

Utjecaj aciditeta i veličine drvnog iverja na kinetiku otvrdnjavanja urea-formaldehidne (UF) smole

Barlović, Nikolina

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:108:915840>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-20**



Repository / Repozitorij:

[University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology](#)



ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

**UTJECAJ ACIDITETA I VELIČINE DRVNOG IVERJA NA KINETIKU
OTVRDNJAVANJA UREA-FORMALDEHIDNE (UF) SMOLE**

DIPLOMSKI RAD

Diplomski studij: Drvnotehnološki procesi

Predmet: Tehnologija ploča od usitnjenog drva

Ispitno povjerenstvo: 1. doc. dr. sc. Nikola Španić

2. prof.dr.sc. Vladimir Jambreković

3. izv. prof. dr. sc. Goran Mihulja

Student: Nikolina Barlović

JMBAG: 006822335

Broj indeksa: 1011/18

Datum odobrenja teme: 17.04.2020.


Datum predaje rada: 09.09.2020.

Datum obrane rada: 25.09.2020.

Zagreb, rujan 2020.

Dokumentacijska kartica

Naslov	Utjecaj aciditeta i veličine drvnog iverja na kinetiku otvrdnjavanja urea-formaldehidne (UF) smole
Title	The effect of acidity and wood particle size on kinetics of urea-formaldehyde (UF) resin curing
Autor	Nikolina Barlović
Adresa autora	Ulica braće Ribara 8, Bestovje, Hrvatska
Rad izrađen	Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Vrsta objave	Diplomski rad
Mentor	Doc. dr. sc. Nikola Španić
Izradu rada pomogao	-
Godina objave	2020.
Obujam	28 stranica, 22 slike, 4 tablice i 10 navoda literature
Ključne riječi	Urea-formaldehidna smola; katalizator; aciditet drva; kinetika otvrdnjavanja; DSC analiza
Key words	Urea-formaldehyde resin; hardener; wood acidity; curing kinetics, DSC analysis
Sažetak	Aciditet drva vrlo je često zanemaren, no vrlo bitan faktor o kojem valja voditi računa prilikom postavljanja i optimiziranja procesa izrade ploča iverica. Naime, o aciditetu, koji je pak ovisan o vrsti drva i veličini iverja, ovisi i kinetika otvrdnjavanja adheziva. Vodeći računa o potonje navedenom, u ovom se diplomskom radu utvrdio utjecaj vrste drva, sadržaja i prisustva slobodnih i ukupnih (vezanih) kiselina drva na kinetiku otvrdnjavanja urea-formaldehidne smole korištene za proizvodnju ploča iverica. Pritom je korištena metoda diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), a aktivacijska energija sustava smola-katalizator-ekstrakt (drvo) određena je primjenom Kissinger-Akira-Sunose (KAS) modela. Rezultati ispitivanja pokazali su velik utjecaj slobodnih i/ili vezanih kiselina drva na proces otvrdnjavanja smole i ukazali na njihovo pufersko djelovanje u procesu polimerizacije. Utjecaj vrste drva i veličine iverja pritom je slabije izražen.

	IZJAVA O IZVORNOSTI RADA	OB ŠF 05 07
		Revizija: 1
		Datum: 28.06.2017.

„Izjavljujem da je moj *diplomski rad* izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam *koristila* drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.

vlastoručni potpis

Nikolina Barlović

U Zagrebu, 25.09.2020.

SADRŽAJ

DOKUMENTACIJSKA KARTICA	I
IZJAVA O IZVORNOSTI RADA	II
SADRŽAJ	III
POPIS SLIKA.....	V
POPIS TABLICA.....	VI
1. UVOD	1
2. PREGLED PRIJAŠNJIH ISTRAŽIVANJA.....	2
2.1. Otvrđivanje urea-formaldehidne smole u prisustvu različite količine ekstrakata i katalizatora	2
2.2. Kinetika umrežavanja dva komercijalna urea-formaldehidna ljepila određena DSC tehnikom ..	3
2.3. Učinak dodatka melamina na svojstva i otvrđivanje melamin-urea-formaldehidne MUF) smole.....	3
3. CILJEVI RADA.....	5
4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA	6
4.1. Materijali.....	6
4.1.1. Drvno iverje.....	6
4.1.1.1. Obična jela (<i>Abies alba</i> Mill.)	6
4.1.1.2. Obična smreka (<i>Picea abies</i> (L.) H. Karst).....	6
4.1.2. Kemijske komponente	6
4.1.2.1. Natrijev acetat ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$).....	6
4.1.2.2. Natrijev hidroksid (NaOH).....	7
4.1.2.3. Sumporna kiselina (H_2SO_4)	7
4.1.2.4. Urea-formaldehidna (UF) smola	7
4.1.2.5. Katalizator.....	8
4.2. Mjerna oprema.....	8
4.3. Metode istraživanja	12
4.3.1. Priprema, prosijavanje i sušenje drvnog iverja	12
4.3.2. Ekstrakcija.....	12

4.3.3. Titracija i mjerenje udjela suhe tvari	13
4.3.4. Određivanje brzine otvrdnjavanja UF smole.....	13
4.3.5. Diferencijalno pretražna kalorimetrija (DSC)	14
4.3.6. Određivanje aktivacijske energije primjenom KAS modela	15
5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA	16
5.1. Rezultati karakterizacije vodenih i acetatnih uzoraka ksilema jele i smreke	16
5.2. Brzina otvrdnjavanja UF smole.....	18
5.3. Rezultati DSC analize	20
5.4. Aktivacijska energija	22
5.5. Konverzija sustava smola-katalizator	23
6. ZAKLJUČAK	26
LITERATURA.....	27
ZAHVALA	28

POPIS SLIKA

Slika 1. Mlin Retsch SM 300 i korištena sita	8
Slika 2. Laboratorijska vaga Sartorius TE 612-L i analitička vaga KERN ABT 220-4M.....	9
Slika 3. Sušionik Memmert UF 110 plus	9
Slika 4. Elektromagnetska mješalica IKA C-MAG HS 7	10
Slika 5. Digitalni titrator Mettler Toledo, Easy Pro	10
Slika 6. Mlin Retsch SM 300 i korištena sita	10
Slika 7. Diferencijalni skenirajući kalorimetar (DSC)	11
Slika 8. Laboratorijska mješalica IKA VORTEX 4 digital.....	11
Slika 9. Refraktometar ATAGO Pal- α	12
Slika 10. Titracijska krivulja vodenih ekstrakata drva jele	17
Slika 11. Titracijska krivulja vodenih ekstrakata drva smreke	17
Slika 12. Titracijska krivulja acetatnih ekstrakata drva jele	17
Slika 13. Titracijska krivulja vodenih acetatnih drva smreke	18
Slika 14. Grafički prikaz vremena otvrdnjavanja UF smole	19
Slika 15. Ovisnost vršne temperature o količini dodanog katalizatora	21
Slika 16. Ovisnost reakcijske entalpije o količini dodanog katalizatora.....	21
Slika 17. Odnos $\ln(\beta/T_p^2)$ i recipročne vrijednosti vršne temperature (T_p) smjese UF smole i usitnjenog drva odnosno ekstrakata drva jele	22
Slika 18. Odnos $\ln(\beta/T_p^2)$ i recipročne vrijednosti vršne temperature (T_p) smjese UF smole i usitnjenog drva odnosno ekstrakata drva smreke	23
Slika 19. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i vodene otopine amonijevog sulfata	24
Slika 20. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i vodene otopine amonijeva sulfata uz dodatak usitnjenog drva smreke.....	24
Slika 21. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i katalizatora pripremljenog iz vodenog ekstrakta drva smreke	25
Slika 22. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i katalizatora pripremljenog iz acetatnog ekstrakta drva smreke	25

POPIS TABLICA

<i>Tablica 1. pH vrijednost, sadržaj suhe tvari ekstrakta, puferski kapaciteti i sadržaj kiselina</i>	<i>16</i>
<i>Tablica 2. Vrijeme otvrdnjavanja UF smole.....</i>	<i>19</i>
<i>Tablica 3. Podaci dobiveni DSC analizom uz varijabilno vrijeme zagrijavanja uzorka</i>	<i>20</i>
<i>Tablica 4. Rezultati određivanja kinetike procesa otvrdnjavanja UF smole dobiveni primjenom KAS modela</i>	<i>22</i>

1. UVOD

Aciditet drva jedan je od najbitnijih faktora o kojem treba voditi računa u drвноj industriji, a najviše u proizvodnji ploča iverica. U ovom radu određena su učešća slobodnih i vezanih kiselina, te njihova pH vrijednost i puferski potencijal koji utječe i ovisi o polimerizaciji smola korištenih u proizvodnji ploča. Kako aciditet ovisi o vrsti drva i veličini drvnog iverja, također tako i kinetika otvrdnjavanja adheziva ovisi o aciditetu. Cilj ovog diplomskog rada bio je laboratorijskim radom i analitičkim metodama odrediti utjecaj aciditeta i veličine drvnog iverja na brzinu otvrdnjavanja urea-formaldehidne smole. Urea-formaldehidna (UF) smola ili pod drugim nazivom karbamid-formaldehidna (KF) smola jedan je od najčešće korištenih adheziva u drvanoj industriji; sintetski je polimer iz grupe aminoplasta, nastaje reakcijom polikondenzacije amina i karbonilnih spojeva. Najčešće korišten amin je upravo urea tj. karbamid, dok se od karbonilnih skupina najviše upotrebljava formaldehid. Iverje korišteno u eksperimentu je iverje pripremljeno za izradu ploča iverica, izrađeno je od drva četinjače, obične jele (*Abies alba Mill.*) i obične smreke (*Picea abies (L.) H. Karst.*).

2. PREGLED PRIJAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

2.1. Otvrdnjavanje urea-formaldehidne smole u prisustvu različite količine ekstrakata i katalizatora

Urea-formaldehidno ljepilo načešće je vezivo koje se koristi u proizvodnji drvnih ploča, s početnom pH vrijednosti između 7-8,5, a reakcija otvrdnjavanja se odvija u kiselim uvjetima u kombinaciji s toplinom. U praksi je katalizator neophodan za brzo i učinkovito otvrdnjavanje smole, jer povećava molekularnu masu smole formirajući dulje lance i umrežene veze između njih. Suprotno tome, nedovoljno katalizatora rezultira sporim otvrdnjavanjem i lošim adhezijskim svojstvima. Amonijev klorid (NH_4Cl) često je korišten katalizator što može zahvaliti snažnom katalitičkom efektu i niskoj cijeni. Gao i sur. (2007) u svome radu pomoću diferencijalno skenirajućeg kalorimetra (DSC) odredili su karakteristike urea-formaldehidne (UF) smole koja otvrdnjava u prisustvu drvnih ekstrakata 16 vrsta drva i amonijeva klorida (NH_4Cl) kao katalizatora. U ovom radu korištena je DSC analiza zbog velikog broja informacija (rezultata) koje se tim tipom analize mogu dobiti, kao što u reakcijska toplina, početna i vršna temperatura i energija aktivacije. Korištena je komercijalna UF smola namijenjena za proizvodnju ploča iverica, a ekstrakti su dobiveni iz drvnog brašna 16 različitih vrsta drva. Kiseli puferski kapacitet dobiven je titracijom s 0,025 N sumpornom kiselinom (H_2SO_4), a početna vrijednost izražena je kao pH drva. Kako bi se izmjerila interakcija drvnog ekstrakta i UF smole, ekstrakt je otopljen u smoli prije DSC analize. Budući da neki ekstrakti nisu bili topljivi u smoli ili u vodi, svaki je ekstrakt otopljen u 20 % vodenoj otopini acetona. Analizirane su tri brzine zagrijavanja (10, 15 i 20 °C/min) uz temperaturni raspon od 0 do 220 °C, pri čemu je analiza izvršena u inertnoj atmosferi dušika. Postoje nekoliko metoda određivanja energije aktivacije, ali u ovom istraživanju korištena je Kissingerova jednadžba.

Dobiveni rezultati pokazuju da se brzina otvrdnjavanja povećavala kako se i sadržaj katalizatora povećavao, a maksimum je dostignut kada je sadržaj katalizatora bio u rasponu od 0,5 do 1,0 %. Daljnje povećanje sadržaja katalizatora nije utjecalo na brzinu otvrdnjavanja. Također, otkriveno je da energija aktivacije ne može u potpunosti objasniti ponašanje otvrdnjavanja smole kada su prisutne neke vrste drvnih ekstrakata, stoga bi se trebali uzeti u obzir i neki drugi parametri.

2.2. Kinetika umrežavanja dva komercijalna urea-formaldehidna ljepila određena DSC tehnikom

U radu autora Popović i sur. (2011) diferencijalna skenirajuća kalorimetrija korištena je za procjenu kinetike otvrdnjavanja UF ljepila s različitim omjerima formaldehida i uree (F/U). Točnije UF1 adheziva sa molnim omjerom 1,112:1 i UF2 adheziva sa nešto manjim omjerom od 1,086:1. DSC mjerenja rađena su u dinamičnom režimu skeniranja uz brzinu zagrijavanja uzoraka u rasponu od 5, 10, 15 i 20 °C/min kako bi se odredila energija aktivacije za svako ljepilo. Dobiveni podaci analizirani su primjenom kinetičkih modela Ozawa-Flynn-Wall (OFW) i Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Također, određen je i utjecaj različitih dodataka katalizatora pri brzini grijanja od 10 °C/min, gdje je kao katalizator korišten amonijev klorid (NH₄Cl). Vrijeme otvrdnjavanja smole određeno je metodom vruće vode, pri čemu je smola razrijeđena na 50 % suhe tvari. Dodatak katalizatora varirao je između 0,2 i 2 %. Vrijeme otvrdnjavanja definirano je do trenutka uranjanja epruvete sa smolom u vruću vodu do trenutka kada više nije moguće miješanje.

Dobiveni rezultati ukazuju da adheziv UF1 (veći molni omjer) umrežava na nižim temperaturama. Oba primijenjena izokonverzijska modela ukazuju na utjecaj stupnja umrežavanja na energiju aktivacije, pri čemu je kinetički model KAS pokazao nešto niže vrijednosti energije aktivacije. Rezultati ukazuju i na porast energije aktivacije usporedno s porastom stupnja konverzije kod adheziva UF1, dok je konstantno smanjenje energije aktivacije karakteristično za adheziv UF2. Povećanje dodatka katalizatora od 0,2 do 1,0 % utječe na povećanje entalpije kod UF2, dok kod drugog adheziva to nije zabilježeno. Dobiveni podaci vremena otvrdnjavanja pokazuju da se reakcija brže odvija kod UF1 nego kod UF2 koje ima niži molni omjer i da porast razine katalizatora utječe na povećanje reakcijske entalpije ljepila s nižim omjerom F/U.

2.3. Učinak dodatka melamina na svojstva i otvrdnjavanje melamin-urea-formaldehidne (MUF) smole

Autori Zhang i sur. (2013) pripremili su i analizirali tri uzorka smole na bazi formaldehida: UF smolu bez dodatka melamina (UF0) te melamin-urea-formaldehidne (MUF) smole s melaminom dodanim u dvije različite faze sinteze (MUF1 i MUF2). Sve smole sintetizirane su u laboratoriju. Nemodificirana UF smola

sintetizirana je kao kontrola. Sinteza UF smole na kojoj su se temeljile daljnje sinteze MUF smola, bila je tipičan postupak u tri koraka (alkalno-kiselo-alkalni). Na temelju UF smole, MUF smole sintetizirane su s F/(U+M) omjerom 1:1 dodavanjem melamina u primarnom stupnju i u kasnoj fazi. U svim slučajevima melamin je dodan u jednoj fazi, a količina melamina bila je u iznosu od 10 % mase uree (oko 3,8 % mase smjese smole). Za istraživanje su proizvedene i analizirane ploče iverice izrađene primjenom ispitivanih smola, uz prethodnu karakterizaciju smola i procesa otvrdnjavanja istih DSC tehnikom i infracrvenom spektrometrijom (FT-IR). Energije aktivacije analiziranih smola izračunate su korištenjem Kissingerove jednadžbe i metode Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Kod DSC analize korištene su četiri brzine zagrijavanja 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min i 20 K/min uz dodatak amonijeva klorida (NH₄Cl) kao katalizatora. Kod svake DSC krivulje pomoću Kissingerove jednadžbe i KAS metode izračunata je toplina reakcije otvrdnjavanja kao ukupna površina ispod egzotermne krivulje. FT-IR spektroskopija korištena je za karakterizaciju funkcionalnih skupina MUF smola.

Rezultati ispitivanja izrađenih ploča iverica pokazali su da se učinkovitost UF smola može poboljšati dodavanjem komponenata kao što je melamin, koji zbog svoje visoke funkcionalnosti i stabilne molekularne strukture može poboljšati otpornost na vodu i smanjiti emisiju formaldehida. Pritom je ploča iverica izrađena primjenom MUF1 smole imala najveću vlačnu čvrstoću i najmanju naknadnu emisiju slobodnog formaldehida. Navedeni rezultati u skladu su s onima autora Shiau i Smith (1985) koji su pokazali da je efekt dodatka melamina najizraženiji u fazi metilacije alkalno-kiselog procesa, a poželjan dodatak melamina u UF smolu je najmanje 2% dodano u dvije faze, ili barem 4% dodano u jednoj fazi za značajno smanjenje emisije formaldehida ploča iverica.

Rezultati analitičkih metoda pokazali su da dodatak melamina i stupanj dodavanja značajno utječu na svojstva smola. Energije aktivacije UF0 smole, MUF1 smole i MUF2 smole značajno su se razlikovale; vrijednosti su bile 99,44 kJ/mol, 105,75 kJ/mol, odnosno 150,65 kJ/mol. Prema FT-IR spektrima količina metilen i metilen-eterskih veza u očvrstutoj smoli MUF2 bila je najniža, što znači da je stupanj umrežavanja MUF2 smole bio najniži.

3. CILJEVI RADA

Osnovni cilj ovoga rada bio je laboratorijskim radom i na osnovi rezultata dobivenih diferencijalno-pretražnom kalorimetrijom (DSC) procijeniti utjecaj aciditeta i veličine drvnog iverja na kinetiku otvrdnjavanja urea-firmaldehidne (UF) smole, kao najčešće korištenog adheziva u proizvodnji ploča iverica. Laboratorijski rad i DSC analiza provedene su na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, u Laboratoriju za drvene ploče (LAP), Zavoda za tehnologiju materijala. Pri provedbi rada korištene je drveno iverje jele (*Abies Alba* Mill.) i drveno iverje smreke (*Picea Abies* (L.) H. Karst). Istraživanje je provedeno u više faza:

- Frakcijska analiza drvnog iverja,
- Sušenje drvnog iverja,
- Vaganje uzoraka i priprema ekstakata,
- Ekstrakcija,
- Filtracija i priprema filtrata za daljnu analizu,
- Određivanje udjela suhe tvari otopina,
- Titracija i očitavanje pH vrijednosti,
- Priprema katalizatora,
- Priprema uzoraka i provedba DSC analize,
- Određivanje vremena otvrdnjavanja UF smole metodom vruće vode,
- Analiza rezultata,
- Zaključak.

Analiza ispitnih rezultata i zaključak obuhvatili su slijedeće zadatke:

- Očitavanje rezultata,
- Statistika i grafička obrada rezultata,
- Iznošenje zaključka.

4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

4.1. Materijali

4.1.1. Drvno iverje

U eksperimentu je korišteno iverje obične jele i obične smreke uzorkovano u skladu s odrednicama TAPPI standarda T 257 cm 12 (2012), pripravljeno usitnjavanjem pomoću laboratorijskog mlina. Ove su dvije vrste odabrane zato što su to najviše zastupljene vrste drva četinjača u smjesi iverja komercijalno pripremljenog za proizvodnju ploča iverica.

4.1.1.1. Obična jela (*Abies alba* Mill.)

Crnogorična je vrsta iz porodice borova (*Pinaceae*), treća najrasprostranjenija šumska vrsta drveća u Hrvatskoj, poslije bukve i hrasta lužnjaka. Jela je zastupljena s 50% u crnogoričnim šumama Hrvatske i gospodarski je važna vrsta. Upotrebljava se kao građevno, rudničko i celulozno drvo, za stupove, pokućstvo, furnir, pragove, ploče iverice i vlaknatice, sanduke, glazbene instrumente itd.

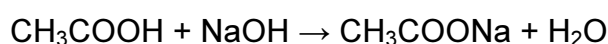
4.1.1.2. Obična smreka (*Picea abies* (L.) H. Karst)

Zimzeleno stablo iz porodice borova (*Pinaceae*), raste u Sjevernoj Europi te planinskim predjelima Srednje i Južne Europe. Uzgaja se i izvan prirodnih staništa, jer raste brzo; sadi se radi potreba drvne industrije, ali kao i ukrasno stablo. U Hrvatskoj je autohtona vrsta.

4.1.2. Kemijske komponente

4.1.2.1. Natrijev acetat ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)

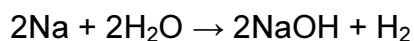
Otopina natrijeva acetata korištena je za ekstrakciju ukupnih kiselina za određivanje pH vrijednosti. Natrijev acetat ($\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$) je natrijeva sol octene kiseline. Ova bezbojna topiva sol ima širok raspon upotrebe i jedna je od poznatijih organskih tvari natrija. Zauzima čvrsto stanje u obliku malih kristala. Industrijski, natrijev acetat se dobiva iz octene kiseline i natrijevog hidroksida:



Koristi se u tekstilnoj industriji, vulkanizaciji sintetičke gume, ublažavanju otećenja betonskih konstrukcija, kao dodatak prehrani, itd.

4.1.2.2. Natrijev hidroksid (NaOH)

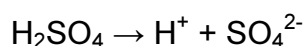
Natrijev hidroksid korišten je kao reagens pri titraciji otopina i određivanja pH vrijednosti. Natrijev hidroksid poznati i kao kausična soda, izuzetno je jaka lužina nastala reakcijom natrija sa vodom:



Natrijev hidroksid je čvrsta bijela tvar, bez mirisa i boje. Vrlo je korozivan, uzrokuje ozbiljne ozljede ili čak smrt ako se proguta ili dođe u kontakt s kožom. To je nezapaljiva tvar koja se razgrađuje na visokim temperaturama, oslobađajući dim natrijevog oksida, koji je jak oksidans koji može ubrzati izgaranje. U kontaktu s metalima oslobađa se zapaljivi vodikov plin. NaOH je jedan od najčešće upotrebljivanih hidroksida u kemijskoj industriji. Otopina natrijevog hidroksida je bezbojna i bez mirisa viskozna tekućina poznata i kao natrijeva lužina. Kemijska svojstva su ista kao kod natrijevog hidroksida.

4.1.2.3. Sumporna kiselina (H_2SO_4)

Sumporna ili drugog naziva sulfatna kiselina u ovom eksperimentu upotrebljavana je kao reagens pri titraciji i određivanju pH vrijednosti. Ova kiselina bezbojna je, nagrizajuća, uljasta tekućina i jedan od najvažnijih produkata kemijske industrije. Izuzetno je agresivna anorganska kiselina kod koje u dodiru s vodom dolazi do egzoterme reakcije. Koncentrirana kiselina snažno reagira ukoliko dođe u dodir s kožom ili očima, tako što oštećuje kožu i može izazvati trajnu sljepoću. To je jaka kiselina, koja u vodenoj otopini potpuno disocira na vodikove i sulfatne ione:



Razrijeđene otopine sumporne kiseline pokazuju sve karakteristike kiseline; imaju kiseli okus, provode električnu struju, neutraliziraju lužine i nagrizaju kemijski aktivne metale pri čemu nastaje vodik. Od sumporne kiseline mogu nastati dvije soli (SO_4^{2-} -sulfati) i kisele soli (HSO_4^- -hidrogensulfati). Koristi se u kemijskoj, petrokemijskoj, tekstilnoj, kožarskoj, prehrambenoj i raznim drugim industrijama.

4.1.2.4. Urea-formaldehidna (UF) smola

Urea-formaldehidna (UF) smola tj. karbamid-formaldehid (KF) smola sintetski je polimer iz grupe aminoplasta. Aminoplasti nastaju reakcijom polikondenzacije amina i karbonilnih spojeva, od amina se najviše koristi ureaa, a od karbonilnih spojeva

formaldehid. UF smola je jedan najčešćih sastava ljepila korištenih u proizvodnji ploča iverica (Jambreković, 2004). Fizikalno kemijska svojstva korištene UF smole bila su:

- suha tvar: 66,96 %,
- gustoća: 1,206 g/cm³,
- viskozitet (Höppler): 210,1 MPas,
- topivost u vodi: 1:0,11,
- pH: 7,39.

U eksperimentu korištena UF smola uzorkovana je u pogonu proizvođača ploča iverica Kronospan CRO, d.o.o. U Bjelovaru. Za potrebe laboratorijskog rada suha tvar smole korigirana je na 50 %.

4.1.2.5. Katalizator

Kao katalizator korištena je 20 % vodena otopina amonijeva sulfata (NH₄)₂SO₄ odnosno katalizatori pripremljeni zamjenom vodene komponente tekućim ekstraktima iverja dobivenih tretmanom drva s destiliranom vodom d(H₂O) i odnosno tretmanom s natrijevim acetatom (NaC₂H₃O₂).

4.2. Mjerna oprema

Po uzorkovanju i dostavi drva obične jele i smreke u laboratorij, pripremljeni kolotovi visine 5 cm, uzeti s prsne visine stabla, ručno su otkorani i ostavljeni na ambijentalnoj temperaturi do postizanja konstantne mase. Kolotovi su zatim grubo (ručno) usitnjeni primjenom dlijeta, a potom i fino usitnjeni primjenom mlina Retsch ZM 200 (sl.1). Dobiveno iverje zatim je prosijana uz zadržavanje frakcije veličine između 0,8 i 0,2 mm (frakcija 1) i 1,25-0,8 (frakcija 2).



Slika 1. Mlin Retsch SM 300 i korištena sita

Za mjerenja masa korištena je laboratorijska vaga Sartorius TE 612-L s točnošću od 0,01 g, odnosno analitička vaga KERN ABT 220-4M s točnošću od 0,1 mg (sl. 2).



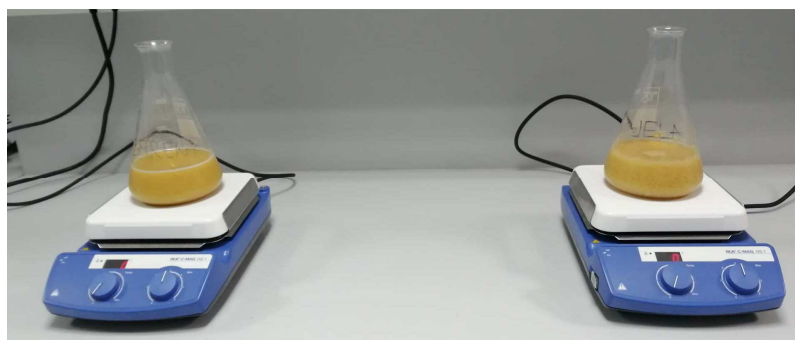
Slika 2. Laboratorijska vaga Sartorius TE 612-L i analitička vaga KERN ABT 220-4M

Za sušenje drvnog iverja korišten je sušionik Memmert UF 110 plus koji se koristi za vrlo precizno kontrolirano sušenje. Volumen radne komore sušionika je 108 l, a raspon temperature od 20 do 300 °C (korak 0,1 °C) (sl. 3).



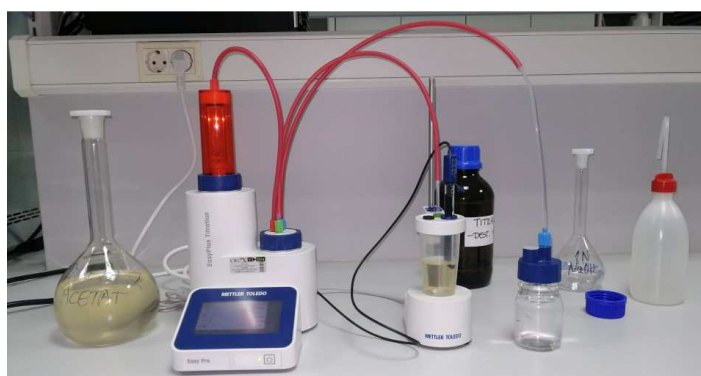
Slika 3. Sušionik Memmert UF 110 plus

Smjesa iverja i otapala miješana je na elektromagnetskoj mješalici IKA C-MAG HS 7 koja se uobičajeno koristi prilikom laboratorijskih sinteza gdje je potrebno održavanje povišene temperature uz miješanje reakcijske smjese (sl. 4).



Slika 4. Elektromagnetska mješalica IKA C-MAG HS 7

Ekvivalentna točka određena je pomoću digitalnog titratora proizvođača Mettler Toledo, model Easy Pro opremljenog s pH elektrodom (sl. 5).



Slika 5. Digitalni titrator Mettler Toledo, Easy Pro

Za dodavanje reagensa pri titriranju, kao i za transfer pripremljenih uzoraka u posudice za DSC analizu korišteni su digitalni pipetori Gilson Ultra budući da je njima omogućeno višestruko, identično i pravilno odmjeravanje tekućina. Pri titraciji, vrijednosti pH isčitane su na digitalnom pH metru proizvođača Mettler Toledo model Seven GO (sl. 6).



Slika 6. Digitalni pipetori Gilson Ultra i digitalni pH metar Mettler Toledo Seven GO

Za određivanje karakterističnih temperatura procesa i toplinskih tokova ispitivane UF smole, ovisno o brzini zagrijavanja i dodatku (i tipu) katalizatora korišten je diferencijalni skenirajući kalorimetar (DSC), proizvođača Perkin Elmer, model DSC 6000. Radi se o heat flux uređaju s jednom pećnicom opremljenim adekvatnim Intracooler SP uređajem za hlađenje s rasponom mjerenja od -180 do 450 °C i temperaturnom točnošću od $\pm 0,1$ °C (sl. 7). Kako bi se dobio što homogeniji uzorka za DSC analizu korištena je laboratorijska mješalica proizvođača IKA, model VORTEX 4 digital (sl. 8).



Slika 7. Diferencijalni skenirajući kalorimetar (DSC)



Slika 8. Laboratorijska mješalica IKA VORTEX 4 digital

Udio suhe tvar u dobivenim ekstraktima određen je pomoću digitalnog prijenosnog refraktometra ATAGO Pal- α koji se koristi se za brzo određivanje sadržaja suhe tvari otopina, smola, katalizatora i ostalih neagresivnih kemikalija, izraženih u postocima u Brix skali (sl. 9).



Slika 9. Refraktometar ATAGO Pal- α

4.3. Metode istraživanja

4.3.1. Priprema, prosijavanje i sušenje drvnog iverja

Neposredno prije prosijavanja iz kolutova je usitnjavanjem pripremljeno iverje za daljnu analizu i laboratorijski rad. Iverje je napravljeno grubim (ručno, primjenom dlijeta), a zatim finim (primjenom mlina Retsch ZM 200 opremljenog trapeznim sitom otvora 1 mm) usitnjavanjem drva. Po usitnjavanju ukupna smjesa iverja prosijana je ručnim sitima gdje se iverje razdvojilo na više frakcija od kojih je ona zadržana između sita otvora oka od 0,8-0,2 mm korištena za ekstrakciju kao frakcija 1, a ona zadržana između sita s otvorima oka od 1,25-0,8 mm kao frakcija 2. Krupnije/sitnije iverje nije korišteno za pripremu vodenih/acetatnih ekstrakata. Navedenom metodom pripremljeno je oko 55 g iverja svake frakcije. Za sušenje drvnog iverja korišten je sušionik Memmert UF 110 plus, a sušenje se odvijalo na 103 ± 2 °C do konstantne mase.

4.3.2. Ekstrakcija

Za određivanje učešća slobodnih kiselina, po frakciji i vrsti drva, odvgnuto je 25 g osušenog drvnog iverja i prebačeno u Erlenmeyerovu tikvicu od 1000 ml, u koju se zatim ulilo 500 ml d(H₂O). Pripremljena otopina mješala se na elektromagnetskoj mješalici 24 sata nakon čega je ekstrakt vakuumski filtriran preko Büchnerova lijevka s filter papirom. Dobiveni filtrat ulit je u odmjernu tikvicu od 1000 ml, koja je zatim do oznake nadopunjena s d(H₂O). Isti postupak ponovljen je i za određivanja učešća ukupnih kiselina tako što se umjesto d(H₂O) koristio natrijev acetat (NaC₂H₃O₂). Otopina acetata pripremljena je u odmjernoj tikvici od 1000 ml, gdje je u malo d(H₂O)

otopljeno 13,608 g natrijeva acetata te nadopunjeno s d(H₂O) do oznake. Do korištenja, vodeni i acetatni ekstrakti u tikvicama pohranjeni su u hladnjak kako bi se spriječio razvoj mikroorganizama na površini ekstrakta.

4.3.3. Titracija i mjerenje udjela suhe tvari

Titracija je mjerni postupak za određivanje količine otopljene tvari u nekoj otopini. Pritom se, iz kalibrirane birete, otopina poznate koncentracije (standardna otopina) postupno dodaje određenoj količini poznate tvari (analit), ali nepoznate koncentracije, pri čem se zbiva kemijska reakcija. Titracija se najčešće provodi u vodenoj otopini, ali se rabe i organska otapala. Količina analita izračunava se na temelju volumena standardne otopine utrošenoga za postizanje potpunosti reakcije (točke ekvivalencije), u kojoj su količine reagensa i analita ekvivalentne, u skladu sa stehiometrijom provedene reakcije. Za titraciju je bitno uočavanje točke ekvivalencije, koje se može temeljiti na skokovitoj promjeni promatrane pojave (npr. promjena boje indikatora) ili mjerene veličine (npr. promjena potencijala, pH-vrijednosti, električne vodljivosti).

U ovom eksperimentu titracija je provedena ručno, odnosno uporabom digitalnog titratora. Ručna titracija provedena je s ciljem određivanja kiselih/alkalnih puferskih kapaciteta i kreiranja titracijske krivulje. Za to je u laboratrijsku čašu dodano 50 ml ekstrakta, te se svakih 1 min dodala određena količina reagensa H₂SO₄ tj. NaOH. U slučaju kiselog puferskog kapaciteta titracija se vodila do pH vrijednosti od ≈ 3 , a u slučaju alkalnog puferskog kapaciteta do pH vrijednosti ≈ 8 , uz neprestano miješanje na elektromagnetskoj mješlici. Kod vodenih ekstrakata korišteni su reagensi koncentracije 0,025 N, a kod acetatnih 1 N. Reagensi su dodavani ručnim propipetorima Gilson Ultra, a pH vrijednosti isčitane su na digitalnom pH metru (Mettler Toledo Seven Go). Korištenjem digitalnog titratora (Mettler Toledo Easy Plus) određena je ekvivalentna točka tj. količina slobodnih i vezanih kiselina na 50 ml ekstrakta. Suha tvar ekstrakta izmjerena je korištenjem refraktometra Atago Pal- α , uz automatsku kompenzaciju temperature i kalibraciju uređaja destiliranom vodom.

4.3.4. Određivanje brzine otvrdnjavanja UF smole

Brzina otvrdnjavanja UF smole određena je metodom vruće vode. Umjesto vode, zbog višeg vrelišta, pritom je korišten glicerol što je omogućilo lakše miješanjem štapićem. U staklenu čašu od 1000 ml ulit je glicerol te zagrijan do 100 ± 2 °C., a u

epruveti se pomiješalo 5 ml smole i 1 ml otopine katalizatora. Kada je glicerol dosegnuo navedenu temperaturu, epruveta s uzorkom učvršćena je na hvataljke, te je uronjena u čašu. U trenutku uranjanja epruvete u glicerol uključio se kronometar i istovremeno je započeto miješanje sadržaja u epruveti sa staklenim štapićem. Sadržaj u epruveti miješan je do trenutka kada to više nije bilo moguće, jer je to onemogućeno zbog promjene viskoziteta tj. prelaska uzorka iz gel u sol stanje zbog djelovanja katalizatora i povišene temperature. U tom trenutku zaustavio se kronometar i isčitalo vrijeme od uranjanja epruvete do otvrdnjavanja smole, izraženo u sekundama. Epruveta se zatim izvukla iz vrućeg glicerola i držala u hladnoj vodi kako bi se kontrakcijom očvrstnulo ljepilo lakše izvuklo iz epruvete.

4.3.5. Diferencijalno pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalno pretražna kalorimetrija analitička je metoda utvrđivanja toplinskih svojstava materijala, praćenjem razlike toplinskog toka između ispitivanog i referentnog uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Uslijed zagrijavanja dolazi do promjene strukture koja se iskazuje kroz egzotermnu ili endotermnu reakciju. U ovom eksperimentu korišten je heat flux DSC uređaj 6000, opremljen Intracooler SP rashladnim uređajem. Intracooler je sastavni dio DSC jer se njegovim korištenjem ostvaruje pravilna definirana brzina zagrijavanja odnosno hlađenja uzorka. Pri ispitivanju uzorak se nalazi u prikladnoj posudici na jednoj od strana diska, neposredno iznad termoparova, a referentni uzorak tj. prazna posudica nalazi se s druge strane diska. DSC analiza uzoraka iz ovog eksperimenta odvijala se u atmosferi dušika (N₂) uz protok od 20 ml/min, zagrijavanjem i hlađenjem uzoraka mase oko 5 mg, odvagnutog s točnošću od 0,1 mg, u zatvorenoj aluminijskoj posudici. Režim rada sastojao se od tri koraka:

1. Zagrijavanje od 40-200 °C brzinom od 5, 10, 15 ili 20 °C/min,
2. Izotermalni korak (održavanje konstantne temperature na 200 °C) kroz 1 min,
3. Hlađenje od 200 do 400 °C brzinom od 5, 10, 15 ili 20 °C.

Na osnovi krivulja toplinskog toka dobivenih zagrijavanje uzorka i integriranjem površine ispod pika uporabom računalnog programa Pyris softwar ver. 11, dobivene su vrijednosti početne, vršne i konačne temperature, te entalpije procesa taljenja.

4.3.6. Određivanje aktivacijske energije primjenom KAS modela

Pri veliki brzinama umrežavanja adheziva, primjena DSC analize nije uvijek pogodna za određivanje kinetičkih parametara, stoga je razvijeno nekoliko metoda u cilju dobivanja kinetičkih podataka reakcije umrežavanja uz primjenu DSC mjerenja u dinamičkom režimu. Kao pogodne metode za karakterizaciju reakcije umrežavanja termoreaktivnih smola i adhezivnih sistema pokazale su se izokonverzne metode Ozawa-Flynn-Wall (OFW) i Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Upravo je potonje navedeni model korišten za određivanje aktivacijske energije. Stupanj reakcije umrežavanja adheziva može se izračunati iz rezultata DSC mjerenja kao proporcionalna vrijednost entalpijama egzotermnih reakcija u zadanom temperaturnom opsegu (Popović, 2012). Kod KAS modela funkcije stupnja konverzije ($f(\alpha)$ ili $g(\alpha)$) nisu neophodni.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{R * A}{Ea * g(\alpha)}\right) - \frac{Ea}{RT}$$

Ukoliko je pretpostavka Kissinger-a ispravna, ovisnost $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ prema $\frac{1}{T}$ treba biti linearna, pri čemu se Ea dobija iz nagiba ravne linije $\left(\frac{-Ea}{R}\right)$.

5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

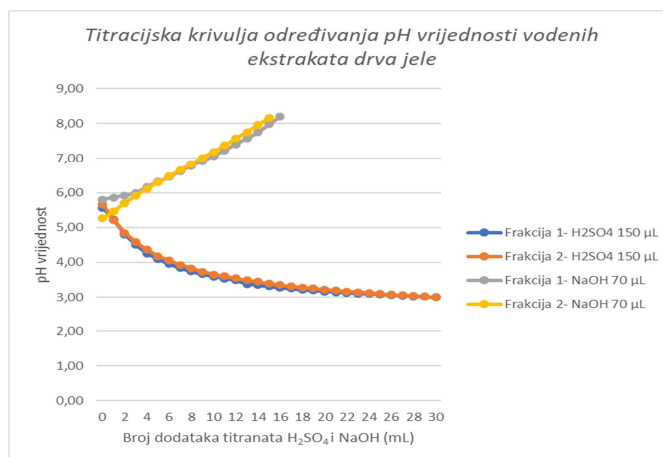
5.1. Rezultati karakterizacije vodenih i acetatnih uzoraka ksilema jele i smreke

U tablici 1 prikazani su rezultati pH vrijednosti, puferski kapaciteti, sadržaj kiselina te sadržaj suhe tvari vodenih i acetatnih ekstrakata u dvije frakcije dobivenih od uzorka drva jele i smreke. Iz rezultata je vidljivo da obje frakcije ekstrakta jele imaju veću vrijednost pH, ali manji kiselinski i bazni puferski kapacitet od smreke. Sadržaj suhe tvari je približno isti kod obje vrste, a vodeni uzorci imaju puno manji postotak suhe tvari od acetatnih, što dokazuje da je ekstrakcija acetatom uz kiseline otopila puno veći dio ekstraktivnih tvari nego što to je napravila voda. Miliekvivalent ekstrahiranih slobodnih kiselina prema rezultatima smanjuje se povećanjem frakcije, dok se kod ukupnih kiselina povećava što se protivi rezultatima istraživanja autora Medved i Resnik (2004), koji tvrde da povećanje veličine drvnog iverja uzrokuje smanjenje vrijednosti ekstrahiranih ukupnih kiselina jer natrijev acetat ne prodire dovoljno brzo u sredinu krupnijih čestice kako bi uzrokovao ekstrakciju svih vezanih, u vodi netopljivih kiselina.

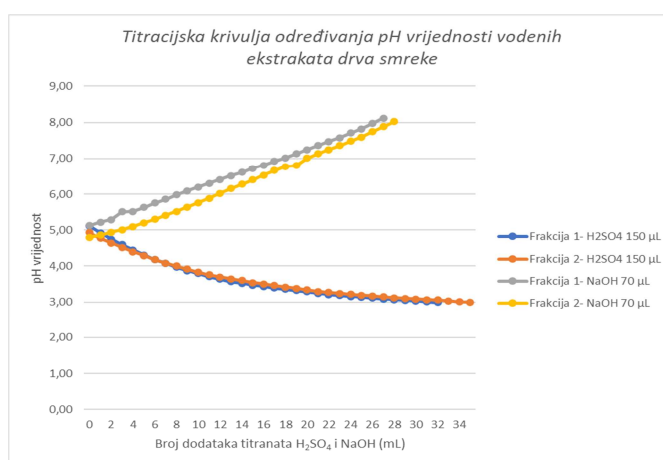
Tablica 1. pH vrijednost, sadržaj suhe tvari ekstrakta, puferski kapaciteti i sadržaj kiselina

Vodeni uzorak		pH vrijednost	sadržaj suhe tvari ekstrakta (mmol/l)	Kiseli puferski kapacitet (mmol/l)	Bazni puferski kapacitet (mmol/l)	Apsolutni puferski kapacitet	Relativni puferski kapacitet	Ukupan sadržaj kiselina (mekv)
Frakcija 1.	Jela ksilem	5,69	0,10	1,80	0,48	1,32	3,75	0,075
	Smreka ksilem	5,12	0,10	2,33	0,63	1,70	3,70	0,088
Frakcija 2.	Jela ksilem	5,46	0,13	1,68	0,37	1,31	4,54	0,054
	Smreka ksilem	4,87	0,13	2,65	0,60	2,05	4,42	0,067
Acetatni uzorak		pH vrijednost	sadržaj suhe tvari ekstrakta (mmol/l)	Kiseli puferski kapacitet (mmol/l)	Bazni puferski kapacitet (mmol/l)	Apsolutni puferski kapacitet	Relativni puferski kapacitet	Ukupan sadržaj kiselina (mekv)
Frakcija 1.	Jela ksilem	6,43	0,43	1,02	0,15	0,87	6,80	0,168
	Smreka ksilem	6,12	0,33	1,25	0,18	1,07	6,94	0,091
Frakcija 2.	Jela ksilem	6,41	0,50	1,27	0,16	1,11	7,94	0,170
	Smreka ksilem	6,19	0,53	1,44	0,25	1,19	5,76	0,214

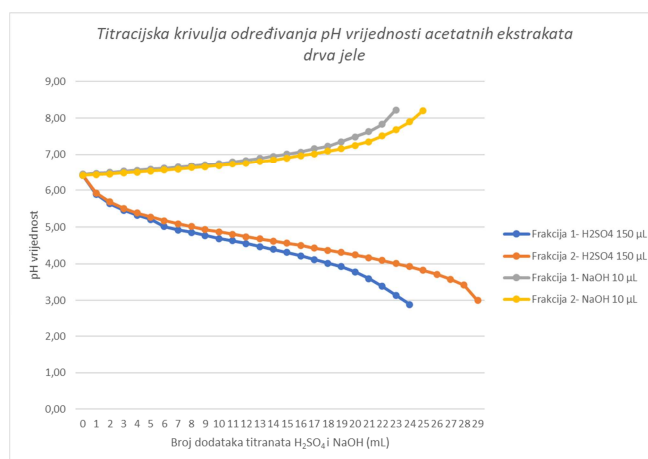
Nakon očitavanja pH vrijednosti automatskim titratorom, manualnom tritracijom izmjerene su pH vrijednosti svi ekstrakata uz titrante H_2SO_4 i $NaOH$, dodavane u 50 ml ekstrakt u intervalima od 1 minute. Prema dobivenim rezultatata napravljeni su grafovi ovisnosti pH vrijednosti o broju dodataka titranata prikazani na slikama 10-13.



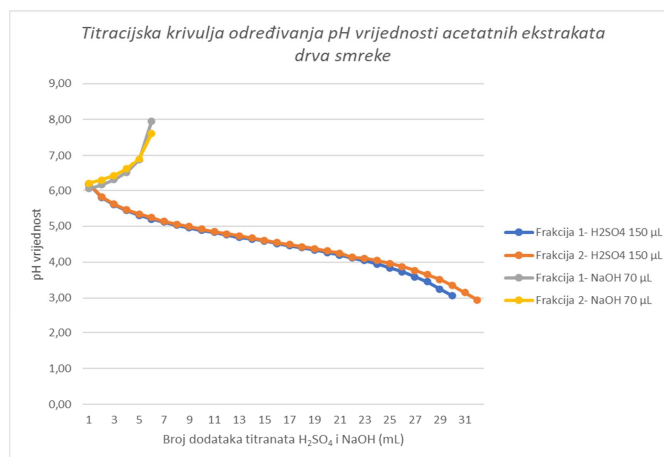
Slika 10. Titracijska krivulja vodenih ekstrakata drva jele



Slika 11. Titracijska krivulja vodenih ekstrakata drva smreke



Slika 12. Titracijska krivulja acetatnih ekstrakata drva jele



Slika 13. Titracijska krivulja vodenih acetatnih drva smreke*

*kod acetatnog uzorka drva smreke pri titraciji s NaOH došlo je do nepoznatog problema s uzorkom, korišten je u daljnjoj analizi ali nije relevantan za usporedbu rezultata

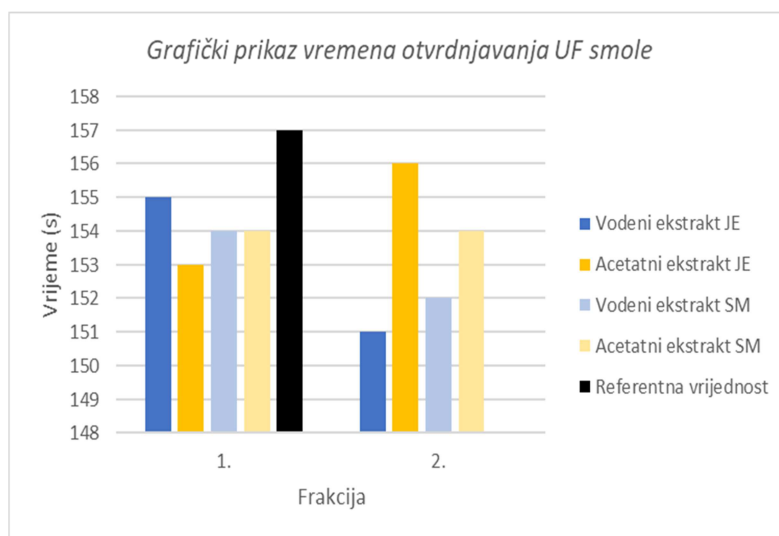
Poznato je da su niža pH vrijednost i viši alkalni puferski kapacitet povoljniji za pravilno otvrdnjavanje UF smole, budući da ovaj tip smole otvrdnjava upravo u kiselom okruženju (Gao i sur., 2007). Prema tome navodu iz rezultata možemo zaključiti, kako se s drvom smreke postiže puno bolji stupanj polimerizacije, ali iz dobivenih rezultata ne možemo sa sigurnošću potvrditi da veličina iverja utječe na pH vrijednost, iako je kod većine uzoraka frakcije 1 (sitnija frakcija) broj dodataka titranta bio je nešto manji nego kod frakcije 2. Također, Medved i Resnik (2004) su proveli istraživanje kako veličina iverja iz obične bukve (*Fagus sylvatica* L.) utječe na pH vrijednost, te utvrdili kako ona ne ovisi o dimenzijama iverja. Stoga se njihovi rezultati ne mogu u potpunosti usporediti s onima dobivenim u sklopu ovog istraživanja. Naime, kemijski sastavi bukve, smreke i jele vrlo su različiti (Španić i sur., 2018) i stoga je očekivan rezultat ekstrakcija i sastav ekstrakta bitno različit između ove tri drvene vrste.

5.2. Brzina otvrdnjavanja UF smole

Brzina otvrdnjavanja 50 % UF smole određena je metodom vruće vode, gdje se zbog višeg stupnja vrelišta koristio glicerol umjesto vode. Kao referentna vrijednost korišten je čisti katalizator bez dodatka ekstrakta u smolu. S ciljem određivanja utjecaja slobodnih i vezanih kiselina iz drva, uz čisti katalizator, pripremljeni su i katalizatori kod kojih je d(H₂O) zamijenjena vodenim i acetatnim ekstraktima. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 2 i na slici 14.

Tablica 2. Vrijeme otvrdnjavanja UF smole

Frakcija	Vodeni ekstrakt; vrijeme (s)	Acetatni ekstrakt; vrijeme (s)
Obična jela		
1.	155	153
2.	151	156
Smreka		
1.	154	154
2.	152	154
Referentni katalizator		157

**Slika 14.** Grafički prikaz vremena otvrdnjavanja UF smole

Uspoređujući rezultate dobivenih vremena otvrdnjavanja UF smole, vidljivo je da dodatak vodenih i acetatnih ekstrakata u smjesu smole i katalizatora skraćuje vrijeme otvrdnjavanja tj. proces se odvija brže. Također, vodeni ekstrakti značajnije utječu od acetatnih; razlika u brzini između vrsta drva je neznatna. Van Niekerk i Pizzi (1994) su također utvrdili da je kiselost iverja eukaliptusa (*Eucalyptis grandis*) usporila otvrdnjavanje UF smola. Navedeno sugerira na vrlo izražen puferski efekt ekstrakata drva, budući da je poznato da puferi mogu djelovati na način da najprije usporavaju, a porastom temperature naglo ubrzaju proces polimerizacije smole. Iako mala, zanimljiva je razlika između vremena otvrdnjavanja smole katalizirane dodatkom vodenih i acetatnih ekstrakata u slučaju frakcije 2. Takvi rezultati sugeriraju da veličina čestica (iverja) drva može imati utjecaja na puferski efekt i sam proces otvrdnjavanja smole u industrijskim uvjetima. Naime, u industrijskim uvjetima proizvodnje ploča iverica, iverje gotovo sigurno ne može doći u situaciju u kojoj bi se dešavala acetatna ekstrakcija, no vrlo je izgledno da se uslijed efekta udara pare i/ili

navlaživanja vanjskih slojeva iverja, desi blaga ekstrakcija drva vodom (parom), te da tako formirani ekstrakt izravno utječe na proces polimerizacije smole u vrućoj preši.

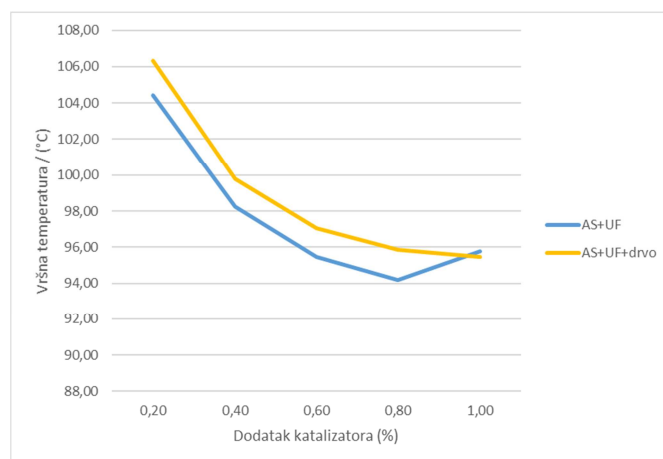
5.3. Rezultati DSC analize

Tablica 3. Podaci dobiveni DSC analizom uz varijabilnu brzinu zagrijavanja uzoraka

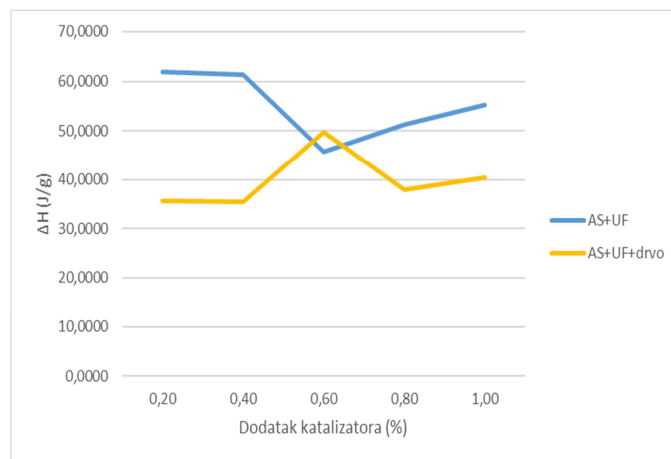
Oznaka uzorka	Brzina zagrijavanja, β (°C/min)	Početna temperatura, T_0 (°C)	Vršna temperatura, T_p (°C)	Reakcijska entalpija (J/g)
UF+AS	5	88,92	82,30	33,0067
	10	85,93	91,61	62,7114
	15	89,06	96,47	110,4514
	20	92,62	100,23	77,6538
UF+AS+jela (referentni)	5	78,89	90,83	24,8700
	10	86,12	99,69	26,9000
	15	95,63	106,20	17,9700
	20	95,95	110,33	27,0000
UF+AS+jela drvo (H ₂ O)	5	85,74	93,50	41,9420
	10	95,14	103,35	37,7210
	15	101,69	109,51	42,7370
	20	104,91	113,89	35,6357
UF+AS+jela drvo (NaC ₂ H ₃ O ₂)	5	87,53	95,12	33,9527
	10	96,39	104,63	30,446
	15	103,12	119,15	25,8562
	20	105,87	115,36	30,9063
UF+AS+smreka drvo (referentni)	5	84,74	92,27	33,8608
	10	94,43	102,68	29,5674
	15	101,30	109,60	17,8573
	20	104,27	113,18	31,4604
UF+AS+smreka drvo (H ₂ O)	5	86,02	92,91	30,0386
	10	96,3	103,06	21,3938
	15	100,6	109,28	35,4018
	20	105,56	113,68	25,1566
UF+AS+smreka drvo (NaC ₂ H ₃ O ₂)	5	87,94	94,75	26,8444
	10	97,25	104,69	25,0382
	15	102,09	110,61	33,2884
	20	106,46	114,28	19,1629

U tablici 3 su navedeni podaci određivanja utjecaja brzine zagrijavanja na kinetiku otvrdnjavanja UF smole. Iz dobivenih podataka vidljivo je da su početna (T_0) i vršna temperatura (T_p) rasle usporedno s povećanjem brzine zagrijavanja. Dodatak ekstrakta drva uz katalizator i UF smolu rezultirao je naglim povećanjem temperature u odnosu na čistu smjesu smole i amonijeva sulfata kao katalizatora. Rezultati dobiveni kod acetatnih uzoraka nešto su viši u odnosu na vodene, što znači da vezane kiseline (kao dio ukupno ekstrahiranih) imaju veći utjecaj od slobodnih na polimerizaciju UF smole. Ako se pogledaju grafovi ovisnosti vršne temperature o

dotatku katalizatora (sl. 15), jasno je vidljivo da povećanjem dodatka katalizatora u odnosu na suhu tvar smole, temperatura gotovo linearno pada do dodatka od 0,6 %. Kod čistog katalizatora i UF smole taj pad se nastavlja, dok kod uzorka gdje je dodan i ekstrakt od 0,8 % do 1 % temperatura postepeno raste. Na slici 15 prikazan je odnos za čisti katalizator i onaj pripremljen uz dodatak vodenog ekstrakta drva jele. Budući da je tendencija promjene vrijednosti i u ostalim promatranim slučajevima identična, oni nisu prikazani u ovom radu.



Slika 15. Ovisnost vršne temperature o količini dodanog katalizatora



Slika 16. Ovisnost reakcijske entalpije o količini dodanog katalizatora

Na slici 16 prikazna je ovisnosti reakcijske entalpije o dodatku katalizatora u UF smolu iz koje je vidljivo da se vrijednosti reakcijske entalpije ne mijenjaju linearno ovisno o dodatku katalizatora. Najveće i nagle promjene dogodile su se kod dodataka katalizatora od 0,6 % neovisno o tipu katalizatora, što daje naslutiti da je upravo kod tog dodatka katalizatora svojevrstni „prag“ kod kojeg je puferski efekt ekstrahiranih kiselina najveći. No, ovu tvrdnju svakako još treba provjeriti.

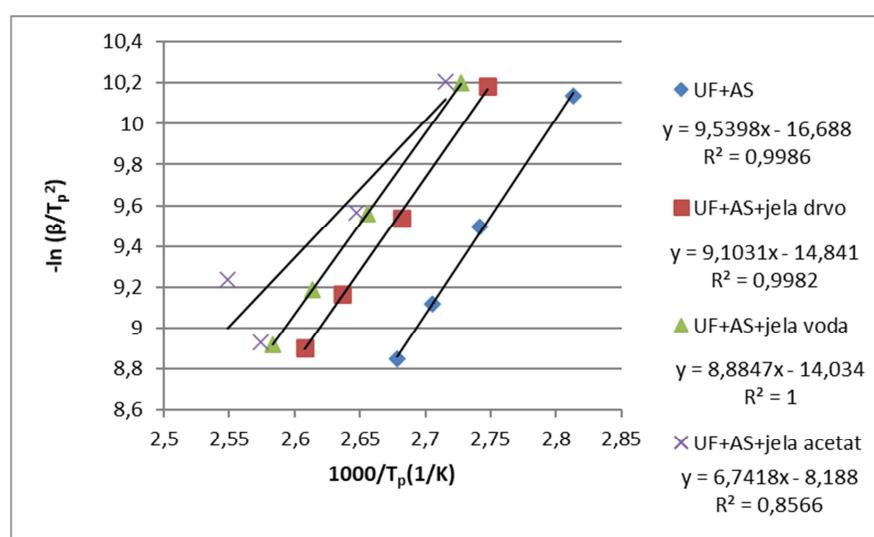
5.4. Aktivacijska energija

Iako je ona samo jedan od čimbenika procesa otvrdnjavanja smole aktivacijska energija (E_a) se može koristiti kao karakteristika u procjeni procesa otvrdnjavanja (Zhang i sur., 2013). U tablici 4 prikazane su izračunate vrijednosti E_a , a na slikama 17 i 18 prikazane su ovisnosti $\ln(\beta/T_p^2)$ o recipročnoj vrijednosti vršne temperature reakcije ($1000/T_p$). Iz nagiba krivulje tj. broj uz x u jednadžbi pravca izračunate su aktivacijske energije. Energija je dobivena tako što se vrijednost broja uz x podijelila s 1000 te pomnožila sa općom plinskom konstantom $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

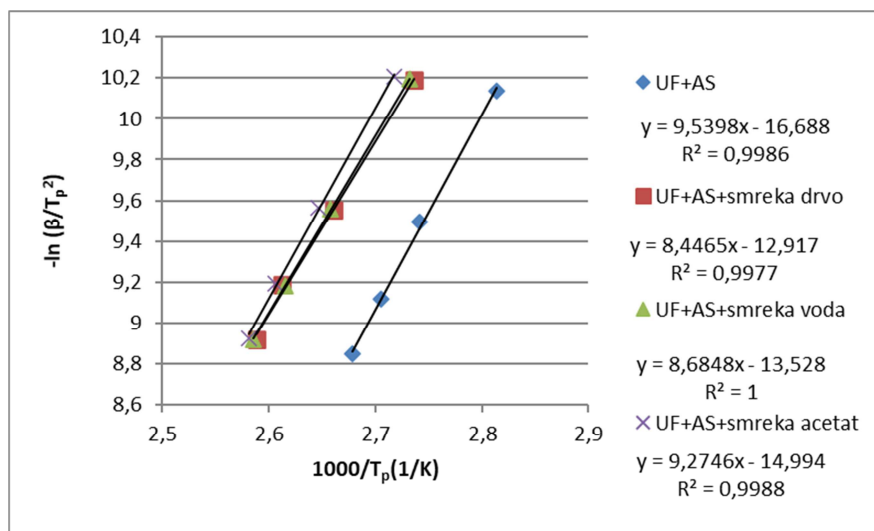
Tablica 4. Rezultati određivanja kinetike procesa otvrdnjavanja UF smole dobiveni primjenom KAS modela

Oznaka uzorka	Vršna temperatura, T_p (K)				Aktivacijska energija, E_a	R^2
	5 K/min	10 K/min	15 K/min	20 K/min		
UF+AS	82,30	91,61	96,47	100,23	79,31	0,9986
UF+AS+jela drvo (referentni)	90,83	99,69	106,20	110,33	75,68	0,9982
UF+AS+jela drvo (H_2O)	93,50	103,35	109,51	113,89	73,86	1,0000
UF+AS+jela drvo ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)	95,12	104,63	119,15	115,36	56,05	0,8566
UF+AS+smreka drvo (referentni)	92,27	102,68	109,60	113,18	70,22	0,9977
UF+AS+smreka drvo (H_2O)	92,91	103,06	109,28	113,68	72,21	1,0000
UF+AS+smreka drvo ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)	94,75	104,69	110,61	114,28	77,11	0,9988

Iz podataka navedenih u tablici 4 vidljivo je da dodatkom vodenih i acetatnih ekstrakata dolazi do promjene aktivacijske energije tj. ona se smanjuje. Pad energije je vrlo mali, osim kod acetatnog uzorka jele, što nam dokazuje da aktivacijska energija ne ovisi u velikoj mjeri o procesu otvrdnjavanja.



Slika 17. Odnos $\ln(\beta/T_p^2)$ i recipročne vrijednosti vršne temperature (T_p) smjese UF smole i usitjenog drva odnosno ekstrakata drva jele



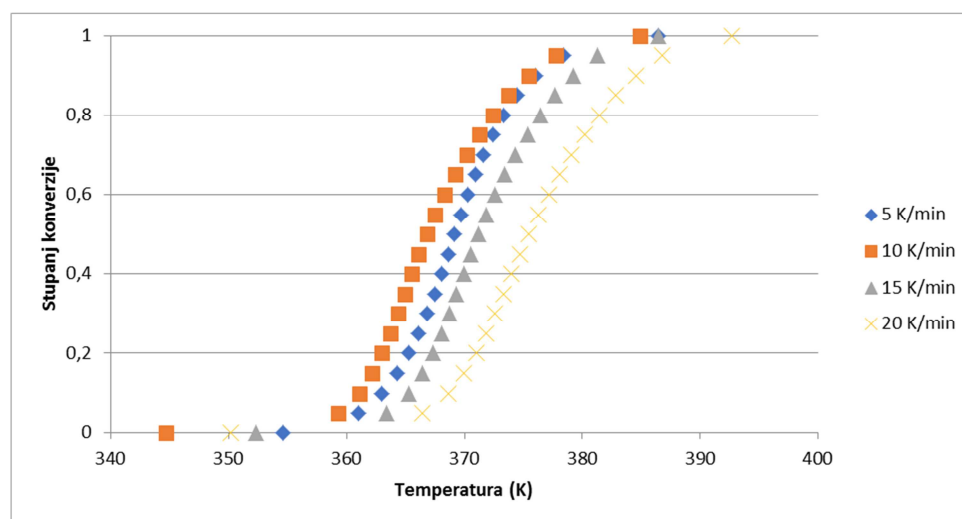
Slika 188. Odnos $\ln(\beta/T_p^2)$ i recipročne vrijednosti vršne temperature (T_p) smjese UF smole i usitnjenog drva odnosno ekstrakata drva smreke

Ako se promotre rezultati prikazani na slikama 17 i 18 dobiveni za referentni katalizator u strukturu kojeg je izravno dodano drvo brašno, vidljiva je prilično velika razlika u vrijednostima E_a . Navedeno sugerira na značaj pravilnog odabira vrste drva za proizvodnju ploča iverica, ne samo s aspekta njenih fizikalno-mehaničkih, odnosno kemijskih svojstava, već i sa aspekta energetskog inputa u fazi prešanja. Naime, oni sugeriraju na mogućnost zahvata u smislu promjene strukture drvne sirovine s većim udjelom ciljanih vrsta drva i promjena temperaturnih režima u pojedinim zonama preše, gdje bi se do maksimuma mogao iskoristiti pozitivni efekt prisustva drva (kiselina) na proces (ubrzavanja) polimerizacije smole.

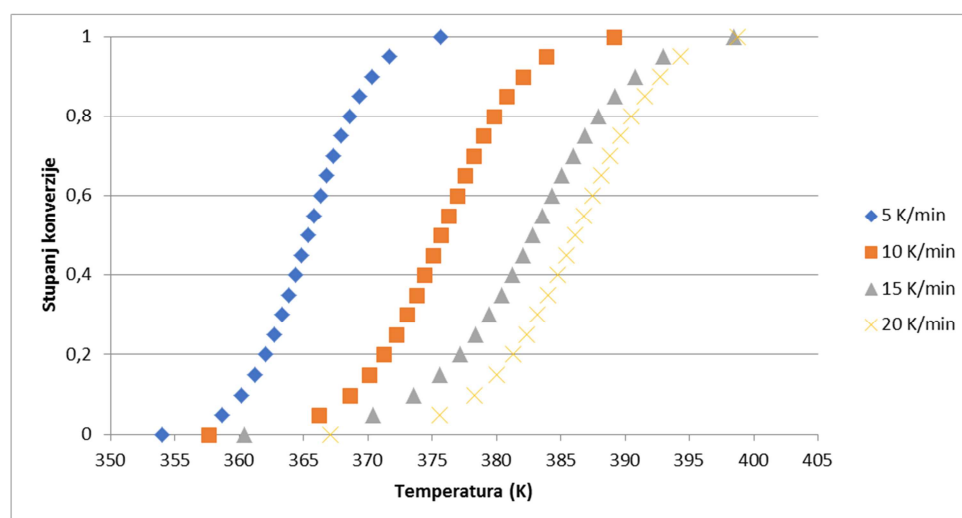
5.5. Konverzija sustava smola-katalizator

Na slikama 19-22 prikazane su prividne krivulje stupnja konverzije smjesa UF smole i katalizatora u odnosu na temperaturu zagrijavanja, gdje svaka krivulja predstavlja različitu temperaturu zagrijavanja. Pritom su prikazane samo krivulje za čisti amonijev sulfat, odnosno za smjese katalizatora pripremljene uz dodataka usitnjenog drva i ekstrakata drva smreke. Tendencije promjene vrijednosti gotovo su identične i u slučaju drva jele, te stoga konverzijske krivulje nisu prikazane u ovom radu. Kako je i očekivano, brzina zagrijavanja imala je značajan utjecaj na stupanj konverzije. Uz to vidljivo je i kako egzotermni maksimumi imaju niže vrijednosti na nižim temperaturama zagrijavanja. Kod čistog amonijevog sulfata i UF smole, najmanja je vrijednost egzoternog maksimuma pri temperaturi zagrijavanja od 10 K/min, a najveća kod 20 K/min. U slučaju dodatka usitnjenog drva sustavu smola-

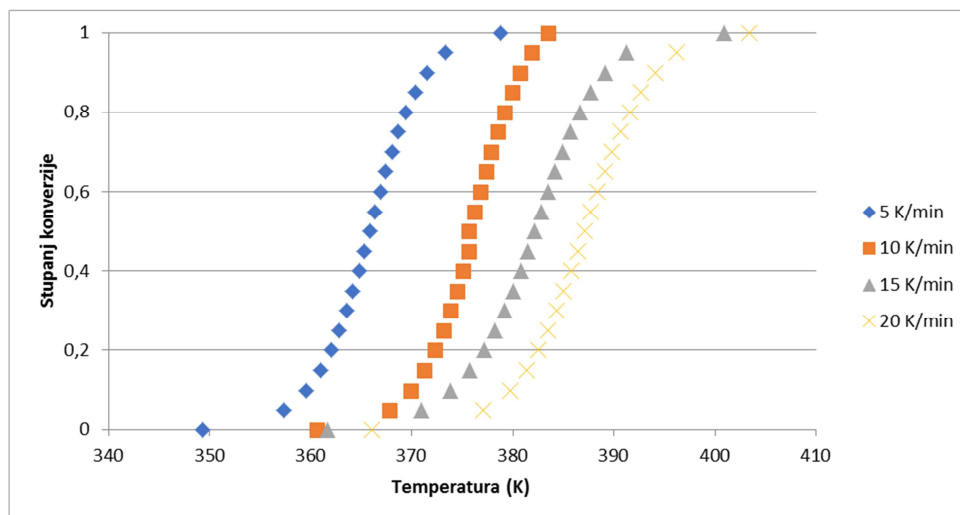
katalizator, stvari se ponešto mijenjaju budući da je najmanja vrijednost egzotermnog maksimuma zabilježena kod brzine zagrijavanja od 5 K/min, dok je ona u slučaju zagrijavanja brzinom od 20 K/min najveća. U potonje navedenom slučaju interesantna je i činjenica da se egzotermni maksimumi zabilježeni pri snimanju uz brzinu zagrijavanja od 15 i 20 K/min vrlo malo razlikuju ($\approx 0,4$ K), dok se ostale vrijednosti dosta razlikuju. Navedeno je u suprotnosti s rezultatima dobivenima za čisti amonijev sulfat koji se vrlo malo (ili gotovo ništa) ne razlikuju pri brzinama zagrijavanja od 5-15 K/min. Navedeno ukazuje na važnost pravilnog odabira katalizatora i na znatno izmijenjenu kinetiku procesa otvrdnjavanja smole ukoliko se u sustav uključi i faktor drva.



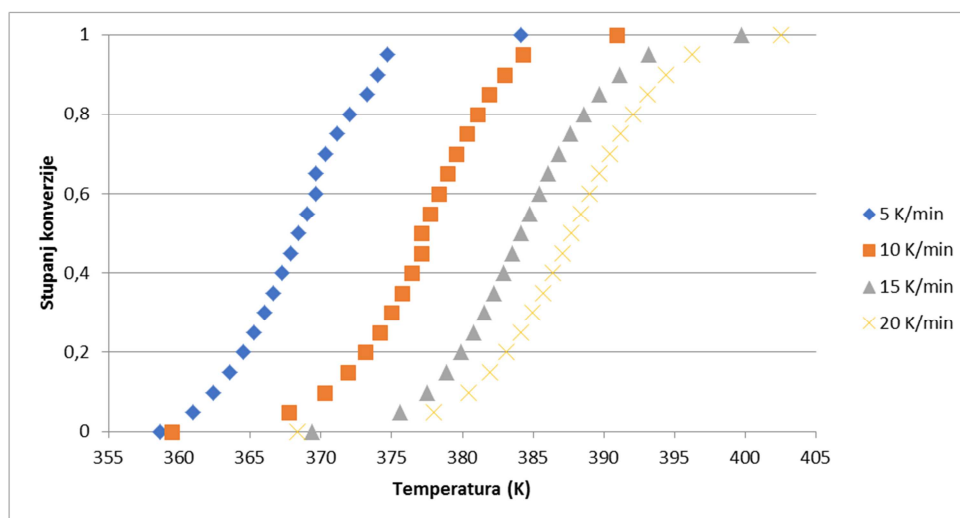
Slika 19. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i vodene otopine amonijevog sulfata



Slika 20. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i vodene otopine amonijeva sulfata uz dodatak usitnjenog drva smreke



Slika 21. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i katalizatora pripremljenog iz vodenog ekstrakta drva smreke



Slika 22. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i katalizatora pripremljenog iz acetatnog ekstrakta drva smreke

Slično kao i u prethodna dva promatrana i objašnjena slučaja, iz rezultata prikazanih na slikama 21 i 22, moguće je zaključiti da se egzotermni maksimumi mijenjaju ovisno o brzini zagrijavanja i prisustvu slobodnih i/ili ukupnih kiselina. Pritom je nešto manje uravnotežena situacija u slučaju acetatnih ekstrakata gdje su razlike maksimuma nešto veće ovisno o brzini zagrijavanja. U slučaju vodenih ekstrakata te su razlike nešto manje i može se govoriti o dvije vrlo slične grupe rezultata. Točnije, one za temperature zagrijavanja od 5 i 10 K/min i one za zagrijavanje brzinom od 15 i 20 K/min, čiji su rezultati maksimuma vrlo slični i prosjeku variraju $\pm 1,5$ K.

6. ZAKLJUČAK

Na osnovi rezultata provedenog istraživanja mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Drvo jele ima veću pH vrijednost, ali manji kiselinski i bazni puferski kapacitet u odnosu na smreku i stoga drvo i ekstrakti smreke imaju veći utjecaj na proces polimerizacije smole.
- Sadržaj suhe tvari približno je jednak kod obje vrste, ali vidljiva je razlika između vodenih i acetatnih uzoraka, gdje vodeni imaju puno manji postotak suhe tvari jer je ekstrakcija acetatom uz ukupne kiseline otopila i veći dio ekstraktivnih tvari.
- Miliekvivalent ekstrahiranih slobodnih kiselina smanjuje se s povećanjem frakcije, dok se kod vezanih kiselina povećava; što je u suprotnosti s prijašnjim istraživanjima.
- Iz dobivenih rezultata ne možemo sa sigurnošću potvrditi da veličina iverja utječe na pH vrijednost.
- Rezultati otvrdnjavanja UF smole metodom vruće vode pokazuju da dodatak vodenih i acetatnih ekstrakata u smjesu smole i katalizatora skraćuje vrijeme otvrdnjavanja. Također, vodeni ekstrakti značajnije utječu od acetatnih dok je razlika u brzini između vrsta drva neznatna.
- Podaci DSC analize pokazuju da su početna (T_0) i vršna temperatura (T_p) rasle usporedno s povećanjem brzine zagrijavanja. Dodatak ekstrakta drva uz katalizator i UF smolu rezultirao je naglim povećanjem temperature u odnosu na čistu smjesu smole i katalizatora. Rezultati dobiveni kod acetatnih uzoraka nešto su viši u odnosu na vodene, to znači da vezane kiseline imaju veći utjecaj od slobodnih na polimerizaciju UF smole.
- Dodatkom vodenih i acetatnih ekstrakata dolazi do promjene aktivacijske energije tj. ona se smanjuje. Pad energije je vrlo mali, osim kod acetantog uzorka jele, što nam dokazuje da aktivacijska energija ne ovisi u velikoj mjeri o procesu otvrdnjavanja.
- Prividne krivulje stupnja konverzije ukazuju na značaj uključivanja faktora drvene sirovine na kinetiku procesa otvrdnjavanja UF smole.

LITERATURA

1. Gao, Z., Wang, X. M., Wan, H., Liu, Y. (2007): Curing characteristics of urea formaldehyde resin in the presence of various amounts of wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 107: 1555–1562.
2. Jambreković, V. (2004): Drvne ploče i emisija formaldehida. Šumarski fakultet, Zagreb, 1-250.
3. Medved, S., Resnik, J. (2004): Influence of the acidity and size of beech particles on the hardening of the urea–formaldehyde adhesive. *Acta Chimica Slovenica*, 51: 353-360.
4. Popović, M. (2012): Očvršćavanje urea-formaldehidnog adheziva za ploče iverice u prisustvu nekih domaćih drvnih vrsta. Doktorski rad, Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet, 1-188.
5. Popović, M., Budinski-Simendić, J., Jovičić, M., Mursics, J., Điporović-Momčilović, M., Pavličević, J., Ristić, I. (2011): Curing kinetics of two commercial ureaformaldehyde adhesives studied by isoconversional method. *Hemijaska industrija*, 65(6): 717–726.
6. Shiau, D. W., Smith, E. (1985): Low formaldehyde emission urea-formaldehyde resins containing a melamine additive. US patent No. 4,536,245.
7. Španić, N., Jambreković, V., Klarić, M. (2018): Basic chemical composition of wood as a parameter in raw material selection for biocomposites production. *Cellulose Chemistry and Technology*, 52(3-4): 163-169.
8. Van Niekerk, J., Pizzi, A. (1994): Characteristic industrial technology for exterior Eucalyptus particleboard. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 52: 109–112.
9. Zhang, J., Wang, X., Zhang, S., Gao, Q., Li, J. (2013): Effects of melamine addition stage on the performance and curing behavior of melamine-ureaformaldehyde (MUF) resin, *Bioresources*, 8(4): 5500-5514.
10. *** Tappi Standards, Sampling and preparation of wood for analysis, Tappi Method T 257 cm-12, Tappi press, Atlanta, GA, 2012.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Nikoli Španiću na mnogobrojnim stručnim savjetima, utrošenom vremenu i strpljenju i što mi je omogućio svu potrebnu opremu i literaturu.

Također, zahvaljujem se svojim prijateljima na velikoj podršci i što su vjerovali u mene i uvijek bili tu.

I na kraju, najveće hvala mojim roditeljima, koji su bili uz mene kroz cijelo moje školovanje i omogućili mi ovaj uspjeh, na bezuvjetnoj podršci, pomoći, strpljenju, povjerenju i ljubavi.

Hvala Vam!!