

Alternativna sredstva i postupci kemijske modifikacije drva

Alternative agents and methods for chemical modification of wood

Izvorni znanstveni rad • Original scientific paper

Prispjelo - received: 7. 2. 2005. • Prihvaćeno - accepted: 24. 5. 2005.

UDK 630*841.61

SAŽETAK • Drvo jele (*Abies alba* Mill.) i bukve (*Fagus silvatica* L.) kemijski je modificirano limunskom kiselinom (Citric acid - CA), uz natrijev hipofosfit (SHP) kao katalizator. Ispitivan je učinak kemijske modifikacije na stabilnost dimenzija i promjenu boje drva. Za usporedbu je korišteno drvo modificirano dimetiloldihidroksietilen ureom (DMDHEU), uz katalizator magnezijev klorid. Za termokondenzaciju impregnacijskog sredstva u drvu, osim konveksijskog zagrijavanja na zraku, primijenjena je i mikrovalna obrada. Stabilnost dimenzija drva ispitana je metodom volumnog bubrenja i izražena parametrom učinkovitosti smanjenja bubrenja (USB). Rezultati su pokazali da obrada CA-om poboljšava stabilnost dimenzija i smanjuje volumno bubrenje izraženo parametrom USB za oko 40 % i to podjednako na obje primijenjene vrste drva. Djelovanjem mikrovalova na drvo impregnirano CA-om postignuti su podjednaki učinci na stabilnost dimenzija kao i konveksijskim zagrijavanjem zrakom. Uz jednake uvjete obrade, primjena DMDHEU-a pokazala je nešto slabiji učinak na stabilnost dimenzija obrađenog drva od CA. Također je spektrofotometrijski ispitan utjecaj temperature obrade i impregnacijskog sredstva na stabilnost obojenja izraženu kao ukupna promjena obojenja (ΔE).

Ključne riječi: kemijski modificirano drvo, limunska kiselina - CA, DMDHEU, mikrovalna obrada, stabilnost dimenzija, promjene obojenja

ABSTRACT • Fir wood (*Abies alba* Mill.) and beech wood (*Fagus silvatica* L.) were chemically modified with citric acid (CA) and sodium hypophosphite (SHP) as catalyst. The effect of chemical modification on dimensional stability of wood and the effect on colour changes of wood has been investigated. Wood modified with dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU) and magnesium chloride as catalyst was used for comparison. For the purpose of thermal treatment after the impregnation step, a microwave treatment was performed and compared with classical method. Dimensional stability of modified wood was analysed by Anti Swelling Efficiency (ASE) using the water soaking method. The results revealed that wood treated with citric acid (CA) showed improved ASE by about 40 %, equally good on both wood species. Equally good ASE results have been obtained by using the microwave on wood modified with CA, but the ASE was lower in a case of DMDHEU application. The influence of curing temperature and applied agent on colour stability have also been spectrophotometrically measured and expressed as ΔE .

Key words: chemically modified wood, citric acid - CA, DMDHEU, microwave treatment, dimensional stability, discoloration

¹Autori su profesor i docent na Tekstilno-tehnološkom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu, Hrvatska. ²Autori su docent i asistent na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, Hrvatska.

¹Author are professor and assistant professor at Faculty of Textile Technology, Zagreb University, Croatia. ²Authors are assistant professor and assistant at Faculty of Forestry, Zagreb University, Croatia.

1 UVOD 1 INTRODUCTION

Promjene dimenzija drva uvjetovane bubrenjem i utezanjem mogu uzrokovati i promjene oblika, pukotine, vitoperenje, skorjelost ili čak i kolaps drva. Do utezanja staničnih stijenki, a time i cijelog drva, dolazi zbog izlaska vode vezane u drvu. Veličina utezanja izravno je proporcionalna količini vode uklonjenoj iz staničnih stijenki, odnosno veličina bubrenja proporcionalna je primljenoj količini vode. Iz navedenih razloga izloženost drva promjenjivim klimatskim i atmosferskim uvjetima uzrokuju velike probleme u njegovoj primjeni unutar konstrukcija (Skaar, 1972).

Poboljšanje dimenzijske stabilnosti drva postiže se pomoću nekoliko metoda od

dotatak Lewisove kiseline ($MgCl_2$) kao katalizatora (Xie i dr., 2005). Najveći problem koji se pojavljuje u N-metilolnih spojeva jest problem oslobađanja formaldehida, koji se osobito stvara hidrolitičkom razgradnjom, ali i pri višim temperaturama termičkih obrada (Soljačić, 1988). Oslobođanje formaldehida pobudilo je veliku pozornost zbog bojazni da je formaldehid toksičan i kancerogen, a dokazano je i njegovo alergijsko djelovanje na kožu (Soljačić, 1992; Katović, 1988).

Zbog navedene ekološke problematike nastoje se uvesti nova, neformaldehidna sredstva. Jednu skupinu neformaldehidnih sredstava čine polikarboksilne kiseline (PCA) prikazane na slici 2, od kojih su se pojedine (aromatske i 1,2,3-4 butantetrakarbonsilna kiselina - BTCA) već počele

Slika 1.
Mehanizam oslobađanja formaldehida iz N-metilolnih spojeva (DMDHEU) tijekom naknadnih termičkih reakcija (Yang, 2004)

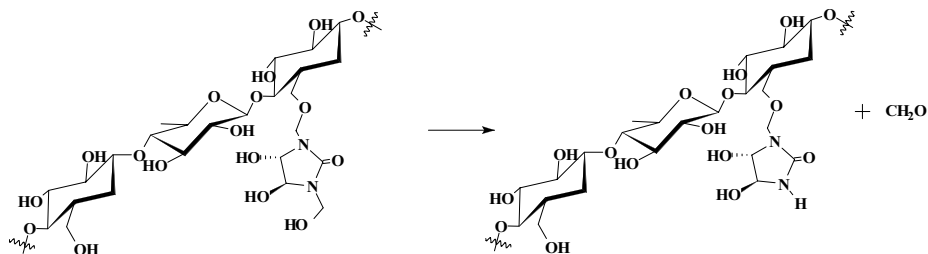


Figure 1
Formaldehyde release mechanism from N-methylol compounds (DMDHEU) during subsequent thermal treatments (Yang, 2004)

kojih je jedna dubinska impregnacija kemikalijama. Na taj se način voda iz stanične stijenke zamjenjuje molekulama reaktanata. Celuloze, unutar koje nastaje kemijska reakcija, u pamuku ima u količini od 90 - 95 %, a u drvu do 52 %. Zbog sličnosti kemijskog sastava i tehničkih obilježja pamuka i drva impregnacijska sredstva koja su pokazala dobre učinke u postupcima oplemenjivanja celuloznih tekstilnih materijala primjenjiva su i u obradi drva. Sredstva za impregnaciju upotrebljavaju se u obliku emulzije (vodeni sustav), a impregnacijska kupelj mora biti stabilna tijekom duljeg vremenskog razdoblja, tako da do kemijske reakcije ne dolazi u kupelji već pri naknadnoj termokondenzaciji. Za postupke kemijske modifikacije karakteristično je stvaranje kovalentne veze između molekula celuloze i reaktivnog sredstva (Yasuda i Minato, 1994; Ashaari i dr., 1990).

primjenjivati za poboljšanje dimenzijske stabilnosti drvnih ploča (Peyer, 2000).

Mogućnost primjene polikarboksilnih kiselina prvi se put počela istraživati već u 60-tim godinama, no tada zbog neodgovarajućih katalizatora nisu postignuti zadovoljavajući učinci obrade tekstila (Bischof Vukušić i dr., 1999, 2002a). Za esterifikaciju monokarboksilnih kiselina alkoholima potrebne su jake kiseline kao katalizatori. Međutim, za esterifikaciju polikarboksilnih kiselina kao katalizatori se rabe slabe baze. Najčešće su to alkalno metalni spojevi koji sadržavaju fosfor. Tek primjenom tih katalizatora na tekstilu su postignuti zadovoljavajući rezultati obrade (Bischof Vukušić 2002b), najbolji natrijevim dihidrogen hipofosfitom (Sodium hypophosphite - SHP). Tu alternativnu metodu razvio je prof. Welch u laboratorijima US Department of Agriculture (USDA), New Orleans, Louisiana (Welch, 1988).

Slika 2.
Polikarboksilne kiseline CA i BTCA

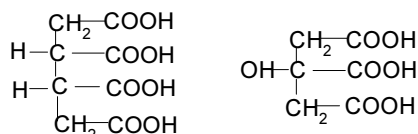


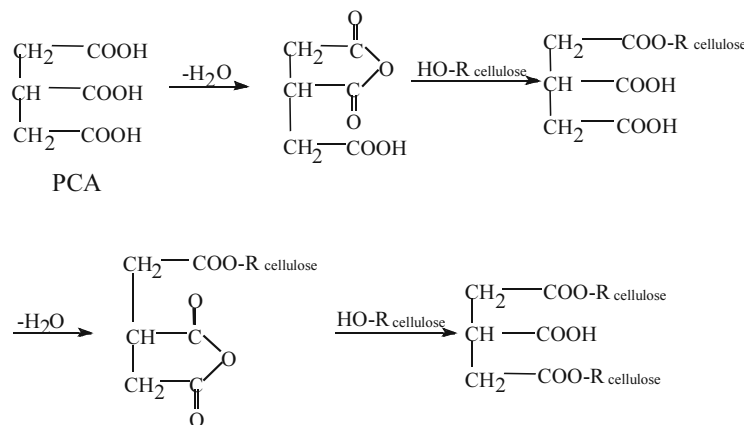
Figure 2
Polycarboxylic acids: CA and BTCA

Primjenom N-metilolnih spojeva (jedan od njih je 1,3-dimetilol 4,5-dihidroksietilen urea - DMDHEU, prikazan na sl.1), stvaraju se eterske veze, uz

Mehanizam reakcije klasičnih N-metilolnih sredstava jest eterifikacija, dok se polikarboksilne kiseline umrežavaju celulozom esterifikacijom. Mehanizam same reakcije dugo nije bio poznato, no pokazala se ispravnost pretpostavke da se reakcija odvija u dva stupnja, pri čemu u prvom stupnju nastaje ciklički anhidrid, a u sljedećem stupnju reaktivni

anhidrid reagira s celuloznim hidroksilnim skupinama (Yang, 1991; Katović i dr., 2000). Primjenom trikarboksilne kiseline (CA) nastaje 1. anhidrid između dvije susjedne karboksilne grupe (prikazano na sl. 3) koji reagira s hidroksilnom grupom celuloze, a zatim nastaje i 2. anhidrid između preostalih karboksilnih grupa. Ta dodatna

unutrašnjost materijala, gdje se pretvara u toplinu koja se širi prema površini. Pri tom je načinu sušenja smjer kretanja energije (topline) i mase (vode, nusproizvoda reakcije) jednak, pa se postiže jednoličnije zagrijavanje te, sukladno tome, i bolja kvaliteta obrađivanog materijala. Mikrovalna se energija pretvara u toplinu meha-



Slika 3.
Mehanizam reakcije esterifikacije PCA i celuloze (Yang, 2004)

Figure 3
Esterification mechanism of PCA and cellulose molecule (Yang, 2004)

moćnost vezivanja anhidrida s hidroksilnim grupama uzrokuje umrežavanje i dobru stabilnost veze, te time i postojanost obrade.

Najvažniju ulogu pri odabiru neformaldehidnih sredstava ima ekonomski činitelj, te je stoga izabrana limunska kiselina (CA), koja je široko zastupljena u prirodi i s ekonomskoga i ekološkoga gledišta potpuno zadovoljava zahtjeve. Pregledom literature ustanovljeno je da se limunska kiselina do sada nije primjenjivala u modifikaciji drva.

Dodatna ekonomska prednost postiže se uvođenjem mikrovalne tehnologije (MW) za termičku obradu materijala, a to rezultira i poboljšanjem nekih kvalitativnih parametara u odnosu prema klasičnoj metodi termičke obrade. Prema podacima iz literature (Metaxas, 1988), utrošak energije čak je 60 - 70 % manji pri primjeni MW obrade nego pri konvencionalnoj termičkoj obradi.

Osnovna razlika između klasičnog načina zagrijavanja vrućim zrakom i mikrovalnog zagrijavanja jest način prijenosa energije. Pri klasičnom zagrijavanju toplina se na materijal prenosi iz okolnog zraka konvekcijom ili kondukcijom, pri čemu su gubici topline veliki (Thiry, 2000). Tim se načinom najprije zagrije površina, a tek naknadno toplina može prodrijeti u unutrašnjost obrađivanog materijala, koja na taj način ostane uvijek hladnija od površine. Prednost mikrovalnog zagrijavanja jest prodor elektromagnetne energije u

nizmima dipolne rotacije, titranjem velikih molekula, polarizacijom i ionskom kondukcijom. Dipolna rotacija je interakcija u kojoj polarne molekule teže uskladiti svoj dipolni moment s električnim poljem valova, te velikom brzinom mijenjaju položaj prema električnom polju. Upravo zbog brzine oscilacija (5 milijardi puta u sekundi) stvara se intermolekularno trenje (frikcija) koje se odražava kao toplina što zagrijava obrađivani materijal. Na taj se način postiže bolji prijenos energije i jednoličnije zagrijavanje te, sukladno tome, i bolja kvaliteta obrađivanog materijala (Collins, 2003). U ovom se radu grijanje u polju mikrovalne energije rabi za: a) generiranje topline i b) iniciranje i ubrzavanje kemijskih reakcija zbog rotacije molekula.

2 EKSPERIMENTALNI DIO 2 EXPERIMENTAL PART

Iz prosušenih piljenica (srednjače) drva jele (*Abies alba* Mill.) ($\rho_0 = 0,44 \text{ g/cm}^3$) i bukve (*Fagus sylvatica* L.) ($\rho_0 = 0,68 \text{ g/cm}^3$) izrađeni su uzorci dimenzija 30 x 30 x 20 mm ($T \times R \times L$) te označeni prema položaju u dasci. Uzorci su nakon kondicioniranja u sobnim uvjetima (20 °C i 65 % relativna vlaga zraka) impregnirani impregnacijom 1, odnosno impregnacijom 2, a za kontrolnu skupinu destiliranom vodom (tabl. 1). Primijenjen je inicijalni podtlak od 2 kPa tijekom 5 minuta, nakon čega je dodano sredstvo za impregnaciju uz jednak podtlak i temperaturu 20 °C. Navedeni su

uvjeti održavani tri sata. Slijedi namakanje pri atmosferskom tlaku u trajanju 18 sati. Nakon toga uzorci su izvađeni, ocijeđeni i izmjereni. Broj paralelnih uzoraka bio je 32 (impregnacija 1, s kontrolama), odnosno 24 (impregnacija 2, s kontrolama).

3 REZULTATI I RASPRAVA 3 RESULTS AND DISCUSSION

Za efikasno umrežavanje PCA sa OH skupinama celuloze, osim koncentracije sredstva i katalizatora, važnu ulogu ima

Tablica 1.
Obrade uzoraka
Table 1
Sample treatments

Vrsta obrade Type of treatment	Sredstvo Agent	Katalizator Catalyst	Termička obrada Thermal treatment	
			Klasična Classical	Mikrovalna Microwave
kontrola 1 Control 1	voda Water	/	20 °C	
kontrola 2 Control 2	voda Water	/	140 °C	/
kontrola 3 Control 3	voda Water	/	/	$P = 750 \text{ W}$ $t = 35 \text{ min}$
impregnacija 1 Impregnation1	7 % CA	6,5 % SHP	140 °C $t = 10 \text{ h}$	$P = 750 \text{ W}$ $t = 35 \text{ min}$
impregnacija 2 Impregnation2	12 % DMDHEU	1,8 % MgCl ₂	140 °C $t = 10 \text{ h}$	$P = 750 \text{ W}$ $t = 35 \text{ min}$

Radi praćenja učinka temperature na dimenzijsku stabilnost drva, kontrolni su uzorci nakon impregnacije osušeni na zraku pri 20 °C (kontrola 1), pri temperaturi 140 °C u trajanju od 10 sati (kontrola 2), te u mikrovalnoj pećnici (kontrola 3).

Stabilnost dimenzija kvantificirana je usporedbom koeficijenta volumnog bubrenja obrađenih i kontrolnih uzoraka. Nakon obrade odnosno sušenja svi su uzorci kondicionirani u sušioniku pri 70 °C do konstantne mase. Uzorci su tada impregnirani destiliranom vodom u vakuumu od 2 kPa 1 sat i namakani pri atmosferskom tlaku 24 sata. Prema sljedećim jednadžbama izračunati su koeficijent volumnog bubrenja (α_v), smanjenje apsorpcije vode (S) i učinak smanjenja bubrenja (USB):

$$\alpha_v (\%) = 100 (V_z - V_s) / V_s \quad (1)$$

$$S (\%) = 100 (w_k - w_t) / w_k \quad (2)$$

$$USB (\%) = 100 (\alpha_{v k} - \alpha_{v t}) / \alpha_{v k} \quad (3)$$

α - koef. volumnog bubrenja (*volumetric swelling coefficient*)

V - volumen (*volume*)

w - sadržaj vode (*moisture content*)

z - zasićeni uzorak (*saturated*)

s - uzorak sušen pri 70 °C (*oven dried*)

S - smanjenje apsorpcije vode (*reduction of water absorption*)

k - kontrolni uzorak (*control*)

t - tretirani uzorak (*treated*)

USB - Učinak smanjenja bubrenja (*ASE - anti swelling efficiency*)

USB vrijednost od 0,00 % znači da obrada uopće ne utječe na stabilnost dimenzija, dok vrijednost od 100 % znači da su utezanje i bubrenje potpuno uklonjeni.

temperatura obrade. Ako je ona preniska do esterifikacije neće doći ili će ona biti djelomična. Međutim, zahtjeve za provođenjem esterifikacije nužno je uskladiti s kemijskom prirodom drva jer je ono osjetljivo na visoku temperaturu. Molekule PCA mogu se umrežiti unutar stanične stijenke samo kada nastaje više od jedne esterske veze putem kojih se ostvaruje povezivanje s celuloznim jedinicama. Što je veći broj karboksilnih grupa koje mogu biti esterificirane po jednoj PCA molekuli, veći je broj esterskih umreženja unutar celuloznih molekula. Veze uspostavljene s celulozom čvrste su kovalentne veze, što osigurava dobru dimenzijsku stabilnost.

Između reaktanta - limunske kiseline i celuloze uspostavljene su čvrste kovalentne veze, a mehanizam esterifikacije PCA i celuloze stvaranjem anhidrida dokazan je u prethodnim radovima (Katović, 2000). Molekule PCA umrežavaju se s hidroksilnim skupinama celuloznih lanaca samo kada se ostvaruje višestruko estersko povezivanje. Metodu kojom se omogućuje kvantitativno određivanje esterski umreženoga celuloznog materijala FTIR spektroskopskom metodom razvio je C. Q. Yang (Gu i Yang, 2000).

Impregnacijom uz 7 % CA i konvencionalnim sušenjem pri 140 °C ostvareni su učinak smanjenja bubrenja od približno 40 % i smanjenje apsorpcije vode za 20 % (tabl. 2). Podjednake vrijednosti učinka smanjenja bubrenja postignute su mikrovalnom obradom nakon impregnacije na jelovini. Mjerenjem tog parametra na uzorcima bukovine niže su vrijednosti dobivene primjenom mikrovalne obrade,

Vrsta obrade <i>Type of treatment</i>		Klasična termička obrada <i>Classical thermal</i>				Mikrovalna obrada <i>Microwave</i>			
Vrsta drva <i>Wood species</i>	Sredstvo / obrada <i>Agent / Treatment</i>	á _v ¹	S ²	USB ³	Coeff. var.	á _v ¹	S ²	USB ³	Coeff. var.
		(%)				(%)			
JELA <i>(Abies alba Mill.)</i>	voda / 20 °C <i>Water / 20 °C</i>	16,27	/	/		/	/	/	
	voda / 140 °C <i>Water / 140 °C</i>	16,87	/	/		14,83*	/	/	
	CA+SHP	8,57	23,83	43,15	25,75	8,02	23,59	46,15	19,72
	DMDHEU + MgCl ₂	9,60	19,96	38,55	14,31	10,60	20,20	32,97	19,6
BUKVA <i>(Fagus sylvatica L.)</i>	voda / 20 °C <i>Water / 20 °C</i>	20,08	/	/		/	/	/	
	voda / 140 °C <i>Water / 140 °C</i>	23,45	/	/		19,94*	/	/	
	CA+SHP	13,65	25,68	41,00	15,96	15,32	14,39	23,25	14,99
	DMDHEU + MgCl ₂	14,95	6,78	31,09	24,31	17,25	9,67	18,83	19,80

¹Koeficijent volumnog bubrenja (*volumetric swelling coefficient*). ²Smanjenje apsorpcije vode (*reduction of water absorption*). ³Učink smanjenja bubrenja (*ASE - anti swelling efficiency*). *Vodom impregnirano, mikrovalno obrađeno (*water impregnated and microwaved*).

što govori o mogućem utjecaju vrste drva na rezultate mjerenja. Utjecaj na rezultate ima i vrsta impregnacijskog sredstva. Iz rezultata je vidljivo da limunska kiselina ima bolji učinak na dimenzijsku stabilnost od do sada primjenjivanog DMDHEU-a, kako pri klasičnoj termičkoj obradi, tako i pri mikrovalnoj obradi i to za obje ispitivane vrste drva (tabl. 2).

U tablici 3 prikazani su rezultati ukupne promjene obojenja *dE*, kao i koordinate CIE *L*a*b** sustava: *L** (svjetlina), *C** (chroma) kromatičnost i *h* (hue) ton. Iz rezultata je vidljivo da velik utjecaj na promjenu obojenja ima visoka temperatura termokondenzacije, osobito na uzorcima bukve, za koje je vrijednost *dE* kontrolnih uzoraka iznosila 17. Nakon impregnacije limunskom kiselinom promjene obojenja još su izraženije (27), što je bilo očekivano. Limunska se kiselina na visokim temperaturama raspada na nezasićene kiseline - akonitnu, itakonsku i citrakonsku, što su potvrdili raniji radovi (Schramm i Rinderer, 1999). Upravo te kiseline koje sadržavaju konjugirane dvostruke veze uzrokuju prom-

jene boje. I primijenjeni katalizator, koji je jaki reducens, može dodatno povećati promjenu obojenja. Promjene su najizraženije u bukve, što se moglo očekivati. Negativni utjecaj CA znatno je smanjen primjenom mikrovalnog načina obrade, te na uzorcima bukve *dE* iznosi 9, što je u razini s neimpregniranim kontrolnim uzorcima (8). Primjetan je velik utjecaj vrste drva na rezultate promjene obojenja jer su promjene manje izražene na jeli, dok je bukva pokazala znatniju osjetljivost na temperaturu.

4 ZAKLJUČCI 4 CONCLUSIONS

Zbog višestrukoga esterskog povezivanja ostvareni su izvrsni učinci dimenzijske stabilnosti, uz učinak smanjenja bubrenja od približno 40 % termički obrađenog drva jele i bukve. Mikrovalnom obradom postignute su podjednake vrijednosti na jelovini, dok su na bukovini dobivene nešto niže vrijednosti USB-a.

Smanjenjem utezanja drva impregni-

Sredstvo <i>Agent</i>	JELA (<i>Abies alba Mill.</i>)				BUKVA (<i>Fagus sylvatica L.</i>)			
	<i>L*</i>	<i>C*</i>	<i>h</i>	<i>dE</i>	<i>L*</i>	<i>C*</i>	<i>h</i>	<i>dE</i>
Klasična termička obrada pri 140°C <i>Classical thermal treatment at 140°C</i>								
voda - water	77	24	75	6	61	22	61	17
CA + SHP	68	28	66	10	52	28	64	27
DMDHEU + MgCl ₂	73	24	73	10	66	24	66	14
Mikrovalna obrada - Microwave treatment								
voda - water	78	22	74	4	69	22	68	8
CA + SHP	78	26	73	5	70	24	61	9
DMDHEU + MgCl ₂	76	23	74	6	74	20	71	6

Tablica 2.

Utjecaj vrste i načina kemijske obrade na povećanje stabilnosti dimenzija drva

Table 2

Influence of wood species and type of chemical treatment on the increase of anti swelling efficiency

Tablica 3.

Utjecaj primijenjenog sredstva i metode na promjene obojenja

Table 3

Influence of applied agent and method on coloration changes

ranoga limunskom kiselinom uspješno je spriječeno nastajanje pukotina za vrijeme termičke obrade. Sljedeći način sprečavanja nastanka pukotina jest mikrovalna termička obrada. Dodatna prednost mikrovalne obrade pred klasičnom termičkom obradom jest smanjenje ukupne promjene obojenja. Primjenom mikrovalova spriječen je negativan utjecaj limunske kiseline na promjenu boje, što je vrlo zamjetno na klasično termički obrađenim uzorcima.

Preliminarni rezultati pokazuju mogućnost primjene nove ekološki prihvatljive neformaldehidne obrade drva limunskom kiselinom. Takvom metodom postignuti su zadovoljavajući učinci obrade, uz istodobno ispunjavanje ekoloških i ekonomskih zahtjeva. Mikrovalni način obrade, kao alternativa dugotrajnom i skupom načinu termičke obrade, također se pokazao vrlo učinkovitim.

5 LITERATURA 5 REFERENCES

1. Ashaari, Z.; Barnes, H. M.; Vasishth, R. C.; Nicholas, D. D.; Lyon, D. E. 1990: Effect of Aqueous Polymer Treatments on Wood Properties, Part 1: Treatability and Dimensional Stability. Mississippi Forest Products Laboratory, USA.
2. Bischof Vukušić, S.; Soljačić, I.; Katović, D. 1999: Polikarboksilne kiseline u obradi protiv gužvanja. *Tekstil* 48 (11): 549-561.
3. Bischof Vukušić, S.; Katović, D.; Soljačić, I. 2002a: Usporedba klasičnih i novih ekoloških sredstava za obradu protiv gužvanja. *Kemija u industriji* 51 (3): 123-126.
4. Bischof Vukušić, S.; Katović, D.; Soljačić, I. 2002b: DP Finishing with PCA and Phosphono-based Catalysts. *AATCC Review* 2 (10): 14-16.
5. Collins, M.J. 2003: Drug Discovery at the Speed of Light. www.rdmag.com
6. Gu X., Yang, C.Q. 2000: FTIR Spectroscopy study of the Formation of Cyclic Anhydride Intermediates of Polycarboxylic Acids Catalyzed by Sodium Hypophosphite, *Textile Research Journal* 70 (1): 64-70.
7. Katović, D.; Bischof Vukušić, S.; Štefanić, G. 2000: Istraživanja mehanizama esterifikacije polikarboksilnih kiselina sa celuloznim materijalom. *Tekstil* 49 (10): 551-554.
8. Katović, D.; Soljačić, I. 1988: Effect of Condensation Temperature on Formaldehyde Release from Durable Press Fabrics. *Textile Research Journal* 58 (9): 552-554.
9. Metaxas, A.C.; Meredith R.J. 1988: Industrial Microwave Heating, Peter Peregrinus Ltd., London UK 394-401.
10. Peyer, S.M.; Wolcott, M.P.; Fenoglio, D. J. 2000: Reducing Moisture Swell of Densified Wood with Polycarboxylic Acid Resin. *Wood and Fiber Science* 32 (4): 520-526.
11. Schramm, C.; Rinderer, B. 1999: Optimizing Citric Acid DP Finishing to Minimize Fabric Yellowing, *Textile Chemist and Colourist* 31 (2): 23-27.
12. Skaar, C. 1972: Water in wood, Syracuse University Press, 1972, pp 218.
13. Soljačić, I.; Katović, D. 1992: Obrada protiv gužvanja celuloznih materijala i problematika formaldehida. *Tekstil* 41 (11): 545-555.
14. Soljačić, I.; Katović, D. 1988: The Effect of Heating on the Release of Formaldehyde from Durable-Press Finished Fabrics. *Journal of Society of Dyers and Colourists* 104 (10): 384-386.
15. Thiry, M.C. 2000: The Magic of Microwaves. *Textile Chemist and Colourist & American Dyestuff Reporter* 32 (10): 2-4.
16. Welch, C.M. 1988: Tetracarboxylic Acid as Formaldehyde-Free Durable Press Finishing Agents. *Textile Research Journal* 58 (8): 480-486.
17. Xie, Y.; Krause, A.; Mai, C.; Militz, H.; Richter, K.; Urban, K.; Evans, P.D. 2005: Weathering of wood modified with the N-methylol compound 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea. *Polymer Degradation and Stability* 89 (2005) 189-199.
18. Yasuda, R.; Minato, K. 1994: Chemical Modification of Wood by Non-Formaldehyde Cross-linking Reagents. *Wood Science and Technology* 28: 101-110.
19. Yang, C.Q. 2004: Crosslinking of Cellulose and its Applications in Textile and Paper Industry, Dom akademije tehničkih znanosti Hrvatske, Zagreb, 7. listopada 2004.
20. Yang, C.Q. 1991: FT-IR Spectroscopy study of the Ester Crosslinking Mechanism of Cotton Cellulose. *Textile Research Journal* 61 (8): 433-440.

Corresponding addresses:

Professor DRAGO KATOVIĆ, PhD
Department of Textile Chemistry and Material Testing
Faculty of Textile Technology, University of Zagreb
Zagreb
CROATIA
e-mail: dkatovic@ttf.hr

Assistant Professor JELENA TRAJKOVIĆ, Ph.D
Department of Wood Science
Faculty of Forestry, University of Zagreb
Zagreb
CROATIA
jelena@sumfak.hr