

Československá akademie věd

**Ústav teoretické a aplikované mechaniky
Československá společnost pro mechaniku
odborná skupina
Mechanika složených materiálů a soustav**



mpa'86
a a a

Czechoslovak Academy of Sciences

Institute of Theoretical and Applied Mechanics

Czechoslovak Association for Mechanics

Working Group

for Mechanics of Composite Materials and Systems

KOMPOZITNÍ MATERIÁL Z ČÁSTIC ROSTLINNÉHO PŮVODU

A. Vašíček, R. A. Bareš

Souhrn: Kompozitní materiály z částic rostlinného původu jsou v současnosti vyráběny pojením desintegrováných částic fytomasy termosetickými pojivy na bázi močovinoformaldehydových, fenolformaldehydových, melaminoformaldehydových hmot. Průvodním jevem při výrobě i používání kompozitních materiálů pojených uvedenými pojivy je dlouhodobý únik formaldehydu a jeho oligomerů, které vykazují nepříznivé účinky na lidský organismus. Adhezní spojení jednotlivých částic kompozitu je realizováno spojitou fází termosetického pojiva, přičemž fytomasa má funkci inertního plniva. V tomto typu kompozitních materiálů není využito chemických sloučenin obsažených v částicích lignocelulózového plniva.

Nevýhody klasických kompozitních materiálů z částic rostlinného původu odstraňuje v práci popsáný "bezpojivový" kompozitní materiál. Princip jeho výroby spočívá v opatření povrchu částic kyselým aktivačním hydrolyzačním činidlem, které za zvýšené teploty způsobí částečné rozštěpení přítomných polymerních lignocelulózových látek na jednotlivé složky /např. lignin/ a konverzi ostatních přítomných látek /např. polysacharidů, tříslovin, silic, taninu atd./ do polymerace schopných monomerů nebo oligomerů a v dalším synergickém procesu zabezpečí vytvoření pevné polymerní struktury mezi a na povrchu jednotlivých částic.

Klíčová slova: bezpojivový rostlinný kompozit, fytomasa, kompozitní materiál, REPOLYMERIZACE

Ing. Alois Vašíček, CSc., vědecký pracovník, VŠCHT Praha, katedra technické fyziky a elektrotechniky. Zabývá se problematikou optimalizace plastikářských technologií, návrhy řídicích systémů technologií, chemií kompozitních materiálů a problematikou degradace a stabilizace PVC. VŠCHT Praha 6, Suchbátarova 5,

Ing. Richard A. Bareš, DrSc., vedoucí vědecký pracovník oddělení mechaniky složených materiálů a soustav Ústavu teoretické a aplikované mechaniky Československé akademie věd, Praha 2, Vyšehradská 49

ÚVOD

Zvýšená spotřeba aglomerovaných materiálů /zejména pro výstavbu/ vyžaduje současně k zajištění přijatelných lokálních ekologických podmínek snížení nebo raději úplné odstranění úniku štěpných produktů pryskyřičného pojiva, kterým jsou částice fyto-masy obvykle k sobě spojovány.

Kompozitní materiály z částic rostlinného původu jsou v současnosti vyráběny pojením desintegrováných rostlinných částic termosetickými pojivy převážně na bázi fenolformaldehydových, močovinoformaldehydových, melaminoformaldehydových pryskyřic apod. Rostlinné částice v nich slouží jako plnivo, aniž by bylo jakkoli využito chemických sloučenin v rostlinné hmotě obsažených. Navíc vznikají těžko řešitelné problémy s únikem některých částí pojiva jak při výrobě, tak dlouhodobě při využívání. Jde zejména o formaldehyd, příp. oligomer močoviny s formaldehydem, fenoly, jejichž karcinogenní, mutagenní či jinak škodlivý vliv na lidský organismus byl nesporně prokázán. Proto přítomnost formaldehydu a jeho sloučenin v životním prostředí je krajně nežádoucí a v řadě vyspělých států bylo již používání hmot s obsahem formaldehydu zcela zakázáno.

Škodlivost štěpných produktů močovinoformaldehydových hmot a současně snaha po splnění požadavků vyšších kvalitativních tříd vedly výrobce těchto kompozitních materiálů k různým opatřením ke snížení emise škodlivin.

První způsob vychází ze záměny močovinoformaldehydových pojiv fenolformaldehydovými, u nichž je zaručena vyšší konverze probíhající polykondenzací. Druhý způsob snižuje emisi formaldehydu použitím přísad, které jsou schopny vázat volný formaldehyd na chemicky stabilní sloučeniny, jako např. hexamethylentetramin. Další způsob zvyšuje konverzi polykondenzační reakce nadstechiometrickým přídavkem močoviny k vodné disperzi močovinoformaldehydového předkondenzátu. Nejúčinnější z těchto způsobů je první způsob. Ostatní způsoby mají omezenou účinnost, která je vázána na kapacitu přidané látky. Hydrolytickou emisi formaldehydu a jeho oligomerů s močovinou, která je dlouhodobou záležitostí, prakticky neovlivňují.

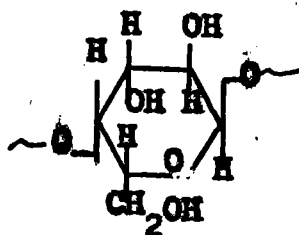
Vůdčí myšlenkou návrhu bezpojivového kompozitního materiálu z částic rostlinného původu bylo komplexní využití rostlé hmoty jednostupovým způsobem výroby, tj. zejména využití většiny chemických látek v rostlinných částicích obsažených ke generování vhodného pojiva "in situ" během vytváření aglomerovaného prvku a tím eliminování nepříznivých ekologických i ekonomických aspektů klasických i upravených technologií. Šlo o to, nalézt optimální způsob řízené depolymerace hmoty na látky, které lze v další fázi opět polymerovat bez trvalé degradace zbylé buněčné struktury dřeva.

FYTOMASA JAKO SUROVINA

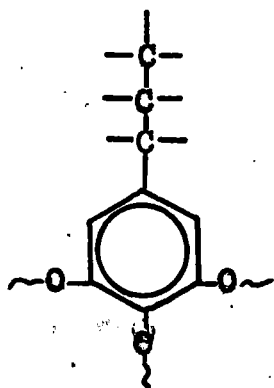
Lignocelulózovou hmotu lze z chemického hlediska považovat za polymerní sloučeninu, která je složena z několika základních polymerů (4).

Nejvyšší zastoupení má celulóza, jejíž základní stavební jednotkou je D-glukopyranoza, jejíž jednotky jsou navzájem spojeny β -glykosidickou vazbou:

Polymerační stupeň se pohybuje řádově ve stovkách až tisícovkách těchto jednotek.



Druhou základní složkou rostlé hmoty je lignin, jehož základní stavební jednotkou je derivované benzenové jádro:



Na rozdíl od představ o složení celulozy není na strukturu ligninu dosud jednoznačný názor. Představy o jeho struktuře jsou ovlivňovány řadou faktorů, z nichž nejvýznamnější je obtížnost strukturních analýz polymerů.

Ostatní složky obsažené v rostlinných částicích jsou zpravidla shrnuty do skupiny tzv. hemicelulózy. Tato skupina obsahuje polysacharidy nižšího polymeračního stupně nebo jiného složení. Do této skupiny patří i polysacharidy jiných než šestičlenných cukrů, např. pentosany, jejichž přítomnosti byla v rostlinách prokázána.

Bližší pohled na strukturu rostlé hmoty ukazuje, že jednotlivé řetězce celulozy jsou navzájem propojeny ligninem. Hemicelulóza tvoří výplň v místech nepravidelností buněk a v prostorech mezi jednotlivými buněčnými stěnami.

Pevnost chemických vazeb mezi jednotlivými složkami je nižší než je pevnost intermolekulárních vazeb jednotlivých složek. Proto primárně dochází působením některých činidel, jako např. kyselin a zásad, k rozdělení rostlé hmoty na jednotlivé složky. Sekundárně dochází ke štěpení složek na makromolekuly o nižším polymeračním stupni, resp. až na základní stavební jednotky. Limitujícím faktorem pro průběh jednotlivých reakcí hydrolytického štěpení fytomasy je volba činidla, kterou se řídí i výtěžnost jednotlivých štěpných produktů. Podobných efektů lze dosáhnout i termickým rozkladem rostlé hmoty.

Z historie chemie je známo, že rostlá hmota byla primárním zdrojem surovin, jako jsou např. methanol, furfural, deriváty fenolu, cukry atd. Některé z těchto látek se mohou zapojit do polykondenzačních reakcí a umožnit vznik polymeru.

Využití sloučenin obsažených ve fytomase k výrobě pojiva a s jeho pomocí získání kompozitního materiálu není nová myšlenka (1,2,3). Autoři zabývající se touto problematikou ve většině případů využívali kyselou hydrolyzu dřevných částic, vedenou tak, aby primárně získanou surovinou byl lignin. Vodný roztok štěpných produktů aplikovali k pojení kompozitu. Mechanické vlastnosti získaných materiálů však nedosahovaly dostatečných hodnot, proto nenašly uvedené způsoby praktické uplatnění.

PŘÍPRAVA BEZPOJIVOVÉHO KOMPOZITU

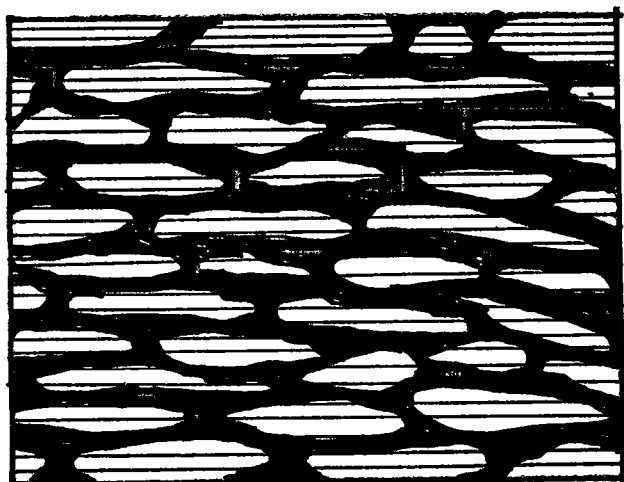
Na základě důkladné analýzy možností využití polymerace schopných látek obsažených ve fytomase a s využitím našich experimentálních poznatků a rozfázovaných důkazů realizovatelnosti této cesty byl navržen způsob výroby kompozitního materiálu v jednom integrálním stupni.

Princip navrženého originálního "bezpojivového" způsobu výroby kompozitního materiálu z rostlinných částic spočívá v opatření povrchu částic kyselým aktivačním hydrolyzačním činidlem, které za zvýšené teploty způsobí částečné rozštěpení přítomných polymerních lignocelulózových látek na jednotlivé složky /např. lignin/ a konverzi ostatních přítomných látek /např. polysacharidů, zejména hexosanů a pentosanů, tříslovin, silic, taninu atd./ do polymerace schopných monometů nebo oligomerů a v dalším synergickém procesu zabezpečí vytvoření pevné polymerní struktury mezi a na povrchu jednotlivých částic.

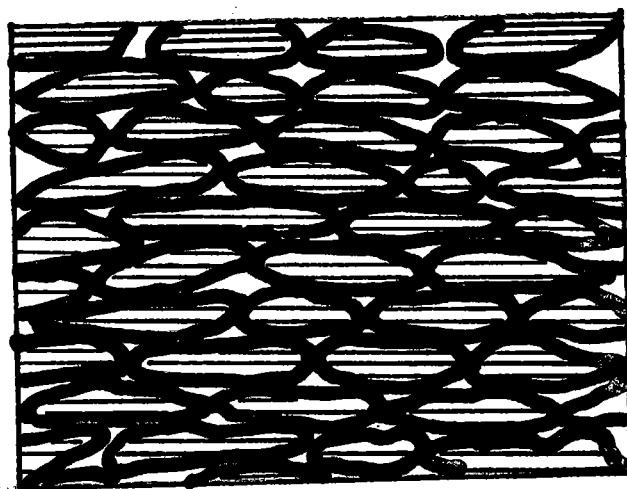
Strukturní charakteristika

Struktura nového materiálu se liší podstatně od struktury běžných částicových materiálů s dodávaným pojivem. U nich zesíťovaný termosetický polymer vyplňuje prostory mezi rostlinnými částicemi a vytváří tak spojitou prostorovou kostru, která je s částicemi adhezně spojena /obr. 1/. Jedná se zřejmě o kompozit II. typu. Mechanické vlastnosti jsou v podstatě dány vlastnostmi této kostry.

V novém materiálu nemůže dojít za běžně užívaných lisovacích tlaků k vyplnění mezer mezi částicemi vzniklým polymerem, protože látky schopné polyreakce jsou generovány jen z tenké povrchové vrstvy částic /v ideálním případě, při dokonalém nánosu aktivačního činidla na celý povrch částic/, příp. pouze z diskretních oblastí povrchové vrstvy částic, které se dostaly do styku s aktivačním činidlem /při nedokonalém nánosu/. Tato vrstva vytváří v místech styku částic kohézní vazby, jimiž jsou jednotlivé částice navzájem spojeny. Jde tedy o kompozit III. typu, v němž částice jsou agregovány a spojeny v kontaktních bodech polymerem. Polymer nevytváří vlastní geometricky a fázově spojitou infrastrukturu. Jedinou spojitou infrastrukturu v systému poskytuje plynná fáze v mezerách mezi částicemi /obr.2/.



Obr. 1 Modelová představa struktury kompozitního materiálu pojeného termosetickými pojivy



Obr. 2 Modelová představa struktury kompozitního materiálu vzniklého bezpojivovým způsobem

Na rozdíl od klasických částicových materiálů, u nichž slouží rostlinné částice pouze jako plnivo polymeru, jsou však částice v novém materiálu přímou součástí vazební sítě /pojivový můstek je kohézně vázán s přírodním polymerem částic/. Zejména tato skutečnost je největším příslibem vysokých mechanických vlastností materiálu.

Reakční kinetika vzniku polymeru vyžaduje, aby v době prohřevu při lisování byl zaručen maximální počet styčných ploch, které jsou schopny vytvořit kohézní spojení mezi částicemi. Reakce probíhající na ostatních místech částic mechanické vlastnosti kompozitu prakticky neovlivní, neboť dojde k dezaktivaci povrchové vrstvy vytvořením nového polymeru. Vzniklý kompozitní materiál má sice chemické složení podobné, jako je složení základní dřevné hmoty, avšak hustota vazeb v systému je o několik řádů nižší, než je hustota vazeb uvnitř rostlinných částic.

Nezbytným předpokladem pro dosažení vyšších mechanických vlastností je proto třejně zvýšení množství vazebných kontaktů. To lze dosáhnout jednak zvýšením lisovacího tlaku, jednak vyšší zaplněním prostoru dřevnou hmotou. Prvá cesta je jen částečně účinná, neboť prakticky použitelné tlaky /cca 3,5 MPa/ umožní zvýšení počtu kontaktů maximálně na dvojnásobek, přičemž hustota materiálu výrazně stoupne ve srovnání s klasicky vyráběným materiálem. Druhá cesta je realizována použitím dobře granulované směsi částic, včetně částic nejmenších rozměrů. Vedle lepšího zaplnění prostoru zvýší se specifický povrch částic a tím i potenciální množství možných kontaktů, což vede ke zvýšení hustoty vazebných míst. Větší specifický povrch částic s sebou nese ovšem i potenciální možnost generace vyššího součtového množství pojiva v systému. Nepříznivým důsledkem je rovněž zvýšení hustoty výsledného materiálu, zejména použijí-li se částice tvrdého dřeva.

opět

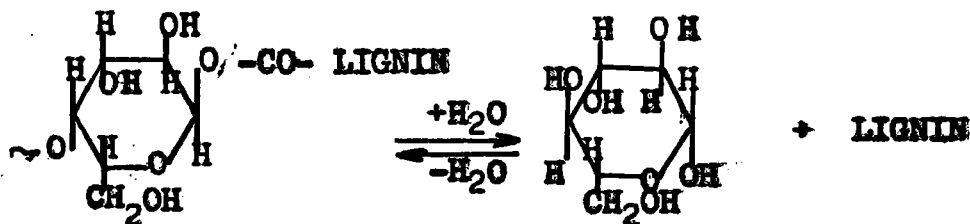
Parametry nánosu

Pro výrobu kompozitního materiálu byla testována řada aktivačních činidel. Kyselina dusičná, kyselina chlorovodíková, kyselina fosforečná a kyselina sírová. Praktické uplatnění našla z této skupiny kyselin jen kyselina sírová, neboť ostatní kyseliny vlivem svých slabých dehydratačních účinků či obsahem vody nebyly schopny katalyzovat depolymeraci a zejména následnou repolymeraci rostlé hmoty na polymer s dostatečnými kohézními vlastnostmi. Navíc přítomná voda umožnila jednak transport kyselin do větší hloubky částic a jednak způsobovala praskání kompozitu při lisování. Kyselina sírová, aplikovaná v koncentrovaném stavu, však způsobovala v místech vyšší koncentrace nežádoucí vysoký rozklad fytomasy. Proto byla kyselina sírová nahrazena solemi na bázi síranu močoviny, kyselého síranu močoviny a kyselého síranu amonného. Aktivní kyselina sírová vzniká v tomto případě až po tepelné disociaci uvedených síranů. To vede ke zlepšení mechanických vlastností v důsledku menšího narušení hmoty do hloubky. Disociovaná kyselina difunduje pomaleji vznikajícím polymerem, než je tomu v případě přímého nánosu kyseliny na dřevnou hmotu, kdy proniká kyselina do větších hloubek intenzivněji.

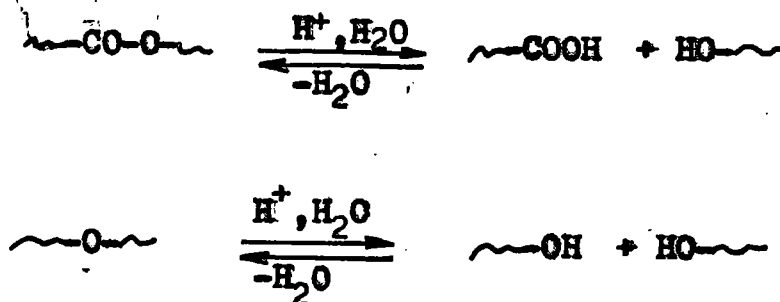
PODMÍNKY VZNIKU KOMPOZITNÍHO MATERIÁLU

Mechanismus působení aktivačního činidla na fytomasu lze spatřovat v následujících reakcích:

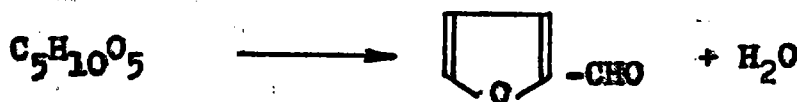
1. Štěpení vazeb mezi ligninem a celulózą



2. Štěpení interních vazeb ve složkách celulózy a ligninu



3. Dehydratace cukrů



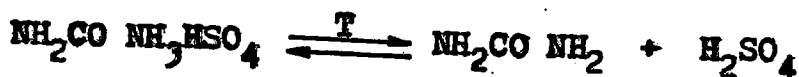
Vznik repolymerované fytomasy lze na základě předpokládaných chemických reakcí vysvětlit pomocí následujících hypotéz: aktivační činidlo způsobí v povrchových vrstvách částic hydrolyzu esterových a etherových vazeb, čímž dochází k vytvoření menších molekul s vyšší pohyblivostí. Působením tlaku je vzniklá termoplastická hmota transportována do blízkosti jiné částice, kde dochází k reakci probíhající opačným směrem, tj. ke kondenzaci. Tím vznikne polymer podobného složení, jaké měl původní

materiál. Nelze však vyloučit, že vzniklý polymer bude mít nižší polymerační stupeň než polymer původní fytomasy, neboť reakce v heterogenních soustavách nezabezpečují v dostatečné míře přiblížení jednotlivých, reakce schopných funkčních skupin na vazebnou vzdálenost.

Další představu o průběhu reakce lze získat ze skutečnosti, že k repolymeraci dojde i v nepřítomnosti vody. V tomto případě lze předpokládat vznik radikálů či iontů, přenos náboje a přenos řetězce. Působením radikálů či iontů dojde po jejich přiblížení na vazebnou vzdálenost k funkčním skupinám fytomasy k napojení řetězce. Pohyblivější radikál či ion nízkomolekulárních látek se naváže na jiném místě molekuly fytomasy.

Mechanismus průběhu repolymeračních reakcí však závisí také na druhu použitého aktivačního činidla. V případech, kdy je použita koncentrovaná kyselina sírová, dochází primárně k dehydratačním reakcím za vzniku furfuralu a dehydratovaných hexosánů, což se projeví vyšším stupněm zčernání vzniklého polymeru. Průběh hydrolytických reakcí probíhá v menší míře v místech, kam byla vodní parou transportována zředěná kyselina. V těchto místech se primárně vyskytují rekombinované vazby lignin - celulóza, resp. lignin - lignin. Zapojení furaldehydu do polymerační reakce není vyloučeno, naopak některými pokusy prokázáný pozitivní vliv furaldehydu na mechanické vlastnosti kompozitu tuto hypotézu potvrzuje.

Použití koncentrované kyseliny sírové jako aktivačního činidla však s sebou nese i některé negativní důsledky, které jsou způsobeny nedostatečnou dokonalostí jejího nánosu na částice. Použití vodou zředěných aktivačních činidel je nevhodné, neboť kritický přetlak vodních par při lisování může vést až k prasknutí kompozitu po odlehčení lisovacího tlaku. Kromě toho přítomnost vody způsobuje posunutí rovnováha hydrolyzačních reakcí směrem k produktům hydrolýzy a znevýhodňuje kondenzační reakce. Jedním z řešení této problematiky je použití aktivačních činidel, jejichž působení bude vyvoláno až disociační reakcí. Např.



Reakční kinetiku vzniku polymeru z fytomasy lze popsat reakčním schématem jako sled následných reakcí:

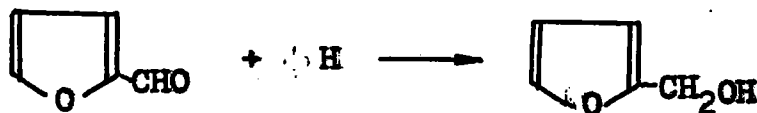
Aktivační činidlo \rightarrow disociace aktivačního činidla na fytomase \rightarrow vznik polymerace schopných látek \rightarrow vznik vytvrzeného polymeru

Z reakční kinetiky vyplývají i požadavky na vlastní technologický proces. Doba průběhu následných reakcí je spojena s teplotou, tzn. s prohřevem hmoty na teplotu, při níž k uvedeným reakcím dochází. Pro jednotlivá aktivační činidla je nutné nalézt optimální technologické podmínky, spojené s dobou, teplotou lisování a použitým tlakem.

Možnosti modifikace vlastností

Vlastnosti kompozitního materiálu lze různým způsobem modifikovat.

Tak např. mechanické vlastnosti lze zlepšit realizací hypotetické představy o průběhu hydrogenační reakce furfuralu na furylalkohol, jehož kopolymerační schopnost s aldehydy, alkoholy a karboxylovými kyselinami je dobře známa.



A. Vašíček

K tomuto účelu k reakční směsi přidané minoritní složky, jako Al, Mg, Zn v práškové formě, vedou v kyselém prostředí ke generaci vodíku ve stavu zrodu. Dosažené zvýšení mechanických vlastností přidávkem 0,5 hm.% Al 30% lze považovat za částečnou verifikaci hypotézy hydrogenace furfuralu.

Cesty ke zvýšení hydrofobity kompozitního materiálu vycházejí z hypotetické představy o mechanismu hydrofobizace kompozitních materiálů s přidávkou pojiva. V tomto případě je odolnost materiálů vůči vodě dána charakterem pojiva, které vyplňuje póry v dřevné hmotě a tím zabrání botnání částic. Kromě toho je při výrobě klasických materiálů nanášena na dřevnou hmotu spolu s pojivovou emulzí i hydrofobizační emulze, která obsahuje parafín. Mechanismus působení parafínu lze spatřovat v ucpání té části pórů, na kterou se nedostalo pojivo. U bezpojivového způsobu výroby kompozitního materiálu není mechanismus hydrofobizace tak jednoznačný, což přímo vyplývá ze způsobu výroby a strukturního uspořádání systému. Celý objem mezer není vyplněn pojivem, pórovitost je spojitá a voda může snadno pronikat do materiálu.

Základním a nezbytným předpokladem zajištění hydrofobity nového materiálu je tedy aktivace celého nebo alespoň většiny povrchu všech částic a vytvoření pláště z nového, během technologického procesu generovaného polymeru na jejich povrchu, který je vodě dostatečně odolný. Při daném způsobu nánosu aktivačního činidla do směsi lze jen výjimečně zabezpečit pokrytí celého povrchu částic generovaným polymerem. Proto byly navrženy a otestovány tři cesty zvýšení hydrofobity nového materiálu.

První cesta spočívá ve zvýšeném dávkování částic malých rozměrů, na něž je nanesen vyšší podíl aktivačního činidla. Tyto částice vytvoří v kompozitním materiálu pseudospojitou fázi tvořenou prakticky jen generovaným polymerem, čímž je podobně jako u klasických materiálů zabráněno pronikání vody.

Druhá cesta využívá ke zlepšení hydrofobity přidávky inertních termoplastů, které byly přidávány k částicím před lisováním ve formě prášků /např. emulzního PVC/ s velikostí částic kolem 1 μ m, u nichž se předpokládá, že vlivem elektrostatického náboje obalí jednotlivé částice a při lisování na nich vytvoří vlivem teploty a tlaku zesintrovanou vrstvu, zabranující pronikání vody.

Třetí způsob spočívá v dodatečné impregnaci materiálu po výrobě taveninou termoplastu, např. ataktického polypropylenu, čímž dochází k dokonalému ucpání pórů ve hmotě při zachované nízké hustotě materiálu.

LABORATORNÍ A PROVOZNÍ ZKOUŠKY VÝROBY

Vlastní výroba kompozitního materiálu ve formě dřevotřískových hmot byla prováděna laboratorně, čtvrtprovozně a při provozní zkoušce. Na částice, které jsou ve vznosu, je nanesena mlhovina aktivačního činidla. Po sorpci aktivačního činidla jsou částice připraveny k lisování. Kyselá aktivační činidla nejsou zpravidla při výrobě chemicky vázána, proto je nutné odstranit zbytkovou kyselost. Toho lze dosáhnout přidávkou neutralizačních činidel na bázi močoviny, slabých zásad či jiných solí, např. síranu amonného, fosforečnanu amonného atd. Přidané sloučeniny jsou schopny vytvořit s kyselinou sůl a tím snížit pH extraktu na příznivou hodnotu. Směs částic s nánosem aktivačního činidla a ostatních komponent je pak lisována měrným tlakem 2 - 3 MPa při teplotě cca 180 °C s dobou lisování odpovídající cca jedné minutě na dva milimetry tloušťky.

Závěr

ZÁVĚR

Množství laboratorních zkoušek nezvratně prokázalo, že uvedeným originálním postupem {5,6,7,8} lze vyrobit kompozitní materiál s vlastnostmi, které splňují a překračují požadavky současných norem pro klasické pojivové kompozity z dřevné surbvinu, a to jak z hlediska mechanických vlastností, tak hydrofobity. Podařilo se vyřešit všechny základní problémy spojené s integrálním procesem de- a re-

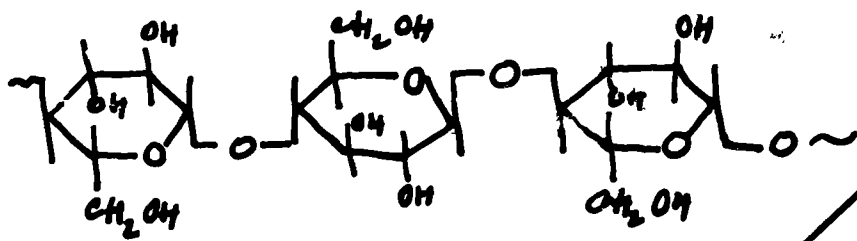
polymerace látek přítomných ve fytomase.

Až na speciální nanášecí zařízení aktivační látky jsou ostatní technologické kroky při výrobě bezpojivového kompozitního materiálu obdobné jako u klasických výrob a nevyžadují žádné další speciální zařízení.

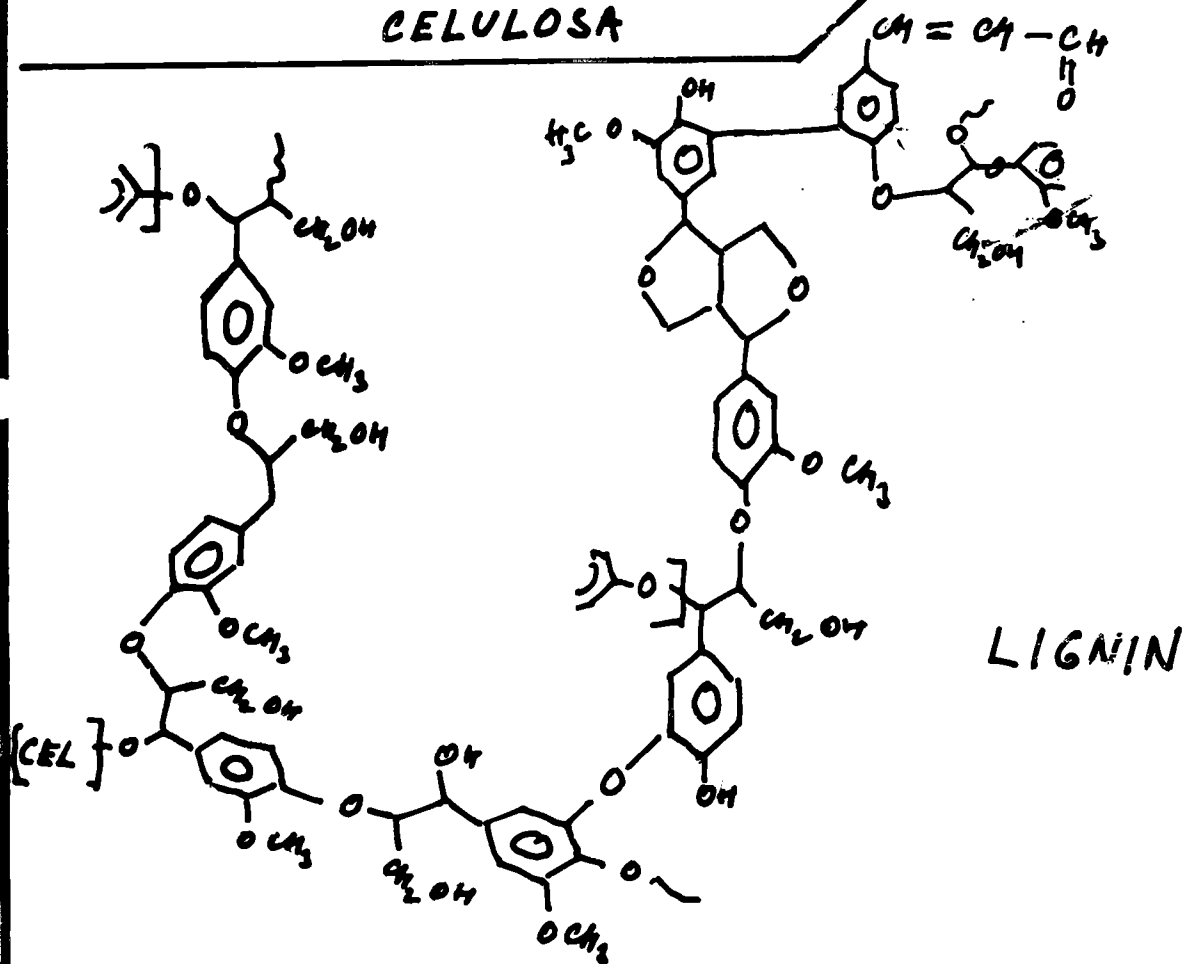
Hlavní výhodou navrženého způsobu výroby je úplné odstranění emisí škodlivin z výrobků i při výrobě a tím významné zlepšení životního prostředí. Navržený způsob výroby umožňuje také využití méně kvalitních surovin včetně kůry, "zelené" hmoty atd. Podstatné je i zlevnění výrobků a odstranění problémů se získáváním pojiv.

LITERATURA

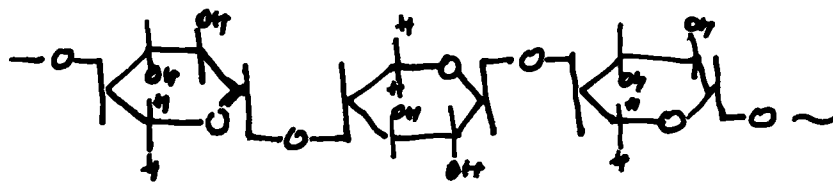
- (1) US Patent 2,495 043 - 1950
- (2) US Patent 2,639 994 - 1953
- (3) US Patent 4,183 997 - 1980
- (4) Ejsner, K., Havlíček, V., Osten, M.: Dřevo a plasty, SNTL, Praha 1983
- (5) Bareš, R.A., Vašíček, A.: PV 8308-82
- (6) Bareš, R.A., Vašíček, A.: PV 9787-82
- (7) Bareš, R.A., Vašíček, A.: PV 7990-83
- (8) Bareš, R.A., Vašíček, A.: PV 575-83



CELULOZA

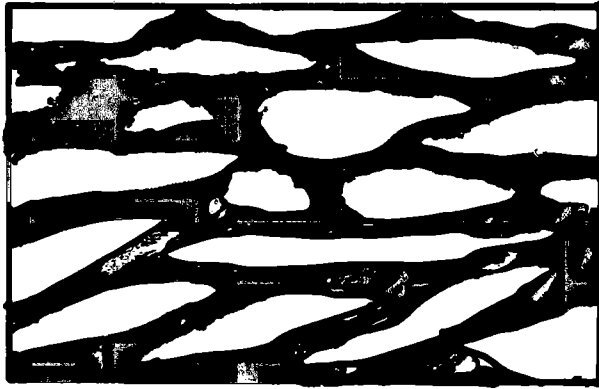


LIGNIN



XYLAN (DŘEVNÁ GUMA)

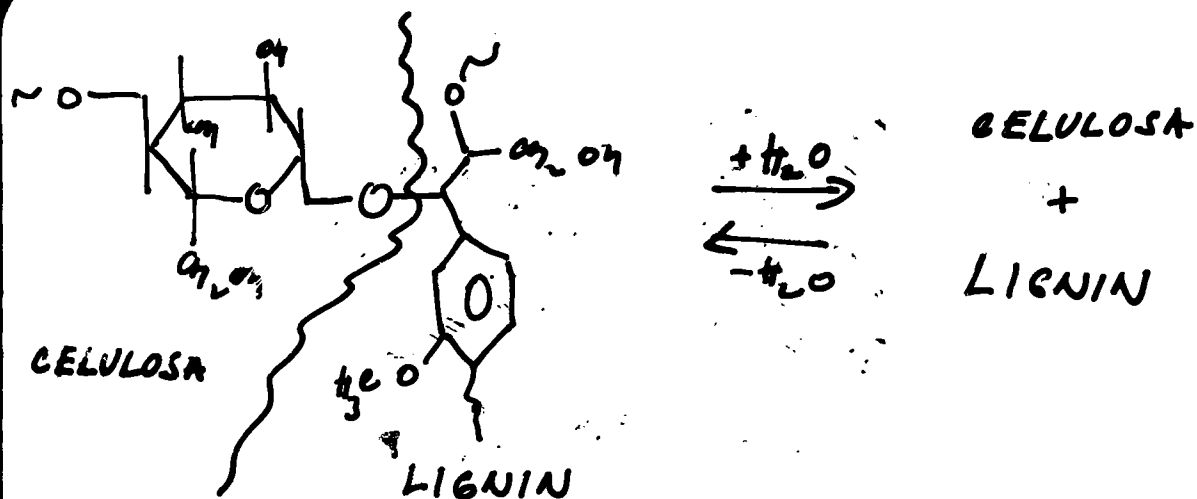
PENTOSANY



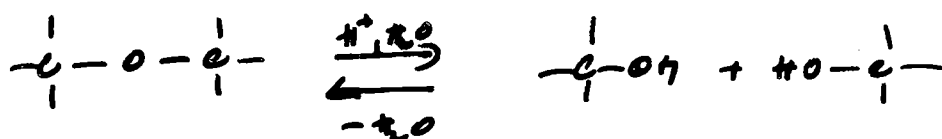
KOMPOZIT POJENÝ
TERMOSETICKÝMI
POJIVY



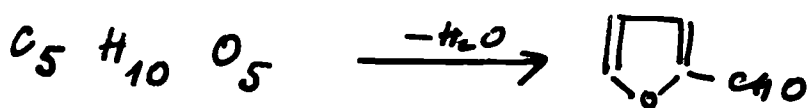
BEZPOJIVÝ
KOMPOZIT



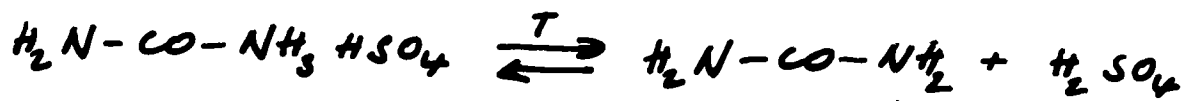
ŠTĚPENÍ VÁZEB MEZI LIGNINEM A CELULOZOU



ŠTĚPENÍ ETHERICKÝCH VÁZEB VE SLOŽKÁCH
LIGNINU A CELULOZY

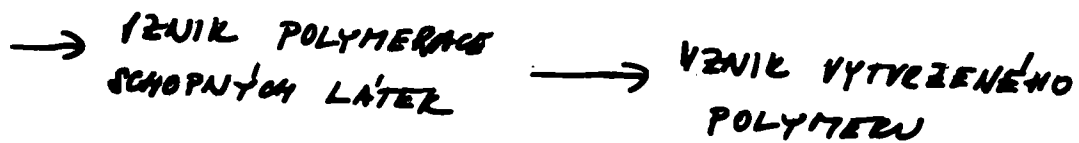


DEHYDRATACE PENTOSY



DISOCIACE KYSELEHO SÍRANU MOČOVINY

REAKČNÍ SCHEMA VZNIKU POLYMERU Z FYTOMASY



HYDROGENACE FURALDEHYDU NA FURYLALKOHOL

