

PRÍPRAVA TVRDIVA PRE MELAMÍNFORMALDEHYDOVÉ LEPIDLO NA ZVÝŠENIE VODOVZDORNOSTI LEPENÉHO SPOJA

PREPARATION OF HARDENER FOR MELAMINEFORMALDEHYDE ADHESIVE FOR INCREASING WATER-RESISTANCE OF GLUED JOINT

Mária Šmidriaková – Ján Sedliačik

ABSTRAKT

Gluing belongs to the very important technological operations in woodworking industry. The aim of this work was preparation of hardener based on biopolymers (waste animal polymers) for melaminformaldehyde (MEF) adhesives suitable for gluing of plywood. Glued joints were expected to be classified as resistant to water in the class 3.

In the experiments, two types of leather collagen hydrolysates (*VIPOTAR I* and *VIPOTAR II*) were applied into hardener for MEF adhesive. Leather collagen hydrolysates were obtained from waste produced by leather industry. Plywood glued with MEF adhesive with the modified hardener showed good strength properties when evaluated according to the standard STN EN 314-1, 2 (at two different ways of preliminary conditioning of glued specimens), glued joints can be graded in the class 3.

Key words: gluing, melamine adhesive mixture, biopolymer, hardener, plywood, water-resistance.

ÚVOD

Drevo je súčasťou nášho každodenného života. Postupné prehlbovanie poznatkov o jeho vlastnostiach, vnútornej štruktúre a chemickom zložení vyvoláva intenzívny rozvoj technológie jeho spracovania. Veľká pozornosť sa venuje zdokonaľovaniu technológie lepenia dreva a tiež vývoju nových typov lepidiel. Dôležité je tiež využívanie dostupných produktov, ktoré by pomohli zvýšiť účinnosť lepidlových zmesí a znížiť náklady pri výrobe lepidiel. Pre zvýšenie kvality výrobkov z hľadiska hygienických kritérií je dôležité hľadanie a využitie surovín, ktoré by znižovali uvoľňovanie formaldehydu z lepených spojov. Takými látkami by mohli byť biopolyméry (napr. odpad v kožiarskom a potravinárskom priemysle).

Melamínformaldehydové (MEF) lepidlá patria medzi termoreaktívne lepidlá. Vytvrdzovanie živíc prebieha v neutrálnom alebo kyslom prostredí, pri vyšších teplotách (130 až 140 °C) zvyčajne s tvrdivami. Vznikajú trojrozmerné makromolekuly, ktoré sú nerozpustné vo vode a sú netaviteľné. Vytvrdnuté MEF živice sú sklovité, bezfarebné, krehké hmoty. Sú zdravotne vyhovujúce, odolné proti studenej a vriacej vode a čiastočne odolné aj proti poveternostným vplyvom. V porovnaní s močovinoformaldehydovými (UF) lepidlami sú drahšie, preto sa najčastejšie používajú v zmesi s UF lepidlami, čo sú vlastne močovino–melamínformaldehydové (MUF) polykondenzáty (MLEZIVA, ŠŇUPÁREK 2000).

Metóda laserovej mikroskopie dáva možnosť skúmať penetráciu a distribúciu lepidla v drevných vláknach. CYR *a kol.* (2007) skúmali prenikanie MUF lepidla pri výrobe MDF dosiek. Následná atómová mikroskopia (atomic force microscopy AFM) umožnila nahliadnuť do najjemnejších detailov povrchu vlákien. Lepidlo preniká do všetkých vrstiev bunkových

stien, využíva svoju afinitu k vode aj k polymérom dreva a tak preniká cez póry z povrchu buniek smerom k lúmenu.

Zvyšovanie odolnosti lepeného spoja pre náročnejšie expozície, prípadne úprava niektorých vlastností spojov sa dá dosiahnuť zmesou dvoch lepidiel napr. UF s rezorcinolom, melamínom alebo s polyvinylacetátom (PVAC) a pod. Zmes dvoch rôznych lepidiel umožní vnieť do výslednej lepidlovej zmesi výhody oboch jednotlivých typov. Zmes MEF a PVAC lepidiel skúmali SUMIN KIM a HYUN-JOONG KIM (2006). PVAC lepidlo vytvrdzuje pri laboratórnej teplote, výrazne teda ovplyvňuje hodnoty počiatkovej pevnosti pri hodnotení procesu adhézie pri laboratórnej teplote. Hodnota pevnosti bola závislá na pomere MEF/PVAC.

Problematikou vplyvu množstva melamínu v MUF lepidle na emisiu formaldehydu a na štruktúru vytvrdnutej živice sa zaoberal aj TOHMURA *a kol.* (2001). Skúmali 6 MUF živíc syntetizovaných v rôznom pomere zložiek F/(M+U) a M/U. Emisia formaldehydu bola sledovaná z preglejok lepených syntetizovanými živiciami. Značená ¹³C hmotnostná NMR spektroskopia vytvrdnutej MUF živice ukázala, že viac metylolových skupín, dimetylén-éterových a rozvetvených metylénových štruktúr bolo v MUF živici s vyšším molárnym pomerom F/(M+U). Takýto pomer viedol k zvýšenej pevnosti spoja a emisii formaldehydu. Nižšie emisie formaldehydu z MUF živíc s vyšším pomerom M/U sú pripisované silnejšej väzbe uhlíka v triazínovom kruhu melamínu v porovnaní s väzbami uhlíka v močovine. Melamín takto prispieva k posilneniu priečných väzieb v štruktúre vytvrdnutej živice, tým tiež k zníženiu emisie formaldehydu a k lepším pevnostným vlastnostiam.

KAMOUN a PIZZI (1998) sledovali zmeny správania sa lepidlových zmesí UF lepidla po prídavku melamínu vo forme prášku a melamínu vo forme soli monoacetátu. Zistilo sa že prídavok čistého melamínu neprispieva k pevnosti konečného vytvrdnutého adhezíva a k jeho odolnosti voči vode v takej miere, ako prídavok melamínu vo forme soli monoacetátu. Efekt si autori vysvetľujú skutočnosťou, že melamín vo forme prášku zostáva v lepidle nerozpustný.

Prípravou lepidlovej zmesi na báze melamínového lepidla pre výrobu preglejky do exteriéru sa zaoberali DUKARSKA a LECKA (2008). Ako plnivo pre melamín-močovino-fenolformaldehydové (MUPF) a fenolformaldehydové (PF) živice použili odpady z polyuretánovej (PUR) peny. Pre obidva typy lepidiel testovali prídavky v rôznych množstvách ako čiastočnú substitúciu komerčne používaného plniva (mimóza). Testovali taktiež lepidlové zmesi obsahujúce iba odpady z PUR peny. Lepené spoje testovali pre zaradenie do triedy lepenia 2 a 3. Prídavok odpadov PUR peny do PF lepidla spôsobil zvýšenie odolnosti pripravenej preglejky voči vode.

Modifikácia lepidla z hľadiska zvýšenia jeho reaktivity je zaujímavá aj kvôli možnosti lisovať preglejku pri nižších teplotách a súčasne dosiahnuť zlepšenie mechanických vlastností a zvýšenú odolnosť voči vode. MIRSKI *a kol.* (2007) skúmali vlastnosti PF lepidla modifikovaného prídavkom esterov. Fourierova transformovaná (FTIR) infračervená spektroskopia ukázala, že produkty alkalickej hydrolyzy esterov nielenže katalyzujú proces sieťovania živice, ale sú v nej priamo viazané.

Použitie lepidlových zmesí na báze MUF lepidla skúmal JOZWIAK (2007). Ako nadstavovadlá boli použité zemiakový škrob a ražná múka. Dosiahnuté výsledky ukázali, že lepená preglejka spĺňala požiadavky normy pre triedu lepenia 3 a že zmesou bolo možné lepiť drevo pri rôznej vlhkosti dreva (6–21 %).

SUN a ZHONG (2000) skúmali rozklad sójového proteínu na rôznych stupňoch použitím dodecyl sulfátu sodíka a hydrochloridu guanidínu. Takto pripravené proteíny boli aplikované na vzorky dreva a skúmala sa ich lepiaca účinnosť – pevnosť lepeného spoja a vodovzdornosť. SHITU CHABA a ANIL N. NETRAVALI (2005) sa zaoberali výskumom modifikácie sójového proteínu glutaraldehydom a polyvinylalkoholom. Modifikovaný sójový proteín umožnil spracovávať živicu bez prídavku plastifikátora. Modifikovaná živica mala zlepšené vlastnosti v ťahu, lepšiu tepelnú stabilitu, ale zníženú odolnosť voči vode v porovnaní s koncentrátom sójového proteínu.

Celulóza a lignín, ako základné komponenty dreva sú schopné chemickej interakcie s proteínmi. Boli robené experimenty so sušenou krvnou plazmou a albumínom z vaječného

bielka (POLUS-RATAJZAK *a kol.* 2003). Chemické zmeny celulózy a lignínu počas reakcie boli sledované infračervenou (IRS) spektroskopiou. Získané spektrá ukazovali výrazný pík absorpcie väzieb C=O (aminokarboxylové kyseliny). Zníženie intenzity absorpčných pásov pre karbonyl- a éterové funkčné skupiny spojené so zvýšením intenzity pásov pre väzby –CO–NH– poukazuje na prebiehajúcu chemickú reakciu medzi peptidickým reťazcom a reaktívnymi skupinami prítomnými v reťazcoch celulózy a lignínu.

Pri použití sójových proteínov na modifikáciu PF a rezorcinol-formaldehydových (RF) lepidiel sa proteín hydrolyzuje a potom mieša s lepidlami. Tak sa vytvorí husto zosieťovaná teplotou tvrditeľná matrica. Za zlepšené vlastnosti takto modifikovaných lepidiel je zodpovedná silná chemická reakcia medzi funkčnými skupinami sójového proteínu živícami. Hydrolyzovaný sójový proteín v kombinácii s RF živicom dokáže efektívne lepiť vlhké rezivo (VIJAYENDRAN, CLAY 2000).

V súčasnosti je na trhu nadbytočné množstvo bielkovín, hlavne bielkovinových hydrolyzátoz z kožiarskych odpadov. Medzi technicky najdôležitejšie vláknité bielkoviny patrí kolagén. Je hlavnou zložkou spojivových tkanív, kde je rozhodujúcim činiteľom určujúcim mechanické vlastnosti týchto tkanív, hlavne pevnosť. Je to dané jeho štruktúrou, vysokým stupňom vnútornej organizácie molekúl (troj-reťazcová špirálovitá štruktúra) (FERENČÍK *a kol.* 2000).

Priemysel spracovania kože produkuje značné množstvo odpadov. Kožné nerozpustné gély je možné použiť pre modifikáciu vlastností polykondenzačných lepidiel (MATYAŠOVSKÝ *a kol.* 2006, 2007). V práci MATYAŠOVSKÉHO *a kol.* (2007a) bola riešená modifikácia polyuretánového lepidla kolagénovým hydrolyzátom. Sledovala sa stabilita disperzií, zmena povrchového napätia a konzistencia. Biopolymér keratínového typu (JURKOVIČ *a kol.* 2005, 2006), pripravený alkalicou hydrolyzou, sa ukázal ako vhodné aditívum do PF lepidla.

Cieľom nášho výskumu bol vývoj tvrdiva pre lepidlové zmesi na báze melamínformaldehydových živíc, ktoré bude možné použiť na lepenie dreva tak, aby lepený spoj bolo možné zaradiť do triedy lepenia 3 podľa normy EN 314-1, 2. Trieda lepenia 3 je vhodná na dlhodobé vystavenie poveternostným vplyvom. Znamená to, že lepený spoj je určený pre použitie v exteriéri. Nemodifikované komerčné MEF lepidlové zmesi poskytujú lepený spoj zaradovaný do triedy lepenia 2.

Tvrdivo MEF lepidla bude modifikované biopolyméromi živočíšneho pôvodu. Mnohé odpadové biopolyméry (odpad z kožiarskeho priemyslu) by takto mohli nájsť svoje druhotné uplatnenie.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na experimenty boli použité melamínformaldehydové lepidlá (KRONOCOL SM 10) spolu s príslušným tvrdivom (Tužidlo - výrobca Duslo Šala). Požadovaný prídavok tvrdiva je 3 %.

Na prípravu modifikovaného tvrdiva sa použili biopolyméry vo forme kolagénových substrátov. Substráty boli pripravené dechromáciou chromitých kožiarskych odpadov pri dvoch rôznych teplotách a boli označené ako *aktivátor VIPOTAR I* (pripravený pri teplote 20 °C) a *aktivátor VIPOTAR II* (pripravený pri teplote 30 °C). Hodnota pH substrátov bola upravená na pH = 4,0. Zlepšenie rozpustnosti a hydrofóbnosti substrátov bolo zabezpečené prídavkom lyotropného činidla a hydrofóbnej látky (metyléster koželužského tuku MEKT).

Komerčné tvrdivo bolo aktivované prídavkom *aktivátorov VIPOTAR I* alebo *VIPOTAR II* v množstve 3,5 %. Lepidlové zmesi sa testovali na trojvrstvových bukových preglejkách, každou lepidlovou zmesou boli zlepené 2 dosky. Teplota lisovania bola 130 °C, nános lepidlovej zmesi 150 g·m⁻².

Šmyková pevnosť sa merala a vyhodnocovala na trhacom stroji LaborTech 4.050 s 5 kN hlavicou. Kvalita lepených spojov sa skúšala podľa normy STN EN 314-1 na základe šmykovej pevnosti lepeného spoja. Kvalita lepenia (odolnosť proti vlhkosti) je vyjadrená ako trieda lepenia 1, 2 alebo 3.

Požiadavky na kvalitu lepenia preglejovaných dosák udáva STN EN 314-2. Spôsoby predbežnej prípravy skúšobných teliesok podľa EN 314-1 sú uvedené v tabuľke 1.

Tab. 1 Spôsoby predbežnej prípravy preglejky podľa EN 314-1.

Tab. 1 Preliminary conditioning of plywood according to EN 314-1 standard.

| Trieda lepenia | EN 314-1 |
|----------------|--|
| 1 | máčanie vo vode pri teplote (20 ± 3) °C počas 24 hodín |
| 2 | ponorenie vo vriacej vode (100 °C) na 6 hodín, ochladzovanie vo vode s teplotou (20 ± 3) °C najmenej 1 hodinu |
| 3 | ponorenie vo vriacej vode (100 °C) na 4 hodiny, sušenie v sušiarňi pri teplote (60 ± 3) °C počas 16 až 20 hodín, ponorenie vo vriacej vode (100 °C) na 4 hodiny, ochladzovanie vo vode s teplotou (20 ± 3) °C najmenej 1 hodinu |

Spoje pre triedu 1 sú určené na použitie v suchom prostredí, čo je normálne vnútorné prostredie. Túto triedu lepenia sme netestovali.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pre overenie účinnosti aktivátora polykondenzácie *VIPOTAR I* bol testovaný vplyv jeho rôznych koncentrácií v lepidlových zmesiach na pevnosť pripravených preglejok.

Prídavkom aktivátora do tvrdiva, a teda do lepidlovej zmesi, stúpa pevnosť lepeného spoja. Nárast pozorujeme len po istú hranicu prídavku. Optimálnym prídavkom sa ukazuje hodnota 3,5 %. Pri vyššom prídavku (5 %) šmyková pevnosť lepeného spoja má nižšiu hodnotu ako pri prídavku 3,5 % alebo 2,5%. Na základe týchto zistení sme pre ďalšie experimenty volili prídavok 3,5%.

V tabuľke 2 uvádzame priemerné hodnoty šmykových pevností stanovených podľa metodiky pre triedu lepenia 3 spolu s jednotlivými nameranými minimálnymi aj maximálnymi hodnotami. Vyššie popísaná tendencia zmien hodnôt šmykovej pevnosti je zrejماً aj pri takomto detailnom hodnotení.

Tab. 2 Pevnosť v šmyku preglejok lepených lepidlovou zmesou s rôznym prídavkom aktivátora *VIPOTAR I*.

Tab. 2 The shear strength of plywood specimens glued with the adhesive mixture with various amount of activator *VIPOTAR I*.

| Vzorka č. | Prídavok aktivátora v tvrdive [%] | Normovaná hodnota [MPa] | Priemerná hodnota [MPa] | Nameraná hodnota [MPa] | |
|------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-----------|
| | | | | Minimálna | Maximálna |
| referenčná | – | 1,0 | 1,1 | 0,82 | 1,26 |
| 1 | 2,5 | 1,0 | 1,6 | 1,33 | 2,31 |
| 2 | 3,5 | 1,0 | 1,9 | 1,66 | 2,59 |
| 3 | 5,0 | 1,0 | 1,3 | 0,92 | 1,46 |

Pri príprave lepidlových zmesí sme v ďalších experimentoch, týkajúcich sa zaradenia lepených spojov do tried lepenia z pohľadu vodovzdornosti lepeného spoja, používali obidva aktivátory. Prídavok vo výške 3,5 % sme volili pre obidva skúmané aktivátory, *VIPOTAR I* aj *VIPOTAR II*.

Výsledné hodnoty stanovenia pevnosti lepeného spoja v šmyku pre preglejky po predbežnej príprave pre triedu lepenia 2 sú uvedené v tabuľke 3.

Tab. 3 Pevnosť v šmyku po predbežnej príprave preglejok (trieda lepenia 2).**Tab. 3 The shear strength of preliminary conditioned plywood specimens (gluing in class 2).**

| Vzorka /modifikátor/ | Normovaná hodnota [MPa] | Priemer. hodnota [MPa] | Smerodaj. odchýlka [MPa] | Variačný koeficient [%] | Nameraná hodnota [MPa] | | Počet vzoriek [ks] |
|-------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------|------|--------------------------|
| | | | | | Min. | Max. | |
| 1 – VIPOTAR I | 1,0 | 2,8 | 0,20 | 7,3 | 2,4 | 3,2 | 12 |
| 2 – VIPOTAR I | 1,0 | 2,5 | 0,23 | 9,2 | 2,2 | 2,9 | 12 |
| 3 – VIPOTAR II | 1,0 | 2,5 | 0,28 | 11,1 | 2,0 | 3,0 | 12 |
| 4 – VIPOTAR II | 1,0 | 2,4 | 0,26 | 10,9 | 2,1 | 3,0 | 12 |

Všetky priemerné hodnoty šmykovej pevnosti pre triedu lepenia 2 vysoko presahovali normou požadovanú hodnotu 1,0 [MPa], dokonca všetky jednotlivé namerané hodnoty boli minimálne na úrovni dvojnásobku hodnoty, ktorú požaduje norma. Pevnosť lepeného spoja pri porovnaní s pevnosťou spoja lepeného nemodifikovanou lepidlovou zmesou je výrazne vyššia, viac ako dvojnásobná.

Výsledné hodnoty stanovenia pevnosti lepeného spoja v šmyku pre preglejky po predbežnej príprave pre triedu lepenia 3 sú uvedené v tabuľke 4.

Tab. 4 Pevnosť v šmyku po predbežnej príprave preglejok (trieda lepenia 3).**Tab. 4 The shear strength of preliminary conditioned plywood specimens (gluing in class 3).**

| Vzorka /modifikátor/ | Normovaná hodnota [MPa] | Priemerná hodnota [MPa] | Smerodajná odchýlka [MPa] | Variačný koeficient [%] | Nameraná hodnota [MPa] | | Počet vzoriek [ks] |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------|------|--------------------------|
| | | | | | Min. | Max. | |
| 1 – VIPOTAR I | 1,0 | 2,4 | 0,29 | 11,7 | 1,7 | 2,9 | 15 |
| 2 – VIPOTAR I | 1,0 | 2,3 | 0,37 | 16,1 | 1,6 | 2,8 | 13 |
| 3 – VIPOTAR II | 1,0 | 2,3 | 0,22 | 9,7 | 1,8 | 2,8 | 15 |
| 4 – VIPOTAR II | 1,0 | 1,9 | 0,35 | 18,9 | 1,4 | 2,4 | 15 |

Podobne ako pri triede lepenia 2, aj pre triedu lepenia 3 všetky priemerné hodnoty šmykovej pevnosti presahovali normou požadovanú hodnotu 1,0 [MPa]. Podobne, všetky jednotlivé namerané hodnoty dosahovali hodnotu, ktorú požaduje norma. Podobne ako v experimentoch pre triedu lepenia 2, aj v tomto prípade je pevnosť lepeného spoja pri porovnaní s pevnosťou spoja lepeného nemodifikovanou lepidlovou zmesou vyššia.

Ak vzájomne porovnávame jednotlivé namerané minimálne aj maximálne hodnoty pevnosti lepených spojov pre dva rôzne spôsoby predbežnej prípravy skúšaného materiálu, vidíme, že pre triedu lepenia 3 pevnosti dosahovali nižšie hodnoty v porovnaní s hodnotami pre triedu lepenia 2. Rovnakú tendenciu ukazujú aj priemerné hodnoty šmykovej pevnosti. Takéto výsledky sa dajú očakávať, keďže predbežná príprava vzoriek pre zaradenie do vyššej triedy lepenia (trieda 3) je pre lepený spoj podstatne agresívnejšia (dlhší celkový čas varu vzoriek prerušený 20 hodinovým sušením pri zvýšenej teplote).

Všetky testované lepidlové zmesi a lepené spoje spĺňali požiadavky normy pre zaradenie do triedy lepenia 2 aj do triedy lepenia 3 a významne presiahli hodnoty šmykovej pevnosti referenčnej vzorky.

Naše zistenia potvrdili očakávané predpoklady, pevnosť a vodovzdornosť spoja je výrazne ovplyvnená už malým prídavkom biopolyméru (kožného kolagénu). Aktivátormi *VIPOTAR I* a

VIPOTAR II v prídavku 3,5 % bolo modifikované komerčné tvrdivo. Ak uvažujeme o obsahu aktívatorov v celkovom objeme lepidlovej zmesi, je ich koncentrácia veľmi nízka. Napriek tomu je ich vplyv na výslednú pevnosť a vodovzdornosť lepených spojov taký výrazný.

ZÁVER

Náš predpoklad, že prídavok biopolymérov vo forme hydrolyzátov obsahujúcich kožný kolagén, môže zvyšovať pevnosť a tiež vodovzdornosť lepeného spoja sa potvrdil. Makromolekuly kolagénu dispergované v roztoku, resp. v lepidlovej zmesi majú dobrú adhéziu k lepenému povrchu. V súlade s poznatkami iných autorov, predpokladáme aj priamu chemickú väzbu medzi funkčnými skupinami proteínu a funkčnými skupinami lepidla.

Z uvedených výsledkov je zrejmé, že o skúmaných prídavných látkach je možné uvažovať ako o modifikátoroch lepidlových zmesí na báze melamínformaldehydových lepidiel. V praxi používané melamínformaldehydové lepidlá sú zaradované do triedy lepenia 2. Spoje v triede 2 sú určené na použitie vo vlhkom prostredí (napr. vonkajšie prostredie pod prístreškom, krátkodobé vystavenie poveternostným vplyvom, vnútorné prostredie s vlhkosťou vyššou ako pri triede 1). Obidva testované kolagénové substráty výrazne zvyšovali hodnotu šmykovej pevnosti lepeného spoja a zároveň zabezpečili možnosť zaradiť lepený spoj do triedy lepenia 3. Spoje zaradené do triedy 3 sú určené na použitie vo vonkajšom prostredí, kde môžu byť dlhodobo vystavené poveternostným vplyvom.

LITERATÚRA

- CYR, P.L., RIEDL, B., WANG, X.M. 2008. Investigation of Urea-Melamine-Formaldehyde (UMF) resin penetration in Medium-Density Fiberboard (MDF) by High Resolution Confocal Laser Scanning Microscopy. In. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 66: 129–134.
- DUKARSKA, D., LECKA, J. 2008. Polyurethane foam scrap as MUPF and PF filler in the manufacture of exterior plywood. In. *Annals of Warsaw University of Life Sciences - SGGW, Forestry and Wood Technology*, Warszawa, No. 65: 14–19.
- EN 314-1: 2005. Preglejované dosky. Kvalita lepenia. Časť 1: Skúšobné metódy.
- EN 314-2: 2005. Preglejované dosky. Kvalita lepenia. Časť 2: Požiadavky.
- FERENČÍK, M., ŠKÁRKA, B., NOVÁK, M., TURECKÝ L. 2000. *Biochémiá*. Bratislava: Slovak Academic Press, 926 s. ISBN 80-88908-58-2.
- JOZWIAK, M. 2007. Possibility of gluing veneers with high moisture content with the use modified MUF adhesives resin. In. *Annals of Warsaw Agricultural University – SGGW. Forestry and Wood Technology*, Warszawa, No. 61.
- JURKOVIČ, P., KOPNÝ, J., MATYAŠOVSKÝ, J. 2006. Modifikácia polykondenzačných adhezív so živočíšnymi proteínmi – IV. In. *Przemysł drzewny*, Vol. 10.
- JURKOVIČ, P., KOPNÝ, J., MATYAŠOVSKÝ, J. 2005. Modifikácia polykondenzačných lepidiel so živočíšnymi proteínmi – časť III. In. *Pokroky vo výrobe a použití lepidiel v drevopriemysle*. Zvolen: TU vo Zvolene, s. 166–168.
- KAMOUN, C., PIZZI, A. 1998. Performance effectiveness of addition to UF of melamine salts vs. Melamine alone in MUF adhesives for plywood. In. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 56: 86.
- MATYAŠOVSKÝ, J., JURKOVIČ, P., KOPNÝ, J., DUCHOVIČ, P. 2007a. Možnosti aplikácie biopolymérnych aditív ako súčasť PUR adhezívnych kompozícií. In. *Pokroky vo výrobe a použití lepidiel v drevopriemysle*. Zvolen: TU vo Zvolene, s. 134–138.
- MATYAŠOVSKÝ, J., KOPNÝ, J., JURKOVIČ, P., DUCHOVIČ, P. 2006. Možnosti využitia kožných nerozpustných gélov, ako modifikátorov polykondenzačných lepidiel. In. *Przemysł drzewny*, Vol. 10.
- MATYAŠOVSKÝ, J., KOPNÝ, J., JURKOVIČ, P., DUCHOVIČ, P. 2007. Možnosti aplikácie kolagénu z druhotných surovín ako modifikátorov polykondenzačných lepidiel. In. *BLC Journal*, Anglicko.
- MIRSKI, R., DZIURKA, D., LECKA, J. 2007. The effect of esters addition on the properties of PF resin for plywood production. In. *Pokroky vo výrobe a použití lepidiel v drevopriemysle*. Zvolen: TU vo Zvolene, s. 54–61.
- MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. 2000. *Polymery – výroba, štruktúra, vlastnosti a použitie*. 2. prepracované vydanie. Praha: Sobotáles, 544 s. ISBN 80-85920-72-7.

- POLUS-RATAJCZAK, I., MAZELA, B., GOLINSKI P. 2003. The chemical interaction of animal origin proteins with cellulose and lignin in wood preservation. In. *Annals of Warsaw Agricultural University - SGGW, Forestry and Wood Technology*, Warszawa, No. 53: 296–299.
- SHITIJ CHABA, ANIL N. NETRAVALI 2005. „Green“ composites Part 2: Characterization of flax yarn and glutaraldehyde/poly (vinyl alcohol) modified soy protein concentrate composites. In. *Journal of materials science*, 40: 6275–6282.
- SUMIN KIM, HYUN-JOONG KIM 2006. Initial tack and viscoelastic properties of MF/PVAc hybrid resins used as adhesives for composite flooring materials. In. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20: 705–722.
- SUN, S., ZHONG, Z. 2000. Adhesives from modified soy proteins. In. *Wood Adhesives 2000 Extended Abstracts*. Nevada: Forest Products Society, s. 5–6. ISBN 1-892529-10-6.
- TOHMURA, S., INOUE, A., SAHARI, S. H. 2001. Influence of the melamine content in melamine-urea-formaldehyde resins on formaldehyde emission and cured resin structure. In. *J. Wood Sci.* 47: 451– 457.
- VIJAYENDRAN, B.R., CLAY, J. 2000. Some recent studies on soy protein-based wood adhesives. In. *Wood Adhesives 2000 Extended Abstracts*. Nevada: Forest Products Society, s. 4–5. ISBN 1-892529-10-6.

Podakovanie (Acknowledgement)

Táto práca bola podporená agentúrou VEGA projektom č. 1/0517/09 s názvom Adhezívne kompozície pre výrobu drevných kompozitov s nízkou energetickou náročnosťou lisovania a agentúrou APVV projektmi č. APVV-0521-07, APVV-0773-07, VMSP-0044-07 a VMSP-0062-09.

Adresy autorov

Ing. Mária Šmidriaková
Doc. Ing. Ján Sedliačik, PhD.
Drevárska fakulta
Technická univerzita vo Zvolene
T. G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
Slovakia
smidriak@vsld.tuzvo.sk
janos@vsld.tuzvo.sk

