

Anca-Maria VARODI

**RĂȘINI FURANICE –
O ALTERNATIVĂ A ADEZIVILOR
CONVENȚIONALII PENTRU LEMN**



EDITURA
UNIVERSITĂȚII
TRANSILVANIA
DIN BRAȘOV

2026

EDITURA UNIVERSITĂȚII TRANSILVANIA DIN BRAȘOV

Adresa: Str. Iuliu Maniu nr. 41A

500091 Brașov

Tel.: 0268 476 050

Fax: 0268 476 051

E-mail: editura@unitbv.ro

Editură recunoscută CNCSIS, cod 81.

ISBN 978-606-19-1867-6 (ebook).

Copyright © Autorul, 2026

Referenți științifici:

Conf. dr. ing. Xinyou LIU, Universitatea Forestieră Nanjing

Prof. dr. ing. Mihaela CÂMPEAN, Universitatea Transilvania din Brașov

Prof. dr. ing. Maria Cristina TIMAR, Universitatea Transilvania din Brașov

Șef lucrări dr. ing. Emanuela BELDEAN, Universitatea Transilvania din Brașov

CUPRINS

PREFAȚĂ	3
INTRODUCERE	4
1. Cap. 1. Stadiul actual al cercetărilor privind fabricarea, caracterizarea și utilizarea rășinilor sintetice de producție indigenă destinate încleierii lemnului.	6
1.1. Rășini fenol-formaldehidice	6
1.2. Rășini aminice	13
1.2.2.1. Rășini ureo-formaldehidice	14
1.2.2.2. Rășini melamin-formaldehidice	16
1.2.2.3. Rășini ureo-melamin-formaldehidice	17
1.2.4.1. Rășini ureo-formaldehidice nemodificate	19
1.2.4.2. Rășini melamin-formaldehidice nemodificate	20
1.2.4.3. Rășini melamin-formaldehidice modificate	21
1.2.5.1. Adezivi pe bază de rășini ureo-formaldehidice nemodificate	21
1.2.5.2. Adezivi pe bază de rășini ureo-formaldehidice modificate	25
1.3. Rășini furanice	28
1.3.1.1. Clasificare	28
1.3.1.2. Reacții de sinteză	29
1.3.1.3. Mod de reticulare	30
1.3.1.4. Tipuri de rășini furanice simple	31
1.3.1.5. Adezivi pe bază de rășini furanice simple utilizați în industria lemnului	31
1.3.2.1. Clasificare	33
1.3.2.2. Reacții de sinteză	34
1.3.2.3. Mod de reticulare	39
1.3.2.4. Tipuri de rășini furanice mixte	39
1.3.2.5. Adezivi pe bază de rășini furanice mixte utilizați în industria lemnului	42
1.4. Concluzii	45
2. Cap. 2 Obiectivele cercetărilor experimentale	47
3. Cap. 3. Caracterizarea rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic ca alternativă la adezivii convenționali	48
3.1. Studiul miscibilității rășinilor furanice în diferiți solvenți și diluanți	48
3.2. Compatibilitatea rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic cu rășini și polimeri sintetici utilizați în industria lemnului	51
3.3. Determinarea conținutului de alcool furfurilic liber	52
3.3.2.1. Reactivi chimici	54
3.3.2.2. Mod de lucru	54
3.3.2.3. Calculul conținutului de alcool furfurilic liber determinat	54
3.4. Studiul reactivității rășinilor sintetice analizate	55
3.5. Studiul procesului de gelificare la temperatura mediului ambiant al rășinilor sintetice analizate	56
3.6. Determinarea rezistenței încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală	76
3.7. Concluzii	86
Cap. 4. Evaluarea caracteristicilor calitative ale adezivilor structurali obținuți pe bază de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic.	89
4.1. Adezivi structurali cu reticulare la temperatura mediului	90
4.2. Adezivi structurali cu reticulare la cald	108
4.3. Concluzii	116
Cap.5. Concluzii generale. Perspective și direcții viitoare de cercetare	120
5.1. Concluzii generale	120
5.2. Perspective și direcții viitoare de cercetare	127
BIBLIOGRAFIE	129

Dedic această carte soțului meu, cu profundă recunoștință pentru dragostea, sprijinul și înțelegerea oferite de-a lungul anilor. Îți mulțumesc pentru răbdarea, încurajarea și încrederea care m-au însoțit în permanență.

PREFAȚĂ

„Într-o lume finită, utilizarea resurselor nu poate fi susținută la nesfârșit.”
— adaptat după Meadows et al., 1972, (The Limits to Growth)

Principiul prezentat prin acest citat de peste patru decenii, este mai actual ca niciodată. Trendul de creștere a necesarului de materie primă naturală devine tot mai acut odată cu creșterea interesului pentru un stil de viață ce pune accent pe natural și organic. Astfel, preocupările industriei, indiferent de sectorul industrial, se îndreaptă către introducerea unor materii prime naturale în asociere cu procese eficiente, ecologice și sustenabile.

Ca urmare, industria lemnului, implicit utilizarea materialelor tehnologice, se află la un moment critic: valorificarea resurselor naturale disponibile fără a afecta negativ echilibrul ecosistemelor și stabilitatea pe termen lung.

Răspunsul este parțial asociat cu inovația și chimia verde. Folosirea de materii prime ca rășinile furanice, obținute ca biomasă reziduală a agriculturii, deschide noi orizonturi. Astfel, dependența de resursele petroliere se reduce, iar produsul considerat deșeu se transformă în materie primă valoroasă, reconfigurând conceptul de sustenabilitate în industria adezivilor și, implicit, a produselor pe bază de lemn.

Cartea de față aprofundează această tematică privind chimia rășinilor furanice și aplicațiile lor în industria lemnului, precum și aspecte tehnologice care le însoțesc. Cititorul va explora și înțelege cum cercetarea integrată, interdisciplinară — de la chimie și inginerie la managementul resurselor naturale — poate genera o industrie responsabilă, capabilă să combine eficiența economică cu conceptul de respect pentru natură.

De asemenea, prin analiza chimiei rășinilor furanice, cartea își propune să ofere o privire de ansamblu asupra provocărilor tehnologice asociate implementării la scară largă a acestor produse în diverse materiale sau plăci pe bază de lemn. În paginile care urmează, cititorul va descoperi cum rășinile furanice pot fi folosite ca bază pentru adezivi în industria lemnului, contribuind la o industrie mai responsabilă, care respectă nevoia stringentă de sustenabilitate.

Inspirându-ne din mesajul lui Meadows, această carte nu reprezintă doar un ghid tehnic, ci și un apel la conștientizare. Fiecare decizie în utilizarea și exploatarea resurselor naturale generează consecințe pe termen îndelungat, iar soluțiile inovatoare, ca rășinile furanice, ne demonstrează că progresul și responsabilitatea se completează reciproc, sunt strâns legate.

Elaborarea acestei lucrări a fost posibilă datorită bazei științifice create în perioada doctoratului, sub coordonarea regretatului profesor Petrovici Valeriu. Deși nu mai este astăzi alături de noi, îndrumarea sa, exigența profesională și principiile de cercetare pe care mi le-a transmis continuă să reprezinte repere fundamentale în activitatea mea. Îi adresez întreaga mea recunoștință pentru contribuția sa la formarea mea profesională și pentru rolul important avut în devenirea specialistului care sunt astăzi.

Autorul

Brașov, iulie 2026

INTRODUCERE

Procesul de integrare europeană implică schimbări profunde în activitatea agenților economici din industria lemnului. Adaptarea la noile cerințe presupune orientarea către producerea unor bunuri de calitate superioară, întrucât numai astfel acestea își pot menține competitivitatea și pot satisface cerințele tot mai ridicate ale pieței interne și, mai ales, ale pieței externe.

În acest context, legislația europeană referitoare la adezivii structurali și nestructurali este considerabil mai riguroasă decât reglementările românești aplicabile în secolul trecut. Totodată, evoluția cerințelor de performanță și de protecție a mediului a determinat o orientare tot mai accentuată de la utilizarea adezivilor **convenționali** către dezvoltarea și implementarea unor soluții **neconvenționale**, bazate pe materii prime regenerabile și tehnologii cu impact redus asupra mediului. În prezent, aceste produse sunt supuse unui control strict privind condițiile de conformitate, fiind evaluate atât din perspectiva caracteristicilor fizico-chimice, cât și, în mod deosebit, a performanțelor mecanice obținute în urma unor încercări și tratamente specifice, adesea complexe. Aceste cerințe contribuie în mod direct la creșterea calității, durabilității și fiabilității produselor din lemn în a căror structură adezivii sunt utilizați.

Ca urmare a cerințelor tot mai ridicate impuse de producătorii de mobilă și de produse aglomerate și stratificate din lemn, atât pe piața internă, cât și pe cea internațională, producătorii de rășini sintetice utilizate ca adezivi în industria lemnului și-au concentrat eforturile asupra îmbunătățirii continue a calității acestor materiale, precum și a serviciilor asociate. În paralel, interesul pentru dezvoltarea unor adezivi neconvenționali, cu impact redus asupra mediului și proveniți din resurse regenerabile, a devenit o direcție importantă de cercetare și inovare

Un exemplu relevant îl reprezintă SC VIROMET SA Victoria, producător român de rășini fenolice și aminice utilizate ca adezivi convenționali în industria lemnului. Rolul acestei companii în dezvoltarea sectorului de prelucrare mecanică a lemnului evidențiază importanța adezivilor sintetici în industrie, constituind totodată un punct de plecare pentru tranziția către sisteme adezive neconvenționale, dezvoltate în concordanță cu cerințele actuale de sustenabilitate și protecție a mediului.

Deși rășinile sintetice convenționale continuă să fie utilizate pe scară largă datorită performanțelor lor tehnice, cerințele actuale privind sustenabilitatea și reducerea impactului asupra mediului au stimulat dezvoltarea unor alternative neconvenționale, bazate pe resurse regenerabile și cu un profil ecologic îmbunătățit. Această orientare reprezintă una dintre principalele direcții de inovare în domeniul adezivilor pentru industria lemnului.

Punctul de plecare al prezentei cercetări îl constituie diminuarea semnificativă a producției interne de rășini furanice, determinată de restrângerea activității din sectorul siderurgic românesc. În acest context, cercetarea urmărește dezvoltarea unei baze de date tehnice care să ofere un suport științific pentru evaluarea și utilizarea acestor rășini ca alternativă în formularea adezivilor destinați industriei lemnului.

Necesitatea realizării acestor cercetări este justificată de faptul că literatura de specialitate referitoare la utilizarea rășinilor furanice ca adezivi pentru industria lemnului este încă limitată în comparație cu cea dedicată adezivilor sintetici convenționali, precum rășinile ureo-formaldehidice, fenol-formaldehidice și melaminice. Studiile publicate până în prezent s-au concentrat în principal asupra dezvoltării și caracterizării unor formulări experimentale și asupra evaluării performanțelor acestora la nivel de laborator. Deși rezultatele obținute demonstrează potențialul rășinilor pe bază de alcool furfurilic pentru încheierea produselor din lemn, validarea tehnologică și demonstrarea fezabilității implementării acestora în aplicații industriale sunt încă insuficient documentate. În acest context, sunt necesare cercetări suplimentare care să contribuie la optimizarea compozițiilor adezive, la evaluarea

performanțelor pe termen lung și la validarea aplicabilității acestora în condițiile specifice proceselor industriale de fabricare a produselor pe bază de lemn.

Deși prezenta cercetare nu își propune să acopere în mod exhaustiv toate implicațiile tehnice și tehnologice asociate utilizării rășinilor de tip furanic în industria lemnului, aceasta contribuie la extinderea cunoștințelor existente în domeniu și oferă premise pentru continuarea investigațiilor. Caracteristicile fizico-chimice și mecanice ale acestor rășini justifică aprofundarea studiilor privind utilizarea lor ca alternative la adezivii convenționali, în contextul dezvoltării unor materiale mai performante și mai sustenabile.

În acest sens, colaborarea interdisciplinară facilitează atât optimizarea adezivilor convenționali, cât și dezvoltarea și implementarea unor sisteme adezive neconvenționale, bazate pe resurse regenerabile și conforme cu cerințele actuale privind performanța tehnică, sustenabilitatea și protecția mediului.

Rezultatele obținute în cadrul cercetărilor demonstrează posibilitatea valorificării unor rășini furanice mixte cu alcool furfurilic în vederea elaborării unor noi compoziții adezive cu performanțe îmbunătățite pentru industria lemnului. Totuși, sunt conștientă că această lucrare reprezintă doar o etapă inițială într-un domeniu complex, care necesită continuarea cercetărilor, aprofundarea aspectelor tehnologice și validarea rezultatelor la scară industrială.

Rezultatele obținute în cadrul cercetărilor experimentale evidențiază posibilitatea valorificării unor rășini furanice mixte pe bază de alcool furfurilic pentru elaborarea unor noi sisteme adezive destinate industriei lemnului, caracterizate prin proprietăți fizico-chimice și mecanice îmbunătățite. Studiile realizate au demonstrat faptul că aceste materiale prezintă un potențial real de utilizare ca alternative la unele sisteme adezive convenționale, datorită capacității lor de formare a unor structuri reticulate cu proprietăți superioare privind rezistența mecanică, stabilitatea dimensională și comportarea în condiții de solicitare specifice produselor pe bază de lemn.

Totodată, rezultatele obținute constituie o etapă inițială într-un domeniu de cercetare complex, în care performanțele adezivilor trebuie analizate într-o perspectivă multidisciplinară, prin corelarea caracteristicilor chimice ale rășinilor cu parametrii tehnologici de aplicare și cu cerințele de exploatare ale produselor finite din lemn. Pentru aprofundarea cunoștințelor existente sunt necesare cercetări suplimentare privind optimizarea compozițiilor adezive, stabilirea condițiilor optime de sinteză și aplicare, evaluarea comportării pe termen lung, precum și testarea acestora în condiții apropiate de cele industriale

1. Cap. 1. Stadiul actual al cercetărilor privind fabricarea, caracterizarea și utilizarea rășinilor sintetice de producție indigenă destinate încleierii lemnului.

1.1. Rășini fenol-formaldehidice

1.1.1. Clasificare

Rășinile fenol-formaldehidice pot fi clasificate în două grupe principale, în funcție de comportarea lor la acțiunea temperaturii și de capacitatea de reticulare, după cum urmează:

- Prima categorie este reprezentată de **rășinile termoplastice de tip novolac**, caracterizate prin menținerea solubilității și fuzibilității după depozitare îndelungată sau la temperaturi ridicate (200–250 °C). Aceste rășini prezintă o stabilitate termică ridicată, însă pentru transformarea lor în structuri reticulate, insolubile și infuzibile este necesară adăugarea unui agent de întărire, precum aldehida formică sau hexametilentetramin;
- **Rășini termoreactive**, denumite în literatura de specialitate **rășini rezolice** sau **rezoli**, care prezintă capacitatea de a se transforma, prin reacții de reticulare, în produse insolubile și infuzibile. Procesul de întărire poate fi declanșat în timpul păstrării îndelungate, prin acțiunea temperaturii sau în prezența acizilor utilizați ca agenți catalitici. Spre deosebire de novolacuri, rezolurile conțin grupări reactive capabile să continue procesul de policondensare, conducând la formarea unei rețele polimerice tridimensionale cu proprietăți superioare de rezistență și stabilitate.

Rășinile rezolice, corespunzătoare primului stadiu al policondensării, cunoscute sub denumirea de **stadiul A** sau **faza de rezol**, sunt constituite dintr-un amestec de compuși oligomerici cu masă moleculară relativ redusă, care conțin grupări funcționale reactive capabile să participe la etapele ulterioare de reticulare. În această fază, rășinile prezintă proprietăți de topire la încălzire și solubilitate în solvenți organici, precum acetona și alcoolii, precum și în soluții apoase alcaline concentrate.

Prin încălzirea rapidă sau păstrarea îndelungată a rășinilor rezolice are loc continuarea procesului de policondensare, acestea trecând în **stadiul B** sau **faza de rezitol**. Față de rezol, rezitolii prezintă o solubilitate redusă, fiind doar parțial solubili în alcoolii și acetona, fenomen însoțit de umflarea materialului și creșterea volumului acestuia.

Prin încălzire la 110–125 °C, rășinile aflate în faza de rezitol pot fi prelucrate sub formă de fire, care după răcire devin fragile și pot fi măcinate sub formă de pulbere. Continuarea policondensării prin încălzire la 160–180 °C, prin depășirea timpului de păstrare recomandat sau în prezența catalizatorilor acizi, conduce la **stadiul C** sau **faza de rezită**. În această etapă finală, rășina devine un material solid, insolubil și infuzibil, cu rezistență ridicată la acțiunea factorilor chimici și cu bune proprietăți electroizolante.

Rezitele obținute prin încălzirea rășinilor fenolice termoreactive la temperaturi mai mici de 100 °C nu reprezintă rezite propriu-zise, ci sunt denumite uneori **pseudorezite**. Acestea pot avea aspect transparent sau opac, însă prezintă o rezistență mai redusă față de rezitele adevărate la acțiunea soluțiilor apoase alcaline, alcoolilor și acetonei (Mihai, 1976, 1984).

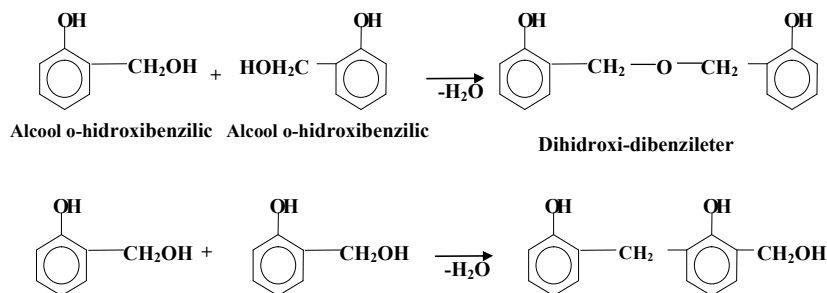
1.1.2. Reacții de sinteză

Rășinile fenolice fac parte din grupa mare a produselor de policondensare a fenolului cu formaldehida, varietatea impresionantă a acestora fiind determinată de faptul că fenolul este un compus polifuncțional, în nucleul căruia există 3 atomi de hidrogen capabili să dea reacții de substituție (Nenițescu, 1956).

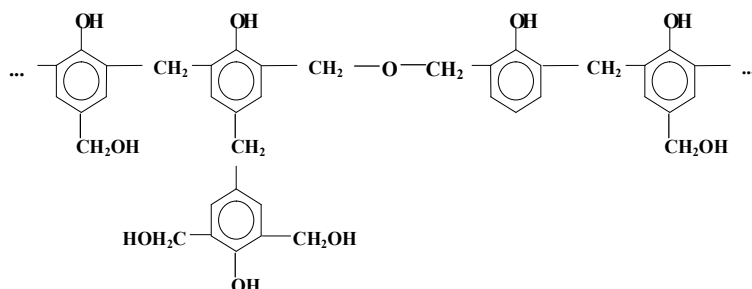
Reacțiile de condensare a fenolilor cu aldehidele, care duc la formarea de rășini termoplastice și termoreactive sunt foarte complicate și încă intens studiate (Losev, 1954, Petrovici, 1999(a), Paiva și colab., 2014, Christjanson și colab., 2010, Gong și colab, 2022; Papadopolou și colab, 2023).

În **mediul alcalin**, primul stadiu al policondensării fenolului cu aldehida formică are loc cu formarea alcoolilor fenolici primari în pozițiile orto și para față de hidroxilul fenolic: alcool o-hidroxi-benzilic și alcool p-hidroxi-benzilic. Folosind la policondensare un raport molar fenol:formaldehidă mai mare ca unitatea, rezultă un compus macromolecular cu catenă liniară sub formă de lichid vâscos, omogen, de culoare brună, ușor solubil în apă, denumit **rășină fenol-formaldehیدică în fază de rezol**.

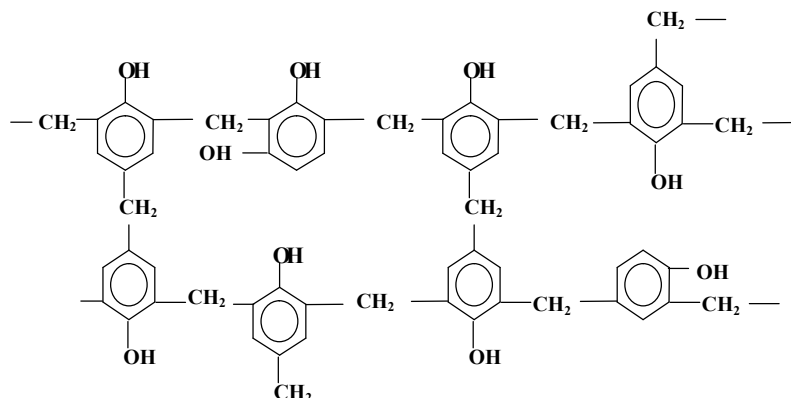
În mediul bazic alcoolul o-hidroxibenzilic poate reacționa preponderent cu el însuși sau cu noi molecule de fenol, formând astfel oligomeri în care nucleeele fenolice sunt legate între ele prin punți metilenice și/sau metilen-eterice, conform reacțiilor:



Din punct de vedere chimic rezolul este format așadar dintr-un număr redus de nucleee fenolice unite între ele prin legături metilenice și/sau dimetilen-eterice, conținând grupe hidroxil fenolice și metilolice libere, din care un fragment ar putea fi reprezentat astfel:



Prin păstrarea rășinii rezolice un timp mai îndelungat la temperatura mediului ambiant, fie prin încălzire timp de câteva minute la cca. 160-180° sau în prezența de acizi tari la rece, rășina fenol-formaldehیدică în fază de rezol se solidifică cu eliminare de apă, transformându-se ireversibil, așa cum s-a mai arătat, într-un produs final de condensare denumit **rezită**. Macromoleculele finale de rezită au o structură tridimensională fără regularitate precisă, în care moleculele de fenol sunt condensate în toate cele 3 poziții active (o-, o'- și p-), un fragment dintr-un astfel de produs putând fi reprezentat astfel:



1.1.3. Mod de reticulare

Prin păstrarea rășinilor rezolice la temperatura camerei, conținutul grupelor metilolice se reduce cu cca. 2-3%. Prin încălzirea rășinilor rezolice însă conținutul de grupe metilolice scade, întrucât ele reacționează cu atomii de hidrogen activ din nucleeele fenolice, ceea ce duce la întărirea rășinii, respectiv la trecerea ei din faza de rezol în rezitol și rezită. În tabelul 1 este prezentată, spre exemplificare, variația conținutului în grupe metilolice la întărirea rășinii fenol-formaldehidice în fază de rezol (Losev, 1954).

Tabelul 1

Variația conținutului în grupe metilolice la întărirea rășinii fenol-formaldehidice în fază de rezol.

Temperatura, °C	Durata de încălzire, h	Coținut în grupe CH ₂ OH, %
80	20	15,00
100	1	6,94
150	2	3,00

Prin încălzirea treptată între 115 °C și 140 °C a rășinii rezolice lichidă și transparentă, din care s-a îndepărtat parțial apa, aceasta devine vâscoasă și opacă. În stare fierbinte, ea se poate trage în fire lungi și elastice, care la rece devin sfărâmcioase și ușor de măcinat.

Procesul de transformare a rezolului în rezită are loc deci prin reacții de condensare cu eliminare de apă între grupele metilolice libere ale rășinii și atomii de H activi din pozițiile o, p ale nucleelor fenolice din macromoleculele vecine, întocmai ca în reacția alcoolului p-hidroxibenzilic cu fenolul.

Prin încălzirea rășinii fenol-formaldehidice până la 150 °C se elimină circa 70% din apă, iar la 180–200 °C reacția are un puternic efect exoterm.

Așa se explică faptul că rezolul se solidifică la încălzire fără intervenția unui catalizator acid, în timp ce novolacul necesită pentru aceasta un adaos de hexametilentetramină, care la cald formează grupe metilenice capabile să unească între ele macromoleculele și să transforme rășina într-un produs insolubil și infuzibil.

Reticularea rășinilor fenol-formaldehidice cu catalizatori acizi poate avea loc la temperatură moderată într-un timp mai scurt, cei mai frecvent utilizați fiind în acest caz acizii sulfonici, acidul sulfuric și acidul clorhidric. După adăugarea catalizatorului, reticularea rășinii poate avea loc într-un interval de 4-5 ore la temperatura de 16-30 °C sau 2-2,5 ore la temperatura de 60-70 °C.

Cunoașterea condițiilor și a particularităților transformării rășinilor fenol-formaldehidice în stadiul de rezitol urmată de trecerea în faza de rezită oferă posibilitatea să se cunoască mai bine condițiile tehnice de prelucrare a acestora prin metoda formării, presării sau turnării.

1.1.4. Tipuri de rășini fenol-formaldehidice utilizate ca adezivi

În mod obișnuit tipurile de rășini fenol-formaldehidice sintetizate pentru a fi utilizate la fabricarea adezivilor, lacurilor și vopselelor precum și în alte scopuri sunt următoarele (Blaga, 1977):

- **Rășini de turnare**

Rășinile de turnare sunt acele rășini fenol-formaldehidice ce se pot turna în forme deschise și care sub acțiunea căldurii și a unui catalizator se întăresc fără intervenția presiunii. La sinteza unor astfel de rășini se folosește un raport molar fenol:formaldehidă de 1:2-3, acestea fiind condensate în mediul alcalin (NaOH, KOH, Na₂CO₃).

La terminarea condensării produsul este neutralizat cu acid oxalic, tartic sau lactic și concentrat în vacuum până la un conținut de 5-9% apă. Transparența rășinii poate fi crescută

prin adaosuri mici de dimetiloluree, glicerină sau etilenglicol, ea putând fi colorată cu coloranți solubili în alcool.

- **Rășini de presare**

Amestecând o rășină fenol-formaldehidică fie sub forma de rezol, fie de novolac cu materiale de umplere și hexametilentetramină se pot forma obiecte prin presare în diferite forme sub acțiunea presiunii și a temperaturii. În calitate de materiale de umplere se pot utiliza: derivați de celuloză, rumeguș, hârtie măcinată, fire de bumbac, celuloză de lemn, grafit, negru de fum, azbest, mică, diatomit, sulfat de bariu sau fibre de sticlă.

- **Rășini fenol-formaldehidice pentru adezivi**

Adezivii fenol-formaldehidici se utilizează ca atare cu precădere în industria lemnului, ei având avantajul unei termorigidități crescute față de ceilalți adezivi folosiți la încheierea lemnului. În același scop au fost sintetizate și utilizate o serie de rășini fenol-formaldehidice modificate.

Klaňja (1992) a folosit, de exemplu, pentru încheierea placajului o rășină lignin-fenol-formaldehidică sintetizată prin policondensarea alcaliligninei, fenolului și aldehidei formice în mediul bazic la temperatura de 100°C, lignina substituind în acest caz 30-70% din cantitatea necesară de fenol.

Pentru fabricarea plăcilor din fibre de lemn de pin prin procedeul umed **Oh** (1994) a utilizat deasemenea un adeziv lignin-fenol-formaldehidic la sinteza căruia a înlocuit 35% din cantitatea de fenol cu o lignină extrasă cu metanol și etanol din reziduul obținut la hidroliza acidă a deșeurilor de hârtie de ziar.

Plecând de la premiza că lignosulfonații tehnici de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} și Al^{3+} au o structură polifenolică complexă, **Petrovici** și colaboratorii (1996a, 1996b) au studiat înlocuirea a 15-25% din fenol cu astfel de produse la sinteza unei rășini fenol-formaldehidice pentru fabricarea placajului și a plăcilor din fibre de lemn prin procedeul umed.

Forss și **Fuhrmann** (1978, 1979) au realizat un adeziv cu denumirea comercială de KARATEX pe care l-au utilizat la fabricarea placajului, a plăcilor din fibre de lemn prin procedeul umed și a PAL-ului, prin policondensarea unor derivați de lignină cu o rășină fenol-formaldehidică.

Pizzi (1994) arată că **Pedersen** și **Jul-Rasmussen** au elaborat un procedeu de obținere a PAL-ului prin substituirea integrală a rășinii fenol-formaldehidice cu o soluție disulfitică reziduală, iar **Shen** (1979) a folosit ca substituent parțial al rășinii fenol-formaldehidice pentru fabricarea unor plăci celulare din lemn un adaos de 5% soluție disulfitică reziduală cu bază de calciu.

Lu (1995) a substituit și el, la rândul lui, 60% din cantitatea necesară de fenol la sinteza unei rășini fenol-formaldehidice pentru fabricarea PAL-ului cu un tanin din lemn de lărice.

Ultimele studii se concentrează pe înlocuirea fenolului folosit în sinteza acestor tipuri de rășini cu produse bio fenolice derivate - compuși feolici de origine naturală - ca lignina, taninuri etc. (**Sarika** și colab., 2020; **Karthauser** și colab., 2023; **Kalami** și colab., 2017; **Tachon** și colab., 2016; **Celikbag** și colab., 2020; **Papadopoulou** și colab., 2017; **Melro** și colab., 2022)

- **Rășini fenol-formaldehidice pentru lacuri**

Rășinile fenol-formaldehidice utilizate pentru fabricarea lacurilor sunt sub formă de novolacuri, rezoli solubili în alcooli, apă, hidrocarburi, rezoli plastificați, modificați prin eterificare și esterificare cu colofoniu, rășini alchilfenolice și aducți.

Dintre rășinile fenol-formaldehidice, novolacurile prezintă interes datorită proprietăților lor de duritate, rezistență chimică și stabilitate termică, fiind utilizate în diverse aplicații industriale, inclusiv în formulări de acoperire, materiale abrazive și compozite. În anumite aplicații istorice de finisare și protecție, rășinile fenolice au fost considerate alternative la materiale naturale precum șelacul, datorită rezistenței superioare la agenți chimici și solicitări termice; totuși, utilizarea actuală a novolacurilor este orientată în principal către aplicații tehnice de

înalță performanță (**Pilato**, 2012) . Pentru fabricarea lacurilor nitrocombinat se utilizează în mod constant o rășină ciclohexanon-formaldehidică, care se obține prin policondensarea în suspensie apoasă a ciclohexanonei cu formaldehida.

- **Rășini fenol-formaldehidice pentru protecții anticorozive**

Protecția anticorozivă a ventilelor, pompelor, rezervoarelor și conductelor din industria chimică se realizează în general cu mase formate din rezoli fenol-formaldehidici amestecați cu o serie de materiale inerte, cum ar fi grafit, azbest și barită, care se depun în straturi de până la 8mm. Ele se reticulează apoi în autoclave cu aer cald la 140°C și 8 atm timp de 1-8 ore.

- **Rășini fenol-formaldehidice modificate**

Alături de rășinile fenol-formaldehidice mai sus menționate în prezent se mai fabrică o serie de rășini fenol-formaldehidice modificate folosite la impregnarea miezurilor de turnătorie, benzilor de frânare și plăcilor de ambreiaj, hârtiei și pânzei pentru scopuri electrotehnice, formarea șaielor și a pietrelor abrazive, etc.

Unele rășinile fenol-formaldehidice modificate pentru scopuri speciale se pot obține și prin reacțiile de condensare a fenolului cu aldehida acetică, butirică și benzoică, care au însă prețuri de cost foarte mari.

- **Rășini fenol-formaldehidice pentru fixarea abrazivilor pe suporturi**

În cadrul producției de rășini sintetice realizate la SC VIROMET SA Victoria au fost dezvoltate și comercializate sortimente de rășini fenol-formaldehidice destinate aplicațiilor industriale, inclusiv pentru fixarea abrazivilor pe suporturi specifice. Dintre acestea, sortimentele FENOFOR XA-201 și FENOFOR XA-202 sunt exemple de rășini fenolice utilizate pentru astfel de aplicații. În tabelul 2 sunt prezentate centralizat caracteristicile fizico-chimice ale acestor rășini fenol-formaldehidice.

Tabelul 2

Condițiile tehnice de calitate ale rășinii fenol-formaldehidice tip FENOFOR XA-201 și FENOFOR XA-202

Nr. crt.	Caracteristici fizico-chimice	Condiții de admisibilitate	
		FENOFOR XA-201 (FT 13/2000)	FENOFOR XA-202 (FT 14/2000)
1.	Aspect	lichid omogen, vâscos	lichid omogen, vâscos
2.	Culoare	Roșcată	Roșcată
3.	Densitate la 20°C, g/cm ³	1,270±0.015	1,255-1,265
4.	Vâscozitate dinamică la 20°C, mPa/s	3800-5000	14000-18000
5.	Conținut de substanță uscată,%	78-82	80±2
6.	Conținut de formaldehidă liberă, %, max	3	2
7.	Ph	7,5-8,5	8,8-9,4
8.	Conținut de fenol liber,% max.	6	6
9.	Miscibilitate cu apa, %, min	350	350
10.	Reactivitate la 150°C,s.,max	150	120

Spre deosebire de rășinile fenol-formaldehidice, cele de tip **rezorcin-formaldehidice** prezintă o importanță mult mai mare la înclădirea lemnului, întrucât ele au un pH neutru și capacitatea de a se întări la temperatura mediului ambiant.

Acești adezivi nu au tendință de hidrolizare a celulozei ca cei pe bază de rășini fenol-formaldehidice, în schimb, culoarea închisă a peliculelor poate să-i facă neutilizabili în unele cazuri.

Din cauza reactivității pronunțate a rezorcinei viteza reacției de condensare a acesteia cu formaldehida este foarte mare. Pentru moderarea acesteia la sinteza unei astfel de rășini sintetice se înlocuiește până la 15% din rezorcină cu fenol. În acest mod se obține practic o **rășină rezorcin-fenol-formaldehidică**, care este și mai ieftină. Tot în acest scop la sinteza rășinilor rezorcinice se utilizează o cantitate mai mică și de formaldehidă, restul adăugându-se la pregătirea adezivului propriu-zis înainte de utilizare. O astfel de rășină se

reticulează folosind drept catalizatori, în afară de paraformaldehidă, unii acizi organici, cum ar fi: acidul oxalic, acetic, citric sau baze slabe ca etanol-amina. Durata de utilizare după introducerea catalizatorilor este cuprinsă între 2-4ore, reticularea având loc la temperatura obișnuită.

În compoziția unor astfel de adezivi se pot introduce și materiale de umplutură ca făina de lemn, deșeuri celulozice sau plastifianți.

Caracteristicile fizico-chimice ale unei astfel de rășini rezorcin-fenol- formaldehidică utilizată pentru încheierea lemnului sunt prezentate centralizat în tabelul 3 (Mihai, 1976).

Tabelul 3

Condițiile tehnice de calitate ale rășinii rezorcin-fenol-formaldehidice

Nr. crt.	Caracteristici fizico-chimice	Cerințe tehnice de admisibilitate
1.	Aspect	lichid vâscos, omogen
2.	Culoare	Negru
3.	Densitate la 20°C, g/cm ³	1,15-1,20
4.	Vâscozitate dinamică la 20°C, mPa/s	500-800
5.	Conținut de substanță uscată,%	44±2
6.	pH	7-7,5
7.	Conținut de formaldehidă liberă, %, max	3
8.	Conținut de fenol liber,% max.	5

Catalizatorul uzual pentru reticularea acestei rășini este paraformaldehida sub formă de pulbere sau formaldehida sub formă de soluție cu concentrația de 37%, atunci când adezivul are vâscozitate mare și prin adăugarea ei aceasta nu se reduce sub limita optimă de aplicare.

Prepararea adezivului înainte de aplicare se realizează prin amestecarea rășinii cu 16-20% părți în greutate paraformaldehidă față de rășină în funcție de durata de utilizare a soluției pregătite. Parametrii regimului de încheiere pentru o astfel de rășină sintetică sunt:

- temperatura 20°C
- presiunea specifică 0,3-0,5 N/mm²
- durata de presare 24 ore
- umiditatea lemnului 7-11%
- consum specific 120-160 g/m²

În industria lemnului acest adeziv s-a utilizat pentru încheierea lamelelor din lemn masiv utilizate ca elemente de construcții, a tălpicilor de sănii, la confecționarea accesoriilor de ambarcațiuni, a produselor mulate din furnire de nuc, ulm, păr african, precum și a butucilor pentru elice de avion.

Tot în această categorie de produse se includ și rășinile fenol-formaldehidice care conțin azot, denumite și **hexafenolice**, care prezintă un mare interes la fabricarea materialelor de construcție și electroizolante de calitate superioară (Losev 1954).

1.1.5. Rășini fenol-formaldehidice utilizate ca adezivi structurali pentru produse pe bază de lemn

SC VIROMET SA Victoria are o tradiție îndelungată în fabricarea rășinilor fenol-formaldehidice destinate aplicațiilor industriale, inclusiv pentru sectorul industriei lemnului. În cadrul portofoliului de produse dezvoltate de companie au fost incluse sortimente tehnice de rășini fenolice, precum FENOFOR XP-101, FENOFOR XP-102 și FENOLIT C9, utilizate ca adezivi pentru realizarea produselor pe bază de lemn. Aceste rășini fac parte din categoria rășinilor fenol-formaldehidice de tip resol, caracterizate prin rezistență ridicată la umiditate, stabilitate termică și proprietăți adezive corespunzătoare aplicațiilor structurale din industria lemnului. Aceste rășini sunt utilizate ca sisteme adezive structurale datorită proprietăților lor de întărire și rezistenței ridicate la solicitări specifice produselor pe bază de lemn.

Rășina FENOFOR XP-101 este un produs de policondensare a fenolului cu aldehida formică, realizată în mediu bazic, fiind destinată în principal utilizării ca liant pentru fabricarea placajelor rezistente la apă.

Rășina fenol-formaldehidică tip FENOFOR XP-102 este o rășină fenol-formaldehidică, care se obține de asemenea prin reacția de policondensare a fenolului cu formaldehida în mediul bazic. Ea este utilizată ca atare, nemodificată, în calitate de adeziv pentru fabricarea placajului de exterior cu rezistență mare la apă având o putere de încheiere superioară.

În tabelul 4 sunt prezentate centralizat condițiile tehnice de calitate ale celor 2 sortimente de rășini fenol-formaldehidice mai sus menționate.

Aplicarea acestor sortimente de rășini fenol-formaldehidice pe suportul lemnos se face cu ajutorul mașinilor de aplicat adeziv cu valțuri striate sau netede.

Pentru încheierea de tip I₁₀₀ la placajul pentru cofraje rășina se folosește ca atare, fără întăritor sau alte ingrediente, iar pentru încheierea de tip I_{A100} la placaj „basileum” se utilizează un adaos de 1% soluție antiseptică tip SPI sau SI-84.

Tabelul 4

Condițiile tehnice de calitate ale rășinilor fenol-formaldehidice tip FENOFOR XP-101 și FENOFOR XP-102

Nr. crt.	Caracteristici fizico-chimice	Cerințe tehnice de admisibilitate	
		FENOFOR XP-101 (FT 12/2001)	FENOFOR XP-102 (FT 3/2003)
1.	Aspect	lichid omogen, fără impurități mecanice	lichid vâscos, fără impurități mecanice
2.	Culoare	galben roșcat până la brun roșcat	brun închis
3.	Densitate la 20°C, g/cm ³	1,170±0,030	1,190±0,030
4.	Vâscozitate dinamică la 20°C, mPa/s (cP)	400-2000	200-500
5.	Conținut de substanțe nevolatile, %	50±2	50±2
6.	Conținut de formaldehidă liberă, %, max	1.2	1.5
7.	Reactivitate: - la 160°C, s., max - la 120°C, s., max	180 -	- 670
8.	Miscibilitate cu apa, rășina:apa, la 20°C	1:1-1:3	1:10000
9.	pH	8...10	10,5-11,5
10.	Conținut de fenol liber, % max.	1,0	0,2
11.	Rezistența încheierii la forfecare, N/mm ² , min.	1,5	2,5

Parametrii regimului de încheiere sunt următorii:

- temperatura145-150°C
- presiunea specifică.....1,8-2,8 N/mm²
- durata de presare.....3 min. (timp de bază) + 30 s./1mm grosime placă
- consum specific.....135-140 g/m²

Aceste date sunt orientative deoarece în procesul de încheiere intervin o serie de factori direct legați de tehnologia proprie de presare.

Pentru încheierea de tip I₆₇ se utilizează o compoziție adezivă care, conform recomandării producătorului, se prepară după următoarea rețetă:

- Rășină ureo-formaldehidică tip Adeziv G.....150kg
- Rășină fenol-formaldehidică tip FENOFOR XP 102.....10 kg
- Făină (grâu/secară)36 kg
- Întăritor (clorură de amoniu solidă).....2,7kg
- Apă.....36 l

Parametrii regimului de încheiere recomandați în acest caz sunt următorii:

- temperatura.....120-140°C
- presiunea specifică.....1,8-2,0 N/mm²
- timpul de presare.....3 min. (timp de bază) + 30 s./1mm grosime placă

Umiditatea furnirelor de față este de 10-12%, iar a celor de miez de 8%.

Rășina fenol-formaldehidică tip FENOLIT C9 este tot un produs de policondensare a fenolului cu aldehida formică în mediul alcalin, ale cărei caracteristici fizico-chimice sunt prezentate centralizat în tabelul 5. Această rășină se folosește în industria lemnului ca atare, în calitate de adeziv pentru fabricarea plăcilor din fibre de lemn prin procedeul umed, precipitarea pe fibre având loc în prezența acidului sulfuric.

Tabelul 5

Condițiile tehnice de calitate a rășinii fenol-formaldehidice tip FENOLIT C9

Nr. crt.	Caracteristici fizico-chimice	Cerințe tehnice de admisibilitate (FT 14/2001)
1.	Aspect	lichid omogen, fără impurități mecanice
2.	Culoare	galben-roșcat, până la brun roșcat
3.	Densitate la 20°C, g/cm ³	1,170±0.030
4.	Vâscozitate dinamică la 20°C, mPa/s (cP)	50-600
5.	Conținut de substanțe nevolatile, %	43-47
6.	Conținut de formaldehidă liberă, %, max	1.2
7.	Reactivitate la 120°C, s., max	120
8.	Miscibilitate cu apa, rășina:apa la 20°C	1:10000
9.	pH	11-12
10.	Conținut de fenol liber, % max.	0.05
11.	Conținut de rășini precipitabile, %, min.	29

1.2. Rășini aminice

Dintre rășinile aminice utilizate în formularea adezivilor și/sau la obținerea materialelor peliculogene destinate industriei lemnului, cele mai importante sunt rășinile **ureo-formaldehidice**, **melamin-formaldehidice** și **ureo-melamin-formaldehidice**, atât în variante nemodificate, cât și modificate. De asemenea, în practică sunt utilizate și sisteme pe bază de amestecuri ale acestor rășini cu alte rășini naturale sau sintetice, în scopul îmbunătățirii anumitor proprietăți tehnologice și de exploatare.

Comparativ cu rășinile fenol-formaldehidice, considerate sisteme adezive convenționale cu rezistență ridicată la apă și durabilitate, rășinile aminice prezintă avantajul obținerii unor pelicule incolore, cu stabilitate bună la lumină. Totuși, sensibilitatea mai mare la acțiunea apei reprezintă o limitare importantă, motiv pentru care cercetările actuale urmăresc modificarea acestor sisteme sau dezvoltarea unor formulări alternative, inclusiv prin utilizarea unor componente neconvenționale, capabile să combine performanțele tehnice cu cerințele actuale privind sustenabilitatea.

Policondensarea aminelor sau amidelor cu diferite aldehide este o reacție cunoscută de mult timp, utilizată pentru obținerea rășinilor aminice. Acestea sunt folosite și în prezent la fabricarea adezivilor, lacurilor, vopselelor, maselor de presare, spumelor și a unor auxiliari pentru industria textilă (**Beral și Zapan, 1973**).

În sinteza rășinilor aminice, cele mai utilizate componente sunt ureea, melamina și alți compuși aminici sau amidici, iar ca agenți de condensare se folosește în principal formaldehida, mai rar acetaldehida și furfurotul.

Rășinile ureo-formaldehidice se obțin și se comercializează sub două forme principale: soluții cu un conținut de substanță uscată cuprins între 45 și 70% și pulberi, fie în stare pură, fie în amestec cu diferite materiale auxiliare. Rășinile melamin-formaldehidice sunt livrate predominant sub formă de pulberi, în timp ce rășinile melamin-ureo-formaldehidice pot fi

întâlnite atât sub formă de pulberi, cât și sub formă de soluții concentrate, cu aproximativ 60% substanță uscată.

1.2.1. Clasificare

Rășinile aminice pot fi clasificate având în vedere o serie de criterii referitoare la compoziția chimică, modul de obținere și caracteristicile tehnologice ale acestora, dintre care se menționează:

- după natura aminei/amidei utilizată la sinteză;
- după natura modificării lor;
- după solubilitate

Având în vedere natura compusului aminic sau amidic utilizat ca materie primă la sinteza rășinii, acestea pot fi clasificate în următoarele categorii:

- **rășini ureo-formaldehidice**, denumite și **rășini ureice**, **carbamidice** sau **rășini de uree**, când materia primă utilizată alături de formaldehidă este ureea.
- **rășini melamin-formaldehidice**, denumite și **rășini melaminice** sau **rășini de melamină**, când alături de formaldehidă ca materie primă se folosește melamina.
- **rășini ureo-melamin-formaldehidice**, denumite și **rășini aminice mixte**, în care alături de uree se utilizează ca materii prime ureea și melamina.
- **rășini uretanice**, deosebite de cele poliuretanice obținute din poliizocianați și polioli, unde alături de formaldehidă ca materie primă se utilizează esteri ai acidului carbamidic de tipul $H_2N-COOR$, în care R — este un radical de hidrocarbură alifatică, cicloalifatică, aromatică sau heterociclică.
- **rășini aminice triazinice** în care alături de formaldehidă ca materie primă se utilizează derivați de guanamină (diaminotriazina):
- **rășini aminice din sulfonamide** în care ca materie primă alături de formaldehidă se utilizează sulfonamida.

În funcție de **natura modificărilor** realizate fiecare din rășinile aminice mai sus enumerate pot fi:

- ❖ **rășini aminice nemodificate;**
- ❖ **rășini aminice modificate prin eterificare sau esterificare**

În funcție de **solubilitate**, toate rășinile mai sus specificate modificate sau nemodificate pot fi la rândul lor:

- ◆ **rășini aminice solubile în apă;**
- ◆ **rășini aminice solubile în solvenți organici**

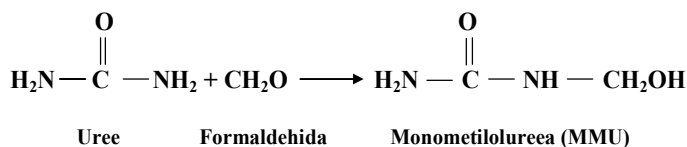
1.2.2. Reacții de sinteză

Reacțiile care au loc la formarea rășinilor ureo-formaldehidice sau melamin-formaldehidice au caracteristici comune. Inițial, în anumite condiții, ureea sau melamina și formaldehida reacționează astfel încât grupa aldehydică se combină cu grupa aminică. În faza următoare au loc reacțiile de condensare a produșilor formați. Aceste reacții sunt foarte complexe și depind în general de următorii factori: raportul dintre reactanți, numărul de grupe reactive aminice, natura substituenților nereactivi, pH-ul mediului de reacție, concentrația reactanților, timpul și temperatura de reacție.

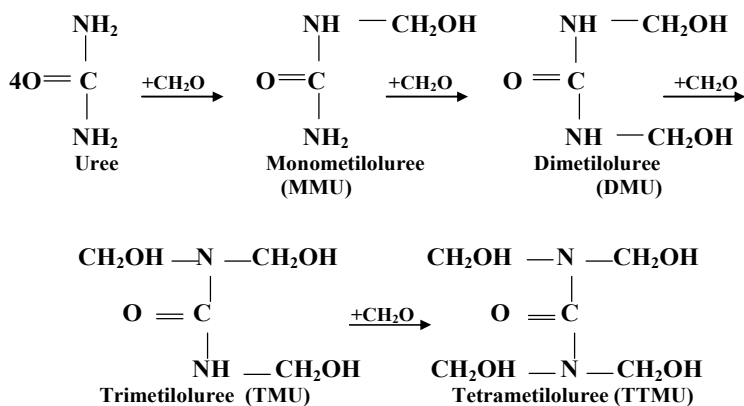
1.2.2.1. Rășini ureo-formaldehidice

Dat fiind faptul că ureea poate fi considerată ca diamida acidului carbonic sau ca amida acidului carbamidic, NH_2-COOH , aceste rășini se mai numesc uneori, așa cum s-a mai menționat, și **rășini carbamidice** (Nenițescu, 1956, Beral și Zapan, 1973).

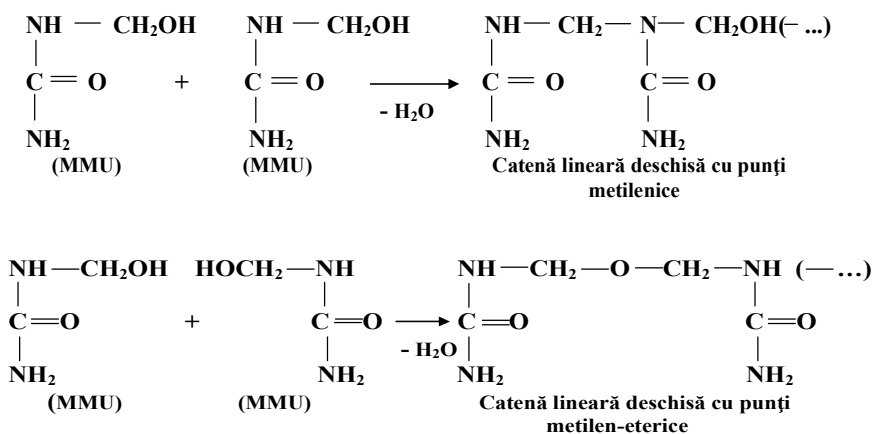
În mediul neutru sau ușor alcalin, la un pH de 7...9, ureea începe să reacționeze cu formaldehida formând monometilolureea, care este o substanță cristalină solubilă în apă și alcool (Petrovici, 1987, Mihai, 1980, Motoiu I și Motoiu M, 1972):



Monometilolureea se formează de regulă la temperatura de 40-50°C, pH 7-8 și un raport molar uree-formaldehidă de 1: 1,5. La un raport molar de 1: 2,5 se formează în special dimetilolureea, iar precondensatele rezultate sunt mai stabile. Derivații tri- și tetrametilolici se formează cu un exces de formaldehidă (1:4) și nu pot fi puși în evidență decât în mod indirect:



În mediul neutru sau slab alcalin, monometilolureea și dimetilolureea se pot condensa mai departe fiecare cu ele însele sau între ele, precum și cu noi molecule de uree formând catene macromoleculare scurte, cu structuri înelare sau deschise, în care apar punți metilenice sau metilen-eterice:



Amestecul complex al tuturor acestor produse de condensare cu catene lineare, scurte, deschise sau înelare poartă denumirea în tehnică de **rășină ureică** sau **carbamidică în faza de rezol**, produsul fiind ușor solubil în apă și fuzibil. Mecanismul formării rășinii ureice este foarte complicat și nu este încă pe deplin cunoscut.

În aceste condiții, în amestecul de reacție final există cca. 10-12% aldehydă formică liberă, rămasă nereacționată sau provenită din reacțiile de condensare ale derivaților metilolici anterior specificați, care poate fi legată ulterior prin introducerea unei cantități suplimentare de uree (Plugaru, 1971).

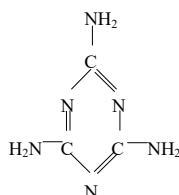
Rășina ureo-formaldehidică aflată în faza de rezol reprezintă un sistem polimeric cu grad redus de policondensare, caracterizat prin prezența unor grupe metilolice libere în structura moleculară. Aceste grupări funcționale conferă rășinii o bună solubilitate în apă și o reactivitate ridicată, proprietăți care favorizează utilizarea sa pe scară largă în formularea adezivilor destinați industriei lemnului.

În procesul de întărire, grupele metilolice reactive participă la reacții de condensare ulterioară, declanșate prin acțiunea temperaturii sau în prezența unor catalizatori specifici, conducând la eliminarea apei și formarea unor legături chimice între lanțurile polimerice. Ca rezultat, se dezvoltă o rețea tridimensională reticulată, responsabilă pentru transformarea rășinii într-un material insolubil și infuzibil, cu proprietăți mecanice și de aderență corespunzătoare utilizării ca adeziv pentru produse pe bază de lemn.

Rășinile ureice fabricate și folosite ca adezivi în industria lemnului, denumite în acest caz și **precondensate ureice**, sunt așadar produse de condensare dintre uree și formaldehidă, condensate până la un anumit grad care permite încă completa lor solubilitate în apă.

1.2.2.2. Rășini melamin-formaldehidice

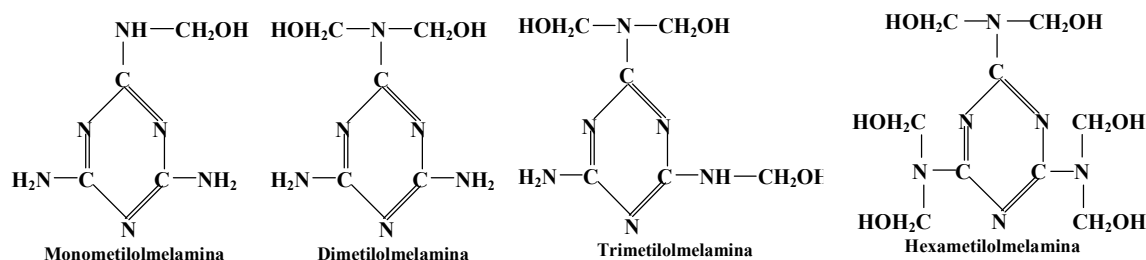
Melamina sau amida acidului cianuric se obține industrial prin încălzirea diciandiamidei sub presiune în prezența amoniacului (Nenițescu, 1956, Beral și Zapan 1973, Manualul inginerului chimist, 1973).



Melamina se dizolvă greu în apa și destul de ușor în formamidă sau în formalină, produse care se folosesc de altfel la obținerea rășinii melaminice.

Rășinile de melamină se caracterizează printr-o rezistență foarte bună la apă chiar și la temperaturi ridicate, fiind preferate rășinilor fenolice (Petrovici și Agache, 1999 b, Mark, 2014, Pizzi și Mittal, 2017).

Melamina se condensează cu formaldehida în mediul neutru sau alcalin în mod similar ureei, formând astfel derivați metilolici de tipul monometilolmelaminei până la hexametilolmelamina:



Produsele metilolice astfel formate sunt foarte stabile, ușor solubile în apă, cel mai puțin solubil în acest caz fiind hexametilolmelamina.

Trimetilolmelamina nu este rezistentă la încălzire. De aceea, în cazurile când trebuie evitată transformarea ei prematură în rășina, condensarea se face în mediul neutru sau slab acid la o temperatură de cel mult 30°C, la 1 mol de melamina folosindu-se de regulă 3 moli de aldehydă formică sub formă de soluție apoasă cu concentrația de 20-30%.

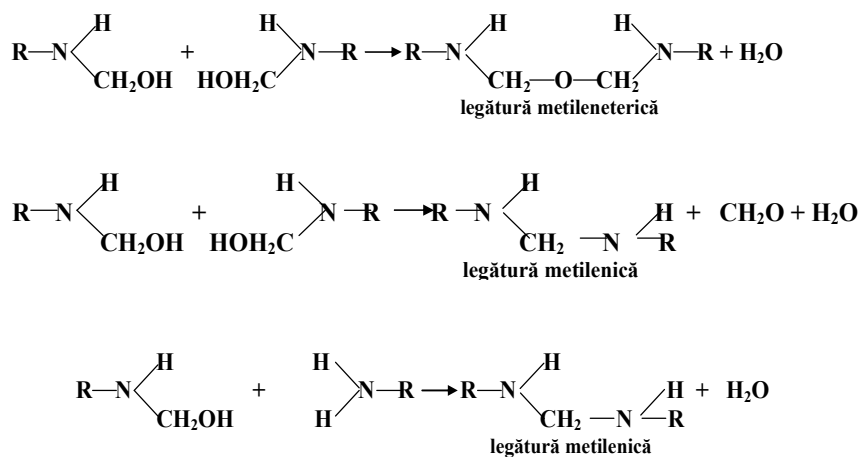
Pentru obținerea hexametilolmelaminei la 1 mol de melamină se folosește de obicei un exces de aldehydă formică de până la 12 moli, reacția având loc într-un mediu slab alcalin sau neutru prin încălzirea până la 90°C timp de 10 minute.

Derivații metilolici se pot separa din soluții alcaline printr-o neutralizare atentă cu un acid. În soluții apoase ei sunt mai stabili la un pH cuprins între 8-9. Metilolmelaminele se dizolvă greu în apă rece și ușor în apă fierbinte.

În medii neapoase, ca de exemplu în mediul alcoolic, nu are loc nici un fel de reacție de metilolare.

Datorită solubilității scăzute a melaminei în apă la sinteza acestei rășini sintetice se iau excese mari de formol, rezultând astfel întotdeauna molecule de melamina puternic metilolate. Reacția are loc la 50 - 80°C și pH 8,5, iar prin răcire derivații metilolici se pot cristaliza ușor din soluție. Derivații metilolici ai melaminei se formează mult mai ușor decât cei ai ureei.

Transformarea derivaților metilolici ai melaminei în rășina are loc practic prin aceleași mecanisme ca la rășinile ureice, obținându-se astfel amestecuri de catene macromoleculare cu lungimi relativ scurte, cu punți metilenice și/sau metilen-eterice, care prescurtat pot fi reprezentate astfel:



în care R - este un rest din molecula de melamină metilolată.

Reacția de condensare a derivaților metilolici ai melaminei are loc în continuare la temperatura de 130-150°C cu eliminare de apă, degajare de aldehydă formică și formare de compuși macromoleculari în care predomină punțile metilen-eterice. La temperatura de cca 180°C, de exemplu, tot prin degajare de apă și aldehydă formică, se formează compuși macromoleculari în care predomină legăturile metilenice, acestea alternând cu cele metilen-eterice anterior formate.

Pe măsură ce pH-ul se reduce în timpul condensării scade așadar numărul grupelor metilen-eterice și crește cel al grupelor metilenice. Odată cu creșterea masei moleculare solubilitatea în apă a rășinii melaminice scade.

Pentru obținerea unei rășini melaminice solubilă în apă de regulă în tehnică se procedează la o reacție de sinteză la temperatura de 80-90°C și pH 8,5-9,1 cu formol alcanilzat. După oprirea bruscă a reacției de sinteză prin răcire rășina rezultată este atomizată, ea fiind astfel comercializată practic aproape sub forma unei metilolmelamine.

1.2.2.3. Rășini ureo-melamin-formaldehidice

Pentru a mări rezistența la apă a rășinilor ureo-formaldehidice în compoziția lor se adaugă anumite cantități de melamină, obținându-se astfel practic în urma policondensării copolimeri **ureo-melamin-formaldehidici**. Cu cât conținutul de melamină al copolimerului crește cu atât rezistența la apă a acestuia este mai bună.

1.2.3. Mod de reticulare

La utilizarea rășinilor ureo-formaldehidice procesul de formare a filmului adeziv solid în cadrul îmbinărilor din lemn are loc prin definitivarea reacției de policondensare a acestora.

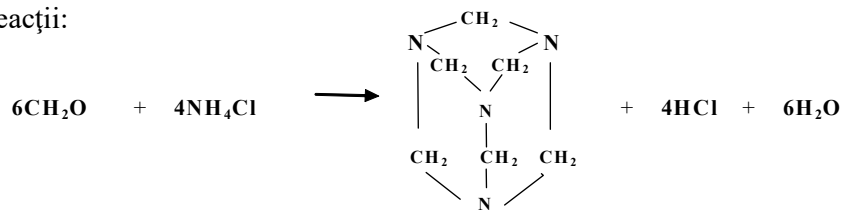
Acest proces se realizează prin adăugarea unor substanțe capabile să coboare pH-ul neutru al rășinii în domeniul acid, iar dacă este necesară grăbirea reacției atunci se poate interveni suplimentar și cu căldură.

Procesul de reticulare a rășinilor ureo-formaldehidice trebuie să fie condus în prezență de apă sau compuși organici care conțin grupe hidroxil, deoarece, așa cum s-a mai menționat, prin încălzirea mono- și dimetilolureelor anhidre se formează metilenureele insolubile cu eliminare de aldehydă formică și apă.

Reticularea rășinilor ureo-formaldehidice se realizează practic prin adăugarea unei substanțe cu rol de catalizator, numită generic **întăritor**. Sub denumirea improprie de **întăritor** se utilizează de fapt acizi sau săruri ale acestora cu caracter acid, care modifică pH-ul neutru al rășinii în pH acid. Prin adăugarea întăritorului în rășină se obține așa numitul **adeziv ureo-formaldehidic**. Ca substanțe active în compoziția întăritorilor se pot utiliza fie clorura, azotatul sau sulfatul de amoniu, fie chiar acidul clorhidric, acetic, oxalic, lactic etc.

Folosirea directă a acizilor micșorează însă mult viabilitatea rășinilor și de aceea se preferă în special sărurile lor de amoniu. pH-ul amestecurilor adezive catalizate cu săruri de amoniu scade în timp, în special la condensarea la cald, datorită reacției acestora cu formaldehida.

Degajarea de formaldehydă la condensarea adezivilor ureo-formaldehidici este influențată la rândul ei în mare măsură de natura catalizatorului. Clorura de amoniu, de exemplu, acționează ca întăritor în două faze. În prima fază ea reacționează cu formaldehida liberă existentă ca atare în rășină, determinând scăderea rapidă a pH-ului ca urmare a formării acidului clorhidric. În faza a doua, la cald, reacția de policondensare este însoțită de eliberare în continuare de formaldehydă, care reacționează din nou cu clorura de amoniu, conform aceleași reacții:



Hexametilentetramina

Viteza de întărire depinde de natura, cantitatea catalizatorului, precum și de temperatură. La un pH = 5,5...6, de exemplu, întărirea se produce cu ajutorul căldurii, iar la un pH de 3...5 întărirea are loc practic la temperatura camerei.

Pentru întârzierea procesului de întărire la rece și prelungirea duratei de utilizare a adezivului, în compoziția întăritorilor se introduc substanțe tampon, cu rolul de a menține pH-ul adezivului într-un domeniu apropiat de neutru. Acestea se descompun la cald, permițând acțiunea sării acide din întăritor. Amoniacul este una dintre cele mai utilizate substanțe tampon, având și rolul de a reacționa cu formaldehida liberă, pe care o transformă în **hexametilentetramină**.

Reactivitatea unui adeziv ureo-formaldehidic se determină practic prin așa-numitul **timp de gelificare**, care reprezintă **durata necesară pentru trecerea în fază solidă a adezivului din momentul adăugării întăritorului și aducerii amestecului la temperatura de folosire** (Mihai și Timar, 1992, Pizzi și Mittal, 2017).

Reticularea rășinilor melamin-formaldehidice are loc, în general, în mediu neutru, la temperaturi de aproximativ 140 °C. Procesul poate fi realizat și la temperaturi mai scăzute (80–110 °C) prin utilizarea unor catalizatori acizi similari celor aplicați în cazul rășinilor ureo-formaldehidice. Rășinile ureo-melamin-formaldehidice pot fi întărite atât în prezență, cât și în absența catalizatorilor, comportarea acestora fiind determinată de raportul dintre uree și melamină. Astfel, la un conținut de melamină egal sau superior celui de uree, procesul de întărire poate avea loc fără adaos de catalizator.

1.2.4. Tipuri de rășini aminice utilizate ca adezivi

S.C. VIROMET S.A. Victoria fabrică opt sortimente de rășini ureice, unele comercializate sub denumiri tehnice noi, adaptate cerințelor actuale ale utilizatorilor. Aceste rășini sunt destinate în exclusivitate sectorului de industrializare a lemnului, după cum rezultă din datele sintetizate în tabelul 6, fiind utilizate în principal ca sisteme adezive pentru fabricarea produselor pe bază de lemn. (Petrovici și colab., 2004).

Tabelul 6

Denumirile tehnice modul de reticulare și domeniile actuale de utilizare a rășinilor ureo-formaldehidice în sectorul de prelucrare mecanică a lemnului din România

Nr.crt.	Denumirea tehnică	Mod de reticulare	Domeniile actuale de utilizare în sectorul industrializării lemnului
1.	Adeziv KV 110U	La cald	Fabricarea plăcilor din așchii de lemn, impregnarea hârtiei cu rol de furnir.
2.	Adeziv G	La cald	Fabricarea placajului, panelului, furniruirea panourilor de PAL, placaj, PFL, MDF, lemn masiv.
3.	UREFOR XP 3	La cald	Fabricarea placajului, panelului, furniruirea panourilor de PAL, placaj, panel, PFL, MDF, lemn masiv.
4.	UREFOR XP 1	La cald	Impregnarea hârtiei înlocuitoare de furnir.
5.	URELIT P	Tip P _N	Fabricarea placajului, panelului, furniruirea panourilor de PAL, placaj, panel, PFL, MDF, lemn masiv, fabricarea binaletelor.
		Tip P _s	Fabricarea plăcilor din așchii de lemn
6.	UREFOR XL-341	La cald	Fabricarea placajului pentru instrumente muzicale
7.	URELIT DM	La cald	Fabricarea plăcilor din fibre de lemn
8.	URELIT R	La rece	Fabricarea binaletelor, încleieri de elemente masive din lemn, bordurarea panourilor din PAL.

1.2.4.1. Rășini ureo-formaldehidice nemodificate.

În tabelul 7 sunt prezentate centralizat caracteristicile fizico-chimice pentru doar 6 din cele 8 rășini ureo-formaldehidice destinate sectorului industrial al lemnului din România, iar în tabelul 8 sunt redate caracteristicile fizico-chimice pentru celelalte 2 sortimente de rășini ureo-formaldehidice cu destinații speciale, fabricate de același agent economic.

Tabelul 7

Caracteristicile fizico-chimice ale rășinilor ureo-formaldehidice de producție indigenă destinate unor domenii prioritare din industria lemnului

Nr. Crt.	Caracteristici fizico-chimice	Cerințe tehnice de admisibilitate					
		Adeziv KV 110U (FT 5/2004)	Adeziv G (FT 4/2004)	UREFOR XP3 (FT 33/2004)	URELIT P _N (FT 6/2004)	URELIT P _s (FT 6/2004)	URELIT R (FT 7/2004)
1.	Aspect	Lichid vâscos, omogen	Lichid vâscos omogen	Lichid vâscos	Lichid vâscos omogen	Lichid vâscos omogen	Lichid vâscos ușor opalescent
2.	Culoare	Albă	Albă	Albă	-	-	-
3.	Densitate la 20°C, g/cm ³	1,270-1,290	1,280-1,295	1,280-1,300	1,280±0,05	1,280±0,05	1,33±0,03
4.	Timp de scurgere cupa DIN Ø4 mm, s	-	-	140-120	-	-	-
5.	Vâscozitate la 20°C, mPa*s (cP)	300-500	800-1200	800-1200	1000-2500	400-900	1000-3000
6.	Conținut de substanțe nevolatile, %	66±1	66±1	68-72	65±2	65±2	70±2
7.	Conținut de formaldehidă liberă, %, max	0,06-0,11	0,06-0,15	0,20	0,90	0,90	3,5
8.	Reactivitate la 100 °C, s, max.	55-65	50-65	50-70	60	60	45

9.	Miscibilitate cu apa la 20°C, rășină: apă	1:1-1:2	1:1-1:2	-	-	-	-
10.	pH	8,3-8,8	2,5-8,8	7,0-8,5	7,5±0,5	7,5±0,5	7,5±0,5
11.	Rezistența încleierii la forfecare (N/mm ²) -în stare uscată, min -după 24h imersie în apă rece, min	- -	- -	- -	8,00 4,00	8,00 4,00	8,00 -

Tabelul 8

Caracteristicile fizico-chimice ale rășinilor ureo-formaldehidice de producție indigenă tip UREFOR XL-341 și UREFOR XP1 destinate fabricării placajului pentru instrumente muzicale și impregnarea hârtiei înlocuitoare de furnir

Nr. Crt.	Caracteristici fizico-chimice	Condiții de admisibilitate	
		UREFOR XL-341 (ST 1/2000)	UREFOR XP1 (ST 5/1999)
1.	Aspect	Lichid alb	Lichid alb
2.	Densitate la 20°C, g/cm ³	1,26-1,30	1.24-1,27
3.	Timp de scurgere prin cupa DIN Ø4 mm, la 20°C,s	-	36-44
4.	Vâscozitate la 20°C, mPa*s (cP)	500...1500	120...350
5.	pH	7,0-8,0	7,0-8,0
6.	Conținut de substanțe nevolatile, %	66-72	62-65
7.	Conținut de formaldehidă liberă, %, max	1,00	0,25
8.	Reactivitate la 100°C, s	50...70	50...70
9.	Timp de impregnare,s, max.	-	5
10.	Termen de garanție, zile (de la data livrării)	30	30

SC VIROMET SA Victoria are o experiență îndelungată în domeniul sintezei rășinilor ureo-formaldehidice, fiind dezvoltate de-a lungul timpului sortimente destinate atât industriei lemnului, cât și unor aplicații speciale, precum tratarea materialelor celulozice sau obținerea unor sisteme de protecție. În această tehnologie, precondensatele UF constituie intermediari importanți pentru realizarea diferitelor tipuri de rășini cu proprietăți specifice.

1.2.4.2. Rășini melamin-formaldehidice nemodificate

Rășinile melamin-formaldehidice se folosesc, așa cum s-a mai arătat, în amestec cu rășinile ureo-formaldehidice în scopul îmbunătățirii proprietăților fizico-mecanice ale acestora din urmă.

De remarcat este în primul rând faptul că ele au o rezistență la umiditate mult mai bună față de rășinile ureo-formaldehidice, fiind în schimb mai scumpe, conferind produsului final o tentă de îngălbenire. Ele au rezistențe fizico-mecanice bune până la temperatura de 250°C, în timp ce rășinile ureo-formaldehidice rezistă doar până la temperatura de 175°C (**Blaga și Robu, 1977, Pizzi și Mittal, 2017**).

În vederea îmbunătățirii comportării în mediul umed și a măririi rezistențelor fizico-mecanice la încleierea placajului s-au folosit cu mai mulți ani în urmă adezivi pe bază de rășini melamin-formaldehidice nemodificate sub formă lichidă, cu denumirile comerciale de MELANIT MF 45 și Melamin MF-60, precum și o rășină de același tip sub formă de pulbere cu denumirea tehnică de MELANIT MF (PA).

Tot în categoria rășinilor melamin-formaldehidice nemodificate se înscriu și rășinile de tip RM 13, RM 13A și RM 13F, utilizate în special pentru impregnarea hârtiilor cu diferite destinații tehnice și obținerea de plăci fibro-lemnoase înobilate cu folii melaminice (**Mitișor și Istrate, 1984**).

1.2.4.3. Rășini melamin-formaldehidice modificate

De regulă rășinile melamin-formaldehidice se folosesc mai mult sub formă eterificată cu alcoolii în mediul slab acid la un pH cuprins între 4-6,5 și temperaturi ridicate. Proprietățile unor astfel de rășini melaminice modificate depind de compoziția inițială a acestora, de tipul alcoolilor utilizați și gradul de eterificare realizat.

Fabricarea rășinilor melaminice eterificate, de exemplu, are loc de obicei în două faze. În prima fază are loc condensarea mai mult sau mai puțin avansată a melaminei cu aldehida formică în mediul bazic, iar în cea de a doua fază rășina astfel obținută este eterificată cu alcool metilic, etilic, propilic sau n-butanol în mediul acid.

Eterificarea cu alcool metilic este o soluție mai accesibilă industrial pentru fabricarea rășinilor melaminice modificate hidrosolubile (**Blaga și Robu, 1977**). Astfel de produse se fabrică și comercializează sub denumirile tehnice de CYMEL 300 și 301, VM 1-1 și VMM 1-3.

În acest scop, S.C. VIROMET S.A. Victoria produce două tipuri de rășini melamin-formaldehidice modificate, comercializate sub denumirile tehnice VIMEL M-911 și VIMC-11. Rășina VIMEL M-911, modificată cu alcool metilic, ale cărei caracteristici fizico-chimice sunt prezentate în tabelul 9, este recomandată pentru fabricarea lamelelor din lemn, placajului, panelului, hârtiei hidrozistente și pentru impregnarea țesăturilor din fibră de sticlă.

Tabelul 9

Caracteristicile fizico-chimice ale rășinii melamin-formaldehidice modificată cu alcool metilic tip VIMEL M-911.

Nr. Crt.	Caracteristici fizico-chimice	Condiții de admisibilitate (ST 13/1997).
1.	Aspect	Lichid limpede transparent și omogen
2.	Culoare	Incolor, slab gălbui
3.	Densitate la 20°C, g/cm ³	1,240±0,02
4.	Vâscozitate dinamică la 20°C, mPa*s, min	100
5.	pH	8,5±0,5
6.	Conținut de substanțe nevolatile, %, min	70±3
7.	Conținut de formaldehidă liberă, %, max	1,00
8.	Miscibilitatea cu apa	Fără opalescență

Un interes aparte îl prezintă solubilitatea practic nelimitată a acestei rășini de melamină metoxilată în apă și care la un raport masic de amestec cu rășina ureo-formaldehidică tip URELIT P_N recomandată de producător de 0,13:1 contribuie la creșterea substanțială a rezistenței față de apă a placajului și panelului.

VIMC-11 este tot o rășină melamin-formaldehidică modificată recomandată de același producător ca superplastifiant la prepararea betoanelor din clasa minim BC15 în adaos de 2-3% față de cantitatea efectivă de ciment utilizată.

1.2.5. Adezivi pe bază de rășini aminice utilizați la încheierea lemnului

1.2.5.1. Adezivi pe bază de rășini ureo-formaldehidice nemodificate

În componența majorității unor astfel de adezivi utilizați la încheierea lemnului pe lângă rășinile ureo-formaldehidice ca atare și catalizatori se mai utilizează și alte produse denumite **materiale de adaos sau ingrediente**.

La stabilirea rețetelor de preparare a compozițiilor adezive proporția între componente se determină în funcție de natura materialelor lemnoase care urmează a fi încheiate și de rezistența impusă încheierii.

Începând cu anul 2004, odată cu introducerea unor noi sortimente de rășini ureo-formaldehidice destinate industriei lemnului, au fost propuse și utilizate formulări adezive pe bază de rășini UF, concepute pentru diferite aplicații de încheiere a materialelor lemnoase.

Aceste formulări includ recomandări privind compoziția amestecurilor adezive, adaosul de întăritori și condițiile de aplicare, în funcție de cerințele tehnologice ale produselor fabricate.

❖ **rețeta de adeziv pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip ADEZIV G pentru fabricarea placajului și a panelului**

- ADEZIV G 100 kg
- Clorură de amoniu tehnică 1,8 kg sau
Sulfat de amoniu tehnic 2 kg sau
Întăritor tip IR 2 kg
- Apă 2 l
- Amoniac soluție 25% 1 l

Producătorul recomandă ca soluția de amoniac 25% să se introducă în adeziv astfel încât acesta să aibă viabilitatea necesară aplicării atunci când temperatura din hala de fabricație este mai mare de 20°C.

Unul din cele 3 produse tehnice recomandate ca întăritor sub formă solidă se dizolvă separat în volumul de apă caldă prescris, după care soluția răcită astfel obținută se adaugă în malaxor peste rășină, adezivul rezultat în final omogenizându-se timp de încă 10-15 minute.

Timpul de scurgere al acestei compoziții adezive determinat prin cupa FORD cu diametrul de 8 mm la temperatura de 20°C este de (10 ± 2) secunde. Timpul de gelificare la temperatura de 100°C în varianta fără amoniac este de cca. 67 secunde, iar în varianta cu amoniac de cca. 90 secunde.

Viabilitatea adezivului în varianta fără amoniac este de maxim 8 ore, iar cu amoniac de cca. 24 ore.

Parametrii regimului de încliere recomandați în acest caz sunt:

- temperatura..... 100-120°C
- presiunea specifică 1,8 N/mm²
- durata de presare pentru placaj și panel - 3 minute (timp de bază) la care se adaugă 30 de secunde pentru fiecare milimetru grosime placă.
- consum specific 200-220 g/m².

❖ **rețeta de adeziv pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip UREFOR-XP₃ pentru fabricarea placajului și a panelului**

- UREFOR-XP₃ 100 kg
- Clorură de amoniu tehnică..... 1,7 kg
- Apă 3-4 l

Modul de preparare a acestei compoziții este identic cu cel al adezivului mai sus menționat.

Timpul de scurgere al compoziției adezive determinat la temperatura de 20°C prin cupa FORD cu diametrul de 8 mm este de 11 - 14 secunde, iar timpul de gelificare la temperatura de 100°C este de 80-90 secunde.

Viabilitatea adezivului la temperatura de 24°C este de minim 10 ore de la preparare.

Parametrii regimului de încliere recomandați în acest caz sunt:

- temperatura 100-120°C
- presiunea specifică 1,8 N/mm²
- durata de presare pentru:
 - placaj - 3 minute (timp de bază) la care se adaugă 30 de secunde pentru fiecare milimetru grosime placă;
 - panel – 6 minute (timp de bază) la care se adaugă 30 de secunde pentru fiecare milimetru grosime placă.
- consum specific 200-220 g/m².

În același context se recomandă beneficiarilor din sectorul de prelucrare mecanică a lemnului următoarele rețete de adezivi ureo- formaldehidici pentru furniruirea panourilor de mobilă:

❖ **rețeta de adeziv pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip URELIT P_N pentru furniruirea panourilor de mobilă**

- URELIT P_N 30 kg
- Făină de grâu sau de secară 7,6-8 kg
- Clorură de amoniu tehnică sau sulfat de amoniu tehnic sau Întăritor tip IR)..... 0,5 kg
- Uree tehnică..... 3 kg
- Apă 3 l
- Amoniac soluție 25% 0,6 l

În malaxorul de preparare se introduce mai întâi rășina ureo-formaldehidică și apoi făina, amestecul agitându-se continuu până la omogenizare. Se adaugă apoi ureea și întăritorul dizolvate fiecare în volumul de apă indicat în rețetă.

Amestecul se agită în continuare cca. 10-15 minute, iar la sfârșit se adaugă soluția de amoniac. Compoziția adezivă astfel obținută prezintă un timp de scurgere determinat prin cupa FORD cu orificiul de 8mm la temperatura de 20°C, de cca. 60 secunde și o viabilitate de cca. 5 ore. Dacă nu se introduce soluția de amoniac în adeziv viabilitatea la temperatura de 20-24°C este de cca. 3,5 ore.

Parametrii regimului de încheiere recomandați în acest caz sunt:

- temperatura 100-110°C
- presiunea specifică:
 - pentru prese monoetajate 0,4-0,6 N/mm²
 - pentru prese multietajate 0,8-1,0 N/mm²
- durata de presare:
 - pentru prese monoetajate 1,5-3 minute
 - pentru prese multietajate 3-5 minute
- consum specific 180-200 g/m²

❖ **rețeta de adeziv pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip ADEZIV G pentru furniruirea panourilor de mobilă**

- ADEZIV G 30 kg
- Faină de grâu sau de secară..... 6 kg
- Clorură de amoniu tehnică 0,5 kg sau
- Sulfat de amoniu tehnic 0,6 kg sau
- Întaritor tip IR 0,6 kg
- Apă 2 l
- Amoniac soluție 25% 0,3 l

Modul de preparare al acestei compoziții este identic cu cel al adezivului anterior menționat.

Viabilitatea acestei compoziții adezive este de maxim 8 ore de la preparare la temperatura de cca. 20°C. Pentru ca ea să reziste mai mult de 8 ore, producătorul recomandă adaosul de soluție de amoniac 25% în volumul specificat.

Parametrii regimului de încheiere recomandați sunt:

- temperatura 110-120°C
- presiunea specifică și durata de presare se stabilesc în funcție de tipul presei (monoetajată sau multietajată) și de tipul panoului pe care se aplică furnirul (PAL, placaj, PFL, MDF, lemn masiv)

❖ **rețeta de adeziv pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip UREFOR-XP₃ pentru furniruirea panourilor de mobilă**

- UREFOR-XP₃ 30 kg
- Făină de secară sau de grâu 6 kg
- Clorură de amoniu tehnică..... 0,5 kg
- Apă 2-4 l

Modul de preparare al acestei compoziții este identic cu cel al adezivului mai sus specificat. Timpul de scurgere al adezivului la temperatura de 20°C prin cupa FORD cu orificiul de 8mm este de 50-70 secunde, acesta fiind stabil minim 10 ore la temperatura de 20°C.

Parametrii regimului de încheiere recomandați sunt:

- temperatura 100-120°C
- presiunea specifică:
 - pentru prese monoetajate 0,4-0,6 N/mm²
 - pentru prese multietajate 0,8-1,0 N/mm²
- durata de presare:
 - pentru prese monoetajate 1,5-3 minute
 - pentru prese multietajate 3-5 minute

❖ **rețeta de adeziv pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip URELIT R pentru pentru încheierea la rece a lemnului masiv, bordurarea panourilor din PAL și fabricarea binalelor**

- URELIT R 1 kg
- Făina de secară, grâu sau praf de lemn..... 0,125 kg
- Întăritor tip IR 0,010 – 0,015 kg
- Apă 0,010 l

Făina se introduce numai dacă se dorește mărirea vâscozității adezivului, modul de preparare al acestui adeziv fiind identic cu cel anterior menționat.

Adezivul astfel obținut trebuie utilizat în cca. 15 - 30 minute pentru a evita întărirea acestuia.

Parametrii regimului de încheiere recomandați sunt:

- temperatura 18-20°C
- presiunea specifică 0,4-0,5 N/mm²
- durata de presare..... 90-120 minute
- consum specific 120-150 g/m²

Umiditatea lemnului trebuie să fie cuprinsă între 8-12%, iar temperatura în spațiul de producție nu trebuie să fie mai mică de 10°C.

Rășinile ureo-formaldehidice cu întărire la rece au reprezentat și reprezintă în continuare o categorie importantă de adezivi utilizați în industria lemnului, în special la fabricarea plăcilor pe bază de lemn. Pentru anumite aplicații de încheiere la rece a lemnului masiv, acestea au fost în mare măsură concurate de adezivii pe bază de dispersii polivinil-acetate (PVAc), clasificați conform EN 204 în clasele D1–D4. Adoptarea acestor sisteme a fost favorizată de ușurința aplicării, absența emisiilor de formaldehidă asociate procesului de întărire și adaptarea la cerințele actuale privind protecția sănătății și calitatea aerului interior.

Începând cu anul 2004, a fost introdus în aplicațiile industriale de fabricare a plăcilor aglomerate din lemn un adeziv ureo-formaldehidic destinat producției de PAL, comercializat sub denumirea ADEZIV KV 110U. Pentru utilizarea acestui sistem adeziv au fost elaborate formulări tehnologice specifice, care includ proporțiile componentelor, condițiile de preparare și parametrii de aplicare necesari obținerii performanțelor de încheiere corespunzătoare.

❖ **adeziv pentru încheierea așchiilor de miez:**

- KV-110U200 Kg
- Emulsie de parafină 60%5 Kg
- Întăritor tip IP, soluție 20%18 Kg
- Apă7 l

❖ **adeziv pentru încheierea așchiilor de fețe:**

- KV-110U200 Kg
- Emulsie de parafină 60%11 Kg
- Apă15 l

Parametrii regimului de presare se stabilesc în funcție de grosimea plăcii, densitatea acesteia, caracteristicile covorului de așchii și performanțele liniei tehnologice producătorul recomandând totuși:

- temperatura190 – 200°C
- presiunea specifică.....1,5 – 2,5 N/mm²
- durata de presare.....7-13 s/mm grosime placă.

1.2.5.2. Adezivi pe bază de rășini ureo-formaldehidice modificate

Kehr, Scheithauer și Hoferichter (1993) au studiat rezistența PAL-ului la umiditate și hidroliză având ca liant o rășina ureo-formaldehidică modificată cu rășină melaminică, rezorcină, tanin și difenilmetan-diizocianat (PMDI), folosind diverse sisteme de catalizare, cum ar fi: clorură de amoniu, sulfat de amoniu, azotat de amoniu, acid formic.

În acest context, rășina ureo-formaldehidică propriu-zisă a fost substituită în proporție de cca. 10% cu fiecare din substanțele mai sus menționate, autorii evidențiind faptul că în final descrește semnificativ emanația de formaldehidă a rășinii întărite.

Ei mai arată că, de exemplu, modificarea rășinii ureo-formaldehidice cu rășină melaminică mărește compatibilitatea produsului, taninul o înrăutățește, iar rezorcina nu a evidențiat schimbări semnificative.

Autorii constată totodată că modificările cu rezorcină, rășină melaminică și, mai ales, cea cu tanin măresc în general timpul de gelificare. Vâscozitatea rășinii scade prin adaosul de rezorcină și rășină melaminică, în timp ce aceasta crește cu adaosul de tanin.

Temperatura de reticulare a rășinii ureo-formaldehidică modificată cu tanin este mai joasă decât cea a rășinii în adaos cu melamină, un efect similar obținându-se și la modificarea rășinii ureice cu difenilmetan-diizocianat.

Kehr, Riehl, Roffael și Dix (1993) studiază proprietățile fizico-mecanice ale PAL-ului obținut din lemn de pin utilizând aceleași rășini modificate, folosind însă diferite cantități din catalizatorii anterior menționați.

Autorii concluzionează faptul că proprietățile fizico-mecanice ale plăcilor din așchii de lemn se deteriorează în cazul unui adaos mai mare de 2,4% clorură de amoniu și 3,2% azotat de amoniu, degajarea de formaldehidă descrescând odată cu creșterea adaosului de catalizator.

În comparație cu clorura de amoniu, azotatul de amoniu duce la creșterea proprietăților fizico-mecanice ale plăcilor și micșorarea umflării în grosime a acestora.

Cremonini și Pizzi (1999) au realizat un placaj utilizând ca adeziv o rășină ureo-formaldehidică în adaos cu acetat de melamină în proporții de 10, 15 și respectiv 20%.

Epruvetele debitate din acest produs au fost menținute în condițiile atmosferice din regiunea Turin-Italia timp de 2 ani. Ele au fost supuse, înainte și după expunere în atmosferă, la fierbere în apă timp de 4 ore și uscate apoi la temperatura de 70°C timp de 16 ore. După uscare acestea au fost supuse din nou la fierbere timp de 4 ore și testate în final în stare umedă.

În urma acestor cercetări autorii confirmă faptul că rășina ureo-formaldehidică careia i-a fost adăugată acetatul de melamină are o durabilitate mai ridicată decât o rășină simplă comercială de tip melamin-ureo-formaldehidică.

La un adaos de 20% acetat de melamină în rășina ureo-formaldehidică rezultatele obținute sunt însă mai scăzute comparativ cu cele ale adezivului în care s-a adăugat doar 15% din același produs.

Pizzi și Kamoun (1998) au studiat randamentul adității sărurilor de melamină într-o rășina ureo-formaldehidică.

În acest scop autorii au adăugat la o rășină ureo-formaldehidică comercială 10% acetat de melamină, iar la alta același procent de melamină pură. În ambele rețete de adezivi a folosit ca întăritor un volum identic de clorură de amoniu soluție 25%.

Autorii acestui studiu arată că densitatea și rezistențele mecanice ale probelor din lemn de fag înleiate cu adezivul obținut prin aditia de acetat de melamină sunt considerabil mai bune decât atunci când în adeziv s-a adăugat doar melamina.

Ei explică acest mod aparte de comportare prin faptul că fiecare din cele două produse sunt insolubile la temperatura mediului ambiant în rășina ureică de bază. Acetatul de melamină în schimb se dizolvă în timpul presării la temperatura de 60-65°C în rășina ureică, pe când melamina simplă nu se dizolvă, aceasta din urmă reacționând cu grupele metilol din rășina ureo-formaldehidică și acționând ca un captator de aldehydă formică.

Plecând de la constatarea că rășinile ureo-formaldehidice folosite pentru înleierea diverselor materiale lemnoase ridicau în anii anteriori unele probleme de poluare a mediului, **Mihai, Timar, Petrovici și Lică** (1990) au studiat posibilitatea modificării acestora cu lignosulfonat tehnic de calciu.

În acest context, pentru modificarea rășinii ureo-formaldehidice tip URELIT P_N s-a folosit lignosulfonatul tehnic de calciu rezultat ca un subprodus la fabricarea drojdiei furajere. Caracterul acid și structura chimică complexă de polifenol, precum și grupările sale funcționale caracteristice au constituit premisele de bază pentru utilizarea acestui produs în compozițiile adezive folosite la înleierea lemnului.

În cercetările realizate autorii au pornit de la rețetele uzuale de înleiere a PAL-ului structurat, modificând atât compoziția adezivului pentru înleierea așchiilor de miez, cât și cea pentru înleierea așchiilor de față. În acest scop s-a folosit o soluție de lignosulfonat de calciu având concentrația de 45% cu care s-a substituit în 3 variante experimentale 20, 40 și respectiv 60% din cantitatea necesară de uree tehnică. Ele au vizat folosirea lignosulfonatului tehnic de calciu nu numai ca substituent parțial sau total al ureei, ci și ca înlocuitor simultan de uree și întăritor.

Autorii concluzionează faptul că rezistența înleierii la forfecare în stare umedă a acestor compoziții este mai mare la adezivii care conțin 20 și 60% adaos de lignosulfonat tehnic de calciu în loc de uree. Adezivii care nu conțin însă întăritorul clasic nu au rezistență la apă.

Mihai, și Curtu (1984) au studiat deasemenea posibilitatea modificării adezivilor ureo-formaldehidici destinați fabricării panourilor de tip sandwich pentru mobilier utilizând în locul făinii de secară o celolignină tehnică.

Autorii au studiat practic 2 rețete de adeziv în care celolignina s-a utilizat ca material de diluție-plastifiere substituind fie integral făina de secară, fie numai jumătate din aceasta.

Ei recomandă în final utilizarea celoligninei ca înlocuitor integral al făinii de secară, dat fiind faptul că aceasta îmbunătățește rezistența la umiditate a înleierilor și reduce prețul de cost al adezivului.

În același context, **Mitișor și colaboratorii** (1984) au studiat posibilitatea utilizării unei lignine de hidroliză acidă a celoligninei ca material de adaos în adezivii ureo-formaldehidici folosiți pentru fabricarea placajului ajungând la unele rezultate în fază de laborator demne de luat în seamă.

Proprietățile fizico-mecanice ale PAL-ului încheiat cu un adeziv ureo-melamin-formaldehidic reticulat cu 2 întăritori diferiți au fost studiate de **Colak, Colakoglu și Güler** (2004). Plecând de la premiza că procentul mare de melamină în rășina ureo-melamin-formaldehidică ar crește prețul de cost al adezivului, autorii menționați au fabricat un PAL în condiții industriale cu o rășină ureo-melamin-formaldehidică având un raport melamină/uree de 23:77, folosind următoarele 2 tipuri de catalizatori în soluții apoase:

- Catalizator tip 1: Sulfat de amoniu.....23 Kg
Apă.....77 Kg
- Catalizator tip 2: Sulfat de amoniu.....15,4 Kg
Acid formic.....3,7 Kg
Apă.....80,9 l

La fabricarea plăcilor de PAL cu tipul 2 de catalizator s-a mai folosit și un adaos de 1% parafină în raport cu conținutul de substanță uscată a rășinii.

Parametrii regimului de presare utilizați în acest caz au fost următorii:

- temperatura.....170°C
- presiunea specifică..... 2,5 N/mm²
- durata de presare.....5,5 min

Autorii menționați constată că umflarea în grosime a plăcilor din așchii de lemn fabricate cu întăritorul care conține sulfat de amoniu, acid formic și 1% adaos de parafină este mai mică. Valoarea medie obținută pentru rezistența la tracțiune perpendiculară pe suprafață este mai mare la plăcile din așchii de lemn realizate cu întăritorul care conține numai soluția apoasă de sulfat de amoniu.

Adezivii pe bază de rășini ureo-melamin-formaldehidice se obțin de regulă, așa cum s-a mai menționat, prin amestecul a 2 tipuri de rășini clasice, respectiv o rășină ureo-formaldehidică și o rășină melamin-formaldehidică.

Proporția de amestec a celor 2 componenți depinde de caracteristicile fizico-mecanice ale produselor pe bază de lemn care se doresc a se realiza.

Până în anul 2004 pentru fabricarea placajului și a panelului cu rezistență mărită la umiditate s-a utilizat, spre exemplu, un adeziv ureo-melamin-formaldehidic pe bază de rășină ureică tip URELIT C și rășină melamin-formaldehidică tip MELANIT tip MF.

Rășinile ureo-melamin-formaldehidice pot fi întărite cu sau fără catalizatori, în funcție de raportul dintre conținutul de uree și cel de melamină din compoziția acestora. Dacă conținutul în melamină este egal sau mai mare față de cel al ureei, atunci nu mai este necesară utilizarea catalizatorului pentru reticularea adezivului.

După cum este cunoscut, un adeziv pe bază de rășină ureo-formaldehidică este distrus complet prin fierbere în apă timp de 3 ore. Folosind un adaos de 5% melamină în rășina ureo-formaldehidică, adezivul reticulat nu se mai deteriorează prin fierbere îndelungată în apă, rezistența încheierii la forfecare a îmbinărilor din lemn fiind de 0,87 N/mm². În cazul unui adaos de 10% melamină rezistența încheierii la forfecare a acestora crește la 1,82 N/mm², iar la un adaos de 15% melamină aceasta ajunge 2,0 N/mm².

Începând din anul 2004 S.C. VIROMET S.A. VICTORIA recomandă agenților economici din sectorul de prelucrare mecanică a lemnului un nou adeziv ureo-melamin-formaldehidic, obținut prin amestecul rășinii ureo-formaldehidice tip URELIT P_N cu o rășină melaminică modificată tip VIMEL M 911.

❖ **rețeta de adeziv pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip URELIT P_N și rășină melaminică modificată tip VIMEL M 911 pentru fabricarea placajului și a panelului cu rezistență mărită la apă:**

- URELIT P_N 96 kg
- VIMEL M 911 13 kg
- Făină de grâu sau de secară..... 24 kg
- Clorură de amoniu tehnică1,6 kg sau

- Sulfat de amoniu tehnic sau
- Întăritor tip IR
- Uree tehnică.....15 kg
- Apă 18 l
- Amoniac soluție 25%2 l

Prepararea acestui adeziv se realizează într-un malaxor prevăzut cu agitator în care se introduce mai întâi rășina tip URELIT P_N împreună cu rășina tip VIMEL M 911 și apoi făina, amestecul agitându-se continuu până la omogenizare. Apoi se introduce catalizatorul dizolvat împreună cu ureea în cantitatea de apă specificată în rețetă.

Compoziția adezivă astfel obținută se omogenizează în continuare timp de 30 de minute după care se introduce soluția de amoniac. Timpul de scurgere al adezivului determinat prin cupa FORD cu orificiul de 8mm la temperatura de 20°C este de cca. 22 s, iar viabilitatea acestuia este de cca. 5 ore de la preparare.

Parametrii regimului de încleiere recomandați în acest caz sunt:

- temperatura100-110°C
- presiunea specifică1,8-2,2 N/mm²
- durata de presare:
 - ◆ pentru placaj - 3 minute (timp de bază) la care se adaugă 30 de secunde pentru fiecare milimetru grosime placă;
 - ◆ pentru panel – 6 minute (timp de bază) la care se adaugă 1 minut pentru fiecare milimetru grosime placă;
- consum specific:
 - ◆ pentru placaj..... 200-220 g/m²
 - ◆ pentru panel..... 200-300 g/m²
- umiditatea furnirelor de miez de 6-8%, iar a celor pentru fețe de 8-12%.

1.3. Rășini furanice

Rășinile furanice reprezintă o clasă importantă de rășini sintetice, care au ca punct de plecare substanțe chimice cu structură de tip furanic. În funcție de cele 3 tipuri de materii prime furanice de la care se pornește în sinteză, respectiv: **furan**, **furfurol** sau **alcoolul furfurilic** se pot obține diferite tipuri de rășini furanice (**Ponomarev** 1960). Alături de aceste produse de bază ca materii prime la sinteza rășinilor furanice se pot utiliza drept parteneri ai unor reacții chimice de condensare: fenolul, ureea, aldehida formică, acetona și melamina.

1.3.1. Rășini furanice simple

1.3.1.1. Clasificare

În general rășinile sintetice de tip furanic pot fi clasificate în funcție de următoarele criterii: **-după tipul monomerilor de bază folosiți în reacțiile de policondensare;**

-după procedeul de întărire;

-după compoziția chimică a catenei;

În funcție de **tipul monomerilor utilizați la reacția de policondensare** aceste rășini sintetice pot fi:

-rășini furanice simple, rezultate în urma procesului de autopolicondensare a unui monomer furanic unic, reprezentat de furfurol sau alcool furfurilic;

-rășini furanice mixte, rezultate prin policondensarea unor sisteme de monomeri multipli (2, 3 sau 4 componenți), în care componenta furanică este reprezentată de furfurol sau alcool furfurilic, iar celelalte componente pot fi de natură fenolică, ureică, melaminică sau de alt tip.

În funcție de **procedul de întărire**, rășinile sintetice de tip furanic pot fi clasificate la rândul lor în:

-rășini furanice cu întărire la rece;

-rășini furanice cu întărire la cald.

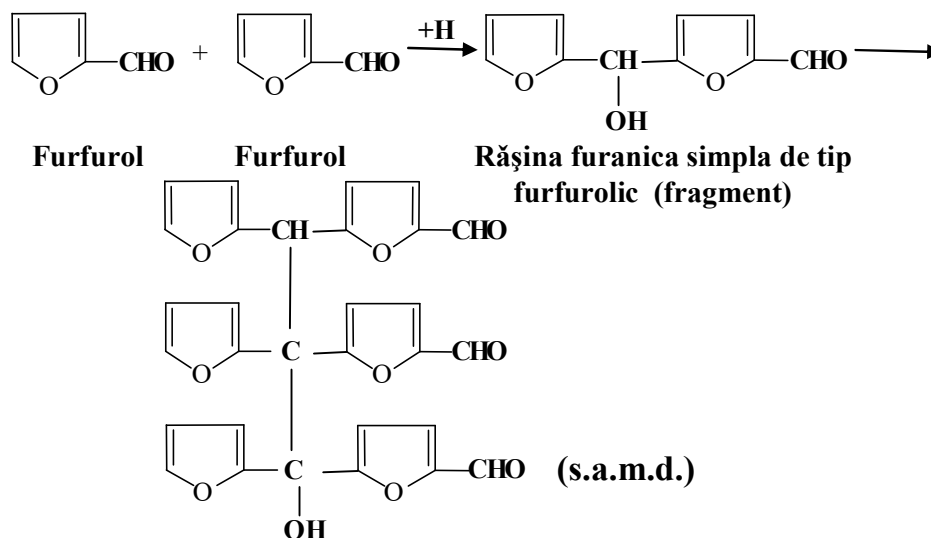
În funcție de **compoziția chimică a catenei**, respectiv a materiilor prime utilizate la sinteză, rășinile furanice simple pot fi clasificate după cum urmează:

-rășini furanice simple de tip furfurolic;

-rășini furanice simple de tip furilic;

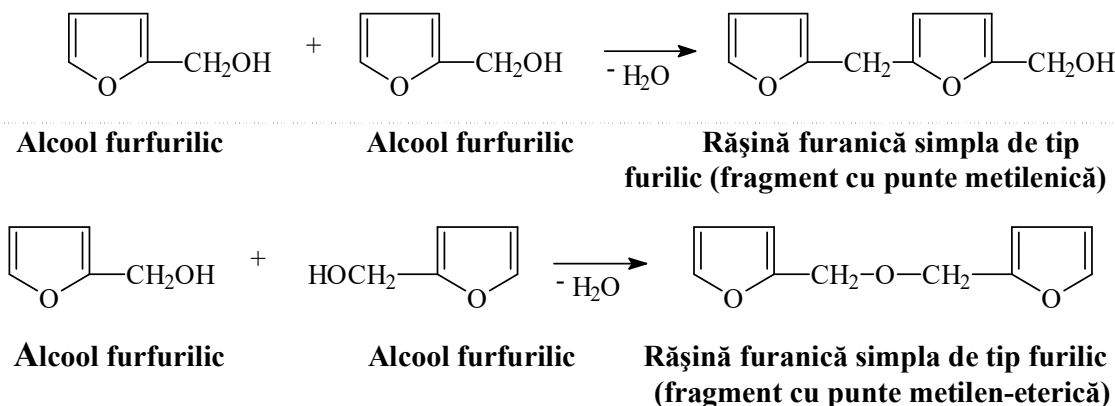
1.3.1.2. Reacții de sinteză

Rășina furanică de tip furfurolic simplă se poate obține prin reacția de autocondensare a furfurolului în mediul acid cu formarea unor produși cu masa moleculară relativ mică de tip carbinolic, având o structură de forma:



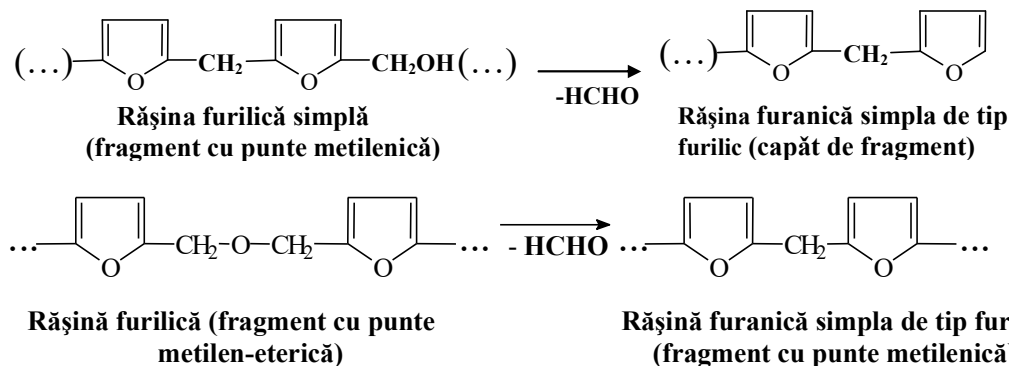
Rășina furanică simplă de tip furfurolic-carbinolic rezultată prin autocondensarea furfurolului în mediul acid (fragment)

Rășinile furanice simple de tip furilic se obțin prin autopolicondensarea alcoolului furfurilic, reacție care are loc în mediul acid. Prezența grupei hidroxil și a atomului activ de hidrogen din ciclul furanic al alcoolului furfurilic contribuie la formarea polimerilor lineari, care datorită legăturilor duble pot forma uneori structuri reticulare complexe. Structura unor astfel de rășini furanice este de forma:

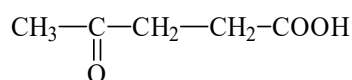


Ponomarev (1960) arată că dacă alcoolul furfurilic se încălzește singur sau în prezența unui acid, atunci primul stadiu al reacției acestui produs constă practic într-o autocondensare, respectiv o deshidratare puternică intermoleculară când se formează catene macromoleculare

lineare scurte în care câteva cicluri furanice se leagă între ele prin punți metilenice sau metilen-eterice, asemănătoare celor din rășinile fenolice și aminice. Același autor mai arată că în timpul unei astfel de reacții, care este destul de puternic exoterma, poate să apară ca produs secundar formaldehida. Aceasta rezultă practic ca urmare a deshidratării unor grupe metilolice libere fie de la capătul catenelor macromoleculare, fie a legăturilor metilen-eterice din interiorul catenelor:



Alături de formaldehidă, ca produs secundar de reacție se mai formează în acest caz și acid levulic, ca urmare a deschiderii ciclului furanic și oxidarea produsului format în condițiile de reacție:

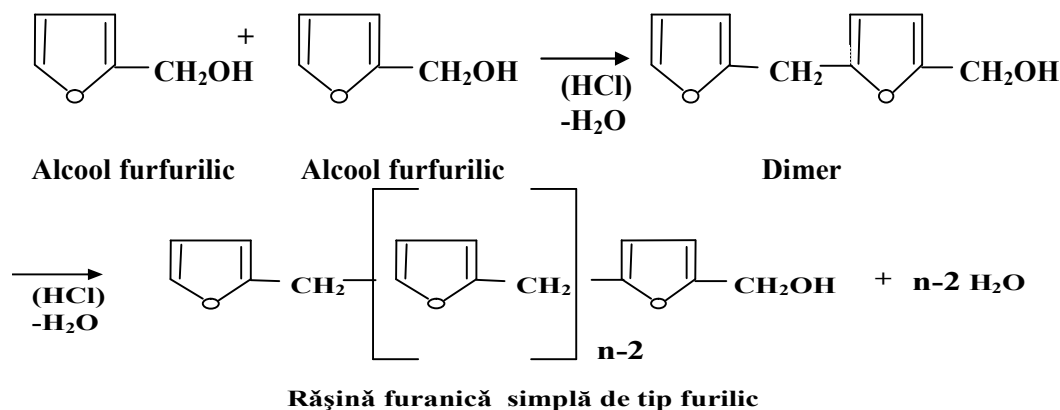


Acid levulic

Amestecul tuturor acestor catene macromoleculare scurte reprezintă practic o **rășină furilică în fază de rezol**, care se prezintă sub forma unei soluții apoase omogene, vâscoasă, hidrosolubilă.

1.3.1.3. Mod de reticulare

Întărirea rășinilor furanice simple cu alcool furfurilic are loc prin simpla definitivare a reacției de policondensare a acestora cu noi molecule de alcool furfurilic în mediul acid, conform următoarelor reacții chimice:



În acest context, **Ponomarev** (1960) mai arată că autocondensarea alcoolului furfurilic în prezența acizilor este o reacție foarte puternic exotermă, gradul de policondensare fiind puternic influențat de pH-ul mediului de reacție. În domeniul de pH cuprins între 5-8, de exemplu, rășina furilică în stare de rezol se păstrează timp îndelungat, fiind deci stabilă. Dacă

pH-ul scade sub 5, atunci rășina furilică se autopolicondensează mai departe, trecând în final în fază solidă de rezită, care se prezintă sub forma unui produs solid de culoare neagră foarte rezistent la temperatură, insolubil în solvenți, acizi și baze. Reacția puternic exotermă poate fi evitată sau redusă prin adăugarea unor mici cantități de carbonat de magneziu, butilamina sau alte substanțe, care au proprietatea de a realiza un efect tampon (**Fabre**, 1955).

1.3.1.4. Tipuri de rășini furanice simple

În literatură tehnică de specialitate nu se semnalează date privind condițiile de admisibilitate ale unor tipuri de rășini furanice simple fabricate la scară industrială numai pe bază de alcool furfurilic sau furfural.

Deși astfel de rășini sintetice au o bună stabilitate în timp doar la pH acid, așa cum remarca **Ponomarev** (1960), ele nu și-au găsit totuși o aplicabilitate satisfăcătoare la încheierea lemnului, **Dunlop și Peters** (1953) considerând ca lemnul ar fi atacat de condițiile puternic acide în care acestea se reticulează.

Legat de utilizarea rășinilor furanice, în special a celor simple de tip furilic, **Ponomarev** (1960) arată că acestea sunt produse lichide, închise la culoare, foarte rezistente la temperatură, solvenți, acizi și baze, fiind utilizate ca materiale anticorozive în industria chimică. Cu foarte mulți ani în urmă, de exemplu, polimerul alcoolului furfurilic, respectiv o rășină furilică simplă s-a folosit la acoperirea meselor de laborator, la creșterea stabilității termice a cauciucurilor sintetice și ca adaosuri care îmbunătățesc rezistența, elasticitatea și aderența acestora la suprafețe neporoase (**Amer. Pat.**, 1944, 1945).

Pe bază de alcool furfurilic s-au fabricat și o serie de materiale anticorozive de tip „havey” (SUA) sau „faolit” (Rusia), prepararea acestora constând în simpla amestecare a rășinilor furilice lichide cu azbest și catalizator. Ele s-au folosit la obținerea unor produse tehnice cu rezistență chimică și termică mare, cum ar fi: tuburi, robinete, diferite recipiente, etc.

Alcoolul furfurilic se folosește în prezent și la pregătirea cimenturilor rezistente chimic prin amestecarea cu grafit sau cu bioxid de siliciu în prezența unui catalizator acid. Cimenturile astfel obținute nu au acțiune oxidantă, fiind rezistente la acizi și soluții concentrate fierbinți de leșii alcaline. Ele se folosesc la acoperirea recipientelor folosite în industria chimică, alimentară, precum și la cimentarea plitei ceramice folosită la acoperirea pardoselilor din uzinele chimice.

Davîdov și Belousov (1977) arătau de altfel că încă din anul 1877 la Institutul Unional de Cercetări Științifice Hidrotehnice din Moscova s-au efectuat cercetări privind posibilitățile de fixare a rocilor nisipoase de la fundațiile construcțiilor hidrotehnice cu ajutorul alcoolului furfurilic folosind ca întăritor acidul benzensulfonic.

1.3.1.5. Adezivi pe bază de rășini furanice simple utilizați în industria lemnului

Referitor la adezivi structurali având ca lianți doar rășini furilice simple pe bază de alcool furfurilic până în prezent este cunoscută o singură semnalare brevetată de **Schneider** (2002), care se referă la unele compoziții adezive pe bază de alcool furfurilic și lignină utilizate pentru încheierea lemnului masiv.

O asemenea compoziție adezivă, în raport cu revendicarea nr 1 din brevetul autorului mai sus menționat, este formată din două componente, respectiv:

- un **component reactiv** alcătuit dintr-un monomer care este alcoolul furfurilic și un subprodus pe bază de lignină tehnică obținut în procesul de fabricare a celulozei din lemn;
- un **component catalitic** format din clorură de zinc, clorură ferică, și anhidridă maleică, care mai poate conține făină de secară și metanol.

Astfel de compoziții adezive pot îngloba o cantitate de 30-50% alcool furfurilic, 10-30% lignină tehnică și 5-15% anhidrida maleică. Adaosurile de catalizator pot fi de până la 20% clorură de zinc și 5% clorură ferică, iar cel de făină de secară de 5-20%.

Autorul mai menționează faptul că atunci când cele două componente sunt amestecate și încălzite sub presiune, ele pot realiza o adeziune bună în cazul fabricării placajului și, mai ales, rezistență, proces care este diferit față de cel întâlnit până în prezent. Furnirele nu sunt supuse în acest caz unor tratamente chimice prealabile, care ar constitui operații în plus, scumpe și poate ineficiente. Astfel de pretratamente, care ar putea fi eventual efectuate cu substanțe având pH acid, ar conduce în plus la degradarea suprafeței lemnoase și chiar a adezivului în sine.

Avantajul menționat de autorul acestui brevet constă nu numai în valorificarea ligninei alcaline denumită și **alcalignina**, ci și a celor acide cunoscute sub denumirea de **lignosulfați tehnici**, rezultate ca subproduse la fabricarea celulozei din lemn și insuficient valorificate ca un partener de reacție „reactiv”, adică capabil să reacționeze cu alte substanțe chimice, cum ar fi: fenolul, formaldehida, furfuroolul, alcoolul furfurilic etc.

Furnirele din lemn utilizate în descrierea invenției lui **Schneider** (2002) au fost alese dintr-o varietate de specii lemnoase bine cunoscute, dar în calitate de suport pot fi folosite și alte produse din lemn, cum ar fi: cherestea, panel, placaj, aşchii și fibre din lemn.

În acest sens el descrie 2 exemple de obținere a 3 placaje din lemn de plop, fiecare cu grosimea de 4mm, suprafața furnirelor fiind încleiată cu un adeziv format practic din:

- **component reactiv** alcătuit din 30-35% alcool furfurilic și 10-30% subprodus secundar pe bază de lignină;
- **component catalizator** alcătuit din: 0,5-5% clorură de zinc, 0,5-5% clorură ferică, 5-15% anhidridă maleică ca agent de cuplare, 11% făină din lemn de nuc și 9% metanol.

În primul exemplu o anumită cantitate din alcoolul furfurilic utilizat sub formă de soluție este încălzită pentru polimerizarea acestuia. La rășina furilică astfel obținută este adăugat apoi sau nu un produs ce conține lignină și făină din lemn de nuc. Așa numitul component reactiv astfel obținut poate fi activat prin adăugarea unui component catalizator de tipul celui mai sus menționat format din cele 4 produse chimice specificate.

Într-o altă variantă de lucru, un produs derivat pe bază de lignină este amestecat mai întâi cu alcoolul furfurilic. La acest amestec se adaugă apoi o soluție de anhidridă maleică în metanol. Întregul amestec este încălzit apoi la 75°C. Componentul reactiv obținut poate fi activat prin adăugarea catalizatorului format din anhidridă maleică, clorură de zinc și clorură ferică.

Pachetul de furnire a fost presat la 150°C timp de câteva minute la presiunea de 1.2 mPa, după care a fost scos și lăsat să se răcească. Pentru testarea calității încleierii au fost debitate câte 10 epruvete cu dimensiunile de 25,4mm x 25,4mm x 4mm și supuse apoi testului elaborat de United States National Bureau of Standards Voluntary Product, respectiv Standard PS 1-83 for Construction and Industrial Plywood. După scoaterea fiecărei epruvete de sub sarcină, aria centrală a fost supusă la forfecare în cele 2 variante prezentate în tabelul 10, respectiv în stare uscată și după două fierberi consecutive în apă timp de 4 ore.

Tabelul 10

Forțele de rupere și procentul de ruperi pentru placajul realizat din 3 furnire din lemn de plop încleiat cu un adeziv pe bază de alcool furfurilic și lignină tehnică prin reticulare în mediul acid (varianta 1 după Schneider).

Nr. crt	Tip de încercare	Specificația probelor	Forța de rupere, kN	Proporția de ruperi în lemn, %
1.	în stare uscată	Epruvetă de placaj (Cerință standard)	1,10 0,09	79,00 26,85
2.	în stare umedă	Epruvetă de placaj (Cerință standard)	0,74 0,12	82,00 19,89

Datele prezentate în tabelul 10 atestă faptul că placajul realizat cu adezivul care conține alcool furfurilic are o excelentă rezistență în stare umedă.

În cel de al doilea exemplu autorul descrie metoda de obținere a altor 3 plăci de placaj cu grosimea de 4mm obținute din furnire de aceeași specie lemnoasă. În acest caz pe suprafețele furnirelor s-a aplicat o compoziție adezivă obținută tot din amestecul a două componente, respectiv:

- **component reactiv** alcătuit din 43% rășină furilică obținută din policondensarea alcoolului furfurilic și 22% subprodus pe bază de lignină;
- **component catalizator** alcătuit din: 2% $ZnCl_2$, 2% $FeCl_3$, 10% anhidridă maleică, 11% făină din lemn de nuc și 9% metanol.

Furnirele au fost încheiate la aceeași presiune, durată și temperatură ca în cazul primului exemplu mai sus prezentat.

Rezultatul testelor de calitate realizate conform aceleiași norme anterior menționată sunt prezentate în tabelul 11. Ca și în exemplul anterior, se constată că placajul realizat cu compoziția adezivă pe bază de lignină are și în acest caz o rezistență net superioară atât în stare uscată, cât mai ales, în stare umedă.

Tabelul 11

Forțele de rupere și procentul de ruperi pentru placajul realizat din 3 furnire din lemn de plop încheiat cu un adeziv pe bază de alcool furfurilic și lignină tehnică prin reticulare în mediul acid (varianta 2 după Schneider).

Nr. crt	Tip de încercare	Specificația probelor	Forța de rupere, kN	Proportia de ruperi în lemn, %
1.	în stare uscată	Epruvetă de placaj (Cerință standard)	1,09 0,1	73,00 27,10
2.	în stare umedă	Epruvetă de placaj (Cerință standard)	0,61 0,07	65,00 25,06

Astfel de compoziții adezive formate din alcool furfurilic sau rășină furilică simplă împreună cu un subprodus pe bază de lignină și diverșii agenți catalitici anteriori menționați pot fi deasemenea folosite și pentru încheierea altor materiale, cum ar fi: sticla, fibrele minerale, nisipuri, cauciuc, diverși polimeri sintetici și alte substanțe fie singure, fie în amestec unul cu celălalt sau în amestec cu diferite materiale lignocelulozice.

În fabricarea produselor stratificate din lemn, consumul de adeziv aplicat variază în funcție de tipul produsului și de tehnologia utilizată. Pentru placaj, cantitatea de adeziv uscat este de aproximativ 20–50 g/m², iar pentru materiale compozite precum PFL și PAL, conținutul de adeziv raportat la materialul lemnos uscat poate varia între 1 și 25%. Parametrii de presare la cald depind de specia lemnoasă, compoziția materialului și condițiile tehnologice, temperatura de procesare situându-se în general în intervalul 150–220 °C.

1.3.2. Rășini furanice mixte

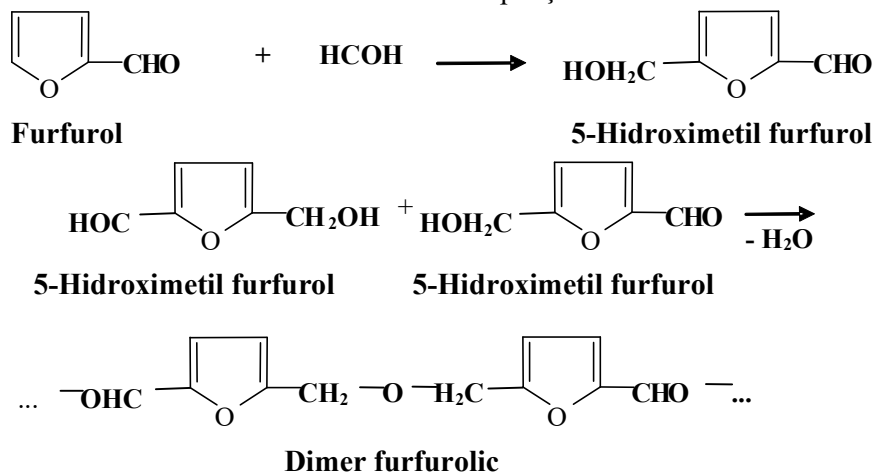
1.3.2.1. Clasificare

În funcție de **compoziția chimică a catenei**, respectiv a materiilor prime utilizate la sinteză, rășinile furanice mixte pot fi și ele la rândul lor clasificate după cum urmează:

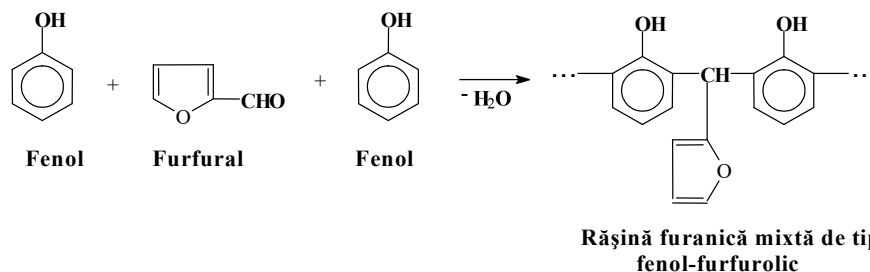
- rășini furanice mixte de tip formaldehid-furfurolic;
- rășini furanice mixte de tip fenol-furfurolic;
- rășini furanice mixte de tip fenol-formaldehid-furfurolic;
- rășini furanice mixte de tip ureo-formaldehid-furfurolic;
- rășini furanice mixte de tip formaldehid-furilic;
- rășini furanice mixte de tip fenol-furilic;
- rășini furanice mixte de tip fenol-formaldehid-furilic;
- rășini furanice mixte de tip ureo-formaldehid-furilic;
- rășini furanice mixte de tip melamin-formaldehid-furilic;
- rășini furanice mixte de tip fenol-ureo-formaldehid-furilic.

1.3.2.2. Reacții de sinteză

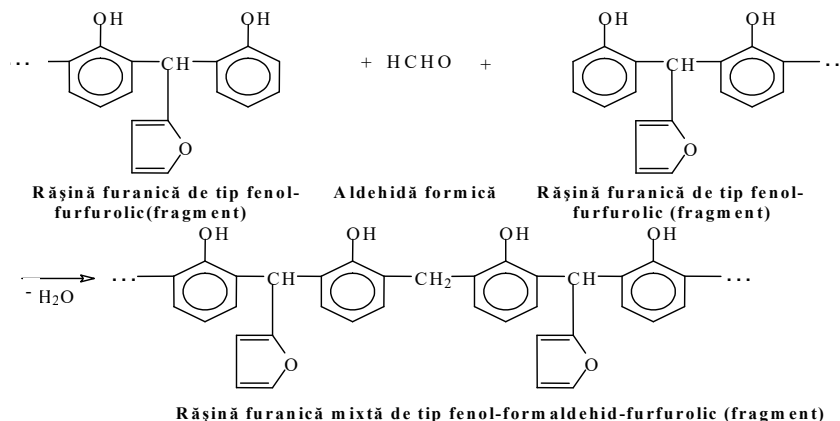
Rășina furanică mixtă de tip formaldehid-furfurolic, de exemplu, se poate obține prin reacția de condensare a furfurolului cu formaldehida, rezultând 5-Hidroximetil-furfurol, un produs metilolat care poate reacționa cu el însuși sau cu noi molecule de aldehydă formică, formând astfel catene macromoleculare cu punți metilen-eterice de forma:



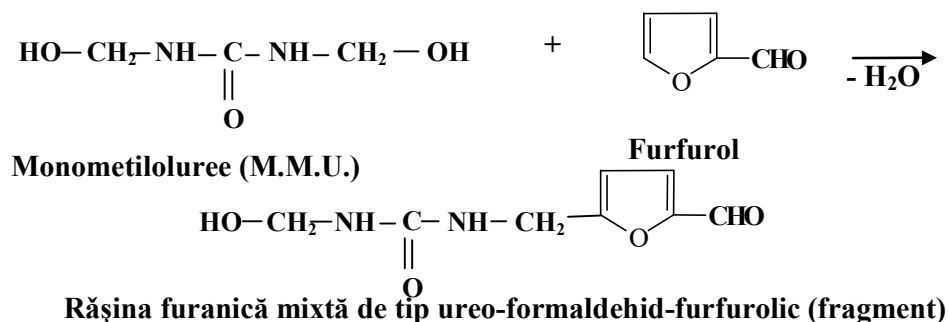
Rășina furanică mixtă de tip fenol-furfurolic se obține prin reacția de condensare a furfurolului cu fenolul în prezența catalizatorilor bazici. Produsul rezultat în acest caz îl reprezintă o catenă macromoleculară lineară, în care nucleele fenolice și ciclurile furanice sunt legate numai prin punți metinice, având o structură de forma:



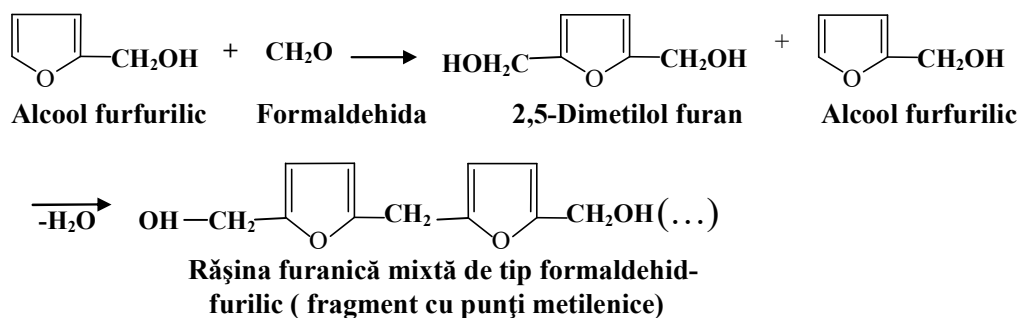
Rășina furanică mixtă de tip fenol- formaldehid-furfurolic se obține prin reacția de policondensare a rășinii furanice de tip fenol-furfurolic cu formaldehida în prezența acizilor drept catalizatori. Reacția de condensare constă în acest caz în mărirea catenei macromoleculare a rășinii fenol-furfurolice, rezultând astfel un produs macromolecular în care, alături de punțile metinice inițiale, apar și punți metilenice. Structura unei astfel de rășini furanice mixte este de forma:



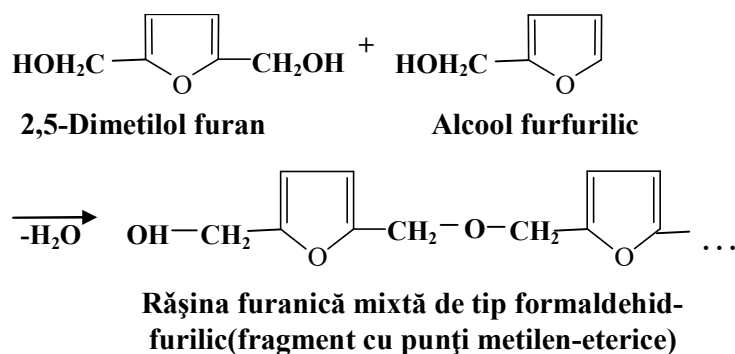
Furfurolul stă la baza obținerii și a unor rășini ureo-formaldehidice modificate, denumite **rășini furanice mixte ureo-formaldehid-furfurolice**. Ele se obțin practic din rășini ureo-formaldehidice clasice prin condensarea ulterioară cu furfurolul sau prin simplul amestec al celor două produse, formând un compus macromolecular cu o structură lineară de forma:



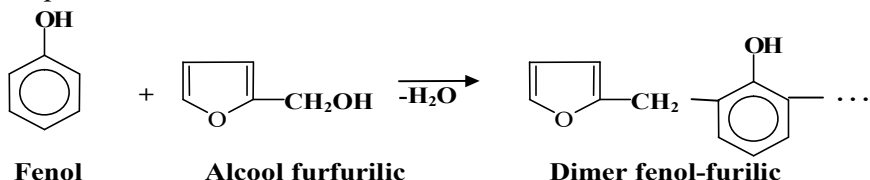
Tot din categoria rășinilor furanice mixte fac parte și **rășinile furil- formaldehidice**. O astfel de rășina furanică se sintetizează din alcool furfurilic și aldehida formică sau paraformaldehida, rezultând un compus macromolecular care are o structură de forma:



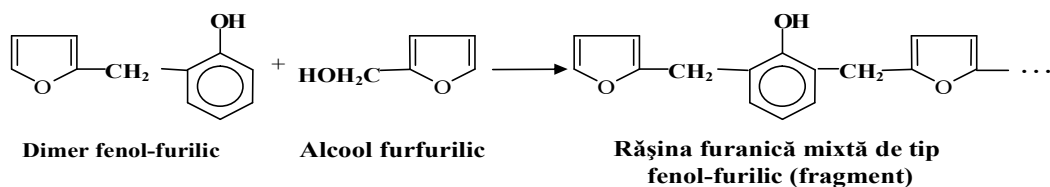
În prima fază a reacției se formează un produs cu două grupe metilolice în pozițiile 2 și 5, care ulterior se poate condensa cu eliminarea de apă și formarea unei catene cu legături metilenice. Același produs dimetilolic poate forma cu alcoolul furfurilic în continuare și catene cu punți metilen-eterice și eliminare de apă:



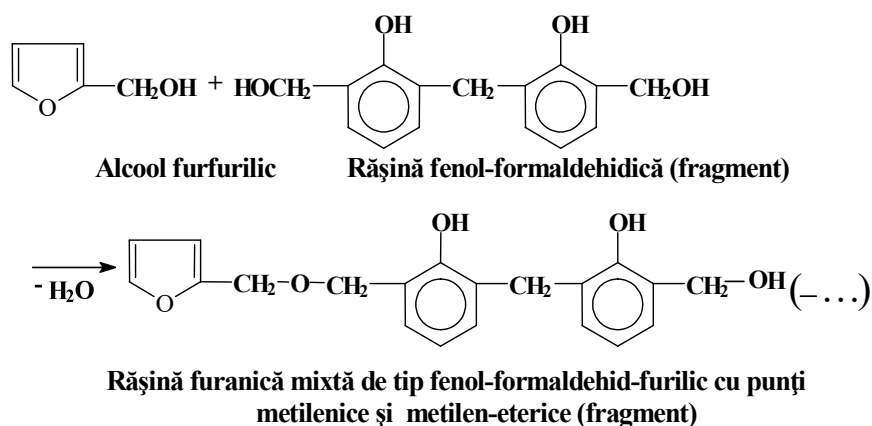
O **rășina furanică de tip fenol-furilic** se poate obține prin reacția de policondensare a fenolului cu alcoolul furfurilic, rezultând un dimer în care ciclul fenolic și cel furanic se leagă printr-o punte metilenică:



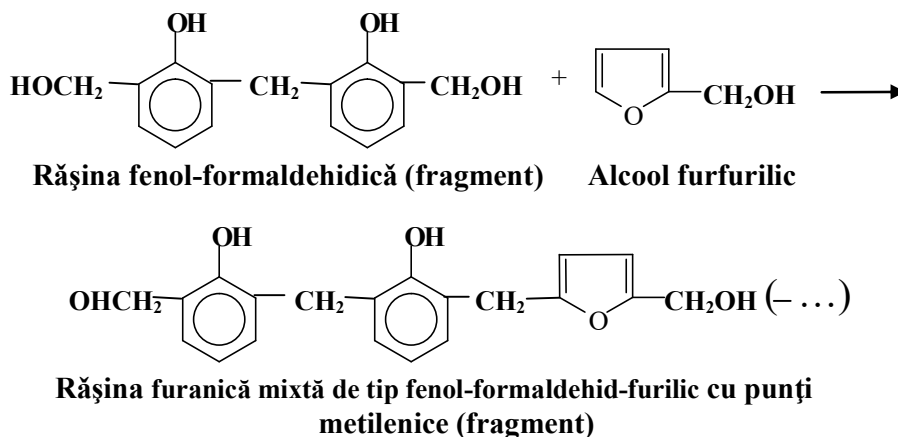
Acest dimer poate reacționa mai departe cu noi molecule de alcool furfurilic sau fenol, formând catene macromoleculare scurte în care apar noi punți metilenice:



Rășinile furanice mixte de tip furilic modificate, care au structuri mai complexe, se pot sintetiza practic prin reacția de policondensare a alcoolului furfurilic cu derivații metilolici din rășinile fenolice, ureice și melaminice, rezultând astfel **rășini furanice mixte de tip fenol-formaldehid- furilic, ureo-formaldehid-furilic și melamin-formaldehid-furilic**, a căror structură chimică este de tipul (Fabre 1955):



În structura aceleași rășini furanice de tip furilic mixtă pot să apară desigur și punți numai metilenice simple, ca urmare a eliminării apei din grupele metilolice libere ale fragmentului de rășina fenol-formaldehidică:

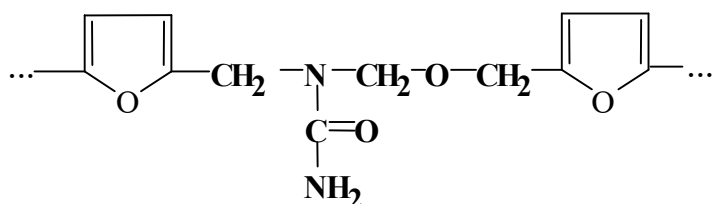
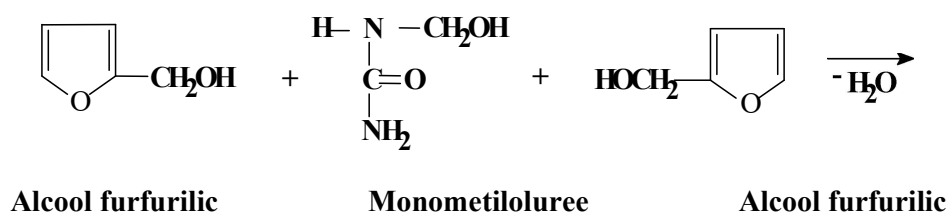


Rășinile furanice mixte de tip fenol-formaldehid-furilic se obțin însă la fază industrială prin condensarea alcoolului furfurilic cu fenol-alcooli în prezența unui catalizator.

Ponomarev (1960) arată că în acest caz formarea rășinii are loc practic prin reacția grupelor hidroxil a alcoolului furfurilic cu grupele metilol ale fenol-alcoolilor.

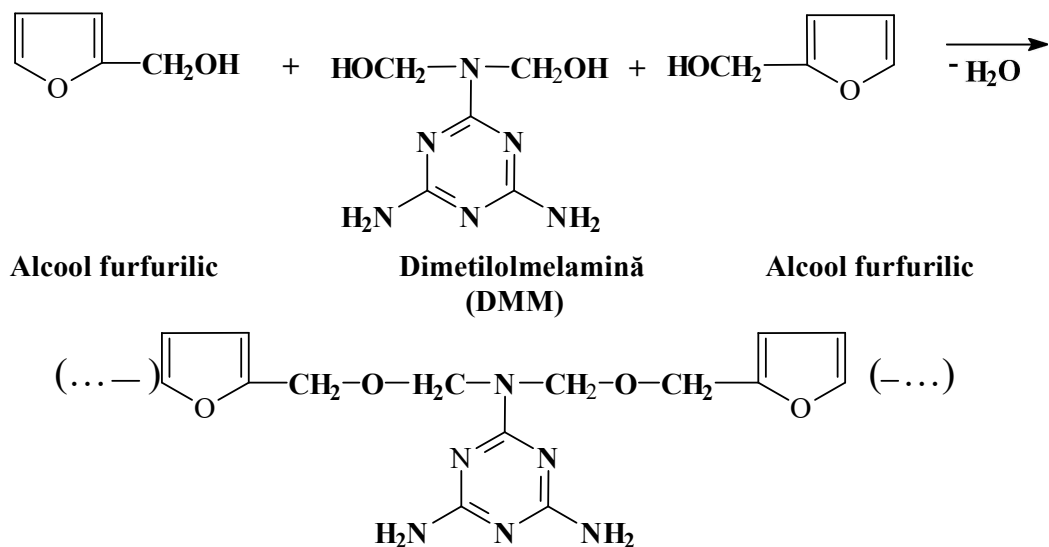
O rășina furilică mixtă de tip ureo-formaldehid-furilic se poate sintetiza din alcool furfurilic cu derivații metilolici ai rășinii ureo-formaldehidice, rezultând și în acest caz catene macromoleculare în care ciclurile furanice se leagă prin punți metilenice sau metilen-eterice de acești derivați.

Astfel de produse pot avea structuri de tipul:



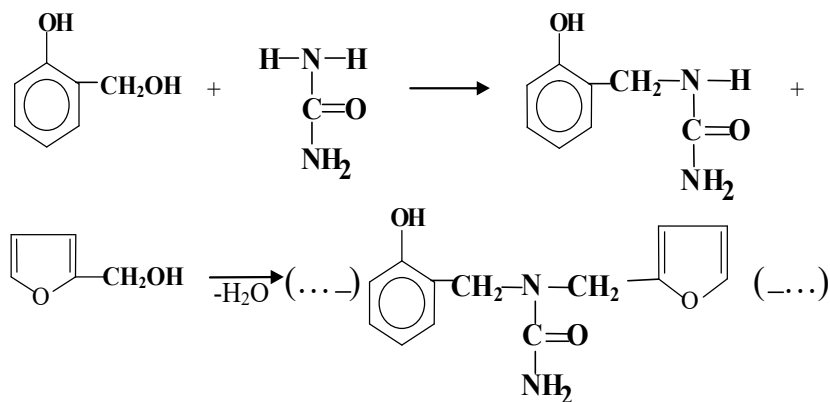
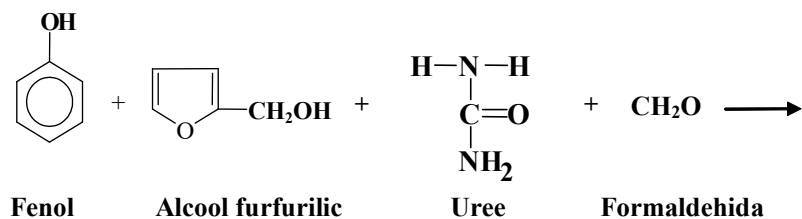
Rășină furanică mixtă de tip ureo-formaldehid-furilic cu punți metilenice și metilen-eterice (fragment)

În cazul unei rășini furilice mixte de tip melamin-formaldehid-furilic, alcoolul furfurilic ca atare sau chiar un fragment dintr-o rășină furilică simplă poate reacționa cu grupele metilolice libere din derivații mono-, di-, tri...hexametilolici ai melaminei, formând catene macromoleculare în care ciclurile furanice și cele ale melaminei se leagă prin punți metilenice și/sau metilen-eterice. O astfel de reacție conduce la un compus macromolecular cu o structură de tipul:

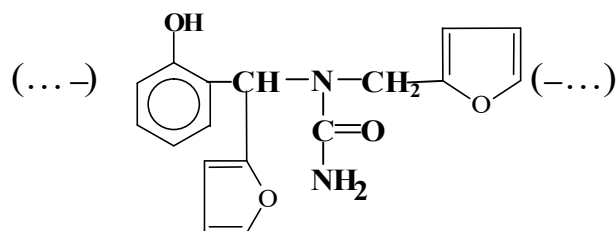


Rășină furanică mixtă de tip melamin-formaldehid-furilic cu punți metilen-eterice (fragment)

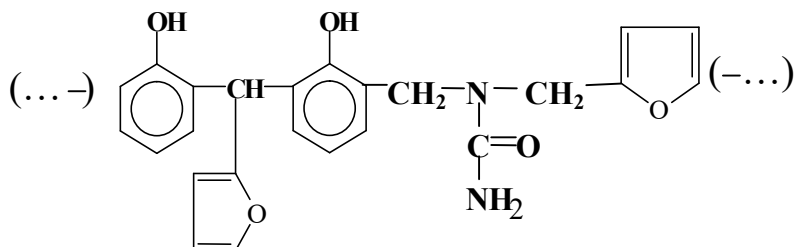
Rășinile furanice mixte de tip furilic modificate sunt lichide de culoare închisă, care se dizolvă în acetonă, amestec de alcool-acetonă, acetat de etil și în alți solvenți organici. În sfârșit, prin reacția de condensare a fenolului, ureei și alcoolului furfurilic cu formaldehida poate rezulta o rășină furanica mixtă cu o structură și mai complexă, în care ciclul furanic se poate lega de cel fenolic și MMU sau DMU prin punți metilenice, ca în fragmentul de tip A sau prin punți metilenice și punți metinice ca în fragmentele de tip B și C:



Rășina furanică mixtă de tip ureo-fenol-formaldehid-furilic (fragment de tip A cu punți metilenice)



Rășina furanică mixtă de tip ureo-fenol-formaldehid-furilic (fragment de tip B cu punți metinice și metilenice)



Rășina furanică mixtă de tip ureo-fenol-formaldehid-furilic (fragment de tip C cu punți metinice și metilenice)

1.3.2.3. Mod de reticulare

Întărirea rășinilor furanice mixte cu furfurool și/sau alcool furfurilic are loc de asemenea prin definitivarea reacțiilor de policondensare ale partenerilor de reacție în mediul acid (acid sulfuric, clorhidric, fosforic).

În afara acizilor drept catalizatori pot fi utilizate și alte substanțe, cum ar fi: clorura de zinc, clorura ferică, clorura de aluminiu sau unele hidrocarburi clorurate, care prezintă avantajul că sunt solubile în alcool furfurilic (**Brit. Pat.**, 1953, **Wielson**, 1953, **Heberer**, 1937).

În mod frecvent însă, mai ales pentru rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic utilizate în turnătorii, drept catalizatori se folosesc unele produse specifice.

Astfel, pentru reticularea rășinilor furanice mixte cu întărire la rece se utilizează, printre altele, două produse lichide opalescente, de culoare neagră, cu densitatea cuprinsă între 1,265-1,175 g/cm³ și cu aciditate exprimată în acid sulfuric de 19-22%. Ele sunt comercializate sub denumirile tehnice de Întăritor tip SBM-20 și STM-20, având la bază acid benzensulfonic și respectiv acid para-toluensulfonic în metanol (**STAS 11294/2-1979**).

În același context, pentru reticularea rășinilor furanice mixte cu întărire la cald este folosit un produs special denumit Întăritor tip FC2, care este obținut prin amestecarea ureei cu clorură de amoniu. Acesta se prezintă sub forma unei pulberi de culoare albă, cu un conținut în azot de maxim 35% și o solubilitate în apă de minim 80g produs/100cm³ apă la temperatura de 20°C (**STAS 12593/2-1987**).

1.3.2.4. Tipuri de rășini furanice mixte

Davîdov și Belousov (1977) menționează faptul că în fosta Uniune Sovietică se fabrica o rășină furanică mixtă prin reacția de policondensare a 70% alcool furfurilic cu 5% furfurool, pentru care drept catalizator se folosea o soluție apoasă de acid benzensulfonic cu concentrația de 25%.

Aceiași autori arată deasemenea că la scară industrială atunci se mai fabrica și o rășină ureo-formaldehidică modificată cu alcool furfurilic, denumită prescurtat MFS-7, care se prezenta sub forma unui produs lichid, cu un conținut în substanță uscată de 70%, o vâscozitate dinamică la 20°C de 27,5 cP și un timp de reticulare de 50 de minute folosind drept catalizator o soluție de acid oxalic cu concentrația 1,5%.

LOYAL GROUP din Taipei, Taiwan este unul din cei mai mari producători de rășini furanice de pe glob.

Caracteristicile fizico-chimice ale acestor tipuri de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic sunt prezentate centralizat în tabelul 12.

Tabelul 12

Caracteristicile fizico-chimice ale unor rășini furanice mixte cu alcool furfurilic

Nr. crt.	Caracteristici fizico-chimice	Tipul de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic		
		FR 120	FR 230	FR 450
1.	Densitate, g/cm ³	1,138	1,154	1,172
2.	Vâscozitate dinamică, la 20°C, cP	10...13	12...15	18...20
3.	pH	7,0-7,5	7,0-7,5	7,0-7,5
4.	Conținut de azot, %	1-2	2-3	4-5
5.	Conținut de umiditate (pentru rășinile în fază solidă), %	8-10	10-12	12-14
6.	Conținut de substanță uscată, %	12-14	27	35-37
7.	Conținut de formaldehidă liberă, %	0,3-0,5	0,5-0,6	0,7-0,8
8.	Conținut de fenol, %	0	0	0

El fabrică în prezent, printre altele, 3 tipuri de rășini furanice cu denumirile tehnice de: rășină furanică tip FR 120, rășină furanică tip FR 230 și rășină furanică tip FR450. Aceste

tipuri de rășini furanice mixte certificate conform ISO 9002 se obțin prin reacția de policondensare dintre alcoolul furfurilic, uree și formaldehidă.

În România, SC VIROMET SA Victoria a reprezentat un producător industrial important de rășini furanice mixte, dezvoltând în trecut sisteme adezive pe bază de uree, fenol, formaldehidă și alcool furfurilic. Printre aceste produse s-au numărat rășinile comercializate sub mărcile URELIT FR (cu întărire la rece) și URELIT FC (cu întărire la cald), concepute pentru aplicații adezive în care componenta furanică contribuia la îmbunătățirea proprietăților de rezistență și stabilitate ale sistemului polimeric. Deși aceste sortimente nu mai sunt fabricate în prezent, experiența tehnologică acumulată în dezvoltarea lor evidențiază potențialul rășinilor furanice ca alternative la sistemele adezive convenționale utilizate în industria lemnului.

În tabelul 13 sunt prezentate centralizat condițiile tehnice de calitate ale unor sortimente de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic cu **întărire la rece**.

Comparând datele din tabelele 12 și 13 se constată că rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic de producție indigenă au în general unele caracteristici fizico-chimice asemănătoare cu cele fabricate de LOYAL GROUP din Taiwan.

Rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic URELIT FR1, URELIT FR3 și URELIT FR4, de tip ureo-formaldehid-furilic, sunt utilizate în principal ca lianți în industria de turnătorie, la prepararea amestecurilor de formare și de miezuire pentru realizarea pieselor turnate din fontă, oțel și metale neferoase. Proprietățile lor de reticulare și stabilitate au determinat, de asemenea, interesul pentru valorificarea acestor sisteme și în alte aplicații tehnice.

Tabelul 13

Caracteristicile tehnice de calitate ale unor rășini furanice mixte cu alcool furfurilic, cu întărire la rece

Nr. crt.	Caracteristici fizico-chimice	Cerințe tehnice de admisibilitate			
		URELIT FR1 (STAS 11294/1-86/FT 53/2000)	URELIT FR3 (STAS 11294/1-86/FT 54/2000)	URELIT FR4 (STAS 11294/1-86)	URELIT FR9 (STAS 11294/1-86)
1.	Aspect	Lichid vâscos	Lichid vâscos	Lichid vâscos	Lichid vâscos
2.	Culoare	brun-roșcată	brun-neagră	brun-roșcată	brun-roșcată
3.	Densitate la 20°C, g/cm ³	1,185±0,025	1,165±0,020	1,165±0,020	1,160
4.	Vâscozitate dinamică la 20°C, mPa*s (cP)	28±6	26±6	24±6	17,45-27,14
5.	Conținut de formaldehidă liberă, %, max	1,70	0,80	1,70	0,22-0,71
6.	pH	6,5...7,5	6,5...7,5	6,5...7,5	-
7.	Conținut de azot, % max	5	1,3	5	-
8.	Conținut de substanță uscată, %	32±2	30±2	30±2	30,41-36,4
9.	Miscibilitate cu apa	-	-	-	364-558
10.	Conținut de fenol liber, %	-	-	-	0,34
11.	Rezistența la încovoiere pe proba de amestec de formare, N/mm ² , min				
	-după 1h	0,8	0,6	1,0	-
	-după 2h	1,5	1,2	1,5	-
	-după 4h	3,0	3,0	4,0	-

Rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR9 este de tip **ureo-fenol-formaldehid-furilic**, fiind utilizată și ea tot în calitate de liant în turnătorii (**Buzilă, 1976**).

Reticularea tuturor acestor rășini sintetice are loc la temperatura mediului ambiant utilizând întăritorii specifici, sub denumirile tehnice de SBM-20, STM-20, SBA-21 sau PS, acesta din urmă fiind recomandat în mod expres pentru rășina furanică mixtă tip URELIT FR4.

Rezistența la încovoiere în cazul acestor rășini sintetice se determină practic pe probe specifice de amestec de formare în cantitate de 2kg, conform prevederilor STAS 11294/1-86, cu următoarele precizări:

- a) amestecul de formare se prepară într-un malaxor de laborator din:
 - nisip cuarțos (M50)03 conform STAS 3965-74.....97,5%
 - rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic.....2,5%
 - întăritor (raportat la cantitatea de rășină din amestec).....30%
- b) ordinea de introducere a componentelor în amestecul de formare este următoarea: nisip, întăritor, rășină;
- c) duratele de amestecare sunt următoarele:
 - pentru nisip+întăritor.....2min
 - pentru (nisip+întăritor) +rășină.....1,5min
- d) epruvetele trebuie pastrate din momentul confecționării până la încercare în încăperi cu temperatura de 20...25°C.

Rășinile furanice mixte cu întărire la rece se ambalează și se livrează în vagoane cisternă sau în autocisterne, precum și în rezervoare montate pe autocamioane folosite exclusiv pentru transportul lor, depozitarea efectuându-se în încăperi ferite de razele soarelui sau de orice surse de căldură, la o temperatură de maxim 15...25°C.

Aceste tipuri de rășini sintetice prezintă și ele toxicitate datorită conținutului de fenol, formaldehidă liberă și alcool furfurilic, care crește odată cu temperatura, astfel încât încăperile trebuie bine ventilate. Este indicat a se evita contactul acestor produse cu pielea, din cauza acțiunilor iritante și alergice, care pot provoca dermatite.

Tabelul 14 prezintă centralizat principalii parametri tehnici de calitate ai unor sortimente de rășini furanice mixte pe bază de alcool furfurilic, cu întărire la cald, fabricate de același agent economic.

Tabelul 14.

Caracteristicile tehnice de calitate ale unor sortimente de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic, cu întărire la cald

Nr. crt.	Caracteristici fizico-chimice	Cerințe tehnice de admisibilitate	
		URELIT FC2 (STAS 12593/1-87/ F.T. 44/2000)	URELIT FC4 (F.T. 37/2000)
1.	Aspect	lichid vâscos, opac	lichid vâscos, omogen
2.	Culoare	Alb- galbui	Maro-roscat
3.	Densitate la 20°C, g/cm ³	1,275±0,015	1,235±0,010
4.	Vâscozitate dinamică la 20°C, mPa/s (cP)	700-1250	400-700
5.	Conținut de substanțe nevolatile,%	68±2	63±2
6.	Conținut de formaldehidă liberă, %, max	3,5	-
7.	Timp de gelificare, la 60°C,min.	18...28	-
8.	pH	6,5...7,52	8±0,5
9.	Conținut de azot legat,% max.	-	5,5
10.	Rezistența la încovoiere probă de amestec de formare, N/mm ² , min.		
	-imediat	-	2.5
	-după 20min.	-	5.0
	-după 72ore	-	4.5

Rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 face parte din categoria rășinilor **ureo-formaldehid-furilice**, fiind fabricată și recomandată de producător pentru fixarea abrazivilor pe suport. Cea de tip URELIT FC4 face parte din grupa rășinilor **ureo-fenol-formaldehid-furilice** și este recomandată de același producător ca liant pentru prepararea amestecurilor de miez cu întărire la cald în cazul turnării pieselor din fontă.

Reticularea rășinii furanice mixte tip URELIT FC2 are loc la temperatura de 60°C, folosind un adaos de 2,5cm³ soluție de Întăritor tip FC2 cu concentrația de 50% la 100g de rășină.

Rășina furanică mixtă tip URELIT FC4 se reticulează la cald cu un produs specific denumit generic tip Întăritor tip FC 405, fabricat special de același producător, care este un lichid omogen de culoare neagră, cu densitatea de 1,195g/cm³, conținut în substanță uscată de (63±5)% și o aciditate exprimată în acid sulfuric de 1,5-2%.

Rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic cu întărire la cald se ambalează și livrează deasemenea în vagoane cisterne sau în autocisterne, precum și în butoaie de tablă decapate, depozitarea lor efectuându-se în încăperi ferite de razele soarelui sau orice sursă de căldură la o temperatură de maxim 20-25°C.

Aceste tipuri de rășini sintetice prezintă și ele o anumită toxicitate, conferită de conținutul de fenol, aldehydă formică și alcool furfurilic. Din acest motiv este indicat să se evite contactul lor direct cu pielea, având o acțiune iritantă și alergică. Pe perioada termenului de garanție rășina furanică mixtă de tip URELIT FC4 își poate mări vâscozitatea, depășind valoarea prescrisă fără ca produsul să fie depreciat calitativ.

1.3.2.5. Adezivi pe bază de rășini furanice mixte utilizați în industria lemnului

Rășinile furanice mixte au fost utilizate aproape în exclusivitate în turnătorii la obținerea miezurilor în cutii calde. Datorită proprietăților lor de a se întări sub acțiunea unui catalizator acid, ele au o largă răspândire și pentru miezuri cu întărire la rece.

În cazul amestecurilor cu autoîntărire la rece, de exemplu, se folosește un adaos de 2,0-2,6% rășină furanică mixtă și 0,3-1,0% acid fosforic drept catalizator, iar în cazul cutiilor calde se utilizează 1,5-2,5% rășină furanică și 0,12-0,8% catalizator acid.

Calitatea amestecurilor de formare cu rășină furanică mixtă depinde de natura și proprietățile rășinii, calitatea acidului, temperatura materialelor folosite și a mediului ambiant, de umiditatea nisipului, a aerului și liantului, precum și de timpul de presare până la folosire.

Deși sunt cunoscute de mai multă vreme, rășinile furanice mixte nu au fost încă practic utilizate în calitate de adezivi pentru încheierea lemnului.

Acesta este și motivul pentru care în literatura tehnică de specialitate s-au găsit doar câteva publicații referitoare la încheierea lemnului masiv folosind rășini furanice mixte ca atare sau în amestec cu alți parteneri de reacție.

Ponomarev (1960) evidențiază pentru prima dată proprietățile de aderență ale rășinilor furanice mixte, menționând comportarea favorabilă în contact cu lemnul și betonul, dar limitată în cazul suprafețelor metalice. Posibilitatea utilizării acestor rășini în domeniul încheierii lemnului a fost influențată în principal de condițiile de sinteză, de caracteristicile structurale ale rășinii și de modul de interacțiune cu substratul lemnos.

În acest context **Brown** (1952), de exemplu, constată faptul că după prepararea unei rășini furanice mixte din alcool furfurilic și formaldehidă în soluție apoasă, aceasta începe să se separe de apă pe măsură ce timpul trece. Urmare acestui fapt s-a considerat că la sinteza rășinilor furanice mixte cu formaldehida, aceasta din urmă trebuie să se folosească sub formă autocondensată respectiv ca paraformaldehidă.

Cercetări preliminare efectuate de **McKillip** (1989) au arătat că rășina furanică mixtă care are în compoziție alcool furfurilic și paraformaldehidă necesită însă un timp mai mare de încheiere decât o rășină fenolică clasică și are o emisie ridicată de formaldehidă. Folosind un acid mai puternic drept catalizator durata de încheiere se poate reduce substanțial, dar acesta poate conduce la eventuale degradări ale lemnului.

Foo și Hemingway (1985), studiind taninurile condensate, au cercetat printre altele o serie de reacții ale unor astfel de compuși model cu alcool furfurilic și furfural, iar **Leitheiser și colaboratorii** (1982) au cercetat posibilitatea utilizării unei rășini furanice solubilă în apă ca adeziv pentru fabricarea plăcilor din așchii de lemn.

Schultz (1990) a realizat unul dintre primele studii detaliate privind utilizarea unei rășini furanice pe bază de alcool furfurilic și formaldehidă, obținută în prezența unui catalizator acid, ca adeziv pentru încheierea lemnului masiv și a placajului destinat utilizării la exterior.

El a preparat o rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic folosind în reacția de policondensare 150g alcool furfurilic (1.5 moli), 7.5g acid maleic dizolvat în 10g de apă și 45g paraformaldehidă (1.5 moli).

Fiind o reacție exotermă, temperatura acesteia a crescut până la 75°C, după care aceasta a fost atent controlată prin răcire. Reacția de condensare s-a oprit după 70 de minute, întrucât s-a constatat că o picătură din rășina furanică mixtă astfel obținută pusă pe furnir are vâscozitatea necesară pentru a nu fi absorbită de acesta. Conținutul de substanță uscată al acestei rășini sintetice a fost de 71,2%, ea nefiind solubilă în apă ci numai în acetonă.

Utilizând o astfel de rășină furanică autorul mai sus menționat a realizat în laborator prin presare un placaj din 3 straturi având grosimea de 4,2 mm cu formatul de 152mm x 152mm din furnire de lemn de pin strob. Placajul a fost încheiat timp de 7 minute la o temperatură a platanelor de 149°C, folosind practic un consum de 4 grame adeziv. Pentru a vedea în ce măsură rășina este absorbită de furnir, duratele de formare și presare a pachetului au variat la o presiune de 1379 KPa.

În urma aplicării ciclului de fierbere–uscare–fierbere prevăzut de ASTM D-3434-75/1980, placajul cu un conținut inițial de umiditate de 5,1% a evidențiat valori ale rezistenței la forfecare în stare umedă a îmbinării adezive cuprinse între 827–1731 kPa, însoțite de procente de rupere în lemn de 29–84%, indicând o bună comportare a sistemului adeziv în condiții de solicitare hidrotermică.

Același autor confirmă faptul că rășina furanică mixtă cu alcoolul furfurilic și paraformaldehidă necesită un timp de presare aproape dublu față de cel a unei rășini fenolice clasice, rezistențe ale încheierii la forfecare nemulțumitoare semnalându-se atunci când umiditatea furnirelor după ciclul de tratament mai sus menționat este de 9%.

Zhang (2014) a arătat că placajul realizat cu adezivi pe bază de rășină ureo-formaldehidică modificată, cu furfural în faza de sinteză, a prezentat proprietăți mecanice îmbunătățite.

Studii recente ale lui **Papadopoulos, E., (2025)** utilizează furfuralul ca alternativă durabilă pentru formaldehidă în cazul rășinilor fenol-formaldehidice pentru fabricarea placajului din lemn. Reacția de condensare a fenolului cu furfuralul a fost realizată la temperaturi cuprinse într 45–135°C, aplicând un pretratament pentru îmbunătățirea reactivității prin care convertește parțial furfuralul în alcool furfurilic. Rășinile obținute prin înlocuirea formalhidei în proporții variate de 20–80%, au prezentat caracteristici comparative cu cele ale rășinilor fenol-formaldehidice până la o substituție de 60%, deși cu timp de gelifiere mai mare. Panourile de placaj realizate la scară semi-pilot cu aceste rășini au întrunit cerințele standardelor de performanță, prezentând caracteristici mecanice superioare și emisii de formaldehidă reduse, ceea ce demonstrează potențialul furfuralului de a înlocui formaldehida în producția durabilă de placaj.

Moon și colaboratorii (2001) au studiat utilizarea unei rășini furlice mixte, constituită dintr-o emulsie apoasă de alcool furfurilic și rășină ureo-formaldehidică, în diferite rapoarte de compoziție, ca liant pentru fabricarea plăcilor aglomerate din lemn. Rezultatele raportate au indicat o diminuare semnificativă a emisiei de formaldehidă după îmbătrânirea produselor timp de doi ani la temperatura camerei, evidențiind potențialul acestor sisteme adezive modificate pentru reducerea emisiilor de compuși volatili.

Alte studii arată utilizarea rășinilor furanice obținute din alcool furfurilic prin procesarea resturilor agricole. Această bio- resursă prezintă un potențial crescut de interes datorită impactului eco a procesului de încheiere a lemnului asupra mediului (**Gosselink și colab., 2011; Dong și colab., 2014, Herold și colab., 2014; Rivero și colab., 2014**).

Dongré și colab. (2015) propune utilizarea rășinilor lignin-furfurale ca alternativă pentru rășinile fenol-formaldehidice la încheierea panourilor din lemn. Studiul său accentuează faptul că rășinile furanice pot menține sau chiar îmbunătăți proprietățile panourilor pe bază de lemn, oferind o alternativă performantă la rășinile convenționale. Prin utilizarea furfuralului sau a altor compuși derivați din biomasa lignocelulozică, aceste rășini conferă panourilor o rezistență mecanică ridicată, stabilitate dimensională și o bună comportare în condiții variate de utilizare. În plus, producerea lor implică costuri mai reduse, datorită disponibilității materiilor prime regenerabile și proceselor de sinteză eficiente.

Astfel, rășinile furanice reprezintă o soluție sustenabilă și economică pentru industria lemnului, contribuind la dezvoltarea materialelor ecologice avansate.

Studii diferite privind utilizarea rășinilor furanice și a rășinilor furan-formaldehidice au evidențiat o rezistență ridicată la apă pentru plăci aglomerate din lemn și placaj (**Schultz**, 1990; **Kim** și colab., 1998; **Schneider**, 2002; **NPCS**, 2007; **Abdullah și Pizzi**, 2013). Alte studii au sugerat că utilizarea rășinii furan mixte condensate cu diferiți reactivi duce la produse pe bază de lemn, cum ar fi plăci aglomerate, plăci din fibre și OSB cu caracteristici superioare (**Luckeneder** și colab., 2016; **Pizzi**, 2016).

Pentru prima dată în România un colectiv mixt de specialiști de la Facultatea de Industria Lemnului a Universității TRANSILVANIA din Brașov și Institutul de Chimie Macromoleculară „P. PONI” din Iași studiază în cadrul proiectului comun de cercetare științifică „Program de Excelență MATNANTECH, Modul I CEEX M₁-C₂-4153/2006 LignoMat posibilitatea utilizării unor rășini furanice de producție indigenă ca adezivi pentru industria lemnului (**Petrovici și colaboratorii** 2006c).

Aceste cercetări au vizat în principal elaborarea unor rețete de compoziții adezive pentru încheierea lemnului la temperatura mediului ambiant, având la bază rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 și URELIT FR3 ca atare și/sau în amestec cu rășina ureică tip URELIT R, folosind în exclusivitate ca material de diluare-plastifiere o lignină tehnică sulfat tip GRANIT și una tip PROTOBIND.

După determinarea caracteristicilor fizico-chimice și a rezistențelor la forfecare a încheierii (**Petrovici** 2007b, 2007c, 2008c și **Zeleniuc** 2008a) acești cercetători stabilesc în final tipul de calitate a unor astfel de compoziții fie ca adezivi structurali recomandați pentru realizarea structurilor portante din lemn (**Petrovici** 2008a, **David** 2008 și **Zeleniuc** 2008b), fie pentru obținerea lemnului lamelat încheiat (**Varodi** 2008b, **Urdea** 2008 și **Petrovici** 2008b).

În același context, a fost evaluată calitatea și oportunitatea utilizării unor compoziții adezive pe bază de rășini ureice în adaos cu rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, tip URELIT FR3 și aceleași materiale de diluare plastifiere pentru fabricarea placajului din lemn de fag utilizat în mediul uscat (**Petrovici** 2008d).

Toate aceste cercetări au evidențiat în primul rând faptul că rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic folosite ca atare sau în varianta unui adaos masic egal cu rășină ureo-formaldehidică tip URELIT R contribuie într-o măsură apreciabilă la îmbunătățirea unor caracteristici de rezistență a compozițiilor adezive utilizate pentru încheierea lemnului la temperatura mediului ambiant.

Folosind în exclusivitate lignina tehnică sulfat în calitate de material de diluare-plastifiere, astfel de compoziții adezive pot fi recomandate pentru realizarea structurilor portante din lemn și la obținerea lemnului lamelat încheiat, dar cu o anumită prudență întrucât ele nu întrunesc întotdeauna, în totalitate, cerințele prevăzute în clasa I de calitate a unor asemenea adezivi structurali.

În același context, cercetările mai sus menționate arată că lignina tehnică sulfat tip PROTOBIND nu poate substitui integral făina de secară ca material de diluare-plastifiere nici din compozițiile adezive utilizate pentru încheierea la cald a unor produse pe bază de lemn, autorii stabilind în acest caz, de exemplu, posibilitatea folosirii unui adaos maxim de 15% lignină în cazul fabricării placajului din lemn de fag utilizat în mediul uscat.

De remarcat sunt și cercetările preliminare, realizate deasemenea pentru prima dată în România, vizând posibilitatea utilizării rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic ca produse de colorare și finisare transparentă a unor panouri reconstituite din lemn de fag sau pentru ameliorarea lemnului, care au condus la anumite concluzii demne de luat în seamă (Petrovici, 2006a, Timar, 2005).

1.4. Concluzii

- Actualitatea temei este susținută de preocupările existente la nivel internațional privind dezvoltarea unor sisteme adezive de policondensare cu performanțe îmbunătățite și impact redus asupra mediului.
- Deși rășinile convenționale pe bază de uree-formaldehidă, fenol-formaldehidă și melamină-formaldehidă continuă să reprezinte tehnologii fundamentale în industria lemnului datorită proprietăților adezive și avantajelor economice, cerințele actuale privind reducerea emisiilor de formaldehidă, utilizarea eficientă a resurselor și integrarea materiilor prime regenerabile au determinat intensificarea cercetărilor privind modificarea acestor sisteme sau dezvoltarea unor alternative pe bază de compuși cu impact ambiental redus.
- În acest context, studiul rășinilor furanice și al sistemelor hibride care includ componente provenite din surse regenerabile reprezintă o direcție de cercetare relevantă pentru obținerea unor adezivi compatibili cu principiile economiei circulare și ale dezvoltării durabile..
- În literatura de specialitate sunt prezentate numeroase cercetări privind modificarea rășinilor fenol-formaldehidice aflate în faza de rezol prin utilizarea unor produse naturale, ca direcție de dezvoltare a unor sisteme adezive neconvenționale. Studiile realizate au urmărit, în principal, două abordări: substituirea parțială a fenolului utilizat la sinteza rășinii cu compuși de origine naturală sau introducerea unor astfel de materiale ca adaosuri în formulările unor rășini fenol-formaldehidice convenționale.
- Rezultatele obținute au demonstrat că, în anumite condiții experimentale, modificarea rășinilor fenol-formaldehidice poate conduce la obținerea unor produse pe bază de lemn cu proprietăți fizico-mecanice comparabile sau chiar superioare celor realizate cu rășini convenționale nemodificate. Aceste rezultate evidențiază potențialul materialelor naturale ca alternative neconvenționale în dezvoltarea adezivilor pentru industria lemnului. Cu toate acestea, extinderea utilizării lor la scară industrială a fost limitată, fiind necesare cercetări suplimentare privind optimizarea tehnologiilor de obținere, compatibilitatea componentelor, stabilitatea în timp și eficiența economică a acestor noi sisteme adezive.
- Diversificarea sortimentelor de rășini ureo-formaldehidice destinate industriei lemnului a permis adaptarea sistemelor adezive la cerințele specifice ale diferitelor procese tehnologice. În funcție de aplicație, sunt utilizate formulări UF cu proprietăți ajustate privind reactivitatea, timpul de întărire, rezistența la umiditate și nivelul emisiilor de formaldehidă.
- Pentru fabricarea produselor stratificate din lemn, precum placajul, panelul și furniruirea unor suporturi pe bază de PAL, PFL, MDF sau lemn masiv, sunt utilizate rășini ureo-formaldehidice pentru obținerea unor încleieri cu rezistență adecvată și compatibilitate cu parametrii procesului de presare. În cazul fabricării plăcilor aglomerate din lemn (PAL), sistemele UF sunt optimizate pentru asigurarea unui echilibru între proprietățile mecanice ale plăcilor, eficiența procesului tehnologic și reducerea emisiilor de formaldehidă.
- Pentru aplicațiile de încleiere la rece a lemnului masiv, bordurarea panourilor și fabricarea elementelor de tâmplărie, sunt utilizate rășini ureo-formaldehidice cu reactivitate controlată

și conținut redus de formaldehidă liberă. Reducerea conținutului de formaldehidă reprezintă una dintre direcțiile principale de modernizare a acestor sisteme adezive, ca răspuns la cerințele actuale privind protecția mediului și calitatea aerului interior.

- În domeniul turnătoriei, rășinile furanice modificate cu alcool furfurilic sunt utilizate ca lianți pentru prepararea amestecurilor de formare și miezuire destinate obținerii pieselor din fontă, oțel și aliaje neferoase. Aceste sisteme de lianți permit întărirea la temperatura mediului ambiant, fără necesitatea unui tratament termic ulterior (procedeu „no-bake”). Proprietățile tehnologice ale acestor rășini sunt influențate de compoziția chimică și de gradul de modificare al structurii polimerice, aspecte care se reflectă în parametri precum vâscozitatea, conținutul de azot și rezistențele mecanice dezvoltate de amestecurile de formare.
- Analiza comparativă a celor patru sortimente de rășini furanice mixte cu întărire la rece evidențiază faptul că acestea prezintă un comportament fizico-chimic apropiat, datorat utilizării unor materii prime și unor principii de sinteză similare. Diferențele observate între sortimente se manifestă în principal prin valorile vâscozității dinamice, ale conținutului de azot și prin nivelul rezistenței la încovoiere determinată pe probe realizate din amestec de formare. Aceste variații reflectă influența compoziției chimice și a gradului de modificare a rășinilor asupra proprietăților tehnologice și a comportării lor în procesul de întărire.
- Rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic cu reticulare la cald, din care una de tip URELIT FC2 recomandată pentru fixarea abrazivilor pe suport, iar cealaltă tip URELIT FC4 utilizată ca liant pentru prepararea amestecurilor de miez în turnătorii. Compararea celor două tipuri de rășini furanice cu întărire la cald evidențiază existența unor diferențe semnificative între caracteristicile lor fizico-chimice. Aceste diferențe sunt determinate de compoziția chimică și de condițiile de sinteză utilizate, influențând proprietățile tehnologice și comportarea acestora în procesul de întărire.
- Utilizarea cu prioritate a acestor rășini sintetice în turnătorii este strâns legată de o serie de avantaje, cum ar fi:
 - degajarea unor cantități reduse de gaze la turnare;
 - precizie dimensională ridicată a pieselor turnate;
 - formare simplificată și extragerea ușoară a modelului din formă;
 - asamblarea ușoară a formei;
 - realizarea de piese fără deformații;
 - productivitatea muncii cuprinsă între 70-100%;
 - reducerea manoperei cu 45-75% la formare și 50-60% la curățire.
- Deși sunt cunoscute de o perioadă îndelungată, rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic nu au fost încă valorificate pe scară largă ca adezivi pentru încluirea lemnului sau ca produse pelculogene destinate finisării acestuia. Totuși un interes din ce în ce mai ridicat există privind utilizarea acestor rășini ca alternativă pentru rășinile convenționale. Studiile recente vizează optimizarea sintezei și aplicabilității industriale, punând accent pe dezvoltarea unor soluții sustenabile, eficiente și ecologice în industria lemnului.
- Din analiza condițiilor tehnice de calitate a celor 6 sortimente de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic anterior menționate, în special a conținutului de substanță uscată, a celui de aldehydă formică și fenol liber se constată că cele de tip URELIT FR3 și URELIT FR9 cu reticulare la rece, precum și cea de tip URELIT FC2 cu reticulare la cald pot fi luate în considerație cu prioritate ca obiect de studiu în cadrul prezentei lucrări de cercetare științifică.

2. Cap. 2 Obiectivele cercetărilor experimentale

În contextul cunoștințelor actuale referitoare la obținerea și utilizarea rășinilor fenolice și aminice de producție indigenă ca adezivi destinați industriei lemnului, precum și având în vedere faptul că rășinile sintetice de tip furanic nu sunt încă suficient investigate pentru această aplicație, prezenta lucrare de cercetare științifică urmărește atingerea a patru obiective principale. Fundamentarea necesității și oportunității acestor obiective este prezentată în continuare:

Obiectivul 1. Studiul unor caracteristici fizico-chimice și mecanice complementare ale rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR3, URELIT FR9 și URELIT FC2, în vederea evaluării posibilității utilizării acestora ca adezivi pentru industria lemnului. În acest scop au fost analizate următoarele caracteristici:

- solubilitatea în unii solvenți și diluanți;
- compatibilitatea cu unele rășini și polimeri sintetici utilizați în industria lemnului;
- conținutul de alcool furfurilic liber;
- reactivitatea;
- timpul de gelificare la temperatura mediului ambiant și modul de comportare în timpul acestui proces;
- rezistența încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală.

☞ Necesitatea determinării acestor caracteristici este justificată de faptul că ele nu sunt incluse în actualele condiții tehnice de calitate furnizate de producător pentru tipurile de rășini furanice menționate anterior.

☞ Oportunitatea evaluării acestor proprietăți rezultă din perspectiva utilizării rășinilor furanice ca adezivi pentru încleierea lemnului, având în vedere că acestea influențează în mod direct caracteristicile de calitate ale sistemelor adezive, parametrii procesului de încleiere și, implicit, rezistența îmbinărilor obținute.

Obiectivul 2. Evaluarea caracteristicilor de calitate ale adezivilor structurali pe bază de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR3, URELIT FR9 și URELIT FC2, destinați încleierii lemnului:

- **prin reticulare la temperatura mediului ambiant**, prin determinarea următoarelor caracteristici:
 - rezistența îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală;
 - rezistența la descleiere (delaminare);
 - influența atacului acid al fibrelor de lemn ca rezultat al tratamentelor ciclice la temperatură și umiditate asupra rezistenței la tracțiune transversală;
 - influența contragerii lemnului asupra rezistenței la forfecare.

☞ Rezultatele acestor încercări permit evaluarea performanțelor compozițiilor adezive analizate și stabilirea apartenenței acestora la una dintre clasele de **adezivi structurali de tip I sau tip II**.

☞ Importanța cunoașterii acestor caracteristici este justificată de posibilitatea utilizării adezivilor astfel obținuți la fabricarea structurilor portante din lemn, exploatate în condiții climatice specifice.

- **prin reticulare la cald**, prin determinarea următoarelor caracteristici:
 - rezistența la forfecare a îmbinărilor încleiate utilizate la fabricarea placajului interior din lemn de fag cu rezistență mărită la apă, în comparație **cu sistemele convenționale** pe bază de rășini fenol-formaldehidice sau melamin-formaldehidice.

☞ Necesitatea realizării acestor cercetări rezultă din interesul de a evalua comparativ influența introducerii rășinii furanice cu alcool furfurilic asupra creșterii rezistenței la apă a compozițiilor adezive analizate, comparativ cu sistemele adezive convenționale utilizate ca referință.

☞ Importanța acestui studiu rezultă din perspectiva aplicării acestor compoziții adezive la obținerea placajului de interior cu performanțe superioare de rezistență la apă, comparativ cu **produsele convenționale**.

Descrierea materialelor, aparaturii și echipamentelor utilizate în cadrul cercetărilor experimentale este prezentată în detaliu în fiecare capitol în care sunt expuse rezultatele obținute. În cadrul lucrării, prin **temperatura mediului ambiant** se consideră intervalul cuprins între **15 și 25 °C**.

În contextul necesității dezvoltării unor sisteme adezive alternative față de cele convenționale consacrate în industria lemnului, cercetarea de față urmărește fundamentarea posibilității utilizării rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic ca **adezivi neconvenționali**, prin caracterizarea complexă a proprietăților acestora și prin evaluarea performanțelor în realizarea produselor pe bază de lemn, obținute atât prin reticulare la temperatura mediului ambiant, cât și prin reticulare la cald.

3. Cap. 3. Caracterizarea rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic ca alternativă la adezivii convenționali.

Evaluarea posibilităților de utilizare a acestor rășini sintetice în industria lemnului necesită cunoașterea unor caracteristici fizico-chimice și mecanice complementare, neprevăzute în documentația tehnică a producătorului, dar esențiale pentru aprecierea comportării lor ca adezivi pentru încheierea lemnului (**Petrovici și colaboratorii, 2005**).

În acest scop, au fost investigate solubilitatea rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR3, URELIT FR9 și URELIT FC2 în diferiți solvenți și diluanți, compatibilitatea lor cu polimeri și rășini sintetice utilizate în industria lemnului, precum și principalele caracteristici de reactivitate, gelificare și rezistență mecanică a îmbinărilor încheiate.

3.1. Studiul miscibilității rășinilor furanice în diferiți solvenți și diluanți

Având în vedere importanța miscibilității în utilizarea rășinilor sintetice ca adezivi sau produse peliculogene pentru lemn, s-a determinat miscibilitatea celor trei tipuri de rășini furanice mixte analizate în apă, solvenți organici și diluanți utilizați în industria lemnului.

Determinările au fost efectuate la temperatura de 20 °C, utilizând diferite rapoarte volumice de amestec rășină: solvent/diluant, cuprinse între 1:0,25 și 1:10 (1:0,25; 1:0,5; 1:1; 1:2; 1:4; 1:6; 1:8; 1:10). Ca solvenți au fost utilizați solvenți organici din clase chimice diferite și diluanți uzuali în industria lemnului, respectiv produsele din seriile D-209, D-509 și D-603.

Probele de rășină și solvent/diluant au fost omogenizate în eprubete cu dop rodat și menținute timp de 30 de zile la temperatura mediului ambiant, fără depășirea termenului de valabilitate al rășinilor.

Rezultatele privind domeniul de miscibilitate al rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR3, pentru diferitele rapoarte de amestec cu solvenții și diluanții investigați, sunt prezentate grafic în tabelul 15 (**Varodi, 2010**).

Rezultatele acestor determinări experimentale au evidențiat faptul că rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3 prezintă lipsa miscibilității totale în apă, în diluantul D-509 și diluantul D-603, fiind însă complet solubilă în alcool etilic pentru toate rapoartele de amestec analizate.

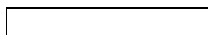
Tabelul 15

Domeniul de miscibilitate al rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR3 în diferiți solvenți și diluanți la 20 °C

Nr. crt.	Tipul de solvent / diluant	Raport de amestec (părți în volume URELIT FR3 : solvent/diluant)							
		1:0.25	1:0.5	1:1	1:2	1:4	1:6	1:8	1:10
1.	Apă								
2.	Tetraclorură de carbon								
3.	Benzen								
4.	Toluen								
5.	Xilen								
6.	Alcool etilic								
7.	Alcool butilic								
8.	Acetonă								
9.	Butanonă								
10.	Ciclohexanonă								
11.	Acetat de etil								
12.	Acetat de metil								
13.	Palatinol								
14.	ftalat de dibutil								
15.	Diluant D-209								
16.	Diluant D-509								
17.	Diluant D-603								

LEGENDĂ:

Miscibil



Nemiscibil



În cazul celorlalți solvenți și diluanți studiați, miscibilitatea acestora se manifestă diferit în funcție de raportul de amestec. Astfel, rășina este miscibilă în intervalul de rapoarte 1:0,25–1:4 în alcool butilic, până la raportul 1:2 în acetat de metil, acetonă și ciclohexanonă, respectiv până la raportul 1:1 în toluen, ftalat de dibutil, acetat de etil, butanonă și diluant D-209. În benzen, xilen, tetraclorură de carbon și palatinol, miscibilitatea este limitată la rapoarele de amestec 1:0,25 și 1:0,5.

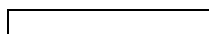
Tabelul 16

Domeniul de miscibilitate al rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR9 în solvenți și diluanți la 20 °C

Nr. Crt.	Tipul de solvent / diluant	Raport de amestec (părți în volume URELIT FR9:solvent/diluant)							
		1:0.25	1:0.5	1:1	1:2	1:4	1:6	1:8	1:10
1.	Apă								
2.	Tetraclorură de carbon								
3.	Benzen								
4.	Toluen								
5.	Xilen								
6.	Alcool etilic								
7.	Alcool butilic								
8.	Acetonă								
9.	Butanonă								
10.	Ciclohexanonă								
11.	Acetat de etil								
12.	Acetat de metil								
13.	Palatinol								
14.	ftalat de dibutil								
15.	Diluant D-209								
16.	Diluant D-509								
17.	Diluant D-603								

LEGENDĂ:

Miscibil



Nemiscibil



În tabelul 16 este prezentat, într-o formă similară, domeniul de miscibilitate al rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR9, pentru aceleași rapoarte de amestec cu solvenții și diluanții analizați (Varodi, 2010).

Rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR9 prezintă miscibilitate nelimitată în alcool etilic pentru toate rapoartele de amestec analizate și este nemiscibilă în diluantul D-509. Comparativ cu rășina furanică mixtă analizată anterior, aceasta prezintă miscibilitate în apă, butanonă și acetat de etil doar pentru rapoarte de amestec cuprinse între 1:0,25 și 1:1. În alcool butilic, acetona, ciclohexanonă și acetat de metil, domeniul de miscibilitate se extinde până la raportul 1:2. Miscibilitate redusă, limitată la rapoartele 1:0,25 și 1:0,5, se înregistrează în cazul toluenului, benzenului, palatinolului, ftalatului de dibutil, tetraclorurii de carbon și diluantului D-209, iar în xilen și diluant D-603 aceasta este prezentă numai la raportul 1:0,25.

În tabelul 17 este prezentat, într-o formă grafică similară, domeniul de miscibilitate al rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, pentru aceleași rapoarte de amestec cu solvenții și diluanții analizați (Varodi, 2010).

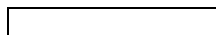
Tabelul 17

Domeniul de miscibilitate al rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 în solvenți și diluanți la 20 °C

Nr. crt.	Tipul de solvent / diluant	Raport de amestec (părți în volume URELIT FC2:solvent/diluant)							
		1:0.25	1:0.5	1:1	1:2	1:4	1:6	1:8	1:10
1.	Apă								
2.	Tetraclorură de carbon								
3.	Benzen								
4.	Alcool etilic								
5.	Alcool butilic								
6.	Palatinol								
7.	Ftalat de dibutil								

LEGENDĂ:

Miscibil



Nemiscibil



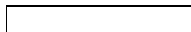
Tabelul 18

Domeniul de miscibilitate al alcoolului furfurilic chimic pur în solvenți și diluanți la 20 °C

Nr. crt.	Tipul de solvent/ diluant	Raport de amestec (părți în volume de Alcool Furfurilic:solvent/diluant)							
		1:0.25	1:0.5	1:1	1:2	1:4	1:6	1:8	1:10
1.	Tetraclorură de carbon								
2.	Benzen								
3.	Toluen								
4.	Xilen								
5.	Alcool etilic								
6.	Alcool butilic								
7.	Acetona								
8.	Butanonă								
9.	Ciclohexanonă								
10.	Acetat de etil								
11.	Acetat de metil								
12.	Palatinol								
13.	Ftalat de dibutil								
14.	Diluant D-209								
15.	Diluant D-509								
16.	Diluant D-603								

LEGENDĂ:

Miscibil



Nemiscibil



Rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 este complet miscibilă în alcool etilic și insolubilă în apă, tetraclorură de carbon, alcool butilic, palatinol și ftalat de dibutil, prezentând miscibilitate cu benzenul doar pentru rapoartele 1:0,25 și 1:0,5.

Pentru fundamentarea comparativă a rezultatelor obținute în studiul rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic, s-a realizat o serie suplimentară de determinări privind miscibilitatea alcoolului furfurilic chimic pur, în condiții experimentale identice, utilizând aceleași rapoarte de amestec și aceeași gamă de solvenți și diluanți. Rezultatele acestei analize comparative sunt prezentate în tabelul 18 (Varodi, 2010).

Rezultatele determinărilor confirmă caracterul puternic solubil al alcoolului furfurilic chimic pur în majoritatea solvenților și diluanților investigați. Acesta este complet miscibil pentru toate rapoartele de amestec studiate cu alcool etilic, alcool butilic, acetat de etil, acetonă, butanonă, palatinol, ftalat de dibutil și ciclohexanonă, în timp ce în tetraclorură de carbon, respectiv în acetat de metil, benzen, toluen, xilen și diluanții D-209 și D-603, domeniul de miscibilitate este dependent de raportul de amestec. Singurul produs în care alcoolul furfurilic nu prezintă miscibilitate este diluantul D-509.

Comparativ cu alcoolul furfurilic chimic pur, rășinile furanice mixte prezintă o miscibilitate mai redusă și dependentă de natura solventului, ca urmare a structurii lor polimerice. Totuși, menținerea miscibilității în solvenți organici specifici evidențiază posibilitatea prelucrării și utilizării acestora în formulări adezive destinate industriei lemnului.

3.2. Compatibilitatea rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic cu rășini și polimeri sintetici utilizați în industria lemnului

Având în vedere utilizarea actuală a amestecurilor de rășini sintetice în utilizarea adezivilor pentru lemn, s-a determinat compatibilitatea celor trei rășini furanice mixte cu alcool furfurilic studiate cu rășini termoreactive și polimeri utilizați frecvent în industria lemnului: FENOFOR XP-101, URELIT R, URELIT PN, ADEZIV G și ARACET DPC 50-45.

Evaluarea preliminară a compatibilității s-a realizat prin amestecarea, sub agitare continuă și la temperatura de 20 °C, a unor rapoarte variabile între rășinile fenolice sau ureice și rășinile furanice analizate, exprimate în părți de masă, cu valori cuprinse între 9:1 și 1:1.

Rezultatele testelor de compatibilitate au demonstrat că rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR9 și URELIT FC2 sunt complet compatibile, în toate proporțiile studiate, cu rășinile fenolice și ureice analizate.

Rezultatele experimentale obținute pentru rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3 sunt prezentate sub aceeași formă grafică în tabelul 19 (Varodi, 2010). Analiza acestora evidențiază faptul că rășina este complet compatibilă, indiferent de proporția de amestec, cu rășina fenol-formaldehidică tip FENOFOR XP-101 și cu dispersia apoasă de poliacetat de vinil tip ARACET DPC 50-45. În cazul rășinilor ureo-formaldehidice tip URELIT R, URELIT PN și ADEZIV G, compatibilitatea este nelimitată la raportul de amestec 9:1, iar la raportul 4:1 se menține doar temporar, pe o perioadă de 6–8 ore.

Tabelul 19
Compatibilitatea rășinii furanice mixte tip URELIT FR3 cu rășini sintetice utilizate în industria lemnului la 20 °C

Nr. crt.	Tipul de rășină	Raport de amestec (părți în greutate de rășină sintetică:rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3).				
		9:1	4:1	2.33:1	1.5:1	1:1
1.	URELIT P _N		*)			
2.	URELIT R		*)			
3.	ADEZIV G		*)			
4.	ARACET 50-45					
5.	FENOFOR XP-101					

*) Compatibilitate pe o durată limitată de max. 6-8 ore

LEGENDĂ :

Compatibil



Incompatibil



3.3. Determinarea conținutului de alcool furfurilic liber

Conținutul de alcool furfurilic liber nu apare ca o caracteristică calitativă de sine stătătoare printre condițiile tehnice de admisibilitate ale sortimentelor de rășini furanice cu întărire la rece și, respectiv, la cald.

3.3.1. Considerații privind riscurile toxicologice asociate utilizării rășinilor furanice

Cunoașterea conținutului de alcool furfurilic liber al acestor rășini furanice prezintă o importanță practică deosebită, prin prisma a două considerente esențiale.

Primul are la bază cele menționate la punctele 1.3.1.2 și 1.3.1.3, alcoolul furfurilic liber prezent în rășinile furanice se poate autopolicondensa parțial sau total, în mediul acid la rece sau la cald, cu formarea unei rășini **furanice de tip furilic simplă**. Rășina furilică nou formată, inițial în stadiul de rezol, poate parcurge ulterior procesul de transformare către faza de rezită, asemenea rășinilor furanice propriu-zise, rezultând în final o rețea polimerică tridimensională caracterizată prin insolubilitate și infuzibilitate

Cel de-al doilea aspect de interes este determinat de faptul că alcoolul furfurilic liber reprezintă un compus chimic cu potențial toxic, asemenea formaldehidei libere, ceea ce impune cunoașterea și evaluarea conținutului său în rășinile analizate din perspectiva utilizării acestora în aplicații practice.

În acest context, este important de menționat că alcoolul furfurilic în stare pură este un lichid uleios, incolor până la galben-pal, cu miros specific, pătrunzător și gust amar, având o densitate de 1,1267 g/cm³ la temperatura de 25 °C. Sub acțiunea luminii și a aerului, acesta își modifică treptat culoarea, devenind roșu închis (ECETOC, 1998; **EMERGENCY GUIDE**, 1995). Prezintă solubilitate ridicată în apă, unde se dizolvă în orice proporție cu descompunere lentă, precum și în etanol, dietileter, acetonă, acetat de etil, cloroform și benzen.

În practică, alcoolul furfurilic este comercializat în concentrații de 98–99% și este utilizat în principal la fabricarea rășinilor furanice de tip furilic, ca solvent pentru diferite rășini sintetice, inclusiv rășini epoxidice și eteri de celuloză, precum și la obținerea alcoolului tetrahidrofurfurilic. Totodată, datorită caracterului inflamabil și volatilității sale, utilizarea acestuia necesită condiții corespunzătoare de manipulare; în amestec cu aerul poate forma amestecuri explozive la temperaturi de aproximativ 65 °C. Temperatura de fierbere este de 170–171 °C, iar temperatura de inflamabilitate de 75 °C (**Enciclopedia de chimie**, 1996).

Datele disponibile privind toxicitatea alcoolului furfurilic asupra organismului uman sunt încă insuficiente, majoritatea informațiilor fiind obținute din cercetări experimentale pe animale. Expunerea acută poate determina apariția unor efecte iritative asupra tractului respirator, în special în condițiile inhalării unei atmosfere contaminate cu vapori de alcool furfurilic la concentrații de ordinul 10–15 ppm. (ACGIH, 1986). La concentrații ale vaporilor de alcool furfurilic de circa 16 ppm pot apărea efecte iritative asupra mucoasei oculare, manifestate prin senzații de disconfort, iritații moderate sau severe și lăcrimare. (NIOSH, 1979). În cazul pătrunderii în organism în cantități mari, alcoolul furfurilic poate provoca efecte toxice manifestate prin dureri de cap, tulburări digestive, amețeli și, în cazuri severe, afecțiuni pulmonare precum pneumonia. Pentru prevenirea îmbolnăvirilor profesionale și a accidentelor de muncă determinate de expunerea la substanțe nocive sub formă de gaze, vapori sau pulberi, Ministerul Industriei Chimice din România a stabilit, în urmă cu aproximativ patru decenii, o concentrație maximă admisă pentru expunerea profesională (CMA) de alcool furfurilic în atmosfera locului de muncă de **200mg/m³ aer** (MICH, 1968). În acest context, conform reglementărilor existente la nivelul anului 1996, concentrația maximă admisă pentru alcoolul furfurilic în atmosfera locurilor de muncă era stabilită la valoarea de 200 mg/m³ aer. (**Enciclopedia de chimie**, 1996).

Expunerea de lungă durată la alcool furfurilic poate fi asociată cu efecte de toxicitate cronică. Cercetările experimentale realizate pe animale de laborator au arătat că expunerea timp de 13 săptămâni la concentrații atmosferice de 2–32 ppm a determinat apariția unor

afectări ale tractului nazal și respirator, precum și manifestări cutanate și circulatorii. În cazul expunerii pe termen lung, de aproximativ 2 ani, au fost observate leziuni progresive la nivel nazal și renal, cu efecte severe asupra stării generale a animalelor.

Conform datelor disponibile până în anul 2003, **Agencia Internațională de Cercetare a Cancerului** (IARC) nu realizase o clasificare privind potențialul cancerigen al alcoolului furfurilic, iar substanța nu figura la acel moment pe listele compușilor cancerigeni din Statele Unite ale Americii și Japonia. Cercetările toxicologice pe animale au arătat că expunerea timp de două săptămâni la concentrații crescătoare de până la 250 ppm alcool furfurilic poate induce leziuni severe ale tractului respirator și nazal, efectele fiind urmate de mortalitatea animalelor la câteva zile după încheierea perioadei de expunere.

În România alcoolul furfurilic este considerat în prezent drept o **substanță chimică clasificată ca nocivă**, fiindu-i atribuită indicația de pericol „NOCIV” și simbolizată cu „X_n”, cu fazele de risc R₂₀ (nociv prin inhalare), R₂₁ (nociv în contact cu pielea) și R₂₂ (nociv în caz de înghițire).

Urmare prevederilor **legale actuale**, fazele de risc mai sus menționate au fost atribuite pentru toxicitate acută pe baza următoarelor criterii (HG 1408/2008):

R₂₀ -Nociv prin inhalare:

- CL₅₀, prin inhalare, la șobolani, pentru aerosoli sau particule: $1 < CL_{50} \leq 5\text{mg/l/4h}$;
- CL₅₀, prin inhalare, la șobolani, pentru gaze și vapori: $2 < CL_{50} \leq 20\text{mg/l/4h}$;

R₂₁ -Nociv în contact cu pielea:

- DL₅₀, pe cale cutanată, la șobolani sau la iepuri: $400 < DL_{50} \leq 2000\text{mg/kg}$;

R₂₂ -Nociv în caz de înghițire:

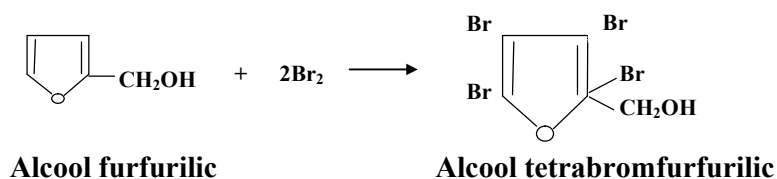
- DL₅₀, pe cale orală, la șobolani: $200 < DL_{50} \leq 2000\text{mg/kg}$;
- Mortalitate ridicată pentru doze cuprinse în intervalul $> 200\text{mg/kg} \leq 2000\text{mg/kg}$ pe cale orală, la șobolani.

Întrucât rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic fabricate la scară industrială pot prezenta un potențial toxic determinat nu numai de conținutul de alcool furfurilic liber, ci și de prezența fenolului și formaldehidei libere, producătorii recomandă respectarea unor măsuri specifice de protecție în timpul manipulării și utilizării acestora. Acestea includ folosirea echipamentului individual de protecție corespunzător, precum și asigurarea unei ventilații eficiente și a unui control riguros al atmosferei de lucru, în vederea menținerii concentrațiilor acestor compuși chimici sub limitele maxime admise.

3.3.2. Determinarea conținutului de alcool furfurilic liber

În literatura tehnică de specialitate nu s-a găsit o metodă de analiză chimică specială pentru determinarea conținutului de alcool furfurilic liber din **rășinile ureo-formaldehid-furilice** și/ sau **ureo-fenol-formaldehid-furilice**. Ca urmare s-a considerat că prin asociere s-ar putea folosi metoda de determinare a conținutului liber de alcool furfurilic din **rășinile furilice simple**, **fenol-furfurilice** sau cele **furil-fenol-formaldehidice** folosită în analiza chimică a materialelor plastice și a rășinilor sintetice (**Kasterina și Kalinina**, 1963, **Peregud**, 1967).

În acest context s-a plecat de la aceeași idee, alcoolul furfurilic liber reacționează cu bromul formând un produs tetrabromurat saturat, alcoolul furfurilic liber conținut în rășinile furanice studiate de tip **ureo-formaldehid-furilice** URELIT FR3 și URELIT FC2, precum și **ureo-fenol-formaldehid-furilic** tip URELIT FR9, conform reacției:



Bazat pe această reacție de substituție, extrasul apos din rășinile furanice mai sus menționate care conțin alcool furfurilic liber se tratează cu brom, iar excesul de brom rămas nereacționat se determină pe cale iodometrică.

Pentru verificarea metodei o probă control fost analizată în paralel, probă de alcool furfurilic cu puritatea de 98%.

3.3.2.1. Reactivi chimici

- 0,05N soluție apoasă de piridină-sulfat-bromură;
- 15% soluție apoasă de iodură de potasiu;
- 0,1N soluție apoasă de tiosulfat de sodiu;
- 1% soluție apoasă de amidon;
- acid acetic glacial concentrat;
- acid sulfuric concentrat cu densitatea de $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$;
- piridină;
- brom.

3.3.2.2. Mod de lucru

Într-un creuzet de porțelan s-a efectuat spălarea cu apă distilată a unei cantități de aprox. 5g probă de rășină furanică cântărită cu precizie ridicată de $\pm 0,0002 \text{ g}$, omogenizând bine cu o baghetă de sticlă. Apele de spălare s-au colectat după filtrare direct într-un balon cotat de 100ml, fiind aduse la semn cu apă distilată. Din soluția astfel obținută s-au preluat 10ml și s-au introdus într-un balon cotat de 50 cm^3 , care s-a adus la semn cu acid acetic glacial. Din această soluție agitată bine s-a luat cu pipeta 10ml și s-au introdus într-un flacon Erlenmeyer cu dop rodat de 250ml. S-a adăugat apoi 50ml soluție de piridină-sulfat-bromură, s-a închis ermetic cu dop și s-a lăsat la întuneric timp de 1 oră.

După trecerea acestei perioade în flacon s-a introdus cu o pipetă 20ml soluție 15% iodură de potasiu, s-a agitat bine, iar iodul rezultat s-a titrat cu o soluție de tiosulfat de sodiu în prezența amidonului.

În paralel s-a efectuat o probă martor la care în locul probei de rășină s-a utilizat apă distilată.

3.3.2.3. Calculul conținutului de alcool furfurilic liber determinat

Conținutul de alcool furfurilic liber, C_f , exprimat în %, s-a calculat cu ajutorul relației (1):

$$C_f = \frac{C_{Br}}{325} \cdot 100 \quad [\%] \quad (1)$$

în care:

C_f - conținutul de alcool furfurilic liber, în %;

C_{Br} - cifra de brom a probei de analizat;

325 - cifra de brom teoretică a alcolului furfurilic 100%;

Cifra de brom, C_{Br} , s-a calculat în prealabil cu relația (2):

$$C_{Br} = \frac{0,008(V_1 - V_2) \times f \times 100 \times 50}{10 \times g \times 10} \cdot 100 = 40 \cdot \frac{(V_1 - V_2) f}{g} \quad (2)$$

unde:

C_{Br} - cifra de brom a probei de analizat;

V_1 - volumul soluției 0,1N de tiosulfat de sodiu consumată pentru titrarea probei martor, în ml;
 V_2 - volumul soluției 0,1N de tiosulfat de sodiu consumată pentru titrarea probei de analizat, în ml;
 f - factorul soluției de tiosulfat de sodiu 0,1N;
 g - cantitatea de rășină furanică luată în lucru, în g;
0,008 - cantitatea de brom care corespunde la 1ml soluție 0,1N de tiosulfat de sodiu, în g.

Rezultatele experimentale obținute în urma efectuării acestei analize chimice sunt prezentate centralizat în tabelul 20 (Varodi, 2010).

Datele prezentate în tabelul 20 arată faptul că metoda analitică utilizată are un grad de încredere ridicat, concentrația alcoolului furfurilic pentru proba control fiind de 92,90%. De asemenea datele arată că cele 3 tipuri de rășini furanice studiate au un conținut de alcool furfurilic liber așteptabil, acesta variind între cca. 18-66%.

Tabelul 20

Conținutul de alcool furfurilic liber al rășinilor furanice mixte studiate, determinat prin metoda iodometrică.

Nr crt	Denumirea rășini furanice mixtă cu alcool furfurilic	Masa probei de rășină, g	Cifra de brom	Conținutul de alcool furfurilic liber, %
1	URELIT FR3	5,0173	165,82	51,02
2	URELIT FR9	5,0163	214,10	65,87
3	URELIT FC2	5,0265	59,68	18,36
4	Proba CONTROL, alcool furfurilic concentrație de 98%	0,1126	301,95	92,90

Ca urmare, este posibil ca în timpul fenomenului de reticulare la rece și/sau la cald ele să reacționeze în mod diferit, iar fenomenul de transformare de stare să aibă unele particularități specifice în comparație cu rășinile aminice și fenolice utilizate în uz ca adezivi în industria lemnului.

3.4. Studiul reactivității rășinilor sintetice analizate

Reactivitatea unei rășini sintetice reprezintă o caracteristică de bază pentru utilizarea acesteia în procesul de încheiere a lemnului.

Pentru rășinile sintetice termoreactive aceasta caracteristică reprezintă **durata, în care rășina trece la o anumită temperatură din forma de rezol în cel de rezită, timp exprimat în secunde.**

Pentru a se determina temperatura la care rășinile furanice mixte studiate au un caracter termoreactiv, s-a încălzit progresiv un gram de produs, iar prin omogenizare continuă cu o baghetă de sticlă s-a obținut valoarea temperaturii la care se observă tragerea în fir solid.

Reactivitatea s-a determinat apoi la temperatura determinată, în conformitate cu prevederile FT 14/2000 și STAS 9017-81 pentru adezivii utilizați în industria lemnului.

Rezultatele obținute au confirmat caracterul termoreactiv al rășinilor furanice mixte cu alcool furfuilic studiate reactivitatea obținută fiind diferită:

- Rășina furanică tip URELIT FR9
Reactivitate la temperatura de 178°C, s 306
- Rășina furanică tip URELIT FR3
Reactivitate la temperatura de 135°C, s, 1053
- Rășina furanică tip URELIT FC2
Reactivitate la temperatura de 100°C, s..... 323

Temperatura de reticulare mare înregistrată pentru rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR9 (cu întărire la rece) se datorează faptului că aceasta este o rășină

ureo-fenol-formaldehid-furilică având o structură chimică mai complexă comparativ cu cea de a doua rășină ureo-formaldehid-furilică tip URELIT FR3.

Analizând prin comparație aceste valori cu valoarea reactivității unei rășini fenol-formaldehidice folosită în prezent ca adeziv pentru încheierea placajului de exterior (tip FENOFOR XP-101), de max. 180 s la temperatura de 160 °C, se constată că reactivitatea produselor studiate este mult mai mare; astfel, aceste tipuri de rășini furanice mixte nu sunt recomandate ca atare pentru a fi utilizate la fabricarea placajului.

Valorile mai ridicate ale timpului de reactivitate determinate prin această metodă indică o viteză mai redusă a procesului de reticulare, ceea ce se traduce printr-o întărire mai lentă a sistemului adeziv și, implicit, prin necesitatea unor timpi de presare mai mari în procesul tehnologic.

3.5. Studiul procesului de gelificare la temperatura mediului ambiant al rășinilor sintetice analizate

Noțiunea de timp de gelificare reprezintă tot o durată, exprimată în unități de timp, secunde sau minute, pentru transformarea rășinilor din stare lichidă în stare de gel, timp determinat din momentul adăugării catalizatorului și al **aducerii amestecului la temperatura de utilizare** (Mihai, 1976, 1992). Acest timp de gelificare a fost notat generic în cadrul acestei lucrări cu t_g , notație consacrată pentru rășinile ureo-formaldehidice folosite la încheierea lemnului.

Având în vedere importanța deosebită a acestei caracteristici pentru încheierea lemnului la temperatura mediului ambiant, s-a considerat necesară și oportună investigarea detaliată a acesteia în cazul celor trei tipuri de rășini furanice analizate. Această abordare este justificată și de faptul că literatura tehnică de specialitate nu oferă informații referitoare la acest aspect

3.5.1. Studiul procesului de gelificare la temperatura mediului ambiant a rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR3 și URELIT FR9 în prezența catalizatorilor acizi.

În acest scop, pentru realizarea experimentelor au fost utilizate probe de rășini furanice pe bază de alcool furfurilic, cu întărire la rece, de tip URELIT FR 3 și URELIT FR 9, precum și catalizatorii aferenți, de tip STM-20 și SBM-20. Toate produsele utilizate au fost conforme cu cerințele normelor tehnice în vigoare și s-au aflat în perioada de valabilitate specificată de producător.

Deoarece catalizatorii utilizați sunt soluții alcoolice de acizi sulfonici aromatici, caracterizați prin toxicitate și costuri ridicate, în cadrul cercetărilor experimentale au fost incluse și soluții uzuale de acid clorhidric și acid sulfuric, preparate la aceeași concentrație de 20%, în vederea evaluării potențialului lor de utilizare ca alternativă.

În vederea stabilirii evaluării comparative, a fost efectuat, în paralel, un studiu privind comportamentul la gelificare al rășinii ureo-formaldehidice de tip URELIT R la temperatura mediului ambiant, folosindu-se aceleași adaosuri ale celor patru catalizatori acizi menționați anterior.

Alegerea exclusivă a acestor produse s-a bazat pe rezultatele testelor preliminare de gelificare a celor două rășini furanice pe bază de alcool furfurilic. Încercările efectuate cu soluții de catalizatori clasici utilizați pentru reticularea rășinilor aminice – clorură de amoniu, rezorcină, acid oxalic, anhidridă maleică și întăritor de tip IR, toate în concentrație de 20% – au arătat că gelificarea rășinilor furanice nu poate fi realizată în mod eficient în aceste condiții (Varodi, 2006b, Petrovici și colaboratorii, 2007d).

Determinarea timpului de gelificare s-a realizat în conformitate cu **SR 6643:1996**, la temperatura de 200 °C, folosindu-se adaosuri variabile, cuprinse între 1 și 25% (v/v), din

fiecare dintre catalizatorii menționați anterior, sub formă de soluții apoase cu concentrația de 20%.

Analiza graficelor din figurile 1, 2 și 3 evidențiază faptul că timpul de gelificare la temperatura mediului ambiant al celor trei rășini sintetice investigate este influențat atât de tipul rășinii, cât și, în mai mare măsură, de natura și proporția de adaos a fiecăruia dintre cei patru catalizatori utilizați.

În figurile 2 și 3, linia orizontală punctată reprezintă limita maximă admisă a timpului de gelificare, respectiv 45 de minute, stabilită prin **SR 6643:1996** pentru rășina ureo-formaldehidică de tip URELIT R, destinată întăririi la temperatura mediului ambiant.

Din această perspectivă, rezultatele evidențiază că, indiferent de natura catalizatorului acid utilizat, adaosurile cuprinse între 5 și 10% din soluțiile catalizatorilor determină o reducere semnificativă a timpului de gelificare al rășinii ureo-formaldehidice de tip URELIT R. În cazul catalizatorilor SBM-20 și STM-20, timpul de gelificare se diminuează de la aproximativ 60 s la aproximativ 30 s, în timp ce pentru cei doi acizi minerali acesta scade de la aproximativ 60–85 s la aproximativ 30–45 s.

De asemenea, gelurile transparente formate inițial își continuă întărirea în intervalul de aproximativ 10–20 de minute, rezultând în final produse solide de culoare albă, opace, cu caracteristici de fragilitate ridicată și tendință accentuată de sfărâmare.

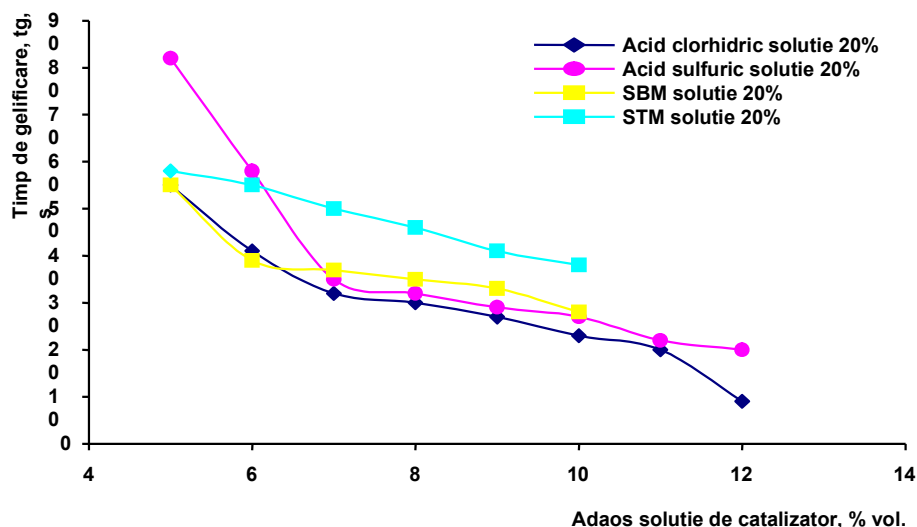


Fig.1 Influența naturii și a adaosului de catalizator acid asupra timpului de gelificare la temperatura mediului ambiant a rășinii ureo-formaldehidice tip URELIT R. (Varodi, 2010)

Limita de 45 de minute a timpului de gelificare, menționată anterior, este atinsă în cazul rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic de tip URELIT FR9, conform marcajului din figura 2, pentru domenii de adaos volumic ale catalizatorilor acizi studiați cuprinse între 5,0 și 9,0%. În cazul rășinii furanice mixte de tip URELIT FR3, un timp de gelificare comparabil se obține pentru adaosuri volumice ale aceluiași catalizatori situate în intervalul 6,0–12,0%, conform rezultatelor prezentate în figura 3.

Trebuie menționat faptul că majorarea progresivă a adaosului celor patru catalizatori acizi determină un comportament al procesului de gelificare specific celor două rășini furanice mixte studiate, diferit de cel observat în cazul rășinii ureo-formaldehidice clasice de tip URELIT R.

Particularitatea comportamentului celor două rășini furanice mixte cu alcool furfurilic, de tip URELIT FR3 și URELIT FR9, constă în aceea că, pentru adaosuri reduse ale catalizatorilor acizi studiați, gelificarea are loc în condiții controlate, fără degajare de căldură, fără emisii gazoase și fără fenomen de expandare a produsului final solidificat.

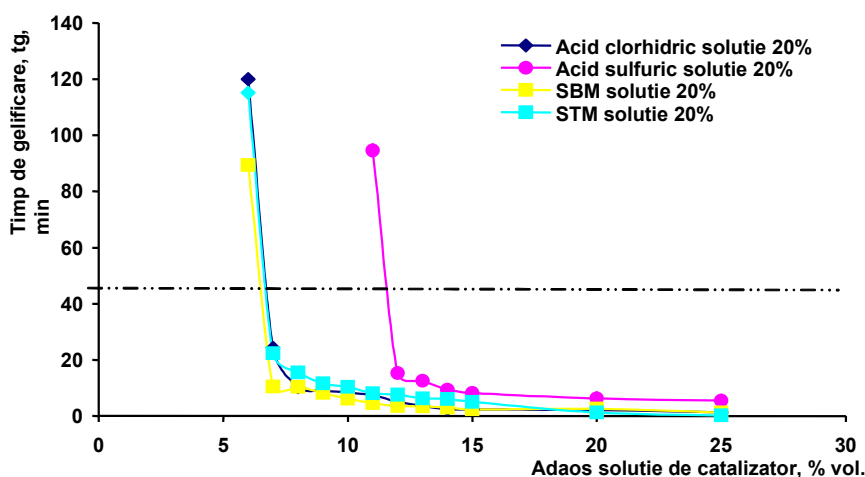


Fig.2 Influența naturii și a adaosului de catalizator acid asupra timpului de gelificare la temperatura mediului ambiant a rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR3. (Varodi, 2010)

Valoarea adaosului de catalizator care asigură acest tip de comportament a fost definită, în cadrul prezentei cercetări, ca **adaos maxim admisibil (AMA)**.

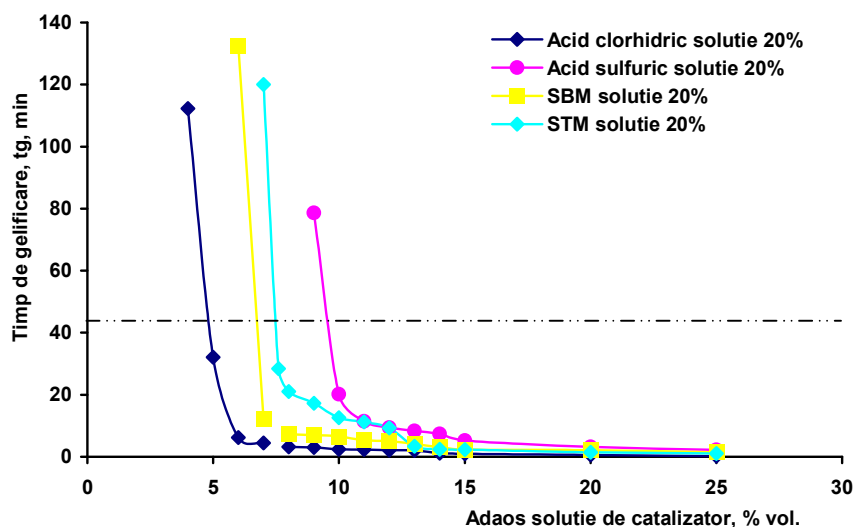


Fig.3 Influența naturii și a adaosului de catalizator acid asupra timpului de gelificare la temperatura mediului ambiant a rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR9. (Varodi, 2010)

În cazul utilizării unor adaosuri mai mari ale aceluiași catalizatori, comportamentul la gelificare al rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic se modifică, procesul fiind însoțit de o ușoară expandare a gelului, de o degajare redusă de gaze cu miros caracteristic de alcool furfurilic și formaldehidă, precum și de formarea unei cantități vizibile de apă la suprafața rășinii gelificate. Valoarea adaosului de catalizator care conduce la acest regim de gelificare a fost denumită **adaos maxim periculos (AMP)**.

În cazul unor adaosuri superioare ale aceluiași catalizatori acizi, procesul de gelificare al rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic capătă un caracter violent și dificil de controlat, manifestându-se printr-o degajare intensă de căldură și gaze cu miros puternic de alcool furfurilic și formaldehidă. Fenomenul este asociat cu expandarea și solidificarea aproape instantanee a gelului format. Valoarea adaosului de catalizator corespunzătoare acestui regim de gelificare a fost definită ca **adaos maxim foarte periculos (AMFP)**.

Rezultatele cercetărilor experimentale au demonstrat că valorile adaosurilor de catalizator definite prin **AMA**, **AMP** și **AMFP** nu sunt constante, ci variază în funcție de natura rășinii furanice utilizate, de conținutul de alcool furfurilic liber al acestora și de tipul catalizatorului acid folosit, aspect evidențiat de datele din tabelul 21 (Varodi, 2010).

Analiza aceluiași rezultat arată că atunci când sunt utilizați drept catalizatori acizii minerali sub formă de soluții de acid clorhidric și acid sulfuric cu concentrația de 20%, valorile adaosurilor corespunzătoare **AMA**, **AMP** și **AMFP** sunt mai mici în cazul rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic de tip URELIT FR9 decât în cazul rășinii de tip URELIT FR3. Spre deosebire de această situație, utilizarea întăritorilor specifici de tip STM-20 și SBM-20 conduce la valori apropiate ale acestor parametri pentru ambele rășini investigate.

Tabelul 21.

Valorile **AMA**, **AMP** și **AMFP** ale catalizatorilor acizi utilizați la gelificarea rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic URELIT FR3 și URELIT FR9 la temperatura mediului ambiant.

Nr crt	Tipul de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic	Tipul și adaosul întăritorului (soluția de catalizator), % (vol)											
		HCl sol. 20%			H ₂ SO ₄ sol. 20%			STM 20			SBM 20		
		AMA	AMP	AMFP	AMA	AMP	AMFP	AMA	AMP	AMFP	AMA	AMP	AMFP
1.	URELIT FR-3	6.0	7.0	12.0	11	12	13	6.0	8.0	9.0	6.0	7.0	8.0
2.	URELIT FR-9	4.5	5.0	8.0	9.5	11	12	6.5	8.0	9.0	6.5	7.0	8.0

Diferențele observate sunt explicate prin conținutul superior de alcool furfurilic liber al rășinii furanice mixte de tip URELIT FR9 (cca. 65,87%), față de cel al rășinii URELIT FR3 (51,02%). Potrivit observațiilor lui Ponomarev (1960), în prezența acizilor minerali tari, alcoolul furfurilic liber participă la reacții de autopolicondensare cu o viteză de reacție mai mare, fenomen asociat cu o degajare mai mare de căldură.

Pe baza observațiilor experimentale prezentate anterior, se poate concluziona că, din motive de securitate, utilizarea valorilor corespunzătoare **AMP** și **AMFP** pentru astfel de catalizatori acizi nu este recomandată în aplicațiile industriale de încheiere a lemnului. În acest context, determinarea exactă a acestor limite și controlul lor periodic reprezintă condiții necesare pentru folosirea unor asemenea sisteme de rășini și catalizatori.

Valorile adaosurilor maxime admisibile (**AMA**) stabilite pentru cei patru catalizatori acizi studiați pot constitui parametri recomandați pentru aplicare, fără riscuri suplimentare, cu condiția ca beneficiarii să efectueze verificarea acestora înaintea utilizării fiecărui lot de rășină sintetică furnizat.

Determinarea timpului final de gelificare la temperatura mediului ambiant pentru cele două tipuri de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic, la nivelul adaosului maxim admisibil specific fiecărui catalizator acid analizat, constituie un aspect de interes major pentru stabilirea condițiilor optime de utilizare a acestora la încheierea lemnului.

Rezultatele prezentate în tabelul 22 demonstrează că timpul final de gelificare este influențat atât de tipul rășinii furanice mixte, cât și, în mod deosebit, de natura catalizatorului utilizat, intervalul de variație al acestuia fiind cuprins, în general, între 80 și 157 de minute (Varodi, 2010).

Analizând comportamentul celor două tipuri de rășini furanice mixte la nivelul adaosurilor maxime admisibile (**AMA**), se constată că cei patru agenți acizi utilizați pentru reticulare prezintă eficacități catalitice diferite, putând fi ordonați descrescător astfel: acid clorhidric 20%, acid sulfuric 20%, STM-20 și SBM-20.

Primele investigații experimentale efectuate în fază de laborator au evidențiat, de asemenea, că procesul de gelificare, indiferent de catalizatorul acid utilizat, este însoțit de modificări semnificative ale valorii pH-ului, temperaturii, culorii și aspectului morfologic al produselor rezultate în etapele de gelificare și solidificare.

Tabelul 22

Influența naturii catalizatorilor acizi asupra timpului final de gelificare, la temperatura mediului ambiant, a rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic URELIT FR3 și URELIT FR9, la adaosul maxim admisibil.

Nr crt	Tipul de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic	Tipul soluției de catalizator /Timpul final de gelificare la adaosul maxim admisibil, min			
		HCl sol. 20%	H ₂ SO ₄ sol. 20%	STM 20	SBM 20
1.	URELIT FR-3	157	117	115	90
2.	URELIT FR-9	140	130	120	80

Din punct de vedere cantitativ, aceste modificări se manifestă diferențiat în funcție de adaosul de catalizator utilizat, evidențiindu-se, în acest sens, trei situații distincte.

- A. O primă situație este prezentată în graficele din figura 4, pentru rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic de tip URELIT FR3, de exemplu, în cazul utilizării adaosului maxim admisibil (AMA) de 6% soluție de acid clorhidric cu concentrația de 20% și, respectiv, de 11% soluție de acid sulfuric cu aceeași concentrație. În aceste condiții, după aproximativ 50–60 de secunde, pH-ul rășinii scade de la valoarea inițială de 6,0–6,5 până la aproximativ 1,0, concomitent cu modificarea culorii acesteia din brun-roșcat în cafeniu închis.

Acest prim moment, vizibil timp de câteva secunde, poate fi considerat un timp inițial de gelificare, notat convențional cu “tig” care marchează, probabil, începutul procesului propriu-zis de autopolicondensare atât al rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic, cât și al alcoolului furfurilic liber prezent în compoziția acesteia, cu formarea concomitentă a unei rășini furilice simple

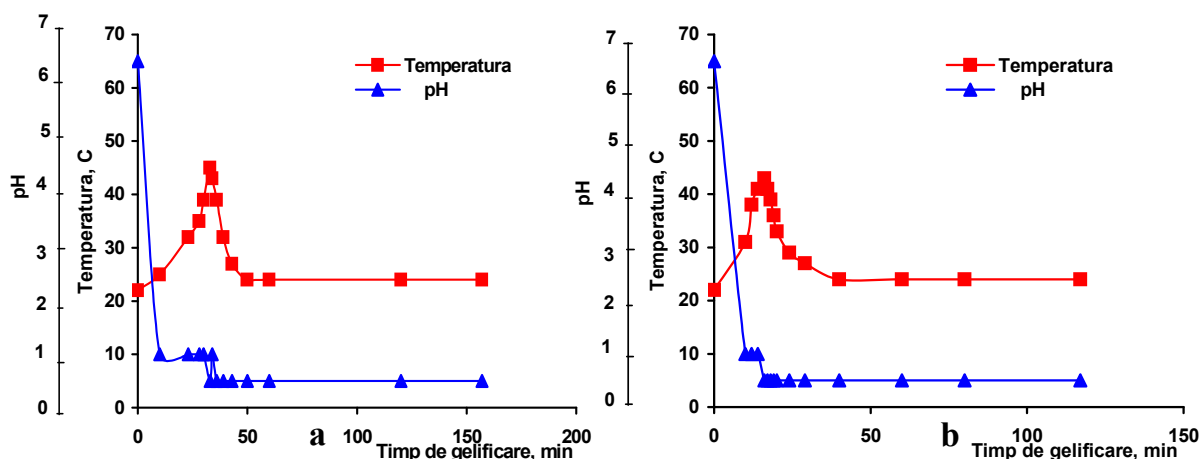


Fig.4 Evoluția pH-ului și a temperaturii rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic de tip URELIT FR3 pe durata procesului de gelificare la temperatura mediului ambiant, pentru adaosurile maxime admisibile (AMA) ale catalizatorilor acizi analizați: a – acid clorhidric (soluție 20%, adaos 6%); b – acid sulfuric (soluție 20%, adaos 11%) (Varodi, 2010)

După această etapă, culoarea și valoarea pH-ului mediului de reacție se mențin practic constante timp de aproximativ 15–30 de minute, perioadă în care se observă creșterea progresivă a temperaturii și vâscozității adezivului, ceea ce confirmă continuarea proceselor de autopolicondensare și de formare a structurilor reticulate. La atingerea temperaturii maxime a mediului de reacție, de aproximativ 40–45 °C, are loc o nouă diminuare bruscă a pH-ului, de la 1,0 la 0,5, însoțită de schimbarea culorii din cafeniu închis în verde kaki. Acest stadiu poate corespunde atingerii unui grad maxim al reacției de autopolicondensare a alcoolului furfurilic liber, urmat de etapa de reticulare concomitentă a celor două componente rășinoase furanice prezente în sistem.

Menținerea culorii și a pH-ului adezivului într-un interval de 20–30 minute este asociată cu scăderea temperaturii și creșterea accentuată a vâscozității, ca urmare a

avansării reticulării componentelor furanice. După aproximativ 45–50 de minute, la pH = 0,5, schimbarea culorii de la verde kaki la negru indică o etapă avansată de gelificare, procesul continuând la temperatura mediului ambiant până la finalizarea reticulării după încă 60–100 de minute.

Produsul final obținut prezintă aspectul unui gel compact, elastic, de culoare neagră, lipsit complet de caracter lipicios. *Intervalul de timp măsurat de la momentul adăugării catalizatorului până la formarea produsului final gelificat, exprimat în minute, a fost definit în acest caz ca timp final de gelificare și notat convențional cu “ t_{fg} ”.*

Pentru rășina furanică analizată, timpul final de gelificare a fost de 157 de minute la utilizarea soluției de acid clorhidric 20% și de 117 minute la utilizarea soluției de acid sulfuric 20% ca agenți catalitici. Produsul gelificat, care prezintă inițial o elasticitate pronunțată, continuă procesul de maturare la temperatura mediului ambiant, iar după aproximativ 90–120 de minute atinge stadiul final de rezită. În această fază se obține un material solid, compact, opac, de culoare neagră.

Intervalul de timp necesar unei asemenea transformări suplimentare de stare, exprimat în minute, s-a denumit generic timp de solidificare și s-a simbolizat cu “ t_s ”.

Durata finală de reticulare a celor două tipuri de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic la AMA din cei 2 catalizatori studiați este, așadar, de 3-4 ore de la adaosul acestora.

- B. A doua situație caracteristică este observată la nivelul adaosului maxim periculos (AMP), corespunzător utilizării a 7% soluție de acid clorhidric și, respectiv, 12% soluție de acid sulfuric, ambele având concentrația de 20%. La aceste valori ale adaosului de catalizator, după aproximativ 60 de secunde, pH-ul rășinii furanice se reduce de la 6,0–6,5 la 1,0, iar culoarea inițială brun-roșcată se modifică rapid în cafeniu închis. Acest prim moment, definit convențional ca timp inițial de gelificare (t_{ig}), poate fi asociat cu inițierea simultană a proceselor de reticulare a rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic și de autopolicondensare a alcoolului furfurilic liber, cu formarea unei rășini furilice simple.

Culoarea și pH-ul mediului de reacție se mențin din nou constante pe o perioadă de aproximativ 13–14 minute, după cum rezultă din graficele prezentate în figura 5 pentru același tip de rășină furanică. În acest interval, temperatura și vâscozitatea adezivului încep să crească cu o viteză mult mai mare, ceea ce indică intensificarea și continuarea celor două procese chimice menționate anterior.

Atunci când temperatura mediului de reacție atinge aceeași valoare de aproximativ 40–45 °C, în cazul ambilor catalizatori analizați se produce a doua scădere a pH-ului, de la 1,0 la 0,5, concomitent cu cea de-a doua modificare a culorii, din cafeniu închis direct în negru. Acest moment poate indica, probabil, atingerea stadiului avansat sau definitivarea reacției de autopolicondensare a alcoolului furfurilic.

Culoarea și pH-ul adezivului se mențin în continuare constante pe o perioadă mai scurtă, cuprinsă între 50 și 60 de secunde, interval în care temperatura și vâscozitatea rășinii cresc accentuat. La atingerea temperaturii maxime a mediului de reacție, de aproximativ 90 °C, în cazul ambilor catalizatori analizați, se produce, la aceeași valoare a pH-ului de 0,5, o gelificare rapidă a adezivului, marcând finalizarea procesului de gelificare.

Această temperatură poate fi considerată momentul în care gradul de conversie al reacției de autopolicondensare a alcoolului furfurilic liber și al celor două rășini furanice atinge valoarea maximă. Gelul obținut în stare fierbinte prezintă aspectul unui produs expandat, elastic, de culoare neagră și complet lipsit de caracter lipicios.

În acest caz, gelificarea finală se produce practic aproape instantaneu, fără a mai fi observate, spre deosebire de prima situație analizată, modificările succesive de culoare de la cafeniu închis la verde kaki și ulterior la negru.

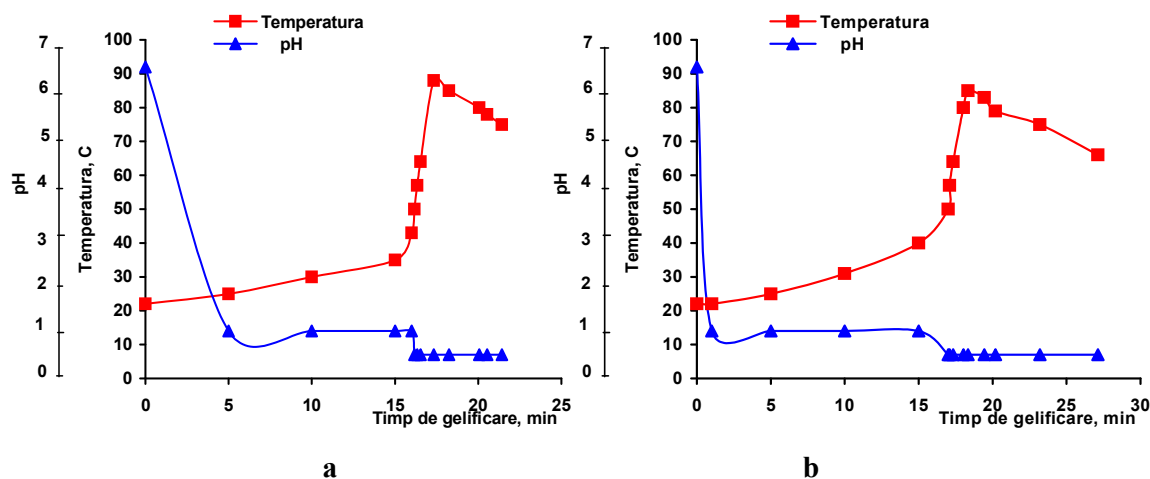


Fig. 5 Evoluția pH-ului și a temperaturii rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic de tip URELIT FR3 pe durata procesului de gelificare la temperatura mediului ambiant, pentru adaosurile maxime periculoase (AMP) ale catalizatorilor acizi analizați: a – acid clorhidric (soluție 20%, adaos 7%); b – acid sulfuric (soluție 20%, adaos 12%) (Varodi, 2010).

Elasticitatea produsului astfel obținut dispăre complet la temperatura de aproximativ 65–75 °C, după un interval suplimentar de solidificare de 1–4 minute, moment în care produsul gelificat trece în faza de rezită, respectiv în stare solidă. Materialul final este puternic expandat, opac, dur, de culoare neagră, nefiind casant.

- C. Cea de-a treia situație distinctă se evidențiază la utilizarea **adaosului maxim foarte periculos (AMFP)**, respectiv 12% soluție de acid clorhidric și 13% soluție de acid sulfuric, ambele cu concentrația de 20%. În aceste condiții, pH-ul rășinii furanice scade, de asemenea, în aproximativ 60 de secunde, de la valoarea inițială de 6,0–6,5 până la 1,0. Concomitent, culoarea inițială a rășinii se modifică instantaneu din brun-roșcat în cafeniu închis, marcând astfel timpul inițial de gelificare (t_{ig}) al rășinii furanice mixte de bază. Acest moment poate fi asociat cu inițierea procesului de autopolicondensare a alcoolului furfurilic liber, cu formarea concomitentă a aceleiași rășini furanice simple menționate anterior.

Culoarea și pH-ul mediului de reacție se mențin în continuare constante pe o perioadă cuprinsă între 7 și 8 minute, conform graficelor prezentate în figura 6 pentru aceeași rășină furanică mixtă. În acest interval, temperatura și vâscozitatea acesteia încep să crească cu o viteză mult mai mare, ceea ce evidențiază intensificarea procesului de reticulare a rășinii menționate anterior.

Atunci când temperatura mediului de reacție atinge din nou valoarea de aproximativ 40–45 °C, în cazul ambilor catalizatori analizați se produce cea de-a doua scădere bruscă a pH-ului, de la 1,0 la 0,5, concomitent cu cea de-a doua modificare a culorii, din cafeniu închis direct în negru. Acest fenomen evidențiază, probabil și în acest caz, atingerea unui stadiu avansat al reacției de autopolicondensare a alcoolului furfurilic.

După această etapă, culoarea și pH-ul rășinii rămân practic constante pe un interval de 30–60 de secunde, timp în care se observă o creștere accentuată a temperaturii și vâscozității. La atingerea temperaturii maxime a mediului de reacție, de aproximativ 90 °C, pentru ambii catalizatori studiați are loc, la aceeași valoare a pH-ului de 0,5, gelificarea finală a adezivului, corespunzătoare finalizării procesului de gelificare. Această temperatură poate marca, probabil, stadiul de maximă evoluție a proceselor de autopolicondensare a alcoolului furfurilic liber și de reticulare a componentelor rășinoase furanice.

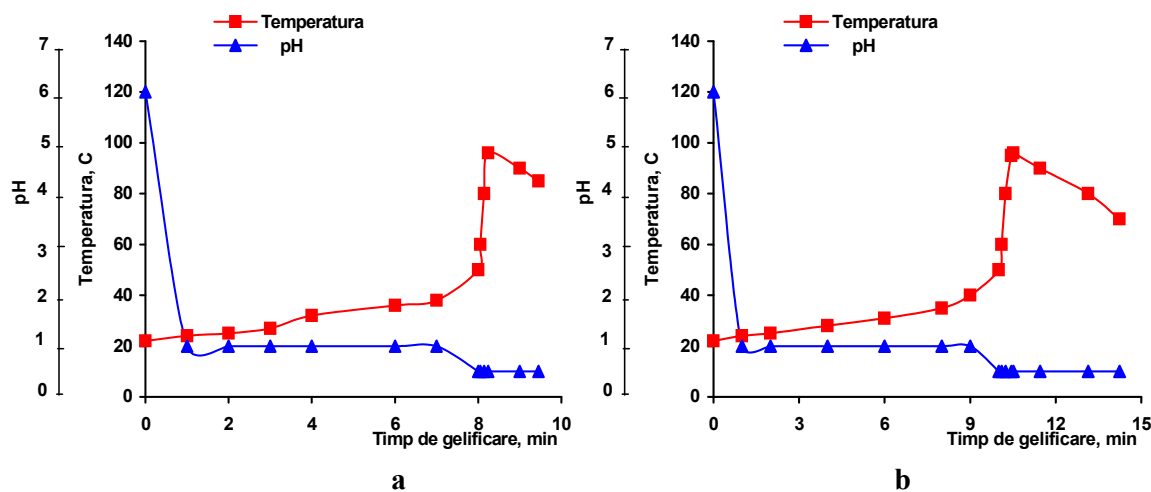


Fig.6 Evoluția pH-ului și a temperaturii rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic de tip URELIT FR3 pe durata procesului de gelificare la temperatura mediului ambiant, pentru adaosurile maxime foarte periculoase (AMFP) ale catalizatorilor acizi analizați: a – acid clorhidric (soluție 20%, adaos 12%); b – acid sulfuric (soluție 20%, adaos 13%) (Varodi, 2010).

Gelul format în stare fierbinte se caracterizează printr-o structură puternic expandată, elastică, de culoare neagră, fără proprietăți de lipiciozitate. În această situație, gelificarea finală are loc aproape instantaneu, fără apariția etapelor intermediare de modificare cromatică observate în primul caz, respectiv trecerea de la cafeniu închis la verde kaki și apoi la negru.

După un interval suplimentar de 5–9 minute, la temperatura de aproximativ 65–70 °C, produsul își pierde complet elasticitatea și atinge stadiul final de rezită, transformându-se într-un material solid, compact, opac și dur, de culoare neagră.

În vederea aprofundării mecanismului de gelificare al rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic studiate și a verificării ipotezelor referitoare la procesele chimice implicate în timpul reticulării, s-a efectuat un studiu separat privind reacția de autopolicondensare a alcoolului furfurilic chimic pur. Experimentările au fost realizate utilizând aceleași trei valori de adaos pentru doi dintre cei patru catalizatori acizi investigați. Experimentările efectuate au confirmat practic existența aceluiași 3 situații clar distincte anterior descrise, cu aceleași modificări de pH, temperatură, culoare și aspect al produselor gelificate.

O primă situație se evidențiază și în acest caz, după cum rezultă din graficele prezentate în figura 7, atunci când se utilizează aceleași **adaosuri maxime admisibile (AMA)**, respectiv 6% soluție de acid clorhidric și 11% soluție de acid sulfuric, ambele cu concentrația de 20%. În aceste condiții, pH-ul alcoolului furfurilic scade în aproximativ 50–60 de secunde de la valoarea inițială de 6,0–6,5 până la 1,0, fără modificarea culorii brune inițiale. Această reducere a pH-ului poate fi considerată un indiciu al începerii procesului de autopolicondensare a alcoolului furfurilic în mediu acid, cu formarea unei rășini furlice simple, conform observațiilor prezentate și de **Ponomarev (1960)**.

Procesul de autopolicondensare se desfășoară în continuare timp de aproximativ 12 minute în prezența soluției de acid clorhidric și de aproximativ 20 de minute în cazul soluției de acid sulfuric, menținându-se aceeași valoare a pH-ului, respectiv 1,0. Pe durata acestei etape are loc o creștere evidentă a temperaturii și vâscozității produsului, fără modificări semnificative ale culorii gelului format.

La atingerea temperaturii mediului de reacție de aproximativ 40–45 °C are loc o nouă scădere a pH-ului, de la 1,0 la 0,5, produsul rezultat prezentând aspectul unui gel de culoare maro închis, cu caracter lipicios. După un interval suplimentar de aproximativ 2 minute, conform graficului prezentat în figura 7a, temperatura mediului de reacție crește progresiv

până la aproximativ 90 °C numai în cazul utilizării soluției de acid clorhidric. În aceste condiții, produsul obținut are aspectul unui gel de culoare maro închis, cu o anumită elasticitate și fără caracter lipicios, această etapă putând fi asociată cu gelificarea finală a rășinii furilice simple.

După încă aproximativ 3 minute, în cazul aceluiași catalizator acid, elasticitatea gelului dispare complet, iar acesta se transformă, la temperatura de aproximativ 20–30 °C, într-un produs solid, compact, opac și dur, de culoare neagră.

În cazul utilizării soluției de acid sulfuric ca agent catalitic, conform graficului prezentat în figura 7b, nu se mai înregistrează creșterea temperaturii mediului de reacție de la 40–45 °C la aproximativ 90 °C, specifică utilizării acidului clorhidric. Procesul de gelificare, urmat de solidificarea finală a rășinii furilice simple, are loc la temperatura de aproximativ 20–25 °C, la aceeași valoare a pH-ului de 1,0. După un interval de aproximativ 120 de minute, produsul final prezintă caracteristici vizuale similare cu cele observate în cazul catalizării cu acid clorhidric.

La același **adaos maxim periculos (AMP)**, respectiv 7% soluție de acid clorhidric și 12% soluție de acid sulfuric, ambele cu concentrația de 20%, alcoolul furfurilic prezintă, după cum rezultă din graficele prezentate în figura 8, un comportament practic similar în prezența celor doi catalizatori acizi.

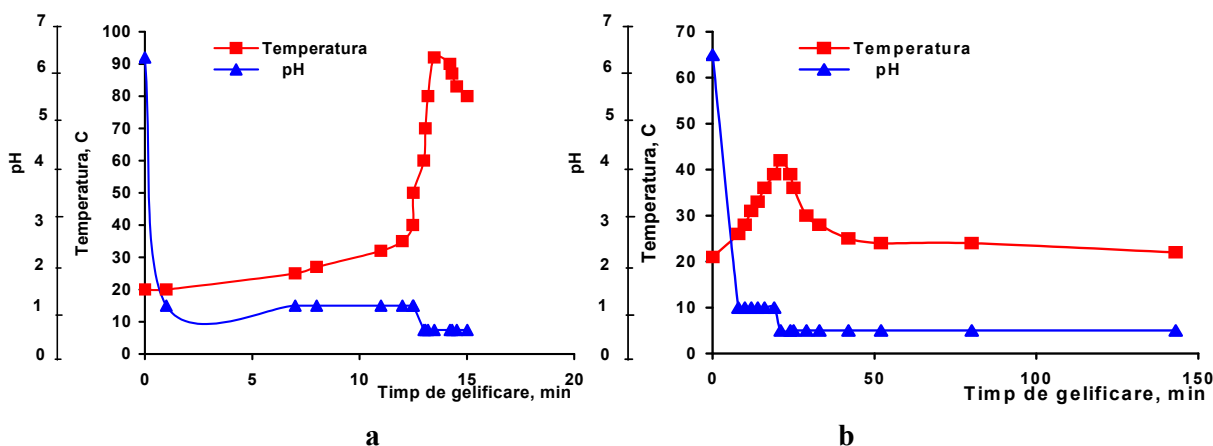


Fig. 7 Variația pH-ului și a temperaturii în timpul procesului de autopolicondensare a alcoolului furfurilic la temperatura mediului ambiant, în prezența adaosurilor maxime admisibile (AMA) ale catalizatorilor acizi studiați: a – soluție de acid clorhidric 20% (adaos 6%); b – soluție de acid sulfuric 20% (adaos 11%). (Varodi, 2010).

După 1–3 minute de la adăugarea soluțiilor catalitice, pH-ul alcoolului furfurilic scade de la valoarea inițială de 6,0–6,5 până la 1,0, fără modificări semnificative ale culorii inițiale. Acest moment poate fi considerat, în concordanță cu observațiile lui **Ponomarev** (1960), drept etapa de inițiere a procesului de autopolicondensare a alcoolului furfurilic în mediu acid și, implicit, a începutului procesului de gelificare.

Reacția de autopolicondensare continuă ulterior timp de aproximativ 4–7 minute, la aceeași valoare a pH-ului de 1,0, perioadă în care temperatura și vâscozitatea produsului cresc vizibil, în timp ce culoarea acestuia rămâne practic neschimbată.

La atingerea temperaturii de aproximativ 40–45 °C are loc cea de-a doua scădere a pH-ului, de la 1,0 la 0,5, produsul rezultat având aspectul unui gel maro închis, cu caracter lipicios. După circa 1 minut, temperatura crește progresiv până la aproximativ 90 °C în cazul ambilor catalizatori acizi, concomitent cu creșterea accentuată a vâscozității. Gelul format devine maro închis, elastic și lipsit de lipiciozitate, indicând gelificarea finală a rășinii furilice simple. După încă 2–3 minute, elasticitatea dispare complet, iar produsul trece la 60–80 °C în

faza finală de rezită, rezultând un material solid, opac, compact, dur și de culoare neagră, necasant.

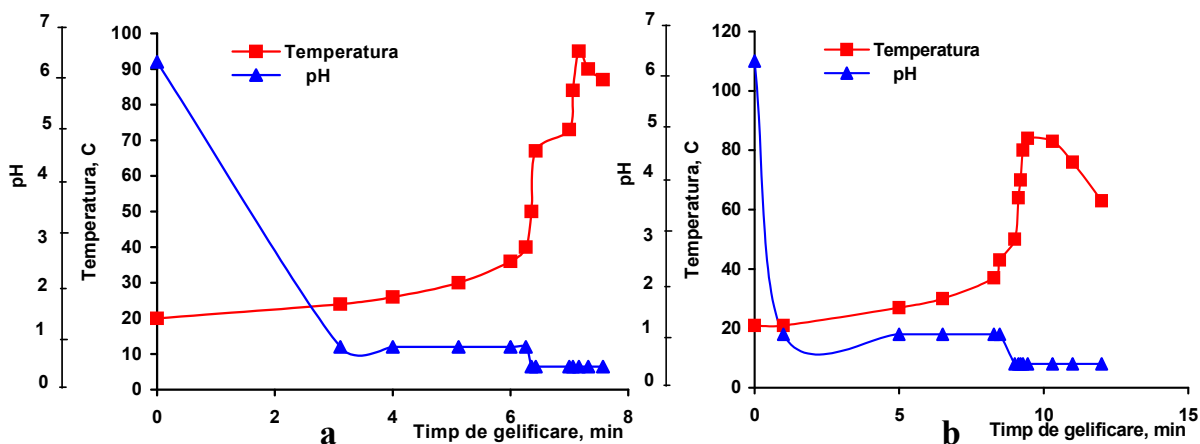


Fig.8 Variația pH-ului și a temperaturii în timpul procesului de autopolicondensare a alcoolului furfurilic la temperatura mediului ambiant, în prezența adaosurilor maxime periculoase (AMP) ale catalizatorilor acizi studiați: a – soluție de acid clorhidric 20% (adaos 7%); b – soluție de acid sulfuric 20% (adaos 12%) (Varodi, 2010).

La adaosurile **maxime foarte periculoase (AMFP)** de 8% acid clorhidric și 13% acid sulfuric (soluții 20%), alcoolul furfurilic are, conform figurii 9, un comportament similar celui evidențiat anterior.

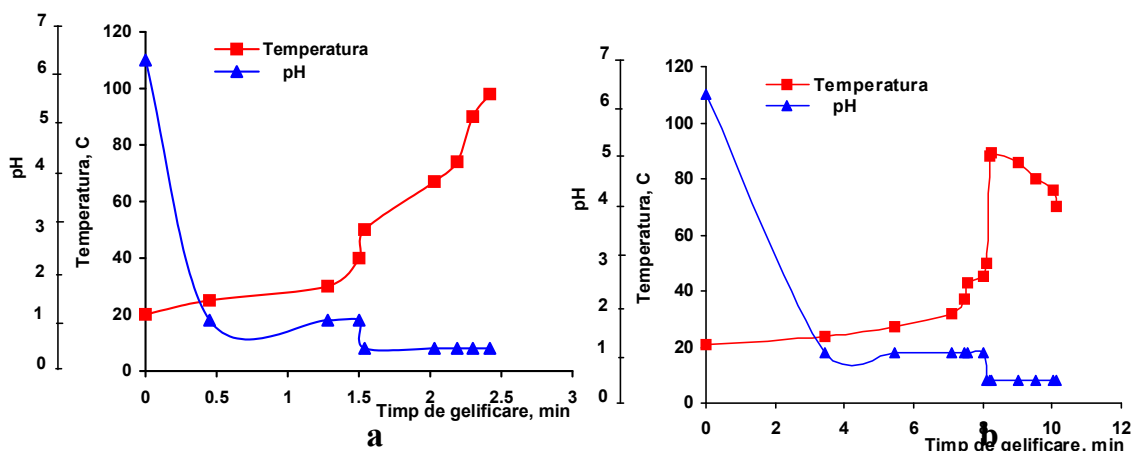


Fig.9 Variația pH-ului și a temperaturii în timpul procesului de autopolicondensare a alcoolului furfurilic la temperatura mediului ambiant, în prezența adaosurilor maxime foarte periculoase (AMFP) ale catalizatorilor acizi studiați: a – soluție de acid clorhidric 20% (adaos 8%); b – soluție de acid sulfuric 20% (adaos 13%). (Varodi, 2010).

După 0,5–1,0 minute de la adăugarea soluției de catalizator acid, pH-ul alcoolului furfurilic scade de la 6,0–6,5 la 1,0, fără modificarea vizibilă a culorii inițiale. Conform observațiilor lui **Ponomarev** (1960), acest moment poate fi considerat începutul procesului de gelificare și al reacției de autopolicondensare a alcoolului furfurilic în mediu acid.

Reacția de autopolicondensare se desfășoară în continuare timp de aproximativ 1,5–7 minute, la pH constant (1,0), cu creșterea progresivă a temperaturii și vâscozității produsului gelificat, în timp ce culoarea acestuia rămâne neschimbată.

La atingerea temperaturii de aproximativ 40–45 °C are loc cea de-a doua scădere a pH-ului, de la 1,0 la 0,5, produsul rezultat prezentând aspectul unui gel maro închis, cu

caracter lipicios. După aproximativ 1 minut, în cazul ambilor catalizatori acizi studiați, temperatura mediului de reacție crește până la circa 90 °C, concomitent cu o creștere accentuată a vâscozității. Gelul format devine elastic, de culoare maro închis și lipsit de lipiciozitate, această etapă corespunzând gelificării finale a rășinii furilice simple.

După încă aproximativ 1–2 minute, elasticitatea produsului dispare complet, iar rășina furilică simplă trece, la temperatura de aproximativ 80–90 °C, în faza finală de rezită, rezultând un produs solid, compact, opac și dur, de culoare neagră, fără caracter casant.

3.5.2. Studiul procesului de gelificare la temperatura mediului ambiant a rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 în prezența catalizatorilor pe bază de săruri minerale.

Deși rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic de tip URELIT FC2 este destinată și comercializată în prezent pentru aplicații de fixare la cald a abrazivilor pe diferite suporturi, în cadrul primei etape a cercetării s-a urmărit evaluarea posibilității utilizării acesteia ca liant în compoziții adezive pentru încheierea produselor pe bază de lemn la temperatura mediului ambiant. Această abordare are la bază conținutul de formaldehidă liberă al rășinii, comparabil cu cel al rășinii ureo-formaldehidice clasice tip URELIT R, utilizată în prezent ca liant pentru adezivii de încheiere a lemnului masiv la rece.

Pe baza acestor considerente, într-o etapă distinctă a cercetărilor experimentale s-a evaluat comportarea la gelificare a rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, la temperatura de 20 °C, utilizând adaosuri variabile de catalizatori sub formă de săruri minerale, uzual folosite pentru reticularea rășinilor ureo-formaldehidice convenționale..

Cercetările au vizat utilizarea clorurii de amoniu și a întăritorului tip IR în proporții variabile, atât în stare solidă, cât și sub formă de soluții apoase cu concentrații de 25% și 20% (Petrovici și colab., 2006b). Conform prevederilor standardului **SR 6643-96**, întăritorul tip IR în stare solidă se prezintă sub forma unei pulberi omogene de culoare alb-gălbuie, alcătuită dintr-un amestec de 90% clorură de amoniu tehnică și 10% hexametilentetramină tehnică.

Adaosul de catalizator a variat în intervalul 1–7% din masa substanței solide, calculată la 100 g de rășină furanică.

Cercetările experimentale au evidențiat faptul că rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 prezintă un comportament la gelificare la temperatura mediului ambiant diferit de cel al rășinii ureo-formaldehidice tip URELIT R. În faza inițială a procesului, gelurile obținute în prezența catalizatorilor analizați, pentru diferitele adaosuri utilizate, sunt transparente, de culoare galbenă și prezintă o ușoară lipiciozitate, care, conform prevederilor **STAS 12593/1-87**, trebuie să dispară într-un interval de maximum 30 de minute.

Figura 10 evidențiază variația timpului de gelificare la temperatura de 20 °C a rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, în funcție de adaosurile celor patru catalizatori noi luați în studiu.

Intervalul de timp scurs de la introducerea catalizatorului până la atingerea stării de gelificare a fost considerat timp de gelificare, exprimat în minute și notat cu “t_g”.

Perioada ulterioară în care lipiciozitatea produsului gelificat dispare complet, fenomen evidențiat prin transformarea vizibilă a stării acestuia, variază, de asemenea, în funcție de tipul și adaosul de catalizator utilizat. Timpul necesar dispariției complete a lipiciozității produsului gelificat, măsurat din momentul adaosului de catalizator, variază în funcție de natura și cantitatea catalizatorului utilizat. Acest interval, exprimat în minute, a fost definit ca **timp de dispariție a lipiciozității** și simbolizat cu “t_l”.

În intervalul de timp următor, gelurile lipsite de lipiciozitate își păstrează transparența și culoarea galbenă, prezentând inițial o elasticitate evidentă. Această proprietate dispare progresiv, produsul transformându-se în final într-un material solid, dur și opac, de culoare portocalie. **Intervalul de timp scurs de la introducerea catalizatorului până la atingerea**

stării finale de reticulare a produsului, exprimat în ore, a fost denumit timp de solidificare și notat simbolic cu “ t_s ”.

Analiza graficelor prezentate în figura 10 evidențiază faptul că duratele de gelificare, de dispariție a lipiciozității și de solidificare se reduc progresiv odată cu creșterea adaosurilor de catalizatori.

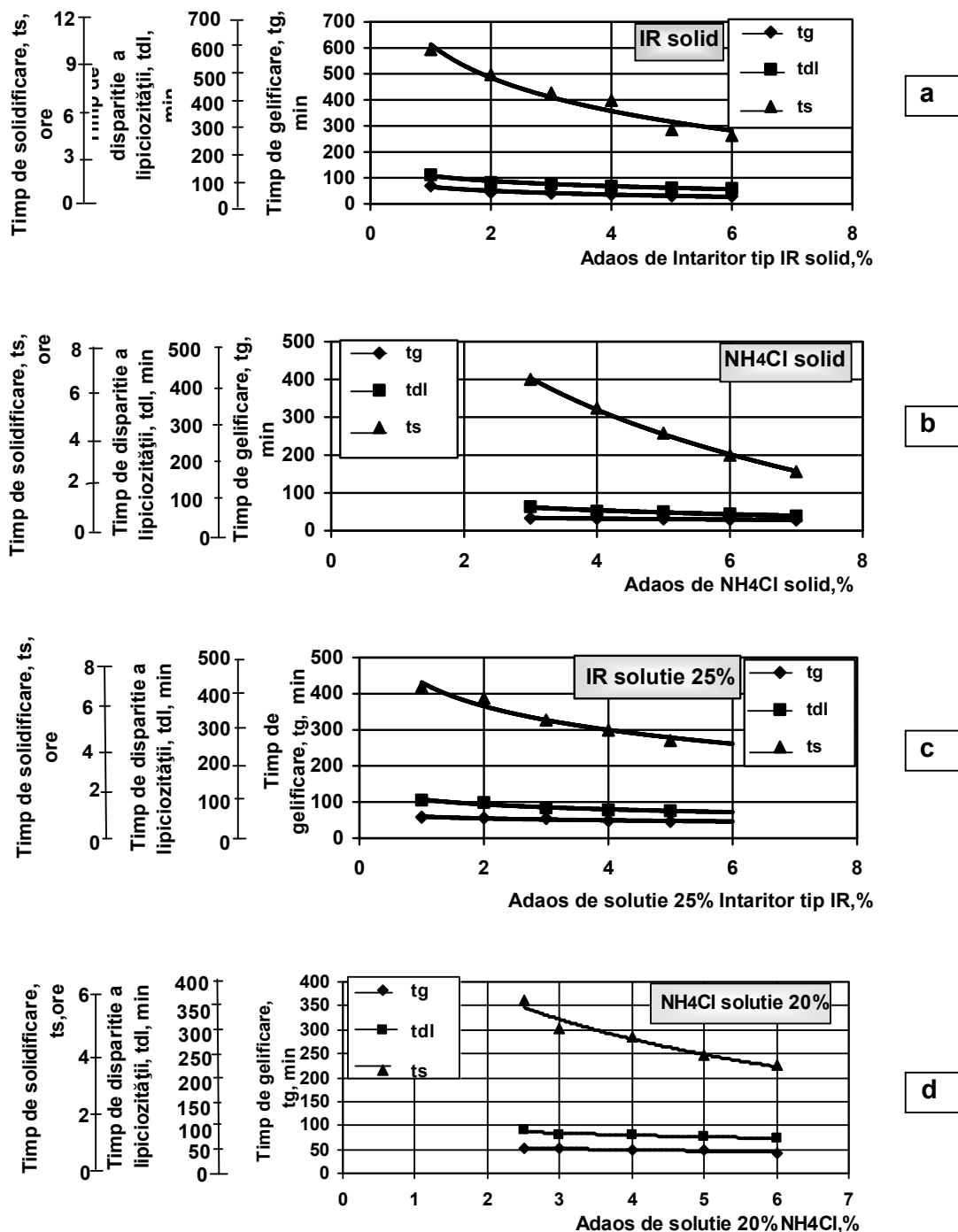


Fig.10 Influența naturii catalizatorului și a nivelului de adaos al acestuia, sub formă de săruri, asupra timpilor de gelificare, de dispariție a lipiciozității și de solidificare a rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, la temperatura de 20 °C: a – întăritor IR în stare solidă; b – clorură de amoniu în stare solidă; c – soluție apoasă de întăritor IR (25%); d – soluție apoasă de clorură de amoniu (20%) (Varodi, 2010).

Pentru același tip de catalizator, cele trei intervale de transformare a stării produsului sunt mai scurte atunci când acesta este utilizat sub formă de soluție apoasă, comparativ cu forma solidă. Eficacitatea catalitică a produselor analizate se diminuează în următoarea ordine descrescătoare: clorură de amoniu soluție 20%, întăritor tip IR soluție 25%, clorură de amoniu solidă și întăritor tip IR solid.

Aceleași grafice evidențiază faptul că, pentru rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, un timp de gelificare maxim de 45 de minute, comparabil cu cel admis pentru reticularea rășinii ureo-formaldehidice tip URELIT R cu aceeași catalizatori, poate fi obținut prin utilizarea unui adaos de 5% clorură de amoniu tehnică sau întăritor tip IR în stare solidă, precum și prin folosirea unor volume echivalente din soluțiile apoase ale acelorași produse, cu concentrații de 20% și respectiv 25%

În aceleași condiții experimentale, timpul de dispariție a lipiciozității este de aproximativ 30 de minute, iar timpul de solidificare se situează în intervalul 3–4 ore.

3.5.3. Studiul timpului de gelificare al amestecurilor URELIT R–URELIT FR3 la temperatura mediului ambiant, utilizând catalizatori acizi.

Având în vedere diferențele de compoziție chimică dintre rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R, caracterizată printr-un conținut de formaldehidă liberă de 3,5%, și rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3, cu un conținut de formaldehidă liberă de 0,80% și alcool furfurilic liber de 51,02%, s-a considerat necesară studierea comportării la reticulare, la temperatura mediului ambiant, a unor amestecuri în proporții variabile ale celor două tipuri de rășini sintetice.

Studiul a pornit de la premisa că substituirea progresivă a rășinii ureo-formaldehidice tip URELIT R cu rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic poate reduce conținutul de formaldehidă liberă al sistemului adeziv, favorizând utilizarea acestuia la încheierea lemnului la temperatura mediului ambiant.

În vederea realizării studiului experimental, s-au obținut patru compoziții prin amestecarea rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR3 cu rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R, în diferite rapoarte masice, prezentate în tabelul 23 (Varodi, 2010).

Cele două rășini sintetice au fost omogenizate prin agitare, obținându-se amestecuri hidrosolubile, omogene și perfect compatibile, de culoare galben-deschis, a cărei intensitate a crescut progresiv odată cu majorarea proporției de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3.

Tabelul 23

Caracteristicile fizico-chimice ale amestecurilor URELIT FR3–URELIT R în proporții variabile

Nr crt	Caracteristici fizico-chimice	U/M	Rapoarte masice de amestec: URELIT R (UR)/URELIT FR3(FR3)				
			60:40	50:50	40:60	30:70	20:80
1.	Conținut de substanță uscată	%	56,59	53,24	49,88	46,53	43,18
2.	Conținut de formaldehidă liberă	%	2,42	2,15	1,93	1,61	1,34
3.	Conținut de alcool furfurilic liber	%	20,40	25,50	30,61	35,71	40,81

Analiza datelor prezentate în tabelul 23 evidențiază faptul că odată cu creșterea proporției de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3 în amestecurile studiate, conținutul de substanță uscată și cel de formaldehidă liberă se reduc progresiv, în timp ce conținutul de alcool furfurilic liber crește corespunzător. Comparativ cu valorile maxime admise pentru cele două rășini sintetice inițiale, la un raport de amestec URELIT R:URELIT FR3 de 20:80 se poate obține o reducere a conținutului de formaldehidă liberă de aproximativ 61,70% față de rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R, concomitent cu o diminuare de aproximativ 20% a conținutului de alcool furfurilic liber față de rășina furanică mixtă tip URELIT FR3.

Procesul de gelificare al tuturor amestecurilor analizate a fost efectuat conform condițiilor stabilite prin SR 6643-96, la temperatura mediului ambiant, prin utilizarea unor adaosuri de catalizatori acizi cuprinse în intervalul 1–12%, corespunzătoare celor patru tipuri de catalizatori prezentați anterior în capitolul 3.4.1.

Rezultatele experimentale au evidențiat faptul că cele cinci amestecuri analizate prezintă un comportament distinct în timpul etapelor de gelificare și solidificare, diferit de cel caracteristic rășinilor componente inițiale.

Din punct de vedere termic, viteza procesului de reticulare este influențată de natura și adaosul catalizatorilor acizi utilizați, fiind evidențiate valori caracteristice ale adaosurilor **AMA**, **AMP** și **AMFP**.

În tabelul 24 sunt prezentate spre exemplificare valorile **AMA**, **AMP** și **AMFP** ale celor 4 tipuri de catalizatori acizi studiați la gelificarea în condițiile mediului ambiant a celor 5 amestecuri realizate din cele 2 tipuri de rășini sintetice (Varodi, 2010).

Tabelul 24

Valorile **AMA**, **AMP** și **AMFP** ale catalizatorilor acizi utilizați la gelificarea amestecurilor URELIT R–URELIT FR3 la temperatura mediului ambiant

Nr crt	Raport masic de amestec: rășină ureo-formaldehidică tip URELIT R (UR): rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3 (FR3)	Tipul și adaosul de catalizator, % (vol)											
		HCl soluție 20%			H ₂ SO ₄ soluție 20%			STM 20			SBM 20		
		AMA	AMP	AMFP	AMA	AMP	AMFP	AMA	AMP	AMFP	AMA	AMP	AMFP
1	60:40	-	-	1.0	2.0	3.0	4.0	1.0	2.0	4.0	1.0	2.0	3.0
2	50:50	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0
3	40:60	1.0	2.0	6.0	2.0	3.0	6.0	1.0	2.0	6.0	1.0	2.0	6.0
4	30:70	2.0	3.0	6.0	4.0	5.0	7.0	3.0	4.0	7.0	2.0	3.0	6.0
5	20:80	2.0	3.0	4.0	4.0	5.0	6.0	3.6	4.0	6.0	2.6	3.0	6.0

Datele din tabelul 24 arată că valorile **AMA**, **AMP** și **AMFP** ale amestecurilor URELIT R–URELIT FR3, determinate cu cei patru catalizatori acizi, sunt considerabil mai mici decât cele corespunzătoare rășinii furanice URELIT FR3 și, mai ales, rășinii ureo-formaldehidice URELIT R.

Analiza graficelor din figura 11 arată că amestecurile pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip URELIT R și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3, cu un conținut de rășină furanică sub 50%, prezintă gelificare la temperatura mediului ambiant pentru adaosuri minime admisibile de numai 1–2% soluție de catalizator acid, comportarea fiind independentă de natura catalizatorului utilizat.

Pentru amestecurile care conțin mai mult de 50% din aceeași rășină furanică mixtă, **AMA** de catalizator crește progresiv și diferă în funcție de natura acestuia. Din acest punct de vedere, ei pot fi clasificați în următoarea ordine descrescătoare a acțiunii lor catalitice: acid clorhidric, SBM 20, STM 20 și acid sulfuric. Utilizând însă amestecul masic egal de 50% din ambele tipuri de rășini sintetice, se poate observa că **AMA** are o valoare constantă de 1% pentru toate tipurile de catalizatori acizi studiate.

În același context, așa cum rezultă din graficul prezentat în figura 12, amestecurile celor două tipuri de rășini sintetice care conțin proporții de adaos sub 50% de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic, tip URELIT FR 3, se gelifică la un **AMP** cuprins între 2–3% catalizator, indiferent de natura acestuia.

Pentru compozițiile adezive care conțin mai mult de 50% din același tip de rășină furanică mixtă **AMP** de catalizator acid se majorează progresiv și diferă în funcție de natura acestuia. Din acest punct de vedere ei pot fi clasați exact în aceeași ordine descrescătoare a activității lor catalitice ca și în cazul **AMA** de catalizatori acizi. Utilizând și în acest caz amestecul masic egal de 50% din ambele tipuri de rășini sintetice se poate observa că **AMP** are

aceeași valoare de 2% pentru toate tipurile de catalizatori acizi studiați. Demn de remarcat este în acest caz faptul că indiferent de proporția de amestec **AMP** de acid clorhidric are aceleași valori ca și **AMP** de SBM 20.

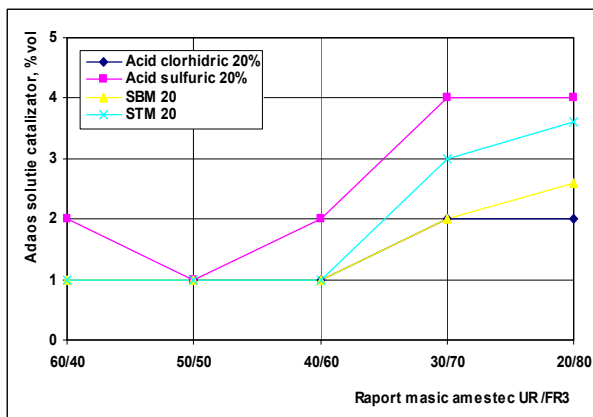


Fig.11 Variația AMA de catalizator acid în funcție de natura acestuia și compoziția amestecurilor de rășini studiate la gelificare în condițiile mediului ambiant (Varodi, 2010)

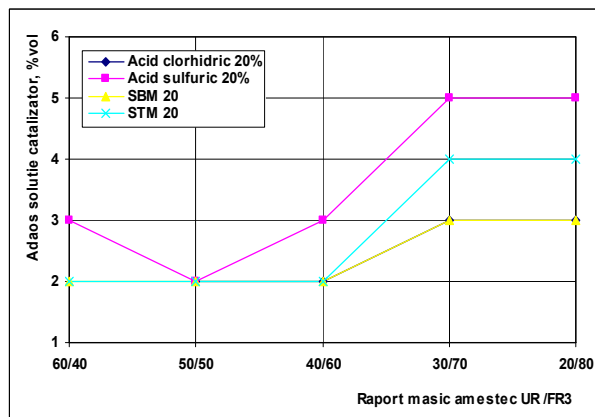


Fig.12 Variația AMP de catalizator acid în funcție de natura acestuia și compoziția amestecurilor de rășini studiate la gelificare în condițiile mediului ambiant (Varodi, 2010)

Pentru compozițiile adezive care conțin peste 50% rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3, **AMP** de catalizator acid crește progresiv și este dependent de natura catalizatorului utilizat. Din acest punct de vedere, catalizatorii pot fi ordonați descrescător în funcție de activitatea lor catalitică, în aceeași succesiune evidențiată și pentru valorile **AMA**. În cazul amestecului masic egal, de 50% din fiecare tip de rășină sintetică, valoarea **AMP** este identică, respectiv 2%, pentru toți catalizatorii acizi studiați. De asemenea, se remarcă faptul că, indiferent de proporția de amestec analizată, **AMP** corespunzător acidului clorhidric prezintă aceleași valori ca și cel determinat pentru catalizatorul SBM 20

Graficele prezentate în figura 13 evidențiază faptul că **AMFP** pentru fiecare tip de catalizator sunt superioare celor corespunzătoare **AMA** și adaosului **AMP**, pentru toate amestecurile de rășini sintetice analizate.

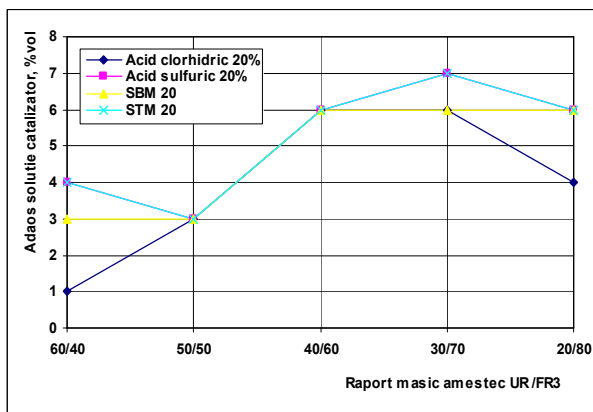


Fig.13 Variația AMFP de catalizator acid în funcție de natura acestuia și de compoziția amestecurilor de rășini sintetice studiate la gelificare în condițiile mediului ambiant (Varodi, 2010).

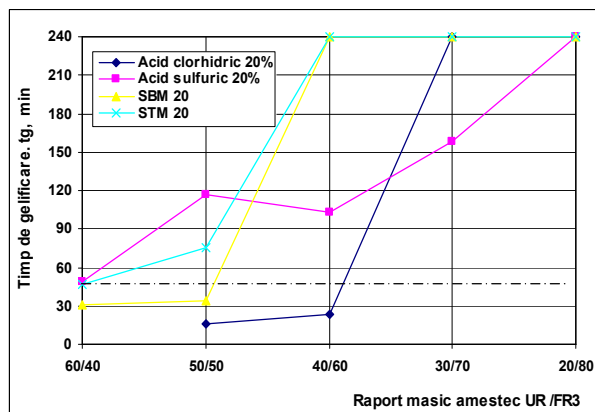


Fig.14 Variația timpului de gelificare în funcție de rapoartele celor două rășini sintetice din amestecurile studiate la AMA din fiecare tip de catalizator acid (Varodi, 2010).

Pentru amestecurile care conțin până la 70% rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3, valorile adaosului maxim admisibil (**AMA**) de catalizator acid cresc progresiv,

diferențiat în funcție de natura acestuia. Similar situațiilor corespunzătoare valorilor AMP și AMFP, catalizatorii acizi analizați pot fi clasificați în aceeași ordine descrescătoare a activității lor catalitice. Se remarcă faptul că, pentru amestecul cu raport masic egal între cele două tipuri de rășini sintetice, valoarea AMA este constantă, respectiv 3%, pentru toate tipurile de catalizatori acizi studiați

Analiza graficului din figura 14 evidențiază faptul că, pentru adaosul maxim admisibil (AMA) de catalizator, creșterea proporției de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3 determină o prelungire progresivă a timpului de gelificare la temperatura mediului ambiant. Astfel, valorile acestuia cresc de la 15–50 minute până la aproximativ 240 minute, variația fiind influențată de natura catalizatorului acid utilizat.

Rezultatele prezentate în figura 14 arată că menținerea unui timp de gelificare de circa 45 minute, specific limitei maxime admise pentru rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R, este posibilă la adaosuri maxime admisibile (AMA) de acid clorhidric și SBM doar în cazul amestecurilor cu o proporție predominantă de rășină ureo-formaldehidică (50–60%) și un adaos de 40–50% rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3.

Întrucât amestecurile de rășini sintetice care conțin proporții mai mari de 50% rășină furanică prezintă un conținut apreciabil de alcool furfurilic liber, utilizarea acestora ca adezivi pentru încheierea lemnului la temperatura mediului ambiant este limitată din considerente de siguranță și calitate a mediului de lucru.

3.5.4. Studiul timpului de gelificare la temperatura mediului ambiant al amestecurilor URELIT R–URELIT FR9 catalizate cu acid.

Ținând seama de diferențele de compoziție chimică dintre rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R și rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR9, privind conținutul de formaldehidă, fenol și alcool furfurilic liber, s-a analizat comportarea la reticulare la temperatura mediului ambiant a unor amestecuri realizate în diferite proporții masice din cele două tipuri de rășini sintetice.

Având în vedere faptul că rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R prezintă, așa cum s-a menționat anterior, un conținut ridicat de formaldehidă liberă (3,5%), iar rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR9 conține cantități mai reduse de formaldehidă liberă (0,70%) și fenol liber (0,34%), dar un conținut ridicat de alcool furfurilic liber (65,87%), s-a considerat necesară studierea comportării la reticulare.

Studiul a avut la bază premisa că înlocuirea progresivă a rășinii ureo-formaldehidice tip URELIT R cu rășină furanică tip URELIT FR9 poate reduce conținutul de formaldehidă liberă al amestecurilor adezive, favorizând utilizarea acestora la încheierea lemnului la temperatura mediului ambiant.

În acest scop, au fost preparate patru amestecuri pe bază de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR9 și rășină ureo-formaldehidică tip URELIT R, în aceleași proporții masice prezentate în tabelul 25 (Varodi, 2010). Prin omogenizarea celor două rășini sintetice sub agitare s-au obținut amestecuri hidrosolubile, omogene și perfect compatibile, de culoare brun-roșcată, a cărei intensitate a crescut progresiv odată cu majorarea proporției de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR9.

Analiza datelor din tabelul 25 evidențiază faptul că, prin creșterea proporției de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR9, conținutul de substanță uscată și formaldehidă liberă al amestecurilor scade progresiv, în timp ce conținutul de fenol și alcool furfurilic liber crește corespunzător. La raportul masic 20:80 se obține o reducere a formaldehidei libere cu aproximativ 71,70% față de rășina URELIT R, precum și diminuarea conținutului de fenol și alcool furfurilic liber față de rășina URELIT FR9.

Amestecurile au fost supuse gelificării la temperatura mediului ambiant, conform condițiilor SR 6643-96, utilizând adaosuri de 1–12% în volum din cei patru catalizatori acizi analizați.

Tabelul 25

Caracteristicile fizico-chimice ale amestecurilor URELIT FR9–URELIT R în diferite proporții masice

Nr crt	Caracteristici fizico-chimice	U/M	Rapoarte masice de amestec: URELIT R (UR)%/URELIT FR9 (FR9)%			
			60:40	50:50	40:60	20:80
1	Conținut de substanță uscată	%	56,40	53,00	49,60	42,80
2	Conținut de formaldehidă liberă	%	2,25	1,94	1,63	1,01
3	Conținut de fenol liber	%	0,08	0,10	0,12	0,16
4	Conținut de alcool furfurilic liber	%	26,34	32,93	39,52	52,69

Determinările efectuate au scos în evidență faptul că și în acest caz toate cele 4 amestecuri au un mod aparte de comportare în timpul procesului de gelificare și, respectiv, de solidificare. Rezultatele experimentale au evidențiat un comportament specific al celor patru amestecuri în procesele de gelificare și solidificare, precum și variația procesului de reticulare în funcție de natura și adaosul catalizatorilor acizi, prin modificarea valorilor AMA, AMP și AMFP, prezentate în tabelul 26 (Varodi, 2010).

Datele din tabelul 26 arată că valorile AMA, AMP și AMFP ale catalizatorilor acizi analizați sunt semnificativ mai mici decât cele corespunzătoare rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR9.

Tabelul 26

Valorile AMA, AMP și AMFP ale catalizatorilor acizi utilizați la gelificarea amestecurilor URELIT R–URELIT FR9 la temperatura mediului ambiant

Nr crt	Raport masic de amestec: rășină ureo-formaldehidică tip URELIT R (UR)/rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR9 (FR9)	Tipul și adaosul de catalizator, % (vol)											
		HCl soluție 20%			H ₂ SO ₄ soluție 20%			STM 20			SBM 20		
		AMA	AMP	AMFP	AMA	AMP	AMFP	AMA	AMP	AMFP	AMA	AMP	AMFP
1	60:40	2.0	3.0	4.0	3.0	4.0	5.0	2.0	3.0	4.0	3.0	4.0	5.0
2	50:50	2.0	3.0	5.0	3.0	4.0	6.0	2.0	3.0	5.0	2.0	3.0	6.0
3	40:60	2.0	3.0	5.0	2.0	3.0	6.0	3.0	4.0	5.0	2.0	3.0	6.0
4	20:80	2.0	3.0	6.0	3.0	4.0	7.0	5.0	6.0	7.0	4.0	5.0	6.0

Analiza graficelor din figura 15 evidențiază faptul că, pentru amestecurile cu un conținut de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR9 mai mic de 50%, procesul de gelificare la temperatura mediului ambiant are loc la valori ale adaosului maxim admisibil (AMA) cuprinse între 2 și 3% în volum de soluție de catalizator acid, comportarea fiind independentă de natura catalizatorului utilizat.

Pentru amestecurile care conțin peste 50% rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR9, valorile AMA ale catalizatorilor acizi cresc diferențiat în funcție de natura acestora. În raport cu activitatea catalitică, aceștia se ordonează descrescător astfel: acid clorhidric 20%, acid sulfuric 20%, SBM 20 și STM 20. Se remarcă faptul că, în cazul utilizării soluției de acid clorhidric 20%, valoarea AMA se menține constantă la 2% pentru toate amestecurile analizate.

Graficele din figura 16 evidențiază faptul că amestecurile cu un conținut de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR9 sub 50% se gelifică la valori similare ale adaosului maxim periculos (AMP), cuprinse între 3 și 4% catalizator, independent de natura catalizatorului acid utilizat.

Pentru compozițiile adezive care conțin mai mult de 50% din același tip de rășină furanică mixtă AMP de catalizator acid, se majorează progresiv și diferă în funcție de natura acestuia.

Din acest punct de vedere, catalizatorii acizi pot fi clasificați în aceeași ordine descrescătoare a activității catalitice ca și în cazul valorilor AMA. Se remarcă, de asemenea,

faptul că adaosul de 3% soluție de acid clorhidric cu concentrația de 20% prezintă același efect catalitic, indiferent de proporția de amestec dintre cele două tipuri de rășini sintetice analizate

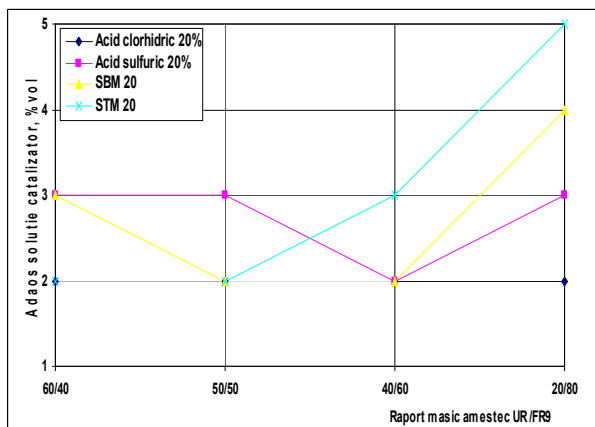


Fig.15 Variația AMA de catalizator acid în funcție de natura acestuia și compoziția amestecurilor de rășini sintetice studiate la gelificare în condițiile mediului ambiant (Varodi, 2010)

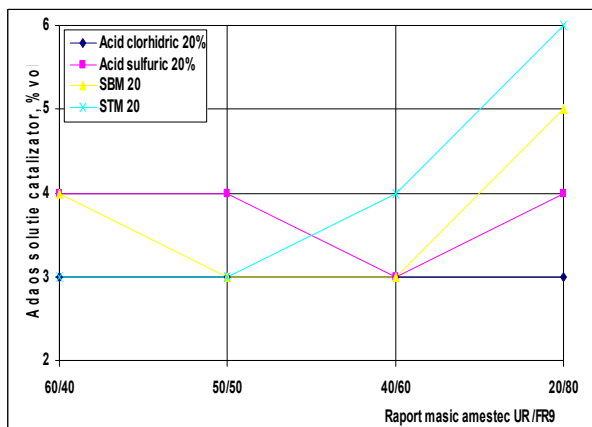


Fig.16 Variația AMP de catalizator acid în funcție de natura acestuia și compoziția amestecurilor de rășini sintetice studiate la gelificare în condițiile mediului ambiant (Varodi, 2010)

Analiza graficelor din figura 17 arată că, pentru toate cele patru amestecuri studiate, valorile **AMFP** ale catalizatorilor acizi depășesc valorile corespunzătoare **AMA** și **AMP**.

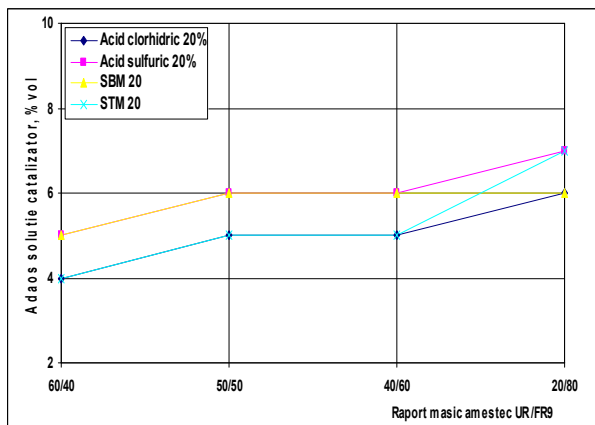


Fig.17 Variația AMFP de catalizator în funcție de natura acestuia și de compoziția amestecurilor de rășini sintetice studiate la gelificare în condițiile mediului ambiant (Varodi, 2010).

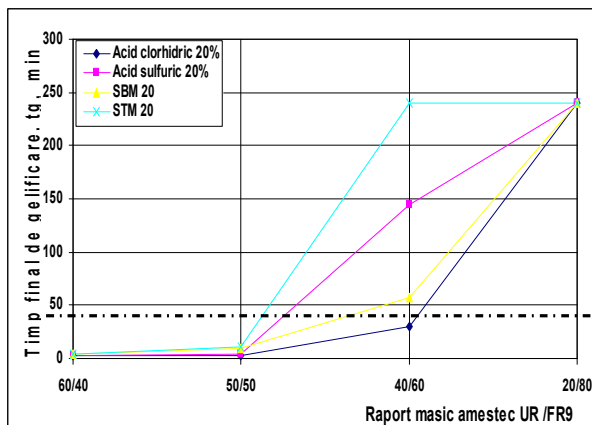


Fig.18 Variația timpului de gelificare în funcție de rapoartele celor două rășini sintetice din amestecurile studiate la AMA din fiecare tip de catalizator acid (Varodi, 2010).

În cazul amestecurilor care conțin până la 50% rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR9, valorile **AMFP** ale catalizatorilor acizi sunt cuprinse între 4 și 6%, variind în funcție de natura acestora. Similar situațiilor corespunzătoare valorilor **AMA** și **AMP**, catalizatorii pot fi ordonați descrescător în funcție de activitatea lor catalitică. Pentru compozițiile adezive care conțin peste 50% rășină furanică mixtă tip URELIT FR9, valorile **AMFP** cresc doar ușor, situându-se în intervalul 5–7%

Analiza graficelor din figura 18 evidențiază faptul că, la valorile **AMA**, timpul de gelificare al amestecurilor cu un conținut sub 50% de rășină furanică mixtă tip URELIT FR9 este practic independent de natura catalizatorului. Pentru proporții de peste 50% rășină furanică, timpul de gelificare crește progresiv, ajungând până la aproximativ 250 de minute, în funcție de catalizatorul utilizat.

Același grafic evidențiază faptul că un timp de gelificare de aproximativ 45 de minute, corespunzător valorii maxime admise pentru rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R, poate

fi obținut la valorile **AMA** ale tuturor catalizatorilor acizi doar pentru amestecurile care conțin până la 40% rășină ureo-formaldehidică tip URELIT R și aproximativ 60% rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR9. La proporții mai mari de rășină furanică, conținutul ridicat de fenol și, în special, de alcool furfurilic liber limitează utilizarea practică a acestor amestecuri pentru încheierea lemnului la temperatura mediului ambiant.

3.5.5. Studiul timpului de gelificare la temperatura mediului ambiant al amestecurilor URELIT R–URELIT FC2 în prezența catalizatorilor pe bază de săruri minerale.

În ultima etapă a studiului experimental, s-a determinat timpul de gelificare la temperatura mediului ambiant al amestecurilor cu proporții variabile de rășină ureo-formaldehidică tip URELIT R și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 (Varodi, 2007c, Varodi, 2010).

Necesitatea acestui studiu a fost justificată de evaluarea influenței catalizatorilor pe bază de săruri minerale, utilizați în mod curent la reticularea rășinilor ureo-formaldehidice, asupra proceselor de gelificare, dispariție a lipiciozității și solidificare ale amestecurilor cu rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2.

În acest scop, s-au preparat trei amestecuri URELIT FC2–URELIT R, în rapoarte masice de 20:80, 40:60 și 50:50, ale căror caracteristici fizico-chimice calculate teoretic sunt prezentate în tabelul 27 (Varodi, 2010). Cele două rășini sintetice au fost omogenizate prin agitare, obținându-se amestecuri omogene, perfect compatibile și hidrosolubile.

Tabelul 27

Caracteristicile fizico-chimice ale amestecurilor URELIT FC2–URELIT R în diferite proporții masice

Nr crt	Caracteristici fizico-chimice	U/M	Rapoarte masice de amestec: URELIT R (UR)/URELIT FC2(FC2)		
			80:20	60:40	50:50
1.	Conținut de substanță uscată	%	69,60	69,20	67,00
2.	Conținut de formaldehidă liberă	%	3,50	3,50	3,50
3.	Conținut de alcool furfurilic liber	%	3,67	7,34	9,18

Analiza datelor prezentate în tabelul 27 evidențiază faptul că majorarea proporției de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 nu influențează semnificativ conținutul de substanță uscată și de formaldehidă liberă al amestecurilor. În schimb, conținutul de alcool furfurilic liber crește progresiv, de la 3,67% la 9,18%, atingând la raportul masic 50:50 o valoare cu aproximativ 50% mai redusă decât cea a rășinii URELIT FC2 utilizate ca atare.

Gelificarea acestor amestecuri de rășini sintetice s-a realizat la temperatura mediului ambiant, utilizând ca catalizatori întăritorul tip IR și clorura de amoniu tehnică, sub formă solidă, precum și sub formă de soluții apoase cu concentrații de 25% și, respectiv, 20%. Adaosurile de catalizatori au fost cuprinse între 1 și 5% din greutate, raportate la masa amestecurilor de rășini analizate.

Figura 19 prezintă grafic influența adaosurilor celor patru catalizatori menționați asupra timpilor de gelificare, dispariție a lipiciozității și solidificare, determinați la temperatura de 20°C pentru amestecurile de rășini sintetice analizate.

Rezultatele experimentale au arătat că amestecurile analizate au un comportament diferit la gelificare față de rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R, evidențiindu-se și în acest caz cele trei transformări de stare specifice reticulării rășinii furanice tip URELIT FC2.

Din analiza reprezentărilor grafice rezultă că, pentru fiecare dintre cele trei proporții de amestec de rășini sintetice investigate, timpul de gelificare, dispariție a lipiciozității și solidificare se diminuează progresiv odată cu creșterea adaosului de catalizator utilizat, în limitele unor intervale de concentrații specifice fiecărui tip de catalizator. Această evoluție evidențiază influența directă a cantității de catalizator asupra vitezei procesului de reticulare, prin accelerarea reacțiilor de condensare și formare a structurii tridimensionale a rășinii. Totodată, reducerea acestor timpi este dependentă atât de natura catalizatorului, cât și de

proportia componentelor rășinoase din amestec, ceea ce confirmă comportarea distinctă a sistemelor adezive analizate față de rășina ureo-formaldehidică utilizată ca referință

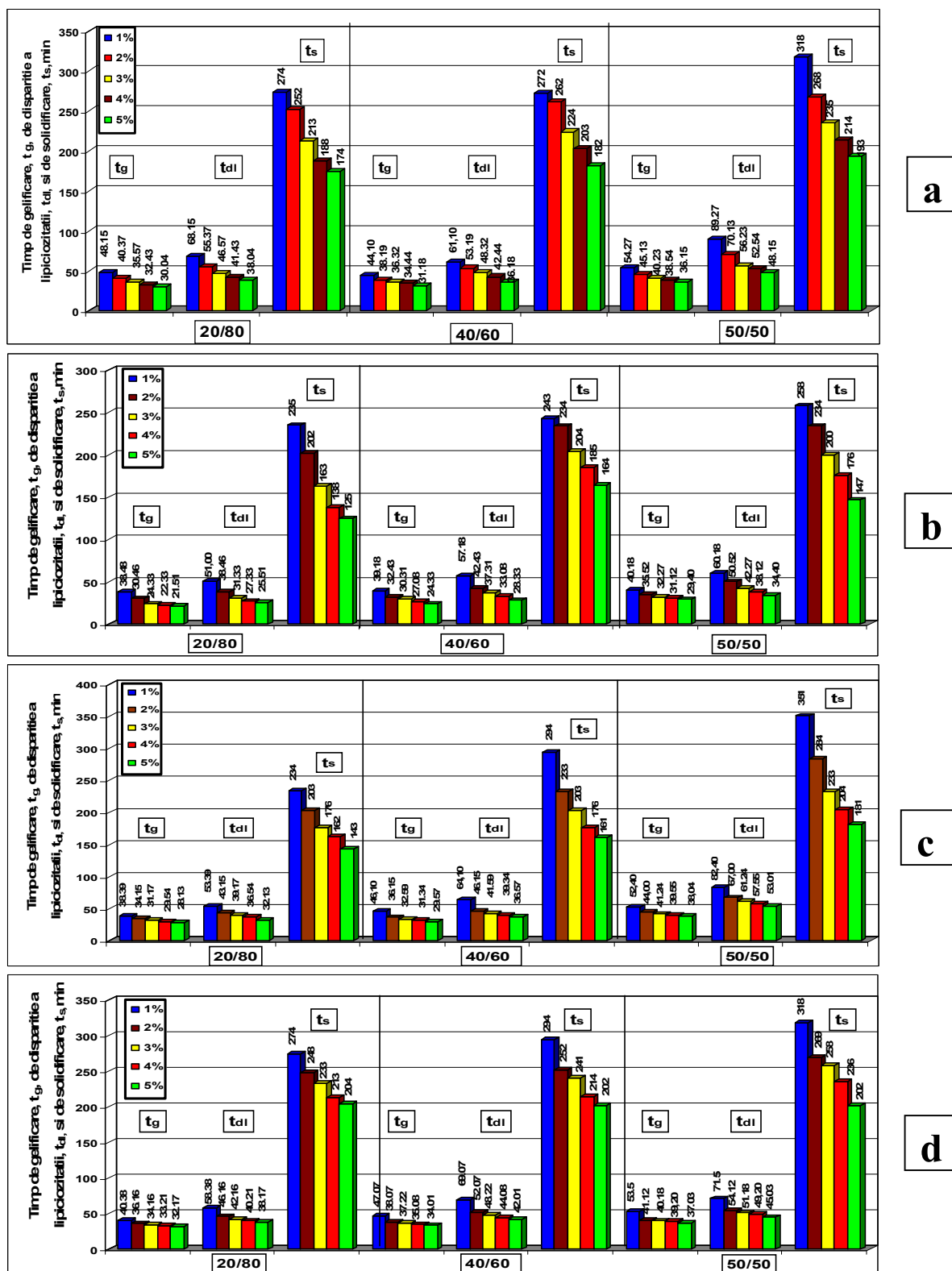


Fig.19 Influența tipului și concentrației catalizatorilor pe bază de săruri minerale asupra proceselor de gelificare, dispariție a lipiciozității și solidificare la 20°C ale amestecurilor URELIT R-URELIT FC2: a – IR solid; b – NH₄Cl solid; c – IR soluție 25%; d – NH₄Cl soluție 20% (Varodi, 2010).

Cercetările experimentale au evidențiat faptul că, pentru același tip de catalizator, duratele celor trei transformări de stare sunt mai reduse atunci când acesta este utilizat sub formă solidă comparativ cu forma de soluție apoasă, ceea ce indică o activitate catalitică mai ridicată a produselor în această stare de agregare. În funcție de eficiența catalitică manifestată asupra procesului de reticulare, catalizatorii analizați se ordonează descrescător astfel: clorură de amoniu solidă, întăritor IR solid, soluție IR 25% și soluție de clorură de amoniu 20%. Totodată, creșterea progresivă a proporției de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 în compoziția amestecurilor conduce la majorarea duratelor corespunzătoare celor trei transformări de stare, acestea desfășurându-se în intervale de timp specifice fiecărei compoziții și fiecărui catalizator utilizat

Aceleași date mai evidențiază că pentru amestecul masic 50:50 al celor două rășini, adaosul de 5% clorură de amoniu sau întăritor IR solid determină formarea unor geluri fără lipiciozitate în aproximativ 50 de minute, cu solidificare finală după 150–200 de minute. În cazul soluțiilor de IR 25% și clorură de amoniu 20%, timpii de dispariție a lipiciozității și solidificare sunt mai mari, respectiv peste 45 minute și 90–180 minute..

3.6. Determinarea rezistenței încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală

Pe baza rezultatelor privind gelificarea rășinilor studiate, s-a urmărit evaluarea performanțelor de încleiere ale unor sisteme adezive convenționale și neconvenționale. Astfel, rezistența la forfecare prin tracțiune longitudinală a fost determinată pentru rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R utilizată în amestec cu rășini furanice mixte cu alcool furfurilic (URELIT FR3 și URELIT FC2), precum și pentru rășina furanică tip URELIT FC2 utilizată individual..

Determinarea rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală s-a efectuat conform SR 6643-96, pentru rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R considerată probă de referință, utilizând un adaos de 4% în volum soluție de întăritor IR 25%.

Reticularea amestecului masic 50:50 de rășină URELIT R și rășină furanică tip URELIT FR3 s-a realizat utilizând un adaos de 1% în volum din soluțiile de STM-20, SBM-20, acid clorhidric și acid sulfuric, toate cu concentrația de 20%.

Reticularea compozițiilor pe bază de 50% și 100% rășină furanică tip URELIT FC2 s-a realizat cu un adaos de 5% clorură de amoniu sau întăritor IR, utilizați atât în stare solidă, cât și sub formă de soluții apoase (25% și 20%).

Conform standardului menționat, plăcuțele din lemn de fag ($180 \times 150 \times 5$ mm) destinate realizării epruvetelor au fost încleiate la temperatura mediului ambiant, cu o durată de presare de 4 ore și presiuni specifice de 0,4 și 1,2 N/mm², în condițiile prevăzute de standardul românesc în vigoare la momentul desfășurării studiului, având forma și dimensiunile prezentate în figura 20.

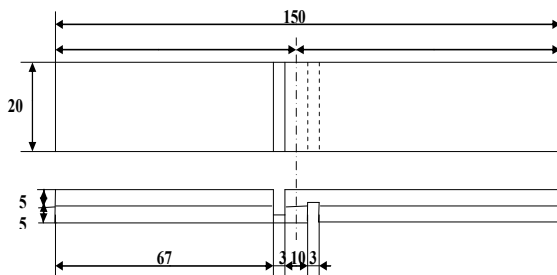


Fig.20 Forma și dimensiunile epruvetelor pentru determinarea rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală a rășinilor sintetice analizate (Varodi, 2010).

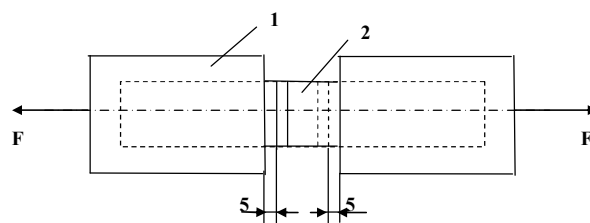


Fig. 21 Schema de prindere și solicitare la tracțiune longitudinală a epruvetelor: 1 – bacurile mașinii de încercări; 2 – epruveta (Varodi, 2010)

După presare, plăcuțele din lemn de fag au fost condiționate timp de 24 h la (20–25)°C și o umiditate relativă de (50–65)%. Din acestea s-au realizat epruvete cu fibrele orientate longitudinal, conform celor prezentate în figura 20, care au fost supuse încercării la tracțiune longitudinală, prin fixare în bacurile mașinii de încercări, conform figurii 21.

Pentru fiecare tip de rășină studiată au fost testate câte 8 epruvete, confecționate din două perechi de plăci încleiate, pregătite în condiții experimentale identice.

Rezistența la forfecare prin tracțiune longitudinală a îmbinării încleiate, determinată experimental și notată τ_{fe} , exprimată în N/mm², a fost calculată cu ajutorul relației (3):

$$\tau_{fe} = \frac{F_e}{A} \quad [\text{N/mm}^2] \quad (3)$$

în care:

τ_{fe} - rezistența încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală, în N/mm²;

F – sarcina medie de rupere determinată experimental, în N;

A – aria suprafeței de înclieiere, mm².

Valoarea rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală a fost exprimată ca media aritmetică a celor 8 determinări experimentale. Încercările cu ruperi în lemn sub valoarea prevăzută în standard s-au eliminat din calcul.

În situația în care mai mult de 50% din numărul total al epruvetelor încercate au prezentat ruperi în masa lemnului la valori ale rezistenței inferioare limitei prevăzute de standard, rezultatele au fost considerate neconcludente pentru aprecierea corectă a performanței îmbinării înclieiate. În aceste condiții, determinarea a fost repetată utilizând o nouă serie de 8 epruvete, confecționate și condiționate în aceleași condiții experimentale. Valoarea rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală a fost stabilită ulterior ca media aritmetică a valorilor înregistrate pentru epruvetele care nu au prezentat ruperi în lemn, acestea fiind considerate reprezentative pentru caracterizarea rezistenței propriu-zise a îmbinării înclieiate

Determinarea rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală după imersia în apă timp de 24 de ore s-a efectuat utilizând o nouă serie de 8 epruvete, pregătite în aceleași condiții experimentale ca cele destinate încercării în stare uscată. Epruvetele au fost imersate în apă la temperatura de (20±2)°C pe durata a 24 de ore, fiind așezate într-un vas astfel încât să se evite contactul și suprapunerea dintre acestea. Pentru asigurarea menținerii complete a imersiei, probele au fost acoperite cu o plasă de sârmă prevăzută cu greutate, astfel încât să rămână scufundate la o adâncime de aproximativ 1,5–2 cm sub nivelul apei. După finalizarea perioadei de condiționare în apă, epruvetele au fost supuse încercării la forfecare prin tracțiune longitudinală, conform metodologiei de determinare stabilită.

După încheierea perioadei de imersie, epruvetele au fost îndepărtate din apă, șterse superficial cu hârtie de filtru pentru eliminarea excesului de apă de pe suprafață și supuse încercării de rezistență la forfecare prin tracțiune longitudinală, în aceleași condiții experimentale menționate anterior.

Având în vedere faptul că cele trei tipuri de rășini sintetice analizate prezintă conținuturi diferite de substanță uscată, aplicarea acestora a condus la consumuri specifice diferite de adeziv. În consecință, valorile absolute ale rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală (τ_{fe}), determinate experimental, nu permit o comparație directă și obiectivă a performanțelor de înclieiere ale sistemelor studiate.

Urmare acestui fapt, pentru fiecare caz în parte s-a considerat necesar a se determina o așa numită **rezistență a înclieierii la forfecare calculată**, notată generic cu τ_{fc} , corespunzătoare aceluiași consum specific de 100g/m² adeziv absolut uscat aplicat, utilizând relația (4):

$$\tau_{fc} = \frac{\tau_{fe}}{c_{spau}} * 100 \quad [\text{N/mm}^2] \quad (4)$$

în care:

τ_{fc} – rezistența încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală calculată la consumul specific de 100g/m² adeziv absolut uscat aplicat, în N/mm²;

τ_{fe} – rezistența încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală determinată experimental în valoare absolută, în N/mm²;

c_{spau} – consumul specific de adeziv absolut uscat aplicat, în g/m².

3.6.1. Determinarea rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală a amestecului URELIT R–URELIT FR3 în raport masic egal.

Tabelul 28 prezintă sintetic compoziția și caracteristicile fizico-chimice ale sistemului adeziv obținut din amestecul masic 50:50 de rășină ureo-formaldehidică tip URELIT R și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3. De asemenea, sunt prezentate condițiile de încleiere ale plăcuțelor din lemn de fag, precum și valorile rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală determinate experimental. (Varodi, 2007c, Varodi, 2010).

Tabelul 28

Caracteristicile compozițiilor adezive, parametrii regimului de încleiere și rezistența la forfecare a îmbinărilor realizate din amestecul celor două rășini sintetice.

Nr. crt.	Specificații tehnice		U/M	Tipul de rășină sintetică										
				URELIT R		URELIT FR3/URELIT R (FR3/UR)								
						UR/IR25		FR3/UR / H ₂ SO ₄		FR3/UR /HCl		FR3/UR /STM20		FR3/UR /SBM20
1.	Componentele compozițiilor studiate:													
	❖ rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R (UR);		g	100		50		50		50		50		50
	❖ rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3 (FR3);		g	-		50		50		50		50		50
	❖ întăritor tip IR, soluție 25% (IR-25)		cm ³	4		-		-		-		-		-
	❖ acid clorhidric, soluție 20% (H ₂ SO ₄)		cm ³	-		1		-		-		-		-
	❖ acid sulfuric, soluție 20% (HCl)		cm ³	-		-		1		-		-		-
	❖ întăritor tip STM-20		cm ³	-		-		-		1		-		-
❖ întăritor tip SBM-20		cm ³	-		-		-		-		-		1	
2.	Caracteristicile fizico-chimice ale compozițiilor realizate	pH inițial	-	4.50		3.00		3.00		3.00		3.00		
		pH final	-	4.00		3.00		3.00		3.00		3.00		
		Timp de scurgere prin cupa FORD Ø8mm, la 20°C	S	23		10		10		10		10		
		Timp de gelificare, la 20°C	Min	26		12		58		56		37		
		Timp de solidificare, la 20 °C	min	108		7200		7200		7200		7200		
3.	Parametrii regimului de încleiere	Temperatura	°C	20		20		20		20		20		
		Presiunea specifică	N/mm ²	0.4	1.2	0.4	1.2	0.4	1.2	0.4	1.2	0.4	1.2	
		Durata de presare	h	4		4		4		4		4		
		Consum specific	g/m ²	155		111		111		111		111		
4.	Rezistența încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală determinată experimental, τ_{fe}	în stare uscată	N/mm ²	9,66	9,30	4,97	6,59	10,5	10,7	4,80	7,94	9,13	9,24	
		după 24h imersie în apa la temperatura de 20°C	N/mm ²	6,94	7,15	0	0	4,85	4,71	0	4,36	4,03	4,95	

Analiza datelor prezentate în tabelul 28 arată că cele patru compoziții adezive obținute prin amestecul masic 50:50 al rășinii ureo-formaldehidice tip URELIT R cu rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3 se caracterizează prin valori mai reduse ale pH-ului inițial și final comparativ cu proba de referință constituită exclusiv din rășină URELIT R. Totodată, aceste compoziții prezintă o fluiditate mai ridicată, evidențiată prin reducerea cu aproximativ 38% a timpului de scurgere determinat cu cupa Ford Ø8 mm la temperatura de 20°C.

Rezultatele evidențiază faptul că adaosul de rășină furanică tip URELIT FR3 influențează semnificativ comportarea la gelificare, cea mai pronunțată accelerare a procesului fiind observată în prezența acidului clorhidric 20%, când timpul de gelificare se reduce cu circa 54% față de proba de referință.

Pentru ceilalți catalizatori acizi, gelificarea are loc cu o întârziere de circa 42–115% comparativ cu proba de referință. Totodată, introducerea rășinii furanice tip URELIT FR3 influențează semnificativ etapa de solidificare, aceasta desfășurându-se mult mai lent, durata procesului ajungând la aproximativ 120 de ore la temperatura mediului ambiant.

Rezultatele evidențiază faptul că introducerea rășinii furanice tip URELIT FR3 în amestec cu rășina ureo-formaldehidică URELIT R conduce la diminuarea consumului specific de adeziv cu circa 28% comparativ cu sistemul de referință, efectul menținându-se independent de tipul catalizatorului acid aplicat.

În figura 22 sunt redate sub formă grafică valorile rezistențelor încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală, τ_{le} , determinate experimental în stare uscată și după 24 de ore de imersie în apă la temperatura de 20 °C pentru același adaos de 1% catalizator utilizând presiunile specifice de 0,4 N/mm² și, 1,2 N/mm².

Datele prezentate în tabelul 28 și figura 22 evidențiază faptul că, pentru ambele presiuni de lucru analizate, compozițiile adezive obținute prin amestecul celor două rășini sintetice și reticulate cu soluții de acid clorhidric 20%, STM 20 și SBM 20 prezintă valori ale rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală, atât în stare uscată, cât și după 24 de ore de imersie în apă la 20°C, considerabil mai reduse comparativ cu rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R utilizată ca probă de referință.

În cazul utilizării acidului sulfuric 20% ca agent catalitic se constată însă o comportare diferită, compoziția analizată prezentând în stare uscată valori ale rezistenței la forfecare cu aproximativ 8–15% mai mari față de proba de referință. După imersia în apă timp de 24 de ore la 20°C, această rezistență se diminuează însă cu aproximativ 30% comparativ cu valoarea obținută pentru rășina URELIT R.

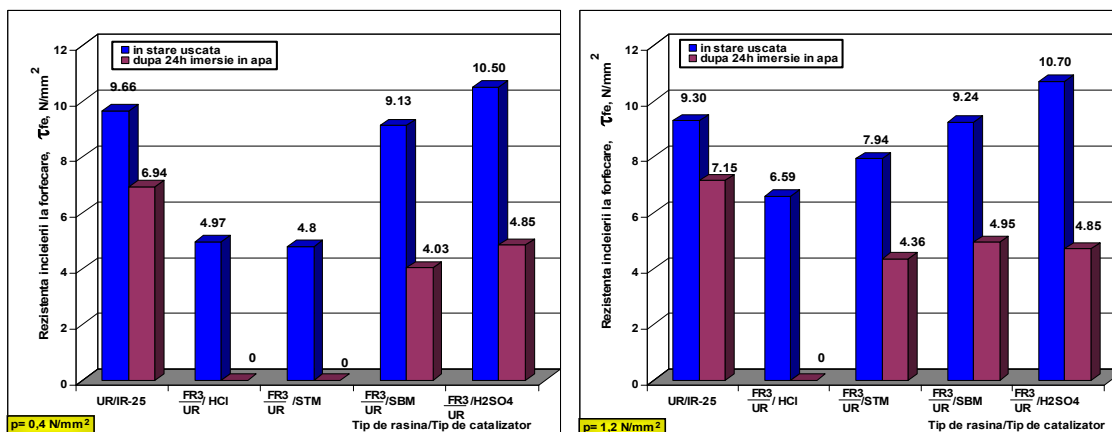


Fig. 22 Rezistența la forfecare prin tracțiune longitudinală a rășinii URELIT R (UR) și a amestecului 50:50 URELIT FR3/URELIT R, determinată experimental la utilizarea unui adaos de 1% din fiecare catalizator acid utilizat (Varodi, 2010).

3.6.2. Determinarea rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală a amestecului URELIT R–URELIT FC2 în raport masic egal

Pentru această etapă experimentală, rezistența la forfecare prin tracțiune longitudinală a fost determinată conform prevederilor standardului SR 6643-96, rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R fiind utilizată, ca și în cazul anterior, drept compoziție adezivă de referință pentru evaluarea comparativă a rezultatelor obținute (Varodi, 2007d, Varodi, 2010).

Tabelul 29 cuprinde datele referitoare la componentele utilizate și caracteristicile fizico-chimice ale compozițiilor adezive realizate pe baza amestecului masic 50:50 dintre cele două tipuri de rășini sintetice analizate.

Tabelul 29

Caracteristicile compozițiilor adezive, parametrii încheierii și rezistența la forfecare prin tracțiune longitudinală pentru amestecul masic egal al celor două rășini sintetice.

Nr. crt.	Specificații tehnice		U/M	Tipul de rășină sintetică							
				URELIT R				URELIT FC2/URELIT R (FC2/UR)			
				UR /IR25		FC2/UR /IR25		FC2/UR/IRs		FC2/UR/ NH ₄ Cl20	
1.	Componentele compozițiilor studiate: ❖ rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R (UR) ❖ rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 (FC2) ❖ întăritor tip IR, soluție 25% (IR-25) ❖ întăritor tip IR solid (IRs) ❖ clorura de amoniu, soluție 20% (NH ₄ Cl-20) ❖ clorura de amoniu solidă (NH ₄ Cl _s).		g	100		50		50		50	
			g	-		50		50		50	
			cm ³	4		20		-		-	
			g	-		-		5		-	
			cm ³	-		-		-		25	
			g	-		-		-		-	
			g	-		-		-		-	
2.	Caracteristicile fizico-chimice ale compozițiilor realizate	pH inițial	-	4.50		4.00		4.00		4.00	
		pH final	-	4.00		3.00		3.00		3.00	
		Timp de scurgere prin cupa FORD Ø8mm, la 20°C	S	23		7		36		6	
		Timp de gelificare, t _g , la 20°C	Min	26		27		29		28	
		Timp de dispariție a lipiciozității, t _{dl} , la 20°C	min	-		33		35		33	
		Timp de solidificare, t _s , la 20 °C	min	108		132		85		147	
		Timp de uscare, t _u , la 20 °C	min	108		132		85		147	
3.	Parametrii regimului de încheiere:	Temperatura	°C	20		20		20		20	
		Presiunea specifică	N/mm ²	0.4	1.2	0.4	1.2	0.4	1.2	0.4	1.2
		Durata de presare	H	4		4		4		4	
		Consum specific	g/m ²	155		95		125		95	
4.	Rezistența încheierii la forfecare prin tracțiune longitudinală determinată experimental, τ _{fe} ,	în stare uscată	N/mm ²	9.66	9.30	10.16	9.32	12.83	10.86	10.56	10.22
		după 24h imersie în apa la temperatura de 20°C	N/mm ²	6.94	7.15	7.26	7.15	7.23	7.26	7.38	7.27

5.	Rezistența încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală calculată, τ_{fc}	în stare uscată	N/mm ²	10.43	10.05	13.20	12.11	19.19	16.25	14.89	14.41	16.92	15.50
		dupa 24h imersie în apă la temperatura de 20°C	N/mm ²	7.5	7.72	9.43	9.30	10.81	10.86	10.40	10.26	11.76	10.39

De asemenea, tabelul cuprinde parametrii regimului de încleiere utilizați pentru plăcuțele din lemn de fag, precum și valorile rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală obținute experimental și cele recalculate la un consum specific uniform de 100 g/m² adeziv absolut uscat, în vederea asigurării unei comparații obiective între compozițiile analizate.

Analiza datelor prezentate în tabelul 29 arată că cele cinci compoziții adezive investigate se caracterizează prin valori similare ale pH-ului inițial și final. În schimb, se observă diferențe semnificative privind fluiditatea acestora, evidențiate prin timpul de scurgere măsurat cu cupa Ford Ø8 mm la 20°C, care este mai mic în cazul utilizării catalizatorilor sub formă de soluții apoase față de utilizarea acelorași catalizatori în stare solidă.

Timpul de gelificare la temperatura de 20°C prezintă valori apropiate pentru toate compozițiile analizate, fiind cuprins în intervalul 24–29 de minute. Pentru amestecurile realizate în proporții masice egale ale celor două tipuri de rășini sintetice, durata de dispariție a lipiciozității se situează între 30 și 35 de minute, iar solidificarea finală are loc în intervalul 85–147 minute. Aceste valori sunt comparabile cu cele înregistrate pentru proba de referință pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip URELIT R.

Este de remarcat faptul că aplicarea compozițiilor obținute prin amestecul masic egal al rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FC-2 și al rășinii ureo-formaldehidice tip URELIT R conduce la consumuri specifice de adeziv considerabil mai reduse comparativ cu rășina ureo-formaldehidică utilizată ca probă de referință. Reducerea consumului specific atinge aproximativ 39% în cazul utilizării catalizatorilor sub formă de soluții apoase și circa 23% pentru catalizatorii utilizați în stare solidă.

În figura 23 sunt redate grafic valorile rezistențelor încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală calculate, τ_{fc} , determinate pentru epruvetele încercate în stare uscată și pentru cele testate după 24 ore imersie în apă la temperatura de 20°C pentru același adaos de 5% din fiecare tip de catalizator studiat utilizând presiunile specifice de 0,4 N/mm² și respectiv 1,2 N/mm².

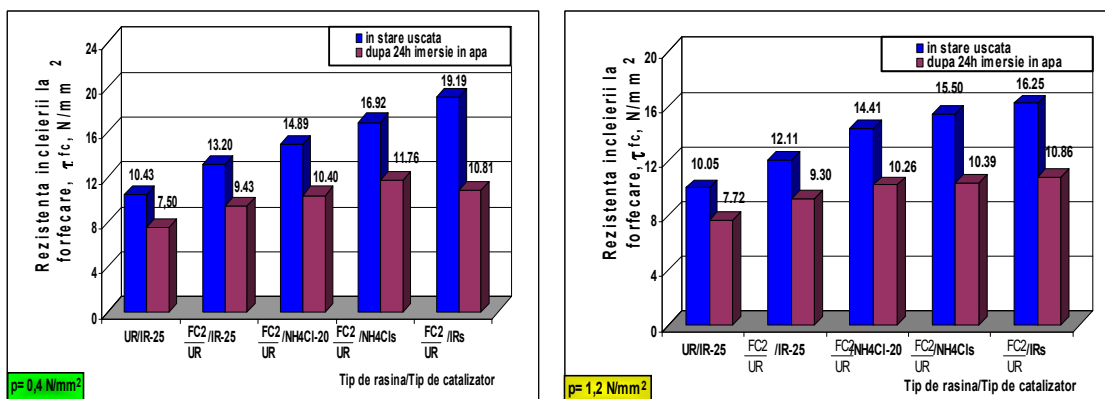


Fig.23 Rezistența la forfecare prin tracțiune longitudinală a rășina ureică martor tip URELIT R și amestecul acesteia în proporție egală de 50% cu rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 (FC2/UR) la adaosul de 5% din fiecare tip de catalizator (Varodi, 2010).

Analiza graficelor prezentate în figura 23 arată că introducerea în proporție de 50% a rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 în amestec cu rășina URELIT R conduce la creșterea rezistenței calculate la forfecare prin tracțiune longitudinală, indiferent de presiunea de lucru aplicată.

Superioritatea caracteristicilor de rezistență la forfecare prin tracțiune longitudinală ale compozițiilor analizate este evidențiată mai clar în figura 24, în care este prezentată variația procentuală a rezistenței calculate pentru cele patru compoziții adezive care conțin rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 ($\tau_{fc FC2/UR}$), raportată la valoarea obținută pentru rășina ureo-formaldehidică de referință tip URELIT R (τ_{fcUR}).

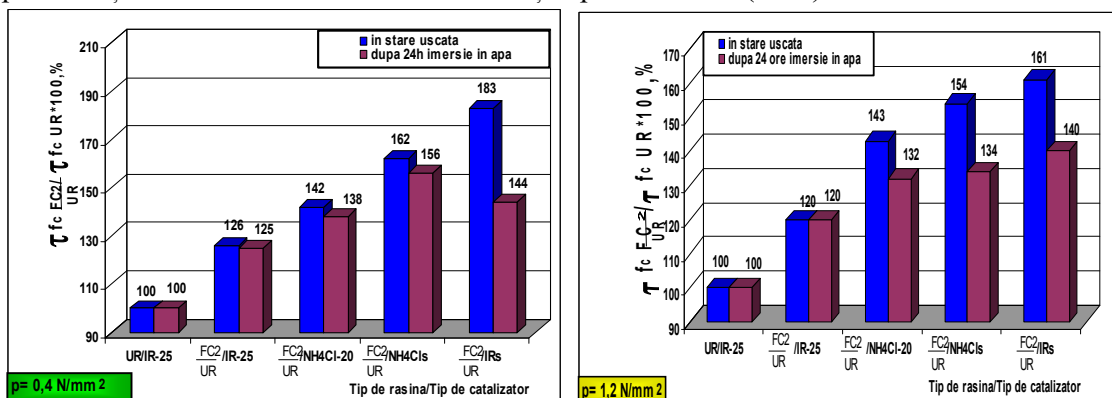


Fig.24 Variațiile rapoartelor procentuale ale rezistenței încheierii la forfecare prin tracțiune longitudinală calculată la adaosul de 5% din fiecare tip de catalizator pentru compozițiile adezive alcătuite din 50% rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC₂ și 50% rășină ureică tip URELIT R (FC₂/UR) în raport cu cea a rășinii ureice tip URELIT R (UR), (Varodi, 2010).

Creșterile acestor rapoarte procentuale ale rezistenței încheierii la forfecare prin tracțiune longitudinală în stare uscată sunt cuprinse pentru ambele presiuni de lucru între 20-26% pentru cazul soluției de întăritor tip IR soluție cu concentrația de 25%, 42-43% în cazul clorurii de amoniu soluție cu concentrație de 20%, 54-62% pentru clorura de amoniu solidă și 61-83% în cazul întăritorului tip IR solid.

În același context, creșterile rapoartelor procentuale ale rezistenței încheierii la forfecare prin tracțiune longitudinală după 24 de ore de imersie în apă la temperatura de 20 °C variază între 20–25% pentru soluția de întăritor tip IR, cu concentrația de 25%, 32–38% în cazul clorurii de amoniu, soluție cu concentrația de 20%, 34–56% pentru clorura de amoniu solidă și 40–44% în cazul întăritorului tip IR solid.

Superioritatea rezistenței încheierii la forfecare prin tracțiune longitudinală calculată în stare uscată, τ_{fcu} , față de cea determinată după 24 ore imersie în apă la temperatura de 20°C, τ_{fcim} , redată prin simplu raport al acestora pentru fiecare din compozițiile și presiunile studiate, este redată grafic mai sugestiv în figura 25.

Reprezentările grafice din figura 25 evidențiază faptul că rezistențele la forfecare prin tracțiune longitudinală calculate în stare uscată sunt superioare celor determinate după 24 de ore de imersie în apă la 20°C. Raportul dintre aceste valori este de aproximativ 1,39–1,77 pentru presiunea de 0,4 N/mm² și de 1,30–1,49 pentru presiunea de 1,2 N/mm². De asemenea, rezultatele confirmă o activitate catalitică mai ridicată a produselor utilizate în stare solidă comparativ cu aceiași catalizatori aplicați sub formă de soluții apoase.

În figura 26 este prezentată variația raportului dintre rezistența la forfecare prin tracțiune longitudinală calculată la presiunile de încheiere de 0,4 N/mm² ($\tau_{fc0,4}$) și 1,2 N/mm² ($\tau_{fc1,2}$), atât în stare absolut uscată, cât și după 24 de ore de imersie în apă la temperatura de 20°C, în funcție de tipul rășinii și al catalizatorului utilizat.

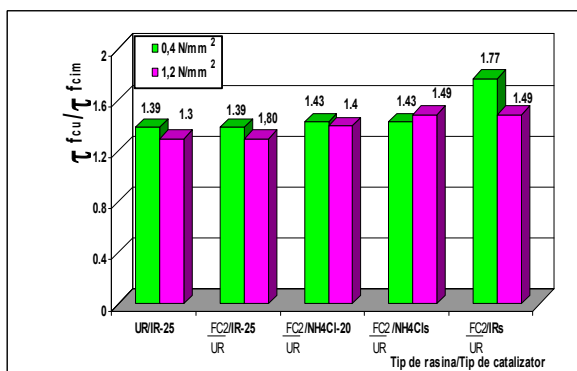


Fig.25 Variația raportului rezistenței încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală calculată în stare uscată/imersie 24h în apă la temperatura de 20°C la adosul de 5 % din fiecare tip de catalizator pentru rășina ureică martor tip URELIT R și amestecul acesteia în proporție egală de 50% cu rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 (FC2/UR) (Varodi, 2010).

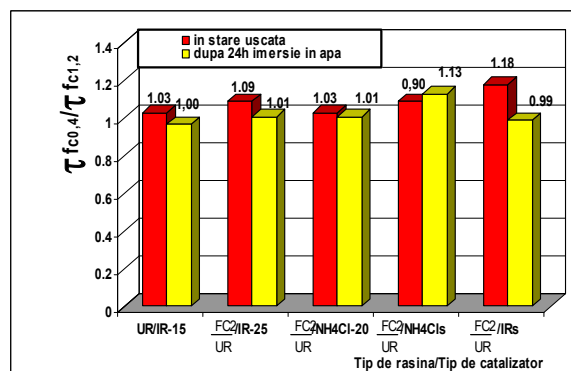


Fig.26 Variația raportului rezistenței încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală calculată la presiunea de 0.4 N/mm² / 1.2 N/mm² la adosul de 5 % din fiecare tip de catalizator pentru rășina ureică martor tip URELIT R și amestecul acesteia în proporție egală de 50% cu rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 (FC2/UR) (Varodi, 2010).

Analiza reprezentărilor grafice evidențiază faptul că aplicarea presiunii de 0,4 N/mm² conduce, pentru toate compozițiile adezive studiate, la obținerea unor valori mai ridicate ale rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală comparativ cu presiunea de 1,2 N/mm², atât în stare uscată, cât și după imersia în apă timp de 24 de ore la 20°C.

3.6.3. Determinarea rezistenței încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală a rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FC2

Tabelul 30 cuprinde date privind compoziția și caracteristicile fizico-chimice ale sistemelor adezive formulate utilizând ca liant de bază exclusiv rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2. Sunt prezentate, de asemenea, condițiile de încleiere aplicate epruvetelor din lemn de fag, precum și valorile rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală determinate experimental și calculate pentru același consum specific de 100 g/m² adeziv absolut uscat. În scop comparativ, tabelul include și rezultatele obținute pentru rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R, utilizată drept material de referință (Petrovici și colaboratorii, 2007a, Varodi, 2010).

Datele din tabelul 30 arată că cele cinci compoziții prezintă valori identice ale pH-ului inițial și final, iar timpul de scurgere prin cupa Ford Ø8 mm la 20°C este mai redus pentru catalizatorii utilizați sub formă de soluții apoase comparativ cu cei în stare solidă

Timpul de gelificare la 20°C al celor patru compoziții pe bază exclusivă de rășină furanică tip URELIT FC2 se situează între 31–43 minute, fiind cu aproximativ 19–65% mai mare decât cel al probei de referință. Durata de dispariție a lipiciozității este de 17–25 de minute, iar solidificarea finală are loc în 140–195 de minute, valori superioare ale probei de referință cu aproximativ 29–80%.

Este de remarcat faptul că utilizarea celor patru compoziții adezive formulate exclusiv pe bază de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 conduce, similar cazurilor analizate anterior, la realizarea unor consumuri specifice de adeziv mai reduse comparativ cu proba de referință pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip URELIT R. Reducerea consumului specific este influențată de forma de utilizare a catalizatorului, atingând valori de până la aproximativ 35% în cazul catalizatorilor aplicați sub formă de soluții apoase și de circa 20% pentru catalizatorii utilizați în stare solidă. Aceste rezultate evidențiază eficiența superioară de utilizare a compozițiilor pe bază de rășină furanică, care permit obținerea unor îmbinări încleiate cu un consum mai redus de material adeziv comparativ cu sistemul convențional pe bază de rășină ureo-formaldehidică.

Tabelul 30

Caracteristicile compozițiilor adezive, parametrii încheierii și rezistența la forfecare pentru cele două tipuri de rășini sintetice studiate

Nr. crt.	Specificații tehnice		U/M	Tipul de rășină sintetică							
				URELIT R		URELIT FC2(FC2)					
				UR/IR25	FC2/IR25	FC2/IRs	FC2/NH ₄ Cl20	FC2/NH ₄ Cl5			
1.	Componentele compozițiilor studiate:										
	❖ rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R (UR)		g	100	-	-	-	-			
	❖ rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 (FC2)		g	-	100	100	100	100			
			cm ³	4	20	-	-	-			
	❖ întăritor tip IR, soluție 25% (IR-25)		g	-	-	5	-	-			
	❖ întăritor tip IR solid (IRs)										
	❖ clorura de amoniu, soluție 20% (NH ₄ Cl-20)		cm ³	-	-	-	25	-			
2.			g	-	-	-	-	-			
	❖ clorura de amoniu solidă (NH ₄ Cl5).		g	-	-	-	-	5			
	Caracteristicile fizico-chimice ale compozițiilor realizate	pH inițial	-	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5			
		pH final	-	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00			
		Timp de scurgere prin cupa FORD Ø8mm, la 20°C	s	23	8	31	7	35			
		Timp de gelificare, t _g , la 20°C	min	26	43	35	40	31			
		Timp de dispariție a lipiciozității, t _{dl} , la 20°C	min	-	25	20	19	17			
		Timp de solidificare, t _s , la 20 °C	min	108	188	159	195	140			
3.	Parametrii regimului de încheiere	Temperatura	°C	20	20	20	20	20			
		Presiunea specifică	N/mm ²	0.4	1.2	0.4	1.2	0.4	1.2	0.4	1.2
		Durata de presare	h	4	4	4	4	4			
		Consum specific	g/m ²	155	100	118	108	118			
4.	Rezistența încheierii la forfecare prin tracțiune longitudinală determinată experimental, τ _{fe} ,	în stare uscată	N/mm ²	9.66	9.30	12.09	12.30	10.67	14.07	12.55	13.30
		dupa 24h imersie în apă la temperatura de 20°C	N/mm ²	6.94	7.15	5.36	6.80	6.59	8.09	6.36	6.21
5.	Rezistența încheierii la forfecare prin tracțiune longitudinală calculată, τ _{fc} ,	în stare uscată	N/mm ²	10.43	10.05	19.34	19.68	12.66	16.70	19.36	20.52
		dupa 24h imersie în apă la temperatura de 20°C	N/mm ²	7.5	7.72	8.58	10.88	7.82	9.60	9.81	9.58

În figura 27 sunt prezentate grafic valorile rezistențelor încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală calculate, τ_{fc} , în stare uscată și după 24 ore imersie pentru același consum specific de 100g/m² adeziv absolut uscat aplicat pentru cele 5 compoziții realizate la adaosul de 5% din fiecare tip de catalizator luat în studiu.

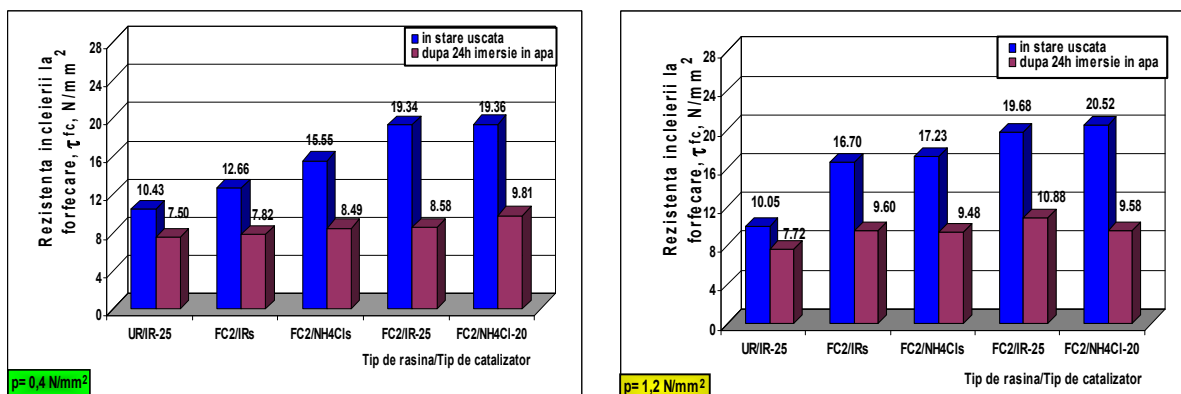


Fig.27 Rezistența la forfecare prin tracțiune longitudinală calculată pentru rășina furanică tip URELIT FC2 la un adaos de 5% catalizator (Varodi, 2010).

Analiza graficelor prezentate în figura 27 arată că utilizarea rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 ca liant adeziv conduce la creșterea considerabilă a rezistenței calculate la forfecare prin tracțiune longitudinală comparativ cu rășina ureoformaldehidică tip URELIT R, indiferent de presiunea de încleiere aplicată.

Superioritatea rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală a rășinii furanice tip URELIT FC2, τ_{fcFC-2} , este evidențiată mai clar în figura 28, care prezintă variația procentuală a rezistenței calculate pentru cele patru compoziții analizate, față de cea a rășinii ureice de referință tip URELIT R, τ_{fcUR} .

Creșterile raporturilor procentuale ale rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală în stare uscată, pentru compozițiile pe bază de rășină furanică tip URELIT FC2 comparativ cu rășina de referință URELIT R, se situează pentru ambele presiuni de lucru între 21–66% în cazul întăritorului IR solid, 49–71% pentru clorura de amoniu solidă, 85–95% pentru soluția de întăritor IR 25% și 85–104% pentru soluția de clorură de amoniu 20%.

În același context, după 24 de ore de imersie în apă la temperatura de 20°C, creșterile raporturilor procentuale ale rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală ale compozițiilor pe bază de URELIT FC2 față de rășina de referință URELIT R sunt cuprinse între 4–24% pentru întăritorul IR solid, 13–22% pentru clorura de amoniu solidă, 14–40% pentru soluția de întăritor IR 25% și 24–30% pentru soluția de clorură de amoniu 20%.

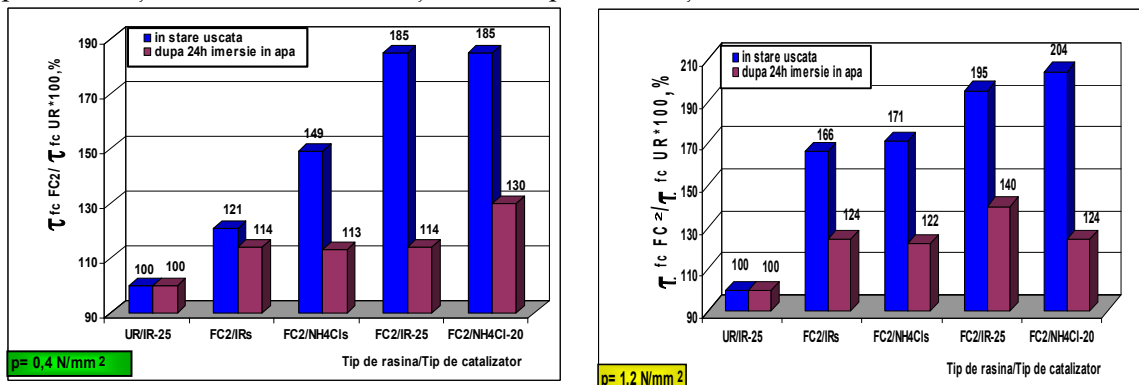


Fig.28 Variațiile rapoartelor procentuale ale rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală pentru rășina URELIT FC2 în raport cu rășina de referință URELIT R, la un adaos de 5% catalizator (Varodi, 2010).

În figura 29 este redată superioritatea rezistenței încleierii la forfecare calculată în stare uscată, τ_{fcu} , față de cea determinată după 24 ore imersie în apă la temperatura de 20°C, τ_{fcim} , redată prin simplu raport al acestora pentru fiecare compoziție studiată.

Reprezentările din figura 29 evidențiază faptul că rezistențele la forfecare prin tracțiune longitudinală determinate în stare uscată sunt de 1,39–2,25 ori mai mari decât cele obținute după 24 de ore de imersie în apă la 20°C, pentru presiunea de 0,4 N/mm², și de 1,30–2,14 ori mai mari pentru presiunea de 1,2 N/mm². De asemenea, se constată o activitate catalitică superioară a produselor utilizate sub formă de soluții apoase comparativ cu catalizatorii aplicați sub formă solidă, datorită probabil unei dispersii și omogenizări mai eficiente în masa rășinii furanice.

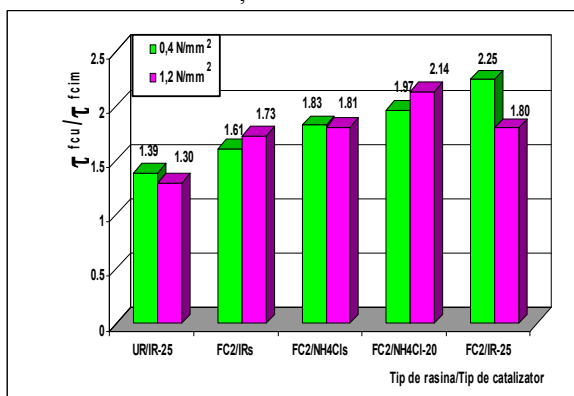


Fig.29 aportul rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală (stare uscată/imersie 24 h în apă la 20°C) pentru rășina URELIT R și rășina furanică URELIT FC2, la un adaos de 5% catalizator (Varodi, 2010).

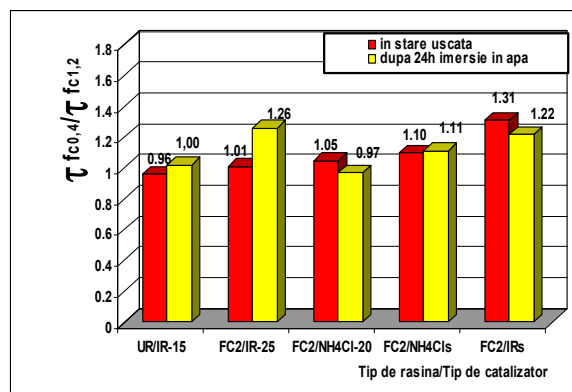


Fig.30 Raportul rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală (0,4 N/mm² / 1,2 N/mm²) pentru rășina URELIT R și rășina URELIT FC2, la un adaos de 5% catalizator (Varodi, 2010).

Figura 30 prezintă variația raportului, $\tau_{fc0.4} / \tau_{fc1.2}$ al rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală, determinată în stare uscată și după 24 de ore de imersie în apă la 20°C, pentru diferite tipuri de rășini și catalizatori.

Analiza graficului evidențiază în mod clar influența presiunii de încleiere asupra valorilor rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală. Astfel, pentru toate compozițiile adezive investigate, presiunea de 0,4 N/mm² conduce, în general, la obținerea unor valori superioare ale rezistenței îmbinărilor încleiate comparativ cu presiunea de 1,2 N/mm², atât în condiții de stare absolut uscată, cât și după 24 de ore de imersie în apă la temperatura de 20°C. Acest comportament confirmă faptul că un regim de presare mai redus favorizează formarea unor îmbinări adezive cu performanțe mecanice mai ridicate în cazul sistemelor pe bază de rășini ureo-formaldehidice și furanice analizate.

3.7. Concluzii

Concluziile pentru această primă etapă de lucru conform cu rezultatele cercetărilor experimentale realizate au condus la următoarele concluzii:

- Cele trei tipuri de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic sunt complet solubile în alcool etilic, indiferent de raportul de amestec, iar în alcool butilic, acetona, butanonă, ciclohexanonă, benzen, toluen, xilen, acetat de metil, acetat de etil și diluanții D-209 și D-603 sunt solubile doar la rapoarte mai mici de amestec. Dintre acestea, numai URELIT FR9 este solubilă în apă (la rapoarte între 1:0,25 și 1:1), în timp ce URELIT FR3 și URELIT FC2 sunt insolubile;
- Testele de compatibilitate au arătat că rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic URELIT FR9 și URELIT FC2 sunt perfect compatibile cu rășini sintetice fenolice, aminice și cu dispersia apoasă de poliacetat de vinil, la rapoarte de amestec între 9:1 și 1:1. În schimb, URELIT FR3 este compatibilă cu aceleași produse doar la raportul de 9:1;

- Rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic studiate au caracter termoreactiv, reticulându-se în 5–18 minute la temperaturi cuprinse între 100 și 178 °C. URELIT FR9 necesită cea mai ridicată temperatură de reticulare (178°C), datorită structurii sale ureo-fenol-formaldehid-furilică, în timp ce URELIT FR3 și URELIT FC2, cu structură ureo-formaldehid-furilică, se reticulează la 135°C, respectiv 100°C..
 - Rășina URELIT FC2 are un conținut de alcool furfurilic liber de 18,36%, în timp ce URELIT FR3 și URELIT FR9 conțin 51,02%, respectiv 65,87%, valori de aproximativ 2,8 și 3,6 ori mai mari;
 - Timpul de gelificare la temperatura ambiantă al rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic URELIT FR3 și URELIT FR9 este influențat de natura și cantitatea catalizatorului acid. În soluții de 20%, eficiența catalitică a produselor studiate scade în ordinea: acid clorhidric > STM 20 > SBM 20 > acid sulfuric;
 - La adaosurile maxime admisibile (AMA) de catalizator (4,5–6,0% pentru acid clorhidric, STM 20 și SBM 20, respectiv 9,5–11% pentru acid sulfuric), timpul final de gelificare al rășinilor furanice mixte este de 80–157 minute, procesul desfășurându-se fără degajare de căldură, gaze sau expandarea produsului gelificat;
 - Adaosurile de catalizator peste valorile maxime admisibile reduc timpul de gelificare la aproximativ 9–15 minute, însă sunt nerecomandate din cauza viabilității foarte reduse și a riscurilor pentru securitatea muncii. Acestea (AMP și AMFP) determină degajări intense de căldură și gaze cu miros de alcool furfurilic și formaldehidă, însoțite de expandarea aproape instantanee a produsului;
 - Reticularea la temperatura ambiantă a rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic, în prezența catalizatorilor acizi, se desfășoară diferit față de rășinile fenolice și aminice utilizate la încheierea lemnului, având loc în două faze distincte, bine delimitate în timp:
 - **faza de gelificare;**
 - **faza de solidificare propriu-zisă.**
- **Faza de gelificare** decurge și în cazul ambelor rășini furanice etapizat, după cum urmează:
- Prima etapă începe la **timpul inițial de gelificare (t_{ig})**, la 50–60 s după adăugarea catalizatorului acid, fiind caracterizată prin scăderea bruscă a pH-ului (de la 6–6,5 la 1–2) și închiderea culorii rășinii. Acest moment marchează debutul autopolicondensării alcoolului furfurilic liber și al policondensării rășinilor furanice;
 - În a doua etapă are loc creșterea temperaturii mediului de reacție de la 20–25 °C la aproximativ 40–45 °C, în funcție de adaosul de catalizator: 15–30 de minute la AMA, 11–14 minute la AMP și aproximativ 9 minute la AMFP. pH-ul rămâne aproape constant, iar culoarea se modifică de la cafeniu închis la verde kaki. Creșterea accentuată a vâscozității indică o policondensare avansată a alcoolului furfurilic liber și a rășinilor furanice inițiale;
 - În a treia etapă, la adaosul maxim admisibil (AMA) de catalizator acid, după aproximativ 20–25 de minute, are loc o nouă scădere a pH-ului de la 1–2 la 0,5 și a temperaturii de la 40–45 °C la 20–25 °C, concomitent cu schimbarea culorii de la verde kaki la negru;
 - În a patra etapă, la adaosul maxim admisibil (AMA) de catalizator acid, gelul lipicios format se transformă, după aproximativ 60–100 de minute, într-un produs final compact, elastic și nelipicios, la temperatura ambiantă și pH 0,5. Acest moment, denumit **timp final de gelificare (t_{fg})**, marchează sfârșitul procesului de gelificare. În această etapă are loc reducerea temperaturii de la aprox. 90 °C la cea a mediului ambiant, elasticitatea produsului dispărând complet în alte cca. 2-10 minute;
- La AMP și AMFP de catalizatori acizi, a treia etapă a gelificării este caracterizată prin creșterea bruscă a temperaturii de la 40–45 °C la aproximativ 90 °C în 1–2 minute, scăderea pH-ului de la 1–2 la 0,5 și schimbarea culorii de la maro închis la

negru. Gelurile lipicioase formate se transformă în câteva secunde în produse expandate, elastice și nelipicioase;

- **Faza de solidificare, vizibilă și ea distinct, are loc după** un interval suplimentar de timp, elasticitatea produsului gelificat dispare complet, acesta transformându-se în faza de rezită: un produs solid, compact, opac, dur, de culoare neagră, insolubil și infuzibil. Solidificarea completă necesită încă aproximativ 90–120 de minute;

Durata totală de reticulare la temperatura ambiantă a celor două tipuri de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic este de aproximativ 3–4 ore de la adăugarea cantităților maxime admisibile (AMA) de catalizatori acizi;

La AMP și AMFP faza de solidificare are loc după alte 1-9 minute și duce la formarea produselor solide, opace, cu grade variabile de expandare, de culoare neagră, având caracter insolubil și infuzibil;

În cazul adaosurilor AMP și AMFP de catalizatori studiați, reticularea finală la temperatura mediului ambiant a celor două tipuri de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic se realizează în aproximativ 10–20 de minute de la adăugarea catalizatorului;

- Cercetările privind autopolicondensarea alcoolului furfurilic pur, la temperatura ambiantă, în prezența soluțiilor de acid clorhidric și acid sulfuric 20%, confirmă existența acelorași faze de sinteză și reticulare a rășinii furilice simple. Variațiile de pH și culoare, precum și temperaturile maxime atinse (aproximativ 40–45°C la AMA și 90°C la AMP și AMFP) indică momentul desfășurării maxime a proceselor de autopolicondensare ale rășinii furilice formate și ale rășinilor furanice inițiale;
- Rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FR9 nu este recomandată pentru încheierea lemnului în condiții ambientale, datorită conținutului ridicat de alcool furfurilic liber (aproximativ 66%) și timpului mare de gelificare finală (80–140 minute la AMA pentru cei patru catalizatori acizi studiați). Din acest motiv, nu a fost inclusă în cercetările ulterioare;
- Rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FR3, deși are un conținut mai redus de alcool furfurilic liber și o structură chimică mai simplă, nu este recomandată pentru încheierea lemnului în condiții ambientale, din cauza timpului final mare de gelificare (aproximativ 90–157 minute la AMA pentru cei patru catalizatori acizi studiați). În consecință, aceasta nu a fost inclusă în cercetările ulterioare;
- Rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2, deși este destinată reticulării la cald, poate fi gelificată și la temperatura ambiantă prin utilizarea unor catalizatori pe bază de săruri minerale, precum întăritorul IR (solid sau soluție apoasă 25%) și clorura de amoniu (solidă sau soluție apoasă 20%);
- Această rășină prezintă un comportament diferit la reticularea la temperatura ambiantă, procesul de gelificare desfășurându-se etapizat: de la gel lipicios, la produs nelipicios, apoi lipsit de elasticitate, până la starea finală de solid opac, compact și dur, de culoare portocalie. Eficiența catalitică a celor patru produse utilizate scade în ordine: clorură de amoniu soluție 20% > întăritor IR soluție 25% > clorură de amoniu solidă > IR solid;
- Procesele de gelificare și solidificare ale amestecurilor de rășină ureo-formaldehidică URELIT R cu rășini furanice mixte cu alcool furfurilic URELIT FR3 sau URELIT FR9, în rapoarte de masă de 60:40–20:80, se desfășoară etapizat, similar reticulării rășinii furanice. Durata etapelor de gelificare, pierdere a elasticității și solidificare depinde de natura și adaosul catalizatorului acid utilizat
- Amestecul în proporții masice egale de rășină ureo-formaldehidică URELIT R și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FR3, reticulat cu soluții de acid clorhidric 20%, STM 20 sau SBM 20, prezintă rezistențe la forfecare prin tracțiune longitudinală inferioare rășinii ureice URELIT R, atât în stare uscată, cât și după 24 de ore de imersie în apă la 20°C. Acești catalizatori nu sunt, prin urmare, recomandați pentru reticularea amestecului la temperatura ambiantă. În schimb, utilizarea acidului sulfuric 20% conduce la o rezistență

- uscată superioară probei de referință, iar după imersia în apă aceasta scade cu aproximativ 30%, motiv pentru care amestecul a fost considerat adecvat pentru cercetări ulterioare;
- Amestecurile de URELIT FC2 și URELIT R în rapoarte masice de 20:80, 40:60 și 50:50 prezintă timpi diferiți de gelificare, pierdere a lipiciozității și solidificare, în funcție de tipul și adaosul catalizatorului pe bază de săruri minerale. Procesele de gelificare și solidificare se desfășoară etapizat, similar reticulării rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic. Eficiența catalitică a celor patru produse utilizate scade în ordinea: clorură de amoniu solidă > întăritor IR solid > întăritor IR soluție 25% > clorură de amoniu soluție 20%;
 - Compozițiile obținute din amestecul masic egal de rășină ureo-formaldehidică URELIT R și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2, utilizând în special catalizatori sub formă de săruri minerale solide, pot fi aplicate și reticulate la temperatura ambiantă în aproximativ 2–2,5 ore. Consumul specific de adeziv este cu circa 38% mai redus față de proba de referință;
 - În ordinea crescătoare a eficienței catalitice, sărurile minerale utilizate se clasifică astfel: întăritor IR soluție 25% < clorură de amoniu soluție 20% < clorură de amoniu solidă < întăritor IR solid;
 - Rezistențele la forfecare prin tracțiune longitudinală ale încleierilor sunt superioare probei martor, cu creșteri de 20–83% în stare uscată, pentru toți catalizatorii și presiunile studiate. După 24 de ore de imersie în apă la 20°C, valorile rămân mai ridicate, cu aproximativ 20–44% față de proba de referință;
 - Presiunea specifică de 0,4 N/mm² asigură rezistențe la forfecare prin tracțiune longitudinală mai mari comparativ cu presiunea de 1,2 N/mm;
 - Compozițiile pe bază de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2, utilizând aceleași săruri minerale solide ca și catalizatori, pot fi aplicate și reticulate la temperatura ambiantă în aproximativ 2,5–3,5 ore. Consumul specific de adeziv este cu circa 35% mai redus față de proba de referință;
- Rezistențele la forfecare prin tracțiune longitudinală ale acestor compoziții sunt net superioare celor ale amestecurilor prezentate anterior și ale probei de referință. Față de rășina ureică martor URELIT R, creșterile sunt cuprinse între 20–104% în stare uscată și între 14–40% după 24 de ore de imersie în apă la 20°C, pentru toți catalizatorii și presiunile studiate;
- În ordinea crescătoare a acțiunii catalitice, sărurile minerale utilizate se clasifică astfel: clorură de amoniu și întăritor IR solide < întăritor IR soluție 25% < clorură de amoniu soluție 20%. Și în acest caz, presiunea specifică de 0,4 N/mm² conduce la obținerea unor rezistențe la forfecare prin tracțiune longitudinală mai mari comparativ cu presiunea de 1,2 N/mm².

Cap. 4. Evaluarea caracteristicilor calitative ale adezivilor structurali obținuți pe bază de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic.

Stabilirea clasei de calitate a noilor adezivi structurali pe bază de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic s-a realizat conform SR EN 301:2006, standard care clasifică adezivii de policondensare fenolici și aminoplastici în funcție de utilizarea lor la fabricarea structurilor portante din lemn, în diferite condiții de expunere climatică, precum și de cerințele de calitate aplicabile acestora. **Aceste cerințe de calitate se referă exclusiv la adezivul utilizat și nu la structura portantă din lemn realizată cu acesta.**

Conform acestui standard, adezivii structurali de natură fenolică și aminoplastă sunt clasificați **în funcție de domeniul de utilizare și de condițiile climatice de expunere**, după cum urmează:

- **Adezivi de tip I**, sunt utilizați în condiții de expunere prelungită la temperaturi de lucru mai mari de 50 °C. În această categorie se includ și adezivii structurali utilizați la temperaturi de până la 50 °C, dar în condiții climatice echivalente cu o umiditate

relativă a aerului mai mare de 85% la 20 °C, respectiv în cazul expunerii totale la intemperii.

- **Adezivi de tip II**, sunt utilizați pentru îmbinări exploatate la temperaturi de până la 50°C și în condiții climatice corespunzătoare unei umidități relative a aerului de maximum 85% la 20 °C. Aceștia se folosesc în construcții încălzite și ventilate sau la exterior, în condiții de protecție totală față de intemperii ori de expunere limitată. Conform SR EN 301:2006, o umiditate relativă de 85% la 20 °C corespunde unui conținut de umiditate de aproximativ 20% în lemnul de rășinoase și în majoritatea speciilor de foioase, iar în cazul panourilor pe bază de lemn unui conținut ușor mai redus.

Având în vedere aceste considerente, adezivii structurali destinați structurilor portante din lemn trebuie să îndeplinească cerințe speciale de calitate și să fie supuși, înainte de utilizare, unor încercări specifice:

- a) determinarea rezistenței îmbinării la forfecare prin tracțiune longitudinală;
- b) determinarea rezistenței la descleiere (delaminare);
- c) determinarea influenței atacului acid al fibrelor de lemn ca rezultat al tratamentelor ciclice la temperatură și umiditate asupra rezistenței la tracțiune transversală;
- d) determinarea influenței contracției lemnului asupra rezistenței la forfecare.

4.1. Adezivi structurali cu reticulare la temperatura mediului

4.1.1. Compoziția și caracteristicile fizico-chimice ale adezivilor structurali

În această etapă a cercetării au fost studiate patru compoziții adezive destinate încheierii lemnului masiv la temperatura ambiantă, având ca lianți de bază rășini sintetice selectate pe baza concluziilor cercetărilor prezentate în capitolul anterior, respectiv:

- o compoziție adezivă având la bază de rășină ureo-formaldehidică clasică URELIT R cu întărire la temperatura mediului ambiant, ca probă de referință, **UR/IR**;
- o compoziție adezivă pe bază de amestec masic egal de URELIT R și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FR3, reticulată cu acid sulfuric 20%, simbolizată **UR/FR3/H₂SO₄-20**;
- o compoziție adezivă pe bază de amestec masic egal de URELIT R și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2, reticulată cu clorură de amoniu 20%, simbolizată **UR/FC2/NH₄Cl-20**;
- o compoziție adezivă pe bază exclusiv de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2, reticulată cu clorură de amoniu 20%, simbolizată **FC2/NH₄Cl-20**;

Pentru toate compozițiile adezive analizate, materialul de diluare-plastifiere utilizat a fost făina de secară, adăugată în proporție constantă de 12,33%.

Utilizarea primei compoziții adezive pe bază de rășină ureică clasică URELIT R ca probă de referință a fost justificată și de această dată prin faptul că este singura rășină ureo-formaldehidică utilizată în prezent în România pentru încheierea lemnului masiv la temperatura ambiantă, folosind ca întăritor produsul tehnic denumit generic întăritor **IR** (IR).

Acest catalizator poate fi utilizat atât în stare solidă, cât și sub formă de soluție apoasă cu concentrația de 25%, timpul de gelificare al compoziției adezive cuprins între 15 și 30 de minute

Cercetările anterioare au evidențiat faptul că rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2 poate fi reticulată și la temperatura de 20°C, numai prin utilizarea unui adaos optim de 5% clorură de amoniu sau întăritor IR. Acești catalizatori pot fi utilizați atât în stare solidă, cât și sub formă de soluții apoase cu concentrații de 20%, respectiv 25%, timpul de gelificare al rășinii fiind de maximum 45 de minute, (**Petrovici și colaboratorii**, 2006b, **Varodi**, 2006b, **Varodi**, 2007c, **Varodi**, 2010).

Aceleași cercetări au evidențiat că adaosul de 5% clorură de amoniu, atât sub formă solidă, cât și ca soluție apoasă de 20%, este mai favorabil atât pentru procesul de gelificare, cât și pentru obținerea unor rezistențe superioare ale încleierii la forfecare.

Ca urmare, în cele două compoziții adezive studiate, având ca liant de bază fie rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2, fie amestecul masic egal dintre aceasta și rășina ureică clasică URELIT R, s-a utilizat ca întăritor numai clorura de amoniu în adaos de 5%, sub formă de soluție apoasă cu concentrația de 20%.

Pe baza acelorăși concluzii, în cea de-a patra compoziție adezivă studiată s-a utilizat un amestec masic egal de rășină ureo-formaldehidică URELIT R și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FR3, având ca întăritor un adaos de 1% acid sulfuric cu concentrația de 20%.

Tabelul 31

Compoziția, caracteristicile fizico-chimice și parametrii regimului de încleiere ai adezivilor studiați.

Nr. crt.	Specificații tehnice		U/M	Indicativele compozițiilor adezive (Tip de rășină/Tip de catalizator)			
				UR/Irs	UR/FC ₂ / NH ₄ Cl-20	FC ₂ / NH ₄ Cl-20	UR/FR ₃ / H ₂ SO ₄ -20
1.	Componentele compozițiilor adezive: - rășină ureo-formaldehidică tip URELIT R (UR); - rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 (FC2); - rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3 (FR3); - întăritor tip IR solid (Irs); - clorură de amoniu soluție 20% (NH ₄ Cl – 20); - acid sulfuric soluție 20% (H ₂ SO ₄ -20) - făină de secară (F); - apă.		g	100	50	-	50
			g	-	50	100	-
			g	-	-	-	50
			g	1,5	-	-	-
			cm ³	-	25	25	-
			cm ³	-	-	-	1
			g	12,33	12,33	12,33	12,33
2.	Caracteristicile fizico-chimice ale compozițiilor adezive realizate:	Conținut de substanță uscată	%	73,03	62,00	61,32	54%
		pH inițial	-	4,00	4,00	4,00	4,00
		pH final	-	3,50	3,00	3,00	3,00
		Timp de scurgere prin cupa FORD ø 8mm, la 20°C	s	95	11	31	34
		Timp de gelificare, t _g , la 20°C	min	27	37	67	120
		Timp de dispariție a lipiciozității, t _{al} , la 20°C	min	-	6	10	-
		Timp de solidificare, t _s , la 20°C (Viabilitate)	min	86	90	143	720
3.	Parametrii regimului de încleiere:	Temperatura	°C	20	20	20	20
		Presiunea specifică	N/mm ²	0,6	0,6	0,6	0,6
		Durata de presare	h	2	4	2	4
		Consum specific	g/m ²	185	125	100	120

Componentele celor patru compoziții adezive studiate, caracteristicile lor fizico-chimice și parametrii regimului de încleiere utilizați sunt prezentate centralizat în tabelul 31 (Varodi, 2007b, 2008a, 2008c, 2009, 2010).

Aplicarea adezivilor s-a realizat cu ajutorul unui dispozitiv de laborator cu role, iar consumul specific la aplicarea pe o singură față a fost determinat prin calcul.

Analiza datelor din tabelul 31 evidențiază faptul că cele patru compoziții adezive studiate prezintă valori apropiate ale pH-ului inițial și final. Comparativ cu compoziția de referință, timpul de scurgere prin cupa FORD Ø8 mm la 20°C este redus cu aproximativ 67–88% pentru compozițiile care conțin rășini furanice mixte cu alcool furfurilic URELIT FR3 și URELIT FC2. În schimb, timpul de gelificare al compozițiilor pe bază exclusivă de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic URELIT FR3 și URELIT FC2 este mai mare, situându-se între 1 și 2 ore

Timpul de dispariție a lipiciozității pentru cele două compoziții adezive pe bază de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2 este cuprins între 6 și 10 minute, iar timpul de solidificare este cu aproximativ 5–66% mai mare decât al probei de referință. În schimb, compoziția pe bază de amestec masic egal de URELIT FR3 și URELIT R (UR/FR3/H₂SO₄-20) prezintă un timp de solidificare de aproximativ 12 ore, ceea ce limitează utilizarea sa practică la încleierea lemnului.

Utilizarea ca liant a amestecului masic egal de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2 și rășină ureică URELIT R conduce la reducerea consumului specific de adeziv cu aproximativ 32% față de proba de referință. În cazul utilizării exclusive a URELIT FC2, reducerea este de circa 46%, iar pentru amestecul masic egal URELIT FR3–URELIT R, de aproximativ 35%.

4.1.2. Determinarea rezistenței îmbinării la forfecare prin tracțiune longitudinală

Evaluarea rezistenței îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală ale acestor compoziții adezive s-a realizat pe epruvete din lemn de fag, conform formei și dimensiunilor prevăzute în SR EN 302-1:2004. Metoda utilizată nu urmărește stabilirea compatibilității adezivilor pentru fabricarea panourilor din lemn, ci doar evaluarea utilizării acestora la realizarea structurilor portante din lemn.

Epruvetele folosite au fost realizate din două seturi de câte două plăcuțe din lemn de fag, calibrate și șlefuite ușor cu hârtie abrazivă P100. Acestea au fost apoi încleiate la temperatura ambiantă cu cele patru compoziții adezive studiate, utilizând aceeași presiune specifică de 0,6 N/mm²

Pentru compoziția adezivă de referință UR/IRs și pentru compozițiile pe bază de URELIT FC2 (UR/FC2/NH₄Cl-20 și FC2/NH₄Cl-20), au fost studiate durate de presare de 2 și 4 ore. În cazul compoziției UR/FR3/H₂SO₄-20, pe bază de amestec masic egal de URELIT FR3 și URELIT R, s-a utilizat numai durata de presare de 4 ore. Încercările s-au realizat cu un strat de adeziv de aproximativ 0,1 mm grosime, pe plăcuțe din lemn de fag cu dimensiunile finale de 300 × 100 × 5 mm. Eșantionarea și debitarea epruvetelor pentru determinarea rezistenței îmbinării la forfecare prin tracțiune longitudinală s-au efectuat conform schemei prezentate în figura 31.

Epruvetele, având forma și dimensiunile indicate în figura 32, au fost prevăzute în zona mediană cu două canale simetrice cu baza plată, realizate prin frezare, cu lățimea de (2,5 ± 0,5) mm și lungimea de (10,0 ± 0,1) mm, fără pătrunderea în stratul de adeziv. Înainte de debitarea epruvetelor, plăcuțele de lemn de fag încleiate au fost supuse condiționării timp de 7 zile într-o cameră climatică, la temperatura de (20 ± 2) °C și umiditatea relativă a aerului de (65 ± 5)%.

Înainte de determinările propriu-zise ale rezistenței îmbinării la forfecare prin tracțiune longitudinală, epruvetele au fost supuse la cinci tratamente de condiționare prealabilă, dintre care trei au fost evaluate în stare uscată (A1, A3, A5), iar două în stare umedă (A2, A4).

Conform prevederilor SR EN 302-1:2004 tratamentele au fost:

- A_1 – 7 zile în atmosferă standard, $(20 \pm 2)^0\text{C}$ temperatură și $(65 \pm 5)\%$ umiditate relativă a aerului;
- A_2 – 7 zile în atmosferă standard, $(20 \pm 2)^0\text{C}$ temperatură și $(65 \pm 5)\%$ umiditate relativă a aerului, 4 zile imersie în apă la $(20 \pm 5)^0\text{C}$ temperatură, epruvete încercate în stare umedă;
- A_3 – 7 zile în atmosferă standard, $(20 \pm 2)^0\text{C}$ temperatura și $(65 \pm 5)\%$ umiditate relativă a aerului, 4 zile imersie în apă la $(20 \pm 5)^0\text{C}$, temperatură uscare 7 zile în atmosferă standard, $(20 \pm 2)^0\text{C}$ temperatura și $65 \pm 5\%$ umiditate relativă a aerului, epruvetele fiind încercate uscate;
- A_4 – 7 zile în atmosferă standard, $(20 \pm 2)^0\text{C}$ temperatură și $(65 \pm 5)\%$ umiditate relativă a aerului, 6 ore imersie în apă fiartă, 2 ore imersie în apă la $(20 \pm 5)^0\text{C}$ temperatură, epruvete încercate în stare umedă;
- A_5 – 7 zile în atmosferă standard, $(20 \pm 2)^0\text{C}$ temperatură și $(65 \pm 5)\%$ umiditate relativă a aerului, 6 ore imersie în apă fiartă, 2 ore imersie în apă la de $(20 \pm 5)^0\text{C}$ temperatura, uscare 7 zile în atmosferă standard, $(20 \pm 2)^0\text{C}$ temperatură și $(65 \pm 5)\%$ umiditate relativă a aerului, epruvete încercate uscate.

Numărul de epruvete testate a fost stabilit astfel încât, conform standardului menționat, să fie disponibile câte 10 epruvete corespunzătoare pentru fiecare tratament analizat. Încercările la forfecare prin tracțiune longitudinală până la rupere au fost realizate pe o mașină universală de încercări fizico-mecanice BRUNO KROLL din Berlin, Germania, utilizând o viteză constantă de creștere a sarcinii de $(2,0 \pm 0,5)$ kN/min. Durata unei determinări a fost de minimum 50 de secunde pentru epruvetele testate în stare uscată și de minimum 30 de secunde pentru cele testate în stare umedă.

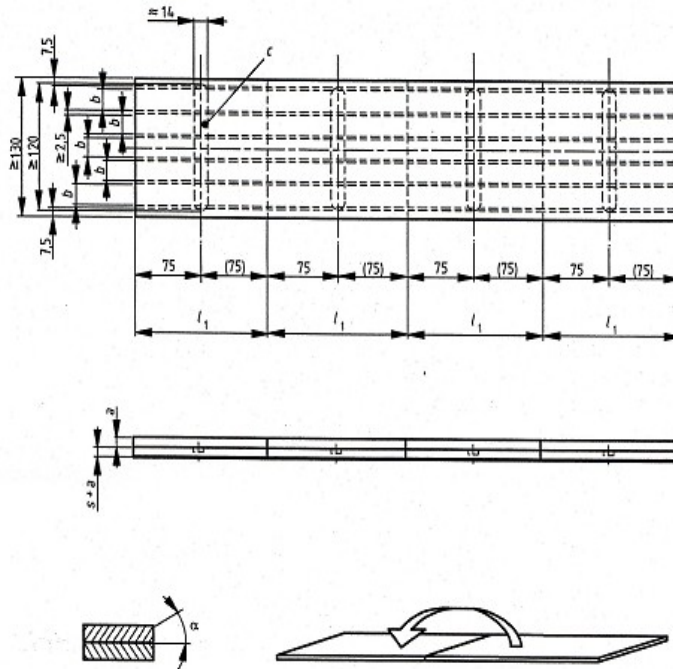


Fig.31 Schema de eșantionare și debitare a epruvetelor din plăcuțe de lemn de fag încleiate cu adezivii studiați (Varodi, 2010)

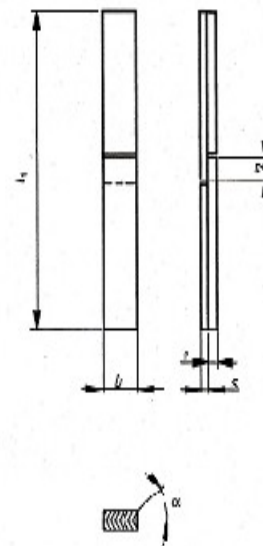


Fig.32 Forma și dimensiunile epruvetelor pentru determinarea rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală a îmbinărilor (Varodi, 2010)

Rezistența la forfecare a îmbinării prin tracțiune longitudinală notată cu τ_{fe} , determinată experimental, s-a calculat cu aceeași relație (3) :

$$\tau_{fe} = \frac{F_e}{A} \quad [\text{N/mm}^2] \quad (3)$$

în care:

τ_{fe} – rezistența la forfecare a îmbinării prin tracțiune longitudinală determinată experimental, în N/mm^2 ;

F_e - sarcina medie de rupere, în N;

A - aria suprafeței supuse încercării, în mm^2 .

În figura 33 este redat aspectul ruperilor în unele epruvete după efectuarea acestei încercări, acestea având loc fie în adeziv (a), fie parțial în lemn parțial în stratul de adeziv (b).

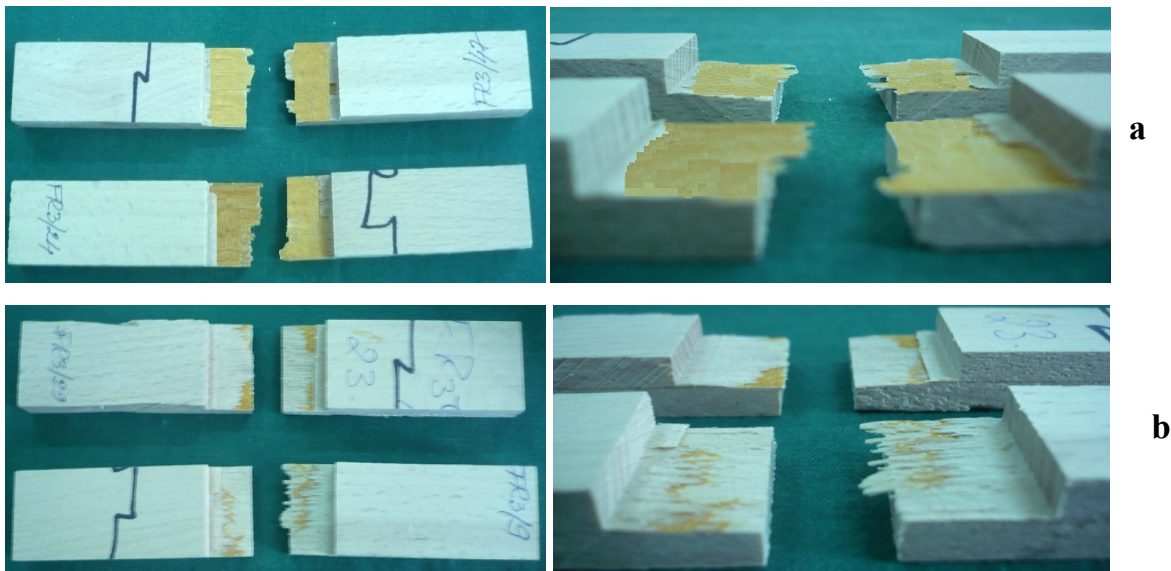


Fig. 33 Aspectul ruperilor unor epruvete după încercarea îmbinării la forfecare prin tracțiune longitudinală: a – rupere în stratul de adeziv; b – rupere parțial în lemn și parțial în stratul de adeziv (Varodi, 2010).

Pentru asigurarea unei baze reale de comparație, pe baza valorilor medii experimentale ale rezistenței îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală (τ_{fe}), s-au determinat și valorile medii calculate ale acestei rezistențe (τ_{fc}), corespunzătoare unui consum specific de 100 g/m^2 adeziv absolut uscat aplicat. Calculul acestora s-a realizat, similar cazului rășinilor sintetice propriu-zise, utilizând aceeași relație (4):

$$\tau_{fc} = \frac{\tau_{fe}}{c_{spau}} * 100 \quad [N/mm^2] \quad (4)$$

în care:

τ_{fc} – rezistența la forfecare a îmbinării prin tracțiune longitudinală calculată la consumul specific de 100 g/m^2 adeziv absolut uscat aplicat, în N/mm^2 ;

τ_{fe} - rezistența la forfecare a îmbinării prin tracțiune longitudinală determinată experimental, în N/mm^2 ;

c_{spau} -consumul specific de adeziv absolut uscat aplicat, în g/m^2 .

În tabelul 32 sunt prezentate valorile rezistențelor îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală, determinate experimental pentru cele patru compoziții adezive studiate, după aplicarea tratamentelor prelabile menționate anterior. Rezultatele evidențiază faptul că rezistența îmbinărilor este influențată de trei factori principali: tipul adezivului utilizat, durata de presare și tratamentul aplicat epruvetelor înainte de încercare.

Analiza datelor din tabelul 32 (Varodi, 2010) arată că, la o durată de presare de 4 ore, compoziția adezivă de referință UR/IRs asigură rezistențe ale îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală corespunzătoare doar unui adeziv de tip II. În schimb, compoziția UR/FR3/ H_2SO_4 -20, pe bază de amestec 50% URELIT FR3 și 50% URELIT R, prezintă pentru toate tratamentele aplicate rezistențe mult mai reduse față de proba de referință. Prin

urmare, această compoziție nu poate fi recomandată pentru fabricarea structurilor portante din lemn, deoarece nu îndeplinește nici cerințele minime pentru un adeziv structural de tip II.

Analiza rezultatelor din tabelul 32 arată că, după o presare de 4 ore, adezivul de referință UR/IRs obține rezistențe ale îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală care permit încadrarea sa doar în categoria adezivilor structurali de tip II.

În cazul compoziției UR/FR3/H₂SO₄-20, realizată dintr-un amestec în proporții egale de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FR3 și rășină ureică URELIT R, rezistențele obținute sunt mult mai mici decât cele ale adezivului de referință, indiferent de tratamentul aplicat epruvetelor.

Tabelul 32.

Rezistențele îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală ale compozițiilor adezive studiate, în funcție de durata de presare și tratamentul prealabil aplicat.

Nr. crt	Tipul de tratament aplicat	Prevederi SR EN 301: 2006, $\tau_{fe,min}$, N/mm ²		Indicativele compozițiilor adezive (Tip de rășină/Tip de catalizator)/(Durata de presare)							
				UR/IRs		UR/FC ₂ /NH ₄ Cl-20		FC ₂ /NH ₄ Cl-20		UR/FR ₃ /H ₂ SO ₄ -20	
		Adeziv tip I	Adeziv tip II	2h	4h	2h	4h	2h	4h	4h	
1	A ₁	10,0	10,0	11,05	12,86	11,56	15,72	14,97	19,36	7,14	
2	A ₂	6,0	6,0	5,94	9,09	7,87	10,12	9,39	12,51	5,82	
3	A ₃	8,0	8,0	10,73	12,36	10,83	14,76	14,42	18,20	6,12	
4	A ₄	6,0	*	4,99	5,50	6,08	6,40	6,57	6,96	4,03	
5	A ₅	8,0	*	7,55	11,83	8,44	12,35	10,27	16,91	5,59	

NOTA*-Încercare nu se cere pentru acest tip de adeziv.

Din acest motiv, această compoziție nu poate fi utilizată la fabricarea structurilor portante din lemn, deoarece nu atinge nivelul minim de performanță necesar nici pentru un adeziv structural de tip II

Datele experimentale din tabelul 32 și reprezentările grafice din figura 34 evidențiază faptul că, pentru ambele durate de presare analizate, rezistențele îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală, atât cele determinate experimental, cât și cele calculate, sunt semnificativ mai mari pentru compozițiile care conțin rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2 (UR/FC₂/NH₄Cl-20 și FC₂/NH₄Cl-20) comparativ cu proba de referință UR/IRs..

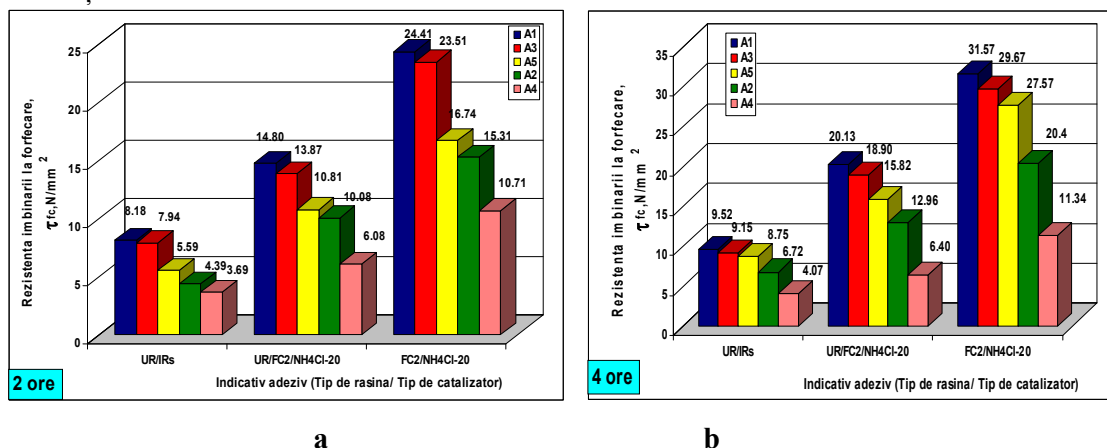


Fig. 34. Variația rezistențelor calculate ale îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală în funcție de compoziția adezivă, tratamentul prealabil și durata de presare: a – 2 ore; b – 4 ore (Varodi, 2010).

În figura 35 sunt prezentate grafic variațiile procentuale ale rezistențelor calculate ale îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală pentru compoziția UR/FC₂/NH₄Cl-20, pe bază de amestec masic egal de rășină furanică URELIT FC2 și rășină ureică URELIT R, precum și pentru compoziția FC₂/NH₄Cl-20, pe bază exclusivă de rășină furanică URELIT

FC2. Valorile sunt exprimate în raport cu compoziția de referință UR/IRs, în funcție de tratamentul aplicat și durata de presare.

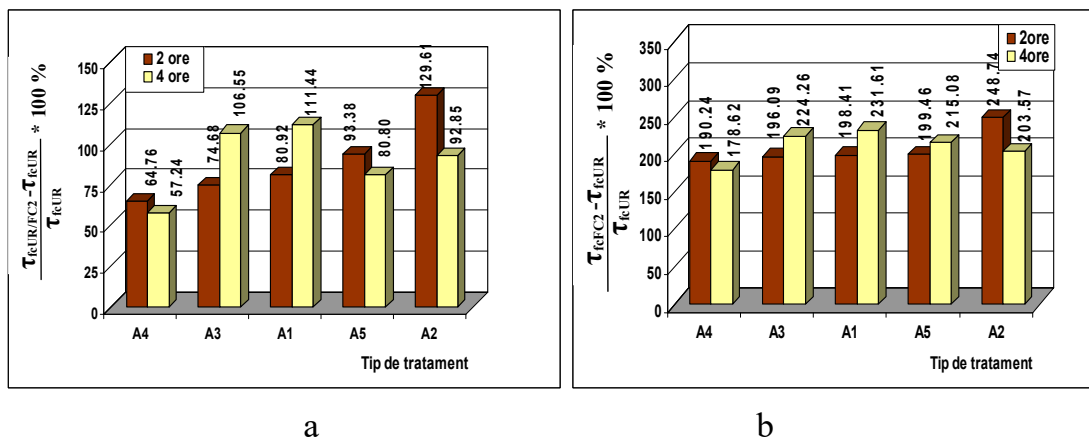


Fig.35 Variațiile procentuale ale rezistenței calculate a îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală în funcție de tratamentul aplicat și durata de presare pentru: **a** – compoziția adezivă pe bază de amestec masic egal de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2 și rășină ureică URELIT R (UR/FC2/NH₄Cl-20); **b** – compoziția adezivă pe bază exclusivă de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2 (FC2/NH₄Cl-20), raportate la compoziția adezivă de referință UR/IRs (Varodi, 2010).

Reprezentările grafice din figura 35 evidențiază faptul că, pentru compozițiile adezive care conțin rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2, variațiile procentuale ale rezistențelor calculate ale îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală sunt superioare celor înregistrate pentru compoziția adezivă de referință UR/IRs.

Pentru compoziția UR/FC2/NH₄Cl-20, pe bază de amestec masic egal de rășină furanică URELIT FC2 și rășină ureică URELIT R, creșterile față de proba de referință sunt de aproximativ 64–129% la durata de presare de 2 ore și de 57–111% la durata de presare de 4 ore. În cazul compoziției FC2/NH₄Cl-20, pe bază exclusivă de rășină furanică URELIT FC2, aceste creșteri sunt considerabil mai mari, situându-se între 190–248% pentru presarea de 2 ore și între 178–231% pentru presarea de 4 ore.

Diferențele de performanță dintre cele două compoziții sunt evidențiate mai clar în figura 36, unde sunt prezentate variațiile procentuale ale rezistenței calculate a îmbinărilor pentru compoziția FC2/NH₄Cl-20 în raport cu UR/FC2/NH₄Cl-20, în funcție de tratamentul aplicat și durata de presare.

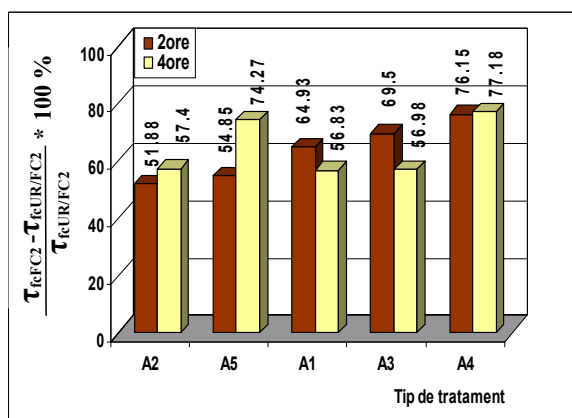


Fig.36 Variațiile procentuale ale rezistenței calculate a îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală pentru compoziția FC2/NH₄Cl-20 comparativ cu UR/FC2/NH₄Cl-20, în funcție de tratamentul aplicat și durata de presare (Varodi, 2010).

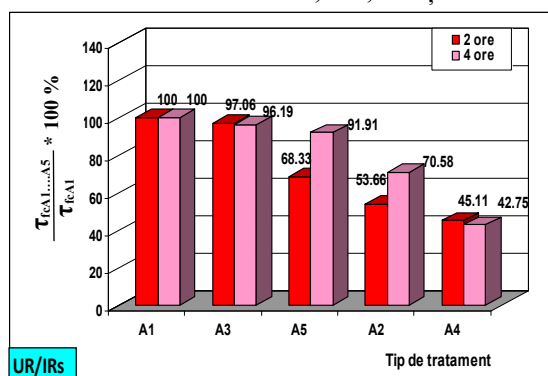
Tipul tratamentului prealabil aplicat epruvetelor influențează semnificativ calitatea îmbinărilor adezive. Comparativ cu tratamentul de referință A1, rezistențele calculate ale

îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală pentru celelalte tratamente variază în funcție de compoziția adezivă și durata de presare.

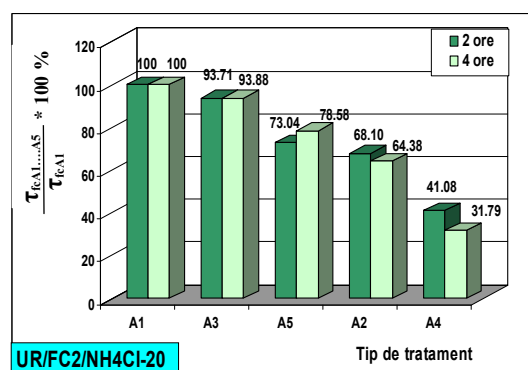
Pentru compoziția de referință pe bază de rășină ureică URELIT R, reprezentarea din figura 37a arată că valorile procentuale ale rezistențelor se reduc de la aproximativ 97% la 45% pentru presarea de 2 ore și de la 96% la 42% pentru presarea de 4 ore, în ordinea descrescătoare a eficienței tratamentelor: A3, A5, A2 și A4.

Pentru compoziția adezivă pe bază de amestec masic egal de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2 și rășină ureică URELIT R, valorile procentuale prezentate în figura 37b se reduc, față de tratamentul A1, de la aproximativ 93% la 41% pentru durata de presare de 2 ore și de la 93% la 31% pentru durata de presare de 4 ore. Ordinea descrescătoare a eficienței tratamentelor este: A3, A5, A2 și A4.

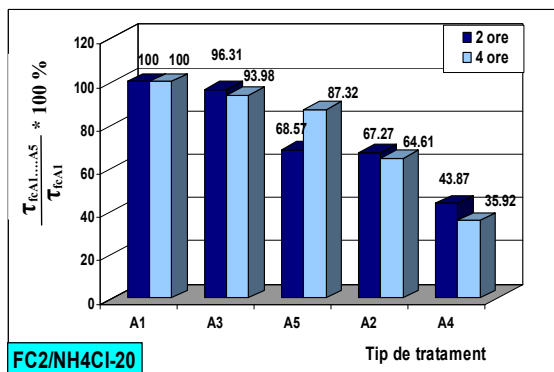
În cazul compoziției adezive pe bază exclusivă de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2, valorile procentuale din figura 37c scad de la aproximativ 96% la 43% pentru presarea de 2 ore și de la 93% la 35% pentru presarea de 4 ore, menținând aceeași ordine a tratamentelor: A3, A5, A2 și A4



a)



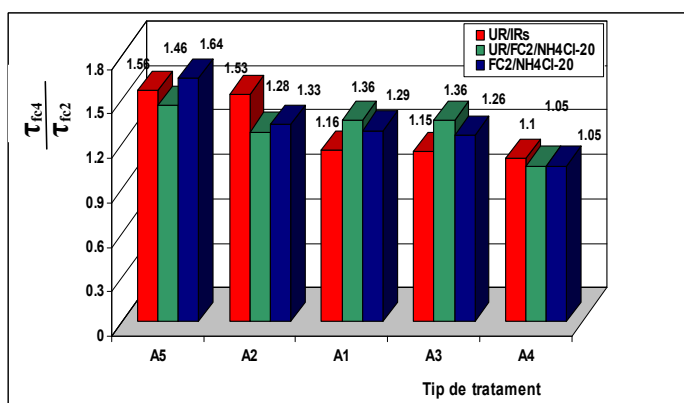
b)



c)

Fig. 37. Variația rapoartelor procentuale ale rezistenței calculate a îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală pentru tratamentele A2–A5 raportate la tratamentul A1, în funcție de compoziția adezivă și durata de presare: a – UR/IRs; b – UR/FC2/NH₄Cl-20; c – FC2/NH₄Cl-20, (Varodi, 2010)

Durata de presare reprezintă, de asemenea, un factor important de influență. Conform reprezentărilor grafice din figura 38, raportul dintre rezistențele calculate ale îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală obținute la 4 ore de presare și cele obținute la 2 ore variază în funcție de compoziția adezivă și tratamentul prealabil aplicat.



Variația raportului rezistenței calculate a îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală la 4 ore față de 2 ore de presare, în funcție de tratamentul aplicat și compozițiile adezive studiate (Varodi, 2010).

Pentru compoziția adezivă de referință, raportul rezistențelor calculate la 4 ore față de 2 ore de presare variază, în funcție de tratamentul prealabil aplicat, între aproximativ 1,56 și 1,10. Pentru compoziția UR/FC2/NH₄Cl-20, aceste valori se situează între 1,46 și 1,05, iar pentru compoziția FC2/NH₄Cl-20 între 1,64 și 1,05.

Rezultatele evidențiază faptul că, pentru toate compozițiile adezive analizate, rezistențele calculate ale îmbinărilor sunt mai mari la durată de presare de 4 ore comparativ cu cea de 2 ore. Ordinea descrescătoare a eficienței tratamentelor prelabile este aceeași în toate cazurile: A5, A2, A1, A3, A4.

4.1.3. Determinarea rezistenței la descleiere

Această determinare s-a efectuat conform prevederilor SR EN 302-2:2004, standard care stabilește metoda de evaluare a rezistenței la descleiere sau delaminare a îmbinărilor realizate cu adezivi destinați structurilor portante din lemn. Metoda **nu este destinată evaluării adecvării adezivilor pentru fabricarea panourilor pe bază de lemn.**

Pentru determinarea rezistenței la descleiere a celor patru compoziții adezive studiate s-au realizat câte patru piese lamelare din lemn de rășinoase. În prealabil, acestea au fost condiționate timp de 7 zile la temperatura de $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ și umiditatea relativă a aerului de $(65 \pm 5)\%$. Conform figurii 39a, fiecare piesă lamelară a fost obținută prin încheierea a șase lamele cu lungimea de 400 mm, lățimea de (150 ± 5) mm și grosimea de (30 ± 1) mm, având aceeași orientare a inelelor anuale de creștere.

Parametrii regimului de încheiere au fost următorii:

- temperatura23°C
- timp deschis de asamblare a lamelor5 minute;
- timp închis de presare a lamelor4 ore;
- presiune specifică.....0,6 N/mm².

Consumul specific de adeziv a variat între 100 și 185 g/m², în funcție de conținutul de substanță uscată al fiecărei compoziții adezive analizate. Din fiecare piesă lamelară obținută s-au debitat câte două epruvete, prin tăiere perpendiculară pe suprafața piesei, la o distanță mai mare de 50 mm față de extremități. Forma și dimensiunile finale ale acestora, prezentate în figura 39b, au fost de 75 × 150 × 180 mm.

Înainte de efectuarea încercărilor, pentru fiecare epruvetă s-a determinat lungimea totală a zonelor de încheiere de pe suprafețele de capăt.

Evaluarea rezistenței la descleiere a celor patru compoziții adezive studiate s-a realizat prin supunerea epruvetelor la cele două tratamente de impregnare cu apă/uscare prevăzute în SR EN 302-2:2004. Impregnarea cu apă s-a efectuat prin imersarea epruvetelor în apă la temperatura de 20°C, în condiții alternative de vacuum și presiune ridicată.

Instalația utilizată pentru aceste tratamente, prezentată în figura 40, a fost alcătuită dintr-o autoclavă (1) rezistentă la o presiune absolută de minimum 625 kPa, o pompă de vid

(4) capabilă să reducă presiunea sub 30 kPa și un compresor (5) care să asigure o presiune absolută de cel puțin 600 kPa.

Uscarea epruvetelor după impregnarea cu apă s-a realizat în condiții de umiditate relativă redusă și circulație forțată a aerului, utilizând o cameră de climatizare cu ventilație FEUTRON TYPE 3423/16. Aceasta a permis menținerea constantă a parametrilor de uscare în două regimuri: temperatura de $(28 \pm 1)^\circ\text{C}$, umiditatea relativă de $(30 \pm 5)\%$ și viteza aerului de $(2,25 \pm 0,25)$ m/s, respectiv temperatura de $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$, umiditatea relativă sub 15% și aceeași viteză de circulație a aerului de $(2,25 \pm 0,25)$ m/s.

Conform SR EN 302-2:2004 pentru fiecare grup de epruvete s-au realizat câte 2 cicluri de încercări, conform următoarele procedee:

- **procedeul la temperatură înaltă**, aplicabil adezivilor structurali de tip I
- **procedeul la temperatură joasă**, aplicabil adezivilor structurali de tip II

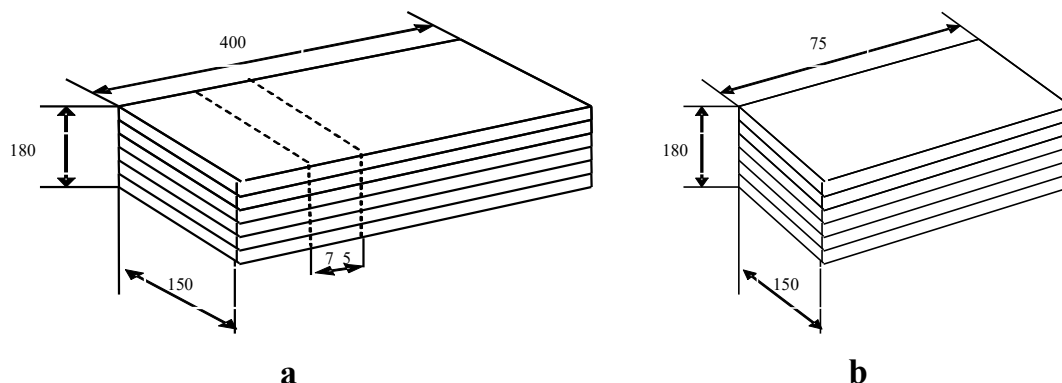


Fig.39 Configurația constructivă și dimensiunile piesei lamelare (a) și ale epruvetelor (b) folosite pentru determinarea rezistenței la descleiere a adezivilor studiați (Varodi, 2010).

În autoclavă a fost introdus de fiecare dată câte un lot de epruvete, dispuse astfel încât să fie menținută o distanță între acestea, după care s-a adăugat apă la temperatura de 20°C în cantitate suficientă pentru imersarea completă a epruvetelor.

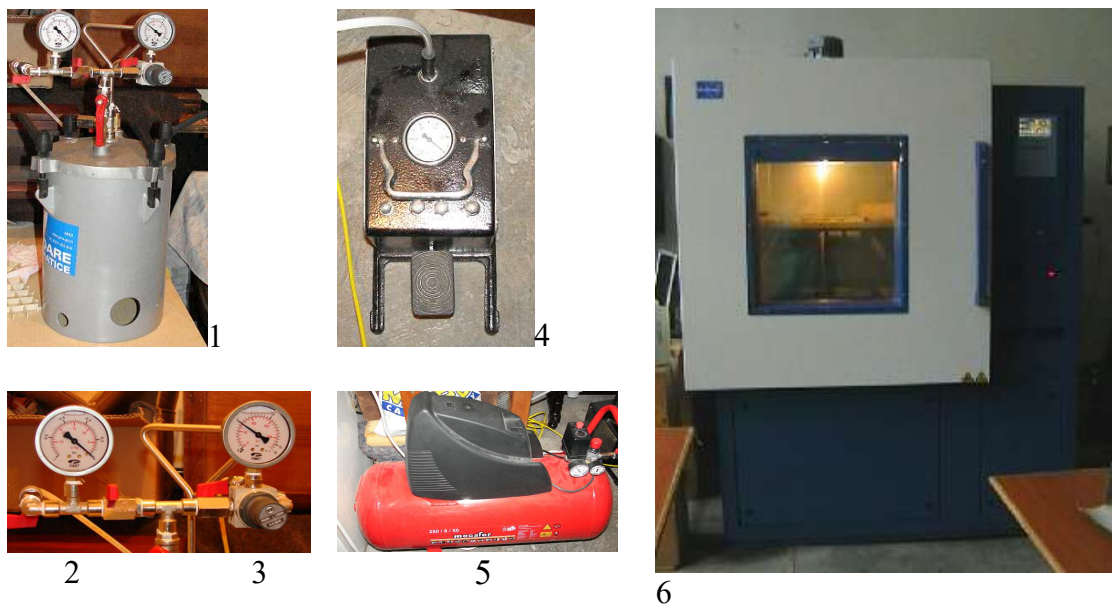


Fig.40 Aparatura utilizată pentru tratamentul de impregnare a epruvetelor în apă alternativ la presiune înaltă și vacuum/uscare: 1- autoclavă; 2-manometru presiune înaltă; 3- manometru vacuum; 4- pompă de vid; 5- compresor; 6- camera de climatizare FEUTRON TYPE 3423/16 (Varodi, 2010).

Procedeele la temperatură înaltă a cuprins:

- asigurarea unui vid în autoclavă la (25 ± 5) kPa timp de 5 minute;
- atingerea unei presiuni absolute prestabilite în autoclavă de (600 ± 25) kPa timp de 1 h.

Cu epruvetele menținute complet imersate în apă, ciclul de impregnare s-a repetat, obținându-se o durată totală de 130 de minute pentru cele două cicluri aplicate.

- uscarea probelor timp de 22 de ore în camera climatică la temperatura de $(65 \pm 5) ^\circ\text{C}$ cu min. 15% umiditate relativă a aerului și cu circulația aerului cu o viteză de $(2,25 \pm 0,25)$ m/s.

Pentru realizarea unei durate totale de încercare mai mari de 3 zile, ciclul de imersie/uscarea a fost aplicat suplimentar de două ori.

Procedeele la temperatură joasă a constat în:

- asigurarea unui vid în autoclavă la (25 ± 5) KPa timp de 15 minute;
- atingerea unei presiuni absolute prestabilite în autoclavă de (600 ± 25) KPa timp de 2 h.

Cu epruvetele menținute complet imersate, ciclul de impregnare s-a repetat încă o dată, obținându-se o durată totală de aproximativ 4 h 30 de minute, respectiv 2 cicluri.

- uscarea probelor timp de 91 h 30 minute în camera climatică la temperatura de $(28 \pm 1) ^\circ\text{C}$, cu $(30 \pm 5)\%$ umiditate relativă a aerului și cu circulația aerului cu o viteză de $(2,25 \pm 0,25)$ m/s.

Pentru realizarea unei durate totale de încercare de 8 zile, ciclul de imersie/uscarea a fost aplicat încă o dată.

Măsurarea lungimii desprinderilor admisibile, exprimate în milimetri, s-a efectuat în maximum o oră de la scoaterea epruvetelor din camera de climatizare. Determinările au fost realizate pe aceleași două suprafețe de capăt ale epruvetelor, utilizând o iluminare corespunzătoare, un șubler electronic și o lupă cu mărire de $10\times$

În figura 41 sunt prezentate aspecte ale desprinderilor apărute în zonele de încheiere dintre lamele, după efectuarea încercării de rezistență la descleiere pentru compozițiile adezive studiate:

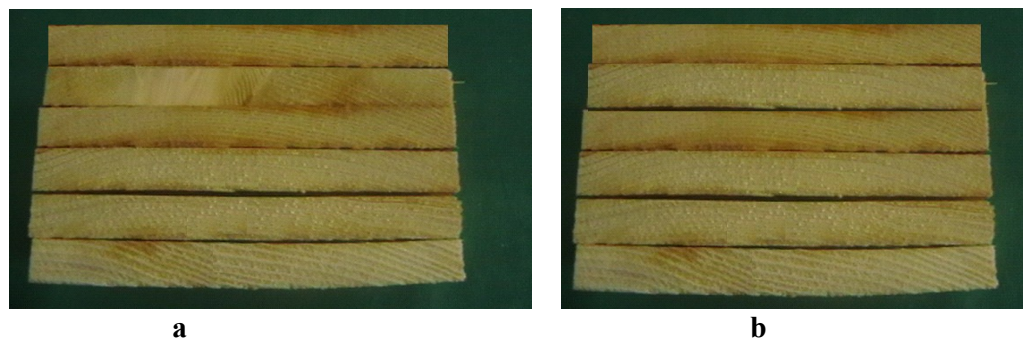


Fig.41 Aspecte ale desprinderilor din zonele de încheiere dintre lamele după efectuarea încercării: a – compoziția adezivă de referință UR/IRs; b – compoziția adezivă pe bază de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic FC2/NH₄Cl-20 (Varodi, 2010).

Rezistența la descleiere a îmbinărilor, exprimată prin procentul de desprindere totală (D), a fost determinată pentru fiecare epruvetă încercată sub forma raportului definit prin relația (5):

$$D = \frac{l_{\text{tot. despr}}}{l_{\text{tot. incl}}} * 100 \quad [\%] \quad (5)$$

în care:

D - procentul de desprindere totală, în %;

$l_{\text{tot. despr.}}$ - lungimea totală a îmbinărilor descleiate de pe cele 2 fețe de lemn, în mm;

$l_{\text{tot. incl.}}$ - lungimea totală a îmbinărilor de pe cele 2 fețe de lemn, în mm.

Rezultatele experimentale obținute în urma determinărilor efectuate sunt prezentate sintetic în tabelul 33, (Varodi, 2010).

Tabelul 33.

Rezistența la descleiere a celor 4 compoziții adezive studiate pe elemente lamelare din lemn de rășinoase

Nr crt	Indicativele compozițiilor adezive (Tip de rășină/Tip de catalizator)	Rezistența la descleiere a îmbinărilor, D, %.					
		Procedeu la temperatură înaltă			Procedeu la temperatură joasă		
		Prevederi SR EN 301:2006		Valori obținute experimental	Prevederi SR EN 301:2006		Valori obținute experimental
		Adeziv tip I	Adeziv tip II		Adeziv tip I	Adeziv tip II	
1	UR/IR _s	-	max 5	24,40	max 10	-	27,60
2	UR/FC ₂ /NH ₄ Cl – 20			6,50			11,40
3	FC ₂ /NH ₄ Cl – 20			1,05			0,90
4	UR/FR ₃ /H ₂ SO ₄ -20			89,90			98,40

Pe baza rezultatelor prezentate în tabelul 33 se constată că, din punct de vedere al rezistenței la descleiere, compoziția adezivă de referință UR/IR_s nu poate fi încadrată în categoria adezivilor structurali de tip I sau II. Valorile determinate depășesc limitele maxime admisibile prevăzute de SR EN 301:2006 cu aproximativ 388% pentru procedeul la temperatură înaltă și cu aproximativ 176% pentru procedeul la temperatură joasă.

Nici compoziția UR/FR₃/H₂SO₄-20 nu îndeplinește condițiile de încadrare în clasele de adezivi structurali tip I sau II, valorile rezistenței la descleiere fiind considerabil mai mari decât cele obținute pentru compozițiile adezive prezentate anterior.

Compoziția adezivă UR/FC₂/NH₄Cl-20, realizată pe bază de amestec masic egal de rășină ureică URELIT R și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC₂, nu îndeplinește nici ea condițiile de încadrare în categoria adezivilor structurali de tip I sau II, conform aceluiași standard. Rezistența la descleiere determinată experimental depășește valorile maxime admisibile cu aproximativ 30% în cazul procedurii la temperatură înaltă și cu aproximativ 14% în cazul procedurii la temperatură joasă.

Compoziția adezivă FC₂/NH₄Cl-20, pe bază exclusivă de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC₂, este singura care poate fi încadrată ca adeziv structural de tip I, deoarece valorile rezistenței la descleiere determinate sunt mult sub limitele maxime admisibile prevăzute de standard. Reducerea față de aceste valori limită este de aproximativ 79% pentru tratamentul la temperatură înaltă și de aproximativ 90% pentru tratamentul la temperatură joasă.

4.1.4. Influența atacului acid asupra fibrelor lemnului, în urma tratamentelor ciclice de temperatură și umiditate, asupra rezistenței la tracțiune transversală

Această determinare s-a efectuat conform prevederilor SR EN 302-3:2004 și SR EN 302-3:A1:2006, care stabilesc metoda de evaluare a influenței deteriorării fibrelor lemnului asupra rezistenței îmbinărilor, ca urmare a acțiunii acizilor generați de adezivi în timpul ciclurilor climatice. Metoda are ca obiectiv principal stabilirea eventualului efect negativ al adezivului asupra rezistenței lemnului după încheiere, determinat de acțiunea sa chimică, fără a fi destinată evaluării adecvării acestuia pentru fabricarea panourilor pe bază de lemn.

În acest scop, îmbinările realizate între două piese de lemn utilizând fiecare dintre cele patru compoziții adezive menționate anterior au fost executate cu un strat de adeziv de grosime constantă și supuse unor cicluri controlate de temperatură și umiditate. Ulterior, acestea au fost încercate la tracțiune transversală până la rupere.

Pentru realizarea determinărilor s-au confecționat inițial patru elemente lamelare din lemn de rășinoase, cu inele anuale cu grosimea mai mică de 2 mm și orientate la aproximativ 45° față de suprafețele pieselor. Elementele au avut dimensiunile de 400 mm lungime, 60 mm lățime și 60 mm grosime.

Fiecare element lamelar a fost apoi despicat longitudinal în două piese egale, cu secțiune dreptunghiulară, acestea fiind condiționate într-o cameră climatică la temperatura de $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ și umiditatea relativă a aerului de $(65 \pm 5)\%$ până la atingerea masei constante.

Înainte de încheiere, suprafețele perechi ale pieselor condiționate au fost șlefuite ușor cu hârtie abrazivă cu granulația P100. Separat au fost confecționate garnituri de etanșare din carton, cu dimensiunile de $60 \times 45 \times 0,5$ mm, care au fost amplasate echidistant la $(35 \pm 0,5)$ mm pe una dintre suprafețele de încheiere ale fiecărei perechi de piese pregătite anterior, cu lungimea orientată transversal față de lățimea tăieturii.

Pe suprafața lemnoasă rămasă liberă între garniturile de etanșare s-a aplicat un strat de adeziv cu grosimea egală cu cea a garniturilor de carton. Ulterior, peste această piesă a fost așezată cealaltă jumătate a elementului lamelar, menținând aceeași orientare reciprocă a celor două componente ca înainte de despicare.

Ansamblul astfel realizat a fost presat la temperatura mediului ambiant timp de 4 ore, la o presiune specifică de $(0,6 \pm 0,1)$ MPa, după care a fost condiționat timp de 7 zile într-o cameră climatică la temperatura de $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ și umiditatea relativă a aerului de $(65 \pm 5)\%$.

Ulterior, în planul îmbinării, de-a lungul elementului de lemn încheiat, au fost executate găuri cu ajutorul unui burghiu cu diametrul de 25 mm. Centrele acestora au fost dispuse alternativ la distanțe de $(50 \pm 0,5)$ mm și $(30 \pm 0,5)$ mm, conform figurii 42, astfel încât să se obțină lungimi ale zonelor de îmbinare de (25 ± 1) mm.

În etapa finală, ansamblul de lemn încheiat și prelucrat prin găurire a fost rindeluit simetric până la dimensiunile de $(50 \pm 0,5)$ mm $\times$ $(50 \pm 0,5)$ mm, după care au fost debitate epruvetele de încercare cu lungimea de (60 ± 1) mm.

Pentru determinarea influenței atacului acid asupra fibrelor lemnului și implicit asupra rezistenței la tracțiune transversală a compozițiilor adezive studiate s-a utilizat un dispozitiv de încercare în care, conform figurii 43, epruveta a fost așezată liber înainte de aplicarea sarcinii. În vederea efectuării determinării, marginile zonelor concave ale epruvetelor au fost prelucrate prin frezare, astfel încât să corespundă formei interioare a dispozitivului de încercare (figurile 43 și 44).

Forța necesară producerii ruperii în planul de încheiere a fost determinată cu ajutorul unei mașini universale de încercări fizico-mecanice tip VEB THÜRMINGER INDUSTRIEWERK RAUENSTEIN, prin aplicarea unei sarcini constante cu viteza de (10 ± 1) kN/min. Durata unei determinări a fost de minimum 15 secunde.

Înainte de determinarea rezistenței la tracțiune transversală, epruvetele au fost supuse unui tratament climatic alcătuit din 4 cicluri, conform prevederilor SR EN 302-3:2004. Fiecare ciclu a cuprins trei etape succesive, notate A, B și C, condițiile de expunere climatică fiind prezentate centralizat în tabelul 34 (Varodi, 2010).

Tabelul 34

Condițiile de expunere climatică ciclică a epruvetelor pentru evaluarea atacului acid asupra rezistenței la tracțiune transversală a lemnului.

Etapa	Durata, h	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	Umiditatea relativă, %
A	24	50 ± 2	$87,5 \pm 2,5$
B	8	10 ± 2	$87,5 \pm 2,5$
C	16	50 ± 2	≤ 20

După încheierea tratamentelor ciclice de expunere climatică, epruvetele au fost condiționate în camera de climatizare FEUTRON TYPE 3423/16 la temperatura de $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ și umiditatea relativă a aerului de $(65 \pm 5)\%$ până la atingerea masei constante. Conform standardului, alte 5 epruvete provenite din zone neînvecinate ale ansamblului încheiat au fost păstrate în aceleași condiții, fiind utilizate ca probe martor.

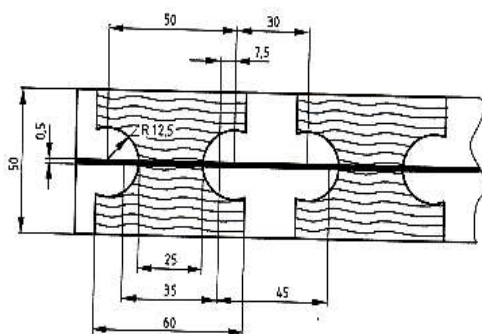


Fig.42 Eșantionarea și debitarea epruvetelor din ansamblul de lemn încheiat pentru determinarea influenței atacului acid asupra rezistenței la tracțiune transversală (Varodi, 2010)..

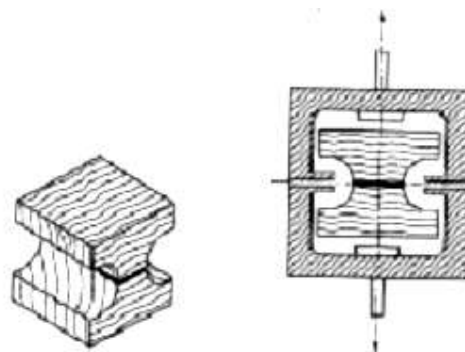


Fig.43 Forma finală a epruvetei și poziționarea acesteia în dispozitivul de încercare pentru evaluarea influenței atacului acid asupra rezistenței la tracțiune transversală (Varodi, 2010).

Rezultatul determinării a fost exprimat prin valoarea rezistenței la tracțiune transversală calculată pe baza a 8 încercări valide, fiind excluse epruvetele la care ruperea s-a produs în lemn la valori mai mici decât limita minimă prevăzută în SR EN 301:2006 sau la care s-a constatat vizual o aplicare necorespunzătoare a adezivului. De asemenea, a fost evaluat vizual modul de rupere al îmbinării, exprimat procentual cu o precizie de 10%. Ruperea a fost clasificată ca **tip A** atunci când s-a produs **în stratul de adeziv**, cu fibre de lemn vizibile, indicând deteriorarea acestora, respectiv ca **tip B** atunci când s-a produs **în masa lemnului**, suprafața planului de încheiere fiind acoperită parțial sau total cu fibre de lemn.

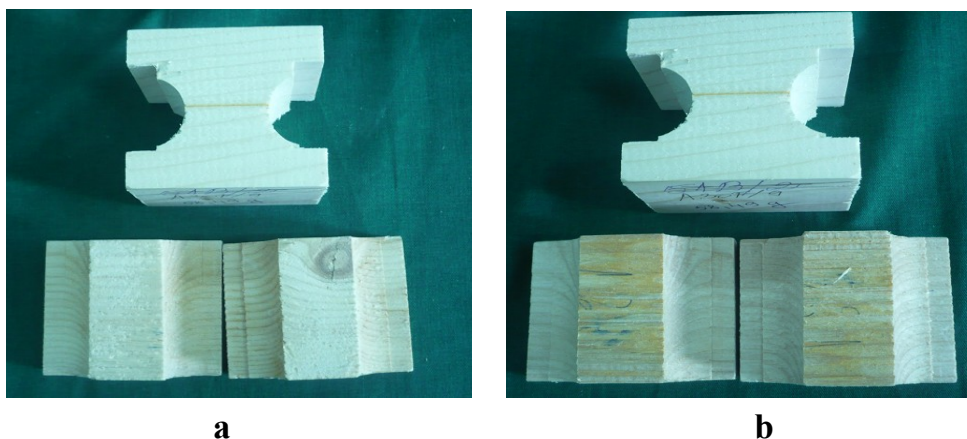


Fig.44 Aspecte ale ruperilor unor epruvete după încercarea privind influența atacului acid asupra rezistenței la tracțiune transversală: a – UR/IRs; b – FC2/NH₄Cl-20., (Varodi, 2010).

Rezistența la tracțiune transversală ca urmare a atacului acid al fibrelor de lemn, notată în SR EN 302-3:2004 cu f_1 , s-a calculat cu relația (6) :

$$f_1 = \frac{F_{\max}}{A} \quad [\text{N/mm}^2] \quad (6)$$

în care:

f_1 -rezistența la tracțiune transversală ca urmare atacului acid al fibrelor de lemn, în N/mm²;

$F_{\max}$ –sarcina maximă de rupere, în N;

A -aria suprafeței încheiate, în mm².

În figura 44 sunt prezentate aspecte ale ruperilor de tip A, obținute pentru epruvetele încheiate cu compoziția adezivă de referință, și ale ruperilor de tip B, corespunzătoare compoziției adezive pe bază de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2.

Rezultatele experimentale obținute pentru cele patru compoziții adezive analizate sunt prezentate centralizat în tabelul 35, (Varodi, 2010).

Tabelul 35
Rezistența la tracțiune transversală a compozițiilor adezive studiate în urma atacului acid asupra fibrelor lemnului, pentru epruvete în stare uscată și supuse tratamentelor ciclice conform SR EN 302-3:2004 și SR EN 302-3/A1:2006

Nr crt	Indicativele compozițiilor adezive (Tip de rășină/Tip de catalizator)	Rezistența la tracțiune transversală, f _t , N/mm ²				Tipul ruperii	Proporția medie a suprafeței acoperită cu fibre de lemn,%
		Prevederi SR EN 301:2006		Valori obținute experimental			
		În stare uscată (martor)	După tratamentele climatice ciclice	În stare uscată (martor)	După tratamentele climatice ciclice		
1	UR/IR _s	min. 2	min. 80% din valoarea medie obținută pe proba martor	1,79	0,80	A	40
2	UR/FR ₃ /H ₂ SO ₄ -20			1,17	0	A	0
3	UR/FC ₂ /NH ₄ Cl-20			1,96	1,62	B	76
4	FC ₂ /NH ₄ Cl-20			2,69	2,32	B	82

Analiza datelor prezentate în tabelul 35 evidențiază diferențe importante între comportarea compozițiilor adezive studiate. Astfel, în cazul compoziției adezive de referință UR/IR_s, în stare netratată, rezistența la tracțiune transversală este cu aproximativ 10% mai mică decât valoarea minimă de 2 N/mm² prevăzută de SR EN 301:2006.

După aplicarea tratamentelor climatice ciclice, această valoare se reduce cu aproximativ 44% față de limita admisă, ruperea fiind de tip A, cu aproximativ 40% din suprafață acoperită cu fibre de lemn.

Compoziția adezivă UR/FR₃/H₂SO₄-20, pe bază de amestec masic egal de rășină furanică URELIT FR₃ și rășină ureică URELIT R, prezintă în stare uscată o rezistență la tracțiune transversală cu aproximativ 41% mai mică decât limita minimă admisă și nu rezistă la aplicarea tratamentelor climatice ciclice.

În cazul compoziției UR/FC₂/NH₄Cl-20, pe bază de amestec masic egal de rășină furanică URELIT FC₂ și rășină ureică URELIT R, rezistența la tracțiune transversală în stare uscată este cu aproximativ 2% sub limita minimă prevăzută de standard. După tratamentele climatice ciclice, aceasta depășește însă limita admisă cu aproximativ 3%, ruperea fiind de tip B, cu aproximativ 76% din suprafață acoperită cu fibre de lemn.

Cea mai bună comportare a fost obținută pentru compoziția adezivă FC₂/NH₄Cl-20, pe bază exclusivă de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC₂. Aceasta prezintă, în stare uscată, o rezistență la tracțiune transversală cu aproximativ 34% mai mare decât limita minimă impusă de SR EN 301:2006. După aplicarea tratamentelor climatice ciclice, rezistența rămâne superioară limitei admise cu aproximativ 8%, ruperea fiind de tip B, cu aproximativ 82% din suprafață acoperită cu fibre de lemn.

4.1.5. Determinarea influenței contragerii lemnului asupra rezistenței la forfecare

Această determinare a fost realizată conform prevederilor SR EN 302-4:2008, care stabilește metoda de evaluare a reducerii rezistenței îmbinărilor încheiate ca urmare a tensiunilor generate de contragerea lemnului în procesul de uscare. Metoda are ca scop aprecierea capacității adezivului de a prelua aceste tensiuni fără apariția unor pierderi inacceptabile de rezistență și nu este destinată evaluării adecvării acestuia pentru fabricarea panourilor pe bază de lemn.

Această încercare este utilizată în special pentru obținerea datelor de performanță necesare clasificării adezivilor destinați realizării structurilor portante din lemn, în funcție de posibilitatea utilizării acestora în diferite condiții climatice.

Principiul metodei constă în realizarea unei îmbinări în cruce cu dublă suprapunere din lemn de rășinoase, supusă ulterior unui tratament de uscare și încercată la forfecare prin compresiune până la rupere.

Pentru efectuarea determinării, conform standardului menționat, s-a realizat inițial un ansamblu alcătuit din piese de lemn înțeleite cu fibre orientate încrucișat, de tipul celui prezentat în figura 45d. În acest scop au fost pregătite șase piese de suprapunere din lemn de rășinoase, cu dimensiunile de 400 mm lungime, 140 mm lățime și $(20,0 \pm 0,5)$ mm grosime. Inelele anuale de creștere (A) ale acestora au fost orientate aproximativ tangent față de suprafață, având raze cuprinse între 60 și 140 mm, conform figurilor 45a și 45c

Separat au fost pregătite **trei piese centrale** din lemn de rășinoase, cu dimensiunile de 400 mm lungime, 140 mm lățime și $(40,0 \pm 0,5)$ mm grosime. Inelele anuale de creștere (B) ale acestora au fost orientate sub un unghi cuprins între 30° și 60° față de suprafață, conform figurilor 45a și 45b.

Piesele au fost condiționate într-o cameră climatică la temperatura de $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ și umiditatea relativă a aerului de 75–80%, până la atingerea unei umidități a lemnului cuprinse între 16 și 18%. Cu 8 ore înainte de realizarea înțeleirii cu cele patru compoziții adezive studiate anterior, suprafețele de înțeleiere au fost șlefuite cu hârtie abrazivă cu granulația P100.

Ansamblurile înțeleite au fost realizate conform figurii 45c, prin dispunerea inițială a **pieselor de suprapunere** cu convexitatea inelelor anuale de creștere orientată în sens opus suprafețelor de înțeleiere și cu fibrele dispuse încrucișat față de piesa centrală, conform figurilor 45b și 45d.

Pe fiecare față a piesei centrale a fost amplasat câte un cadru de distanțare din aluminiu (figura 45e), cu grosimea de 0,5 mm, destinat delimitării unei suprafețe de înțeleiere cu dimensiunile de 100×100 mm

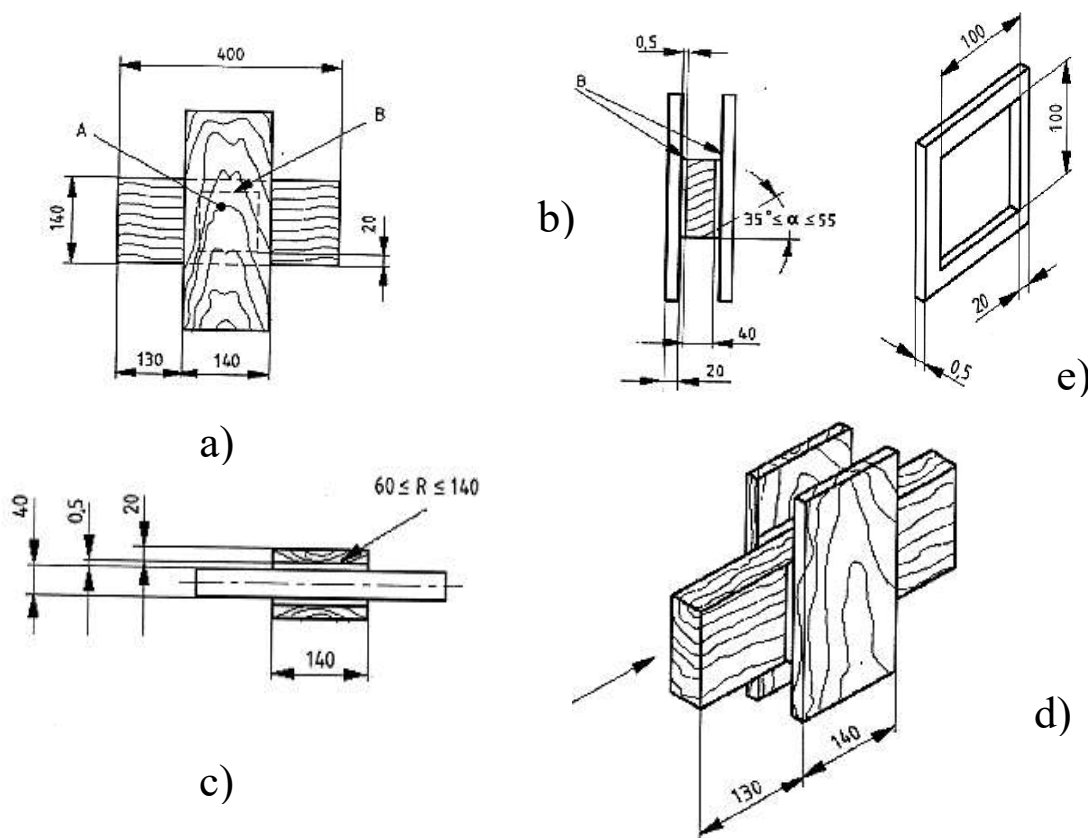


Fig.45 Ansamblu din piese de lemn cu fibre încrucișate, utilizat la evaluarea influenței contragerii lemnului asupra rezistenței la forfecare a îmbinărilor adezive (Varodi, 2010).

Înțeleierea pieselor din lemn de rășinoase cu cele patru compoziții adezive analizate s-a efectuat la aceiași parametri tehnologici prezentați anterior, după cum urmează:

➤ temperatura 20°C

- presiunea specifică.....0,6 N/mm²
- durata de presare.....4 ore

Consumul specific de adeziv a fost stabilit în funcție de tipul compoziției adezive utilizate, astfel încât să se asigure o grosime constantă a stratului de adeziv de 0,5 mm.

După realizarea încheierii, ansamblurile au fost condiționate timp de 7 zile într-o cameră climatică la temperatura de $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ și umiditatea relativă a aerului de $(65 \pm 5)\%$. Ulterior, acestea au fost supuse uscării într-o cameră de climatizare la temperatura de $(40 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ și umiditatea relativă a aerului de $(30 \pm 2)\%$, până la atingerea unui conținut mediu de umiditate de $(8 \pm 1)\%$, determinat prin metoda gravimetrică

Într-o etapă ulterioară, după uscarea ansamblurilor încheiate, cele două **piese de suprapunere** au fost îndepărtate prin tăiere, iar pe **piesa centrală** au fost încheiate alte **patru piese suplimentare** din lemn de rășinoase, cu dimensiunile de 220 mm lungime, 130 mm lățime și 30 mm grosime. Acestea au fost dispuse astfel încât să asigure o încărcare uniformă, menținându-se între ele un joc de aproximativ 3 mm, necesar pentru a permite deplasarea liberă în timpul încercării la compresiune. Forma și dimensiunile finale ale epruvetei de încercare sunt prezentate în figura 46.

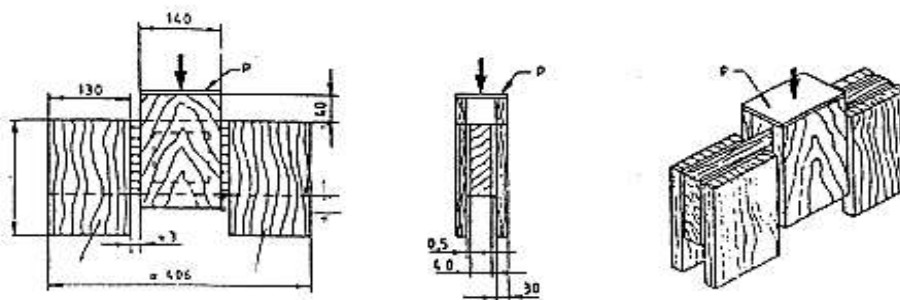


Fig. 46 Forma și dimensiunile finale ale epruvetei de încercare pentru evaluarea influenței contragerii lemnului asupra rezistenței îmbinărilor la forfecare prin compresiune (Varodi, 2010).

Epruvetele astfel realizate în laborator au fost rigidizate suplimentar prin fixarea celor patru piese adiționale de pe piesa centrală, utilizând câte un sistem de prindere cu șuruburi și piulițe în patru puncte.

Ulterior, toate epruvetele au fost condiționate din nou într-o cameră climatică, în atmosferă standard, la temperatura de $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ și umiditatea relativă a aerului de $(65 \pm 5)\%$, timp de 14 zile.

Încercarea la forfecare prin compresiune a fost efectuată pe câte patru epruvete realizate separat pentru fiecare compoziție adezivă studiată, utilizând o mașină universală de încercări fizico-mecanice tip LLOYD LS 100 PLUS (figura 47), aflată în dotarea Laboratorului de Încercări Mecanice al Facultății de Inginerie Mecanică din cadrul Universității Transilvania din Brașov.

Mașina de încercări a fost echipată cu un dispozitiv special destinat aplicării unei forțe de compresiune până la ruperea epruvetei. Încărcarea s-a realizat cu o viteză constantă de creștere a sarcinii de (20 ± 5) kN/min, durata necesară producerii ruperii fiind de minimum 70 de secunde.

Rezistența la forfecare prin compresiune, τ_c , s-a calculat cu relația (7) :

$$\tau_c = \frac{F_{\max}}{A} \quad [\text{N/mm}^2] \quad (7)$$

în care:

- τ_c -rezistența la forfecare prin compresiune, în N/mm²;
- F -sarcina maximă de rupere, în N;
- A -aria suprafeței încheiate, în mm².

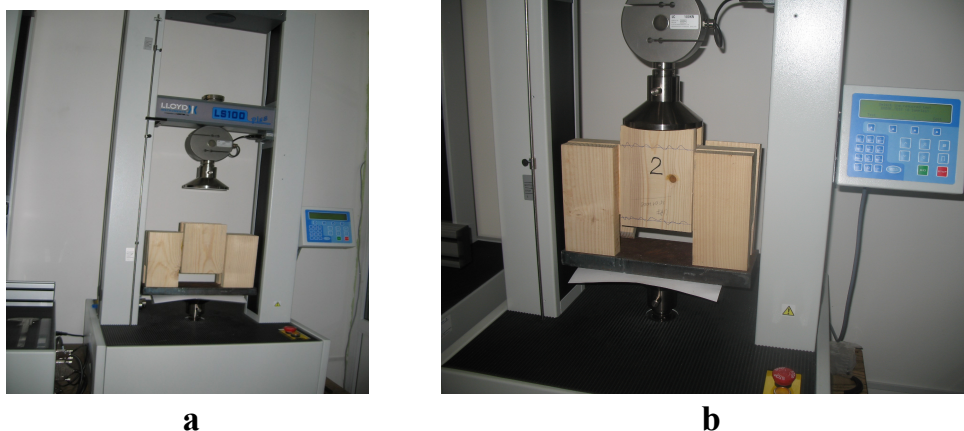


Fig.47 Mașina universală de încercări fizico-mecanice tip LLOYD LS 100 PLUS utilizată la determinarea influenței contragerii lemnului asupra rezistenței la forfecare prin compresiune: a – epruvetă înainte de încercare; b – epruvetă în timpul solicitării (Varodi, 2010).

Figura 48 prezintă aspecte ale ruperilor unor epruvete după încercare, acestea fiind, în majoritatea cazurilor, de tip mixt, cu propagare parțială în stratul de adeziv și parțial în lemn.

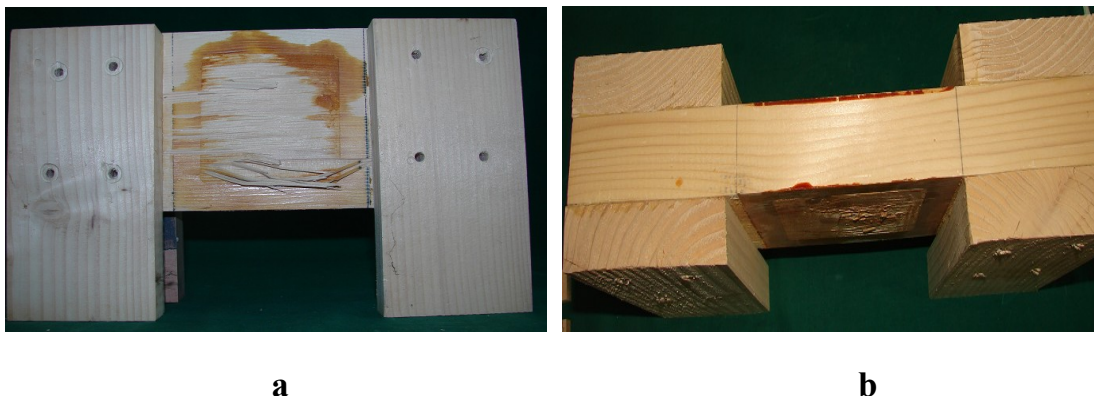


Fig.48 Aspectul ruperilor unor epruvete după determinarea influenței contragerii lemnului asupra rezistenței la forfecare prin compresiune: a – vedere frontală; b – vedere de sus (Varodi, 2010).

Rezultatul final al încercării a fost exprimat prin rezistența medie la forfecare prin compresiune, determinată în N/mm^2 , precum și prin evaluarea vizuală a proporției suprafeței de rupere în lemn, apreciată cu o precizie de 10%.

În tabelul 36 sunt prezentate centralizat valorile rezistențelor medii la forfecare determinate experimental și procentele suprafețelor de rupere localizate în masa lemnului (Vaodi, 2010).

Tabelul 36.

Rezistența la forfecare prin compresiune și procentul suprafețelor de rupere în masa lemnului pentru compozițiile adezive analizate.

Nr crt	Indicativele compozițiilor adezive (Tip de rășină/Tip de catalizator)	Rezistența la forfecare prin compresiune (prevederi conform SR EN 301:2006), N/mm^2	Valori obținute experimental	
			Rezistența medie la forfecare prin compresiune, N/mm^2	Proporția de suprafață încercată acoperită cu fibre de lemn, %
1	UR/IR _s	min 1,5	0,964	79,16
2	UR/FR ₃ /H ₂ SO ₄		0,753	40,00
3	UR/FC ₂ /NH ₄ Cl – 20		1,215	87,50
4	FC ₂ /NH ₄ Cl – 20		1,682	90,83

Datele prezentate în tabelul 36 evidențiază faptul că, pentru compoziția adezivă de referință UR/IRs, rezistența medie la forfecare prin compresiune este cu aproximativ 35% mai mică decât valoarea minimă impusă de SR EN 301:2006. De asemenea, compoziția adezivă UR/FR3/NH₄Cl-20, pe bază de amestec masic egal de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3 și rășină ureică tip URELIT R, prezintă o rezistență cu aproximativ 49% sub limita admisă.

În cazul compoziției UR/FC2/NH₄Cl-20, realizată pe bază de amestec masic egal de rășină furanică tip URELIT FC2 și rășină ureică tip URELIT R, rezistența medie la forfecare prin compresiune este inferioară valorii minime prevăzute de standard cu aproximativ 19%.

Spre deosebire de acestea, compoziția adezivă FC2/NH₄Cl-20, pe bază exclusivă de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, este singura care depășește valoarea minimă admisă de 1,5 N/mm², cu aproximativ 12%. Totodată, aceasta prezintă și cea mai mare proporție a suprafeței de rupere acoperită cu fibre de lemn, de aproximativ 90,83%, evidențiind o bună capacitate de transmitere a solicitărilor prin îmbinare.

4.2. Adezivi structurali cu reticulare la cald

Având în vedere rezultatele obținute anterior privind caracteristicile calitative ale adezivilor structurali pe bază de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, cu reticulare la temperatura mediului ambiant, s-a considerat necesară extinderea cercetărilor și asupra unor compoziții adezive structurale cu reticulare la cald, utilizând același tip de rășină furanică.

În acest scop, au fost selectate două compoziții adezive de referință pe bază de rășini ureo-formaldehidice, recomandate de SC VIROMET SA Victoria și utilizate în industria lemnului la fabricarea placajului de interior din lemn de fag cu rezistență îmbunătățită la apă. În aceste compoziții, adaosurile de rășină fenol-formaldehidică și, respectiv, melamin-formaldehidică au fost înlocuite integral cu rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2.

Efectul acestor substituții a fost evaluat comparativ prin determinarea rezistenței îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală ale noilor compoziții adezive, evidențiindu-se astfel influența celor trei tipuri de rășini sintetice asupra comportării la acțiunea apei.

4.2.1. Adeziv structural pe bază de amestec de rășină ureo-formaldehidică tip ADEZIV G și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2

În acest scop, au fost studiate inițial proprietățile fizico-chimice și de rezistență ale două compoziții adezive cu reticulare la cald, având ca liant de bază rășina ureo-formaldehidică tip ADEZIV G, respectiv:

- Compoziție de referință pe bază de rășină ureo-formaldehidică ADEZIV G + 6,67% rășină fenol-formaldehidică FENOFOR XP102, reticulată la 130°C, notată **AG-F/NH₄Cl**;
- Compoziții modificate pe bază de rășină ureo-formaldehidică ADEZIV G + 6,67% rășină furanică URELIT FC2, reticulate la 130°C (**AG-FC2/1/NH₄Cl**) și 110°C (**AG-FC2/2/NH₄Cl**).

Alegerea temperaturii de reticulare de 110°C este justificată de faptul că rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 este o rășină ureică modificată, nu o rășină fenol-formaldehidică, aceasta din urmă necesitând temperaturi de reticulare mai ridicate (130–160 °C).

Pe baza conținutului teoretic de substanță uscată, fenol și formaldehidă liberă, respectiv alcool furfurilic liber, valorile caracteristicilor teoretice ale celor trei compoziții adezive studiate sunt prezentate în tabelul 37, (Varodi, 2010).

Datele prezentate în tabelul 37 evidențiază modificări importante ale compoziției chimice a adezivului obținut prin înlocuirea rășinii fenol-formaldehidice cu rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2. Astfel, noua compoziție adezivă nu mai prezintă fenol liber în structura sa, ceea ce reprezintă o diferență semnificativă față de compoziția adezivă de referință pe bază de rășină fenol-formaldehidică.

În schimb, conținutul de formaldehidă liberă se menține la o valoare apropiată de cea determinată pentru proba de referință, ceea ce indică o influență redusă a substituției efectuate asupra acestui parametru. Totodată, compoziția modificată prezintă un conținut de aproximativ 1,22% alcool furfurilic liber, component specific rășinii furanice introduse în amestec.

Având în vedere mecanismul de reticulare al rășinilor furanice și condițiile de lucru utilizate, respectiv temperatura ridicată și mediul acid de reacție, este posibil ca o parte din alcoolul furfurilic liber să participe la reacții secundare de autopolicondensare în timpul procesului de întărire. Ca urmare, concentrația acestuia poate să se reducă progresiv pe parcursul reticulării, contribuind la formarea unei structuri polimerice mai complexe și la diminuarea cantității de compus liber rămas în adezivul solidificat. Acest comportament este în concordanță cu particularitățile chimice ale rășinilor furanice și cu observațiile prezentate anterior în capitolul 3 al lucrării.

Tabelul 37

Valorile teoretice ale conținutului de substanță uscată, fenol liber, formaldehidă liberă și alcool furfurilic liber pentru compozițiile adezive analizate

Nr. Crt.	Caracteristici fizico-chimice	U/M	Indicativele compozițiilor adezive (Tip de rășină/ Tip de catalizator)	
			AG-F/NH ₄ Cl	AG-FC2/1/NH ₄ Cl / AG-FC2/2/NH ₄ Cl
1	Conținut de substanță uscată	%	59,57	60,42
2	Conținut de fenol liber	%	0,20	-
3	Conținut de formaldehidă liberă	%	0,31	0,40
4	Conținut de alcool furfurilic liber	%	-	1,22

Pentru toate compozițiile adezive studiate s-a utilizat același adaos de 24% făină de secară, cu rol de diluant-plastifiant, precum și un adaos constant de 1,8% clorură de amoniu solidă, utilizată ca agent de întărire, ambele cantități fiind raportate la masa rășinii ureice tip ADEZIV G.

Compoziția acestor adezivi cu reticulare la cald, caracteristicile fizico-chimice, parametrii regimurilor de încheiere aplicate și valorile rezistențelor îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală determinate experimental sunt prezentate centralizat în tabelul 38, (Varodi, 2010).

Datele prezentate în tabelul 38 evidențiază faptul că noua compoziție adezivă care conține rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 prezintă valori ale pH-ului inițial și final considerabil mai reduse comparativ cu proba de referință. De asemenea, aceasta are un timp de scurgere mai mare cu aproximativ 27%, în timp ce timpul de gelificare la temperatura de 130 °C este redus cu aproximativ 32%.

În schimb, timpul de gelificare determinat la temperatura de 110°C, precum și timpul de solidificare la temperatura mediului ambiant, se încadrează în limitele admisibile corespunzătoare adezivilor ureici clasici cu reticulare la cald. Un aspect important îl reprezintă și consumul specific de adeziv, care în cazul compoziției modificate este mai redus cu aproximativ 20% față de cel al compoziției de referință.

Determinarea rezistenței îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală s-a realizat conform prevederilor SR 6643-96, prin încheierea unor plăcuțe din lemn de fag cu dimensiunile de 180 × 150 × 5 mm, utilizând cele două compoziții adezive studiate și aplicând temperaturi de reticulare de 130 °C și 110 °C. Încercările s-au efectuat la presiuni specifice de 1,5 și 2,0 N/mm², menținând o durată constantă de presare de 9 minute.

Forma și dimensiunile epruvetelor obținute prin debitarea plăcuțelor încleiate sunt cele prezentate în figura 20, iar modul de fixare și solicitare la tracțiune longitudinală în mașina universală de încercări fizico-mecanice corespunde celui ilustrat în figura 21.

Rezistența experimentală a îmbinării la forfecare prin tracțiune longitudinală, τ_{fe} , exprimată în N/mm^2 , precum și rezistența calculată, τ_{fc} , corespunzătoare unui consum specific de 100 g/m^2 adeziv absolut uscat, au fost determinate utilizând relațiile (3) și (4) prezentate anterior.

Tabelul 38

Componentele compozițiilor adezive realizate, caracteristicile lor fizico-chimice, parametrii regimului de încleiere și rezistențele încleierii la forfecare obținute.

Nr. crt.	Specificații tehnice		U/M	Indicativele compozițiilor adezive (Tip de rășină/ Tip de catalizator)					
				AG-F/ NH_4Cl s		AG-FC2/1/ NH_4Cl s		AG-FC2/2/ NH_4Cl s	
1.	Componentele compozițiilor adezive: - rășină ureo-formaldehidică tip ADEZIV G (AG); - rășină fenol-formaldehidică tip FENOFOR XP 102 (F); - rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC-2 (FC2); - clorură de amoniu solidă (NH_4Cl s); - făină de secară; - apă.		g	150		150		150	
			g	10		-		-	
			g	-		10		10	
			g	2,7		2,7		2,7	
			g	36		36		36	
			cm ³	36		36		36	
2.	Caracteristicile fizico-chimice ale compozițiilor adezive:	pH inițial	-	9,00		5,00		5,00	
		pH final	-	5,00		3,50		3,50	
		Timp de scurgere prin cupa FORD Ø8mm, la 20°C	S	36		46		46	
		Timp de gelificare, t_g , la 130°C	S	89		60		-	
		Timp de gelificare, t_g , la 100°C	S	101		-		70	
		Timp de solidificare, t_s , la 20 °C	S	300		88		88	
		Viabilitatea, la 20 °C	Ore	48		20		20	
3.	Parametrii regimului de încleiere:	Temperatura	°C	130		130		110	
		Presiunea specifică	N/mm^2	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0
		Durata de presare	Min	9		9		9	
		Consum specific	g/m^2	134		106		106	
4.	Rezistența încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală determinată experimental, τ_{fe}	în stare uscată	N/mm^2	15,72	20,62	16,66	21,57	17,89	24,57
		dupa 24h imersie în apă la temperatura de 20°C	N/mm^2	8,16	12,92	8,21	14,40	9,51	18,42
5	Rezistența încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală calculată, τ_{fc}	în stare uscată	N/mm^2	19,69	25,83	26,01	33,68	27,93	38,36
		dupa 24h imersie în apă la temperatura de 20°C	N/mm^2	10,22	16,18	12,82	22,48	14,85	28,76

În figura 49 sunt prezentate comparativ valorile rezistențelor calculate ale îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală, τ_{fc} , pentru compozițiile adezive cu reticulare la temperaturile de 130 °C și 110°C, aplicând presiuni specifice de 1,5 și 2,0 N/mm². Determinările au fost efectuate atât pe epruvete testate în stare uscată, cât și pe epruvete supuse unei imersii în apă timp de 24 de ore la temperatura de 20 °C.

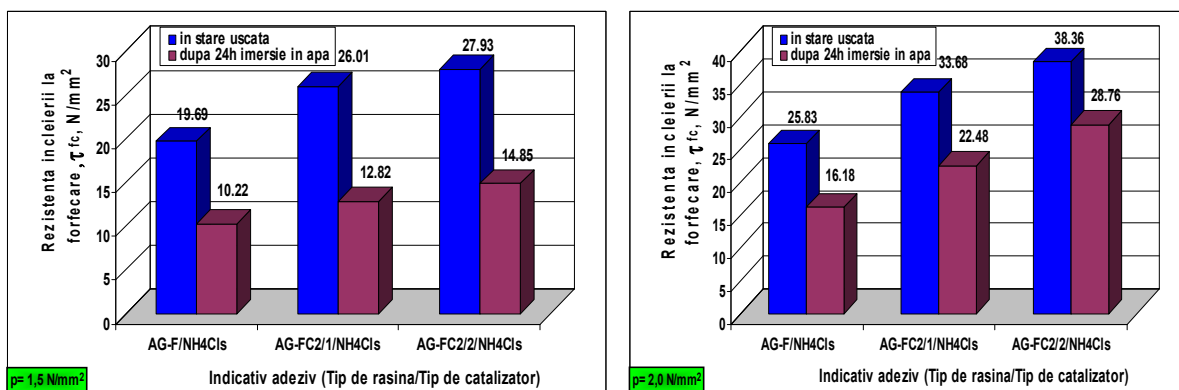


Fig.49 Rezistența calculată la forfecare prin tracțiune longitudinală a compozițiilor adezive pe bază de ADEZIV G modificate cu rășină fenol-formaldehidică FENOFOR XP102 și rășină furanică URELIT FC2, la presiuni specifice de 1,5 și 2,0 N/mm² (Varodi, 2010).

Analiza comparativă a rezultatelor prezentate în tabelul 36 și a reprezentărilor grafice din figura 49 evidențiază faptul că, indiferent de presiunea specifică aplicată, compozițiile adezive modificate cu 6,67% rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 prezintă valori ale rezistenței calculate la forfecare prin tracțiune longitudinală superioare celor obținute pentru compoziția adezivă cu adaos echivalent de rășină fenol-formaldehidică tip FENOFOR XP102.

Diferențele de performanță dintre cele două tipuri de adaosuri rășinoase sunt evidențiate mai sugestiv în figura 50, unde este prezentată variația procentuală a rezistențelor calculate la forfecare prin tracțiune longitudinală ale compozițiilor AG-FC2/1/NH₄Cl și AG-FC2/2/NH₄Cl, în raport cu compoziția adezivă de referință AG-F/NH₄Cl. Rezultatele confirmă influența favorabilă a rășinii furanice URELIT FC2 asupra capacității de încleiere a adezivului ureo-formaldehidic modificat.

Pentru ambele presiuni specifice analizate, epruvetele testate în stare uscată prezintă creșteri ale rapoartelor procentuale ale rezistențelor calculate, de aproximativ 30–32% în cazul reticulării la 130°C și de aproximativ 42–48% pentru reticularea la 110°C.

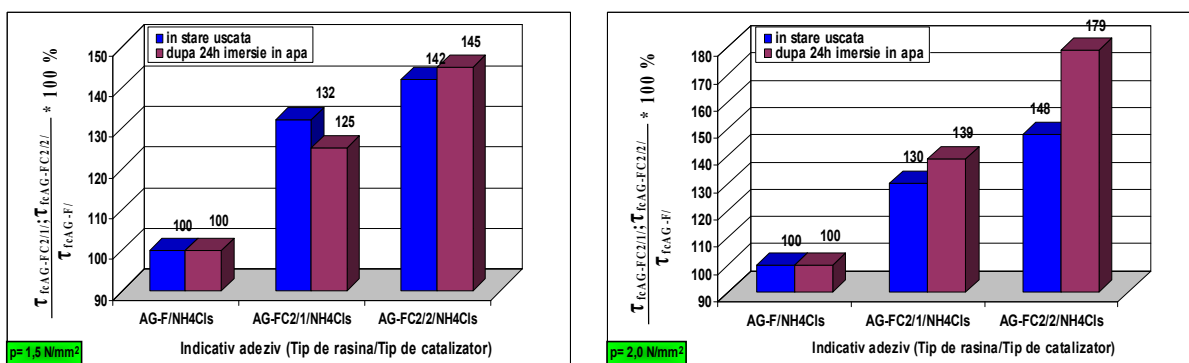


Fig.50 Variațiile procentuale ale rezistenței calculate la forfecare prin tracțiune longitudinală ale compozițiilor AG-FC2/1/NH₄Cl și AG-FC2/2/NH₄Cl, raportate la compoziția de referință AG-F/NH₄Cl, la presiuni specifice de 1,5 și 2,0 N/mm² (Varodi, 2010).

După imersia în apă timp de 24 de ore la temperatura de 20°C, diferențele procentuale se mențin și chiar se accentuează, valorile acestora ajungând la aproximativ 25–39% pentru temperatura de reticulare de 130°C și la aproximativ 45–79% pentru cea de 110°C. Rezultatele evidențiază astfel comportarea superioară a compozițiilor modificate cu rășină furanică URELIT FC2, inclusiv după expunerea la acțiunea apei.

Influența apei asupra rezistenței încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală este evidențiată prin raportul dintre valorile determinate în stare uscată, τ_{fcu} , și cele obținute după 24 de ore de imersie în apă la temperatura de 20°C, τ_{fcim} . Evoluția acestui raport pentru fiecare compoziție adezivă, temperatură de reticulare și presiune specifică aplicată este prezentată grafic în figura 51.

Analiza reprezentărilor grafice indică faptul că, la presiunea specifică de 1,5 N/mm², raportul dintre rezistențele determinate în stare uscată și după imersia în apă prezintă variații reduse pentru toate compozițiile studiate.

În cazul aplicării presiunii de 2,0 N/mm², se observă însă o diminuare progresivă a acestor rapoarte, ceea ce evidențiază o comportare îmbunătățită la acțiunea apei a compozițiilor adezive modificate cu rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, comparativ cu compoziția de referință care conține un adaos similar de rășină fenol-formaldehidică tip FENOFOR XP102.

În figura 52 este prezentată variația rezistenței calculate la forfecare prin tracțiune longitudinală pentru aceleași compoziții adezive studiate, exprimată prin raportul dintre valorile determinate la presiunea specifică de 2,0 N/mm², $\tau_{fc2,0}$, și cele obținute la presiunea de 1,5 N/mm², $\tau_{fc1,5}$, atât în stare uscată, cât și după 24 de ore de imersie în apă la temperatura de 20°C.

Analiza reprezentărilor grafice din figura 52 evidențiază mai clar influența favorabilă a presiunii specifice de 2,0 N/mm² asupra rezistenței îmbinărilor adezive. Astfel, pentru epruvetele supuse imersiei în apă timp de 24 de ore, valorile rezistențelor la forfecare prin tracțiune longitudinală obținute la această presiune sunt superioare celor determinate la presiunea de 1,5 N/mm², ceea ce indică o îmbunătățire a calității îmbinării prin aplicarea unei presiuni de presare mai ridicate.

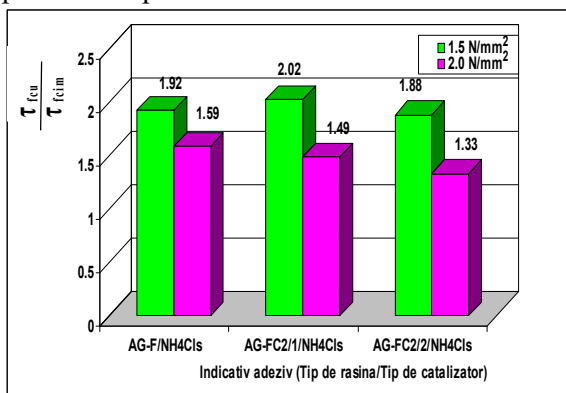


Fig.51 Raportul rezistenței calculate la forfecare prin tracțiune longitudinală uscat/imersie 24 h în apă la 20°C pentru compozițiile adezive studiate, la presiuni specifice de 1,5 și 2,0 N/mm², (Varodi, 2010).

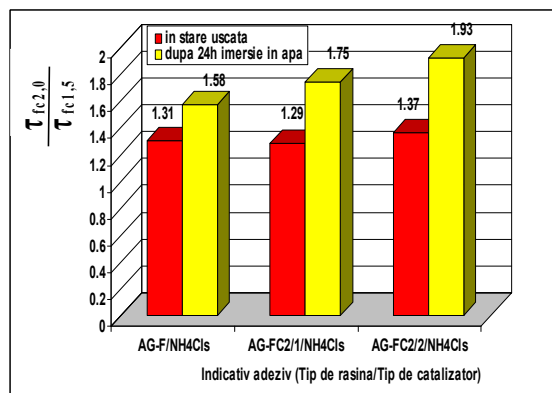


Fig.52 Raportul rezistenței calculate la forfecare prin tracțiune longitudinală la presiunile de 2,0 și 1,5 N/mm² pentru compozițiile adezive studiate, în stare uscată și după imersie 24 h în apă la 20°C (Varodi, 2010).

Aceste rezultate confirmă, de asemenea, comportarea superioară la acțiunea apei a adaosului de rășină furanică comparativ cu adaosul de rășină fenol-formaldehidică, efectul favorabil fiind mai pronunțat pentru temperatura de reticulare de 110°C decât pentru cea de 130°C.

4.2.2. Adeziv structural pe bază de amestec de rășină ureo-formaldehidică tip URELIT P_N și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2

Într-o etapă ulterioară a cercetărilor au fost analizate caracteristicile fizico-chimice și de rezistență ale altor trei compoziții adezive destinate aceluiași domeniu de utilizare, având ca liant de bază rășina ureo-formaldehidică tip URELIT P_N cu reticulare la cald, respectiv:

- o compoziție adezivă pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip URELIT P_N, în amestec cu 13,54% rășină melamin-formaldehidică tip VIMEL 911, reticulată la temperatura de 110°C și utilizată ca probă de referință, notată generic **UP-V/NH₄Cl**;
- o compoziție adezivă pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip URELIT P_N, modificată cu 13,54% rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, reticulată la 110°C și simbolizată **UP-FC2/1/NH₄Cl**;
- o compoziție adezivă similară celei anterioare, pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip URELIT P_N și 13,54% rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, reticulată la 110°C și notată **UP-FC2/2/NH₄Cl**, la care, spre deosebire de primele două compoziții, au fost eliminate adaosurile de apă și soluție de amoniac 25%.

Eliminarea amoniacului din ultima compoziție a fost realizată având în vedere faptul că, pentru adezivii modificați cu rășini furanice, valoarea pH-ului final trebuie să se situeze în domeniul 3,5–4,0, corespunzător condițiilor optime de reticulare.

Luând în considerare conținutul teoretic de substanță uscată, formaldehidă liberă și alcool furfurilic liber corespunzător celor trei tipuri de rășini sintetice analizate inițial, au fost determinate valorile teoretice ale acestor caracteristici pentru noile compoziții adezive obținute, acestea fiind centralizate în tabelul 39, (Varodi, 2010).

Tabelul 39

Valorile teoretice ale conținutului de substanță uscată, formaldehidă liberă și alcool furfurilic liber pentru compozițiile adezive analizate

Nr. Crt.	Caracteristici fizico-chimice	U/M	Indicativele compozițiilor adezive (Tip de rășină/ Tip de catalizator)	
			UP-V/NH ₄ Cl	UP-FC2/1/NH ₄ Cl / UP-FC2/2/ NH ₄ Cl
1	Conținut de substanță uscată	%	64,96	64,96
2	Conținut de formaldehidă liberă	%	0,99	0,86
3	Conținut de alcool furfurilic liber	%	-	2,48

Datele prezentate în tabelul 39 evidențiază faptul că utilizarea rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 conduce la obținerea unei compoziții adezive cu un conținut mai redus de formaldehidă liberă comparativ cu cea de referință. În același timp, această compoziție prezintă un conținut de aproximativ 2,48% alcool furfurilic liber, component specific rășinii furanice introduse. Având în vedere comportarea chimică a acestuia în condiții de policondensare la cald și în mediu acid, este posibil ca o parte din alcoolul furfurilic liber să participe la reacții de autopolicondensare, determinând reducerea cantității sale în produsul final solidificat.

Compoziția componentelor, caracteristicile fizico-chimice, parametrii regimurilor de încăleiere utilizate și valorile rezistențelor îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală determinate experimental pentru aceste compoziții adezive cu reticulare la cald sunt prezentate centralizat în tabelul 40 (Varodi, 2010).

În cazul tuturor compozițiilor adezive studiate s-au utilizat aceleași cantități de adaosuri auxiliare, respectiv 25% făină de secară cu rol de diluant-plastifiant și 1,67% clorură de amoniu solidă ca agent de întărire, valorile acestora fiind raportate la masa rășinii ureo-formaldehidice tip URELIT P_N.

Datele prezentate în tabelul 40 evidențiază faptul că pH-ul inițial și final al compoziției adezive modificate cu rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 este, de asemenea, inferior celui corespunzător compoziției de referință.

Duratele de gelificare determinate la temperatura de 100 °C și timpul de solidificare la temperatura mediului ambiant prezintă valori apropiate de cele ale probei de referință, încadrându-se în limitele admisibile pentru adezivii ureici clasici cu reticulare la cald.

Tabelul 40

Compoziția, caracteristicile fizico-chimice, parametrii de încheiere și rezistențele la forfecare ale adezivilor studiați

Nr. crt.	Specificații tehnice		U/M	Indicativele compozițiilor adezive (Tip de rășină/ Tip de catalizator)					
				UP-V/NH ₄ Cl		UP-FC2/1/NH ₄ Cl		UP-FC2/2/ NH ₄ Cl	
1.	Componentele compozițiilor adezive:								
	- rășină ureo-formaldehidică tip URELIT P _N (UP);		g	96		96		96	
	-rășină melamin-formaldehidică tip VIMEL (V);		g	13		-		-	
	- rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC-2 (FC2);		g	-		13		13	
	- clorură de amoniu solidă (NH ₄ Cl);		g	1,6		1,6		1,6	
	-uree ;		g	15		15		15	
	-soluție de amoniac 25% ;		cm ³	2		2		-	
	- făină de secară ;		g	24		24		24	
	- apă.		cm ³	18		18		-	
2.	Caracteristicile fizico-chimice ale compozițiilor adezive realizate:	pH inițial	-	10		8		6	
		pH final	-	7		6		4	
		Timp de scurgere prin cupa FORD Ø8mm, la 20°C	S	38		37		50	
		Timp de gelificare, t _g , la 100°C	S	59		66		60	
		Timp de solidificare, t _s , la 20 °C	S	76		86		78	
		Viabilitatea, la 20 °C	Ore	6		6		4	
3.	Parametrii regimului de încheiere:	Temperatura	°C	110		110		110	
		Presiunea specifica	N/mm ²	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0
		Durata de presare	Min	9		9		9	
		Consum specific	g/m ²	117		117		117	
4.	Rezistența încheierii la forfecare prin tracțiune longitudinală determinată experimental, τ _{fe}	în stare uscată	N/mm ²	12,06	13,81	15,27	15,62	17,69	17,95
		dupa 24h imersie în apă la temperatura de 20°C	N/mm ²	6,40	9,58	10,09	11,44	12,16	13,76
5	Rezistența încheierii la forfecare prin tracțiune longitudinală calculată, τ _{fc}	în stare uscată	N/mm ²	18,56	21,25	23,50	24,04	24,02	24,37
		dupa 24h imersie în apă la temperatura de 20°C	N/mm ²	9,85	14,74	15,53	17,61	16,51	18,68

Determinarea rezistenței îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală pentru aceste compoziții adezive s-a efectuat, de asemenea, conform prevederilor SR 6643-96, prin încheierea unor plăcuțe din lemn de fag cu dimensiunile de 180 × 150 × 5 mm. Procesul de încheiere s-a realizat la temperatura de 110°C, cu o durată de presare de 9 minute și la presiuni specifice de 1,5 și 2,0 N/mm².

Forma și dimensiunile epruvetelor obținute prin debitarea ulterioară a plăcuțelor încleiate, precum și modul de fixare și solicitare la tracțiune longitudinală în mașina universală de încercări fizico-mecanice au fost aceleași cu cele prezentate la punctul 4.2.1.

Rezistența calculată a îmbinării la forfecare prin tracțiune longitudinală, corespunzătoare aceluiași consum specific de 100 g/m² adeziv absolut uscat aplicat, a fost determinată utilizând relația (4) prezentată anterior.

În figura 53 sunt prezentate comparativ valorile rezistențelor calculate la forfecare prin tracțiune longitudinală, τ_{fc} , pentru compozițiile adezive analizate, determinate la presiunile specifice de 1,5 și 2,0 N/mm². Valorile au fost obținute atât pentru epruvetele testate în stare uscată, cât și pentru cele supuse unei imersii în apă timp de 24 de ore la temperatura de 20°C.

Atât datele prezentate în tabelul 40, cât și reprezentările grafice din figura 53 evidențiază faptul că, pentru ambele presiuni specifice analizate, compozițiile adezive modificate cu un adaos de 13,54% de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 prezintă valori ale rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală superioare celor obținute pentru compoziția de referință care conține aceeași proporție de rășină melamin-formaldehidică tip VIMEL 911.

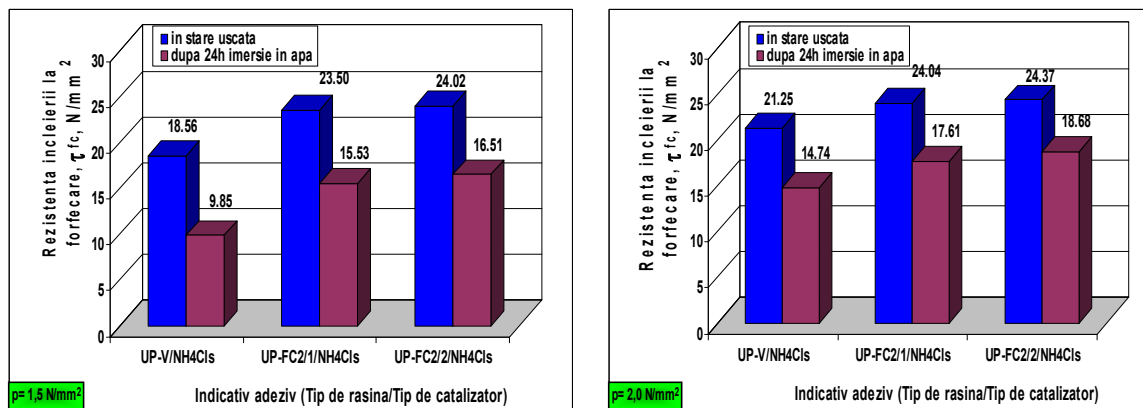


Fig.53 Rezistența calculată la forfecare prin tracțiune longitudinală a compozițiilor adezive pe bază de URELIT PN modificate cu rășină melamin-formaldehidică VIMEL 911 și rășină furanică URELIT FC2, la presiuni specifice de 1,5 și 2,0 N/mm² (Varodi, 2010).

Superioritatea caracteristicilor de rezistență ale îmbinărilor adezive modificate cu rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 este evidențiată mai clar în figura 54, în care este prezentată variația procentuală a raportului dintre valorile rezistențelor calculate la forfecare prin tracțiune longitudinală, $\tau_{fcUP-FC2/1/NH4Cl}$ și $\tau_{fcUP-FC2/2/NH4Cl}$ față de cea a rășinii de referință $\tau_{fcUP-V/NH4Cl}$.

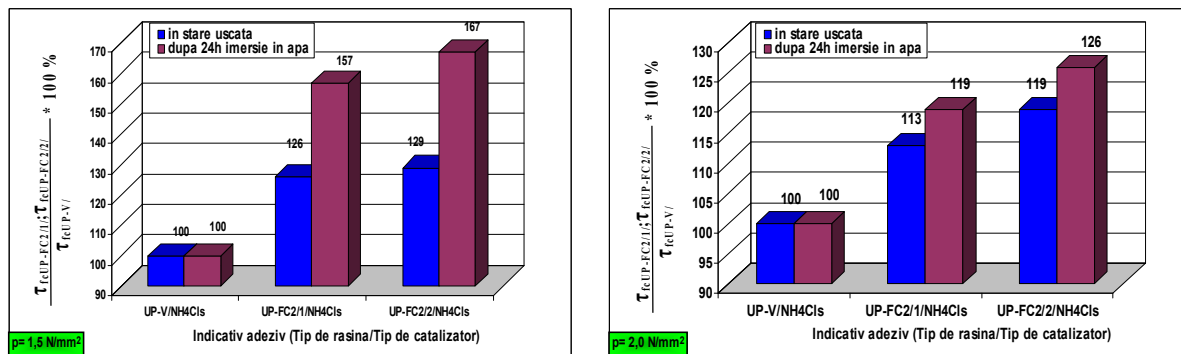


Fig.54 Variațiile procentuale ale rezistenței calculate la forfecare prin tracțiune longitudinală ale compozițiilor UP-FC2/1/NH₄Cl, și UP-FC2/2/NH₄Cl, raportate la compoziția de referință UP-V/NH₄Cl, la presiuni specifice de 1,5 și 2,0 N/mm² (Varodi, 2010).

Pentru ambele presiuni specifice analizate, epruvetele testate în stare uscată prezintă creșteri ale rapoartelor procentuale ale rezistențelor calculate, cu valori cuprinse aproximativ între 13–26% pentru compoziția adezivă care conține amoniac și între 19–29% pentru compoziția fără amoniac.

Este important de remarcat faptul că, după imersia în apă timp de 24 de ore la temperatura de 20°C, diferențele procentuale devin mai accentuate comparativ cu cele determinate în stare uscată. Astfel, variațiile acestor rapoarte ating valori de aproximativ 19–57% pentru compoziția adezivă cu amoniac și de aproximativ 26–67% pentru compoziția fără amoniac, evidențiind comportarea superioară la acțiunea apei a compozițiilor modificate cu rășină furanică URELIT FC2.

Variația raportului dintre rezistența calculată la forfecare prin tracțiune longitudinală în stare uscată, τ_{fcu} , și cea determinată după 24 h de imersie în apă la 20°C, τ_{fcim} , pentru compozițiile adezive și presiunile specifice studiate este prezentată grafic în figura 55.

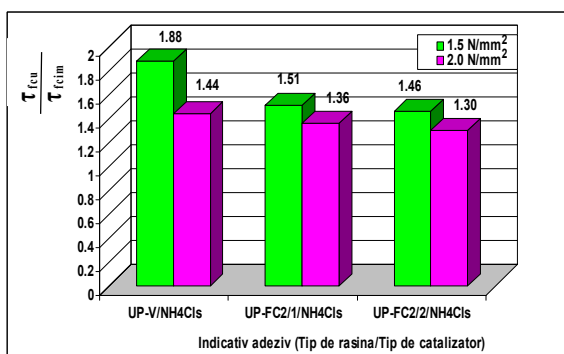


Fig.55 Raportul rezistenței calculate la forfecare prin tracțiune longitudinală uscat/imersie 24 h în apă la 20°C pentru compozițiile adezive studiate, la presiuni specifice de 1,5 și 2,0 N/mm² (Varodi, 2010).

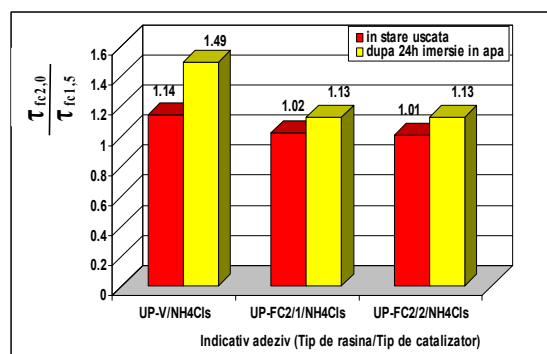


Fig.56 Raportul rezistenței calculate la forfecare prin tracțiune longitudinală la presiunile de 2,0 și 1,5 N/mm² pentru compozițiile adezive studiate, în stare uscată și după imersie timp de 24 h în apă la 20°C (Varodi, 2010).

Reprezentările grafice din figura analizată evidențiază faptul că raportul dintre rezistențele calculate la forfecare prin tracțiune longitudinală determinate în stare uscată și cele obținute după 24 de ore de imersie în apă la temperatura de 20 °C are valori mai ridicate în cazul aplicării presiunii specifice de 1,5 N/mm² comparativ cu presiunea de 2,0 N/mm².

Diminuarea valorilor acestui raport indică o pierdere mai redusă a rezistenței după expunerea la apă și confirmă astfel o comportare îmbunătățită la umiditate a compoziției adezive modificate cu rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, în comparație cu compoziția de referință care conține un adaos echivalent de rășină melamin-formaldehidică tip VIMEL 911.

În figura 56 este prezentată variația raportului dintre valorile rezistenței calculate la forfecare prin tracțiune longitudinală determinate la presiunea specifică de 2,0 N/mm², $\tau_{fc2,0}$, și cele obținute la presiunea de 1,5 N/mm², $\tau_{fc1,5}$, pentru aceleași compoziții adezive analizate. Reprezentarea a fost realizată atât pentru epruvetele testate în stare uscată, cât și pentru cele supuse imersiei timp de 24 de ore în apă la temperatura de 20 °C.

Analiza graficelor confirmă faptul că utilizarea presiunii specifice de 2,0 N/mm² favorizează obținerea unor valori mai ridicate ale rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală comparativ cu presiunea de 1,5 N/mm², efectul fiind mai evident în cazul epruvetelor supuse imersiei în apă timp de 24 de ore la temperatura de 20 °C.

4.3. Concluzii

4.4.1. Având în vedere cerințele de calitate impuse de standardul SR EN 301:2006 pentru adezivii structurali utilizați la fabricarea structurilor portante din lemn destinate

utilizării în diverse condiții de expunere climatică și necesare clasificării acestora ca adezivi de tip I sau II, rezultatele cercetărilor experimentale efectuate în această etapă permit formularea următoarelor concluzii:

- **Compoziția adezivă UR/IRs (de referință), având la bază rășina ureică URELIT R, nu poate fi încadrată în categoria adezivilor structurali de tip I sau tip II, deoarece rezultatele încercărilor au evidențiat neîndeplinirea criteriilor de performanță impuse de standardul SR EN 301:2006, respectiv:**
 - Rezistențele medii ale îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală, determinate experimental pentru tratamentele prelabile A2, A4 și A5, se situează, în general, cu aproximativ 1–16% sub valorile minime prevăzute de standard pentru durata de presare de 2 ore, iar în cazul tratamentului A4 sunt cu aproximativ 8% sub limita minimă pentru durata de presare de 4 ore. Prin urmare, din punctul de vedere al acestui criteriu de performanță, **compoziția adezivă ar putea fi încadrată în categoria adezivilor structurali de tip II doar în cazul utilizării unei durate de presare de 4 ore, cu condiția îndeplinirii și a celorlalte cerințe prevăzute de standard;**
 - Valorile determinate experimental pentru rezistența la descleiere a îmbinărilor se situează cu aproximativ 176% peste limita maximă admisă pentru **adezivii structurali de tip I** și cu aproximativ 388% peste limita maximă admisă pentru **adezivii structurali de tip II;**
 - Rezistența medie a îmbinării încheiate la tracțiune transversală, determinată în stare uscată, este cu aproximativ 10% mai mică decât valoarea minimă admisă, iar după aplicarea tratamentelor ciclice, diferența față de limita impusă crește la aproximativ 44%;
 - Rezistența medie a îmbinării încheiate la forfecare prin compresie este cu aproximativ 35% mai mică decât valoarea minimă admisă prevăzută de standard.
- **Compoziția adezivă UR/FR3/H₂SO₄-20, obținută pe baza unui amestec masic egal de rășină ureică URELIT R și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FR3, nu poate fi clasificată ca adeziv structural de tip I sau II, întrucât rezultatele experimentale au evidențiat neconformități față de cerințele de performanță impuse de SR EN 301:2006, după cum urmează:**
 - Valorile medii ale rezistenței îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală, determinate experimental pentru toate variantele de tratament prelabil aplicate, se situează, în general, cu aproximativ 3–33% sub limitele minime de performanță prevăzute de standard, evidențiind neîndeplinirea acestei cerințe de clasificare pentru adezivii structurali de tip I sau II;
 - Valorile determinate experimental pentru rezistența la descleiere a îmbinărilor se situează cu aproximativ 884% peste valoarea maximă admisă de standardul de referință pentru adezivii structurali de tip I și cu aproximativ 1700% peste limita stabilită pentru adezivii structurali de tip II, ceea ce indică neîndeplinirea cerinței privind rezistența la descleiere pentru aceste clase de adezivi;
 - Rezistența medie a îmbinării încheiate la tracțiune transversală în stare uscată este inferioară cu aproximativ 41% valorii minime admise. După supunerea la tratamente ciclice, îmbinările nu mai prezintă rezistență măsurabilă la tracțiune transversală;
 - Rezistența medie a îmbinărilor încheiate la forfecare prin compresie se situează cu aproximativ 49% sub valoarea minimă admisă de standardul de referință, indicând neîndeplinirea cerinței de performanță corespunzătoare acestui criteriu de evaluare.
- **Compoziția adezivă UR/FC2/NH₄Cl-20, pe bază de amestec masic egal de rășină ureică URELIT R și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic URELIT FC2, nu poate fi clasificată ca adeziv structural de tip I sau II, în pofida valorilor favorabile ale rezistenței la forfecare prin tracțiune longitudinală obținute pentru toate tratamentele prelabile aplicate, care depășesc limitele minime admise cu aproximativ 1–31% la durata de presare de 2 ore și cu aproximativ 6–84% la durata de presare de 4 ore,**

deoarece rezultatele celorlalte încercări de caracterizare nu satisfac integral criteriile impuse de SR EN 301:2006, după cum urmează:

- Valorile determinate experimental pentru rezistența la descleiere a îmbinărilor depășesc cu aproximativ 14% limita maximă admisă de standardul de referință pentru adezivii structurali de tip I și cu aproximativ 30% limita stabilită pentru adezivii structurali de tip II, evidențiind neconformitatea compoziției adezive din punctul de vedere al acestui criteriu de clasificare;
- Rezistența medie a îmbinărilor încheiate la tracțiune transversală, determinată în stare uscată, este cu aproximativ 2% sub limita minimă admisă prevăzută de standard, iar după aplicarea tratamentelor ciclice, diferența față de valoarea minimă admisă crește la aproximativ 35%;
- Rezistența medie a îmbinărilor încheiate la forfecare prin compresiune se situează cu aproximativ 19% sub limita minimă admisă prevăzută de standard.
- **Compoziția adezivă FC2/NH₄Cl-20, pe bază exclusivă de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, este singura compoziție analizată care poate fi clasificată ca adeziv structural de tip I și, respectiv, de tip II, deoarece rezultatele experimentale obținute pentru toate criteriile de evaluare prevăzute de SR EN 301:2006 confirmă îndeplinirea cerințelor de performanță impuse, după cum urmează:**
 - Valorile medii ale rezistenței îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală, determinate experimental pentru toate variantele de tratament prealabil aplicate, depășesc, în general, valorile minime impuse de standardul de referință cu aproximativ 9–80% în cazul unei durate de presare de 2 ore și cu aproximativ 16–127% pentru durata de presare de 4 ore, confirmând îndeplinirea acestei cerințe de performanță;
 - Valorile determinate experimental pentru rezistența la descleiere a îmbinărilor se situează cu aproximativ 91% sub valoarea limită maximă admisă prevăzută de standardul de referință pentru adezivii structurali de tip I și cu aproximativ 79% sub limita stabilită pentru adezivii structurali de tip II, ceea ce confirmă îndeplinirea cerinței privind rezistența la descleiere pentru aceste clase de adezivi;
 - Rezistența medie a îmbinărilor încheiate la tracțiune transversală în stare uscată prezintă valori superioare cu aproximativ 34% față de limita minimă admisă, iar în urma supunerii la tratamente ciclice, aceasta rămâne cu aproximativ 8% peste valoarea de referință. Ruperea s-a produs de tip B, cu o proporție medie a suprafeței acoperite cu fibre de lemn de aproximativ 82%, ceea ce evidențiază caracterul predominant al cedării în masa lemnului și nu la nivelul liniei de adeziv;
 - Rezistența medie a îmbinărilor încheiate la forfecare prin compresiune prezintă valori superioare cu aproximativ 12% față de limita minimă admisă, iar analiza modului de rupere evidențiază o proporție medie a suprafeței acoperite cu fibre de lemn de aproximativ 90,83%, ceea ce confirmă caracterul predominant al cedării în masa lemnului și buna performanță a liniei de încheiere.

4.4.2. Cercetările privind caracteristicile de calitate ale adezivului structural pe bază de rășină ureică tip ADEZIV G, modificat cu rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, cu reticulare la cald, au evidențiat următoarele concluzii:

- **Compoziția adezivă constituită din rășină ureo-formaldehidică tip ADEZIV G, cu adaos de 6,67% rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, prezintă următoarele caracteristici de performanță:**
 - Compoziția adezivă se caracterizează prin valori ale pH-ului inițial și final inferioare celor ale probei de referință cu adaos similar de rășină fenol-formaldehidică tip FENOFOR XP102. Parametrii de reactivitate, exprimați prin duratele de gelificare la 100°C și 130°C și prin timpul de solidificare, se situează în domeniul admis pentru adezivii cu reticulare la cald destinați industriei lemnului. Vâscozitatea asigură o

- aplicabilitate corespunzătoare pe utilajele de încheiere, iar consumul specific de adeziv înregistrat este redus cu aproximativ 20% față de compoziția adezivă de referință.
- alorile rezistenței îmbinărilor încheiate la forfecare prin tracțiune longitudinală, determinate experimental și recalculat pentru un consum specific identic de 100 g/m² adeziv absolut uscat aplicat, evidențiază o superioritate semnificativă față de rezultatele obținute în cazul compoziției adezive de referință.
 - Pentru aceeași temperatură de presare de 130°C, variațiile rapoartelor procentuale ale rezistenței îmbinărilor încheiate la forfecare prin tracțiune longitudinală, calculate în raport cu valorile obținute pentru proba de referință, evidențiază, pentru ambele presiuni de presare analizate, creșteri de aproximativ 30–32% în cazul epruvetelor testate în stare uscată și de aproximativ 25–39% pentru epruvetele supuse încercării după 24 de ore de imersie în apă la temperatura de 20°C.
 - La temperatura de presare de 110°C se constată un efect favorabil mai accentuat al modificării compoziției adezive, valorile rapoartelor procentuale ale rezistenței îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală, raportate la proba de referință, crescând cu aproximativ 42–48% pentru epruvetele testate în stare uscată și cu aproximativ 45–79% pentru cele evaluate după 24 de ore de imersie în apă la 20°C. Aceste rezultate evidențiază faptul că introducerea rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 în rășina ureo-formaldehidică tip ADEZIV G contribuie în mod deosebit la îmbunătățirea comportării la umiditate a îmbinărilor încheiate.
 - Creșterea presiunii specifice de presare de la 1,5 la 2,0 N/mm² determină o îmbunătățire a rezistenței îmbinărilor încheiate la forfecare prin tracțiune longitudinală, efectul fiind evidențiat atât în condiții de stare uscată, cât și mai accentuat după expunerea epruvetelor timp de 24 de ore la imersie în apă la temperatura de 20°C.
 - Pe baza rezultatelor obținute, se evidențiază faptul că adaosul de 6,67% rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 în compoziția adezivă pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip ADEZIV G conduce la obținerea unui adeziv structural cu o comportare la apă net superioară celei corespunzătoare adaosului similar de rășină fenol-formaldehidică tip FENOFOR XP102.

4.4.3. Cercetările experimentale privind caracteristicile calitative ale adezivului structural pe bază de rășină ureică tip URELIT P_N, modificat cu rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 și cu reticulare la cald, au evidențiat următoarele concluzii:

- **Compoziția adezivă constituită din rășină ureo-formaldehidică tip URELIT P_N, cu adaos de 13,54% rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, prezintă următoarele caracteristici de performanță:**
 - Compoziția adezivă se caracterizează prin valori ale pH-ului inițial și final considerabil inferioare celor corespunzătoare probei de referință cu adaos similar de rășină melamin-formaldehidică modificată tip VIMEL 911. Parametrii de reactivitate, exprimați prin durata de gelificare la 100°C și timpul de solidificare, se situează în domeniul admis pentru adezivii ureici clasici cu reticulare la cald. Vâscozitatea asigură o aplicabilitate tehnologică corespunzătoare, iar consumul specific de adeziv este egal cu cel determinat pentru adezivul de referință.
 - alorile rezistenței îmbinărilor încheiate la forfecare prin tracțiune longitudinală, atât cele determinate experimental, cât și cele raportate la un consum specific constant de 100 g/m² adeziv absolut uscat, confirmă superioritatea compozițiilor modificate față de adezivul de referință. Creșterea performanței este evidențiată atât în stare uscată, unde valorile calculate depășesc cele ale probei de referință cu aproximativ 13–26% pentru compoziția cu amoniac și cu 19–29% pentru compoziția fără amoniac, cât și după expunerea la apă timp de 24 de ore la 20°C, când avantajul crește la aproximativ 19–57%, respectiv 27–67%.

- Modificarea compoziției adezive pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip URELIT P_N prin adaos de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 conduce la o îmbunătățire semnificativă a comportării la acțiunea apei, comparativ cu comportarea în stare .
- Creșterea presiunii specifice de presare de la 1,5 la 2,0 N/mm² determină, și în cazul acestei compoziții adezive, o creștere a rezistenței îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală, efectul fiind mai evident după expunerea epruvetelor timp de 24 de ore la imersie în apă la temperatura de 20°C.
- Având în vedere rezultatele prezentate anterior, se poate concluziona că o compoziție adezivă pe bază de rășină ureo-formaldehidică tip URELIT PN, modificată prin adaosul a 13,54% rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, de tipul celei denumite generic UP-FC2/2/NH₄Cl, fără adaos de apă și amoniac, reprezintă un adeziv structural cu o rezistență la acțiunea apei superioară comparativ cu compoziția obținută prin adaosul unei cantități similare de rășină melamin-formaldehidică tip VIMEL 911.

Cap.5. Concluzii generale. Perspective și direcții viitoare de cercetare.

5.1. Concluzii generale

5.1.1. Analiza tehnico-documentară realizată în primul capitol al lucrării a permis evidențierea următoarelor aspecte relevante:

- Dintre cele 12 variante de rășini ureo-formaldehidice, 8 sunt destinate cu precădere aplicațiilor din industria lemnului, respectiv producției de plăci aglomerate și stratificate pe bază de lemn. Pentru dezvoltarea acestor sortimente s-a urmărit în mod prioritar reducerea conținutului de formaldehidă liberă, astfel încât produsele pe bază de lemn obținute cu ajutorul acestora să respecte cerințele actuale privind emisiile de formaldehidă pe piața internă și externă. În acest context se remarcă sortimentele de rășini ureo-formaldehidice cu emisii reduse de formaldehidă liberă, respectiv KV 110U, ADEZIV G, UREFOR XP1 și UREFOR XP3, caracterizate printr-un conținut maxim de formaldehidă liberă de 0,25%, precum și sortimentele URELIT PN, URELIT PS și UREFOR XL 341, pentru care conținutul maxim de formaldehidă liberă este de 1%
- SC VIROMET SA Victoria are în fabricație și promovează pentru utilizarea în industria lemnului o rășină melamin-formaldehidică modificată de tip nou, denumită generic VIMEL M 911, destinată utilizării ca adaos în compozițiile adezive ureo-formaldehidice, în vederea obținerii de produse stratificate din lemn, precum lamele și placaje, cu rezistență sporită la acțiunea apei.
- Agentul economic menționat anterior reprezintă în prezent singurul producător industrial din România de rășini furanice. Gama de produse include rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic URELIT FR1, URELIT FR3 și URELIT FR4, de tip ureo-formaldehid-furfurilic, precum și rășina URELIT FR9, de tip ureo-fenol-formaldehid-furfurilic. Aceste produse sunt utilizate ca lianți pentru amestecurile de formare și de miez din industria de turnătorie, prin reticulare la temperatura mediului ambiant, fiind destinate obținerii pieselor turnate din fontă, oțel și aliaje neferoase. Principalele caracteristici ale acestor rășini furanice sunt următoarele:
 - natura chimică neutră a produsului;
 - conținutul semnificativ mai redus de substanță uscată, de aproximativ 30–32%, comparativ cu rășina ureică tip URELIT R, al cărei conținut de substanță uscată este de aproximativ 70%;
 - conținutul semnificativ mai redus de formaldehidă liberă, cuprins în intervalul 0,22–1,70%, comparativ cu valoarea de aproximativ 3,5% înregistrată pentru rășina ureică tip URELIT R;

- dezvoltarea unor rezistențe superioare ale probelor specifice de amestec de formare, evidențiate după 1–2 ore și, cu precădere, după 4 ore de la preparare, ca urmare a procesului de reticulare progresivă a liantului;
- față de rășina ureică tip URELIT R, al cărei termen de garanție este limitat la 45 de zile de la data fabricației, rășinile furanice mixte cu întărire la rece se caracterizează printr-o durată de depozitare mai mare, respectiv 6 luni pentru URELIT FR1, URELIT FR3 și URELIT FR9 și 4 luni pentru URELIT FR4, evidențiind o stabilitate superioară în condiții de păstrare.
- Rășinile furanice mixte cu întărire la cald URELIT FC2 și URELIT FC4 se diferențiază prin natura chimică și domeniul de aplicare. Astfel, URELIT FC2, de tip **ureo-formaldehid-furilic**, este destinată fixării abrazivilor pe suport, iar URELIT FC4, de tip **ureo-fenol-formaldehid-furilic**, este utilizată ca liant pentru obținerea amestecurilor de miez în procesele de turnare. Caracteristicile de interes ale acestor tipuri de rășini furanice sunt următoarele:
 - rășinile furanice mixte cu întărire la cald se caracterizează printr-un conținut de substanță uscată cuprins între 63 și 68%, valoare aproximativ dublă față de cea corespunzătoare rășinilor furanice mixte cu întărire la rece (30–32%). Din acest punct de vedere, acestea prezintă caracteristici similare rășinilor ureo-formaldehidice cu reticulare la cald tip URELIT P, ADEZIV G, ADEZIV KV-110U, UREFOR XP1 și UREFOR XP3, utilizate pe scară largă în aplicațiile de încheiere a lemnului;
 - din punct de vedere al caracterului chimic, rășina furanică mixtă tip URELIT FC2 se situează în domeniul neutru, în timp ce URELIT FC4 prezintă un caracter bazic, aspect care poate influența comportarea la reticulare și compatibilitatea cu diferite sisteme de întărire;
 - conținutul de formaldehidă liberă, de aproximativ 3,5%, a rășinii furanice mixtă prezintă valori comparabile cu cele ale rășinii ureo-formaldehidice cu reticulare la rece tip URELIT R;
 - valoarea rezistenței la încovoiere de minimum 5 N/mm², obținută după aproximativ 1 oră de la prepararea amestecului de formare, evidențiază o dezvoltare mai rapidă a rezistenței mecanice comparativ cu rășinile furanice mixte cu întărire la rece, pentru aceeași probă specifică de evaluare;
 - comparativ cu termenul de garanție de 30–45 de zile de la data fabricației, specific rășinilor ureo-formaldehidice cu întărire la cald menționate anterior, rășinile furanice mixte cu întărire la cald prezintă o stabilitate la depozitare mai ridicată, respectiv un termen de garanție de 3 luni pentru tipul URELIT FC2 și de 2 luni pentru tipul URELIT FC4.
- Analizând caracteristicile fizico-chimice ale celor 6 tipuri de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic fabricate în prezent la SC VIROMET SA VICTORIA se constată că un interes aparte îl prezintă pentru această lucrare de cercetare doar cele de tip URELIT FR3 și URELIT FR9 cu reticulare la rece și respectiv cea tip URELIT FC2 cu reticulare la cald.

5.1.2. Cercetările experimentale desfășurate la nivel de laborator în etapa inițială a studiului au permis evidențierea următoarelor aspecte relevante:

- Studiul solubilității a evidențiat faptul că rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic analizate inițial prezintă comportare diferită în funcție de natura solventului. Astfel, acestea sunt ușor solubile în alcool etilic și parțial solubile în solvenți organici uzuali, iar în raport cu apa se remarcă o comportare distinctă: URELIT FR9 prezintă solubilitate parțială, în timp ce URELIT FR3 și URELIT FC2 sunt insolubile.

- Evaluarea compatibilității a evidențiat faptul că rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR9 și URELIT FC2 pot fi amestecate în proporții variate cu unele rășini sintetice fenolice și aminice, precum și cu dispersia apoasă de poliacetat de vinil, menținând o compatibilitate corespunzătoare în domeniul rapoartelor de amestec 9:1–1:1. Rășina URELIT FR3 prezintă o compatibilitate limitată, fiind corespunzătoare numai pentru raportul de amestec 9:1.
- Studiul comportării la temperatură a evidențiat caracterul termoreactiv al rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic analizate, acestea prezentând, la temperaturi cuprinse între 100 și 178°C, valori ale timpului de reactivitate situate în intervalul 5–18 minute. Având în vedere particularitățile procesului de reticulare, aceste rășini nu pot fi utilizate ca înlocuitori direcți ai rășinii fenol-formaldehidice tip FENOFOR XP 102, aplicată în prezent pentru fabricarea placajului destinat utilizării în condiții de exterior.
- Analiza conținutului de alcool furfurilic liber evidențiază faptul că rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 prezintă valori considerabil mai scăzute, diminuarea fiind de aproximativ 64% în raport cu URELIT FR3 și de aproximativ 72% comparativ cu URELIT FR9. Acest aspect reflectă un grad diferit de consum al alcoolului furfurilic în procesul de formare a structurii rășinii.
- În condițiile utilizării unor **adaosuri maxime admisibile (AMA)** de catalizator, respectiv 4,5–6,0% pentru soluțiile de acid clorhidric, întăritorii STM 20 și SBM 20 și 9,5–11% pentru soluția de acid sulfuric 20%, rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR3 și URELIT FR9 prezintă timpi finali de gelificare cuprinși între 80 și 157 minute. Gelificarea are loc în condiții controlate, fără apariția unor efecte secundare nedorite, precum degajarea de căldură, formarea de gaze sau expandarea masei de rășină după reticulare.
- Depășirea nivelurilor de adaos maxim admisibil ale catalizatorilor acizi conduce la accelerarea excesivă a procesului de reticulare, timpul de gelificare reducându-se la circa 9–15 minute. Astfel de condiții sunt incompatibile cu utilizarea acestor rășini în aplicații de încheiere a lemnului, datorită viabilității tehnologice insuficiente și riscurilor asociate procesului de întărire. Aceste domenii de adaos sunt încadrate ca **adaosuri maxim periculoase (AMP)** și **adaosuri maxime foarte periculoase (AMFP)**. Reticularea în aceste condiții are loc cu degajare accentuată de căldură și gaze cu miros caracteristic de alcool furfurilic și formaldehidă, fiind asociată cu o expandare rapidă a produsului gelificat.
- Procesul de reticulare la temperatura mediului ambiant al rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic, catalizat cu acizii menționați anterior, se diferențiază de comportarea rășinii ureice tip URELIT R utilizată curent la încheierea lemnului în aceleași condiții. Evoluția procesului evidențiază existența a două faze distincte de întărire, clar delimitate temporal, respectiv:
 - **faza de gelificare, caracterizată prin creșterea progresivă a vâscozității sistemului adeziv și trecerea acestuia din starea fluidă în starea de gel;**
 - **faza de solidificare propriu-zisă, în care are loc dezvoltarea structurii finale reticulate și atingerea proprietăților mecanice caracteristice materialului întărit.**
 - **Faza de gelificare** prezintă o evoluție progresivă, fiind inițiată la **timpul inițial de gelificare** (t_{ig}), moment care corespunde declanșării reacțiilor de autopolicondensare ale alcoolului furfurilic liber, cu formarea structurilor furilice simple, concomitent cu desfășurarea reacțiilor de policondensare ale componentelor furanice propriu-zise. În urma procesului de gelificare se formează inițial un produs cu aspect de gel lipicios, care, prin continuarea reacțiilor de reticulare la temperatura mediului ambiant, se transformă într-o structură compactă și elastică, fără caracter adeziv superficial. Momentul corespunzător acestei transformări a fost denumit **timp final de gelificare**

(t_{fg}), deoarece indică sfârșitul etapei de gelificare și trecerea către faza de solidificare propriu-zisă.

- **Faza de solidificare** propriu-zisă, distinct observabilă, are loc după depășirea fazei de gelificare, într-un interval suplimentar de aproximativ 90–120 minute pentru adaosurile maxime admisibile (AMA) de catalizator și de 1–9 minute pentru adaosurile maxim periculoase (AMP) și maxime foarte periculoase (AMFP). În această etapă se definitivează procesul de reticulare, iar produsele gelificate își pierd complet elasticitatea, trecând în starea de rezită. Materialele obținute prezintă o structură solidă, compactă, opacă și dură, cu culoare neagră, fiind insolubile și infuzibile, dar menținând un caracter necasant.
- **Procesul de reticulare completă la temperatura mediului ambiant al celor două tipuri de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic se desfășoară într-un interval de aproximativ 3–4 ore pentru adaosurile maxime admisibile (AMA) de catalizator. Prin creșterea concentrației catalizatorului acid, corespunzătoare domeniilor AMP și AMFP, durata finală de reticulare se reduce semnificativ, atingând valori de aproximativ 40 de minute, respectiv 20 de minute.**
- Studiul autopolicondensării alcoolului furfurilic chimic pur, considerat produs de referință, în condiții de temperatură ambiantă și în prezența catalizatorilor acizi pe bază de acid clorhidric și acid sulfuric 20%, pentru domeniile de adaos AMA, AMP și AMFP, evidențiază desfășurarea procesului de reticulare prin aceleași etape distincte identificate în cazul formării rășinii furilice simple.
- Analiza parametrilor de reactivitate și de reticulare indică faptul că rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR9 **nu** este adecvată pentru utilizarea directă, ca atare, în procesele de încheiere a lemnului la temperatura mediului ambiant. Această concluzie se bazează pe reactivitatea redusă (timp de aproximativ 5 ore la 178 °C), conținutul ridicat de alcool furfurilic liber (65,87%), complexitatea structurii chimice de tip ureo-fenol-formaldehid-furfurilic și durata extinsă a gelificării finale (80–140 minute) în prezența adaosurilor maxime admisibile de catalizatori acizi.
- În ciuda avantajelor determinate de conținutul mai redus de alcool furfurilic liber (51,02%) și de structura chimică mai puțin complexă, de tip ureo-formaldehid-furfurilic, rășina URELIT FR3 **nu** prezintă caracteristici favorabile pentru utilizarea directă ca adeziv de încheiere a lemnului la temperatura mediului ambiant. Această apreciere este susținută de reactivitatea scăzută (aproximativ 17 ore la 135°C) și de timpul final de gelificare ridicat (90–157 minute la adaosurile maxime admisibile ale catalizatorilor acizi analizați).
- Reducerea timpului de gelificare la temperatura mediului ambiant până la valoarea de 45 minute, considerată limita maximă admisă pentru reticularea rășinii ureo-formaldehidice tip URELIT R, se realizează, pentru adaosurile maxime admisibile (AMA) ale catalizatorilor acizi analizați, numai prin combinarea acestora cu rășinile furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FR3 și URELIT FR9, în proporții de 40–60%. Totuși, **aceste sisteme de rășini nu prezintă interes practic pentru încheierea lemnului**, deoarece introduc în compoziție, concomitent cu compușii fenolici și aldehidici, cantități ridicate de alcool furfurilic liber, cu efect nefavorabil asupra caracteristicilor de utilizare și siguranță ale adezivului
- Deși rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 este destinată, conform recomandărilor producătorului, reticulării la cald, studiile experimentale au evidențiat posibilitatea gelificării acesteia și la temperatura mediului ambiant, în prezența unor catalizatori pe bază de săruri minerale. În acest scop pot fi utilizați întăritorul tip IR, sub formă solidă sau soluție apoasă de concentrație 25%, precum și clorura de amoniu, solidă sau sub formă de soluție apoasă de concentrație 20%. Procesul de policondensare la temperatura mediului ambiant prezintă o evoluție etapizată, caracterizată prin trecerea progresivă de la starea de gel lipicios la un produs fără adezivitate superficială, apoi la un

material lipsit de elasticitate, cu structură finală solidă, opacă, compactă și dură, de culoare portocalie, dar necasantă.

- Rezultatele experimentale demonstrează că un adaos de 5% din cei patru catalizatori studiați asigură gelificarea rășinii URELIT FC2 într-un interval de 31–47 minute, iar pierderea completă a lipiciozității gelului se produce după 19–30 minute de la inițierea procesului de reticulare. Influența tipului de catalizator se manifestă mai evident asupra fazei de solidificare: clorura de amoniu, utilizată în proporție de 5% sub formă solidă sau soluție apoasă 20%, determină solidificarea în 2–3 ore, în timp ce întăritorul IR, în aceleași condiții de utilizare, conduce la timpuri de solidificare mai mari, de aproximativ 3–4 ore.
- Compozițiile adezive pe bază de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, catalizate cu săruri minerale în stare solidă, se reticulează la temperatura mediului ambiant în aproximativ 2,5–3,5 ore, având un consum specific de adeziv redus cu circa 35% față de proba de referință. Rezistențele la forfecare prin tracțiune longitudinală sunt superioare celor obținute cu rășina ureică tip URELIT R, creșterile fiind de 21–104% în stare uscată și de 14–40% după 24 ore de imersie în apă la 20°C. Presiunea specifică de 0,4 N/mm² conduce la valori mai ridicate ale rezistenței încleierii comparativ cu cea de 1,2 N/mm².
- Compozițiile pe bază de amestec masic egal de rășină ureo-formaldehidică tip URELIT R și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, catalizate în special cu săruri minerale în stare solidă, se reticulează la temperatura mediului ambiant în aproximativ 2–2½ ore, având un consum specific de adeziv redus cu circa 38% față de proba de referință. Rezistențele la forfecare prin tracțiune longitudinală sunt superioare celor ale rășinii ureice martor, cu creșteri de 20–83% în stare uscată și de 20–44% după 24 ore de imersie în apă la 20°C. Presiunea specifică de 0,4 N/mm² asigură valori mai ridicate ale rezistenței încleierii comparativ cu cea de 1,2 N/mm².

5.1.3. Având în vedere cerințele de calitate prevăzute în standardul SR EN 301:2006 pentru adezivii structurali de tip I și II utilizați la realizarea structurilor portante din lemn destinate exploatării în diferite condiții climatice, cercetările experimentale desfășurate în această etapă au evidențiat următoarele concluzii:

- **Compoziția adezivă de referință pe bază de rășină ureică tip URELIT R, notată generic UR/IRs, nu poate fi clasificată ca adeziv structural de tip I, deoarece nu satisface integral cerințele de performanță impuse de SR EN 301:2006, după cum urmează:**
 - **rezistențele medii ale îmbinării la forfecare prin tracțiune longitudinală** determinate experimental sunt mai mici față de limitele admise cu cca. 1-16% pentru tratamentele prealabile tip A₂, A₄, și A₅ la durata de presare de 2h și cu cca. 8% pentru tratamentul A₄ la cea de 4h. **Ea ar putea fi în schimb considerată din acest punct de vedere doar un adeziv structural de tip II numai în cazul utilizării unei durate de presare de 4 ore, întrucât rezistențele medii ale îmbinării la forfecare prin tracțiune longitudinală determinate experimental pentru tratamentele prealabile A₁, A₂, și A₃ sunt mai mari față de limitele prevăzute cu cca. 28-51%.**
 - **valorile medii ale rezistenței îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală**, obținute experimental, nu ating limitele minime admise pentru clasificarea ca adeziv structural de tip I în cazul tratamentelor prealabile A₂, A₄ și A₅ la o durată de presare de 2 ore, fiind mai reduse cu aproximativ 1–16%, respectiv pentru tratamentul A₄ la durata de presare de 4 ore, cu aproximativ 8%. **În schimb, la o durată de presare de 4 ore, compoziția adezivă poate fi încadrată în categoria adezivilor structurali de tip II pentru tratamentele prealabile A₁, A₂ și A₃, în cazul cărora rezistențele determinate experimental depășesc valorile limită prevăzute cu aproximativ 28–51%**

- **valoarea rezistenței la descleiere a îmbinărilor** este mult superioară limitelor maxime admise de SR EN 301:2006, depășind cu aproximativ 176% cerința corespunzătoare adezivilor structurali de tip I și cu aproximativ 388% pe cea aferentă tipului II;
- **valorile medii ale rezistenței încleierii la tracțiune transversală** nu satisfac cerințele minime admise, fiind mai reduse cu aproximativ 10% în cazul probelor testate în stare uscată și cu aproximativ 44% după supunerea acestora la tratamente ciclice;
- **valoarea medie a rezistenței încleierii la forfecare prin compresiune** nu îndeplinește cerința minimă admisă, fiind mai redusă cu aproximativ 35% față de limita prevăzută de standardul de referință;
- **Compoziția adezivă UR/FR3/H₂SO₄-20, realizată pe bază de amestec masic egal de rășină ureică tip URELIT R și rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FR3, nu poate fi considerată adeziv structural de tip I sau II, ca urmare a neîndeplinirii tuturor criteriilor de calitate impuse de standardul SR EN 301:2006, respectiv:**
 - **rezistențele medii ale îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală**, determinate experimental pentru toate tipurile de tratamente prelabile aplicate, prezintă în general valori inferioare limitelor admise, cu aproximativ 3–33%;
 - **rezistența la descleiere a îmbinărilor** prezintă valori mult superioare limitelor maxime admise, depășind cu aproximativ 884% cerința corespunzătoare adezivilor structurali de tip I și cu aproximativ 1700% pe cea aferentă adezivilor structurali de tip II;
 - **valorile rezistenței medii a încleierii la tracțiune transversală** nu satisfac cerințele minime admise, fiind mai reduse cu aproximativ 41% în stare uscată. Acest comportament indică acțiunea distructivă a catalizatorului acid utilizat, acidul sulfuric determinând o deteriorare severă a structurii fibroase a lemnului; în consecință, după supunerea la tratamente ciclice, rezistența la tracțiune transversală a îmbinărilor se anulează practic;
 - **valoarea medie a rezistenței încleierii la forfecare prin compresiune** este mai redusă cu aproximativ 49% față de limita minimă admisă.
- **Compoziția adezivă obținută prin amestecarea în proporții masice egale a rășinii ureice tip URELIT R și a rășinii furanice mixte cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, notată generic UR/FC2/NH₄Cl-20, nu poate fi considerată un adeziv structural de tip I sau II, în pofida faptului că, pentru toate tratamentele prelabile aplicate, valorile medii ale rezistenței îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală depășesc limitele minime admise cu aproximativ 1–31% la durata de presare de 2 ore și cu aproximativ 6–84% la durata de presare de 4 ore, întrucât:**
 - **Valoarea rezistenței la descleiere a îmbinărilor** este superioară limitelor maxime admise de standardul de referință, depășind cu aproximativ 14% cerința corespunzătoare **adezivilor structurali de tip I** și cu aproximativ 30% pe cea aferentă **adezivilor structurali de tip II**;
 - **Valorile medii ale rezistenței încleierii la tracțiune transversală** nu satisfac cerințele minime admise, fiind mai reduse cu aproximativ 2% în stare uscată și cu aproximativ 35% după supunerea epruvetelor la tratamente ciclice
 - **Valoarea medie a rezistenței încleierii la forfecare prin compresiune** este mai redusă cu aproximativ 19% față de limita minimă admisă;
- **Dintre compozițiile adezive analizate, numai cea pe bază de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 (FC2/NH₄Cl-20) satisface cerințele necesare clasificării ca adeziv structural de tip I și II, întrucât:**

- Pentru toate tipurile de tratamente prelabile analizate, **valorile medii ale rezistenței îmbinărilor la forfecare prin tracțiune longitudinală** sunt superioare limitelor minime admise, cu creșteri cuprinse între aproximativ 9–80% la presarea de 2 ore și 16–127% la presarea de 4 ore
- **Valoarea rezistenței la descleiere a îmbinărilor satisface cerințele impuse** pentru clasificarea ca adeziv structural, fiind sub limita admisă cu aproximativ 91% pentru tipul I și cu aproximativ 79% pentru tipul II;
- **Valorile medii ale rezistenței încleierii la tracțiune transversală** satisfac cerințele minime admise, fiind superioare cu aproximativ 34% în stare uscată și cu aproximativ 8% după tratamentele ciclice. Modul de rupere de tip B confirmă caracterul favorabil al îmbinării, suprafața de rupere prezentând o acoperire medie cu fibre de lemn de aproximativ 82%;
- **Valorile medii ale rezistenței încleierii la forfecare prin compresie** sunt superioare limitei minime admise cu aproximativ 12%, iar caracterul favorabil al îmbinării este confirmat de proporția ridicată a suprafeței acoperite cu fibre de lemn, de aproximativ 90,83%.

5.1.5. Cercetările experimentale efectuate asupra caracteristicilor calitative ale compozițiilor adezive pe bază de rășini ureice tip ADEZIV G și URELIT P_N modificate cu rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, prin reticulare la cald, au condus la următoarele concluzii:

- Modificarea rășinilor ureo-formaldehidice tip ADEZIV G și URELIT P_N cu rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 conduce la obținerea unor valori mai reduse ale pH-ului inițial și final față de compozițiile de referință modificate cu rășină fenol-formaldehidică tip FENOFOR XP102, respectiv cu rășină melamin-formaldehidică tip VIMEL 911.
- Valorile duratelor de gelificare ale acestor compoziții adezive, determinate la temperaturile de 100°C și 130°C, corespund cerințelor tehnologice admise pentru adezivi structurali cu reticulare la cald destinați industriei lemnului.
- Caracteristicile reologice, exprimate prin valorile vâscozității, asigură aplicarea corespunzătoare a acestor compoziții cu echipamentele industriale de aplicare a adezivului. Consumul specific de adeziv este diminuat cu aproximativ 20% comparativ cu proba de referință pentru compoziția pe bază de ADEZIV G și este similar celui de referință pentru compoziția pe bază de URELIT P_N.
- Valorile rezistențelor încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală, determinate experimental și raportate la un consum specific constant de 100 g/m² adeziv absolut uscat, evidențiază performanțe superioare ale compozițiilor adezive modificate comparativ cu probele de referință.
 - Pentru temperatura de presare de 130°C, compoziția adezivă ADEZIV G modificată cu URELIT FC2 prezintă creșteri ale rezistenței încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală față de proba de referință de aproximativ 30–32% în stare uscată și 25–39% după 24 ore de imersie în apă la 20°C, pentru ambele presiuni studiate;
 - La temperatura de presare de 110°C se evidențiază un efect favorabil mai pronunțat, cu creșteri ale rezistenței încleierii de aproximativ 42–48% în stare uscată și de 45–79% după imersia în apă timp de 24 ore la 20°C, comparativ cu proba de referință.
 - Pentru compoziția URELIT P_N modificată cu URELIT FC2, valorile rezistenței încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală în stare uscată depășesc valorile probei de referință cu aproximativ 13–26% în cazul compoziției cu amoniac și cu 19–29% în cazul celei fără amoniac, indiferent de presiunea de presare utilizată.

- După 24 de ore de imersie în apă la 20°C, compozițiile modificate prezintă creșteri ale rezistenței încleierii față de proba de referință de aproximativ 19–57% pentru varianta cu amoniac și de 27–67% pentru varianta fără amoniac.
- Rezultatele evidențiază faptul că adaosul de 6,67% URELIT FC2 în rășina ureo-formaldehidică tip ADEZIV G conduce la obținerea unui adeziv structural cu rezistență la apă superioară comparativ cu adaosul similar de rășină fenol-formaldehidică tip FENOFOR XP102, permițând în același timp reducerea temperaturii de presare de la 130°C la 110°C.
- Rezultatele demonstrează că adaosul de 13,54% rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 în rășina ureo-formaldehidică tip URELIT P_N conduce la obținerea unui adeziv structural cu rezistență la apă superioară față de sistemul de referință modificat cu rășină melamin-formaldehidică tip VIMEL 911, chiar în absența adaosurilor de apă și amoniac.
- Creșterea presiunii specifice de presare de la 1,5 la 2,0 N/mm² determină, pentru ambele compoziții adezive analizate, o îmbunătățire a rezistenței încleierii la forfecare prin tracțiune longitudinală, efectul fiind mai evident după expunerea epruvetelor timp de 24 de ore în apă la temperatura de 20°C.

5.1.8. Concluzii finale.

- ✱ Dintre cele trei tipuri de rășini sintetice furanice considerate, numai rășina furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 poate fi recomandată, în condițiile cercetărilor efectuate în cadrul prezentei lucrări, pentru utilizarea ca adeziv destinat încleierii lemnului;
- ✱ Compoziția adezivă pe bază de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2, utilizând clorura de amoniu ca agent de întărire și notată generic FC2/NH₄Cl-20, îndeplinește cerințele corespunzătoare unui adeziv structural de tip I. Capacitatea acesteia de a reticula la temperatura mediului ambiant reprezintă un avantaj tehnologic important, deoarece permite realizarea îmbinărilor lemnoase fără utilizarea presării la temperaturi ridicate;
- ✱ Compozițiile adezive pe bază de rășini ureo-formaldehidice tip ADEZIV G și URELIT P_N, modificate cu rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2 în proporții de 3,33%, respectiv 13,54%, prezintă caracteristici care permit utilizarea lor la fabricarea placajului de interior din lemn de fag cu rezistență crescută la apă.
- ✱ Comparativ cu compozițiile adezive de referință modificate cu adaosuri similare de rășină fenol-formaldehidică tip FENOFOR XP102 și rășină melamin-formaldehidică tip VIMEL 911, sistemele adezive pe bază de URELIT FC2 conduc la obținerea unor produse cu caracteristici fizico-mecanice superioare și cu o comportare îmbunătățită a îmbinărilor în condiții de expunere la apă.

5.2. Perspective și direcții viitoare de cercetare

Prezenta lucrare de cercetare științifică constituie un prim demers privind investigarea posibilităților de valorificare a rășinilor furanice mixte cu alcool furfurilic de producție indigenă în domeniul industriei lemnului. Deși rezultatele experimentale obținute la nivel de laborator și pilot au demonstrat potențialul acestor rășini pentru realizarea unor produse pe bază de lemn cu caracteristici calitative îmbunătățite, se apreciază necesitatea continuării cercetărilor în vederea aprofundării cunoștințelor privind comportarea și optimizarea acestor sisteme adezive.

Direcțiile principale de cercetare viitoare vor avea în vedere, în special

- Efectuarea unor studii experimentale la nivel de laborator și industrial privind utilizarea compoziției adezive pe bază de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic, la fabricarea lemnului lamelat înleiat din rășinoase, în condițiile tehnologiei aplicate de un agent economic specializat. Cercetările viitoare pot avea ca obiectiv determinarea caracteristicilor calitative ale produselor obținute și analiza comparativă a acestora cu cele ale lemnului lamelat înleiat realizat cu adezivi structurali clasici pe bază de rășini fenolice, poliuretanic și/sau epoxidice, în scopul validării performanțelor compoziției adezive și confirmării încadrării sale în clasa adezivilor structurali de tip I;
- Extinderea cercetărilor la nivel industrial pentru fabricarea placajului din lemn de fag și/sau alte specii lemnoase cu ajutorul compozițiilor adezive pe bază de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic, fără adaos de apă și amoniac, prin reticulare la temperatura de presare de 110°C, în scopul evaluării performanțelor fizico-mecanice și, în special, a rezistenței produselor obținute la acțiunea apei;
- Investigarea posibilităților de utilizare a noilor compoziții adezive pe bază de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic la fabricarea produselor aglomerate (PAL, OSB, PFL), a produselor stratificate pentru utilizare în exterior și a altor materiale pe bază de lemn, prin tehnologii de înleiere la cald sau la temperatura mediului ambiant;
- Evaluarea potențialului rășinilor sintetice furanice ca materiale peliculogene destinate finisării, protecției și ameliorării proprietăților lemnului. Această direcție de cercetare este susținută de rezultatele preliminare obținute prin aplicarea rășinilor furanice tip URELIT FR3 și URELIT FR9, care au evidențiat perspective favorabile privind utilizarea acestora în tratamente de suprafață pentru produsele lemnoase.

BIBLIOGRAFIE

1. Abdullah, U.H.B., and Pizzi A., (2013), *Tannin-furfuryl alcohol wood panel adhesives without formaldehyde*, Eur. J. Wood Prod. 71:131–132 DOI 10.1007/s00107-012-0629-4.
2. Beral, E., Zapan, M., (1973), **Chimie organică**, Ediția 5, Editura tehnică, București;
3. Blaga, A., Robu, C., (1977), **Chimia și tehnologia polimerilor pentru pelicule**, Editura Tehnică, București;
4. Brown, L.H., (1952): U.S. Patent 2,601,497;
5. Buzilă, S., (1976): **Proiectarea și executarea formelor**, Editura didactică și pedagogică, București;
6. Celikbag, Y., Nuruddin, M., Biswas, M., Asafu-Adjaye, O., Via, B.K., (2020), *Bio-oil-based phenol-formaldehyde resin: comparison of weight- and molar-based substitution of phenol with bio-oil*. J. Adhes. Sci. Technol. 34, 2743–2754. <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1784540>.
7. Christjanson, P., Pehk, T., Paju, J., (2010), *Structure and curing mechanism of resol phenol-formaldehyde prepolymer resins*. Proceedings of The Estonian Academy of Sciences - PROC EST ACAD SCI 59. <https://doi.org/10.3176/proc.2010.3.05>
8. Colak, S., Colakoglu, G., Güler, K., (2004), Holz als Roh- und Werkstoff, vol. 62;
9. Cremonini, C., Pizzi, A., (1999), Holz als Roh- und Werkstoff, 57;
10. David, K. I., Petrovici, V., **Varodi, A.M.**, Zeleniuc, O., (2008), *Study Upon the Quality of an Aminoplast Structural Adhesive Mixed with Lignin for Load-Bearing Timber Structure*. Proceedings of the International Panel Products (IPPS), 24-26 September, Dipoli Conference Centre, FINLANDA, pag. 261-266, ISBN 978-1-84220-113-8;
11. Davîdov, V.V., Belousov, I.I. (1977), **Himiceschii sposob ucreplenja gornîh porod**, Moscova;
12. Dong, Y., Yan, Y., Zhang, S. and Li, J. (2014), *Wood/Polymer Nanocomposites prepared by impregnation with furfuryl alcohol and nano – SiO₂*, Bioresources, 9(4), 6028-6040.
13. Dongre, P., Driscoll, M., Amidon, T., and Bujanovic, B., (2015), *Lignin-furfural based adhesives*, Energies, 8, 7897-7914, doi:10.3390/en8087897.
14. Dunlop, A.P., Peters, F.N., (1953), **The Furans Reinhold Publishing Co.**, New York.;
15. **Enciclopedia de chimie**, (1996), vol.7, F-G, Editura Zecasin, București;
16. Fabre, G., (1955), Ref. Jurnal Him. 30334;
17. Foo, L. Y., Hemingway, R.W., (1985), J. Wood Chem. Tech. 5;
18. Forss, K.G., Fuhrmann, A., (1978), U.S. Patent.4105606 ;
19. Forss, K.G., Fuhrmann, A., (1979), Forest Product Journal, 7 (29);
20. Gong, X., Meng, Y., Lu, J., Tao, Y., Cheng, Y., Wang, H., (2022), *A review on lignin-based phenolic resin adhesive*. Macromol. Chem. Phys. 223, 2100434. <https://doi.org/10.1002/macp.202100434>
21. Gosselink, R.J.A., Jan van Dam, E.G., Ed de Jong, Gellerstedt, G., Scott, E.L. and Sanders, J.P.M., (2011) *Effect of periodate on lignin for wood adhesive application* Holzforschung, Vol. 65, pp. 155–162, DOI 10.1515/HF.2011.025.
22. Heberer, Marschal, (1937), U.S. Pat. 2,095,250 ;
23. Herold, N., Lenz, C., and Pfriem, A., (2014), *Changes in cell wall dimensions during the different stages of furfuryl alcohol modification*, Bioresources, 9(3), 4756-4763.
24. H.G. 1408/2008. Monitorul Oficial al României, Partea I, Nr. 813 bis din 4.12.2008;
25. Internet: <file:///D:/DOCUME~1/ADMINI~1/LOCALS~1/Temp/triOMFPO.htm>;
26. Internet: www.viromet.ro/productdetails;

27. Kalami, S., Arefmanesh, M., Master, E., Nejad, M., (2017), *Replacing 100% of phenol in phenolic adhesive formulations with lignin*. J. Appl. Polym. Sci. 134, 45124. <https://doi.org/10.1002/app.45124>.
28. Karthaus, J., Biziks, V., Frauendorf, H., Hoffmann, L., Raskop, S., Roggatz, D., Militz, H., (2023). *Substituting phenol in phenol-formaldehyde resins for wood modification by phenolic cleavage products from vacuum low-temperature microwave-assisted pyrolysis of softwood kraft lignin*. Cellulose 30, 7277–7293. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05295-5>.
29. Kasterina, T.N., Kalinina, L.S., (1965), **Analiza chimică a rășinilor sintetice și a materialelor plastice**. Traducere din limba rusă. Editura tehnică, București;
30. Kehr, E., Scheithauer, M., Hoferichter, E., (1993), Holz als Roh- und Werkstoff, 51;
31. Kehr, E., Riehl, G., Roffael, E., Dix, B., (1993), Holz als Roh- und Werkstoff, 51;
32. Klačnja, B., Kopitović, S., (1992), Holz als Roh- und Werkstoff, 50;
33. Lăzărescu, C., Lăzărescu, C. N., (2004), **Construcții din lemn**. Editura Universității TRANSILVANIA din Brașov, ISBN 973-635-266-8;
34. Leitheiser, R.H., și colab.(1982), J. Adhesion 14;
35. Losev, I.P., Petrov, G.S., (1954), **Chimia rășinilor sintetice**, Traducere din limba rusă, Editura tehnică, București;
36. Lu, Y., (1995), Holz als Roh- und Werkstoff, 53;
37. Luckeneder, P., Gavino, J., Kuchernig, R., Petutschnigg, A., and Tondi, G., (2016) *Sustainable Phenolic Fractions as Basis for Furfuryl Alcohol-Based Co-Polymers and Their Use as Wood Adhesives*, Polymers, 8, 396; doi:10.3390/polym8110396.
38. **Manualul inginerului chimist** (1973), vol. II, Editura tehnică, București;
39. Mark, H. F. (2014). *Encyclopedia of polymer science and technology* (4th ed.). Wiley.
40. McKillip, W.J. (1989), **Adhesives from Renewable Resources**, R.W. Hemmingway and A.Conner, Eds. Symp.Ser. 385, Am. Chem. Soc., Washington, D.C.;
41. Meadows, D. H., Meadows, D. L., Randers, J., & Behrens III, W. W. (1972). *The Limits to Growth: A Report for the Club of Rome's Project on the Predicament of Mankind*. New York: Universe Books.
42. Melro, E., Antunes, F.E., Valente, A.J.M., Duarte, H., Romano, A., Medronho, B., (2022), *On the development of phenol-formaldehyde resins using a new type of lignin Extracted from pine wood with a levulinic-acid-based solvent*. Molecules 27, 2825. <https://doi.org/10.3390/molecules27092825>.
43. Mihai, D., (1976), **Materiale tehnologice pentru industria lemnului**, Vol. I., Reprografia Universității din Brașov;
44. Mihai, D., (1980), **Materiale tehnologice pentru Industria Lemnului**, Vol. II, Reprografia Universității din Brașov;
45. Mihai, D., Curtu, I., (1984), Revista Industria Lemnului, nr. 3;
46. Mihai, D., (1984), **Materiale tehnologice pentru industria lemnului**, Editura tehnică, București;
47. Mihai, D., Timar, C., Petrovici, V., Lică, D., (1990), Buletinul Universității Transilvania din Brașov, seria B II, vol. XXXII;
48. Mihai, D., Timar, C., (1992), **Materiale tehnologice și procese de finisare pentru industria lemnului**, Îndrumar pentru lucrări de laborator. Reprografia Universității Transilvania din Brașov;
49. Mitișor, Al., Istrate, V., (1984), **Tehnologia furnirelor, placajelor și plăcilor din fibre de lemn**, Editura tehnică, București;
50. Mitișor, Al., Curtu, I., Petrovici, V., (1984), Buletinul Universității Transilvania din Brașov, seria B II, vol. XXV, nr.3;
51. Moon G, Kim (1998), *Furfuryl alcohol emulsion resin as combinders for urea-formaldehyde resin bonded particleboard*, Wood and Fiber Science, 30(3):223-237.

52. Motoiu, I., Motoiu, M., (1972), **Rășini sintetice pentru lacuri, vopsele și cerneluri poligrafice**, Editura tehnică, București;
53. Nenițescu, C.D., (1956),: **Tratat elementar de chimie organică**, Ediția IV, Vol. I, Editura tehnică, București;
54. NPCB Board of Consultants & Engineers, (2007), **The Complete Book on Adhesives, Glues & Resins Technology (with Process & Formulations) 2nd Revised Edition**, Publisher: Asia Pacific Business Press Inc, NIIR PROJECT CONSULTANCY SERVICES , 106-E, Kamla Nagar, New Delhi-110007, India.
55. Oh, Y., Sellers, T., Kim, M.G., Strikland, R.C., (1994), Forest Product Journal, 2 (44);
56. Paiva, N.T., Pereira, J., Ferra, J.M., Martins, J., Carvalho, L., Magalhães, F.D., (2014). *Development of phenol-formaldehyde resin with low formaldehyde emissions that respects LEED certification.* Int. Wood Prod. J. 5, 161–167. <https://doi.org/10.1179/2042645314y.0000000074>.
57. Papadopoulou, E., Kountouras, S., Chrissafis, K., Kirpluks, M., Cabulis, U., Svirglerova, P., Benjelloum-Mlayah, B., (2017), *Evaluation of the particle size of organosolv Lignin in the synthesis of resol resins for plywood and their performance on fire spreading.* Tappi J. 16, 409–416. <https://doi.org/10.32964/TJ16.7.409>;
58. Papadopoulou, E., Rücker, T., Nikolaidou, Z., Kountouras, S., Sevastiadis, T., Pettersen, T., Wittgens, B., (2023), *Electrochemically treated lignin in phenolic resins for plywood panels.* SCENV 4, 100049. <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2023.100049>.
59. Papadopoulou, E., Pappa, C. P., Karidi, K., Triantafyllidis, K. S. (2025). *Furfural-based phenolic resins for plywood panels: From basic concepts to upscale production.* Sustainable Chemistry and Pharmacy, 48, Article 102205. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2025.102205>
60. Peregud, E.A., (1967), **Sanitarnaia Himia Polimerov**, Izdatelistvo HIMIA Leningrad-scoe Otdelenie.
61. Petrovici, V., (1987), **Chimia lemnului**, Reprografia Universității Transilvania din Brașov;
62. Petrovici, V., Mihai, D., Chiș, E., Dumitrescu, L., Timar, C., Pop, C., Gogu, I., Nuță, V., (1996a), Revista Industria lemnului & Mobilă, nr. 1;
63. Petrovici, V., Mihai, D., Chiș, E., Dumitrescu, L., Timar, C., Pop, C., Gogu, I., Nuță, V. Bulacovschi, J., Hoge, St., Martin, A., Kilenger, D., (1996b), Revista Industria lemnului & Mobilă, nr. 2;
64. Petrovici, V., Popa I.V., (1999a), : **Chimia și prelucrarea chimică a lemnului**, Vol. I, Chimie Organică, Editura Lux Libris, Brașov;
65. Petrovici, V., Agache, C., (1999b), : **Chimia și prelucrarea chimică a lemnului**, Lucrări practice de laborator. Ediția II, Reprografia Universității Transilvania din Brașov;
66. Petrovici, V., Colcea, G., Crăciun, V., Scurtu, E., Borzea, I., Maier, C., Părnăuș, O.A., Salcă, E.A., Poparad, A., (2004), : *Considerații privind noile tipuri de rășini ureo- și fenol-formaldehidice fabricate la S.C. VIROMET S.A. Victoria destinate sectorului de prelucrare a lemnului.*, Proceedings of 4th International Conference “Wood Science and Engineering in the Third Millenium“ November 10-12th , Brașov, România, pag. 161-166, ISBN 973-635-385-0;
67. Petrovici, V., Salcă, E., Gurău, L., **Varodi, A.M.**, Scurtu, E., Borzea, I., Maier, C., (2005), : *Noi aspecte privind caracterizarea unor rășini furanice cu întărire la rece fabricate în România.* Conferința Națională „ȘTIINȚA ȘI INGINERIA LEMNULUI ÎN MILENIUL III” Universitatea Transilvania din Brașov, 4-6 Nov., pag. 149-158, ISBN 973-635-599-3;
68. Petrovici, V., **Varodi, A.M.**, Sîrbu, D., (2006a), *Studiul privind posibilitatea utilizării produsului tehnic pelicologen hidrosolubil tip FR9UR la colorarea și finisarea*

- transparentă a unor panouri reconstituite din lemn de fag.* Revista Industria Lemnului Mileniul III, Anul II, N° 2(6), Iulie, Romania, pag. 70-74 ISSN 1841-3919;
69. Petrovici, V., **Varodi, A.M.**, Pirnuță, O.A., Colcea, G., Crăciun, V., Scurtu, E., Borzea, I., (2006b), *Research Studies Concerning the Jellification and the Gluing Shearing Strength of the Furan Resin Mixed with Furfurylic Alcohol of the FC2 URELIT Type.* Proceedings of 5th International Symposium „WOOD STRUCTURE AND PROPERTIES’ 06”, 3-6 September, Sliach-Sielnica, SLOVAKIA, pag. 337-341, ISBN 80-968869-4-3;
 70. Petrovici, V., **Varodi, A.M.**, Salcă, E., (2007a), : *Studiul rezistenței la forfecare a încleierii cu rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic tip URELIT FC2.* Revista ProLigno, vol.3, N° 1, Romania, pag. 43-53, ISSN 1841-4737, Revistă științifică recunoscută de Consiliul Național al Cercetării Științifice din Învățământul Superior, **Categoria C**, Cod. 746;
 71. Petrovici, V., **Varodi, A.M.**, Salcă, E., (2007b), *Study Upon the Gluing Shering Strength of some Adhesive Componnds based on Lignin and Mixed Furan Resin with Furfurylic Alcohol of FC2 URELIT Type.* Proceedings of „ALL DIVISION 5 Conference FOREST PRODUCTS AND ENVIRONMENT: A PRODUCTIVE SYMBIOSIS”, IUFRO-D5, 29th October - 2nd November, Taipei, TAIWAN, pag. 232;
 72. Petrovici, V., **Varodi, A.M.**, Salcă, E., (2007c), : *Study Concerning the Gluing Shering Strength of some Adhesive Componnds based on the Mixed Furan Resin with Furfurylic Alcohol of FC2 URELIT Type, Urea Resin URELIT R Type and Lignin.* Proceedings of the International Panel Products Symposium, 17-19 October, Cardiff, Wales, England, pag. 185-196, ISBN 978-1-84220-097-1;
 73. Petrovici, V., **Varodi, A.M.**, Salcă, E., (2007d), : *Research Studies Regardin the Gelation of Mixed Furan Resin with Furfurylic Alcohol of the FR3 URELIT Type and FR9 URELIT Type at the Environment Temperature.* Proceedings of International Conference on MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING, BRAMAT 2007, 22-24 February, Transilvania University of Brașov, Brașov, Romania, pag. 431-440, ISSN 1223-9631;
 74. Petrovici, V., **Varodi, A.M.**, Zeleniuc, O., Borzea, I., (2008a), *Structural Adhesive Based on Technical Lignin and Furanic Resin for Load-Bearing Timber Structure.* Proceedings of 3rd International Scientific Conference FORTECHENVI 2008, 26-30 May, Praga, CEHIA, pag. 205-214, ISBN 978-80-7375-182-1 ;
 75. Petrovici, V., **Varodi, A.M.**, Zeleniuc, O., Gurău, L., (2008b), *New Adhesive Compositions Based on Lignin and Furan Resin for Glue Laminated Timber.* Proceedings of 3rd International Conference on ENVIRONMENTALLY-COMPATIBLE FOREST PRODUCTS, ECOWOOD ’08, 10-12 September, Porto, PORTUGALIA, pag. 209-212, ISSN 978-989-643-016-0;
 76. Petrovici, V., **Varodi, A.M.**, Cazacu, G., Zeleniuc, O., Urdea, S.N., David, K.I., (2008c), „Compoziție adezivă pe bază de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic în adaos cu lignină tehnică sulfat”, Cerere de brevet de invenție nr. a 2008 00 407/ 30. 05. 2008, OSIM București, Rezumat publicat în **Buletinul Oficial de Proprietate Industrială. Secțiunea Invenții** nr.11;
 77. Petrovici, V., **Varodi, A.M.**, Zeleniuc, O., Urdea, S.N., David, K.I., (2008d), „Compoziție adezivă pe bază de rășină ureo-formaldehidică și lignină tehnică sulfat pentru fabricarea placajului” Cerere de brevet de invenție nr. a 2008 00 625/ 11. 08. 2008, OSIM București, Rezumat care va fi publicat în **Buletinul Oficial de Proprietate Industrială. Secțiunea Invenții** nr.2;
 78. Petrovici, V., Curtu, I. Zeleniuc, O., Salcă, Em., A., **Varodi, A.M.**, David, K.I., Urdea, S.N., (2006), Program de Excelență MATNANTECH Modul I CEEX M₁-C₂-4153/2006 „Lignina sursă de materii prime pentru combustibili neconvenționali, energie, produse chimice și materiale performante în condițiile dezvoltării durabile”,

- Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică, Universitatea Politehnică din București, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Contract de finanțare pentru execuție proiect 102/2006 încheiat între Institutul de Chimie Macromoleculară „P.Poni” din Iași și Universitatea TRANSILVANIA din Brașov, 2006 (c);
79. Pilato, L., (2012), *Phenolic resins: 100 Years and still going strong*. Polymer International, 61(12), 1696–1705.
 80. Pizzi, A., (1994), *Advanced Wood Adhesives Technology*, Marcel Dekker, New York;
 81. Pizzi, A., Kamoun, C. (1998), Holz als Roh- und Werkstoff, 56;
 82. Pizzi, A., (2016), *Wood products and green chemistry*, Annals of Forest Science, Springer Verlag/EDP Sciences, 73 (1), pp.185-203. 10.1007/s13595-014-0448-3.
 83. Pizzi, A. și Mittal, K. L. (2017). *Handbook of adhesive technology* (3rd ed.). CRC Press.
 84. Plugaru, I., (1971): **Adezivi și lacuri în industria lemnului**. Editura tehnică, București;
 85. Ponomarev, A.A., (1960), **Sinteze și reacții furanovâh veșcestv**, Izdatelstvo Saratovskovo Universiteta ;
 86. Rivero, G., Fasce, L.A., Cere, S.M. and Manfredi L.B., (2014), *Furan resin as replacement of phenolic protectives coatings: Structural, mechanical and functional characterization*, Progress in organic coatings, 77, 247-256, [dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.09.015](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.09.015)
 87. Sarika, P.R., Nancarrow, P., Khansaheb, A., Ibrahim, T., (2020), *Bio-based alternatives to phenol and formaldehyde for the production of resins*. Polym 12. <https://doi.org/10.3390/polym12102237>.
 88. Schneider, S., (2002), United States Patent 6,747,073.;
 89. Schultz, T.P., (1990), *Exterior plywood resin formulated from furfuryl alcohol and paraformaldehyde*, Holzforschung, 44 (6).
 90. Shen, K.C., (1979) Forest Product Journal, 3 (29);
 91. Tachon, N., Benjelloum-Mlayah, B., Delmas, M., (2016), *Organosolv Wheat Straw lignin as a phenol substitute for green phenolic resins* Bioresources 11. <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.5797-5815>.
 92. Timar, M.Cr., Beldean, Em., **Varodi, A.M.**, Vasile, E.M., David, K.I., (2005) *Cercetări preliminare vizând posibilitățile de utilizare a unor rășini furanice în ameliorarea lemnului*. Conferința Națională „ȘTIINȚA ȘI INGINERIA LEMNULUI ÎN MILENIUL III” Universitatea Transilvania din Brașov, 4-6 Nov., pag. 190-197, ISBN 973-635-599-3;
 93. Urdea, S., **Varodi, A.M.**, Zeleniuc, O., Petrovici, V., (2008), *Aminoplast Structural Adhesive with Technical Lignin for Glued Laminated Timber*, Proceedings of 3rd International Conference on ENVIRONMENTALLY-COMPATIBLE FOREST PRODUCTS, ECOWOOD '08, 10-12 September, Porto, PORTUGALIA, pag. 205-208, ISSN 978-989-643-016-0;
 94. **Varodi, A.M.**, Petrovici, V., Salcă, E., (2007a), *Research Studies Concerning the Jellification and the Gluing Shearing Strength of the Mixed Furan Resin with Furfurylic Alcohol of FC2 URELIT Type in Mixture with the Urea Resin of R URELIT Type*, Proceedings of International Conference „Wood Science and Engineering In the Third Millennium” , ICWSE, 20-22 June, Transilvania University, Brașov, Romania, pag.203-213, ISSN 1843-2689;
 95. **Varodi, A.M.**, Petrovici, V., (2007b), *Study Upon the Gluing Shearing Strength of Adhesive Composition based on Mixed Furan Resin with Furfurylic Alcohol of FC2 URELIT Type*. Bulletin of the „TRANSILVANIA” University of Brașov, vol. 14 (49), Wood Industry Faculty, pag. 1-8, Romania;

96. **Varodi, A.M.:** (2007c) „Studiul unor compoziții adezive pe bază de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic de producție indigenă utilizate pentru încheierea lemnului”, Proiect CNC SIS Cod 185/2007, PN-2-RU-TD-2001-1, Nr. 105/01.10.2007;
97. **Varodi, A.M., Petrovici, V.,** (2008a), *Studiul privind rezistența încheierii la forfecare a unor compoziții adezive pe baza unui amestec de rășină ureică și furanică.* Revista ProLigno, vol. 4, N° 1, Romania, pag. 31-39, ISSN 1841-4737, Revistă științifică recunoscută de Consiliul Național al Cercetării Științifice din Învățământul Superior, **Categoria B⁺**, Cod. 746;
98. **Varodi, A.M., Petrovici, V.,** (2008b), *Studiul calității unor adezivi cu lignină pentru încheierea lemnului lamelat de fag.* Revista ProLigno, vol. 4, N° 3, Romania, pag. 55-64, ISSN 1841-4737, Revistă științifică recunoscută de Consiliul Național al Cercetării Științifice din Învățământul Superior, **Categoria B⁺**, Cod. 746, și indexată în Academic Search Complete;
99. **Varodi, A.M., Petrovici, V.,** (2008c), *Compoziție adezivă pe bază de rășină furanică mixtă cu alcool furfurilic pentru încheierea lemnului la temperatura mediului ambiant,* Brevet de invenție nr. a 2008 00 410/ 30. 05. 2008, OSIM București, Rezumat publicat în **Buletinul Oficial de Proprietate Industrială. Secțiunea Invenții** nr.11 din 2009;
100. **Varodi, A.M., Petrovici, V., Bădescu, L. A. M., Beldean, Em.,** (2009), *Study Upon the Quality of Some Structural Adhesive Based on Mixed Furan Resin with Furfurylic Alcohol.* Proceedings of the 1st International Conference on Manufacturing Engineering, Quality and Production Systems MEQOAPS'09, vol. II, 24-26 September, Brașov, ROMANIA, pag. 461-467, ISBN 978-960-474-122-9;
101. **Varodi, A.M.:** (2010) Contribuții la studiul unor compoziții adezive pe bază de rășini furanice mixte cu alcool furfurilic pentru încheierea lemnului, Rezumat Teză de doctorat, Brașov: Universitatea Transilvania din Brașov;
102. Wielson, E.: C.A. 476171 (1953);
103. Zeleniuc, O., **Varodi, A.M., Petrovici, V., David, K.I.,** (2008a), *Influence of Lignin and Furan Resin on the Wood Gluing Quality*”, Proceedings of 3rd International Conference on ENVIRONMENTALLY-COMPATIBLE FOREST PRODUCTS, ECOWOOD '08, 10-12 September, Porto, PORTUGALIA, pag. 215-220, ISSN 978-989-643-016-0;
104. Zeleniuc, O., **Varodi, A.M., Petrovici, V., Urdea, S.,** (2008b), *Influence of the Technical Lignin, Aminoplastic and Furanic Resin on the Quality of Load Bearing Timber Structure.* Proceedings of the International Panel Products (IPPS), 24-26 September, Dipoli Conference Centre, FINLANDA, pag. 341-346, ISBN 978-1-84220-113-8, 2008 (b);
105. Zhang J, Chen H, Pizzi A, Li Y, Gao Q, Li J., (2014), *Characterization and application of urea-formaldehyde-furfural co-condensed resins as wood adhesives* Bioresources 9:6267–6276
106. xxx American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Furfuryl alcohol. In: *Documentation of the limit values and biological exposure indices.* 5th ed. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, p. 281, 1986;
107. xxx Amer. Pat. 2,333,151 ,1944;
108. xxx Amer. Pat. 2,367,312 ,1945;
109. xxx Brit. Pat., 677848; 9.A. 47,346, 1953;
110. xxx Emergency Action Guide for Furfuryl Alcohol. Association of American Railroads, Mar. 1995;
111. xxx European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC). *Eye irritation Reference Chemicals* .2nd ed. Technical Report No. 48 (2). ECETOC, June 1998;

112. xxx FT 3/2003: Fișă tehnică pentru rășina fenol-formaldehidică tip FENOFOR XP-102, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
113. xxx FT 4/2004: Fișă tehnică pentru rășina ureo-formaldehidică tip ADEZIV G, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
114. xxx FT 5/2004: Fișă tehnică pentru rășina ureo-formaldehidică tip ADEZIV KV-110U, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
115. xxx FT 6/2004: Fișă tehnică pentru rășina ureo-formaldehidică tip URELIT P_N și URELIT P_S, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
116. xxx FT 7/2004: Fișă tehnică pentru rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
117. xxx FT 12/2001: Fișă tehnică pentru rășina fenol-formaldehidică tip FENOFOR XP-101, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
118. xxx FT 13/2000: Fișă tehnică pentru rășina fenol-formaldehidică tip FENOFOR XA-201, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
119. xxx FT 14/2000: Fișă tehnică pentru rășina fenol-formaldehidică tip FENOFOR XA-202, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
120. xxx FT 14/2001: Fișă tehnică pentru rășina fenol-formaldehidică tip FENOLIT C-9, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
121. xxx FT 33/2004: Fișă tehnică pentru rășina ureo-formaldehidică tip UREFOR XP3, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
122. xxx FT 37/2000: Fișă tehnică pentru rășina furanică cu întărire la cald tip URELIT FC4, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
123. xxx FT 44/2000: Fișă tehnică pentru rășina furanică cu întărire la cald tip URELIT FC2, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
124. xxx FT 53/2000: Fișă tehnică pentru rășina furanică cu întărire la rece tip URELIT FR1, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
125. xxx FT 54/2000: Fișă tehnică pentru rășina furanică cu întărire la rece tip URELIT FR3, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
126. xxx Instrucțiuni de utilizare pentru rășina ureo-formaldehidică tip ADEZIV G, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
127. xxx Instrucțiuni de utilizare pentru rășina ureo-formaldehidică tip UREFOR XP3, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
128. xxx Instrucțiuni de utilizare pentru rășina ureo-formaldehidică tip URELIT P_N, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
129. xxx Instrucțiuni de utilizare pentru rășina ureo-formaldehidică tip URELIT R, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
130. xxx Instrucțiuni de utilizare pentru rășina ureo-formaldehidică tip ADEZIV KV-110U, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
131. xxx National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Criteria for a recommended standard: *Occupational exposure to furfuryl alcohol*. US Department of Health, Education, and Welfare, Mar. 1979;
132. xxx Norme departamentale de Protecția Muncii, Ministerul Industriei Chimice, București, 1968;
133. xxx SR EN 301:2006: Adezivi de natură fenolică și aminoplastă pentru structuri portante din lemn. Clasificare și condiții de calitate.
134. xxx SR EN 302-1:2004: Adezivi pentru structuri portante din lemn. Metode de încercare. Partea 1: Determinarea rezistenței îmbinării la forfecare prin tracțiune longitudinală.
135. xxx SR EN 302-2:2004: Adezivi pentru structuri portante din lemn. Metode de încercare. Partea 2: Determinarea rezistenței la descleiere.
136. xxx SR EN 302-3:2004 (SR EN 302-3/A₁:2006): Adezivi pentru structuri portante din lemn. Metode de încercare. Partea 3: Determinarea influenței atacului acid al

- fibrelor de lemn, ca rezultat al tratamentelor ciclice la temperatură și umiditate, asupra rezistenței la tracțiune transversală;
137. xxx SR EN 302-4:2008: Adezivi pentru structuri portante din lemn. Metode de încercare. Partea 4: Determinarea influenței contracției lemnului asupra rezistenței la forfecare;
 138. xxx ST 1/2000: Specificația tehnica pentru rășina ureo-formaldehidică tip UREFOR XL-341, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
 139. xxx ST 5/1999: Specificația tehnica pentru rășina ureo-formaldehidică tip UREFOR XP-1, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
 140. xxx ST 13/1997: Specificația tehnica pentru rășina melamin-formaldehidică modificată tip VIMEL M-911, S.C VIROMET S.A Victoria, România;
 141. xxx STAS 11294/2-79: Întăritori pentru rășini furanice pentru turnătorie;
 142. xxx STAS 12593/2-87: Întăritori pentru rășina furanică cu întărire la cald pentru abrazivi;
 143. xxx STAS 11294/1-86: Rășini furanice cu întărire la rece pentru turnătorie;
 144. xxx STAS 12593/1-87: Rășini furanice cu întărire la cald pentru abrazivi;
 145. xxx STAS 9017-81: Adezivi fenol-formaldehidici pentru industria lemnului;
 146. xxx STAS 6643-96: Rășini ureo-formaldehidice și întăritori;