroz 1 h. Takav rezultat pokazuje da je stupanj acetilacije pri visokoj temperaturi tijekom 1 sat bio veći od onog pri sobnoj temperaturi tijekom 48 sati. Porastom dodatka emulzije sa 0,5 na 1 %, omjer smanjenja vrijednosti ispitivanih fizikalnih svojstava u slučaju ploča iz iverja acetilliranog na sobnoj temperaturi bio je veći od onog u slučaju ploča iz iverja acetiliranog pri 100 °C (tabl. 1).

Tablica 1. *Fizikalna svojstva ploča iverica*

Vrsta iverice	Predobrada	Vosak Dodatak (wt %)	Fizikalna svojstva			
			Gustoća (g/cm^3)	MC (%)[1]	TS (%)[1]	WA (%)[1]
A	Kontrola	0	0.84 (0.03)[2]a[3]	3.75 (0.13)a	41.3 (1.8)a	68.8 (2.5)a
B		0.5	0.87 (0.02)a	3.37 (0.6)a	27.4 (1.2)b	52.6 (2.2)b
C		1.0	0.86 (0.02)a	3.87 (0.25)a	25.4 (2.1)b	49.7 (1.3)b
D	Acetilacija čestica drva na 100 ° C 1 h	0	0.81 (0.02)a	3.24 (0.04)a	13.2 (1.4)d	40.2 (1.9)d
E		0.5	0.81 (0.01)a	3.20 (0.06)a	7.2 (0.9)e	30.0 (1.4)e
F		1	0.81 (0.01) a	3.81 (0.07)a	6.6 (0.6)e	23.6 (1.5)f
G	Acetilacija čestica drva na 25 ° C 48 h	0	0.88 (0.02)a	3.33 (0.09)a	31.8 (1.7)f	55.6 (3.0)h
H		0.5	0.86 (0.01)a	3.30 (0.16)a	23.2 (1.4)g	46.9 (6.1)i
I		1	0.89 (0.01)a	3.24 (0.36)a	16.5 (1.1)h	28.3 (3.7)j

Što se mehaničkih svojstava ploča iz ne modificirane sirovine tiče, autori su utvrdili da se savojna čvrstoća (MOR) ploča iverice povećava s dodatkom parafinske emulzije od 0,5 %, ali i da daljnje povećanje uzrokuje pad te vrijednosti i vrijednosti modula elastičnosti. Modul elastičnosti (MOE) ploča izrađenih uz 1 % dodatka parafinske emulzije bio je veći od onoga kod ploča bez dodatka emulzije. No pritom nije promatrana i čvrstoća na savijanje. Vlačna čvrstoća (IB) nije se značajno smanjila povećanjem količine hidrofobnog sredstva. Mehanička svojstva ploča izrađenih iz iverja acetiliranog na sobnoj temperaturi znatno su bolja nego ona ploča iz iverja acetiliranog pri visokoj temperaturi. Savojna čvrstoća, modul elastičnosti i vlačna čvrstoća acetiliranog iverja pri visokoj temperaturi značajno su smanjeni povećanjem sadržaja parafinske emulzije. Međutim, kada je količina emulzije povećana sa 0,5 na 1 %, značajnija razlika vrijednosti ovih mehaničkih svojstava nije primjećena. U uspordbi s kontrolnim pločama savojna čvrstoća i modul elastičnosti ploča iz iverja acetiliranog na sobnoj temperaturi tijekom 48 sati, i bez dodatka parafinske emulzije, povećani su za 1,8 i 3,8 %, dok je vlačna čvrstoća smanjena za 20,4 %. Dodatkom 0,5 % emulzije voska, vlačna čvrstoća ploča iz drva acetiliranog pri sobnoj temperaturi bila je nešto veća od one kontrolne ploče iz ne acetilirane drvne sirovine. Povećanjem sadržaja emulzije do 1 % modul elastičnosti i vlačna

čvrstoća ploča iz iverja acetiliranog na sobnoj temperaturi bili su niži nego oni kontrolnih ploča iverica, no ne toliko statistički značajno (tabl. 2).

Tablica 2. *Mehanička svojstva ploča iverica*

Vrsta iverice	Predobrada	Vosak Dodatak (wt %)	Mechanical properties		
			MOR $(N/mm^2)^1$	MOE $(N/mm^2)^1$	IB $(N/mm^2)^1$
A	Kontrola	0	22.0 (2.1)^{2}a^3	3316 (221)af	0.93 (0.16)a
B		0.5	22.8 (0.9)a	3943 (162)b	0.61 (0.06)bf
C		1.0	19.8 (1.4)b	3546 (348)c	0.57 (0.05)bg
D	Acetilacija čestica drva na 100 °C 1 h	0	12.1 (1.1)c	2257 (193)d	0.32 (0.06)c
E		0.5	7.9 (1.1)d	1785 (252)e	0.23 (0.05)d
F		1	7.4 (2.2)d	1740 (182)e	0.22 (0.10)d
G	Acetilacija čestica drva na 25 °C 48 h	0	22.4 (1.3)a	3443 (350)af	0.74 (0.06)e
H		0.5	19.0 (1.0)b	3247 (375)f	0.67 (0.11)f
I		1	18.1 (1.3)e	3467 (180)ac	0.51 (0.09)g

Na osnovi zbirnih rezultata istraživanja autori su zaključili da su mehanička svojstva ploča iverica izrađenih iz drvnog iverja acetiliranog pri sobnoj temperaturi znatno bolja od onih acetiliranih pri visokoj temperaturi. Ujedno, zaključili su i da se vodootpornost ploča iverica može poboljšati acetilacijom drvnih čestica na 25 °C tijekom 48 sati, uz dodatak parafinske emulzije od 0,5 %, a da se pritom ne smanji vrijednost vlačne čvrstoće.

3.5. Dimenzijska stabilnost i biološka otpornost ploča iverica iz acetiliranog drva albicije (*Albizia facata*)

Drvo albicije (*Albizia facata*) niske je biološke trajnosti, male gustoće i poslijedično relativno loših fizikalno-mehaničkih i tehničkih svojstava. Ujedno, radi se o brzorastućoj invazivnoj biljnoj vrsti za koju gotovo i da ne postoji tehnološka primjena. Stoga su autori Imamura i dr. (1989) istražili dimenzijsku stabilnost i biološku otpornost ploča iverica izrađenih iz acetiliranog iverja drva albicije. Prethodno pripremljeno iverje autori su acetilirali primjenom anhidrida octene kiseline, na temperaturi od 120 °c kroz 24 sata. Acetilirana sirovina, isprana je s destiliranom vodom i sušena prije oblijepljivanja. Porast mase acetilirane sirovine iznosio je 18 %. Kao vezivo korištene su fenol-formaldehidna (FF) i izocijanatna smola, neovisno o

tome radi li se kontrolnim ili pločama iz modificiranog drvnog iverja. Sve ploče nominalne debljine 12 mm izrađene su kao jednoslojne i prešane su na temperaturi od 160 °C i tlaku od 1,96 N/mm^2 kroz 4 minute u slučaju ploča izrađenih primjenom izocijanatne smole, odnosno 12 minuta u slučaju ploča izrađenih primjenom FF smole.

3.5.1. Svojstva ploča iverica izrađenih iz acetiliranog drva albicije

Dimenzijska stabilnost ploča utvrđena je ispitivanjem debljinskog bubrenja, upijanja vode i promjene sadržaja vode. Samo ispitivanje sastojalo se iz nekoliko ciklusa, prva faza kojeg je bilo petodnevno izlaganje uzoraka ploča djelovanju vode, čemu je slijedilo sušenje (kroz 2 dana) u sušioniku. Po sušenju uzorcima su izmjerene dimenzije i izračunato je debljinsko bubrenje. Osušeni uzorci zatim su smješteni kondicionirani u prostorijama s konstantnom vlagom od 30, 65 i 90 % na temperaturi od 27 ºC. Nakon razdoblja od 21 dan uzorci su vagani i određen je ravnotežni sadržaj vode. Rezultati ispitivanja ploča po završetku ciklusa izlaganja pokazali su da je najniža vrijednost ravnotežnog sadržaja vode u slučaju ploča iz acetilirane drvne sirovine kod kojih je kao vezivo korištena izocijanatna smola. Ravnotežni sadržaj vode smanjen je preko 50 % izlaganjem uzoraka na 65 % relativne vlage zraka i preko 65 % u slučaju kondicioniranja uzoraka na 90 % relativne vlage zraka.

Rezultati ispitivanja debljinskog bubrenja pokazuju da je veći stupanj deblijinskog bubrenja uočen kod ploča izrađenih primjenom FF smole. Pri tome je opseg bubrenja smanjen acetilacijom drva na manje od 7 %. Korištenjem sirovine manje gustoće za proizvodnju ploča iverica postiže se manje debljinsko bubrenja ploča, što autori povezuju s činjenica da veće učešće manje higroskopnih skupine u drvu rezultiraju s manje vlage koju drvo treba upiti.

Ispitivanja biološka trajnosti ploča provedena su izlaganjem uzoraka ploča na biološki aktivnom nesterilizirano tlu na 2 različita načina. U prvom načinu ispitivanja uzorci ploča, neovisno o tome jesu li ili ne izrađene iz acetilirane drvne sirovine, stavljeni su u inkubator na 25 ºC u vlažno nesterilizirano tlo. U jednomjesečnim intervalima (kroz 6. mjeseci), svaki uzorak je izvađen i ispitan. Ustanovljeno je da su u mikroorganizmima u tlu prisutne smeđa, bijela i meka trulež, te podzemne bakterije. Drugi način ispitivanja bilo je izlaganje u vlažnom nesterilizirano tlu

obogaćenom humusom. Uzorci kontrolnih i ploča iz acetiliranog drvnog iverja stavljeni su u inkubator na temperaturi od 26 ºC, kroz 9 mjeseci, što je bilo dovoljno da se kontrolne ploče razgrade. Nakon što je završeno ispitivanje, mali su uzorci pripremljeni za skeniranje elektronskim mikroskopom.

U većini slučajeva rezultati ispitivanja biološke trajnosti ploča izrađenih iz albicije pokazali su da se acetilacijom povećava biološka otpornost. Uzorci promatrani nakon izloženosti u vlažno, nesterilizirano tlo pokazali su da su kontrolne ploče potamnile, dok su uzorci ploča iz acetilirane sirovine s postotnim povećanjem mase od 18 % nepromijenjene boje i teksture. Ploče iverice od acetiliranih čestica pokazale su se veoma otpornima na napade različitih organizama u tlu. Također, dokazano je da se acetilacijom smanjuje i erozija i propadanje čestica drva.

4. DISKUSIJA

Cilj je ovoga rada bio je istražiti postupak acetilacije i svojstva ploča iverica izrađenih primjenom takve sirovine. Obrađene istraživanja potvrđuju činjenicu da se postupkom acetilacije poboljšavaju mehanička svojstva, te trajnost ploča iverica. Može se reći da acetilacija iverja u uvjetima sobne temperature rezultira blagim poboljšanjem savojnih svojstava ploča, dok se acetilacijom na visokoj temperaturi smanjuju mehanička svojstva ploča, a znatno poboljšava njihova dimenzijska stabilnost.

Ploče izrađene iz acetiliranih drvnih čestica pokazale su znatno smanjenu brzinu upijanja vode i stupanj bubrenja drva. No, problematika povezivanja acetiliranog drvnog iverja s komercijalno korištenim smolama za proizvodnju ploča iverica (UF, FF, MF smole) je dosta izražena. Naime, primjena navedenih smola u kombinaciji s acetiliranim iverjem rezultira jedva zadovoljavajućim vrijednostima mehaničkih svojstava ploča. Iz tog razloga savjetuje se primjena izocijanatnih smola veće hidrofobnosti. No, neovisno o tome postupkom acetilacije mogu se poboljšati uporabna svojstva ploča, što može pozitivno djeloveti na njihovu potrošnju, a samim time i na iznose industrijske proizvodnje istih.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovi provedene analize dostupne literature može ze zaključiti slijedeće:

- proces acetilacije drvne sirovine pozitivno utječe na svojstva ploča iverica,
- acetilacija je relativno jeftin, ekonomičan i ekološki prihvatljiv proces povećanja dimenzijske stabilnosti drva i drvnih ploča,
- nedostatak procesa acetilacije vidljiv je u neminovnom povećanju mase drva, a samim time i konačnog proizvoda u vidu ploča iverica,
- parametri procesa acetilacije, zajedno s tipom primijenjenog veziva direktno diktiraju tendencije promjena vrijednosti fizikalno-mehaničkih svojstava ploča,
- fizikalna svojstva ploča povećavaju se primjenom acetilirane sirovine,
- mehanička svojstva ploča variraju ovisno o tipu primijenjene sirovine,
- biološka trajnost ploča izrađenih primjenom acetilirane drvne sirovine do nekoliko je puta veća u odnosu na kontrolne ploče.

6. LITERATURA

1. Beckers, E.P.J., Meijer, M.DE, Militz, H., Stevens, M., 1998: Performance of finishes on wood that is chemically modified by acetylation. Journal of Coatings Technology, 70 (878): 59-67.
2. Birkinshaw, C., Hale, M.D., 2002: mechanical properties and fungal resistance of acetylated fast grown softwoods. I. Small specimens. Irish Forestry, 59 (1-2): 49-58.
3. Dinwoodie, J.M., 2000: Timber: Its nature and behavior. E. and F.N. Spon, London, UK.
4. Dunningham, E.A., Plackett, D.V., Singh, A.P., 1992: Weathering of chemically modified wood. Natural weathering of acetylated radiate pine: preliminary results. Holz als Roh- und Werkstoff, 50 (11): 429-432.
5. Ghorbani, M., Bavaneghi, F., 2016: Effect of press cycle time on application behavior of board made from chemically modified particles. Drvna industrija, 67 (1) 25-31.
6. Hill, C.A.S., Hale, M.D., Ormondroyd, G.A., Kwon, J.H., Forster, S.C., 2006: Decay resistance of anhydride-modified Corsican pine sapwood exposed to the brown rot fungus Coniophora puteana. Holzforschung, 60 (6): 625-629.
7. Hill, C.A.S. Acetylated wood – The science behind the material. // Accoya Accsys Group online (2011).
   URL:http://www.accoya.com/wp-content/uploads/2011/05/Acetylatedwood.pdf (16.06.2013.)
8. Imamura, Y., Subiyanto, B., Rowell, R. M., Nilsson, T., 1989: Dimensional stability and biological resistance of particleboard from acetylated Albizzia wood particles. Wood research: Bulletin of The Wood Research Institute Kyoto University, 76:49-58.
9. Kwon, J.H., Ayrilimis, N., 2015: Combined effect of acetylation and wax emulsion on physical and mechanical properties of particleboard. European Journal of Wood and Wood Products, 73:845-847.
10. Larsson, P., Simonson, R., 1994: A study of the strength, hardness and deformation of acetylated Scandinavian softwoods. Holz als Roh- und Werkstoff, 52 (2): 83-86.

11. Militz, H., 1991: The improvement of dimensional stability and durability of wood through treatment with non-catalysed acetic acid anhydride. Holz als Roh- und Werkstoff, 49 (4): 147-152.
12. Mohebby, B., 2008: Application of ATR Infrared Spectroscopy in Wood Acetylation. Journal of agricultural Science and Technology, 10: 253-259.
13. Plackett, D.V., Dunningham, E.A., Singh, A.P., 1992; Weathering of chemically modified wood. Accelerated weathering of acetylated radiate pine. Holz als Roh- und Werkstoff, 50 (4): 135-140.
14. Rowell, R.M., Ellis, W.D, 1978: Determination of the dimensional stabilization of wood using the water-soak method. Wood and Fiber, 10 (4):104-111.