Utekućeno drvo kao kiseli katalizator u polikondenzaciji urea-formaldehidnih smola

Štriga, Sebastijan

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:043664

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology

ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

UTEKUĆENO DRVO KAO KISELI KATALIZATOR U POLIKONDENZACIJI UREA-FORMALDEHIDNIH SMOLA

DIPLOMSKI RAD

Diplomski studij: Oblikovanje proizvoda od drva

Predmet: Tehnologija drvnih vlakana i papira

Ispitno povjerenstvo:

1. izv. prof. dr. sc. Alan Antonović
2. prof. dr. sc. Vladimir Jambreković
3. doc. dr. sc. Nikola Španić

Student: Sebastijan Štriga

JMBAG: 00682262874

Broj indeksa: 989/18

Datum odobrenja teme: 17.04.2020. godine

Datum predaje rada: 15.09.2020. godine

Datum obrane rada: 25.09.2020. godine

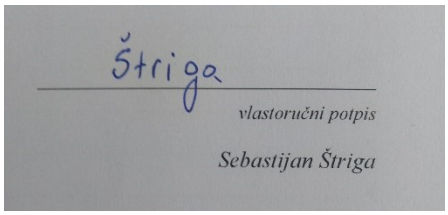
ZAGREB, rujan 2020.

DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Naslov	Utekućeno drvo kao kiseli katalizator u polikondenzaciji urea-formaldehidnih smola
Title	Liquefied wood as an acid catalyst in urea-formaldehyde resins polycondensation
Autor	Sebastijan Štriga, 27.03.1997. godine, Zagreb, Hrvatska
Adresa autora	Kalnička Kapela 1, 42 222 Ljubeščića, Hrvatska
Mjesto izrade	Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Vrsta objave	Diplomski rad
Mentor	izv. prof. dr. sc. Alan Antonović
Izradu rada pomogali	doc. dr. sc. Nikola Španić, univ. bacc. Matija Lozančić
Godina objave	2020.
Obujam	ukupno 34 str. od toga 26 str. rada, 23 slike, 11 tablica
Ključne riječi	utekućeno drvo, vrijeme otvrdnjavanja, urea-formaldehidna smola, melamin-urea-formaldehidna smola
Key words	liquefied wood, curing time, urea formaldehyde resin, melamin urea formaldehyde resin
Sažetak	Trenutačno se za polimerizaciju (polikondenzaciju) formaldehidnih polimera (UF, MF i MUF smole) koriste ekološki neprihvatljivi kemijski katalizatori u proizvodnji drvnih kompozita zbog svoje otrovnosti i ekotoksičnog djelovanja. U ovom diplomskom radu istražili smo mogućnost zamjene istih s ekološki prihvatljivijim katalizatorom u obliku utekućenog drva gdje se je iskoristio izrazito kiseli karakter komponenata utekućenog drva za polimerizaciju urea- i melamin-urea-formaldehidnih smola. Utekućenje se je izvršilo uz pomoć otapala polihidričnog alkohola glicerola i sumporne kiseline kao katalizatora tijekom 120 minuta i na 150°C. Utekućenom drvu ispitala su se svojstava poput gustoće, pH, suhe tvari i topljivosti. Nadalje, utekućeno drvo koristilo se je kao kiseli katalizator za otvrdnjavanje urea- i melamin-urea-formaldehidne smole kod različitih temperatura. Zadane temperature bile su 100, 120 i 140°C. Uzorci utekućenog drva koji su bili korišteni kao katalizator za navedene smole pripremali su se s različitima pH vrijednostima te su iznosile 1, 1,5, 2, 2,5 i 3 zaluživanjem s 2N NaOH. Utekućeno drvo bez zaluživanja pokazalo se je najboljim, odnosno vrijeme otvrdnjavanja smola njegovim korištenjem bilo je najmanje i slično komercijalnim katalizatorima.

IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

„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“.



U Zagrebu, *15.09.2020.*

SADRŽAJ

DOKUMENTACIJSKA KARTICA I
IZJAVA O IZVORNOSTI RADA II
SADRŽAJ III
POPIS SLIKA IV
POPIS TABLICA V
PREDGOVOR VI
1. UVOD 1
2. CILJEVI ISTRAŽIVANJA 3
3. PRETHODNA ISTRAŽIVANJA 4
3.1. Osnovne kemijske komponente drva 4
3.2. Utekućeno drvo 5
4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA 8
4.1. Priprema utekućenog drva 8
4.2. Svojstva utekućenog drva korištenog kao katalizatora za UF i MUF smole 10
4.3. Priprema utekućenog drva kao katalizatora za UF i MUF smole 15
4.4. Smole korištene u ispitivanju 16
4.5. Određivanje brzine otvrdnjavanja smole uz dodatak utekućenog drva kao kiselog katalizatora 17
5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA 20
5.1. Rezultati UF smole 20
5.2 Rezultati MUF smole 23
6. ZAKLJUČAK 26
LITERATURA 27

POPIS SLIKA

Slika 1. Grupni kemijski sastav drva (prema Fengelu i Wegeneru, 1989) 4
Slika 2. Prosječni kemijski sastav četinjača i listača (Antonović, 2010.) 5
Slika 3. potencijalna mjesta za kemijske reakcije u celulozi i ligninu 5
Slika 4. Potencijala mjesta za kemijske reakcije u celulozi i ligninu 6
Slika 5. Uređaj za frakcioniranje iverja 8
Slika 6. Aparatura za pripremu utekućenog drva 9
Slika 7. Izgled smjese utekućenog drva nakon 105 minuta 9
Slika 8. Priprema uzoraka za određivanje topljivosti 10
Slika 9. Suha tvar utekućenog drva 11
Slika 10. Piknometar zapremnine 50 ml. 12
Slika 11. Vaganje punog piknometra 13
Slika 12. pH – metar 14
Slika 13. Granule NaOH potrebne za dobivanje vodene otopine 15
Slika 14. pripremljeni uzorci različitih pH vrijednosti 16
Slika 15. Urea-formaldehidna smola 16
Slika 16. Melamin-urea-formaldehidna smola 17
Slika 17. Otvrdnjavanje ljepila na 100 °C 18
Slika 18. Otvrdnulo ljepilo – utekućeno drvo kao katalizator 19
Slika 19. Ovisnost otvrdnjavanja ljepila o pH vrijednosti katalizatora na temperaturi 21
Slika 20. Ovisnost otvrdnjavanja ljepila o pH vrijednosti katalizatora na temperaturi 22
Slika 21. Ovisnost otvrdnjavanja ljepila o pH vrijednosti katalizatora na temperaturi 23
Slika 22. Ovisnost otvrdnjavanja ljepila o pH vrijednosti katalizatora na temperaturi 24
Slika 23. Grafički prikaz 5. Ovisnost otvrdnjavanja ljepila o pH vrijednosti katalizatora na 25

POPIS TABLICA

Tablica 1. Prikaz neotopljivog ostatka utekućenog drva 11
Tablica 2. Prikaz vrijednosti suhe tvar utekućenog drva 12
Tablica 3. Srednja vrijednost gustoće utekućenog drva 13
Tablica 4. Prikaz pH vrijednosti 14
Tablica 5. Vrijeme otvrdnjavanja UF smole na 100 °C 20
Tablica 6. Vrijeme otvrdnjavanja UF smole i utekućenog drva kao katalizatora na 100 ˚C 20
Tablica 7. Vrijeme otvrdnjavanja UF smole i utekućenog drva kao katalizatora na 120 ˚C 21
Tablica 8. Vrijeme otvrdnjavanja UF smole i utekućenog drva kao katalizatora na 140°C 22
Tablica 9. Vrijeme otvrdnjavanja MUF smole i utekućenog drva kao katalizatora na 100 ˚C 23
Tablica 10. Vrijeme otvrdnjavanja MUF smole i utekućenog drva kao katalizatora na 120 ˚C 24
Tablica 11. Vrijeme otvrdnjavanja MUF smole i utekućenog drva kao katalizatora na 140 ˚C 25

PREDGOVOR

Razvoj novih vrsta materijala na početku novog tisućljeća nipošto se ne može zamisliti bez obnovljivih izvora. Nekoliko je glavnih razloga za to, a među najbitnijima su svakako svijest o sve manjoj raspoloživosti neobnovljivih izvora – fosilnih goriva (nafte, ugljena, prirodnog plina), ali i o štetnim posljedicama koje je njihova uporaba u posljednja dva stoljeća ostavila na okolišu.

Kvaliteta drvnih kompozitnih materijala ne ovisi isključivo o vrsti i svojstvima drva primijenjenog u proizvodnji, već se primjenom ostalih nužnih nedrvnih sintetičkih kemijskih komponenata, kao što su raznovrsne smole, katalizatori i parafinske emulzije projektira u skladu s uporabnim zahtjevima. Smole za drvne kompozite, kao što su fenol- (FF), urea- (UF), melamin- (MF), rezorcinol-formaldehidne (RF) smole i njihove mješavine, sintetizirane su na bazi formaldehida i esencijalne su nedrvne komponente u proizvodnji tih drvnih kompozitnih materijala. Od navedenih, najzastupljenija u proizvodnji ploča iverica je UF smola, zbog svoje niske cijene koštanja, iako je po svojstvima najlošija u usporedbi s ostalima.

Vezano za navedenu problematiku, cilj ovog diplomskog rada rada je primjena utekućenog drva (UD) kao katalizatora (otvrđivača) i njegovih različitih pH-vrijednosti u procesu vezanja urea- (UF) i melamin-urea-formaldehidnih (MUF) smola na povišenim temperaturama kao zamjena za komercijalne katalizatore koji su ekotoksični i neprihvatljivi za okoliš i čovjekovo zdravlje.

Veliko hvala izv. prof. dr. sc. Alanu Antoniću što me je zainteresirao za ovu temu te pomogao izradu ovog rada s korisnim savjetima i idejama.

Hvala doc. dr. sc. Nikoli Španiću i kolegi univ. bacc. Matiji Lozančiću na pruženoj pomoći i savjetima tijekom izrade diplomskog rada.

Od srca zahvaljujem obitelji, rodbini i prijateljima na pruženoj potpori tijekom cijelog studija.

1. UVOD

Drvo je materijal korišten od pamtivijeka i kao takav jedan je od najvažnijih i najpristupačnijih obnovljivih izvora dostupan čovjeku. Iako se još uvijek drvo u najvećoj mjeri koristi kao konstrukcijski materijal, sve više istraživanja usmjereno je na metode alternativnog korištenja drva. Jedna od tih metoda je svakako korištenje drva kao izvora sirovine za proizvodnju različitih polimernih materijala kao zamijena za sintetičke/umjetne polimere. Gotovo sva proizvodnja sintetičkih polimera utemeljena je na konvencionalnom izvoru - nafti. Uporaba polimera u svijetu u kontinuiranom je rastu i ne pokazuje znakove smanjenja. Povećanje uporabe polimera uvelike ovisi o zalihama nafte, koje su iz godine u godinu sve manje. Nedostatak sintetičkih polimera, osim nedostupnosti materijala za njihovu proizvodnju, je nekompatibilnost s prirodom. Rješenje navedenih problema može biti korištenje drva kao obnovljivog izvora uključenog u proizvodnju novih polimernih materijala i poboljšavanje njihovih svojstava. Jedno od tih svojstava je biorazgradivost kojom se osigurava da ti materijali ostanu u prirodnom ugljikovom krugu. Korištenje drva naspram nafte pridonosi održivom razvoju, odnosno suvremenoj filozofiji života koja osim gospodarskog napretka u obzir uzima i zaštitu okoliša i prirode.

Velik broj istraživanja potaknut je upravo razlozima koji su prethodno navedeni. Prirodnim ljepilima ili barem djelom prirodnih materijala u ljepilu (katalizator) smanjili bi se problemi u vidu emisije formaldehida iz kompozita proizvedenih primjenom sintetičkih formaldehidnih ljepila. Utjecaj štetnih plinova koji nastaju kao nusprodukti korištenja sintetičkih materijala mogu se izbjeći njihovom supstitucijom bioderivatima. Bioderivati su proizvodi nastali u biorafinerijama, a njihova proizvodnja uključuje sve procese konverzije biomase u bioderivate. Biomasa obuhvaća sve biljke bogate škrobom i uljarice koje spadaju u prvu skupinu sirovina, u drugu skupinu spadaju lignocelulozni materijali, dok trećoj skupini pripadaju alge. Proizvodnja bioderivata kompatibilna je proizvodnji različitih goriva, energije i kemijskim produktima iz nafte u današnjim naftnim rafinerijama. Bioderivati se mogu podjeliti u tri skupine, a to su: biogoriva poput biodizela i bioetanola, bioenergija koja se koristi za proizvodnju struje i energije za grijanje te biokemikalije i biomaterijali. Proizvodnja bioderivata kao visokovrijednih produkata dovodi do povećanja profita proizvođača, a visokovolumna goriva pomažu u zadovoljenju energetskih potreba u svijetu. Proizvodnjom energije iz bioderivata doprinosi se smanjenju emisije stakleničkih plinova i smanjenju cijene energije.

Da bi proizveli bioderivate i tako pomogli očuvanju okoliša potrebno je primijeniti procese pretvorbe biomase u bioderivate. Prvi od procesa pretvorbe je fermentacija. Fermentacija zahtijeva predtretmane biomase kako bi se oslobodio šećer. Škrob se tako enzimatski hidrolizira kako bi se kasnije mikrobiološkom fermentacijom proizveo bioetanol.

Kod lignoceluloznog materijala problem stvara lignin koji čvrsto drži celulozu i hemicelulozu te ga je potrebno degradirati. Degradacija lignina izvodi se mehanički.

U drugi proces pretvorbe spada transesterifikacija. Produkti transesterifikacije su masne kisline metilnih estera i glicerol, koji nastaju reakcijom triglicerida s metanolom uz prisutnost katalizatora. Problemi koji nastaju prilikom ove pretvorbe su visoka viskoznost, niska isparljivost i polinezasićeni karakter.

Treći proces pretvorbe je plinifikacija koja služi za dobivanje syngasa. Plinifikacija se odvija termičkom dekompozicijom uz prisutnost određene količine kisika prilikom koje dolazi do kidanja ugljikovog materijala u njihove plinske komponente kao što su ugljikov vodik, ugljikov monoksid i u najmanjem dijelu ugljikov dioksid. Smjesa navedenih plinova se pretvara u željene molekule uz pomoć djelomične oksidacije pri povišenoj temperaturi ili via Fischer-Tropsch reakcije.

U četvrti proces pretvorbe spada brza piroliza koja je po dobivanju produkata slična prethodno navedenoj plinifikaciji. Piroliza termički pretvara biomasu u tekuće bio-ulje, kruto bio-ugljen i plinoviti bioplin koji se kasnije uz pomoć hidrogenacije ili plinifikacije pretvara u željeni ugljikovodik.

Inovativna metoda prerade biomase u bioderivate je utekućenje drva koji se dobije termokemijskim postupkom utekućenjem s različitim otapalima uz ili bez prisustva katalizatora o čemu će kasnije biti više govora. Utekućenje drva jedan je od nekoliko kemijskih postupaka kojim se drvo derivatizira ili razgradi. Utekućeno drvo kao biomaterijal nastaje tijekom niza kemijskih reakcija poput esterifikacije ili eterifikacije slobodnih hidroksilnih skupina u celulozi i ligninu kojima se drvo pretvara u multifunkcionalnu tekućinu. Dvije glavne metode za utekućenje drva su utekućenje fenolima i utekućenje polihidričnim alkoholima. Treba napomenuti da je utekućenje drva na ovaj način jedina metoda koja može odjednom otopiti sve kemijske komponente drva (celuloza, lignin i drvne polioze/hemiceluloza), koje je do sada bilo nemoguće otopiti zbog kemijske različitosti među njima. U ovom radu istraživalo se je utekućeno drvo kao kiseli katalizator za otvrdnjavanje urea- (UF) i melamin-ure-formaldehidnih (MUF) smola u smislu zamjene komercijalnih katalizatora koji su ekotoksični i neprihvatljivi za okoliš i čovjekovo zdravlje.

2. CILJEVI ISTRAŽIVANJA

U ovom radu istraživan je utjecaj utekućenog drva kao katalizatora na urea- i melamin-urea-formaldehidnu smolu. Osnovni ciljevi rada su slijedeći:

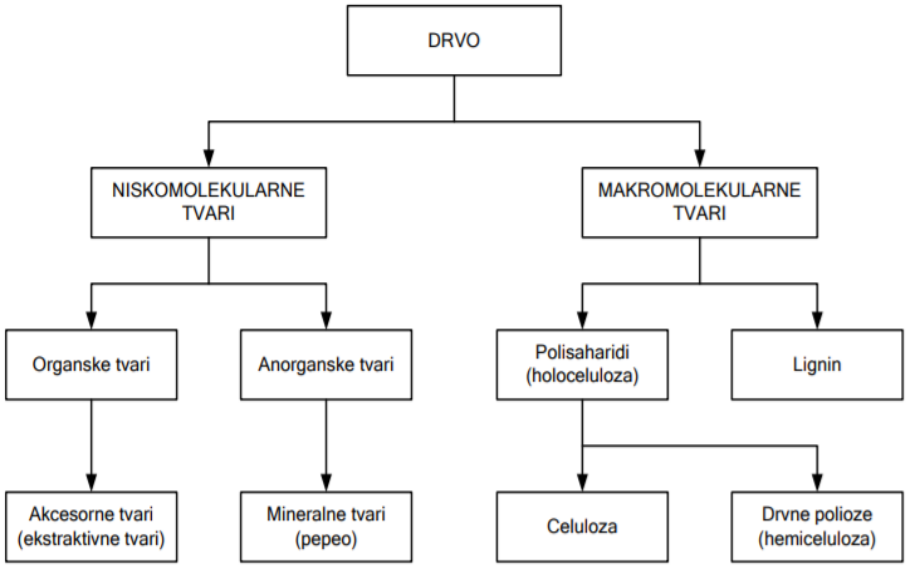
- istražiti kako pH-vrijednost utekućenog drva kao katalizatora utječe na vrijeme otvrdnjavanja navedenih smola pripremom uzoraka utekućenog drva čija je pH vrijednost 1, 1,5, 2, 2,5 i 3.
- istražiti kako povećanje temperature utječe na otvrdnjavanje smola katalitičkim djelovanjem utekućenog drva na temperaturama od 100, 120 i 140 °C.

Nadalje jedan od osnovnih ciljeva je na temelju dobivenih rezultata ovog istraživanja pridonijeti boljem razumijevanju mogućnosti primjene utekućenog drva kao kiselog katalizatora za komercijalne smole poput urea- i melamin-urea-formaldehidne smole.

3. PRETHODNA ISTRAŽIVANJA

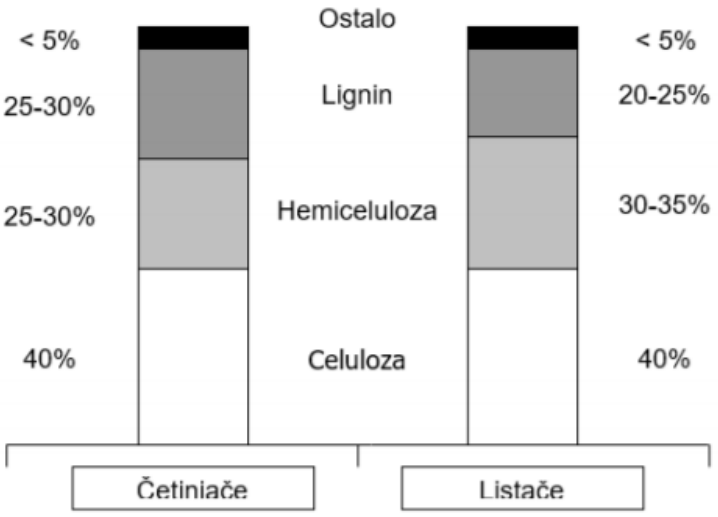
3.1. Osnovne kemijske komponente drva

Drvne su stanice raznovrsne i tvore polimernu mrežu strukturnih komponenata: ugljikohidrate, uglavnom su to polisaharidi celuloza i hemiceluloza (drvne polioze), i lignin. Te makromolekularne tvari prisutne su u svim vrstama drva, no njihova koncentracija varira ne samo u pojedinom stablu već i u dijelovima istog stabla. Nestrukturne komponente, kao što su niskomolekularne tvari (akcesorne i mineralne) samo su mala frakcija te su uglavnom sastavljene od težinski niskomolekularnih komponenata, uglavnom smještenih izvan stanične stijenke, te su općenito više vezane za određene vrste drva (Fengel i Wegener, 1989). Kemijski sastav drva prikazan je na slici 1.



Slika 1. Grupni kemijski sastav drva (prema Fengelu i Wegeneru, 1989)

Reakcija fotosinteze odgovorna je za rast stabala, ona uključuje proizvodnju ugljikohidrata iz ugljikovog dioksida i vode uz prisutnost klorofila i Sunčevog svijetla. Kao nusproizvod iz ove reakcije proizlazi i kisik. Poznato je koliko je kisik važan za održavanje života na Zemlji. Osim kisika (O) u elementarnom sastavu drva nalazi se još i ugljik (C) i to u prosječnom udjelu od 49,5 %, te vodik (H) kojeg u prosječnom udjelu imao oko 6,3%. Važno je napomenuti kako se udio navedenih elemenata bitno razlikuje u listačama i četinjačama, što je prikazano na slici 2.

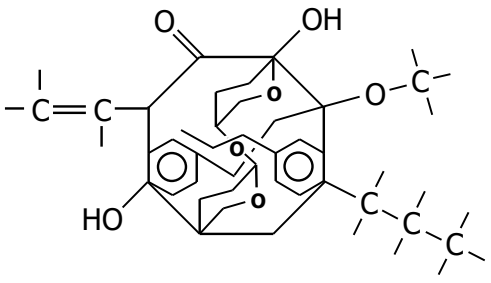


Slika 2. Prosječni kemijski sastav četinjača i listača (Antonović, 2010.)

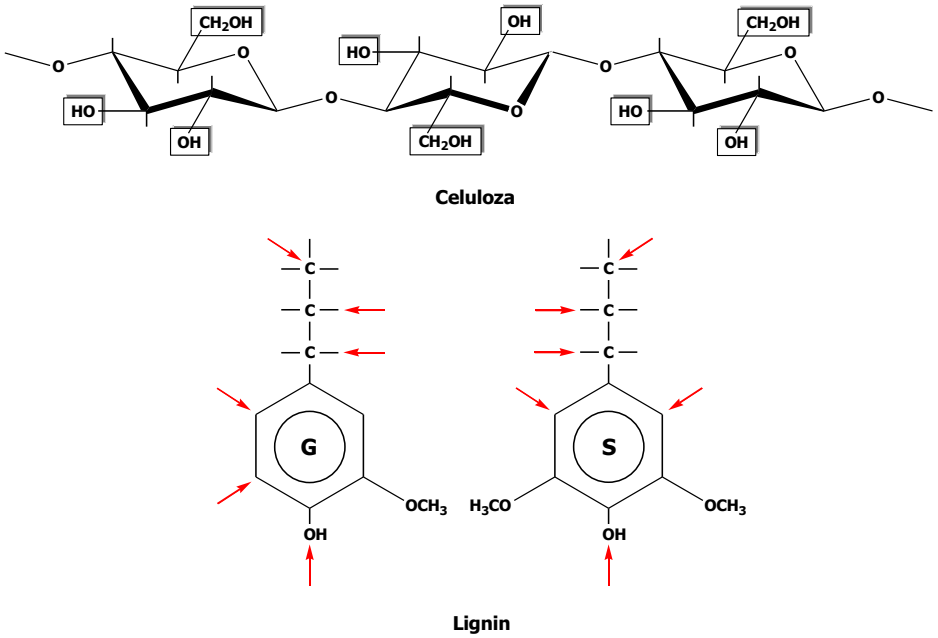
U oba slučaja, sadržaj celuloze je više ili manje isti (40-45% na apsolutno suhu tvar), ali četinjače u pravilu sadrže manje hemiceluloze, a više lignina. Sadržaj hemiceluloze u četinjačama je između 25-30%, a kod listača 30-35%, gledano na apsolutno suhu tvar. Sadržaj lignina četinjača se uglavnom kreće od 25- 30%, dok se sadržaj lignina u listačama iz umjerenih zona kreće između 20-25% na apsolutno suhu tvar. Ostali sastavni dijelovi (uglavnom akcesorne tvari) u drvu iz umjerenih zona uobičajeno imaju vrijednosti oko 5% gledano na apsolutno suhi uzorak (Antonović, 2010.)

3.2. Utekućeno drvo

Drvo kao prirodni polimer posjeduje komponente koje sadrže mnoge aktivne skupine zbog kojih su moguće različite kemijske reakcije koje su prikazane na slici 3 i 4. Prethodno navedene aktivne skupine su primarni i sekundarni hidroksili, karbonili, ugljik-ugljik, eter i acetatne veze.



Slika 3. potencijalna mjesta za kemijske reakcije u celulozi i ligninu



Slika 4. Potencijala mjesta za kemijske reakcije u celulozi i ligninu

Teoretski se svaki tip reagensa sposoban za kemijsku reakciju s aktivnim grupama može primijeniti kao sredstvo za kemijsku reakciju (Hon, 1996). Prilikom utekućenja drva dolazi do niza kompleksnih kemijskih reakcija koje djeluju na polimerne komponente drva. One obuhvaćaju derivatizacije poput esterifikacije ili eterifikacije slobodnih hidroksilnih skupina u celulozi i ligninu te reakcije koje prekidaju polimerne lance celuloze. Tijekom kemijskih reakcija dešavaju se i kinetske reakcije koje otežavaju utekućenje drva. Da bi se suzbile nepoželjne kinetske reakcije potrebno je upotrijebiti oštre reakcijske uvijete, kao što su jaki katalizatori, poprilično visoke temperature i mineralne kiseline.

Nakon spoznaje o mogućnosti utekućenja drva dolazi do različitih istraživanja parametara istog. Ispitivani parametri bili su: vrste i omjer reagensa ili otapala, vrste katalizatora, vrijeme i temperatura utekućenja i granulacija drvene prašine. Prethodno navedena ispitivanja provodila su se u svrhu saznanja kako povećati koncentarciju biomase u utekućenoj smjesi, postizanje stvarnog stupnja utekućenja s obzirom na svojstva topljivosti utekućene biomase u organskim otapalima, shvaćanja procesa utekućenja drva i daljnoj primjeni utekućenog drva u drvnoj industriji (Lin i dr., 1994; Alma i Shiraishi., 1998; Antonović i dr., 2006; Yamazaki i dr., 2006).

U dosadašnjim istraživanjima najviše pažnje je posvećeno utekućenju drva fenolom i polihidričnim alkoholima. Prilikom utekućenje drva fenolom uz dodatak katalizatora dolazi do mnogobrojnih različitih kemijskih reakcija koje se međusobno isprepleću. Turski znanstvenici (Acemioglu i Alma, 2002) utekućili su drvo uz pomoć fenola i HCl kao katalizatora pri temperaturi u rasponu od 60 – 150 ˚C. Nakon ispitivanja utvrđeno je da se utekućilo oko 90%

drva pri temperaturi od 150 ˚C u vremenskom razdoblju od 30 sekundi te je samo 30% izreagiranog fenola pronađeno u smijesi. Do utekućenja drva, tj. utekućenja polisaharida polihidričnim alkoholima dolazi metodom alkoholize glukozidne veze. Anomerne hidroksilne skupine reducirajućih završnih skupina ili onih iz slobodne glukoze se alkoholiraju tako da nastaje glikozid.

Najćešće korišteni polihidričnih alkoholi u dosadašnjim istraživanjima su etilen glikol, dietilen glikol, dipropilen glikol, polietilen glikol, glicerol, 1,6 – hekasndiol i 1,4 – butandiol i njihove smejse u različitim omjerima (Antonović i dr., 2006). Vodeći se tim iskustvom u ovom istraživanju drvo se utekućivalo polihidričnim alkoholom glicerolom te sumpornom kiselinom kao kiselim katalizatorom.

4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

4.1. Priprema utekućenog drva

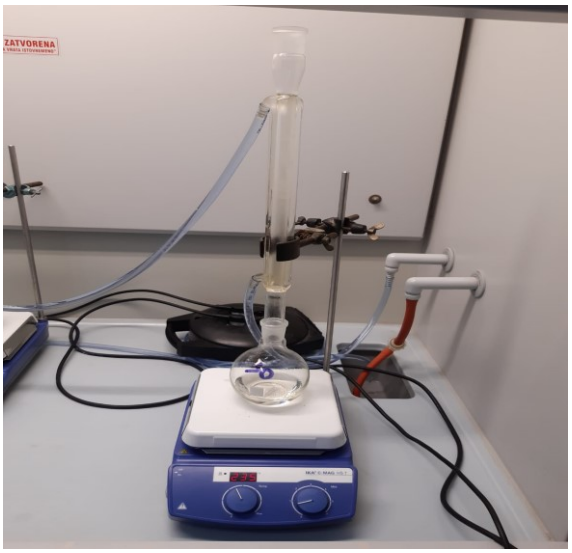
Na temelju prethodnih istraživanja (Antonović i dr., 2006; Antonović, 2008) predloženo je da će se drvo utekućiti uz pomoć smjese polihidričnog alkohola glicerola i sumporne kiseline (H_2SO_4) kao kiselog katalizatora na temperaturi od 150 ˚C i u vremenskom razdoblju od 120 min.

Drvo hrasta lužnjaka *(Quercus robur)* usitnjeno je na mlinu te kasnije prosijano na granulaciju 0,5 – 1 mm. Prosijavanje se izvršilo na uređaju za laboratorijsko frakcioniranje iverja koji je prikazan na slici 5.



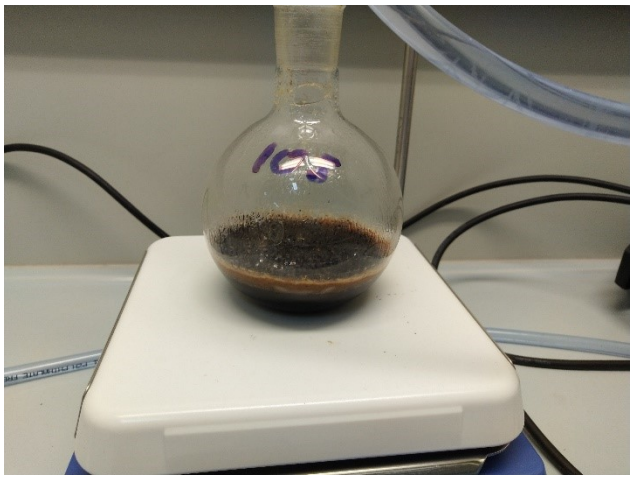
Slika 5. Uređaj za frakcioniranje iverja

Utekućenje se provodilo u odmjernoj tikvici s ravnim dnom volumena 500 mL, koja je bila opremljena Liebigovim hladilom i grijačem s mogućnošću magnetskog miješanja. Postupak je tekao tako da je u odmjernu tikvicu dodano 100 g glicerola i 3 g sumporne kiseline. Zatim se odmjerna tikvica sa smjesom glicerola i sumporne kiseline podvrgla zagrijavanju (slika 6).



Slika 6. Aparatura za pripremu utekućenog drva

Nakon što se je tekućina u tikvici zagrijala na temperaturu od 150 ˚C onda se je dodalo 20 g usitnjenog drva hrasta lužnjaka *(Quercus robur)* određene granulacije, to je ujedno bio i početak mjerenja vremena od 120 minuta. Omjer mase uzorka i smjese reagensa iznosio je 1:5, dok je sadržaj sumporne kiseline koja je bila dodana u smjesu reagensa iznosila oko 3 % ukupne mase smjese reagensa. Na slici 7 prikazan je izgled smjese unutar odmjerne tikvice nakon proteklih 105 minuta.

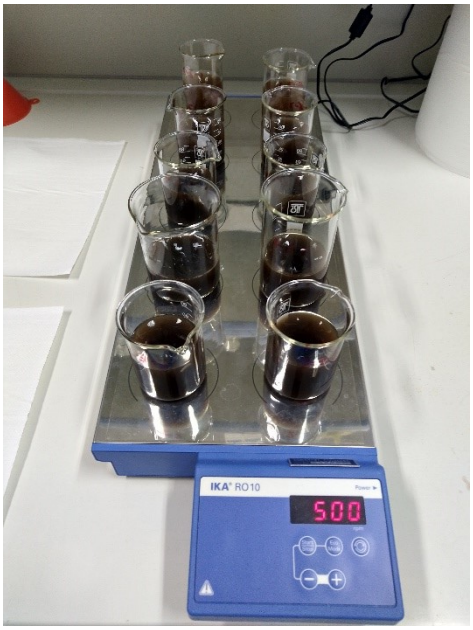


Slika 7. Izgled smjese utekućenog drva nakon 105 minuta

4.2. Svojstva utekućenog drva korištenog kao katalizatora za UF i MUF smole

4.2.1. Topljivost

Neotopivi ostatak utekućenog drva nakon reakcije dobije se razrjeđivanjem 1 g utekućenog drva u 50 ml destilirane vode, koja se pipetom dodaje u kemijsku čašu. Zatim se kemijska čaša u kojoj se nalazi smjesa utekućenog drva i destilirane vode odlaže na magnetsku miješalicu te se smjesa unutar čaše miješa 60 minuta (slika 8).



Slika 8. Priprema uzoraka za određivanje topljivosti

Nakon miješanja smjesa je filtrirana kroz stakleni ljevak i filter papir. Ostatak u filteru je nekoliko puta pročišćen destiliranom vodom. Zatim se neotopivi ostatak u filter papiru stavio u sušionik na 103±2 ˚C do postizanja konstantne mase.

Neotopljivi ostatak u postotnom udjelu se izražava prema slijedećoj formuli:

$$\text{Netopljivi ostatak} = \frac{\text{masa netopljivog ostatka}}{\text{masa utekućenog drva}} \quad (\%)$$

Postotak utekućenosti određen je prema izrazu:

$$\text{Utekućenost} = 100 - \text{Netopljivi ostatak} \quad (\%)$$

Za istraživanja topljivosti u ovom diplomskom radu koristili smo prethodna istraživanja s obzirom da su za oba istraživanja korišteni isti kriteriji utekućenja drva (vrsta drva hrastovina, otapalo glicerol, katalizator sumporna kiselina te ostali uvjeti utekućenja). Iz slijedećih podataka vidimo da je stupanj utekućenja drva u vremenu od 120 minuta iznosio 92,68 %.

Tablica 1. Prikaz neotopljivog ostatka utekućenog drva

NEOTOPLJIV OSTATAK														
Vrijeme utekućenja [min]	Redni broj uzorka	Mjerenje												**Srednja vrijednost**
		1.				2.				3.				
		m_{uz} [g]	m_{fp} [g]	m_{fp+uzp} [g]	Neot. ostatak [%]	m_{uz} [g]	m_{fp} [g]	m_{fp+uzp} [g]	Neot. ostatak [%]	m_{uz} [g]	m_{fp} [g]	m_{fp+uzp} [g]	Neot. ostatak [%]	Neot. ostatak [%]
120	1.	1,0562	0,9476	1,0087	5,78	1,0547	0,8782	0,9599	7,75	1,0229	0,8682	0,9534	8,33	**7,32**
	2.	1,0598	0,9291	1,0112	7,75	1,0111	0,8718	0,9474	7,48	1,0685	0,8849	0,9580	6,84	

4.2.2. Suha tvar

Suha tvar se određuje na način da se u Petrijevu zdjelicu stavi približno 1 g utekućenog drva te se nakon toga stavlja u sušionik na temperaturu od 130±2 ˚C do postizanja konstantne mase. Izgled suhe tvari prikazan je na slici 9.



Slika 9. Suha tvar utekućenog drva

Kao i za topljivost, za istraživanja suhe tvari utekućenog drva u ovom diplomskom radu koristili smo prethodna istraživanja. Iz tablice 2, vidi se da je postotak suhe tvari utekućenog drva koje je bilo izloženo temperaturi od 150 ˚C u vremenskom razdoblju od 120 minuta iznosi 42,55 % a izražava se prema sljedećoj formuli:

$$\text{suha tvar} = \frac{\text{masa suhog uzorka}}{\text{masa uzorka}} \quad (\%)$$

Tablica 2. Prikaz vrijednosti suhe tvar utekućenog drva

SUHA TVAR														
Vrijeme utekućenja [min]	Redni broj uzorka	Mjerenje												**Srednja vrijednost**
		1.				2.				3.				
		m_{pz} [g]	m_{uz} [g]	$m_{pz+s.h.}$ [g]	Suha tvar [%]	m_{pz} [g]	m_{uz} [g]	$m_{pz+s.h.}$ [g]	Suha tvar [%]	m_{pz} [g]	m_{uz} [g]	$m_{pz+s.h.}$ [g]	Suha tvar [%]	**Suha tvar [%]**
120	1.	29,1024	1,0180	29,5289	41,90	44,1516	1,0673	44,6037	42,36	28,9535	1,0047	29,3798	42,43	**42,55**
	2.	29,1179	1,0611	29,5683	42,45	17,4941	1,0049	17,9356	43,93	17,8192	1,0411	18,2587	42,21	

4.2.3. Gustoća

Mjerenje gustoće provelo se uz pomoć piknometra zapremnine 50 ml. Metoda mjerenja gustoće piknometrom je propisana odrednicama norme EN 542: 2003. (slika 10.)



Slika 10. Piknometar zapremnine 50 ml.

Nakon što se odredila masa praznog piknometra, piknometar se napunio utekućenim drvom do određene razine te je višak utekućenog drva istisnut kroz čep piknometra, tako da je zapremnina piknometra bila popunjena do maksimuma. Zatim je uslijedilo vaganje punog piknometra. (Slika 11.) Gustoća se izračunava prema sljedećoj formuli.

$$\text{Gustoća} = \frac{\text{masa uzorka}}{\text{volumen piknometra}} \quad \text{kg/m}^3$$



Slika 11. Vaganje punog piknometra

Kao i za topljivost i suhu tvar, za istraživanja gustoće utekućenog drva u ovom diplomskom radu koristili smo prethodna istraživanja. Iz tabličnog prikaza 3 vidi se prosječna gustoća utekućenog drva koje se utekućivalo 120 min.

Tablica 3. Srednja vrijednost gustoće utekućenog drva

Gustoća								
Vrijeme utekućenja [min]	Redni broj uzorka	Mjerenje						**Srednja vrijednost**
		1.			2.			
		m_{pik} [g]	m_{pik+uz} [g]	Gustoća [kg m^{-3}]	m_{pik} [g]	m_{pik+uz} [g]	Gustoća [kg m^{-3}]	Gustoća [kg m-3]
120	1.	28,4189	87,5602	1182,83	28,4154	87,8621	1188,93	**1184,19**
	2.	28,4201	87,0579	1172,76	24,9499	84,5612	1192,23	

4.2.4. pH – vrijednost

U ovom istraživanju jedno od najvažnijih istraživanih svojstava je pH vrijednost utekućenog drva jer su najreaktivniji i najučinkovitiji katalizator UF i MUF smola upravo kiseline. No, same kiseline se ne dodaju izravno u smolu jer zbog izraženih katalizatorskih svojstava dovode do prebrzog otvrdnjavanja (Jambreković, 2004). Više o svojstvima katalizatora za navedene smole bit će navedeno u nastavku ovog rada.

Metoda mjerenja pH vrijednosti u ovom istraživanju temelji se na korištenju digitalnog pH metra (slika 10). Digitalni pH metar očitava pH vrijednost utekućenog drva pomoću elektrode s točnošću od ±0,01 pH. Elektroda se direktno uranja u smjesu utekućenog drva, zatim se očita broj s ekrana, no prije toga se uređaj mora kalibrirati uranjanjem elektrode u tekućinu čija je vrijednost pH – 7.



Slika 12. pH – metar

pH utekućenog drva iznosi oko 1 što je vidljivo iz tablice 4. S obzirom na veliku kiselost drva i posljedično tome jaka katalizatorska svojstva moramo imati na umu da će se drvo trebati lužiti na određenu pH vrijednost kako bi izbjegli prebrzo polimeriziranje lijepila.

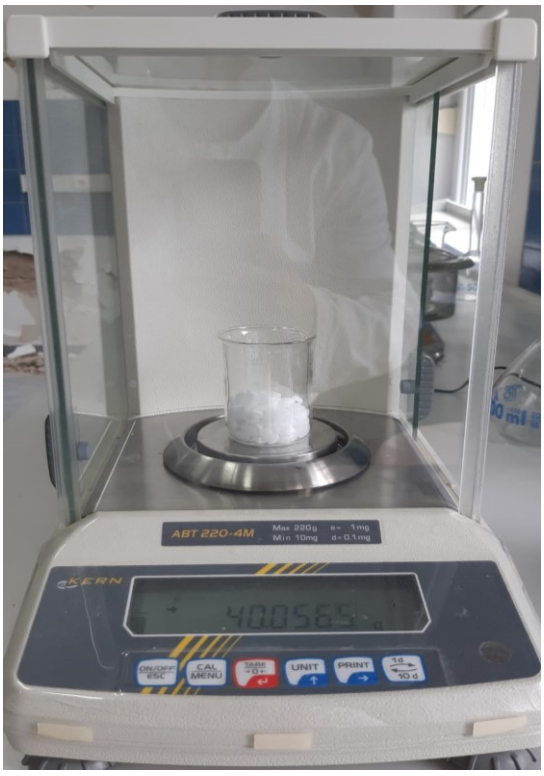
Tablica 4. Prikaz pH vrijednosti

pH					
Vrijeme utekućenja	Redni broj uzorka	Mjerenje			**Srednja vrijedn**
		1.	2.	3.	
		pH	pH	pH	**pH**
120	1.	1,20	1,25	1,11	**1,22**
	2.	1,20	1,19	1,35	

4.3. Priprema utekućenog drva kao katalizatora za UF i MUF smole

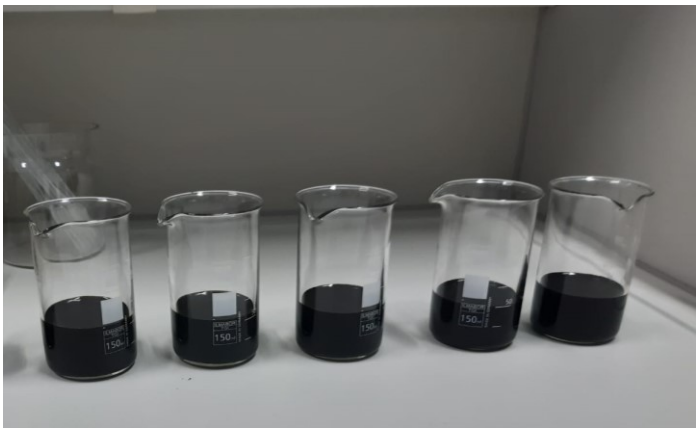
Najbrže djelujući katalizatori za UF i MUF smole su kiseline, najčešće su to sumporna i klorovodična, no prilikom njihove uporabe dolazi do problema kao što su prebrzo otvrdnjavanje, neujednačeno lijepljenje, oštećenje sljubnice i slabija adhezija. Zbog takvog utjecaja prilikom polimerizacije navedene se kiseline ne koriste kao katalizator. Kako bi se izbjegle neželjene reakcije, kiseline se supstituiraju sa solima jakih kiselina. To su najčešće amonijev klorid NH_4Cl, amonijev sulfat $(NH_4)_2SO_4$ i smjesa amonijevog klorida i amonijevog sulfata u jednakom omjeru (Jambreković, 2004).

Iako je cilj ovog rada iskoristiti izrazitu kiselost utekućenog drva koje iznosi približno pH 1, potrebno je prilagoditi svojstva utekućenog drva navedenim katalizatorima. Prilagodba utekućenog drva je izvršena luženjem istog pomoću vodene otopine 2N NaOH. Dobivanje vodene otopine postignuto je otapanjem 40 g granula NaOH (slika 13.) u 0,5 l destilirane vode.



Slika 13. Granule NaOH potrebne za dobivanje vodene otopine

Istraživanje se vršilo na pet uzoraka različite kiselosti, a njihove pH vrijednosti iznosile su 1, 1,5, 2, 2,5 i 3. Različite vrijednosti postignute su dodavanjem 2N NaOH u određenoj količini koja je bila potrebna za dobivanje zadanih vrijednosti. Pripremljeni uzorci prikazani su na slici 14.



Slika 14. pripremljeni uzorci različitih pH vrijednosti

4.4. Smole korištene u ispitivanju

U istraživanju su korištene dvije smole, urea-formaldehidna smola i melamin-urea-formaldehidna smola. Obje su smole u komercijalnoj upotrebi te su uzorkovane u tvrtci Kronospan CRO d.o.o. iz Bjelovara, a koriste se za proizvodnju ploča iverica.

Urea-formaldehidna smola korištena u istraživanju posjeduje sljedeće karakteristike: sadržaj suhe tvari 66.3 %, dinamička viskoznost 498 mPa.s, pH vrijednost kod 20 ˚C iznosi 8.60, te joj je potrebno 54 sekunde da počne isparavati na 100 ˚C. Trajnost smole nakon punjena je četiri tjedna. Izgled smole je prikazan na slici 13.



Slika 15. Urea-formaldehidna smola

Melamin-urea-formaldehidna smola ima slična svojstva kao i prethodno spomenuta urea-formaldehidna smola. Njezina svojstva su: sadržaj suhe tvari 68.44 %, dinamička viskoznost kod 20 ˚C iznosi 490 mPa.s, pH vrijednost kod 20 ˚C iznosi 8.41, a za početak isparavanja pri temperaturi od 100 ˚C potrebno joj je 65 sekundi. Izgled smole prikazan je na slici 16.



Slika 16. Melamin-urea-formaldehidna smola

4.5. Određivanje brzine otvrdnjavanja smole uz dodatak utekućenog drva kao kiselog katalizatora

Brzina otvrdnjavanja vrijeme je reagiranja ljepila na određenoj temperaturi tijekom kojeg ljepilo iz tekućeg stanja prelazi u kruto stanje. Samo vrijeme otvrdnjavanja mjeri se od trenutka spuštanja ljepila u zagrijanu tekućinu, do trenutka otvrdnjavanja, a izražava se u sekundama. U ovom istraživanju mjerit će se vrijeme otvrdnjavanja na 100, 120 i 140 ˚C, a prema dogovoru mjerit će se vrijeme do maksimalno 1200 sekundi. Dulje mjerenje nije potrebno jer bi u tom periodu već trebalo doći do otvrdnjavanja ljepila. Zagrijana tekućina koja se koristi u ovom istraživanju je glicerol. Svojstvo glicerola zbog kojeg je isti odabran je viša temperatura vrelišta u odnosu na vodu.

U laboratorijsku čašu volumena 1000 ml ulije se od 600 do 650 ml glicerola i zagrije se do zadane temperature. Za vrijeme zagrijavanja glicerola, iz čaše s pripremljenom smolom potrebno je uzeti 5 ml smole uz pomoć automatske pipete i uliti u epruvetu, te se pritom mora obratiti pažnja kako se smola ne bi razlivala po stijenkama epruvete. U epruvetu se nakon toga dodaje 1 ml katalizatora, koji je u ovom istraživanju utekućeno drvo. Potom se epruveta učvrsti

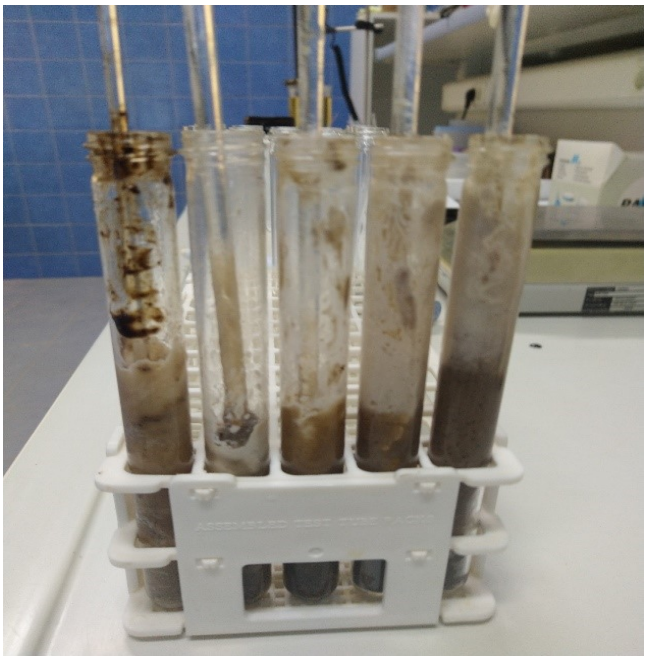
u čeljust hvataljke i uroni u glicerol zadane temperature tako da je razina glicerola 15-20 mm iznad razine ljepila. U trenutku potapanja ljepila u zagrijani glicerol uključuje se kronometar. Istovremeno se staklenim štapićem miješa ljepilo.

Miješanje ljepila na početku reakcije je lako, zbog smanjene viskoznosti, no daljnjim tijekom reakcije i postupnim povećanjem temperature miješanje se sve više otežava. Na kraju reakcije, miješanje postaje nemoguće zbog skrućivanja ljepila. U trenutku otvrdnjavanja ljepila potrebno je zaustaviti kronometar. Nakon zaustavljanja kronometra, epruveta se izvadi iz zagrijanog glicerola te se stavlja u hladnu vodu kako bi se kontrakcijom očvrsnulo ljepilo lakše izvuklo iz epruvete. Izgled samog postupka prikazan je na slici 17.



Slika 17. Otvrdnjavanje ljepila na 100 °C

Izgled otvrdnutog ljepila u epruvetama u koje je dodano utekućeno drvo kao katalizator prikazano je na slici 18.



Slika 18. Otvrdnulo ljepilo – utekućeno drvo kao katalizator

5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

5.1. Rezultati UF smole

U ovom poglavlju bit će tablično prikazani rezultati mjerenja otvrdnjavanja ljepila na temperaturi od 100, 120 i 140 ˚C.

Tablica 5. Vrijeme otvrdnjavanja UF smole na 100 °C

Vrijeme otvrdnjavanja					
pH uzorka	Redni broj mjerenja	Mjerenje (sek)	Temp. ˚C	Smola	**Srednja vrijednost (sek)**
7,56	1.	121	100	UF	**123**
	2.	125	100	UF	

U tablici 5. je prikazano otvrdnjavanje ljepila na 100 ˚C. Kao katalizator za urea-formaldehidnu smolu koristio se urea-amonijev nitrat s pH vrijednošću od 7,56. Proizvođač katalizatora je tvrtka Petrokemija iz Kutine. Svojstva katalizatora su sljedeća: bezbojna do blijedo žuta boja, ledište na – 10 ˚C, talište iznad 100 ˚C, topljivost amonijevog nitrata u vodi pri 20 ˚C iznosi više od 100 g/l, katalizator nije samozapaljiv, temperatura raspada iznosi 200 ˚C, viskoznost katalizatora je 3,95 mPa s kod 20˚C. Otvrdnjavanje ovim katalizatorom se provelo zbog dobivanja referentnog vremena otvrdnjavanja za UF smolu.

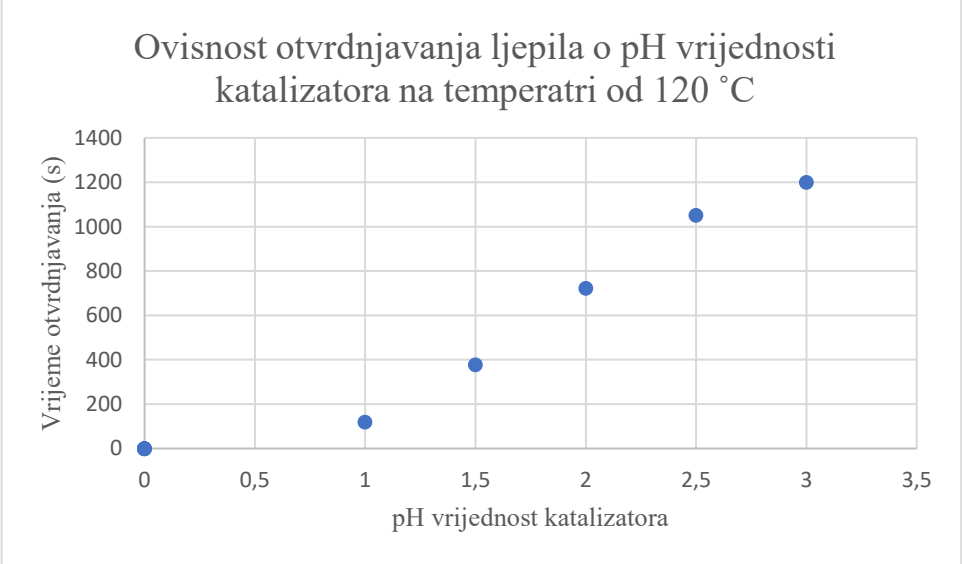
Tablica 6. Vrijeme otvrdnjavanja UF smole i utekućenog drva kao katalizatora na 100 ˚C

Vrijeme otvrdnjavanja					
pH uzorka	Redni broj mjerenja	Mjerenje (sek)	Temp. ˚C	Smola	**Srednja vrijednost (sek)**
oko 1	1.	149	100	UF	**118**
	2.	86	100	UF	

Iz tablice 6. vidljivo je kako je do otvrdnjavanja ljepila čije su komponente urea-formaldehidna smola i utekućeno drvo kao kiseli katalizator došlo u prosjeku za 118 sek. Otvrdnjavanje ljepila nije postignuto gdje se kao katalizator koristilo zaluženo utekućeno drvo na veći pH od 1 na 100°C.

Tablica 7. Vrijeme otvrdnjavanja UF smole i utekućenog drva kao katalizatora na 120 ˚C

Vrijeme otvrdnjavanja					
pH uzorka	Redni broj mjerenja	Mjerenje (sek)	Temp. ˚C	Smola	**Srednja vrijednost (sek)**
1	1.	130	120	UF	**120**
	2.	110	120	UF	
1,5	1.	385	120	UF	**378**
	2.	371	120	UF	
2	1.	580	120	UF	**723**
	2.	866	120	UF	
2,5	1.	1107	120	UF	**1052**
	2.	997	120	UF	
3	1.	> 1200	120	UF	> **1200**
	2.	> 1200	120	UF	



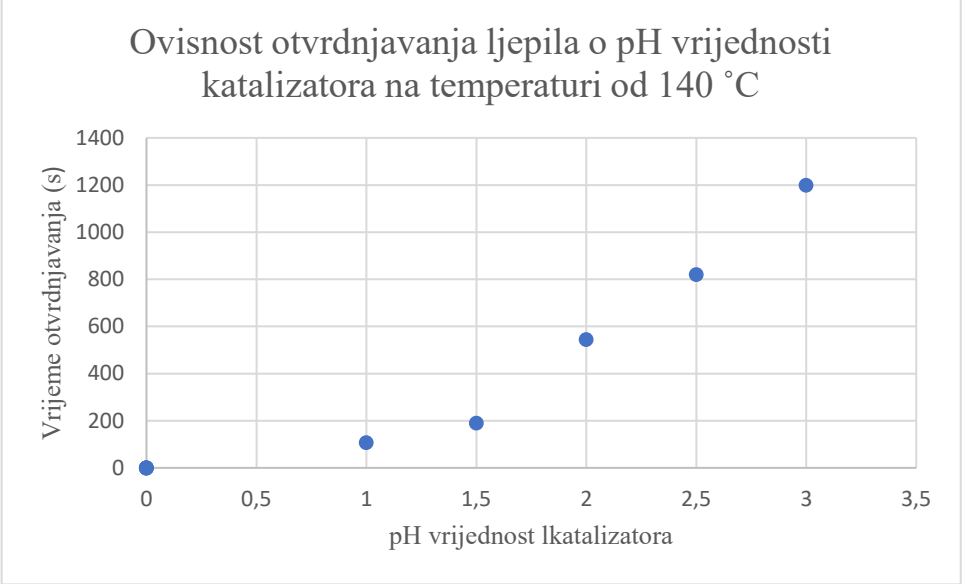
Slika 19. Ovisnost otvrdnjavanja ljepila o pH vrijednosti katalizatora na temperaturi od 120 °C (UF smola)

U tablici 7. prikazana su vremena otvrdnjavanja ljepila na 120 °C. Otvrdnjavanje je postignuto kod korištenja utekućenog drva kao kiselog katalizatora kod svih pripremljenih uzoraka. Kod uzorka utekućenog drva s pH vrijednošću 3 ljepilo je otvrdnulo tek nakon 1200 sekundi. Najbolji rezultati proizašli su iz katalitičkog djelovanja utekućenog drva bez dodavanja 2N NaOH kao sredstva zaluživanja.

Na slici 19. vidljivo je kako se povećanjem pH vrijednosti katalizatora povećava i vrijeme otvrdnjavanja ljepila. Povećanjem temperature na 120 °C dobiveni su bolji rezultati nego na 100 °C u vidu brzine otvrdnjavanja i otvrdnjavanja uzoraka gdje su korištene veće vrijednosti pH vrijednosti.

Tablica 8. Vrijeme otvrdnjavanja UF smole i utekućenog drva kao katalizatora na 140°C

Vrijeme otvrdnjavanja					
pH uzorka	Redni broj mjerenja	Mjerenje (sek)	Temp. °C	Smola	**Srednja vrijednost (sek)**
oko 1	1.	102	140	UF	**107**
	2.	112	140	UF	
1,5	1.	160	140	UF	**190**
	2.	220	140	UF	
2	1.	544	140	UF	**545**
	2.	546	140	UF	
2,5	1.	800	140	UF	**821**
	2.	842	140	UF	
3	1.	1180	140	UF	**> 1200**
	2.	> 1200	140	UF	



Slika 20. Ovisnost otvrdnjavanja ljepila o pH vrijednosti katalizatora na temperaturi od 140 °C (UF smola)

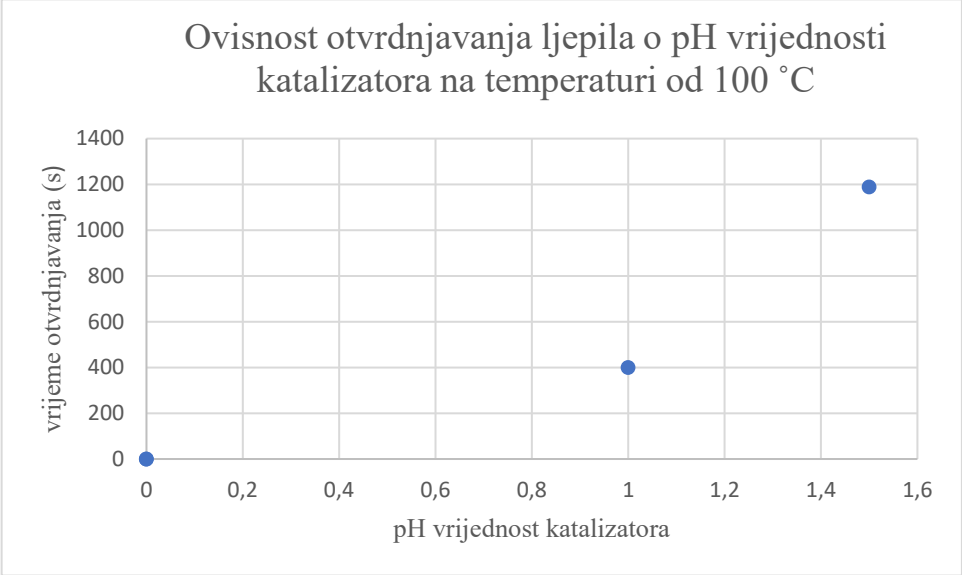
Iz tablice 8. vidljiva su vremena otvrdnjavanja ljepila kod zagrijavanja glicerola na 140 °C. Otvrdnjavanje je postignuto kod svih pripremljenih uzoraka. Najbrže je otvrdnuo uzorak s najmanjom pH vrijednošću, a najsporije s najvećom pH vrjednošću.

Iz slike 20. vidljivo je isto opažanje kao i kod prethodnog grafičkog prikaza koji prikazuje temperaturu od 120 °C, ali uz brže vrijeme otvrdnjavanja ljepila.

5.2 Rezultati MUF smole

Tablica 9. Vrijeme otvrdnjavanja MUF smole i utekućenog drva kao katalizatora na 100 ˚C

Vrijeme otvrdnjavanja					
pH uzorka	Redni broj mjerenja	Mjerenje (sek)	Temp. ˚C	Smola	**Srednja vrijednost (sek)**
oko 1	1.	419	100	MUF	**400**
	2.	381	100	MUF	
1,5	1.	1176	100	MUF	**1188**
	2.	1200	100	MUF	



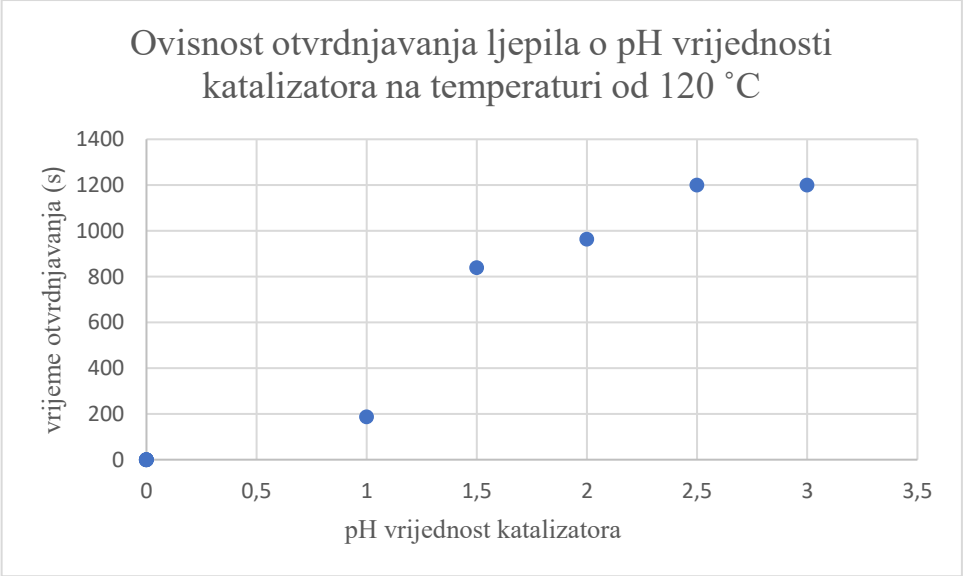
Slika 21. Ovisnost otvrdnjavanja ljepila o pH vrijednosti katalizatora na temperaturi od 100 °C (MUF smola)

Iz tablice 9. vidljivo je kako je do otvrdnjavanja ljepila čije su komponente melamin urea formaldehidna smola i utekućeno drvo kao kiseli katalizator došlo u prosjeku za 400 sek. Povećanjem pH vrijednosti utekućenog drva dolazi i do povećanja vremena otvrdnjavanja ljepila.

Iz slike 21. vidljivo je da je do skručivanja ljepila došlo u samo dvije situacije. Do otvrdnjavanja ljepila došlo je samo kod korištenja utekućenog drva kao katalizatora bez dodavanja 2N NaOH i utekućenog drva kao katalizatora s pH vrjednošću 1,5.

Tablica 10. Vrijeme otvrdnjavanja MUF smole i utekućenog drva kao katalizatora na 120 ˚C

Vrijeme otvrdnjavanja					
pH uzorka	Redni broj mjerenja	Mjerenje (sek)	Temp. ˚C	Smola	**Srednja vrijednost (sek)**
oko 1	1.	225	120	MUF	**187**
	2.	149	120	MUF	
1,5	1.	801	120	MUF	**839**
	2.	876	120	MUF	
2	1.	980	120	MUF	**964**
	2.	948	120	MUF	
2,5	1.	> 1200	120	MUF	**> 1200**
	2.	> 1200	120	MUF	
3	1.	> 1200	120	MUF	**> 1200**
	2.	> 1200	120	MUF	



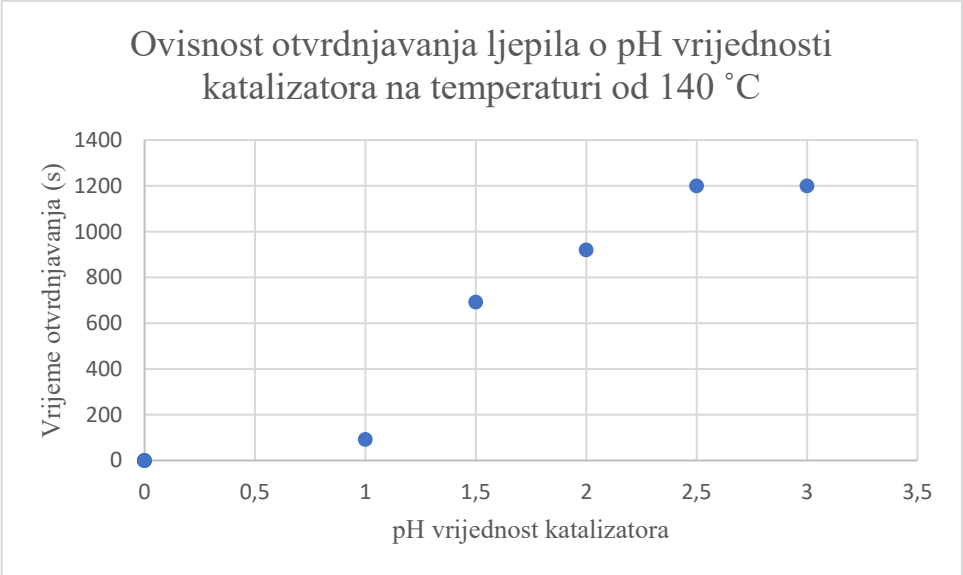
Slika 22. Ovisnost otvrdnjavanja ljepila o pH vrijednosti katalizatora na temperaturi od 120 °C (MUF smola)

U tablici 10. prikazana su vremena otvrdnjavanja ljepila na 120 °C. Otvrdnjavanje je postignuto kod korištenja utekućenog drva kao kiselog katalizatora kod uzoraka s pH vrjednošću 1, 1,5 i 2.

U grafičkom prikazu na slici 22. vidljivo je da ljepilo na 120 °C otvrdnjava prije nego na 100 °C. Otvrdnjavanje ljepila u kojem je dodan katalizator u obliku utekućenog drva bez dodataka daje slične rezultate kao i katalizator koji je industrijski korišten u tvornici ploča iverica Kronospan CRO Bjelovar. Uzorci kojima je dodan katalizator s pH vrijednošću 2,5 i 3 dolazi do stvrdnjavanja ljepila s vremenskim periodom od oko 1200 sekundi što nikako nije prihvatljivo vrijeme u industrijskoj proizvodnji.

Tablica 11. Vrijeme otvrdnjavanja MUF smole i utekućenog drva kao katalizatora na 140 ˚C

Vrijeme otvrdnjavanja					
pH uzorka	Redni broj mjerenja	Mjerenje (sek)	Temp. ˚C	Smola	**Srednja vrijednost (sek)**
oko 1	1.	116	140	MUF	**92**
	2.	68	140	MUF	
1,5	1.	555	140	MUF	**693**
	2.	830	140	MUF	
2	1.	996	140	MUF	**921**
	2.	845	140	MUF	
2,5	1.	> 1200	140	MUF	**> 1200**
	2.	> 1200	140	MUF	
3	1.	> 1200	140	MUF	**> 1200**
	2.	> 1200	140	MUF	



Slika 23. Grafički prikaz 5. Ovisnost otvrdnjavanja ljepila o pH vrijednosti katalizatora na temperaturi od 140 °C (MUF smola)

U tablici 11. prikazana su vremena otvrdnjavanja ljepila na 140 °C. Otvrdnjavanje je postignuto kod korištenja utekućenog drva na istim uzorcima kao i kod temperature od 120 °C.

Na grafičkom prikazu na slici 23. vidimo da je došlo do još bržeg otvrdnjavanja ljepila kojemu je kao katalizator dodano utekućeno drvo bez dodatka 2N NaOH.

Sličnost otvrdnjavanja na 120 °C i 140 °C je u ljepilima u koje je dodan katalizator s pH vrijednošću 2,5 i 3 gdje dolazi do stvrdnjavanja iznad 1200 sekundi pa tako i ti rezultati nisu uzeti u obzir.

6. ZAKLJUČAK

Sukladno postavljenim ciljevima, planu istraživanja i rezultatima dobivenima istraživanjem iznose se sljedeći zaključci:

- iz grafičkih prikaza vidljivo je da se povećanjem pH vrijednosti utekućenog drva kao katalizatora povećava i vrijeme otvrdnjavanja ljepila u čijoj se smjesi uz navedeni katalizator nalazi urea-formaldehidna smola ili melamin-urea-formaldehidna smola,

- što se tiče povećanja temperature vidljivo je kako se povećanjem temperature smanjuje vrijeme otvrdnjavanja ljepila,

- urea-formaldehidna smola daje bolje rezultate od melamin-urea-formaldehidne smole prilikom dodavanja utekućenog drva kao katalizatora smoli,

- najbolje rezultate otvrdnjavanja ljepilo je postiglo kada mu se kao katalizator dodalo utekućeno drvo bez dodataka 2N NaOH kao sredstva zaluživanja te je pH-vrijednost nezaluženog katalizatora iznosila približno 1.

Iz navedenih rezultata zaključujemo da je kao katalizator za urea-formaldehidnu smolu i melamin-urea-formaldehidnu smolu najbolje koristiti utekućeno drvo bez zaluživanja. Treba napomenuti da je za različitu vrstu smola (UF, FF, MUF, RF, ...) i njihovih svojstava potrebno zasebno projektirati utekućeno drvo kao katalizator u smislu pH-vrijednosti i temperature otvrdnjavanja. Ova istraživanja zajedno s prethodnima pokazala su nemogućnost uniformiranja svojstava utekućenog drva kao katalizatora za različite vrste smola.

Navedena istraživanja početak su mogućnosti korištenja utekućenog drva kao katalizatora za urea-formaldehidnu i melamin-urea-formaldehidnu smolu. Takav način iskorištenja utekućenog drva pridonosi odgovornom korištenju drvne sirovine te je u skladu s načelima održivog razvoja u RH.

LITERATURA

Acemioğlu, B., Alma, M.H. (2002): *Kinetics of wood phenolysis in the presence of HCl as catalyst. J. Appl. Polym. Sci.* 85, 1098-1103.

Alma, M.H., Shiraishi, N. (1998): *Preparation of polyurethane-like foams from NaOH-catalyzed liquefied wood.* Holz aus Roh- und Werkstoff 56, 245-246.

Antonović, A. et al. (2006): *Carbamideformaldehyde adhesive systems modified with liquefied wood, Part I. Acid catalyst method of wood liquefaction with various polyhydric alcohols.* International Conference Technologies of Wood Processing, Slovakia: Technical University in Zvolen, Faculty of Wood Science and Technology, 7-14

Antonović, A.,(2008): *Istraživanja novih sustava formaldehidnih ljepila za drvne ploče modifi ciranih s utekućenim drvom.* Disertacija. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet.

Antonović, A., (2010): Kemija drva. Interna skripta. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet.

Fengel, D. i Wegener, G. (1989) *Wood—Chemistry, Ultrastructure, Reactions.* 2nd Edition, Walter de Gruyter, Berlin.

Fengel, D. i Wegener, G. (1989): *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions.* Kessel Verlag, Remagen: 26-65,

Hon, D.N.S. (1996): *Chemical modification of lignocellulosic materials.* Marcel Dekker, New York.

Jambreković, V. (2004): *Drvne ploče i emisija formaldehida.* Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet.

Lianzhen L., Mariko Y., Yaoguang Y. i Nobuo S. (1994*): Liquefaction of wood in the presence of phenol using phosphoric acid as a catalyst and the flow properties of the liquefied wood*

Yamazaki, J., Minami, E. i Saka, S. (2006).: *Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols.* J Wood Sci 52, 527–532

Hrvatski zavod za norme (2007) *Adhezivi - Određivanje gustoće* Zagreb: Hrvatski zavod za norme, HRN EN 542:2007