

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA LESARSTVO

Urška GAJŠEK

**VPLIV DELEŽA SKORJE V IVERNI PLOŠČI NA  
VSEBNOST PROSTEGA FORMALDEHIDA**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2008

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA LESARSTVO

Urška GAJŠEK

**VPLIV DELEŽA SKORJE V IVERNİ PLOŠČI NA VSEBNOST  
PROSTEGA FORMALDEHIDA**

DIPLOMSKO DELO  
Univerzitetni študij

**INFLUENCE OF WOOD BARK PARTICLE IN PARTICLEBOARD  
ON EMISSION OF FREE FORMALDEHYDE**

GRADUATION THESIS  
University studies

Ljubljana, 2008

Popravki:

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za žagarstvo in lesna tvoriva Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, kjer so bili v laboratoriju katedre pripravljene lesni preskušanci in opravljene meritve emisije prostega formaldehida.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval doc. dr. Sergeja Medveda, za recenzentko pa prof. dr. Vesno Tišler.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Urška Gajšek

## KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

- ŠD Dn
- DK UDK 630\*862.2
- KG iverna plošča/skorja/prosti formaldehid/emisija
- AV GAJŠEK, Urška
- SA MEDVED, Sergej (mentor)/TIŠLER, Vesna (recenzentka)
- KZ SI-1000 LJUBLJANA, Rožna dolina, c. VIII/34
- ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- LI 2008
- IN VPLIV DELEŽA SKORJE V IVERNI PLOŠČI NA VSEBNOST PROSTEGA FORMALDEHIDA
- TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)
- OP IX, 35 str., 12 pregl., 10 sl., 2 pril., 22 vir.
- IJ sl
- JI sl/en
- AI Formaldehid je prisoten povsod v našem okolju. Zdravju je škodljiv, zato poskušamo znižati njegovo raven na minimum. Prosti formaldehid je v iverni plošči prisoten zaradi polikondenzacijskih lepil (UF, FF, MF, MUF, itd.). Sčasoma začne izhajati iz plošč, le-te pa največkrat uporabljamo za notranje prostore. Raziskovali smo vpliv deleža skorje v iverni plošči na izhajanje prostega formaldehida. Iz lesa bukve (*Fagus sylvatica* L.) smo naredili 10 ivernih plošč z različnimi deleži (20, 35, 50, 65 in 80 %) skorje smreke (*Picea abies* L.). Iz vsake plošče smo izrezali po 10 vzorcev (25x25x16 mm), ter jim izmerili vsebnost formaldehida po standardizirani steklenični metodi SIST EN 717-3. Ugotovili smo, da se z naraščajočim deležem skorje količina emitiranega formaldehida močno zmanjša, vendar le do neke meje. Vzrok zato so polifenolne snovi kot so ekstraktivi, lignin in tanini, ki predstavljajo največji del skorje.

## KEY WORDS DOCUMENTATION

- DN Dn
- DC UDC 630\*862.2
- CX particle board/bark/free formaldehyde/emission
- AU GAJŠEK, Urška
- AA MEDVED, Sergej (supervisor)/TIŠLER, Vesna (reviewer)
- PP SI-1000 LJUBLJANA, Rožna dolina, c. VIII/34
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
- PY 2008
- TI INFLUENCE OF BARK PARTICLES IN PARTICLEBOARDS  
ON EMISSION OF FREE FORMALDEHYDE
- TD Graduation Thesis (University studies)
- NO IX, 35 p., 12 tab., 10 fig., 2 ann., 22 ref.
- LA sl
- AL sl/en
- AB Formaldehyde is present everywhere in our environment. Because of its harmful properties to the health we want to lower its level to a minimum. Free formaldehyde is present in particle boards, because of polycondensation resins: MF, UF, MUF, etc. In the course of time free formaldehyde releases from particle boards, most often used indoors. Influence of wood bark particles on emission of free formaldehyde was investigated. 10 particle boards from beech wood (*Fagus sylvatica* L.) with different amounts (20, 35, 50, 65 and 80 %) of spruce bark (*Picea abies* L.) were tested. 10 samples (25x25x16 mm) were made from each particle board; then by standard glass method SIST EN 717-3 formaldehyde was measured. It was found out that increasing the bark share the amount of free formaldehyde was strongly reduced, but just to some level. Polyphenol substances like extractives, lignin and tannins, representing the main part of the bark, are the reason for this to happen.

## KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija	III
Key words documentation	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo slik	VII
Kazalo preglednic	VIII
Kazalo prilog	IX
KAZALO VSEBINE	V
<b>1 UVOD</b>	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA	2
1.2 DELOVNE HIPOTEZE	2
1.3 CILJ RAZISKOVANJA	3
<b>2 PREGLED OBJAV</b>	4
2.1 IVERNA PLOŠČA	4
<b>2.1.1 Iverna plošča</b>	4
<b>2.1.2 Urea- formaldehidno lepilo</b>	4
<b>2.1.3 Skorja</b>	6
2.2 FORMALDEHID	8
2.3 SKORJA V IVERNI PLOŠČI IN IZHAJANJE PROSTEGA FORMALDEHIDA	12
<b>3 MATERIAL IN METODE DELA</b>	15
3.1 MATERIAL	15
<b>3.1.1 Skorja</b>	15
<b>3.1.2 Iveri</b>	15
<b>3.1.3 Lepilo</b>	15
<b>3.1.4 Trdilec</b>	15
<b>3.1.5 Parafinska emulzija</b>	16
3.2 METODE DELA	16
<b>3.2.1 Mletje</b>	16
<b>3.2.2 Sejalna analiza</b>	16

<b>3.2.3</b>	<b>Izračuni za izdelavo ivernih plošč</b>	17
<b>3.2.3</b>	<b>Priprava lepilne mešanice</b>	19
<b>3.2.4</b>	<b>Oblepljanje</b>	19
<b>3.2.5</b>	<b>Formatiziranje</b>	20
<b>3.2.6</b>	<b>Stiskanje</b>	20
<b>3.2.7</b>	<b>Kondicioniranje</b>	21
<b>3.2.8</b>	<b>Razrez</b>	21
<b>3.2.9</b>	<b>Določanje vlage</b>	22
<b>3.2.10</b>	<b>Določanje HCHO</b>	22
<b>4</b>	<b>REZULTATI</b>	25
4.1	SEJALNA ANALIZA	25
4.2	VLAŽNOST PRESKUŠANCEV	27
4.3	MERJENJE VSEBNOSTI PROSTEGA FORMALDEHIDA	27
<b>4.3.1</b>	<b>Količina absorbiranega formaldehida oz. koncentracija formaldehida v vodni raztopini</b>	27
<b>4.3.2</b>	<b>Izračun vsebnosti prostega formaldehida</b>	28
<b>5</b>	<b>RAZPRAVA IN SKLEPI</b>	30
5.1	RAZPRAVA	30
5.2	SKLEPI	31
<b>6</b>	<b>POVZETEK</b>	32
<b>7</b>	<b>VIRI</b>	33



## KAZALO SLIK

	str:
Slika 1: Strukturni formuli za ureo in formaldehid (Wikipedia)	6
Slika 2: Prikaz strukturne formule stilbena	7
Slika 3: Odvisnost temperature stiskanja od časa stiskanja	20
Slika 4: Iverne plošče z različnimi deleži skorje	21
Slika 5: Steklenična metoda	23
Slika 6: Spektrofotometer	24
Slika 7: Posamezne povprečne vrednosti frakcij za iverje in skorjo	26
Slika 8: Povprečne vrednosti frakcij iverja in skorje	26
Slika 9: Vsebnost prostega formaldehida v odvisnosti od deleža skorje v iverni plošči	29
Slika 10: Odvisnost vsebnosti prostega formaldehida od deleža skorje	30

## KAZALO PREGLEDNIC

	str:
Preglednica 1: Emisijski razredi ivernih plošč glede na ppm in po perforator vrednosti (Pirkmaier, 1998 )	9
Preglednica 2: Lastnosti plošč, ki vsebujejo skorjo (Nemli, 2004)	13
Preglednica 3: Rezultati poskusov (Nemli, 2004)	13
Preglednica 4: Izračun materiala za plošči z 20 % deležem skorje	17
Preglednica 5: Izračun materiala za plošči z 35 % deležem skorje	18
Preglednica 6: Izračun materiala za plošči z 50 % deležem skorje	18
Preglednica 7: Izračun materiala za plošči z 65 % deležem skorje	18
Preglednica 8: Izračun materiala za plošči z 80 % deležem skorje	19
Preglednica 9: Frakcije skorje in iverja (g)	25
Preglednica 10: Vlažnost preskušancev (%)	27
Preglednica 11: Povprečne vrednosti koncentracije formaldehida v vodni raztopini	28
Preglednica 12: Povprečne vrednosti vsebnosti prostega formaldehida (mg HCHO/kg)	28

## KAZALO PRILOG

Priloga 1: Frakcije skorje in iverala

Priloga 2: Mase in vlažnosti plošč pred in po sušenju

## 1 UVOD

Večina lepil za proizvodnjo lesnih plošč vsebuje formaldehid, ki je zdravju škodljiv. Urea-formaldehidno lepilo je najpomembnejši tip lepila za proizvodnjo lesnih plošč. Ponaša se z visoko reaktivnostjo, dobrimi trdnostnimi lastnostmi in nizko ceno. Njegova največja pomanjkljivost je slaba odpornost utrjenega filma proti vodi in vlagi zaradi povračilnosti aminometilenskih vezi, kar povzroči hidrolizo. V svetu je 90 % ivernih plošč zlepljenih z UF lepilom. Takšne plošče so največ v uporabi v pohištveni industriji, za notranjo uporabo.

Kemično je formaldehid organska spojina, sestavljena iz vodika, kisika in ogljika. Spada med lahko hlapne organske komponente, ki pri sobni temperaturi postanejo plin. Naravno se producira iz rastlin in živali, je v vsaki živi celici, tudi v našem telesu.

Formaldehid je kemikalija, ki izhaja v zrak kot jedka para ter je močno dražilo, ki povzroča draženje oči, nosne sluznice, kašelj, lahko se pojavijo tudi simptomi bronhitisa. Deluje na grlo, na koži povzroča alergije, lahko se pojavita glavobol in slabost. Najnovejše raziskave mednarodne agencije za raziskavo raka (International Agency for Research on Cancer) so pokazale, da osebam, ki so na delovnem mestu izpostavljene formaldehidu, le ta lahko povzroči raka kjerkoli na dihalnem traktu in je lahko povezan tudi z levkemijo.

Emisija formaldehida iz ivernih plošč, zlepljenih z urea formaldehidnim lepilom, predstavlja potencialni vir onesnaženja zraka, ki lahko privede do zdravstvenih problemov. Odvisni so predvsem od časa in koncentracije izpostavljenosti formaldehidu ter individualni dovzetnosti na ta plin. V zadnjih 20 letih je bilo narejenih veliko študij in raziskav glede znižanja maksimalne meje vrednosti koncentracije formaldehida v prostoru. Do danes so se te vrednosti znižale za več kot 85 % predvsem zaradi izboljšav v tehnologiji lepil ter izboljšani kontroli pri proizvodnji plošč. Emisije formaldehida iz plošč so nezreagirani formaldehid v lepilu, izhajanje formaldehida med reakcijo kondenzacije med metilolnimi skupinami in emisija formaldehida pri hidrolitični degradaciji že utrjenega lepila.

V našem vsakdanjem življenju se nahaja v najrazličnejših produktih, med njimi tudi takšnimi, ki se jim ne moremo izogniti. Ponavadi so največji vir emisije formaldehida v stanovanju stenske in talne obloge ter pohištvo, ki je v večini zlepljeno z lepilom na osnovi formaldehida. Formaldehid je stranski produkt pri procesu gorenja, nahaja se v izpušnem plinu pri avtomobilih in v cigaretnem dimu. Utrjevalci in laki za nohte vsebujejo formaldehid, uporablja se kot fiksator barve. V tekstilni industriji služi kot sredstvo, zaradi katerega se tekstil ne mečka. Prisoten je tudi v detergentih, mehčalcih za oblačila, raznih kremah in drugih produktih za osebno higieno. Ponavadi je prisoten v nizki količini, ki pa ni vedno neškodljiva.

Glede na podatke iz literature naj bi se vsebnost prostega formaldehida z naraščajočim deležem skorje v iverni plošči zmanjševala zaradi njene kemične zgradbe.

## 1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Problem pri izdelavi lesnih plošč (iverne plošče, vlaknene plošče, ...) je uporaba polikondenzacijskih lepil, ki vsebujejo formaldehid. Del formaldehida je potreben za reakcijo utrjevanja, del pa emitira v okolje. Del formaldehida, ki emitira v okolje, tako imenovani prosti formaldehid, je zdravju škodljiv. Je zelo ostrega vonja, povzroča srbenje, razne alergije na koži, ter sodi med kancerogene substance.

Za zmanjševanje izhajanja prostega formaldehida uporabljamo zmanjševalce oziroma reducente prostega formaldehida kot so lepila z nizkim deležem formaldehida, razna kemična sredstva, premazna sredstva na osnovi amoniaka, nizko molarne razmerje med formaldehidom in ureo, dodatek skorje zaradi njene kemične zgradbe...

## 1.2 DELOVNE HIPOTEZE

Delež prostega formaldehida, ki izhaja iz iverne plošče, lahko znižamo na več načinov. Eden izmed dejavnikov, s katerim bi lahko bistveno zmanjšali vpliv na izhajanje prostega formaldehida, je dodatek skorje v iverno ploščo.

### 1.3 CILJ RAZISKOVANJA

Cilj raziskovanja je ugotoviti, kako spreminjanje deleža skorje v iverni plošči vpliva na vsebnost prostega formaldehida. Cilj je potrditi ali zavreči delovno hipotezo, da se vsebnost prostega formaldehida z naraščajočim deležem skorje znižuje.

## **2 PREGLED OBJAV**

### **2.1 IVERNA PLOŠČA**

#### **2.1.1 Iverna plošča**

Iverna plošča je definirana kot tvorivo, ki je izdelano iz lignoceluloznih materialov (običajno je to les), v obliki majhnih koščkov ali delcev v kombinaciji s sintetičnimi ali drugimi polimernimi lepili. Delci so med seboj povezani s pomočjo dodanega lepila in pod vplivom visoke temperature in visokega tlaka v vroči stiskalnici (Šernek, 2004).

Naraščajoče povpraševanje po lesnih ploščah vodi k prizadevanju, da bi našli lesu alternativne vire. Gozdni ostanki so uporabni v različne namene (Reineke, 1965).

Iverne plošče so vodilne od lesnih plošč, uporablja se manj kvalitetni material.

#### **2.1.2 Urea- formaldehidno lepilo**

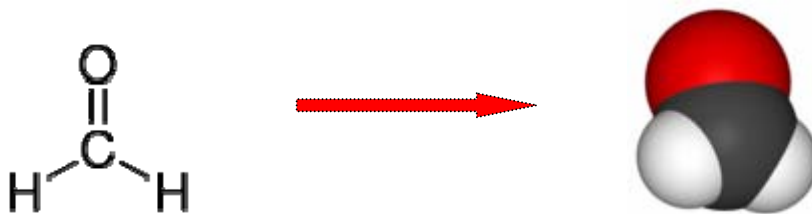
Urea- formaldehidna oz. sečninsko- formaldehidna lepila so najpomembnejša lepila v proizvodnji ivernih in vlaknenih plošč v Evropi. So enostavna za pripravo in uporabo, lepilni spoj ima visoko trdnost ter so poceni. Spadajo v skupino aminoplastov. Sintetiziramo jih z reakcijo polikondenzacije med sečnino in formaldehidom v vodni raztopini, z nastavitvijo molarne razmerja med ureo in formaldehidom (1/1,5-2), temperature, časa in pH. Urea formaldehidni polimeri nastajajo v dveh stopnjah. V prvi stopnji nastanejo linearni oligomeri, v drugi pa pride do zamreženja in nastanejo trdni duromeri.

Urea- formaldehidna lepila utrjujejo fizikalno kemično. Pri vročem lepljenju sproži proces utrjevanja dodatek utrjevalca in toplotna energija. Osnova najpogosteje uporabljenih utrjevalcev je amonijev klorid. Ta postopoma reagira s prostim formaldehidom iz lepila, pri čemer nastajajo heksametilentetramin, klorovodikova kislina in voda. Padanje pH





## Formaldehid HCHO



Slika 1: Strukturni formuli za ureo in formaldehid (Wikipedia)

Glavne značilnosti UF lepil so visoka reaktivnost, topnost v vodi in reverzibilnost aminometilenskih verig, ki so vzrok za nizko odpornost lepila proti vodi in vlagi, še posebej pri visoki temperaturi. To je tudi razlog za kasnejšo emisijo formaldehida, ker vlaga veže nase formaldehid (Dunky, 1998).

### 2.1.3 Skorja

S skorjo označujemo vsa tkiva zunaj vaskularnega kambija. Meja med lesom in skorjo je kambij. Ta živa plast celic proizvaja ksilemske celice proti notranjosti debla in floemske celice proti zunanji strani. V grobem skorjo delimo na živo (notranja skorja ali floem) in mrtvo (zunanja skorja ali ritidom).

Skorja predstavlja v povprečju okoli 10 do 30 % volumna drevesa, odvisno od lesne vrste in njegove starosti. Skorja smreke ima obsežni del notranje skorje. Pri iglavcih ta del skorje vsebuje smolne kanale, to so medcelični kanali, napolnjeni s smolo.

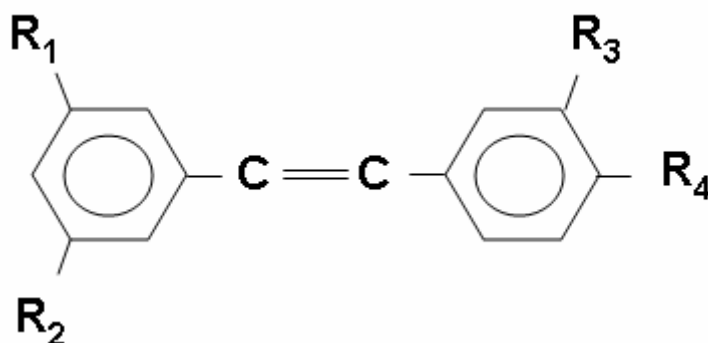
Floem je sestavljen iz prevodnih, sklerenhimskih in parenhimskih celic. Prevodne celice so sitaste celice, ki služijo za transport ogljikovih hidratov in ostalih hranilnih snovi od listov h kambiju. Sklerenhimske celice vsebujejo večje količine celuloze in hemiceluloz. Ritidom je sestavljen iz sitastih celic, ki se sčasoma zamašijo s kolapso in prenehajo delovati. Ritidom ima funkcijo zaščite drevesa pred mikroorganizmi in izgubo vode.

Skorja se razlikuje od lesa po morfološki in kemijski strukturi. Kemijska struktura skorje se razlikuje tudi med floemom in ritidomom. Glavne komponente skorje so ekstraktivi, celuloza, polioze, lignin, suberin in pektin. Skorja smreke v povprečju sestoji iz 65 % holoceluloze, 48 % celuloze, 38 % lignina, 21 % ekstraktivnih snovi, 17 % je polioz ter daje 2 % pepela.

Delež ogljikovih hidratov, kot so celuloza, hemiceluloze, lesne polioze in pektin, je v skorji bistveno nižji kot v lesu. Celuloza skorje se razlikuje od celuloze lesa po bistveno nižji stopnji polimerizacije in manjši stopnji kristalizacije. Polioze skorje so enake strukture kot polioze lesa. Pektina je v skorji dosti višji delež kot v lesu.

Lignin lahko označimo kot aromatsko substanco, ki utrdi polisaharide v rastlinah ter tkivo pretvori v les. Struktura lignina v skorji je sorodna strukturi lignina lesa.

Akcesorji ali ekstraktivne snovi so topne v nevtralnih, organskih topilih. Akcesorji drevesne skorje so predvsem voski in suberin, terpeni, polifenoli in mineralne snovi. Voski in suberin se nahajajo v plutastih celicah zunanje stene. Polifenoli skorje predstavljajo veliko število sorodnih spojin izpeljanih predvsem iz flavanskih derivatov. Delimo jih glede na topnost in na njihovo molekulsko maso. Med akcesorje fenolnega značaja štejemo monomerne polifenole, poliflavanoide in poliflavanoidne polimere. Monomerni polifenoli imajo nizko molekulsko maso ter jih delimo na flavonoide, salicine, hidrolizirajoče tanine, stilbene in ostale spojine. Najobičajnejša flavonoida drevesne skorje iglavcev sta kvercetin in taksifolin. V skorji smreke se nahajajo velike količine stilbenov (Tišler, 2004).



Slika 2: Prikaz strukturne formule stilbenskih derivatov

Skorja in jedrovina vsebujeta veliko količino ekstraktivov polifenolne narave, ki jih lahko uporabljamo za proizvodnjo lepila (Roffael, 2000).

Fenolne komponente, ki se nahajajo v skorji, se le občasno uporabljajo za pripravo lepil za izdelavo ivernih plošč. Ugotovili so, da kemijska reakcija med ekstraktivi skorje zahodne kanadske jelke in formaldehidom deluje kot zamreževalec pri furnirnih ploščah (Herrick in Bock, 1958; Maclean in Gardner, 1952).

Anorganske snovi v lesu so predvsem kalcij, kalij in magnezij ter so v večji količini prisotne v skorji kot v lesu.

Skorjo lahko uporabimo tudi v ivernih in vlaknenih ploščah, majhne količine se tolerirajo pri proizvodnji celuloze. Vedno več se skorja uporablja kot surovina za lepila, iz nje pa pridobivamo tudi druge kemikalije kot so tanin, barvila in voski (Encyclopedia britannica, 2007).

Če odmislimo uporabo skorje v agronomiji, okoljevarstvu, za absorpcijo razlitih goriv, še zlasti v vodi, na morju, imajo lesni ostanki zanemarljivo vrednost uporabe. Dodatek teh materialov pri proizvodnji lesnih plošč je verjetno najbolj učinkovita uporaba teh ostankov (Lehman in Geimer, 1974).

Lesna industrija proizvaja veliko količino skorje letno. 66 % skorje se porabi za toplotno energijo, toda dober del te skorje je še vedno neuporabljen (Blanchet in sod., 2000).

## 2.2 FORMALDEHID

Formaldehid v lepilu je nujen za sprožitev reakcije utrjevanja. Reakcija je odvisna od molarne razmerja med formaldehidom in ureo.

V iverni plošči je prisoten formaldehid v različnih stanjih, in sicer kot monomerni formaldehid, ki je ujet v praznem prostoru ali absorbiran v lesu; monomerni formaldehid, z

vodikovo vezjo vezan na les; polimerni trdni formaldehid in kot prosti formaldehid, ki se pri hidrolizi takoj odcepi in emitira.

Za ugotavljanje prostega formaldehida v ploščah poznamo več metod:

- metoda komore SIST EN 717/1
- metoda plinske analize SIST EN 717/2
- steklenična metoda SIST EN 717/3
- perforator metoda SIST EN 120

Iverne plošče razvrščamo v tri emisijske razrede, ki so bili v Evropi sprejeti leta 1980 glede na sproščanje prostega formaldehida.

Preglednica 1: Emisijski razredi ivernih plošč glede na ppm in po perforator vrednosti (Pirkmaier, 1998 )

<b>Emisijski razred</b>	<b>Emisija HCHO v ppm*</b>	<b>Perforator vrednost EN 120**</b>
<b>E1</b>	0,1	10
<b>E2</b>	0,1 do 1,0	10 do 30
<b>E3</b>	1,0 do 2,3	30 do 60

\*1 ppm = 1,2 mg formaldehida (HCHO) v 1m<sup>3</sup> zraka

\*\*mg HCHO/ 100 g atro plošče

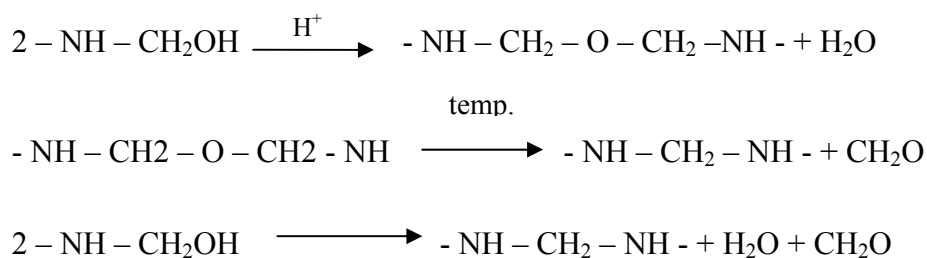
Danes se v slovenskih proizvodnjah ivernih plošč proizvajajo plošče emisijskega razreda E1.

Do emisije prostega formaldehida iz iverne plošče pride zaradi presežka prostega formaldehida, ki je potreben za proces kondenzacije. Ta formaldehid je ujet v obliki plina v utrjenem lepilnem filmu. Formaldehid je tudi ujet v lesnih celicah, iz katerih počasi izhaja v okolico. Pri hidrolizi pride do nastanka dodatnega formaldehida v utrjenem filmu. Hidrolizo sprožimo pri dovajanju toplotne energije in s spreminjanjem vlažnosti v procesu stiskanja ali s prenizko pH vrednostjo lepila oziroma iverja (Medved, 2002).

Urea- formaldehidna lepila so vodne koloidne raztopine, v katerih se formaldehid pojavlja v vezani obliki kot metilenski (- CH<sub>2</sub> -), eterski (-CH<sub>2</sub> – O – CH<sub>2</sub>) in metilolni (- CH<sub>2</sub> OH) formaldehid ter kot nevezani ali prosti formaldehid. Na končne molekule uree je CH<sub>2</sub>O pretežno vezan v obliki metilolnih grupacij (- NH - CH<sub>2</sub>OH), ki so v vodni raztopini v ravnotežju s prostim CH<sub>2</sub>O.

Pri procesu utrjevanja pride do nastanka trodimenzionalne zgradbe in istočasnega sproščanja vode, ki lahko zelo vpliva na potek zamreževanja.

V kondenzacijskem kotlu nastajajo iz – NH – CH<sub>2</sub>OH grup metilol eterske skupine. Le te ob dovajanju toplote med seboj reagirajo. Nastopi zamreževanje in prehod do stabilnejših metilenskih (- CH<sub>2</sub> -) mostov ob istočasni oddaji formaldehida:



Formaldehid med stiskanjem plošče ne izhaja le zaradi povišane temperature in s tem zvišanega parnega tlaka lepila, pač pa tudi zaradi poteka kemijskih reakcij, ki se odigravajo med zamreževanjem (Tišler, 1981).

Emisijo prostega formaldehida iz iverne plošče lahko znižamo na več načinov:

- Uporaba lepil, ki ne vsebujejo formaldehida ali lepila z nizkim deležem formaldehida (nizko molarno razmerje med formaldehidom in ureo)
- Dodatek skorje v iverno ploščo
- Vrsta in delež utrjevalca
- Vlažnost iverja (višja kot je vlažnost, več formaldehida izhaja že v fazi stiskanja, pozneje je manjša emisija, ker ni toliko pare, ki veže nase formaldehid)

- Čas in temperatura stiskanja (pri višji temperaturi in daljšem času stiskanja se vsebnost prostega formaldehida zmanjša)
- Relativna zračna vlažnost (pri nižji relativni zračni vlažnosti izhaja manj formaldehida)
- pH reakcije (pri nižjem pH izhaja manjša količina formaldehida v okolico)
- Temperatura okolja (pri nižji temperaturi okolice emitira manjša količina formaldehida)
- Lovilci prostega formaldehida so kemična sredstva (silikati, lignosulfonati, proteini...), ki jih damo v lepilo in nase vežejo formaldehid.
- Premazna sredstva na osnovi amoniaka
- Zapiranje robov in površine plošč z uporabo raznih folij, laminatov in premaznih sredstev (premazi na osnovi akrila in vinila ter melaminski laminat, vodoodporna sredstva). Efektivna zaščita zniža nivo formaldehida za okoli 95 %.
- Molarno razmerje med formaldehidom in ureo (pri nižjem molarnem razmerju je manjša količina prostega formaldehida v lepilu)
- Letna sezona in del dneva (v mrzlih in suhih dneh oziroma nočeh emitira manj formaldehida)

Lepilu dodan utrjevalec, amonijev sulfat, reagira s prostim formaldehidom v lepilu. Nastane žveplova(VI)kislina, ki znižuje pH. Znižanje pH vrednosti je odvisno od količine zreagirane prostega formaldehida ter od dodanega utrjevalca in je zelo pospešeno s toploto (Higuchi, 1996).

Med utrjevanjem se formaldehid absorbira v komponente lesa ter kasneje postopoma izhaja. Količina formaldehida, ki izhaja iz iverne plošče med procesom utrjevanja, je odvisna od količine metilolnih skupin v neutrjenem UF lepilu. Vsebnost teh skupin pa narašča z naraščanjem pH reakcije. Če temperatura in pH reakcije naraščata, narašča tudi količina formaldehida, ki emitira v okolico (Shin-ichiro Tohmura , Chung-Yun Hse , Mitsuo Higuchi, 2000). Med procesom staranja je vedno manj metilolnih skupin, dimetilen etrskih vezi in metilenskih vezi, količina formaldehida se znižuje ter počasi postane bolj ali manj konstantna (Que in sod., 2005).

V času enega meseca se emisija prostega formaldehida zniža za okoli 25 %, v šestih mesecih pa kar za polovico. Največ formaldehida gre iz plošče med procesom stiskanja, nato pa postopoma izhaja dokler se ne uravnoteži v plošči. Formaldehid emitira v okolje, dokler delni tlak pare formaldehida ne prekorači zračnega tlaka. V principu plošča obdrži in emitira formaldehid skozi vso svojo življenjsko dobo (Z. Que in sod., 2005).

### 2.3 SKORJA V IVERNI PLOŠČI IN IZHAJANJE PROSTEGA FORMALDEHIDA

Že leta 1970 so se začeli posvečati problemom emisije prostega formaldehida iz lesnih plošč, ki so uporabljene v stavbah, v notranjih prostorih (Vyse, 1993).

Nemli in sodelavci so leta 2004 poskušali oceniti vpliv impregniranih lesnih iveri z ekstraktom mimose skorje na lastnosti lesnih plošč. Suho iverje so zmešali z UF lepilom. Naredili so 15 trislojnih plošč z različnim deležem dodane skorje. Skorjo so dodajali samo v srednji sloj. Merili so mehanske lastnosti ter izhajanje prostega formaldehida. Emisijo prostega formaldehida so spremljali po DIN EN 717-3 (1996) standardu (WKI- steklenična metoda). Delež skorje je bil 0 %, 6,25 %, 12,50 %, 25 % in 50 %. Ugotovili so, da 6,25 % dodatek skorje ni bistveno vplival na emisijo formaldehida, naraščanje vsebnosti skorje nad 25 % pa že bistveno zniža izhajanje prostega formaldehida iz iverne plošče. Razlog za to je verjetno velika količina polifenolnih ekstraktivov in taninov v skorji. Te komponente lahko reagirajo s formaldehidom v lepilu celo pri normalni temperaturi. Reakcija med fenolnimi ekstraktivi, ekstrahiranimi kisljinami v skorji in formaldehidom povzroči nižjo emisijo formaldehida.

Preglednica 2: Lastnosti plošč, ki vsebujejo skorjo (Nemli, 2004)

<b>Plošča</b>	<b>Dodatek skorje (%)</b>	<b>Mor (N/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Modul elastičnosti (N/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Razslojna trdnost (N/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Debelinski nabrek (%)</b>	<b>Emisija formaldehida (mg CH<sub>2</sub>O)</b>
<b>A</b>	0,00	14,93	1804,02	0,48	14,47	1,45
<b>B</b>	6,25	14,76	1793,36	0,46	14,31	1,38
<b>C</b>	12,50	13,48	1679,94	0,36	12,66	1,05
<b>D</b>	25,00	12,24	1545,33	0,27	10,54	0,83
<b>E</b>	50,00	11,07	1414,25	0,18	8,23	0,66

Nemli s sodelavci je leta 2004 naredil tudi poskus z ekstraktivi skorje. Z ekstrakcijo z vročo vodo je dobil 5 % ekstrakt skorje. Uporabil je skorjo mimose (*Robinie pseudoacacije*). Iverje za ploščo je namočil za 3 ure v ekstrakt in jih nato posušil na vlažnost 3 %. Z uporabo UF lepila je naredil 3- slojne plošče različne debeline. Rezultati so pokazali, da pri ploščah, ki so bile impregnirane z ekstraktom skorje, prihaja do manjšega izhajanja formaldehida kot pri ploščah, ki niso bile impregnirane. Emisijo zmanjša tudi premazovanje površine in robov plošče s temi ekstraktivi, verjetno zaradi polifenolov v skorji (Cameron in Pizzi, 1985).

Preglednica 3: Rezultati poskusov (Nemli, 2004)

<b>Plošča</b>		<b>Gostota (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Čas stiskanja (min)</b>	<b>Emisija formaldehida (mg CH<sub>2</sub>O)</b>
<b>1</b>	kontrola	0,6	5	1,13
<b>2</b>	5% ekstrakt	0,6	5	0,72
<b>3</b>	kontrola	0,7	5	0,94
<b>4</b>	5% ekstrakt	0,7	5	0,55
<b>5</b>	kontrola	0,7	7	0,80
<b>6</b>	5% ekstrakt	0,7	7	0,41
<b>7</b>	premaz	0,7	7	0,68



Ugotovili so, da naraščanje debeline plošče zniža emisijo formaldehida zaradi manjše poroznosti plošče in težje difuzije pri visoki gostoti plošče. Tudi z daljšim časom stiskanja izboljšamo emisijo prostega formaldehida iz iverne plošče.

Tanin iz skorje je reaktiven material, ki zniža molarno razmerje med ureo in formaldehidom. Ekstrakti iz skorje tudi znižajo pH iverja (Nemli, 2004).

Formaldehid izhaja iz lesa pri 40°C, višje temperature pa izhajanje še povečajo. Termomehanična obdelava zelo poveča emisijo formaldehida. Ekstraktivi so organske in anorganske komponente, voski, smolne kisline, fenoli (tudi tanin), kalijeve, kalcijeve in magnezijeve soli v lesu (Schaefer, Roffael, 2000). Proučevala sta vpliv lesnih komponent na izhajanje prostega formaldehida ter ugotovila, da celuloza ne vpliva veliko, prav tako tudi ne škrob. Pentoze in heksoze so monosaharidi, ki sestavljajo hemicelulozo in pri višjih temperaturah oddajajo več formaldehida kot celuloza in škrob. Obdelava lignina s kislinami lahko privede do sprostitve formaldehida. Kalish je 1969. leta ugotovil, da plošče, narejene iz iverja jedrovine emitirajo veliko več formaldehida kot tiste, ki so narejene iz iverja beljave.

### **3 MATERIAL IN METODE DELA**

V laboratoriju za lesna tvoriva smo izdelali deset ivernih plošč, ki so vsebovale različne deleže skorje smreke. Delež skorje je variiral od 20 % do 80 %. Iz vsake plošče smo naredili petnajst preskušancev, dimenzij 25x25x16 mm, na katerih smo merili vsebnost prostega formaldehida.

#### **3.1 MATERIAL**

##### **3.1.1 Skorja**

Iz skladišča hlodovine smo v laboratorij za lesna tvoriva dobili svežo skorjo smreke (*Picea abies* L.).

##### **3.1.2 Iveri**

Iz proizvodnje ivernih plošč smo dobili iverje bukve (*Fagus sylvatica* L.).

##### **3.1.3 Lepilo**

Iz tovarne Nafta Lendava smo dobili urea- formaldehidno lepilo Lendur.

##### **3.1.4 Trdilec**

Kot trdilec oziroma utrjevalec smo uporabili 20 % vodno raztopino amonijevega klorida proizvajalca Merck.

### 3.1.5 Parafinska emulzija

Za pripravo lepilne mešanice smo potrebovali 60 % parafinsko emulzijo proizvajalca Dynea.

## 3.2 METODE DELA

Iverne plošče, ki smo jih potrebovali za določanje izhajanja prostega formaldehida, smo naredili na Oddelku za lesarstvo, v laboratoriju za lesna tvoriva.

### 3.2.1 Mletje

Svežo skorjo, ki smo jo dobili iz hlodovine žagarskega obrata smo zmleli v laboratorijskem mlinu za pomlevanje Condux LT 61. Mleto skorjo smo položili na pločevine ter jo 1 teden sušili v sušilni komori. Sušenje je potekalo pri normalni temperaturi 20°C in relativni zračni vlažnosti 65 %.

Iz proizvodnje ivernih plošč smo dobili iverje bukve (*Fagus sylvatica* L.). Iverje smo prav tako razgrnili na pločevine ter jih v laboratorijski sušilni komori Heraeus votsch VTRK 500 MU sušili 1 teden pri normalnih pogojih sušenja (temperatura 20°C in relativna zračna vlažnost 65 %).

### 3.2.2 Sejalna analiza

V laboratoriju za lesna tvoriva smo opravili sejalno analizo pri standardnih pogojih (masa iverja = 100 g, vlažnost iverja 10 %, čas sejanja = 10 min). V laboratorijski vertikalni sejalnik Pal LT 62 smo namestili sita z odprtini 6,14; 4,0; 2,0; 1,5; 1,27; 1,0; 0,6; 0,237 mm. Sejalno analizo smo opravili desetkrat za iverje in desetkrat za skorjo, tako da smo dobili po en kilogram vsake vhodne surovine. Po koncu vsakega sejanja smo stehali količino posamezne frakcije ter rezultate prikazali tudi grafično. To nam je služilo za preverjanje vpliva velikosti frakcij lesa in skorje na izhajanje formaldehida.

### 3.2.3 Izračuni za izdelavo ivernih plošč

Za pripravo ivernih plošč smo naredili izračune za plošče z istim deležem skorje. Količine potrebovanega materiala so podane v preglednicah 4, 5, 6, 7 in 8.

Osnovni podatki za vse plošče:

Dolžina plošče: 50 cm

Širina plošče: 50 cm

Debelina plošče: 1,6 cm

Prostorninska masa plošče: 540 g/cm<sup>3</sup>

Vlažnost plošče: 8%

Faktor oblepljanja: 10%

Koncentracija parafinske emulzije: 60%

Koncentracija trdilca: 20%

Delež suhe snovi lepilne smole: 65,5%

Preglednica 4: Izračun materiala za plošči z 20 % deležem skorje

20% skorje 80% iverje	Material za eno ploščo		Material za 2,1 ploščo	
	Skorja (g)	Iverje (g)	Skorja (g)	Iverje (g)
<b>Iverje</b>	359,60	1438,40	755,16	3020,64
<b>Lepilo</b>	54,90	219,60	115,29	461,17
<b>Parafin</b>	5,99	23,97	12,59	50,34
<b>Utrjevalec</b>	4,94	19,78	10,38	41,53
<b>Voda</b>	9,64	38,57	20,25	80,99
<b>Vsota</b>	435,08	1740,32	913,67	3654,67

Preglednica 5: Izračun materiala za plošči z 35 % deležem skorje

35% skorje 65% iverje	Material za eno ploščo		Material za 2,1 ploščo	
	Skorja (g)	Iverje (g)	Skorja (g)	Iverje (g)
<b>Iverje</b>	629,30	1168,70	1321,53	2454,27
<b>Lepilo</b>	96,08	178,43	201,76	374,70
<b>Parafin</b>	10,49	19,48	22,03	40,90
<b>Utrjevalec</b>	8,65	16,07	18,17	33,75
<b>Voda</b>	16,87	31,33	35,43	65,80
<b>Vsota</b>	761,39	1414,01	1598,92	2969,42

Preglednica 6: Izračun materiala za plošči z 50 % deležem skorje

50% skorje 50% iverje	Material za eno ploščo		Material za 2,1 ploščo	
	Skorja (g)	Iverje (g)	Skorja (g)	Iverje (g)
<b>Iverje</b>	899,00	899,00	1887,90	1887,90
<b>Lepilo</b>	137,25	137,25	288,23	288,23
<b>Parafin</b>	14,98	14,98	31,47	31,47
<b>Utrjevalec</b>	12,36	12,36	25,96	25,96
<b>Voda</b>	24,10	24,10	50,62	50,62
<b>Vsota</b>	1087,70	1087,70	2284,17	2284,17

Preglednica 7: Izračun materiala za plošči z 65 % deležem skorje

65% skorje 35% iverje	Material za eno ploščo		Material za 2,1 ploščo	
	Skorja (g)	Iverje (g)	Skorja (g)	Iverje (g)
<b>Iverje</b>	1168,70	629,30	2454,27	1321,53
<b>Lepilo</b>	178,43	96,08	374,70	201,76
<b>Parafin</b>	19,48	10,49	40,90	22,03
<b>Utrjevalec</b>	16,07	8,65	33,75	18,17
<b>Voda</b>	31,33	16,87	65,80	35,43
<b>Vsota</b>	1414,01	761,39	2969,42	1598,92

Preglednica 8: Izračun materiala za plošči z 80 % deležem skorje

80% skorje 20% iverje	Material za eno ploščo		Material za 2,1 ploščo	
	Skorja (g)	Iverje (g)	Skorja (g)	Iverje (g)
<b>Iverje</b>	1438,40	359,60	3020,64	755,16
<b>Lepilo</b>	219,60	54,90	461,17	115,29
<b>Parafin</b>	23,97	5,99	50,34	12,59
<b>Utrjevalec</b>	19,78	4,94	41,53	10,38
<b>Voda</b>	38,57	9,64	80,99	20,25
<b>Vsota</b>	1740,32	435,08	3654,67	913,67

Po formuli za gostoto smo izračunali potrebno količino iveri za vseh 10 plošč. Predpostavili smo, da naredimo 2,1 ploščo z istim deležem skorje. Tako smo si pripravili 9,5 kg lesnih iveri in 9,5 kg iveri skorje.

### 3.2.3 Priprava lepilne mešanice

Na laboratorijski tehtnici smo v merilni valj zatehtali 1441,51 g urea- formaldehidne lepilne smole, kateri smo počasi primešali 157,33 g parafina in 129,79 g amonijevega klorida (utrjevalec). Zmes smo s stekleno palčko mešali, da ni prišlo do granulacij. Na koncu smo dodali še 253,09 g destilirane vode ter dobro premešali, da smo dobili gladko lepilno mešanico. Lepilno mešanico smo uporabili za oblepljanje lesnih iveri. Postopek smo ponovili še enkrat, da smo dobili še lepilno mešanico za iverje skorje.

### 3.2.4 Oblepljanje

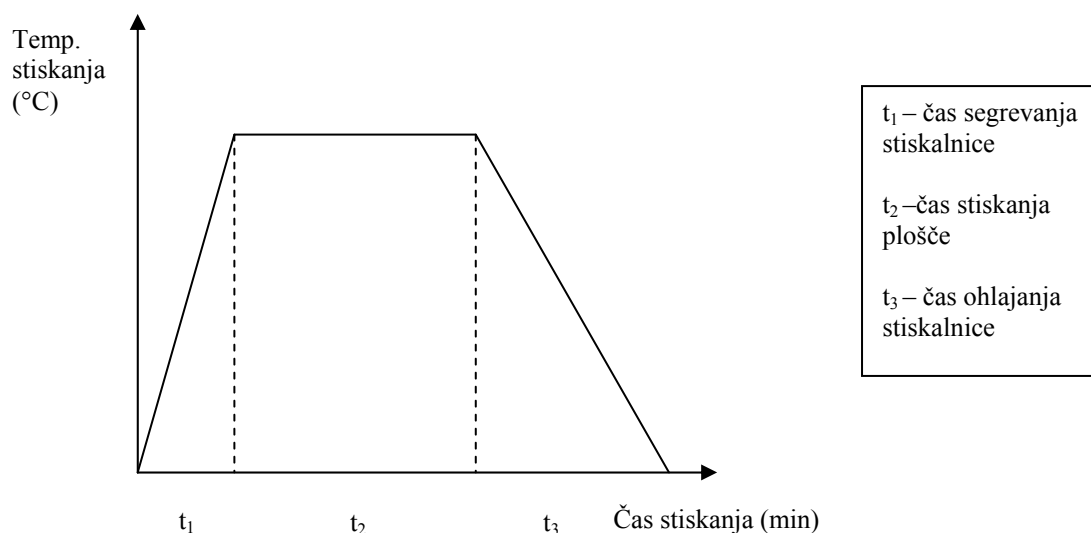
V laboratorijskem stroju za oblepljanje Lodige LT 64 smo posebej oblepili iverje in skorjo. V reaktor za oblepljanje smo dali iverje ter počasi dodajali lepilno smolo s pomočjo stisnjenega zraka, s čimer smo dosegli boljši in enakomernjši nanos lepila na specifično površino iverja in skorje. Stroj je mešal lepilo in iverje okoli 10 minut. Faktor oblepljanja je bil 10 %. Nato smo po istem postopku oblepili še skorjo.

### 3.2.5 Formatiziranje

Oblepljeno iverje in skorjo smo stehali na laboratorijski tehtnici, tako da so bili deleži skorje 20 %, 35 %, 50 %, 65 % in 80 %. Delež skorje smo določili s tehtanjem glede na celotno maso iverja. Pri vsakem deležu skorje smo naredili po dve enoslojni iverni plošči. Po izračunu za pripravo ivernih plošč z istim deležem skorje smo odtehtali oblepljeno iverje in skorjo ter ju dobro zmešali v plastični kadi, da je bila zmes enakomerno premešana. Celotno maso smo razdelili na polovico. Tako smo za vsako ploščo porabili 2175,4 g zmesi. Na pločevino, ki je imela lesen okvir dimenzij 50x50 cm, smo natrosili oblepljeno zmes. Zmes smo enakomerno porazdelili v kalupu z glavnikom ter z rokami potlačili. Ko smo odstranili lesen okvir, smo pločevino s pogačo dali v stiskalnico.

### 3.2.6 Stiskanje

Pogačo smo dali v laboratorijsko hidravlično enoetažno stiskalnico LT 63, ki smo jo predhodno segreti na 180°C. Na dva robova smo postavili distančne letve v višini 1,6 cm, kar je ustrezalo želeni debelini plošč. Stiskanje je trajalo 4 minute. Pri stiskanju smo uporabili tlak 3 N/mm<sup>2</sup>. Plošče smo takoj označili in jih stehali. Dimenzije plošč so bile 50x50x1,6 cm, njene gostote pa približno 0,540 g/cm<sup>3</sup>.



Slika 3: Odvisnost temperature stiskanja od časa stiskanja

### 3.2.7 Kondicioniranje

Kondicioniranje je potekalo v laboratorijski klimatski komori Heraeus vötsch VTRK 500 MU pri normalnih pogojih. Plošče smo tehtali en teden, tako da so dosegle konstantno maso. Po kondicioniranju je sledilo klimatiziranje plošč v klima komori, kjer smo jih pustili 3 mesece.

### 3.2.8 Razrez

Po trimesečnem klimatiziranju smo plošče razžagali. Na katedri za žagarstvo smo na krožni žagi SCM SI 150 iz vsake plošče naredili petnajst vzorcev dimenzij 25x25x16 mm. Vzorce smo dobili iz srednjega dela plošč. Tako sta bila gostota in vlažnost enakomerna pri vzorcih iz iste plošče.



Slika 4: Iverne plošče z različnimi deleži skorje



### 3.2.9 Določanje vlage

Določevanje vlažnosti predpisuje standard SIST EN 322, lesne plošče– določanje vsebnosti vlage. Z gravimetrično metodo smo dvanajstim vzorcem iz vsake plošče izmerili vlago. Vzorce smo stehali na laboratorijski tehtnici, ki meri na dve decimalki natančno. Nato smo dali vzorce za 48 ur v sušilnik s temperaturo  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ . Vzorce smo ponovno stehali v absolutno suhem stanju. Absolutno suho stanje dosežemo, kadar ni spremembe mase pri dveh zaporednih tehtanjih v intervalu štirih ur. Izračunali smo vlažnost preskušancev po formuli:

$$H = \frac{m_H}{m_0} = \frac{m_H - m_0}{m_0} \times 100 \quad \dots 1$$

H... vlažnost lesa (%)

$m_H$ ... masa vlažnega lesa (g)

$m_0$ ... masa absolutno suhega lesa (g)

Izračunali smo tudi povprečno vlažnost preskušancev za posamezno ploščo ter povprečno vlažnost za plošče z istim deležem skorje.

### 3.2.10 Določanje HCHO

Izhajanje prostega formaldehida smo določili pa standardu SIST EN 717-3, lesne plošče– določanje izhajanja formaldehida po steklenični metodi. Za poskus smo potrebovali štiri polipropilenske steklenice, katere smo napolnili s 50 mL destilirane vode. Na zamašek steklenice smo z elastično gumico privezali preskušanec. Preskušanec je bil 4 cm nad površino vode. Iz vsake plošče smo testirali po tri preskušance, četrto, referenčno steklenico, pa smo pustili brez vzorca. Vse štiri steklenice smo postavili v laboratorijski sušilnik Kambič LT 86 pri razmaku vsaj 50 mm, kjer smo jih pri  $40 \pm 1^\circ\text{C}$  pustili  $180 \pm 1$  minut.



Slika 5: Steklenična metoda

Po treh urah smo odkrili pokrove steklenic, na katerih so bili preskušanci. Kivete smo označili s številkami preskušancev, vanje s pipeto nalili 1 mL destilirane vode iz steklenic ter dodali 1 mL reagenta. Formaldehid je zreagiriral v vodni raztopini z amonijevimi ioni in acetil acetonom. Raztopina se je obarvala rumeno. Kivete smo dobro zaprli, jih pretresli ter jih postavili v sušilnik pri  $40 \pm 1^\circ\text{C}$  za 10 minut. Nato smo podstavek s kivetami postavili pri sobni temperaturi na suh in temen prostor za eno uro.

Po končanem postopku smo kivete s papirnato brisačo dobro obrisali in pričeli z meritvami.

Za merjenje količine vsebnosti formaldehida v vodni raztopini smo uporabili spektrofotometer Lange Pocket- Photometer LASA 1, ki zazna valovno dolžino do 412 nm.



Slika 6: Spektrofotometer

Iz dobljenih vrednosti smo izračunali vsebnost izhajanja prostega formaldehida po naslednji formuli:

$$F_v = \frac{(A_s - A_b) \times f \times 50 \times 10 \times (100 + H)}{m} \quad \dots 2$$

F<sub>v</sub>... količina absorbiranega formaldehida (mg formaldehida / kg suhe plošče)

A<sub>s</sub>... absorpcija ekstrahirane raztopine iz steklenice (mg / mL)

A<sub>b</sub>... absorpcija pri destilirani vodi (mg / mL)

f... naklon kalibracijske krivulje (mg / mm)

H... vsebnost vlage v preskušancih (%)

m... masa preskušancev (g),

kjer je f = 1 in A<sub>b</sub> = 0,078.

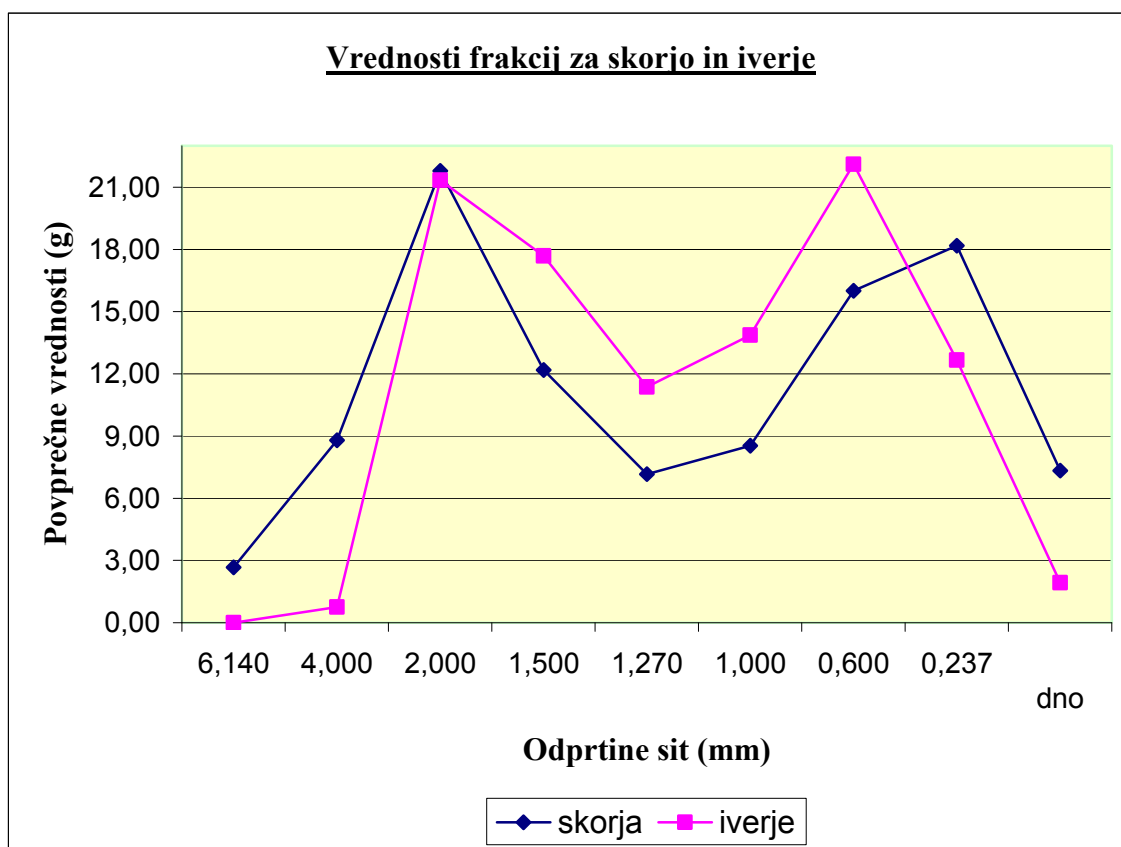
## 4 REZULTATI

### 4.1 SEJALNA ANALIZA

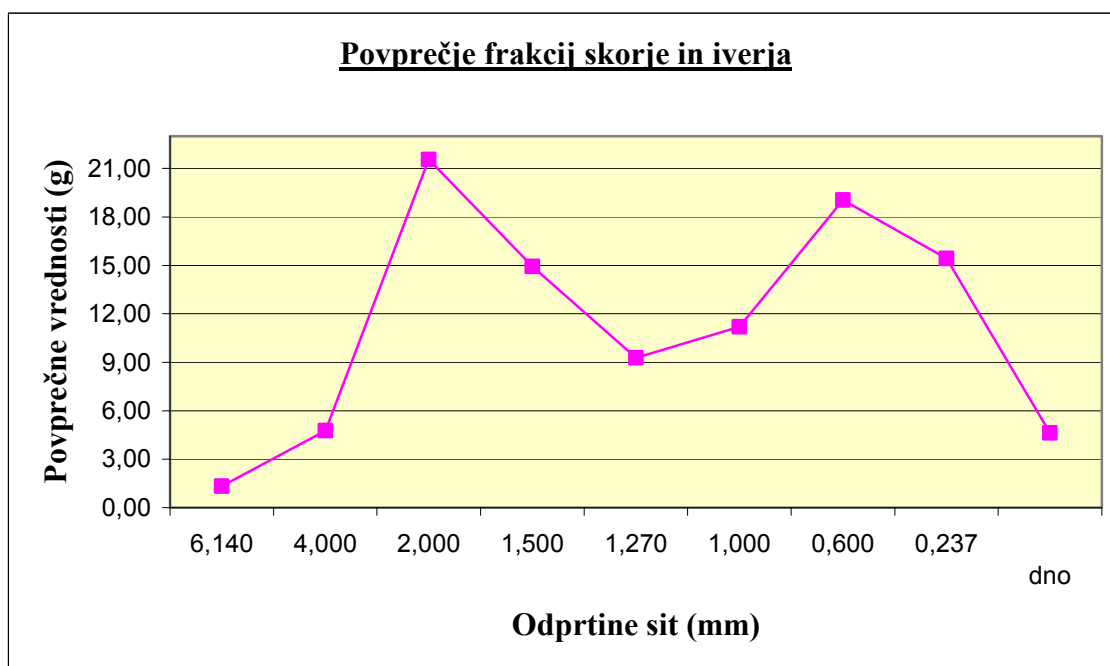
V tabeli so zbrani rezultati, ki smo jih dobili pri sejalni analizi, posebej za iverje in za skorjo. Povprečje je izračunano glede na vseh 10 sejalnih analiz pri enakem materialu. Deleže frakcij smo izrazili tudi v odstotkih ter izračunali njihov standardni odklon.

Preglednica 9: Frakcije skorje in iverja (g)

Frakcija (mm)	Povprečje skorja			Povprečje iverje		
	Povprečje	%	St. odklon	Povprečje	%	St. odklon
6,140	2,66	2,59	1,189	0	0	0
4,000	8,79	8,56	1,29	0,75	0,74	0,297
2,000	21,79	21,23	1,923	21,34	20,98	5,072
1,500	12,19	11,87	1,089	17,68	17,38	2,459
1,270	7,17	6,98	0,307	11,37	11,18	0,625
1,000	8,54	8,32	0,28	13,86	13,63	1,064
0,600	16,00	15,59	0,918	22,1	21,73	3,477
0,237	18,18	17,71	2,435	12,67	12,46	2,397
dno	7,33	7,14	1,864	1,93	1,90	0,502
<b>Vsota</b>	102,65	100		101,7	100	



Slika 7: Posamezne povprečne vrednosti frakcij za iverje in skorjo



Slika 8: Povprečne vrednosti frakcij iverja in skorje

## 4.2 VLAŽNOST PRESKUŠANCEV

V preglednici so zbrani podatki gravimetrične metode, s katero smo izračunali vsebnost vlage v dvanajstih preskušancih. Izračunali smo vlažnost preskušancev za vsako ploščo posebej v odstotkih ter povprečno vlažnost plošč z istim deležem skorje v odstotkih.

V prilogi 2 so zbrane vse vrednosti za posamezne preskušance po ploščah.

Preglednica 10: Vlažnost preskušancev (%)

	Plošča 1	Plošča 2	Plošča 3	Plošča 4	Plošča 5	Plošča 6	Plošča 7	Plošča 8	Plošča 9	Plošča 10
<b>u</b>	0,055	0,055	0,056	0,056	0,059	0,059	0,062	0,061	0,063	0,063
<b>u (%)</b>	5,49	5,46	5,64	5,56	5,87	5,88	6,21	6,09	6,28	6,33
<b><math>\bar{u}</math> (%)</b>	5,47		5,60		5,87		6,15		6,30	

Povprečna vlažnost preskušancev je z deležem skorje naraščala. Iz tega lahko sklepamo, da je higroskopnost iverja skorje večja. Povprečna vlažnost vseh plošč je bila 5,88 %.

## 4.3 MERJENJE VSEBNOSTI PROSTEGA FORMALDEHIDA

### 4.3.1 Količina absorbiranega formaldehida oz. koncentracija formaldehida v vodni raztopini

V tabeli so prikazane vrednosti za vsebnost formaldehida, ki se je absorbirala v destilirano vodo med poskusom po standardu SIST EN 717-3. Rezultate smo dobili s spektrofotometrom. Povprečje smo izračunali glede na vseh šest meritev za plošče z istim deležem skorje. Meritve so bile izvedene takoj po končanem poskusu.

Preglednica 11: Povprečne vrednosti koncentracije formaldehida v vodni raztopini

<b>Delež skorje / iverje</b>	<b>20% / 80%</b>		<b>35% / 65%</b>		<b>50% / 50%</b>		<b>65% / 35</b>		<b>80% / 20%</b>	
<b>Slepa mer.</b>	u	u	u	u	u	u	u	u	u	u
<b>Preskuš.</b>	1,020	1,085	0,920	0,806	0,773	0,685	0,620	0,622	0,609	0,692
<b>Povprečje</b>	1,053		0,863		0,729		0,621		0,650	

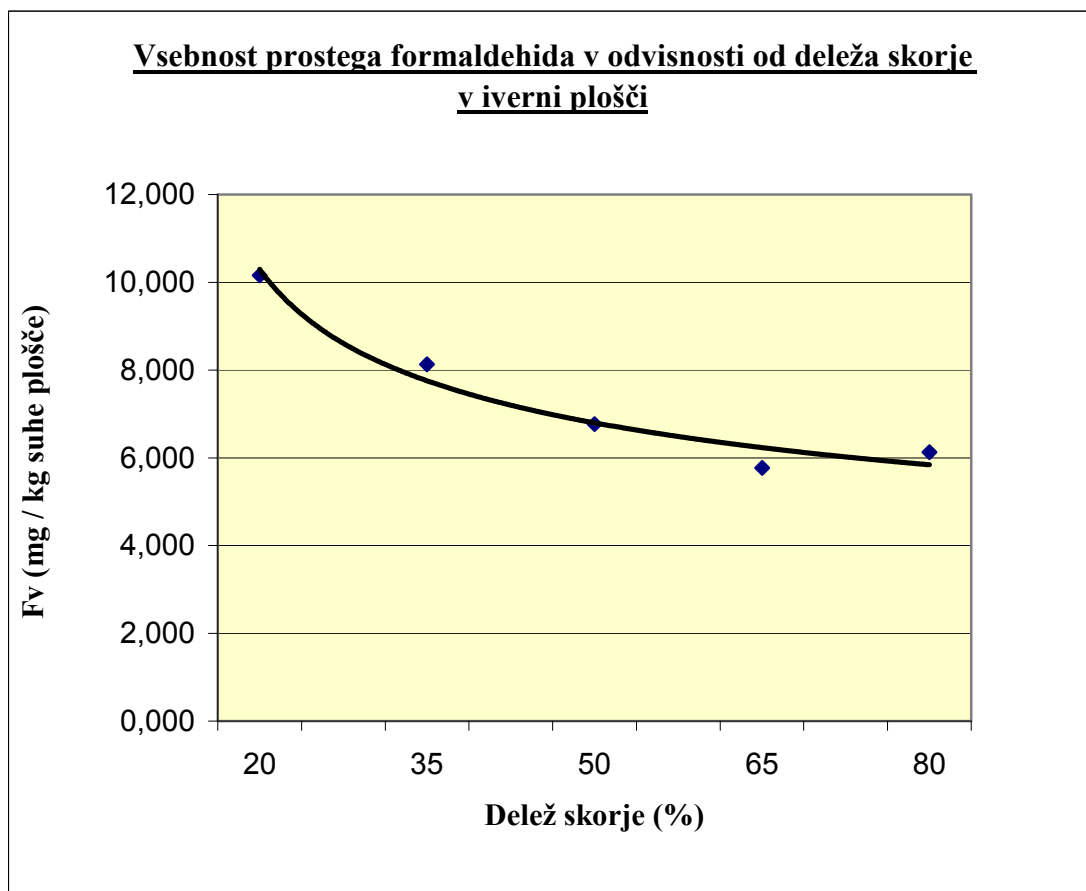
### 4.3.2 Izračun vsebnosti prostega formaldehida

Vsebnost prostega formaldehida smo izračunali po enačbi, ki je navedena v 3. poglavju.

Preglednica 12: Povprečne vrednosti vsebnosti prostega formaldehida (mg HCHO/kg)

	<b>Plošča 1</b>	<b>Plošča 2</b>	<b>Plošča 3</b>	<b>Plošča 4</b>	<b>Plošča 5</b>	<b>Plošča 6</b>	<b>Plošča 7</b>	<b>Plošča 8</b>	<b>Plošča 9</b>	<b>Plošča 10</b>
<b>Fv</b>	10,272	10,044	8,932	7,319	7,412	6,124	5,536	5,999	5,711	6,549
<b>Fv</b>	10,158		8,126		6,768		5,767		6,130	

Izračunali smo tudi povprečne vrednosti prostega formaldehida za iverne plošče z enakim deležem skorje ter rezultate prikazali v grafu.



Slika 9: Vsebnost prostega formaldehida v odvisnosti od deleža skorje v iverni plošči

Z deležem skorje se količina izhajane prostega formaldehida znižuje, vendar le do določene meje, dokler delci skorje še niso popolnoma nasičeni in so sposobni vezati nase formaldehid. V naši raziskavi smo ugotovili, da se s povečevanjem dodajanja skorje v iverno ploščo nad 50 % delež izhajane prostega formaldehida ne znižuje več.



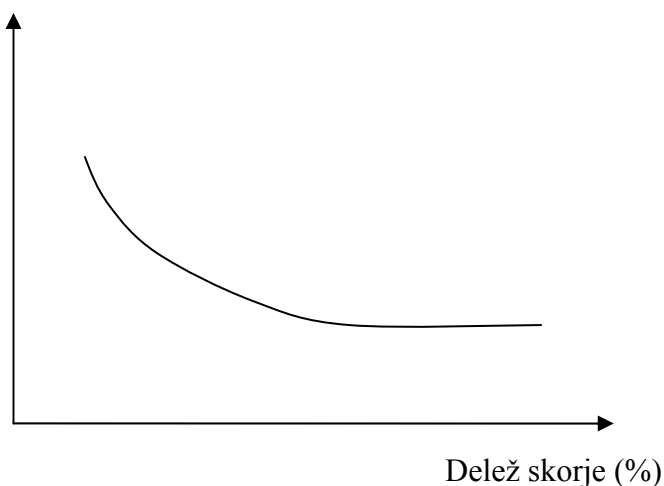
## 5 RAZPRAVA IN SKLEPI

### 5.1 RAZPRAVA

Večji kot je delež skorje v iverni plošči, nižja je vsebnost prostega formaldehida. Razlog so polifenoli skorje, ki nase vežejo formaldehid. Vsebnost formaldehida pada le do določene meje. Pri ploščah, ki imajo več kot 50 % skorje, vsebnost formaldehida več ne pada veliko, pri višjem deležu skorje postane vsebnost formaldehida konstantna. Razlog so delci skorje, ki vsebujejo tanin in ekstraktive. Te komponente skorje vežejo nase formaldehid, vendar le do takrat, ko še niso popolnoma nasičeni in so še sposobni vezati nase formaldehid in z njim reagirajo.

Na vsebnost prostega formaldehida v iverni plošči vplivajo tudi velikosti delcev iverja in skorje. Ugotovili smo, da je večji delež velikih frakcij predstavljal skorja, prav tako pa je bilo tudi več skorje v obliki prahu. Velike frakcije skorje prenesejo več lepila, majhni delci pa imajo večjo specifično površino, kar pomeni, da imajo večjo aktivno površino, nase vežejo več lepila. Tako se večja količina lepila veže na delce skorje, ki vsebuje fenolne komponente, le te pa vežejo nase formaldehid. Posledica te reakcije je zreagirani formaldehid in nižja vsebnost prostega formaldehida v plošči.

Prosti formaldehid (mg/kg suhe plošče)



Slika 10: Odvisnost vsebnosti prostega formaldehida od deleža skorje

Skorja je bolj higroskopna kot iverje, sposobna je sprejeti več vlage. Tako pri višji vlažnosti izhaja več formaldehida že v fazi stiskanja, pozneje izhaja manjša količina prostega formaldehida.

Kemična zgradba skorje in lesa se zelo razlikuje. Tako les sestavljajo pretežno celuloza, hemiceluloza in lignin, glavne komponente skorje pa predstavljajo ekstraktivi. Celuloze, hemiceluloze in lignina je v skorji znatno nižji delež kot v lesu. Vpliv na izhajanje prostega formaldehida imajo ekstraktivi polifenolne narave, ki reagirajo s formaldehidom.

Skorja s svojo visoko higroskopnostjo zreagira s formaldehidom v procesu stiskanja iverne plošče, kasneje je manjša emisija prostega formaldehida iz plošče.

## 5.2 SKLEPI

V diplomski nalogi smo potrdili tezo, da pri večjem deležu skorje v iverni plošči emitira v okolje manj formaldehida. Trditev drži le do neke meje dodanega deleža skorje. Pri dodajanju več kot 65 % skorje v iverno ploščo se delež formaldehida ne znižuje več.

Manjši kot so delci skorje, večja je aktivna površina, ki je sposobna sprejeti lepilo. Formaldehid zreagira z ekstraktivi skorje, nižja je vsebnost prostega formaldehida.

Kemična zgradba skorje ima velik vpliv na izhajanje formaldehida zaradi velike količine ekstraktivov, kot so polifenoli, ki nase vežejo formaldehid.

## 6 POVZETEK

V vsakdanjem življenju se srečujemo s škodljivimi vplivi iz okolja. Eden od problematičnih plinov je tudi prosti formaldehid, ki se tako rekoč nahaja v vsaki živi celici, v veliki količini pa nastane kot nezreagirani formaldehid pri proizvodnji lesnih plošč.

V diplomski nalogi smo proučevali vpliv deleža skorje v iverni plošči na vsebnost prostega formaldehida. V laboratoriju na katedri za lesna tvoriva smo naredili iverne plošče z različnim deležem skorje, ki se je bil 20 %, 35 %, 50 %, 65 % in 80 %. Po treh mesecih smo s poskusi nadaljevali, v tem času so se plošče klimatizirale pri normalni klimi. Naredili smo preskušance dimenzij 25x25x16 mm. Določili smo jim vlažnost po gravimetrični metodi, ki smo jo potrebovali za izračun vsebnosti prostega formaldehida. Določili smo ga po standardizirani steklenični metodi, po standardu SIST EN 717-3.

Ugotovili smo, da se vsebnost prostega formaldehida s povečevanjem deleža skorje znižuje, vendar samo do določene meje. Vsebnost formaldehida z dodatkom več kot 50 % skorje se ne spreminja veliko in postaja konstantna. Prav tako na zniževanje izhajanja formaldehida vplivajo velikosti delcev skorje, kemična zgradba in vlažnost delcev.

## 7 VIRI

Anderson A., Wong A., Wu K.T. 1974. Utilization of White Fir Bark in Particleboard. Forest Product Journal, 24, 1: 51-54

Cameron F.A., Pizzi A., 1985. Tannin-induced formaldehyde release depression in urea formaldehyde particleboard. V: Meyer B., Kottes-Andrews B.A., Reinhardt R.M. (Eds.), Formaldehyde Release From Wood Products, American Chemical Society Symposium Series, No. 316, Washington, DC, Chapter 15, p. 205

Čermak M. 1996. Lepila in materiali za površinsko obdelavo in zaščito lesa. Ljubljana, Lesarska založba

Dunky M. 1998. Urea- formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. International Journal of Adhesion & Adhesives, 18:95-107

Herrick F.W., Bock L.H. 1958. Thermosetting, exterior-plywood type adhesives from bark extracts. Forest Product Journal, 8 10, 269– 274

Que Z., Furuno T., Katoha S., Nishino Y. 2005. Evaluation of three test methods in determination of formaldehyde emission from particleboard bonded with different mole ratio in the urea–formaldehyde resin. Building and Environment: 42, 3: 1242-1249

Lehmann W.F., Geimer R. L. 1974. Properties of structural particleboards from douglas-fir forest residues. Forest products Journal, 24: 17-25

Maclean H., Gardner J.A.F. 1952. Bark Extracts in Adhesives. Pulp Paper Mag. Can. 8: 111–114

- Nemli G., Kirci H., Temiz A. 2003. Influence of impregnating wood particles with mimosa bark extract on some properties of particleboard. *Industrial Crops and Products*, 20: 339–344
- Pirkmaier S. 1998. Formaldehid v ploščah, pohištvu in okolju. Izbrana poglavja iz predmeta "Vlakninska in iverna lesna tvoriva". Ljubljana. Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- Reineke L. H. 1965. Use for forest residues. Res. Note FPL-092. USDA Serv., Forest Product Laboratory, Madison. WI, USA
- Roffael E., Dix B., Okum J., 2000. Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fibreboards (MDF). *Holz als Roh-und Werkstoff*, 58: 301–305
- Schäfer M., Roffael E. 2000. On the Formaldehyde release of wood. *Holz als Roh und Werkstoff*, 58: 259-264
- Šernek M. 2004. Študijsko gradivo pri predmetu Furnir in lepljen les. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- Tišler V. 1981. Priloga k poznavanju razgradnje urea- formaldehidnega lepila, uporabljenega v proizvodnji iverk. Magistrska radnja. Zagreb. 23,24
- Tišler V. 2004. Študijsko gradivo pri predmetu Kemična predelava lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- Tišler V. 2004. Študijsko gradivo pri predmetu Kemija lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- Tohmura S., Hse Ch-Y., Higuchi M. 2000. Formaldehyde emission and high-temperature stability of cured urea-formaldehyde resins. *Journal of Wood Science*, 46:303-309

Vyse B. 1993. European formaldehyde regulations. European plastic laminates forum.;  
107-111. Germany:Hyatt Regency Koln

Formaldehid:

<http://en.wikipedia.org/wiki/Formaldehyde> (04.01.07)

Medved S. 2002. Iverne plošče in prosti formaldehid.

<http://www.gzs.si> Medved S. 2002. Iverne plošče in prosti formaldehid (16. 4. 2006)

Urea:

<http://en.wikipedia.org/wiki/Urea> (04.01.07)

## **ZAHVALA**

Diplomsko delo ne bi nastalo brez pomoči mentorja doc. dr. Sergeja Medveda ter recenzentke prof. dr. Vesne Tišler, katerima se najlepše zahvaljujem.

Posebna zahvala gre moji družini, ki so mi stali ob strani celo študijsko obdobje ter me podpirali.

## PRILOGA

### Priloga 1: Frakcije skorje in iverala

#### Skorja

Frakcija	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povp.
<b>6,140</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>4,000</b>	0,7	0,5	0,7	1,2	0,7	0,7	0,5	0,4	0,7	1,4	0,75
<b>2,000</b>	22,8	20,2	21,3	22,7	19,1	20,3	19,2	10,9	24,5	32,4	21,34
<b>1,500</b>	18,6	17,8	18,3	19,9	17	17,5	16,5	11,5	18,3	21,4	17,68
<b>1,270</b>	12,2	11,2	12,2	12,2	11,4	11,4	11,3	10,6	10,5	10,7	11,37
<b>1,000</b>	14,6	14,6	14,3	13,2	13,8	12,9	14,7	15,7	12,8	12	13,86
<b>0,600</b>	20,2	21,4	20,8	20	22,2	22,8	24	30,9	22	16,7	22,1
<b>0,237</b>	10,9	12,8	11,8	10,9	13,4	14,2	14,2	17,6	12,8	8,1	12,67
dno	0,9	1,8	2	2	2,4	2,7	2,1	2,4	1,5	1,5	1,93

#### Iveral

Frakcija	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Povp.
<b>6,140</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>4,000</b>	0,7	0,5	0,7	1,2	0,7	0,7	0,5	0,4	0,7	1,4	0,75
<b>2,000</b>	22,8	20,2	21,3	22,7	19,1	20,3	19,2	10,9	24,5	32,4	21,34
<b>1,500</b>	18,6	17,8	18,3	19,9	17	17,5	16,5	11,5	18,3	21,4	17,68
<b>1,270</b>	12,2	11,2	12,2	12,2	11,4	11,4	11,3	10,6	10,5	10,7	11,37
<b>1,000</b>	14,6	14,6	14,3	13,2	13,8	12,9	14,7	15,7	12,8	12	13,86
<b>0,600</b>	20,2	21,4	20,8	20	22,2	22,8	24	30,9	22	16,7	22,1
<b>0,237</b>	10,9	12,8	11,8	10,9	13,4	14,2	14,2	17,6	12,8	8,1	12,67
dno	0,9	1,8	2	2	2,4	2,7	2,1	2,4	1,5	1,5	1,93



Priloga 2: Mase in vlažnosti plošč pred in po sušenju (po 12 vzorcev iz vsake plošče)

Plošča 1	Plošča 2	Plošča 3	Plošča 4	Plošča 5	Plošča 6	Plošča 7	Plošča 8	Plošča 9	Plošča 10	
4,90	5,13	4,32	5,63	5,22	5,44	5,18	4,66	5,38	5,26	
4,65	5,77	4,78	5,01	4,94	4,68	5,04	5,09	4,24	5,38	
4,98	5,44	4,48	5,64	5,01	4,55	4,92	4,26	5,1	4,99	
4,84	4,94	4,48	4,85	4,71	5,35	5,33	5,12	4,67	5,19	
4,35	4,77	5,6	5,44	5,28	5,47	5,4	5,2	5,19	4,28	
4,95	5,18	5,48	5,72	5,31	5,26	5,12	4,52	5,36	4,54	
4,76	4,82	5,48	5,03	5,13	5,55	4,90	5,21	5,15	4,87	
4,84	5,68	5,40	5,53	4,47	5,08	5,80	4,19	4,51	5,38	
4,88	5,11	5,38	4,95	4,93	5,37	5,77	4,72	4,95	4,88	
5,00	5,89	4,99	4,84	5,10	5,31	4,87	4,41	5,41	5,19	
4,80	4,79	5,18	5,70	5,47	5,42	5,27	5,12	4,95	4,46	
5,09	5,94	4,15	4,68	4,82	5,38	4,79	5,22	4,38	5,37	
4,84	5,29	4,98	5,25	5,03	5,24	5,20	4,81	4,94	4,98	Povprečje

Po 48-ih urah

4,52	4,86	4,07	5,33	4,92	5,16	4,87	4,42	5,09	4,96	
4,58	5,48	4,52	4,75	4,67	4,44	4,74	4,81	4,00	5,07	
4,70	5,16	4,23	5,36	4,72	4,31	4,63	4,03	4,81	4,70	
4,10	4,69	4,25	4,61	4,44	5,09	5,02	4,85	4,40	4,90	
4,82	4,53	5,31	5,16	4,98	5,19	5,08	4,93	4,90	4,03	
4,74	4,92	5,20	5,43	5,01	4,98	4,82	4,28	5,05	4,27	
4,55	4,55	5,20	4,77	4,85	5,28	4,61	4,93	4,86	4,58	
4,60	5,40	5,12	5,25	4,21	4,83	5,46	3,97	4,24	5,07	
4,64	4,86	4,15	4,70	4,65	5,11	5,44	4,48	4,67	4,59	
4,73	5,59	4,73	4,60	4,81	5,02	5,59	4,19	5,10	4,87	
4,62	4,53	4,92	5,42	5,17	5,12	4,97	4,86	4,66	4,20	
4,42	5,63	3,93	4,46	4,55	5,09	4,53	4,96	4,13	5,06	
4,59	5,02	4,64	4,99	4,75	4,97	4,98	4,56	4,66	4,69	Povprečje
5,49%	5,46%	5,64%	5,56%	5,87%	5,88%	6,21%	6,09%	6,28%	6,33%	Vlažnost (%)