

UNIVERZITET U BEOGRADU

ŠUMARSKI FAKULTET

Mlađan M. Popović

**OČVRŠĆAVANJE UREA-FORMALDEHIDNOG
ADHEZIVA ZA PLOČE IVERICE U PRISUSTVU
NEKIH DOMAĆIH DRVNIH VRSTA**

doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF FORESTRY

Mlađan M. Popović

**CURING OF UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVE
FOR PARTICLEBOARDS IN THE PRESENCE OF
SOME DOMESTIC WOOD SPECIES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

Mentor:

Dr Milanka Điporović-Momčilović, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet

Članovi komisije:

Dr Gradimir Danon, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet

Dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovni profesor

Univerziteta u Novom Sadu, Tehnološki fakultet

Dr Bojana Klašnja, redovni profesor

Institut za nizijsko šumarstvo i životnu sredinu u Novom Sadu

Dr Ivana Gavrilović-Grmuša, docent

Univerzitet u Beogradu - Šumarski fakultet

Datum odbrane:

Izrazi Zahvalnosti

Koristim ovu priliku da se srdačno zahvalim svom mentoru, Prof. Dr Milanki Điporović-Momčilović, na svesrdnoj i stručnoj pomoći tokom izrade ove disertacije.

Veliku zahvalnost za sugestije i stručnu pomoć tokom izrade ove doktorske disertacije upućujem članovima komisije: Prof. Dr Gradimiru Danonu, Prof. Dr Jaroslavi Budinski-Simendić, Prof. Dr Bojani Klašnji i Dr Ivani Gavrilović-Grmuši, docentu.

Zahvalnost za pomoć u izvođenju eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije dugujem svojim kolegama sa Šumarskog fakulteta, dipl.ing. Jasmini Popović i dipl. ing. Ljiljani Đurković.

Na nesebičnoj pomoći zahvaljujem se dragim kolegama sa Univerziteta u Novom Sadu, Tehnološkog fakulteta: Dr. Jeleni Pavličević, Dr. Mirjani Jovičić i Dr. Ivanu Ristiću.

Neizmernu zahvalnost dugujem kolegama sa Univerziteta u Ljubljani, Biotehničkog fakulteta: Prof. Dr Milanu Šerneku, Dr. Mirku Karižu i Dr Sergeju Medvedu.

Na razumevanju tokom različitih faza izrade ove doktorske disertacije, veliku zahvalnost dugujem svojoj porodici.

*Uz veleku zahvalnost i večno sećanje,
ovaj rad posvećujem profesoru Dr Jovanu Miljkoviću*

KLJUČNA DOKUMENTACIONA INFORMACIJA

UDK	674.028.9:630*862.2(043.3) 630*824.831:862.2(043.3)
Tip dokumenta (TD)	Monografska publikacija
Tip zapisa (TZ)	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (VR)	Doktorska teza
Autor (AU)	Mr Mladan Popović
Mentor (MN)	Dr Milanka Điporović-Momčilović, vanr. prof.
Naslov rada (NR)	Očvršćavanje urea-formaldehidnog adheziva za ploče iverice u prisustvu nekih domaćih drvnih vrsta
Jezik publikacije (JP)	Srpski
Zemlja publikacije (ZP)	R. Srbija
Geografsko područje (GP)	Srbija
Godina izdavanja (GI)	2012.
Izdavač (IZ)	Autorski reprint
Mesto izdavanja i adresa (MS)	11030 Beograd Kneza Višeslava 1, Srbija
Fizički obim rada (FO)	7 poglavlja/ 188 stranica/ 127 naslova/ 35 tabela/ 88 slika
Naučna oblast (NO)	Biotehničke nauke
Naučna disciplina (DIS)	Hemijsko-mehanička prerada drveta
Ključne reči (KR)	UF adheziv, očvršćavanje adheziva, drvena vrsta, kiselost drveta
Čuva se (ČU)	U biblioteci Šumarskog fakulteta, 11030 Beograd, Kneza Višeslava 1, Srbija
Izvod (IZ)	U radu je ispitivan uticaj drvnih vrsta bukve, jele i topole na kinetiku reakcije očvršćavanja urea-formaldehidnog adheziva. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija korišćena je za određivanje kinetike hemijske reakcije umežavanja adheziva i smeša UF adheziva sa drvnim brašnom i ekstraktivima ispitivanih drvnih vrsta. Dielektrična analiza primenjena je za ispitivanje očvršćavanja UF adheziva na liniji lepljenja između furnirskih uzoraka. Visko-elastični aspekt očvršćavanja smeša UF adheziva sa ekstraktivima praćen je metodom dinamičko mehaničke analize.
Datum prihvatanja teme (DP)	Odlukom Univerziteta u Beogradu, stručnog veća za biotehničke nauke, broj 612-17/110-09, od dana 12.02.2010.
Komisija za odbranu (KO)	Dr Milanka Điporović-Momčilović, vanr. prof. Dr Gradimir Danon, red. prof. Dr Jaroslava Budinski-Simendić, red. prof. Dr Bojana Klašnja, red. prof. Dr Ivana Gavrilović-Grmuša, docent
Datum odbrane (DO)	

KEY WORD DOCUMENTATION

UDK	674.028.9:630*862.2(043.3) 630*824.831:862.2(043.3)
Documetn type (DT)	Monografska publikacija
Type of record (TR)	Tekstualni štampani materijal
Contents code (CC)	Doktorska teza
Autor (AU)	Mr Mladan Popović
Menthor (MN)	Dr.Sci. Milanka Điporović-Momčilović, associate professor
Title (TI)	Curing of Urea-Formaldehyde Adhesive for Particleboards in the Presence of Some Domestic Wood Species
Language of text (LT)	Serbian / Latin letters
Country of publication (CP)	Republic of Serbia
Locality of publication (LP)	Serbia
Publication year (PY)	2012
Publisher (PU)	Author
Publication place (PP)	11030 Belgrade RS Kneza Višeslava 1
Physical description (PD)	7 chapers/ 188 pages/ 127 references/ 35 tables/ 88 figures
Scientific field (SF)	Biotechnical sciences
Scientific discipline (SD)	Chemical and mechanical processing of wood
Subject, Key words (KW)	UF adhesive, adhesive curing, wood species, acidity of wood
Holding data (HD)	Library of Faculty of Forestry, 11030 Belgrade RS, Kneza Višeslava 1
Abstract (AB)	Influence of the wood species on the urea-formaldehyde adhesive reaction kinetics was evaluated in in this work. Differential scanning calorimetry was used on monitoring the chemical reaction kinetics of the adhesive mixes with wood flour and extractives. Dielectric analysis was adopted to evaluate curing of adhesive on the veneer samples bondline. Influence of the wood extractives on visco-elastic properties of the adhesive curing was tested by the dynamical mechanical analysis method.
Accepted by Scientific Board (ASB)	By decision of Biotechnical Sciences council, no 612-17/110-09, on 12.02.2010.
Thesis Defend Board (DB)	Dr Milanka Điporović-Momčilović, associate professor Dr Gradimir Danon, full professor Dr Jaroslava Budinski-Simendić, full professor Dr Bojana Klašnja, full professor Dr Ivana Gavrilović-Grmuša, assistant professor
Date of defend (DD)	

IZVOD

U okviru ove doktorske disertacije istražen je uticaj drvnih vrsta bukve, jele i topole, na kinetiku očvršćavanja komercijalnog urea-formaldehidnog (UF) adheziva, namenjenog za proizvodnju ploča iverica. U tom cilju primenjene su metode diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC), dielektrične analize (DEA) i dinamičko mehaničke analize (DMA).

DSC ispitivanja obavljena su u dinamičkom režimu, pri brzinama zagrevanja (β) od 5; 10; 15 i 20 °C/min. Ispitivane uzorke činili su čist UF adheziv, smeše UF adheziva sa drvnim brašnom i smeše UF adheziva sa ekstraktivima ispitivanih vrsta drveta. Dodatak katalizatora (NH_4Cl) iznosio je 0,2%, mereno na suvu supstancu adheziva, za sve ispitivane uzorke. Rezultati merenja predstavljeni su vrednostima temperature maksimuma reakcije (T_p), entalpijom reakcije (ΔH), kao i energijom aktivacije (E_a). Takođe, na rezultatima DSC merenja primenjeni su izokonverzioni modeli Ozawa-Flynn-Wall (OFW) i Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

DEA ispitivanja obavljena su u izotermalnom režimu i u uslovima vrelog presovanja furnirskih uzoraka ispitivanih drvnih vrsta, slepljenih UF adhezivom sa dodatkom NH_4Cl od 0,2%, mereno na suvu supstancu adheziva. Temperature presovanja iznosile su 120; 140 i 160 °C. Očitavanje dielektričnih parametara obavljeno je pomoću IDEX senzora postavljenog na liniji lepljenja i povezanog sa instrumentom za merenje impedanse. Vrednosti stepena reakcije (α), dobijene su na osnovu promene električne provodljivosti.

DMA ispitivanja obavljena su pri konstantnom oscilatornom režimu naprezanja na smicanje i pri temperaturi od 80 °C. Ispitivane uzorke predstavljali su čist UF adheziv i smeše UF adheziva sa ekstraktivima ispitivanih vrsta drveta. Posebne serije ispitivanja obavljene su sa dodatkom NH_4Cl od 0,2%, mereno na suvu supstancu adheziva, kao i bez dodatka katalizatora. Vreme želiranja ispitivanih uzoraka određeno je presekom kriva modula sačuvane energije (G') i modula izgubljene energije (G''), odnosno za vrednost faktora gubitka $\tan\delta=1$.

Ispitivanjem UF adheziva u smeši sa drvnim ekstraktivima, pomoću DSC i DMA metoda, utvrđeno je da pH vrednost i kiseli puforni kapacitet ispitivanih drvnih vrsta značajno utiču na kinetiku reakcije očvršćavanja. Niže vrednosti pomenutih hemijskih karakteristika ekstrakтива uticale su na smanjenje temperature maksimuma reakcije i energije aktivacije, kao i na kraće vreme želiranja odgovarajuće ispitivane smeše. Rezultati ispitivanja UF adheziva u smeši sa drvnim brašnom, pomoću DSC metode, kao i rezultati ispitivanja dielektričnih parametara očvršćavanja UF adheziva pri vrelom presovanju furnirskih uzoraka, pokazali su značajan uticaj anatomske građe ispitivanih drvnih vrsta na tok očvršćavanja UF adheziva.

Ključne reči: UF adheziv, očvršćavanje, drvena vrsta, kiselost drveta

ABSTRACT

In this doctorate dissertation, the influence of beech, fir and poplar wood species on curing kinetics of commercial urea-formaldehyde (UF) adhesive was investigated. With this objective, the following thermal analysis methods were utilized: differential scanning calorimetry (DSC), dielectric analysis (DEA) and dynamical mechanical analysis (DMA).

DSC measurements were obtained in dynamical scanning regime with the heating rates (β) of 5; 10; 15 i 20 °C/min. Test samples consisted of pure UF adhesive, UF adhesive / wood flour mixes and UF adhesive / wood extractives mixes of selected wood species. Catalyst (NH_4Cl) addition was 0.2% (per oven dry weight) for all test samples. Results of peak temperature (T_p), enthalpy of reaction (ΔH), and activation energy (E_a) were analyzed for each UF adhesive system. In addition, the isoconverzional models of Ozawa-Flynn-Wall (OFW) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) were applied on the DSC test data.

DEA tests proceeded in the isothermal regime in the real hot pressing conditions using veneer samples of the selected wood species as adherents. UF adhesive was applied with the NH_4Cl addition of 0.2% (per oven dry weight). Press temperatures were 120; 140 i 160 °C. Dielectric parameters were recorded through IDEX sensor applied on the bond line of veneer samples and connected to LCR meter. Degree of reaction (α) was obtained on the basis of electric conductivity.

DMA rheological tests were performed in the sinusoidal shear stress regime at the temperature of 80 °C. Test samples consisted of pure UF adhesive and the UF adhesive / wood extractives mixes. Two separate sample series were used, one with the NH_4Cl addition of 0.2% (per oven dry weight) and the other without catalyst addition. Gel time was determined at the crossover of the storage modulus (G') and loss modulus (G''), resulting in the loss factor $\tan\delta=1$.

Results of DSC and DMA tests on UF adhesive / wood extractive mixes, showed significant influence of pH value and acid buffer capacity of selected wood species on kinetics of curing reaction. Lower values of said chemical characteristics of a given extractive, resulted in decrease of peak temperature and activation energy, as well as in shorter gel time for a corresponding mixture. Both, DSC measurements of UF adhesive / wood flour mixtures and DEA results of UF adhesive cure in the hot pressed veneer samples, have showed significant influence of wood anatomy structure on curing behavior of UF adhesive.

Key Words: UF adhesive, adhesive curing, wood species, acidity of wood

Spisak slika

- Slika 2.1. Formiranje metilololnih derivata uree
- Slika 2.2. Reakcije polikondenzacije
- Slika 2.3. Reakcija amonijum hlorida i formaldehida u cilju stvaranja hlorovodične kiseline
- Slika 2.4. Primer mreže UF adheziva
- Slika 2.5. Prikaz elemenata jačine adezivne veze.
A) film adheziva B) unutar-adhezivni granični sloj, C) veza adheziv-adherent, D) pod-površinski sloj adherenta, E) adherent
- Slika 2.6. Absorpcioni spektar komercijalnog UF adheziva: 1) emulzija, 2) očvršnuti adheziv
- Slika 2.7. CP-MAS ^{13}C -NMR spektar očvršnute UF smole sa prisutnim uronskim strukturama
- Slika 2.8. Upoređenje odvijanja toplotnih reakcija (DTA) sa promenama gubitka mase (TGA) i odnosa absorbansi A_{1020}/A_{1640} (IR) tokom zagrevanja UF adheziva (sa dodatkom 5% amonijum hlorida)
- Slika 2.9. TG-DTA dijagram očvršćavanja UF adheziva sa 1% NH_4Cl (5 K min^{-1})
- Slika 2.10. DTA krive očvršćavanja UF adheziva sa drvnim brašnom: 1 - čist adheziv, 2 - UF/drvo 90/10, 3 - UF/drvo 80/20, 4 - UF/drvo 70/30
- Slika 2.11. Senzori od češljastih elektroda utisnutih u poliamidnu podlogu: a) šematski prikaz i b) izgled senzora iz IDEX serije (Micromet Instruments, Netzsch)
- Slika 2.12. Eksperimentalni (linije) i predviđeni (tačke) stepen očvršćavanja FF adheziva za pet različitih temperatura presovanja
- Slika 2.13. Prosečne vrednosti faktora gubitka (ϵ'' , log.) i provodljivosti (ϵ' , log.) pri očvršćavanju fenol-foraldehidnog adheziva u različitim debljinskim zonama tepiha
- Slika 2.14. Uopšteni TTT dijagram toka očvršćavanja termoreaktivnih adheziva (a) i modifikovani TTT dijagram očvršćavanja UF i FF adheziva u kontaktu sa drvnim (lignoceluloznim) supstratom (b)
- Slika 2.15. Promena dinamičkog modula E' i $\tan\delta$ u funkciji temperature za spojeve od bukovog drveta lepljenih MUF adhezivom (+ 1% NH_4Cl)
- Slika 2.16. Šematski prikaz ABES postupka (levo) i izgled zone formiranja i ispitivanja adhezivne veze (desno)
- Slika 2.17. Uticaj vremena i temperature na porast jačine adhezivne veze tokom presovanja furnirskih uzoraka javora slepljenih UF adhezivom
- Slika 2.18. Šematski prikaz Integrisanog sistema za presovanje i ispitivanje
- Slika 2.19. Uticaj vremena i veličine iverja na formiranje unutrašnjih veza u iverastom tepihu oblepljenom FF adhezivom (zapreminska masa uzoraka je $800\text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}$)
- Slika 2.20. Uticaj apsolutnog puferog kapaciteta drvnog materijala na temperaturu maksimuma (T_p) reakcije očvršćavanja
- Slika 2.21. Odnos između pH vrednosti drvnih ekstraktiva i vremena želiranja UF adheziva

- Slika 2.22. Kissinger-ova prava za UF adheziv u smeši sa ekstraktivima crne smrče (black spruce) i belog hrasta (white oak)
- Slika 2.23. DSC krive za čist FF adheziv i za smešu FF / drvno brašno Javora
- Slika 2.24. Određivanje ekvivalentne tačke
- Slika 3.1. Plan eksperimentalnog rada
- Slika 3.2. Osnova piljenja drvnih sortimenata
- Slika 3.3. Vreme želiranja UF adheziva Lendur 709 i Lendur 730 u odnosu na dodatak katalizatora NH₄Cl (% suve supstance prema suvoj supstanci adheziva).
- Slika 3.4. Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR spectrometar
- Slika 3.5. Diferencijalni skenirajući kalorimetar, DSC Q20 TA Instruments
- Slika 3.6. Uticaj električnog polja na pokretljivost jona i orijentacija dipola a) bez naelektrisanja i b) u električnom polju
- Slika 3.7. Odnos između napona i struje u kondenzatoru
- Slika 3.8. Oprema za ispitivanje očvršćavanja adheziva DEA metodom i IDEX senzor
- Slika 3.9. Odnos između napona i otklona tokom DMA merenja
- Slika 3.10. Reometar ARES G2, TA Instruments, SAD
- Slika 4.1. FT-IR spektri ekstraktiva bukve, jele i topole rastvorenih u vreloj vodi
- Slika 4.2. Krive titracije rastvora ekstraktiva u vreloj vodi pri određivanju kiselog i baznog pufernog kapaciteta drvnih vrsta: a) bukve, b) jele i c) topole
- Slika 4.3. Krive titracije rastvora ekstraktiva pri određivanju sadržaja kiselina ekstrahovanih u hladnoj vodi i u 0,1 M rastvoru CH₃COONa, za ispitivane drvene vrste a) bukve, b) jele i c) topole
- Slika 4.4. FT-IR spektar emulzije urea-formaldehidnog adheziva
- Slika 4.5. FT-IR spektar očvršnutog urea-formaldehidnog adheziva
- Slika 4.6. DSC termogrami očvršćavanja UF adheziva sa različitim dodatkom katalizatora NH₄Cl i pri brzini zagrevanja od 10 °C/min.
- Slika 4.7. DSC termogrami očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH₄Cl) bez dodatka drvnog brašna, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 oC/min
- Slika 4.8. DSC termogrami očvršćavanja smeše UF adheziva (+0,2% NH₄Cl) i 10% drvnog brašna bukve, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 oC/min
- Slika 4.9. DSC termogrami očvršćavanja smeše UF adheziva (+0,2% NH₄Cl) i 10% drvnog brašna jele, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 oC/min
- Slika 4.10. DSC termogrami očvršćavanja smeše UF adheziva (+0,2% NH₄Cl) i 10% drvnog brašna topole, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 oC/min
- Slika 4.11. Zavisnost $\ln(\beta/Tp^2)$ od recipročne vrednosti temperature maksimuma reakcije (Tp) očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH₄Cl), čistog i u smeši sa 10% drvnog brašna isptanih drvnih vrsta
- Slika 4.12. DSC termogrami očvršćavanja smeše UF adheziva (+0,2% NH₄Cl) i 1% drvnog ekstrakta bukve, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 oC/min
- Slika 4.13. DSC termogrami očvršćavanja smeše UF adheziva (+0,2% NH₄Cl) i 1% drvnog ekstrakta jele, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 oC/min

- Slika 4.14. DSC termogrami očvršćavanja smeše UF adheziva (+0,2% NH₄Cl) i 1% drvnog ekstrakta topole, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 oC/min
- Slika 4.15. Zavisnost $\ln(\beta/T_p^2)$ od recipročne vrednosti temperature maksimuma reakcije (T_p) očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH₄Cl), čistog i u smeši sa 1% drvnih ekstrakta isptanih drvnih vrsta
- Slika 4.16. Uticaj pH vrednosti, kiselog (kPK) i apsolutno kiselog pufernog kapaciteta (akPK) na energiju aktivacije smeša UF adheziva i drvnih ekstrakta bukve, jele i topole
- Slika 4.17. Uticaj pH vrednosti, kiselog (kPK) i apsolutno kiselog pufernog kapaciteta (akPK) na entalpiju reakcije smeša UF adheziva i drvnih ekstrakta bukve, jele i topole
- Slika 4.18. Odnos stepena reagovanja i prividne energije aktivacije umrežavanja UF adheziva i smeše UF adheziva i drvnog brašna dobijena OFW metodom izokonverzije
- Slika 4.19. Odnos stepena reagovanja i prividne energije aktivacije umrežavanja UF adheziva i smeše UF adheziva i drvnog brašna dobijena KAS metodom izokonverzije
- Slika 4.20. Odnos stepena reagovanja i prividne energije aktivacije umrežavanja UF adheziva i smeše UF adheziva i drvnih ekstrakta dobijena K.AS metodom izokonverzije
- Slika 4.21. Odnos stepena reagovanja i prividne energije aktivacije umrežavanja UF adheziva i smeše UF adheziva i drvnih ekstrakta dobijena KAS metodom izokonverzije
- Slika 4.22. Stepenn reakcije očvršćavanja UF adheziva i smeša UF adheziva i drvnog brašna (+0,2% dodatka NH₄Cl) u odnosu na vreme, a za temperaturu očvršćavanja od 80 oC
- Slika 4.23. Stepenn reakcije očvršćavanja UF adheziva i smeša UF adheziva i drvnog brašna (+0,2% dodatka NH₄Cl) u odnosu na vreme, a za temperaturu očvršćavanja od 100 oC
- Slika 4.24. Stepenn reakcije očvršćavanja UF adheziva i smeša UF adheziva i drvnog brašna (+0,2% dodatka NH₄Cl) u odnosu na vreme, a za temperaturu očvršćavanja od 120 oC
- Slika 4.25. Stepenn reakcije očvršćavanja UF adheziva i smeša UF adheziva i drvnih ekstrakta (+0,2% dodatka NH₄Cl) u odnosu na vreme, a za temperaturu očvršćavanja od 80 oC
- Slika 4.26. Stepenn reakcije očvršćavanja UF adheziva i smeša UF adheziva i drvnih ekstrakta (+0,2% dodatka NH₄Cl) u odnosu na vreme, a za temperaturu očvršćavanja od 100 oC
- Slika 4.27. Stepenn reakcije očvršćavanja UF adheziva i smeša UF adheziva i drvnih ekstrakta (+0,2% dodatka NH₄Cl) u odnosu na vreme, a za temperaturu očvršćavanja od 120 oC
- Slika 4.28. Stepenn reagovanja UF adheziva na furnirima bukve, za temperature presovanja od 120, 140 i 160 oC
- Slika 4.29. Stepenn reagovanja UF adheziva na furnirima jele, za temperature presovanja od 120, 140 i 160 oC

- Slika 4.30. *Stepen reagovanja UF adheziva na furnirima topole, za temperature presovanja od 120, 140 i 160 oC*
- Slika 4.31. *Stepen reagovanja UF adheziva na temperaturi presovanja od 120 oC, na furnirima drvnih vrsta bukve, jele i topole*
- Slika 4.32. *Stepen reagovanja UF adheziva na temperaturi presovanja od 140 oC, na furnirima drvnih vrsta bukve, jele i topole*
- Slika 4.33. *Stepen reagovanja UF adheziva na temperaturi presovanja od 160 oC, na furnirima drvnih vrsta bukve, jele i topole*
- Slika 4.34. *Vreme dostizanja stepena reakcije očvršćavanja UF adheziva od 80%, na furnirima ispitivanih drvnih vrsta, u odnosu na temperaturu presovanja*
- Slika 4.35. *Krive modula sačuvane (G') i izgubljene energije (G'') pri očvršćavanju smeše UF adheziva i ekstraktiva jele (a), bukve (b) i topole (c), kao i pri očvršćavanju čistog UF adheziva (d); (dodatak NH₄Cl = 0,2%; temperatura očvršćavanja = 80 oC)*
- Slika 4.36. *Krive modula sačuvane (G') i izgubljene energije (G'') pri očvršćavanju čistog UF adheziva i smeše UF adheziva i ekstraktiva jele, bukve i topole (bez dodatka katalizatora; temperatura očvršćavanja = 80 oC)*
- Slika 4.37. *Uticaj kiselog (kPK) i apsolutno kiselog pufernog kapaciteta (akPK) na vreme želiranja smeša UF adheziva i drvnih ekstrakta bukve, jele i topole.*
- Slika 4.38. *Vreme želiranja za smeše UF adheziva i drvnih ekstrakta, bez dodatka katalizatora*
- Slika 4.39. *Uticaj ekstrakata bukve, jele i topole na odnos energije aktivacije (DSC) i vremena želiranja (reološka analiza) pri očvršćavanju UF adheziva u smeši sa ekstraktivima ispitivanih drvnih vrsta (dodatak NH₄Cl = 0,2%)*
- Slika 7.1. *Izokonverziona funkcije za različite stepene očvršćavanja čistog UF adheziva (OFW metoda)*
- Slika 7.2. *Izokonverziona funkcije za različite stepene očvršćavanja čistog UF adheziva (KAS metoda)*
- Slika 7.3. *Izokonverziona funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 10% drvnog brašna bukve (OFW metoda)*
- Slika 7.4. *Izokonverziona funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 10% drvnog brašna bukve (KAS metoda)*
- Slika 7.5. *Izokonverziona funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 10% drvnog brašna jele (OFW metoda)*
- Slika 7.6. *Izokonverziona funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 10% drvnog brašna jele (KAS metoda)*
- Slika 7.7. *Izokonverziona funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 10% drvnog brašna topole (OFW metoda)*
- Slika 7.8. *Izokonverziona funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 10% drvnog brašna topole (KAS metoda)*
- Slika 7.9. *Izokonverziona funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 1% drvnog ekstrakta bukve (OFW metoda)*
- Slika 7.10. *Izokonverziona funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 1% drvnog ekstrakta bukve (KAS metoda)*

- Slika 7.11. *Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 1% drvnog ekstrakta jele (OFW metoda)*
- Slika 7.12. *Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 1% drvnog ekstrakta jele (KAS metoda)*
- Slika 7.13. *Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 1% drvnog ekstrakta topole (OFW metoda)*
- Slika 7.14. *Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 1% drvnog ekstrakta topole (KAS metoda)*
- Slika 7.15. *Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva sa 0,2% dodatka NH_4Cl u odnosu na temperaturu reakcije i pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 oC/min*
- Slika 7.16. *Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i sa 10% drvnog brašna bukve, u odnosu na temperaturu reakcije i pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 oC/min*
- Slika 7.17. *Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i sa 10% drvnog brašna jele, u odnosu na temperaturu reakcije i pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 oC/min*
- Slika 7.18. *Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i sa 10% drvnog brašna topole, u odnosu na temperaturu reakcije i pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 oC/min*
- Slika 7.19. *Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i sa 1% drvnog ekstraktiva bukve, u odnosu na temperaturu reakcije i pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 oC/min*
- Slika 7.20. *Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i sa 1% drvnog ekstraktiva bukve, u odnosu na temperaturu reakcije i pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 oC/min*
- Slika 7.21. *Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i sa 1% drvnog ekstraktiva topole, u odnosu na temperaturu reakcije i pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 oC/min*

Spisak tabela

- Tabela 2.1. Prednosti i nedostaci tri osnovna tipa adheziva na bazi formaldehidnih smola
- Tabela 2.2. Uobičajene vrednosti dodatka adheziva za različite tipove ploča
- Tabela 2.3. Primer proračuna pripreme UF veziva i aditiva za troslojnu ploču ivericu
- Tabela 2.4. Neke od važnijih metoda termalne analize
- Tabela 3.1. Prosečne vrednosti nekih svojstava bukve, jele i topole
- Tabela 3.2. Hemijski sastav ksilema bukve, jele i topole (% u odnosu na apsolutno suvo drvo)
- Tabela 3.3. Opšte karakteristike adheziva Lendur 709 i Lendur 730
- Tabela 4.1. Zapreminska masa klimatizovanog drveta (ρ_v), zapreminska masa u apsolutno suvom stanju (ρ_o), zapreminska poroznost drvne supstance (P_z) i vlažnosti drveta nakon klimatizacije (W_k) ispitivanih drvnih vrsta
- Tabela 4.2. Vlažnost uzoraka furnira nakon klimatizacije (W_k)
- Tabela 4.3. Vlažnost (W_a) i koeficijent suvoće (K_S) drvnog brašna ispitivanih drvnih vrsta.
- Tabela 4.4. Sadržaj ekstraktivnih materija rastvornih u vodi
- Tabela 4.5. pH vrednosti Bukve, Jele i Topole (ekstrakcija u vreloj vodi)
- Tabela 4.6. Kiseli (kPK), bazni (bPK), ukupni (uKP) i apsolutni kiseli ($akPK$) puferni kapacitet bukve, jele i topole
- Tabela 4.7. Sadržaj kiselina u drvetu bukve, jele i topole
- Tabela 4.8. Temperature maksimuma i entalpije reakcije očvršćavanja UF adheziva u zavisnosti od dodatka katalizatora (NH_4Cl), pri brzini zagrevanja od $10\text{ }^\circ C/min$.
- Tabela 4.9. Temperature maksimuma (T_p) i energija aktivacije (E_a) reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl), čistog i u smeši sa 10% drvnog brašna, u zavisnosti od brzine zagrevanja (β) i vrste drveta
- Tabela 4.10. Entalpije reakcija očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl), čistog i u smeši sa 10% drvnog brašna ispitivanih drvnih vrsta
- Tabela 4.11. Temperature (T_p) i energija aktivacije (E_a) maksimuma reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) čistog i u smeši sa 1% drvnih ekstrakta u zavisnosti od brzine zagrevanja (β)
- Tabela 4.12. Entalpije reakcija (ΔH) UF adheziva i smeša UF adheziva i 10% drvnog ekstrakta bukve, jele i topole
- Tabela 4.13. Vreme dostizanja stepena reagovanja od 80% ($\alpha=80\%$) pri očvršćavanju UF adheziva u sljubnici furnirskih uzoraka ispitivanih drvnih vrsta za različite temperature presovanja (T)
- Tabela 4.14. Vreme želiranja (t_{gel}) i vreme ostakljivanja (t_{vit}) UF adheziva i smeše UF adheziva i drvnih ekstrakata bukve, jele i topole (dodatak $NH_4Cl = 0,2\%$; $T = 80\text{ }^\circ C$)
- Tabela 7.1. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i bez dodatka drvnog brašna ili ekstrakta, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih Ozawa-Flynn-Wall (OFW) metodom

- Tabela 7.2. *Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH₄Cl i bez dodatka drvnog brašna ili ekstrakta, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metodom*
- Tabela 7.3. *Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH₄Cl i 10% drvnog brašna bukve, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih OFW metodom*
- Tabela 7.4. *Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH₄Cl i 10% drvnog brašna bukve, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih KAS metodom*
- Tabela 7.5. *Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH₄Cl i 10% drvnog brašna jele, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih OFW metodom*
- Tabela 7.6. *Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH₄Cl i 10% drvnog brašna jele, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih KAS metodom*
- Tabela 7.7. *Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH₄Cl i 10% drvnog brašna topole, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih OFW metodom*
- Tabela 7.8. *Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH₄Cl i 10% drvnog brašna topole, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih KAS metodom*
- Tabela 7.9. *Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH₄Cl i 1% drvnih ekstrakta bukve, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih OFW metodom*
- Tabela 7.10. *Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH₄Cl i 1% drvnih ekstrakta bukve, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih KAS metodom*
- Tabela 7.11. *Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH₄Cl i 1% drvnih ekstrakta jele, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih OFW metodom*
- Tabela 7.12. *Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH₄Cl i 1% drvnih ekstrakta jele, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih KAS metodom*
- Tabela 7.13. *Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH₄Cl i 1% drvnih ekstrakta topole, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih OFW metodom*
- Tabela 7.14. *Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH₄Cl i 1% drvnih ekstrakta topole, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih KAS metodom*

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKA OSNOVA	4
2.1.	ADHEZIVI ZA INDUSTRIJSKU PROIZVODNJU PLOČA NA BAZI DRVETA	4
2.2.	UREA-FORMALDEHIDNI ADHEZIVI	8
2.2.1.	Sinteza urea-formaldehidnog adheziva	8
2.2.2.	Očvršćavanje UF adheziva	10
2.2.3.	Emisija formaldehida iz gotovih proizvoda	12
2.2.4.	Očvršćavanje adheziva u uslovima vrelog presovanja ploča	13
2.3.	OPŠTA TEORIJA ADHEZIJE	17
2.3.1.	Osnove formiranja adhezivne veze	17
2.3.2.	Jačina adhezivne veze	20
2.4.	STRUKTURNA ANALIZA UF ADHEZIVA	22
2.4.1.	Istraživanja hemijske strukture UF adheziva	22
2.4.1.1.	Metoda infra-crvene spektroskopije	23
2.4.1.2.	Nuklearna magnetna resonantna spektroskopija	25
2.4.2.	Ispitivanje molske mase UF adheziva	27
2.5.	ISTRAŽIVANJE KINETIKE OČVRŠĆAVANJA UF ADHEZIVA	29
2.5.1.	Istraživanja reaktivnosti UF adheziva metodama diferencijalne termalne analize i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije	30
2.5.2.	Istraživanja reaktivnosti termoreaktivnih adheziva metodom dielektrične analize	34
2.5.3.	Istraživanja reaktivnosti UF adheziva metodama termo-mehaničke i dinamičko mehaničke analize	38
2.5.4.	Metode za praćenje formiranja čvrstoće adhezivne veze	41
2.6.	ISTRAŽIVANJA UTICAJA DRVNE VRSTE NA OČVRŠĆAVANJE UF ADHEZIVA	45
2.6.1.	Očvršćavanje UF adheziva u smeši sa drvnim brašnom	45
2.6.2.	Očvršćavanje UF adheziva u smeši sa drvnim ekstraktivima	47
2.6.3.	Ispitivanje uticaja drvene vrste na očvršćavanje drugih tipova termoreaktivnih adhezivnih sistema	50
2.7.	ISTRAŽIVANJA KISELOSTI DRVETA	52
2.7.1.	Značaj i razvoj metoda odrađivanja pH vrednosti drveta	52
2.7.2.	Istraživanja pH vrednosti drveta u savemenoj literaturi	53
2.7.3.	Istraživanja pufernog kapaciteta drveta	55
2.7.4.	Istraživanja sadržaja nerastvornih kiselina u drvetu	57
3.	EKSPERIMENTALNI DEO	59
3.1.	METODOLOGIJA ISPITIVANJA	59

3.2.	IZBOR UTICAJNIH PARAMETARA NA OČVRŠĆAVANJE UF ADHEZIVA	60
3.3.	PLAN EKSPERIMENTALNOG RADA	63
3.4.	DRVNA SIROVINA	66
3.4.1.	Uzorkovanje i priprema drvene sirovine	68
3.4.1.1.	Priprema epruveta	69
3.4.1.2.	Priprema drvnog brašna	69
3.4.1.3.	Izrada furnira	70
3.4.2.	Opšta svojstva masivnog drveta	70
3.4.2.1.	Određivanje vlažnosti drveta	71
3.4.2.2.	Određivanje zapreminske mase i poroznosti uzoraka	71
3.4.3.	Određivanje sadržaja vlage i koeficijenta suvoće drvnog brašna	72
3.4.4.	Svojstva drvnih ekstrakтива	74
3.4.4.1.	Određivanje sadržaja ekstraktivnih materija rastvornih u vreloj vodi	75
3.4.4.2.	Metoda određivanja pH vrednosti i pufernog kapaciteta drveta	76
3.4.4.3.	Metoda određivanja nerastvornih (vezanih) kiselina u drvetu	77
3.5.	ADHEZIV	78
3.5.1.	Izbor adheziva	78
3.5.2.	Opšta svojstva UF adheziva	78
3.5.2.1.	Određivanje sadržaja suve supstance	78
3.5.2.2.	Određivanje gustine pomoću piknometra	79
3.5.2.3.	Određivanje viskoziteta	80
3.5.2.4.	Određivanje pH vrednosti	81
3.5.2.5.	Određivanje vremena želiranja	82
3.5.2.6.	Izbor UF adheziva na osnovu rezultata ispitivanja opštih svojstava	82
3.6.	METODE INSTRUMENTALNE ANALIZE	84
3.6.1.	Metoda infra-crvene spektroskopske analize	84
3.6.1.1.	Priprema ispitivanja infra-crvenom spektroskopijom	85
3.6.2.	Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	86
3.6.2.1.	Određivanja parametara reakcije umrežavanja pomoću DSC metode	87
3.6.2.2.	Izokonverzioni modeli kinetike očvršćavanja	88
3.6.2.3.	Ispitivanje očvršćavanja UF adhezivnih smeša DSC metodom	90
3.6.3.	Dielektrična analiza (DEA)	91
3.6.3.1.	Ispitivanje očvršćavanja UF adhezivnih smeša metodom dielektrične analize	95
3.6.4.	Reološka analiza	96
3.6.4.1.	Ispitivanje očvršćavanja UF adhezivnih smeša metodom reološke analize	100
4.	REZULTATI ISPITIVANJA I NJIHOVA ANALIZA	102
4.1.	REZULTATI ISPITIVANJA DRVETA	102
4.1.1.	Rezultati ispitivanja opštih svojstava masivnog drveta	102

4.1.2.	Rezultati određivanja sadržaja vlage furnira	102
4.1.3.	Rezultati određivanja sadržaja vlage i koeficijenta suvoće drvnog brašna	103
4.1.4.	Rezultati određivanja sadržaja ekstraktivnih materija rastvornih u vreloj vodi	104
4.1.5.	Rezultati ispitivanja drvnih ekstrakta metodom IR spektroskopije	104
4.1.6.	Rezultati ispitivanja pH vrednosti i pufernog kapaciteta drvnih vrsta	108
4.1.7.	Analiza rezultata ispitivanja sadržaja nerastvornih kiselina u drvetu	112
4.2.	OČVRŠĆAVANJE UF ADHEZIVA	115
4.2.1.	Analiza hemijske strukture adheziva metodom FTIR spektroskopije	115
4.2.2.	Rezultati ispitivanja očvršćavanja UF adheziva DSC metodom - uticaj dodatka katalizatora	118
4.3.	UTICAJ RAZLIČITIH DRVNIH VRSTA NA OČVRŠĆAVANJE UF ADHEZIVA	121
4.3.1.	Rezultati DSC ispitivanja uticaja drvene vrste na očvršćavanje UF adheziva	122
4.3.1.1.	Kinetika očvršćavanja čistog UF adheziva	122
4.3.1.2.	Rezultati ispitivanja očvršćavanja smeše UF adheziva i drvnog brašna	124
4.3.1.3.	Rezultati ispitivanja očvršćavanja smeše UF adheziva i drvnih ekstrakta	129
4.3.1.4.	Primena izokonverzionih modela u analizi rezultata dobijenih DSC merenjima	135
4.3.1.5.	Transformacija neizotermnih DSC rezultata u izotermne	140
4.3.2.	Rezultati dijelektrične analize očvršćavanja UF adheziva	144
4.3.3.	Rezultati reološke analize očvršćavanja UF adheziva	149
5.	ZAKLJUČAK	154
5.1.	PREDLOZI ZA DALJA ISTRAŽIVANJA	159
6.	LITERATURA	160
7.	PRILOG	171
7.1.	IZOKONVERZONI MODELI OČVRŠĆAVANJA UF ADHEZIVA	171
7.2.	IZOKONVERZONI MODELI OČVRŠĆAVANJA UF ADHEZIVA U SMEŠI SA DRVNIM BRAŠNOM	173
7.3.	IZOKONVERZONI MODELI OČVRŠĆAVANJA UF ADHEZIVA U SMEŠI SA DRVNIM EKSTRAKTIVIMA	179
7.4.	STEPEN REAKCIJE OČVRŠĆAVANJA ISPITIVANIH UF ADHEZIVNIH SISTEMA U ODNOSU NA TEMPERATURU I PRI RAZLIČITIM BRZINAMA ZAGREVANJA	185

OČVRŠĆAVANJE UREA-FORMALDEHIDNOG ADHEZIVA ZA PLOČE IVERICE U PRISUSTVU NEKIH DOMAĆIH DRVNIH VRSTA

1. UVOD

San svakog stručnjaka u oblasti tehnologije drveta je da lepljena veza bude jača od samog drveta ili samog adheziva. Zbog toga, stalni predmet proučavanja predstavlja interakcija adheziva i drveta kao adherenta, odnosno istraživanje obostranog uticaja u interfaznom sloju u kome se susreću dva materijala koji deluju jedan na drugog i obezbeđuju da najslabija karika u lancu adhezije nadmaši koheziju jednog ili drugog materijala, dajući neophodnu čvrstoću ukupnoj adhezivnoj (lepljenoj) vezi. Cilj je da ova veza nadmaši pojedinačne kohezivne sile i postane jača od samog drveta ili samog adheziva. Sa nekim adhezivima ovo se relativno lako postiže. To su najuspešniji i najkvalitetniji lepkovi u drvenoj industriji, ali na žalost, to nisu i najdostupniji i najjeftiniji adhezivi.

Urea-formaldehidni (UF) adheziv predstavlja termoreaktivni polimerni sistem koji vlada scenom drvne industrije više od pola veka, i to opravdano - zbog dostupnosti obnovljivih izvora reaktanata u proizvodnji, niske nabavne cene i dobrih adhezivnih karakteristika, a uz zadovoljavajuća ekološka svojstva. Na proizvodnji UF adheziva zasnivaju se čitavi industrijski kompleksi širom sveta, dok je sa druge strane njegova primena nezamenljiva i najobimnija u sektoru proizvodnje ploča na bazi drveta. Imajući u vidu visoke kapacitete fabrika ploča iverica i vlaknatica, sve veći značaj pridaje se efikasnoj primeni UF adheziva. Shodno tome, savremeni UF adhezivi posebno se proizvode za primenu u datom tehnološkom procesu, kako bi se postigla najbolja moguća svojstva gotovog proizvoda uz što ekonomičniju proizvodnju.

Očvršćavanje adheziva odigrava se u uslovima vrelog presovanja oblepljenog iverastog ili vlaknastog tepiha. Na proces adhezije koji se tom prilikom odvija, utiče složeno međudejstvo brojnih pojava, kao što su protok mase i toplote, difuzija, apsorpcija,

hemijske reakcije i dr. Složenosti pomenutih pojava doprinosi uticaj drvene komponente. Drvo, kao prirodan materijal poseduje raznovrsni hemijski sastav i anatomsku strukturu, svojstvene datoj drvnoj vrsti, a koji na različiti način mogu uticati na očvršćavanje UF adheziva. Uvođenjem nove generacije ekoloških UF adheziva (emisione klase E1) sa redukovanim molskim odnosom formaldehida, dobijeni su bolji ekološki rezultati, ali i mnogo osetljiviji adhezivi na uticaj drveta. Upravo je ovaj problem predstavljao osnov za ovo istraživanje.

Iako je hemizam očvršćavanja različitih adheziva za drvo u velikoj meri dokumentovan, iznenađujuće je da samo mali broj literaturnih izvora pruža informacije o uticaju vrste drveta na kinetiku očvršćavanja smeše adheziva i drvene supstance. Pored toga, dosadašnja istraživanja pomenute problematike uglavnom su bila zasnovana na primeni dve međusobno veoma slične tehnike: *diferencijalne skenirajuće kalorimetrije* (DSC) i *diferencijalne termalne analize* (DTA). Očigledan nedostatak primene drugih metoda instrumentalne analize u evaluaciji uticaja drvene vrste na kinetiku očvršćavanja adheziva, kao i uglavnom segmentirana prirode dosadašnjih istraživanja, predstavljali su dodatni razlog za pokretanje ovog istraživanja.

Naučni cilj ove doktorske disertacije predstavlja kontemplativno i sistematsko istraživanje uticaja drvene vrste na očvršćavanje UF adheziva. Sam značaj ovog istraživanja proizilazi iz sledećih činjenica. Reakcije očvršćavanja adheziva predstavljaju osnovni preduslov za ostvarivanje kvalitetne adhezivne veze u toku i nakon faze vrelog presovanja ploča iverica. Pri tome se u oblepljenom iverastom tepihu, kao i u tek ispresovanoj ploči odigravaju različiti hemijski, fizički i termodinamički procesi uslovljeni brojnim faktorima. Činjenica da je adheziv u direktnom kontaktu sa drvnim materijalom ističe značaj proučavanja njihovih međusobnih uticaja i veza. Značaj ovog istraživanja je tim veći što specifične odlike naših domaćih drvnih vrsta, koje su i najčešće u industrijskoj upotrebi, nisu do sada dovoljno istraživane.

Osetljivost UF adheziva u pogledu njegovog očvršćavanja u prisustvu različitih drvnih vrsta uočena je i ranije. Utvrđeno je da postoji određena korelacija između vremena želiranja, sa jedne strane i pH vrednost drveta i pufernog kapaciteta, sa druge. U tom

smislu drvene vrste se mogu podeliti u tri grupe, u odnosu na to da li pospešuju, usporavaju ili nemaju efekta na brzinu reakcije očvršćavanja. U cilju rasvetljavanja problematike očvršćavanja UF adheziva u kontaktu sa drvnom komponentom, u ovom istraživanju izabrane su drvene vrste *bukve*, *jele* i *topole* iz domaćih šumskih gazdinstava.

Metode koje u ovom pogledu mogu pružiti vredne informacije predstavljaju metode termalne analize, kao što su to diferencijana skenirajuća kalorimetrija (DSC - differential scanning calorimetry), dielektrična analiza (DEA - dielectrical analysis) i reološka DMA analiza. Iako su DEA i DMA metode već korišćene u istraživanjima očvršćavanja UF adheziva, do sada nije uočena njihova primena sa aspekta uticaja različitih drvnih vrsta.

Osnovna **hipoteza** ove doktorske disertacije zasnovana je na karakteru očvršćavanja UF adheziva kod koga se procesi polikondenzacije odigravaju u kiseloj sredini. Shodno tome, sa hemijskog aspekta postavljena je hipoteza po kojoj bi "kisele" vrste drveta dovele do ubrzavanja procesa očvršćavanja UF adheziva; dok manje kisele i bazne vrste drveta ne bi imale značajan uticaj ili bi delovale kao inhibitori reakcije očvršćavanja. Sa ovog stanovišta, očekuje se da pH vrednost i puferni kapacitet ispitivanih vrsta drveta pokažu određeni nivo uticaja na očvršćavanje UF adheziva u smeši sa odgovarajućim drvnim materijalom. Međutim, mogući su i neočekivani rezultati, posebno kada se radi o različitim vidovima drvnog materijala koji je u kontaktu sa adhezivom. U tom pogledu, kod materijala kao što su drveno brašno i furniri, različite fizičke pojave (difuzija, fazna promena i dr.) mogu biti uslovljene specifičnošću građe određene drvene vrste i takođe imati različiti uticaj na tok očvršćavanja veziva.

Upotreba modernih tehnika i mernih uređaja koji stoje na raspolaganju na ovom nivou tehničkog dostignuća, omogućiće dublje osvetljavanje problematike očvršćavanja, te jasnije sagledavanje zavisnosti kinetičkih parametara reakcije očvršćavanja adheziva u odnosu na hemijska i strukturna svojstva drvnih vrsta. Takođe, očekuje se da će rezultati predstavljati nesumljiv naučni doprinos, pre svega ka uobličavanju dosadašnje nekoherentne slike istraživanja posvećenih ovom problemu, te inicirati nova naučna istraživanja.

2. TEORIJSKA OSNOVA

2.1. ADHEZIVI ZA INDUSTRIJSKU PROIZVODNJU PLOČA NA BAZI DRVETA

U cilju obezbeđenja ekonomičnosti proizvodnje ploča na bazi drveta, neophodno je da tokom faze *vrelog presovanja* vezivo (adheziv) veoma brzo očvrstne, što okvirno predstavlja period između 1-5 min. Sa druge strane, radno vreme veziva iznosi 20-30 min i više; pri čemu je poželjno da ono bude što duže, kako bi se izbeglo prevremeno očvršćavanje veziva, posebno u slučajevima kratkotrajnih zastoja u proizvodnji. Ovakvi zahtevi proizvodnog procesa, kao i zahtevi za kvalitet gotove ploče, postižu se korišćenjem termoreaktivnih adhezivnih sistema, odnosno veziva koja očvršćavaju pod dejstvom toplote [1].

Najpogodnija veziva za primenu u proizvodnji ploča iverica, vlaknatica, ploča od orijentisanog stend iverja (OSB) i drugih ploča od usitnjenog drveta, predstavljaju adhezivni sistemi na bazi formaldehidnih smola, sa učešćem od preko 95% u ukupnoj potrošnji adheziva u ovoj oblasti drvne industrije. Pri tome, sa učešćem od oko 85% ubedljivo prednjače urea formaldehidni (UF) adhezivi, za kojima slede melamin formaldehidni (MF) adhezivi sa učešćem od oko 10% i fenol formaldehidni (FF) adhezivi sa učešćem ispod 5% [2]. Ostali tipovi adheziva čine neznatan udeo u globalnim razmerama, gde se od industrijskoj značaja mogu još izdvojiti i adhezivi na bazi izocijanatnih smola. U tabeli 2.1 date su opšte upotrebne karakteristike osnovnih tipova formaldehidnih adheziva.

Prednost **UF adheziva** ogleda se prvenstveno u tome što je ono relativno jeftino, stvara belu liniju lepljenja, omogućuje dobru čvrstoću u suvim uslovima i sa sobom nosi veoma bogato iskustvo u proizvodnji i primeni. Sa druge strane, UF adhezivi poseduju određene nedostatke, koji se pre svega ogledaju u slaboj otpornosti gotove ploče prema vlazi, kao i u emisiji formaldehida iz ploče. Otpornost prema vlazi UF adheziva pospešuje se obogaćivanjem sa **melaminom** čime se dobija melamin-urea formaldehidno vezivo (MUF). Ovi adhezivi su čistiji i izdržljivi, ali imaju i veću cenu.

Razlika u ceni između modifikovanog i nemodifikovanog UF adheziva zavisi od nivoa dodatka melamina, pri čemu treba imati u vidu da je čist MF adheziv tri puta skuplji od UF adheziva. Iako je problem emisije formaldehida manji kod MF i MUF adheziva, određeni nivo emisije prisutan je i kod njih.

Tabela 2.1. Prednosti i nedostaci tri osnovna tipa adheziva na bazi formaldehidnih smola [2]

Svojstvo	Tip veziva		
	UF	MF	FF
Cena	Niska	Visoka	Srednja
Potrebna temperatura očvršćavanja	Niska	Srednja	Visoka
Vreme presovanja	Kratko	Srednje	Srednje / Dugo
Podložnost uticaju drvene vrste	Visosoka	Srednja	Niska
Otpornost prema hidrolizi	Niska	Visoka	Visoka
Upotreba u vlažnim uslovima	Ne	Da	Da
Emisija formaldehida iz gotove ploče	E1 klasa	E0 klasa	Uglavnom bez emisije

Sa druge strane, **fenol formaldehidni (FF) adhezivi** poseduju znatno veću otpornost na spoljne uslove i nemaju problem naknadne emisije formaldehida. Međutim, znatno su skuplji i to oko dva puta više od cene UF adheziva. Takođe, postoji mišljenje da tamno crvena boja očvrsnute FF smole ima loš estetski uticaj na izgled ploče. Ovo ne mora da predstavlja nedostatak imajući u vidu da se mnoge ploče oplemenjuju melaminskim dekor-papirima ili furnirima. Bitniji nedostatak ipak čine proizvodni problemi vezani za primenu ovog adheziva. Za njegovo očvršćavanje potrebna je viša temperatura i duže vreme presovanja. Ovo ne samo da smanjuje produktivnost već dovodi i do značajne penetracije FF adheziva u drveno tkivo; pri čemu deo adheziva koji je absorbovan od strane iverja ne učestvuje u međusobnom splepljivanju iverja što rezultuje u slaboj čvrstoći ploče.

Za izradu vlago-otpornih ploča, neke fabrike koriste **adhezive na bazi izocijanata** (MDI). Međutim, učešće ovog adheziva još uvek je na niskom nivou i skoro zanemarljivo posmatrano u odnosu na UF adheziv. U stvarnim uslovima MDI adhezivni sistemi predstavljaju *polimerne oblike metilen difenil diizocijanata* (PMDI). Iako imaju veoma visoku nabavnu cenu, MDI adhezivi poseduju odlične performanse, tako da se ploča odgovarajućih svostava može proizvesti sa znatno manjim utroškom ovog adheziva u odnosu na formaldehidne adhezive. Ipak, njihova upotreba u proizvodnji zahteva veliku pažnju u fazama pripreme veziva i vrelog presovanja, usled problema slepljivanja za čelične limove prese.

Troškovi nabavke adheziva u odnosu na ukupne troškove proizvodnje ploča iverica iznose između 15-25%. Imajući u vidu maseni udeo adheziva u ploči (2-10% u odnosu na suhu drvenu supstancu), može se zaključiti da male promene njihovog utroška ili cene imaju značajan uticaj na profit fabrike. Tip i količina adheziva zavise od tipa ploče (unutrašnja ili spoljna upotreba), veličine drvnih čestica, uslova vrelog presovanja i dr. (tabela 2.2).

Tabela 2.2. Uobičajene vrednosti dodatka adheziva za različite tipove ploča [1]

Ploča iverica	UF	4% - 10%	→ spoljni sloj	8% - 14%
			→ unutrašnji sloj	4% - 8%
	PF	6% - 8%	→ spoljni sloj	8% - 12%
			→ unutrašnji sloj	6% - 9%
	MDI	2% - 6%	→ spoljni sloj	6% - 8%
			→ unutrašnji sloj	2% - 4%
OSB	PF	6% - 8%		
	MDI	2% - 6%		
MDF	UF	8% - 14%	→ blow-line oblepljivanje	
	UF	6% - 10%	→ oblepljivanje suvih vlakana	
	MUF	8% - 12%	→ za HDF flooring kvalitet	
	MDI	≈ 4% - 10%		
svi tipovi ploča	parafin	0,3% - 2%	primenjuje se kao mikro-kristalna emulzija ili kao tečni parafin	

Posebno u proizvodnji iverica, dodatak adheziva često varira i unutar same ploče, kao rezultat njihovog slojevitog karaktera. Konvencionalne iverice uglavnom se proizvode u vidu troslojnih ploča; odnosno presovanjem iverastog tepiha čiji je unutrašnji sloj od krupnog iverja, dok su spoljni slojevi od sitnije, fine frakcije iverja. Razlika u specifičnoj površini ovih frakcija uslovljava i različiti dodatak adheziva po jediničnoj masi iverja, a u cilju postizanja ujednačenog i zahtevanog kvaliteta oblepljivanja (tabela 2.2). Dodatno, faktori vrelog presovanja i karakteristike adheziva, utiču i na razlike u samoj recepturi u odnosu na dati sloj ploče. Oblepljivanje iverja spoljnih slojevi tepiha, koji su neposredno izloženi vrelim pločama prese, zahtevaće adheziv koji sporije reaguje. Sa druge strane, rast temperature u unutrašnjim zonama tepiha odvija se znatno sporije i zavisi od niza faktora kao što su temperatura presovanja, debljina ploče, vlaga tepiha i dr. Samim tim, za oblepljivanje iverja unutrašnjeg sloja koristi se adheziv koji brže očvršćava. Jedan od načina podešavanje reaktivnosti adheziva za dati sloj ploče, a u cilju obezbeđenja optimalne konsolidacije tepiha i procesa očvršćavanja tokom vrelog presovanja, ostvaruje se različitim dodatkom katalizatora, kao što je prikazano u tabeli 2.3 na primeru UF veziva.

Tabela 2.3. Primer proračuna pripreme UF veziva i aditiva za troslojnu ploču ivericu [3]

Komponenta	Spoljni sloj			Unutrašnji sloj		
	Masa (kg)	Koncent. (%)	Suva masa (kg)	Masa (kg)	Koncent. (%)	Suva masa (kg)
Kupovno vezivo	145	69	100	145	69	100
Katalizator (NH ₄ Cl)	5,3	7,5	0,4	20	7,5	1,5
Parafinska emulzija	15	33	5	15	33	5
NH ₄ OH	2,7	25	/	0,9	25	/
Voda	60	/	/	31,4	/	/
Pripremljeno vezivo	228	46,2	105,4	212,3	50,2	106,5

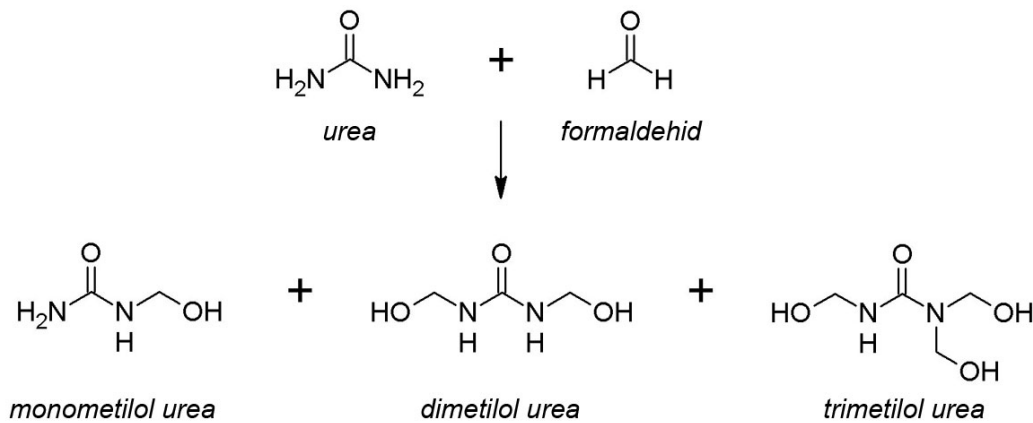
2.2. UREA-FORMALDEHIDNI ADHEZIVI

Urea-formaldehidni (UF) adheziv predstavlja najpopularniji termoreaktivni adhezivni sistem u proizvodnji enterijernih ploča na bazi drveta, kao što su to ploče iverice i vlaknaticе namenjene za izradu nameštaja, elemenata enterijera i unutrašnjih građevinskih elemenata. Tako na primer, ova grana industrije u zemljama Evropske Unije sa Norveškom, koristi približno 95% od ukupne potrošnje UF adheziva, što iznosi više od 5 mil. tona godišnje [4]. Razlog tome su njegova visoka reaktivnost i dobra rastvorljivost u vodi, što ga čini pogodnim adhezivnim sistemom za industrijsku primenu. Samim tim, upotreba UF adheziva obezbeđuje izradu proizvoda zahtevanih performansi, a po konkurentnoj tržišnoj ceni. Sa druge strane, njegov nedostatak ogleda se u hidrolitičkoj razgradnji amino-metilenskih veza, što ga čini neotpornim na vodu, a takođe utiče na značajan nivo degradacije u uslovima povišene temperature i vlage vazduha; samim tim, ograničavajući njegovu primenu na izradu isključivo enterijernih proizvoda. Drugi nedostatak UF adheziva odnosi se na oslobađanje formaldehida, što može dovesti do određenih ograničenja upotrebe ploča i u enterijernim uslovima, imajući u vidu stroge propise o maksimalnoj dozvoljenoj koncentraciji formaldehida u vazduhu. Međutim, tokom protekle tri dekade, a kao rezultat intenzivnih istraživanja, razvoja i primene novih tipova UF adheziva, pomenuti problem je u značajnoj meri smanjen [5].

2.2.1. Sinteza urea-formaldehidnog adheziva

U hemijskom pogledu, UF adheziv predstavlja duromer. Pripada grupi termoreaktivnih aminoplastičnih smola, nastalih polikondenzacionim reakcijama uree i formaldehida (FA). Reakcije između uree i FA formiraju veoma složena jedinjenja, pri čemu se primenom različitih uslova reakcije mogu formirati razni oblici umreženih struktura [5,6]. Ovo omogućuje specifična podešavanja UF adheziva kako bi se postigli željeni zahtevi datog režima proizvodnje ploča na bazi drveta, kao što su lepljivost, vreme želiranja i kvašenje, kao i kontrola emisije formaldehida i otpornost adhezivne veze u gotovoj ploči.

Sinteza UF smole sastoji se iz dve opšte faze. Prva faza predstavlja formiranje metilolnih derivata uree u baznoj sredini i započinje pri visokom početnom molskom odnosu FA prema urei (F/U), od oko 1,8 do 2,5. Tokom ove faze, tetrafunkcionalnoj urei dodaju se i do tri molekula bifunkcionalnog FA stvarajući tako mono-, di- i trimetilol uree (slika 2.1). Dodavanje četvrtog molekula FA u praksi još uvek nije potvrđeno [7].

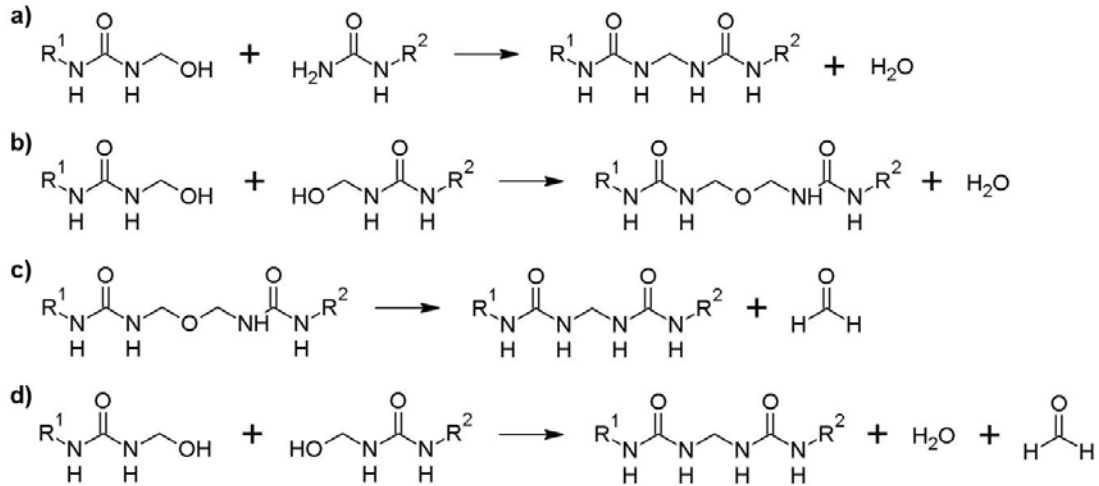


Slika 2.1. Formiranje metilololnih derivata uree

Reverzibilnost reakcija metilovanja predstavlja jednu od bitnih karakteristika UF adheziva i odgovorna je za njegovu slabu otpornost prema hidrolitičkoj razgradnji u uslovima povećane vlage i temperature, a istovremeno utiče i na emisiju formaldehida iz gotovog proizvoda.

Sledeći korak u sintezi UF smole predstavljaju polikondenzacione reakcije koje uključuju: metilolne derivata uree formirane u predhodnoj fazi, ureu, kao i formaldehid još uvek prisutan u sistemu. Brzina ovih reakcija veoma zavisi od pH vrednosti, te se iz praktičnih razloga reakcije polikondenzacije odvijaju u kiseljoj sredini, pri vrednosti pH od 4,5 do 5. Tom prilikom dolazi do povećanja molske mase smole, odnosno do stvaranja linernog i delimično umreženog polimera. Uslovi sinteze takođe utiču i na tipove veze koje nastaju tokom reakcija uree i njenih derivata: niže temperature i blago kisela sredina reakcione smeše favorizuju stvaranje etarskih veza (-CH₂-O-CH₂-), dok više temperature i niža pH vrednost dovode do stvaranja znatno stabilnije metilenske veze (-CH₂-). Formiranje metilenskih veza ostvaruje se i putem raspadanja etarskih veza

uz izdvajanja FA (slika 2.2) [5]. Ova pojava je od bitne važnosti u pogledu sve strožijih propisa u vezi emisije FA.



Slika 2.2. Reakcije polikondenzacije

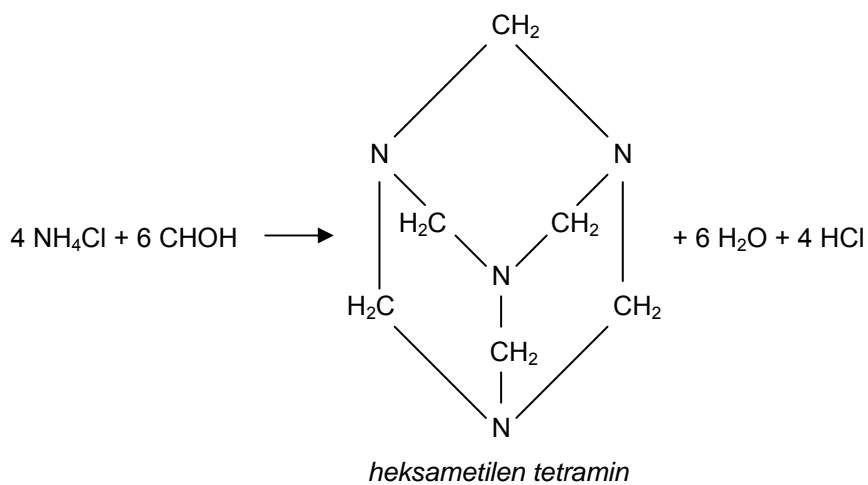
Nakon dostizanja željenog viskoziteta, reakciona smeša se hladi i neutrališe do pH vrednosti od 7-8, dok se sadržaj suve supstance podešava na oko 67-69% vakuum destilacijom [3]. Sinteza UF smole podrazumeva i naknadno dodavanja uree, što se obično odvija u dva ili više ciklusa; tokom i na kraju faze polikondenzacije. Time se krajnji odnos F/U snižava na željeni nivo, a u cilju dobijanja ekološki podobnog adheziva.

Na ovaj način sintetizovana smola još uvek je rastvorljiva u vodi i spremna za upotrebu u fabrikama iverica i vlaknatica. U toku same primene UF adheziva, odnosno u operaciji vrelom presovanju oblepljenog iverastog tepiha, reakcije polikondenzacije nastavljaju se i dalje u kiselj sredini i rezultuju u formiranju trodimenzionalnih mreža u očvrnutom vezivu.

2.2.2. Očvršćavanje UF adheziva

UF adheziv očvršćava u kiselj sredini; međutim, u proizvodnim uslova, sniženje pH vrednosti direktnim dodavanjem kiseline krajnje je nepodesno. Radno vreme postaje veoma kratko, a dolazi i do popuštanja lepljene veze tokom eksploatacije proizvoda,

usled hidrolitičke razgradnje okolnog drvnog tkiva [3]. Kako bi se dobio visok odnos radnog vremena prema vremenu želiranja koriste se latentni katalizatori [5,8]. Najčešće su to amonijumove soli sa jakim kiselinama, od kojih su najpopularnije amonijum hlorid (NH_4Cl) i amonijum sulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Amonijum hlorid sa UF vezivom stvara hlorovodoničnu kiselinu putem dva različita mehanizma. U jednom od njih, reaguje sa slobodnim formaldehidom i nešto sporije sa metilolnim grupama iz lanaca polimera, formirajući tako heksametilen tetramin (heksamin ili hekza), hlorovodoničnu kiselinu i vodu (slika 2.3).

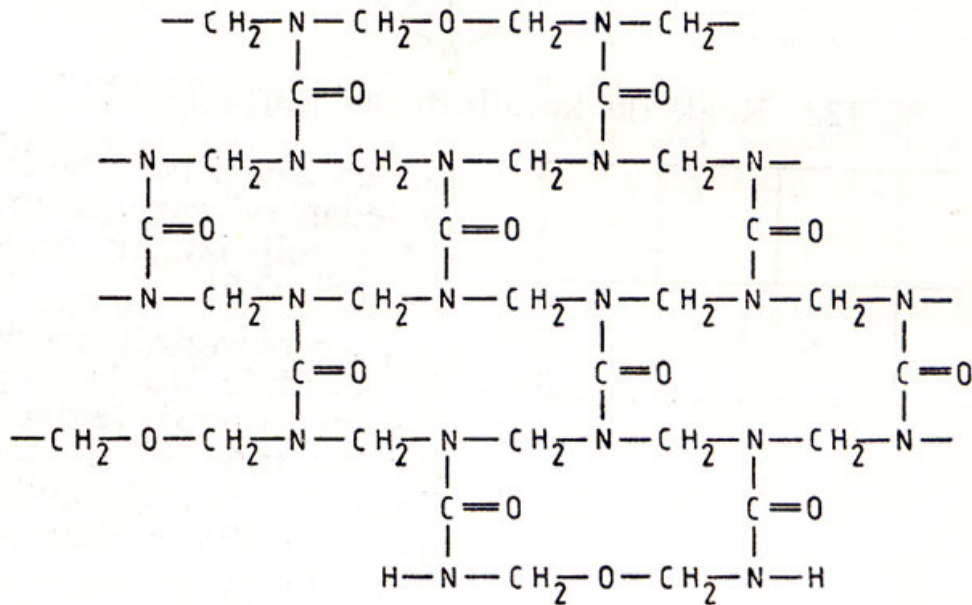


Slika 2.3. Reakcija amonijum hlorida i formaldehida u cilju stvaranja hlorovodične kiseline

Kao i kod sličnih hemijskih reakcija i ovde se brzina reakcije povećava sa povećanjem temperature. Sa dodatkom amonijum hlorida dolazi do naglog početnog pada pH vrednosti, kao rezultata visoke dostupnosti slobodnog formaldehida. Međutim ovo sniženje pH vrednosti značajno se usporava sve do primene toplote u vreloj presi. Dodatni izvor kiseline proističe od disocijacije amonijum hlorida na amonijak (NH_3) i hlorovodoničnu kiselinu, što se takođe odigrava tek nakon povišenja temperature [1,3].

Na slici 2.4 prikazan je primer umreženog UF adheziva, gde se može videti da se osim metilenskih mostova molekuli povezuju i putem etarske veze ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ili $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH}-$). Etarske veze su svakako nestabilnije u odnosu na amidne, tako da često

doprinosu nestabilnosti polimera i uzrok su emisije foraldehida. Njihovo učešće značajno menja strukturu i svojstvo samog polimera. Nastajanje i razgradnja eterskih veza prikazani su na slici 2.2.b i 2.2.c.



Slika 2.4. Primer mreže UF adheziva

2.2.3. Emisija formaldehida iz gotovih proizvoda

Problem naknadne emisije formaldehida (FA) iz ploča proizvedenih korišćenjem UF adheziva počeo je da poprima sve veći ekološki značaj tokom 70-tih godina prošlog veka. Prvi koraci ka ograničavanju emisije FA preduzeti su u SAD od strane nacionalnih agencija kao što su Agencija za zaštitu životne sredine (*Environmental Protection Agency* - EPA) i Sekretarijat za stanbeni i urbani razvoj (*Dept. of Housing and Urban Development* - HUD). Ovo je najviše uticalo na industriju ploča iverica, koja je i tada bila najveći potrošač UF veziva. Akcije preduzete u cilju smanjenja emisije FA dovele su do uvođenja ekoloških klasa proizvedenih ploča, sa emisionim granicama regulisanim unutar nacionalnih i međunarodnih standarda. Danas je E1 klasa obavezujuća u većini zemalja Sveta. Postoji nekoliko faktora koji utiču na emisiju FA iz ploče oblepljene UF adhezivom. Kao prvo, zaostali FA može se naći unutar ploče u

vidu zarobljenog gasa ili rastvoren u vodi koja čini sadžaj vlage ploče. Drugi uzrok emisije FA predstavlja hidroliza slabo vezanog FA u aminometilenskim grupama. Pored toga, FA se izdvaja prilikom prelaska etarskih veza u metilenske veze. Svi ovi faktori čine glavne izvore i generativne procese za dugotrajnu emisiju FA iz ploče [5,7].

Zadatak smanjenja emisije FA delom je preuzet i ostvaren od strane industrije ploča na bazi drveta, kroz tehnološke inovacije i poboljšanja u kontroli proizvodnje. Ipak, osnovni ulogu u ovom procesu imali su proizvođači UF adheziva, pri čemu je jedno od najistaknutijih rešenja bilo smanjenje molskog odnosa F/U. Danas se pod uobičajenom praksom podrazumeva naknadno dodavanje monomerne uree, koja tokom očvršćavanja adheziva deluje kao hvatač (*scavenger*) slobodnog ili slabo vezanog FA. Problem u ovom pristupu odnosio se na činjenicu da smanjenje molskog odnosa F/U ima negaivan uticaj na reaktivnost UF veziva, što dalje utiče na smanjenje efikasnosti proizvodnje i kvalitet proizvedenih ploča [9]. Međutim, ovo rešenje pokazalo se uspešnim u praksi, kroz stalna unapređenja tehnologije proizvodnje UF adheziva. Na primer, visoki odnos F/U sa početka industrijske proizvodnje iverica, snižen je sa 1,6 na 1,25 tokom 80-tih godina prošlog veka. Savremeni UF adhezivi imaju odnos F/U oko 1,1 ili manji, zadržavajući pri tom performanse zahtevane od strane proizvođača ploča [5].

2.2.4. Očvršćavanje adheziva u uslovima vrelog presovanja ploča

U proizvodnji ploča iverica, vlaknatica ili drugih kompozitnih ploča na bazi drveta, vrelo presovanje predstavlja ključnu operaciju, tokom koje dolazi do formiranja konačnih svojstava navedenih proizvoda. Pored toga, vrele prese čine najskuplji deo opreme u jednoj fabrici ploča, kako u pogledu nabavke, tako i u pogledu operativnih troškova, pri čemu njihova produktivnost najčešće određuje i maksimalni kapacitet proizvodnje [10]. Osnovni zadatak vrelog presovanja jeste da u definisanom vremenskom periodu i pod dejstvom pritiska i temperature, obezbedi zahtevanu konsolidaciju tepiha od usitnjenog drvnog materijala, oblepljenog odgovarajućim termoreaktivnim adhezivom. Kombinacija toplote i pritiska obezbeđuje očvršćavanje adheziva u trenutku kada se drveni materijal nalazi u sabijenom stanju, istovremeno

formirajući adhezivne veze između drvnog materijala. Nakon otvaranja prese, očvršnuti adheziv i ostvarene adhezivne veze obezbeđuju integritet ispresovanoj ploči. [11-13].

Temperatura predstavlja veoma važan parametar kojim se kontroliše reaktivnost adheziva u toku procesa presovanja. Upravo su UF adhezivni sistemi veoma pogodni za primenu u indsutriji ploča usled svoje visoke osetljivosti na temperaturu. Drugim rečima, temperatura presovanja direktno utiče na brzinu očvršćavanja UF adheziva. Temperature vrelih ploča prese kreću se uobičajeno u opsegu između 140 i 200 °C, dok kod novijih tipova kontinualnih presa, temperatura presovanja iznosi i do 220 °C. Maksimalne temperature presovanja uslovljene su prevashodno karakteristikama drvene komponente, odnosno mogućnošću pojave pirolitičke razgradnje drvnog tkiva i degradacije površine gotove ploče; iako bi sa aspekta samog UF adheziva, više temperature omogućile brže odvijanje hemijskih reakcija umrežavanja, a samim tim i dovele do povećanja kapaciteta proizvodnje. Specifičan pritisak presovanja kreće se u granicama od oko 2 do 4 MPa, što u najvećoj meri zavisi od gustine gotove ploče, ali i od debljine ploče i karakteristika sirovog materijala (veličina i geometrija drvnih čestica: iverje, strendovi, vlakna, furniri i sl.) [1].

Vrelo presovanje, u širem smislu, predstavlja veoma složenu tehnološku operaciju koja podrazumeva brojne mehaničke, fizičke i hemijske pojave u samom materijalu. Ove pojave uključuju prenos mase i toplote, konsolidaciju (sabijanje) tepiha, kao i hemijske reakcije umrežavanja adheziva i stvaranja unutrašnjih veza.

Prenos mase i toplote predstavlja veoma važnu pojavu u fazi vrelog presovanja, koja je odgovorna ne samo za dovođenje potrebne toplote za očvršćavanje termoreaktivnog adheziva, već i za omekšavanje, plastifikaciju drvnog materijala (iverja, vlakana i dr.). Na samom početku, nakon zatvaranja prese, dolazi do prelaska toplote sa vrelih ploča na tepih, što dovodi do daljeg stvaranja gradijenata vlage i temperature u tepihu, a koji su prostorno i vremenski zavisni [14]. Vertikalni gradijent vlage uslovljen je kretanjem vodene pare od spoljnih, zagrejanih slojeva, ka unutrašnjosti tepiha. Ovo kretanje pare kao nosioca toplote veoma je važno sa aspekta skraćivanja vremena očvršćavanja adheziva u zonama udaljenim od vrelih ploča. Osim po debljini tepiha, dolazi i do

stvaranja horizontalnog gradijenta vlage i temperature. Njegova pojava uglavnom je vezana za unutrašnje slojeve tepiha, koji nakon početnog zagrevanja beleže isvestan period stalne temperature od oko 100 °C, što odgovara temperaturi ključanja vode, još uvek prisutne u vidu sadržaja vlage drvene komponente. Tokom ovog perioda dolazi do porasta pritiska gasa u tepihu što pomaže difuziji vodene pare ka njegovim ivicama, nakon čega i temperatura u unutrašnjosti tepiha postepeno raste do nivoa približnog temperaturi presovanja [12-14].

Sabijanje tepiha podrazumeva složene reološke procese koji se nastavljaju i nakon postizanja zahtevane debljine tepiha, odnosno debljine buduće ploče. Ponašanje tepiha prilikom presovanja u velikoj meri zavisi od njegove strukture (veličine i geometrije drvnih čestica), kao i od mehaničkih svojstava drvene komponente. Samim tim viskoelastične pojave u tepihu složenije su nego kod masivnog drveta, imajući u vidu poroznost tepiha i njegovu heterogenu strukturu. Toplota i vlaga dovode do delimičnog omekšavanja drvnog materijala, dok istovremeno ploče prese prenose pritisak na tepih smanjujući šupljine u njegovoj strukturi i dovodeći do deformacije drvnih čestica. Ove deformacije jednim delom čine trajne viskozne deformacije, dok određeni deo zaostalih elastičnih deformacija utiče na relaksacione pojave u tepihu, odnosno dovodi do opružno-povratnog efekta tokom i nakon ciklusa vrelog presovanja. Pri tome, gradijenti vlage i temperature utiču na različite viskoelastične pojave u pojedinim slojevima tepiha, što zajedno sa procesom umrežavanja adheziva i jačanjem adhezivnih veza dovodi do trajnog stvaranja karakterističnog *profila gustine* po debljini drvno-kompozitne ploče. Pored zaostalih elastičnih deformacija, pritisak pare u tepihu takođe doprinosi ukupnim unutrašnjim naprezanjima. [1,3,11-14].

Očvršćavanje adheziva ima presudan značaj za efikasnost procesa presovanja i za kvalitet gotove ploče. Jedan od osnovnih ciljeva vrelog presovanja jeste ubrzavanje reakcija umrežavanja adheziva i stvaranje jakih adhezivnih veza između elemenata drvnog materijala (iverje, vlakna i dr.). Ukoliko ostvarene adhezivne veze nisu dovoljno visoke da nadjačaju zaostala unutrašnja naprezanja u presovanom tepihu, tada neminovno dolazi do degradacije strukture tepiha u toku faze smanjenja pritiska ili do pojave raspuklina u gotovoj ploči neposredno nakon otvaranja prese. Čak i bez uočljivih

oštećenja, ploča može da poseduje izrazito niske vrednosti čvrstoće prema raslojavanju [15,16]. Sve ovo ukazuje na značaj performansi adhezivnog sistema.

Kombinovano dejstvo uslova presovanja (temperature, pritiska, vremena) i interakcije između parametara tepiha, kao što su veličina drvnih čestica, drvena vrsta, dodatak adheziva, sadržaj vlage i gustina; zajedno uzevši, imaju značajan uticaj na tok očvršćavanja adheziva, formiranje adhezivnih veza, a samim tim i na svojstva proizvedene ploče. Poznavanje optimalnih uslova za očvršćavanje adheziva i postizanja zahtevane jačine unutrašnjih veza u gotovoj ploči, osnovni je preduslov za visok nivo efikasnosti operacije vrelog presovanja [16].

Većina dosadašnjih istraživanja fenomena koji se odigravaju u tepihu tokom procesa vrelog presovanja uglavnom bila su usmerena na proučavanje prenosa mase i toplote, kao i na reologiju tepiha i promenu fizičkih svojstava drvene komponente. Istraživači u ovoj oblasti već duže vreme raspolažu odgovarajućom mernom opremom poput sistema tipa "Pressman", koji sadrži specijalno dizajniranu sondu za praćenje pritiska gasa i temperature presovanog tepiha. Podaci dobijeni sa ovakvog i sličnih uređaja doprineli su ne samo boljoj kontroli procesa presovanja, već i formiranju vrednih modela simulacije sa aspekta pomenutih fizičkih pojava [11-14,17-20]. Sa druge strane, *in-situ* metode analize hemijskih reakcija adheziva i praćenja njegovih performansi u idustrijskim uslovima vrelog presovanja još uvek se nalaze u fazi razvoja. Zapravo, uslovi koji vladaju u presovanom tepihu veoma su nepristupačni za primenu većine instrumentalnih metoda iz oblasti analize adheziva. Naročiti problem predstavljaju ekstremne vrednosti pritiska i dinamično kretanje vlage, što zajedno sa niskim nivoom dodatka adheziva praktično otežava obavljanje adekvatnih merenja, a time i pribavljanje tačnih podataka. Ipak, neke od metoda koje su korišćene za *in-situ* monitoring očvršćavanja adheziva u presovanom tepihu jesu infracrvena spektroskopija (sa upotrebom optičkih vlakana), kao i akustična i dielektrična analiza. Pogodnost koju pruža *infracrvena spektroskopija* jeste mogućnost direktnog praćenja promena u hemijskoj strukturi adheziva. Međutim njena primena u stvarnim uslovima vrelog presovanja suočana je sa određenim problemima. Kao prvo, IR spektri većine komercijalnih adheziva često se preklapaju sa signalima IR spektara drvene komponente.

Pored toga, neophodan je razvitak senzora koji bi mogli podneti naprezanja prisutna u presovanom tepihu. Upotreba *akustične analize* zasniva bi se na praćenju promene brzine zvučnih talasa koji prolaze kroz tepih, a u odnosu na promenu viskoziteta i stepena očvršćavanja adheziva. Primena u stvarnim uslovima vrelog presovanja zahteva dodatno unapređenje opreme za obradu dobijenih signala. Metoda *dielektričke analize* bi u ovom pogledu mogla biti najkorisnija, imajući u vidu i mogućnost jednostavne ugradnje odgovarajuće merne opreme u instalaciju same vrele prese. Problem u ovom pristupu leži u činjenici da bi senzori na vrelim pločama očitavali dielektrička svojstva svih dipolarnih činilaca u presovanom tepihu, što uključuje drvo, adheziv i pre svega vlagu. Samim tim, rezultujući spektri bili bi veoma kompleksni i u tom pogledu praktična primena ove metode suočava se sa sličnim problemom kao i u slučaju metode akustične analize. Međutim, različito reagovanje pojedinih dipola pri različitim frekvencijama pruža značajan potencijal unapređenju DEA metode [21].

2.3. OPŠTA TEORIJA ADHEZIJE

2.3.1. Osnove formiranja adhezivne veze

Formiranje adhezivne veze između drvene komponente (adherentna) i adheziva predstavlja dinamičan proces koji uključuje pet zasebnih akcija [22]:

- Transfer (prenos)
- Tečenje
- Penetracija (prodiranje)
- Kvašenje
- Očvršćavanje

Transfer adheziva ima veoma važnu ulogu u procesu oblepljivanja usitnjenog drvnog materijala, kada se od jedne oblepljene drvene čestice (iver, vlakano) očekuje da prenese određenu količinu adheziva na drugu, neoblepljenu česticu. Adheziv treba da poseduje odgovarajuću mobilnost kako bi se obavila ova akcija. Karakteristično svojstvo adheziva u ovom pogledu predstavlja *lepljivost*.

Tečenje adheziva odigrava se kao odgovor na primenjeni pritisak na površini dodira dva adherenta. Tom prilikom adheziv teče u ravni linije lepljenja, popunjavajući neravnine na površini adherenata i stvarajući film. Adheziv treba da bude u tečnom ili polutečnom stanju kako bi se obezbedile potrebne interakcije sa drvnom komponentom na molekularnom nivou i tako omogućio proces adhezije. Tečenje adheziva odigrava se znatno jednostavnije od transfera adheziva, pošto uključuje samo maseni protok adheziva. Iako predstavlja jednu od lakših akcija, tečenje se može ostvariti samo u slučaju: kada postoji dovoljna količina adheziva, kada je adheziv dovoljno tečan i kada je obezbeđen dovoljan pritisak između nalegih površina adherenata.

Penetracija (*prodiranje*) adheziva prevashodno podrazumeva njegovo ulaženje u grublju kapilarnu strukturu drveta, kao i unutar oštećenja ili rascepa u drvnom materijalu nastalih tokom procesa prerade i može da ima značajan uticaj na jačinu adhezivne veze [22,23]. Intenzitet prodiranja termoreaktivnih adheziva koji se primenjuju u vidu vodenih rastvora (na pr. UF i FF adhezivi) u velikoj meri zavisi od same vodene komponente. Pored toga, molska masa, punilac i pH vrednost adheziva, kao i sadržaj vlage drvnog materijala imaju značajan uticaj na ovo svojstvo. Ostali faktori koji utiču na prodiranje adheziva jesu: anatomska građa drveta, pravac prodiranja u odnosu na strukturu drveta, propustljivost, poroznost, površinska energija, kao i temperatura, pritisak i vreme presovanja.

Kvašenje predstavlja molekularnu akciju koja se često vezuje za akciju prodiranja, a nastaje kao rezultat privlačnih sila između polarnih molekula površine adherenta i polarnih molekula adheziva [22]. Kvašenje se definiše kao svojstvo materijala koje određuje koliko brzo će se neka tečnost razliti po njegovoj površini. Do kvašenja površine adherenta dolazi kada se ugao između tangente kapljice tečnosti u tački dodira sa površinom i površine adherenta približi nuli. Kada je ovaj ugao jednak nuli nastaje idealno kvašenje. Kontaktni ugao se približava nuli u slučaju kada: površina adherenta poseduje veliku energiju privlačenja, adheziv ima afinitet prema adherentu i kada je površinski napon adheziva nizak [24]. Nivo kvašenja prevashodno zavisi od faktora kao što su: molekularna priroda adheziva, kvalitet površine drveta, pokretljivost molekula u

adhezivu, pritisak i temperatura presovanja, kao i vreme proteklo do očvršćavanja adheziva. Kvašenje takođe zavisi i od vrste i građe drveta, ekstraktiva, površinskog preseka drveta, sadržaja vlage, temperature i dr. [25].

Očvršćavanje predstavlja poslednju fazu adhezije, kada dolazi do prestanka pokretljivosti adheziva i kada su završene sve predhodne reakcije formiranja veza. Četiri osnovna mehanizma očvršćavanja jesu: gubitak rastvarača, utrošak toplote, hemijske reakcije i kombinacija predhodnih [22]. Osnovna osobina termoreaktivnih adheziva jeste da proces njihovog očvršćavanja uključuje hemijske reakcije. Ovaj proces najčešće započinje dovođenjem toplote, odakle i potiče naziv ovoj grupi polimera. Na samom početku očvršćavanja, termoreaktivni adheziv predstavlja smešu manjih reaktivnih molekula smole i katalizatora (očvršćivača), koji putem međusobnih hemijskih reakcija stvaraju molekule dugih i razgranatih lanaca. Kako hemijske reakcije odmiču, ubrzava se proces povećanja molske mase, što dovodi do povezivanja razgranatih lanaca polimera u umreženu strukturu teoretski beskonačne molske mase.

Očvršćavanje uključuje konverziju tečnog adheziva kroz faze želiranja i ostakljivanja do potpuno očvršnutog stanja. Želiranje predstavlja karakterističnu osobinu očvršćavanja termoreaktivnih adheziva. Tokom ove faze dolazi do početnog umežavanja polimera, što se ogleda u prelasku adheziva iz tečnog u želatinozno (gumasto) stanje, a što dalje utiče na usporavanje makroskopskog tečenja. Nakon ove faze, hemijske reakcije se nastavljaju u pravcu formiranja potpuno umrežene strukture, uz značajno povećanje gustine bočnih veza, povećanje temperature ostakljivanja i postizanja konačnih fizičkih svojstava. Ostakljivanje se odvija kada temperatura ostakljivanja (T_g) umreženog polimera dostigne temperaturu očvršćavanja. Ono označava prelazak iz želatinoznog u stanje staklastog gela [26]. Jačina adhezije raste linearno sa porastom umreženih veza između dva adherenta. Pri tome, visoke temperature presovanja utiču na brži porast temperature na liniji lepljenja, samim tim ubrzavajući proces očvršćavanja.

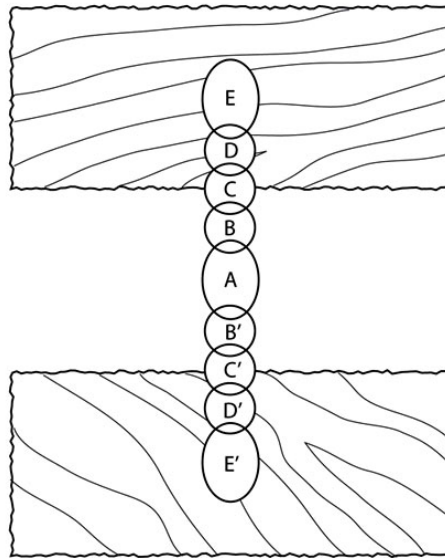
Efektivan proces adhezije od ključnog je značaja za proizvodnju ploča na bazi drveta, što dalje dovodi do zadovoljavajuće jačine adhezivne veze i pouzdanih performansi gotovog proizvoda.

2.3.2. Jačina adhezivne veze

Nakon očvršćavanja, adheziv treba da poseduje potrebnu jačinu kako bi se suprotstavio pojavi tećenja ili nastanku loma. Sa tog aspekta, jačina adhezivne veze predstavlja mehaničko svojstvo, definisano kao sposobnost adheziva da u datim uslovima drži povezanim dva materijala. Međutim, imajući u vidu da mehanička svojstva prevashodno zavise od hemijske strukture materijala, tako se i jačina adhezivne veze može posmatrati kao zavisnost mehaničkih i hemijskih faktora adhezije [27]. Pored toga, drvo kao adherent poseduje jedinstvenu strukturu građe u odnosu na druge materijale poput metala ili plastike. Tokom lepljenja, adheziv ostvaruje neposredan kontakt sa površinom drveta u procesu koji uključuje i prodiranje adheziva unutar lumena ćelija, pa čak i kroz zidove drvnih ćelija, što dalje utiče na stvaranje šireg međufaznog područja lepljenja nego u slučaju većine drugih materijala. Samim tim, ukupna jačina adhezije predstavlja više od same adhezije na liniji lepljenja.

Jedan od interesantnih prikaza jačine adhezivne veze osmišljen je na principu lanaca, gde bi potencijalno najslabija karika predstavljala mesto nastanka loma (slika 2.5) [22]. Karika A predstavlja masu očvrstnutog adheziva, dok se na krajevima lanca nalaze karike E i E' predstavljajući svojstva masivnog drveta. Manje karike predstavljaju slojeve međusobnog delovanja adheziva i adherenta (drveta). Karike C i C' predstavljaju uobičajenu vezu na liniji lepljenja, kada je adheziv u kontaktu sa površinom drveta. Karike B i B' predstavljaju deo međufaznog područja adheziva, odnosno sloj adheziva neposredno blizu površine drveta. Polimerna mreža adheziva u ovom sloju često nije u potpunosti formirana usled usled spoljnih naprezanja, dok je istovremeno prisutan i uticaj drveta na hemijske reakcije očvršćavanja adheziva. Smanjena pokretljivost molekula u blizini površine drveta, pH vrednost drveta i adsorpcija određenih komponenti adheziva mogu značajno da izmene proces očvršćavanja. Karike D i D' predstavljaju međufazno područje drveta neposredno ispod same površine. Ovaj sloj uobičajeno je slabiji od ostatka drvne strukture usled oštećenja nastalih tokom usitnjavanja ili pripreme drvog materijala. Pored toga, slojevi B, B', D i D' podložni su pojačanim naprezanjima usled različitog stepena toplotnog širenja i utezanja adheziva i drveta. Slabljenje ovog sloja može se pripisati mehaničkom i hemijskom uticaju.

Mehanički uticaj ogleda se u već pomenutim oštećenjima drvnog materijala usled mašinske pripreme, dok se hemijski uticaj ogleda u migraciji ekstraktiva ka površini drveta [28].



Slika 2.5. Prikaz elemenata jačine adezivne veze.

- A) film adheziva B) unutar-adezivni granični sloj, C) veza adheziv-adherent,
D) pod-površinski sloj adherenta, E) adherent [22]

Kompleksnost drveta kao biološkog materijala utiče i na složeniji model adhezije. Opšta teorija adhezije u slučaju drveta podrazumeva dva aspekta, mehanički i hemijski. Mehanički aspekt adhezije dalje se deli na mehaničko povezivanje i difuziju. Imajući u vidu poroznu strukturu drveta mehaničko povezivanje može imati značajan uticaj na adheziju. Kao što je ranije pomenuto, prodiranje adheziva odigrava se čitavom površinom lepljenja, kroz lumene drvnih ćelija, ćelijske zidove i oštećenja. Sa druge strane, difuzija organskih adheziva u adherentima poput metala ili stakla nije moguća, ili se u drugim organskim adherentima odigrava veoma retko.

Hemijki aspekt adhezije uključuje interakcije između adheziva i drveta na liniji lepljenja. Usled kontakta na molekularnom nivou neosporno dolazi do pojave Van der Valsovih sila privlačenja, koje imaju značajan udeo u jačini adezivne veze. Takođe, polarnost adheziva i drveta dovode do stvaranja dipolarnih veza, kao i do polarnih,

vodoničnih veza. Pored toga, u nekim slučajevima moguće su kiselinsko-bazne interakcije. Pitanje koje je i dalje otvoreno odnosi se na mogućnost stvaranja kovalentnih veza između adheziva i drveta. Još jedan hemijski model adhezije odnosi se na elektrostatičko privlačenje, međutim njegova pojava vezana je isključivo za nastanak loma u sloju lepljenja [27].

2.4. STRUKTURNA ANALIZA UF ADHEZIVA

Ispitivanjem opštih svojstava adheziva (sadržaj suve supstance, gustina, viskozitet, pH vrednost, vreme želiranja i rastvorljivost u vodi) dobijaju se osnovni podaci o njegovom kvalitetu i performansama. Ova ispitivanja su prevashodno važna sa aspekta provere kvaliteta adheziva pri njegovoj nabavi, skladištenju, kao i fazi pripreme adheziva za upotrebu u fabrikama ploča na bazi drveta. U cilju dobjanja dopunskih informacija o adhezivu kao što su podaci o hemijskoj strukturi, molskoj masi, reaktivnosti, visko-elastičnim svojstvima i jačini adhezivne veze, istraživačima stoje na raspolaganju različite napredne tehnike instrumentalne analize. Osim preciznije karakterizacije, neke od ovih tehnika omogućavaju sagledavanje promena u strukturi adheziva tokom očvršćavanja ili evaluaciju njegovih performansi u uslovima koji podražavaju određene parametre proizvodnje ploča na bazi drveta.

2.4.1. Istraživanja hemijske strukture UF adheziva

U ovoj tački dat je sažeti pregled istraživanja hemijske strukture UF adheziva u kojima su korišćene neke od naprednih analitičkih metoda. Ova oblast istraživanja u najvećoj meri zasnovana je na primeni metoda infracrvene (*infra-red* - IR) spektroskopije, kao i grupe metoda nuklearno magnetno rezonantne (NMR) spektroskopije. Osim što pružaju detaljniji uvid u strukturu i prirodu hemijskih veza prisutnih u adhezivu, primena pomenutih metoda ima veliki značaj u pronalaženju novih, efikasnijih postupaka sinteze i u poboljšanju karakteristika proizvedenog adheziva; a pored toga, omogućuju korelaciju hemijske strukture adheziva sa performansama proizvedene drvo-kompozitne ploče [5].

2.4.1.1. Metoda infra-crvene spektroskopije

Iako je intenzivan razvoj NMR i masene spektroskopije doprineo konkuretnosti ovih metoda u oblasti hemijske analizi materijala, postoje i dalje slučajevi kada se određeni podaci o molekulu mogu dobiti isključivo IR spektroskopijom. Pored toga, jednostavnost rukovanja IR spektrofotometrom, brzo snimanje spektra, velika osetljivost detekcije, mogućnost snimanja spektra bez obzira na agregatno stanje i relativno niska cena instrumenta (u odnosu na cene NMR ili masenih spektrometara) predstavljaju činioce koji doprinose aktuelnosti metode IR spektroskopije [30,31].

Neke od ranih primena klasične IR spektroskopije koje su pomogle u rasvetljavanju strukture UF adheziva, nisu bile direktno vezane za spektralnu analizu samog UF polimera. Tako na primer, Philpote i saradnici (1955) obavio je analizu absorpcionih područja koja potiču od različitih modova C-O i CH₂ vibracija u jedinjenjima na bazi formaldehida [32]. U jednom drugom istraživanju, vezanom za ponašanje amidnih grupa u poliamidima, Cannon (1960) je ispitivao pomeranja karakterističnih vibracija u amidnoj grupi kod primarnih, sekundarnih i tercijarnih amida, u različitim fazama polimera [33].

Chow i Steiner (1975) istraživali su katalitičke i egzotermne reakcije UF adheziva koristeći metode termalne analize i IR spektroskopije. Praćenjem očvršćavanja adheziva pri različitim temperaturama utvrdili su da prilikom egzotermnih reakcija dolazi do smanjenja intenziteta određenih absorpcionih traka na IR spektrogramima. Smanjenje intenziteta N-H vibracija povezano je sa formiranjem metilenskih veza između molekula uree i njenih derivata, dok je smanjenje absorpcije karakteristično za C=O grupe objašnjeno smanjenjem dostupnih metilolnih grupa [9].

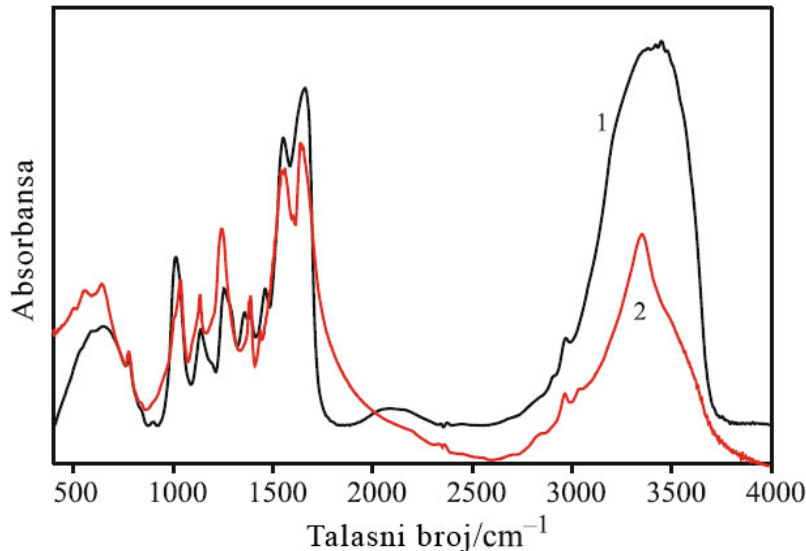
Myers (1981) je koristio modelna jedinjenja, kao i sintetizovane UF polimere za IR spektroskopsku analizu očvršćavanja UF adheziva. Tom prilikom utvrđeno je smanjenje metilolnih grupa usled kondenzacionih reakcija između njih samih ili sa primarnim i sekundarnim amidima. Takođe, primećene su promene manjeg intenziteta vezane za N-

H i C-N vibracione deformacije u sekundarnim amidima. Pomenuto istraživanje je ipak navelo autora da istakne ograničavajuće domete klasične IR spektroskopske analize, pogotovo u odnosu na potencijal metode nuklerane magnetne rezonance ($^1\text{H-NMR}$ i $^{13}\text{C-NMR}$) [34]. Schmolke i saradnici (1987) primenili su IR spektroskopsku analizu za ispitivanje uzoraka UF polimera različitog molskog odnosa, očvrnutih u postupku kisele katalitičke kondenzacije. Uočeno je da molski odnos F/U ispod 1,25 favorizuje nastajanje linearnih lanaca metiloluree, dok se pri većem molskom odnosu stvaraju etarske veze. Pored toga, u jako kiselim uslovima uočeno je stvaranje cikličnih, uronskih struktura [35].

Metoda IR spektroskopije korišćena je i za proučavanje mehanizama toplotne degradacije kod UF polikondenzacionih produkata, pri čemu je uočeno je da se tokom zagrevanja do $500\text{ }^\circ\text{C}$ toplotna degradacija odvija u četiri sekvence. Na temperaturama ispod $200\text{ }^\circ\text{C}$, uz izostanak katalitičkih reakcija, uglavnom dolazi do procesa prelaska etarskih veza u metilenske, dok se pri daljem zagrevanju formiraju ciklična jedinjenja čije je raspadanje veoma intenzivno iznad $300\text{ }^\circ\text{C}$. Krajnje produkte toplotne degradacije čine voda, formaldehid, ugljen monoksid i ugljen dioksid, amonijak i drugi gasoviti produkti [36].

Metoda infracrvene spektroskopije sa Fourierovom transformacijom (*Fourier transform infrared spectroscopy* - FTIR) pruža veoma brzu karakterizaciju hemijske strukture adheziva, kako u tečnom (emulzija), tako i u očvrnutom stanju. Zorba i saradnici (2008) koristili su FTIR spektroskopsku analizu zajedno sa metodama termalne analize u cilju upoređenja UF adheziva eksperimentalnih receptura sa komercijalnim UF adhezivima namenjenim za izradu ploča na bazi drveta. Ovo istraživanje je značajno imajući u vidu da su predmet ispitivanja UF adhezivi nižeg molskog odnosa F/U. U radu je prikazan uporedni spektrogram emulzije i očvrnutog komercijalnog UF adheziva (slika 2.6), gde su uočene karakteristične absorpcione trake amidnih i C=O grupa u području između $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$, kao i CH_2OH , CH_3 i CN grupa na $1400\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$. Takođe, kao jedna od izraženih karakteristika očvršćavanja UF adheziva istaknuto je sužavanje široke trake sa maksimumom na oko 3440 cm^{-1} , uočene u spektru emulzije adheziva, kao i njeno pomeranje ka nižem talasnom broju od 3350 cm^{-1} , što je

objašnjeno stvaranjem vodoničnih veza sa NH grupom u očvrnutom adhezivu. Iako u pomenutom istraživanju nisu uočene značajne razlike između IR spektrogramima komercijalnog i eksperimentalnog adheziva, inovativni proces sinteze UF adheziva sa sniženim odnosom F/U doprineo je značajnom poboljšanju u performansama krajnjeg proizvoda [37].



Slika 2.6. Absorpcioni spektar komercijalnog UF adheziva:
1) emulzija, 2) očvrnuti adheziv [37]

2.4.1.2. Nuklearna magnetna resonantna spektroskopija

NMR spektroskopija u osnovi predstavlja još jednu od metoda absorptivne spektroskopije, poput IR spektroskopije. Pod odgovarajućim uslovima unutar magnetnog polja, ispitivani uzorak može da absorbuje elektromagnenta zračenja u radio-frekventnom (*rf*) opsegu. Ova absorpcija odgovara određenim jezgrima u molekulu, što uslovljava da absorbovane frekvencije isključivo odgovaraju karakteristikama datog uzorka. Pri tome, NMR spektrogram predstavlja krivu zavisnosti frekvencija maksimuma absorpcije u odnosu na intenzitete datih maksimuma. NMR spektrogrami pružaju više detalja u interpretaciji nego što je to slučaj sa IR spektrogramima. U zavisnosti od karakteristika instrumenta, moguće je dobiti NMR spektre različitih jezgara, kao što su ¹H, ³H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F i ³¹P [38].

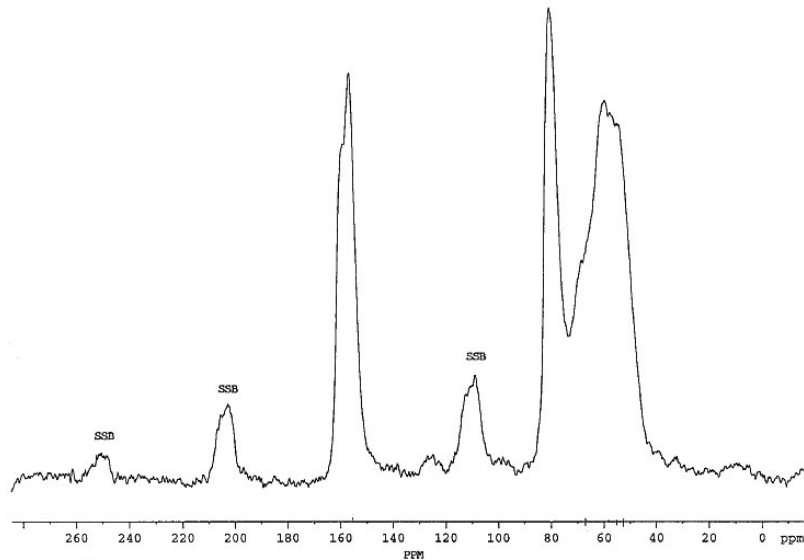
U novije vreme, spektroskopska istraživanja adheziva zasnovana su tehnikama NMR spektroskopije, kao što su ^1H - i ^{13}C -NMR ili CP-MAS NMR čvrstog stanja. Ove tehnike omogućavaju identifikaciju strukturnih elemenata UF adheziva poput metilenskih veza i metilolnih ili amidnih grupa. Taylor i saradnici (1982) upotrebili su karbonsku ^{13}C -NMR spektroskopiju u cilju kvantitativne analize UF adheziva, pri čemu je ustanovljeno slaganje dobijenih rezultata sa rezultatima protonske ^1H -NMR spektroskopije [39]. Metoda kvantitativne ^{13}C -NMR spektroskopije korišćena je i u različitim fazama sinteze UF adheziva za ploče iverice, pruživši detaljniji uvid u hemizam reakcija metilovanja i formiranja metilenskih veza [40,41].

Szesztay i saradnici (1994) koristili su ^{13}C -NMR analizu za ispitivanje uticaja promene pH vrednosti u fazi kondenzacije na performanse UF adheziva, a u cilju smanjenja emisije formaldehida iz ploča iverica. Tom prilikom praćeni su uslovi pripreme adheziva, kao i uticaj odnosa metilenskih i etarskih veza u gotovom proizvodu [42]. Ferg i saradnici (1994) ustanovili su približnu korelaciju između odnosa pojedinih pikova na spektrogramu sa jedne strane i čvrstoće adhezivne veze i emisije formaldehida u gotovom proizvodu sa druge strane. Ovo se međutim odnosilo na UF adhezive sintetizovane pri istim uslovima, gde je jedino menjan molski odnos F/U, dok slično upoređenje u slučaju različitih receptura UF adheziva nije bilo moguće [43].

Prvi rezultati istraživanja uronskih struktura u UF adhezivu pomoću ^{13}C -NMR analize objavljeni su sredinom 90-tih godina prošlog veka [44-46]. Pored toga utvrđeno je da noviji pristup uvođenja slabo kiselih uslova sinteze, umesto početne bazne katalitičke faze, rezultuje u boljim mehaničkim svojstvima i manjoj emisiji formaldehida iz ploča na bazi drveta [47].

Soulard i saradnici (1998, 1999) upoređivali su uron- i uron-urea-formaldehidne adhezive sa konvencionalnim UF adhezivima, koristeći tehnike ^{13}C -NMR i CP-MAS ^{13}C -NMR za čvrsta stanja zajedno sa metodom termalne mehaničke analize (TMA).

Na slici 2.7 prikazan je spektar očvrsnute UF smole obogaćene uronima, gde je u području od 79-82 ppm uočen maksimum koji odgovara metilolnim grupama supstituisanih uronskih struktura, kao i dominantan signal na 156 ppm pripisan uronskim karbonilnim grupama. Ovo ukazuje na očuvanje i preovlađivanje uronskih struktura i nakon očvršćavanja uron-urea-formaldehidnih adheziva. Sa druge strane, zaključeno je da UF adhezivi sa visokim sadržajem urona nisu pogodni za praktičnu primenu usled visokog nivoa emisije FA na kraju procesa reakcije, a što bi imalo i uticaj na emisiju iz gotovih ploča. Zadovoljavajuće smanjenje emisije FA nije postignuto ni putem naknadnog dodatka uree u pomenute adhezive [48].



Slika 2.7. CP-MAS ^{13}C -NMR spektar očvrsnute UF smole sa prisutnim uronskim strukturama [48]

2.4.2. Ispitivanje molske mase UF adheziva

Određivanje srednje molske mase, kao i distribucije molske mase, u velikoj meri pomaže u razmevanju fizičkih, mehaničkih i reoloških svojstava adheziva, dok sa druge strane predstavljaju veoma važne karakteristike adheziva u pogledu njegove upotrebe i performansi krajnjeg proizvoda [5].

Jedna od često korišćenih metoda za određivanje molske mase adheziva zasnovana je na tehnici Gel propustljive hromatografije (*Gel Permeation Chromatography* - GPC). Ovu tehniku koristili su Katušćak i saradnici (1981) za ispitivanje srednje molske mase i distribucije molskih masa tokom sinteze urea-formaldehidnih adheziva. Tokom polikondenzacionih procesa podelo je u tri zasebne faze: 1) formiranje metilolnih derivata uree i nižih oligomera; 2) smanjenje sadržaja metilol uree i sadržaja nižih oligomera ($M < 200$), te proizvodnja rastvornih molekula molske mase između 10^3 i 10^4 i 3) formiranje nerastvornih produkata [49].

Takođe, GPC metoda je primenjivana i za određivanje molske mase UF adheziva u pogledu uticaja različitih parametara sinteze, poput početnog molskog odnosa F/U, trajanja faze metilovanja ili faze kondenzacije. Billiani i saradnici (1990) sintetizovali su UF adhezive različitog stepena polikondenzacije, primenjujući različite periode kisele kondenzacione faze. Koristeći GPC metodu, ustanovili su da produženje trajanja pomenute faze utiče na povećanje srednje molske mase od nekoliko hiljada pa do preko 10^5 g/mol. Pored toga, UF adheziv sadržao je frakcije sa molskom masom preko $5 \cdot 10^5$ g/mol, a koje se nisu isključivo odnosile na grupe stvorene fizičkim privlačenjem putem međumolekularnih sila [50].

Jedna od novijih metoda masene spektroskopije MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption/ Ionisation Time-of-Flight) pruža mogućnost određivanja molske mase kod polimernih adhezivnih sistema. Pomenuta metoda omogućuje relativno brzo određivanje stepena polokondenzacije putem praćenja ključnih promena u strukturi polimera. Na primer, pri analizi uzoraka UF adheziva utvrđeno je da smanjenje intenziteta signala mono-metilol uree odgovara povećanju vrednosti masenog spektra u opsegu viših homologa iznad 1000 g/mol [51].

2.5. ISTRAŽIVANJE KINETIKE OČVRŠĆAVANJA UF ADHEZIVA

Kako je očvršćavanje termoreaktivnih adheziva tesno povezano sa temperaturom, veoma zapaženu ulogu u njihovoj karakterizaciji imale su metode iz oblasti *termalne analize*. Ova grupa mernih metoda zasniva se na ispitivanju svojstava materijala podvrgnutih kontrolisanim temperaturnim režimima. Pri tome, ispitivani materijal može da se zagreva, hladi ili ispituje u izotermalnom režimu merenja, a sa ciljem utvrđivanja odnosa između temperature i specifičnih *fizičkih* ili *hemijskih* svojstava materijala.

Metode termalne analize razlikuju se međusobno pre svega u odnosu na ispitivano svojstvo materija, a što predstavlja ključni parametar njihove klasifikacije (tabela 2.4).

Tabela 2.4. Neke od važnijih metoda termalne analize [52]

Metoda	Skraćenica	Ispitivano svojstvo
Diferencijalna termalna analiza	DTA	razlika temperature
Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	DSC	razlika toplote, razlika el. energije
Termogravimetrijska analiza	TGA	masa
Termomehanička analiza	TMA	dimenzije
Termodilatometrija	TD (DIL)	zapremina
Dinamička mehanička analiza	DMA	viskoelastična svojstva
Dielektrička termalna analiza	DEA	dielektrička svojstva
Mikro/nano termalna analiza	μ/n -TA	penetracija, razlika temperature

Pri datoj temperaturi, svaki sistem teži da zadrži stanje u kome je njegova slobodna energija na minimumu. Postepenom promenom temperature, sistem se transformiše u stanje koje će imati nižu slobodnu energiju. Kao primer ovakvih transformacija mogu se navesti pojave poput: topljenja, ključanja, sublimacije, kristalizacije, hemijskih reakcija i drugo. Pomenute transformacije su karakterisane temperaturom na kojoj se javljaju, kao i promenom entalpije uslovljene povećanjem ili smanjenjem temperature, a u zavisnosti od toga da li je reakcija egzotermna ili endotermna. Ovo predstavlja osnov za

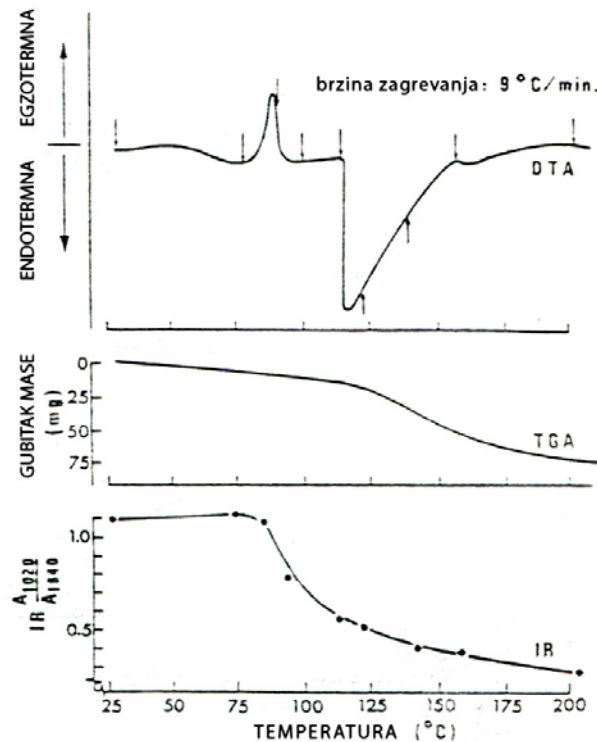
metode diferencijalne termalne analize (DTA) ili diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC).

Promena entalpije može biti praćena i promenom težine, što je karakteristično za procese hemijske degradacije, dehidracije, sublimacije ili oksidacije; a na čemu se zasniva metoda termogravimetrijske analize (TGA). Praćenje dimenzionalnih promena u toku zagrevanja predstavljaju osnovu za dilatometriju, a imaju veliki značaj u metalurgiji, fizici i tehnologiji prerade stakla. Analiza gasovitih proizvoda hemijskih reakcija, kao i merenja drugih fizičko-hemijskih svojstava, kao što su električna provodljivost, toplotna provodljivost, optička svojstva, dielektrične konstante, termoelektrični potencijal i magnetna svojstva, takođe predstavljaju osnove za različite tehnike koje se mogu uvrstiti u metode termalne analize [52].

2.5.1. Istraživanja reaktivnosti UF adheziva metodama diferencijalne termalne analize i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije

Osim što imaju sličan metodološki pristup istraživanjima, DTA i DSC metode predstavljaju jende od najuticajnijih tehnika u istraživanjima reakcija očvršćavanja UF adheziva. Princip njihovog rada zasnovan je na merenjima razlike temperatura (DTA) ili toplote (DSC) između ispitivanog i referentnog uzorka. Obe metode pružaju niz podataka o parametrima reakcije, kao što su temperature početka i maksimuma egzotermnih ili endotermnih reakcija, entalpije reakcije, kao i mogućnost izračunavanja energije aktivacije datog procesa uz upotrebu odgovarajućih kinetičkih modela.

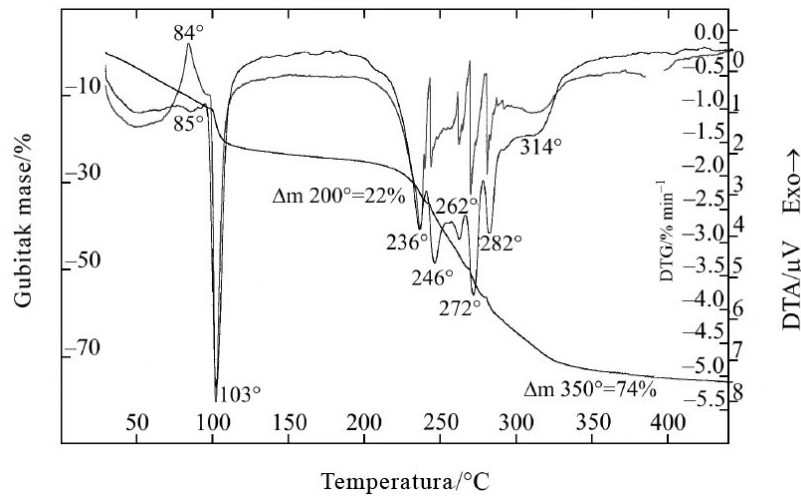
U jednoj od ranijih primena DTA metode, Chow i Steiner (1975) ispitivali su karakter egzotermne reakcije očvršćavanja komercijalnih i laboratorijski sintetizovanih UF adheziva, a u pogledu uticaja molskog odnosa F/U, trajanja procesa sinteze, kao i dodatka amonijum hlorida (katalizatora). Duže vreme sinteze i veći dodatak uree uticali su na više temperature maksimuma egzotermne reakcije adheziva. Koristeći uporedo i metode termogravimetrijske (TG) analize i IR spektroskopije ustanovili su da je temperaturni maksimum egzotermne reakcije, registrovan DTA merenjima, u tesnoj vezi sa hemijskim reakcijama očvršćavanja UF adheziva (slika 2.8) [33].



Slika 2.8. Upoređenje odvijanja toplotnih reakcija (DTA) sa promenama gubitka mase (TGA) i odnosa absorbansi A_{1020}/A_{1640} (IR) tokom zagrevanja UF adheziva (sa dodatkom 5% amonijum hlorida) [33]

Uporednim korišćenjem DSC i ^{13}C -NMR metoda, Šebenik i saradnici (1982) istraživali su reakcije između uree i formaldehida. Tom prilikom, određeni su aktivaciona energija, entalpija reakcije, red reakcije i temperaturni maksimumi za reakcije adicije formaldehida u fazi formiranja metilolnih derivata uree, kao i za naknadne reakcije kondenzacije [63]. Siimer i saradnici (2003) ispitivali su temperature reakcije i gubitak mase tokom očvršćavanja komercijalnih UF adheziva, koristeći kombinovani DTA-TG uređaja. Varirajući tip i količinu dodatka katalizatora utvrđeno je da se temperature maksimuma egzotermne reakcije uobičajeno nalaze u intervalu od 83 - 86 °C, što se poklapalo sa rezultatima merenja gubitka mase (Slika 2.9). Kako su merenja obavljena u otvorenim posudicama, primećena je intenzivna endotermna reakcija u intervalu između 103 i 109 °C, a koja je pripisana procesu isparavanja vode iz adhezivnog sistema tokom očvršćavanja. Daljim zagrevanjem do 200 °C nije registrovana značajna promena

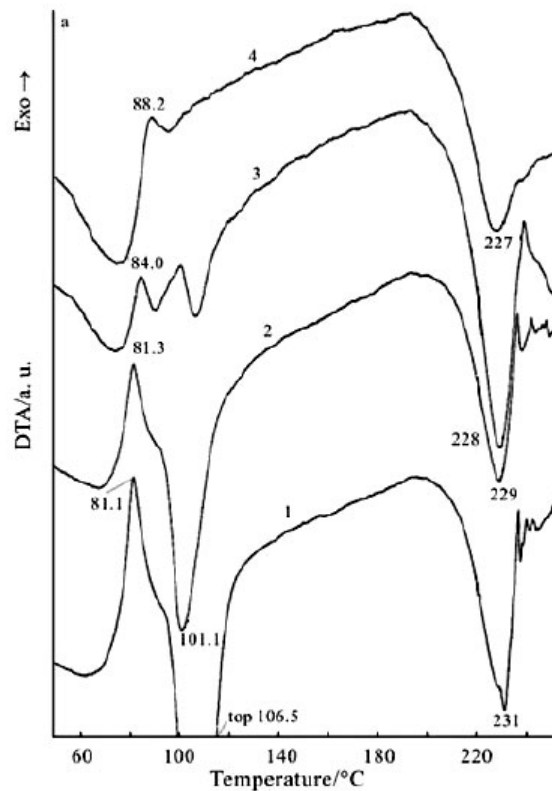
toplotnih vrednosti reakcije; međutim, blagi gubitak mase ukazuje na krajnje formiranje viših polimernih lanaca.



Slika 2.9. TG-DTA dijagram očvršćavanja UF adheziva sa 1% NH_4Cl (5 K min^{-1}) [64]

Pri temperaturama iznad $200 \text{ }^\circ\text{C}$, uočen je niz endotermnih i egzotermnih reakcija koje su pripisane degradaciji UF adheziva [64].

U nastavku predhodnog istraživanja, Siimer i saradnici (2006) koristili su istu DTA-TG tehniku za ispitivanje očvršćavanja UF adheziva na drvnom supstratu. Drvni materijal predstavljao je smešu piljevine i sitnog iverja drvnih vrsta bora i jele, koja je za potrebe ispitivanja dositnjena do frakcije drvnog brašna odgovarajuće veličine (u radu nije pomenuta veličina frakcije). Merenja su obavljena u otvorenim posudicama i to kako na čistom UF adhezivu, tako i na smeši UF adheziva sa različitim dodatkom drvnog brašna. Utvrđeno je da prisustvo drvene komponente utiče na tok očvršćavanja UF adheziva, pri čemu je povećanje dodatka drvnog brašna doprinelo povećanju temperature maksimuma reakcije očvršćavanja (T_p) (slika 2.10). Pored toga, dodatak drvnog brašna iznad nivoa od 40% uticao je na nestanak tačke temperaturnog maksimuma reakcije očvršćavanja sa krive termograma; što ukazuje da povećanjem sadržaja drvnog brašna u smeši, egzotermna reakcija očvršćavanja adheziva biva postepeno prikrivena toplotnim uticajima koji se odnose na supstrat i efekte difuzije [65].



Slika 2.10. DTA krive očvršćavanja UF adheziva sa drvnim brašnom:

1 - čist adheziv, 2 - UF/drvo 90/10, 3 - UF/drvo 80/20, 4 - UF/drvo 70/30 [65]

U sklopu istraživanja mogućnosti smanjenja emisije FA iz ploča iverica, Park i saradnici (2006) obavili su ispitivanja uticaja molskog odnosa F/U na tok očvršćavanja UF adheziva, kao i na svojstva gotovih ploča. Rezultati DSC analize toka očvršćavanja ispitivanih UF adheziva pokazali su da smanjenje molskog odnosa F/U utiče na povećanje vremena želiranja, temperatura početka i maksimuma egzotermne reakcije, kao i entalpije reakcije očvršćavanja UF adheziva, ali da dovodi i do nižih vrednosti energije aktivacije. Istovremeno, smanjenje pomenutog odnosa F/U uticalo je i na značajno smanjenje emisije FA iz gotovih ploča iverica, uz blago pogoršanje fizičkih i mehaničkih svojstava. Samim tim, pokazano je da smanjenje molskog odnosa F/U rezultuje u očekivanom sniženju emisije FA iz ploča, ali na račun slabije reaktivnosti adheziva i slabije performanse krajnjeg proizvoda [66].

DTA i DSC metode imale su primenu i u istraživanjima različitih modifikacija UF adheziva. Tako na primer, Kim i saradnici (2006) koristili su DSC metodu za

određivanje energije aktivacije UF adheziva, kao i smeše UF i MF adheziva, pri čemu je utvrđeno da energija aktivacije opada sa porastom dodatka MF smole [67].

U svetlu relativno novijih tendencija razvoja nanotehnologije i upotrebe nanomaterijala, DSC metoda je primenjena u istraživanju koje se odnosilo na mogućnost poboljšanja fizičkih i mehaničkih svojstava ploča iverica dodavanjem nano-gline UF adhezivu. Lei i saradnici (2008) utvrdili su da se već i pri manjem dodatku Na⁺-montmorilonita ubrzava reakcija očvršćavanja UF adheziva, pri čemu je uočena i stabilnija kontrola brzine reakcije, ukazujući na formiranje uređenije mreže očvršnutog adheziva. Pozitivni efekti gore navedenog tretmana u pogledu performansi ploča odnosili su se uglavnom na poboljšanje vlago-otpornosti [68].

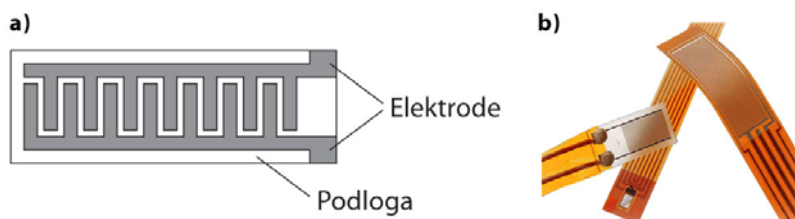
Pored značajne primene u istraživanjima kinetike očvršćavanja UF adheziva, kao i drugih termoreaktivnih adheziva za drvnu industriju, DTA i DSC metode mogu se izdvojiti od ostalih metoda termalne analize i po njihovoj zapaženoj ulozi u istraživanjima sa aspekta uticaja drvene vrste. Istraživanja uticaja drvene vrste na kinetiku očvršćavanja UF adheziva biće prikazana u tački 2.6. ove doktorske disertacije.

2.5.2. Istraživanja reaktivnosti termoreaktivnih adheziva metodom dielektrične analize

Osnovna karakteristika DEA metode koja je izdvaja od drugih metode termalne analize jeste mogućnost *in-situ* određivanja kinetičkih parametara reakcije očvršćavanja adheziva. Ovo se postiže upotrebom senzora u vidu oivičenih češljastih elektroda utisnutih na ravnoj, poliamidnoj podlozi (slika 2.11). Ovakvi senzori mogu da se postave na liniji lepljenja između dva furnira i unutar oblepljenog iverastog ili vlaknastog tepiha, te na taj način omoguće očitavanje dielektričnih signala u stvarnim uslovima porcesa vrelog presovanja.

Uprkos mogućnosti analize toka očvršćavanja termoreaktivnih adheziva u stvarnim uslovima njihove primene, uočen je veoma mali broj objavljenih radova koji se odnose na upotrebu DEA metode u analizi adhezivnih sistema za ploče na bazi drveta. Pri tome,

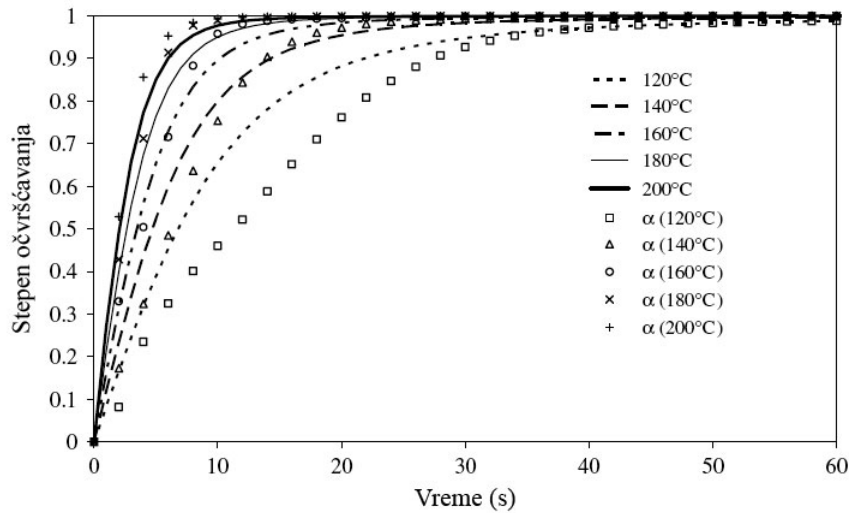
broj istraživanja koja se odnosi na karakterizaciju UF adheziva gotovo da je zanemarljiv.



Slika 2.11. Sensori od češljastih elektroda utisnutih u poliamidnu podlogu: a) šematski prikaz i b) izgled senzora iz IDEX serije (Micromet Instruments, Netzsch)

Wolcott i Rials (1995) koristili su DEA metodu za određivanje kinetike očvršćavanja MDI adheziva u toku presovanja laboratorijskih uzoraka ploča iverica. Odgovarajući uređaj za dielektričnu analizu sadržao je IDEX senzor koji je postavljen po sredini debljine iverastog tepiha. Meranja su obavljena pri frekvenciji od 100 Hz, pri čemu je određivan faktor dielektričnog gubitka (ϵ''), definisan kao "mera energije utrošene za poravnanje dipola i transport jona". Rezultati uporednih ispitivanja na DSC uređaju pod sličnim temperaturnim režimom pokazali su načelno slaganje sa rezultatima DEA merenja. Obe metode zabeležile su početak reakcije očvršćavanja pri skoro istoj temperaturi, dok je završetak reakcije određen DEA metodom zabeležen pri 150 °C, što je iznosilo za oko 20 °C više u odnosu na DSC metodu. Ovo neslaganje pripisano je karakteristikama pomenutih analitičkih tehnika. DSC uređaj beleži protok toplote tokom reakcija umrežavanja nezavisno od fizičkih svojstava adheziva, pri čemu može biti manje osetljiv na reakcije koje se odigravaju u kasnoj fazi očvršćavanja, a koje uz emitovanje manje količine toplote mogu imati značajan uticaj na fizička svojstva adheziva. Sa druge strane, dielektrični senzor registruje pokretljivost jona i dipola u uzorku adheziva i samim tim registruje njegove fizičke promene i u završnim fazama očvršćavanja [71]. Slična metodologija korišćena je i u istraživanju očvršćavanja pMDI adheziva prilikom presovanja uzoraka ploče iverice u uslovima zasićene pare. Pri višim temperaturama ispitivanja uočeno je slaganje kinetičkih modela reakcije očvršćavanja između DEA i DSC metode, dok je pri nižim temperaturama DEA model podrazumevao duže vreme očvršćavanja [72].

Sernek i Kamke (2006) istraživali su tok očvršćavanja FF adheziva u uslovima vrelog presovanja furnirskih uzoraka, a pri različitim temperaturama vrelih ploča prese.

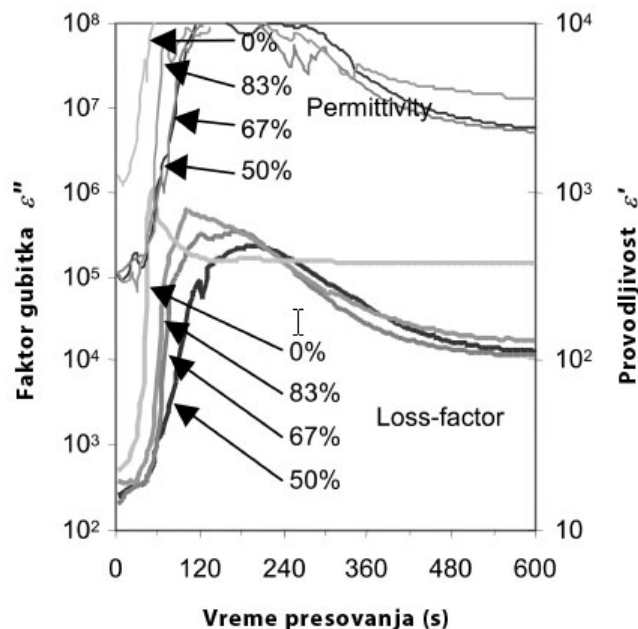


Slika 2.12. Eksperimentalni (linije) i predviđeni (tačke) stepen očvršćavanja FF adheziva za pet različitih temperatura presovanja [73]

Merenja dielektričnih parametara obavljena su pomoću IDEX senzora postavljenog u sljubnici između između dva furnira topole. Utvrđeno je da promene vrednosti kapacitivnosti i provodljivosti nastaju u najvećoj meri kao posledica očvršćavanja adheziva, dok je uticaj promene vlažnosti sistema neznatan. Pored toga, temperatura presovanja imala je značajan uticaj na stepen očvršćavanja FF adheziva. Rezultati merenja poslužili su za stvaranje empirijskog modela očvršćavanja datog adheziva za date uslovima presovanja (slika 2.12). Takođe, objašnjeno je da razlike između eksperimentalnih i predviđenih vrednosti proističu iz ne-izotermalnog karaktera početne faze presovanja [73].

King i Rice (1996) koristili su DEA uređaj sa sensorima ugrađenim na vrelim pločama prese u cilju praćenja očvršćavanja fenol-formaldehidnih i izocijanatnih adheziva u proizvodnji ploča vlaknatica srednje gustine (MDF ploče). Rezultati merenja dielektične konstante (ϵ') i faktora gubitka (ϵ'') predstavljali su nezavisne pokazatelje dinamike očvršćavanja adheziva u odnosu na uticaj temperature i pritiska presovanja, kao i vlage tepiha. Ova tehnika omogućila je neposredno praćenje promene viskoziteta adheziva, brzine i stepena očvršćavanja [74]. Magill (2000) je pratio ciklus presovanja ploča

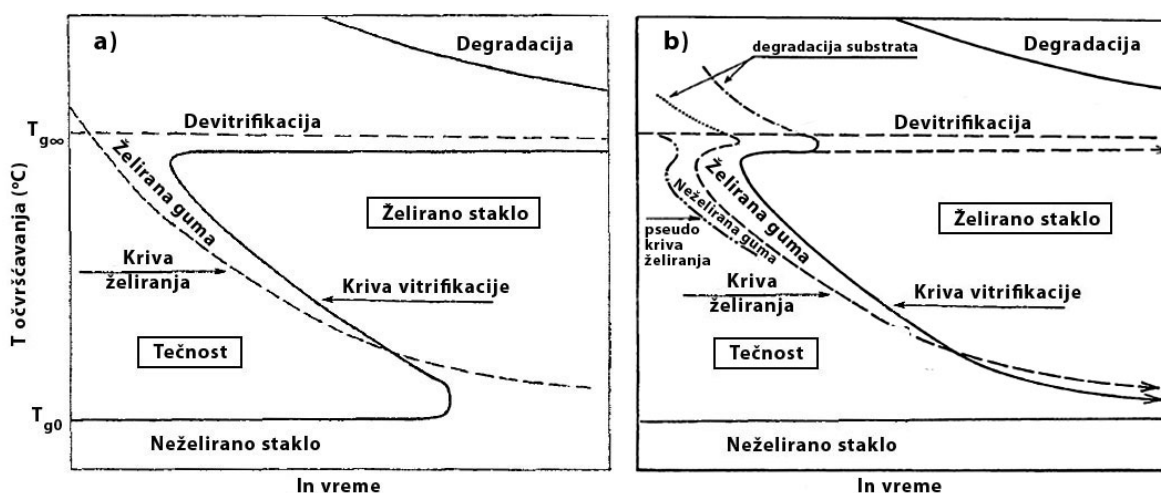
iverica oblepljenih UF adhezivom pomoću DEA aparature ugrađene na vreloj presi. Rezultati merenja prikazani kroz promene vrednosti impedanse, ukazali su na mogućnost primene ove metode u optimizaciji procesa vrelog presovanja [75]. U relativno novijem istraživanju Garcia i Wang (2005) koristili su DEA metodu u cilju sagledavanja interakcija FF adheziva, drvene komponente i vlage tokom vrelog presovanja ploča od orijentisanog stend-iverja (OSB). Merenja dielektrične provodljivosti i faktora gubitka obavljena su pomoću trakastih senzora postavljenih u različitim debljinskim zonama tepiha, zajedno sa sondom za merenje temperature i pritiska gasa. Rezultati su pokazali da lokalna dielektrična svojstva variraju u odnosu na debljinsku zonu tepiha, kao i da jačina dielektričnih signala zavisi od međudejstva temperature, gradijenta vlage tepiha i stepena polimerizacije FF adheziva. Sagledavanje efekata prenosa toplote i vlage na jačinu DEA signala dovelo je do zaključka da registrovani maksimum označava mesto na kome je porast dielektričnih svojstava, uslovljen zagrevanjem, ekvivalentan smanjenju dielektričnih svojstava, uslovljenom isparavanju vlage i očvršćavanju adheziva. Shodno tome, oštar nagib krive DEA signala na početku vrelog presovanja označava brzo zagrevanje oblepljenog tepiha, dok se nagli pad signala pripisuje ubrzanom sušenju tepiha i očvršćavanju adheziva (slika 2.13) [76].



Slika 2.13. Prosečne vrednosti faktora gubitka (ϵ'' , log.) i provodljivosti (ϵ' , log.) pri očvršćavanju fenol-foraldehidnog adheziva u različitim debljinskim zonama tepiha [76]

2.5.3. Istraživanja reaktivnosti UF adheziva metodama termo-mehaničke i dinamičko mehaničke analize

Yin i saradnici (1995) koristili su metodu *termo-mehaničke analize* (TMA) u cilju praćenja očvršćavanja UF, MUF i MUFF adheziva. Merenja su obavljena *in situ*, upotrebom drvnih pločica kao adherenta, pri čemu su slepljeni uzorci podvrgnuti naprezanju na savijanje u tri tačke i to u izotermalnom i neizotermalnom (dinamičkom) režimu ispitivanja. Karakteristike očvršćavanja pomenutih termoreaktivnih adheziva prikazane su u vrednostima temperature želiranja i ostakljivanja, stepena očvršćavanja i temperature maksimuma elastičnih deformacija. Analizom ovih rezultata uočeno je da se povećanje mehaničke čvrstoće adhezivnih spojeva tokom ispitivanja nalazi u korelaciji sa povećanjem brzine reakcije [79]. Praćenje formiranja adhezivne veze u drvnim spojevima putem TMA metode poslužilo je i za proučavanje karakterističnih dijagrama vremensko-temperaturne transformacije (TTT) i dijagrama kontinualne toplotne transformacije (CHT) [80-82].



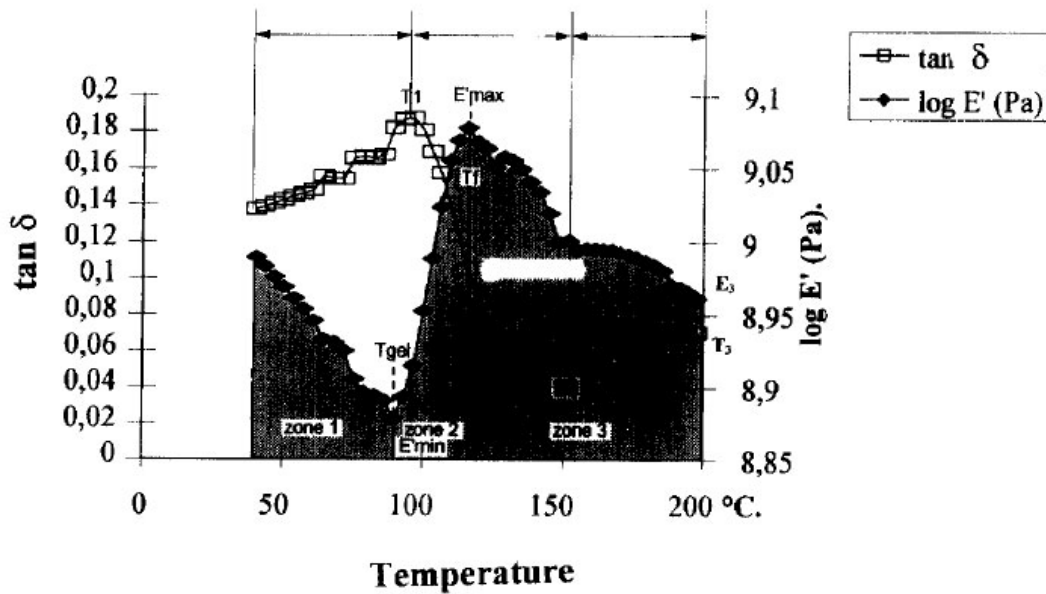
Slika 2.14. Uopšteni TTT dijagram toka očvršćavanja termoreaktivnih adheziva (a) i modifikovani TTT dijagram očvršćavanja UF i FF adheziva u kontaktu sa drvnim (lignoceluloznim) supstratom (b) [80,81]

Pomenuti dijagrami ilustruju fizičke i hemijske promene koje se odigravaju tokom očvršćavanja adheziva, uključujući želiranje, ostakljivanje, potpuno očvršćavanje i degradaciju. TTT dijagram predstavlja uopšteni prikaz ovih događaja, pri čemu se krive

želiranja i ostakljivanja javljaju kao funkcije izotermalne temperature očvršćavanja, dok se kod CHT dijagrama isti događaji posmatraju u odnosu na brzinu zagrevanja u neizotermalnom režimu merenja. Na slici 2.14.a, prikazan je uopšteni TTT dijagram očvršćavanja termoreaktivnih adheziva na bazi formaldehida.

Krive ostakljivanja (vitifikacije) i želiranja u obliku latiničnog slova *S* dele TTT dijagram, na četiri jasno uočljiva područja koja se odnose na različite faze adheziva tokom njegovog očvršćavanja: tečnost, želirana guma, neželirano staklo i ostakljena faza. Lu i Pizzi (1998) uočili su da se očvršćavanje UF i FF adheziva u kontaktu sa drvnim suspratom ne poklapa u potpunosti sa ponuđenim, uopštenim TTT dijagramom, odnosno da je tok očvršćavanja ovih adheziva u određenoj meri izmenjen uticajem drveta [80]. Shodno tome, formiran je modifikovani TTT dijagram, prikazan na slici 2.17.b. Uopšteni CHT, kao i TTT dijagrami pružaju vredne informacije o ponašanju adheziva tokom očvršćavanja, međutim u slučaju promene substrata neophodno je njihovo prilagođavanje ili modifikacija [81,82].

Proučavajući očvršćavanje UF adheziva metodom *dinamičko mehaničke analize* (DMA), Umemura i saradnici (1996) utvrdili su da se sa porastom temperature, proces očvršćavanja odvija u dve faze. Takođe je utvrđeno da princip ubrizgavanja pare neposredno dovodi do određenog stepena očvršćavanja UF adheziva, nakon čega nastupa razblaženje i/ili dekompozicija adheziva [83]. Onic i saradnici (1998) koristili su DMA metodu za istraživanje visko-elastičnog ponašanja drvnih spojeva lepljenih različitim termoreaktivnim adhezivima na bazi formaldehida. Praćenjem promene skladišnog modula elastičnosti (E') i faktora gubitka ($\tan\delta$) uočene su tri jasno definisane zone tokom očvršćavanja adheziva (slika 2.15). Na primeru skladišnog modula elastičnosti (E') uočeno je da u prvoj fazi merenja dolazi do opadanja njegove vrednosti. To je objašnjeno tečnim ponašanjem adheziva na početku očvršćavanja. Dostizanje minimalne vrednosti E' povezano je sa temperaturom želiranja. Od ove tačke započinje druga faza tokom koje dolazi do povećanja E' i koja traje sve do postizanja njegove maksimalne vrednosti, označavajući tako početak ostakljivanja adheziva.



Slika 2.15. Promena dinamičkog modula E' i $\tan \delta$ u funkciji temperature za spojeve od bukovog drveta lepljenih MUF adhezivom (+ 1% NH_4Cl) [84]

Treća zona na dijagramu predstavlja dalje opadanje E' što je, imajući u vidu temperaturni opseg ispitivanja, objašnjeno degradacijom drvnog supstrata, a ne degradacijom ispitivanih adhezivnih sistema. U radu je takođe pokazano da se lepljena veza može karakterisati i faktorima definisanim kao koeficijent otvrdnjavanja, koeficijent omekšavanja i koeficijent degradacije [84]. U okviru šire studije vezane za emisiju formaldehida iz UF adheziva, Park i Kim (2008) koristili su DMA metodu u cilju istraživanja termo-mehaničkog aspekta očvršćavanja UF adheziva sa različitim molskim odnosom F/U. Očvršćavanje adheziva karakterisano je DMA parametrima kao što su temperatura želiranja (T_{gel}), maksimalnim modulom skladištenja (E'_{\max}) i maksimalnim faktorom gubitka ($\tan \delta$). Ustanovljeno je da smanjenje molskog odnosa F/U, utiče na rast temperature želiranja i maksimuma faktora gubitka, kao i na smanjenje modula E' , a koji predstavlja pokazatelj čvrstoće adheziva. Smanjenje čvrstoće kod adheziva sa nižim F/U molskim odnosom objašnjeno je manjom vrednošću njihove izračunate gustine umrežavanja. Dobijeni rezultati delimično objašnjavaju slabiju adhezivnu vezu kod UF adheziva sa nižim molskim odnosom F/U [85].

Halasz i saradnici (2000) koristili su reološku DMA metodu u cilju istraživanja parametara koji definišu očvršćavanje UF adheziva različitog molskog odnosa F/U.

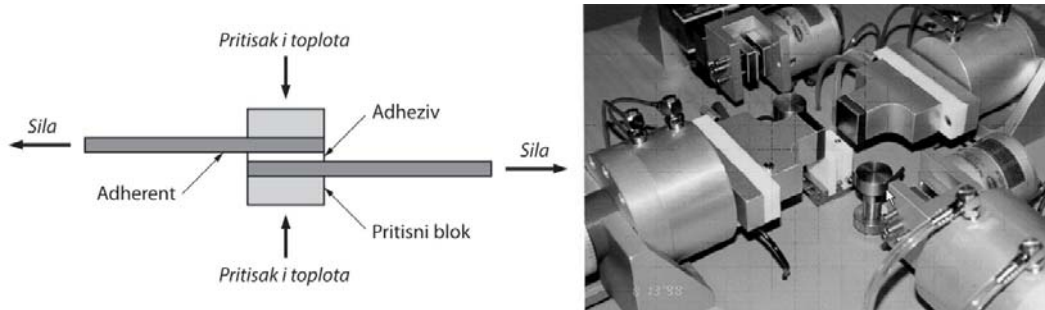
Određivanje tačke želiranja obavljeno je putem tri različita pristupa i to: 1) ekstrapolacijom recipročne vrednosti nultog smicajnog viskoziteta (η_0) do nulte vrednosti; 2) određivanjem tačke preseka kriva skladišnog modula (G') i modula gubitka (G'') i 3) određivanjem preseka kriva faktora gubitka ($\tan\delta$) pri različitim frekvencijama. Pored toga, energije aktivacije, kao i krutost želiranih adheziva, predstavljali su dodatne pokazatelje koji su ukazali na razliku u ponašanju ispitivanih adheziva tokom očvršćavanja [78].

2.5.4. Metode za praćenje formiranja čvrstoće adhezivne veze

Mehanička svojstva gotovih ploča na bazi drveta, poput smicajne čvrstoće paralelno sa površinom ploče (uobičajeno ispitivanje kod furnirskih ploča) ili zatezne čvrstoće upravno na površnu ploče - raslojavanje (uobičajeno ispitivanje kod ploča iverica i vlaknatica), pružaju uvid u jačinu adhezivne veze ostvarene nakon operacije vrelog presovanja. U cilju dobijanja korisnih informacija o promeni jačine adhezivne veze u oblepljenom drvnom materijalu tokom vrelog presovanja, danas su razvijene dva tehnike ispitivanja koje omogućuju praćenje pomenutog svojstva putem simulacije uslova vrelog presovanja.

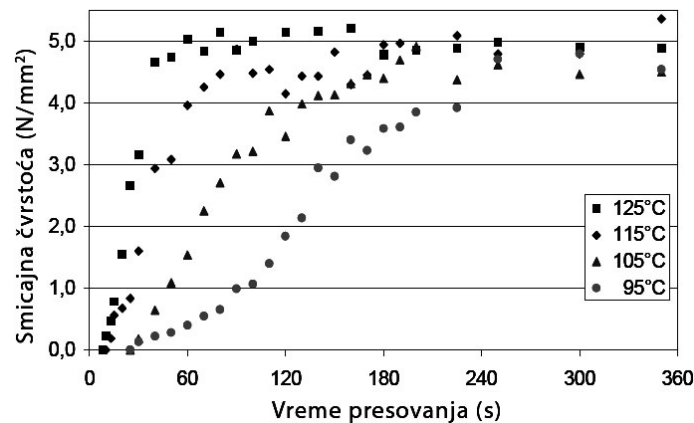
Kao prvu od pomenutih mernih tehnika možemo navesti *Automatizovani sistem za praćenje lepljena - ABES* (Automated Bonding Evaluation System), kojom se ispituje promena smicajne čvrstoće u odnosu na vreme pri formiranju adhezivne veze [86,87]. Ispitivanja se obavljaju na uzorcima od slepljenih furnirskih daščica, postavljenim u ABES uređaj (slika 2.16). Jedan radni ciklus započinje fazom presovanja, tokom koje dolazi do formiranja adhezivne veze u izotermalnom režimu zagrevanja i kontrolisanom pritisku. Neposredno nakon faze presovanja sledi faza merenja, tokom koje se ispituje zatezna čvrstoće datog uzorka. Pri konstatnim parametrima presovanja i ispitivanja, a pri promeni jedino vremena trajanja faze presovanja, dobija se serija rezultata koja predstavlja promenu zatezne čvrstoće tokom vremena za datu grupu parametara. Menjanjem pojedinih parametara eksperimenta između serija ispitivanja, ABES tehnika omogućuje sagledavanje njihovog uticaja na formiranje čvrstoće adhezivne veze. Sa tog

aspekta moguće je ocenti uticaj tipa adheziva, dodatka katalizatora, vrste adherenta, pritiska i temperature presovanja, kao i drugih parametara.



Slika 2.16. Šematski prikaz ABES postupka (levo) i izgled zone formiranja i ispitivanja adhezivne veze (desno) [89]

Tako na primer, Prasad i saradnici (1994) ispitivao je čvrstoću adhezivne veze na furnirskim uzorcima smreče, tretiranih različitim zaštitnim sredstvima [88].

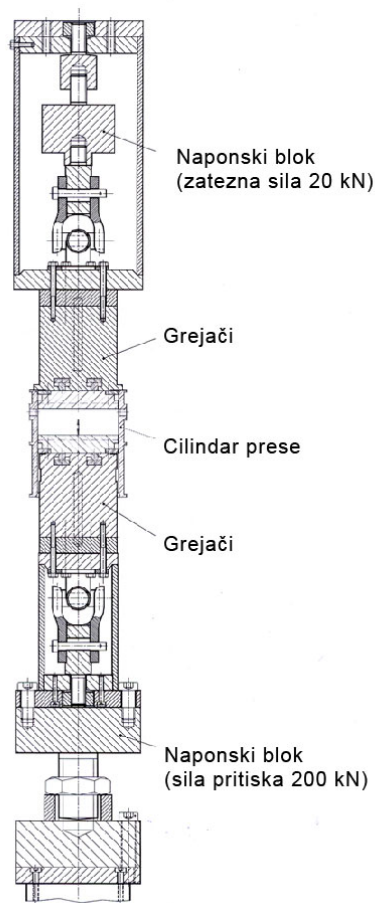


Slika 2.17. Uticaj vremena i temperature na porast jačine adhezivne veze tokom presovanja furnirskih uzoraka javora slepljenih UF adhezivom [89]

Heinneman i saradnici (2002) koristio je ABES tehniku za ispitivanje uticaja temperature presovanja na formiranje jačine adhezivne veze kod UF i UMF adheziva sa različitim molskim odnosom F/U. Dobijene rezultate uporedio je sa rezultatima DSC metode, koristeći Kissinger-ovu metodu za izračunavajući energije aktivacije (E_a) datih adhezivnih sistema. Iako su energije aktivacije dobijene ABES metodom imale niže vrednosti, u odnosu na DSC metodu, istovremeno su pokazale zadovoljavajuću korelaciju. Na slici 2.17, prikazan je karakterističan ABES dijagram koji pokazuje

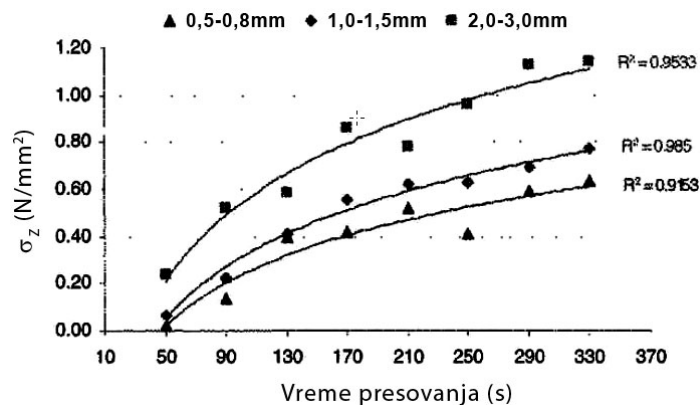
promenu smicajne čvrstoće u sloju lepka (UF adheziv), a u odnosu na vreme presovanja i različite temperature presovanja [89]. ABES i TMA metoda zajedno, primenjene su u cilju predviđanja mehaničkih svojstava ploča iverica proizvedenih od adheziva na bazi taninskih smola. Tom prilikom, ispitivan je uticaj dodatka katalizatora i temperature presovanja. Vrednosti sile loma dobijene ABES tehnikom pokazale su veoma visok koeficijent korelacije sa vrednostima modula elastičnosti dobijenih TMA metodom, uz korišćenje proste linearne funkcije ($E_{TMA} = a \cdot F_{ABES} + b$). Pored toga, pokazano je da obe tehnike pružaju validnu korelaciju za predviđanje čvrstoće prema raslojavanju kod gotovih ploča iverica [90].

Integrirani sistem za presovanje i ispitivanje - IPATES (Integrated Pressing and Testing System) predstavlja kombinovani uređaj za ispitivanje formiranja jačine adhezivne veze u oblepljenom usitnjenom drvnom materijalu (vlakna, iverje). Slično ABES metodi i ovde se jedan radni ciklus sastoji od faze presovanja i faze ispitivanja, pri čemu adherent čine drvena vlakna ili iverje, dok se faza ispitivanja zasniva na određivanju čvrstoće prema raslojavanju, odnosno zatezne čvrstoće upravno na površinu uzorka. U literaturi zapadnih zemalja, pomenuto svojstvo kompozitnih materijala naziva se još i jačinom unutrašnje veze (*internal bond strength*). IPATES metoda razvijena je početkom ovog veka na Institutu za fiziku drveta u Hamburgu. Sam uređaj predstavlja kombinaciju univerzalne mašine za ispitivanje mehaničkih svojstava i vrele prese, malih dimenzija, čije su vrele ploče ugrađene na poziciji alata ispitne mašine (slika 2.18). Usled relativno male površine uzorka, ograničene prečnikom vrelih ploča integrisane prese ($D=100\text{mm}$), komponentu adherenta tokom istraživanja uglavnom su činila drvena vlakna, što u načelu daje veću homogenost uzorka i omogućuje bolju konzistentnost rezultata ispitivanja performansi adheziva i jačine adhezivne veze. Shodno tome, IPATES metoda je pretežno korišćena u istraživanjima dinamike formiranja unutrašnjih veza u oblepljenom vlaknastom tepihu, a sa aspekta uticaja F/U molskog odnosa UF adheziva [91], kao i različitih tipovi adheziva (UF, FF, UMF, PMDI) [92]. Istraživanje uticaja frakcija iverja različite veličine na formiranje jačine unutrašnjih veza u iverastom tepihu oblepljenom FF adhezivom, pokazalo je uspešnu primenu pomenute metode i pri upotrebi krupnijeg drvnog materijala, kao adherenta [93].



Slika 2.18. Šematski prikaz Integrisanog sistema za presovanje i ispitivanje [93]

Jedan od karakterističnih dijagrama koji pokazuje promenu zatezne čvrstoće upravno na površinu uzorka u odnosu na vreme trajanja faze presovanja, a za različite frakcije iverja, prikazan je na slici 2.19.



Slika 2.19. Uticaj vremena i veličine iverja na formiranje unutrašnjih veza u iverastom tepihu oblepljenom FF adhezivom (zapreminska masa uzoraka je $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) [93]

2.6. ISTRAŽIVANJA UTICAJA DRVNE VRSTE NA OČVRŠĆAVANJE UF ADHEZIVA

Instrumentalne analize toka očvršćavanja termoreaktivnih adheziva koje podrazumevaju merenja obavljena pri kontaktu adheziva sa drvnom komponentom, omogućuju preciznije predviđanje njegovih performansi u stvarnim uslovima primene. Sa tim u vezi, upotreba drveta kao adherenta u analizama performansi adheziva predstavljala je okosnicu mnogih istraživanja. Međutim, u odnosu na sam karakter primene drvene komponente, ova istraživanja možemo svrstati u dve opšte grupe. Prvi grupa istraživanja podrazumevala je upotrebu jedne drvene vrste ili jedne smeše drvnih vrsta, pri čemu drvena komponenta nije činila promenljivi uticajni faktor, već je imala zadatak da pruži svostva adherenta karakteristična za drvo kao materijal uopšte. Ova grupa istraživanja obuhvatala je primenu većeg broja analitičkih tehnika, od kojih se mogu navesti: DEA, TMA, DMA, ABES i IPATES metode. Sa druge strane, raznolikost drvnih vrsta nosi sa sobom i novu dimenziju u istraživanjima fizičko-hemijskih i/ili mehaničkih osobina očvršćavanja adheziva. Ovaj drugi aspekt uticaja drvnog adherenta, kao promenljivog faktora, čini jednu manju grupu istraživanja, uglavnom zasnovanim na primeni DSC, DTA i/ili DMA metoda. Imajući u vidu da DSC i DTA metode predstavljaju veoma srodne tehnike termalne analize, to još više ukazuje na ograničen metodološki pristup u ispitivanjima uticaja vrste drveta na kinetiku očvršćavanja termo-reaktivnih adheziva za proizvode na bazi drveta.

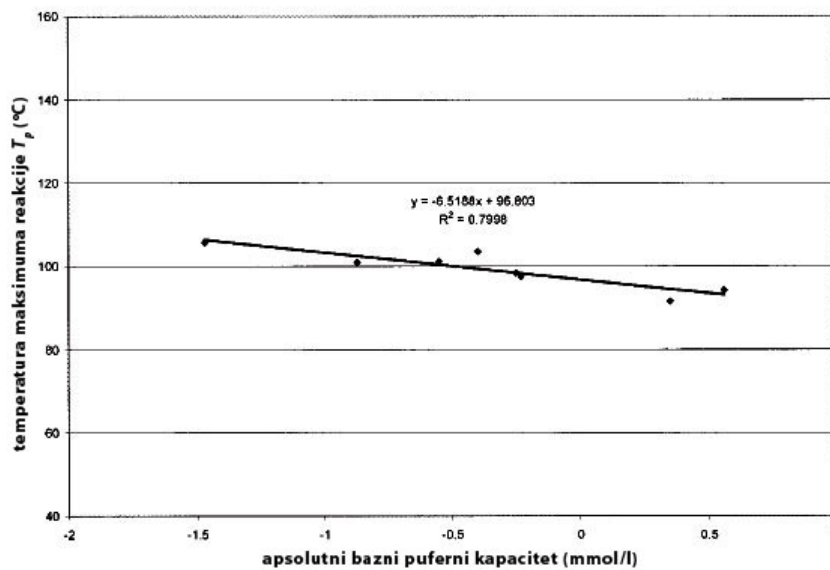
2.6.1. Očvršćavanje UF adheziva u smeši sa drvnim brašnom

Mizumachi (1973) je odredio aktivacione energije reakcije očvršćavanja komercijalnog UF adheziva u smeši sa drvnim brašnom 18 vrsta drveta koristeći DTA metodu [94]. Ispitivanja su obavljena bez dodatka katalizatora, pri čemu su energije aktivacije (E_a) ispitivanih sistema računane primenom Kissinger-ove metode. Vrednost E_a čistog UF adheziva iznosila 29 kcal/mol, odnosno 121,3 kJ/mol. Na osnovu izračunatih vrednosti E_a za smeše UF adheziva i drvnog brašna, drvene vrste klasifikovane su u dve opšte grupe. Prva grupa predstavlja drvene vrste sa malim uticajem na očvršćavanje adheziva i sa vrednostima E_a između 26 i 34 kcal/mol (108,8 i 142,2 kJ/mol). Druga grupa drvnih

vrsta uticala je na značajno veće vrednosti E_a i to od 35 do 63 kcal/mol (146,4 do 263,6 kJ/mol). Ovi rezultati ukazuju na to da niti jedna ispitivana drvena vrsta nije uticala na ubrzanje toka očvršćavanja UF adheziva. Mizumachi i Morita (1975) ponovili su sličan postupak ispitujući reakciju očvršćavanja FF adheziva u prisustvu drveta [95]. Međutim, u oba pomenuta istraživanja rezultati energije aktivacije (E_a) adheziva nisu bili posmatrani sa aspekta uticaja pH vrednosti ili pufernog kapaciteta drvnih vrsta.

Uticaj pH vrednosti i pufernog kapaciteta drveta na tok očvršćavanja UF adheziva ispitivali su Xing i saradnici (2004) koristeći DSC metodu [96]. Ispitivanja su obavljena na komercijalnom UF adhezivu u smeši sa drvnim brašnom različitih drvnih vrsta i industrijski manje vrednog drvnog materijala (kora, granjevina i sl.). Dobijena vrednost E_a za čist UF adheziva (bez dodatka katalizatora) iznosila je 54,8 kJ/mol. Dodatak katalizatora do nivoa od 0,5 % (mereno na suvu supstancu adheziva) uticao je na smanjenje E_a na oko 36 kJ/mol, a što se nije menjalo pri daljem povećanju dodatka katalizatora. Znatno niže vrednosti E_a u odnosu na rezultate koje je dobio Mizumachi (1973), ukazuju na veću reaktivnosti modernih UF adheziva.

Uticaj drvene komponente ispitivan je na pripremljenoj smeši sa odnosom komponenata UF/drvo/kat. = 1:1:0,003, preračunato na suve supstance. Upotreba isključivo jedne brzina zagrevanja (10 °C/min) u ovom delu eksperimenta, onemogućila je izračunavanje vrednosti E_a , te je uticaj pH vrednosti i pufernog kapaciteta drveta posmatran u odnosu na vrednosti izmerenih temperatura početka i maksimuma reakcije, kao i entalpije reakcije očvršćavanja. Entalpije reakcije (ΔH) kod smeša UF adheziva sa drvnim brašnom pokazale su značajno manje vrednosti u odnosu na adheziv bez dodatka drvnog brašna; međutim, bez jasnog uticaja pH vrednosti i pufernog kapaciteta na ovaj parametar. Sa druge strane, smanjenje pH vrednosti, odnosno povećanje apsolutnog pufernog kapaciteta ispitivanog drvnog materijala, uticali su na smanjenje izmerenih vrednosti temperature početka (T_o) i maksimuma (T_p) reakcije očvršćavanja, kao što je prikazano primerom na slici 2.20.



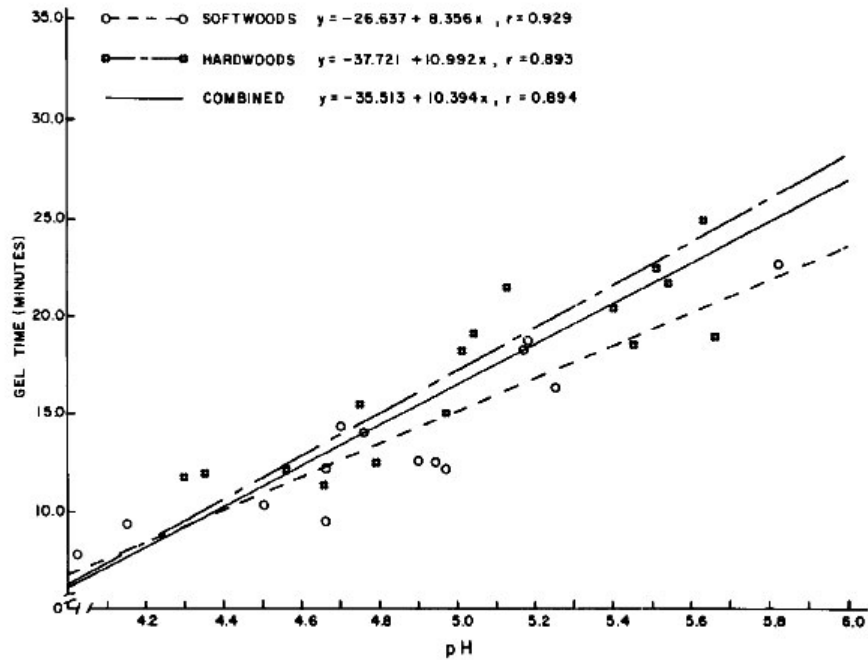
Slika 2.20. Uticaj apsolutnog puferog kapaciteta drvnog materijala na temperaturu maksimuma (T_p) reakcije očvršćavanja [96]

2.6.2. Očvršćavanje UF adheziva u smeši sa drvnim ekstraktivima

Albritton i Short (1979) ispitivali su uticaj ekstraktiva drvnih vlakana različitih drvnih vrsta na očvršćavanje UF adheziva, služeći se metodom određivanja vremena želiranja adheziva na temperaturi od 100 °C. Ekstraktivi rastvoreni u etanolu uticali su na smanjenje vremena želiranja i to za oko 40%, dok su ekstraktivi rastvoreni u vodi uticali na produženje vremena želiranja i do preko 65% [97]. Međutim, u sledećem istraživanju, Slay et. al. (1980) ispitivali su katalitički efekat ekstraktiva razvlaknjenog drvnog materijala na očvršćavanje UF adheziva [98]. Ovde je takođe primenjena metoda određivanja vremena želiranja adheziva, dok je kao svojstvo drvnog materijala ispitivan uticaj pH vrednosti drvnih ekstraktiva rastvorenih u vodi i u etanolu. Utvrđeno je da obe grupe ekstraktiva značajno skraćuju vreme želiranja adheziva, pri čemu je ovaj uticaj veći kod ekstraktiva rastvorenih u etanolu. Rezultati ispitivanja pokazali su da vreme želiranja eksponencijalno raste sa povećanjem pH vrednosti ekstraktiva.

Johns i Naizi (1980) ispitivali su uticaj pH vrednosti i pufernog kapaciteta vodenih ekstraktiva različitih drvnih vrsta na vreme želiranja UF adheziva [99]. Rezultati ispitivanja predstavljeni su i veličinom ukupnog pufernog kapaciteta kao zbiru kiselog i

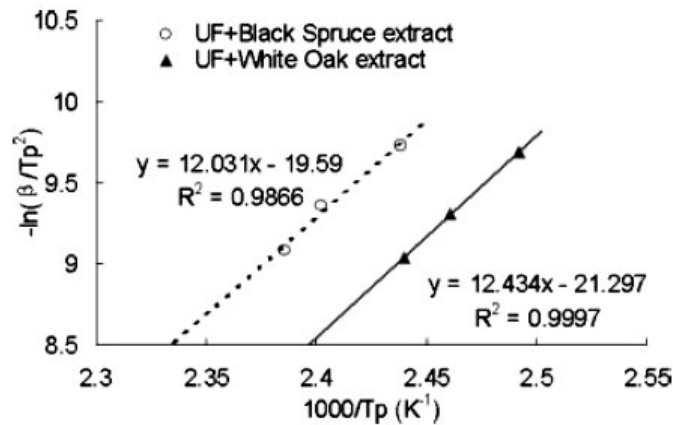
baznog pufernog kapaciteta. Tokom istraživanja utvrđeno je da se vreme želiranja UF adheziva smanjuje sa smanjenjem pH vrednosti ekstrakta (slika 2.21), odnosno sa povećanjem baznog pufernog kapaciteta. Sa druge strane, rezultati ispitivanja pokazali su da kiseli puferni kapacitet nema uticaj na tok očvršćavanja UF adheziva, dok je uticaj ukupnog pufernog kapaciteta uočen isključivo kod ekstrakta mekih drvnih vrsta.



Slika 2.21. Odnos između pH vrednosti drvnih ekstrakta i vremena želiranja UF adheziva [99]

Gao i saradnici (2007) istraživali su uticaj drvnih ekstrakta na očvršćavanje komercijalnog UF adheziva korišćenjem DSC metode, pri čemu je ujedno ispitivan uticaj pH vrednosti i pufernog kapaciteta drvnih vrsta [100]. U cilju lakšeg rastvaranja ekstrakta, tokom pripreme smeša UF adheziva i ekstrakta korišćen je 20% vodeni rastvor acetona, što je generalno ulovilo povećanje energija aktivacije (E_a). Najniža vrednost E_a od 86,28 kJ/mol postignuta je za drvo jasike, dok je najviša vrednost od 234,09 kJ/mol zabeležena kod belog bora. Imajući u vidu da je vrednost E_a kontrolnog uzorka UF adheziva sa rastvorom acetona iznosila 132,00 kJ/mol, drvene vrste podeljene su u tri grupe: 1) bez značajnog katalitičkog uticaja, 2) sa pozitivnim katalitičkim uticajem ($E_a = 86 - 118$ kJ/mol) i 3) sa negativim katalitičkim uticajem ($E_a = 145 - 234$ kJ/mol). Međutim, vrednosti E_a , izračunate prema Kissinger-ovoj metodi, nisu pružile

potpunu sliku očvršćavanja za sve ispitivane smeše UF adheziva i ekstraktiva. Na primer, temperature maksimuma reakcije očvršćavanja (T_p) pri brzini zagrevanja od 15 °C/min, iznosile su 133,23 °C za drvo belog hrasta i 143,12 °C za crnu smrču; dok su njihove energije aktivacije iznosile približno 100 kJ/mol. Samim tim ukazano je na potrebu sagladavanja i faktora A iz Arrhenius-ove jednačine (obrazac 3.17), koji prema Kissinger-ovom modelu predstavlja vrednost tačke preseka prave $\ln(\beta/T_p^2)$ prema $1/T_p$ sa y-osom (iz obrasca 3.24). Na osnovu teorije kolizije, niže vrednosti faktora A (kao što je slučaj kod smeše UF adheziva i ekstraktiva crne smrče) ukazivale bi na hemijske karakteristike ekstraktiva koje ometaju reakciju očvršćavanja, što zahteva više temperature potrebne za njeno odigravanje (slika 2.22).



Slika 2.22. Kissinger-ova prava za UF adheziv u smeši sa ekstraktivima crne smrče (black spruce) i belog hrasta (white oak) [100]

Sa druge strane, u radu je uočen uticaj pH vrednosti i baznog pufernog kapaciteta drvnih vrsta na temperature maksimuma reakcije očvršćavanja (T_p) kod smeša UF adheziva i drvnih ekstraktiva. Smanjenje vrednosti T_p bilo je u korelaciji sa smanjenjem pH vrednosti ekstraktiva ($R^2 = 0,58$), odnosno sa povećanjem baznog pufernog kapaciteta ($R^2 = 0,56$). Kiseli puferni kapacitet nije imao uticaj na vrednosti T_p ($R^2 < 0,01$).

Predhodno pomenuta istraživanja uticaja drvnih ekstraktiva na vreme želiranja [98,99], kao i na kinetiku očvršćavanja UF adheziva [100], ukazuju na opšti trend da smanjenje pH drveta utiče na niže vrednosti energije aktivacije ili karakterističnih temperatura očvršćavanja UF adheziva u smeši sa drvnim ekstraktivima. Povećanje baznog pufernog

kapaciteta drveta imalo je sličan uticaj na parametre reakcije očvršćavanja, dok kiseli puferni kapacitet nije pokazao uticaj na tok očvršćavanja UF adheziva. Međutim, Imajući u vidu mali broj obavljenih istraživanja u pogledu uticaja različitih drvnih vrsta na očvršćavanje UF adheziva, a pored toga i određeni nivo nekoherentnosti dobijenih rezultata, ističe se potreba za daljim izučavanjem ove problematike.

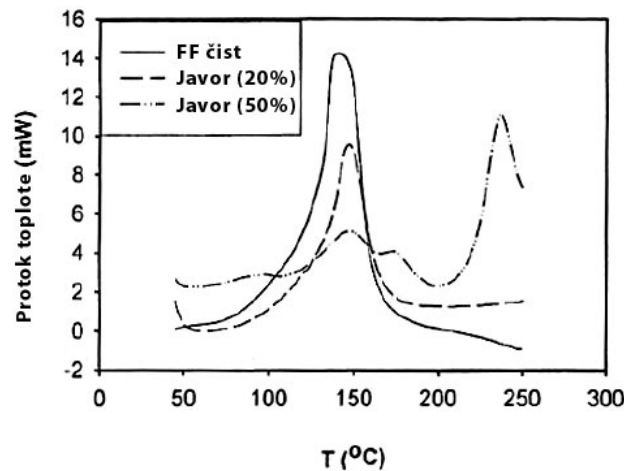
Po pitanju samog definisanja kiselog i baznog pufernog kapaciteta u pregledanoj literaturi, primećena je određena, ali veoma značajna nedosledost. Naime, prilikom određivanja pufernih kapaciteta, kao sredstva za titraciju korišćeni su 0,025N rastvori H_2SO_4 i NaOH [96,98-100], pri čemu su različiti autori usvajali različite, odnosno suprotne nazive za puferne kapacitete određene baznom ili kiselom titracijom. U cilju koherentnog prikazivanja i upoređivanja rezultata ispitivanja, u ovom radu je usvojeno da kiseli puferni kapacitet ekstrakta predstavlja puferni kapacitet ispitivan u postupku titracije sa kiselinom (0,025 N rastvor H_2SO_4), dok se po istom principu, bazni puferni kapacitet određuje titracijom sa bazom (0,025 N rastvor NaOH).

2.6.3. Ispitivanje uticaja drvene vrste na očvršćavanje drugih tipova termoreaktivnih adhezivnih sistema

Iako se u odnosu na druge komercijalne termoreaktivne adhezive za drvo, UF adheziv karakteriše visokom osetljivošću na uticaj drvene vrste [2], istraživanja uticaja drvene vrste nisu bila ograničena samo na ovaj adhezivni sistem.

Mizumachi i Morita (1975) ispitivali su kinetiku očvršćavanja smeše FF adheziva i drvnog brašna pomoću DTA metode, utvrdivši pri tome da neke drvene vrste usporavaju reakcije očvršćavanja [95]. Istraživanje uticaja drvnog brašna na očvršćavanje FF adheziva ponovili su He i Riedl (2004) i Lei i Wu (2005), koristeći DSC metodu. He i Riedl (2004) su ustanovili da smanjenje pH vrednosti drveta generalno utiče na povećanje energije aktivacije. Pored toga, rezultati su pokazali da dodatak drvene komponente menja i sam tok reakcije FF adheziva. Naime, sniženje pH vrednosti sistema dovelo je do ubrzavanja reakcija adicije, dok je usporilo reakcije

polikondenzacije, stvarajući tako dva jasno uočljiva maksimuma na DSC dijagramu (slika 2.23) [101].



Slika 2.23. DSC krive za čist FF adheziv i za smešu FF / drvno brašno Javora [101]

Za razliku od predhodnog istraživanja, Lei i Wu (2005) utvrdili su da dodatak drvnog brašna snižava temperaturu maksimuma reakcije i energiju aktivacije ispitivanih adhezivnih sistema. Međutim, rezultati dinamičkih i izotermalnih DSC merenja potvrdili su da dodatak drvnog brašna ima različiti efekat na reakcije adicije i kondenzacije tokom očvršćavanja FF adheziva, značajno snižavajući temperature reakcije adicije. Pored toga, drvena komponenta uticala je i na povećanje reda reakcije očvršćavanja [102].

He i Yan (2006), koristili su DSC metodu za istraživanje uticaja drvene vrste, u vidu drvnog brašna, na očvršćavanje pMDI adheziva. Dobijeni rezultati energije aktivacije i entalpije reakcije pokazali su da postoji određeni nivo uticaja drvene vrste u slučaju dodatka apsolutno suvog drvnog brašna. Već pri sadržaju vlage drvnog brašna od 12 % nisu uočene značajne razlike između kinetičkih parametara reakcije očvršćavanja, odnosno nije bilo značajnog uticaja drvene vrste. Ovakav trend ukazuje da reakcije između izocijanata i vode dominiraju u procesu očvršćavanja pMDI adheziva [103].

Istraživanje uticaja vrste drveta na parametre očvršćavanja FF adheziva, a da pri tome nisu korišćene DTA i DSC metode ili postupak određivanja vremena želiranja, obavili su He i Yan (2005) koristeći DMA metodu. Kao drvenu komponentu koristili su furnire

debljine 0,65 mm, drvnih vrsta breze, crvenog hrasta i južnog žutog bora, kojima je određena pH vrednosti i puforni kapacitet. Tom prilikom, osim uticaja drvene vrste, ispitivan je i uticaj molske mase na očvršćavanje FF adheziva. Utvrđeno je da povećanje molske mase utiče na parametre očvršćavanja FF adheziva, tako što rezultuje u smanjenju temperature želiranja i maksimumu faktora gubitka ($\tan\delta$). Sa druge strane, pomenuti parametri nisu jasno definisali uticaj drvene vrste u pogledu pH vrednosti i pufernog kapaciteta drveta. Uvođenje parametra relativne razlike modula ($\Delta E'/E'_{\min}$) pružilo je jasniju sliku o uticaju drvene vrste, pokazujući najvišu vrednost uticaja za drvo hrasta, koje je imalo najnižu pH vrednost i najveći puforni kapacitet od ispitivanih drvnih vrsta. Sa aspekta formiranja adhezivne veze i performansi ispitivanog FF adheziva, utvrđeno je da se optimalni odnos molske mase i distribucije molske mase razlikuje u odnosu na drvenu vrstu [104].

2.7. ISTRAŽIVANJA KISELOSTI DRVETA

2.7.1. Značaj i razvoj metoda odrađivanja pH vrednosti drveta

Preovlađujuću kiselinu u drvetu predstavlja acetatna (sirćetna) kiselina (CH_3COOH). Međutim, ukupnoj kiselosti drveta doprinose i druge supstance poput mravlje kiseline, tropolona i tanina. Acetatna kiselina je uglavnom prisutna kao rezultat hidrolize acetilnih grupa ($\text{CH}_3\text{CO}-$) koje su vezane za drvenu supstancu. Njen sadržaj se može uvećati pod određenim uslovima, kao na primer, pri uslovima povećane temperature u procesu sušenja drvene građe, prilikom savijanja proparenih drvnih elemenata ili tokom skladištenja drveta. Oslobođanje acetatne kiseline u pomenutim uslovima i kod drvnih vrsta koje poseduju visok sadržaj acetilnih grupa, može dovesti do neželjene degradacije drveta. Variranje pH vrednost drveta, prisutno je ne samo između drvnih vrsta, već i unutar jedne drvene vrste. Načelno se može reći da hrast, duglazija i bor imaju relativno veću kiselost u odnosu na javor, jasen i jasiku [105].

Usled pomanjkanja jedinstvene prihvaćene metode za ispitivanje pH vrednosti drveta, kao pokazatelj njegove kiselosti, razvijene su različite istraživačke i fabričke metode. U

ranim istraživanjima pH drveta mogu se izdvojiti dva opšta principa, od kojih se jedan zasnivao na merenju pH vrednost piljevine potopljene u minimalnoj količini vode. Drugi princip se zasnivao na određivanju pH drveta potapajući piljevinu u vodene rastvore različitih pH vrednosti. Pri tome je konačna pH vrednost drveta predstavljala pH vrednost onog vodenog rastvora kod koga nije došlo do promene pH pri dodatku piljevine. Ovaj metod predložili su i Sandermann i Rothkamm (1959), koji su načinili jedan od prvih značajnijih pregleda različitih metoda ispitivanja pH vrednosti drveta [106]. U cilju merenja pH vrednosti drveta na samoj površini vlažnog drvnog sortimenta, Stamm (1961) je koristio namenski konstruisane elektrode sa ravnom glavom. Došlo se do zaključka da ova jednostavna metoda daje približne vrednosti pH merenih pomoću metoda koje se zasnivaju na ekstrakciji [107]. Ovaj metod, međutim, zahteva izvesno vreme koje bi omogućilo difuziju kiselina iz drveta u cilju stvaranja ravnotežnih uslova u zoni merenja, što sa druge strane može dovesti do sniženja pH vrednosti destilovane vode usled absorpcije ugljen dioksida iz vazduha.

Prethodno navedene metode daju rezultate koji u određenoj meri mogu biti uporedivi. Merenja pH vrednosti suspenzije nakon kuvanja drvene piljevine u maloj količini destilovane vode (odnos drveta i vode iznosi 1:3 do 1:5) vršena su u Laboratoriji za šumske proizvode (*Forest Products Laboratory*) u Medisonu, SAD. Međutim, iako jednostavna, ova metoda ne daje uvid u pH vrednost drveta pri nižim sadržajima vlage. Naknadnim razblaživanjem i merenjem pH vrednosti, može se konstruisati kriva (izmerena pH vrednost u odnosu na dodatak destilovane vode), koja će ekstrapolacijom ukazati na pH drveta pri nižem sadržaju vlage. Ipak, preciznost takve ekstrapolacije za niže sadržaje vlage predstavlja osnovni nedostatak ove metode [105].

2.7.2 Istraživanja pH vrednosti drveta u savemenoj literaturi

Torelli i Cufar (1995) primenjivali su sledeći postupak za ispitivanje pH vrednosti nekih meksičkih vrsta drveta. Za približno određivanje pH vrednosti potapali su 2 g drvnog materijala u 20 ml sveže redestilovane vode, sa pH vrednošću od oko 6,3. Zatvorena posuda za ekstrakciju se snažno protrese na početku, nakon 5 i nakon 10 minuta. Nakon 15 minuta ekstrakcije ispitivana je pH vrednost rastvora ekstrakta korišćenjem

kombinovane staklene elektrode, te očitavanjem pH vrednosti nakon isteka jednog minuta po uranjanju elektrode u rastvor. U cilju dobijanja što tačnije pH vrednosti ponavlja se ista procedura, ali uz korišćenje novih uzoraka drveta, kao i novih količina redestilovane vode sa predhodno podešenom pH vrednošću (neznatno iznad i ispod početno izmerene vrednosti). Procedura se ponavljala sve do dobijanja ujednačene pH vrednosti redestilovane vode i rastvora ekstrakta [108].

U okviru ispitivanja pH vrednosti furnirskih ploča tretiranih vatrootpornim sredstvima, Lebow i Winandy (1999) istražili su dve metode. Početna metoda zasnivala se na merenju pH vrednosti rastvora ekstrakta dobijenog potapanjem 1 g drvnog brašna u 20 ml destilovane vode. Drvno brašno je dobijeno mlevenjem uzoraka tretiranih ploča i prosejavanjem kroz sito veličine otvora od 0,42 mm. Merenje pH vrednosti rastvora vršeno je nakon različitih perioda potapanja, pri čemu je utvrđeno da se pH vrednost rastvora stabilizuje nakon 10 minuta ekstrakcije. Naknadne probe ukazale su i na mogućnost dobijanja približnih rezultata jednostavnim sakupljanjem 1 g piljevine (umesto 1 g drvnog brašna) dobijene bušenjem otvora prečnika 12 mm kroz ispitivanu ploču. Takođe, ustanovljeno je da male varijacije u odnosu drvene supstance prema destilovanoj vodi, ne utiču na rezultate pH merenja, što ovu metodu čini pogodnom za primenu na terenu. Na osnovu ovih predhodnih ispitivanja, predložili su metodu koja se zasniva na sledećem postupku:

Približno 1 g piljevine dobija se bušenjem rupa dubine 9 mm i prečnika 12 mm, sa obe strane uzorka ploče. Ova piljevina se potom prebacuje u bocu sa širokim otvorom (*scintillation vial*) od 40 mm i preliva sa 20 ml dejonizovane vode na temperaturi od 21°C. Boce se zatvaraju, protresu rukom u trajanju od nekoliko sekundi i ostavljaju da stoje 20 minuta, bez naknadnog mešanja. Nakon perioda ekstrakcije, pH vrednost svakog uzorka se meri uranjanjem elektrode direktno u bocu u kojoj se nalazi staložena smeša drvo/voda [109].

Mayer i Koch (2007) obavili su ispitivanja pH vrednosti drveta koristeći se metodom Sandermann-a i Rothkamm-a iz 1959 godine. Drvna sirovina dositnjavana je u mlinu sa noževima i sitom širine otvora od 3 mm. 2 g ovako usitnjene drvene supstance potopljeno

je u 20 ml dejonizovane vode. Nakon 2 h, izmerena je pH vrednost vodenog rastvora ekstrakta korišćenjem staklene elektrode [110]. He i Riedl (2004) su ispitivali pH vrednost vodenog rastvora drvnih ekstrakta dobijenih ekstrakcijom u vreloj vodi. Količina od 5 g usitnjenog drvnog brašna kuvana je u 100 ml destilovane vode u trajanju od 20 minuta. Potom se pH-metrom određivala pH vrednost rastvora ekstrakta na sobnoj temperaturi [101].

Ispitivanjem pH vrednosti drvene sečke bavio se Sithole (2005), istražujući problem skladištenja sečke za potrebe industrije drvene pulpe i papira. Prva korišćena metoda zasnivala se na merenju pH vrednosti ekstrakta dobijenih u vreloj vodi. Pri tome, 50 g apsolutno suve drvene sečke (osušene u sušnici) stavljano je u kuvač od 1 l, i prelivano sa 200 ml destilovane vode. Nakon 10 minuta ekstrakcije u ključaloj vodi, hlađenja i dekantovanja, određivana je pH vrednost rastvora ekstrakta. Druga metoda zasnivala se na ispitivanju ekstrakta sečke dobijenog u hladnoj vodi. U tu svrhu, iste količine materijala upotrebljene su kao i u predhodnoj metodi. Merenja pH vrednosti su obavljana nakon što je sečka odležala potopljena preko noći i na sobnoj temperaturi. Ispitivanjima je utvrđeno da veličina sečke i vreme ključanja duže od 10 minuta nemaju uticaj na pH vrednost ekstrakta sečke. Međutim, dodatna ispitivanja su ukazala da znatna povećanja količine destilovane vode za ekstrakciju (sa 200 ml, na 400 i 800 ml), povećavaju pH vrednost rastvora kiselog ekstrakta. Takođe je utvrđeno da vlaga sečke ima uticaj na izmerenu pH vrednost ekstrakta, pri čemu najnižu vrednost ima ekstrakt apsolutno suve sečke [111].

2.7.3. Istraživanja pufernog kapaciteta drveta

Pored pH vrednosti, poznavanje i pufernog kapaciteta date vrste drveta veoma je značajno u pogledu efikasne upotrebe adheziva, pogotovo kada je adheziv osetljiv na promenu pH vrednosti. Ovde je navedeno nekoliko tehnika određivanja ovog svojstva.

Uporedo sa ispitivanjem pH vrednosti ekstrakta bukve, Albert (1999) je ispitivao i kiseli puferni kapacitet. Iz drvnog brašna pripremljenog iz prstenova isečenih iz stabala na prsnoj visini (1,3 m od korena) uzimana je frakcija u opsegu od 0,2 do 0,63 mm.

Količina od 2,5 g ove frakcije ekstrahuje se u 30 ml destilovane vode. Nakon 24 h ekstrakcije u sobnim uslovima i nakon filtriranja, meri se pH vrednost rastvora ekstrakta. Puforni kapacitet je određivan iz titracione krive, pri čemu je rađena bazna titracija sa rastvorom NaOH [112].

Johns i Naizi (1980) istraživali su uticaj pH vrednosti i pufernog kapaciteta drveta na vreme žiliranja UF adheziva. Pri tome su ispitivali kiseli, bazni i ukupni puferni kapacitet drvnih vrsta. Drvni materijal za ispitivanje dobijali su mlevenjem kroz sito otvora od 3,2 mm. Vodeni rastvor ekstrakta dobijen je kuvanjem 25 g suvih drvnih čestica u 250 g destilovane vode u toku 20 minuta. Nakon kuvanja i filtriranja kroz filter papir, smeša je hlađena na sobnoj temperaturi pre titracije. Za svaku titraciju, pH-metar je kalibrisan pomoću pufernih rastvora pH 4 ili 7 u odnosu na to da li će biti meren bazni ili kiseli puferni kapacitet. Nakon kalibracije, tačno 50 ml rastvora ekstrakta je pipetirano u posudu od 150 ml i beležena je početna pH vrednost. Potom je pristupano titraciji do pH 7 sa 0,025 N rastvorom NaOH, odnosno do pH 3 sa 0,025 N rastvorom H₂SO₄. Uz stalno mešanje rastvora ekstrakta beležila se pH vrednost nakon svakog dodatog ml kiseline ili baze. *Bazni puferni kapacitet* predstavlja broj ml rastvora NaOH potrebnog da se početna pH vrednost poveća do pH 7, pomnoženih sa normalitetom baznog rastvora. Na sličan način određuje se i *kiseli puferni kapacitet* merenjem utroška H₂SO₄ sve dok rastvor ekstrakta ne bude imao vrednost pH 3. *Ukupan puferni kapacitet* predstavlja zbir predhodne dve vrednosti [99].

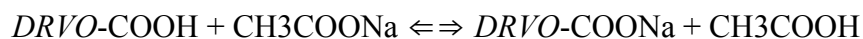
Xing i saradnici (2004) ispitivali su pH vrednost i puferni kapaciteta drvne sečke i rafinisanih vlakana namenjenih za proizvodnju MDF ploča [96]. Sirova drvna sečka je vazdušno sušena u toku dve nedelje i samlevena u sitno drveno iverje, koje je potom prosejavano kroz sito otvora od 2 mm. Dalja klasifikacija prosejanog iverja, kao i klasifikacija drvnih vlakana, obavljena je na situ sa veličinom otvora od 0,42 mm, pri čemu je za određivanje pH vrednosti korišćena frakcija zaostala na datom situ. Vodeni ekstraktivi su pripremani kuvanjem 25 g suvog drvnog materijala u 200 ml destilovane vode u trajanju od 20 minuta po dostizanju tačke ključanja. Nakon kuvanja, smeša je filtrirana kroz papir uz pomoć vakuuma, a vodeni rastvor ekstrakta se razblaživao do 500 ml, i hladio na sobnoj temperaturi. Pre ispitivanja, pH-metar je kalibrisan pomoću

standardnih pufernih rastvora od pH 7 i 4. Nakon kalibracije, 100 ml rastvora ekstrakta sipano je u posudu od 200 ml i beležena je početna pH vrednost. *Kiseli puferni kapacitet* određivan je titracijom sa 0,025 N rastvorom H₂SO₄ do dostizanja pH 3, dok je *bazni puferni kapacitet* određivan titracijom sa 0,025 N rastvorom NaOH do pH 8. Ovi puferni kapaciteti predstavljaju utrošak datog rastvora za titraciju potrebnog za dostizanje zadate pH. Apsolutni kiseli puferni kapacitet (*mmol/100g drveta*) izračunava se kao razlika između kiselog i baznog pufernog kapaciteta.

Sličnu metodologiju kao u predhodnom slučaju, koristili su Gao i saradnici (2007). Pristup se razlikovao u tome što se bazna titracija obavljala do granične vrednosti od pH 11. Takođe, u ovom radu nije računat apsolutni kiseli puferni kapacitet [100].

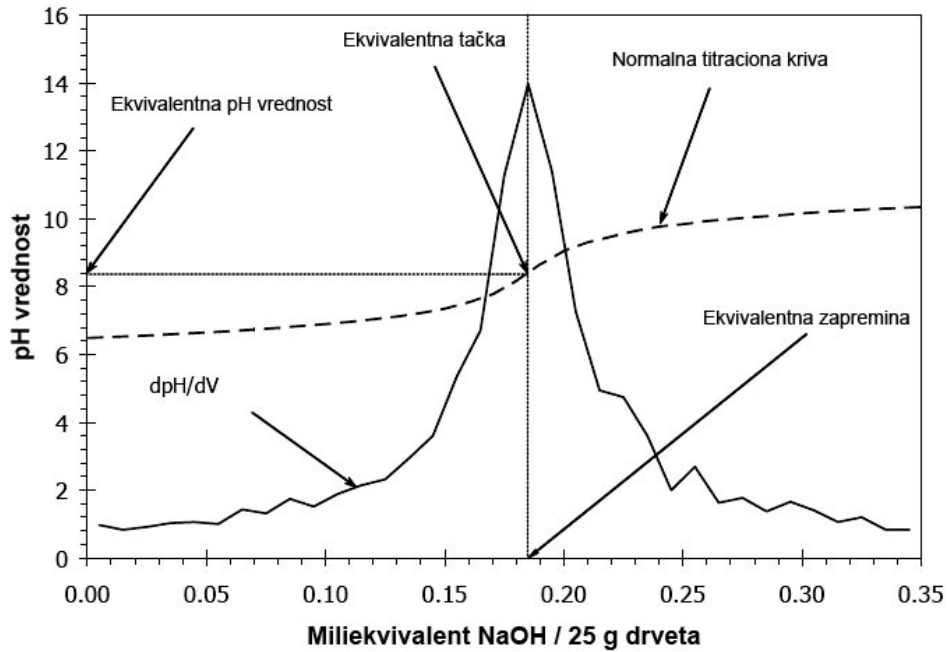
2.7.4. Istraživanja sadržaja nerastvornih kiselina u drvetu

Jedna od ranijih istraživanja uticaja pH vrednosti i pufernog kapaciteta drveta na očvršćavanje termoreaktivnih adheziva rukovođena su idejom da vodeni ekstraktivi ne predstavljaju puni kiselinski potencijal drvnog materijala [113-115]. Shodno tome, Subramanian (1983) je predložio metodu za određivanje nerastvornih (vezanih) kiselina u drvetu [113], koju su potom primenili Medved i Resnik (2004) u svom istraživanju uticaja kiselosti drveta i veličine iverja na očvršćavanje UF adheziva [114]. Prema ovoj metodi uporedo se obavljaju dve ekstrakcije i to na sobnoj temperaturi. Ekstrakcija sa 0,1 M rastvorom natrijum acetata (CH₃COONa) ima za cilj određivanje ukupne kiselosti drveta, dok se ekstrakcijom sa vodom određuje sadržaj slobodnih kiselina. Razlika između ove dve vrednosti daje podatak o sadržaju nerastvornih kiselina. Princip određivanja ukupne kiselosti drveta korišćenjem rastvora natrijum-acetata prikazan je na primeru izdvajanja nerastvornih karboksilnih kiselina iz drveta:



Titracija se, kod oba tipa ekstrakтива, obavlja sa 0,1 M rastvorom NaOH, pri čemu se sadržaj kiselina definiše utroškom datog rastvora po dostizanju ekvivalentne tačke. Određivanje ekvivalentne tačka proizilazi iz odnosa promene pH vrednosti i dodatka

baznog rastvora ($\Delta\text{pH}/\Delta V$), pri čemu maksimum na krivi pomenute zavisnosti predstavlja ekvivalentnu tačku, odnosno utrošak baznog rastvora pri kome je zabeležena najveća promena pH vrednosti, kao što je prikazano primerom na slici 2.24.



Slika 2.24. Određivanje ekvivalentne tačke [114]

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. METODOLOGIJA ISPITIVANJA

Tehnologija proizvodnje ploča i proizvoda na bazi drveta podrazumeva direktan kontakt između drvne komponente u ulozi adherenta i sa druge strane, odgovarajućeg adhezivnog sistema. Samim tim, raznolikost drvnih vrsta može imati značajan uticaj na tok očvršćavanja adheziva, kao i na kvalitet ostvarene veze u drvnom proizvodu, bez obzira kog je oblika upotrebljena drvena sirovina (letvice, furniri, iverje, vlakna i drugi oblici drvno-celuloznog materijala).

Osetljivost amidnih smola, a samim tim i UF adheziva, prema poreklu drvne sirovine bila je podsticaj za pokretanje različitih istraživanja [94,96-100,116]. Shodno tome, predmet ove doktorske disertacije zasniva se na istraživanju uticaja različitih drvnih vrste na očvršćavanje urea-formaldehidnog (UF) adheziva. Istraživanje karaktera ovakvog uticaja obavljeno je primenom standardnih i naučnih metoda u uslovima kontrolisanog laboratorijskog eksperimenta, koji omogućava komparativnu analizu postignutih rezultata.

Sam početak praktičnog rada predstavlja izbor adheziva i drvnih vrsta, kao i određivanje opštih svojstava ovih materijala putem standardnih metoda. Infra crvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), izabrana je za analizu hemijske strukture izabranog adheziva i drvnih ekstrakta, usled svoje jednostavne i brze primene. Pomenute aktivnosti čine fazu preliminarnih istraživanja u okviru eksperimentalnog rada.

Sa obzirom na predmet ove disertacije, posebna pažnja je posvećena izboru metoda koje su pogodne za praćenje toka očvršćavanja čistog pripremljenog adheziva i smeše adheziva i drvne komponente, kao što je navedeno u tačkama 2.5. i 2.6. Imajući u vidu da je u proizvodnim uslovima, toplota pokretač reakcije očvršćavanja adheziva, samim tim je i faza osnovnih istraživanja u ovom radu zasnovana na primeni različitih metoda termalne analize u cilju određivanja kinetike očvršćavanja adheziva u prisustvu drvne

suspstance različitih drvnih vrsta. Zbog mogućnosti direktonog merenja toplote oslobođene tokom hemijskih reakcija očvršćavanja, upotrebljena je metoda diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). Ova metoda primenjena je za ispitivanje kinetike reakcije očvršćavanja smeša UF adheziva i drvnog brašna, kao i smeša UF adheziva i drvnih ekstrakta dobijenih ekstrakcijom u vreloj vodi. U cilju potpunijeg sagledavanja uticaja drvnih vrsta na očvršćavanje adheziva, izabrana je metoda dinamičko mehaničke analize (DMA) za istraživanje visko-elastičnog ponašanja adheziva tokom očvršćavanja. Ova reološka ispitivanja obavljena su na smeši UF adheziva i drvnih ekstrakta, takođe dobijenih ekstrakcijom u vreloj vodi. U cilju utvrđivanja stepena reakcije očvršćavanja adheziva u što realnijim uslovima *in-situ*, koji se odigravaju tokom vrelog presovanja, izabrana je metoda dielektrične analize (DEA). Ova tehnika je primenjena za praćenje toka očvršćavanja adheziva u sljubnici u procesu slepljivanja furnira izabranih drvnih vrsta.

Pored navedenog, sve metode ispitivanja, iz osnovnog dela istraživanja, poseduju svoje karakteristične zahteve i parametre, koji se odnose kako na pripremu uzoraka za ispitivanje, tako i na sam režim ispitivanja. Ovi specifični zahtevi biće objašnjeni u ovom istom poglavlju prilikom opisa samih metoda ispitivanja.

3.2. IZBOR UTICAJNIH PARAMETARA NA OČVRŠĆAVANJE UF ADHEZIVA

Budući da je u istraživanju procesa očvršćavanja UF adheziva, koji obiluje sadejstvom niza parametara, važno izdvojiti one parametre sa odlučujućim uticajem, u ovom radu su u skladu sa teorijskim postavkama, kao najuticajniji parametri na očvršćavanje UF adheziva izabrani sledeći:

- a) vrsta drveta,
- b) brzina zagrevanja adheziva,
- c) temperatura presovanja,
- d) dodatak katalizatora.

a) Drvna vrsta:

U skladu sa činjenicom da su razlike u hemijskoj i anatomskoj građi drvnih vrsta od bitnog značaja za tok očvršćavanja adheziva, kao što je objašnjeno u tački 2.6, odabrane su sledeće drvene vrste:

- Bukva (*Fagus moesiaca* / *Domin, Maly/Czeczott.*),
- Topola (*Populus x Euroamericana 'I-214'*) i
- Jela (*Abies alba* / *Mill.*),

koje su istovremeno i najzastupljenije u našoj drvnoj industriji. Sirovinska baza Republike Srbije karakteristična je po tome što dominantnu lišćarsku vrstu predstavlja drvo bukve, što je takođe uticalo na izbor ove drvene vrste. Topola sa svojim svojstvom izrazito brzog rasta kao i mogućnostima lakog vegetativnog razmnožavanja i obnavljanja zasada predstavlja najpogodniju vrstu šumskog drveća za proizvodnju biomase na našem području. Drvo jele izabrano je kao najdostupnija četinarska vrsta na domaćem tržištu drvene sirovine.

Uticaj vrste drveta na tok reakcije očvršćavanja UF adheziva ispitivan je korišćenjem:

- materija ekstrahovanih iz drveta vrelom vodom,
- drvnog brašna i
- furnira.

b) Brzina zagrevanja

Budući da na temperaturu maksimuma reakcije očvršćavanja adheziva utiče brzina zagrevanja, kao što je objašnjeno u tački 2.5, da bi se bolje sagledao uticaj drvene vrste na kinetiku očvršćavanja UF adheziva u ovom radu izabrane su sledeće brzine zagrevanja:

5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min i 20 °C/min

c) Temperatura presovanja

U skladu sa dosadašnjom primenom DEA metode (navedeno u tački 2.5), za ispitivanje uticaja drvene vrste na očvršćavanje UF adheziva u postupku slepljivanja furnira u ovom istraživanju izabrane su sledeće temperature vrelog presovanja:

120 °C, 140 °C i 160 °C.

d) Dodatak katalizatora

S obzirom da vreme očvršćavanja adheziva zavisi od prisustva katalizatora (tački 2.6), uticaj dodatka katalizatora na reološka svojstva adheziva tokom njegovog očvršćavanja je proćavan pri :

- dodatku katalizatora od 0,2%, mereno na masu apsolutno suve supstance adheziva, kao i
- bez dodatka katalizatora.

Sa ciljem da se odredi i istakne uticaj drvne vrste na očvršćavanje UF adheziva, što je i osnovni zadatak ove disertacije, sva ispitivanja zasnovana su na primeni jednog tipa UF adheziva, namenjenog za proizvodnju ploća iverica. Samim tim, adhezivni sistem korišćen u ovom radu predstavlja konstantan parametar uvek iste koncentracije.

3.3. PLAN EKSPERIMENTALNOG RADA

Plan eksperimentalnog rada šematski je prikazan na slici 3.1. Istraživanja u okviru eksperimentalnog rada podeljena su u dve istraživačke celine:

- preliminarna i
- osnovna istraživanja.

Preliminarna istraživanja obuhvataju sledeće faze i postupke:

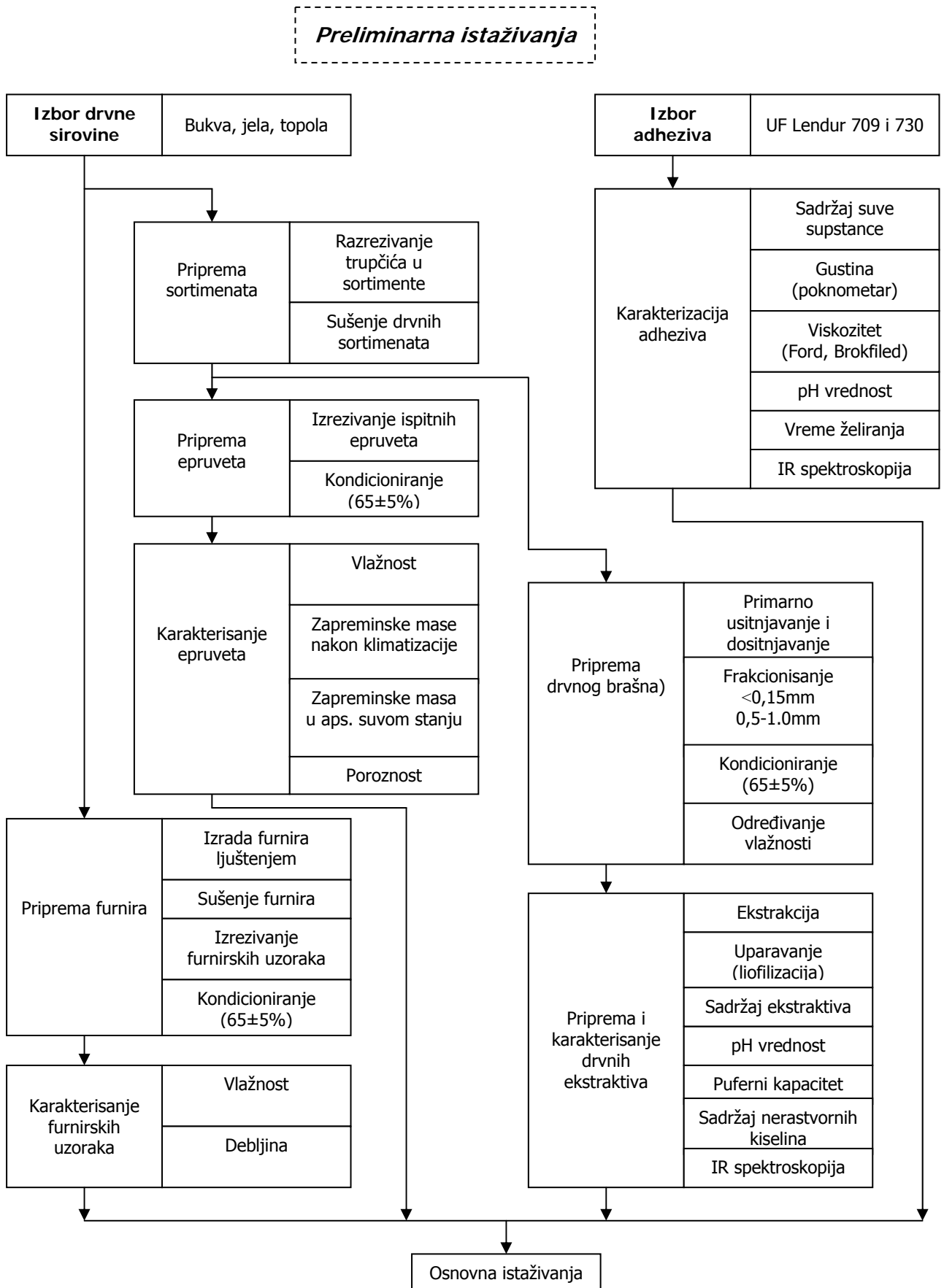
- ♦ Izbor, priprema i karakterisanje drvene sirovine:
 - uzorkovanje drvene sirovine (bukva, jela i topola),
 - izrada drvnih sortimenata iz trupaca i izrada furnira,
 - izrada epruveta za ispitivanje svojstava drvene sirovine,
 - ispitivanje drvene sirovine (vlažnost, zapreminska masa, poroznost),
 - priprema drvnog brašna i furnira,
 - ekstrakcija i karakterisanje ekstrakta (sadržaj ekstrakta u drvetu, pH vrednost, pufni kapacitet, kiselost, IR spektroskopija).
- ♦ Priprema i karakterisanje UF adheziva:
 - nabavka i izbor UF adheziva,
 - ispitivanje svojstava UF adheziva (sadržaj suve supstance, gustina, viskozitet, pH vrednost, vreme želiranja, IR spektroskopija).

Osnovna istraživanja bazirana su na upotrebi sledećih metoda termalne analize u cilju određivanja uticaja drvene vrste na tok očvršćavanja adheziva:

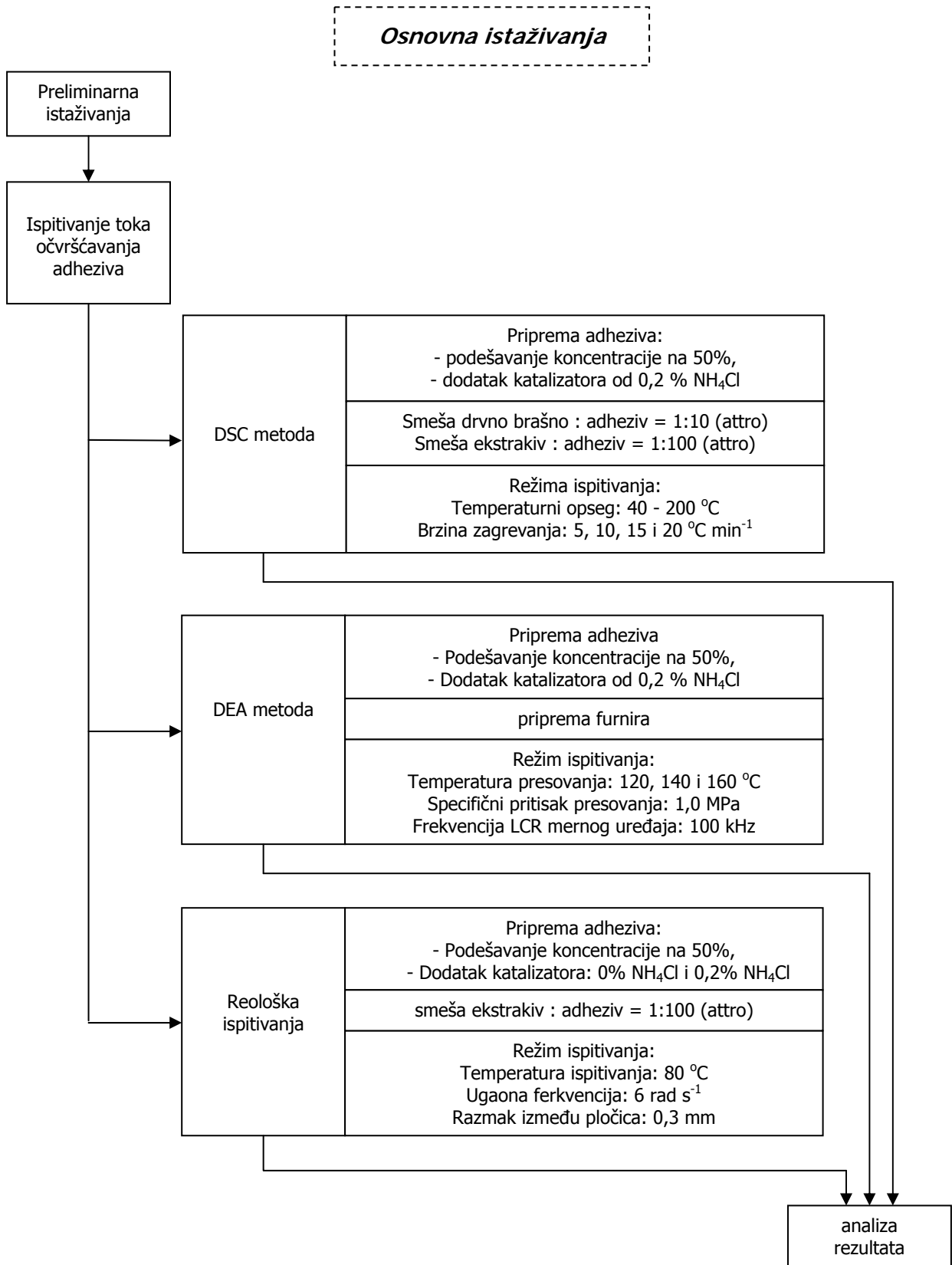
- ♦ Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC),
- ♦ Električna analiza (DEA) i
- ♦ Dinamičko mehanička analiza (DMA).

Pored primene gore navedenih metoda u okviru osnovnih istraživanja ispitivan je i kvalitet ostvarene adhezivne veze.

Slika 3.1. Plan eksperimentalnog rada



Slika 3.1. Plan eksperimentalnog rada (nastavak)



3.4. DRVNA SIROVINA

Drvenu sirovinu korišćenu za istraživanja u okviru ove doktorske disertacije predstavlja drvo bukve, jele i topole. Ovakav izbor rukovođen je činjenicom da pomenute drvene vrste čine znatan udeo šumskih resursa u Republici Srbiji, koji se kao sirovinska osnova prerađuje u fabrikama domaće industrije prerade drveta.

Svaka od izabranih drvnih vrsta je karakteristična po svojoj strukturi i svaka ponaosob pripada grupi drveća različite anatomske građe i hemijske strukture, što može uticati na tok očvršćavanja adheziva.

Bukva (Fagus moesiaca / Domin, Maly/Czeczott.) je tvrdi lišćar i predstavlja široko rasprostranju drvenu vrstu koja raste u umerenim klimatskim zonama Evrope, Azije i Severne Amerike. Bukva u Republici Srbiji čini najznačajniji i najzastupljeniji domaći drveni resurs, sa oko 50% zapreminskog učešća u ukupnom šumskom fondu. Samim tim, bukva ima neuporedivo veliki značaj u domaćoj preradi drveta¹. Koristi se za izradu rezane građe, furnira i furnirskih ploča, iverica i vlaknatica, železničkih pragova, nameštaja, građevinskih elemenata i dr.

Topola (Populus x Euroamericana cl. I-214) je predstavnik porodice mekih lišćara i veoma je rasprostranjena u Evropi, Severnoj Americi i Aziji. Pripada brzorastućim vrstama drveća i sa ovog stanovišta je veoma interesantan resurs u drvenoj industriji i industriji papira. Duga istorija ukrštanja različitih vrsta topolovog drveta dovela je do nastanka hibridnih klonova koje karakteriše kraći period rasta, veća zapremina drvene mase, pravilniji oblik debla i pravilnija struktura. Tokom 60-tih godina prošlog veka, ovakvi zasadi hibridnih klonova topole formirani su i u Republici Srbiji gde najveći udeo pripada visoko-produktivnom klonu I-214. Drvo topole se najčešće koristi za izradu furnirskih ploča, iverica i vlaknatica.

Jela (Abies alba / Mill) pripada četinarskoj vrsti drveća koja pretežno raste na planinskim područjima Srednje i Južne Evrope, Severne i Srednje Amerike, Azije i

¹ Privredna komora Republike Srbije

Severne Afrike. U Srbiji obrazuje čiste ili mešovite sastojine sa pretežno smrčom ili bukvom. Jela se veoma dobro mašinski obrađuje i najčešće se koristi za izradu rezane građe i furnirskih ploča, kao i ploča iverica i vlaknatica.

Prosečne vrednosti nekih fizičkih i mehaničkih svojstava bukve (*Fagus moesiaca* / *Domin, Maly/Czeczott.*), jele (*Abies alba* / *Mill*) i topole (*Populus x Euroamericana cl. I-214*), date su tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Prosečne vrednosti nekih svojstava bukve, jele i topole [117]

Vrsta drveta	Zapreminska masa (kg m ⁻¹)	Čvrstoća na pritisak (MPa)	Čvrstoća na zatezanje (MPa)		Čvrstoća na savijanje (MPa)	Modul elastičnosti (10 ³ MPa)	Čvrstoća na smicanje (MPa)
		II	II	⊥			
Bukva	690	62	135	10.7	123	16	11.6
Jela	410	47	84	2.3	73	11	5
Topola	430	34	77	2.2	60	8.8	6.1

Poznato je da zapreminska masa utiče na mehanička svojstva samog drveta. U tabeli 3.1 jasno se uočava, da najbolja mehanička svojstva ima drvo buke koje ujedno ima i najveću zapreminsku masu. Međutim, iako podaci u tabeli pokazuju da je zapreminska masa jele i topole bliska, mehanička svojstva jele su bolja u poređenju sa topolom, što se može pripisati anatomskoj građi ovih drvnih vrsta. Mehanička svojstva drveta od bitnog su značaja za ukupnu jačinu ostvarene adhezivne veze i konačan kvalitet ploča na bazi drveta.

Podaci iz literature o prosečnom hemijskom sastavu izabраниh drvnih vrsta, koji potiču sa našeg podneblja, dati su zbirno u tabeli 3.2. Na osnovu datih podataka jasno se uočava različit hemijski sastav izabраниh drvnih vrsta. Različita koncentracija acetilnih i metoksilnih grupa, kao i uronskih kiselina u drvetu može imati značajan uticaj na pH vrednost drvene supstance, a samim tim i na tok očvršćavanja UF adheziva.

Tabela 3.2. Hemijski sastav ksilema bukve, jele i topole (% u odnosu na apsolutno suvo drvo) [119]

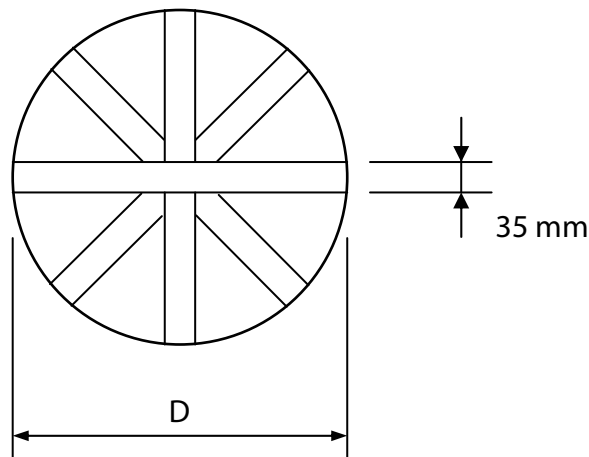
Komponenta	Bukva (<i>Fagus moesiaca</i> / <i>Domin</i> , <i>Maly/Czczott.</i>)	Jela (<i>Abies alba</i> / <i>Mill</i>)	Topola (<i>Populus x</i> <i>Euroamericana I-</i> <i>214</i>)
Pepeo	0,36	0,42	0,33
Celuloza	45,35	49,25	50,92
Pentozani	24,76	24,8*	19,37
Holoceluloza	75,83	-	75,83
Klasonov lignin (a)	20,49	29,40	23,16
Kiselo rastvorni lignin (b)	4,09	-	2,91
Ukupno lignina (a+b)	24,58	-	26,07
Ekstrakt u vreloj vodi	0,27	2,23	0,95
Metoksilne grupe	6,02	5,38	-
Acetilne grupe	6,00	5,34*	-
Uronske kiseline	7,32	4,11*	-

*D.Karapandžić et. al. (1975): O pogodnosti jelovine za industrijsku preradu I – Hemijski sastav jelovine – *Abies pectinata* DC*), Glasnik Šumarskog fakulteta 48

3.4.1. Uzorkovanje i priprema drvene sirovine

Drvena sirovina korišćena u ovom istraživanju uzorkovana je prema domaćem standardu SRPS D.A1.040: *Ispitivanje drveta - Uzimanje uzoraka* (1979). Drvo bukve i jele je uzorkovano na području Nacionalnog parka "Tara", u mestu Đurovina na 1400 m nadmorske visine. Prečnik na prsnoj visini bukve iznosio je 54 cm, a kod jele je ovaj prečnik bio 45 cm. Drvo topole je uzorkovano u Šumskom gazdinstvu "Banat" - Pančevo, Šumska uprava "Opovo". Prečnik na prsnoj visini topole iznosio je 47 cm.

Piljenje drvnih sortimenata obavljeno je na mestu uzorkovanja, prema osnovi piljenja datoj na slici 3.2. Prema datoj šemi izrezani su sortimenti dimenzija 1000 x 150 x 35 mm, koji su dopremljeni na Šumarski fakultet u Beogradu, gde je obavljeno njihovo sušenje u laboratorijskoj mini-konvencionalnoj sušnici tipa Nigos (početna temperatura sušenja iznosila je 37 °C, ravnotežna vlaga 5,3 % i ukupno vreme sušenja 15 dana).



Slika 3.2. Osnova piljenja drvnih sortimenata

3.4.1.1. Priprema epruveta

Osušeni sortimenti su obrađeni na mašini ravnalici "Mini-max" Cu 400 N na Šumarskom Fakultetu u Beogradu. Za svaku drvenu vrstu iz ovih sortimenata izrezano je po 20 epruveta dimenzija 20 x 20 x 30 mm, a za ispitivanje vlažnosti i zapremine mase drveta (u apsolutno suvom stanju i nakon klimatizacije).

3.4.1.2. Priprema drvnog brašna

Isti sortimenti su poslužili za dobijanje drvnog brašna neophodnog za ispitivanje ekstraktivnih materija iz drveta i njihovog uticaja na očvršćavanje UF adheziva. Primarno usitnjavanje u blanjevinu obavljeno je na mašini ravnalici "Mini-max" Cu 400 N. Dobijena blanjevina je čuvana u vlagonepropusnim plastičnim vrećama.

Naknadno dositnjavanje blanjevine obavljano je pomoću laboratorijskog mlina sa čekićima (tip LHM 18A) u dva koraka. U prvom koraku je upotrebljena rešetka prečnika perforacija od 3 mm, a u drugom rešetka prečnika otvora od 1 mm. Dobijeno drveno brašno frakcionisano je na laboratorijskom vibracionom situ. U skladu sa zahtevima metoda za određivanje sadržaja ekstrakta u drvetu, pH vrednosti, pufernog kapaciteta uzeta je frakcija koja je prošla sito veličine otvora 1,0 mm i zadržana na situ

od 0,5 mm [119]. Ista frakcija korišćena je i za istraživanja kinetike očvršćavanja smeše UF adheziva i drvnih ekstraktiva DSC i DMA metodama.

Frakcija koja je prošla kroz sito od 0,5 mm dalje je dositnjavana na Willey laboratorijskom mlinu sa rešetkom otvora 0,2 mm. Dobijeno drveno brašno prosejavano je kroz sito veličine otvora od 0,15 mm. Frakcija koja je prošla kroz ovo sito upotrebljena za ispitivanje toka očvršćavanja smeše UF adheziva sa drvnim brašnom pomoću DSC metode. Ova frakcija je izabrana zbog toga što daje najhomogeniju smešu sa UF adhezivom, što je od velike važnosti za tačnost merenja DSC metodom.

3.4.1.3. Izrada furnira

Ljuštenje trupaca u cilju dobijanja uzoraka furnira obavljeno je u pogonu za proizvodnju furnira kompanije Novi Drvni Kombinat d.o.o. u Sremskoj Mitrovici. U istom pogonu obavljeno je sušenje furnira i izrezivanje uzoraka na paketnim makazama. Format uzoraka iznosio je 250 x 250 mm i debljine 1,7 mm za sve tri drvene vrste.

Uzorci furnira su nakon sušenja i kondicioniranja čuvani u vlagonepropusnim plastičnim vrećama. Pre samog ispitivanja dielektričnih svojstava (DEA metoda) uzorci su izrezivani na format 120 x 120 mm.

3.4.2. Opšta svojstva masivnog drveta

Sa aspekta opštih svojstava drvene sirovine koja mogu imati uticaj na kvalitet adhezivne veze u ovom radu su izdvojena sledeća fizička svojstva:

- vlažnost drveta,
- zapreminska masa u apsolutno suvom stanju i nakon klimatizacije,
- poroznost.

Klimatizacija epruveta je obavljena prema standardu SRPS ISO 9426-1: 1995 u termostatisanim eksikatorima na atmosferskom pritisku. Za obezbeđenje relativne vlage vazduha od $65 \pm 5\%$ u gasnom prostoru eksikatora, pri temperaturi od 20 ± 2 °C,

upotrebljen je zasićen rastvor natrijum nitrata (NH_4NO_3). Pre stavljanja epruveta u eksikator, njihova početna masa merena je na digitalnoj vagi sa tačnošću od 0,01 g. Klimatizacija epruveta trajala je 72 h, odnosno do postizanja konstantne mase.

3.4.2.1. Određivanje vlažnosti drveta

Određivanje vlažnosti drveta obavljeno je pomoću standardne laboratorijske metode SRPS ISO 4470 (1997), merenjem mase epruvete pre i nakon sušenja, sve do postizanja konstantne mase. Na početku ovog ispitivanja merena je masa klimatizovanih uzoraka na digitalnoj vagi sa tačnošću od 0,01 g. Epruvete su zatim sušene u laboratorijskoj sušnici na temperaturi od 70 °C u trajanju od 3 sata, a zatim na temperaturi od 103 ± 2 °C do postizanja konstantne mase, odnosno do trenutka kada dva uzastopna merenja pokažu gubitak mase manji od 0,2 % [117].

Vlažnost epruveta klimatizovanih u uslovima standardne atmosfere izračunata je prema sledećem obrascu (3.1.)

$$W_k = \frac{m_k - m_o}{m_o} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (3.1.)$$

gde je: W_k - sadržaj vlage (%), m_k - masa uzorka nakon klimatizacije (g) i m_o - masa apsolutno suvog uzorka (g).

3.4.2.2. Određivanje zapreminske mase i poroznosti uzoraka

Određivanje zapreminske mase obavljeno je na klimatizovanim epruvetama prema standardu SRPS D.A1.044 (1979). Mase svake epruvete merena je na digitalnoj vagi sa tačnošću od 0,01 g. Dužina i širina epruvete mereni su pomoću digitalnog, pomičnog merila sa tačnošću od 0,01 mm, dok je debljina merena sa digitalnim merilom sa stopicom tačnosti takođe 0,01 mm.

Za izračunavanje zapreminske mase klimatizovanih epruveta (ρ_k) i pri apsolutno suvom stanju (ρ_o) korišćeni su sledeći obrasci:

$$\rho_k = \frac{m_k}{V_k} \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (3.2)$$

$$\rho_o = \frac{m_o}{V_o} \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (3.3)$$

gde je: m_k - masa epruvete nakon klimatizacije (g), V_k - zapremina epruvete nakon klimatizacije (cm^3), m_o - masa epruvete u apsolutno suvom stanju (g), V_o - zapremina epruvete u apsolutno suvom stanju (cm^3).

Ispunjenost drveta (I) predstavlja meru zapreminskog učešća same drvene supstance u strukturi drveta i izračunava se prema sledećem obrascu:

$$I = \frac{\rho_o}{\rho_d} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (3.4)$$

gde je: ρ_d - zapreminska masa drvene supstance koja iznosi približno $1,5 \text{ g/cm}^3$.

Nasuprot ispunjenosti drveta, zapreminska poroznost drveta (P_z) predstavlja meru učešća praznog prostora u strukturi drveta, a njeno izračunavanje dato je sledećim obrascem:

$$P_z = \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho_d}\right) \cdot 100 = 100 - I \text{ [%]} \quad (3.5)$$

3.4.3. Određivanje sadržaja vlage i koeficijenta suvoće drvnog brašna

Sve analize drvnih ekstraktiva, u okviru ove doktorske disertacije, obavljene su korišćenjem vazdušno suvih uzoraka drvnog brašna. Analize zasnovane na apsolutno suvim uzorcima ne smatraju se verodostojnim zbog toga što tokom sušenja na visokim temperaturama dolazi do promene hemijskog sastava drveta, kao na primer: isparavanje

nekim kiselina sa nižom tačkom ključanja, smanjenje sadržaja acetilnih grupa i dr. [115, 118].

Svakoj fazi ispitivanja koja se zasniva na ekstrakciji drveta predhodi određivanje vlage i stepena suvoće drvnog brašna. Ovi podaci korišćeni su za preračunavanje količine dobijenih ekstraktila na vrednost mase apsolutno suve drvene supstance.

U ovom radu ispitivano je drveno brašno sledećih frakcija:

- a) < 0,15 mm, za određivanje kinetike očvršćavanja pomoću DSC metode,
- b) 0,5-1,0 mm, za određivanje sadržaja ekstraktivnih materija rastvorenih u vreloj vodi, Ph vrednosti, pufernog kapaciteta i nerastvornih (vezanih) kiselina u drvetu.

Postupak je sproveden prema laboratorisjkoj metodi [119]. Prvo je određena masa vegeglasa (sa poklopcem) osušenog do konstantne mase, a zatim je u vegeglas sipano oko 2 g vazdušno suvog drvnog brašna. Nakon merenja mase vegeglasa sa drvnim brašnom, vegeglas je sušen u sušnici na temperaturi od 103 ± 2 °C, do postizanja konstantne mase.

Sadržaj vlage drvnog brašna u apsolutno suvom stanju (W_a) predstavlja odnos mase vlage u uzorku i mase apsolutno suvog drvnog brašna i izračunava se prema sledećem obrazcu:

$$W_a = \frac{m_{H_2O}}{m_o} \cdot 100 = \frac{m_2 - m_3}{m_3 - m_1} \cdot 100 \quad [\%], \quad (3.6)$$

gde je: m_{H_2O} - masa vlage u uzorku drvnog brašna (g), m_o - masa apsolutno suvog drvnog brašna (g), m_1 - masa apsolutno suvog vegeglasa (g), m_2 - masa apsolutno suvog vegeglasa i vlažnog drvnog brašna (g), m_3 - masa apsolutno suvog vegeglasa i apsolutno suvog drvnog brašna (g).

Koeficijent suvoće predstavlja udeo apsolutno suve drvene supstance u vlažnom uzorku drvnog brašna, a izračunava se prema sledećem obrascu:

$$K_s = \frac{m_o}{m_v} \quad [\%], \quad (3.7)$$

gde je: m_v - masa vlažnog uzorka drvnog brašna (g).

Koeficijent suvoće omogućava da se za datu masu uzorka vlažnog drvnog brašna izračuna masa apsolutno suve drvene supstance koja se sadrži u uzorku.

$$m_o = m_v \cdot K_s \quad [\text{g}] \quad (3.8)$$

3.4.4. Svojstva drvnih ekstraktiva

U svom širem značenju, ekstraktivi čine one komponente drveta koje ne učestvuju u izgradnji zidova drvnih ćelija i koje mogu da se izoluju pomoću organskih rastvarača, vode ili u postupku destilacije vodenom parom. Ekstraktivi učestvuju u metabolizmu drveta kao posrednici u razmeni materije živih ćelija, dok istovremeno pružaju drvetu prirodnu zaštitu protiv napada insekata i gljiva. Neka od ovih jedinjenja doprinose karakterističnim svojstvima određenih drvnih vrsta, kao što su na primer obojenost i miris (estetska svojstva), dugotrajnost proizvoda (mikrobiološka zaštita), a takođe mogu imati uticaja i na obradljivost drvnih elemenata (tehnološka svojstva). Sa hemijskog stanovišta, ekstraktivi predstavljaju heterogene grupe različitih jedinjenja. Njihov sastav i količina variraju u odnosu na vrstu i starost drveta, mesto nalaženja u drvetu, kao i u odnosu na vrstu primenjenog rastvarača. Ekstraktivi su relativno mali molekuli ($<C_{40}$) koje u najvećoj meri čine alifatična jedinjenja (masne kiseline, alkoholi, voskovi i dr.), terpeni i njihovi derivati (monoterpeni, diterpeni i triterpeni), fenolne ekstraktivne komponente (prosti fenoli, stilbeni, flavanoidi i lignani) i ostale ekstraktivne komponente kao što su alkani, proteini i prosti šećeri. Kod drvnih vrsta umerenog temperaturnog pojasa, kojima pripadaju i ispitivane drvene vrste, ekstraktivi čine oko 1 - 5 % od ukupne suve supstance drveta [115,118].

Sadržaj ekstraktiva u drvetu zapravo predstavlja meru rastvorljivosti drvene supstance u različitim rastvaračima. U ovom radu ispitan je sadržaj ekstraktiva u vreloj vodi (na temperaturi bliskoj tački ključanja) koja odgovara uslovima vrelog presovanja.

3.4.4.1. Određivanje sadržaja ekstraktivnih materija rastvornih u vreloj vodi

Za određivanje sadržaja ekstraktiva u vreloj vodi korišćena je laboratorijska metoda opisana u literaturi [119]. U ovom radu, oko 2 g drvnog brašna frakcije 0,5 do 1,0 mm odmerenih u aluminijumskoj čašici, sipano je u erlenmajer zapremine 300 ml i prelivano se 100 ml redestilovane vode. Erlenmajer je potom stavljen u vodeno kupatilo i spojen sa kondenzatorom. Nakon ekstrakcije od 3 časa, aparatura je razdvajana, a drvena sirovina filtrirana kroz guč srednje poroznosti (G-2). Drvena sirovina je u potpunosti prenetu u guč uz korišćenje tople redestilovane vode. Guč je potom sušen u sušnici do konstantne mase, odnosno do postizanja apsolutno suvog stanja drvene supstance, nakon čega je hlađen u eksikatoru. Sva merenja u ovom postupku, odnosno merenja mase prazne aluminijumske čašice i čašice sa drvnim brašnom, kao i mase praznog guča i guča sa ekstrahovanim i osušenim drvnim brašnom, obavljena su na analitičkoj vagi Sartorius, tačnosti 0,001 g.

Na osnovu podataka dobijenih ovom analizom i na osnovu podataka o koeficijentu suvoće, izračunat je sadržaj ekstraktivnih materija rastvorljivih u vreloj vodi koji predstavlja njihov udeo u apsolutno suvoj drvnoj supstanci, prema obrascu 3.9.

$$E_w = \frac{(m_{A1} - m_{A0}) \cdot K_s - (m_{G1} - m_{G0})}{(m_{A1} - m_{A0}) \cdot K_s} \cdot 100 \quad [\%], \quad (3.9)$$

gde je:

E_w - sadržaj ekstraktivnih materija rastvorljivih u vreloj vodi (%),

m_{A0} - masa prazne aluminijumske čašice (g),

m_{A1} - masa aluminijumske čašice sa drvnim brašnom(g),

m_{G0} - masa praznog guča (g),

m_{G1} - masa guča sa ekstrahovanim drvnim brašnom (g),

K_s - koeficijent suvoće drvene sirovine.

3.4.4.2. Metoda određivanja pH vrednosti i pufernog kapaciteta drveta

U ovom radu primenjena je metoda koja omogućuje istovremeno određivanje pH vrednosti drveta, kao i kiselog i baznog pufernog kapaciteta drveta. Na osnovu rezultata ispitivanja pufernih kapaciteta, izračunat je ukupan i apsolutni kisel i puferni kapacitet [96,99].

Ekstrakcija je obavljena tako što je ekvivalentna količina drvnog brašna (0,5 do 1,0 mm) koja odgovara količini od 25g apsolutno suve supstance sipana u erlenmajer od 500 ml i prelivena sa 250 ml destilovane vode. Erlenmajer je zatim povezan sa kondenzatorom i stavljen u vodeno kupatilo u kome je postignuta temperatura ključanja. Trajanje ekstrakcije iznosilo je 3 časa od početka ključanja vode u erlenmajeru.

Nakon toga je smeša vode i drvnog brašna iz erlenmajera *filtrirana* kroz levak sa filter-papirom uz pomoć vodene vakuum pumpe. U erlenmajer se ne doliva dodatna količina destilovane vode (rastvor ekstrakтива se ne razblažuje), pri čemu je očekivani prinos filtrata (rastvora ekstrakтива) iznosio oko 150 do 200 ml. Rastvor ekstrakтива je hlađen do sobne temperature pre titracije.

Pre početka same titracije, pH-metar je baždaren pomoću pufernih rastvora pH 4 i pH 7. U cilju određivanja kiselog i baznog pufernog kapaciteta, po 50 ml rastvora ekstrakтива odmeravano je u dva normalna suda od 250 ml. Početni korak predstavlja očitavanje pH vrednosti rastvora ekstrakтива, nakon čega se obavlja titracija. U toku titracije očitavan je utrošak titrivala i postignuta pH vrednost rastvora za dati utrošak.

A. Određivanje ukupnog pufernog kapaciteta.

Usvojeno je da se kisel i puferni kapacitet određuje titracijom sa 0,025N H₂SO₄ do postizanja pH 3, dok se bazni puferni kapacitet određuje titracijom sa 0,025N NaOH do pH 8. Dobijene vrednosti za puferne kapacitete preračunate su na jedinicu mmol/100g drvene supstance. Ukupan puferni kapacitet predstavlja zbir kiselog i baznog pufernog kapaciteta.

B. Određivanje apsolutnog kiselog pufernog kapaciteta.

Princip titracije je identičan kao u predhodnom slučaju, pri čemu apsolutni kiseli puferni kapacitet predstavlja razliku između kiselog i baznog pufernog kapaciteta.

3.4.4.3. Metoda određivanja nerastvornih (vezanih) kiselina u drvetu

Ova metoda je zasnovana na određivanju sadržaja ukupnih kiselina u drvetu, kao i slobodnih (ekstrakovanih) kiselina. Razlika između ove dve vrednosti daje sadržaj vezanih, odnosno nerastvornih kiselina [113,114].

Uporedo su obavljene dve ekstrakcije, jedna sa redestilovanom vodom, a druga sa 0,1M rastvorom natrijum acetata (CH_3COONa). Odmerenih 25 g drvnog brašna u sudu od 1000 ml preliveno je sa 300 ml rastvora za ekstrakciju. Ekstrakcija je trajala 24h na sobnoj temperaturi, nakon čega je rastvor ekstraktiva filtriran uz pomoća vakuum pumpe kroz levak sa filter papirom. Pri tome je drveno brašno 4 puta dodatno ispirano sa 175 ml destilovane vode, a rastvor ekstraktiva je dodatno razblažen do količine od 1000 ml. Kod ekstrakcije sa 0,1M rastvorom natrijum acetata, samo je prvi put obavljeno ispiranje sa 175 ml datog rastvora, dok su sva naknadna ispiranja obavljena sa redestilovanom vodom.

Količina od 200 ml rastvora ekstraktiva korišćena je za jednu pH titraciju. Nakon merenja početne pH vrednosti rastvora, titracija je obavljena sa 0,1 M rastvorom NaOH uz neprekidno mešanje. Svaka dva minuta beležena je pH vrednost i dodavan je 0,1 ml 0,1 M rastvora NaOH. Proces je ponavljjan do konstantne pH (promena pH uzastopnih merenja treba da bude manja od 0,5%). Ekvivalentna tačka je određena na osnovu odnosa promene pH vrednosti i dodatka baznog rastvora ($\Delta\text{pH}/\Delta V$), gde je dodatak 0,1 M rastvora NaOH iznosio 0,1 ml. Na osnovu predhodnih parametara konstruisana je kriva čiji maksimum predstavlja ekvivalentnu tačku, odnosno utrošak baznog rastvora pri kome je zabeležena najveća promena pH vrednosti rastvora ekstraktiva.

Za određivanje pH vrednosti, pufernog kapaciteta i sadržaja nerastvornih kiselina u drvetu korišćene su hemikalije analitičkog kvaliteta p.a.

3.5. ADHEZIV

3.5.1. Izbor adheziva

Izbor odgovarajućeg adhezivnog sistema za potrebe ovog istraživanja zasnovan je pre svega na njegovoj zastupljenosti u proizvodnji ploča na bazi drveta, kao što su ploče iverice, vlaknatice i furnirske ploče. U ovom veoma važnom polju drvne industrije, urea-formaldehidni (UF) adheziv i dalje predstavlja najčešće korišćeni adhezivni sistem. Njegova visoka reaktivnost i rastvorljivost u vodi čine ga pogodnim za industrijsku upotrebu. Iako je UF adheziv podložan hidrolitičkoj razgradnji u uslovima povišene vlage i temperature okoline, on i dalje predstavlja nezamenljiv adhezivni sistem u proizvodnji elemenata za nameštaj, kao i građevinskih elemenata za unutrašnju upotrebu. To je prevashodno rezultat njegove niske cene i odličnih proizvodnih performansi.

Imajući u vidu navedene razloge, adheziv korišćen u ovom istraživanju pripada porodici adheziva na bazi UF smola. Izbor adheziva obavljen je nakon upoređenja karakteristika dva komercijalna UF adheziva proizvedena u Nafta-Petrohem iz Lendave, Slovenija. U tu svrhu ispitana su opšta svojstva dva UF adheziva novije formulacije, Lendur 709 i Lendur 730.

3.5.2. Opšta svojstva UF adheziva

U cilju izbora tipa UF adhezivnog sistema za potrebe osnovnih istraživanja u ovoj disertaciji obavljeno je ispitivanje sledećih svojstava adheziva: sadržaj suve supstance, gustina, viskozitet, pH vrednost i vreme želiranja. Srednje vrednosti shih pomenutih ispitivanih svojstava određene su u serijama od 3 ponavljanja.

3.5.2.1. Određivanje sadržaja suve supstance

Poput većine drugih termoreaktivnih adheziva, tako se i UF adheziv najčešće doprema do fabrika u vidu emulzije, koncentracije 67 do 69 %. Ovo ispitivanje predstavlja jednu

od prvih potvrda o ispravnosti adheziva. Niže koncentracije od deklarisanе ukazuju na manjak same adhezivne komponente u nabavljenoj količini, dok registrovanje povećanja koncentracije tokom skaldištenja predstavlja indikator nastavka kondenzacionih procesa u adhezivu, što opet ukazuje na smanjenje roka upotrebe.

Sadržaj suve materije UF adheziva određen je prema standardu SRPS EN 827 (2009). Prazna aluminijumska šoljica sušena je u sušnici na temperaturi od 105 ± 3 °C u trajanju od 1h i hlađena u eksikatoru. Masa prazne aluminijumske (m_0) šoljice izmerena je na analitičkoj vagi sa tačnošću od 0,001 g. U šoljicu je sipano oko 2 g emulzije kupovnog UF adheziva i merena je masa šoljice sa vlažnim adhezivom (m_1). Šoljica sa adhezivom je potom sušena u sušnici na temperaturi 105 ± 3 °C, neprekidno u trajanju od 6 h. Nakon hlađenja u eksikatoru merena je masa šoljice sa apsolutno suvom supstancom adheziva (m_2). Sadržaj suve supstance računat je prema obrascu 3.10.

$$S_M = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100 \quad [\%], \quad (3.10)$$

gde je: m_0 - masa prazne aluminijumske šoljice (g), m_1 - masa šoljice sa emulzijom kupovnog adheziva (g) i m_2 - masa šoljice sa apsolutno suvom supstancom adheziva (g).

3.5.2.2. Određivanje gustine pomoću piknometra

Određivanje gustine adheziva veoma je važno u slučajevima volumetrijskog doziranja u operaciji pripreme adheziva za oblepljivanje. Brz i jednostavan način određivanja gustine zasniva se na upotrebi areometara (hidrometara). Međutim, znatno precizniji rezultati ispitivanja dobijaju se pikometarskom metodom.

Gustina adheziva određena je prema standardu SRPS EN 542 (2009), korišćenjem piknometara zapremine 25 ml. Prvo je određena zapremina piknometra. Prazni piknometri (posuda sa poklopcem) sušeni su u sušnici na temperaturi od 105 ± 3 °C u trajanju od 1h i hlađeni u eksikatoru do temperature od $22 \pm 0,5$ °C. Nakon kondicioniranja, masa praznog piknometra (m_0) merena je na analitičkoj vagi sa

tačnošću od 0,001 g. U cilju određivanja zapremine piknometra, u piknometar je sipana destilovana voda temperature 22 °C. Znajući vrednost gustine destilovane vode na datoj temperaturi, a na osnovu izmerenih vrednosti mase praznog piknometra i piknometra sa destilovanom vodom (m_1) izračunata je njegova zapremina prema obrascu 3.11.

$$V_P = \frac{m_1 - m_0}{\rho_W} \quad [\text{ml}] \quad (3.11)$$

gde je: ρ_W - gustina destilovane vode na temperaturi od 22 °C (0,9978 g·ml⁻¹), m_0 - masa praznog piknometra (g) i m_1 - masa piknometra sa destilovanom vodom (g).

Nakon ponovnog sušenja i kondicioniranja piknometra, sipan je ispitivani UF adheziv termostatiran na 22 °C i izmerena je masa piknometra sa adhezivom (m_2). Gustina UF adheziva izračunata je prema obrascu 3.12.

$$\rho_A = \frac{m_2 - m_0}{V_P} \quad [\text{g} \cdot \text{m}^{-3}], \quad (3.12)$$

gde je: V_P - zapremina piknometra (ml), m_0 - masa praznog piknometra (g) i m_2 - masa pinkometra sa UF adhezivom (g).

Rezultati ispitivanja gustine adheziva dati su u tabeli 3.3.

3.5.2.3. Određivanje viskoziteta

Viskozitet je veoma važna osobina UF adheziva, pošto na ovo svojstvo utiču srednja molska masa, molski odnos F/U, sadržaj formaldehida i metilolnih grupa, kao i stepen umreženosti [29]. Samim tim, redovne provere viskoziteta korisne su sa stanovišta određivanja stabilnosti i starenja adheziva.

Viskozitet UF adheziva određen je metodom po Brukfildu (Brookfield) prema standardu SRPS EN 12092 (2009). U tu svrhu korišćen je Brukfildov *Synchro-Lectric*

viskozimetar tipa LVF. Princip ispitivanja viskoziteta ovom metodom zasniva se na merenju otpora koji emulzija adheziva pruža obrtnom kretanju vretena na viskozimetru.

Oko 200 cm³ ispitivane emulzije adheziva temperature 20 °C sipano je u duboku staklenu čašu zapremine 250 cm³, vodeći računa da ne dođe do stvaranja mehurova. Temperatura adheziva proveravana je digitalnim termometrom. Izabrano vreteno spaja se sa telom viskozimetra i uranja u adheziv do oznake na dršci. Nakon izbora brzine obrtanja, viskozimetar se pušta u rad. Vrednost na skali viskozimetra očitava se nakon 30 s po postizanju stabilnog položaja kazaljke. Ukoliko se očitana vrednost ne nalazi u okviru 45 - 95 %, postupak se menja i ispitivanje se ponavlja sa drugim vretenom ili sa drugom brzinom obrtanja. U suprotnom, kada je očitana vrednost u pomenutim granicama, viskozitet se izračunava korišćenjem koeficijenta koji zavisi od veličine vretena i brzine obrtanja, a prema obrascu 3.13.

$$\eta = l \cdot k \quad [\text{mPa}\cdot\text{s}] \quad (3.13)$$

gde je: l - vrednost očitana na skali viskozimetra, k – koeficijent koji zavisi od veličine vretena i brzine obrtaja (iz tablice instrumenta).

Srednja vrednost viskoziteta UF adheziva data je u tabeli 3.3.

3.5.2.4. Određivanje pH vrednosti

Ispitivanje pH vrednosti tečnog adheziva obavlja se pomoću pH-metra. Kako proces polikondenzacije UF adheziva zavisi od pH vrednosti, ovo ispitivanje je veoma važno za njegovu primenu u proizvodnji. Takođe, proverom pH vrednosti utvrđuje se i stabilnost adheziva tokom skladištenja [5].

Za određivanje pH vrednosti adheziva korišćen je pH-metar "Iskra" sa staklenom kombinovanom diodom. Merenja su obavljena prema metodi opisanoj standardom SRPS EN 1245 (2009). Temperatura merenja iznosila je 22 °C. Rezultati su dati u tabeli 3.3.

3.5.2.5. Određivanje vremena želiranja

Vreme proteklo od trenutka kada se UF adhezivu doda katalizator (NH_4Cl ili $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) pa do trenutka prelaska adheziva u želatinozno stanje, predstavlja vreme gela ili vreme želiranja na datoj temperaturi ispitivanja. Ovo svojstvo ispitivano je pomoću standardne metode SRPS EN 302-6 (2009) na temperaturi ključanja vode (približno $100\text{ }^\circ\text{C}$). Oko 2 g pripremljenog adheziva sipano je u staklenu epruvetu, koja je potom zaranjena u ključalu vodu tako da nivo lepka u epruveti bude 2 cm ispod nivoa ključale vode u sudu. Od tog trenutka mereno je vreme pomoću štoperice uz konstantno mešanje adheziva staklenim štapićem. Vreme želiranja predstavlja ono vreme koje je očitano u trenutku kada je konzistencija adheziva porasla toliko da mešanje nije bilo moguće. Priprema UF adheziva zasnovana je na različitim nivoima dodatka katalizatora (NH_4Cl) u opsegu od 0,2 do 2 %, mereno na suvu supstancu adheziva. Istovremeno sa dodatkom katalizatora, adhezivi su razblaživani na koncentraciju od 50%.

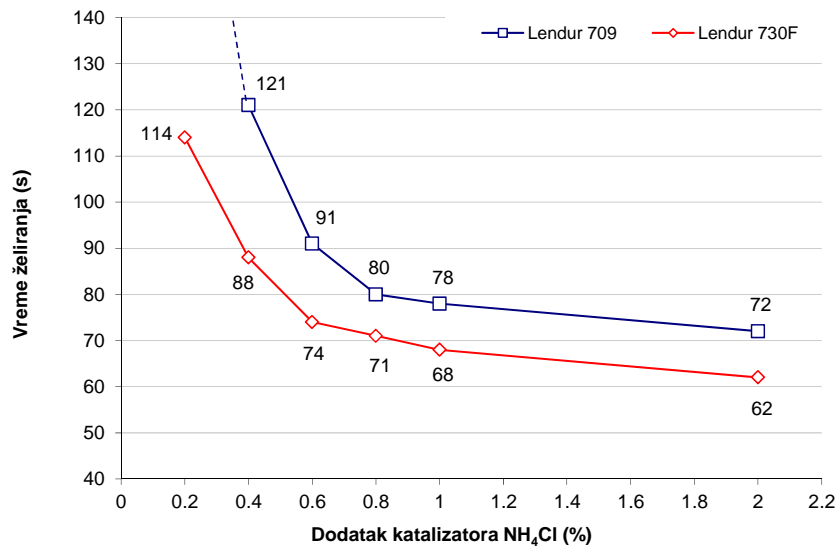
3.5.2.6. Izbor UF adheziva na osnovu rezultata ispitivanja opštih svojstava

Opšta svojstva adheziva ispitivanih UF adheziva data su u tabeli 3.3, dok su rezultati ispitivanja vremena želiranja prikazani dijagramima na slici 3.3.

Tabela 3.3. Opšte karakteristike adheziva Lendur 709 i Lendur 730

Svojstvo	Lendur 709		Lendur 730		Standard
	Fabrički podaci	Dobijeni podaci	Fabrički podaci	Dobijeni podaci	
Sadržaj suve materije (%)	65,64	66,25	66,46	67,54	SRPS EN 827
Gustina (kg/m^3)	1286	1335	1288	1303	SRPS EN 542
Viskozitet 20°C ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	421	455	488	505	SRPS EN 12092
pH	8,3	7,83	8,4	8,16	SRPS EN 1245
Vreme želiranja (s)	44 *	Slika 3.2.	41 *	Slika 3.2.	SRPS EN 302-6

* Korišćen je 20% rastvor NH_4Cl



Slika 3.3. Vreme želiranja UF adheziva Lendur 709 i Lendur 730 u odnosu na dodatak katalizatora NH₄Cl (% suve supstance prema suvoj supstanci adheziva).

Rezultati ispitivanja pokazali su da adheziv Lendur 730, pri svakom dodatku NH₄Cl, ima kraće vremena želiranja u odnosu na adheziv Lendur 709. Posebno je važno istaći da je kod adheziva Lendur 730 bilo moguće da se odrediti vreme želiranja i pri minimalnom dodatku amonijumhlorida od 0,2 %. Pri ovom istom dodatku katalizatora, adheziv Lendur 709 nije pokazao jasnu vremensku granicu očvršćavanja, te se konzistencija adheziva veoma blago povećavala tek nakon 5 minuta od početka ispitivanja. Shodno ovim rezultatima i zapažanjima, za dalja istraživanja u ovom radu izabran je adheziv Lendur 730.

3.6. METODE INSTRUMENTALNE ANALIZE

3.6.1. Metoda infra-crvene spektroskopske analize

Infracrvena (Infra red - IR) spektroskopija uvedena je u praktičnu primenu još tokom 50-tih godina prošlog veka i od tada predstavlja jednu od najkorišćenijih metoda za kvalitativnu i kvantitativnu analizu organskih i neorganskih jedinjenja. Osnov za njenu primenu predstavlja sposobnost organskih jedinjenja da apsorbuju elektromagnetna zračenja u infracrvenom području spektra. Kada se ispitivani uzorak izloži IR zracima razloženim na monohromatske komponente, primećuje se da na pojedinim frekvencijama dolazi do većeg ili manjeg slabljenja svetlosti. Razlog ove pojave jeste selektivna absorpcija IR zračenja, koja nastaje kao posledica poklapanja frekvencije zračenja sa vibracionim frekvencijama unutar molekula. Formiranjem krive zavisnosti intenziteta propuštenog ili absorbovanog IR zraka i njegove talasne dužine, dobija se infracrveni spektar ili *IR spektrogram*. Infracrveni spektar očitava se direktno sa IR spektrofotometra, i to kao zavisnost transmitanse (T_{ir}) ili absorbance (A_{ir}) od talasne dužine (λ) ili talasnog broja (ν). Transmitansa predstavlja procentualnu vrednost odnosa propuštenog (I) i upadnog zračenja (I_0), dok je absorbansa logaritam recipročne vrednosti transmitanse ($A_{ir} = -\log(T_{ir})$). Absorbansa pruža uvid u intenzitet absorpcije IR svetla od strane datog molekula, te je često njena upotreba prikladnija za prikazivanje IR spektra. Absorpcione frekvencije na IR spektru prikazuju se najčešće veličinom talasnog broja, koji predstavlja recipročnu vrednost talasne dužine ($\nu = 10^4/\lambda, \text{ cm}^{-1}$).

Praktični značaj za kvalitativnu analizu adheziva poseduje srednja oblast IR spektra koja se nalazi u opsegu od 4000 do 667 cm^{-1} , iskazano u vrednostima talasnog broja. U ovoj užoj oblasti javljaju se absorpcione frekvencije većine funkcionalnih grupa u organskim molekulima [30,31].

3.6.1.1. Priprema ispitivanja infra-crvenom spektroskopijom

Infra-crvena (IR) spektroskopija korišćena je za analize:

- ekstraktiva bukve, jele i topole,
- UF adheziva (emulzije adheziva i očvrnutog adheziva).

U cilju utvrđivanja opšte hemijske strukture drvnih ekstraktiva i UF adheziva snimani su infra-crveni (IR) spektri na spektrofotometru sa Furijeovom transformacijom (FTIR) tipa Thermo Nicolet Nexus 670 (prikazan na slici 3.4.), sa DTGS kalijumbromidnim (KBr) detektorom i XT-KBr razdelnikom snopa.



Slika 3.4. Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR spectrometar

Uzorci ekstraktiva ispitivanih drvnih vrsta dobijeni su ekstrakcijom na način koji je opisan u tački 3.4.4.2, a zatim su uparavani u postupku liofilizacije do dobijanja suve materije ekstraktiva. Uzorci očvrnutog adheziva uzimani su iz aluminijumskih panova nakon DSC ispitivanja. Pravljenje KBr pločica za snimanje IR spektara rađeno je vakuum presovanjem samlevene smeše ekstraktiva, odnosno UF adheziva i KBr praha. Spektrogrami ispitivanih uzoraka dobijeni su nakon postizanja 32 prolaza u talasnom opsegu od 4000 to 500 cm^{-1} i pri rezoluciji od 4 cm^{-1} .

3.6.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Već nekoliko decenija diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (*differential scanning calorimetry* - DSC) predstavlja daleko najkorišćeniju metodu u oblasti termalne analize, a njena primena datira još od 1963 godine sa prvim Perkin-Elmerovim uređajem DSC-1. Prema definiciji ASTM standarda E473, DSC predstavlja tehniku u kojoj se brzina protoka toplote u ispitivanoj i referentnoj substanci meri u funkciji temperature, dok su uzorak i referentna supstanca podvrgnuti kontrolisanom temperaturnom režimu.

DSC metoda ima dugogodišnju i zapaženu primenu u oblasti karakterizacije adheziva, omogućujući jednostavno i brzo određivanje kinetike hemijskih reakcija umrežavanja. Uobičajeno se DSC merenja obavljaju u dinamičkom (neizotermalnom) režimu, pri konstantnoj brzini zagrevanja (β). Dobijeni termogrami predstavljaju promenu protoka toplote u zavisnosti od temperature postignute u datom vremenu ispitivanja. Reakcija očvršćavanja adheziva ispoljava se u vidu egzotermne krive na termogramu, gde se predpostavlja da tačka maksimuma krive predstavlja ujedno i temperaturu pri kojoj brzina reakcije očvršćavanja ima svoj maksimum. Samim tim, temperatura maksimuma reakcije (T_p) predstavlja jednu od osnovnih karakteristika očvršćavanja adheziva. Područje ispod egzotermne krive predstavlja ukupnu oslobođenu toplotu tokom reakcije očvršćavanja, odnosno entalpiju reakcije (ΔH). Navedeni parametri predstavljaju podatke koji su lako dostupni putem softverske aplikacije DSC instrumenta. Pored toga, razvijen je niz metoda sa ciljem određivanja energije aktivacije (E_a) date reakcija umrežavanja. Ovaj podatak pruža informaciju o minimalnoj potrebnoj energiji za otpočinjanje reakcije, odnosno o osetljivosti datog procesa očvršćavanja prema promeni temperature [53-57]. Određivanje termodinamičkih vrednosti i kinetičkih parametara reakcije umrežavanja UF adheziva veoma je važno za karakterizaciju samog adheziva i optimizaciju procesa njegovog očvršćavanja. Na primer, u uslovima industrijske proizvodnje ploča na bazi drveta, ovi podaci mogu da ukažu na potrebne vrednosti vremena i temperature vrelog presovanja u cilju postizanja potpunog očvršćavanja adheziva ili na potreban nivo povećanja temperature kako bi se ciklus presovanja sveo na neko kraće vreme.

3.6.2.1. Određivanja parametara reakcije umrežavanja pomoću DSC metode

Opštu osobinu svih termoreaktivnih adhezivnih sistema predstavlja oslobađanje toplote tokom procesa očvršćavanja, čime reakcija očvršćavanja ima egzotermni karakter. Pretpostavka na kojoj se zasniva primena DSC metode jeste ta da je uzmereni protok toplote (dH/dt) proporcionalna brzini reakcije očvršćavanja ($d\alpha/dt$):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H}, \quad (3.14)$$

gde je ΔH - egzotermna toplota reakcije, izražena kao odnos toplotne energije prema molu reagovanih grupa [kJ/mol]. Toplota reakcije ili entalpija reakcije može da se izrazi sledećim obrascem:

$$\Delta H = \int \frac{dH}{dt} \cdot dt \quad [\text{J/g}], \quad (3.15)$$

U matematičkom smislu, kinetika očvršćavanja predstavlja odnose između vremena, temperature i konverzije. Tradicionalan pristup određivanju kinetike očvršćavanja predstavlja princip izotermalne kinetičke analize, koji uključuje hemijske modele n-tog reda i autokatalitičke hemijske modele. U ovom postupku merenja se obavljaju pri različitim konstantnim temperaturama, a dobijeni podaci merenja koriste se za izračunavanje energije aktivacije, na osnovu Arrhenius-ove jednačine:

$$k = A \left(\frac{-E}{R \cdot T} \right) \quad (3.16)$$

gde je k odgovarajuća konstanta reakcije, A je pred-eksponencijalni faktor, R je konstanta idealnog gasa ($8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) i T je apsolutna temperatura (K).

Jedan od široko prihvaćenih pristupa u karakterizaciji adheziva zasnovan je na dinamičkom principu merenja, odnosno na određivanju kinetike očvršćavanja pri različitim brzinama zagrevanja. Ovim postupkom moguće je odrediti energiju aktivacije

(E_a) na osnovu konverzije, međutim, u većem broju slučajeva E_a se određuje putem pomeranja temperaturnih egzotermnih maksimuma pri različitim brzinama zagrevanja [26].

3.6.2.2. Izokonverzioni modeli kinetike očvršćavanja

Pri velikim brzinama umrežavanja adheziva, primena izotermalne DSC tehnike nije uvek pogodna za određivanje kinetičkih parametara [58]. Pored toga, korišćenje opštih metoda za izračunavanje jedinstvene energije aktivacije ne pruža potpune informacije o karakteristikama relevantnog procesa umrežavanja [59]. Shodno tome, danas je razvijeno nekoliko metoda u cilju dobijanja kinetičkih podataka reakcije umrežavanja uz primenu isključivo DSC merenja u dinamičkom režimu. Kao pogodne metode za karakterizaciju reakcije umrežavanja termoreaktivnih smola i adhezivnih sistema pokazale su se izokonverzione metode Ozawa-Flynn-Wall (OFW) i Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [59-62]. Stepen reakcije umrežavanja adheziva ($\alpha(T)$) može se izračunati iz rezultata DSC merenja kao proporcionalna vrednost entalpijama egzotermnih događaja u datom temperaturnom opsegu, a na osnovu sledećeg obrasca (3.17):

$$\alpha(T) = \frac{\int_{T_0}^T (dH/dT)dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH/dT)dT} \quad (3.17)$$

gde je dH/dT entalpija reakcije pri infinitezimalnoj promeni temperature ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$), T_0 je početna temperatura umrežavanja (K), T_∞ je krajnja temperatura umrežavanja (K) i T je temperatura u proizvoljnom vremenu.

Navedene izokonverzione metode (OFW i KAS) zasnovane su na DSC analizi u dinamičkom režimu. Jednačine brzine reakcije primenjene za izučavanje kinetike umrežavanja adheziva mogu biti opšte izražene kao:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot e^{-Ea/RT} f(\alpha) \quad (3.18)$$

gde je k_0 pre-eksponencijalni faktor (s^{-1}), Ea je energija aktivacije ($Jmol^{-1}$), R je konstanta idealnog gasa ($8.314 Jmol^{-1}K^{-1}$), t je vreme reakcije (s), T je temperatura reakcije (K) i α je stepen reakcije umrežavanja. Uvođenjem brzine zagrevanja $\beta = dT/dt$ ($K s^{-1}$) u jednačinu (3.18) dobija se:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k_0 \cdot e^{-Ea/RT} f(\alpha) \quad (3.19)$$

Na ovaj način, integralni oblik jednačine brzine reakcije može biti izražen kao:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} dt \quad (3.20)$$

OFW izokonverzionna metoda koja se primenjuje za izračunavanje kinetičkih parametara adheziva na osnovu dinamičkih DSC skenova, zasnovana je na sledećem obrascu:

$$\log \beta = A' - 0.4567 \cdot \frac{Ea}{R \cdot T} \quad (3.21)$$

gde se A' može izraziti kao:

$$A' = \log \left[\frac{k_0 \cdot Ea}{R \cdot g(\alpha)} \right] - 2.315 \quad (3.22)$$

Izokonverzioni princip OFW metode zasnovan je na pretpostavci da se brzina reakcije pri datom stepenu konverzije nalazi isključivo u funkciji temperature. Prema tome, za različite brzine zagrevanja, pri konstantnom stepenu konverzije ($\alpha(T)$), dobija se linearna zavisnost između vrednosti $\log \beta$ i $1/T$, dok se energija aktivacije (Ea) izračunava iz nagiba prave linije.

Veoma sličan izokonverzionom principu OFW metode jeste KAS model, koji je predstavljen obrascem (3.23). U ovom slučaju funkcije stepena konverzije ($f(\alpha)$ or $g(\alpha)$) nisu neophodne.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{R \cdot A}{Ea \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3.23)$$

Ukoliko je pretpostavka Kissinger-a ispravna, zavisnost $\ln(\beta/T^2)$ prema $1/T$ (obrazac 3.23), treba da bude linearna, pri čemu se E_a dobija iz nagiba prave linije ($-E_a/R$).

3.6.2.3. Ispitivanje očvršćavanja UF adhezivnih smeša DSC metodom

Metoda diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (differential scanning calorimetry - DSC) primenjena je za praćenje reakcije očvršćavanja UF adheziva, kao i smeša UF adheziva sa drvnim brašnom i drvnim ekstraktivima. UF adheziv je za potrebe ovog ispitivanja razblažen na koncentraciju od 50%. Kao katalizator korišćen je amonijum-hlorid (NH_4Cl), koji je dodavan adhezivu i smeši adheziva i drvene sirovine u masenom odnosu od 0,2 % suve supstance katalizatora prema suvoj supstanci adheziva. U cilju ispitivanja uticaja katalizatora na očvršćavanje UF adheziva dodatak amonijum hlorida iznosio je 0,2; 0,6; 1,0; 1,5 i 2,0 %.

Uzorci namenjeni za evaluaciju uticaja drvene vrste na očvršćavanje UF adheziva dobijeni su umešavanjem drvnog brašna ili drvnog ekstrakta u adheziv i to 24 h pre samog ispitivanja, tokom kog vremena su čuvani u frižideru na temperaturi od 5 °C. Odnos komponenti u smeši zasnovan je na masenom učešću apsolutno suvog drvnog brašna ili suve supstance ekstrakta prema suvoj supstanci UF adheziva. Po tom osnovu, dodatak drvnog brašna iznosio je 10 %, dok je dodatak ekstrakta iznosio 1 % prema suvoj supstanci adheziva.

Sva snimanja su obavljena u dinamičkom režimu u temperaturnom opsegu od 40°C do 200°C na uređaju DSC Q20 (TA Instruments, USA) prikazanom na slici 3.5. U cilju izračunavanja kinetičkih parametara reakcije očvršćavanja, snimanja su obavljena

korišćenjem četiri brzine zagrevanja i to: 5, 10, 15 i 20 °C/min. Male količine uzoraka (približno 4 do 5 g) stavljane su u aluminijumske posudice (panove) sa poklopcem. Masa praznih panova i panova sa uzorkom merena je na analitičkoj vagi sa tačnošću od 0,1 mg, nakon čega je pan hermetički zatvaran na odgovarajućoj presi. Ukupno je obavljeno 252 analize, odnosno 3 ponavljanja za svaku varijantu parametara ispitivanja.

Pre svakog ciklusa snimanja, grejna tela su uravnotežena na temperaturu od 40 °C. Kao gas za kontrolu temperature korišćen je azot. DSC krive su praćene u realnom vremenu, pokazujući vrednost primljene ili emitovane toplote u funkciji temperature. Upravljački softver je podešen tako da pokazuje egzotermne pikove u gornjem pravcu. Područje ispod egzotermne krive, koje predstavlja entalpiju reakcije, kao i temperatura pika, računati su uz pomoć pratećeg softvera *TA Universal Analysis*.

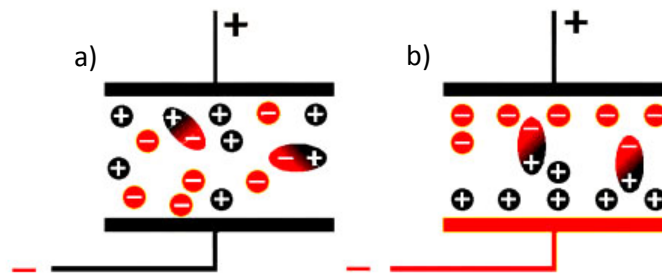


Slika 3.5. Diferencijalni skenirajući kalorimetar, DSC Q20 TA Instruments

3.6.3. Dielektrična analiza (DEA)

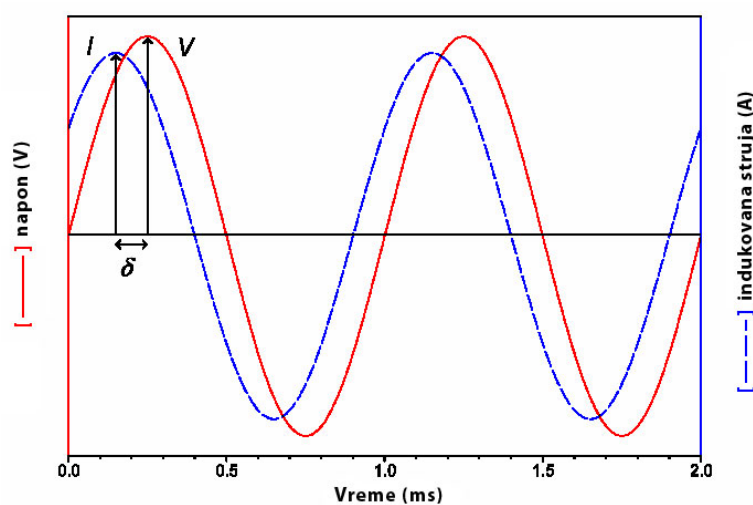
Metoda dielektrične analize (DEA) zasniva se na merenju dielektričkih svojstava materijala u odnosu na frekventni opseg ili vreme. Merenja dielektričnih parametara poput provodljivosti (G_c) i kapacitivnosti (C), mogu biti obavljena u izotermalnom režimu ili pri kontrolisanoj promeni temperature ispitivanja. Osnovu za dielektričnu analizu pružaju pojave tranzicione pokretljivosti jona i promene u rotacionoj

pokretljivosti dipola u materijalu podvrgnutom dejstvu oscilatornog električnog polja. Pri tome, dipoli teže da se orijentišu u smeru električnog polja, dok se joni pomeraju ka suprotno naelektrisanim elektrodama (Slika 3.6). Razlog visoke osetljivosti dielektričnog očitavanja nalazi se u činjenici da svojstva materijala na makroskopskom nivou oslikavaju promene odnosa sile i pomeraja na molekularnom nivou. Samim tim, DEA metoda omogućuje praćenje i određivanje niza karakterističnih parametara reakcije očvršćavanja adheziva, poput početka reakcije, viskoziteta, stepena očvršćavanja (α), temperature ostakljivanja (T_g) i završetka reakcije [69].



Slika 3.6. Uticaj električnog polja na pokretljivost jona i orijentacija dipola a) bez naelektrisanja i b) u električnom polju

Kada se uzorak materijala postavi unutar oscilatornog, sinusoidnog električnog polja, primenjeni napon dovodi do polarizacije jona i dipola u uzorku, kao i do stvaranja strujnog toka sa faznim pomakom (δ) u odnosu na električno polje (Slika 3.7).



Slika 3.7. Odnos između napona i struje u kondenzatoru

Osnovni električni parametri, konduktivnost i kapacitivnost, određuju se merenjem napona, jačine struje i faznog pomaka. Ove vrednosti koriste se za izračunavanje admitanse (Y) ili impedanse uzorka (Z) [70].

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{V} \text{ [S]}, \quad (3.24)$$

gde je Y admitansa vektorska veličina, karakterisana intenzitetom $|Y|$ i smerom δ ; Z je impedansa (Ω); I je jačina struje (A) i V je napon (V).

Kapacitivnost (C) i provodljivost (G_c) izračunavaju se putem sledećih obrazaca (3.25 i 3.26):

$$C = \frac{|Y| \cdot (\sin \delta)}{\omega}, \quad (3.25)$$

$$G_c = |Y| \cdot (\cos \delta), \quad (3.26)$$

Često se rezultati dielektričnih merenja, karakterisani ekvivalentnom kapacitivnosti (C) i provodljivosti (G_c) ispitivanog materijala, iskazuju veličinama relativne provodljivosti (ε') i dielektričnog faktora gubitka (ε'') (obrazci 3.27 i 3.28):

$$\varepsilon' = \frac{C}{\varepsilon_o \cdot (A/D)} \quad (3.27)$$

$$\varepsilon'' = \frac{G_c}{\omega \cdot \varepsilon_o \cdot (A/D)} \quad (3.28)$$

gde je $\omega = 2\pi f$ je ugaona ferkvencija, f je izmerena ferkvencija (Hz); ε_o je provodljivost u vakuumu ($8,86 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$); A je površine elektroda kod paralelnih pločastih kondenzatora (m^2) i D je udaljenosti elektroda (m). Odnos A/D predstavlja geometrijski parametar koji je svojstven datom senzoru, a određuje se merenjem bez prisustva uzorka

[70]. Vrednosti ε' i ε'' zajedno čine kompleksnu provodljivost $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$, gde je i imaginarni broj. Odnos $\varepsilon''/\varepsilon'$ predstavlja količnik utrošene i sačuvane energije po jednom ciklusu i poznat je kao tangens gubitka ili faktor rasipanja ($\tan\delta$).

U slučaju kada se koristi senzor čija je geometrija nepromenljiva tokom svih uslova merenja, mogući su sledeći proračuni:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C(\omega)\text{materijal}}{C_o} \quad (3.29)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{G_c(\omega)\text{materijal}}{\omega \cdot C_o} \quad (3.30)$$

gde je C_o je geometrijska kapacitivnost senzora.

Dobijene vrednosti mogu da se upotrebe za određivanje stepena očvršćavanja (α) u funkciji vremena očvršćavanja (t), što se može prikazati sledećim obrascem:

$$\alpha(t) = \frac{\varepsilon''_{\max} - \varepsilon''_t}{\varepsilon''_{\max} - \varepsilon''_{\min}}, \quad (3.31)$$

gde je ε''_{\max} maksimalni dielektrični faktor gubitka; ε''_t dielektrični faktor gubitka u toku očvršćavanja i ε''_{\min} minimalni dielektrični faktor gubitka.

Procena dielektričnog faktora gubitka zahteva podatke o kapacitivnosti (C), kao i veličinu tangensa gubitka ($\tan\delta$) i geometrijske karakteristike senzora. Pri konstantnoj frekvenciji (ω) i konstantnoj geometrijskoj kapacitivnosti (C_o), određivanje stepena očvršćavanja može se uprostiti prema sledećem obrascu:

$$\alpha(t) = \frac{G_{\max} - G_t}{G_{\max} - G_{\min}}, \quad (3.32)$$

gde je G_{max} maksimalna provodljivost, G_t je provodljivost posmatranom vremenu očvršćavanja i G_{min} minimalna provodljivost.

Ovo proističe iz odnosa između dielektričkog faktora gubitka, provodljivosti i kapacitivnosti:

$$\varepsilon'' = \frac{G}{\omega \cdot C_o}, \quad (3.33)$$

3.6.3.1. Ispitivanje očvršćavanja UF adhezivnih smeša metodom dielektrične analize

Praćenje očvršćavanja adheziva u sljubnici presovanih uzoraka furnirskih daščica (bukve, jele i topole) obavljeno je metodom dielektrične analize (DEA).



Slika 3.8. Oprema za ispitivanje očvršćavanja adheziva DEA metodom i IDEX senzor

Dielektrična svojstva su ispitivana pomoću IDEX senzora (model 066S, proizvođača Micro Instruments) povezanog sa LCR metrom Agilent 4285 Precision (slika 3.8), kojim je praćena promena dielektričnih parametara kao što su: kapacitivnost (C); tangens gubitka ($\tan\delta$ ili D); induktivnost (L) i provodljivost (G). Temperatura na liniji lepljenja (u sljubnici), merena je pomoću termopara tipa J. Predhodno navedeni podaci beleženi su softverskim programom Agilent Vee Pro i obrađivani u programu Exel.

DEA merenja su obavljena u toku presovanja laboratorijskih uzoraka dvoslojnih furnirskih ploča. Format uzoraka furnira iznosio je 120x120 mm, a debljina 1,7 mm. UF adheziv je nanošen na jedan furnir (jednostrano), pri čemu je specifična količina nanosa iznosila 200 g/m² za sva DEA merenja. Uzorci su presovani u laboratorijskoj vreloj presi pri specifičnom pritisku od 1,0 MPa i pri temperaturama vrelih ploča prese od 120, 140 i 160 °C. Pre svakog merenja, odnosno pre ciklusa presovanja, u sljubnicu je postavljan IDEX senzor za praćenje dielektričnih promena u adhezivu na liniji lepljenja. Uporedo je praćena promena temperature putem termopara takođe postavljenog u sljubnici. Ukupno je obavljeno 54 ispitivanja, odnosno 6 ponavljanja po jednoj varijanti parametara.

3.6.4. Reološka analiza

Dinamičko mehanička analiza (DMA) predstavlja danas jednu od najpopularnijih metoda ispitivanja mehaničkih svojstava čvrstih i tečnih viskoelastičnih materijala. Merenja obavljena na tečnim materijalima nazivaju se još i *reološka merenja*. Kod većine komercijalnih DMA instrumenata i reometara, kontrolisani parametar čini otklon, dok merenu vrednost predstavlja rezultujuće opterećenje [26]. DMA predstavlja veoma osetljivu instrumentalnu metodu detekcije molekularnih pomeranja u uzorku, te je veoma pogodna za određivanje temperatura želiranja, ostakljivanja i drugih tranzicionih promena u makromolekulima, kao i za praćenje promena mehaničkih svojstava materijala uzrokovanih hemijskim reakcijama [70].

Kao što je pomenuto, kod DMA merenja uzorak je podvrgnut oscilirajućem dejstvu napona, čija promena uglavnom ima sinusoidni oblik:

$$\sigma(t) = \sigma_{\max} \cdot \sin(\omega t) , \quad (3.34)$$

gde je σ_{\max} maksimalni napon (N) i ω je ugaona frekvencija (rad·s⁻¹). Pri tome je $\omega = 2\pi f$, gde je f frekvencija (Hz).

Primenjeni napon rezultuje u odgovarajućoj deformaciji uzorka, odnosno otklonu (ε), koji se meri u odnosu na karakter primenjenog napona (pritisak, istežanje, savijanje, smicanje i dr.). Kod *elastičnih materijala* otklon je proporcionalan primenjenom naponu, te za njih važi Hukov zakon:

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} [\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}], \quad (3.35)$$

Modul elastičnosti ili Jungov modul (E) određuje se pri režimima ispitivanja na zatežanje ili savijanje. U slučaju ispitivanja tečnih materijala, uzorci su uglavnom podvrgnuti naponu na smicanje, pri čemu se određuje modul smicanja (G). Ovaj modul stoji u odnosu na modul elastičnosti prema sledećem obrascu:

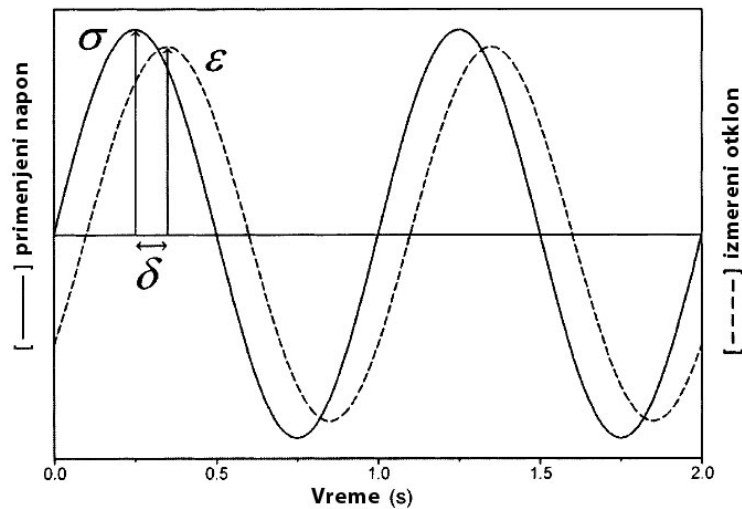
$$G = \frac{E}{2 + 2\nu} [\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}], \quad (3.36)$$

gde je ν Poissonov koeficijent materijala. Kod većine materijala Poissonov koeficijent iznosi između 0 i 0,5 i predstavlja meru neuređenosti koja se javlja tokom ispitivanja (na primer, promena širine tokom promene dužine uzorka).

Za *viskozne materijale* važi Njutnov zakon. Uzorak tada poseduje odgovarajuću otpornost prema deformaciji, odnosno viskozitet (η), koji je proporcionalan stepenu promene napona:

$$\eta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon/dt} [\text{Pa}\cdot\text{s}], \quad (3.37)$$

DMA metoda primenjuje se u ispitivanjima visko-elastičnih materijala, odnosno kod materijala koje karakteriše odgovarajuća kombinacija elastičnih i viskoznih svojstava. Primena oscilirajućeg napona tokom DMA merenja usloviće oscilirajući karakter otklona. Međutim, kako materijal nije potpuno elastičan, rezultujući otklon kasniće za primenjenim naponom, što je karakterisano veličinom fazne razlike, odnosno *faznim uglom* (δ) (slika 3.9).



Slika 3.9. Odnos između napona i otklona tokom DMA merenja

Odnos između maksimalne vrednosti napona i odgovarajuće maksimalne vrednosti otklona daje kompleksan modul elastičnosti (E^*), koji se sastoji od fazne (realne) komponente (*modul sačuvane energije* - E') i od imaginarne komponente (*modul izgubljene energije* - E''). Modul sačuvane energije ili *skladišni modul* E' predstavlja sposobnost materijala da prikupljenu potencijalnu energiju oslobodi u trenutku nastanka deformacije. Pošto se nalazi u fazi sa primenjenim naponom, E' predstavlja elastičnu komponentu ponašanja materijala. Modul izgubljene energije ili *modul gubitka* E'' vezan je za rasipanje energije u vidu toplote prilikom deformacije, a potiče iz uslova kada odnos $d\varepsilon/dt$ ima maksimalnu vrednost, te predstavlja viskoznu prirodu materijala. Kompleksni modul može se predstaviti sledećim obrascem:

$$E^* = E' + iE'' = \sqrt{E'^2 + E''^2}, \quad (3.38)$$

gde je i imaginarna komponenta. Odnos između modula gubitka i skladišnog modula (E''/E') izražava se *faktorom gubitka* ($\tan\delta$), koji predstavlja deofmacionu energiju utrošenu u vidu toplote nakon svakog pojedinačnog ciklusa.

Realna i imaginarna komponenta kompleksnog modula mogu se prikazati i na sledeći način:

$$E' = E^* \cdot \cos \delta \quad \text{i} \quad (3.39)$$

$$E'' = E^* \cdot \sin \delta \quad (3.40)$$

U slučaju primene oscilirajućeg smicajnog opterećenja, modul smicanja može biti prikazan sledećim obrascem:

$$G^* = G' + iG'' \quad , \quad (3.41)$$

gde je G' modul sačuvane energije i G'' je modul izgubljene energije. Takođe, fazni ugao (δ) može biti prikazan sledećim odnosom:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (3.42)$$

Veoma je važno istaći da oscilirajući karakter primenjenog opterećenja u smicajnom režimu ispitivanja, ne utiče na hemijske reakcije očvršćavanja adheziva. Samim tim, reološka DMA merenja predstavljaju veoma pogodan način za praćenje promene viskoziteta adheziva na liniji lepljenja, a u odnosu na temperaturu i vreme ispitivanja.

Kako je u procesu očvršćavanja, prelazak adheziva iz tečne u čvrstu fazu definisan tačkom želiranja (t_{gel}), tako su u okviru reološke analize ustanovljena tri pristupa identifikacije tačke želiranja [77,78]:

1. $\tan \delta = 1$, odnosno identična vrednost modula sačuvane energije (G') i modula izgubljene energije (G''), što je definisano tačkom preseka njihovih kriva na dijagramu;
2. ekstrapolacija recipročne vrednosti nultog smicajnog viskoziteta do nulte vrednosti;
3. određivanje preseka kriva $\tan \delta$ pri različitim frekvencijama oscilacija.

Pri određivanju tačke ostakljivanja (t_{vit}), takođe ne postoji opšte prihvaćen kriterijum. U slučaju očvršćavanja termoreaktivnih smola, ostakljivanje predstavlja postepen proces koji se odigrava u širem temperaturnom opsegu. Kao približni pokazatelji tačke ostakljivanja u ranijim istraživanjima korišćeni su sledeći principi [77]:

1. maksimalna vrednost $\tan\delta$ pri frekvenciji od 1 Hz,
2. maksimalna vrednost G'' pri frekvenciji od 1 Hz i
3. početak i/ili kraj frekventne zavisnosti vrednosti G' .

3.6.4.1. Ispitivanje očvršćavanja UF adhezivnih smeša metodom reološke analize

U ovom delu istraživanja ispitan je uticaj drvnih ekstrakta na viskoelastična svojstva UF adheziva tokom reakcije očvršćavanja. Reološka merenja obavljena su na reometru ARES G2 (TA Instruments, SAD) sa dinamičkom kontrolom naprezanja (prikazan na slici 3.10). Korišćen je metod paralelnih pločica prečnika 25 mm, pri međusobnom odstojanju od 0,3 mm. Sva merenja su obavljena pri niskom nivou naprezanja od oko 1% i pri ugaonoj frekvenciji od 6 rad/s. Takođe, primenjen je sinusoidni karakter naprezanja čime je omogućeno praćenje modula sačuvane energije (G') i modula izgubljene energije (G''), te izračunavanje faktora gubitka $\tan\delta$.

Ispitivanja su obavljena na emulziji UF adheziva koncentracije od 50% bez datatih ekstrakta i na uzorcima smeše UF adheziva i ekstrakta ispitivanih drvnih vrsta dodatih u količini od 1% maseno u odnosu na suhu supstancu adheziva. Jedna serija ispitivanja obavljena je na pomenutim grupama uzoraka sa dodatkom amonijum hlorida (NH_4Cl) kao katalizatora u količini od 0,2% u odnosu na suhu supstancu adheziva, dok je druga serija uzoraka ispitivana bez dodatka katalizatora. Ukupno je ispitano 24 uzoraka, odnosno po 3 ponavljanja za svaku varijantu parametara ispitivanja.

Uzorci za ispitivanje pripremani su na temperaturi od 20 ± 1 °C i pri relativnoj vlažnosti vazduha od $65 \pm 5\%$. Neposredno nakon pripreme uzorci su mikropipetom nanošeni u količini koja je dovoljna da prekrije donju pločicu instrumenta. Posle zatvaranja komore sa pločicama, uzorci su zagrevani do zadate temperature očvršćavanja (80 °C) brzinom

od 30 °C/min. Usvojena je temperatura očvršćavanja od 80 °C, iz razloga što instrument nije u mogućnosti da kompenzuje toplotno širenje uzorka UF adheziva na temperaturama iznad 100 °C.



Slika 3.10. Reometar ARES G2, TA Instruments, SAD

Upravljački program instrumenta podešen je tako da, putem kontrolisanja dejstva upravne sile u fazi merenja, kompenzuje dimenzione promene ispitivanog uzorka izazvane toplotnim širenjem, što omogućuje karakterizaciju očvršćavanja u celokupnom opsegu konverzije.

Merenja visko-elastičnih svojstava očvršćavanja UF adhezivnih sistema u ovom radu obavljena su pri konstantnoj frekvenciji od 1 Hz. Shodno tome, kao parametar za definisanje vremena želiranja (t_{gel}) usvojena je tačka preseka vrednosti G' i G'' , odnosno $\tan\delta = 1$. Za određivanje tačke ostakljivanja (vitifikacije - t_{vit}), usvojeno je vreme pri postizanju maksimalne vrednosti modula izgubljene energije (G''_{max}).

4. REZULTATI ISPITIVANJA I NJIHOVA ANALIZA

4.1. REZULTATI ISPITIVANJA DRVETA

4.1.1. Rezultati ispitivanja opštih svojstava masivnog drveta

U tabeli 4.1. dati su rezultati zapreminske mase drveta bukve jele i topole, pri ravnotežnoj vlažnosti i u apsolutno suvom stanju, kao i rezultati zapreminske poroznosti. U istoj tabeli dati su i rezultati merenja sadržaja vlage za sve tri korišćene drvene vrste. Vrednosti t- i F-testa na nivou značajnosti od $\alpha = 0,5$ ukazuju na ujednačenost vlažnosti između uzoraka ispitivanih drvnih vrsta.

Tabela 4.1. Zapreminska masa klimatizovanog drveta (ρ_{rv}), zapreminska masa u apsolutno suvom stanju (ρ_o), zapreminska poroznost drvene supstance (P_z) i vlažnosti drveta nakon klimatizacije (W_k) ispitivanih drvnih vrsta

Statistički parametar	Bukva				Jela				Topola			
	ρ_{rv} g/cm ³	ρ_o g/cm ³	P_z %	W_k %	ρ_{rv} g/cm ³	ρ_o g/cm ³	P_z %	W_k %	ρ_{rv} g/cm ³	ρ_o g/cm ³	P_z %	W_k %
Aritmetička sredina	0,66	0,63	58	9,32	0,45	0,43	72	9,19	0,34	0,33	78	9,11
Stand. devijacija	0,08	0,07	0,04	0,59	0,06	0,06	0,04	0,35	0,03	0,01	0,01	1,19
Varijansa	6,2· 10 ⁻³	4,3· 10 ⁻³	1,9· 10 ⁻³	0,35	4· 10 ⁻³	3,2· 10 ⁻³	1,4· 10 ⁻³	0,12	1· 10 ⁻³	0,2· 10 ⁻³	0,1· 10 ⁻³	1,41

Kao što je i očekivano, uzorak drveta bukve ima najveću zapreminsku masu, a samim tim i najmanju poroznost. Sa druge strane uzorak drveta topole ima najmanju gustinu i ispunjenost, a najveću poroznost. Ove razlike u gustini i poroznosti drvene supstance mogu uticati na svojstva sorpcije drvene komponente u prisustvu adheziva.

4.1.2. Rezultati određivanja sadržaja vlage furnira

Ispitivanje sadržaja vlage uzoraka furnira ispitivanih drvnih vrsta obavljeno je prema postupku opsianom u tački 3.4.2.1, a rezultati ispitivanja dati su u tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Vlažnost uzoraka furnira nakon klimatizacije (W_k)

Statistički parametar	W_k (%)		
	Bukva	Jela	Topola
Aritmetička sredina	8,46	8,28	8,23
Standardna devijacija	0,24	0,29	0,45
Varijansa	0,058	0,087	0,201

Analiza rezultata primenom t- i F-testa na nivou značajnosti od $\alpha = 0,5$ % nije ukazala na značajne razlike vlažnosti furnira između uzoraka sve tri drvene vrste, što ukazuje da ovi parametri neće uticati na rezultate očvršćavanja adheziva.

4.1.3. Rezultati određivanja sadržaja vlage i koeficijenta suvoće drvnog brašna

Rezultati određivanja sadržaja vlage i koeficijenta suvoće korišćenih frakcija drvnog brašna bukve, jele i topole dati su u tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Vlažnost (W_a) i koeficijent suvoće (K_s) drvnog brašna ispitivanih drvnih vrsta.

Statistički parametar	Bukva		Jela		Topola		
	W_a	K_s	W_a	K_s	W_a	K_s	
	%		%		%		
Frakcija 0,5-1,0 mm	Aritmetička sredina	7,28	0,932	7,17	0,930	6,17	0,942
	St. devijacija	0,0760		0,0873		0,1029	
	Varijansa	0,00578		0,00762		0,01061	
Frakcija < 0,15mm	Aritmetička sredina	8,31	0,923	7,80	0,928	6,61	0,938
	St. devijacija	0,0591		0,0690		0,0400	
	Varijansa	0,00349		0,00476		0,00160	

Iz tabele se može uočiti da sitnija frakcija (< 0,15 mm) sve tri drvene vrste ima veću vlažnost, što je i očekivano usled veće kontaktne površine čestica pa samim tim i većeg upijanja vlage. Za frakciju drvnog brašna topole od 0,5-1,0 mm, sadržaj vlage bio je za približno 18% i 16% manji u odnosu na istu frakciju bukve i jele, respektivno. Sadržaj

vlage topolovog drvnog brašna, frakcije ispod 0,15 mm, bio je manji za 26% i 18% u odnosu na istu frakciju bukve i jele, respektivno. Niži sadržaj vlage drvnog brašna topole u odnosu na bukvu i jelu verovatno je posledica njegove manje gustine, odnosno manjeg sadržaja drvene supstance po jedinici zapremine, koja ima sposobnost upijanja vlage.

4.1.4. Rezultati određivanja sadržaja ekstraktivnih materija rastvornih u vreloj vodi

Rezultati određivanja sadržaja ekstraktiva bukve, jele i topole, rastvornih u vreloj vodi, dati su u tabeli 4.4.

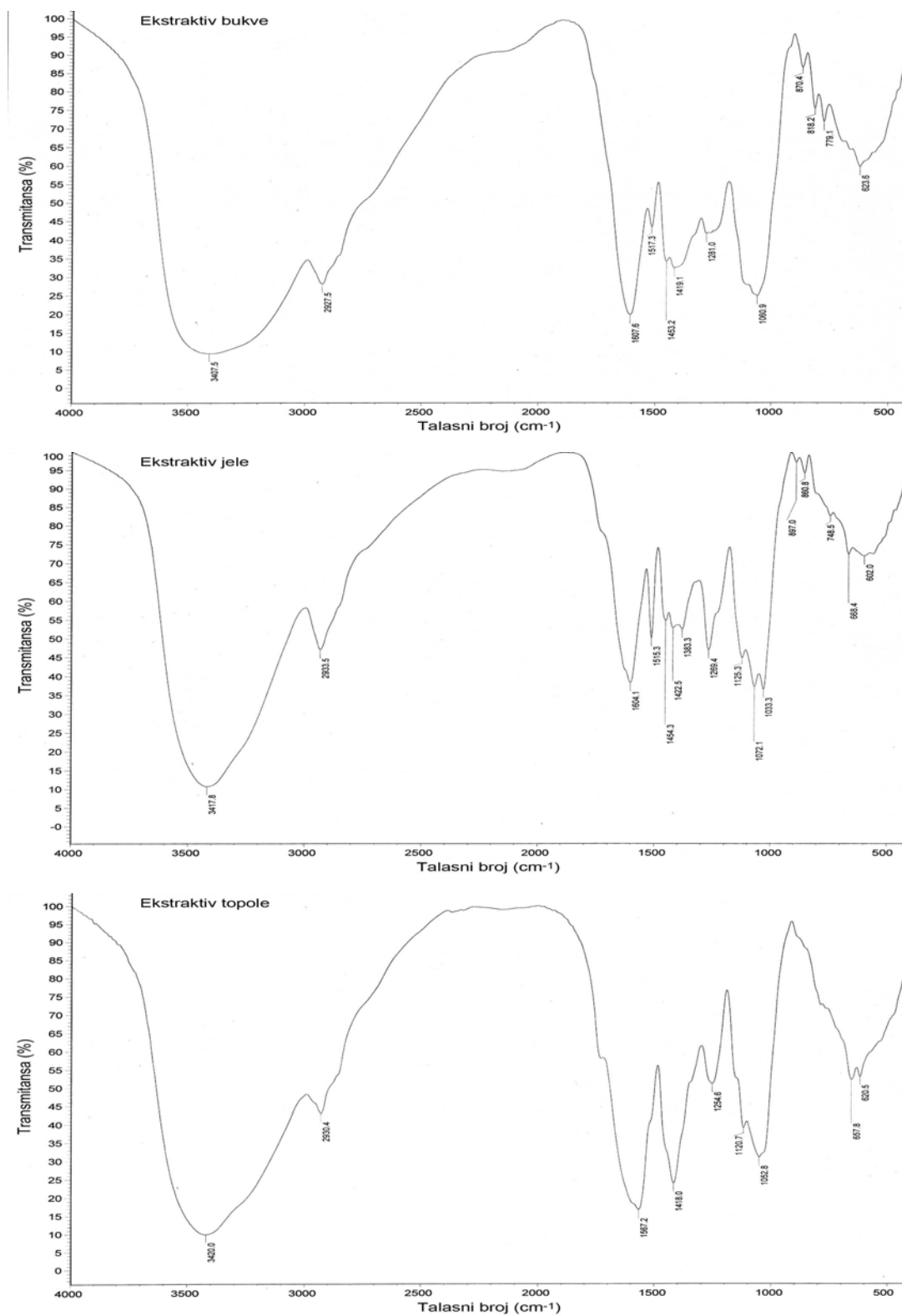
Tabela 4.4. Sadržaj ekstraktivnih materija rastvornih u vodi

Drvena vrsta	Bukva	Jela	Topola
Sadržaj ekstraktiva (%)	3,56	2,79	2,38
Standardna devijacija	0,055	0,129	0,090
Varijansa	0,0030	0,0165	0,0080

U odnosu na sve tri ispitivane drvene vrste može se uočiti da najniži sadržaj ekstraktiva od 2,38%, ima drvo topole. Dobijena vrednost odgovara literaturnim podacima za ispitivani klon topole (*Populus x Euroamericana* cl. I-214) od 2,28% [119]. Takođe, sadržaj ekstraktiva jele od 2,79 % u skladu je sa dobijenom vrednošću od 2,23% koju navode raniji istraživači [119]. Vrednosti sadržaja ekstraktiva drveta bukve nalaze se u opsegu vrednosti prethodnih istraživanja za ovu domaću vrstu od 0.27 % [119] do 6,34% [120]. U cilju što adekvatnijeg sagledavanja kvalitativnog određivanja uticaja ekstraktiva na očvršćavanje UF adheziva, korišćen je njihov dodatak u količini od 1% u odnosu na suhu supstancu adheziva u narednim eksperimentima obavljenim metodama diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) i dinamičko-mehaničke analize (DMA).

4.1.5. Rezultati ispitivanja drvnih ekstraktiva metodom IR spektroskopije

FTIR spektri ekstraktiva ispitivanih drvnih vrsta, rastvornih u vreloj vodi, prikazani su na slici 4.1.



Slika 4.1. FT-IR spektri ekstraktiva bukve, jele i topole rastvorenih u vreloj vodi

Karakteristično za sva tri spektra jeste pojava vrlo jake i široke absorpcione trake u području od 3407-3420 cm^{-1} . Ova traka se veoma često pojavljuje kod polimernih alkohola, kada su dugi lanci molekula međusobno povezani relativno jakim vodoničnim vezama [122]. Kod drvnih ekstraktiva, ovo absorpciono područje se uobičajeno pripisuje valencionim vibracijama vodonično vezanih hidroksilnih (OH) grupa, što je karakteristika hidroksilnih ekstraktiva [123]; a može se naći i kod sterola, mono- i diglicerida, kao i kod nekih ko-ekstrahovanih polisaharida [124].

Sledeća absorpciona traka, takođe svojstvena svim spektrima ispitivanih ekstrakata, nalazi se u blizini talasnog broja od 2930 cm^{-1} . Ona se može pripisati C-H valencionim vibracijama metilenskih (CH_2) grupa [122]. Često se u spektrima drvnih ekstraktiva, pomenuta deformacija javlja u vidu dvostruke trake, pri čemu se druga absorpciona traka, slabijeg intenziteta, nalazi u području niže frekvencije, između 2850-2860 cm^{-1} [125,126]. U spektrima ekstrakta ispitivanih drvnih vrsta, u ovom području je uočljiva pojava ramena.

Oblast $\approx 1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Vrlo jake absorpcione trake u području bliskom 1600 cm^{-1} u spektrima ekstraktiva bukve i jele, kao i na frekvenciji od 1567 cm^{-1} u spektru ekstraktiva topole, karakteristične su za C=C valencione vibracije u prstenastoj rešetki aromatičnih jedinjenja, koje se u ovom slučaju pojavljuje na nižim frekvencijama od uobičajenih, usled konjugacije sa karbonilnim grupama ili aromatskim prstenom [122,123]. Srednja i oštra absorpciona traka na 1517 cm^{-1} u spektru ekstraktiva bukve, kao i oštra, ali slaba traka na 1515 cm^{-1} u spektru ekstraktiva jele, mogu se pripisati C-C valencionim vibracijama unutar aromatičnog prstena [127], odnosno ko-ekstrahovanim fenolnim jedinjenjima [124]. Ova traka, koja je karakteristična za aromatska jedinjenja u drvnim ekstraktima izostaje iz spektra ekstrakta topole. Pomenute vibracije uočene u IR spektru ekstrakta bukve ukazuju na prisustvo taninskih materija, koje mogu uticati na puferni karakter drveta bukve. Slično tome, vibracije C=C grupa u ekstraktu topole ukazuju na verovatno prisustvo blago kiselih fenilpropanskih fenola koji zbog svoje hemijske prirode mogu uticati na značajan puferni potencijal ekstrakta topole.

Oblast $\approx 1380 - 1460 \text{ cm}^{-1}$. Traka srednjeg do jakog intenziteta u području bliskom 1420 cm^{-1} pojavljuje se u spektrima ekstraktiva sve tri drvne vrste. Ova frekvencija nalazi se unutar oblasti C-H deformacionih vibracija u strukturi alifatičnih ili aromatičnih aldehida, a takođe se može pripisati zasićenim masnim kiselinama i njihovim estrima kod kojih je metilenska grupa pripojena karbonilnoj grupi [122]. Pored navedene absorpcione trake, u spektrima ekstraktiva bukve i jele pojavljuje se traka u području od $1450-1460 \text{ cm}^{-1}$ koja se može pripisati CH_2 seckajućim *makazastim* vibracijama, kao i CH_3 asimetričnim savojnim deformacijama. U istoj posmatranoj oblasti i isključivo u spektru ekstraktiva jele javlja se i slaba traka na 1383 cm^{-1} koja odgovara CH_3 simetričnim savojnim deformacijama [123]. Ove karakteristične vibracije takođe ukazuju na moguće prisustvo lanaca masnih kiselina i njihovih estara [124].

Oblast $\approx 1030 - 1280 \text{ cm}^{-1}$. Absorpcije u oblasti IR spektra između 1000 i 1300 cm^{-1} najčešće se pripisuju deformacijama jednostruke veze ugljenika i kiseonika (C-O) kod kiselina, alkohola i etara, odnosno kod fenolnih jedinjenja i prostih šećera prisutnim u ekstraktima drveta. Uprkos svom jakom intenzitetu, ove absorpcione trake se često teško raspoznaju zbog toga što se u navedenom području spektra uglavnom javljaju i druge jake absorpcione trake [122]. Široka traka srednjeg intenziteta na 1281 cm^{-1} u spektru ekstraktiva bukve; jaka traka na 1269 cm^{-1} u spektru ekstraktiva jele i traka srednjeg intenziteta na 1255 cm^{-1} u spektru ekstraktiva topole verovatno potiču od interakcije C-O valencionih vibracija i C-OH deformacionih vibracije u ravni, što prevashodno ukazuje na prisustvo masnih kiselina u ekstraktivu [123]. Međutim, moguća su i druga tumačenja. Pomenuta absorpciona traka u spektru ekstrakta jele mogla bi da potiče od C-O valencione vibracije smolnih kiselina beljike [126]. Takođe, absorpciona traka u spektru ekstrakta topole može se pripisati C-O deformacijama u arilnim estrima. Neposredno nakon pomenutog absorpcionog područja, u spektrima ekstraktiva bukve i jele uočljiva je pojava ramena između 1220 i 1230 cm^{-1} , što može da predstavlja slabiju absorpciju koja potvrđuje prisustvo masnih kiselina u rastvoru, ali se može pripisati i različitim estarskim jedinjenjima [122].

Slabe absorpcione trake u vidu ramena koje su registrovane u području od $1120-1125 \text{ cm}^{-1}$ u spektrima ekstraktiva jele i topole ukazuju na C-C istežne deformacije kod

ekstraktiva poput sterola i sterilnih estara. Moguće je i da ova absorpciona traka predstavlja C-O-C valencione vibracije kod polisaharida rastvornih u vodi, kao što je na primer ksilan [124]. Jake absorpcione trake na 1061 i 1072 cm^{-1} u spektrima ekstraktiva bukve i jele verovatno potiču od simetričnog istežanja kod aril alkil etara, dok jake trake na 1033 i 1053 cm^{-1} u spektrima jele i topole ukazuju na C-O istežanja u acetatima primarnih alkohola, odnosno u steroidnim i triterpenskim acetatima. Međutim, mogući uzrok ovog drugog absorpcionog područja jeste i interakcija ugljenika sa kiseonikom u lancu kiselih anhidridnih grupa [123].

Oblast ispod 1000 cm^{-1} . U spektrima ekstraktiva bukve i jele, u području od 749 - 897 cm^{-1} , registrovana je pojava niza slabih i oštih absorpcionih traka koje verovatno potiču od C-H istežnih vibracija van ravni u ekstrahovanim aromatičnim jedinjenjima [122]. Karakteristično za spektre svih ispitivanih ekstraktiva jeste pojava jake i široke trake u području od 602 - 658 cm^{-1} koja se može pripisati $\equiv\text{C-H}$ savojnim deformacijama kod acetilenskih jedinjenja.

4.1.6. Rezultati ispitivanja pH vrednosti i pufernog kapaciteta drvnih vrsta

Nakon jedne serije ekstrakcije u vreloj vodi, kiseli i bazni puferni kapacitet za svaku drvenu vrstu ispitivan je titracijom sa 0,025 N rastvorima H_2SO_4 i NaOH , kao što je opisano u tački 3.4.4.2 (slika 4.2). Srednje vrednosti kiselog i baznog pufernog kapaciteta dobijene su titracijom rastvora tri ponovljene ekstrakcije, za svaku drvenu vrstu. Srednje vrednosti rezultata ispitivanja pH drvnih vrsta bukve, jele i topole, date su u tabeli 4.5.

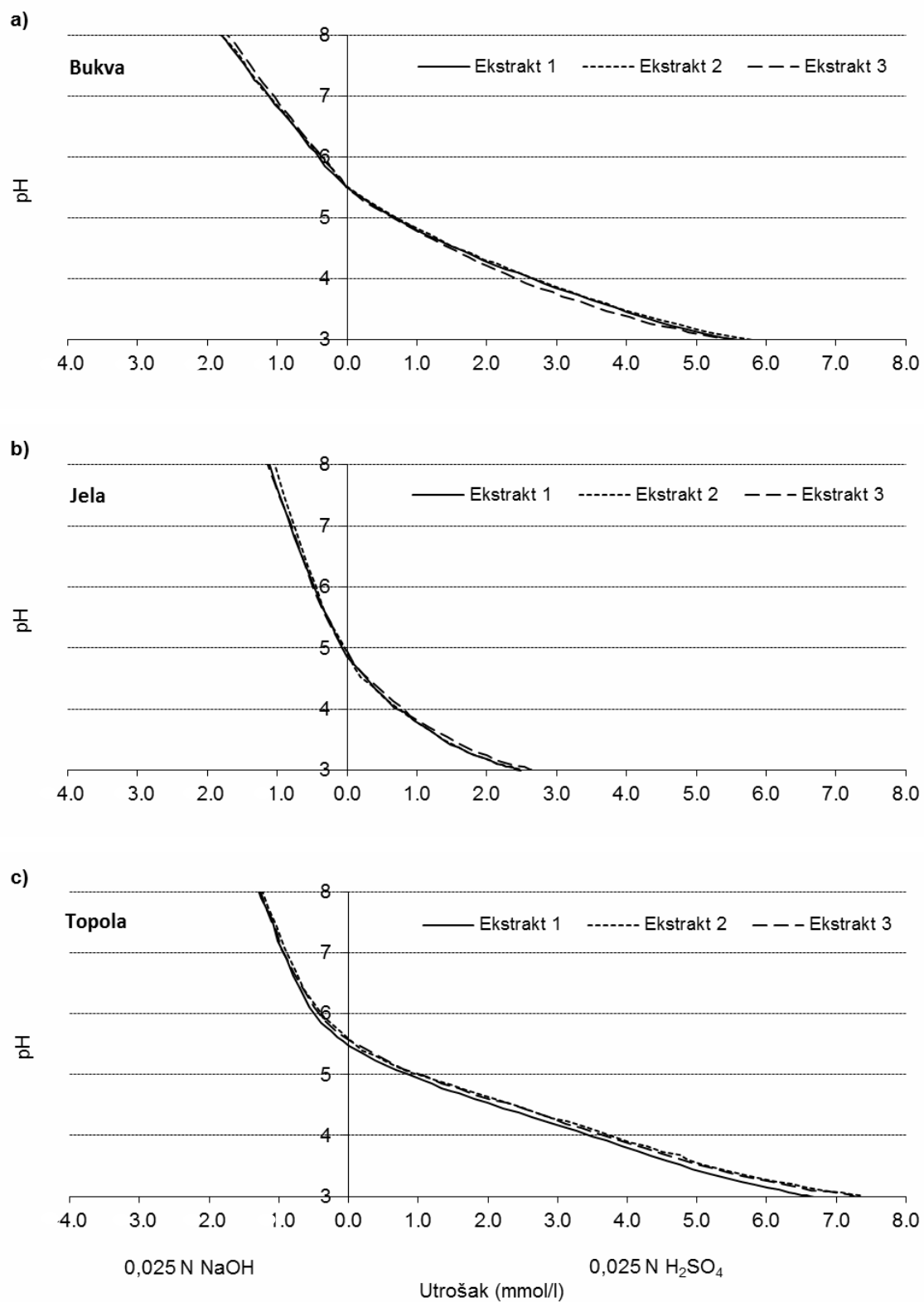
Tabela 4.5. pH vrednosti Bukve, Jele i Topole (ekstrakcija u vreloj vodi)

Drvena vrsta	Bukva	Jela	Topola
pH	5,46	4,88	5,59
Standardna devijacija	0,069	0,068	0,091
Varijansa	0,0047	0,0047	0,0083

Najniža pH vrednost izmerena je za drvo jele, dok je pH drveta bukve neznatno niža od pH vrednosti drveta topole. Primećene razlike pH vrednosti drveta ispitivanih drvnih

vrsta najverovatnije potiču od različitog hemijskog sastava ekstrakta koga u najvećoj meri čine, ugljeni hidrati (monosaharidi, oligosaharidi, polisaharidi), alkaloidi, proteini, hidrolizabilni tanini i neka neorganska jedinjenja. Jedno od objašnjenja za veću kiselost, odnosno nižu pH vrednost ekstrahovanog drveta jele, može se naći i u činjenici da su ksilani četinarske prirode od lišćarskih, jer sadrže veći deo uronskih kiselina [118]. Kiseline kao što su α - i β -D galaktouronska i 4-O-metil-etar- α -D-glukuronska kiselina, mogu se lako ekstrahovati u toploj vodi i time doprineti većoj kiselosti rastvora drvnih ekstrakta. Prema podacima ranijih istraživanja, nađeno je da se pH vrednosti za drvo bukve kreću od 5,4 do 6,2 [106,112,121]; pH jele iznosi između 4,5 i 5,2 [99,101], dok je pH topole oko 5,8 [106]. Imajući u vidu da se rezultati merenja pH mogu značajno razlikovati u odnosu na godišnje doba, mesto uzimanja uzorka iz stabla, pH zemljišta, starosti drveta, kao i drugih faktora, može se zaključiti da su dobijene pH vrednosti u skladu sa literaturnim podacima.

Rezultati FTIR spektroskopske analize rastvora ekstrakta (slika 4.1) pružaju dodatana objašnjenja za izmerene pH vrednosti odgovarajućih drvnih vrsta. Prisustvo absorpcione trake na oko 1515 cm^{-1} u IR spektrima bukve i jele, ukazuju na moguće prisustvo fenolnih jedinjenja. Odsustvo ove absorpcije u posmatranom području talasnog broja kod IR spektra ekstrakta topole, može da predstavlja jedno od objašnjenja za manju kiselost, odnosno veću pH vrednost ove drvene vrste. U području spektra od $1450\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ u ekstraktima sve tri drvene vrste javlja se absorpciona traka koja se može pripisati ko-ekstrahovanim zasićenim masnim kiselinama. Pored toga, absorpciona traka na talasnom broju od 1383 cm^{-1} , isključivo u IR spektru ekstrakta jele, dodatno ukazuje na moguće prisustvo masnih kiselina i njihovih estara, čime se može objasniti najniža izmerena pH vrednost za drvo jele. U području spektra od $1255\text{ - }1281\text{ cm}^{-1}$, javljaju se absorpcione trake koje verovatno potiču od C-O valencionih vibracija i C-OH deformacionih vibracije u ravni, te ukazuju na prisustvo kiselina u svim ekstraktima. Pomenute trake imaju najjači intenzitet u IR spektru ekstrakta jele. Pored toga, u IR spektrima rastvora ekstrakta jele i bukve uočeno je prisustvo ramena u području 1220 i 1230 cm^{-1} , što potvrđuje predhodnu pretpostavku. Samim tim, prisustvo i intenzitet absorpcionih traka na posmatranim talasnim dužinama IR spektara ukazuju na veći kiselinski potencijal pre svega drveta jele, a zatim i bukve u odnosu na drvo topole.



Slika 4.2. Krive titracije rastvora ekstraktiva u vreloj vodi pri određivanju kiselog i baznog pufernog kapaciteta drvnih vrsta: a) bukve, b) jele i c) topole

Budući da UF adhezivni sistemi očvršćavaju u kiseloj sredini, veoma je važno da drvena komponenta u što manjoj meri ometa efekte katalizatora. Samim tim, drvene vrste sa manjim pufernim kapacitetom pogodnije su za proizvodnju ploča na bazi drveta. Puferni kapacitet određuje se titracijom ekstrakta drveta dobijenog kao što je opisano u tački 3.4.4.2.

Rezultati određivanja pufernog kapaciteta ispitivanih drvnih vrsta prikazani su na slici 4.2 i u tabeli 4.6. Izračunate vrednosti ukupnog pufernog kapaciteta (uPK) predstavljaju zbir kiselog i baznog pufernog kapaciteta (kPK + bPK), dok apsolutni kiseli puferni kapacitet (akPK) predstavlja razliku kiselog i baznog pufernog kapaciteta (kPK - bPK).

Tabela 4.6. Kiseli (kPK), bazni (bPK), ukupni (uPK) i apsolutni kiseli (akPK) puferni kapacitet bukve, jele i topole

Drvena vrsta	Statistički pokazatelji	kPK (mmol/l)	bPK (mmol/l)	uPK (mmol/l)	akPK (mmol/l)
Bukva	Srednja vrednost	5,61	1,78	7,38	3,83
	St. devijacija	0,170	0,051	0,205	0,145
	Varijansa	0,0289	0,0026	0,0420	0,0211
Jela	Srednja vrednost	2,64	1,08	3,62	1,46
	St. devijacija	0,087	0,040	0,122	0,060
	Varijansa	0,0076	0,0016	0,0148	0,0036
Topola	Srednja vrednost	7,07	1,26	8,33	5,81
	St. devijacija	0,395	0,040	0,359	0,431
	Varijansa	0,1557	0,0016	0,1285	0,1861

Kiseli puferni kapacitet rastvora ekstrakta dobijen je titracijom sa 0,025 N rastvorom H₂SO₄ do postizanja pH 3, dok je bazni puferni kapacitet predstavljao meru utroška 0,025 N rastvora NaOH tokom titracije do pH 8. Značajno veći intenzitet kiselog pufernog kapaciteta u odnosu na bazni puferni kapacitet, uočava se kod sve tri ispitivane drvene vrste.

Najveći kiseli puferni kapacitet zabeležen je kod drveta topole, koji je za približno 1,7 puta veći nego kod jele, što je u skladu sa njihovim izmerenim pH vrednostima (tabela 4.5). Očekivano je da kiseli puferni kapacitet bukve i topole budu slični jer imaju približne pH vrednosti. Međutim, kiseli puferni kapacitet topole je za 26% veći je nego kod bukve, što može biti posledica različitog hemijskog sastava njihovih ekstrakata, koji verovatno pružaju različiti otpor promeni pH vrednosti.

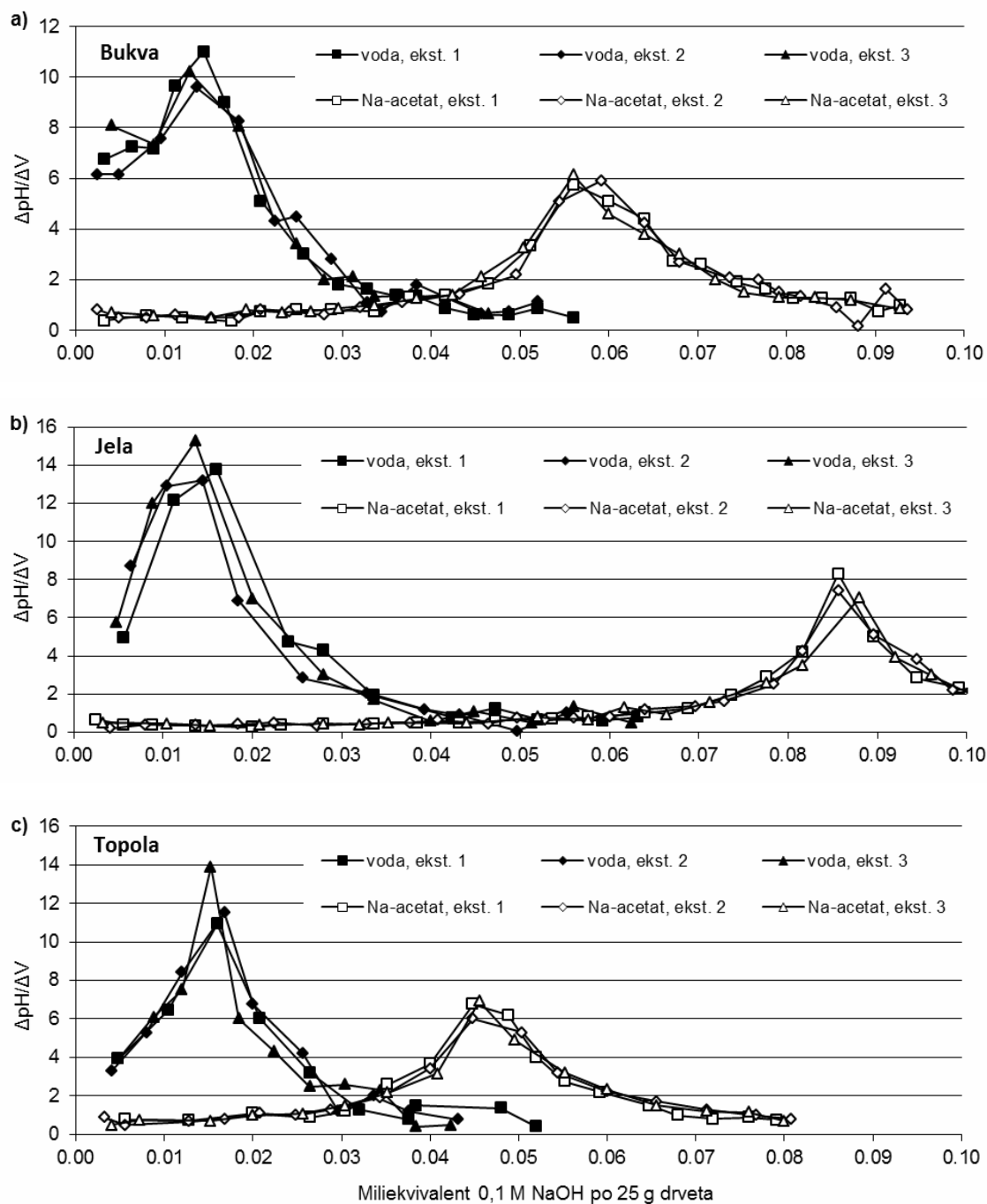
Gao i saradnici (2008) ustanovili su u svojim istraživanjima nešto veće vrednosti kiselog pufernog kapaciteta za vrste drveća sa Severno-američkog područja, koje su za četinarske vrste bile u opsegu između 4,5 - 7,6 mmol/l, dok je utrošak 0,025 N rastvora H₂SO₄ za tvrde lišćarske vrste bio između 11,1 - 16,2 mmol/l [100]. Ove razlike, u odnosu na vrednosti kiselog pufernog kapaciteta ispitivanih domaćih drvnih vrsta, mogu biti posledica uticaja klimatsko-geografskih uslova, starosti drveta i drugih faktora.

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja pufernih kapaciteta drveta, može se očekivati da će drvo topole, sa najvećim pufernim kapacitetom, u najvećoj meri, ometati očvršćavanje UF adheziva. Suprotan efekat očekuje se od drveta jele, koje ima najmanji puferni kapacitet.

4.1.7. Analiza rezultata ispitivanja sadržaja nerastvornih kiselina u drvetu

Važno je istaći da na očvršćavanje adheziva u kontaktu sa drvnim adherentom mogu imati uticaj i nerastvorne kiseline koje se nalaze u tkivu drveta, zbog toga što adheziv očvršćava u kiselim uslovima. Njihov sadržaj se određuje iz razlike sadržaja ukupnih kiselina i slobodnih (rastvornih) kiselina iz drveta. Sadržaj ukupnih kiselina određuje se titracijom ekstrakta drvnog brašna u 0,1 M rastvoru natrijum acetata (CH₃COONa), sa 0,1 M rastvorom NaOH. Sadržaj slobodnih kiselina određuje se titracijom ekstrakta drveta u hladnoj vodi sa 0,1 M rastvorom NaOH. Sadržaj kiselina definisan je ekvivalentnom tačkom (max ΔpH/ΔV), odnosno maksimalnom vrednošću odnosa promene pH i promene utroška rastvora (ΔV) na ordinati krive titracije, pri čemu apscisa predstavlja ekvivalentni utrošak baznog rastvora (mekv/l).

Krive titracije pri određivanju sadržaja slobodnih (rastvornih) i ukupnih kiselina u ispitivanim drvnim vrstama date su na slici 4.3.



Slika 4.3. Krive titracije rastvora ekstraktiva pri određivanju sadržaja kiselina ekstrakovanih u hladnoj vodi i u 0,1 M rastvoru CH_3COONa , za ispitivane drvene vrste
a) bukve, b) jele i c) topole

Rezultati dobijenih srednjih vrednosti sadržaja slobodnih i vezanih kiselina iz tri ponovljene ekstrakcije prikazano je u tabeli 4.7.

Tabela 4.7. Sadržaj kiselina u drvetu bukve, jele i topole

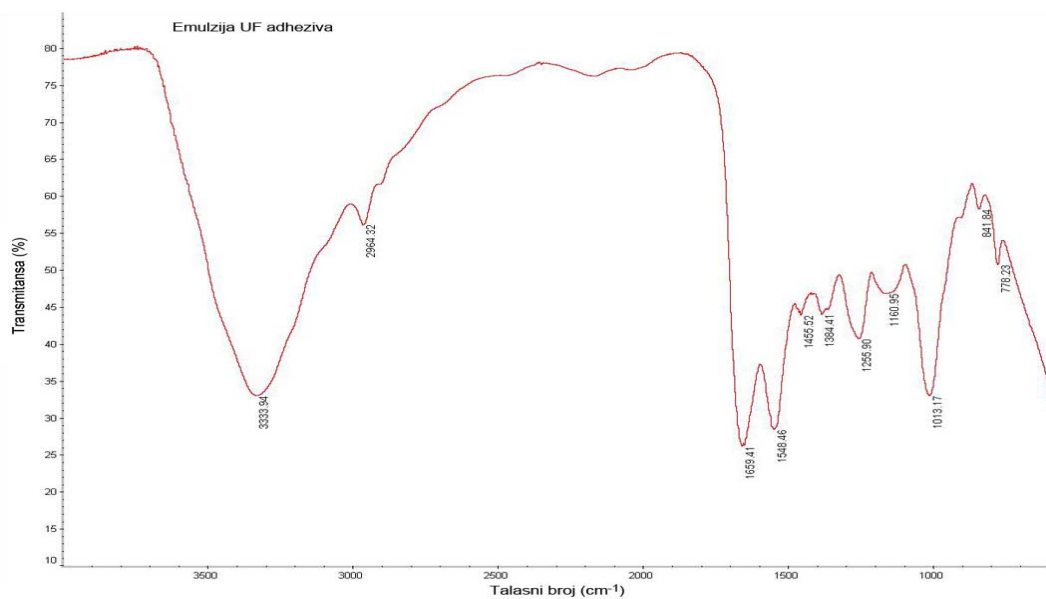
Drvne vrste		Sadržaj slobodnih kiselina	Ukupan sadržaj kiselina	Sadržaj vezanih kiselina
		(mekv NaOH/25g drveta)		
Bukva	Srednja vrednost	0,0137	0,0570	0,0433
	St. devijacija	0,00058	0,00173	0,00153
Jela	Srednja vrednost	0,0147	0,0867	0,0720
	St. devijacija	0,00115	0,00115	0,00200
Topola	Srednja vrednost	0,0160	0,0453	0,0293
	St. devijacija	0,00100	0,00058	0,00153

U odnosu na prisustvo slobodnih (rastvornih) kiselina, utvrđen je značajno veći sadržaj vezanih (nerastvornih) kiselina kod svih drvnih vrsta, sa obzorom da hemiceluloze u svom sastavu imaju vezane kiseline. Iz tabele 4.7 jasno se uočava da se sadržaj vezanih kiselina značajno se razlikuje između datih drvnih vrsta i da je najveći kod drveta jele, čija je vrednost za oko 66% u odnosu na drvo bukve, odnosno 146% u odnosu na topolu. Ove razlike su posledica različite hemijske strukture ispitivanih drvnih vrsta (tabela 3.2). Na osnovu ovih rezultata može se očekivati veći katalitički uticaj jele na reakciju očvršćavanja UF adheziva u kontaktu sa drvnim adherentom.

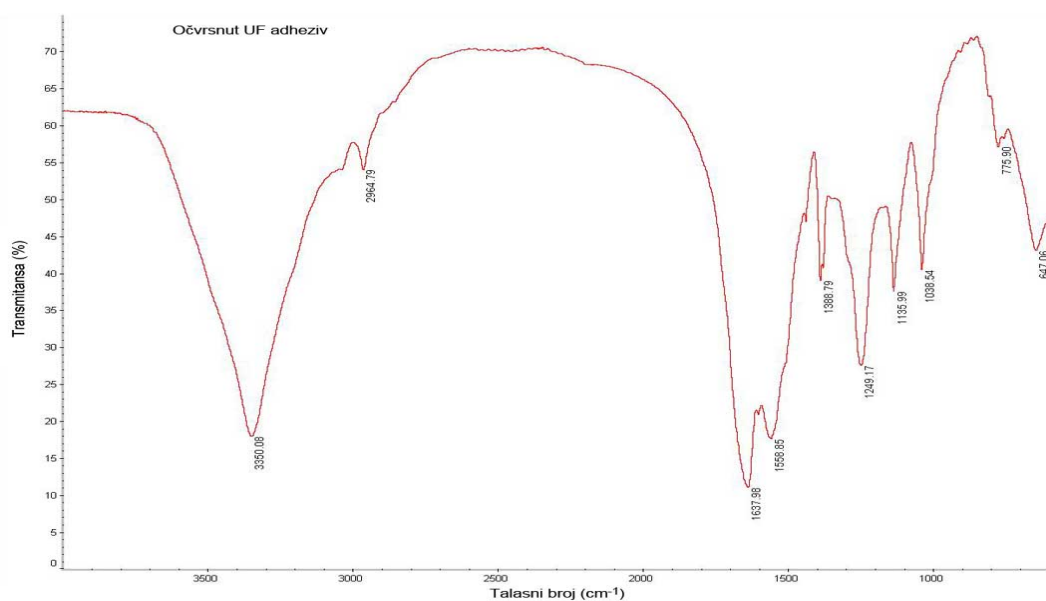
4.2. OČVRŠĆAVANJE UF ADHEZIVA

4.2.1. Analiza hemijske strukture adheziva metodom FTIR spektroskopije

FTIR spektri emulzije i očvrnutog komercijalnog UF adheziva Lendur 730, prikazani su na slikama 4.4 i 4.5.



Slika 4.4. FT-IR spektar emulzije urea-formaldehidnog adheziva



Slika 4.5. FT-IR spektar očvrnutog urea-formaldehidnog adheziva

Pored snimanja FTIR spektara čistog UF adheziva, obavljena su i snimanja očvrsnute smeše adheziva i drvnog brašna, kao i smeše adheziva i drvnih ekstrakta ispitivanih drvnih vrsta. Međutim spektri pomenutih smeša nisu pokazali značajnu razliku u odnosu na spektar očvrsnutog čistog UF adheziva, što se može objasniti niskim dodatkom drvnog brašna od 10 %, odnosno dodatkom ekstrakta od 1 % u odnosu na masu suve supstance adheziva. U ovim uslovima, spektar adheziva preklapao je moguće hemijske uticaje drvnih komponenti. Shodno tome, u ovom poglavlju diskutovani su isključivo spektri čistog UF adheziva, pre i nakon očvršćavanja. Pored toga, dobijeni rezultati su upoređivani sa literaturnim nalazima iz ranijih IR spektroskopskih istraživanja na UF adhezivima.

Oblast 1350-1660 cm⁻¹:

U ovoj oblasti pojavljuju se tri karakteristične trake. Prva od njih predstavlja traku jakog intenziteta koja je u spektru emulzije UF adheziva registrovana na ferkvenciji od 1659 cm⁻¹. Ova traka zadržava približno isti intenzitet i nakon očvršćavanja, ali je pomerena ka nižoj frekvenciji od 1638 cm⁻¹. Ovo se može pripisati jakoj karbonilnoj (C=O) absorpcionoj traci, koja se kod čvrstih amida javlja u oblasti oko 1640 cm⁻¹, dok je kod emulzija pomerena ka višoj ferkvenciji [122]. Identična traka primećena je i u ranijim istraživanjima poliamidnih jedinjenja [33], a takođe i u istraživanju novijih UF adheziva sa nižim molskim odnosom F/U, gde je njena karakteristična absorpcija registrovana na ferkvenciji bliskoj 1650 cm⁻¹ [37]. Usled svoje stabilnosti, ova karbonilna absorpciona traka koristila se često za normalizaciju ostalih absorbansi unutar spektra UF adheziva [34].

Traka na 1548 cm⁻¹ predstavlja naizgled jaku absorpcionu traku u spektru emulzije UF adheziva, dok se kod očvrsnutog adheziva njen intenzitet smanjuje i pomera ka nešto višoj ferkvenciji od 1559 cm⁻¹. Pomenute ferkvencije mogu se pripisati amidnoj II absorpcionoj traci koja potiče od mehaničkog udvajanja C-N valencionih i N-H deformacionih vibracija [33]. Ova absorpciona traka je karakteristična za sekundarne, neciklične (linearne) amide i obično se kod rastvora javlja u oblasti spektra od 1510-

1550 cm^{-1} , dok se kod čvrstih tela nalazi između 1515-1570 cm^{-1} (Bellamy, 1975). Pored toga, dobijene frekvencije slažu se sa rezultatima ranijih istraživanja UF polimernih sistema kod kojih je ova traka registrovana u oblasti između 1550-1560 cm^{-1} [34].

Slaba traka na 1384 cm^{-1} u spektru emulzije adheziva postaje oštra i jaka nakon očvršćavanja. Traka sa sličnim karakteristikama, u opsegu između 1360-1400 cm^{-1} , registrovana je u novijem istraživanju očvršćavanja UF adheziva [37], dok u ranijim istraživanjima istog tipa adheziva ovu traku karakteriše srednji intenzitet koji je blago smanjen kod očvršćenog adheziva [34]. Ovo područje UF polimernog spektra obično se pripisuje C-H vibracijama u CH_2 i CH_3 strukturama, što pruža zanimljiva razmatranja koja se tiču poređenja starijih UF adheziva sa savremenim adhezivima koji poseduju niži moljski odnos formaldehida prema urei (F/U). Ranije formulacije UF adheziva korišćene u proizvodnji ploča iverica i vlaknatica nisu podrazumevale naknadno dodavanje uree na kraju procesa sinteze UF smole. Međutim, ovaj naknadni dodatak uree je karakterističan za današnje UF adhezive E1 klase. Ova urea počinje da reaguje u toku procesa očvršćavanja (u vreloj presi), iznova stvarajući nove metilolne derivate (mono-, di- i trimetilolurea) i delujući kao hvatač (*scavenger*) slobodnog formaldehida. Kako se metilolni derivati uree karakterišu visokim sadržajem metilolnih CH_2OH grupa, to se ova traka može koristiti kao indikator naknadno dodate uree.

Oblast 1000-1260 cm^{-1} :

Traka srednjeg intenziteta na 1256 cm^{-1} pojavljuje se u spektru emulzije UF adheziva. Postaje veoma jaka nakon očvršćavanja i blago pomerena ka nižoj frekvenciji od 1249 cm^{-1} . Ovakav trend je naizgled karakterističan za novije tipove UF adheziva [37]. Međutim, u istom području spektra kod ranijih tipova UF adheziva, sa većim moljskim odnosom F/U, registrovana je traka srednjeg intenziteta koja potpuno nestaje nakon očvršćavanja [9,34]. Ovo predstavlja još jednu istaknutu karakteristiku za poređenje starijih tipova UF adheziva sa novim UF adhezivima E1 klase. Registrovana traka se može pripisati amidnoj III strukturi sekundarnih amidnih jedinjenja.

Na frekvenciji od 1136 cm^{-1} u spektru emulzije UF adheziva javlja se slaba traka, koja postaje jaka u spektru očvršnutog adheziva i pomerena ka frekvenciji od 1160 cm^{-1} . Traka se može pripisati kako C-O valencionim vibracijama kod alifatičnih etarskih jedinjenja, tako i C-N isteznim vibracijama [122]. U ranijim istraživanjima ova traka nije bila prisutna na UF polimernim spektrima [34].

Traka jakog intenziteta registrovana na 1013 cm^{-1} u spektru emulzije UF adheziva postaje jaka i oštra nakon očvršćavanja i pomerena na 1038 cm^{-1} . Slično ovome, u spektru emulzije starijih tipova UF adheziva, pojavljuje se traka jakog intenziteta na frekvenciji oko 1020 cm^{-1} [34]; međutim, u spektru očvršnutog adheziva prelazi u traku srednjeg intenziteta uz istovremeno pomeranje ka višoj frekvenciji od oko 1040 cm^{-1} . Ova traka se može pripisati širokom varijetetu vibracija unutar UF spektra [34,122]. Ipak, najverovatnije poreklo ove trake se može pripisati kombinovanim metilolnim C-O i amidnim C-N valencionim vibracijama. Takođe, karakter registrovanih traka može predstavljati još jednu potvrdu naknadno dodate uree u novije tipove UF adheziva, ukazujući na ponovljeno stvaranje početnih oligomera.

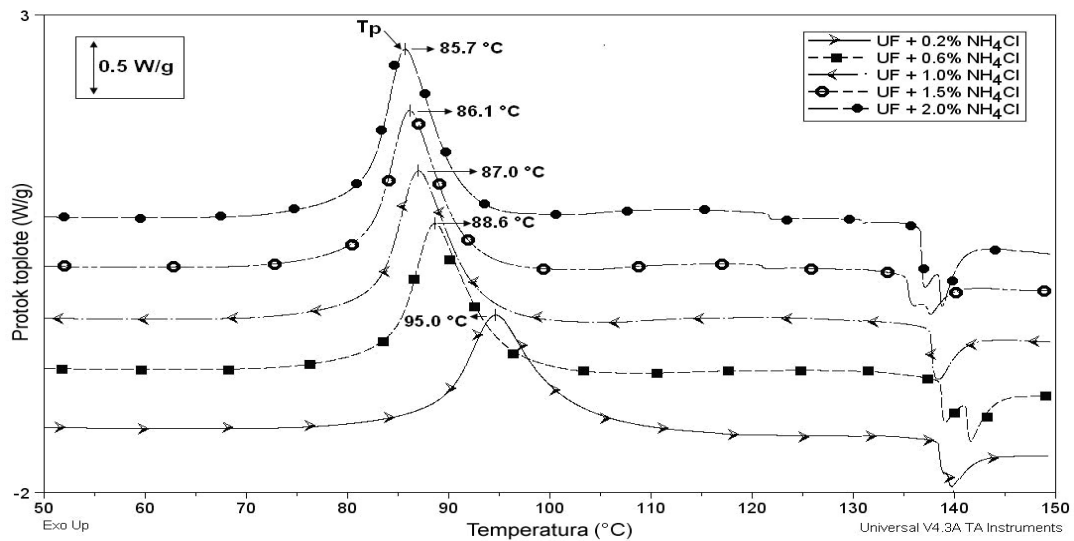
Područje ispod 1000 cm^{-1} nije detaljnije razmatrano. Međutim, u spektru očvršnutog UF adheziva uočena je zanimljiva pojava trake na frekvenciji od 647 cm^{-1} , koja najverovatnije potiče od NH deformacionih vibracija.

4.2.2. Rezultati ispitivanja očvršćavanja UF adheziva DSC metodom - uticaj dodatka katalizatora

U cilju utvrđivanja katalitičkog uticaja amonijum hlorida (NH_4Cl) na očvršćavanje adheziva, obavljena su DSC merenja pri različitom dodatku pomenutog katalizatora (0,2%; 0,6%; 1,0%; 1,5% i 2,0%). Rezultati DSC merenja pri brzini zagrevanja od 10 °C/min prikazani su na slici 4.6.

Delujući kao latentni katalizator za UF adhezivne sisteme, amonijum hlorid reaguje sa slobodnim formaldehidom, a u određenoj meri i sa metilolnim grupama, stvarajući

heksametilen tetramin (slika 2.3), hlorovodoničnu kiselinu i vodu kao što je objašnjeno u tački 2.2.2.



Slika 4.6. DSC termogrami očvršćavanja UF adheziva sa različitim dodatkom katalizatora NH_4Cl i pri brzini zagrevanja od $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Hlorovodonična kiselina snižava pH vrednost sistema stvarajući pogodnije kisele uslove za odvijanje polikondenzacije, koji uz pomoć toplote dovode do krajnjeg očvršćavanja UF adheziva. Na DSC termogramima (slika 4.6), može se uočiti da je reakcija očvršćavanja predstavljena egzotermnim područjem sa jednim temperaturnim maksimumom reakcije (T_p). Kao što je i očekivano, sa povećanjem dodatka amonijum hlorida, T_p pomera se ka nižem temperaturnom području jer su uslovi za otpočinjanje reakcije povoljniji (kiseliji), a brzina reakcije veća. Sa druge strane, ovaj katalitički uticaj značajno se smanjuje nakon dostizanja nivoa dodatka katalizatora od 0,6%, što je verovatna posledica ograničene količine slobodnog formaldehida dostupnog za reakcije umrežavanja, odnosno sniženog molskog odnosa formaldehida i uree (F/U), karakterističnog za novije UF adhezivne sisteme E1 klase. Dalje povećanje nivoa dodatka katalizatora, iznad 1,0%, nije dovelo do značajnog sniženja T_p . Samim tim, može se zaključiti da nakon određenog nivoa dodatka amonijum hlorida, njegovo dalje povećanje nema značajnog uticaja, jer je verovatno utrošena većina reaktivnih grupa. Takođe, ustanovljeni optimalni opseg dodatka amonijum hlorida, između 0,6 i 1,0%, slaže se sa rezultatima istraživanja drugih autora [96,100]. Nakon egzotermne reakcije očvršćavanja, a po dostizanju temperaturnog područja između 135 i 140 °C, uočava se

nastanak endotermne reakcije, a koja se može pripisati određenom nivou degradacije polimera uree. Naime, ovaj temperaturni opseg odgovara tački topljenja uree, koja se odigrava na temperaturi od 132 °C. Kao jedan od načina snižavanja emisije formaldehida, urea se obično naknadno dodaje pri kraju procesa sinteze UF smole, a sa ciljem da deluje kao hvatač (*scavenger*) slobodnog formaldehida. Niskomolarni, metilolni derivati uree, koji nisu reagovali tokom reakcije očvršćavanja, mogu biti uzrok predhodno pomenute endotermne reakcije. Neki autori pripisuju pomenutu endotermnu reakciju hidrolitičkoj razgradnji očvršćenog UF adheziva, što je karakteristično za temperaturni opseg između 130 i 160 °C [64,96]. Ovde je važno pomenuti, da nastala endotermna reakcija nije imala uticaj na osnovnu reakciju očvršćavanja UF adheziva. Takođe, ponovljeni DSC termogrami nisu ukazali na dalji endotermni proces, što potvrđuje predhodnu pretpostavku. Povećanje nivoa dodatka amonijum hlorida smanjuje temperaturni maksimum reakcije očvršćavanja UF adheziva, što je i očekivano imajući u vidu zadatak katalizatora da ubrza reakcije umrežavanja polimera. Dejstvo katalizatora se zasniva na činjenici da oni smanjuju energiju aktivacije reaktanata i time povećavaju brzinu reakcije, pri čemu ne utiču na termodinamičku ravnotežu reakcije. Međutim, dodatak katalizatora do nivoa od 1% neznatno je uticao i na smanjenje entalpije reakcije (ΔH) što je prikazano u tabeli 4.8.

Tabela 4.8. Temperature maksimuma i entalpije reakcije očvršćavanja UF adheziva u zavisnosti od dodatka katalizatora (NH_4Cl), pri brzini zagrevanja od 10 °C/min.

NH_4Cl (%)*	Temperatura maksimuma T_p (°C)	Entalpija reakcije ΔH (J/g)
0.2	94.6	158
0.6	88.6	147
1.0	87.0	141
1.5	86.1	139
2.0	85.7	141

* računato na apsolutno suhu supstancu adheziva

Interesantno je primetiti da do dodatka katalizatora od 1 % entalpija reakcije opada, a nakon toga je uglavnom konstantna. To je verovatno posledica toga što se sa postizanjem optimalne koncentracije katalizatora veći deo reaktivnih grupa UF adheziva aktivira. Shodno tome, dodatne količine katalizatora imaju manji uticaj na aktivaciju preostalih reaktivnih grupa.

4.3. UTICAJ RAZLIČITIH DRVNIH VRSTA NA OČVRŠĆAVANJE UF ADHEZIVA

U okviru osnovnog dela istraživanja ove doktorske disertacije, analiza uticaja drveta bukve, jele i topole na očvršćavanja UF adheziva zasnovana je na ispitivanju uzoraka sledećih kombinacija UF adheziva i drvene komponente:

Ispitivanje uticaja drvene vrste na očvršćavanje UF adheziva pomoću DSC metode:

- UF adheziv + 0,2% NH₄Cl,
- UF adheziv + 0,2% NH₄Cl + 10% drvnog brašna bukve,
- UF adheziv + 0,2% NH₄Cl + 10% drvnog brašna jele,
- UF adheziv + 0,2% NH₄Cl + 10% drvnog brašna topole,
- UF adheziv + 0,2% NH₄Cl + 1% drvnog ekstrakta bukve,
- UF adheziv + 0,2% NH₄Cl + 1% drvnog ekstrakta jele,
- UF adheziv + 0,2% NH₄Cl + 1% drvnog ekstrakta topole,

Ispitivanje uticaja drvene vrste na očvršćavanje UF adheziva pomoću DEA metode:

- UF adheziv + 0,2% NH₄Cl + adherent - furnir bukve
- UF adheziv + 0,2% NH₄Cl + adherent - furnir jele
- UF adheziv + 0,2% NH₄Cl + adherent - furnir topole

Ispitivanje uticaja drvene vrste na očvršćavanje UF adheziva pomoću DMA metode:

- UF adheziv + 0,2% NH₄Cl,
- UF adheziv + 0,2% NH₄Cl + 1% drvnog ekstrakta bukve,
- UF adheziv + 0,2% NH₄Cl + 1% drvnog ekstrakta jele,
- UF adheziv + 0,2% NH₄Cl + 1% drvnog ekstrakta topole,
- UF adheziv bez NH₄Cl,
- UF adheziv bez NH₄Cl + 1% drvnog ekstrakta bukve,
- UF adheziv bez NH₄Cl + 1% drvnog ekstrakta jele,
- UF adheziv bez NH₄Cl + 1% drvnog ekstrakta topole,

Koncentracija UF adheziva za sva ispitivanja podešena je na 50%. Iznosi dodatka različitih komponenti UF adhezivu, poput katalizatora, drvnog brašna i ekstrakтива, računati su prema sadržaju suve supstance date komponente u odnosu na suhu supstancu adheziva.

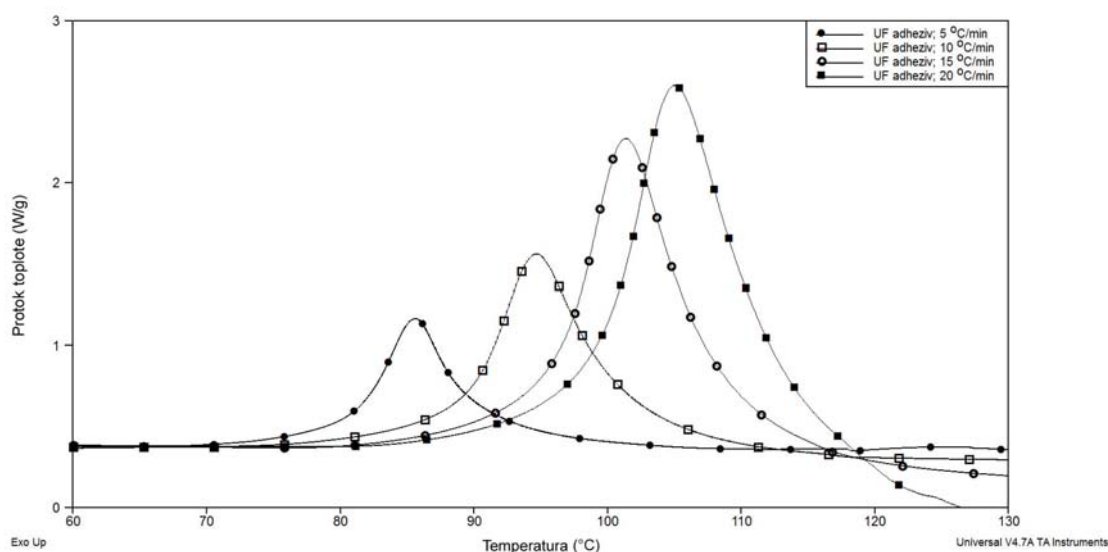
4.3.1. Rezultati DSC ispitivanja uticaja drvne vrste na očvršćavanje UF adheziva

Kao i u slučaju ispitivanja uticaja dodatka katalizatora na očvršćavanje UF adheziva, tako i u ovom delu istraživanja koji se odnosi na ispitivanje uticaja drvne vrste, primenjen je dinamički režim merenja na uređaju DSC Q20 (TA Instruments), pri konstantnoj brzini zagrevanja (β , °C/min). Za svaki ispitivani uzorak (UF adheziv i smeše UF adheziva sa drvnim brašnom i drvnim ekstraktivima), merenja su obavljena pri različitim brzinama zagrevanja (5, 10, 15 i 20 °C/min), što je omogućilo izračunavanje energije aktivacije (E_a) za svaki ispitivani uzorak korišćenjem *Kissinger*-ove analitičke metode [53].

Sa povećanjem temperature, brzina reakcije očvršćavanja adheziva dostiže maksimum, da bi se nakon utroška reaktanata vratila na nultu vrednost. Pod pretpostavkom da temperatura maksimuma sa DSC krive odgovara maksimalnoj vrednosti brzine reakcije, moguće je primeniti *Kissinger*-ovu jednačinu (obrazac 3.23), pomoću koje se energija aktivacije (E_a) izračunava iz nagiba prave linije $-\ln(\beta/T_p^2)$ prema $1/T_p$. Isti princip korišćen je u ranijim istraživanjima kinetike očvršćavanja UF adheziva [66,67,94,100].

4.3.1.1. Kinetika očvršćavanja čistog UF adheziva

Na slici 4.7. prikazani su karakteristični termogrami očvršćavanja UF adheziva sa dodatkom katalizatora (NH₄Cl) od 0,2% u odnosu na masu suve supstance adheziva i za različite brzine zagrevanja. Rezultati za T_p pri različitim brzinama zagrevanja i izračunata E_a očvršćavanja UF adheziva prikazani su u tabelama 4.9 i 4.11.

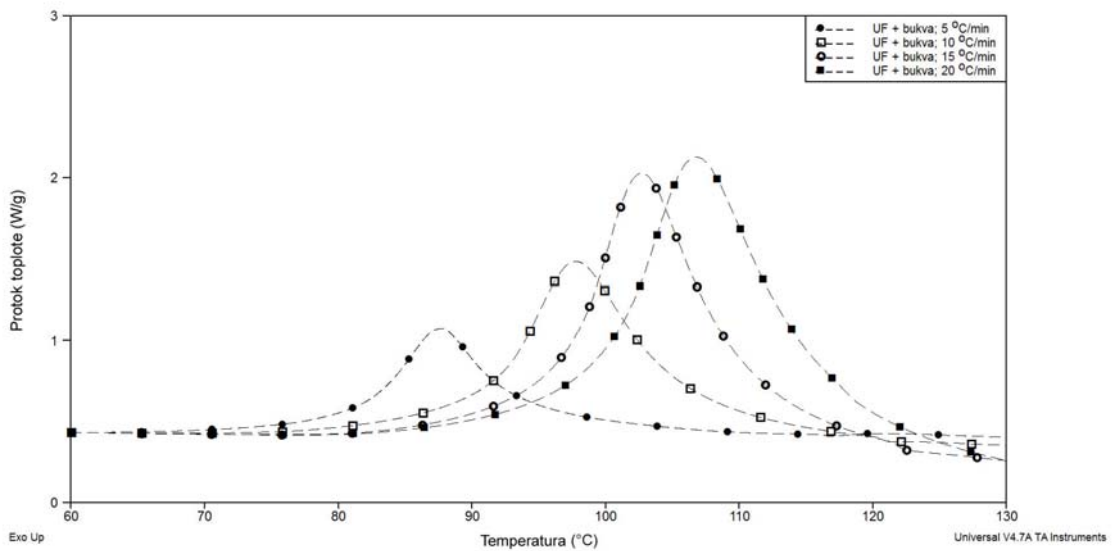


Slika 4.7. DSC termogrami očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) bez dodatka drvnog brašna, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

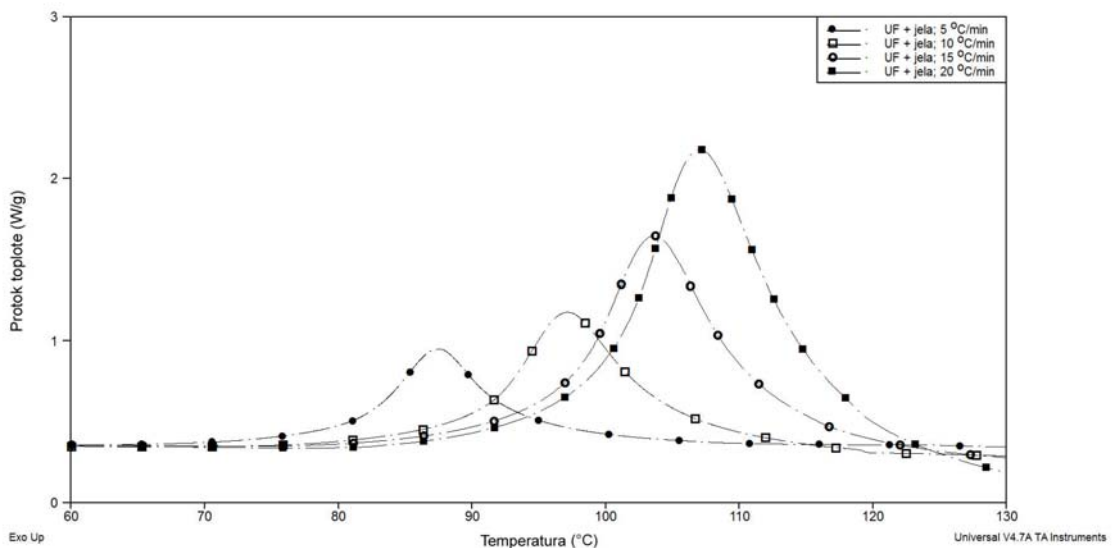
Povećanje brzine zagrevanja (β) od 5 do 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ uslovalo je porast temperature maksimuma reakcije (T_p) očvršćavanja UF adheziva sa 85,6 na 105,0 $^{\circ}\text{C}$. Što je i očekivano imajući u vidu da početak reakcije zavisi od promene brzine zagrevanja, tako što temperature maksimuma reakcije raste sa povećanjem brzine zagrevanja. Energija aktivacije (E_a) izračunata na osnovu *Kissingerove* metode, a prema obrascu 3.24, iznosila je 73,6 kJ/mol, što je približno vrednosti E_a od 75,28 kJ/mol, koju su *Gao* i saradnici (2007) dobili tokom svojih DSC ispitivanja komercijalnog UF adheziva, pri 0,97% dodatka NH_4Cl [100]. *Xing* i saradnici (2005) dobili su slične vrednosti T_p reakcije očvršćavanja komercijalnog UF adheziva (+0,2% NH_4Cl), dok je izračunata vrednost E_a očvršćavanja od 43,5 kJ/mol bila znatno niža u odnosu na E_a dobijene u ovom istraživanju [96]. Međutim, *Mizumachi* (1973) je zabeležio znatno višu vrednost E_a od 121 kJ/mol za očvršćavanje komercijalnog UF adheziva, bez dodatka katalizatora [94]. U odnosu na ispitivanja očvršćavanja komercijalnih adheziva, istraživanja obavljena na laboratorijski sintetizovanim UF adhezivima pokazala su relativno visoke vrednosti E_a . Tako na primer, *Kim* i saradnici (2006) navode vrednost E_a od 287,2 kJ/mol za čist UF adheziv [67]. Takođe, *Park* i saradnici (2006) ispitivali su očvršćavanje laboratorijski sintetizovanih UF adheziva sa različitim molskim odnosom F/U i uočili su veoma visoke vrednosti E_a i to u opsegu između 300 i 550 kJ/mol [66].

4.3.1.2. Rezultati ispitivanja očvršćavanja smeše UF adheziva i drvnog brašna

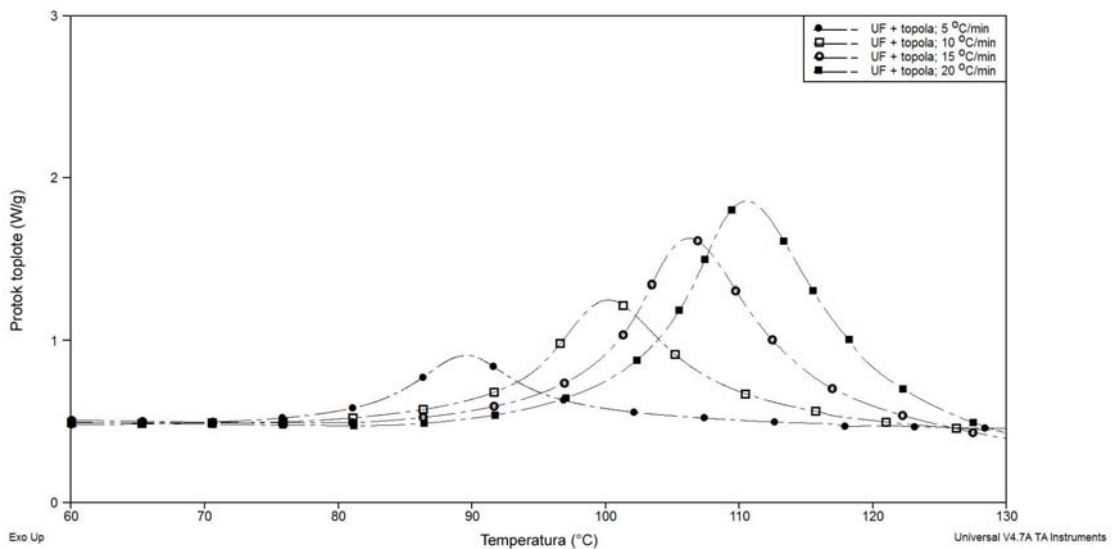
Karakteristični DSC termogrami očvršćavanja UF adheziva u smeši sa drvnim brašnom bukve, jele i tople, pri dodatku katalizatora (NH_4Cl) od 0,2% u odnosu na masu suve supstance adheziva i za različite brzine zagrevanja, dati su na slikama 4.8 - 4.10.



Slika 4.8. DSC termogrami očvršćavanja smeše UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i 10% drvnog brašna bukve, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min

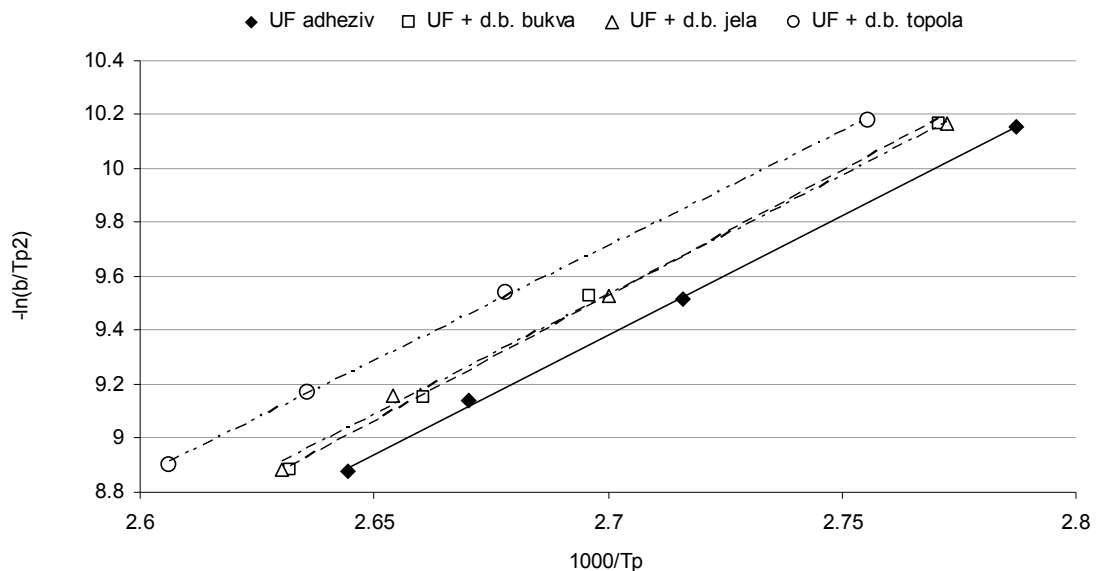


Slika 4.9. DSC termogrami očvršćavanja smeše UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i 10% drvnog brašna jele, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min



Slika 4.10. DSC termogrami očvršćavanja smeše UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i 10% drvnog brašna topole, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$

Iz nagiba pravih koje predstavljaju zavisnot $\ln(\beta/T_p^2)$ od recipročne vrednosti temperature maksimuma reakcije ($1/T_p$) (slika 4.11), izračunate su energije aktivacije (E_a) ispitivanih uzoraka smeša UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) sa drvnim brašnom. Izračunate vrednosti E_a date su u tabeli 4.9.



Slika 4.11. Zavisnost $\ln(\beta/T_p^2)$ od recipročne vrednosti temperature maksimuma reakcije (T_p) očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl), čistog i u smeši sa 10% drvnog brašna isptanih drvnih vrsta

Na svim termogramima (slika 4.7-4.10) ispitivanih uzoraka uočava se jedinstveni egzotermni deo krive koji se može pripisati reakcijama polikondenzacije tokom očvršćavanja UF adheziva, odnosno toploti koja se tom prilikom oslobađa. Ponovljena ispitivanja na istim uzorcima nisu ukazala na prisustvo egzotermnih delova krive (registrovana je prava linija), što znači da su se sve reakcije očvršćavanja odigrale pri prvom zagrevanju.

Tabela 4.9. Temperature maksimuma (T_p) i energija aktivacije (E_a) reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl), čistog i u smeši sa 10% drvnog brašna, u zavisnosti od brzine zagrevanja (β) i vrste drveta

β (°C/min)	T_p (°C)				Funkcija	E_a (kJ/mol)
	5	10	15	20		
UF adheziv	85,6	95,0	101,3	105,0	$y = 8.856x - 14.53$ $R^2 = 0.9991$	73.6
UF + bukva *	87,8	97,8	102,7	106,8	$y = 9.29x - 15.55$ $R^2 = 0.9979$	77.2
UF + jela *	87,5	97,2	103,6	107,0	$y = 8.84x - 14.33$ $R^2 = 0.9981$	73.5
UF + topola *	89,8	100,2	106,2	110,6	$y = 8.527x - 13.31$ $R^2 = 0.9996$	70.9

*10% drvnog brašna računato na apsolutno suhu supstancu adheziva

Kod svih ispitivanih uzoraka smeše UF adheziva i drvnog brašna, pri svim brzinama zagrevanja, primećeno je povećanje temperature maksimuma reakcije očvršćavanja (T_p) u odnosu na uzorak čistog UF adheziva (tabela 4.9), što ukazuje da je za započinjanje reakcije očvršćavanja ovog sistema bilo neophodno duže vreme. Dodatak drvnog brašna u količini od 10% računato na apsolutno suhu supstancu adheziva, usporilo je sve reakcije ovog sistema. Na tabeli 4.9 primećuje se povećanje T_p očvršćavanja UF adheziva za 1,4-2,9%, odnosno za 1,9-2,3% u slučaju bukve i jele respektivno. Vrednost T_p očvršćavanja UF adheziva u kombinaciji sa drvnim brašnom tople bila je za 4,9-5,5% značajno veća u odnosu na očvršćavanje čistog adheziva. Posmatrajući vrednosti T_p , može se zaključiti da je uticaj drvnog brašna bukve i jele bio neznan, dok je dodatak drvnog brašna tople značajno usporavao reakciju očvršćavanja UF adheziva

povećavajući T_p . Ovaj efekat drveta topole je verovatno posledica njegovog visokog pufernog kapaciteta koji potiče od materija ekstrahovanih tokom procesa očvršćavanja adheziva.

Prema rezultatima energije aktivacije (E_a) može se primetiti relativno nizak uticaj drvene vrste na očvršćavanje UF adheziva, uprkos tome što su dobijene veoma visoke vrednosti koeficijenta korelacije (R^2) odgovarajućih *Kissinger*-ovih funkcija (slika 4.11, tabela 4.9). Ovo je verovatno posledica niskog dodatka drvnog brašna od 10%, koji može maskirati realan uticaj drvene vrste, posebno ako se ima u vidu da je u praksi odnos drveta i adheziva u proseku 90:10. Zanimljivo je da smeša UF adheziva i drvnog brašna topole poseduje najnižu vrednost E_a od 70,9 kJ/mol, što je za 3,8% niže nego kod čistog UF adheziva, ali čak za 8,9% niže nego kod smeše UF adheziva i drvnog brašna bukve, kod koje izračunata vrednost E_a iznosi 77,2 kJ/mol. Ovo ukazuje da je nivo energije potreban za početak reakcije očvršćavanja najniži za smešu UF adheziva i drvnog brašna topole. Efekat usporavanja reakcije očvršćavanja UF adheziva pri dodatku drvnog brašna određenih drvnih vrsta primetili su i drugi istraživači u ranijim radovima [94,96].

Niže vrednosti E_a , a više vrednosti T_p očvršćavanja UF adheziva u smeši sa drvnim brašnom topole u međusobnoj su suprotnosti. Ova suprotnost je verovatno posledica karakteristika i anatomske strukture ispitivanih drvnih vrsta. Naime, zapreminska masa drveta bukve (0,66 g/cm³) je skoro duplo veća nego drveta topole (0,34 g/cm³). Usled toga, poroznost bukve (58%) je značajno manja od poroznosti drveta topole (78%). Imajući u vidu da je ista količina drvnog brašna dodavana u adheziv, samim tim su zapremina i specifična površina čestica drvnog brašna topole značajno veći u odnosu na istu količinu drvnog brašna bukve i jele, pa su i njena svojstva apsorpcije veća. Zbog toga, postoji mogućnost da su rezultati E_a , za smešu UF adheziva i drveta topole, bili u većoj meri uslovljeni apsorptivnim procesima. Ova pojava može imati dvojak uticaj na uslove očvršćavanja UF adheziva. Sa jedne strane, veći intenzitet apsorpcije može promeniti tok difuzno kontrolisane reakcije, time što veća količina vode iz UF adheziva biva absorbovana od strane drvnog tkiva. Na taj način, adheziv pomešan sa drvnim brašnom sadržaće manje vode nego čist adhezivni sistem. Naročito pri višim stepenima

reakcije, kada dolazi do smanjenja pokretljivosti molekula i njihovih reaktivnih grupa usled povećanja molske mase, difuziona kontrola može usporiti reakciju očvršćavanja ili je čak prekinuti pre nego što su utrošene sve funkcionalne grupe. Drugi uslov, koji takođe može imati značajan uticaj na očvršćavanje adheziva jeste fazna promena. Homogeni rastvor UF adheziva, pomešan sa drvnim brašnom, postaje heterogeni sistem. Pri tome, UF adheziv prelazi iz kontinualne u dispergovanu fazu, načelno razdvojen na veliki broj čestica po površini drvnog brašna [101]. Prema tome, sniženje E_a očvršćavanja UF adheziva sa dodatkom drvnog brašna topole, može se pripisati izrazito poroznoj strukturi ove drvene vrste, što pospešuje apsorpciju vode iz rastvora adheziva. Na taj način menja se početna homogenost adheziva uz povećanje njegove gustine. Činjenica da veća koncentracija reaktanata u adhezivu zbog njihove blizine zahteva i manju energiju za otpočinjanje reakcija polikondenzacije, potvrđuje ovu pretpostavku. Pored toga, dispergovanost adheziva u smeši sa drvnim brašnom topole znatno je veća jer je veći broj drvnih čestica u kontaktu sa adhezivom nego što je u slučaju drvnog brašna bukve. Veća dispergovanost adheziva u odnosu na homogeni sistem imaće nižu E_a jer čestice adheziva neće biti u mogućnosti da se dovoljno efektivno međusobno povežu. Sve ovo je verovatno uticalo i na niže vrednosti E_a reakcije očvršćavanja smeše UF adheziva i drvnog brašna topole.

Entalpije reakcije očvršćavanja, koje na DSC termogramima predstavljaju područje ispod egzotermnog dela krive, računane su pomoću programa TA Universal Analysis 2000. Dobijene vrednosti prikazane su u tabeli 4.10.

Tabela 4.10. Entalpije reakcija očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl), čistog i u smeši sa 10% drvnog brašna ispitivanih drvnih vrsta

Uzorak	UF adheziv	UF + bukva*	UF + jela*	UF + topola*
ΔH (J/g)	158,63	173,37	152,43	133,11
Standardna devijacija	3,72	3,65	7,04	4,17
Varijansa	13,87	13,29	49,56	17,40

*10% drvnog brašna računato na apsolutno suhu supstancu adheziva

Podaci iz tabele ukazuju da je reakcija očvršćavanja smeše UF adheziva i topolovog drveta imala najnižu vrednosti entalpije reakcije ($\Delta H = 133,11$ J/g), koja je za 19,2%

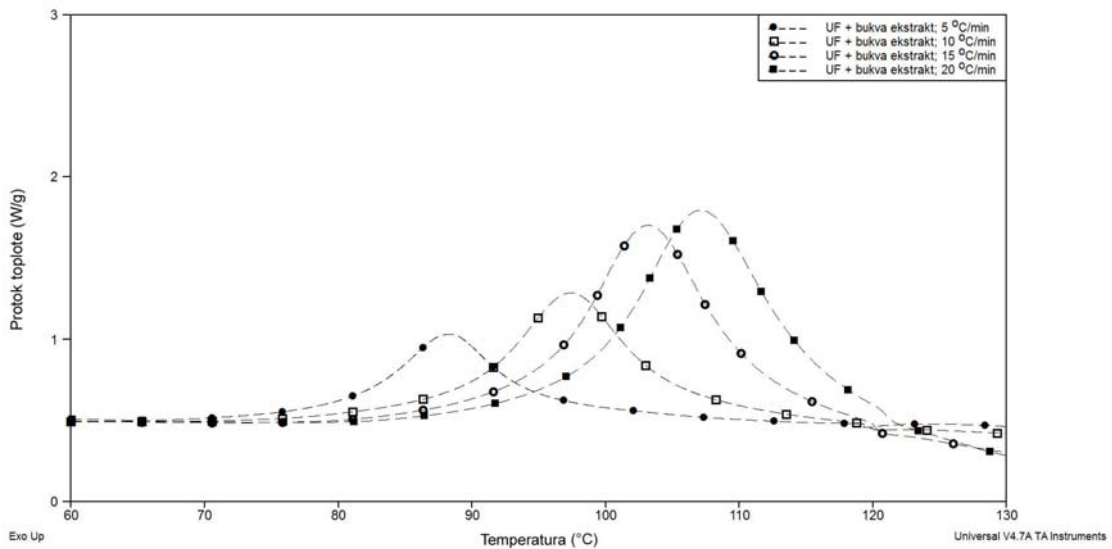
niža u odnosu na ΔH očvršćavanja čistog UF adheziva (158,63 J/g). Trend smanjenja entalpije reakcije sa dodatkom drvnog brašna UF adhezivu primetili su i Xing i saradnici (2005), koji su tokom svojih istraživanja dobili vrednost od 103,78 J/g za ΔH reakcije očvršćavanja čistog UF adheziva, dok su smeše UF adheziva i drvnog brašna crvenog bora i bele smrče imale ΔH od 92,82 i 86,75 J/g. Xing i saradnici (2005) smatrali su da je razlog pomenutog uticaja difuzno kontrolisana reakcija u smeši UF adheziva sa drvnim brašnom, kao i fazna promena u adhezivnoj komponenti koja je izazvana absorptivnim procesima pri kojima deo vode iz adheziva biva absorbovan od strane drvnog brašna [96]. Veća vlaga međufaznog sloja potstiče difuziju ekstraktivnih materija iz drveta i time povećava mogućnost njihovog reagovanja sa adhezivom i katalizatorom što je izazvalo uočeno povećanje T_p , a smanjenje ΔH očvršćavanja UF adheziva. Ovi rezultati otkrivaju da poroznost drveta odnosno njegova gustina nemaju samo uticaja na dubinu penetracije adhezivnog sistema, već i na kinetiku očvršćavanja adheziva.

Na osnovu rezultata ispitivanja kinetike reakcije očvršćavanja UF adheziva u prisustvu drvnog brašna ispitivanih drvnih vrsta može se zaključiti da je drvo topole u najvećoj meri povećalo T_p . Ovaj efekat drveta topole je verovatno posledica njegovog visokog pufernog kapaciteta koji potiče od ekstrahovanih materija tokom procesa očvršćavanja adheziva, izazivajući usporavanje reakcije očvršćavanja. Drvno brašno topole u količini od 10% je istovremeno u najvećoj meri smanjilo E_a i ΔH reakcije očvršćavanja UF adheziva. To je najverovatnije posledica poroznosti topole, koja zbog svoje velike apsorpcione sposobnosti može da utiče na smanjenje pokretljivosti molekula u adhezivu i njihovih reaktivnih grupa tokom očvršćavanja, dok sa druge strane povećava dispergovanost adheziva čime se umanjuje stepen njegovog umrežavanja, a samim tim i ukupna E_a reakcije.

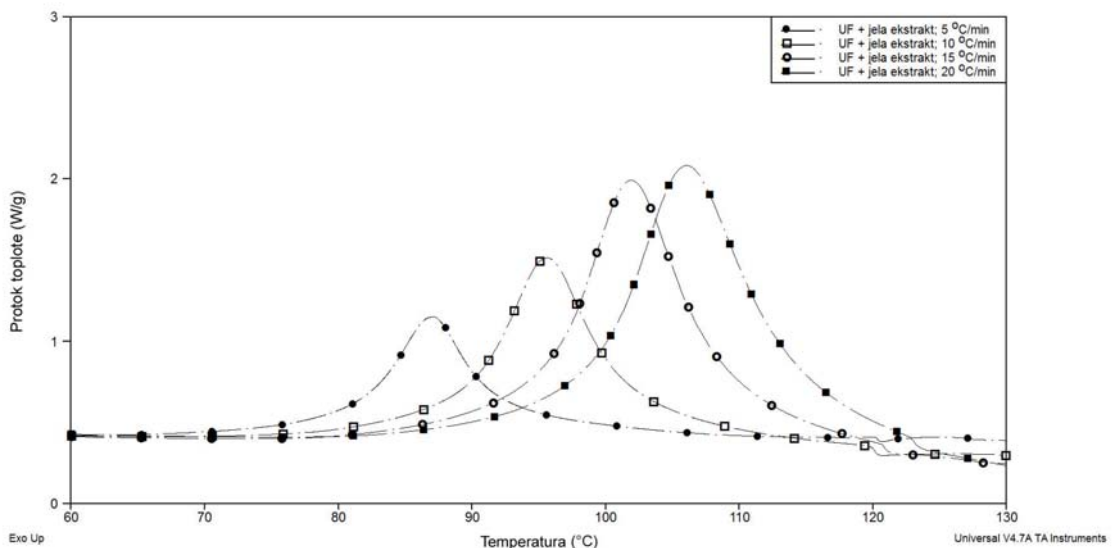
4.3.1.3. Rezultati ispitivanja očvršćavanja smeše UF adheziva i drvnih ekstraktiva

Budući da se uticaj vrste drveta na očvršćavanje UF adheziva nije mogao jasno sagledati u ispitivanjima sa dodatkom od 10% drvnog brašna, odlučeno je da se ovaj uticaj dodatno rasvetli direktnim umešavanjem rastvora ekstraktiva ispitivanih drvnih

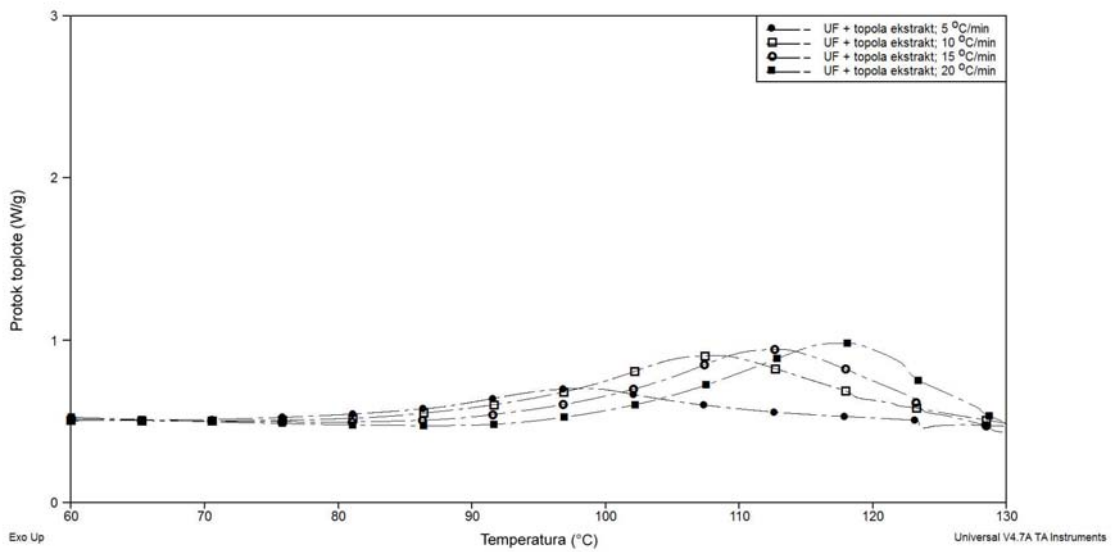
vrsta. Ekstrakti su dodavani u vidu rastvora u količini od 1% apsolutno suve supstance u odnosu na apsolutno suhu supstancu adheziva. Istovremeno, adhezivu je dodavan i katalizator (NH_4Cl) u količini od 0,2%, takođe meren u odnosu na suhu supstancu adheziva. Rastvor ekstraktiva podešen je tako da omogući razblaživanje polaznog UF adheziva na koncentraciju od 50%. Rezultati karakterističnih DSC termograma smeša UF adheziva sa ekstraktima bukve, jele i tople dati su na slikama 4.12 - 4.14.



Slika 4.12. DSC termogrami očvršćavanja smeše UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i 1% drvnog ekstrakta bukve, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min

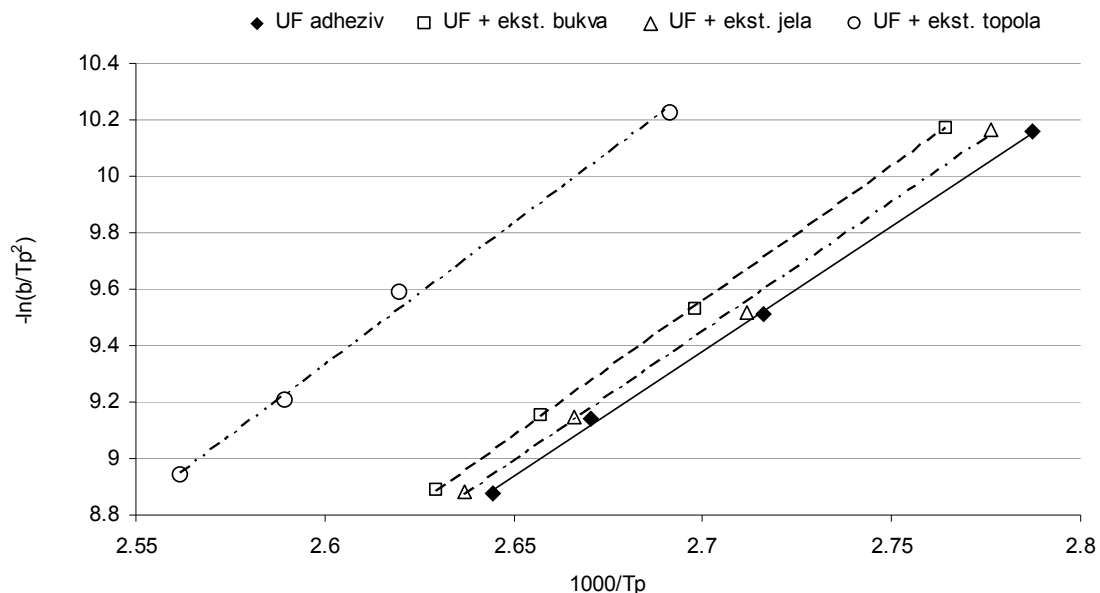


Slika 4.13. DSC termogrami očvršćavanja smeše UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i 1% drvnog ekstrakta jele, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min



Slika 4.14. DSC termogrami očvršćavanja smeše UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i 1% drvnog ekstrakta topole, pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Iz nagiba pravih koje predstavljaju zavisnot $\ln(\beta/T_p^2)$ od recipročne vrednosti temperature maksimuma reakcije ($1/T_p$) (slika 4.15), izračunate su energije aktivacije (E_a) ispitivanih uzoraka smeša UF adheziva sa drvnim ekstraktima. Izračunate vrednosti E_a date su u tabeli 4.11.



Slika 4.15. Zavisnost $\ln(\beta/T_p^2)$ od recipročne vrednosti temperature maksimuma reakcije (T_p) očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl), čistog i u smeši sa 1% drvnih ekstrakta isptanih drvnih vrsta

Tabela 4.11. Temperature (T_p) i energija aktivacije (E_a) maksimuma reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) čistog i u smeši sa 1% drvnih ekstrakta u zavisnosti od brzine zagrevanja (β)

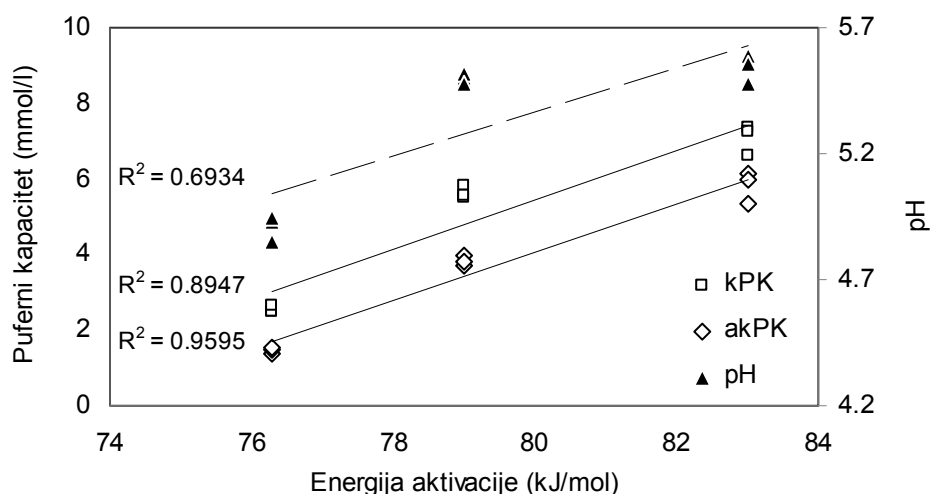
β (°C/min)	T_p (°C)				Funkcija	E_a (kJ/mol)
	5	10	15	20		
UF adheziv	85.6	95.0	101.3	105.0	$y = 8.856x - 14.53$ $R^2 = 0.9991$	73.6
UF + bukva *	88.6	97.5	103.2	107.2	$y = 9.29x - 15.55$ $R^2 = 0.9979$	79.0
UF + jela *	87.1	95.6	101.9	106.1	$y = 8.84x - 14.33$ $R^2 = 0.9981$	76.3
UF + topola *	98.4	108.5	113.0	117.2	$y = 8.527x - 13.31$ $R^2 = 0.9996$	83.0

*1% drvnog ekstrakta računato na absolutno suhu supstancu adheziva

Iz tabele 4.11 može se videti da su rezultati temperature maksimuma reakcije (T_p) i energije aktivacije (E_a) očvršćavanja svih smeša UF adheziva sa ekstraktima ispitivanih drvnih vrsta, pokazali veće vrednosti u odnosu na T_p i E_a očvršćavanja čistog UF adheziva. Dodatak ekstraktiva topole uticao je na povećanje vrednosti T_p za 11,5 - 15,0% u odnosu na čist UF adheziv i istovremeno povećanje energije aktivacije od 12,8%, što je i očekivano. Ekstrakti bukve i jele imali su neznatan uticaj na povećanje vrednosti T_p očvršćavanja UF adheziva u opsegu od 2,1 - 3,6% i 0,6 - 1,7%, respektivno. Međutim ekstrakti bukve značajno su povećali vrednost E_a i to za 7,3%, dok je ovo povećanje bilo neznatno za ekstrakte jele.

Primećeni različiti uticaji drvnih ekstrakata na očvršćavanje ispitivanog UF adheziva prevashodno potiču od njihovog hemijskog sastava koji je karakterističan za svaku drvenu vrstu. Ekstraktivne materije topolovog drvete imale su najveći uticaj na usporavanje reakcije očvršćavanja UF adheziva, što je verovatno posledica njihovog jakog kiselog pufernog kapaciteta, koji je značajno ometao efekte katalizatora na uspostavljanju neophodnih kiselih uslova za početak umrežavanja adheziva.

Važno je istaći da su ekstrakti bukve i topole imali skoro identične pH vrednosti, a različito su uticali na kinetiku očvršćavanja UF adheziva, što ukazuje da pH vrednost drveta nije pouzdan pokazatelj u sagledavanju očekivanog uticaja drvene vrste na reakciju očvršćavanja UF adheziva. Međutim, puferni kapacitet drveta pružio je realniju sliku uticaja drvene vrste na očvršćavanje UF adheziva, a što je potvrđeno u ovom istraživanju. Na na slici 4.16, može se uočiti da najmanji uticaj na E_a očvršćavanja UF adheziva ima pH vrednost drveta, dok se najveći uticaj može pripisati apsolutno kiselom pufernom kapacitetu ispitivanih drvnih vrsta.



Slika 4.16. Uticaj pH vrednosti, kiselog (kPK) i apsolutno kiselog pufernog kapaciteta (akPK) na energiju aktivacije smeša UF adheziva i drvnih ekstrakta bukve, jele i topole

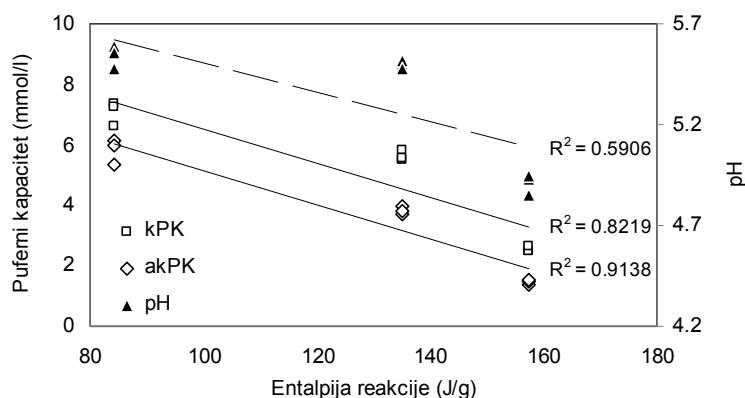
Veće vrednosti energije aktivacije (E_a), zapažene pri dodatku ekstrakata potvrđuju da je potrebno dovesti veću količinu energije za pokretanje reakcije umrežavanja smeše adheziva sa ekstraktima, što ukazuje da je intenzitet dejstva katalizatora umanjen, verovatno kao posledica reakcija katalizatora sa jedinjenjima iz ekstrakata.

Srednje vrednosti entalpije reakcije (ΔH) očvršćavanja UF adheziva i smeše UF adheziva i ekstrakta ispitivanih drvnih vrsta prikazane su u tabeli 4.12.

Tabela 4.12. Entalpije reakcija (ΔH) UF adheziva i smeša UF adheziva i 10% drvnog ekstrakta bukve, jele i topole

Uzorak	UF adheziv	UF + bukva	UF + jela	UF + topola
ΔH (J/g)	158,63	135,02	157,31	84,18
Standardna devijacija	3,72	6,20	5,08	5,90
Varijansa	13,87	38,38	25,85	34,83

Očvršćavanje smeše UF adheziva i ekstrakta jele pokazalo je gotovo identičnu entalpiju reakcije (ΔH) koja je određena pri očvršćavanju čistog UF adheziva. Dodatak ekstrakta bukve snizio je ΔH očvršćavanja odgovarajuće smeše UF adheziva za 17,5%, dok je dvostruko niža entalpiju reakcije postignuta pri dodatku ekstrakta topole UF adhezivu. Na slici 4.17 može se uočiti da sa porastom apsolutno kiselog pufernog kapaciteta drveta opada ΔH očvršćavanja UF adheziva. Kako vrednost ΔH ukazuje na količinu toplotne energije emitovane tokom reakcije očvršćavanja UF adheziva, njeno smanjenje ukazuje da su ekstrakti sa većim kiselim puferim kapacitetom u većoj meri ometali intermedijarne reakcije umrežavanja UF adheziva. S obzirom da ΔH predstavlja stvorenu energiju nastalu sudaranjem molekula u reakcijama očvršćavanja adheziva, njeno opadanje ukazuje da se ona trošila za aktivaciju mogućih reakcija ekstraktivnih jedinjenja kako sa katalizatorom, tako i sa reaktivnim grupama adheziva. Na primer, u ekstraktima drveta ima tanina koji mogu da reaguju sa formaldehidom, neophodnim za reakciju očvršćavanja UF (slika 2.3, st. 11). Ovo je najviše izraženo u slučaju dodatka ekstrakta topole, koja je i imala najveći apsolutni kiseli puferni kapacitet.



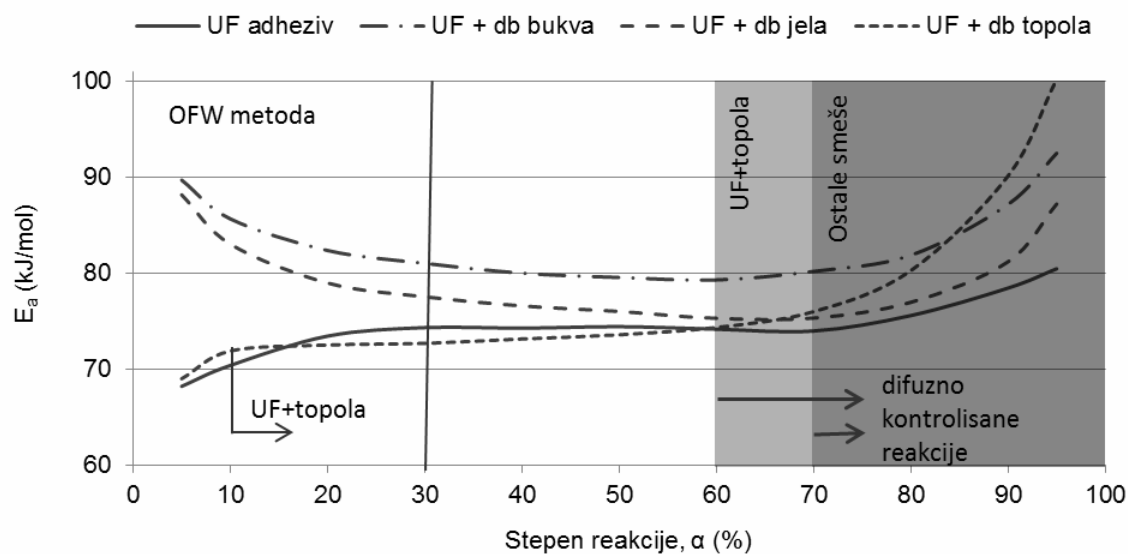
Slika 4.17. Uticaj pH vrednosti, kiselog (kPK) i apsolutno kiselog pufernog kapaciteta (akPK) na entalpiju reakcije smeša UF adheziva i drvnih ekstrakta bukve, jele i topole

4.3.1.4. Primena izokonverzionih modela u analizi rezultata dobijenih DSC merenjima

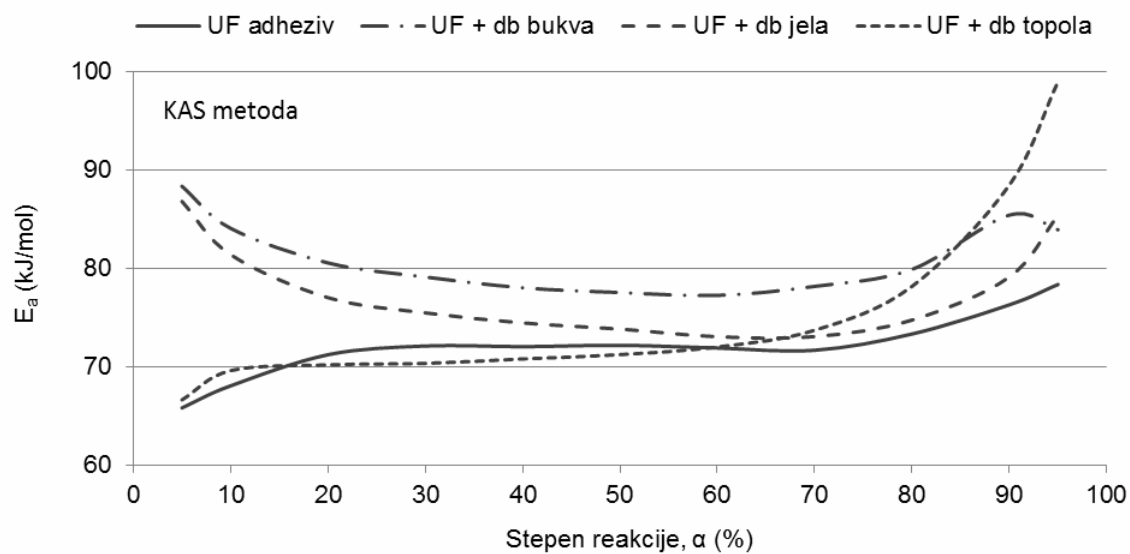
U novije vreme, različite metode izokonverzije analize očvršćavanja termoreaktivnih sistema stiču sve veću popularnost u obradi i tumačenju rezultata DSC merenja. Uprkos tome, tokom pregleda dostupne literature nije uočena njihova primena u pogledu karakterizacije UF adhezivnih sistema, zbog čega ova disertaciji čini doprinos naučnim istraživanjima. Imajući u vidu uočeni nedostatak u ovom polju istraživanja, kao i aktuelnost pomenutih metoda, ovde su primenjena dva izokonverzonna modela i to *Ozawa-Flynn-Wall* (OFW) i *Kissinger-Akahira-Sunose* (KAS) [59-62]. Obe predložena modela zasnivaju se na pretpostavci da brzina reakcije očvršćavanja pri datom stepenu reakcije zavisi isključivo od temperature očvršćavanja, ali ne i od temperature zagrevanja [59].

Rezultati primene izokonverzionih modela dati su u 7. poglavlju (Prilog). Kinetički parametri očvršćavanja čistog UF adheziva prema OFW i KAS modelima dati su u tabelama 7.1 i 7.2, dok su odgovarajuće izokonverzije funkcije pri različitim stepenima reakcije očvršćavanja date na slikama 7.1 i 7.2 u Prilogu. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva pri uticaju ispitivanih drvnih vrsta dati su u tabelama 7.3 do 7.8, za smešu UF adheziva i drvnog brašna, odnosno u tabelama 7.9 do 7.14, za smešu UF adheziva i drvnih ekstraktiva. Izokonverzije funkcije za različite stepene očvršćavanja prema OFW i KAS metodama, kao i za sve ispitivane smeše UF adheziva sa drvnim brašnom i ekstraktivima prikazane su na slikama 7.3 do 7.14. U tabelama datim u prilogu može se uočiti visoka vrednost koeficijenta korelacije izokonverzionih modela primenjenih za izračunavanje energije aktivacije ispitivanih sistema. Koeficijenti korelacije kod obe primenjene metode kreće se u opsegu od 0.92-0.99.

Rezultati izokonverzionih modela vezanih za uticaj drvnog brašna na očvršćavanje UF adheziva, prikazani su zbirno putem dijagrama na slici 4.18 (OFW metoda) i na slici 4.19 (KAS metoda).



Slika 4.18. Odnos stepena reagovanja i prividne energije aktivacije umrežavanja UF adheziva i smeše UF adheziva i drvnog brašna dobijena OFW metodom izokonverzije

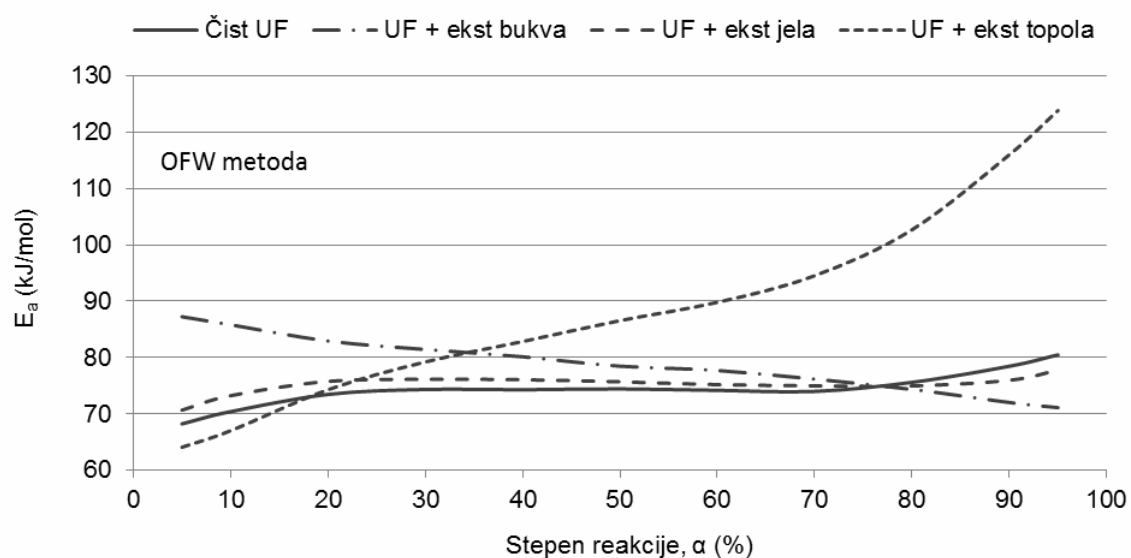


Slika 4.19. Odnos stepena reagovanja i prividne energije aktivacije umrežavanja UF adheziva i smeše UF adheziva i drvnog brašna dobijena KAS metodom izokonverzije

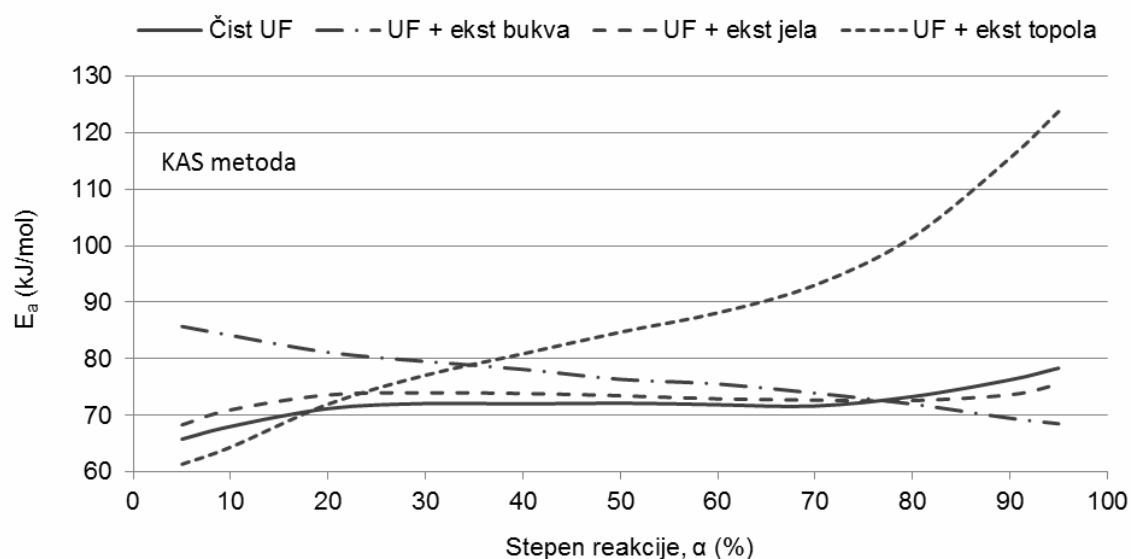
Dijagrami na slikama 4.18 i 4.19 predstavljaju prividne energije aktivacije očvršćavanja UF adheziva u opsegu stepena reakcije očvršćavanja između 5% i 95%. Može se uočiti veoma sličan trend rezultata energije aktivacije (E_a) između OFW i KAS metode, pri čemu KAS modeli pokazuju tendenciju nešto nižih vrednosti E_a u odnosu na OFW

modele. Na samom početku očvršćavanja čistog UF adheziva, do područja od oko 30%, povećanje stepena reakcije umrežavanja uslovljava i povećanje E_a i to sa oko 68 kJ/mol na preko 74 kJ/mol (prema OFW metodi). Daljim nastavkom procesa očvršćavanja, vrednost E_a zadržava se na konstantnom nivou od oko 74 kJ/mol sve do 70% reakcije, kada ponovo počinje da raste do samog kraja reakcije očvršćavanja i pri čemu dostiže vrednost od preko 80 kJ/mol (slika 4.18). To ukazuje da je manji broj reaktivnih grupa preostao u sistemu, koji je i dalje sposoban da reaguje, te mu je potrebno dovesti više energije za pokretanje reakcije. Smeša UF adheziva i drvnog brašna topole započinje reakciju očvršćavanja jednim kratkim rastom vrednosti E_a do nivoa od oko 72 kJ/mol, nakon čega sledi veoma blagi rast do 74 kJ/mol pri stepenu reakcije od 60%. U ovom području kinetika reakcije ove smeše slična je kao i kod čistog UF adheziva. Niska početna vrednost E_a u ovoj smeši verovatno je posledica povećanja gustine samog adhezivnog sistema usled apsorpcije drvnog brašna topole, čime se povećava mogućnost sudara između molekula. Međutim, E_a smeše UF adheziva i drvnog brašna topole naglo raste nakon 70% reakcije i pri završetku očvršćavanja dostiže vrednost od oko 100 kJ/mol. Ovo ukazuje ne samo na uticaj visokog kiselog pufernog kapaciteta topole, već i na difuzno kontrolisane reakcije tokom završnih faza umrežavanja UF adheziva u smeši sa drvnim brašnom topole, kao što je objašnjeno u tački 4.3.1.2. Sa druge strane, smeše UF adheziva i drvnog brašna bukve i jele započinju očvršćavanje pri vrednostima E_a od oko 90 kJ/mol (bukva) i 88 kJ/mol (jela), što ukazuje da je ovim smešama potrebna značajno veća energija za početak reakcije očvršćavanja. Obe pomenute smeše karakteriše pad vrednosti E_a odmah nakon početka reakcije. U području stepena reakcije između 30% i 70% E_a smeša UF adheziva i drvnog brašna bukve zadržava se na vrednosti od oko 80 kJ/mol, da bi u završnoj fazi reakcije ova vrednost porasla do oko 92 kJ/mol. Smeša UF adheziva i drvnog brašna jele sledi sličan trend, međutim sa značajno nižim vrednostima E_a u odnosu na sistem sa drvnim brašnom bukve. Nakon polovine reakcije ova smeša ponaša se veoma slično čistom UF adhezivu, dostižući vrednosti E_a od oko 75 kJ/mol. Pri kraju reakcije, smeša UF adheziva i drvnog brašna jele beleži nešto veći rast E_a u odnosu na čistu UF adheziv, ali značajno manji u odnosu na smeše UF adheziva i drvnog brašna bukve i topole. Uočeno povećanje E_a u završnim fazama očvršćavanja svih ispitivanih sistema navodi na mogućnost difuzno kontrolisane reakcije, naročito u slučaju uticaja drvene vrste topole.

Dijagrami na slikama 4.20 i 4.21 prikazuju rezultate OFW i KAS izokonverzionih metoda u vidu vrednosti prividnih energija aktivacije u odnosu na stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva i smeša UF adheziva sa drvnim ekstraktivima bukve, jele i topole.



Slika 4.20. Odnos stepena reagovanja i prividne energije aktivacije umrežavanja UF adheziva i smeše UF adheziva i drvnih ekstraktiva dobijena K.AS metodom izokonverzije



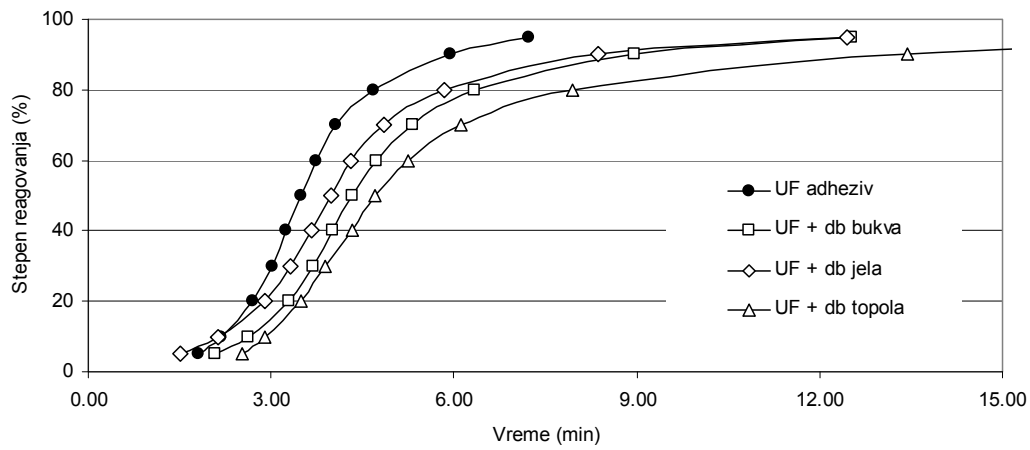
Slika 4.21. Odnos stepena reagovanja i prividne energije aktivacije umrežavanja UF adheziva i smeše UF adheziva i drvnih ekstraktiva dobijena KAS metodom izokonverzije

Kao i u slučaju analize sistema sa drvnim brašnom, tako se i ovde može uočiti sličnost između primenjenih izokonverzionih metoda. Međutim, izokonverzioni modeli očvršćavanja UF adheziva u smeši sa drvnim ekstraktivima pokazalo je znatno drugačije rezultate u odnosu na uticaj drvnog brašna. Pre svega, ekstraktivi drvene vrste jele skoro da nemaju nikakav uticaj na kinetiku reakcije očvršćavanja UF adheziva, posmatrano sa stanovišta prividnih energije aktivacije odgovarajuće smeše u odnosu na čist UF adheziv. Sa druge strane, smeša UF adheziva i ekstrakta bukve započinje reakciju očvršćavanja pri višoj vrednosti E_a , od oko 87 kJ/mol, što se načelno slaže sa rezultatima uticaja drvnog brašna iste drvene vrste. Međutim, od samog početka reakcije pomenute smeše, vrednost E_a beleži stalni pad, da bi pri kraju reakcije iznosila oko 71 kJ/mol.

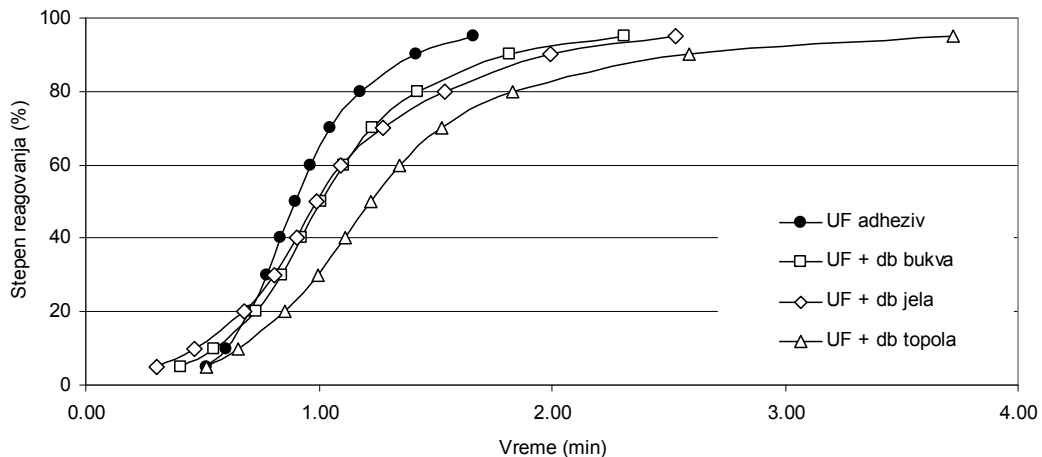
Takođe, veoma zanimljiv jeste uticaj ekstrakta topole na tok očvršćavanja UF adheziva. Ova smeša zabeležila je najnižu vrednost E_a od 64 kJ/mol na samom početku reakcije i to u odnosu na sve smeše UF adheziva, uključujući i one sa drvnim brašnom. Karakteristično za ovu smešu jeste jasno izraženo povećanje E_a sa stepenom reagovanja. vrednosti E_a smeše UF adheziva i ekstrakta topole, već od 20% stepena reakcije prevazilaze vrednosti E_a čistog adheziva i smeše sa ekstraktima jele, a pri stepenu reakcije od 35% prelaze i vrednosti E_a sa ekstraktivima bukve i nastavljaju rast do samog završetka reakcije očvršćavanja. Ovaj porast E_a postaje još intenzivniji nakon 80% reakcije, dostižući konačnu vrednost od oko 124 kJ/mol. Uočeni stalni rast energije aktivacije sa porastom stepena reakcije, ukazuje na to da su ekstrahovani hemijski konstituenti imali značajan uticaja na reakcije umrežavanja tokom čitavog trajanja procesa očvršćavanja smeše UF adheziva i ekstrakta topole. Ovo je u skladu sa visokim kiselim pufernim kapacitetom topole, što je verovatno imalo značajan uticaj na difuzno kontrolisanu reakciju tokom završnih faza umrežavanja UF adheziva u smeši sa drvnim brašnom topole i predstavlja još jednu potvrdu inhibitornog uticaja ove drvene vrste na očvršćavanje UF adheziva.

4.3.1.5. Transformacija neizotermnih DSC rezultata u izotermne

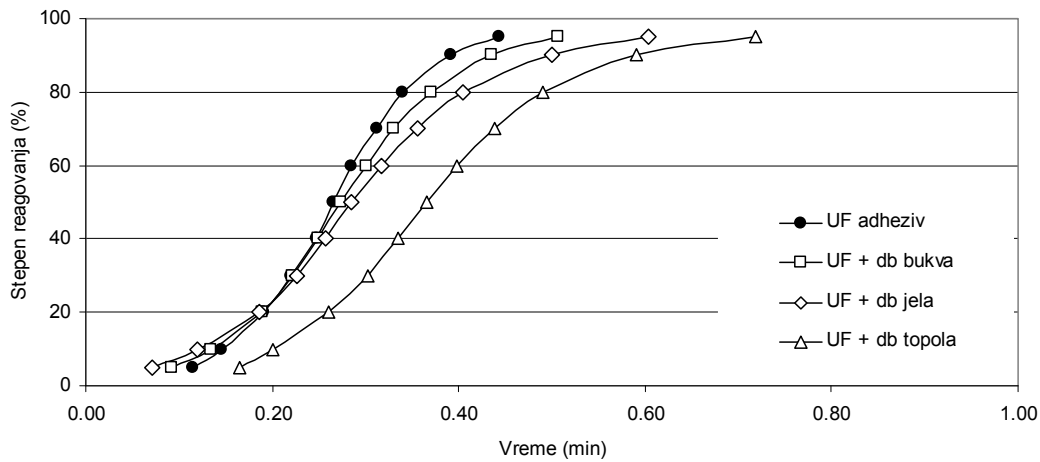
OFW izokonverzioni model primenjen je za određivanje prividnog stepena reakcije očvršćavanja UF adheziva u izotermalnim uslovima, a na osnovu DSC rezultata dobijenih u dinamičkom (neizotermnom) režimu ispitivanja. Slike 4.22-4.24, prikazuju vremensku zavisnost stepena reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl), kao i smeša UF adheziva sa 10% drvnog brašna ispitivanih drvnih vrsta, a za temperature očvršćavanja od 80 °C, 100 °C i 120 °C.



Slika 4.22. Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva i smeša UF adheziva i drvnog brašna (+0,2% dodatka NH_4Cl) u odnosu na vreme, a za temperaturu očvršćavanja od 80 °C



Slika 4.23. Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva i smeša UF adheziva i drvnog brašna (+0,2% dodatka NH_4Cl) u odnosu na vreme, a za temperaturu očvršćavanja od 100 °C



Slika 4.24. Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva i smeša UF adheziva i drvnog brašna (+0,2% dodatka NH_4Cl) u odnosu na vreme, a za temperaturu očvršćavanja od **120 °C**

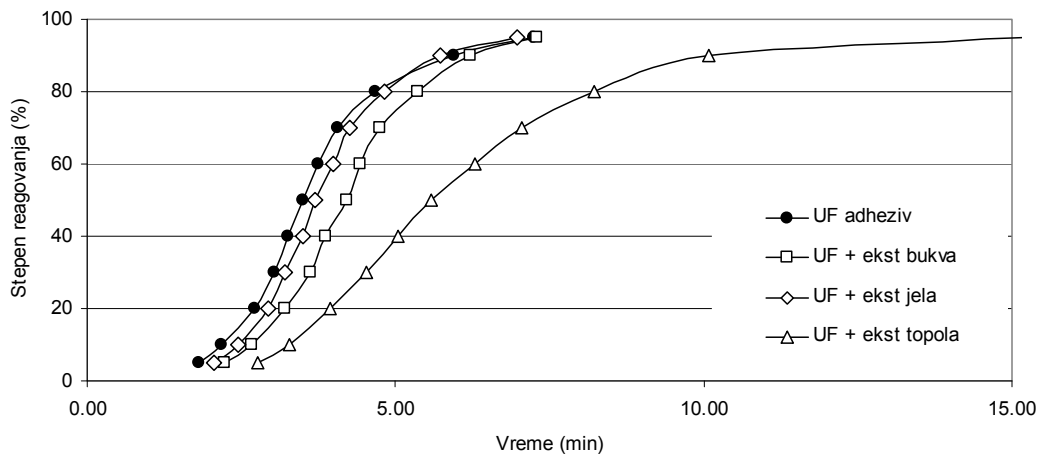
Prividni stepeni reakcije očvršćavanja UF adheziva i ispitivanih smeša sa drvnim brašnom, dobijeni primenom OFW izokonverzionog modela, ukazali su da dodatak drvnog brašna usporava reakciju očvršćavanja. Najveći usporavajući efekat imao je dodatak drvnog brašna topole, pri svim posmatranim temperaturama, što je i očekivano imajući u vidu predhodna zapažanja zasnovana na rezultatima temperature maksimuma reakcije (T_p) (tabela 4.9). Ovim se takođe potvrđuje pretpostavka da najniža vrednost energije aktivacije (E_a) smeše UF adheziva i drvnog brašna topole ne ukazuje na veću reaktivnost date smeše, već da je posledica kombinovanog uticaja najveće poroznosti i najvećeg kiselog pufernog kapaciteta drveta topole, a što je objašnjeno u tački 4.3.1.2.

Prividni stepeni reakcije očvršćavanja UF adheziva dobijeni primenom OFW izokonverzionog modela, ukazali su da povećana poroznost i puferni kapacitet usporavaju reakcije očvršćavanja. Ovaj efekat raste sa porastom stepena reakcije, što ukazuje na to da je pri stepenu reakcije od 0,80 potrebno produžiti vreme presovanja za više od 40%, kako bi se postiglo zadovoljavajuće očvršćavanje adheziva.

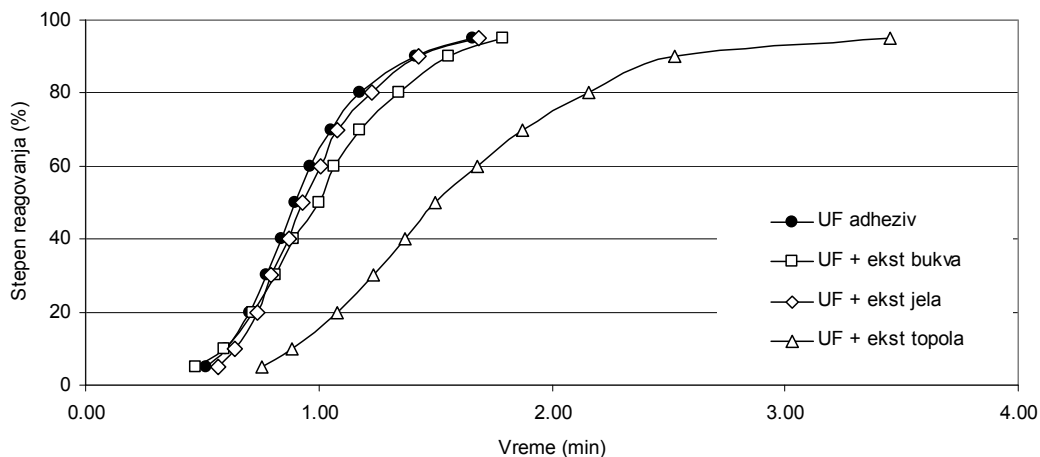
Ovde je zanimljivo uočiti uticaj drvnog brašna bukve i jele na vremensku zavisnost stepena reakcije UF adheziva, pri različitim temperaturama očvršćavanja, a što se nije moglo uočiti kod drugih pokazatelja očvršćavanja adheziva. Smeša UF adheziva i

drvnog brašna jela pokazala je bržu reakciju očvršćavanja u odnosu na smešu UF adheziva i drvnog brašna bukve, pri najnižoj temperaturi očvršćavanja od 80 °C, dok se suprotan efekat uočava pri temperaturi očvršćavanja od 120 °C.

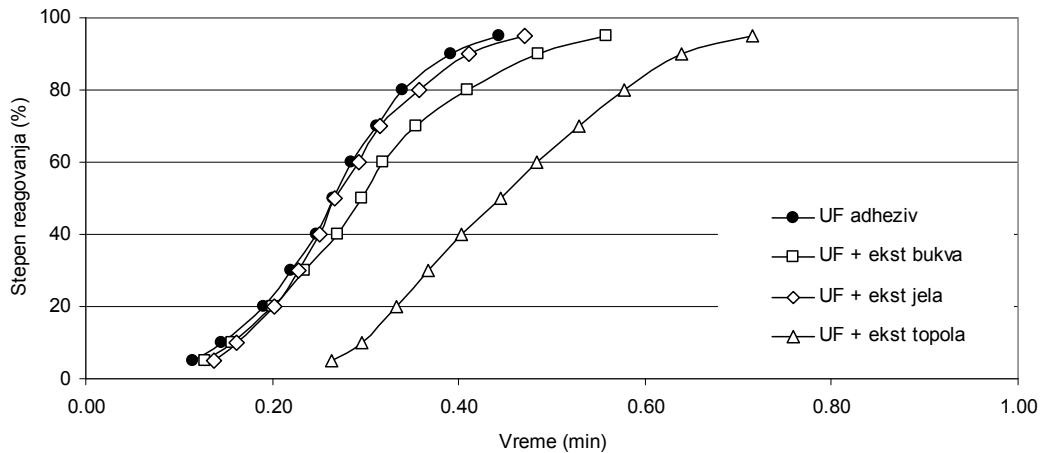
Na slikama 4.25-4.27, prikazana je vremenska zavisnost stepena reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH₄Cl) i smeša UF adheziva sa 1% ekstrakta ispitivanih drvnih vrsta, a za temperature očvršćavanja od 80 °C, 100 °C i 120 °C.



Slika 4.25. Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva i smeša UF adheziva i drvnih ekstrakta (+0,2% dodatka NH₄Cl) u odnosu na vreme, a za temperaturu očvršćavanja od 80 °C



Slika 4.26. Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva i smeša UF adheziva i drvnih ekstrakta (+0,2% dodatka NH₄Cl) u odnosu na vreme, a za temperaturu očvršćavanja od 100 °C



Slika 4.27. Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva i smeša UF adheziva i drvnih ekstrakta (+0,2% dodatka NH_4Cl) u odnosu na vreme, a za temperaturu očvršćavanja od $120\text{ }^{\circ}C$

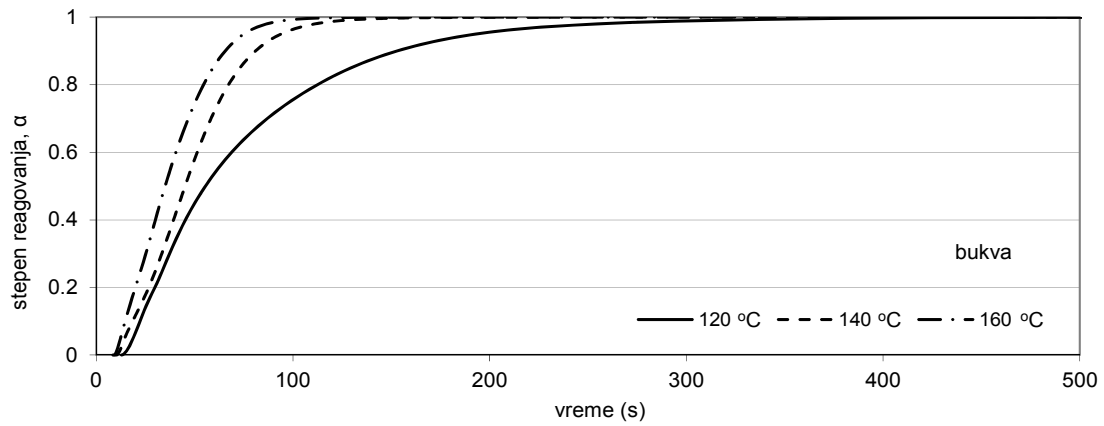
Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva i ispitivanih smeša sa drvnim ekstraktima, pri svim prikazanim temperaturama očvršćavanja ukazuje da ekstrakti sa većim kiselim i apsolutno kiselim pufernim kapacitetom u većoj meri usporavaju reakciju očvršćavanja UF adheziva. Smeša UF adheziva i ekstrakta jela, čiji je puferni kapacitet najmanji, gotovo da ima istovetnu vremensku zavisnost stepena reakcije kao i čist UF adheziv. Nasuprot tome, dodatak ekstrakta topole najviše je usporio reakciju očvršćavanja UF adheziva, što je i očekivano imajući u vidu da je najveći puferni kapacitet zabeležen na ispitivanim uzorcima ove drvene vrste (tabela 4.6).

Ovde se može zaključiti da rezultati prividnog stepena reagovanja u izotermalnim uslovima potvrđuju predhodna zapažanja o uticajima ekstrakta ispitivanih drvnih vrsta na očvršćavanje UF adheziva.

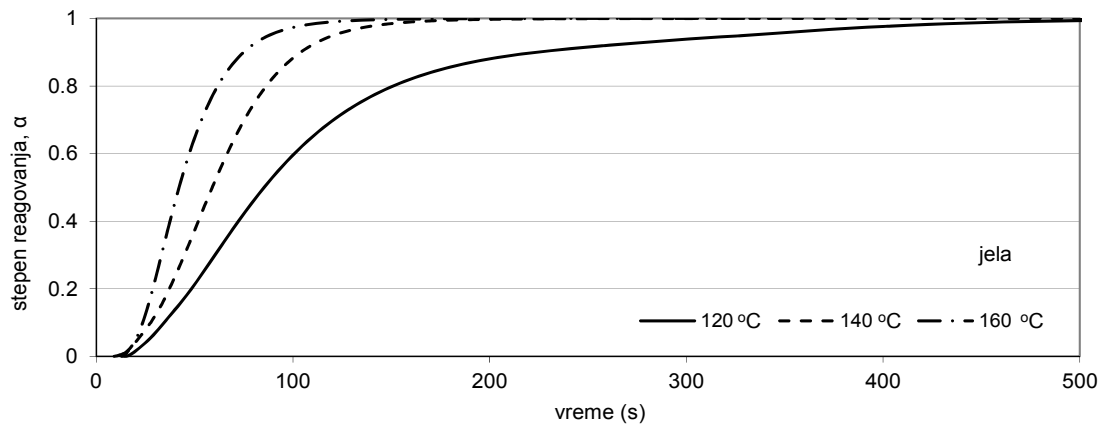
4.3.2. Rezultati dielektrične analize očvršćavanja UF adheziva

Metoda dielektrične analize (DEA) predstavlja jednu od malobrojnih tehnika koje omogućuju praćenje toka očvršćavanja adheziva u stvarnim uslovima njegove upotrebe. U ovom radu iskorišćena je navedena mogućnost, te je DEA metoda primenjena za praćenje očvršćavanja adheziva na liniji lepljenja između uzoraka furnira ispitivanih drvnih vrsta. Ispitivanja očvršćavanja UF adheziva predstavljena su stepenom očvršćavanja, odnosno stepenom reakcije (α) u odnosu na vreme presovanja (t). Stepenu reakcije se može izračunati iz vrednosti dielektričnog faktora gubitka (ϵ''_t) (obrazac 3.31), kao i iz provodljivosti (G_t) (obrazac 3.32). Dielektrični faktor gubitka, osim merenja provodljivosti, podrazumeva i uticaje polarizacije jona i orijentacije molekula. Međutim, za izračunavanje stepena reakcije, iz praktičnih razloga pogodnija je upotreba parametra provodljivosti. Naime, dielektrični faktor je izračunata vrednost, dok se provodljivost dobija direktnim očitavanjem. Pored toga, ranija istraživanja pokazala su da nema značajnog odstupanja u rezultatima određivanja kinetike očvršćavanja pomoću pomenuta dva parametra, što je i očekivano imajući u vidu da se ispitivanja obavljaju pri konstantnoj frekvenciji (ω) i konstantnoj kapacitivnosti (C_o) (obrazac 3.33) [73].

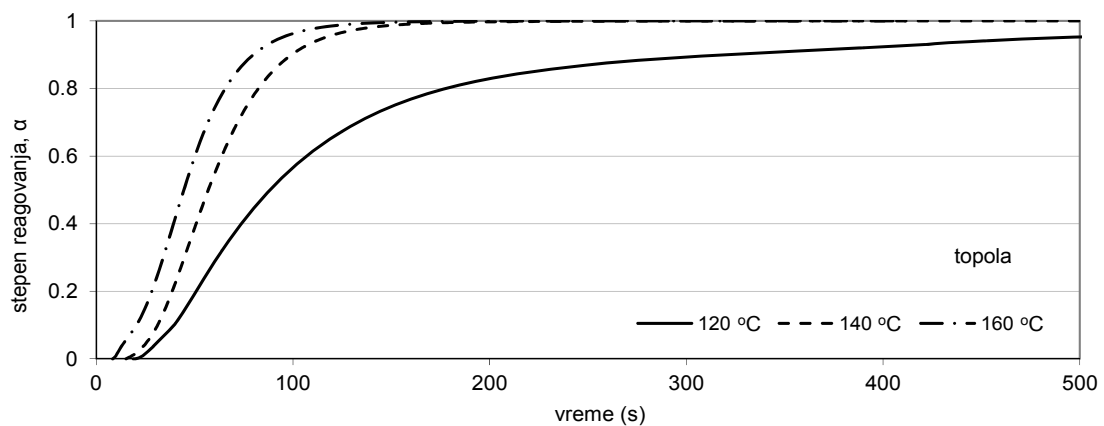
Kao što je i očekivano, rezultati ispitivanja pokazali su da temperatura ima direktan uticaj na stepen očvršćavanja (α) UF adheziva; odnosno, povećanje zadatih temperatura presovanja dovodi do postizanja gornje vrednosti α u značajno kraćem vremenskom intervalu (slike 4.28-4.30).



Slika 4.28. Stepen reagovanja UF adheziva na furnirima bukve, za temperature presovanja od 120, 140 i 160 °C

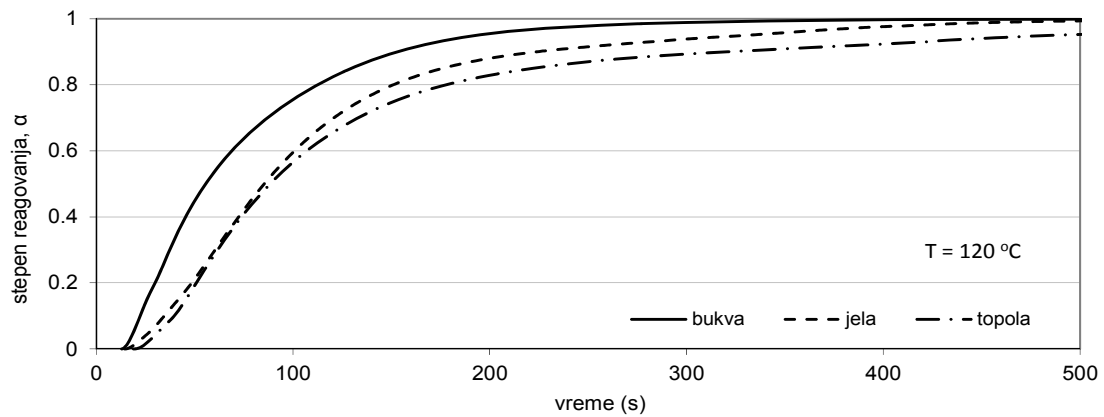


Slika 4.29. Stepen reagovanja UF adheziva na furnirima jele, za temperature presovanja od 120, 140 i 160 °C

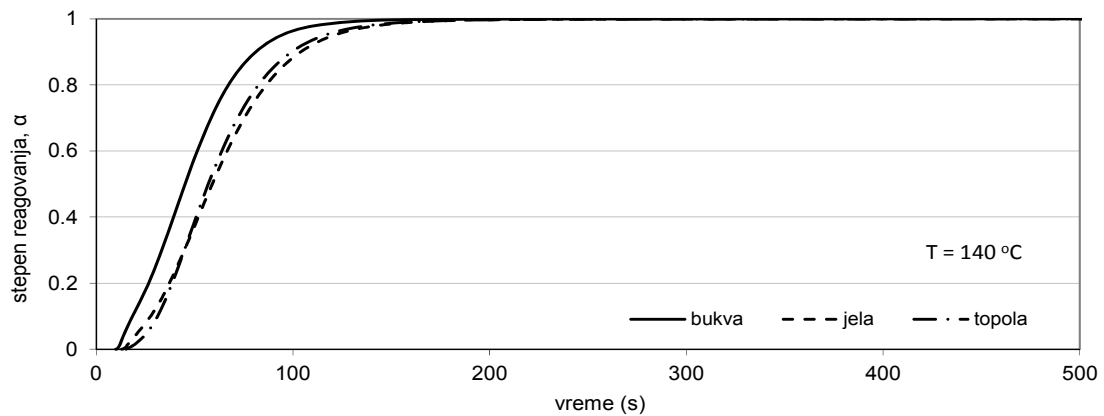


Slika 4.30. Stepen reagovanja UF adheziva na furnirima topole, za temperature presovanja od 120, 140 i 160 °C

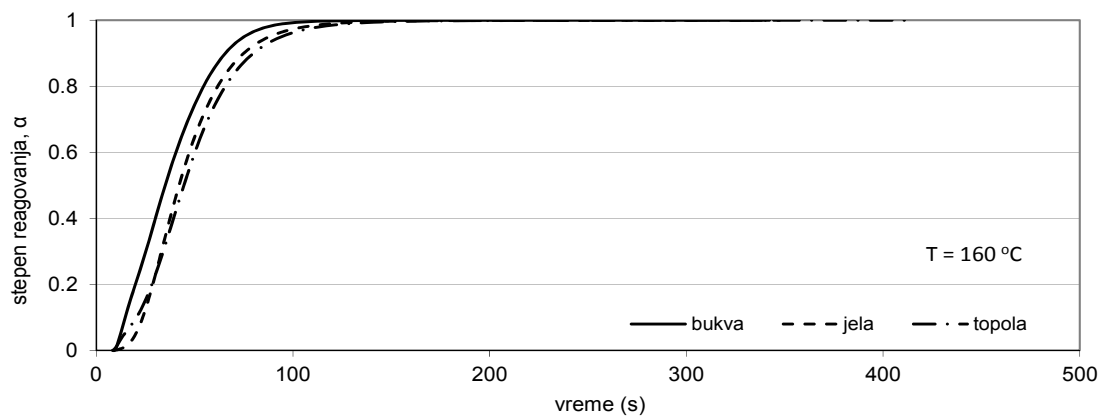
Uticaj drvene vrste furnira, na stepen reakcije na temperaturama presovanja od 120, 140 i 160 °C prikazan je dijagramima na slikama 4.31-4.33.



Slika 4.31. Stepen reagovanja UF adheziva na temperaturi presovanja od 120 °C, na furnirima drvnih vrsta bukve, jele i topole



Slika 4.32. Stepen reagovanja UF adheziva na temperaturi presovanja od 140 °C, na furnirima drvnih vrsta bukve, jele i topole

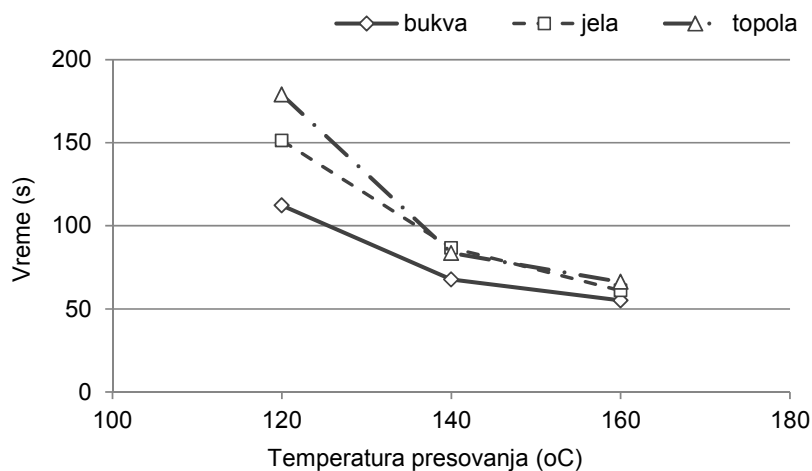


Slika 4.33. Stepen reagovanja UF adheziva na temperaturi presovanja od 160 °C, na furnirima drvnih vrsta bukve, jele i topole

U tabeli 4.13, kao i dijagramom na slici 4.34. prikazano je vreme dostizanja stepena reagovanja od 80% pri očvršćavanju UF adheziva u sljubnici uzoraka furnirskih pločica ispitivanih drvnih vrsta. Pri temperaturi presovanja od 120 °C, ovo vreme bilo je značajno duže u odnosu na merenja obavljena pri temperaturi od 160 °C i to u iznosu od 103 do 170%.

Tabela 4.13. Vreme dostizanja stepena reagovanja od 80% ($t_{\alpha=80\%}$) pri očvršćavanju UF adheziva u sljubnici furnirskih uzoraka ispitivanih drvnih vrsta za različite temperature presovanja (T)

Vrsta drveta	Vreme $t_{\alpha=80\%}$ (s)		
	T=120 °C	T=140 °C	T=160 °C
Bukva	112,2	67,7	55,1
Jela	151,2	86,7	61,1
Topola	178,9	83,6	66,2



Slika 4.34. Vreme dostizanja stepena reakcije očvršćavanja UF adheziva od 80%, na furnirima ispitivanih drvnih vrsta, u odnosu na temperaturu presovanja

Rezultati stepena reagovanja (α), izračunati preko parametra provodljivosti (G), ukazali su na različitu brzinu očvršćavanja UF adheziva u odnosu na drvenu vrstu upotrebljenih uzoraka furnira. Najveće razlike u stepenu reagovanja, odnosno u brzini očvršćavanja

UF adheziva, postignute su pri najnižoj primenjenoj temperaturi presovanja (120 °C), pri čemu je vreme dostizanje stepena reagovanja (α) 80% u sljubnici furnira topole iznosilo čak 179 s, odnosno za 60% više nego u sljubnici furnira bukve. Sa povećanjem temperature snižavalo se vreme dostizanja zadanog stepena očvršćavanja UF adheziva, što se i očekivalo jer je pri višim temperaturama i brzina reakcije veća.

Međutim, sa porastom temperature presovanja smanjivale su se relativne razlike uticaja između drvnih vrsta furnira, što dovodi u pitanje adekvatnost primene DEA metode pri uslovima povećane temperature ispitivanja. Verovatan razlog ovome je taj što se provodljivost na kontaktnoj površini menja ne samo u odnosu na reakcije očvršćavanja adheziva, već je i posledica transfera vlage u međufaznom sloju, a koji je intenzivniji pri povišenim temperaturama.

Na slici 4.34 zapaža se da je najkraće vreme očvršćavanja UF adheziva postignuto kod bukovog furnira pri svim temperaturama presovanja. Ovo je verovatno posledica gustine drveta bukve koja u posmatranom vremenu ometala brzinu difuzije ekstraktivnih materija ka površini i u sistem adheziva. Za razliku od drveta bukve, drvo topole i jele uticalo je na znatno sporiju reakciju očvršćavanja, što je verovatna posledica većeg intenziteta difuzije ekstrahovanih materija u sistem adheziva, verovatno uzrokovane većom kontaktnom površinom ovih poroznih drvnih vrsta. Ovo je naročito izraženo pri očvršćavanja UF adheziva sa furnirima topole na najnižoj korišćenoj temperaturi presovanja (120°C), što je najverovatnije posledica dodatnog uticaja jakog kiselog pufernog kapaciteta topole.

4.3.3. Rezultati reološke analize očvršćavanja UF adheziva

Ispitivanje reoloških parametara očvršćavanja UF adheziva i smeše UF adheziva i ekstrakata bukve, jele i topole, obavljeno je prema postupku opisanom u tački u tački 3.6.4.1. Rezultati vremena želiranja i ostakljivanja (vitifikacije) navedenih adhezivnih sistema, a pri dodatku NH_4Cl od 0,2% u odnosu na suhu supstancu adheziva, prikazani su tabeli 4.14.

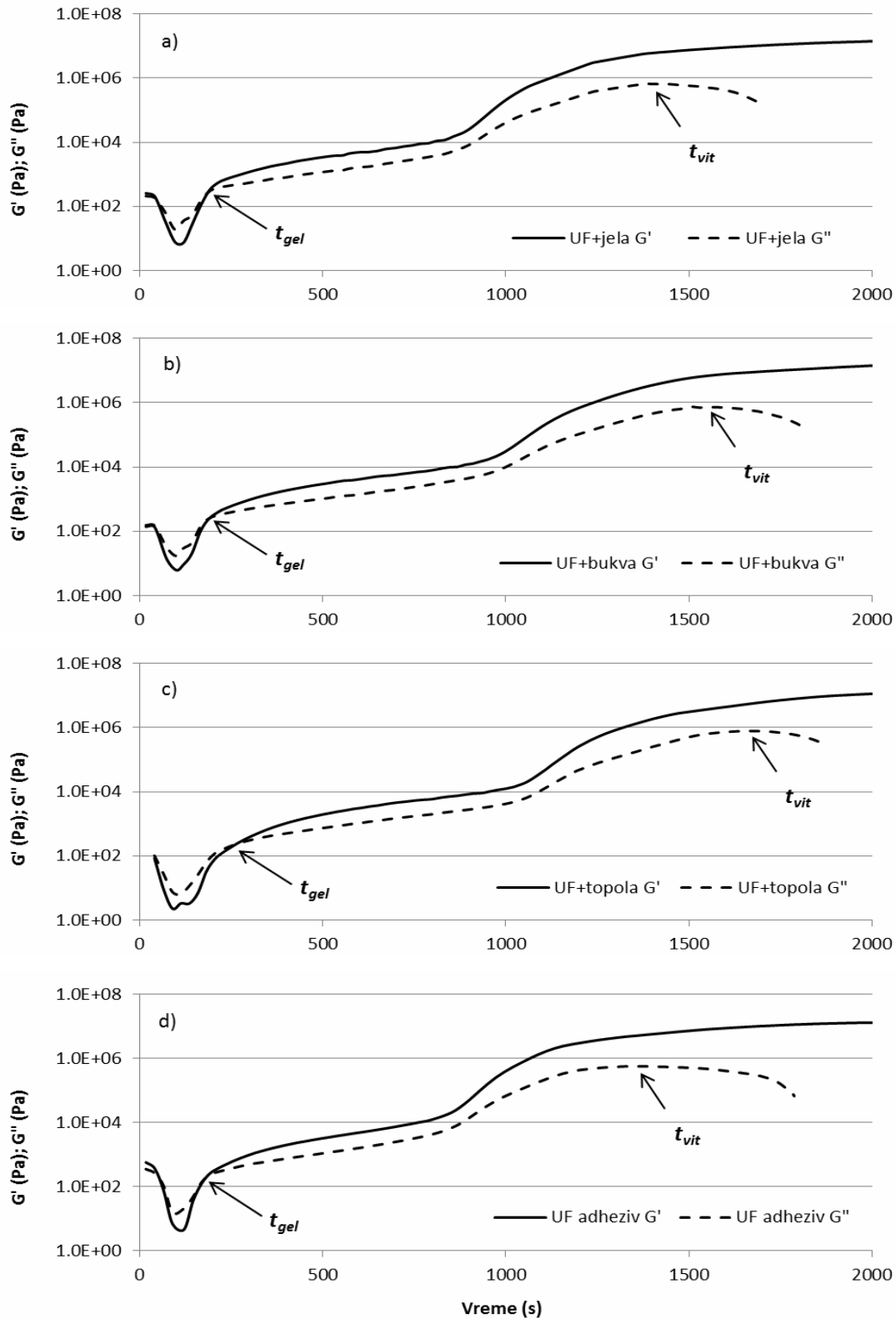
Tabela 4.14. Vreme želiranja (t_{gel}) i vreme ostakljivanja (t_{vit}) UF adheziva i smeše UF adheziva i drvnih ekstrakata bukve, jele i topole (dodatak $\text{NH}_4\text{Cl} = 0,2\%$; $T = 80^\circ\text{C}$)

Svojstvo	UF adheziv	UF + bukva	UF + jela	UF + topola
t_{gel} (s)	187	195	177	248
st. dev.	11,2	12,7	17,7	25,5
t_{vit} (s)	1375	1464	1412	1671
st. dev.	5,9	26,9	21,2	46,7

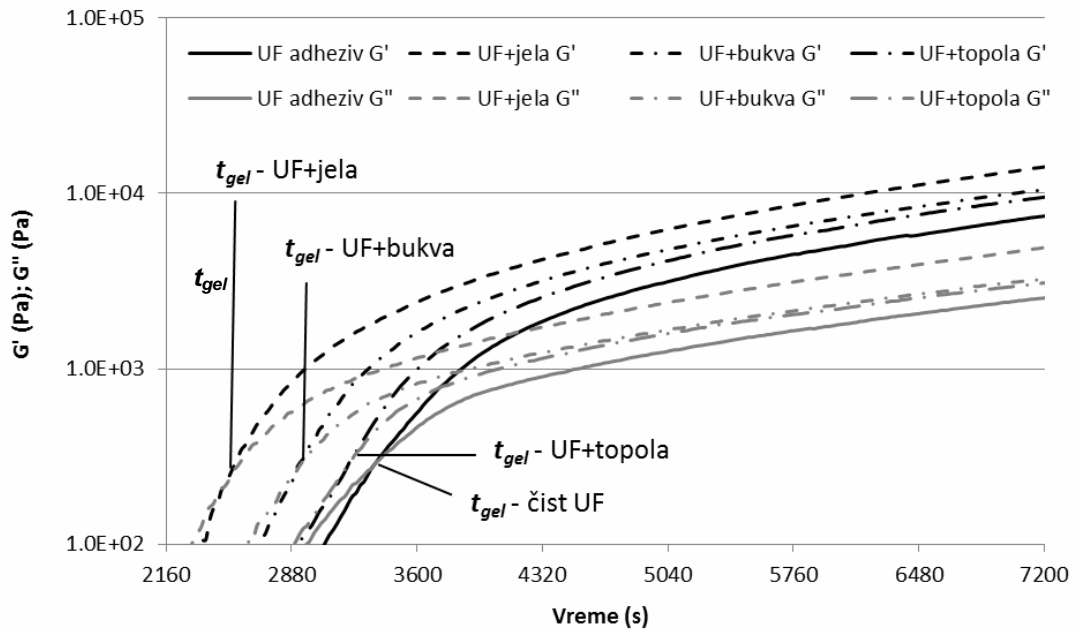
Karakteristični dijagrami dobijeni praćenjem visko-elastičnih svojstava tokom očvršćavanja UF adheziva i smeše UF adheziva i drvnih ekstrakata bukve, jele i topole, a pri dodatku katalizatora (NH_4Cl) od 0,2%, prikazani su na slici 4.34.

Na slici 4.35. prikazana su karakteristična područja na dijagramima dobijenim praćenjem očvršćavanja UF adheziva i smeše UF adheziva i ekstrakta bukve, jele i topole, bez dodatka katalizatora.

Za vreme želiranja (t_{gel}) ispitivanih UF adhezivnih sistema usvojena je tačka preseka kriva modula sačuvane energije (G') i mogula izgubljene energije (G''), odnosno vrednost 1 za faktor gubitka ($\tan\delta$). Kao tačka ostakljivanja (t_{vit}) usvojena je maksimalna vrednost G'' . Posmatranjem dijagrama na slikama 4.35 i 4.36, može se uočiti da sistemi sa dodatkom katalizatora prolaze kroz obe pomenute tranzicije, karakteristične za termoreaktivne adhezive, odnosno pokazuju fazu želiranja i fazu ostakljivanja. Sa druge strane, UF sistemi bez dodatka katalizatora prolaze isključivo kroz fazu želiranja. Faza ostakljivanja kod ove serije ispitivanja nije postignuta niti za jedan ispitivani sistem, a za usvojeni period merenja od 2 h (7200 s) (slika 4.35).



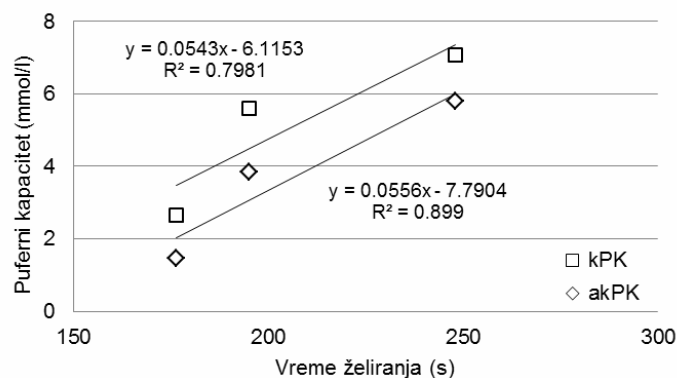
Slika 4.35. Krive modula sačuvane (G') i izgubljene energije (G'') pri očvršćavanju smeše UF adheziva i ekstraktiva jela (a), bukve (b) i topole (c), kao i pri očvršćavanju čistog UF adheziva (d); (dodatak $NH_4Cl = 0,2\%$; temperatura očvršćavanja = $80\text{ }^\circ C$)



Slika 4.36. Krive modula sačuvane (G') i izgubljene energije (G'') pri očvršćavanju čistog UF adheziva i smeše UF adheziva i ekstraktiva jele, bukve i topole (bez dodatka katalizatora; temperatura očvršćavanja = $80\text{ }^{\circ}\text{C}$)

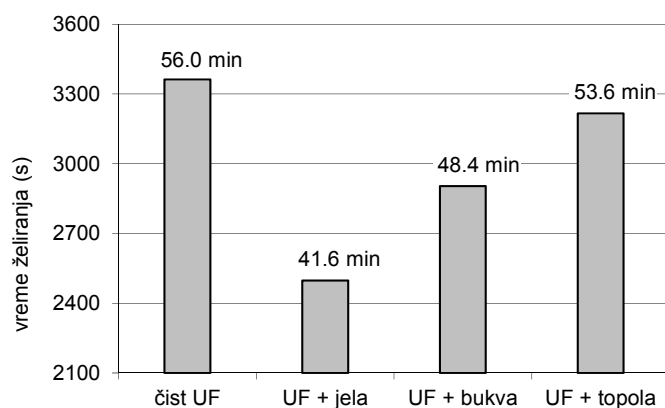
Vreme želiranja čistog UF adheziva sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i pri temperaturi ispitivanja od $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ iznosilo je 187,2 s (tabela 4.14). U ranijem istraživanju, Halasz i saradnici (2000) dobili su kraće vreme želiranja (122 ± 2) za komercijalni UF adheziva pri nižoj temperaturi ispitivanja ($62\text{ }^{\circ}\text{C}$), ali i pri većem dodatku NH_4Cl (1%) [78]. Tokom ovog istraživanja nisu pronađeni literaturni podaci o rezultatima reoloških ispitivanja uticaja, kako drvene supstance, tako ni drvene vrste, na očvršćavanje UF adheziva, što daje još jedan značajni doprinos daljim istraživanjima iz ove oblasti.

Iz tabele 4.14 može se uočiti da dodatak ekstraktiva bukve i jele u količini od 1% ima veoma nizak uticaj na očvršćavanje UF adheziva (+0,2% NH_4Cl), prikazano putem vremena želiranja i ostakljivanja. Sa druge strane dodatak ekstrakta topole od 1% uticao je na značajno usporenje reakcije očvršćavanja UF adheziva, produžavajući vreme želiranja za oko 32% i vreme ostakljivanja za oko 21%, u odnosu na čist UF adheziv. Ovi rezultati ukazuju na značajan uticaj pufernog kapaciteta drveta, pri čemu je beležen rast vremena želiranja sa porastom pufernog kapaciteta ekstrakta (slika 4.37).



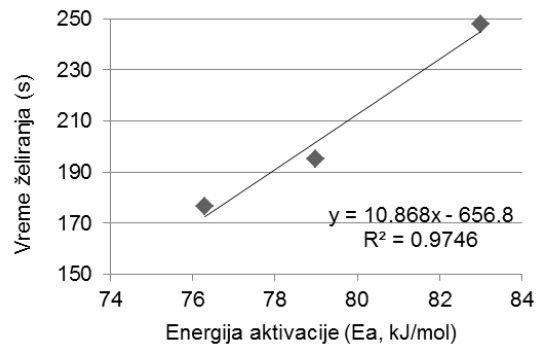
Slika 4.37. Uticaj kiselog (kPK) i apsolutno kiselog pufernog kapaciteta (akPK) na vreme želiranja smeša UF adheziva i drvnih ekstrakta bukve, jela i topole.

Veoma je zanimljivo sagledati rezultate vremena želiranja ispitivanih smeša bez dodatka katalizatora, prikazanih na slici 4.38. Ekstraktivi svih ispitivanih drvnih vrsta pokazali su katalizujuće dejstvo na reakciju očvršćavanja UF adheziva, skraćujući vreme želiranja od oko 4,5% (topola), pa čak do 34,6% (jela). Ovo katalizujuće dejstvo ekstrakata potiče od njihove kiselosti, koja je obezbedila povoljnije uslove za odvijanje reakcije očvršćavanja adheziva. S obzirom da kiselost ekstrakta zavisi od vrste drveta, dobijeno vreme želiranja odgovaralo je izmerenim pH vrednostima (tabela 4.5). Samim tim, može se zaključiti da je stepen kiselosti ekstrakta određivao vreme postizanja gel stanja UF adheziva. Važno je istaći da proces očvršćavanja sistema bez dodatka katalizatora nije prošao kroz tačku ostakljivanja, već je ostao u želatinoznom stanju u posmatranom vremenu ispitivanja (2h) i pri temperaturi očvršćavanja od 80 °C.



Slika 4.38. Vreme želiranja za smeše UF adheziva i drvnih ekstrakta, bez dodatka katalizatora

Dodatak ekstrakata ispitivanih drvnih vrsta pokazuje slične efekte na rezultate ispitivanja očvršćavanja UF adheziva metodama reološke analize i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije, a za primenjeni dodatak katalizatora (0,2% NH_4Cl u odnosu na suhu supstancu adheziva). Ovo ukazuje da se hemijski aspekt očvršćavanja praćen DSC metodom, može uporediti sa parametrima promene reoloških svojstava tokom očvršćavanja UF adheziva u smeši sa drvnim ekstraktivima (slika 4.39). Shodno tome, može se zaključiti da efekat hemijskih karakteristika drvnih vrsta, a pre svega kiselog pufernog kapaciteta, ne bi trebao biti zanemaren pri podešavanju recepture UF adheziva za primenu u proizvodnji ploča iverica i vlakantica.



Slika 4.39. Uticaj ekstrakata bukve, jele i topole na odnos energije aktivacije (DSC) i vremena želiranja (reološka analiza) pri očvršćavanju UF adheziva u smeši sa ekstraktivima ispitivanih drvnih vrsta (dodatak NH_4Cl = 0,2%)

5. ZAKLJUČAK

Rezultati ove disertacije potvrdili su osnovnu hipotezu da drvena vrsta ima uticaj na očvršćavanje UF adheziva. Ovo je veoma važno sa stanovišta praktične primene ovog adhezivnog sistema, pri čemu se njegovo očvršćavanje odigrava u neposrenom kontaktu sa usitnjenim drvnim materijalom, kao što je i slučaj u proizvodnji ploča iverica. Ključnu fazu u izradi ploča iverica predstavlja vrelo presovanje oblepljenog iverastog tepiha, u kojoj pod pritiskom od oko 2 MPa i pri temperaturama unutar tepiha od 100 °C i više, dolazi do složenih termodinamičkih i hemijskih procesa koji omogućuju plastifikaciju i densifikaciju iverastog materijala uz istovremeno očvršćavanje adheziva. Pri tome, povišena temperatura i pritisak para unutar presovanog tepiha pospešuju difuziju ekstraktivnih materija iz iverja ka njegovoj površini dovodeći ih u direktni kontakt sa adhezivom. Imajući u vidu da se procesi polikondenzacije UF adheziva odvijaju u kiseljoj sredini, samim tim priroda i kiselost ekstrahovanih materija iz drveta treba da u što manjoj meri ometaju efekte katalizatora, kako bi se uspostavila kvalitetna adhezivna veza.

Drugi uticajni faktor drvene komponente odnosi se na anatomsku strukturu date drvene vrste. Pre svega, zapreminska poroznost drveta utiče na intenzitet apsorptivnih procesa specifične površine oblepljenog drvnog materijala, koji mogu menjati brzinu reakcije očvršćavanja adheziva. Pored toga, povećana poroznost drvnog adherenta olakšava difuziju vodene pare, a time i izolovanje pratećih hemijskih komponenti drveta, smeštenih u šupljinama ćelijskih zidova i u lumenima drvnih ćelija.

Zbog kompleksnog uticaja drveta na očvršćavanje urea-formaldehidnog (UF) adheziva, u ovom radu navedena problematika je analizirana kako sa aspekta hemijskih svojstava drveta, tako i u pogledu anatomske strukture.

Za rasvetljavanje međusobnog dejstva drveta i UF adheziva namenjenog za proizvodnju ploča iverica izabrane su domaća bukva, jela i topola kao drvene vrste koje su najzastupljenije u industriji prerade drveta, a istovremeno po svojoj anatomskoj strukturi i hemijskom sastavu vrlo različite. Analizirajući dobijene rezultate ispitivanja

opštih fizičkih i hemijskih svojstava drveta bukve (*Fagus moesiaca* / *Domin, Maly/Czeczott.*), jele (*Abies alba* / *Mill*) i topole (*Populus x Euroamericana 'I-214'*) ustanovljeno je sledeće:

- Drvo bukve ima najmanju zapreminsku poroznost od 58%, dok najveću poroznost od 78% ima topola. Poroznost drveta jele bliska je topoli (72%). Imajuće ove rezultate u vidu, očekuje se da pri dubljoj penetraciji rastvor adheziva iz porozne strukture topole i jele estrahuje veću količinu materija koje mogu izmeniti homogenost samog adheziva i njegovo ponašanje tokom očvršćavanja.
- Od ispitivanih drvnih vrsta drvo jele je najkiselije sa pH od 4,9, dok je kiselost bukve i topole bliska i iznosi 5,5 i 5,6, respektivno. Drvo jele istovremeno ima i najniži kiseli puferni kapacitet od 2,64 mmol/l 0,025N rastvora H₂SO₄. U poređenju sa jelom, topola pokazuje izraziti kiseli puferni kapacitet od 7,07 mmol/l. Visok puferni kapacite izdvaja topolu kao rizičnu vrstu sa jakim inhibitornim potencijalom u kiselim uslovima u kojima se odvija očvršćavanje UF adheziva.
- Prisutne nestrukturne komponente i hemiceluloze u drvetu prevashodno su uticale na različiti sadržaj slobodnih i vezanih kiselina u ispitivanim drvnim vrstama, pri čemu jela ima najveći ukupan sadržaj kiselina od 0,0867 mekv NaOH/25g drveta, koji je za 52% veći u odnosu na bukvu i skoro duplo veći (91%) u odnosu na topolu. Veća prirodna kiselost drveta jele koja ukazuje na njen izrazit katalitički uticaj na brzinu očvršćavanja adheziva, čini ovu drvenu vrstu kompatibilnom sa kiselo očvršćavajućim adhezivima.
- IR spektri ekstrakata ispitivanih drvnih vrsta pokazuju seriju karakterističnih absorpcionih traka koje se mogu pripisati prostim šećerima, fenolnim jedinjenjima, ali i ko-ekstrahovanim masnim kiselinama i njihovim estrima. Broj i intenzitet absorpcionih traka, koje mogu ukazivati na prisustvo kiselih jedinjenja, dominira u IR spektru ekstrakta jele što objašnjava njenu veću kiselost.
- Vrlo jake i oštre absorpcione trake na frekvenciji od 1607 cm⁻¹ i 1517 cm⁻¹ koje su prisutne samo u spektrima bukve mogu se pripisati prisustvu aromatičnih jedinjenja i fenola, najverovatnije taninskih materija koje su karakteristične za vrste sa zrelim drvetom kao što je bukva. Ova jedinjenja doprinose intenzitetu pufernog karaktera ekstrakata bukve.

- Apsorpciona traka vrlo jakog intenziteta na frekvenciji 1567 cm^{-1} koja je prisutna samo u ekstraktu tople potiče od vibracije C=C grupa što ukazuje na verovatno prisustvo blago kiselih fenilpropanskih fenola koji zbog svoje hemijske prirode mogu uticati na puforni karakter tople.

U cilju kompletnijeg sagledavanja uticaja drvnih vrsta na očvršćavanje adheziva, u što realnijim uslovima *in-situ*, analiziran je uticaj drveta kao adherenta u vidu ekstrakta dobijenih ekstrakcijom drveta u vreloj vodi, drvnog brašna i furnira.

- Rezultati reološke analize dobijeni merenjem visko-elastičnog ponašanja adheziva tokom njegovog očvršćavanja potvrdili su katalitički karakter delovanja drveta kao adherenta. Uočeno je kraće vreme prelaza adheziva iz tečnog u želatinozno stanje kada se dodaju ekstrakti ispitivanih drvenih vrsta u količini od 1% u odnosu na suhu supstancu adheziva. S obzirom da nije dodavan katalizator, to ukazuje da ekstraktivne materije iz ekstrakata pokreću i kontrolišu želiranje adheziva. Shodno tome, stepen kiselosti ekstrakata određuje vreme postizanja gel stanja adheziva.
- Jela kao drvena vrsta ispoljava najjači uticaj na ubrzanje reakcije očvršćavanja UF adheziva, jer njen ekstrakt za približno 35% skraćuje vreme želiranja adheziva, bukva pokazuje upola manji efekat od jele, dok se ekstrakt tople ponašao skoro neutralno i zanemarljivo skraćuje vreme očvršćavanja UF adheziva.
- Ispitivanja uzoraka adheziva sa katalizatorom ukazala su da njegovo prisustvo menja katalitički uticaj ekstrakata na očvršćavanje adheziva. Zapaženo je da ekstrakti bukve i tople produžuju vreme želiranja adheziva za oko 22 i 33%, respektivno, a da dodatak ekstrakta jele neznatno skraćuje vreme želiranja UF adheziva. Uočeni efekat rezultat je delovanje pufernog kapaciteta bukve i tople.
- Imajući u vidu da puforni kapacitet drveta u suštini predstavlja otpor drveta pri promeni pH vredosti sredine koji potiče prevashodno od strukture i koncentracije jedinjenja koja mogu ometati očvršćavanje adheziva, može se istaći da su drvene vrste sa manjim kiselim pufernim kapacitetom kao što je jela povoljnije za izradu drvnih ploča jer mogu obezbediti potpuno i kvalitetno očvršćavanje adheziva.

- Parametri kinetike očvršćavanja adheziva, kao što su temperatura maksimuma reakcije (T_p) koja predstavlja tačku pri kojoj brzina reakcije očvršćavanja ima svoj maksimum, daje realnu sliku o koncentraciji katalizatora, odnosno govori o povoljnosti uslova koji započinju i kontrolišu reakciju očvršćavanja. Rezultati dobijeni diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) potvrdili su uticaj vrste drveta u reakcijama očvršćavanja UF adheziva. Uočen je porast vrednosti T_p očvršćavanja UF adheziva sa porastom pufernog kapaciteta dodatih ekstrakata ispitivanih drvnih vrsta. Intenzitet pufernog kapaciteta ekstrakata je kontrolisao vrednosti T_p očvršćavanja adheziva, što ukazuje da karakter i hemijska struktura ekstraktivnih materija utiču na koncentraciju dodatog katalizatora koji treba da kontroliše reakciju polimerizacije.
- Veće vrednosti energije aktivacije (E_a), zapažene pri dodatku ekstrakata potvrđuju da je potrebno dovesti veću količinu energije za pokretanje reakcije umrežavanja smeše adheziva sa ekstraktima, što ukazuje da je intenzitet dejstva katalizatora umanjen, verovatno kao posledica reakcija katalizatora sa jedinjenjima iz ekstrakata.
- Uočeno smanjenje vrednosti entalpije reakcije (ΔH) očvršćavanja adheziva u prisustvu ekstrakata, upravo potvrđuje ovu pretpostupku. S obzirom da ΔH predstavlja stvorenu energiju nastalu sudaranjem molekula u reakcijama očvršćavanja adheziva, njeno opadanje ukazuje da se ona troši za aktivaciju mogućih reakcija ekstraktivnih jedinjenja kako sa katalizatorom, tako i sa reaktivnim grupama adheziva.
- Izokonverzionna transformacija dobijenih T_p očvršćavanja UF adheziva, pokazala je da uticaj drvene vrste raste sa porastom stepena reakcije, pri konstantnoj temperaturi.
- Utvrđeni uticaj pufernog kapaciteta ekstrakata ispitivanih drvnih vrsta ističe značaj njegovog kontrolisanja, kako bi se izabrale optimalne koncentracije katalizatora za konkretnu smešu drvnih vrsta u proizvodnja ploča od usitnjenog drveta. U tom smislu, zbog jakog pufernog kapaciteta, topolu kao sirovinu treba kombinovati sa drvnim vrstama manjeg pufernog kapaciteta da bi se ublažio njen izraziti inhibicioni uticaj na potpuni proces očvršćavanja adheziva.
- Uticaj drvnog brašna ispitivanih drvnih vrsta na očvršćavanje UF adheziva ispitivan je DSC metodom. Tom prilikom je ustanovljeno da pri dodatku drvnog brašna T_p

očvršćavanja UF adheziva raste sa povećanjem pufernog kapaciteta drveta, ali i da neočekivano opada E_a . Uočena suprotnost je verovatno posledica uticaja porozne strukture drveta, koja usled apsorpcije vode iz rastvora adheziva menja početnu homogenost adhezivu, odnosno povećava njegovu gustinu. Činjenica da veća koncentracija reaktanata u adhezivu zbog njihove blizine zahteva i manju energiju za otpočinjanje reakcija polikondenzacije, potvrđuje ovu pretpostavku.

- Istovremeno, veća vlaga međufaznog sloja potstiče difuziju ekstraktivnih materija iz drveta i time povećava mogućnost njihovog reagovanja sa adhezivom i katalizatorom što je izazvalo uočeno povećanje T_p , a smanjenje ΔH očvršćavanja UF adheziva. Ovi rezultati otkrivaju da poroznost drveta odnosno njegova gustina nemaju samo uticaja na dubinu penetracije adhezivnog sistema, već i na kinetiku očvršćavanja adheziva.
- Prividni stepeni reakcije očvršćavanja UF adheziva dobijeni primenom OFW izokonverzionog modela, ukazali su da povećana poroznost i puferni kapacitet usporavaju reakcije očvršćavanja. Ovaj efekat raste sa porastom stepena reakcije. Da bi se postigao stepen reakcije očvršćavanja od 0,80 neophodno je produžiti vreme presovanja više od 40%, kako bi se postiglo pooptuno očvršćavanje adheziva.
- Rezultati dielektrične analize (DEA) dobijeni praćenjem provodljivosti na liniji lepljenja uzoraka furnira ukazali su na duža vremena reakcije očvršćavanja UF adheziva kod onih drvnih vrsta koje su poroznije i imaju veći puferni kapacitet.
- Pri temperaturi ispitivanja od 120 °C, uticaj drvene vrste bio je najuočljiviji. Iako DEA metoda omogućuje praćenje očvršćavanja adheziva *in-situ*, ipak se nije pokazala kao pogodna za realno ocenjivanje uticaja drvnih vrsta pri višim temperaturama ispitivanja. Verovatan razlog ovome je što provodljivost na kontaktnoj površini istovremeno potiče, ne samo od reakcija očvršćavanja adheziva, već i od transfera vlage u međufaznom sloju, što ometa realnu sliku reakcija polikondenzacije UF adheziva.

5.1. PREDLOZI ZA DALJA ISTRAŽIVANJA

Ispitivanjem uticaja drvene vrste na očvršćavanje UF adheziva, što je bio osnovni zadatak ove doktorske disertacije, javile su se ideje o mogućnostima za dalja istraživanja, a koja bi obuhvatala sledeće:

1. Imajući u vidu sve veći trend istraživanja i primene modifikovanog drveta u cilju poboljšanja određenih karakteristika ploča na bazi drveta, pre svega njihove dimenzionalne stabilnosti ili mehaničke čvrstoće, ističe se i pitanje interakcije ovakvog drvog materijala sa adhezivom. Shodno tome, metodologija primenjena u ovoj doktorskoj disertaciji mogla bi biti upotrebljena za ispitivanje uticaja termičkih ili hemijskih postupaka modifikacije drvnog materijala na očvršćavanje UF adheziva ili drugih termoreaktivih adhezivnih sistema za proizvodnju ploča na bazi drveta.
2. Analiza hemijskog sastava drveta upotrebom masene spektroskopije i nuklearne magnetne rezonanse, mogla bi da pruži dodatne informacije o uticaju drvene vrste na očvršćavanje UF adheziva, uz upotrebu neke od metoda termalne analize korišćenih u ovoj doktorskoj disertaciji. Pored toga, ispitivanje očvršćavanja UF adheziva u smeši sa izolovanim osnovnim hemijskim konstituentima drveta, poput celululoze i lignina, moglo bi takođe da predstavlja predmet nastavka ovih istraživanja.
3. Dalja istraživanja uticaja drvene vrste na očvršćavanje UF adheziva, takođe bi mogla biti vezana za upotrebu metoda evaluacije formiranja adhezivne veze, kao što su ABES i IPATES metode, a koje su objašnjene u tački 2.5.4 ovog rada. Pomenute metode pružaju značajan nivo simulacije procesa vrelog presovanja i sa tog aspekta mogle bi biti upotrebljene za praćenje formiranja adhezivne veze korišćenjem furnirskih uzoraka (ABES) ili korišćenjem oblepljenog vlaknastog ili iverastog materijala (IPATES) različitih drvnih vrsta. IPATES metoda dodatno pruža mogućnost ispitivanja uticaja kontrolisanih smeša drvnih vrsta na očvršćavanje UF adheziva, čime bi se dodatno doprinelo simulaciji stvarnih uslova u proizvodnji ploča na bazi usitnjenog drveta.

6. LITERATURA

1. H. Thoemen, M. Irle, M. Sernek, Wood-Based Panels - An Introduction for Specialists, Brunel University Press, London, England (2010)
2. I. Katsampas, New Trends in Wood Adhesive Technology, 6th Panhellenic Polymer Conference, 5 novembar 2006, Patras, Greece (2006)
3. J. Miljković, Kompozitni materijali od usitnjenog drveta - Iverice, Naučna Knjiga, Beograd (1991)
4. R.M. Whitfield, F.C. Brown, R. Low, Socio-Economic Benefits of Formaldehyde to the European Union (EU 25) and Norway, Global Insight, Lexington, MA (2007)
5. M. Dunky, Urea-formaldehyde (UF) Adhesive Resins for Wood, Int. J. Adhes. Adhes. 18 (1997) 95–107
6. A. Pizzi, Wood Adhesives, Chemistry and Technology, Marcel Dekker Inc., New York, (1983)
7. A.H. Conner, Urea-Formaldehyde Adhesive Resins, iz: J. C. Salamone, Polymeric Materials Encyclopedia, New York, USA, (1996) 8496-8501
8. B. Meyer, Urea Formaldehyde Resins, Addison-Wesley Publishing Co. Inc., Massachusetts (1981)
9. S. Chow, P.R. Steiner, Catalytic, Exothermic Reactions of Urea-Formaldehyde Resin, Holzforschung 29 (1) (1975) 4-10
10. H. Thoemen, P.E. Humphrey, Modeling the physical processes relevant during hot pressing of wood-based composites. Part I. Heat and mass transfer, Holz als Roh- und Werkstoff 64 (2006) 1-10
11. H. Thoemen, C.R. Haselein, P.E. Humphrey, Modeling the physical processes relevant during hot pressing of wood-based composites. Part II. Rheology, Holz als Roh- und Werkstoff 64 (2006) 125–133
12. B.G. Zomboril, F.A. Karnket, L.T. Watson, Simulation of the Internal Conditions During the Hot-Pressing Process, Wood and Fiber Science, 35 (1) (2003) 2-23

13. C. Dai, C. Yu, Heat and Mass Transfer in Wood Composite Panels During Hot-Pressing: Part I. A Physical-Mathematical Model, *Wood and Fiber Science*, 36 (34) (2004) 585-597
14. P.E. Humphrey, A.J. Bolton, The Hot Pressing of Dry-Formed Wood-Based Composites. Part II. A Simulation Model for Heat and Mass Transfer, and Typical Results, *Holzschforschung*, 43 (3) (1989) 199-206
15. L. Chen, F.C. Beall, Monitoring Bond Strength Development in Particleboard During Pressing, Using Acousto-Ultrasonics, *Wood and Fiber Science*, 32 (4) (2000) 466-477
16. M.W. Kelly, Critical Literature Review of Relationships Between Processing Parameters and Physical Properties of Particleboard, Forest Products Laboratory, Madison, W (1977)
17. A.J. Bolton, P.E. Humphrey, P.K. Kavvouras, The Hot Pressing Of Dry-Formed Wood-Based Composites. Part III. Predicted Vapor Pressure and Temperature Variation With Time, Compared With Experimental Data For Laboratory Boards, *Holzforschung*, 43 (1989) 265-274
18. A.J. Bolton, P.E. Humphrey, P.K. Kavvouras, The Hot Pressing of Dry-Formed Wood-Based Composites, Part IV. Predicted Variation of Mattress Moisture Content With Time, *Holzforschung*, 43 (1989) 345-349
19. C. Dai, B. Knudson, R. Wellwood, Research and Development in Oriented Strandboard (OSB) Processing. in: *Proceedings, 5th Pacific Rim Bio-based Composites*, 2000 December 10-13, Canberra, Australia, (2000) 556-563
20. L.M.H. Carvalho, M.R.N. Costa, C.A.V. Costa, Modeling Rheology in The Hot-Pressing of MDF: Comparison of Mechanical Models, *Wood and Fiber Science*, 33 (3) (2001) 395-411
21. C.E. Fraiser, Monitoring Resin Cure in the Mat for Hot-Compression Modeling, iz: *Proceedings, Fundamentals of Composite Procesing*, 2003 November 5-6, Madison, Wisconsin, (2003) 26-28
22. A.A. Marra, *Technology of Wood Bonding: Principles in Practice*, Van Nostrand Reinhold, New York (1992)
23. D.E. Brady, F.A. Kamke, Effects of Hot Pressing Parameters on Resin Penetration, *Forest Products Journal*, 38 (11,12) (1988) 63-68

24. C.B. Vick, Adhesive Bonding of Wood Materials, iz: Wood Handbook, Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin (1999)
25. D.C. Maldas, P.D. Kamdem, Surface Tension and Wettability of CCA-treated Red Maple, Wood and Fiber Science, 30 (4) (1998) 368-373
26. J.D. Menczel, R.B. Prime, Thermal Analysis of Polymers - Fundamentals and Applications, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2009)
27. C.R. Frihart, Wood structure and adhesive strength, iz: Characterization of the Cellulosic Cell Wall, Avgust 25-27, 2003, Grand Lake, Colorado, Blackwell Pub., Iowa (2006)
28. M. Stehr, I. Johansson, Weak boundary layers on wood surfaces, Journal of Adhesion Science and Technology 14 (2000) 1211-1224
29. R. Marutzky, L. Ranta, The properties of UF-resins with low formaldehyde content and particle boards bounded with these resins. Part 1: Influence of the molar ratio on the properties of uncondensed resins, Holz Als Roh- Und Werkstoff 37 (10) (1979) 389-393
30. J. Mišović, T. Ast, Instrumentalne metode hemijske analize, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (1994)
31. S.M. Milosavljević, Strukturne instrumentalne metode, Hemijski fakultet, Beograd (1994)
32. A.R. Philpotts, D.O. Evans, N. Sheppard, The infra-red spectra and structure of some polymers of formaldehyde, Transactions of the Faraday Society, 51 (1955) 1051-1055
33. C.G. Cannon, The Infra-red Spectra and Molecular Configurations of Polyamides, Spectrochimica Acta 16 (3) (1960) 302-319
34. G.E. Myers, Investigation of Urea-formaldehyde Polymer Cure by Infrared, Journal of Applied Polymer Science 26 (3) (1981) 747-767
35. R. Schmolke, K. Dietrich, R. Nastke, D. Kunath, W. Teige, Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Harnstoff-Formaldehyd-Feststoffen, Acta Polymerica 38 (10) (1987) 574-579
36. G. Camino, L. Operti, L. Trosarelli, Mechanism of Thermal Degradation of Urea-Formaldehyde Polycondensates, Polymer Degradation and Stability (5) (1983) 161-172
37. T. Zorba, E. Papadopoulou, A. Hatjiissaak, K. M. Paraskevopoulos, K. Chrissafis, Urea-formaldehyde Resins Characterized by Thermal Analysis and FTIR Method, Journal of Thermal Analysis and Calrimetry 92 (1) (2008) 29-33

38. R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley and Sons Inc., USA (2005)
39. R. Taylor, R.J. Pragnell, J.V. McLaren, C.E. Snape, Evaluation of NMR Spectroscopy for the Quantitative Characterization of Urea-Formaldehyde resins 29 (6) (1982) 489-494
40. M.G. Kim, L.W. Amos, Quantitative Carbon-13 NMR study of Urea-Formaldehyde Resins in Relation to the Formaldehyde Emission Levels, Industrial and Engineering Chemistry Research 29 (2) (1990) 208-212
41. M.G. Kim, Examination of Selected Synthesis Parameters For Typical Wood Adhesive-Type Urea-Formaldehyde Resins by ¹³C NMR Spectroscopy. I, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 37 (7) (1999) 995-1007
42. M. Szesztay, Zs. Laszlo-Hedvig, C. Takacs, E. Gacs-Baitz, P. Nagy, F. Tudos, pH Control of the Condensation Reaction and its Effect on the Properties of Formaldehyde/Urea Resins, Angewandte Makromolekulare Chemie, 215 (1994) 79-91
43. E.E. Ferg, A. Pizzi and D.C. Levendis, ¹³C NMR Analysis Method for Urea-Formaldehyde Resin Strength and Formaldehyde Emission, Journal of Applied Polymer Science 50 (5) (1993) 907-915
44. J. Gu, M. Higuchi, M. Morita, C.Y. Hse, Synthetic Conditions and Chemical Structures of Urea-Formaldehyde Resins I. Properties of the Resins Synthesized by Three Different Procedures, Mokuzai Gakkaishi 41 (12) (1995) 1115-1121
45. J. Gu, M. Higuchi, M. Morita, C.Y. Hse, Synthetic Conditions and Chemical Structures of Urea-Formaldehyde Resins II. Synthetic Procedures Involving a Condensation Step Under Strongly Acidic Conditions and the Properties of the Resins Obtained, Mokuzai Gakkaishi 42 (2) (1996) 149-156
46. J. Gu, M. Higuchi, M. Morita, C.Y. Hse, Synthetic Conditions and Chemical Structures of Urea-Formaldehyde Resins III. Molecular Structure of Resin Synthesized by Condensation Under Strongly Acidic Conditions, Mokuzai Gakkaishi 42 (5) (1996) 483-488
47. C.Y. Hse, Z.Y. Xia, B. Tomita, Effects of Reaction pH on Properties and Performance of Urea-Formaldehyde Resins, Holzforschung 48 (1994) 527-532
48. C.Soulard, C. Kamoun, A. Pizzi, Uron and uron-urea-formaldehyde resins, Journal of Applied Polymer Science 72 (2) (1999) 277-289

49. S. Katušćak, M. Tomaš and O. Schiessl, Kinetics of Polycondensation of Urea With Formaldehyde. Molecular Weight Distribution, Average Molecular Weight, and Polydispersity Parameters, 26 (2) (1981) 381-394
50. J. Billiani, K. Lederer, M. Dunky, Untersuchung der molmassenverteilung von harnstoff-formaldehyd-leimharzen durch GPC gekoppelt mit lichtstreuung, Angewandte Makromolekulare Chemie 180 (1990) 199-208
51. I.G. Grmuša, M.M. Điporović, O. Nešković, M. Popović, Molar-mass Distribution of Urea–Formaldehyde Resins of Different Degrees of Polymerisation by MALDI-TOF Mass Spectrometry, Journal of Serbian Chemical Society 75 (5) (2010) 689-701
52. A. Blažek, Thermal Analysis, Van Nostrand Reinhold Company, London, UK (1973)
53. H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Analytical Chemistry 29 (1957) 1702–1706.
54. S.E. Freeman, B. Carroll, The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate, Journal of Physical Chemistry, 62 (4) (1958) 394-397
55. L.W. Crane, P.J. Dynes, D.H. Kaelbe, Analysis of curing kinetics in polymer composites, Polymer Letters 11 (8) (1973) 533-540
56. S. Perošević, Lj. Rašković, Correlation of Reaction Kinetic Parameters in Two Component Polyurethane systems, Facta Universitatis, Series: Working and Living Environmental Protection, 1 (5) (2000) 69-79
57. Y. Lei, Q. Wu, K. Lian, Cure Kinetics of Aqueous Phenol–Formaldehyde Resins Used for Oriented Strandboard Manufacturing: Analytical Technique, Journal of Applied Polymer Science, 100 (2006) 1642–1650
58. M.C. Jovičić, R.Ž. Radičević, J.K. Budinski-Simendić, Curing of Alkyds Based on Semi-Drying Oils with Melamine Resin, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 94 (1) (2008) 143–150
59. N. Gabilondo, M. López, J.A. Ramos, J.M. Echeverría, I. Mondragon, Curing Kinetics of Amine and Sodium Hydroxide Catalyzed Phenol-Formaldehyde Resins, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 90 (1) (2007) 229–236
60. J. Gao, M. Zhao, J. Qin, Curing Kinetics of o-Cresol-formaldehyde Epoxy Resin/3-Methyl-tetrahydrophthalic Anhydride/Organic-Montmorillonite Nanocomposite by Isoconversional Methods, Iranian Polymer Journal, 15 (5) (2006) 425-432

61. J.M. Pérez, M. Oliet, M.V. Alonso, F. Rodríguez, Cure Kinetics of Lignin–Novolac Resins Studied By Isoconversional Methods, *Thermochimica Acta*, 487 (2009) 39–42
62. O. Bianchi, R.V.B. Oliveira, R. Fiorio, J. De N. Martins, A.J. Zattera, L.B. Canto, Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami–Ozawa equations for Determination of EVA Crosslinking Kinetics from DSC Measurements, *Polymer Testing* 27 (2008) 722–729.
63. A. Šebenik, U. Osredkar, M. Žigon, I. Vizovišek, Study of the Reaction Between Urea and Formaldehyde by DSC and ¹³C NMR Spectroscopy, *Angewandte Makromolekulare Chemie* 102 (1982) 81-85
64. K. Siimer, T. Kaljuvee, P. Christjanson, Thermal Behaviour of Urea-Formaldehyde Resins During Curing, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 72 (2) (2003) 607-617
65. K. Siimer, T. Kaljuvee, P. Christjanson, I. Lasn, Curing of Urea-Formaldehyde Resins on Wood Substrate, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 84 (1) (2006) 71-77
66. B.D. Park, E.C. Kang, J.Y. Park, Effects of Formaldehyde to Urea Mole Ratio on Thermal Curing Behavior of Urea–Formaldehyde Resin and Properties of Particleboard, *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (2006) 1787-1792
67. S. Kim, H.J. Kim, H.S. Kim, Y.K. Lee, H.S. Yang, Thermal Analysis Study of Viscoelastic Properties and Activation Energy of Melamine-Modified Urea-Formaldehyde Resins, *Journal of Adhesion Science and Technology* 20 (8) (2006) 803-816
68. H. Lei, G. Du, A. Pizzi, A. Celzard, Influence of Nanoclay on Urea-Formaldehyde Resins for Wood Adhesives and Its Model, *Journal of Applied Polymer Science* 109 (2008) 2442–2451
69. D.E. Krenbuehl, Dielectric Monitoring of Polimerization and Cure, iz: *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials: Fundamentals and Applications* (1997) 303-328
70. P. J. Haines, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (2002)
71. M.P. Wolcott, T.G. Rials, In-Situ Cure Monitoring of Isocyanate Adhesives Using Microdielectric Analysis, *Forest Products Journal* 45 (2) (1995) 72-77

72. D.P. Harper, M.P. Wolcott, T.G. Rials, Evaluation of the Cure Kinetics of the Wood/pMDI Bondline, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 21 (2001) 137-144
73. M. Sernek, F.A. Kamke, Application of Dielectric Analysis for Monitoring the Cure Process of Phenol Formaldehyde Adhesive, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 27 (2007) 562–567
74. R.J. King, R.W. Rice, Monitoring Resin Cure of Medium Density Fiberboard Using Dielectric Sensors, *Proceedings of the 1996 Materials Research Society Spring Symposium*, 8-12 April, San Francisco, California (1996)
75. R. Magill, Real-Time Monitoring and Control of Particleboard Manufacture through Impedance Measurement, *Proceedings of Wood Technology Clinic & Show*, March 15-17, Portland, Oregon (2000)
76. P.J. Garcia, S. Wang, Localized Dielectric Cure Monitoring through the Panel Thickness During Oriented Strandboard Hot-Pressing, *Wood and Fiber Science*, 37 (4) (2005) 691 - 698
77. M. Mravljak, M. Sernek, The Influence of Curing Temperature on Rheological Properties of Epoxy Adhesives, *Drvna Industrija* 62 (1) (2011) 19-25
78. L. Halasz, O. Vorster, A. Pizzi, J. van Alphen, A Rheological Study of the Gelling of UF Polycondensates, *Journal of Applied Polymer Science*, 75 (2000) 1296-1302
79. S. Yin, X. Deglise, D. Masson, Thermomechanical Analysis of Wood/Aminoplastics Adhesives Joints Cross-Linking - UF, MUF, PMUF, *Holzforschung* 49 (1995) 575-580
80. X. Lu, A. Pizzi, Curing Conditions Effects on the Characteristics of Thermosetting Adhesives-Bonded Wood Joints - Part I: Substrate Influence on TTT and CHT Curing Diagrams of Wood Adhesives, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56 (1998) 339-346
81. X. Lu, A. Pizzi, Curing Conditions Effects on the Characteristics of Thermosetting Adhesives-Bonded Wood Joints - Part II: Hot Postcuring Improvement of UF Particleboards and its Temperature Forecasting Model, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 56 (1998) 393-401
82. A. Pizzi, C. Zhao, C. Kamoun, H. Heinrich, TTT and CHT Curing Diagrams of Water-Borne Polycondensation Resins on Lignocellulosic Substrates, *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (2001) 2128–2139

83. K. Umemura, S. Kawai, Y. Mizuno, H. Sasaki, Dynamic Mechanical Properties of Thermo-setting Resin Adhesives II. Urea resin, *Mokuzai Gakkaishi* 42 (5) (1996) 489-496
84. L. Onic, V. Bucar, M.P. Ansell, A. Pizzi, X. Deglise, A. Merlin, Dynamic Thermomechanical Analysis as a Control Technique for Thermoset Bonding of Wood Joints, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18 (1998) 89-94
85. B.D. Park, J.W. Kim, Dynamical Mechanical Analysis of Urea-Formaldehyde Resin Adhesives with Different Formaldehyde-to-Urea Molar Ratios, *Journal of Applied Polymer Science* 108 (2008) 2045-2051
86. P. E. Humphrey, D. Zavala, A technique to evaluate the bonding reactivity of thermosetting adhesives. *Journal of Testing and Evaluation* 17 (6) (1989) 323-328.
87. P. E. Humphrey, A device to test adhesive bonds, U.S. patent number 5176028. U.S. Patent Office, Washington, DC, 1993.
88. T.R.N. Prasad, P.E. Humphrey, J.J. Morrell, The Effects of Chromated Copper Arsenate and Ammoniacal Copper Zinc Arsenate on Shear Strength Development of Phenolic Resin to Sitka Spruce Bonds, *Wood and Fiber Science* 26 (2) (1994) 223-228
89. C. Heinneman, R. Lehnen, P.E. Humphrey, Kinetic Response of Thermosetting Adhesive Systems to Heat: Physico-Chemical versus Mechanical Responses, *Proceedings of the 6th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium*, 2002 November 10-13, Portland, USA (2002) 34-44
90. M. Lecourt, A. Pizzi, P. Humphrey, Comparison of TMA and ABES as forecasting systems of wood bonding effectiveness, *Holz als Roh- und Werkstoff* 61 (2003) 75-76
91. C. Heinemann, Charakterisierung der Aushärtung von Aminoharzen in einer Holzpartikelmatrix durch Evaluierung von Festigkeiten und Reaktionskinetik, *Dissertation, Universität Hamburg* (2004)
92. D. Tigges, Untersuchungen zur Festigkeitsentwicklung während des Heißpressvorgangs von Holzwerkstoffen, *Diplomarbeit, Universität Hamburg* (2007)
93. M. Popovic, C. Lanverman, H. Thoemen, An Investigation of Internal Bond Development in Particle Mats Blended With Phenol Formaldehyde Resin, *Proceedings of the Final Conference of COST Action E49, Processes and Performance of Wood-based Panels*, 14th-15th September 2009, Nantes, France (2009)

94. H. Mizumachi, Activation Energy of the Curing Reaction of Urea Resin in the Presence of Wood, *Wood Science* 6 (1) (1973) 14-18
95. H. Mizumachi, H. Morita, Activation Energy of the Curing Reaction of Phenolic Resin in the Presence of Woods, *Wood Science* 7 (3) (1975) 256-260
96. C. Xing, J. Deng, S.Y. Zhang, B. Riedl, A. Cloutier, Differential Scanning Calorimetry Characterization of Urea-Formaldehyde Resin Curing Behaviour as Affected by Less desirable Wood Material and Catalyst Content, *Journal of Applied Polymer Science* 98 (2004) 2027-2032
97. R.O. Albritton, P.H. Short, Effects of Extractives From Pressure-Refined Hardwood Fiber on the Gel Time of Urea-Formaldehyde Resin, *Forest Products Journal* 29 (2) (1979)
98. J.R. Slay, P.H. Short, D.C. Wright, Catalytic Effects of Extractives From Pressure-Refined Fiber on the Gel Time of Urea-Formaldehyde Resin, *Forest Products Journal* 30 (3) (1980)
99. W.E. Johns, K.A. Naizi, Effects of pH and Buffering Capacity of Wood on the Gelation Time of Urea-Formaldehyde Resin, *Wood and Fiber* 12 (4) (1980) 255-263
100. Z. Gao, X.M. Wang, H. Wan and Y. Liu, Curing Characteristics of Urea-Formaldehyde Resin in the Presence of Various Amounts of Wood Extracts and Catalyst, *Journal of Applied Polymer Science* 107 (2007) 1555-1562
101. G. He, B. Riedl, Curing kinetics of Phenol Formaldehyde Resin and Wood-resin Interactions in the Presence of Wood Substrates, *Wood Science and Technology* 38 (2004) 69-81
102. Y. Lei, Q. Wu, Cure Kinetics of Aqueous Phenol-Formaldehyde Resins Used for Oriented Strandboard Manufacturing: Effect of Wood Flour, *Journal of Applied Polymer Science* 102 (2005) 3774-3781
103. G. He, N. Yan, Curing Kinetics of Polymeric Diphenylmethane Diisocyanate with Different Wood Species, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 27 (2006) 244-249
104. G. He, N. Yan, Effects of Wood Species and Molecular Weight of Phenolic Resins on Curing Behavior and Bonding Development, *Holzforschung* 59 (2005) 635-640

105. W.E. Moore, D.B. Johnson, Determination of the pH of Wood, Procedures for the Chemical Analysis of Wood and Wood Products, Forest Products Laboratory, FPL Forest service, U.S. Department of Agriculture (1967)
106. W. Sandermann, M. Rothkamm, Über die Bestimmung der pH Werte von Handelshölzern und deren Bedeutung für die Praxis, Holz als Roh- und Werkstoff 17 (11) (1959) 433-440
107. A.J. Stamm, A Comparison of Three Methods for Determining the pH of Wood and Paper, Forest Products Journal 11 (1961) 310-312
108. N. Torelli, K. Cufar, Mexican tropical hardwoods. pH-value. Holz als Roh- und Werkstoff 53 (1995) 133-134
109. S.T. Lebow, J.E. Winandy, Effect of Fire-Retardant Treatment on Plywood pH and the Relationship of pH to Strength Properties, Wood Science and Technology 33 (1999) 285-298.
110. I. Mayer, G. Koch, Element Content and pH Value in American black cherry (*Prunus serotina*) with regard to colour changes during heartwood formation and hot water treatment, Wood Science and Technology 41 (2007) 537-547
111. B. Sithole, New Method of Measuring the pH of Wood Chips, Pulp and Paper Canada 106 (11) (2005) 42
112. L. Albert, Z.I. Nemeth, G. Halasz, J. Koloszar, S. Varga, L. Takacs, Radial Variation of pH and Buffer Capacity in the Red-heartwood Beech (*Fagus silvatica* L.) Wood, Holz als Roh- und Werkstoff 57 (1999) 75-76
113. R.V. Subramanian, K.N. Somasekharan, W.E. Johns, Acidity of Wood, *Holzforschung*, 37 (3) (1983) 117-120
114. S. Medved, J. Resnik, Influence of the Acidity and the Size of Beech Particles on the Hardening of the Urea-Formaldehyde Adhesive, *Acta Chimica Slovenica* 51 (2004) 353-360
115. R. Rowell, *The Chemistry of Solid Wood*, American Chemical Society, Washington, D.C. (1984)
116. B. Stefke, M. Dunky, Catalytic Influence of Wood on the Hardening Behavior of Formaldehyde-Based Resin Adhesives Used for Wood-Based Panels, *Journal of Adhesion Science and Technology* 20(8) (2006) 761-785

117. B. Šoškić, Z. Popović, Svojstva drveta, Univerzitet u Beogradu - Šumarski fakultet, Beograd (2002)
118. T.S. Janežić, Hemija drveta sa hemijskom preradom, Jugoslavija Publik, Beograd (1993).
119. T.S. Janežić, B. Kolin, M. Jaić, G. Danon, Unapređenje tehnologija drveta u korelaciji sa svojstvima hemijskih konstituenata drveta, Monografija, Univerzitet u Beogradu - Šumarski fakultet (1995)
120. V. Pjević, Uticaj tenzionog drveta bukve - *Fagus Moesiaca* (K. Maly) Czesz. - Na svojstva drveno-vlaknastih ploča, Glasnik Šumarskog fakulteta, 52 (1977) 455-460
121. J. Miljković, Hemijski sastav i struktura hemiceluloza bukve sa područja Majdanpeka, Glasnik Šumarskog fakulteta, 48 (1975) 61-63
122. L.J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Springer 3rd Edition (1975)
123. E.M.A. Ajuong, M.C. Breese, Fourier Transform Infrared Characterization of Pai Wood (*Azelia Africana Smith*) Extractives, Holz als Roh-und Werkstoff, 56 (1998) 139-142
124. R.C. Sun, D. Salizbury, J. Tomkinson, Isolation and Characterization of Hot Water-Soluble Lipophilic Extractives from Wheat Straw. Part II. Spectroscopic and Thermal Characterization, Wood and Fiber Science, 35 (3) (2003) 469-477
125. M. Nuopponen, T. Vuorinen, S. Jamsa, P. Viitaniemi, The Effects of a Heat Treatment on the Behaviour of Extractives in Softwood Studied by FTIR Spectroscopic Methods, Wood Science and Technology, 37 (2003)109-115
126. A. Carron, Extractives from Sitka Spruce, PhD thesis, University of Glasgow (2010)
127. E.M.A. Ajuong, M. Redington, Fourier Transform Infrared Analyses of Bog and Modern Oak Wood (*Quercus Petraea*) Extractives, 38 (2004) 181-190

7. PRILOG

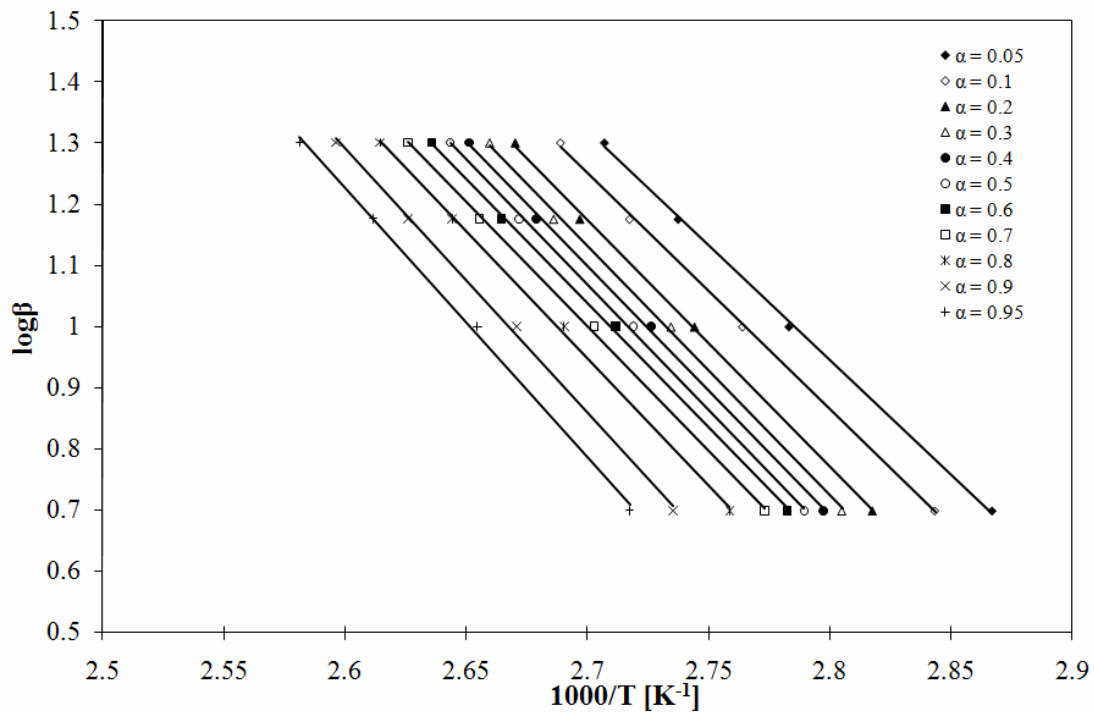
7.1. IZOKONVERZONI MODELI OČVRŠĆAVANJA UF ADHEZIVA

Tabela 7.1. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i bez dodatka drvnog brašna ili ekstrakta, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih Ozawa-Flynn-Wall (OFW) metodom

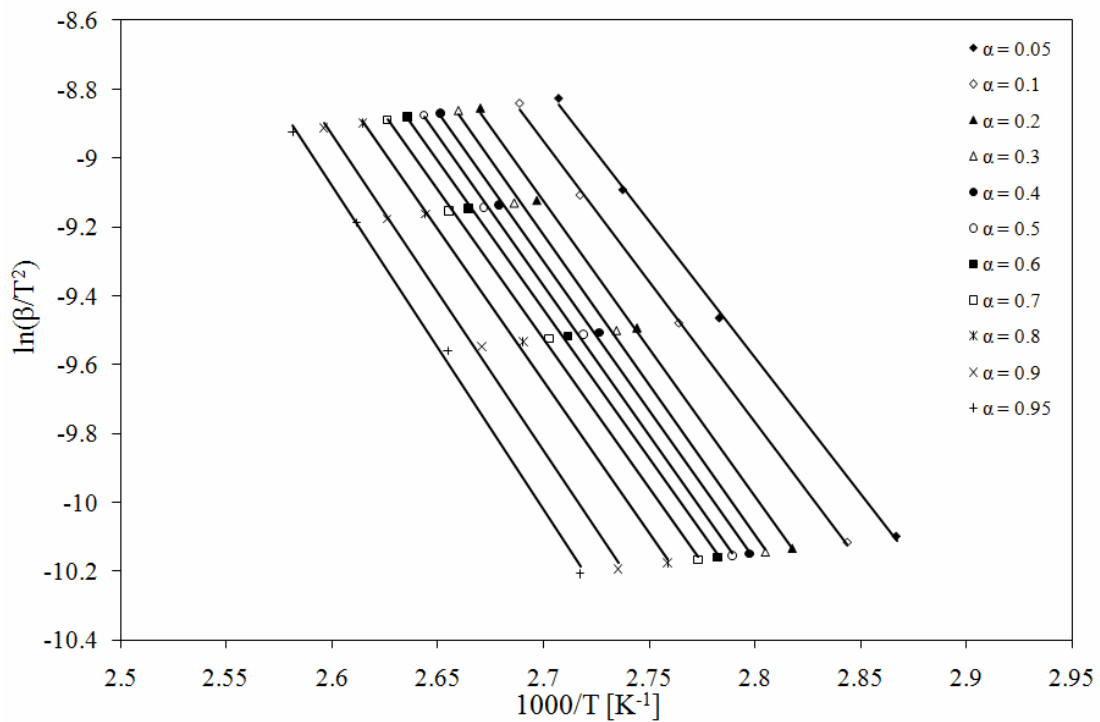
α [%]	Čist UF adheziv			
	A'	Ea [kJ/mol]	A	R ²
5	11.44	68.25	-22.66	0.999
10	11.69	70.42	-23.21	0.999
20	12.07	73.47	-24.04	0.999
30	12.16	74.35	-24.23	0.998
40	12.12	74.30	-24.14	0.999
50	12.11	74.45	-24.11	0.999
60	12.04	74.19	-23.96	0.999
70	11.98	74.00	-23.81	0.999
80	12.16	75.61	-24.22	0.999
90	12.50	78.47	-24.96	0.998
95	12.72	80.48	-25.44	0.998

Tabela 7.2. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i bez dodatka drvnog brašna ili ekstrakta, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metodom

α [%]	Čist UF adheziv	
	Ea [kJ/mol]	R ²
5	65.81	0.999
10	68.05	0.999
20	71.21	0.999
30	72.10	0.998
40	72.03	0.999
50	72.17	0.999
60	71.89	0.999
70	71.66	0.999
80	73.32	0.998
90	76.28	0.998
95	78.35	0.998



Slika 7.1. Izokonverziona funkcije za različite stepene očvršćavanja čistog UF adheziva (OFW metoda)



Slika 7.2. Izokonverziona funkcije za različite stepene očvršćavanja čistog UF adheziva (KAS metoda)

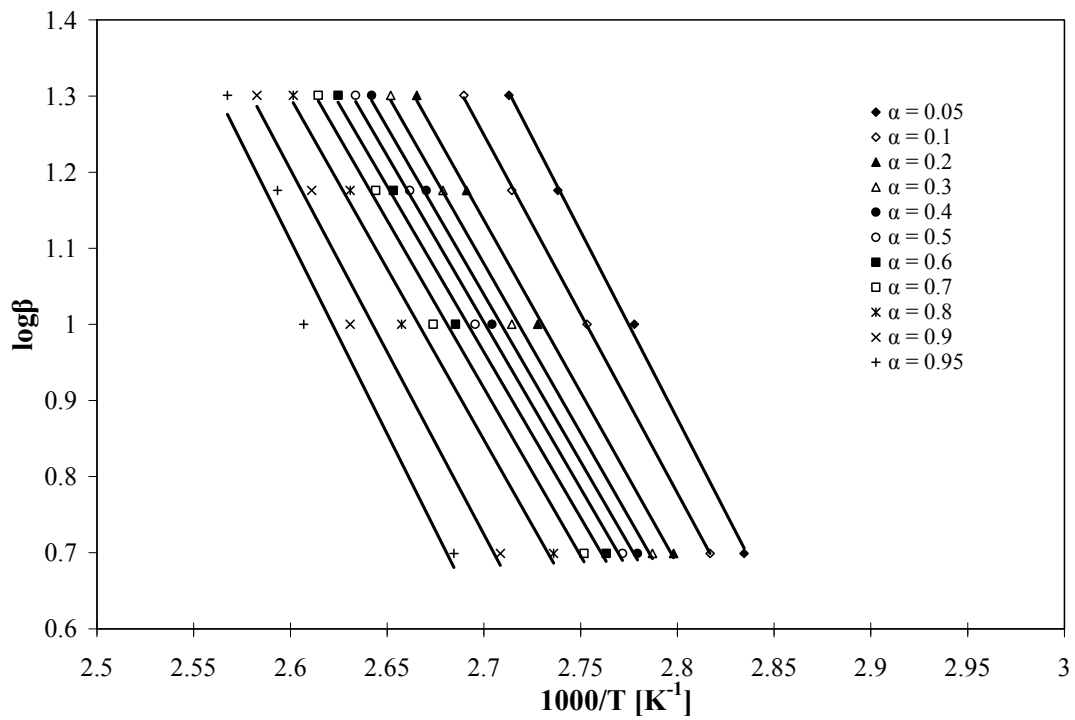
7.2. IZOKONVERZONI MODELI OČVRŠĆAVANJA UF ADHEZIVA U SMEŠI SA DRVNIM BRAŠNOM

Tabela 7.3. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i 10% drvnog brašna bukve, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih OFW metodom

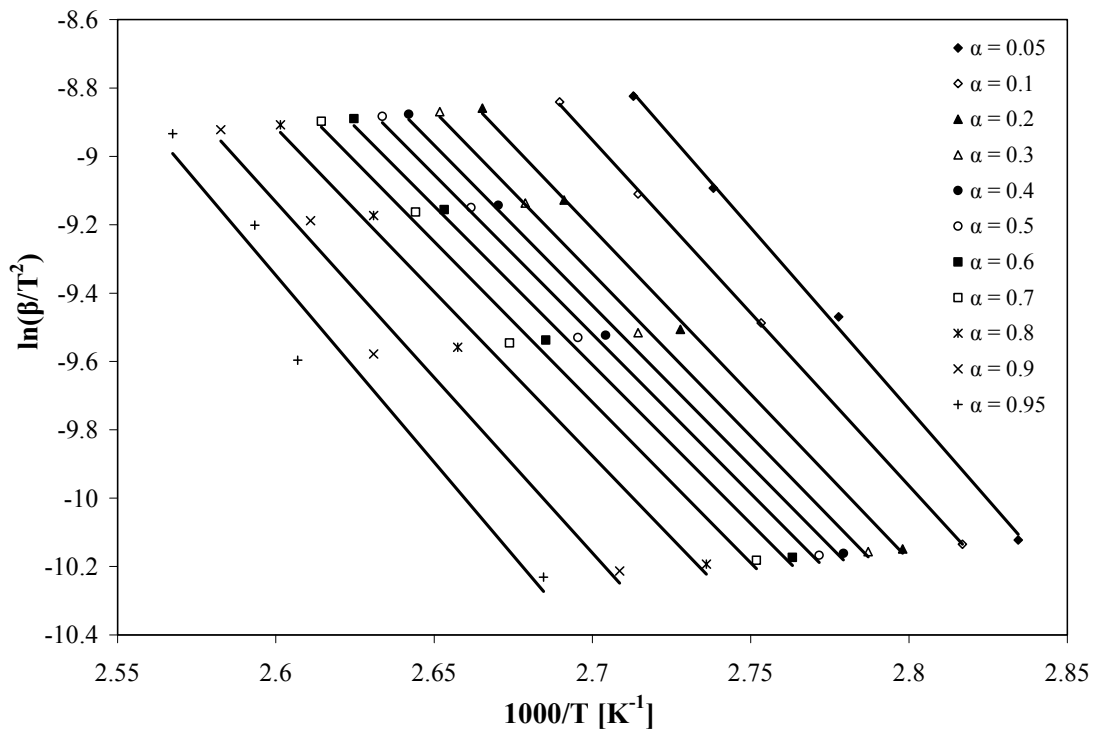
α [%]	UF adheziv (+ 10% drvno brašno bukve)			
	A'	Ea [kJ/mol]	A	R ²
5	14.673	89.703	-29.830	0.9986
10	13.956	85.672	-28.225	0.9998
20	13.355	82.379	-26.881	0.999
30	13.099	81.041	-26.308	0.9984
40	12.907	80.016	-25.878	0.9971
50	12.805	79.577	-25.649	0.9965
60	12.728	79.317	-25.475	0.9949
70	12.812	80.207	-25.657	0.9933
80	12.993	81.884	-26.053	0.9897
90	13.655	87.183	-27.515	0.9796
95	14.321	92.495	-28.989	0.9625

Tabela 7.4. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i 10% drvnog brašna bukve, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih KAS metodom

α [%]	UF adheziv (+ 10% d.b. bukve)	
	Ea [kJ/mol]	R ²
5	88.336	0.9983
10	84.055	0.9998
20	80.546	0.9989
30	79.113	0.9981
40	78.015	0.9967
50	77.536	0.996
60	77.244	0.9941
70	78.156	0.9923
80	79.885	0.9881
90	85.401	0.9767
95	83.913	0.9574



Slika 7.3. Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 10% drvnog brašna bukve (OFW metoda)



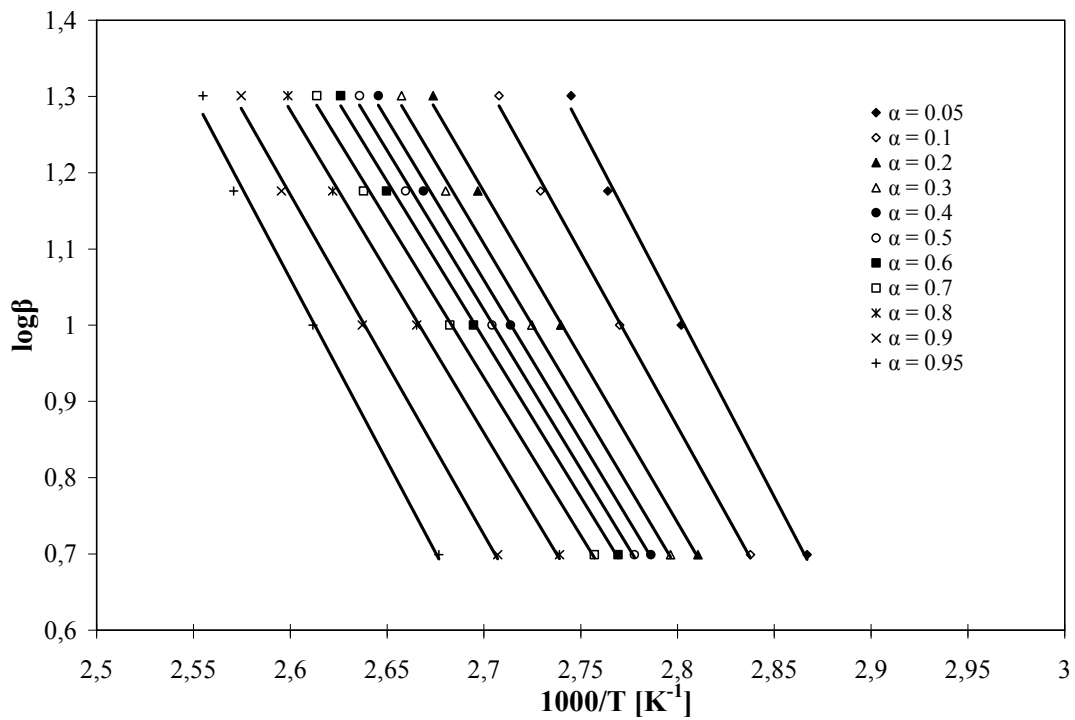
Slika 7.4. Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 10% drvnog brašna bukve (KAS metoda)

Tabela 7.5. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i 10% drvnog brašna jele, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih OFW metodom

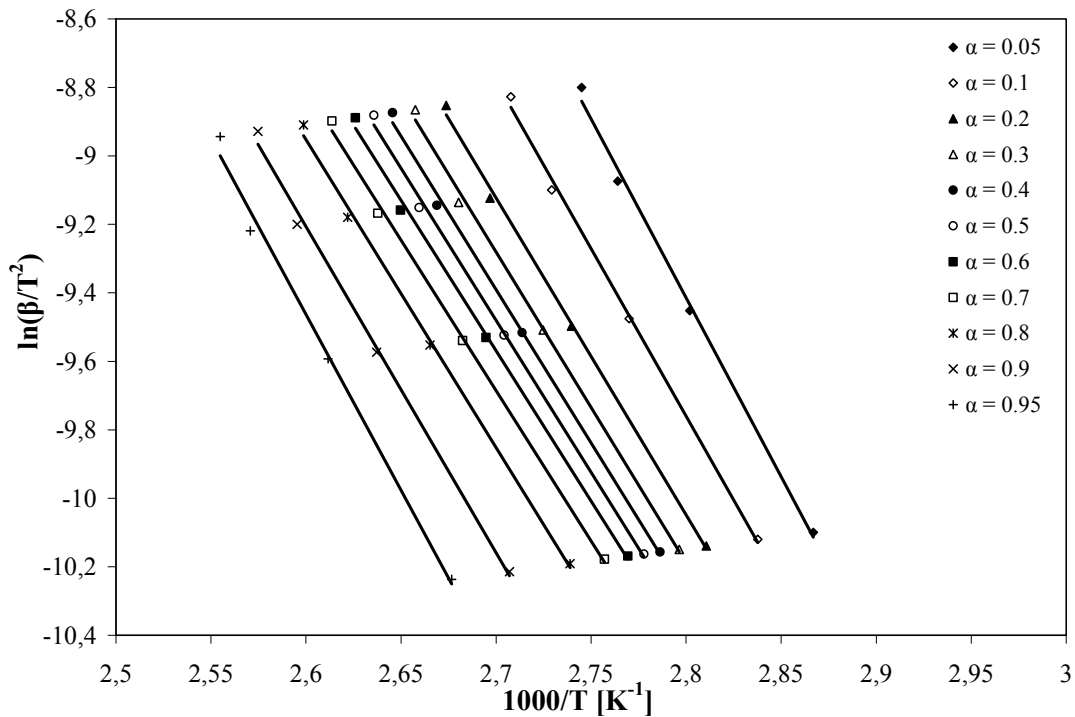
α [%]	UF adheziv (+ 10% drvnog brašna jele)			
	A'	Ea [kJ/mol]	A	R ²
5	14,578	88,164	-29,63	0,9968
10	13,646	83,038	-27,54	0,9981
20	12,892	78,998	-25,86	0,9984
30	12,61	77,558	-25,22	0,998
40	12,421	76,608	-24,80	0,9982
50	12,298	76,040	-24,53	0,9983
60	12,152	75,318	-24,20	0,9981
70	12,107	75,354	-24,10	0,9983
80	12,278	76,992	-24,47	0,9979
90	12,77	81,210	-25,55	0,9971
95	13,517	87,216	-27,19	0,9938

Tabela 7.6. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i 10% drvnog brašna jele, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih KAS metodom

α [%]	UF adheziv (+ 10% d.b. jele)	
	Ea [kJ/mol]	R ²
5	86,790	0,9964
10	81,379	0,9978
20	77,013	0,9982
30	75,465	0,9977
40	74,442	0,9979
50	73,823	0,9981
60	73,043	0,9978
70	73,053	0,998
80	74,738	0,9976
90	79,106	0,9967
95	85,360	0,9928



Slika 7.5. Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 10% drvnog brašna jele (OFW metoda)



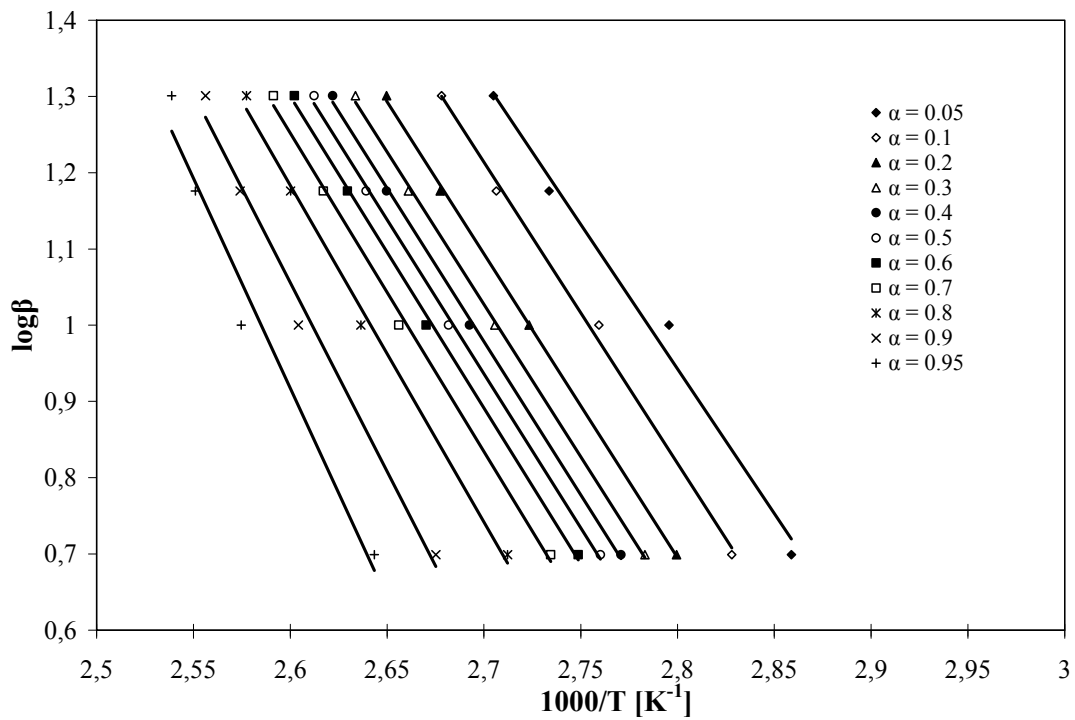
Slika 7.6. Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 10% drvnog brašna jele (KAS metoda)

Tabela 7.7. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i 10% drvnog brašna topole, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih OFW metodom

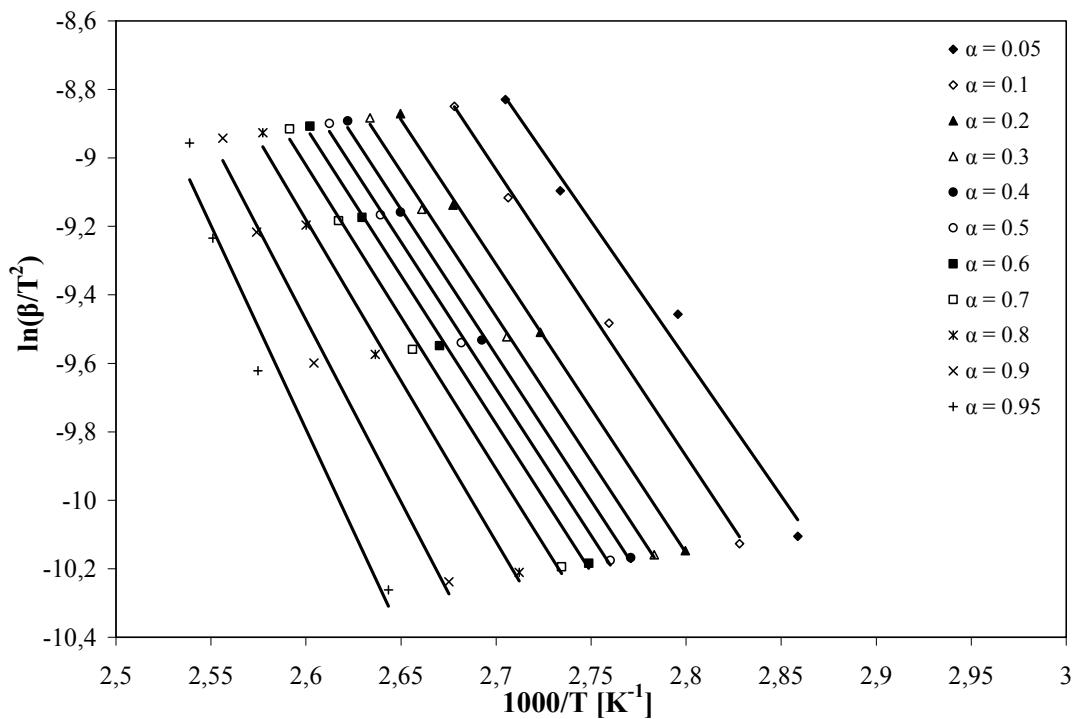
α [%]	UF adheziv (+ 10% drvnog brašna topole)			
	A'	Ea [kJ/mol]	A	R ²
5	11,561	69,039	-22,93	0,9882
10	11,881	71,922	-23,62	0,9967
20	11,853	72,541	-23,55	0,9994
30	11,812	72,714	-23,45	0,9992
40	11,831	73,173	-23,49	0,999
50	11,853	73,608	-23,53	0,9986
60	11,922	74,369	-23,68	0,9984
70	12,108	76,015	-24,09	0,9972
80	12,65	80,286	-25,28	0,9952
90	13,93	90,140	-28,11	0,9884
95	15,227	100,194	-30,99	0,9711

Tabela 7.8. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i 10% drvnog brašna topole, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih KAS metodom

α [%]	UF adheziv (+ 10% d.b. topole)	
	Ea [kJ/mol]	R ²
5	66,623	0,9859
10	69,596	0,9961
20	70,185	0,9994
30	70,331	0,9991
40	70,785	0,9989
50	71,219	0,9984
60	71,996	0,9982
70	73,697	0,9967
80	78,146	0,9945
90	88,436	0,9868
95	98,953	0,9674



Slika 7.7. Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 10% drvnog brašna topole (OFW metoda)



Slika 7.8. Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 10% drvnog brašna topole (KAS metoda)

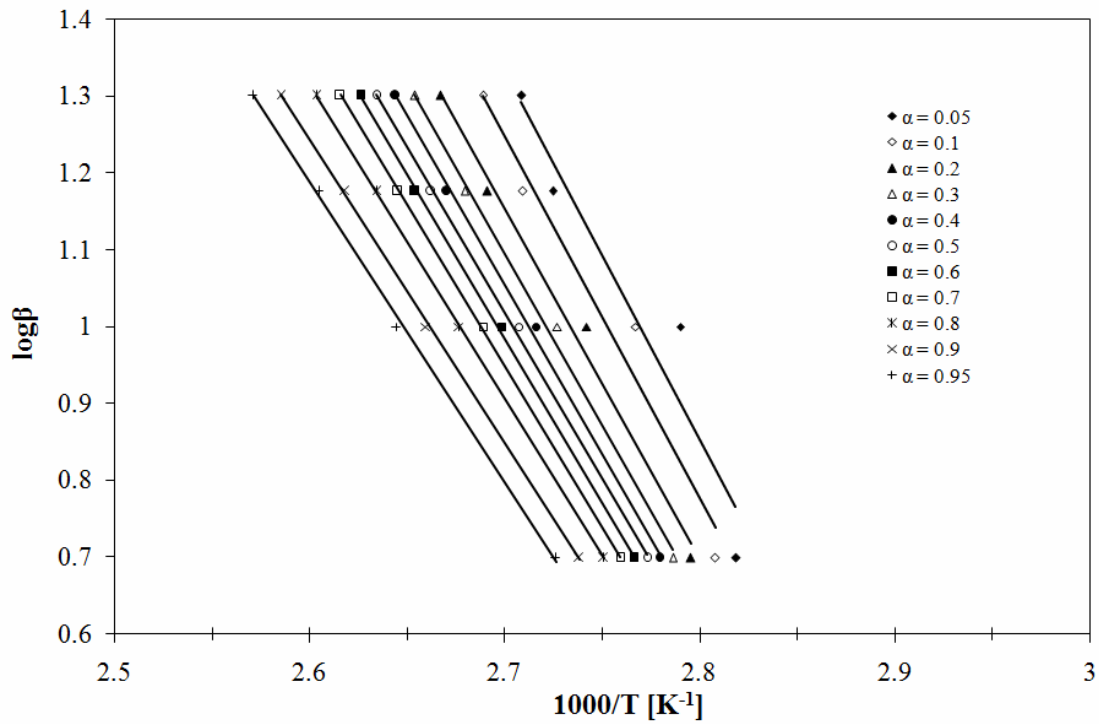
7.3. IZOKONVERZONI MODELI OČVRŠĆAVANJA UF ADHEZIVA U SMEŠI SA DRVNIM EKSTRAKTIVIMA

Tabela 7.9. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i 1% drvnih ekstraktiva bukve, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih OFW metodom

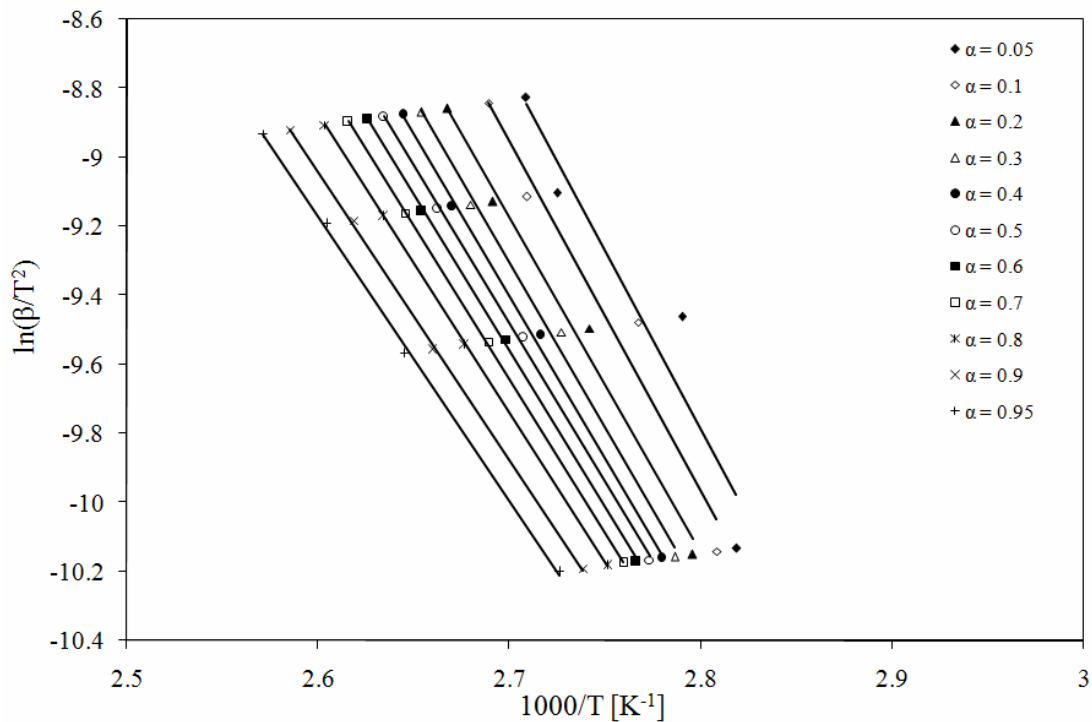
α [%]	UF adheziv (+ 1% ekstraktiv bukve)			
	A'	Ea [kJ/mol]	A	R ²
5	14.270	87.25	-28.930	0.923
10	13.970	85.82	-28.256	0.966
20	13.450	82.94	-27.093	0.989
30	13.170	81.45	-26.466	0.995
40	12.940	80.14	-25.953	0.998
50	12.650	78.48	-25.306	0.999
60	12.510	77.72	-24.993	0.999
70	12.250	76.19	-24.414	0.999
80	11.930	74.37	-23.702	0.999
90	11.530	72.04	-22.813	0.999
95	11.340	71.13	-22.388	0.998

Tabela 7.10. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i 1% drvnih ekstraktiva bukve, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih KAS metodom

α [%]	UF adheziv (+ 1% ekst. bukve)	
	Ea [kJ/mol]	R ²
5	85.72	0.912
10	84.14	0.961
20	81.14	0.988
30	79.54	0.995
40	78.14	0.997
50	76.38	0.998
60	75.56	0.999
70	73.94	0.999
80	72.00	0.999
90	69.51	0.999
95	68.53	0.998



Slika 7.9. Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 1% drvnog ekstrakta bukve (OFW metoda)



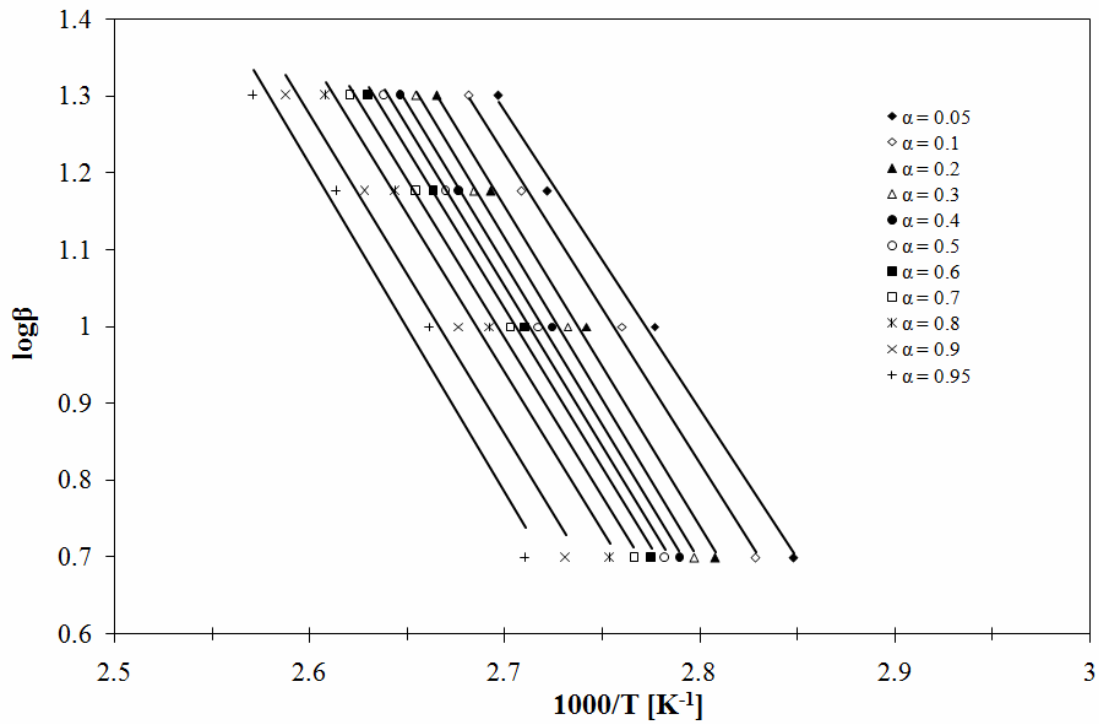
Slika 7.10. Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 1% drvnog ekstrakta bukve (KAS metoda)

Tabela 7.11. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i 1% drvnih ekstraktiva jele, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih OFW metodom

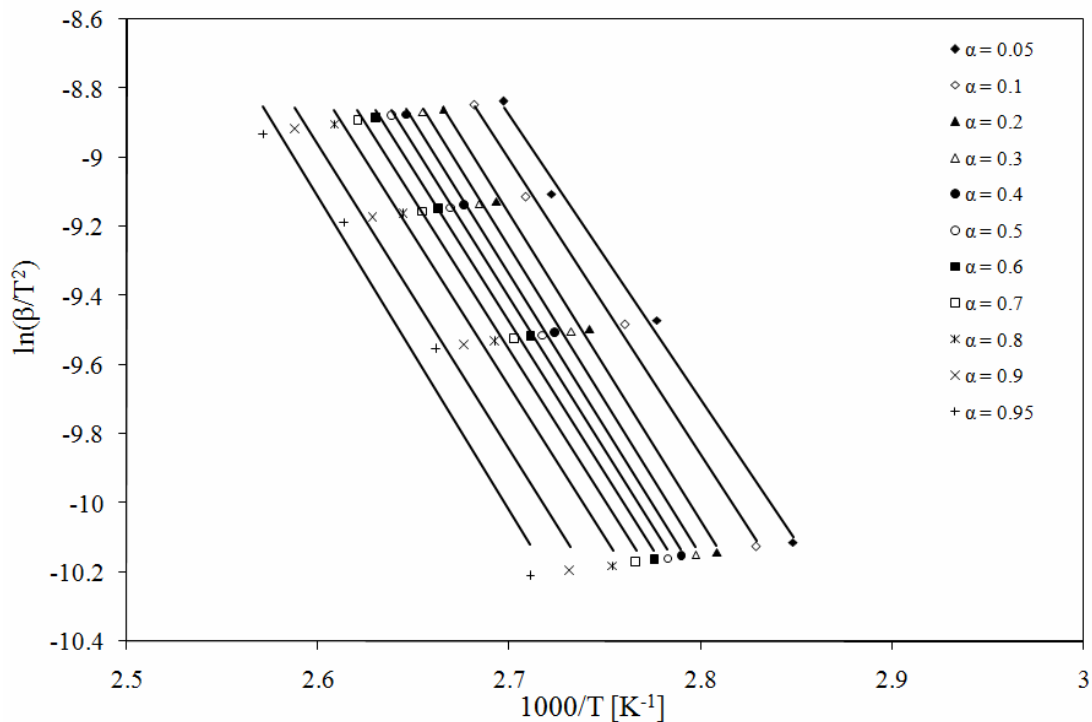
α [%]	UF adheziv (+ 1% ekstraktiv jele)			
	A'	Ea [kJ/mol]	A	R ²
5	11.760	70.69	-23.361	0.995
10	12.080	73.24	-24.062	0.997
20	12.390	75.79	-24.742	0.997
30	12.410	76.15	-24.783	0.997
40	12.360	76.08	-24.669	0.997
50	12.280	75.71	-24.490	0.997
60	12.170	75.20	-24.243	0.996
70	12.110	75.00	-24.108	0.995
80	12.050	74.97	-23.970	0.992
90	12.130	75.97	-24.141	0.982
95	12.320	77.77	-24.555	0.971

Tabela 7.12. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i 1% drvnih ekstraktiva jele, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih KAS metodom

α [%]	UF adheziv (+ 1% ekst. jele)	
	Ea [kJ/mol]	R ²
5	68.34	0.995
10	70.98	0.996
20	73.63	0.997
30	73.99	0.996
40	73.89	0.997
50	73.49	0.996
60	72.93	0.995
70	72.70	0.994
80	72.63	0.991
90	73.65	0.978
95	75.49	0.966



Slika 7.11. Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 1% drvnog ekstrakta jele (OFW metoda)



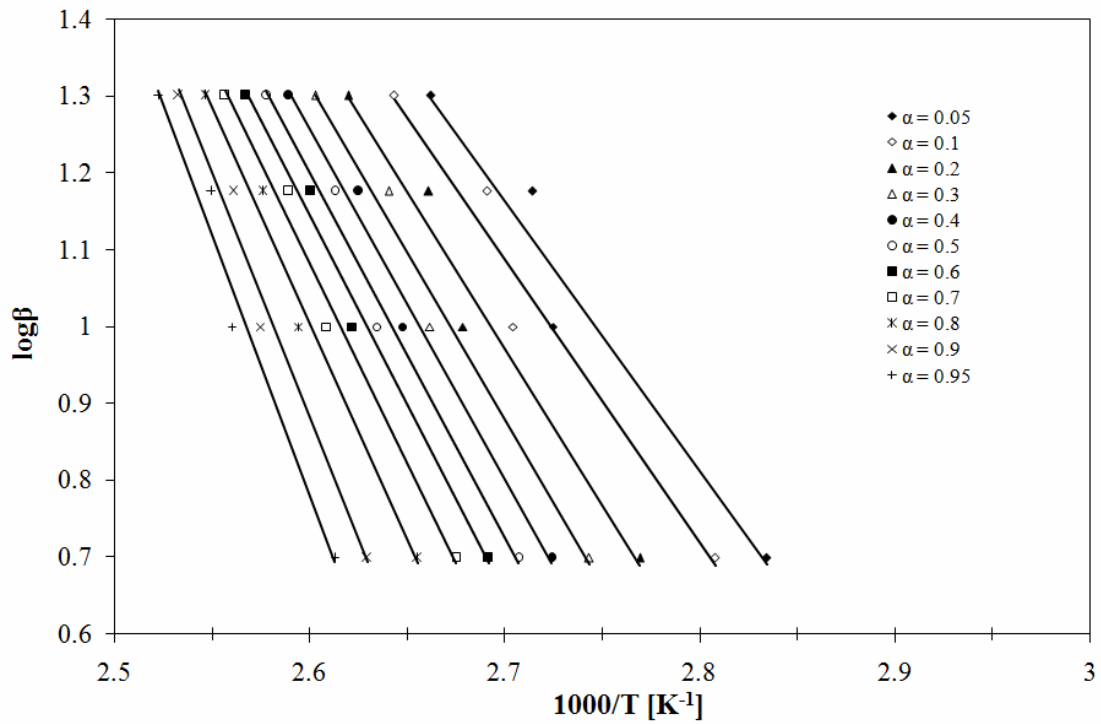
Slika 7.12. Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 1% drvnog ekstrakta jele (KAS metoda)

Tabela 7.13. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i 1% drvnih ekstraktiva topole, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih OFW metodom

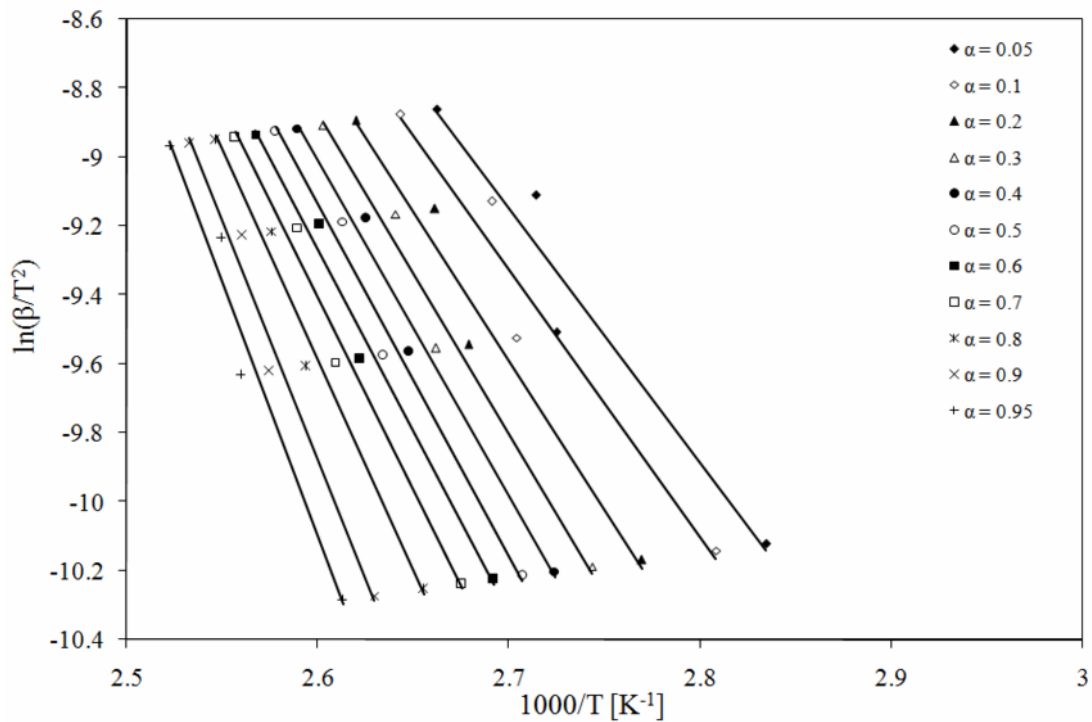
α [%]	UF adheziv (+ 1% ekstraktiv topole)			
	A'	Ea [kJ/mol]	A	R ²
5	10.670	64.10	-20.949	0.951
10	11.030	67.03	-21.733	0.958
20	11.990	74.31	-23.841	0.972
30	12.630	79.23	-25.250	0.982
40	13.090	82.85	-26.265	0.985
50	13.560	86.56	-27.303	0.986
60	13.970	89.80	-28.210	0.987
70	14.580	94.52	-29.564	0.986
80	15.660	102.66	-31.968	0.986
90	17.440	115.98	-35.945	0.98
95	18.460	123.81	-38.228	0.972

Tabela 7.14. Kinetički parametri očvršćavanja UF adheziva, sa dodatkom od 0,2% NH_4Cl i 1% drvnih ekstraktiva topole, pri različitim stepenima reakcije (α) određenih KAS metodom

α [%]	UF adheziv (+ 1% ekst. topole)	
	Ea [kJ/mol]	R ²
5	61.37	0.942
10	64.40	0.951
20	71.99	0.968
30	77.11	0.979
40	80.89	0.983
50	84.72	0.983
60	88.13	0.985
70	93.03	0.984
80	101.51	0.984
90	115.48	0.978
95	123.71	0.969

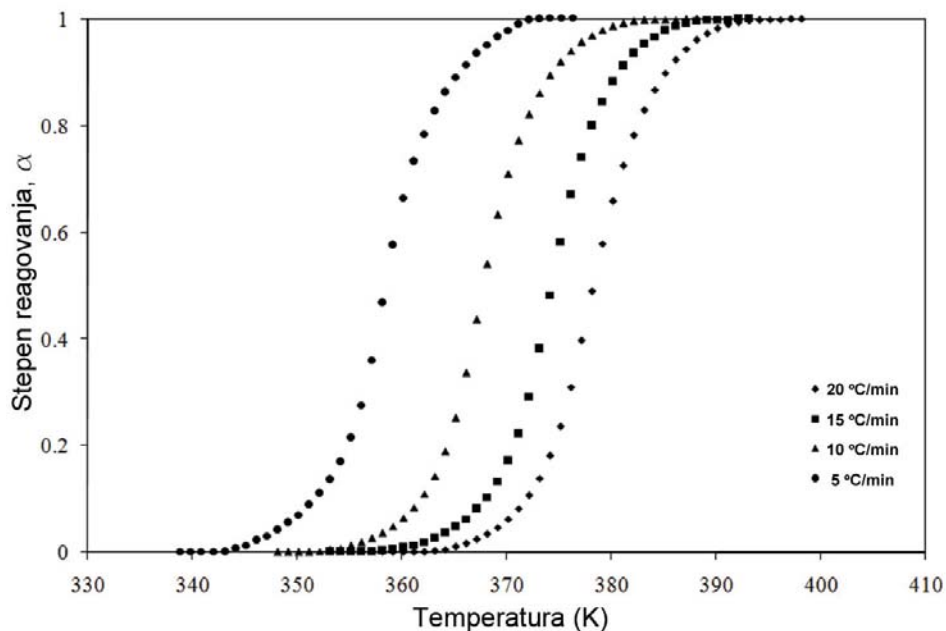


Slika 7.13. Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 1% drvnog ekstrakta topole (OFW metoda)

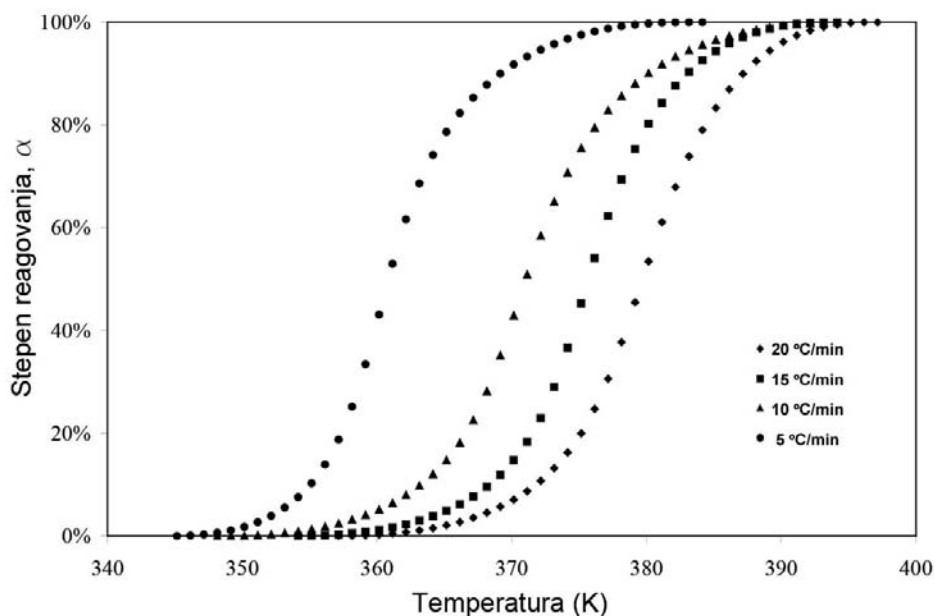


Slika 7.14. Izokonverzione funkcije za različite stepene očvršćavanja smeše UF adheziva i 1% drvnog ekstrakta topole (KAS metoda)

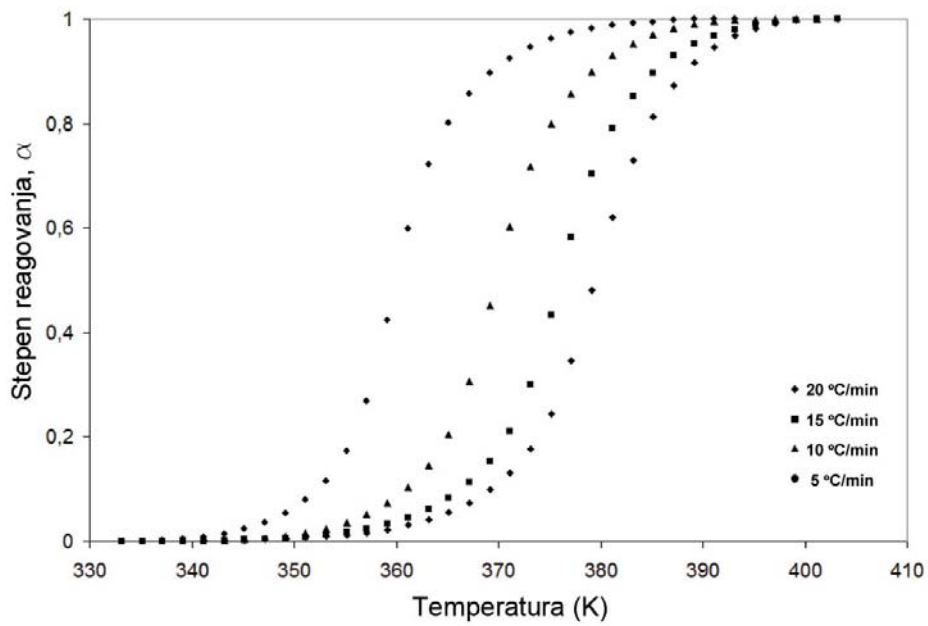
7.4. STEPEN REAKCIJE OČVRŠĆAVANJA ISPITIVANIH UF ADHEZIVNIH SISTEMA U ODNOSU NA TEMPERATURU I PRI RAZLIČITIM BRZINAMA ZAGREVANJA



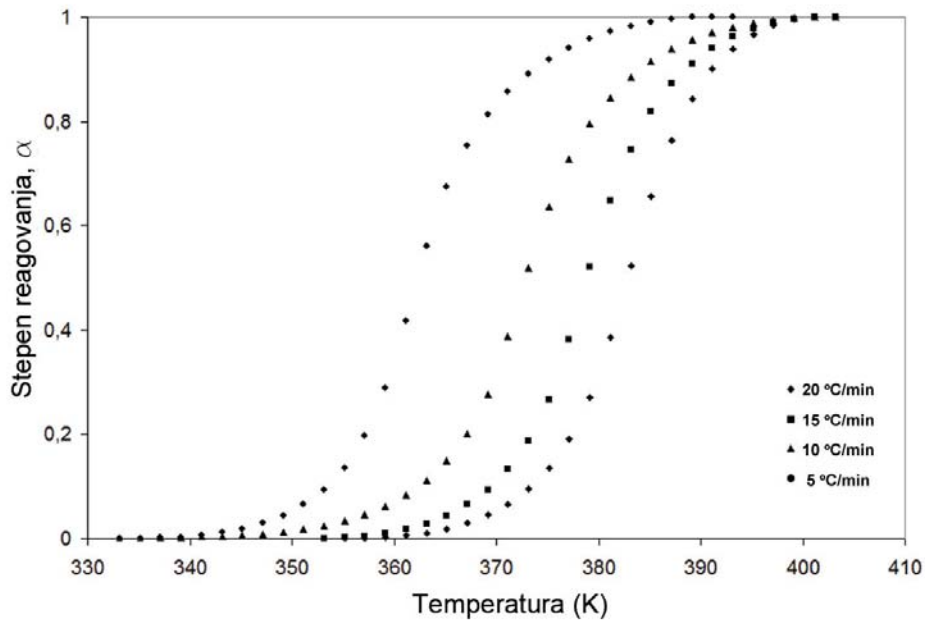
Slika 7.15. Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva sa 0,2% dodatka NH_4Cl u odnosu na temperaturu reakcije i pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min



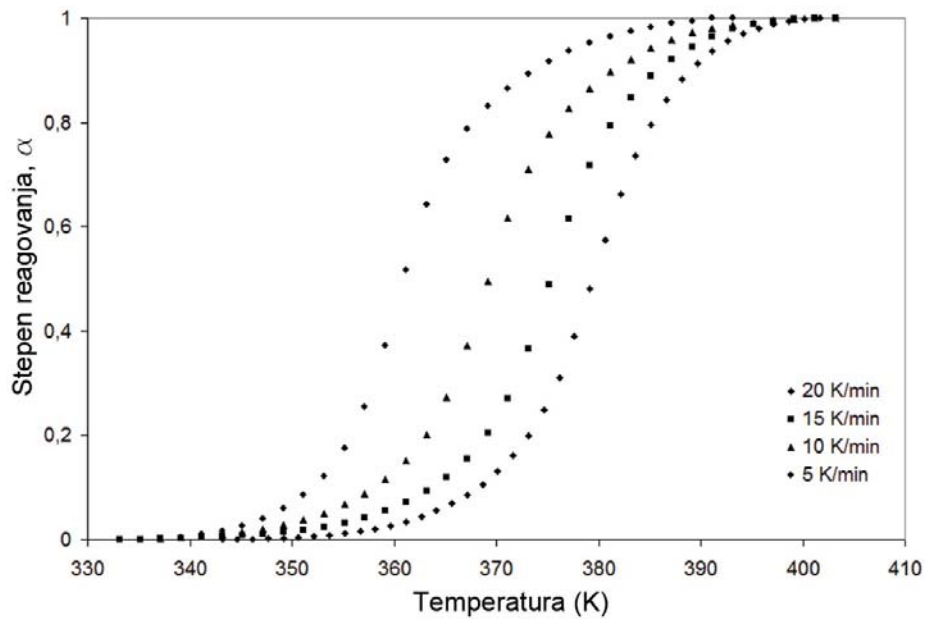
Slika 7.16. Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i sa 10% drvnog brašna bukve, u odnosu na temperaturu reakcije i pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min



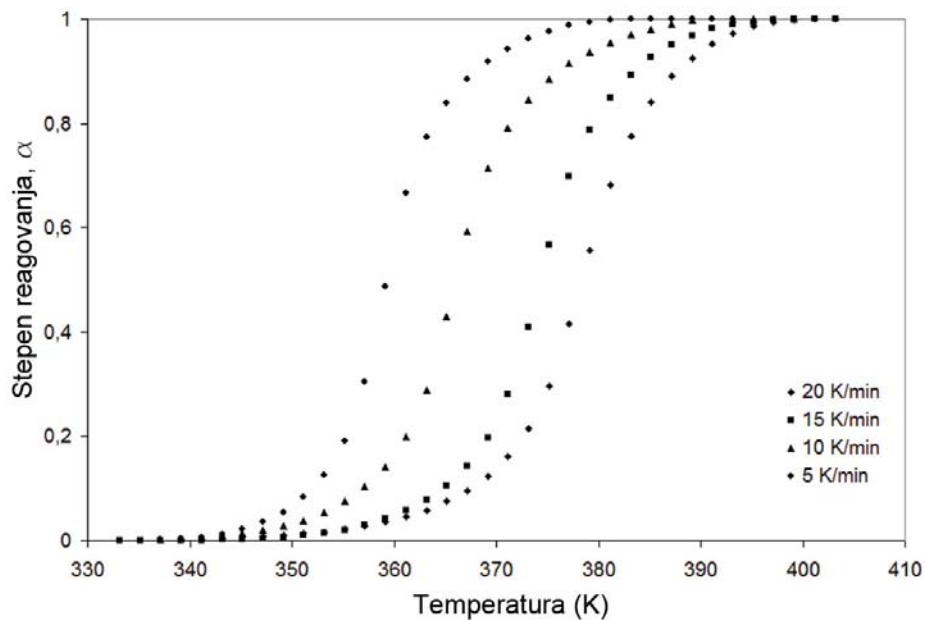
Slika 7.17. Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i sa 10% drvnog brašna jele, u odnosu na temperaturu reakcije i pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min



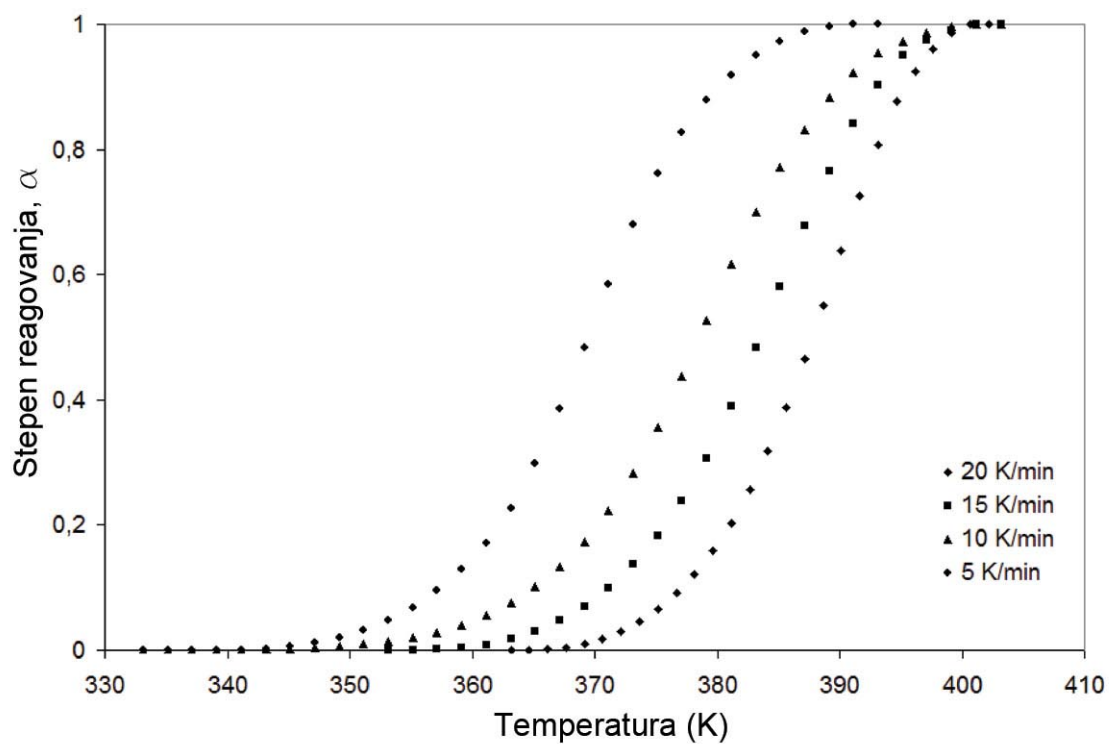
Slika 7.18. Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i sa 10% drvnog brašna topole, u odnosu na temperaturu reakcije i pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min



Slika 7.19. Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i sa 1% drvnog ekstraktiva bukve, u odnosu na temperaturu reakcije i pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min



Slika 7.20. Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i sa 1% drvnog ekstraktiva bukve, u odnosu na temperaturu reakcije i pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min



Slika 7.21. Stepen reakcije očvršćavanja UF adheziva (+0,2% NH_4Cl) i sa 1% drvnog ekstraktiva topole, u odnosu na temperaturu reakcije i pri brzinama zagrevanja od 5, 10, 15 i 20 °C/min

BIOGRAFIJA - Mr. Mladan Popović, asistent

Rođen je u Beogradu 28.01.1969. godine. Osnovno i usmereno obrazovanje završio je u Kladovu. Diplomirao je 1997. godine na Univerzitetu u Beogradu - Šumarskom fakultetu, na odseku za Preradu drveta. Od januara 1998. godine zaposlen je na Šumarskom Fakultetu kao saradnik u nastavi na Katedri Hemijsko-mehaničke prerade drveta. Tokom dosadašnjeg rada u nastavi, na pomenutoj Katedri, održavao je vežbe iz predmeta "Poznavanje materijala", "Hemija drveta sa hemijskom preradom drveta" i "Iverice, vlaknatice i drvno-plastične mase". Od 2006. godine do danas, zaposlen je na Šumarskom fakultetu kao asistent na predmetu "Iverice, vlaknatice i drvno-plastične mase". U međuvremenu, 2003. godine postaje i rukovodilac za kvalitet u Laboratoriji za ispitivanje iverica. Učestvovao je u pripremi Laboratorije za akreditaciju prema zahtevima JUS ISO/IEC 17025, prilikom čega je bio autor Poslovnika o kvalitetu i određenog broja Procedura laboratorije. Školske 1999/2000 upisao je poslediplomske studije na kursu Hemijsko-mehaničke prerade drveta. Magistarski rad, pod naslovom *"Uticaj nekih fizičkih i mehaničkih svojstava savremene OSB i konvencionalne ploče iverice na ivično držanje vijaka"*, odbranio je 03.03.2006. godine.

2009. godine usvojena je tema doktorske disertacije kandidata Mladana Popovića pod naslovom *"Očvršćavanje urea-formaldehidnog adheziva za ploče iverice u prisustvu nekih domaćih drvnih vrsta"*.

Bio je član je istraživačkog tima na projektu 20070-TP, Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj, pod naslovom: "Drvna biomasa kao resurs održivog razvoja Srbije", 01.04.2008.-31.03.2011. Takođe, učestvovao je u međunarodnoj COST Akciji E49 - Procesi i performanse ploča na bazi drveta (Processes and Performance of Wood-based Panels), koja je trajala od 2005. do 2009. godine. U okviru STSM programa pomenute COST Akcije, u periodu od 12.05. do 05.06. 2008. godine, boravio je u Hamburgu gde je na Institutu za drvnu tehnologiju Univerziteta u Hamburgu, obavio istraživanja uticaja veličine iverja na dinamiku jačanja lepljene veze metodom *IPATES* (Integrated Pressing and Testing System).

Učesnik je COST Akcije FP1006 - Davanje novih funkcionalnosti drvetu kroz površinsku modifikaciju (Bringing New Functions to Wood Through Surface Modification): 2012-2015

Spisak objavljenih naučnih radova u međunarodnim časopisima za predhodni petogodišnji period

1. M. Popović, J.B. Simendic, J. Miljkovic, J. Pavličević, I. Ristic, Curing Characteristics of Low Emission Urea-Formaldehyde Adhesive in The Presence Of Wood, Wood Research 56 (4) 589-600 (2011): kategorija M 23
2. M. Popović, J. Budinski-Simendić, M. Jovičić, J. Mursics, M. Điporović-Momčilović, J. Pavličević, I. Ristić, Curing kinetics of two commercial urea-formaldehyde adhesives studied by isoconversional method, Hemijska Industrija 65 (6) 717–726 (2011): kategorija M 23
3. Ivana Gavrilović-Grmuša, Olivera Nešković, Milanka Điporović-Momčilović, Mlađan Popović, Molar-mass Distribution of Urea–Formaldehyde Resins of Different Degrees of Polymerisation by MALDI-TOF Mass Spectrometry, Journal of the Serbian Chemical Society, 75 (5) 689–701 (2010): kategorija M 23

Spisak radova saopštenih na međunarodnim konferencijama za predhodni petogodišnji period (štampani u zborniku radova)

4. Milanka Điporović-Momčilović, Ivana Gavrilović-Grmuša, Sergej Medved, Mlađan Popović, Jasmina Popović, Some Properties of Polypropylene-Wood Composites Produced by Different Procedures, Zbornik radova sa Prvog Šumarskog Kongresa u Srbiji: Budućnost sa Šumama, 11-13 Novembar, 2010. Univerzitet u Beogradu - Šumarski fakultet
5. Sergej Medved, Milanka Điporović-Momčilović, Mlađan Popović, Alan Antonović, Vladimir Jambrekić, Dimensional Stability of Particleboard, Zbornik radova sa Prvog Šumarskog Kongresa u Srbiji: Budućnost sa Šumama, 11-13 Novembar, 2010. Univerzitet u Beogradu - Šumarski fakultet
6. Gavrilović-Grmuša, I., Miljković, J., Điporović-Momčilović, M., Popović, M. (2010): "Faktor vatrootporne efikasnosti u zavisnosti od vrste drveta i karakteristika nekih vatrootpornih sredstava", XII YUCORR, International conference: Cooperation of researches of different branches in the fields of corrosion, materials protection and environmental protection, Tara, Srbija, 18-21.05.2010.
7. Mlađan Popović, Christian Lanvermann, Heiko Thoemen, The Influence of the Wood Particle Size on Internal Bond Development as Observed Using "IPATES", Finalna konferencija COST Akcije E49 "Processes and Performance of Wood-Based Panels", Nant, Francuska, 14-15 Septembar 2009 (rad saopšten po pozivu)

Radovi sa međunarodnih konferencija prikazani u vidu postera za predhodni petogodišnji period

8. Mlađan Popović, Jaroslava Budinski-Simendić, Jovan Miljković, Jelena Pavličević, Ivan Ristić, The Influence of Wood Species on the Curing of a Urea-Formaldehyde Adhesive for the Production of Wood Panels, Međunarodni kongres YUCOMAT 2009, Herceg Novi, Crna Gora, 31. Avgust - 04. Septembar 2009

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ мр Млађан Поповић _____

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Очвршћавање Уреа-формалдехидног адхезива за плоче иверице у присуству неких домаћих дрвних врста

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 21.05.2012.

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Млађан Поповић _____

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада: Очвршћавање Уреа-формалдехидног адхезива за плоче иверице у присуству неких домаћих дрвних врста

Ментор _____ др Миланка Ђипоровић-Момчиловић, ванр. проф. _____

Потписани/а _____ мр Млађан Поповић _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____ 21.05.2012. _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Очвршћавање Уреа-формалдехидног адхезива за плоче иверице у присуству неких домаћих дрвних врста

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

Потпис докторанда

У Београду, 21.05.2012.
