

UTRJEVANJE KOMERCIALNIH FENOL-FORMALDEHIDNIH LEPIL

Curing of commercial phenol-formaldehyde adhesives

Izvleček: Fenol-formaldehidna lepila se v lesni industriji najpogosteje uporabljajo za izdelavo konstrukcijskih lesnih kompozitov, kjer se zahteva visoka trdnost in trajnost lepilnega spoja. Utrjevanje fenol-formaldehidnih lepil je zaradi vzporednega poteka več reakcij precej zapleteno. Glede na kislost oziroma bazičnost dodanega katalizatorja v procesu sinteze se ta lepila delijo v smole tipa novolak in resol. V raziskavi je bilo z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) analizirano utrjevanje različnih komercialnih fenol-formaldehidnih lepil tipa resol. Proučen je bil dodatek bazičnega katalizatorja na hitrost utrjevanja izbranega lepila in izdelana simulacija potrebnih časov utrjevanja tega lepila pri izotermnih pogojih. Ugotovljeno je bilo, da se potek utrjevanja različnih fenol-formaldehidnih lepil med sabo precej razlikuje. Ker so bila proučevana lepila v procesu sinteze že optimizirana z vidika količine katalizatorja, je bilo naknadno dodajanje katalizatorja v izbrano fenol-formaldehidno lepilo nepotrebno in je negativno vplivalo na njegovo utrjevanje.

Ključne besede: diferenčna dinamična kalorimetrija, fenol-formaldehidna lepila, katalizator, utrjevanje

Abstract: Phenol-formaldehyde adhesives are in the wood industry most commonly used for bonding of structural wood composites where high strength and durability of the bond line is desired. Their curing is rather complicated due to the reactions that can occur simultaneously. Based on the acidity or alkalinity of added catalyst during the synthesis, these adhesives are divided into novolak and resol type of resins. In the study, the curing of different commercial resol type phenol-formaldehyde adhesives was analysed with differential scanning calorimetry (DSC). The influence of the addition of basic catalyst on the curing of the selected adhesive was examined, and a simulation of time required for the curing of the adhesive at isothermal conditions was also made. It was found that the curing processes of different adhesives varied. Because the examined phenol-formaldehyde adhesives were already optimised during the process of synthesis by means of optimal catalyst addition, the additional amount of catalyst into selected phenol-formaldehyde adhesive was unnecessary and has a negative impact on its curing.

Keywords: differential scanning calorimetry, phenol-formaldehyde adhesives, catalyst, curing

1. UVOD

Fenolne smole so prvi sintetični polimeri, ki so bili sintetizirani v komercialnem merilu. Nastanejo z reakcijo fenola s formaldehidom v kislem ali bazičnem okolju (Pizzi, 2003). V industriji se uporabljajo za premaze, lepila, plastične kalupe, laminatne, zračne ali oljne filtre in ostale kompozite (He in sod., 2003). Kot lepilo se fenol-formaldehidne smole največ uporabljajo za lepljenje vezanega lesa, OSB plošč

in konstrukcijskega kompozitnega lesa (predvsem LVL in PSL) (Park in sod., 1999). Utrjevanje fenol-formaldehidnih lepil je bilo podrobno preučevano z lepili v tekoči obliki (Christiansen in Gollob, 1985; Holopainen in sod., 1997; Wang in sod., 2005; Jošt in Šernek, 2009), praškasti obliki (Park in sod., 1999) ter v kombinaciji s tanini (Vázquez in sod., 2002), lesno skorjo (Gao in sod., 2007) in ureo (Poljanšek in sod., 2006). Proučevan je bil tudi vpliv temperature in vlažnosti na utrjevanje fenol-formaldehidnih lepil (Wang in sod., 1994) ter vpliv različnih dodatkov (Luukko in sod., 2001; He in sod., 2009).

Fenolne smole, pridobljene s kislim katalizatorjem in s prebitkom fenola glede na formaldehid, spadajo med

* dr., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva, 101, 1000 Ljubljana, e-pošta: ales.ugovsek@bf.uni-lj.si

** prof. dr., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, e-pošta: milan.sernek@bf.uni-lj.si

smole tipa novolak, medtem ko smole, sintetizirane pod bazičnimi pogoji in ob presežku formaldehida, sodijo med fenolne smole tipa resol. Molekule resolnih smol vsebujejo reaktivne hidroksimetilne skupine. Segrevanje sproži kondenzacijo teh molekul in nastajanje makromolekul brez dodanega utrjevalca (Pizzi, 2003). Proces utrjevanja fenol-formaldehidnih smol je precej zapleten, saj se vanj vključuje več samostojnih kemijskih reakcij, ki lahko potekajo vzporedno (He in sod., 2003). Zaporedje ali sosledje reakcij je odvisno od razmerja med fenolom in formaldehidom, poteka sinteze ter vrste in količine dodanega katalizatorja med sintezo (Holopainen in sod., 1997; Lukko in sod., 2001; Gao in sod., 2007). Splošno je znano, da so osnovne reakcije med fenolom in formaldehidom v bazičnem okolju razdeljene na dva tipa reakcij. Prvi tip je adicija hidroksimetilnih skupin na prosta orto in para mesta fenolnega obroča. Drug tip reakcij pa so reakcije kondenzacije med hidroksimetilnimi skupinami fenolnega obroča in prostim mestom na sosednjem fenolnem obroču, pri čemer se tvorijo metilenski mostički, ali pa kondenzacija med dvema hidroksimetilnima skupinama fenolnih obročev, posledica česar so lahko metilenske ali metilen-etrške povezave (He in sod., 2003).

Za spremljanje procesa utrjevanja različnih polimerov in lepil je zelo uporabna metoda diferenčne dinamične kalorimetrije oz. »Differential Scanning Calorimetry«. S to metodo namreč spremljamo fazne prehode oziroma kemične spremembe med utrjevanjem vzorca na podlagi toplote, ki jo vzorec odda ali sprejme med segrevanjem, ohlajanjem ali ohranjanjem konstantne temperature (Menczel in Prime, 2009). Meritve je možno izvesti pod povišanim tlakom, s čimer se je mogoče pri materialih, ki vsebujejo vodo ali druge hlapne komponente, izogniti prekrivanju endotermnih in eksotermnih signalov (Cerc Korošec in sod., 2004; Ugovšek in Šernek, 2012). Poleg spremljanja utrjevanja različnih materialov se diferenčna dinamična kalorimetrija uporablja še za določevanje temperature steklastega prehoda, vrelišča in tališča, ugotavljanje stopnje kristaliničnosti, kontrolo kakovosti, analizo čistosti ter ugotavljanje oksidativne in topilotne stabilnosti različnih materialov. Namen raziskave je bil okarakterizirati utrjevanje različnih komercialnih fenol-formaldehidnih lepil in proučiti dodatek bazičnega katalizatorja na utrjevanje izbranega lepila. Poleg tega je bil z uporabo kinetičnega modela »Model-free kinetics« simuliran potreben čas za utrjevanje izbranega fenol-formaldehidnega lepila pri izbranih izotermnih pogojih:

2. MATERIALI IN METODE

V raziskavi je bilo uporabljenih pet komercialnih fenol-formaldehidnih (FF) lepil tipa resol, ki so se razlikovala glede na delež suhe snovi, viskoznost in vrsto dodanega katalizatorja med sintezo lepila (natrijev hidroksid - NaOH in

Preglednica 1. Lastnosti proučevanih komercialnih FF lepil (podatki pridobljeni od proizvajalca proučevanih lepil)

Table 1. Properties of examined commercial PF adhesives (data obtained from the manufacturer of examined adhesives)

FF lepilo	Suha snov (%)	Viskoznost (mPas)	Vrsta katalizatorja
A	ni podatka	360	NaOH
B	61,29	359	NaOH
C	64,33	170	NaOH
D	51,67	145	NaOH
E	64,11	95	KOH

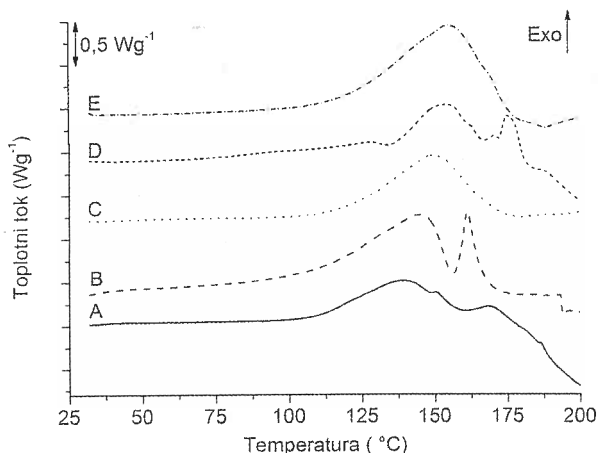
kalijev hidroksid - KOH) (Preglednica 1). V prvem delu raziskave je bil s pomočjo diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC) med sabo primerjan potek utrjevanja vseh petih FF lepil. V drugem delu raziskave je bil proučevan vpliv dodatka NaOH v obliki 25 % vodne raztopine in vpliv dodatka vode na utrjevanje izbranega FF lepila (A), namenjenega lepljenju vezanih plošč. V zadnjem delu raziskave je bila izdelana simulacija utrjevanja izbranega FF lepila (A) pri različnih izotermnih pogojih.

DSC meritve so potekale z visokotlačno DSC napravo (HP DSC 1) proizvajalca Mettler Toledo. Masa vzorcev lepil v zatesnjenih 40 mL aluminijastih lončkih s prebodenim pokrovčkom je znašala med 5,74 in 6,57 mg in je bila izmerjena s pomočjo tehtnice Mettler Toledo XS205. Meritve so potekale v dušikovi atmosferi pri nadtlaku 50 bar, s čimer smo se izognili izparevanju vode na temperaturnem območju med 25 °C in 200 °C. Za simulacijo utrjevanja mešanic pri izotermnih pogojih so bile uporabljene različne hitrosti segrevanja: 5 °C, 10 °C in 20 °C/min. Vse meritve so bile ponovljene dvakrat.

Analiza meritev je bila opravljena s pomočjo programa STARe Software 10.0 (Mettler Toledo) in uporabo kinetičnega modela »Model-free kinetics« za simulacijo utrjevanja lepilnih mešanic pri izotermnih pogojih. Za izračun entalpije eksotermnih signalov je bila uporabljena bazna linija »Spline«.

3. REZULTATI

Potek utrjevanja FF lepil je odvisen od njihove sestave (Holopainen in sod., 1997), poteka sinteze lepila (Park in sod., 1998) in prisotnosti različnih katalizatorjev ali drugih dodatkov (Luukko in sod., 2001; Poljanšek in sod., 2005; Gao in sod., 2007; He in sod., 2009). DSC termogram s potekom utrjevanja proučevanih petih komercialnih FF lepil je prikazan na Sliki 1.

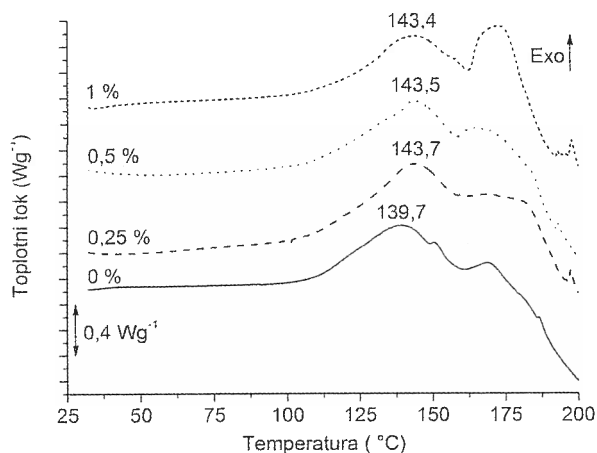


Slika 1. DSC termogrami - utrjevanje različnih komercialnih FF lepil

Figure 1. DSC thermograms - curing of different commercial PF adhesives

Termogrami utrjevanja FF smol tipa resol lahko izkazujejo en eksotermni signal (Park in sod., 1998; He in sod., 2003; Gao in sod., 2007), dva eksotermna signala (Holopainen in sod., 1997; Luukko in sod., 2001; Vázquez in sod., 2002) in celo tri eksotermne signale (Wang in sod., 2005; He in sod., 2009).

Na Sliki 1 lahko opazimo pet različnih termogramov z enim, dvema ali tremi eksotermnimi signali. Termogram, ki prikazuje utrjevanje FF lepila A, je sestavljen iz treh eksotermnih signalov, prav tako je tri izrazitejše eksotermne signale izkazalo FF lepilo D. V obeh primerih je potrebno posebno pozornost nameniti kemijskim reakcijam, ki so razlog za nastanek omenjenih signalov. V primeru FF lepila A se prvi širok signal z vrhom pri temperaturi 139,7 °C nadaljuje v manjši drugi signal (150,5 °C), kar nakazuje na prisotnost dveh kemijskih reakcij, ki potekata skoraj vzporedno. Glede na temperaturo, pri kateri sta reakciji potekli, gre v tem primeru najverjetneje za kondenzacijo hidroksimetilnih skupin s fenolom ali kondenzacijo dveh hidroksimetilnih skupin, pri čemer nastajajo metilenski mostički. Kot posledica kondenzacije omenjenih skupin lahko prihaja tudi do nastanka metilen-etrskih povezav. Tretji eksotermni signal z vrhom pri 168,4 °C predstavlja nadaljnje reakcije v FF lepilu, npr. nastanek metilenskih mostičkov preko razpada metilen-etrskih povezav, pri čemer se sprošča formaldehid (Kenny in sod., 1995; Holopainen in sod., 1997). Pri FF lepilu D gre za razliko od lepila A pri prvem eksotermnem signalu (127,9 °C) za adicijo hidroksimetilnih skupin na orto in para prosta mesta fenolnega obroča (Christiansen in Gollob, 1985; He in sod., 2003). Drugi (153,7 °C) in tretji signal (174,0 °C) pripisujemo



Slika 2. DSC termogrami - vpliv količine NaOH (prikazan delež NaOH je preračunan na suho snov) na utrjevanje komercialnega FF lepila A

Figure 2. DSC thermograms – the influence of the addition of NaOH (portion shown is calculated with non-volatile matter) on curing of commercial PF adhesive A

že omenjenim reakcijam kondenzacije in nastanku različnih povezav med molekulami, s čimer se tvori zamrežena struktura FF lepila.

Pri lepilu B lahko opazimo dva izrazita eksotermna signala (145,1 °C in 161,5 °C), ki ju pripisujemo nastanku metilenskih mostičkov preko različnih oblik kondenzacije. Tako FF lepilo C kot FF lepilo E sta izkazali zgolj po en eksotermni signal (149,9 °C oziroma 155,0 °C), ki ga v obeh primerih pripisujemo reakciji kondenzacije. S podrobno primerjavo zgolj glavnih eksotermnih signalov smo ugotovili, da se utrjevanje FF lepil upočasnjuje z nižanjem viskoznosti. Viskoznost je med drugim odvisna od povprečne molekulske mase polimera, od slednje pa je odvisna tudi hitrost utrjevanja FF lepila (Park in sod., 1999). Lepilo z večjo povprečno molekulsko maso bo namreč utrjevalo pri nižjih temperaturah in obratno.

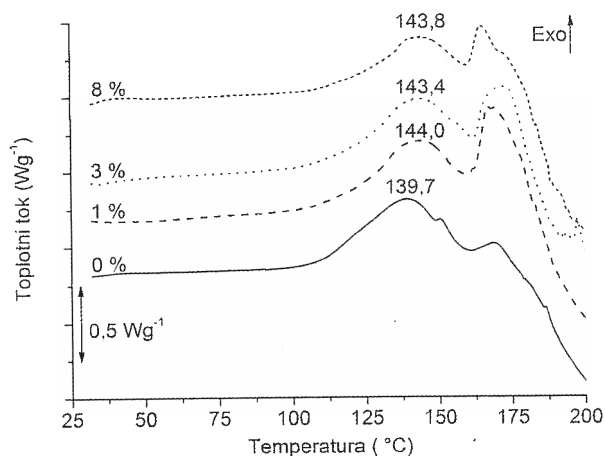
Ker FF lepila tipa resol utrjujejo v bazičnih pogojih, je bil v drugem delu raziskave proučevan vpliv dodatka NaOH na utrjevanje FF lepila A, ki je na trgu namenjeno za lepljenje vezanih plošč. Vendar je pomembno izpostaviti, da je bila proučevanemu FF lepilu A v procesu sinteze že dodana določena količina NaOH. Na Sliki 2 so prikazani termogrami utrjevanja FF lepila A z različnim dodatkom NaOH v lepilno mešanico (delež NaOH je preračunan na suho snov).

Opazimo lahko, da je dodatek NaOH upočasnil hitrost utrjevanja FF lepila A oziroma se je vrh eksotermnega signala premaknil k višjim temperaturam. To je posledica dejstva, da je bil FF lepilu NaOH dodan že v procesu sinteze in

je bila njegova količina najverjetneje optimizirana. Vsako naknadno dodajanje NaOH je bilo torej odveč in je celo upočasnilo utrjevanje lepila. Splošno sicer drži, da je utrjevanje FF lepila pospešeno z dodatkom NaOH (Gao in sod., 2007), vendar le do določene mere. Tako lahko ima prekomerna količina NaOH celo negativen učinek na utrjevanje lepila, pri čemer pa je le-ta majhen (Tohmura in sod., 1993).

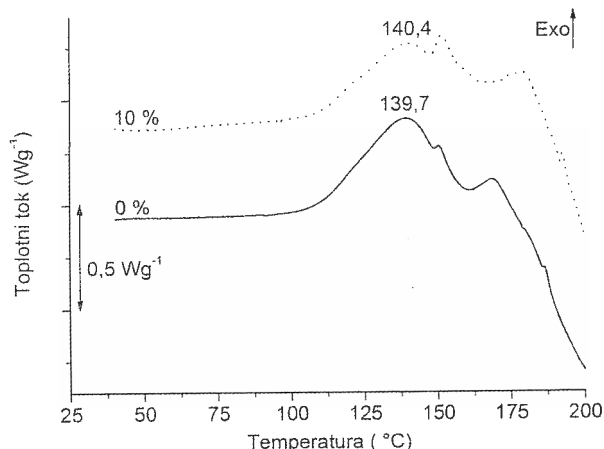
Negativen vpliv na utrjevanje FF lepila v proučevanem primeru bi lahko imela tudi voda, saj je bil NaOH dodan v obliki vodne raztopine. Različni avtorji namreč poročajo o sicer pozitivnem učinku vlage v vzorcu na končno stopnjo utrjenosti, a negativni posledici, ki se odraža v upočasnjeni reakciji utrjevanja (Wang in sod., 1994). S tem namenom so bile pripravljene vodne raztopine NaOH z različnimi koncentracijami, s čimer je bila FF lepilu dodana različna količina vode ob enakem (1 %) dodatku NaOH (Slika 3).

Iz termogramov je razvidno, da se je temperatura vrha eksotermnega signala že v primeru dodane raztopine z maksimalno koncentracijo NaOH oziroma najmanjšim deležem vode (1 %) zvišala za približno 4 °C (glede na 0 %) in se nato bistveno ni spreminjala glede na količino vode. Na podlagi termogramov lahko trdimo, da večanje količine dodane vode FF lepilu z 1 % dodanim katalizatorjem ne vpliva na hitrost utrjevanja. Zaradi možnosti vpliva deleža vode (1 %) na upočasnjeno utrjevanje so bile opravljene dodatne meritve, pri katerih je bila FF lepilu A dodana zgolj voda brez NaOH (Slika 4).



Slika 3. DSC termogrami - vpliv količine dodane vode na utrjevanje komercialnega FF lepila A z 1 % dodatkom NaOH

Figure 3. DSC thermograms – the influence of added water on the curing of commercial PF adhesive A with 1 % addition of NaOH

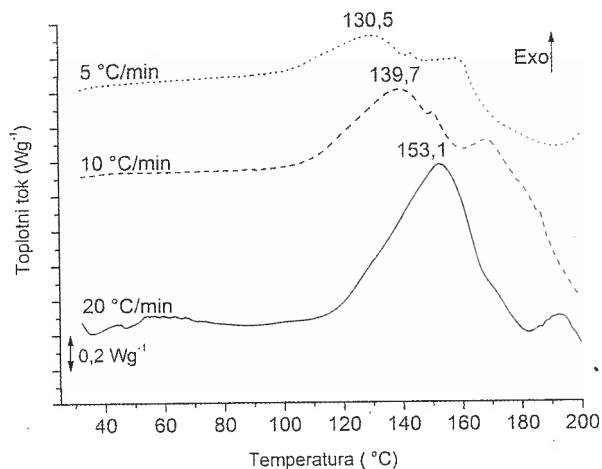


Slika 4. DSC termogrami - vpliv količine vode na utrjevanje komercialnega FF lepila A

Figure 4. DSC thermograms – influence of the addition of water on curing of commercial PF adhesive A

Termogram, ki prikazuje utrjevanje FF lepila A z 10 % dodatkom vode, se od termograma utrjevanja FF lepila A brez dodatka vode bistveno ni razlikoval. Temperaturi vrhov ključnega eksotermnega signala sta bili skoraj enaki, prav tako je bil drugi eksotermni signal prisoten pri podobnih temperaturah.

V zadnjem delu raziskave je bila izdelana simulacija potrebnih časov utrjevanja FF lepila A pri določenih izotermnih pogojih. Simulacija je bila izdelana s pomočjo metode »Model free kinetics« (Ugovšek in Šernek, 2012) in temelji na utrjevanju FF lepila pri treh različnih hitrostih segrevanja (Slika 5).



Slika 5. DSC termogrami - vpliv hitrosti segrevanja na utrjevanje komercialnega FF lepila A

Figure 5. DSC thermograms – the influence of the heating rate on the curing of commercial PF adhesive A

Preglednica 2. Simulacija potrebnega časa utrjevanja komercialnega FF lepila A pri izbranih izotermnih pogojih za doseganje zelene stopnje utrjenosti

Table 2. Simulation of time needed for curing of commercial PF adhesive A at selected isothermal conditions to attain desired degree of cure

	Temperatura utrjevanja (°C)						
	120	130	140	150	160	170	180
	Čas (s)						
10	113	58	31	17	10	5	3
20	202	107	59	33	19	11	7
30	301	163	91	52	31	19	11
40	421	230	130	76	45	28	17
50	581	325	186	110	66	41	26
60	806	466	277	169	105	67	43
70	1057	641	399	254	165	109	74
80	1292	820	532	352	238	163	114
90	1564	1021	680	463	320	225	161

Ugotovimo lahko, da se temperatura vrha eksotermnega signala z višanjem hitrosti segrevanja premika k višjim temperaturam. Na podlagi teh meritev pri treh različnih hitrostih segrevanja smo izračunali potrebne čase za utrjevanje FF lepila A pri izbranih izotermnih pogojih (Preglednica 2). Gre za zelo uporabno aplikacijo, na podlagi katere lahko vnaprej določimo potrebne čase stiskanja določenega kompozita, ki je zlepljen s FF lepilom A.

4. ZAKLJUČEK

Fenol-formaldehidna lepila tipa resol utrjujejo v bazičnih pogojih, hitrost utrjevanja pa je odvisna predvsem od temperature lepljenja. V raziskavi je bil z uporabo diferenčne dinamične kalorimetrije analiziran potek utrjevanja petih različnih komercialnih FF lepil tipa resol. Proučen je bil vpliv bazičnega katalizatorja (NaOH) na utrjevanje izbranega fenol-formaldehidnega lepila, ki se v industriji uporablja za lepljenje vezanih plošč. Z uporabo posebne programske opreme »Model free kinetics« je bila izdelana simulacija časov, potrebnih za utrjevanje fenol-formaldehidnega lepila pri izbranih izotermnih pogojih.

Ugotovljeno je bilo, da se utrjevanje proučevanih fenol-formaldehidnih lepil med sabo razlikuje. Nekatera lepila so izkazala zgolj en eksotermni signal, ki ponazarja reakcijo kondenzacije, pri kateri se tvorijo metilenski ali metilenski mostički, medtem ko so ostala izkazala dva oziroma tri signale, med katerimi je bilo poleg kondenzacije zaslediti še reakcijo adicije hidroksimetilnih skupin na fenolov obroč. Dodatek katalizatorja je upočasnil utrjevanje izbranega lepila oziroma je negativno vplival nanj, saj je bila

izbranemu lepilu že v procesu sinteze dodana optimalna količina NaOH in kakršnokoli kasnejše dodajanje NaOH je v tem primeru neugodno vplivalo na utrjevanje. S simulacijo utrjevanja pri izotermnih pogojih smo ugotovili, da je za zadostno utrjenost (90 %) izbranega fenol-formaldehidnega lepila pri 120 °C potrebnih 26 minut, pri 150 °C le 8 minut in pri 180 °C manj kot 3 minute.

ZAHVALA

Prispevek je nastal z DSC opremo, nabavljeno v okviru temeljnega raziskovalnega projekta J4-2177 »Razvoj okolju prijaznih lepil iz obnovljivih rastlinskih polimerov«, aplikativnega raziskovalnega projekta L4-2144 »Premazi iz utekočinjenega lesa« in raziskovalnega programa P4-0015 »Les in lignocelulozni kompozitiki«, ki jih financira Javna agencija za raziskovalno dejavnost RS. Avtorja se iskreno zahvaljujeta podjetju Nafta – Petrochem d.o.o. za FF lepila.

5. VIRI

1. Cerc Korošec R., Županc Mežnar L., Bukovec P. (2004) Termična analiza fenolformaldehidnih oblikovnih mas: spremljanje zamreževanja s heksametilentetraminom. V. Glavič P, Brodnjak-Vončina D. (ur.), Jubilejni 10. Slovenski kemijski dnevi 2004, Maribor, 23. in 24. september 2004. Maribor: 1-10
2. Christiansen A.W., Gollob L. (1985) Differential Scanning Calorimetry of Phenol-Formaldehyde Resols. Journal of Applied Polymer Science, 30: 2279-2289
3. Gao Z.H., Yuan J.L., Wang X.M. (2007) Phenolated larch-bark formaldehyde adhesive with multiple additions of sodium hydroxide. Pigment & Resin Technology, 36: 279-285
4. He G.B., Riedl B., Ait-Kadi A. (2003) Model-free kinetics: Curing behavior of phenol formaldehyde resins by differential scanning

- calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science*, 87: 433-440
5. He L.J., Han R., Zhang Y.F. (2009) Cure Characteristics of Phenol-Formaldehyde Resin Catalyzed with Ba(OH)₂. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23: 1639-1645
 6. Holopainen T., Alvila L., Rainio J., Pakkanen T.T. (1997) Phenol-formaldehyde resol resins studied by C-13-NMR spectroscopy, gel permeation chromatography, and differential scanning calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science*, 66: 1183-1193
 7. Jošt M., Šernek M. (2009) Shear strength development of the phenol-formaldehyde adhesive bond during cure. *Wood Science and Technology*, 43: 153-166
 8. Kenny J.M., Pisaniello G., Farina F., Puzziello S. (1995) Calorimetric analysis of the polymerization reaction of a phenolic resin. *Thermochimica Acta*, 269: 201-211
 9. Luukko P., Alvila L., Holopainen T., Rainio J., Pakkanen T.T. (2001) Effect of alkalinity on the structure of phenol-formaldehyde resol resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 82: 258-262
 10. Menczel J.D., Prime R.B. (2009) *Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons
 11. Park B.-D., Riedl B., Bae H.-J., Kim Y.S. (1999) Differential Scanning Calorimetry of Phenol-Formaldehyde (PF) Adhesives. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 19: 265-286
 12. Park B.D., Riedl B., Hsu E.W., Shields J. (1998) Effects of weight average molecular mass of phenol-formaldehyde adhesives on medium density fiberboard performance. *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 56: 155-161
 13. Pizzi A. (2003) Phenolic resin adhesives. V: *Handbook of adhesive technology*. Pizzi A, Mittal KL (Ur.), Marcel Dekker. Inc., New York - Basel, 541-572
 14. Poljansek I., Sebenik U., Krajnc M. (2006) Characterization of phenol-urea-formaldehyde resin by in fine FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 99: 2016-2028
 15. Tohmura S., Higuchi M., Sakata I. (1993) Acceleration of the Cure of Phenolic Resin Adhesives. 3. Kinetics of the Curing Reaction. *Mokuzai Gakkaishi*, 39: 650-657
 16. Ugovšek A., Šernek M. (2012) Proučevanje vpliva količine katalizatorja na utrjevanje urea-formaldehidnega in melamin-urea-formaldehidnega lepila z diferenčno dinamično kalorimetrijo. *Les*, 64: 6-11
 17. Vazquez G., Gonzalez-Alvarez J., Lopez-Suevos F., Freire S., Antorrena G. (2002) Curing kinetics of tannin-phenol-formaldehyde adhesives as determined by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 70: 19-28
 18. Wang J.W., Laborie M.P.G., Wolcott M.P. (2005) Comparison of model-free kinetic methods for modeling the cure kinetics of commercial phenol-formaldehyde resins. *Thermochimica Acta*, 439: 68-73
 19. Wang X.M., Riedl B., Christiansen A.W., Geimer R.L. (1994) Differential Scanning Calorimetry of the Effects of Temperature and Humidity on Phenol-Formaldehyde Resin Cure. *Polymer*, 35: 5685-5692