

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

ŠUMARSKI FAKULET

Nikolina Barlović, Tomislav Gržan i Mislav Mikšik

**UTJECAJ SLOBODNIH KISELINA IZ KSILEMA I
FLOEMA OBIČNE JELE (*Abies alba* Mill.) NA
KINETIKU KEMIJSKE REAKCIJE
OTVRDNJAVANJA UREA-FORMALDEHIDNOG
ADHEZIVA ZA PLOČE IVERICE**

Zagreb, 2020.

ADMINISTRATIVNI PROTOKOL

Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju za drvene ploče (LAP), Zavoda za tehnologije materijala Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Nikole Španića i predan je na Natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2019./2020.

SADRŽAJ

Administrativni protokol	I
Sadržaj.....	II
Popis slika.....	IV
Popis tablica	VI
1. Uvod.....	1
2. Pregled dosadašnjih istraživanja.....	2
2.1. Utjecaj pH vrijednosti drva i dodatka katalizatora na proces otvrdnjavanja smola.....	2
2.2. Ovisnost aktivacijske energije i kinetike procesa otvrdnjavanja UF adheziva o pH vrijednosti sustava ljepila i vanjskim utjecajima.....	8
3. Ciljevi rada.....	12
4. Materijali i metode	13
4.1. Materijali.....	13
4.1.1. Obična jela (<i>Abies alba</i> Mill.).....	13
4.1.2. Urea-formaldehidna (UF) smola.....	13
4.1.3. Katalizator.....	14
4.1.4. Natrijev hidroskid (NaOH)	14
4.1.5. Sumporna kiselina (H ₂ SO ₄).....	15
4.1.6. Kalijev bromid (KBr).....	15
4.2. Metode	15
4.2.1. Priprema kore i drva	15
4.2.2. Sušenje drvnog iverja i ekstrakcija destiliranom vodom.....	16
4.2.3. Titracija i određivanje suhe tvari vodenih otopina	16
4.2.4. Određivanje brzine otvrdnjavanja UF smole	17
4.2.5. Diferencijalno pretražna kalorimetrija (DSC).....	17
4.2.6. Fourierova infracrvena spektrometrija (FT-IR).....	18
4.2.7. Određivanje aktivacijske energije primjenom KAS modela.....	19
4.3. Mjerna oprema.....	19
5. Rezultati s raspravom.....	24
5.1. Rezultati karakterizacije vodenih ekstrakata kore i drva.....	24

5.2. Rezultati određivanja utjecaja brzine zagrijavanja na kinetiku otvrdnjavanja UF smole	26
5.3. Rezultati određivanja utjecaja dodatka katalizatora na kinetiku otvrdnjavanja UF smole	31
5.4. Rezultati spektrometrijske analize otvrdnutih smola.....	33
6. Zaključci.....	35
7. Zahvale.....	36
8. Popis literature.....	37
9. Sažetak.....	40
10. Summary.....	41

POPIS SLIKA

Slika 1. Titracijske krivulje vodenih ekstrakata (slobodne kiseline; lijevo) i acetatnih ekstrakata (ukupne kiseline; desno) bukovog iverja	4
Slika 2. Odnos između vremena želiranja i veličine iverja	5
Slika 3. Odnos između pH vrijednosti i apsolutnog (lijevo) i relativnog kiselog puferkog kapaciteta	7
Slika 4. Utjecaj vrste sirovine i dodatka katalizatora na vrijeme želiranja UF smole	7
Slika 5. Vršna temperatura procesa otvrdnjavanja UF smole (E1) ovisno o dodatku hvatača formaldehida, pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min	9
Slika 6. Mlin Retsch ZM 200	19
Slika 7. Ručna sita	19
Slika 8. Laboratorijski sušionik Memmert UF 110 plus	20
Slika 9. Laboratorijske vage	20
Slika 10. Elektromagnetska mješalica IKA C-MAG HS 7	20
Slika 11. Manualni pipetori	21
Slika 12. Digitalni pH metar	21
Slika 13. Digitalni titrator	21
Slika 14. Refraktometar Pal- α	21
Slika 15. Diferencijalno pretražni kalorimetar (DSC)	22
Slika 16. Laboratorijski vortex	22
Slika 17. Infracrveni spektrometar (FT-IR)	22
Slika 18. Analitički mlin IKA A10	23
Slika 19. PIKE Die Kit cilindar i 10 t preša	23
Slika 20. Titracijske krivulje vodenih ekstrakata drva jele	25
Slika 21. Titracijske krivulje vodenih ekstrakata kore jele	25
Slika 22. Primjer DSC termograma otvrdnjavanja smjese UF smola + amonijev sulfat pri različitim temperaturama zagrijavanja	26
Slika 23. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i vodene otopine amonijevog sulfata	27
Slika 24. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i otopine amonijevog sulfata pripremljene primjenom ekstrakta drva	28
Slika 25. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i otopine amonijevog sulfata pripremljene primjenom ekstrakta kore	28
Slika 26. Odnos $\ln(\beta/Tp^2)$ i recipročne vrijednosti vršne temperature (Tp) smjese UF smole i vodene otopine amonijevog sulfata	29
Slika 27. Odnos $\ln(\beta/Tp^2)$ i recipročne vrijednosti vršne temperature (Tp) smjese UF smole i otopine amonijevog sulfata pripremljene primjenom ekstrakta drva	29
Slika 28. Odnos $\ln(\beta/Tp^2)$ i recipročne vrijednosti vršne temperature (Tp) smjese UF smole i otopine amonijevog sulfata pripremljene primjenom ekstrakta kore	30
Slika 29. Primjer DSC termograma otvrdnjavanja smjesa UF smola + amonijev sulfat + vodeni ekstrakt drva jele uz različit dodatak katalizatora i konstantnu brzinu zagrijavanja od 10 K/min	31
Slika 30. Odnos dodatka katalizatora i vršne temperature otvrdnjavanja pri brzini zagrijavanja 10 K/min	32

Slika 31. Odnos dodatka katalizatora i reakcijske entalpije otvrdnjavanja pri brzini zagrijavanja 10 K/min	32
Slika 32. FT-IR spektri UF smole otvrdnute uz varijabilni dodatak vodene otopine amonijeva sulfata	33
Slika 33. FT-IR spektri UF smole otvrdnute primjenom 1 % dodatka tri različita tipa katalizatora	33

POPIS TABLICA

Tablica 1. Miliekvivalenti ekstrahiranih topljivih (slobodnih), netopljivih (vezanih) i ukupnih kiselina s obzirom na veličinu bukovog iverja	4
Tablica 2. pH vrijednosti i puferski kapaciteti ispitanih vrsta drvene sirovine	6
Tablica 3. Vrijeme želiranja UF smole pomiješane sa ekstraktima drva ili kore i katalizatorom	6
Tablica 4. Vršne temperature otvrdnjavanja dobivene DSC analizom i proračunate aktivacijske energije (E_a)	10
Tablica 5. Fizikalno-kemijska svojstva korištene UF smole	13
Tablica 6. pH vrijednost, sadržaj suhe tvari ekstrakata, sadržaj kiselina te puferski kapaciteti kore i drva jele	24
Tablica 7. Podaci dobiveni DSC analizom uz varijabilno vrijeme zagrijavanja uzoraka.....	26
Tablica 8. Rezultati određivanja kinetike procesa otvrdnjavanja UF smole dobiveni primjenom KAS modela	30

1. UVOD

Kinetika kemijskih reakcija općenito, obično se istražuje unutar područja fizikalne kemije, što podrazumijeva i istraživanje mehanizama reakcije. S obzirom na to da se na osnovi dobivenih podataka inženjerskom primjenom kinetičkih modela može pravilno dimenzionirati procese, istraživanje kinetike reakcija područje je od velikog značaja za cijeli niz ljudskih djelatnosti.

Iako se o tome vrlo malo promišlja, drvna industrija svakako nije izuzeta iz navedenog. Jedan od primjera važnosti poznavanja kinetike kemijskih reakcija je proces otvrdnjavanja (polimerizacije) različitih tipova adheziva koji se koriste u drvnoj industriji. Potonje navedeno svakako je od manjeg značaja pri sastavljanju namještaja, no vrlo je važno pri konstrukcijskom lijepljenju, a možda još i bitnije u procesu izrade drvnih ploča, s naglaskom na ploče iverice. Naime, na osnovi kinetičkih modela moguće je projektirati kompletan proces izrade ploča primjenom kontinuiranih preša, počevši od opreme do samih energetske utrošaka.

Upravo iz navedenih razloga ovim će se radom nastojati utvrditi kinetika kemijske reakcije otvrdnjavanja urea-formaldehidnog (UF) adheziva korištenog za proizvodnju ploča iverica. Pritom će se istražiti utjecaj dodatka komercijalnog katalizatora (amonijeva sulfata), vodenih ekstrakta floema (kore) i ksilema (drva) obične jele (*Abies alba* Mill.), odnosno brzine zagrijavanja sustava adheziv-katalizator-(ekstrakt). Rezultati dobiveni DSC analizom obradit će se primjenom standardnog Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) izokonverzijskog modela, uz dodatnu analizu otvrdnutih smola na infracrvenom spektrofotometru (FT-IR analiza).

2. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA

Na proces otvrdnjavanja adheziva koji se koriste za proizvodnju ploča iverica, najznačajniji utjecaj imaju slijedeći faktori:

- pH vrijednost drva,
- vrsta i dodatak katalizatora (otvrđivača),
- toplinska energija predana sustavu adheziv-drveno iverje.

pH vrijednost drva vrlo je bitan, ali i vrlo često u potpunosti zanemaren faktor pri oblijepljivanju iverja i izradi ploča iverica. No, ona se nikako ne smije zanemariti, budući da se, u pravilu kiselim katalizatorima, sinergijski djeluje na promjene pH vrijednosti sustava adheziva. Uzevši u obzir da dodatno vanjsko vanjsko djelovanje toplinske energije mijenja pKa (disocirajuća konstanta kiseline) vrijednost katalizatora, lako je zaključiti kako se radi o zaista složenom procesu, u kojem samo mala promjena u sastavu drvene sirovine i/ili katalizatora može imati zaista velik utjecaj na proces otvrdnjavanja adheziva, a time i na sam proces proizvodnje ploča iverica, ponajprije s ekonomskog gledišta. Mnogi autori dosad su se bavili ovim zanimljivim područjem, a dio njihovih istraživanja navodimo u nastavku.

2.1 Utjecaj pH vrijednosti drva i dodatka katalizatora na proces otvrdnjavanja smola

Kako se drvene ploče proizvode preradom iverja kao sirovine u određenom stanju proizvodnje u ploču, za izradu ploče može se koristiti bilo koje iverje, uključujući razne ostatke i manje poželjne vrste. Međutim, promjena izvora iverja može imati štetne učinke na mehanička i fizikalna svojstva gotovih ploča iverica, te zahtijeva promjene u uvjetima obrade, uključujući i sustav koji se koristi. Poznavanje pH vrijednosti i puferskih kapaciteta drva važno je za bolje razumijevanje utjecaja sirovina na otvrdnjavanje adheziva, poput urea-formaldehidne smole (UF) koja se komercijalno koristi za proizvodnju ploča.

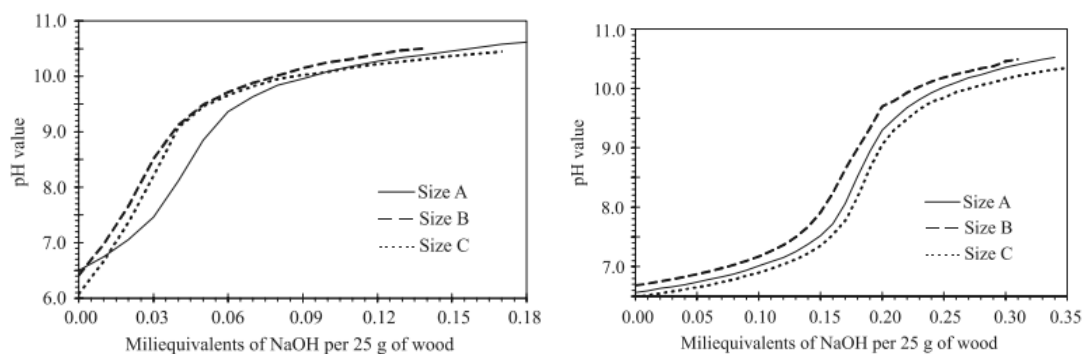
Kiselost drva i kiseli katalizator pomiješani u ljepilu igraju vrlo važnu ulogu u osiguravanju (ili stvaranju) optimalnog kombiniranog pH okruženja tijekom otvrdnjavanja UF smole. Stoga je ispitivanje utjecaja pH i puferske sposobnosti različitih tipova drvene sirovine na vrijeme želiranja UF smole bitno za postavljanje optimalnih parametara (režima) prešanja pri proizvodnji svih tipova drvnih ploča, uz izraziti naglasak na ploče iverice. U potonje navedenom kontekstu ploče iverice su

najosjetljiviji, budući da je drvena sirovina u njihovoj strukturi usitnjena i svaki pojedini iver ima određen utjecaj na proces otvrdnjavanja smole. Upravo je iz tog razloga kiselost drva relativno mnogo istraživana. Tako su Zanetti i Pizzi (2003) sugerirali da pufersko djelovanje katalizatora ima snažne učinke na pH, brzinu otvrdnjavanja, reakcije razgradnje i stupanj umrežavanja melamin-urea-formaldehidne (MUF) smole. Van Niekerk i Pizzi (1994) utvrdili su da je kiselost iverja eukaliptusa (*Eucalyptis grandis*) usporila otvrdnjavanje UF smola i taninskih ljepila tijekom vrućeg prešanja vanjskog sloja iverice. Albritton i Short (1979), kao i Slay i sur. (1980) ispitali su i utvrdili izniman utjecaj ekstrakata (etanol) drva na proces otvrdnjavanja UF smola. Johns i Niazi (1980) otkrili su da su i puferski kapacitet drva i pH iznimno povezani s vremenom želiranja UF smole pomiješane s drvnim brašnom. Guo i sur. (1998) sugerirali su da je vrijeme želiranja UF smole izravno razmjerno s pH i kiselim puferskim kapacitetom i obrnuto razmjerno s alkalnim puferskim kapacitetom šest vrsta drva.

Utjecaj drva na otvrdnjavanje UF smola istraživali su i Johns i Niazi (1980). Oni su utvrdili da pH vrijednost i puferski kapacitet drva utječu na otvrdnjavanje UF smola te da vrijeme želiranja smola korelira s pH vrijednosti slobodnih kiselina drva. Subramanian i sur. (1983) predstavili su drugačiji način određivanja kiselina sadržanih u drvu. Predložili su metodu kojom se mogu odrediti ukupne i u vodi topljive kiseline (slobodne kiseline) te posljedično pH vrijednosti drva. Istu metodu za određivanje pH vrijednosti koristili su Elias i Irle (1996), a utvrdili su da svježije pripremljeno iverje ima nižu pH vrijednost od iverja koje je neko vrijeme skladišteno. Također, primijetili su da iverje dobiveno iz bjeljike ima nižu pH vrijednost, nego ono dobiveno iz srževine.

Pošto se najviše ljepila potroši u proizvodnji gdje je drvo usitnjeno u iverje ili razvlaknjeno, vrlo je važno utvrditi utječe li veličina takvih čestica na pH vrijednost drva i brzinu otvrdnjavanja ljepila. Tako su na osnovi potonje navedenih istraživanja, autori Medved i Resnik (2004) ispitali kako veličina iverja iz obične bukve (*Fagus sylvatica* L.) utječe na pH vrijednost, sadržaj kiselina i otvrdnjavanje UF ljepila. Pritom utvrđuju kako pH vrijednost iverja ne ovisi o dimenzijama iverja. Sadržaj ekstrahiranih kiselina pritom su odredili pH titracijom (sl. 1), a uz to odredili su i miliekvivalente netopljivih kiselina; kao razliku između miliekvivalenta ukupnih kiselina i u vodi topljivih (slobodnih) kiselina (tabl. 1). Iverje označeno kao grupa A, pritom je bilo najsitnije, dok je iverje iz grupe C bilo najkrupnije.

2. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA



Slika 1. Titracijske krivulje vodenih ekstrakata (slobodne kiseline; lijevo) i acetatnih ekstrakata (ukupne kiseline; desno) bukovog iverja (Izvor: Medved i Resnik, 2004).

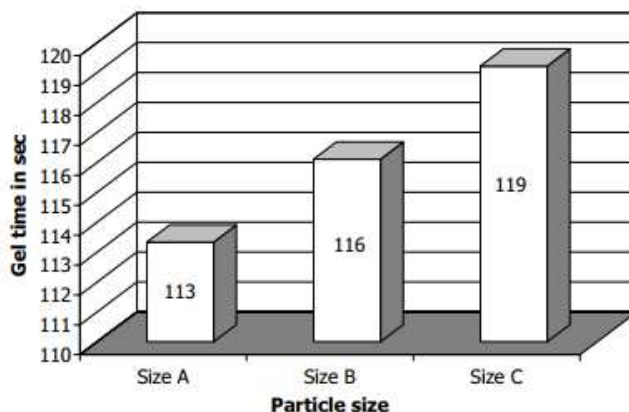
Tablica 1. Miliiekvivalenti ekstrahiranih topljivih (slobodnih), netopljivih (vezanih) i ukupnih kiselina s obzirom na veličinu bukovog iverja (Izvor: Medved i Resnik, 2004).

Veličina iverja	Slobodne kiseline	Vezane kiseline	Ukupne kiseline
A	0,025	0,15	0,175
B	0,025	0,14	0,165
C	0,025	0,12	0,145

Utvrđeno je da miliiekvivalent ekstrahiranih topljivih kiselina (slobodnih kiselina) ne ovisi o veličini čestica, jer je utvrđena vrijednost bila ista u svim frakcijama iverja. Međutim, vrijednosti ekstrahiranih netopljivih kiselina (vezanih kiselina) su različite. Prema podacima u tablici 1, može se vidjeti da povećanje veličine drvnog iverja uzrokuje smanjenje vrijednosti ekstrahiranih netopljivih kiselina (vezanih). Kada su sitnije čestice 24 sata izložene natrijevom acetatu, ekstrahira se većina kiselina netopljivih u vodi, dok se u slučaju srednje grubih i grubih čestica, ekstrahira manji udio vezanih kiselina. Prema mišljenju autora, natrijev acetat ne prodire dovoljno brzo u sredinu čestice kako bi uzrokovao ekstrakciju svih vezanih, u vodi netopljivih kiselina. Sličan učinak može se očekivati kod otvrdnjavanja ljepila tijekom vrućeg prešanja. Također, zaključuju da pH vrijednost drva nije toliko bitna za otvrdnjavanje UF ljepila, već je važnije koja se količina vodotopljivih kiselina (slobodnih) može upotrijebiti u reakciji otvrdnjavanja.

Kada se radi o većem udjelu sitnijih čestica, Medved i Resnik (2004) predviđaju da će veća količina vezanih kiselina sudjelovati u reakciji, nego u slučaju većeg udjela grubih (krupnijih) čestica. Ako se samo koriste grube čestice, u reakciji će sudjelovati samo one vezane kiseline, koje se nalaze na površini ili u blizini površine, dok će one koje su vezane u sredini čestice imati pasivnu ulogu. Sadržaj ekstrahiranih netopljivih kiselina veći je u sitnijim frakcijama (veličina A), gdje je

primijećeno i nešto kraće vrijeme želiranja (sl. 2). Time se snažno naglašava značenje stalne izmjene strukture veličine čestica, jer se može utvrditi da prevelika količina sitnijih ili krupnijih čestica može uzrokovati brzo ili sporo otvrdnjavanje UF ljepila, što negativno utječe na mehanička svojstva iverica.



Slika 2. Odnos između vremena želiranja i veličine iverja (Izvor: Medved i Resnik, 2004).

Na kraju autori Medved i Resnik (2004) zaključuju kako primjena krupnijeg iverja (grupa C) ne smanjuje kvalitetu ploče iverice jer sporije otvrdnjavanje UF ljepila anulira neprimjerenu veličinu iverja (mala vitkost i specifična površina). Međutim, autori naglašavaju da ako je udio sitnijih čestica visok i ako se struktura ljepila ne promijeni pravilno, ljepilo otvrdnjava brže od očekivanog i proizvedene ploče opet mogu imati loša fizikalno-mehanička svojstva.

Učinak kiselosti drva i dodatka katalizatora na vrijeme želiranja UF smole istraživali su i autori Xing i sur., (2004). Kao što je prikazano u tablici 2, pH i puferski kapacitet variraju ovisno o vrsti sirovine (drvo/kora). Vodeni ekstrakti kore pokazuju niže pH vrijednosti i veći kiseli i alkalni puferski kapacitet u odnosu na drvo iste vrste, što može biti posljedica velike količine ekstrakta iz kore, vrlo heterogenog sastava. Proučavane vrste mekog drva imale su niže pH vrijednosti u odnosu na tvrde vrste (tabl. 2), a ujedno autori su ukazali i na to da se s povećanjem starosti stabla pH vrijednost drva (ksilema) topole povećava, dok se kiseli puferski kapacitet smanjuje, što je u skladu s rezultatima autora Roffael i sur., (1992). Poznato je da je tlo uglavnom kiselo, što objašnjava zašto je pH vrijednost kod većine drvnih vrsta ispitanih u ovom istraživanju oko 4–5. Međutim, za razliku od većine ostalih vrsta, topola može prirodnim procesima tijekom rasta stvoriti alkalnu sredinu, a količina

2. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA

alkalija s vremenom će se akumulirati. Tako će starije drvo topole imati višu pH vrijednost.

Tablica 2. pH vrijednosti i puferski kapaciteti ispitanih vrsta drvne sirovine (Izvor: Xing i dr., 2004).

Uzorak	pH	Kiseli puferski kapacitet (mmol/l)	Bazni puferski kapacitet (mmol/l)	¹ Apsolutni kiseli puferski kapacitet (mmol/l)	² Relativni kiseli puferski kapacitet
Drvo bijele smreke (bez kore)	4,79	0,44	0,69	-0,25	0,64
Kora bijele smreke	4,76	1,74	1,18	0,56	1,47
Drvo crvenog bora (bez kore)	4,72	0,41	0,64	-0,23	0,64
Kora američkog crvenog bora	4,55	1,31	0,96	0,35	1,36
Drvo 10-ogodišnje topole (bez kore)	6,85	0,17	1,64	-1,47	0,10
Drvo 6-ogodišnje topole (bez kore)	6,17	0,33	1,20	-0,87	0,27
Vrh topole (s korom)	5,28	1,54	1,94	-0,40	0,79
Kora topole	5,05	4,14	4,69	-0,55	0,88

¹Apsolutni kiseli puferski kapacitet = kiseli puferski kapacitet - bazni puferski kapacitet

²Relativni kiseli puferski kapacitet = kiseli puferski kapacitet / bazni puferski kapacitet

U tablici 3 prikazane su vrijednosti vremena želiranja UF smola pomiješanih s ekstraktima različitim sirovinama i s različitim sadržajem katalizatora (10 % vodena otopina amonijeva klorida (NH₄)Cl). Što je veći sadržaj katalizatora, to je kraće vrijeme želiranja UF smole. Dodatak ekstrakta desetogodišnjeg drva topole produžuje vrijeme želiranja UF smole bez obzira na sadržaj katalizatora, dok učinci drugih materijala na vrijeme želiranja ovise o sadržaju katalizatora. Na nižim razinama sadržaja katalizatora (≤0,2 %), dodavanje ekstrakta drvne sirovine smanjuje vrijeme želiranja u odnosu na čistu UF smolu, dok isti dodaci povećavaju vrijeme želiranja s većim udjelom katalizatora (>0.3 %) (Xing i sur., 2004).

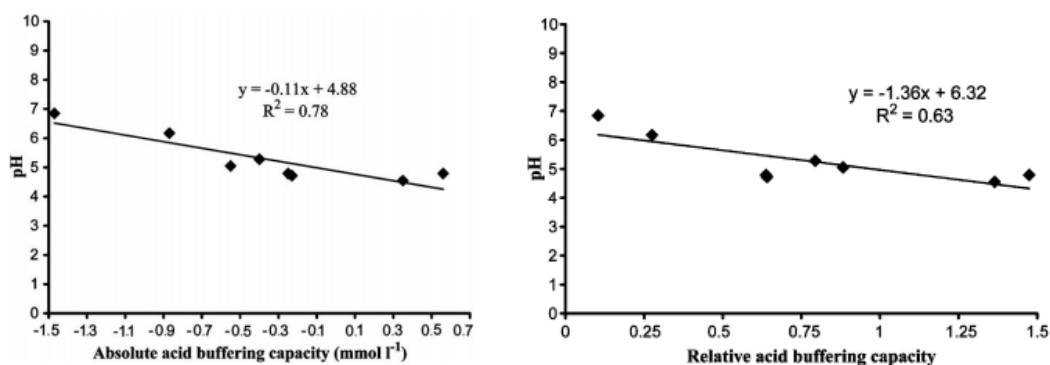
Tablica 1. Vrijeme želiranja UF smole pomiješane sa ekstraktima drva i katalizatorom (Izvor: Xing i sur., 2004).

Uzorak (ekstrakt drva ili kore i UF smola)	Sadržaj katalizatora (%)				
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Drvo bijele smreke (bez kore)	584	285	224	196	186
Kora bijele smreke	558	270	221	193	186
Drvo crvenog bora (bez kore)	1888	499	269	225	200
Kora američkog crvenog bora	1583	427	254	215	196
Drvo 10-ogodišnje topole (bez kore)	1331	376	251	210	194
Drvo 6-ogodišnje topole (bez kore)	848	358	248	210	190
Vrh topole (s korom)	605	298	231	200	188
Kora topole	521	260	214	185	165
Urea-formaldehidna smola	1727	469	229	182	157

Kao što je prikazano u tablici 1. u svojem radu Xing i sur., (2004) nisu utvrdili povezanost između pH vrijednosti i puferskog kapaciteta, Međutim, pH vrijednost

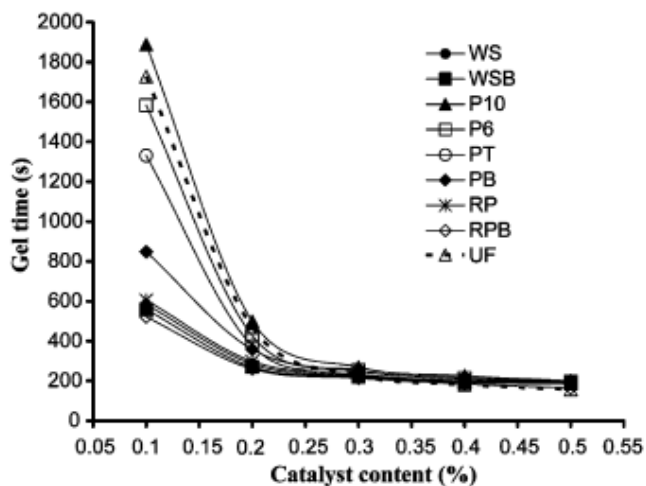
2. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA

snažno korelira s apsolutnim kiselim puferskim kapacitetom. pH vrijednost smanjuje se ili s povećanjem apsolutnog kiselog puferskog kapaciteta ili s relativnim kiselim puferskim kapacitetom, kao što je prikazano na slici 3.



Slika 3. Odnos između pH vrijednosti i apsolutnog (lijevo) i relativnog kiselog puferskog kapaciteta (Izvor: Xing i sur., 2004).

Poznato je da je UF smola kiselinom katalizirana smola za otvrdnjavanje. Kiseloš UF smole povećava se sa sadržajem katalizatora, što rezultira većom stopom otvrdnjavanja. Stoga se očekuje da će se vrijeme želiranja smanjiti povećanjem sadržaja katalizatora, kao što je prikazano na slici 4.



Slika 4. Utjecaj vrste sirovine i dodatka katalizatora na vrijeme želiranja UF smole (Izvor: Xing i sur., 2004)

Kao što vidljivo iz slike 4. vrijeme želiranja dramatično se smanjuje kada je sadržaj katalizatora veći od 0,2 %. Autori sugeriraju da je to najvjerojatnije posljedica spuštanja pH vrijednosti UF smole do kritične točke zbog sinergijskog djelovanja katalizatora i vodenih ekstrakata drvene sirovine, što posljedično ubrzava brzinu otvrdnjavanja UF smole. Učinak vodenih ekstrakata drva na vrijeme želiranja smole značajan je pri nižim razinama sadržaja katalizatora ($\leq 0,2$ %), ali postaje neznan

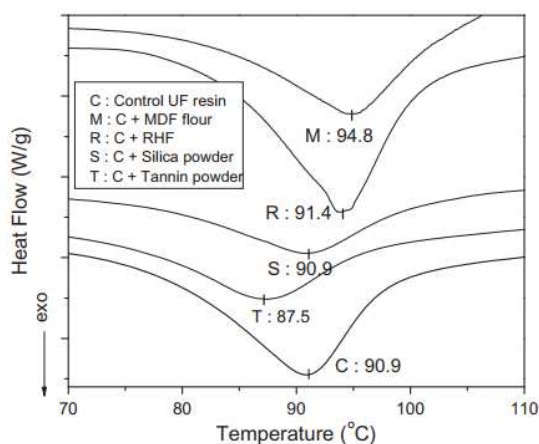
kod viših sadržaja katalizatora (>0,2 %). Stoga autori zaključuju da je pri nižim sadržajima katalizatora, kiselost sirovine glavni izvor kiseline u sustavu smjese ljepila, dok s povećanim sadržajem katalizatora osnovni izvor kiseline postaje upravo vodena otopina amonijeva klorida. Dodatno, autori zaključuju da što se manje katalizatora dodaje, to se više povećava utjecaj pH vrijednosti drva na vrijeme želiranja UF smole, dok taj učinak postaje neznatan s povećanjem sadržaja katalizatora. Potonje navedena tvrdnja potvrđena je i u radovima autora Pizzi i sur., 1994. i Pizzi i sur., 1995.

2.2 Ovisnost aktivacijske energije i kinetike procesa otvrdnjavanja UF adheziva o pH vrijednosti sustava ljepila i vanjskim utjecajima

Radova na temu kinetike procesa otvrdnjavanja UF smole DSC metodom vrlo je malo. Jedan od novijih radova je onaj autora Popović i sur., (2011), koji su utvrdili značaj molnog omjera formaldehida i ureje (F/U) na aktivacijsku energiju, gdje smole s višim F/U omjerom imaju višu aktivacijsku energiju, uz niže vrijednosti temperature otvrdnjavanja. Uz to navedeni autori utvrdili su da povećanje dodatka katalizatora uzrokuje porast entalpije reakcije kod adheziva s nižim F/U omjerom. Navedeni rezultati djelomično su u skladu s onima autora Park i sur., (2006) koji su utvrdili da smanjenje omjera F/U utječe na produljenje vremena otvrdnjavanja smole, temperature početka i maksimuma egzotermne reakcije i entalpije reakcije otvrdnjavanja, ali i na smanjenje aktivacijske energije. Autori Gao i sur., (2007) i Popović (2012) ispitali su utjecaj ekstraktivnih tvari drva na aktivacijsku energiju i kinetiku procesa otvrdnjavanja komercijalne UF smole i dobili zanimljive zaključke kako se aktivacijskom energijom ne može u potpunosti objasniti efekt prisustva drvnih ekstraktila na odnose pH vrijednosti sustava adheziva. Za djelomično pojašnjenje navedenog, autori Gao i sur., (2007) navode važnost preeksponencijskog faktora. Wang i Shi (2011) DSC tehnikom ispitali su utjecaj različitih tipova katalizatora na aktivacijsku energiju laboratorijski sintetizirane UF smole niskog udjela slobodnog formaldehida (<0,1 %). Pritom su utvrdili značaj dodatka više komponentnog katalizatora na skraćivanje vremena otvrdnjavanja smole (najniža vrijednost početka reakcije otvrdnjavanja), gdje je najpovoljniji katalizator bio onaj s dodatkom metalnih soli. Zhang i sur., (2013) ispitali su opcije dodatka

melamina u laboratorijski sintetiziranu UF smolu i zaključili kako dodatak melamina u trećoj (alkalnoj) fazi sinteze UF smole značajno doprinosi povećanju aktivacijske energije (sa 99,44 na 150,65 kJ/mol).

Autori Lee i Kim (2013) ispitali su utjecaj hvatača formaldehida na aktivacijsku energiju i kristalnost otvrdnutih UF smola. U svojem radu ispitali su proces otvrdnjavanja, odredili energiju aktivacije (E_a) otvrdnjavanja, kristalnu strukturu, brzinu umrežavanja i sadržaj slobodnog formaldehida UF smole dodavanjem hvatača formaldehida izravno u smolu. Pritom je korišteno drveno brašno dobiveno mljevenjem srednje teške ploče vlaknatice (MDF brašno), brašno rižinih ljuskica (RHF), silika u prahu i tanin u prahu. Hvatači slobodnog formaldehida dodavani su u iznosu od 3 i 7 % mase UF smole. Navedeni autori temeljili su svoj rad na pretpostavci da uslijed nestanka slobodnog formaldehida (koji utječe ne kasniju emisiju), prisutnost metilenskih ($-CH_2-$) grupa postaje važna. Stoga, pojačano umrežavanje smole ukazuje na veću koncentraciju prisutnih metilenskih grupa koje mogu hidrolizirati i emitirati formaldehid vrlo polagano. Općenito se vjeruje da egzoterma u prisutnosti kiselog katalizatora nastaje iz reakcije polikondenzacije primarnih amino skupina nereagirane ureje s hidroksimetil skupinama UF smole. Reakcija otvrdnjavanja UF smola je obično egzotermna, pa je pretpostavljeno da će reakcijska entalpija biti proporcionalna stupnju konverzije tijekom procesa otvrdnjavanja. Rezultati analize provedene diferencijalnim pretražnim kalorimetrom (DSC, od engl. Differential Scanning Calorimetry) pokazali su da se vršna temperatura procesa mijenjala ovisno o vrsti dodanog hvatača formaldehida (sl. 5).



Slika 5. Vršna temperatura procesa otvrdnjavanja UF smole (E1) ovisno o dodatku hvatača formaldehida, pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min (Izvor: Lee i Kim, 2013).

2. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA

Površina ispod pikova (sl. 5) predstavljaju količinu energije koja je potrebna za završetak procesa otvrdnjavanja smole, a to je područje ispod egzoterme DSC krivulje. Površine vrhova krivulja trebaju, prema tome, biti proporcionalne količinama hidroksimetilnih veza u UF smolama (Szesztay i sur., 1993; Kim i sur., 2006). DSC krivulje (sl. 5) imaju egzotermni pik pri nižoj temperaturi u slučaju taninskog praha (87,5 °C), odnosno pri višoj temperaturi za MDF brašno dodano kao hvatač formaldehida (94,8 °C), u usporedbi s kontrolnom UF smolom. Na osnovi toga autori zaključuju da se egzoterma otvrdnjavanja pomiče prema nižim temperaturama dodatkom taninskog praha u usporedbi s UF kontrolnom smolom (bez dodatka hvatača formaldehida). Razlog tomu je najvjerojatnije činjenica da taninski prah ima veću količinu reaktivnih hidroksimetilnih grupa, što je dokazano znatno nižom vršnom temperaturom otvrdnjavanja. Na osnovi rezultata DSC analize, autori Lee i Kim (2013), primjenom Kissingerove jednadžbe, proračunali su energiju aktivacije otvrdnjavanja UF smole (tabl. 4).

Tablica 4. Vršne temperature otvrdnjavanja dobivene DSC analizom i proračunate aktivacijske energije (E_a) (Izvor: Lee i Kim, 2013).

Uzorak	Brzina zagrijavanja, β (°C/min)	Vršna temperatura otvrdnjavanja, T_p (°C)	Ovisnost $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ prema $\frac{1}{T_p}$	Aktivacijska energija, E_a (kJ/mol)
UF smola	2	62.6	$Y = 10.00X - 18.80$ $R^2 = 0.975$	83.1
	5	72.8		
	10	82.7		
	20	91.6		
	40	94.8		
UF smola + 3 % silicijevog praha	2	63.5	$Y = 9.47X - 17.14,$ $R^2 = 0.967$	78.7
	5	76.4		
	10	85.3		
	20	87.9		
	40	102.0		
UF smola + 7 % silicijevog praha	2	61.8	$Y = 9.25X - 16.68,$ $R^2 = 0.998$	76.9
	5	73.0		
	10	81.1		
	20	91.1		
	40	98.9		
UF smola + 3 % tanina	2	70.4	$Y = 9.38X - 16.34,$ $R^2 = 0.999$	78.0
	5	81.5		
	10	90.0		
	20	99.7		
	40	109.3		
UF smola + 7 % tanina	2	66.9	$Y = 9.05X - 15.66,$ $R^2 = 0.999$	75.2
	5	77.8		
	10	87.5		
	20	96.4		
	40	106.3		

Kako je vidljivo iz tablice 4, vrijednosti aktivacijske energije otvrdnjavanja (E_a) UF

smole smanjivala se s povećanjem dodatka tanina i silicijevog praha, što sugerira da je niža aktivacijska energija UF smole koja sadrži hvatače slobodnog formaldehida u odnosu na kontrolnu UF smolu. Drugim riječima, aktivacijska energija UF smola koje sadrže hvatače slobodnog formaldehida dovodi do njihova bržeg otvrdnjavanja u odnosu na kontrolnu UF smolu. Kada se RHF i MDF brašno dodaju u UF smole, sredstvo za hvatanje slobodnog formaldehida apsorbira nešto vode u smolu, povećavajući tako viskoznost UF smole i smanjujući difuziju i pokretljivost molekula UF smole. Stoga na reakcije otvrdnjavanja UF smole može utjecati difuzija, jer pokretljivost molekula i njihovih reaktivnih skupina opada kada se molekulska masa poveća, a umrežavanje se događa između molekula u posljednjim fazama procesa otvrdnjavanja (Lee i Kim, 2013).

Navedena istraživanja, iako malobrojna, jasno pokazuju na važnost poznavanja aktivacijske energije koja se značajno mijenja promjenom vanjskih utjecaja uz zadržavanje istog režima ili promjenom režima povećanja brzine zagrijavanja UF smole. Budući da je ovim istraživanjem planirano ispitati utjecaj vanjskih faktora, s naglaskom na sastav katalizatora i utjecaj drvnih ekstrakta, rezultati istraživanja sasvim će sigurno doprinijeti boljem shvaćanju značaja kinetike procesa otvrdnjavanja UF smola.

3. CILJEVI RADA

Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi utjecaj slobodnih kiselina iz drva i kore obične jele (*Abies alba* Mill.) na kinetiku otvrdnjavanja UF smole za ploče iverice. Navedeno je ostvareno kroz više međusobno povezanih faza istraživanja. Konkretno, to su:

- određivanje utjecaja brzine zagrijavanja na kinetiku procesa otvrdnjavanja urea-formaldehidne smole,
- određivanje utjecaja dodatka komercijalnog katalizatora na kinetiku procesa otvrdnjavanja urea-formaldehidne smole,
- određivanje utjecaja dodatka vodenih ekstrakta kore i drva obične jele u sustav smola-katalizator na kinetiku procesa otvrdnjavanja urea-formaldehidne smole,
- određivanje utjecaja dodatka vodenih ekstrakata kore i drva na kemizam otvrdnute urea-formaldehidne smole.

4. MATERIJALI I METODE

4.1 Materijali

4.1.1 Obična jela (*Abies alba* Mill.)

Obična jela (*Abies alba* Mill.) je crnogorična vrsta drva drugog naziva borika prava, vita ili bijela jela. Sa zastupljenošću od ≈50 % u crnogoričnim šumama, treća je najrasprostranjenija vrsta šumskog drveća u Hrvatskoj. Prirodno je raspotranjena u planinskim dijelovima Srednje, Južne i dijela Zapadne Europe.

Za eksperiment korištena je kora i drvo (iverje) obične jele uzorkovani u skladu s odrednicama TAPPI standarda T 257 cm-12 (2012), pripremljeni usitnjavanjem pomoću laboratorijskog mlina.

4.1.2 Urea-formaldehidna (UF) smola

Urea-formaldehidna (UF) smola je sintetski polimer iz grupe aminoplasta; oni nastaju u reakciji polikondenzacije organskih amina i karbonilnih spojeva, a od amina najčešće se koristi karbamid tj. urea. Za proizvodnju ploča iverica uglavnom se upotrebljavaju ljepila s ovom komponentom. Proizvodnja UF smola odvija se u dva stupnja; stvaranje spoja sposobnog za kondenzaciju vezanjem formaldehida na amino grupu i kondenzacija spoja koji već ima vezani formalehid. Otvrdnjavanje UF smole odvija se djelovanjem amonijevog kiselog otvrđivača reakcijom amonij iona i slobodnog formaldehida (Jambrekić, 2004).

U eksperimentu korištena UF smola uzorkovana je u pogonu proizvođača ploča iverica Kronospan CRO, d.o.o. U Bjelovaru. Po uzorkovanju, određena su svojstva smole (tabl. 5). Za potrebe daljnjeg rada suha tvar smole korigirana je na 50 %.

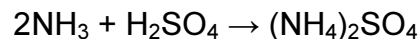
Tablica 5. Fizikalno-kemijska svojstva korištene UF smole

Redni broj	Ispitna karakteristika (metoda)	Mjerna veličina	Rezultati ispitivanja
1.	Suha tvar (prema HRN EN 827:2007)	%	66,96
2.	Viskozitet pri 20 °C (FORD, sapnica br. 4)	mPas	161,3
3.	Gustoća pri 20 °C (prema HRN EN 542:2007)	g/cm ³	1,206
4.	Topivost u vodi	-	01:00,1
5.	pH pri 20 °C	-	7,39
6.	Boja	-	mliječno bijela
7.	Miris	-	po formaldehidu

4.1.3 Katalizator

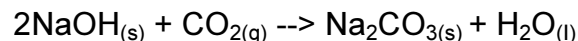
Kao katalizator korištena je otopina 20 % vodena otopina amonijeva sulfata $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Otopina je pripravljena otapanjem krutog amonijeva sulfata u određenoj količini destilirane vode. Kao tekući dio katalizatora (umjesto destilirane vode) prilikom određivanja utjecaja slobodnih kiselina na proces otvrdnjavanja smola, korišteni su vodeni ekstrakti kore i drva obične jele.

Amonijev sulfat je anorganski spoj koji u čvrstom agregatnom stanju izgleda kao bijeli kristali. Bez mirisa, dobro se otapa u vodi, kiselinama, a nije topljiv u acetonu, eteru i alkoholu. Na višim temperaturama proizvod se raspada u vodu, dušikov dioksid, sumpor i amonijak. Sadrži 21 % dušika kao amonijevih iona i 24 % sumpora kao sulfatnih iona. Spoj je blago higroskopan i upija vodu pri vlažnosti većoj od 81 %. U komercijalnoj pripremi dobiva se reakcijom amonijaka sa sumpornom kiselinom:



4.1.4 Natrijev hidroksid (NaOH)

Natrijev hidroksid korišten je pri titraciji za određivanje pH vrijednosti. NaOH je bijela neprozirna higroskopna kristalna kruta tvar, koji u prisutnosti malih količina primjesa poprima sivu boju. Higroskopan je, navlači vlagu i ugljikov dioksid iz zraka, pri čemu nastaje natrijev karbonat i natrijev hidrogenkarbonat:



Zbog toga se čuva u dobro zatvorenim posudama. Natrijeva lužina se ne pohranjuje u staklenim bocama s brušenim čepom, jer reagira sa silicijevim dioksidom iz stakla pri čemu nastaje natrijev silikat, pa se čepovi lako „zapeku“ i ne mogu se izvaditi. Dobro se i lako otapa u vodi uz oslobađanje topline, pri čemu nastaje vrlo jaka, nagrizajuća natrijeva lužina koja nagrizava organske tvari. Jedan je od najčešće upotrebljivanih hidroskida u kemijskoj i prehrambenoj industriji. Zbog svoje lužnatosti koristi se kao pH regulator, za što je korišten i u ovom eksperimentu.

4.1.5 Sumporna kiselina (H_2SO_4)

Sumporna (sulfatna) kiselina kemijske formule H_2SO_4 , jaka je mineralna kiselina koja se miješa s vodom u svim koncentracijama. Bezbojna do tamno uljasta tekućina, bez mirisa, jedan od najvažnijih proizvoda kemijske industrije. Ovom kiselinom se treba rukovati oprezno jer ima nagrizajuća svojstva, te je opasna za ljudski

organizam. Koristi se za proizvodnju umjetnih gnojiva, pri procesima rafiniranja nafte, pri obradi ruda i otpadnih voda, u određenim vrstama baterija (akumulatori), za vulkanizaciju guma, te u kemijskoj industriji za sintezu brojnih tvari. Danas se sumporna kiselina proizvodi kontaktnim postupkom, koji se može podijeliti u tri faze, a dva procesa proizvodnje se koriste danas. Oba postupka zahtijevaju korištenje sumporova (IV) oksida, koji se dobiva sagorijevanjem sulfidnih iona/željezova(II) sulfida ili sumpora u struji zraka. U ovom eksperimentu sumporna kiselina korištena je kao pH regulator pri titraciji.

4.1.6 Kalijev bromid (KBr)

Kalijev bromid je sol kalija, bijeli kristalni prah topljiv u vodi. Može se naći u prirodnim nalazištima kalijevih spojeva. Upotrebljava se u fotografskoj industriji, kao laboratorijski reagens, kao izvor broma za organske sinteze i kao sedativ u medicini. Tipična je ionska sol koja potpuno disocira, a u vodenim otopinama ima pH vrijednost oko 7. Tradicionalna metoda dobivanja KBr je putem reakcije kalij karbonata sa željeznim bromidom:



KBr je transparentan u širokom spektru vidljive svjetlosti, od ultraljubičastih do dugih infracrvenih valova (0,25-25 μm). Nema značajnih optičkih apsorpcijskih linija u svom poručju transmisije. Koristi se za optičke prozore i prizme. Mora se držati u suhom okruženju zbog velike topljivosti i higroskopne prirode. U infracrvenoj spektroskopiji (FT-IR analizi) uzorci se analiziraju tako što se pomiješaju s prahom kalij-bromida i prešaju u obliku peleta, kao što je korišteno i u ovom eksperimentu.

4.2 Metode

4.2.1 Priprema kore i drva

Neposredno prije prosijavanja, s prosušenih uzoraka drva jele u obliku poprečno ispiljenog koluta visine 5 cm, odvojena je kora (ručno, dlijetom). Odvojena kora i drvo zatim su najprije grubo usitnjeni piljenjem na kružnoj pili, a zatim fino usitnjeni primjenom laboratorijskog mlina Retsch ZM 200, opremljenog trapeznim sitom otvora oka 1 mm. Prosijavanje s ciljem izdvajanja prikladnih frakcija iverja kore/drva i homogenizacije smjese drvne sirovine izvršena je ručnim sitima, gdje se iverje razdvojilo na više frakcija od kojih je ona dimenzija između 0,2-0,8 mm korištena za daljnju ekstrakciju.

4.2.2 Sušenje drvnog iverja i ekstrakcija destiliranom vodom

Za sušenje pripremljene kore i drva korišten je sušionik Memmert UF 110 plus, a sušenje se odvijalo na 103 ± 2 °C do postizanja konstantne mase. Usitnjena, suha, kora i drvo zatim su korišteni za pripremu vodenih ekstrakata. 25 g pripremljene drvene sirovine odvagnuto je u Erlemmeyerovu tikvicu od 1000 ml, u koju je ulito 500 ml d(H₂O). Tako pripremljena otopina mješala se na elektromagnetskoj mješalici 24 sata, nakon čega je ekstrakt vakuumski filtriran preko Büchnerova lijevka s filter papirom (crna vrpca). Dobiveni filtrat zatim je prebačen u odmjernu tikvicu od 1000 ml, te do oznake nadopunjen s d(H₂O).

4.2.3 Titracija i određivanje suhe tvari vodenih otopina

Titracija je volumetrijski postupak kojim se određuje količina neke otopljene tvari mjerenjem obujma dodanoga reagensa. Otopljena tvar kemijski reagira s otopinom reagensa točno poznate koncentracije sve do završetka reakcije, tj. točke ekvivalencije ili stehiometrijske točke, kada je količina dodanoga reagensa ekvivalentna količini analizirane tvari. Kraj titracije, tzv. točku završetka titracije, čini nagla promjena nekoga svojstva titrirane otopine. Određuje se promjenom boje dodanoga indikatora, ili mjerenjem pH-vrijednosti, viskoznosti, refrakcije, temperature i dr. Reagens ili titrant se priprema kao standardna otopina.

U ovom eksperimentu titracija je izvršena ručno, uz pomoć kalibriranih pipeteta i digitalnog pH metra za praćenje reakcije. U laboratorijsku čašu dodano je 50 mL ekstrakta, te se svakih 1 min dodavala određena količina reagensa (pufera) NaOH tj. H₂SO₄. U slučaju kiselog puferskog kapaciteta titracija se vodila do pH vrijednosti od ≈ 3 , a u slučaju alkalnog puferskog kapaciteta do pH vrijednosti ≈ 8 . Pri titraciji reakcijska smjese konstantno su mješane na elektromagnetskoj mješalici. Reagensi su dodavani ručnim pipetorima Gilson Ultra, a pH vrijednosti isčitane su na digitalnom pH metru (Mettler Toledo Seven Go). Korištenjem digitalnog titratora (Mettler Toledo Easy Plus) određena je točka ekvivalencije tj. količina slobodnih kiselina na 50 mL ekstrakta.

Suha tvar ekstrakta izmjerena je korištenjem digitalnog refraktomentra Atago Pal- α , uz automatsku kompenzaciju temperature i kalibraciju uređaja destiliranom vodom.

4.2.4 Određivanje brzine otvrdnjavanja UF smole

Brzina otvrdnjavanja UF smole određena je metodom vruće vode (glicerola). U staklenu čašu od 1000 ml ulit je glicerol koji je zatim zagrijan do 100 ± 2 °C. U staklenu epruvetu od 30 ml zatim se pomiješalo 5 ml smole i 1 ml pripremljene otopine čistog katalizatora ili katalizatora pripremljenog primjenom vodenih ekstrakata kore i drva jele. Kada je glicerol postigao navedenu temperaturu epruveta s uzorkom učvršćena je na hvataljke, te uronjena u čašu. U trenutku uranjanja epruvete u glicerol uključio se kronometar i istovremeno se staklenim štapićem počeo mješati sadržaj u epruveti. Djelovanjem katalizatora, (ekstrakta) i povišene temperature došlo je do promjene viskoziteta otopine koja u jednom trenutku, više ili manje burno, prelazi iz gel u sol stanje, kada je daljnje mješanje sadržaja onemogućeno. U tom trenutku zaustavljen je kronometar i zapisano je 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. Glicerol je korišten umjesto vode jer ima više vrelište, što je zbog manjeg zagrijavanja olakšalo miješanje štapićem.

4.2.5 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, proizvođača Perkin Elemer, opremljen Intracooler SP rashladnim uređajem. Intracooler je sastavni dio DSC analizatora 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; referentni uzorak tj. prazna posudica nalazi se s druge strane diska. DSC analiza uzoraka u ovom istraživanju odvijala se u atmosferi dušika (N_2) uz protok od 20 ml/min, zagrijavanjem i hlađenjem uzoraka mase oko 3-4 mg, odvagnutog s točnošću od 0,1 mg, u zatvorenoj aluminijskoj posudici. Temperaturni režim sastojao se od tri koraka:

1. Zagrijevanje 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.

4.2.6 Fourierova infracrvena spektrometrija (FT-IR)

Fourierovim infracrvenim spektrometrijskim uređajem proizvođača Shimadzu, tip 8400 S genereniran je spektralni pregled uzoraka ksilema i floema obične jele (*Abies alba* Mill.). Rad uređaja je baziran na mjerenju smanjenja intenziteta elektromagnetskog zračenja uslijed apsorbancije pri prolasku infracrvene svjetlosti kroz ispitivanu tvar. Uslijed apsorbancije svjetlosti na različitim valnim duljinama nastaje tzv. spektralni otisak definiran vrijednostima frekvencija pri kojima ispitivani materijal apsorbira svjetlost i intenzitet apsorpcije. Tako dobiveni spektralni sken, neovisno radi li se o apsorbanciji ili transmitanciji u većini je slučajeva specifičan za određenu vrstu materijala, prema čemu se može identificirati (Španić, 2014).

FT-IR (od engl. Fourier-transform Infrared Spectroscopy) analiza u praškastom stanju provedena je metodom KBr pelete (pastile). Izrada peleta promjera vršena je u PIKE Die Kit cilindru, primjenom 10 t laboratorijske preše. Uzorak je najprije usitnjen analitičkim mlinom proizvođača IKA, model A10 i ručno prosijan preko sita otvora oka 0,125 mm. Iz mase prosijanih čestica uzorka, vaganjem je odmjereno 10 mg uzorka, te stavljeno u keramički mužar. Uzorku u mužaru dodano je 300 mg kalij-bromida (KBr) i smjesa je ručno homogenizirana uporabom prikladnog keramičkog tučka. Za jedan sken, polovina homogenizirane smjese, laboratorijskom špatulom prenesena je u Die Kit cilindar i pod tlakom od 200 Bar, prešana u vremenu od 5 minuta. Po isteku navedenog vremena tlak u preši je otpušten i tvrda, transparentna peleta je mehanički istisnuta iz cilindra. Postavljanjem dobivene pelete u magnetski nosač, umetanjem nosača u FTIR uređaj i pokretanjem računalnog programa IRSolution ver. 1.3 izvršena je analiza. Pri tome su snimljeni skenovi u srednjem infracrvenom području, točnije u rasponu od 400 do 4000 cm^{-1} , što odgovara valnoj duljini od 2,5 do 25 μm . Ukupno su po uzorku napravljena 2 skena, a kasnijom manipulacijom u navedenom računalnom programu izvršene su korekcije u vidu izračuna srednje vrijednosti, uklanjanja utjecaja vlage i CO_2 iz zraka, odnosno zaglađivanja područja niske rezolucije (šumovi).

4.2.7 Određivanje aktivacijske energije primjenom KAS modela

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) model je izokonverijski model kinetike otvrdnjavanja, koji se zasniva na pretpostavci da brzina reakcije otvrdnjavanja pri zadanom stupnju reakcije ovisi isključivo o temperaturi otvrdnjavanja, ali ne i o temperaturi zagrijavanja. Stupanj reakcije umrežavanja adheziva može se izračunati iz rezultata DSC mjerenja kao proporcionalna vrijednost entalpijama egzotermnih reakcija u zadanom temperaturnom opsegu. Kod KAS modela funkcije stupnja konverzije ($f(\alpha)$ ili $g(\alpha)$) nisu neophodne.

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

Ukoliko je Kissingerova pretpostavka ispravna, ovisnost $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ prema $\frac{1}{T}$ trebala bi biti linearna, pri čemu se energija aktivacije (Ea) dobija iz nagiba krivulje $\left(\frac{-Ea}{R}\right)$. Upravo je na ovom načelu, izračunata aktivacijska energija, a dodatno je proračunat i stupanj konverzije ovisno o temperaturi i brzini zagrijavanja uzoraka.

4.3 Mjerna oprema

Usitnjavanje drvnog iverja odrađeno je mlinom Retsch ZM 200 (sl. 6), a prosijavanje pripremljene, usitnjene kore i drva primjenom ručnih sita (sl. 7).



Slika 6. Mlin Retsch ZM 200



Slika 7. Ručna sita

Za sušenje drva i kore korišten je laboratorijski sušionik Memmert UF 110 plus (sl. 8), radnog volumena od 108 l opremljenog Pt100 sondama za kontrolu temperature i uz mogućnošću podešavanja temperature od 20-300 °C (korak 0,1 °C).



Slika 8. Laboratorijski sušionik Memmert UF 110 plus
(Izvor: Katalog opreme ŠF, 2015)

Za mjerene mase korištene su laboratorijska vaga Sartorius TE 612-L, za precizno vaganje krutih medija s točnošću od 0,01 g, odnosno vaga KERN, ABT 220-4M, za vaganje s točnošću od 0,1 mg (sl. 9).



Slika 9. Laboratorijske vage
(Izvor: Katalog opreme ŠF, 2015)

Smjese usitnjene kore i drva pri ekstrakciji, kao i ekstrakti prilikom titracije miješani su na elektromagnetskoj mješalici IKA C-MAG HS 7 (sl. 10).



Slika 10. Elektromagnetska mješalica IKA C-MAG HS 7
(Izvor: Katalog opreme ŠF, 2015)

4. MATERIJALI I METODE

Pri ručnoj titraciji dodavanje reagensa vršilo se ručnim digitalnim propipetorima Gilson Ultra (sl. 11) u intervalima od 1 minute, kao i dodavanje uzorka za DSC analizu; pH vrijednosti su očitane sa digitalnog prijenosnog pH metra Mettler Toledo Seven GO (sl. 12).



Slika 11. Manualni pipetori
(Izvor: Katalog opreme ŠF, 2015)



Slika 12. Digitalni pH metar
(Izvor: Katalog opreme ŠF, 2015)

Za određivanje ekvivalentne točke korišten je Mettler Toledo, Easy Pro titrator (sl. 13); a udio suhe tvari u ekstraktu određen je pomoću prijenosnog refraktometra ATAGO Pal- α (sl. 14).



Slika 13. Digitalni titrator
(Izvor: Katalog opreme ŠF, 2015)



Slika 14. Refraktometar Pal- α
(Izvor: Katalog opreme ŠF, 2015)

Za analitičku metodu određivanja karakterističnih temperatura procesa i toplinskih tokova (vezanih uz fazne promjene) vezano uz otvrdnjavanje UF smole, a ovisno o vremenu i temperaturi korišten je diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 6000, proizvođača Perkin Elmer, opremljen prikladnim Intracooler uređajem (sl. 15).



Slika 15. Diferencijalno pretražni kalorimetar (DSC)
(Izvor: Katalog opreme ŠF, 2015)

Za pripremu što homogenijeg uzorka za DSC analizu, korištena je laboratorijska mješalica VORTEX 4 digital IKA (sl. 16).



Slika 16. Laboratorijski vortex
(Izvor: Katalog opreme ŠF, 2015)

Spektralni pregled uzoraka generiran je infracrvenim spektrometrijskim (FT-IR) uređajem proizvođača Shimadzu, tip 8400 S, na osnovi položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpca infracrvenog spektra. Uređaj ima optički sustav s jednom zrakom i nepomični KBr razdvajač snopa (sl. 17).



Slika 17. Infracrveni spektrometar (FT-IR)
(Izvor: Katalog opreme ŠF, 2015)

4. MATERIJALI I METODE

Za pripremu uzoraka za FTIR analizu tj. za mljevenje uzoraka korišten je analitički mlin proizvođača IKA, model A10, korisnog volumena komore od 50 ml; s fiksnim brojem okretaja od 20000 min^{-1} (sl. 18). Izrada peleta promjera 13 mm vršena je u PIKE Die Kit cilindru, primjenom 10 t laboratorijske preše (sl. 19).



Slika 18. Analitički mlin IKA A10
(Izvor: Katalog opreme ŠF, 2015)



Slika 19. PIKE Die Kit cilindar i 10 t preša
(Izvor: Katalog opreme ŠF, 2015)

5. REZULTATI S RASPRAVOM

5.1 Rezultati karakterizacije vodenih ekstrakata kore i drva

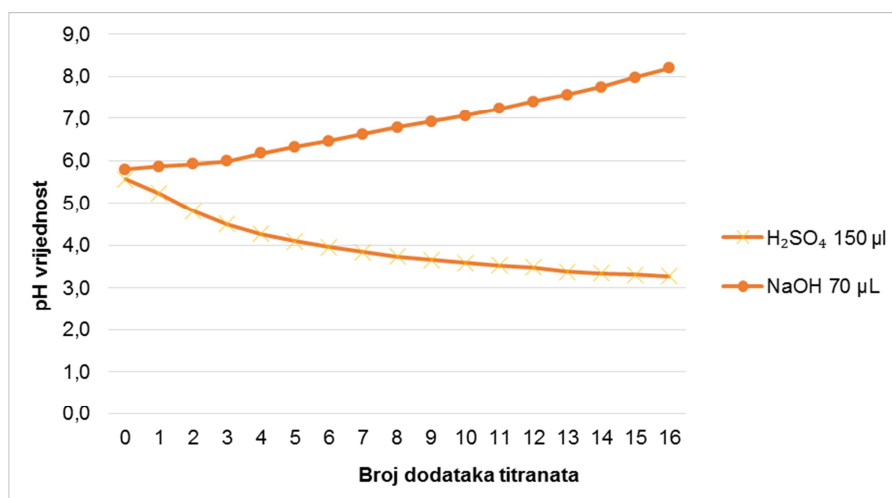
U tablici 6 prikazani su rezultati pH vrijednosti i puferskih kapaciteta kore (floema) i drva (ksilema) jele. Kora ima nižu pH vrijednost, ali veći kiseli i bazni puferski kapacitet nego drvo, što se može povezati s većom količinom ekstrahiranih sastojaka (veći sadržaj suhe tvari ekstrakta) i očekivano vrlo heterogenim sastavom ekstrakta (Xing i sur., 2004). Sadržaj suhe tvari ekstrakta kore, također je nešto viši nego kod drva. Ukupan sadržaj kiselina drva i kore približno je isti.

Tablica 6. pH vrijednost, sadržaj suhe tvari ekstrakata, sadržaj kiselina te puferski kapaciteti kore i drva jele

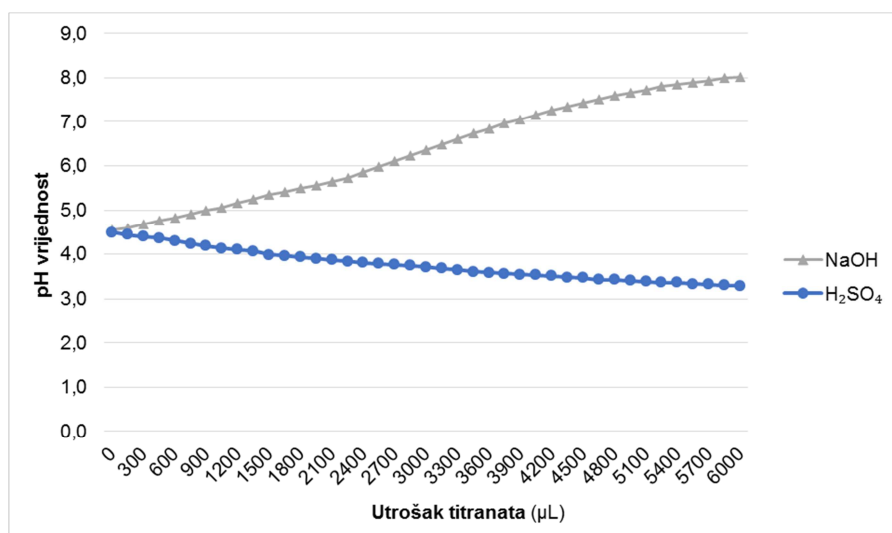
Uzorak	pH vrijednost	Sadržaj suhe tvari ekstrakta (mmol/l)	Kiseli puferski kapacitet (mmol/l)	Bazni puferski kapacitet (mmol/l)	Apsolutni puferski kapacitet (mmol/l)	Relativni puferski kapacitet	Ukupan sadržaj kiselina (mekv)
Jela ksilem	5,69	0,1	1,80	0,48	1,32	3,75	0,075
Jela floem	4,52	0,2	6,50	1,73	4,77	3,76	0,079

Poznato je da su niža pH vrijednost i viši bazni puferski kapacitet povoljniji za pravilno otvrdnjavanje UF smole, budući da ovaj tip smole otvrdnjava upravo u kiselom okruženju (Gao i sur., 2007). Stoga se može zaključiti kako slobodne kiselina iz kore jele, imaju značajno veći efekt na sam proces polimerizacije smole, negoli je to onaj drva (ksilema). Potonje navedena tvrdnja, dosta je zanimljiva budući da otvara potencijalnu mogućnost šire primjene kore za proizvodnju ploča iverica. Naime, kora se u današnjim tehnološkim procesima proizvodnje ploča iverica, u pravilu i u najvećoj mjeri izbjegava, budući da prisustvo kore nepovoljno djeluje na fizikalno-mehanička svojstva ploča. No, u slučaju izolacijskih ploča iverica, čija uporabna svojstva izuzev izolacijske (toplinske) funkcije ne moraju biti visoka, kora bi u budućnosti mogla postati glavni izvor sirovine. Podaci navedeni u tablici 6, to svakako potvrđuju i sugeriraju na mogućnost skraćivanja vremena prešanja ploča i time na povećanje efikasnosti proizvodnje i smanjenje troškova. Titracijske krivulje prikazane na slikama 20 i 21, potvrđuju podatke iz tablice 6, i iz istih se može vidjeti značajna razlika kiselih i baznih kapaciteta kore i drva, što je i očekivano, budući da su i pH vrijednosti njihovih vodenih ekstrakata prilično različiti. Međutim, kiseli

puferski kapacitet kore 3,61 je puta veći od onoga dobivenog za drvo, što je vjerojatna posljedica različitih kemijskih sastava ekstrakta.



Slika 20. Titracijske krivulje vodenih ekstrakata drva jele

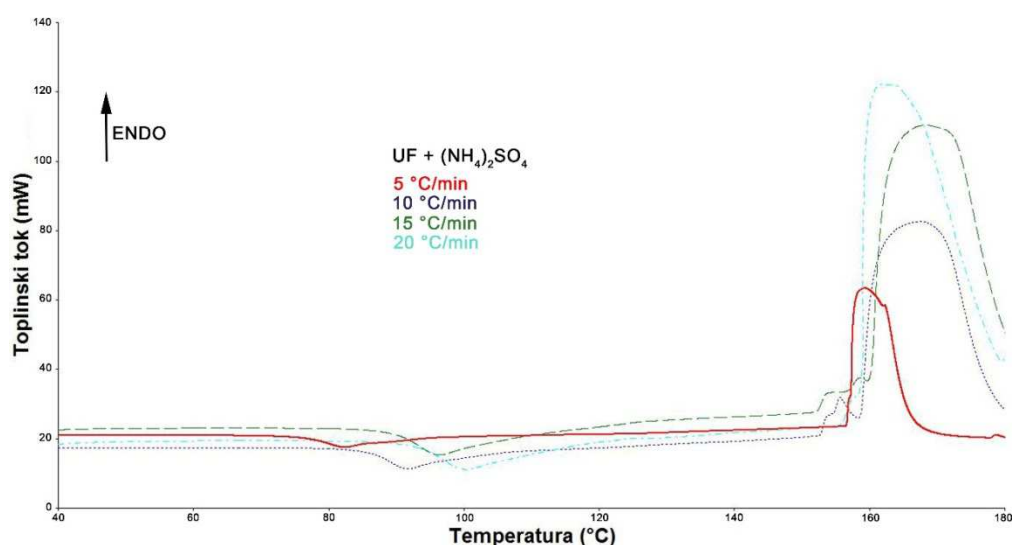


Slika 21. Titracijske krivulje vodenih ekstrakata kore jele

Ako se pogledaju podaci o brzini otvrdnjavanja UF smole ovisno o vrsti primijenjenog katalizatora, vidljiva je tendencija ubrzanja procesa dodatkom vodenih ekstrakata drva i kore jele. Konkretno, vrijednosti se mijenjaju s 157 s u slučaju vodene otopine amonijeva sulfata, preko 155 s (katalizator pripremljen uz dodatak ekstrakta drva) na 145 s u slučaju katalizatora pripremljenog uz dodatak ekstrakta kore. Ovakva promjena vrijednosti vremena otvrdnjavanja smole, dodatno ukazuje na značaj prisustva kore u smjesi iverja za proizvodnju ploča iverica, i na njen utjecaj na proces umrežavanja smole.

5.2 Rezultati određivanja utjecaja brzine zagrijavanja na kinetiku otvrdnjavanja UF smole

Na slici 22 prikazane su krivulje zagrijavanja smjesa UF smole i čistog katalizatora (20 % vodena otopina amonijeva sulfata) iz kojih je jasno vidljiva promjena temperature početka (T_0) i vršne (T_p) temperature procesa otvrdnjavanja smole, ovisno o brzini zagrijavanja sustava. Ova slika dana je kao primjer tipičnog grafa generiranog DSC analizom, a budući da je tendencija promjene vrijednosti identična i u preostala dva slučaja (katalizator + ekstrakt kore/drva), preostala dva seta krivulja nisu prikazana u ovom radu.



Slika 22. Primjer DSC termograma otvrdnjavanja smjese UF smola + amonijev sulfat pri različitim temperaturama zagrijavanja

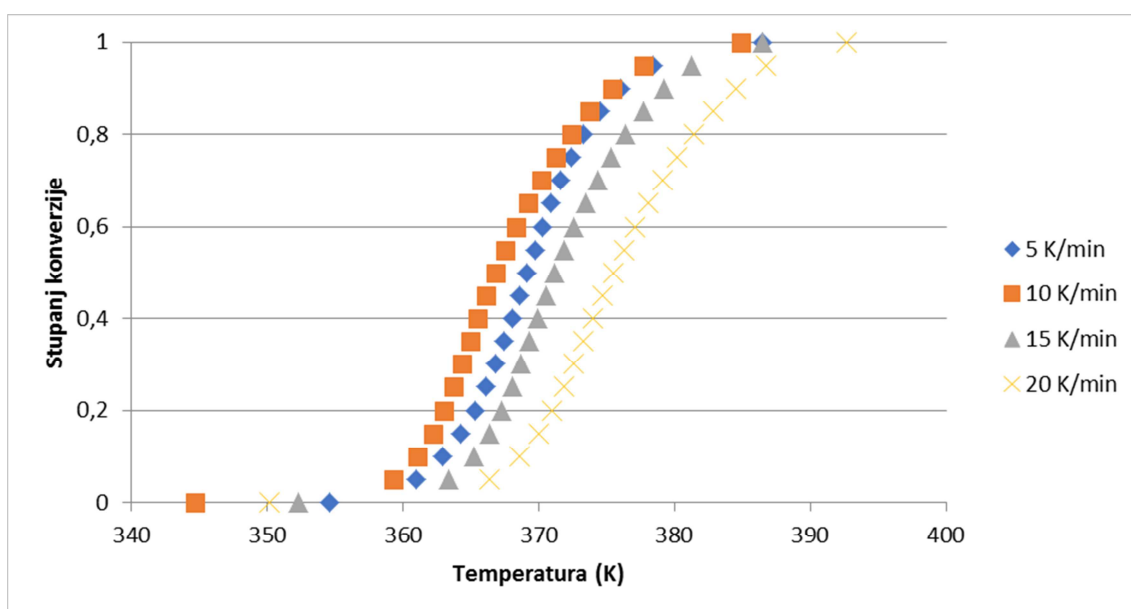
Tablica 7. Podaci dobiveni DSC analizom uz varijabilno vrijeme zagrijavanja uzoraka

Oznaka uzorka	Brzina zagrijavanja, β (°C/min)	¹ 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+drvo	5	78,89	90,83	24,8700
	10	86,12	99,69	26,9000
	15	95,63	106,22	17,9700
UF+AS+kora	5	85,40	92,71	41,9595
	10	93,08	101,33	36,1073
	15	100,60	108,87	92,9699
	20	103,05	112,55	40,5731

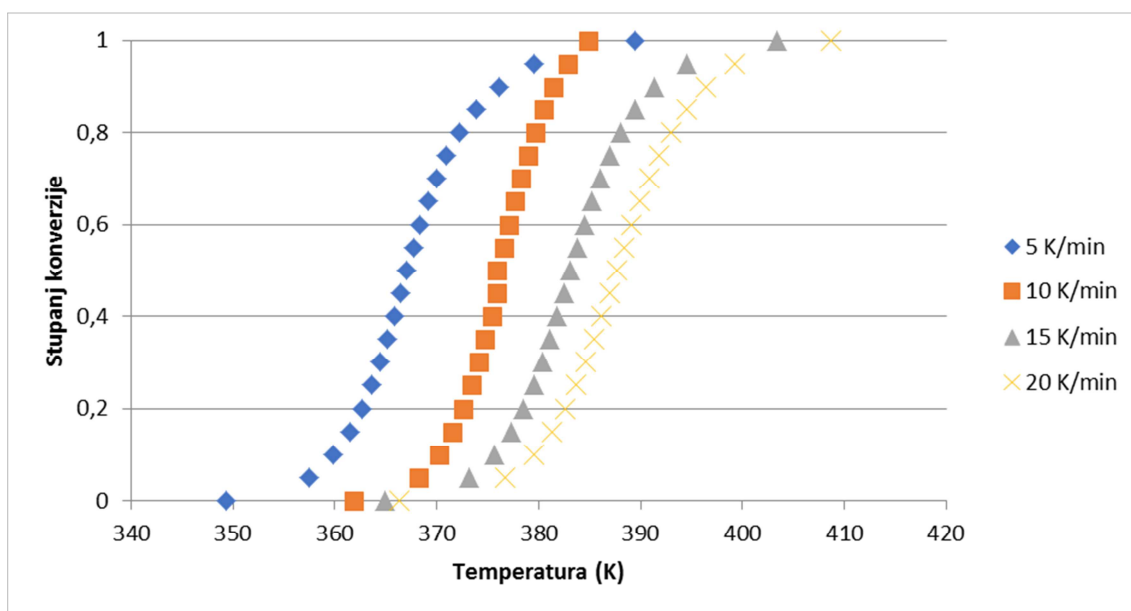
¹Početna temperatura, T_0 (°C) - temperatura u početku polimerizacije smole

U tablici 7, navedeni su zbirni podaci određivanja utjecaja brzine zagrijavanja na kinetiku otvrdnjavanja UF smole, za sva tri promatrana slučaja. Dobiveni podaci (sl. 23 i tabl. 7) pokazuju da su se početna (T_0) i vršna temperatura (T_p) mijenjale ovisno o brzini zagrijavanja, točnije rasle su s povećanjem brzine zagrijavanja za sve uzorke. Primjena katalizatora pripremljenog uz dodatak ekstrakta drva i kore jele evidentno je rezultiralo porastom početne i vršne temperature pri svim brzinama zagrijavanja u odnosu na čisti amonijev sulfat i UF smolu. Dodatkom ekstrakta kore dobivene su najveće vrijednosti za sve temperature i pri svim brzinama zagrijavanja u odnosu na dodatak ekstrakta drva. Time se dodatno potvrđuje izniman utjecaj kore na proces polimerizacije UF smole, u procesu proizvodnje ploča iverica.

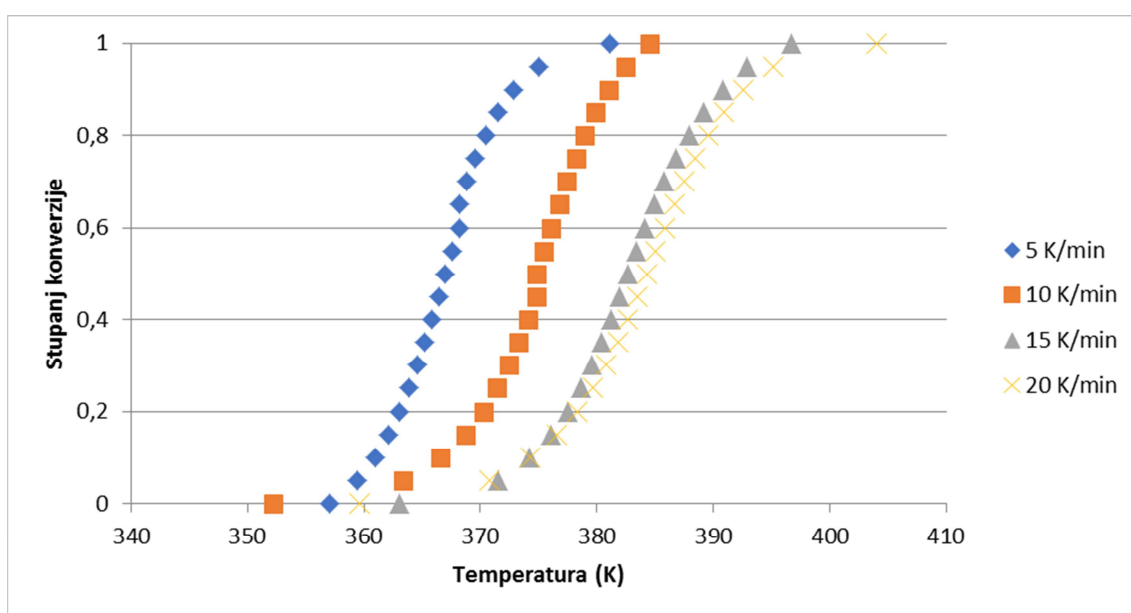
Na slikama 23, 24 i 25 prikazane su prividne krivulje stupnja konverzije smjesa smole i katalizatora (AS+UF, AS+UF+drvo i AS+UF+kora) u odnosu na temperaturu zagrijavanja, gdje svaka krivulja predstavlja različitu temperaturu zagrijavanja. Prema očekivanju, vidljivo je da brzina zagrijavanja ima značajan utjecaj na stupanj konverzije, te da egzotermni maksimumi imaju nižu temperaturu pri nižim temperaturama zagrijavanja. Kod čistog amonijevog sulfata i UF smole (AS+UF) najmanja vrijednost egzoternog maksimuma je pri temperaturi zagrijavanja od 10 K/min, dok je najveća kod temperature zagrijavanja od 20 K/min (sl. 23).



Slika 23. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i vodene otopine amonijevog sulfata



Slika 24. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i otopine amonijevog sulfata pripravljene primjenom ekstrakta drva

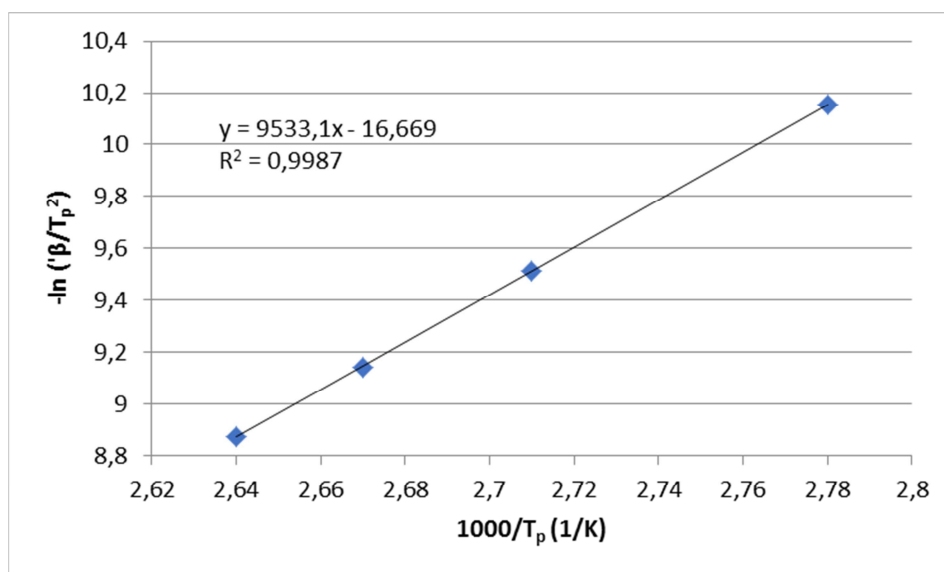


Slika 25. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i otopine amonijevog sulfata pripravljene primjenom ekstrakta kore

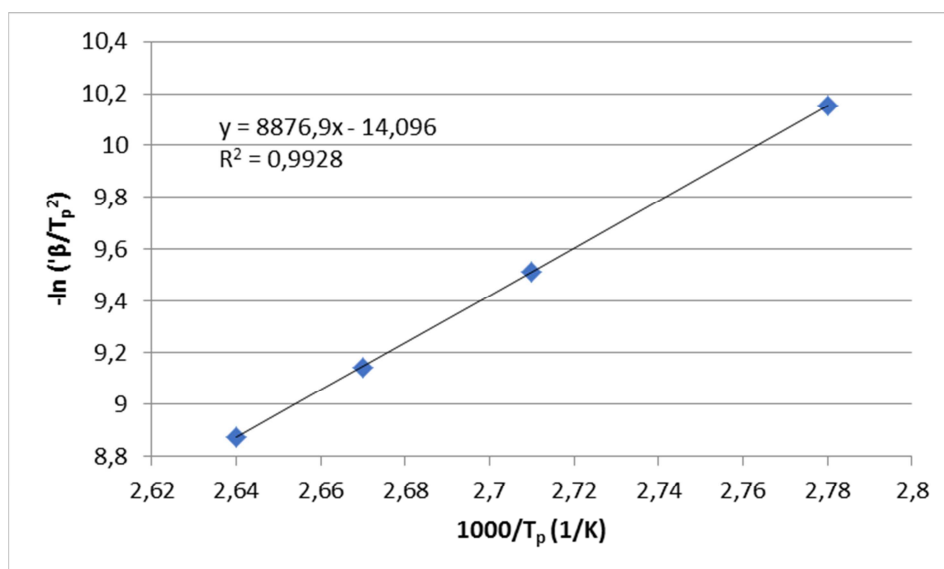
Dodatkom ekstrakta slobodnih kiselina iz drva amonijevom sulfatu i UF smoli (sl. 24 i 25) povećane su temperature egzotermnih maksimuma. Unatoč povećanju njihove temperature trend ostaje jednak te je i dalje najmanja vrijednost egzoternog maksimuma pri temperaturi zagrijavanja od 10 K/min, a najveća pri 20 K/min. Kod dodatka ekstrakta slobodnih kiselina iz kore amonijevom sulfatu i UF smoli, vidimo najmanju temperaturu egzotermnih maksimuma pri temperaturama zagrijavanja od 5 i 10 K/min.

5. REZULTATI S RASPRAVOM

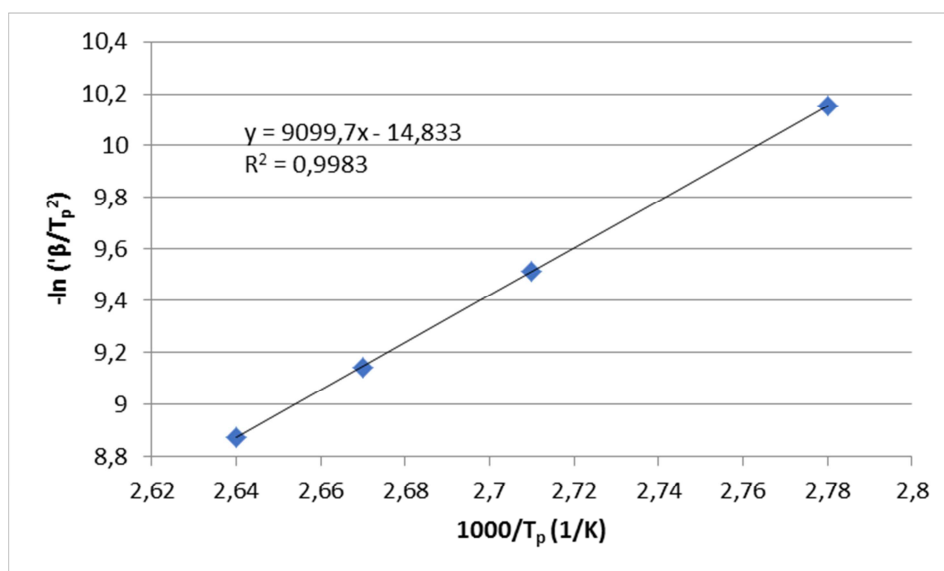
Aktivacijska energija (E_a) može se koristiti kao svojevrsna referenca u procjeni procesa otvrdnjavanja UF smola (Zhang i sur., 2013), usprkos činjenici da je ona samo jedan od pokazatelja procesa otvrdnjavanja i nikako ne daje kompletnu informaciju o samom procesu. S ciljem proračuna aktivacijske energije napravljene su krivulje odnosa $-\ln(\beta/T_p^2)$ i $1000/T_p$ prikazane na slikama 26-28, a aktivacijska energija izračunata je iz nagiba krivulje (tabl. 8).



Slika 26. Odnos $\ln(\beta/T_p^2)$ i recipročne vrijednosti vršne temperature (T_p) smjese UF smole i vodene otopine amonijevog sulfata



Slika 27. Odnos $\ln(\beta/T_p^2)$ i recipročne vrijednosti vršne temperature (T_p) smjese UF smole i otopine amonijevog sulfata pripravljene primjenom ekstrakta drva



Slika 28. Odnos $\ln(\beta/T_p^2)$ i recipročne vrijednosti vršne temperature (T_p) smjese UF smole i otopine amonijevog sulfata pripravljene primjenom ekstrakta kore

Tablica 8. Rezultati određivanja kinetike procesa otvrdnjavanja UF smole dobiveni primjenom KAS modela

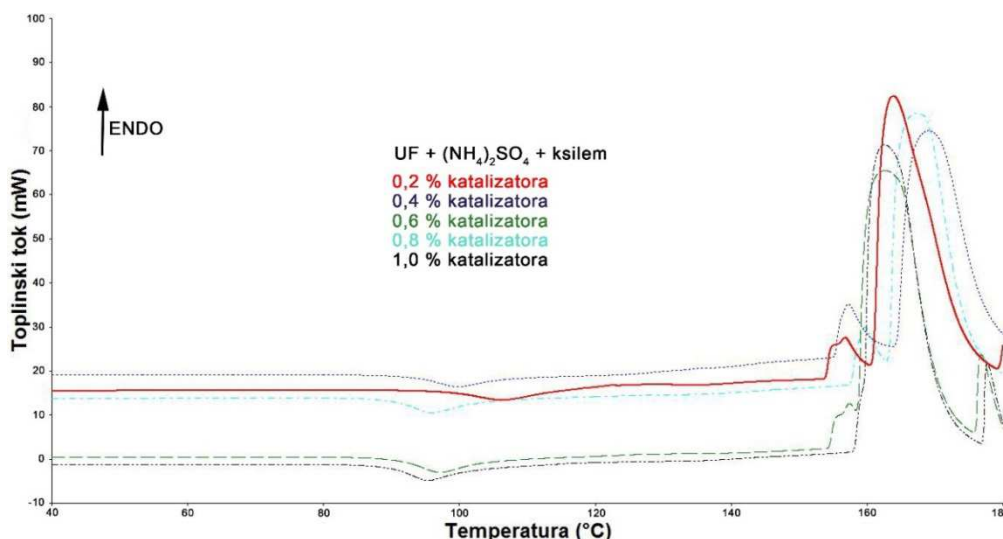
Oznaka uzorka	Vršna temperatura, T_p (K)				Aktivacijska energija, E_a (kJ/mol)	R^2
	5 K/min	10 K/min	15 K/min	20 K/min		
UF+AS	82,30	91,61	96,47	100,23	79,25	0,9987
UF+AS+drvo	90,83	99,69	106,22	110,33	75,65	0,9933
UF+AS+kora	92,71	101,33	108,87	112,55	73,80	0,9982

Iz podataka navedenih u tablici 8 može se zaključiti da dodatka vodenih ekstrakata sustavu katalizator-smola uzrokuje promjene aktivacijske energije. Točnije, vidljivo je da je E_a u slučaju korištenja klasičnog katalizatora pripremljenog otapanjem amonijeva sulfata u destiliranoj vodi najveća i iznosi 79,25 kJ/mol. Dodatkom vodenih ekstrakata drva i kore aktivacijska energija se smanjuje, pa tako ona u slučaju ekstrakta drva iznosi 75,65 kJ/mol odnosno 73,80 kJ/mol u slučaju vodenog ekstrakta kore. Stoga se može zaključiti da dodatak vodenih ekstrakata relativno malo utječe na proces otvrdnjavanja UF smole, usprkos vrlo visokim vrijednostima koeficijenta korelacije (R^2), a što je u skladu s rezultatima autora Popović (2012). Međutim, promatrajući ove rezultate kroz fokus realne industrijske proizvodnje ploča iverica, koja teži skraćanju procesa prešanja i/ili smanjenju energetskog inputa u fazi prešanja, ovisno o sekcijama kontinuiranih preša, dobiveni rezultati poprimaju drugačiji značaj. Naime, oni sugeriraju na mogućnost zahvata u smislu promjene strukture drvene sirovine (veći dodatak kore, ciljanih vrsta drva) i

promjene temperaturnih režima prešanja u pojedinim zonama preša (optimiranje temperature i brzine prolaza tepiha oblijepljenog iverja kroz prešu).

5.3 Rezultati određivanja utjecaja dodatka katalizatora na kinetiku otvrdnjavanja UF smole

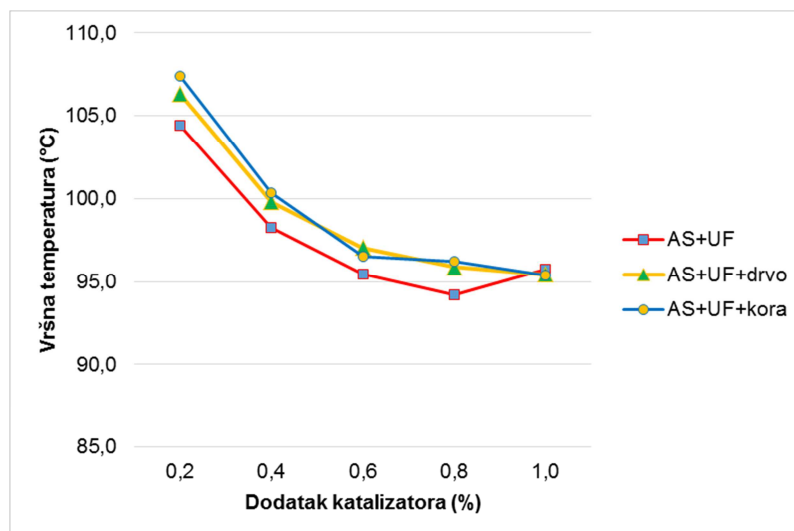
Na slici 29 prikazane su krivulje zagrijavanja smjesa UF smole i katalizatora pripremljenog otapanje amonijeva sulfata u ekstraktu drva jele, pri konstantnoj brzini zagrijavanja od 10 K/min i uz varijabilan dodatak otopine katalizatora. Kao i u prethodnom poglavlju ova je slika dana kao primjer tipičnog grafa generiranog DSC analizom, a budući da su promjene vrijednosti temperatura procesa identična i u preostala dva slučaja, te krivulje nisu prikazane u ovom radu.



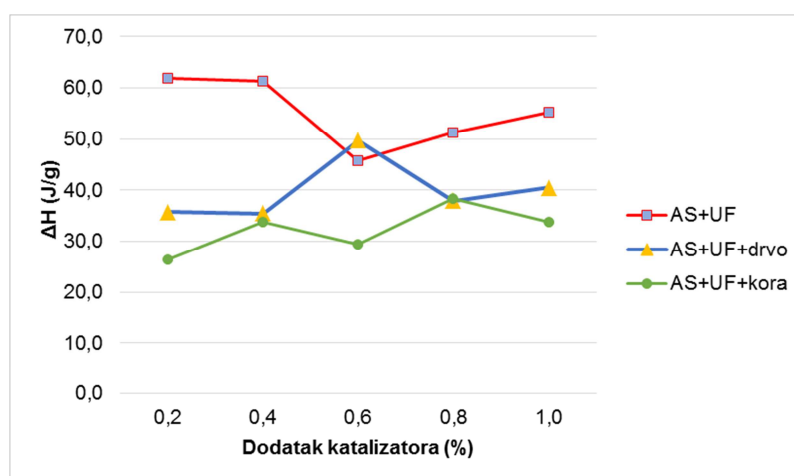
Slika 29. Primjer DSC termograma otvrdnjavanja smjesa UF smola + amonijev sulfat + vodeni ekstrakt drva jele uz različit dodatak katalizatora i konstantnu brzinu zagrijavanja od 10 K/min

Iz slike 29 vidljiv je pad vrijednosti vršne temperature procesa otvrdnjavanja UF smole s porastom dodatka otopine katalizatora. Taj je pad gotovo linearan do 0,6 % dodatka katalizatora u sva tri promatrana slučaja (sl. 30). Pad je i dalje gotovo linearan u slučaju klasičnog katalizatora, dok se isti usporava u slučaju katalizatora pripremljenih iz vodenih ekstrakata drva i kore jele. No svakako je vrlo zanimljiv dodatak katalizatora od 1 %, budući da je u tom slučaju dosta velika razila između tri korištena katalizatora. U slučaju klasičnog katalizatora vidljiv je porast vrijednosti, dok kod preostala dva katalizatora vršna temperatura i dalje pada. Stoga se može zaključiti da sinergijski učinak amonijeva sulfata i vodenog ekstrakta drva i kore slabi

povećanjem dodatka smjese katalizatora iznad 0,6 %. Vjerojatno je to posljedica stvaranja uvjeta gdje je većina reaktivnih grupa smole aktivirana već pri nižim postotnim dodacima otopine katalizatora.



Slika 30. Odnos dodatka katalizatora i vršne temperature otvrdnjavanja pri brzini zagrijavanja 10 K/min

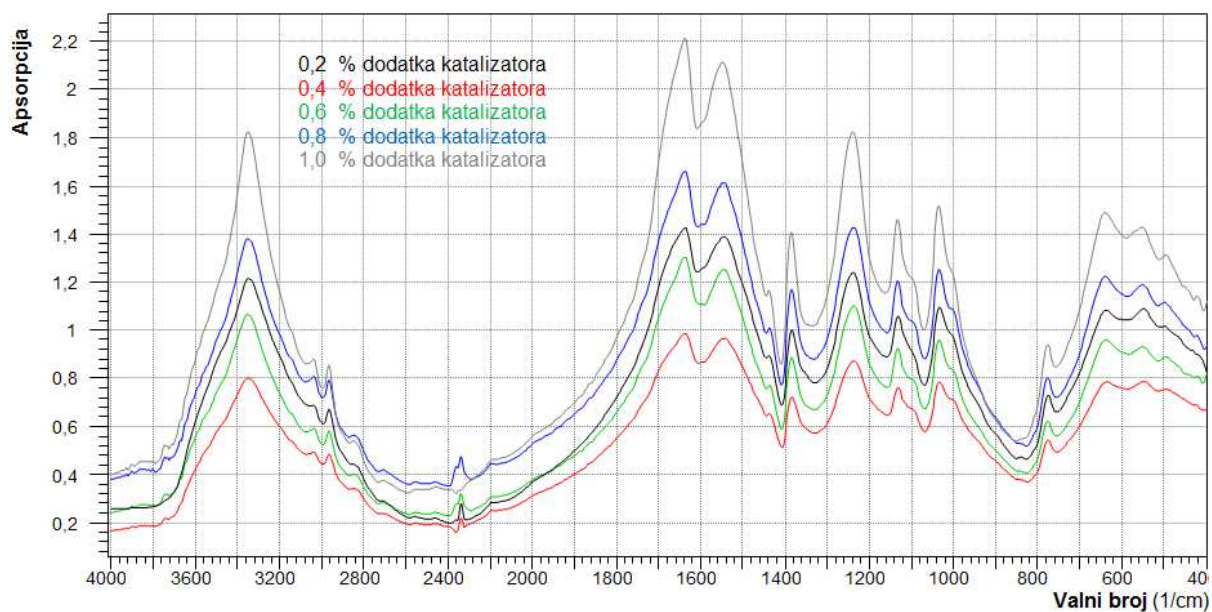


Slika 31. Odnos dodatka katalizatora i reakcijske entalpije otvrdnjavanja pri brzini zagrijavanja 10 K/min

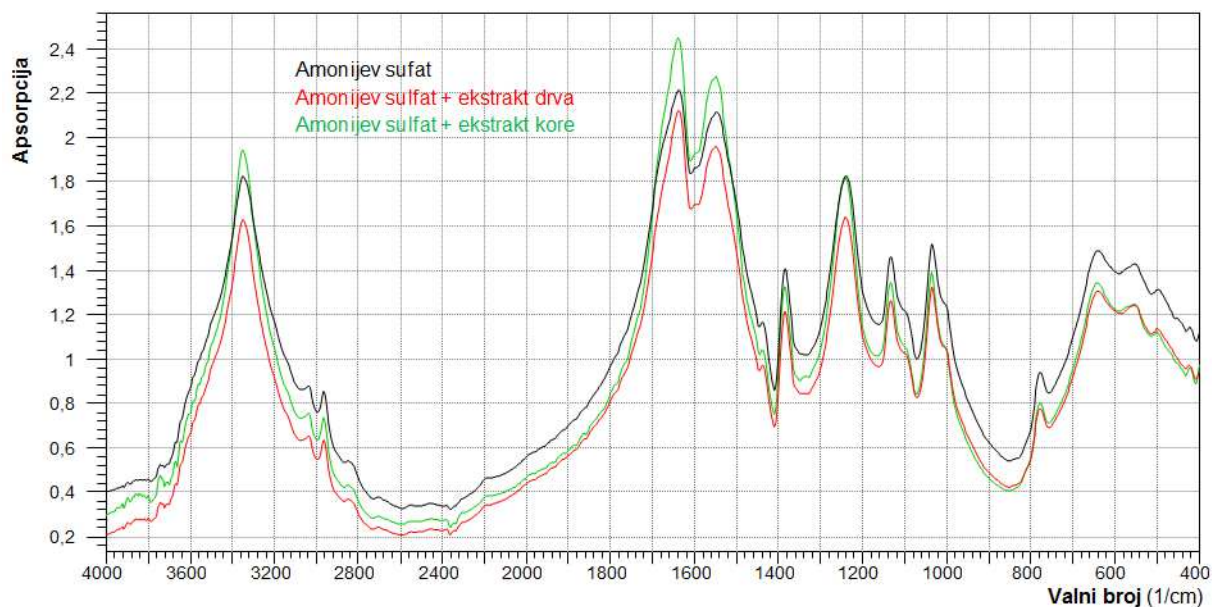
Na slici 31, prikazan je odnos reakcijske entalpije (ΔH) i dodatka otopina katalizatora (čisti amonijev sulfat i smjese amonijeva sulfata i ekstrakta drva/kore) u UF smolu. Iz krivulja je vidljivo da pad/rast reakcijske entalpije nisu linearno ovisno o dodatku katalizatora neovisno o njegovom sastavu. No, kao i u prethodnom slučaju, vidljiv je značaj granice dodatka katalizatora od 0,6 %, gdje su promjene reakcijske entalpije nagle u slučaju otopine čistog amonijeva sulfata i otopine amonijeva sulfata pripremljenog primjenom ekstrakta drva jele. Pritom je najmanji pad/skok vrijednosti zamijećen u sklučaju katalizatora pripremljenog primjenom vodenog ekstrakta kore.

5.4 Rezultati spektrometrijske analize otvrdnutih smola

Na slikama 32, 33 prikazani su FT-IR spektri UF smole otvrdnute dodatkom triju različitih smjesa katalizatora. Točnije, na slici 32 prikazani su spektri smole otvrdnute primjenom čiste vodene otopine amonijeva sulfata, uz dodatak katalizatora od 0,2 - 1 % u odnosu na suhu tvar smole. S obzirom da su FT-IR spektri u preostala dva slučaja gotovo identični, oni nisu prikazani u ovom radu. Na slici 33 prikazani su FT-IR spektri smole otvrdnute s tri tipa katalizatora, uz dodatak od 1 %.



Slika 32. FT-IR spektri UF smole otvrdnute uz varijabilni dodatak vodene otopine amonijeva sulfata



Slika 33. FT-IR spektri UF smole otvrdnute primjenom 1 % dodatka tri različita tipa katalizatora

Rezultati prikazani na slikama 32 i 33, mogu se protumačiti praćenjem intenziteta i pozicija nekoliko karakterističnih pikova. Točnije, to su pikovi pri 3346 cm^{-1} povezan uz formaciju i rastezanje NH veza u primarnim alifatskim aminima smole, pik pri 2968 cm^{-1} povezan uz $-\text{O}-\text{CH}_3$ u alifatskim aminima, onaj pri 1646 cm^{-1} povezan uz rastezanje C=O veza u primarnim amidima (urea), pik pri 1547 cm^{-1} povezan uz C-N rastezanje u sekundarnim aminima, pik pri 1384 cm^{-1} povezan uz C-H mod u metilenu i metilnim skupinama, pik pri 1240 cm^{-1} povezan uz rastezanje C-N i N-H veza u tercijarnim amidima, pik pri 1138 cm^{-1} povezan uz C-O rastezanje alifatskog estera, pik pri 1037 cm^{-1} povezan uz redukcije C-O-C veza u formiranim eterskim mostovima ili C-N (NCN) rastezanje u metilenskim vezama (NCH_2N), odnosno pik pri 777 cm^{-1} povezan uz C=O deformacije NCON skeleta (Myers, 1981; Jada, 1988; Zhang i sur., 2013; Osemeahon i Barminas, 2007; Šmidriaková i Lourová, 2011).

S obzirom na to da u FT-IR spektrima za sve promatrane slučajeve, na potonje navedenim pozicijama pikova i valnim brojevima nema značajnijih promjena, osim malih razlika intenziteta povezanih uz individualno pripremljene uzorke (mala odstupanja odvaga), može se zaključiti da prilikom otvrdnjavanja UF smola korištenjem katalizatora pripremljenih iz vodenih ekstrakta drva i kore jele, kemijska struktura umrežene smole nije značajnije promijenjena. Stoga se može pretpostaviti da smole otvrdnute uz sinergijsko djelovanje katalizatora i ekstrakata slobodnih kiselina iz drva i kore imaju i ista fizikalno-morfološka svojstva kao one otvrdnute primjenom klasičnog katalizatora. Posljedično to bi značilo da se djelovanjem slobodnih kiselina iz drva/kore prilikom prešanja postižu dobra adhezijsko-kohezijska svojstva ljepila i posljedično dobra uporabna svojstva ploča iverica.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata ispitivanja moguće je donijeti sljedeće zaključke:

- Apsolutni puferski kapacitet kore znatno je niži nego onaj drva jele, a pritom je relativni puferski kapacitet približno jednak. Ukupni sadržaj kiselina u kori i drva također je približno jednak te kora također ima nešto nižu pH vrijednost nego drvo jele.
- Povećanje brzine zagrijavanja sustava smola-katalizator rezultira nižim vrijednostima temperature egzotermnih maksimuma kod svih ispitanih uzoraka. Dodatak ekstrakta slobodnih kiselina iz drva i kore u sustav katalizatora rezultira povećanjem temperature egzotermnih maksimuma i povećanjem početne temperature reakcije otvrdnjavanja. Te vrijednosti su nešto veće u slučaju smole otvrdnute katalizatorom pripremljenim uz dodatak vodenih ekstrakta kore.
- Prisustvo ekstrakta kore i drva jele u smjesi katalizatora smanjuje vrijednosti aktivacijske energije (E_a). Pritom je najmanja vrijednost aktivacijske energije zabilježene kod UF smole otvrdnute uz prisustvo ekstrakata kore.
- Povećanje dodatka katalizatora do 1 % rezultira padom vršnih temperatura procesa otvrdnjavanja kod svih ispitanih slučajeva. Povećanje udjela katalizatora također utječe na reakcijsku entalpiju (ΔH) gdje je kritičnim dodatkom označen onaj od 0,6 % kod kojeg je zabilježena nagla promjena entalpije u svim ispitanim slučajevima.
- FT-IR spektri otvrdnutih smola gotovo su identični što daje pravo zaključiti da je učinak vodenih ekstrakata na strukturu otvrdnute smole gotovo zanemariv. Ipak njihovo prisustvo ubrzava proces otvrdnjavanja smole, što je pozitivan efekt o kojem bi proizvođači ploča iverica trebali voditi računa.

7. ZAHVALE

Zahvaljujemo se našem mentoru, koji je pomogao realizaciju ovoga rada, doc. dr. sc. Nikoli Španiću, na posvećenom vremenu, stručnim savjetima i pristupu potrebnoj literaturi.

Posebno se zahvaljujemo tvrtki Kronospan CRO d.o.o. na ustupljenoj sirovini potrebnoj za provedbu ovoga rada.

Veliko hvala našim roditeljima, što su nam omogućili školovanje, poticali nas na rad te vjerovali u naš uspjeh.

8. POPIS LITERATURE

1. Albritton, R. O., Short, P. H. (1979): Effects of extractives from pressure-refined hardwood fiber on the gel time of urea-formaldehyde resin. *Forest Products Journal*, 29(2):40–41.
2. Elias, R., Irle, M. A. (1996): The acidity of stored sitka spruce chips. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 54: 65–68.
3. 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.
4. Jada, S. S. (1988): The structure of urea-formaldehyde resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 35(6): 1573–1592.
5. Jambrečković, V., 2004: *Drvene ploče i emisija formaldehida*. Šumarski fakultet, Zagreb, 1-250.
6. Johns, W. E., Niazi, K. A. (1980): Effect of pH and buffering capacity of wood on the gelation time of urea-formaldehyde resin. *Wood and Fiber Science*, 12: 255-263.
7. Kim S., Kim, H. J., Kim, H. S., Lee, Y. K., Yang, H. S. (2006): Thermal analysis study of viscoelastic properties and activation energy of melamine-modified urea-formaldehyde resins. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20(8): 803-816.
8. Lee, Y. K., Kim, H. J. (2013): Relationship between curing activation energy and free formaldehyde content in urea-formaldehyde resins. *Journal of adhesion science and technology*, 27(5-6): 598-609.
9. 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.
10. Myers, G. E. (1981): Investigation of urea-formaldehyde polymer cure by infrared. *Journal of Applied Polymer Science*, 26(3): 747–763.
11. Osemeahon, S. A., Barminas, J. T., (2007): Study of some physical properties of urea formaldehyde and urea proparaldehyde copolymer composite for emulsion paint formulation. *International Journal of Physical Sciences*, 2 (7): 169-177.

12. Park, B. D., Kang, E. C., Park, J. Y. (2006): Effects of formaldehyde to urea molar ration on thermal curing behavior of urea-formaldehyde resin and properties of particleboard. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(3): 1787-1792.
13. Pizzi, A., Lipschitz, L., Valenzuela, J. (1994): Theory and practice of the preparation of low formaldehyde emission UF adhesive. *Holzforschung* 48(3): 254-261.
14. Pizzi, A., panamgama, L. A. (1995): Diffusion hindrance vs. Wood induces catalytic activation od MUF adhesive ploycondensation. *Journal of Applied Polymer Science*, 58(1): 109-115.
15. 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.
16. Popović, M., Budinski-Simendić, J., Jovičić, M., Mursics, J., Điporović-Momčilović, M., Pavličević, J., Ristić, I. (2011): Curing kinetics of two commercial urea-formaldehyde adhesives studied by isoconversional method. *Hemijaska industrija*, 65(6): 717–726.
17. Roffael, E., Dix, B., Khoo, K. C., Ong, C. L., Lee, T. W. (1992): Medium density fiberboard (MDF) from young poplar (*Populus trichocarpa*) of different properties. *Holzforschung*, 46(2): 163–170.
18. Slay, J. R., Short, P. H., Wright, D.C. (1980): Catalytic effect of extractives from pressure-refined hardwood fiber on the gel time of urea-formaldehyde resin. *Forest Products Journal*, 30(3): 22–23.
19. Subramanian, R., Somasekharan, K. N., Johns, W. E. (1983): Acidity of Wood, *Holzforschung*, 37(3): 117–120.
20. Szesztay, M., László-Hedvig, Z., Kovacsovics, E., Tüdős, F. (1993): DSC application for characterization of Urea/formaldehyde condensates. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 51: 297–300.
21. Šmidriaková, M., Lourová, M., (2011): ATR-FTIR spectral analysis of modified UF adhesive. *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW. Forestry and Wood Technology* 76: 49-53.
22. Španić, N. (2014): Karakterizacija biokompozitnih drvnih materijala pripremljenih sintetiziranjem acetilirane celuloze i celuloznih polimorfa. Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet, Zagreb, 1-180.

23. Van Niekerk, J., Pizzi, A. (1994): Characteristic industrial technology for exterior Eucalyptus particleboard. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 52: 109–112.
24. Wang, S. M., Shi, J. Y. (2011): Study on curing characteristics of low-toxicity urea-formaldehyde resin. *Advanced Materials Research*, 393-395: 1447-1450.
25. Xing, C., Zhang, S.Y., Deng, J. (2004): Effect of wood acidity and catalyst on UF resin gel time. *Holzforschung*, 58: 408–412.
26. Zanetti, M., Pizzi, A. (2003) Upgrading of MUF resins by buffering additives-part 2: hexamine sulphate mechanisms and alternate buffers. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(1): 215–226.
27. Zhang, J., Wang, X., Zhang, S., Gao, Q., Li, J. (2013): Effects of melamine addition stage on the performance and curing behavior of melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin, *Bioresources*, 8(4): 5500-5514.

9. SAŽETAK

Nikolina Barlović, Tomislav Gržan i Mislav Mikšik

UTJECAJ SLOBODNIH KISELINA IZ KSILEMA I FLOEMA OBIČNE JELE (*Abies alba* Mill.) NA KINETIKU KEMIJSKE REAKCIJE OTVRDNJAVANJA UREA-FORMALDEHIDNOG ADHEZIVA ZA PLOČE IVERICE

Utjecaj slobodnih kiselina iz drva na proces otvrdnjavanja UF adheziva namijenjenih za proizvodnju ploča iverica, vrlo je malo istraživano. Posebice s aspekta utjecaja kiselina na kinetiku procesa otvrdnjavanja UF smola kao najčešće korištenih adheziva za proizvodnju navedene vrste drvnih ploča. Iako slabo istraživano, utjecaj kiselina iz drva dosta je značajan za proces lijepljenja, budući da svojim aciditetom i puferkim svojstvima drvene kiseline neminovno mijenjaju proces umrežavanja smola, a utječu i na vrijeme njihova otvrdnjavanja. Upravo iz navedenih razloga, u ovom se radu ispitaio utjecaj slobodnih kiselina na sustav UF smola-katalizator. Točnije, utjecaj slobodnih kiselina pripremljenih kao vodeni ekstrakt drva (ksilem) i kore (floem) obične jele (*Abies alba* Mill.) na brzinu otvrdnjavanja UF smole, aktivacijsku energiju (E_a) i entalpiju procesa otvrdnjavanja (ΔH). Uz to titracijskom metodom određeni su puferki (kiseli i bazni) potencijali, suha tvar i pH vrijednosti ekstrakata. Pritom je utvrđen utjecaj varijabilne temperature zagrijavanja (5, 10, 15 i 20 K/min) sustava smola-katalizator, odnosno utjecaj varijabilnog dodatka katalizatora (0,2 do 1 %) pri konstantnoj brzini zagrijavanja od 10 K/min. Kinetički parametri određeni su na osnovi snimaka na diferencijalnom pretražnom kalorimetru (DSC), uz primjenu Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) izokonverzijskog modela za proračun aktivacijske energije. Otvrdnute smole dodatno su spektrometrijski ispitane (FT-IR) s ciljem utvrđivanja promjena kemijske strukture smola, ovisno o primijenjenom katalizatoru.

Rezultati ispitivanja ukazuju na značaj prisustva kore i njenih ekstrakata u strukturi iverja za proizvodnju ploča. Naime, rezultati pokazuju da ekstrakt kore ima nižu pH vrijednost i više puferke potencijale što povoljno djeluje na proces otvrdnjavanja smole. Uz to dodatak ekstrakta kore rezultira smanjenjem aktivacijske energije i entalpije procesa otvrdnjavanja, što ovisi i o brzini zagrijavanja. Dodatna FT-IR analiza potvrdila je da se struktura otvrdnutih smola ne mijenja značajno, ovisno o primijenjenom katalizatoru.

Ključne riječi: obična jela, kora, drvo, slobodne kiseline, UF smola, otvrdnjavanje, kinetika.

10. SUMMARY

Nikolina Barlović, Tomislav Gržan i Mislav Mikšik

INFLUENCE OF FREE ACIDS FROM XYLEM AND PHLOEM OF COMMON FIR (*Abies alba* Mill.) ON CURING KINETICS OF UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVE FOR PARTICLEBOARDS

The influence of free acids from wood on the curing process of UF adhesives intended for particleboard production has barely been researched. Especially from the aspect of the influence of acids on the UF resin curing kinetics as those are the most commonly used adhesives for the production of this type of wood panels. Although the researches on this topic are scarce, the influence of wood acids is quite significant for the gluing process, since their pH value and buffering properties inevitably change the process of resin crosslinking, and also affect resin curing time. Precisely for these reasons, the influence of free acids on the UF resin-catalyst system was investigated in this paper. Specifically, the influence of free acids prepared as an aqueous extract of wood (xylem) and bark (phloem) of common fir (*Abies alba* Mill.) on the curing rate of UF resin and activation energy (E_a) and enthalpy of the curing process (ΔH) were determined. In addition, buffering potentials (acid and alkaline) and pH values of extracts were determined by titration method. The influence of the variable heating temperature (5, 10, 15 and 20 K/min) of the resin-catalyst system, and the influence of the variable catalyst addition (0.2 to 1 %) at a constant heating rate of 10 K/min were determined. The kinetic parameters were determined based on the results obtained by differential scanning calorimetry (DSC) and applying the Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) isoconversion model for the calculation of activation energy. The cured resins were additionally analysed by means of infrared spectrophotometer (FT-IR) in order to determine the changes in the chemical structure of the resins as dependant of the catalyst used.

The test results indicate the importance of the presence of bark and its extracts in the wooden raw material intended for particleboard production. Namely, the results show that the bark extract has a lower pH value and higher buffering potentials, which has a beneficial effect on the resin hardening. The addition of bark extract resulted in a reduction of activation energy and enthalpy of the curing process, that were dependant on the heating rate. Additional FT-IR analysis confirmed that the structure of the cured resins did not change significantly depending on the catalyst used.

Key words: common fir, bark, wood, free acids, UF resin, curing, kinetics.