

Utjecaj vrste i dodatka kore na kinetiku otvrdnjavanja urea-formaldehidne (UF) smole

Mikšik, Mislav

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:108:110064>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-06**



Repository / Repozitorij:

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



**ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

**UTJECAJ VRSTE I DODATKA KORE 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. doc. dr. sc. Kristijan Radmanović

Student: Mislav Mikšik

JMBAG: 0068224721

Broj indeksa: 980/18

Datum odobrenja teme: 17.04.2020.


Datum predaje rada: 10.09.2020.

Datum obrane rada: 25.09.2020.

Zagreb, rujan 2020.

Dokumentacijska kartica

Naslov	Utjecaj vrste i dodatka kore na kinetiku otvrdnjavanja urea-formaldehidne (UF) smole
Title	The effect of wood bark type and addition on kinetics of urea-formaldehyde (UF) resin curing
Autor	Mislav Mikšik
Adresa autora	M. Kraljevića 2, Požega, 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	29 stranica, 22 slike, 7 tablica i 14 navoda literature
Ključne riječi	Urea-formaldehidna smola; kora; kinetika otvrdnjavanja; DSC analiza
Key words	Urea-formaldehyde resin; bark; curing kinetics, DSC analysis
Sažetak	<p>Kora je često zanemarena u proizvodnji ploča od usitnjenog drva i smatra se nepoželjnom jer smanjuje fizikalna i mehanička svojstva ploča. Ipak, u novije se vrijeme sve više razmišlja o kori kao dijelu sirovine za proizvodnju ploča iverica. Posljedično, raste broj znanstvenih radova koji su mahom orijentirani prema fizikalno-mehaničkim svojstvima ploča iz kore, a daleko manje se bave sustavom smola-(kora)-katalizator. Upravo iz potonje navedenog razloga u ovom je diplomskom radu utvrđen utjecaj vrste kore, sadržaja i prisustva slobodnih i ukupnih (vezanih) kiselina drva na kinetiku otvrdnjavanja urea-formaldehidne (UF) smole korištene za proizvodnju ploča iverica. Pritom je, za određivanje utjecaja kore na otvrdnjavanje UF smole korištena diferencijalna pretražna kalorimetrije (DSC), uz proračun aktivacijske energije sustava smola-katalizator-ekstrakt(kora) primjenom Kissinger-Akira-Sunose (KAS) modela. Rezultati ispitivanja pokazali su značajan utjecaj slobodnih i/ili vezanih kiselina kore na proces otvrdnjavanja smole i ukazali na njihovo pufersko djelovanje u procesu polimerizacije.</p>

	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 *koristio* drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.

vlastoručni potpis

Mislav Mikšik

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. 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	3
3. CILJEVI RADA.....	6
4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA	7
4.1. Materijali.....	7
4.1.1. Obična jela (<i>Abies alba</i> Mill.) i obična smreka (<i>Picea abies</i> (L.) H. Karst).....	7
4.1.2. Urea-formaldehidna smola	7
4.1.3. Katalizator.....	8
4.1.4. Natrijev hidroksid (NaOH).....	8
4.1.5. Sumporna kiselina (H ₂ SO ₄).....	9
4.2. Metode	9
4.2.1. Priprema kore	9
4.2.2. Sušenje usitnjene kore i ekstrakcije destiliranom vodom i natrijevim acetatom.....	9
4.2.3. Titracija i određivanje suhe tvari vodenih otopina.....	10
4.2.4. Određivanje brzine otvrdnjavanja UF smole.....	10
4.2.5. Diferencijalno pretražna kalorimetrija (DSC)	11
4.2.6. Određivanje aktivacijske energije primjenom KAS modela	11
4.3. Korištena oprema.....	12
5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA	15
5.1. Rezultati karakterizacije vodenih i acetatnih ekstrakata kore	15

5.2. Brzina otvrdnjavanja UF smole	17
5.3. Rezultati određivanja utjecaja brzine zagrijavanja na kinetiku otvrdnjavanja UF smole	18
5.4. Aktivacijska energija proračunata KAS modelom na osnovi rezultata DSC analize	21
5.5. Konverzija sustava smola-katalizator	23
6. ZAKLJUČAK	26
LITERATURA.....	27
ZAHVALA	29

POPIS SLIKA

Slika 1. Korelacija vremena želiranja i veličine iverja	3
Slika 2. Utjecaj dodatka katalizatora na T_p reakcije otvrdnjavanja UF adheziva dobivenih DSC analizom pri temperaturi zagrijavanja 10 K / min	4
Slika 3. Ovisnost aktivacijske energije o stupnju konverzije primjenom KAS izokonverzijskog modela.	5
Slika 4. Mlin Retsch SM 300 i sušionika Memmert UF 110 plus.....	12
Slika 5. Laboratorijske vage Sartorius TE 612-L i CPA 225D-0CE.....	12
Slika 6. Elektromagnetska mješalica IKA C-MAG HS 7.....	13
Slika 7. Ručni pipetori i pH metar u trenutku titracije	13
Slika 8. Digitalni titrator Mettler Toledo Easy Pro.....	14
Slika 9. Refraktometar ATAGO Pal- α i ekstrakti kore	14
Slika 10. DSC uređaj Perkin Elmer 6000 i Intracooler SP.....	14
Slika 11. Titracijske krivulje vodenih ekstrakata kore jele i smreke.....	16
Slika 12. Titracijske krivulje acetatnih ekstrakata kore jele i smreke.....	16
Slika 13. Grafički prikaz vremena otvrdnjavanja UF smole.....	17
Slika 14. Primjer DSC termograma otvrdnjavanja smjese UF smola + amonijev sulfat (uzorak US+AF) pri različitim temperaturama zagrijavanja	19
Slika 15. Ovisnost vršne temperature o količini dodanog katalizatora.....	20
Slika 16. Ovisnost reakcijske entalpije o količini dodanog katalizatora.....	20
Slika 17. Odnos $\ln(\beta/T_p^2)$ i recipročne vrijednosti vršne temperature (T_p) smjese UF smole i usitnjene kore odnosno ekstrakata kore jele	22
Slika 18. Odnos $\ln(\beta/T_p^2)$ i recipročne vrijednosti vršne temperature (T_p) smjese UF smole i usitnjene kore odnosno ekstrakata kore smreke.....	22
Slika 19. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i vodene otopine amonijevog sulfata.....	23
Slika 20. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i vodene otopine amonijeva sulfata uz dodatak usitnjene kore smreke.....	24
Slika 21. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i katalizatora pripremljenog iz vodenog ekstrakta kore smreke	24
Slika 22. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i katalizatora pripremljenog iz acetatnog ekstrakta kore smreke	24

POPIS TABLICA

Tablica 1. Miliekvivalenti ekstrahiranih topljivih, netopljivih i ukupnih kiselina u ovisnosti o veličini iverja	3
Tablica 2. Grupe ispitanih uzoraka	7
Tablica 3. Tehnička svojstva korištene UF smole	8
Tablica 4. pH vrijednost, sadržaj suhe tvari ekstrakta, puferski kapaciteti i sadržaj kiselina kore jele i smreke	15
Tablica 5. Vrijeme otvrdnjavanja UF smole ovisno o tipu katalizatora	17
Tablica 6. Podaci dobiveni DSC analizom uz varijabilnu brzinu zagrijavanja uzoraka	18
Tablica 7. Rezultati određivanja kinetike procesa otvrdnjavanja UF smole dobiveni primjenom KAS modela	21

1. UVOD

Kinetika kemijskih reakcija općenito istražuje se 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.

Jedan od primjera važnosti poznavanja kinetike kemijskih reakcija je i proces otvrdnjavanja (polimerizacije) različitih tipova adheziva koji se koriste u drvnoj industriji. Naime, na osnovi kinetičkih modela moguće je projektirati kompletan proces izrade ploča primjenom kontinuiranih preša, počevši od opreme do samih energetskih utrošaka. Upravo iz tog razloga ovim će se radom nastojati utvrditi kinetika kemijske reakcije otvrdnjavanja urea-formaldehidnog (UF) adheziva komercijalno korištenog za proizvodnju ploča iverica. Pritom će se istražiti utjecaj dodatka komercijalnog katalizatora (amonijeva sulfata), vodenih i acetatnih ekstrakta floema (kore) obične jele (*Abies alba* Mill.) i smreke (*Picea abies*), odnosno brzine zagrijavanja sustava adheziv-katalizator-(ekstrakt) na vrijednosti kinetičkih parametara reakcije otvrdnjavanja smole. Pritom će se rezultati dobiveni DSC analizom obraditi primjenom adekvatnog i općeprihvaćenog Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) izokonverzijskog modela.

2. PREGLED PRIJAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

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

Pošto se drvene ploče proizvode preradom iverja kao sirovine u određenom stanju, za izradu ploče može se koristiti bilo kakva drvena sirovina, uključujući razne ostatke, manje poželjne vrste i koru. 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 i kore važno je za bolje razumijevanje utjecaja sirovina na otvrdnjavanje adheziva, poput urea-formaldehidne smole (UF) koja se komercijalno koristi za proizvodnju ploča.

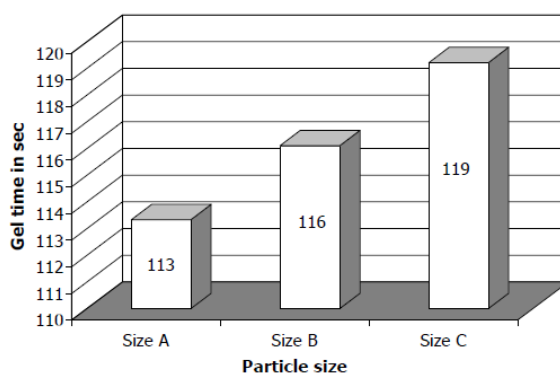
Kiselost drva i kiseli katalizator pomiješani u ljepilu igraju vrlo važnu ulogu u stvaranju optimalnog kombiniranog pH okruženja tijekom otvrdnjavanja UF smole. Zbog toga je ispitivanje utjecaja pH i puferske sposobnosti različitih tipova drvene sirovine na vrijeme želiranja UF smole bitno za postavljanje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

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. 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 puferski kapacitet drva i pH iznimno povezani s vremenom želiranja UF smole pomiješane s drvnim brašnom. Ovom problematikom bavili su se i Johns i Niazi (1980) i 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. Medved i Resnik (2004) utvrdili su da pH vrijednost iverja bukve ne ovisi o dimenzijama iverja, odnosno da miliekvivalent ekstrahiranih topljivih kiselina (slobodnih kiselina) ne ovisi o veličini čestica, jer je utvrđena vrijednost bila ista u svim frakcijama iverja (tabl. 1).

Tablica 1. Miliekvivalenti ekstrahiranih topljivih, netopljivih i ukupnih kiselina u ovisnosti o veličini iverja (Izvor: Medved i Resnik, 2004).

Veličina iverja	Topljive kiseline	Netopljive kiseline	Ukupne kiseline
A	0,025	0,150	0,175
B	0,025	0,140	0,165
C	0,025	0,120	0,145

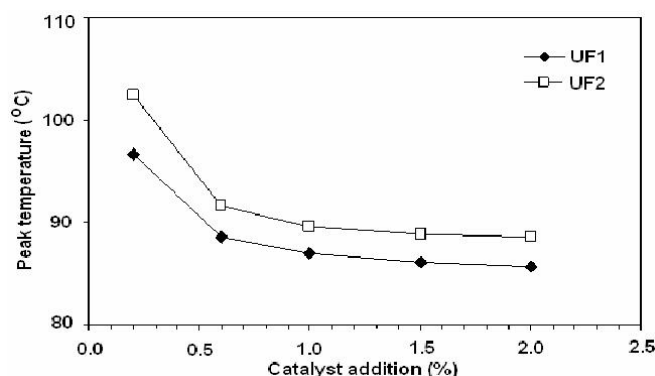
Ipak, utvrđena je razlika u vrijednostima ekstrahiranih netopljivih kiselina (vezanih kiselina). Uz to utvrđena je korelacija vremena otvrdnjavanja (želiranje) smole, ovisno o veličini čestica. Točnije, utvrđeno je da veličina iverja ima razmjerno velik utjecaj na brzinu otvrdnjavanja smole, gdje ekstrakti najkrupnijeg iverja imaju najveće vrijeme otvrdnjavanja (sl. 1).

**Slika 1.** Korelacija vremena želiranja i veličine iverja (Izvor: Medved i Resnik 2004.)

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

Autori Popović i sur., (2011), utvrdili su značaj molnog omjera formaldehida i uree (F/U) na aktivacijsku energiju, gdje smole s višim F/U omjerom imaju više 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 (sl. 2). 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

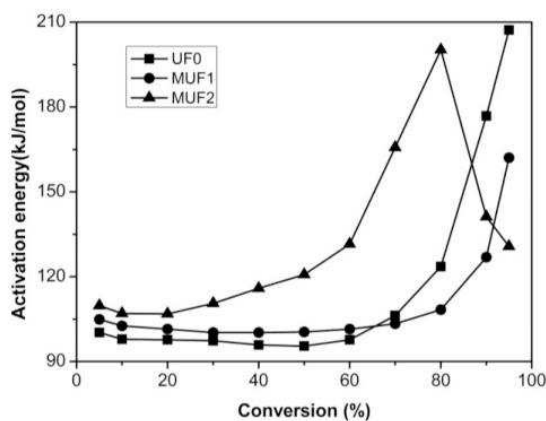
egzotermne reakcije i entalpije reakcije otvrdnjavanja, ali i na smanjenje aktivacijske energije.



Slika 2. Utjecaj dodatka katalizatora na T_p reakcije otvrdnjavanja UF adheziva dobivenih DSC analizom pri temperaturi zagrijavanja 10 K / min (Izvor: Popović i sur., 2011).

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 ekstraktiva 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 skraćanje 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 dodatka melamina u trećoj (alkalnoj) fazi sinteze UF smole značajno doprinosi povećanju aktivacijske energije. Uz to potonje navedeni autori zaključili su da aktivacijska energija ostaje gotovo ne promijenjena u slučaju stupnja konverzije između 5 i 70 %, uz nagli rast do kraja procesa otvrdnjavanja. Konverzijske krivulje pritom su pripremljene na načelu Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) modela (sl. 3). Na osnovi rezultata DSC analize, autori Lee i Kim (2013), primjenom Kissingerove jednadžbe (KAS modela), proračunali su energiju aktivacije otvrdnjavanja UF smole. Navedeni autori u svom zaključku navode da se vrijednosti aktivacijske energije otvrdnjavanja (E_a) UF smole smanjuju s povećanjem dodatka tanina i silicijevog praha kao hvatača formaldehida,

što sugerira da je niža aktivacijska energija UF smole koja sadrži hvatače formladehida 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.



Slika 3. Ovisnost aktivacijske energije o stupnju konverzije primjenom KAS izokonverzijskog modela (*izvor: Zhang i sur., 2013*).

3. CILJEVI RADA

Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi utjecaj slobodnih i ukupnih (vezanih) kiselina iz kore obične jele (*Abies alba* Mill.) i obične smreke (*Picea abies* (L.) H. Karst) na kinetiku otvrdnjavanja UF smole za ploče iverice. Cilj je ostvaren eksperimentalnim laboratorijskim radom kroz sljedeće faze:

- ekstrakcija i određivanje kiselih i alkalnih kapaciteta kore drva jele i smreke,
- određivanje utjecaja dodatka usitnjene kore i brzine zagrijavanja na kinetiku procesa otvrdnjavanja UF smole, uz dodatak otopine komercijalnog katalizatora,
- određivanje utjecaja brzine zagrijavanja na kinetiku procesa otvrdnjavanja UF smole primjenom vodene otopine komercijalnog katalizatora (amonijev sulfat) i otopina katalizatora i ekstrakata slobodnih i ukupnih kiselina kore,
- određivanje utjecaja dodatka otopine komercijalnog katalizatora i katalizatora pripremljenih iz ekstrakata kore na kinetiku procesa otvrdnjavanja urea-formaldehidne smole.

4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

4.1. Materijali

Za ispitivanje su korištene kora jele i smreke. U prvoj fazi smjesi komercijalnog katalizatora i UF smole dodavano je brašno pripremljeno usitnjavanjem kore jele i smreke. U drugoj fazi smola je otvrdnuta primjenom katalizatora pripremljenih otapanjem krutog amonijeva sulfata u vodenim ekstraktima kore (slobodne kiseline) i acetatnim ekstraktima kore (vezane kiseline). Posljedično, ispitani su uzorci podijeljeni u 6 grupa (tabl. 2).

Tablica 2. Grupe ispitanih uzoraka

Oznaka	Opis
AS+UF	Amonijev sulfat + urea-formaldehidna smola (referentni uzorak)
JK	UF smola + usitnjena kora (brašnom) jele
SMK	UF smola + usitnjena kora (brašnom) smreke
JKSK	UF smola + vodeni ekstrakt kore jele
SMKSK	UF smola + vodeni ekstrakt kore smreke
JKVK	UF smola + acetatni ekstrakt kore jele
SMKVK	UF smola + acetatni ekstrakt kore smreke

4.1.1. Obična jela (*Abies alba* Mill.) i obična smreka (*Picea abies* (L.) H. Karst)

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

Obična smreka (*Picea abies* (L.) H. Karst) je zimzeleno stablo iz porodice borova koje najčešće raste u Sjevernoj Europe i u planinskim predjelima Srednje i Južne Europe. Uzgaja se za industrijske potrebe te kao ukrasno stablo.

Za eksperiment korištena je usitnjena kora obične jele i smreke uzorkovana u skladu s odrednicama TAPPI standarda T 257 cm-12 (2012), pripremljena usitnjavanjem pomoću laboratorijskog mlina.

4.1.2. Urea-formaldehidna smola

Urea-formaldehidna (UF) smola sintetski je polimer iz grupe aminoplasta; oni nastaju u reakciji polikondenzacije organskih amina i karbonilnih spojeva. Od amina najčešće se koristi karbamid tj. urea koja se uglavnom koristi kao komponenta u ljepilima za proizvodnju ploča iverica. 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 formaldehid. Otvrdnjavanje UF smole odvija se djelovanjem amonijevog kiselog otvrdivača reakcijom amonijevih iona i slobodnog formaldehida (Jambrekić, 2004).

U eksperimentu korištena je UF smola uzorkovana u pogonu proizvođača ploča iverica Kronospan CRO, d.o.o. U Bjelovaru. U tablici 3. navedene su karakteristike korištene smole.

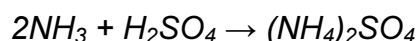
Tablica 3. Tehnička svojstva korištene UF smole

Redni broj	Ispitna karakteristika	Mjerna veličina	Rezultati ispitivanja
1.	Suha tvar (HRN EN 827:2007)	%	66,96
2.	Viskozitet pri 20 °C (FORD, sapnica br. 4)	mPas	161,3
3.	Gustoća pri 20 °C (HRN EN 542:2007)	g/cm ³	1,206
4.	Vrijeme želiranja na 100 °C	s	84
5.	Topivost u vodi	-	1 : 0,11
6.	pH pri 20 °C	-	7,39
7.	Boja	-	mlječno bijela
8.	Miris	-	po formaldehidu

4.1.3. Katalizator

Kao katalizator korištena je 20 % vodena otopina amonijeva sulfata (NH₄)₂SO₄. Otopina je pripravljena otapanjem krutog amonijeva sulfata u određenoj količini destilirane vode. Kao tekući dio katalizatora (umjesto destilirane vode) prilikom određivanja utjecaja slobodnih i vezanih kiselina na proces otvrdnjavanja smola, korišteni su vodeni i acetatni ekstrakti kore obične jele i smreke

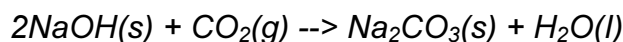
Amonijev sulfat je anorganski spoj koji u čvrstom agregatnom stanju izgleda kao bijeli kristali. Bez mirisa je, dobro se otapa u vodi i kiselinama, a nije topljiv u acetonu, eteru i alkoholu. Na višim temperaturama proizvod se raspada na vodu, dušikov dioksid, sumpor i amonijak. Sadrži 21 % dušika kao amonijevih iona i 24 % sumpora kao sulfatnih iona. Spoj je blago higroskopian 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 (NaOH) korišten je pri titraciji za određivanje pH vrijednosti i pri izradi titracijskih krivulja, odnosno određivanju alkalnog puferskog kapaciteta. NaOH

je bijela neprozirna higroskopna kristalna kruta tvar, koja 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:



4.1.5. Sumporna kiselina (H₂SO₄)

Sumporna (sulfatna) kiselina kemijske formule H₂SO₄, jaka je mineralna kiselina koja se miješa s vodom u svim koncentracijama. Bezbojna do tamno uljasta tekućina, bez mirisa, jedan je od najvažnijih proizvoda kemijske industrije. Ovom kiselinom se treba rukovati vrlo oprezno zbog njenih nagrizajućih svojstava, te je opasna za ljudski organizam. Koristi se za proizvodnju umjetnih gnojiva, pri obradi ruda i otpadnih voda, u određenim vrstama baterija (akumulatori), pri procesima rafiniranja nafte, 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.

4.2. Metode

4.2.1 Priprema kore

Neposredno prije prosijavanja, s prosušenih uzoraka jele i smreke u obliku poprečno ispiljenog koluta visine 5 cm, odvojena je kora (ručno, dlijetom). Odvojena potom je najprije grubo usitnjena piljenjem na kružnoj pili, a zatim fino usitnjena primjenom laboratorijskog mlina Retsch ZM 200, opremljenog trapeznim sitom otvora oka 1 mm. Dobivene smjesa kore različitih veličina čestica zatim je prosijana uz zadržavanje frakcije dimenzija između 0,2-0,8 mm za daljnji laboratorijski rad.

4.2.2 Sušenje usitnjene kore i ekstrakcije destiliranom vodom i natrijevim acetatom

Za sušenje pripremljene kore jele i smreke korišten je sušionik Memmert UF 110 plus, a sušenje se odvijalo pri temperaturi od 103±2 °C do postizanja konstantne mase. Usitnjena, suha, kora zatim je korištena za pripremu vodenih ekstrakata. 25 g pripremljene kore odvagnuto je u Erlenmeyerovu tikvicu od 1000 ml, u koju je dodano 500 ml d(H₂O). Tako pripremljena otopina miješala 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 destiliranom vodom. Identičan postupak je ponovljen za određivanje ukupnih (vezanih) kiselina u kori korištenjem natrijevog acetata ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) umjesto destilirane vode.

4.2.3 Titracija i određivanje suhe tvari vodenih otopina

Titracija vodenih i acetatnih ekstrakata kore u ovom je radu rađena ručno, uz pomoć kalibriranih pipeta i digitalnog pH metra za praćenje reakcije. U laboratorijsku čašu dodano je 50 ml ekstrakta, te se zatim svakih 1 min dodavala određena količina reagensa (pufera) NaOH tj. H_2SO_4 . U slučaju kiselog puferskog kapaciteta titracija je rađena do pH vrijednosti od ≈ 3 , a u slučaju alkalnog puferskog kapaciteta do pH vrijednosti ≈ 8 . Pri titraciji, reakcijske smjese konstantno su miješane na elektromagnetskoj mješalici. Titranti su dodavani ručnim pipetorima Gilson Ultra, a pH vrijednosti očitane su na digitalnom pH metru (Metter Toledo Seven Go). Korištenjem digitalnog titratora (Mettler Toledo Easy Plus) određena je točka ekvivalencije tj. količina slobodnih i vezanih kiselina na 50 ml ekstrakta. Za titraciju vodenih ekstrakata korišteni su titranti (H_2SO_4 i NaOH) koncentracije 0,025N uz dodatak (korak) od 150 μl dok su kod acetatnih ekstrakata korišteni titranti koncentracije 1N uz dodatak od 150 μl (kiseli puf. kap.), odnosno 100 μl (alkalni puf. kap.)

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 i acetatnih ekstrakata kore jele i smreke. 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 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. Iako je uobičajeno da se brzina otvrdnjavanja određuje zagrijavanjem destilirane vode na određenu temperaturu, u ovom je radu voda zamijenjena glicerolom koji ima niže vrelište, što značajno olakšava 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 ispitivanju korišten je heat flux DSC uređaj 6000, proizvođača Perkin Elmer, opremljen Intracooler SP rashladnim uređajem.. 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. Zagrijavanje od 40 do 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 40 °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 Određivanje aktivacijske energije primjenom KAS modela

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) model je izokonverzijski 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 Korištena oprema

Usitnjavanje drvnog iverja i kore odrađeno je mlinom Retsch ZM 200 (sl. 4), a prosijavanje pripremljene, usitnjene kore ručnim sitima nakon čega je kora sušena primjenom laboratorijskog sušionika Memmert UF 110 plus (sl. 4).



Slika 4. Mlin Retsch SM 300 i sušionika Memmert UF 110 plus

Za mjerenja masa korištena je laboratorijska vaga Sartorius TE 612-L s točnošću od 0,01 g, odnosno analitička vaga Sartorius CPA 225D-0CE s točnošću od 0,1/0,01 mg (sl. 5).



Slika 5. Laboratorijske vage Sartorius TE 612-L i CPA 225D-0CE

Smjese usitnjene kore pri ekstrakciji, kao i ekstrakti prilikom titracija miješani su na elektromagnetskoj miješalici IKA C-MAG HS 7 (sl. 6).



Slika 6. Elektromagnetska miješalica IKA C-MAG HS 7

Izvor: <https://www.carlroth.com/com/en/magnetic-stirrer-with-hotplate/heater-magnetic-stirrer-c-mag-hs-7-complete-set/p/ly79.1>

Pri ručnoj titraciji dodavanje titranata vršeno je ručnim digitalnim pipetorima Gilson Ultra (sl. 7) u intervalima od 1 minute, kao i dodavanje uzorka za DSC analizu; pH vrijednosti očitane su sa digitalnog prijenosnog pH metra Mettler Toledo Seven GO (sl. 7).



Slika 7. Ručni pipetori i pH metar u trenutku titracije

Za određivanje ekvivalentne točke korišten je Mettler Toledo, Easy Pro titrator (sl. 8), a udio suhe tvari u ekstraktima određen je pomoću prijenosnog refraktometra proizvođača ATAGO model Pal- α (sl. 9).



Slika 8. Digitalni titrator Mettler Toledo Easy Pro



Slika 9. Refraktometar ATAGO Pal- α i ekstrakti kore

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. 10).



Slika 10. DSC uređaj Perkin Elmer 6000 i Intracooler SP

5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

5.1. Rezultati karakterizacije vodenih i acetatnih ekstrakata kore

U tablici 4 prikazani su rezultati pH vrijednosti i puferskih kapaciteta kore (floema) jele i smreke. Vodeni (slobodne kiseline) i acetatni (vezane kiseline) ekstrakti kore jele i smreke imaju približnu jednaku međusobnu pH vrijednost, ali je ta vrijednost nešto veća kod acetatnih ekstrakata nego kod vodenih. Kod sadržaja suhe tvari ekstrakata vidimo da smreka ima nešto veće vrijednosti u oba slučaja. Nadalje kod oba ekstrakta kore smreke vidimo približno jednak apsolutni i relativni puferski kapacitet, dok kod kore jele vodeni ekstrakt ima nešto veći apsolutni puferski kapacitet (4,77 mmol/L) nego acetatni ekstrakt (1,11 mmol/L), a relativni su približno jednaki. Kod ukupnog sadržaja kiselina oba vodena uzorka imaju približno jednaku vrijednost koja je znatno manja nego vrijednosti acetatnih uzoraka obe vrste iako ekstrakt smrekove kore ima nešto veću vrijednost nego ekstrakt kore jele.

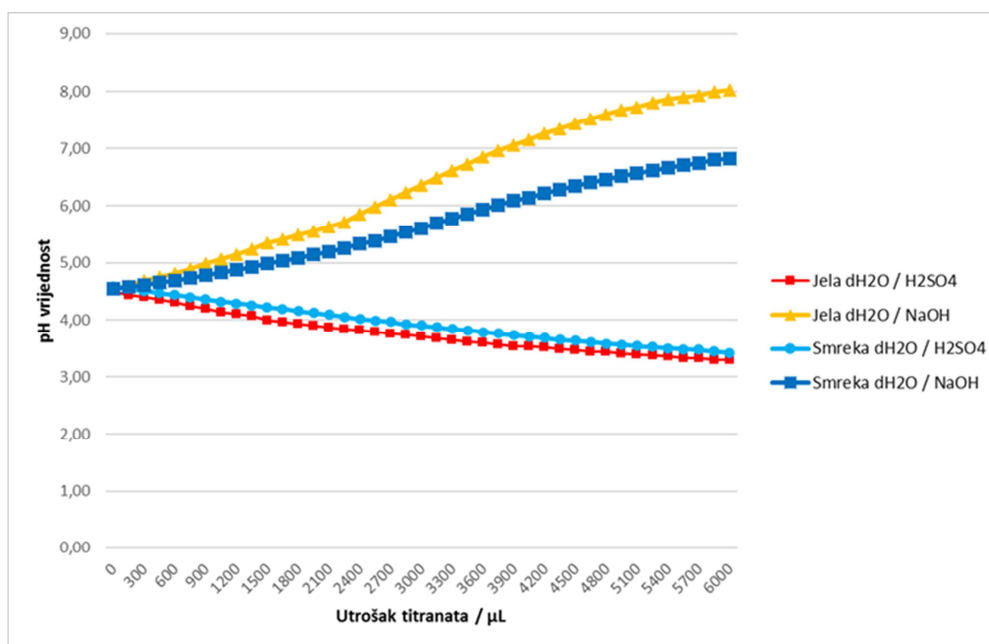
Tablica 4. pH vrijednost, sadržaj suhe tvari ekstrakta, puferski kapaciteti i sadržaj kiselina kore jele i smreke

Uzorak	pH	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)
Smreka d(H ₂ O)	4,57	0,4	6,32	3,86	2,46	1,64	0,077
Jela d(H ₂ O)	4,52	0,2	6,50	1,73	4,77	3,76	0,079
Smreka acetat	5,79	0,8	8,14	5,61	2,53	1,45	0,535
Jela acetat	5,85	0,6	1,59	0,48	1,11	3,31	0,442

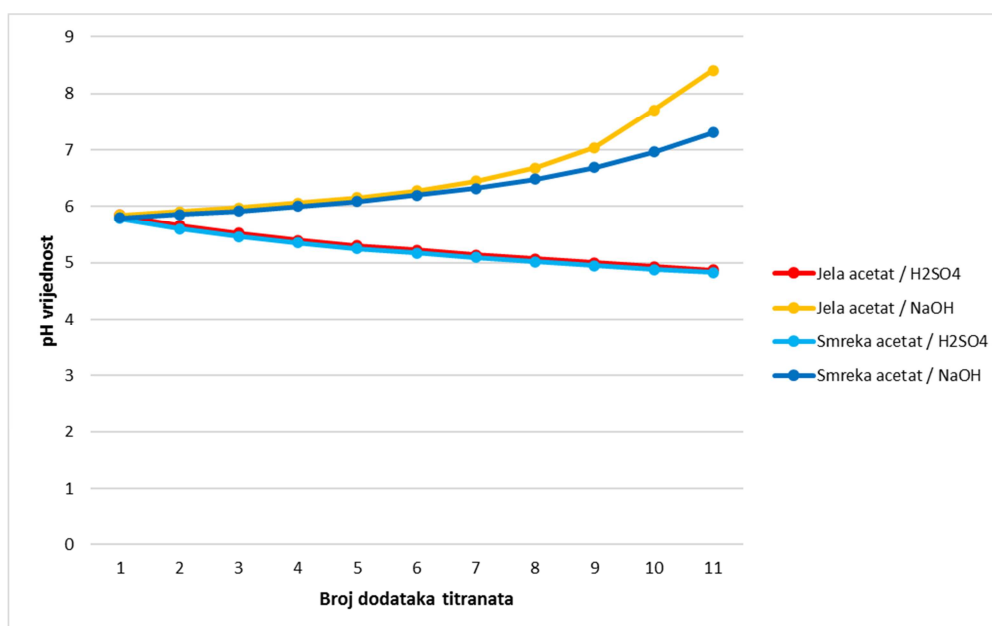
Poznato je da su niža pH vrijednost i viši bazni puferski kapacitet povoljniji za pravilno otvrdnjavanje UF smole, budući da ovaj tip smole otvrdnjava upravo u kiselom okruženju (Gao i sur., 2007). Stoga se može zaključiti kako bi ekstrakti iz kore smreke, imali značajno veći efekt na sam proces polimerizacije smole, negoli je to onaj jele zbog znatno višeg baznog puferskog kapaciteta. Gore navedena tvrdnja je dosta zanimljiva jer 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, to nije slučaj kod

izolacijskih ploča iverica, čija uporabna svojstva izuzev izolacijske (toplinske) funkcije ne moraju biti visoka, kora bi u budućnosti mogla postati glavni izvor sirovine.

Titracijske krivulje prikazane na slikama 11 i 12, potvrđuju podatke prikazane u tablici 3, te se iz istih kod obe vrste ekstrakata može vidjeti mala razlika kiselog kapaciteta dok je kod baznog ona nešto veća te je samim time i na grafu bolje vidljiva.



Slika 11. Titracijske krivulje vodenih ekstrakata kore jele i smreke



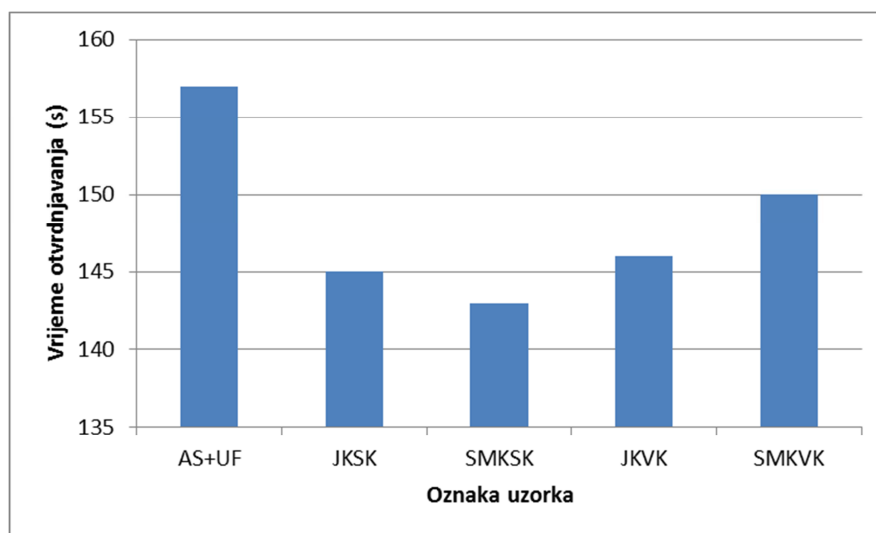
Slika 12. Titracijske krivulje acetatnih ekstrakata kore jele i smreke

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 $d(H_2O)$ zamijenjena vodenim i acetatnim ekstraktima. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 5 i na slici 13.

Tablica 5. Vrijeme otvrdnjavanja UF smole ovisno o tipu katalizatora

Oznaka uzorka	Vodeni ekstrakt; vrijeme (s)
AS+UF	157
JKSK	145
SMKSK	143
JKVK	146
SMKVK	150



Slika 13. Grafički prikaz vremena otvrdnjavanja UF smole

Kada pogledamo podatke o brzini otvrdnjavanja smole ovisno o dodatku katalizatoru (tabl 5., sl. 13) vidimo da se vrijeme otvrdnjavanja smanjilo kod svih uzoraka u odnosu na referentni katalizator (AS+UF). Konkretno referentna vrijednost čistog amonijevog sulfata i UF smole iznosila je 157 s, dok je ona u ostalim promatranim slučajevima manja, uz najnižu vrijednost zabilježenu u slučaju primjene katalizatora pripremljenog primjenom vodenog ekstrakta kore smreke. Kod vodenih uzoraka vidimo nešto kraće vrijeme otvrdnjavanja nego kod acetatnih uzoraka. Ova promjena vrijednosti vremena otvrdnjavanja smole (na niže) ukazuje na značaj

prisustva kore u smjesi iverja za proizvodnju ploča iverica te također na njen utjecaj u procesu umrežavanja smole.

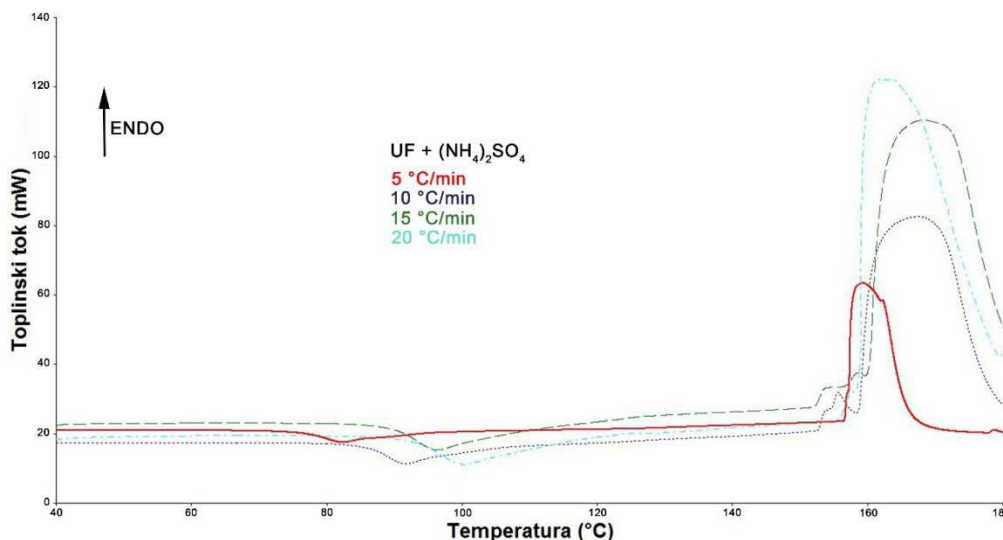
5.3. Rezultati određivanja utjecaja brzine zagrijavanja na kinetiku otvrdnjavanja UF smole

Tablica 6. Podaci dobiveni DSC analizom uz varijabilnu brzinu zagrijavanja uzoraka

Oznaka uzorka	Brzina zagrijavanja (°C/min)	Onset reakcije (°C)	Vršna temperatura (°C)	Reakcijska entalpija (J/g)
AS+UF	5	88,02	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
JK	5	78,89	90,83	24,8700
	10	86,12	99,69	26,9000
	15	95,63	106,22	17,9700
	20	95,95	110,33	27,0000
SMK	5	78,89	98,08	43,5600
	10	91,03	102,83	25,1500
	15	94,33	107,73	17,9500
	20	96,67	113,87	30,2700
JKSK	5	85,39	93,45	38,5629
	10	94,03	102,80	44,3636
	15	100,35	109,25	44,6314
	20	100,66	111,53	51,2967
SMKSK	5	87,89	95,71	35,6800
	10	97,11	105,47	28,6600
	15	102,55	112,04	31,5800
	20	107,44	116,97	29,1200
JKVK	5	86,89	95,27	40,7200
	10	97,33	104,96	25,6000
	15	102,53	110,54	24,7000
	20	107,38	116,04	30,5800
SMKVK	5	88,20	95,65	28,9800
	10	96,54	104,84	25,9600
	15	101,83	111,80	26,1300
	20	107,92	115,51	21,5300

U tablici 6, prikazani su svi podatci određivanja utjecaja brzine zagrijavanja na kinetiku otvrdnjavanja UF smole, za svih sedam promatranih slučajeva. Dobiveni podaci 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,

kako je to vidljivo i na slici 14. Na slici 14. prikazan je primjer tipičnog grafa generiranog DSC analizom, a budući da je tendencija promjene vrijednosti identična i u preostalim promatranim slučajevima, preostala setovi krivulja nisu prikazani u radu.

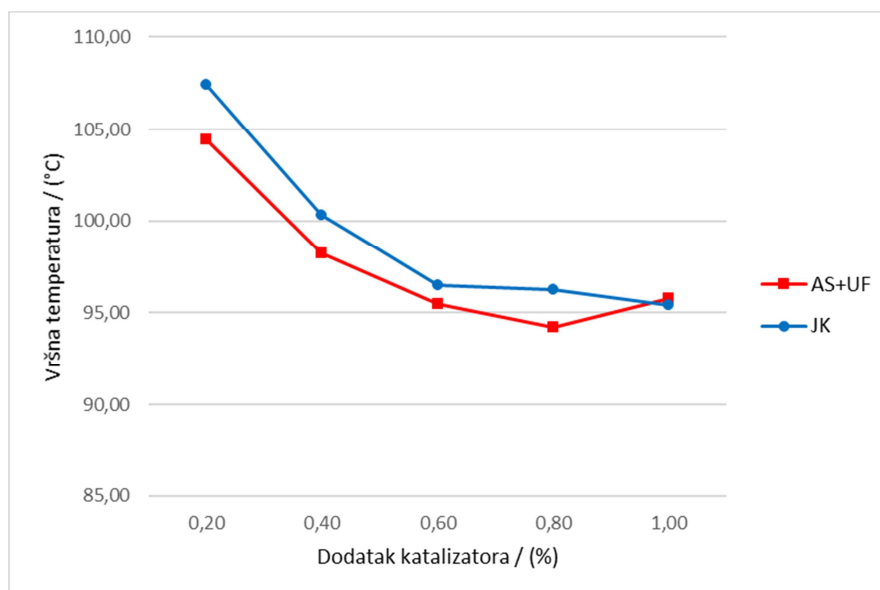


Slika 14. Primjer DSC termograma otvrdnjavanja smjese UF smola + amonijev sulfat (uzorak US+AF) pri različitim temperaturama zagrijavanja

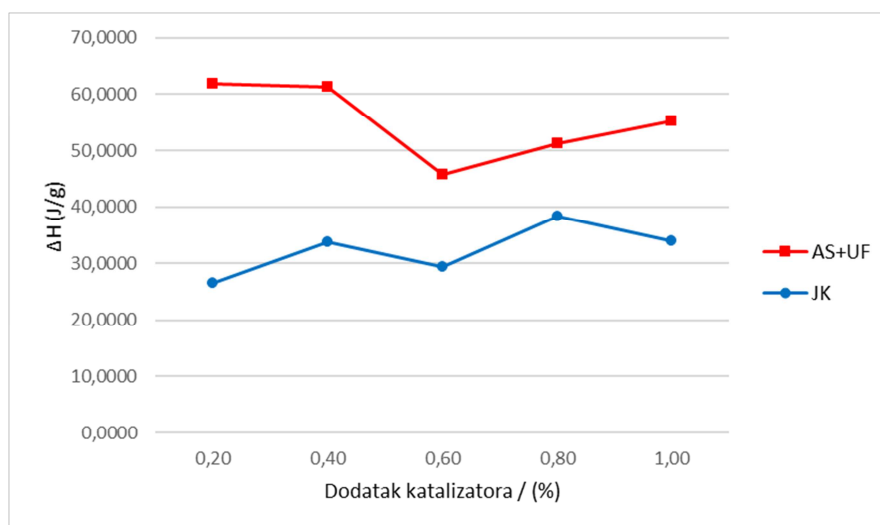
Primjena katalizatora pripremljenog uz dodatke ekstrakta kore jele i smreke vidljivo je rezultiralo porastom početne i vršne temperature pri svim brzinama zagrijavanja u odnosu na referentni uzorak (čisti amonijev sulfat i UF smola). Dodatkom usitnjene kore (brašna) zabilježene su najniže vrijednosti vršnih i početnih temperatura ali ipak veće od referentnog uzorka (tabl. 6). Oba ekstrakta kore smreke (vodeni i acetatni) pokazuju najveće vrijednosti vršne i početne temperature pri svim temperaturama zagrijavanja te su one približno jednake ali ipak nešto veće kod vodenog uzorka. Acetatni ekstrakt kore jele pokazuje jako visoke vrijednosti početne i vršne temperature pri svim brzinama zagrijavanja, približno jednake onim vrijednostima kore smreke dok su kod vodenog ekstrakta te vrijednosti nešto niže. Kod svih uzoraka kore smreke (osim kod acetatnog uzorka gdje kora jele ima nešto veće vrijednosti), vidimo veće vrijednosti početne i vršne temperature nego kod uzoraka rađenih od kore jele. Ovim rezultatima dodatno se potvrđuje utjecaj kore na proces polimerizacije UF smole, u procesu proizvodnje ploča iverica.

Na slici 15 vidimo prikazana je ovisnost vršne temperature o dodatku katalizatora UF smoli. Kod uzorka s usitnjenom korom jele vidljiv je kontinuirani pad vršne temperature s povećanjem postotka dodanog katalizatora. Kod čistog amonijevog

sulfata je također vidljiv pad vrijednosti vršne temperature do dodatka od 0,80% nakon kojeg počinje ponovno rasti. Tendencije promjene vrijednosti su identične u ostalim slučajevima zbog čega nisu prikazane u ovom radu.



Slika 15. Ovisnost vršne temperature o količini dodanog katalizatora



Slika 16. Ovisnost reakcijske entalpije o količini dodanog katalizatora

Ovisnost reakcijske entalpije o dodatku katalizatora prikazana je na slici 16. Kod čistog amonijevog sulfata vidljiv je pad vrijednosti do dodatka od 0,60% te povećanje vrijednosti nakon. Kod uzorka usitnjene kore jele vidljiv je porast vrijednosti reakcijske entalpije do vrijednosti od 0,80% dodatka katalizatora nakon kojeg vrijednosti padaju. Pri vrijednosti od 0,60% dodatka katalizatora zabilježena je nagla promjena kod oba uzorka.

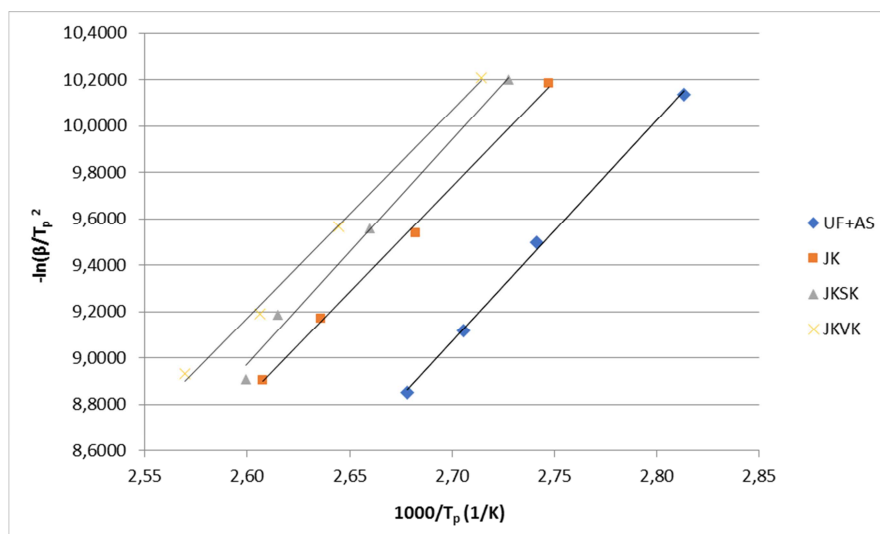
5.4. Aktivacijska energija proračunata KAS modelom na osnovi rezultata DSC analize

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 7 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 $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

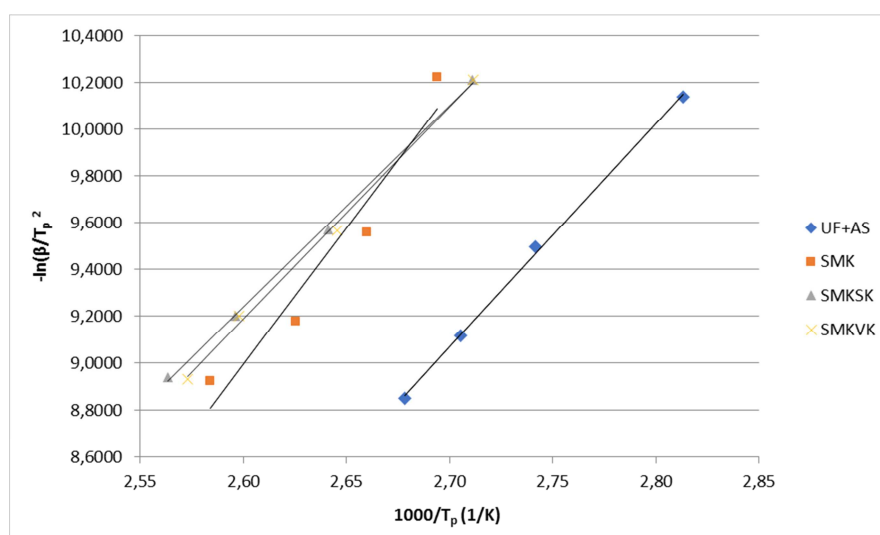
Tablica 7. Rezultati određivanja kinetike procesa otvrdnjavanja UF smole dobiveni primjenom KAS modela

Oznaka uzorka	Tp/K				Ea/ KJ/mol	R ²	Jednadžba pravca
	5 K/min	10 K/min	15 K/min	20 K/min			
AS+UF	82,3	91,61	96,47	100,23	79,31	0,9986	y = 9,5398x - 16,688
JK	90,83	99,69	106,22	110,33	75,65	0,9982	y = 9,0989x - 14,83
SMK	98,08	102,83	107,73	113,87	96,80	0,9345	y = 11,644x - 21,28
JKSK	93,45	102,80	109,25	111,53	80,40	0,9914	y = 9,6701x - 16,169
SMKSK	95,71	105,47	112,04	116,97	71,81	0,9989	y = 8,637x - 13,218
JKVK	95,27	104,96	110,54	116,04	74,64	0,9971	y = 8,9418x - 14,075
SMKVK	95,65	104,84	111,8	115,51	75,55	0,9974	y = 9,0866x - 14,439

Iz podataka prikazanih u tablici 7 može se zaključiti da svi dodatci (usitnjena kora, vodeni i acetatni ekstrakti kore) sustavu katalizator-smola uzrokuje promjene aktivacijske energije. Aktivacijska energija u slučaju korištenja klasičnog katalizatora pripremljenog otapanjem amonijeva sulfata u destiliranoj vodi i iznosi 79,31 kJ/mol. Dodatkom usitnjene kore (brašna) aktivacijska energija se mijenja, pa se tako ona povećala u slučaju kore smreke i iznosi 96,80 kJ/mol, a u slučaju jele se smanjila i iznosi 75,65 kJ/mol. Kod dodatka vodenih ekstrakata vidimo nešto veće smanjenje aktivacijske energije kod uzorka s korom smreke te ona iznosi 71,81 kJ/mol, dok kod uzorka kore jele vidimo minimalno povećanje vrijednosti 80,40 kJ/mol. 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, kod uzorka kore smreke je ipak zabilježena nešto veća promjena. Oba uzorka s dodatkom acetatnog ekstrakta kore imaju nižu aktivacijsku energiju u odnosu na referentni uzorak i one iznose: za smreku 75,55 kJ/mol, za jelu 74,64 kJ/mol.



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



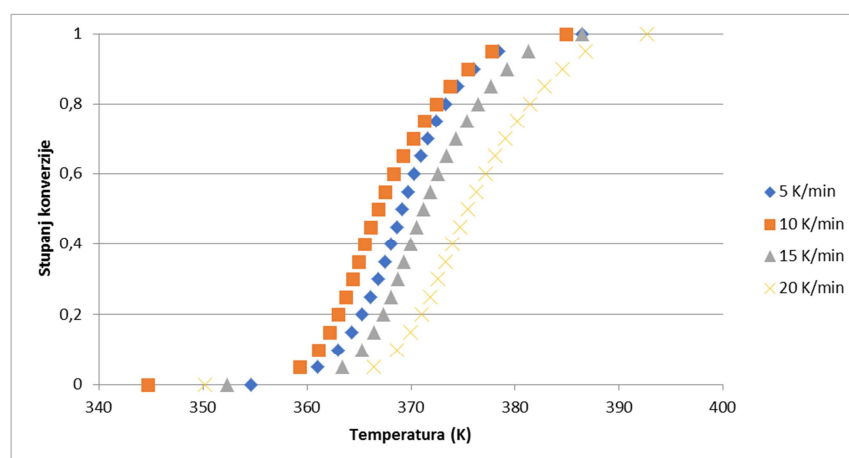
Slika 18. Odnos $\ln(\beta/T_p^2)$ i recipročne vrijednosti vršne temperature (T_p) smjese UF smole i usitnjene kore odnosno ekstrakata kore smreke

Gledajući za potrebe realne industrijske proizvodnje ploča iverica, koja teži skraćanju procesa prešanja i/ili smanjenju energetskeg utroška u fazi prešanja, ovisno o sekcijama kontinuiranih preša, dobiveni rezultati (sl. 17 i 18) poprimaju drugačiji značaj. Naime, oni sugeriraju na mogućnost zahvata u smislu promjene strukture drvene sirovine (veći dodatak kore,) i promjene temperaturnih režima prešanja u pojedinim zonama preša (optimiranje temperature i brzine prolaza tepiha oblijepljenog iverja kroz prešu).

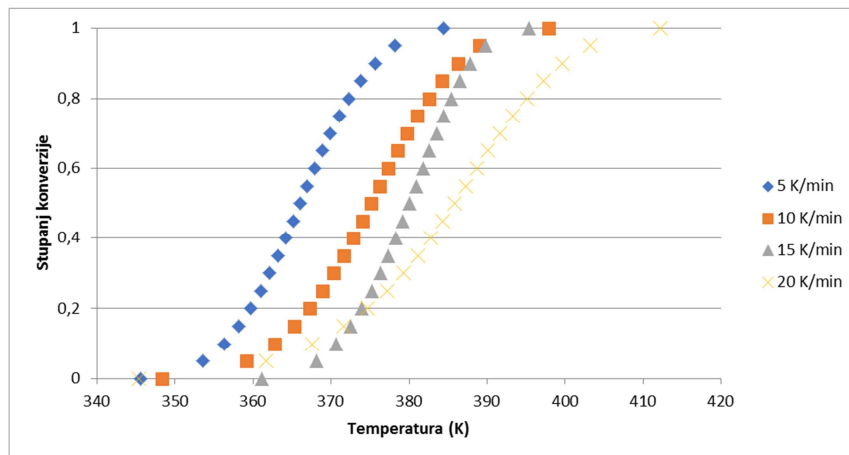
5.5. Konverzija sustava smola-katalizator

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 dodatka usitnjene kore i ekstrakata kore smreke. Tendencije promjene vrijednosti gotovo su identične i u slučaju kore jele, te stoga konverzijske krivulje nisu prikazane u ovom radu.

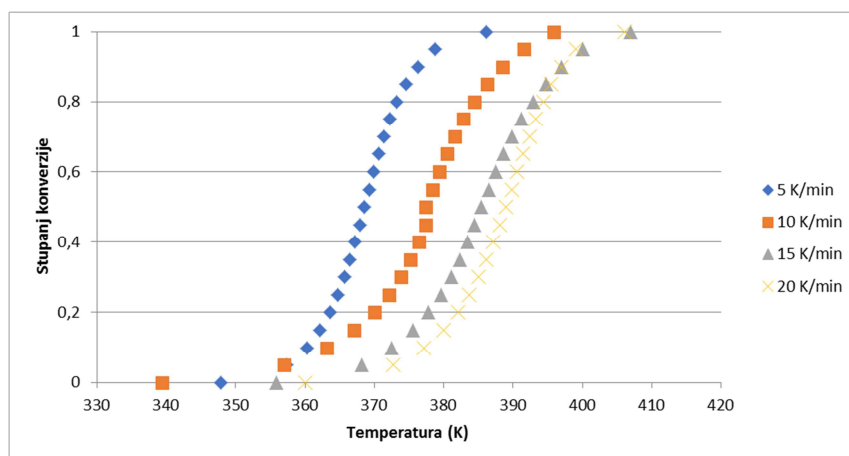
Kako je i očekivano, brzina zagrijavanja imala je značajan utjecaj na stupanj konverzije. Uz to vidljivo je i kako egzotermni maksimumi imaju niže vrijednosti na nižim temperaturama zagrijavanja. Kod čistog amonijevog sulfata i UF smole, najmanja je vrijednost egzoternog maksimuma pri temperaturi zagrijavanja od 10 K/min, a najveća kod 20 K/min. U slučaju dodatka usitnjene kore sustavu smola-katalizator, tendencija promjene vrijednosti stupnja konverzije ovisno o temperaturi zagrijavanja identična je onoj u potonje razmatranom slučaju. U ovom slučaju egzotermni maksimumi zabilježeni pri snimanju uz brzinu zagrijavanja od 15 i 20 K/min podjednaki su i razlikuju se za samo 10 K dok ostale vrijednosti dosta odstupaju. 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. Ovakva promjena ukazuje na važnost pravilnog odabira katalizatora i na značaj prisustva kore (i njenih ekstrakata) u smjesi iverja za proizvodnju ploča iverica, što je upravo suprotno od tradicionalnog tumačanja kore kao sirovina za ploče iverice



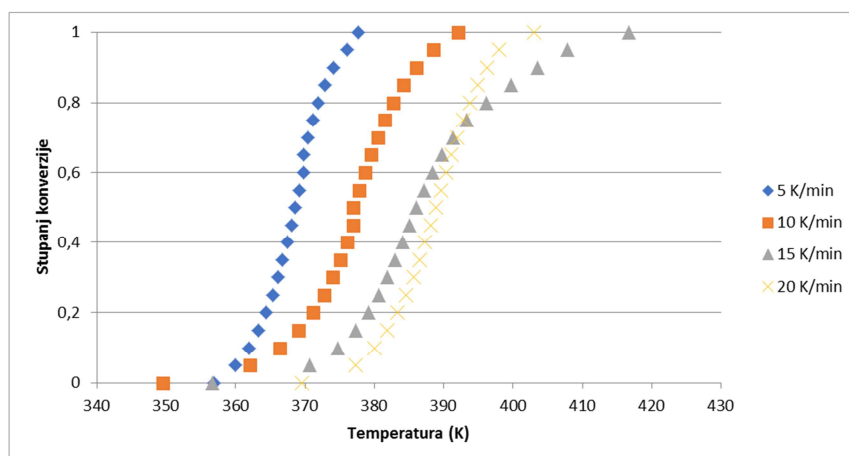
Slika 19. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i vodene otopine amonijevog sulfata



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



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



Slika 22. Odnos stupnja konverzije i temperature zagrijavanja smjese UF smole i katalizatora pripremljenog iz acetatnog ekstrakta kore 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 vrlo interesantna situacija u slučaju acetatnih ekstrakata gdje je egzotermni maksimum zabilježen kod brzine zagrijavanja od 15 K/min. U slučaju vodenih ekstrakata također je vrlo interesantan podatak da su egzotermni maksimumi pri brzini zagrijavanja 15 i 20 K/min gotovo identični. Ovakvi podaci sugeriraju na to da bi prisustvo kore u smjesi iverja za proizvodnju ploča iverica moglo pozitivno utjecati na bruto utrošak toplinske energije potrebne za otvrdnjavanje smole u procesu prešanja ploča. No, ovu tvrdnju svakako još treba potvrditi/opovrgnuti dodatnim laboratorijskim radom.

6. ZAKLJUČAK

Na osnovi rezultata ispitivanja moguće je donijeti sljedeće zaključke:

- Apsolutni puferski kapacitet oba ekstrakta kore smreke je približno jednak, dok je kod jele situacija takva da vodeni ekstrakt ima značajno veći apsolutni puferski kapacitet (4,77 mmol/L) u odnosu na acetatni ekstrakt (1,11 mmol/l). Istovremeno oba ekstrakta kore smreke imaju približno jednak relativni puferski kapacitet koji je dosta manji od kapaciteta oba ekstrakta jele.
- Vrijeme otvrdnjavanja smole kod svih šest analiziranih slučajeva manje je u odnosu na referentni uzorak.
- Dodatci ekstrakata kore i usitnjene kore rezultiraju povećanjem početnih i vršnih temperatura reakcije otvrdnjavanja. Te vrijednosti nešto su veće u slučaju katalizatora pripremljenih otapanjem amonijeva sulfata u acetatnim ekstraktima u odnosu na one pripremljene primjenom vodenih ekstrakata. Pritom su vršne temperature djelomično ovisne i o vrsti dodane kore, budući da su ove vrijednosti nešto veće u slučaju dodatka kore smreke.
- Povećanje dodatka katalizatora do 1 % rezultiralo je padom vršnih temperatura procesa otvrdnjavanja kod svih ispitanih slučajeva. Povećanje udjela katalizatora također je utjecalo na reakcijsku entalpiju (ΔH) gdje je najzanimljivija nagla promjena pri dodatku od 0,6 %.
- Dodatak kore u smjesu smola-katalizator uglavnom smanjuje energiju aktivacije. Kod uzorka s dodatkom usitnjene kore smreke zabilježeno je nešto veće povećanje aktivacijske energije i ona iznosi 96,80 kJ/mol. Uz navedeno, povećanje energije aktivacije zabilježeno je kod primjene katalizatora pripremljenog uz dodatak vodenog ekstrakta kore jele gdje je ta energija iznosila 80,40 kJ/mol. Kod svih ostalih uzoraka je zabilježen pad aktivacijske energije u odnosu na referentni uzorak.

LITERATURA

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. 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.
3. Jambrekočić, V., 2004: Drvne ploče i emisija formaldehida. Šumarski fakultet, Zagreb, 1-250.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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. *Hemijska industrija*, 65(6): 717–726.
10. 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.
11. Wang, S. M., Shi, J. Y. (2011): Study on curing characteristics of low-toxicity urea-formaldehyde resin. *Advanced Materials Research*, 393-395: 1447-1450.

12. 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.
13. 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.
14. *** 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 koji je pomogao s realizacijom ovog rada na posvećenom vremenu i svim stručnim savjetima koje je uputio.

Također se zahvaljujem svi svojim prijateljima i kolegama na podršci i što su bili tu tijekom cijelog studiranja.

Na kraju, veliko hvala mojim roditeljima, što su mi omogućili školovanje, koji su bili uz mene cijelo vrijeme te mi omogućili ovaj uspjeh.