

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Aleksandra POTISEK KRIŽ

**VPLIV DELEŽA UTEKOČINJENEGA LESA V
UREA-FORMALDEHIDNEM LEPILU NA
LASTNOSTI IVERNIH PLOŠČ**

DIPLOMSKO DELO

Univerzitetni študij

Ljubljana, 2009

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Aleksandra POTISEK KRIŽ

**VPLIV DELEŽA UTEKOČINJENEGA LESA V
UREA-FORMALDEHIDNEM LEPILU
NA LASTNOSTI IVERNIH PLOŠČ**

DIPLOMSKO DELO
Univerzitetni študij

**IMPACT OF SHARE OF LIQUEFIED WOOD IN
UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVE
ON PROPERTIES OF PARTICLEBOARD**

GRADUATION THESIS
University studies

Ljubljana, 2009

Diplomsko delo je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je odobril naslov diplomskega dela in je za mentorja imenoval doc. dr. Sergeja Medveda in za recenzenta izr. prof. dr. Milana Šerneka.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora: 30.9.2009

Delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Aleksandra Potisek Križ

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD Dn
DK UDK 630*862.2
KG utekočinjen les/iverna plošča/UF lepilo/razslojna trdnost/čvrstost površine/debelinski nabrek/formaldehid
AV POTISEK KRIŽ, Aleksandra
SA MEDVED, Sergej (mentor)/ŠERNEK, Milan (recenzent)
KZ SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c.VIII/34
ZA Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI 2009
IN VPLIV DELEŽA UTEKOČINJENEGA LESA V UREA-FORMALDEHIDNEM LEPILU NA LASTNOSTI IVERNIH PLOŠČ
TD Diplomsko delo (univerzitetni študij)
OP VIII, 54 str., 9 pregl., 16 sl., 33 vir
IJ sl
JI sl/en
AI V zadnjih letih je opazen porast raziskav na področju rabe utekočinjenega lesa, predvsem kot goriva oz. kot surovine za izdelavo poliuretanskih pen. Preučevali smo možnost nadaljnje uporabe utekočinjenega lesa in sicer kot vezivnega sredstva za iverne plošče. V laboratorijskih pogojih smo izdelali 3-slojne iverne plošče z različnim deležem utekočinjenega lesa (10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, in 75 %). Les je bil utekočinjen po polihidrični metodi. Opazovali smo razslojno trdnost, čvrstost površine, debelinski nabrek in vsebnost prostega formaldehida, ki smo ga določali po perforator metodi. Razslojna trdnost in čvrstost površine se izboljšata, če je delež utekočinjenega lesa 10 % oz. 20 %. Pri debelinskem nabreku pa utekočinjeni les ne zmanjša absorbcije vode, ampak jo celo poveča. Vsebnost prostega formaldehida se močno zmanjša; najnižjo vrednost pa dosežemo z dodatkom 20 % utekočinjenega lesa.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Dn
DC UDC 630*862.2
CX liquefied wood/particleboard/UF adhesive/internal bonds/surface
soundness/thickness swelling/formaldehyde
AU POTISEK KRIŽ, Aleksandra
AA MEDVED, Sergej (supervisor)/ŠERNEK, Milan (co-advisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science
Technology
PY 2009
TI IMPACT OF SHARE OF LIQUEFIED WOOD IN UREA-
FORMALDEHYDE ADHESIVE ON PROPERTIES OF PARTICLEBOARD
DT Graduation Thesis (University studies)
NO VIII, 54 p., 9 tab., 16 fg., 33 ref
LA sl
AL sl/en
AB In the last few years, there is a noticeable increase in research of liquefied wood, used for fuel or as a raw material for polyurethane foam production. The possibilities of further usage of liquefied wood, as an adhesive for particleboards, were examined. In the laboratory conditions 3-layer particleboards with various portions of liquefied wood (10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 % and 75 %) were prepared. The wood was liquefied according the polyhydric method. We studied internal bond, surface soundness, thickness swelling and emission of free formaldehyde, determined by perforator procedure. It was found out that the internal bonds and surface soundness improved by addition of 10 % or 20 % liquefied wood. Concerning the thickness swelling, liquefied wood does not reduce the absorption of water, on the contrary, it does increase it. Emission of free formaldehyde highly reduces; the lowest level is gained by adding 20 % of liquefied wood.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna dokumentacijska informacija	III
Key words documentation	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
1 UVOD	I
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA	2
1.2 DELOVNE HIPOTEZE	3
1.3 CILJI NALOGE IN NAMEN	3
2 PREGLED OBJAV	4
2.1 UTEKOČINJEN LES.....	4
2.1.1 Postopki pridobivanja	6
2.1.2 Zgodovina izdelave poliuretanske pene iz utekočinjenega lesa.....	7
2.1.3 Uporabnost utekočinjenega lesa.....	7
2.2 LASTNOSTI IVERNIH PLOŠČ.....	8
3 MATERIALI IN METODE	20
3.1 MATERIALI	20
3.1.1 Lepilo in dodatki.....	20
3.1.2 Iverje.....	20
3.2 METODE	21
3.2.1 Razslojna trdnost.....	24
3.2.1.1 Priprava preskušancev	25
3.2.1.2 Pogoji določanja sile loma.....	25
3.2.1.3 Izračun razslojne trdnosti.....	25
3.2.2 Čvrstost površine	25
3.2.2.1 Priprava preskušancev	26
3.2.2.2 Pogoji določanja sile loma.....	26

3.2.2.3 Izračun čvrstosti površine.....	26
3.2.3 Debelinski nabrek.....	27
3.2.3.1 Pogoji določanja debelinskega nabreka.....	27
3.2.3.2 Izračun debelinskega nabreka.....	27
3.2.4 Ugotavljanje formaldehida.....	28
4 REZULTATI.....	31
4.1 MASA IVERNIIH PLOŠČ PO STISKANJU	31
4.2 RAZSLOJNA TRDNOST (f_t)	33
4.3 ČVRSTOST POVRŠINE (SS).....	35
4.4 DEBELINSKI NABREK(G_t).....	37
4.5 VSEBNOST PROSTEGA FORMALDEHIDA (F).....	41
5 RAZPRAVA IN SKLEPI.....	43
5.1 PRIMERJAVA RAZSLOJNE TRDNOSTI IN ČVRSTOSTI POVRŠINE	43
5.2 PRIMERJAVA DEBELINSKIH NABREKOV	47
5.3 EMISIJE PROSTEGA FORMALDEHIDA.....	49
5.4 SKLEPI.....	50
6 POVZETEK.....	51
7 VIRI	53
ZAHVALA	

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Emisijski razredi ivernih plošč glede na ppm in po perforator vrednosti (Pirkmaier, 1998).....	14
Preglednica 2: Material (atro) za izdelavo ivernih plošč.....	22
Preglednica 3: Prikaz povprečnih meritev mase plošč v odvisnosti od deleža UL v ivernih ploščah.....	31
Preglednica 4: Prikaz povprečnih vrednosti razslojne trdnosti, čvrstosti površine, debelinskega nabreka (24 ur, ciklični), vsebnosti prostega formaldehida za posamezno ploščo.....	32
Preglednica 5: Prikaz povprečja in standardnega odklona maksimalne sile loma in razslojne trdnosti glede na različen delež UL v vzorcih ivernih plošč.	33
Preglednica 6: Prikaz povprečja in standardnega odklona maksimalne sile loma in čvrstosti površine glede na različen delež UL v vzorcih ivernih plošč.....	35
Preglednica 7: Prikaz povprečja in standardnega odklona debelinskega nabreka glede na različen delež UL v vzorcih ivernih plošč.....	37
Preglednica 8: Prikaz izračuna povprečij in standardnega odklona debelinskega nabreka po 21 dnevem ciklu v odvisnosti od različenega deleža UL v vzorcih ivernih plošč.....	39
Preglednica 9: Prikaz izračuna povprečij in standardnega odklona perforator vrednosti in vsebnosti prostega formaldehida v odvisnosti od različenega deleža UL v vzorcih ivernih plošč.	41

KAZALO SLIK

	str
Slika 1: Izgled utekočinjenega lesa.	7
Slika 2: Naprava za merjenje vlažnosti iverja.	21
Slika 3: Stroj za oblepljanje iverja.	23
Slika 4: Odvisnost temperature stiskanja od časa stiskanja.	23
Slika 5: Prikaz postopka merjenja razslojne trdnosti.	24
Slika 6: Prikaz postopka merjenja čvrstosti površine.	26
Slika 7: Skica sestavljene aparature za ekstrakcijo formaldehida po perforator metodi.	30
Slika 8: Prikaz izgleda vzorcev izrezanih iz plošč z različnim deležem UL.	31
Slika 9: Prikaz razslojne trdnosti vzorcev v odvisnosti od različnega deleža UL.	34
Slika 10: Prikaz čvrstosti površine vzorcev v odvisnosti od različnega deleža UL.	36
Slika 11: Prikaz debelinskega nabreka (24 ur) vzorcev v odvisnosti od različnega deleža UL.	38
Slika 12: Prikaz debelinskega nabreka (ciklični) vzorcev v odvisnosti od različnega deleža UL.	39
Slika 13: Prikaz izgleda preskušancev po 21-dnevnem ciklu.	40
Slika 14: Prikaz vsebnosti prostega formaldehida in perforator vrednosti v odvisnosti od deleža UL v vzorcih ivernih plošč.	42
Slika 15: Prikaz primerjave razslojne trdnosti in čvrstosti površine v odvisnosti od deleža UL v vzorcih ivernih plošč.	43
Slika 16: Prikaz primerjave debelinskih nabrekov (24 ur in 21 dni) v odvisnosti od deleža UL v vzorcih ivernih plošč.	48

1 UVOD

Les je najpomembnejša obnovljiva surovina. Potreba po lesu se veča, narašča pa tudi raznolikost njegove uporabnosti in kombinacij z drugimi vrstami materialov (plastika, kovina, sintetična vlakna, utekočinjen les). Pri predelavi in obdelavi lesa nastajajo številni lesni ostanki v obliki žagovine, krajnikov, očelkov, žamanja, lesnega prahu in skobljancev ter lubje, ki jih lahko nadalje obdelamo, predelamo in uporabimo za različne namene. Leta 2006 je na področju predelave in obdelave lesa nastalo 835.137 t odpadkov, od tega so podjetja v svoje interne namene porabila približno 20 % lesnih ostankov (156.949 t), ostalih 80 % (678.188 t) oddala drugim v nadaljnjo predelavo in obdelavo (Odpadki in ravnanje z njimi, po dejavnosti podjetja. Statistični urad Republike Slovenije, 2007). Lesne ostanke lahko uporabimo za kurjavo, za proizvodnjo celuloze, papirja, plošč, embalažnih materialov ali jih kemično predelamo v viskozo, špirit, sladkor, utekočinjen les...

Iverna plošča je vsestransko uporaben lesni ploščni kompozit, predvsem zaradi njene dimenzijske stabilnosti (v horizontalni smeri), ploskovitosti in homogenosti. Izdelane so iz iverja lesa ali drugih lignoceluloznih materialov, ki so zlepljeni s pomočjo sintetičnih lepil, toplote in visokega tlaka. Mehanske in fizikalne lastnosti ivernih plošč so v veliki meri odvisne od uporabljene vhodne surovine, torej drevesne vrste in vezivnega sredstva. Uporabljamo lahko tako les iglavcev kot listavcev. Velika prednost ivernih plošč je možnost uporabe manjvrednih sortimentov kot so krajniki, veje, furnirski ostanki, skobljanci, skorja... S tem se je povečal izkoristek lesa kot surovine. Kot vezivno sredstvo največkrat uporabljamo urea-formaldehidno lepilo (poceni), fenol-formaldehidno, melamin-formaldehidno ter izocianatno lepilo.

Iverne plošče in lesna tvoriva so nasploh v primerjavi z masivnim lesom dimenzijsko bolj stabilna v horizontalni smeri (dolžini in širini). Njihova nestabilnost pa se kaže predvsem v vertikalni smeri in sicer po debelini (debelinski nabrek).

V današnjem času v svetu proizvedejo največ trislojnih ivernih plošč, ki so sestavljene iz dveh zunanjih in enega srednjega sloja. V srednjem sloju se uporablja predvsem bolj grobo iverje debeline med 0,4 mm in 0,8 mm, medtem ko se v zunanjem sloju uporablja bolj fino iverje debeline med 0,1 mm in 0,3 mm.

Večina lepil za proizvodnjo lesnih plošč vsebuje formaldehid, ki je zdravju škodljiv. Urea- formaldehidno lepilo je najpomembnejša vrsta 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 se največ uporabljajo v pohištveni industriji, za notranjo uporabo.

Iskanje cenovno ugodnega in zdravju manj škodljivega veziva je pomembna naloga tako proizvajalcev lepil, kot tudi proizvajalcev plošč. Kot možen nadomestek se lahko uporabi tudi sam les, vendar ne v trdi, masivni obliki. Znano je, da pri visoki temperaturi reaktiviramo določene strukture, ki imajo vezivne sposobnosti. Takšna substanca, ki ima na eni strani tako vezivne sposobnosti, kakor tudi sposobnost vezave formaldehida, je utekočinjen les.

Že v 80-ih prejšnjega stoletja so pričeli z utekočinjanjem lesa, v zadnjih letih pa so se te raziskave še okrepile, predvsem z vidika rabe utekočinjenega lesa. Les je po strukturi kompleksen trden material, sestavljen v glavnem iz polimernih molekul celuloze, hemiceluloz in lignina. Z utekočinjanjem pa lahko to razgradimo na bolj enostavne, manjše gradnike, ki so seveda tekoči. Utekočinjen les lahko služi kot gorivo, kot lepilo za vezane in iverne plošče, iz njega pa izdelujemo tudi poliuretanske pene. Pri tem kot surovino uporabimo odslužene lesne izdelke, gradbeni les in celo drevesno skorjo.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Pri proizvodnji ivernih plošč se uporablja med 7 % in 13 % sintetičnih lepil, katerih neprijetna lastnost je sproščanje prostega formaldehida. Za urea-formaldehidna lepila je značilna tudi slaba dimenzijska stabilnost. V želji po čim boljši izrabi lesne mase in seveda čim manjši odvisnosti od sintetičnih lepil se kot smiseln nadomestek le-tem pojavlja utekočinjen les, ki ima tudi vezivne sposobnosti.

Poleg tega, da je spekter utekočinjenega lesa velik in ker naj bi tudi imel vezivno sposobnost, nas zanima ali ga je možno uporabiti tudi v proizvodnji ivernih plošč, kjer so temperature lepljenja relativno visoke.

1.2 DELOVNE HIPOTEZE

Sam vidik uporabe utekočinjenega lesa pridobljenega s polihidričnimi alkoholi še ni popolnoma pojasnjen, saj je bilo do sedaj opravljenih le malo raziskav. Namen uporabe le-tega je predvsem v tem, da bi ga lahko uporabili kot substitut sintetičnim lepilom.

Predvidevamo, da bo utekočinjeni les v določeni meri izboljšal posamezne mehanske lastnosti plošče. Predvidevamo, da se bodo vrednosti prostega formaldehida zmanjšale. Vzrok temu je lahko ali zmanjšanje deleža UF lepila na račun utekočinjenega lesa, ali pa, da se formaldehid v plošči veže na proste – OH skupine. Posledično gre zato manj prostega formaldehida v okolico.

1.3 CILJI NALOGE IN NAMEN

Namen naloge je ugotoviti ali je mogoče utekočinjen les uporabiti kot substitut urea-formaldehidnega lepila pri proizvodnji ivernih plošč in ugotoviti kakšen je vpliv deleža utekočinjenega lesa na izbrane lastnosti izdelanih plošč.

2 PREGLED OBJAV

2.1 UTEKOČINJEN LES

Utekočinjenje lesa je že nekaj let poznan postopek za kemično predelavo lesnih ostankov. Znanih je več postopkov utekočinjanja, pri čemer sta dva postopka utekočinjenja lesa najpogosteje uporabljena in sicer utekočinjenje s polihidričnimi alkoholi (polioli) ter utekočinjenje s fenoli. Les, utekočinjen s polihidričnimi alkoholi, se uporablja predvsem za izdelavo poliuretanskih pen, les, utekočinjen s fenoli, predvsem za izdelavo fenol-formaldehidnih smol.

Utekočinjen les je torej produkt reakcije lesa (lesnih polimerov) z večbaznim alkoholom ob prisotnosti kisline. Pri tej reakciji porušimo in spremenimo gradnike lesa. Kemijska struktura utekočinjenega lesa, ki je nastal z reakcijo alkoholov, ni znana. V literaturi je možno poiskati mehanizme utekočinjenja čiste celuloze kot modelne substance, vendar ne najdemo podatka o možnih mehanizmih utekočinjenja ostalih osnovnih gradnikov lesa (lignin, polioze,..). Na primer: pri utekočinjanju s fenolom, ki je poleg polialkoholov največkrat uporabljeno topilo, so preučevali mehanizme utekočinjenja modela lignina (Guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether). Z metodami kot so GC-MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ (Correlated Spectroscopy), HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Coherence) in HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) so ugotovili 30 različnih spojin. Torej lahko sklepamo, da je utekočinjen les mešanica razgradnih produktov lignina, celuloze, polioz, ekstraktivov, kakor tudi mešanica teh produktov s kombinacijami le teh. Tako si lahko le predstavljamo kompleksnost strukture utekočinjenega lesa ter posledično težavne sinteze z njim.

Dejstvo je, da utekočinjen les vsebuje tudi reaktivne hidroksilne skupine ($-\text{OH}$), ki so sposobne reakcij. Zato lahko te reaktivne skupine "izkoriščamo" za izdelavo polimerov. V primeru izdelave poliuretanskih premazov lahko utekočinjen les kombiniramo z različnimi izocianati, kateri imajo zelo reaktivne $-\text{NCO}$ skupine. V primeru izdelave poliestrov utekočinjen les kombiniramo z dibaznimi kisljinami ali njihovimi anhidridi. Lahko ga uporabimo za izdelavo epoksi-smol pri katerih ga kombiniramo z različnimi bisfenoli in ostalimi komponentami. Najnovejše odkritje pa je samozamreževalni efekt le tega, kadar ga izpostavimo temperaturi višji od $130\text{ }^\circ\text{C}$ (Budija F., 2009).

Kadar utekočinjen les reagira z epoksi spojinami, dobimo nove vrste smol. Predmet raziskav so bili pogoji utrjevanja in lastnosti dobljenih produktov. Za preučevanje so izbrali kot epoksi komponente tetraeten glikol diglicidil eter (TEGDGE), dieten glikol diglicidil eter (DEGDGE), in eten glikol diglicidil eter (EGDDGE), kot tudi diglicidil eter bisfenola A (DGEBA). Utrjevalec je bil trieten tetramin (TETA). Pod pogoji, ki so jih spreminjali, so dobili smole, za katere so ugotovili, da se njihove lastnosti izboljšajo s povišanjem deleža utekočinjanja lesa. Sorodne ugotovitve veljajo za smole, ki so jih pridobili namesto iz lesa iz lignina. V tem primeru so uporabili lignin, ki je stranski produkt pridobivanja celuloze po sulfatnem postopku. Lignina niso utekočinili, temveč le raztopili v 1 % raztopini NaOH pri 60 °C, mešali z epoksi spojinami in dodali utrjevalec (Tišler, 2002).

Na Kemijskem inštitutu Slovenije, v Laboratoriju za kemijo in tehnologijo polimerov, so z utekočinjenim lesom razvili lepilo za iverne in opažne plošče, ki je četrtno cenejše od klasičnih lepil, in ker vsebuje manj škodljivega formaldehida, so izdelki bolj konkurenčni. Evropski standardi namreč zahtevajo, da je vsebnost prostega formaldehida v ivernih ploščah manj kot osem miligramov v 100 gramih plošče, lepilo iz utekočinjenega lesa pa ga v 100 gramih vsebuje manj kot pet miligramov. To lepilo tudi omogoča izdelavo plošč pri nižji temperaturi, zato je mogoče prihraniti energijo. Utekočinjeni les ima veliko večjo kalorično vrednost kot rjavi premog, poleg tega ga lahko mešamo z etanolom, zato so bo lahko uporabljal tudi za kurjavo. Doc. dr. Matjaž Kunaver meni, da bo industrija, ki bo proizvajala utekočinjeni les iz svojih surovin, bo vsekakor v veliki prednosti, saj bo del utekočinjenega lesa lahko uporabila za pridobivanje energije. Za proizvodnjo utekočinjenega lesa se uporablja odpadni les; to so odrezki pri žaganju debel, veje, iglice, štori, žaganje in iveri. Pri utekočinjanju se uporablja glicerol, ki je stranski produkt pri proizvodnji biodizla, in ni treba, da je zelo prečiščen. To pomeni, da lahko izdelamo utekočinjeni les iz 97 % obnovljivih virov (Finance, 2009).

Negativen pojav utekočinjenja lesa je ponovna kondenzacija že razgrajenih komponent lesa, ki potekajo predvsem ob uporabi kislinskih katalizatorjev. Izkazalo se je, da je reakcija rekondenzacije značilna za utekočinjenje mešanice celuloze in lignina, ki hkrati predstavljata glavni komponenti lesa, medtem ko pri utekočinjenju same celuloze ali

lignina do rekondenzacije ne pride. Domnevno do rekondenzacije pride zaradi medsebojne reakcije med depolimerizirano celulozo in aromatskimi derivati lignina (Kobayashi in sod., 2004). Rekondenzacija se odraža v večanju deleža ostanka lesa, na podlagi katerega določamo učinkovitost utekočinjenja. Ne glede na to, kakšna je nadaljnja uporaba utekočinjenega lesa, želimo doseči čim večji izkoristek utekočinjenja in s tem čim manjši ostanek. Le-ta je predvsem pomemben, kadar želimo utekočinjen les uporabiti za proizvodnjo poliuretanskih pen, saj je pri tem potrebno morebitni ostanek odstraniti, kar pa vpliva na visoke dodatne stroške. Pri uporabi utekočinjenega lesa za proizvodnjo adhezivov so manjše količine ostanka lesa dovoljene (Tohmura in sod., 2005).

2.1.1 Postopki pridobivanja

Utekočinjenje lesa je postopek, pri katerem zaradi reakcij z določenimi kemijskimi spojinami pride do razgradnje lesnih komponent. Utekočinjenje lahko dosežemo pod vplivom visoke temperature in visokega tlaka. Takšen tekoči les vsebuje poleg plinov težka olja, velik delež ogljikovodikov in fenolov. Ugotovili so, da se les lahko utekočini ob prisotnosti različnih organskih topil; na primer pri temperaturi okoli 250 °C so se v 15 do 180 minutah lesni sekanci in lesna moka utekočinili z uporabo fenolov, bifenolov, alkoholov, polihidričnih alkoholov in hidrokso etrov. Utekočinjenje lesa lahko dosežemo tudi pri nižji temperaturi okoli 150 °C in pri normalnem tlaku ob prisotnosti organskih topil in kislinskih katalizatorjev (Tišler, 2002).

Postopek utekočinjenja lesa s polihidričnimi alkoholi oziroma polioli poteka pri povišani temperaturi z uporabo različnih reagentov, pri čemer uporabimo ustrezen katalizator, ki pospeši hitrost reakcije utekočinjenja. Osnovni material je les katerekoli drevesne vrste. Tako lahko postopek utekočinjenja lesa izvajamo po več možnih recepturah, ki dajejo različne rezultate. Ne glede na to, kakšna bo nadaljnja uporaba utekočinjenega lesa, želimo doseči, da se bo utekočinil čim večji delež lesa. Pri tem nastopi več vprašanj in sicer: katere drevesne vrste, reagente in katalizatorje uporabiti, da bomo dobili najboljše rezultate, to je najmanjši delež ostanka lesa oziroma največji izkoristek utekočinjenja lesa (Čuk, 2008).

Utekočinjenje lesa s polioli poteka ob prisotnosti kislinskih katalizatorjev kot sta H_3PO_4 in H_2SO_4 . Uporabimo lahko različne polihidrične alkohole kot so glikoli (etilen glikol, dietilen glikol, propilen glikol) in kislinske anhidride (anhidrid ftalne kisline, anhidrid maleinske kisline) v kombinaciji z glikoli (Kržan in sod., 2005).

2.1.2 Zgodovina izdelave poliuretanske pene iz utekočinjenega lesa

Poliuretanske pene te vrste so bile opisane že v osemdesetih letih prejšnjega stoletja, ko so za njihovo izdelavo uporabili eterificiran in esterificiran les v polihidričnih alkoholih ali bisfenolu. A za uspešno uporabo so bile potrebne podrobne študije obnašanja utekočinjene biomase v različnih topilih. Preučevali so topnost utekočinjenega lesa in utekočinjenega škroba v dioksanu, tetrahidrafuranu, acetonu, metanolu, etenglikolu in vodi ob uporabi žveplove (VI) kisline. Optimum dodanega topila so dosegli z zmesjo dioksan-voda v razmerju 8 : 2.

Kasneje so iz utekočinjenega škroba in difenilmetan diizocianata pridobivali pene z odprtimi porami. Te pene so v nekaj minutah absorbirale do 200 % vode. Vodo je bilo mogoče hitro odstraniti ob le malo spremenjenih mehanskih lastnostih pen. Iz utekočinjenega lesa iglavcev in listavcev je uspela izdelava trpežnih pen z gostoto okoli $0,04 \text{ g/cm}^3$, ki kažejo zadovoljivo vračanje v prvotno obliko po deformaciji. Komponente lesa niso bile le vmešane v penaste mehurčke, pač pa so igrale važno vlogo pri doseganju dimenzijske stabilnosti pen (Mihalić, 2007).



Slika 1: Izgled utekočinjenega lesa.

2.1.3 Uporabnost utekočinjenega lesa

Potreba po lesu se veča, narašča pa tudi raznolikost njegove uporabnosti v kombinaciji z drugimi vrstami materialov. Uporaba lesnih vlaken, celuloze in celuloznih derivatov v

odliti plastiki se je močno povečala. Industrija proizvaja kompozite, sestavljene iz lesne in nelesne biomase, lesa in kovin, lesa in plastike, lesa in stekla in tudi iz lesa in sintetičnih vlaken. Kompoziti iz lesa in plastike, ojačani s steklenimi vlakni, so se izkazali kot primeren nadomestek kovinam. Uporabljajo se pri izdelavi strojnih delov kot so podložke, ležaji, prestavni zobčniki, ohišja... Trenutno se na trgu veliko dela na tem, da bi se kmalu pojavili kompoziti utekočinjen les/plastika. Ulito pohištvo, hišni pribor, ročaji za orodja, glasbeni inštrumenti..., so končni produkt teh raziskav. Utekočinjeni les je razmeroma nov in slabo raziskan material. Zaenkrat komercialne rabe tega produkta iz lesa še ni. To dejstvo bi lahko spremenilo z rabo utekočinjenega lesa za prepojitev celičnih sten in zaplnitev lumnov masivnega lesa. Če bi utekočinjen les reagiral z $-OH$ reagirajočimi smolami kot na primer z melaminom in bi se poleg tega še vezal na celične stene masivnega lesa, bi nastal produkt z zelo omejenim nihanjem lesne vlažnosti in s tem veliko dimenzijsko stabilnostjo (Koprivnikar, 2007).

2.2 LASTNOSTI IVERNIH PLOŠČ

Po Klauditzu (1956) je možno razlikovati med ireverzibilnim in reverzibilnim lesnim nabrekom. Velikost nabreka pri ivernih ploščah pri potapljanju se v veliki meri odraža zaradi obratne napetosti lesa, ki hoče nazaj v svojo prvotno pozicijo, in ne toliko zaradi naravnega nabrekanja lesa.

Stegmann in Kratz (1967) sta raziskovala nabrek z urea-formaldehidnim lepilom lepljene iverne plošče različnih gostot ($0,45$ do $0,75$ g/cm^3) in z različnim faktorjem oblepljanja ($7,4$ do $13,8$ %). Pri potapljanju sta pri tem ugotovila, da tako gostota, kot vsebnost veziva vplivata na nabrek iverke v vodi, gostota surovega materiala celo več, kot vsebnost veziva. S povečevanjem gostote iverke se je povečal tudi nabrek, medtem ko je dodajanje gostote veziva povzročilo ravno obraten proces.

Hahn s sodelavci (1962) je ugotovil povečanje nabreka v povezavi z večanjem gostote lesa, ki so ga za 24 ur potopili v vodo.

Dejavnike, ki vplivajo na debelinski nabrek ivernih plošč, je predstavil Haligan (1970). Debelinski nabrek plošč je sestavljen iz dveh komponent in sicer iz nabrekanja lesa samega

in sprostitev tlačnih napetosti, nastalih pri procesu stiskanja. Sprostitev tlačnih napetosti pa nastane pri visoki vsebnosti vlage. Ta del nabreka je ireverzibilen, če ploščo posušimo do absolutno suhega stanja. Na debelinski nabrek vplivajo uporabljena lesna vrsta, geometrija iverja, prostorninska masa plošč, faktor oblepljanja, pogoji stiskanja in vsebnost vlage v ploščah. Pri povečanju relativne vlažnosti iz 30 na 90 % plošče nabreknejo sedem do osemkrat bolj, kot če se relativna vlažnost poveča iz 30 na 65 %. Pri ploščah, kjer je zaželen večja prostorninska masa, je tlak, potreben za stiskanje, večji. Zaradi večjih tlačnih napetosti v ploščah z večjo prostorninsko maso bodo le-te imele tudi večji debelinski nabrek.

Debelinski nabrek se povečuje hkrati z večanjem prostorninske mase. Pri izpostavljanju visoki vlažnosti je ta odvisnost linearna, medtem ko pri potapljanju v vodi ni. Debelinski nabrek se lahko zmanjša s kombinacijo večje prostorninske mase in večjega faktorja oblepljanja. Pri uporabi tanjšega iverja je debelinski nabrek manjši, saj je pri uporabi tanjšega iverja vpliv na ireverzibilni nabrek večji kot pa je vpliv na nabrekanje lesa. Prav tako pa tudi dolžina iverja vpliva na nabrek, saj je pri iverju enake debeline opazen večji nabrek pri krajšem iverju, čeprav vpliv dolžine ni tako velik kot vpliv debeline iverja.

Debelinski nabrek se zmanjšuje s povečevanjem faktorja oblepljanja. Večji delež debelinskega nabreka pri izpostavljanju visoki vlažnosti nastane zaradi sprostitev tlačnih napetosti, ki nastanejo med stiskanjem. Pri ugotavljanju debelinskega nabreka pri povišani relativni zračni vlažnosti niso ugotovili razlik med uporabo UF in FF lepila. Razliko so ugotovili šele pri potapljanju v vodi, kjer je debelinski nabrek manjši pri uporabi fenolnega lepila. S hitrejšim zapiranjem stiskalnice se izboljša trdnost vezi in dimenzijska stabilnost plošče. Uporabljena drevesna vrsta vpliva na debelinski nabrek preko prostorninske mase in na utrjevanje lepila, predvsem UF lepila, le-to za utrjevanje potrebuje kislo okolje, zato je pri uporabi lesnih vrst z višjim pH-jem potrebno dodati več utrjevalca. Če ni dodanega dovolj utrjevalca, lepilo ne bo dovolj utrjeno, zaradi česar se bo pojavil večji debelinski nabrek. Potreben tlak za stiskanje plošč je odvisen od uporabljene vrste lesa. Lesne vrste z nizko prostorninsko maso je potrebno bolj stisniti, kot lesne vrste z visoko prostorninsko maso (za doseganje enake prostorninske mase).

Niemz (1982) je ugotovil, da se z uporabo tanjšega iverja dosežejo boljše trdnostne lastnosti, kar naj bi bila predvsem posledica povečanja površine spoja med ivermi, zaradi večje specifične površine tanjšega iverja. Pri debelinskem nabreku pa je avtor ugotovil, da z naraščanjem debelin uporabljenega iverja debelinski nabrek pada. Ugotovil je tudi, da se z večanjem prostorninske mase plošč veča tudi upogibna trdnost.

Niemz (1993) je predstavil dejavnike, ki vplivajo na lastnosti ivernih plošč. Ti dejavniki so dolžina iverja, specifična površina iverja, vitkost iverja, uporabljena drevesna vrsta, povprečna prostorninska masa, profil porazdelitve prostorninskih mas po prerezu in vsebnost lepila v plošči.

Vpliv zgradbe zunanjskega sloja na debelinski nabrek lahko opredelimo kot posledico velikosti in stopnje oblepljenosti iverja, faktorja zgostitve in prostorninske mase (Halligan, 1970). Z večanjem relativne penetracije (razmerje med globino penetracije lepila in debelino iverja) se debelinski nabrek manjša. Pri večji relativni penetraciji lepilo, glede na debelino iverja, zapolni večji delež iverja. Voda zato težje prodre v les, zaradi česar je nabrekanje manjše. Pri nabrekanju lesa nastanejo napetosti, ki povzročijo popustitev oziroma zlom lepilne vezi, kar olajša nabrek plošče.

Čvrstost površine (surface soundness (ang.), Abhebefestigkeit (nem.)) je kazalec povezanosti iverja v zunanjem sloju in je odvisna od strukture in s tem tudi od velikosti iverja v zunanjem sloju. Poleg uporabe večjega iverja vplivajo na čvrstost površine tudi drugi dejavniki kot sta zgostitev zunanjskega sloja in penetracija ter stopnja oblepljenosti iverja.

Medved (2004) je ugotovil, da se z večanjem zgostitve zunanjskega sloja čvrstost površine veča, medtem ko se z večanjem penetracije in stopnje oblepljenosti manjša. Večja zgostitev zunanjskega sloja pomeni boljšo povezanost med ivermi (več stične površine) in tudi manjši delež praznih prostorov, ki bi zmanjšali trdnost zunanjskega sloja.

Optimalna povezanost iverja in lepila pa predstavljata tako adhezija (penetracija lepila) kot tudi kohezija.

Padanje čvrstosti površine je posledica padanja kohezijske trdnosti lepila. Če je stopnja oblepljenosti iverja velika, je tudi penetracija lepila velika. Pride lahko do pustega lepilnega spoja, ki je posledica nizke kohezijske trdnosti. Penetracija lepila se z manjšanjem frakcije manjša, s tem se kohezijska trdnost lepila veča, saj na površini iverja ostane več lepila in se s tem veča čvrstost površine.

Čvrstost površine je torej odvisna od velikosti iverja kot tudi od zgostitve le-tega, prostorninske mase, stopnje oblepljenosti in globine penetracije.

Suchsland (1958) je ugotovil, da je čvrstost površine odvisna od relativne penetracije (razmerje med debelino preskušanca in globino penetracije). Z večanjem relativne penetracije se namreč čvrstost površine veča.

Lehmann (1965) je ugotovil, da najboljše lastnosti ivernih plošč dosežemo pri enakomerni razpršenosti lepila, ki ga dosežemo s podtlačnimi šobami.

Če želimo doseči ustrezne lepilne vezi med ivermi je pomembno, da lepilo omoči in se tudi razlije po površini. Omočitev se zmanjša med drugim tudi zaradi vročega stiskanja, kjer je temperatura pri uporabi UF lepil med 170 in 200 °C. Pri tem na površino prodirajo hlapne komponente lesa, medtem ko lepilo na zunanji površini utrjuje, kar zadrži proces omočitve površine iverja z lepilom in tudi samo penetracijo. Trdnost lepilnega spoja je med drugim odvisna tudi od trdnosti, s katero so iveri povezane med seboj (Vick, 1999).

Lepilo v mešanici iverja ni porazdeljeno enakomerno, temveč je večji delež lepila na večjem iverju. To pa naj bi bila posledica velikosti kapljice lepila. Ta naj bi bila večja kot je širina finejšega iverja. Pri večjem iverju je verjetnost, da ga bo kapljica zadela večja kot pri finejšemu iverju. In če bo kapljica zadela iver, se bo na njem tudi razlila in jo oblepila. Po drugi strani pa, tudi ob predpostavki, da bo vsako iver zadela najmanj ena kapljica lepila, bo na iverju večje površine več kapljic kot na finejšem iverju. To pa pomeni, da je večja stopnja oblepljenosti iverja z večjo površino (Dunky, 1988).

Medved (2004) je ugotovil, da na omočitev in penetracijo lepila vpliva različna velikost iverja, da je površina oblepljenosti iverja večja pri večjem iverju.

Zgostitev iverja in njen vpliv na penetracijo lepila v iveri sta povezana s procesom stiskanja. Stiskanje je proces sestavljen iz treh faz: mehanske faze (stiskanje), toplotne faze (segrevanje lepila in iverne pogače) in kemijske faze (utrjevanje lepila). V mehanski fazi iveri stisnemo in s tem ustvarimo stik med njimi. S tem pride do prenosa lepila na sosednjo površino oz. iver, do razlivanja lepila po površini in do penetracije lepila. Ko pride do stika grelnih plošč z ivermi se poleg mehanskega procesa začne še toplotni. V tej fazi se prično iveri segrevati, mehčati oz. plastificirati. Zaradi visoke temperature grelnih plošč pa se zmanjša viskoznost lepila. To pa pospeši razlivanje in penetracijo lepila po površini (skozi lumne, razpoke in odprte piknje), kar traja toliko časa, dokler lepilo ne utrdi. To pa je odvisno od velikosti iverja. Hitrost prehoda toplote je večja pri tanjšem kot pa debelejšem iverju. Zaradi hitrejšega prehoda temperature proti sredini iverne pogače bo pri tanjšem iverju bolj izraženo razlivanje, pri debelejšem iverju pa bo zaradi počasnega prehoda toplote bolj izražena penetracija lepila. UF lepila so zelo občutljiva na pH vrednost. Utrjevanje UF lepil poteka v kislem mediju, zato se lahko pri prenizki pH vrednosti zgodi, da bo do utrjevanja, zaradi visoke temperature in tlaka, prišlo prehitro oziroma lepilo utrdi še preden se stiskalnica zapre. To pa privede do zloma vezi. Zato je pomembno, da dodamo manj utrjevalca lesnim vrstam z nizko pH vrednostjo.

Čeprav je Nimz (1982) med pomembnejše faktorje, ki močno vplivajo na razslojno trdnost prištel samo delež lepila in povprečno prostorninsko maso, med nekoliko manj pomembne pa na primer vertikalna porazdelitev prostorninskih mas - VPPM, debelino in dolžino iverja, so ugotovili zmerno korelacijo med debelino plošč in razslojno trdnostjo. Razslojna trdnost plošč se zmanjšuje s povečanjem debeline plošč (Medved, 1999).

Neusser in sod. (1969) so ugotovili, da se s povečevanjem prostorninske mase zunanjsega sloja povečata upogibna in razslojna trdnost plošč. Z manjšanjem vitkosti iverja se manjša tudi razslojna trdnost. Prekomerno povečanje prostorninske mase ne povzroča večanja razslojne trdnosti.

Medved (1999) je ugotovil, da je razslojna trdnost delno odvisna od uporabljene drevesne vrste (največja razslojna trdnost je dosežena pri iverju hrasta, manjša pa pri iverju

bukovine). Medved je še ugotovil, da se razslojna trdnost plošč zmanjšuje s povečujočo debelino plošč.

Liri in sod. (1977) so ugotovili, da se boljša razslojna trdnost doseže z uporabo debelejšega iverja, vendar pa uporaba takšnega iverja negativno vpliva na dimenzijsko stabilnost ivernih plošč.

Wilson in Kraemer (1976) sta raziskala mesto loma pri ugotavljanju razslojne trdnosti. Pri opazovanju mesta loma sta ugotovila dve vrsti loma in sicer;

- na površini iverja, med iverjem in lepilom, ali v lepilnem filmu
- med celicami v področju srednje lamele

Scott (2001) je ugotovil, da so rezultati stopnje oblepljenosti v soodvisnosti s količino nanesenega lepila.

Adcock in Irle (2002) sta raziskovala, kako zgostitev iverja vpliva na relaksacijo iverja po odprtju stiskalnice. Ugotovila sta, da se z večanjem zgostitve veča tudi relaksacija in nabrek iverja.

Poleg uporabljene vrste lesa, velikost iverja in stopnje oblepljenosti iverja omenjeni avtorji kot pomemben dejavnik vpliva na mehanske lastnosti izpostavljajo tudi stisljivost iverja. Ugotovili so namreč, da so lesne vrste z nižjo prostorninsko maso bolj stisljive kot tiste z visoko prostorninsko maso, ter da so boljše trdnostne lastnosti tudi posledica višje prostorninske mase. Pri uporabi lesnih vrst z višjo prostorninsko maso avtorji sicer predvidevajo, da je mogoče doseči izboljšanje s povečanjem tlaka stiskanja in s tem do povečanje prostorninske mase izdelanih plošč, vendar hkrati opozarjajo, da lahko prevelika zgostitev iverja privede do porušitve celične stene in s tem do poslabšanja lastnosti.

Pri uporabi mešanice iverja, normalna količina lepila in normalen nanos ne zagotavljata enakomerne oblepljenosti vsega iverja, ampak bo več lepila na večjem iverju in ne na finejšem, kar lahko negativno vpliva na lastnosti izdelanih plošč (Medved, 2004)

Ko iver z nanesenim lepilom izpostavimo razmeram v vroči stiskalnici, se lepilu zaradi visoke temperature zmanjša viskoznost, kar poveča gibanje lepila (širjenje in/ali penetracija), ki traja dokler lepilo ne utrdi. Katero gibanje lepila bo prevladalo je odvisno od smeri in odprtosti vlaken ter od odprtosti pikenj, ki omogočajo pretok lepila med sosednjima celicama. Pri vlaknih, ki so usmerjena pravokotno na površino bo stopnja oblepljenosti manjša (večja penetracija), medtem do bo stopnja oblepljenosti večja (manjša penetracija), če so vlakna usmerjena vzporedno s površino na katero smo nanесли lepilo (Medved, 2004)

Iverne plošče razvrščamo v tri emisijske razrede (preglednica 1), 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).

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

*1 ppm = 1,2 mg formaldehida (HCHO) v 1m³ zraka

**mg HCHO/ 100 g atro plošče

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

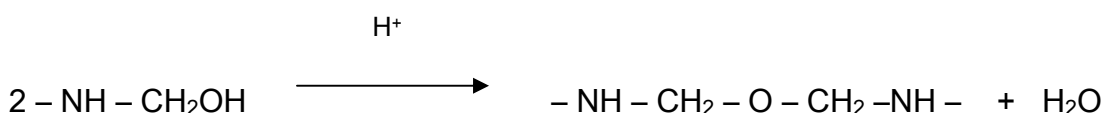
Do emisije prostega formaldehida iz iverne plošče pride zaradi presežka prostega formaldehida, ki je potreben za proces kondenzacije. Ta formaldehid je ujet v obliki plina v

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).

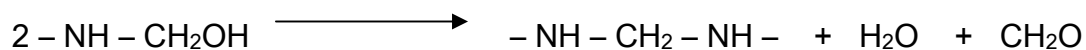
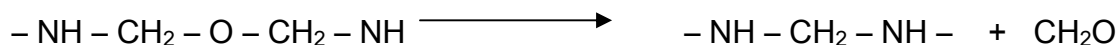
Urea-formaldehidna lepila so vodne koloidne raztopine, v katerih se formaldehid pojavlja v vezani obliki kot metilenski ($-CH_2-$), eterski ($-CH_2-O-CH_2$) in metilolni ($-CH_2OH$) formaldehid ter kot nevezani ali prosti formaldehid. Na končne molekule uree je CH_2O pretežno vezan v obliki metilolnih grupacij ($-NH-CH_2OH$), ki so v vodni raztopini v ravnotežju s prostim CH_2O .

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

V kondenzacijskem reaktorju nastajajo iz $-NH-CH_2OH$ skupin, metilol eterske skupine. Le te ob dovajanju toplote med seboj reagirajo. Nastopi zamreževanje in prehod do stabilnejših metilenskih ($-CH_2-$) mostov ob istočasni oddaji formaldehida:



temp.



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 T. in sod., 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 šesti 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 (Que in sod., 2005).

Vsebnost prostega formaldehida lahko zavonjamo že pri sobni temperaturi, vendar intenzivneje izhaja iz lesa nekje 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 M., in Roffael E., 2000). Omenjena avtorja sta proučevala 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 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Lepilo in dodatki

Za izdelavo ivernih plošč smo uporabili urea-formaldehidno lepilo (Lendur 105), ki smo ga dobili iz tovarne Nafta Lendava ter različne deleže utekočinjenega lesa.

Lepilo predstavlja skupaj z lesno surovino glavno komponento ivernih plošč in pomembno vpliva na mehanske lastnosti, kvaliteto in ekonomičnost proizvodnje. Naloga lepila je, da ob prisotnosti visoke temperature in tlaka zlepi iverje. Količina porabljenega lepila je odvisna od oblike in dimenzije iverja. Splošno je poraba nekoliko višja pri iverju, ki je pripravljeno iz lesa listavcev. Količina porabljenega lepila v proizvodnji ivernih plošč se preračunava na osnovi količine absolutno suhega iverja. Porabo lepila običajno podajamo s faktorjem oblepljanja, ki je v odstotkih izraženo razmerje med količino dozirane suhe substance lepila in količinsko enoto absolutno suhega iverja. Za troslojno iverno ploščo znaša faktor oblepljanja 11 – 13 % za zunanji sloj (CL) in 7 – 9 % za notranji sloj (SL).

Kot dodatek k lepilni mešanici smo dodali še parafinsko emulzijo (60 % suhe snovi) in katalizator (20 % raztopina amonijevega sulfata ((NH₄)₂SO₄)) v vodi. Katalizator smo dodali zgolj mešanici za srednji sloj. Količina dodane vode je bila odvisna od vlažnosti iverja posameznega sloja.

Utekočinjen les smo pridobili s kuhanjem lesa smreke (*Picea Abies*), bukve (*Fagus Sylvatica*), hrasta (*Quercus spp.*) in topola (*Populus spp.*). Iveri, ko so nastale na situ z odprtino med 0,6 in 1,0 smo posušili do absolutno suhega stanja pri temperaturi 103 °C, Nato smo 100 g suhega iverja natresli v reaktorsko posodo. V posodo smo dodali 300 g mešanice glicerol-dietilen (razmerje glicerol : dietilen glikol = 4 : 1) in 9 g p-toluensulfonske kisline. Reakcijsko zmes smo kuhali s konstantnim mešanjem pri temperaturi 160 °C. Dobljena količina je imela temo rjavo do črno barvo.

3.1.2 Iverje

Iverje za srednji in zunanji sloj smo dobili iz Tovarne ivernih plošč Otiški Vrh. Iverje je bilo ploščato ter sestavljeno iz iverja listavcev (25 %) in iverja iglavcev (75 %).

3.2 METODE

Iverne plošče, ki smo jih potrebovali za določevanje poskusa, smo naredili v laboratorijskih pogojih.

Iverje smo sušili pri temperaturi 60 °C do vlažnosti med 2 in 4 %. Vlažnost iverja (10 g) smo ugotavljali posebej za zunanji in posebej za notranji sloj plošče. Vlažnost smo merili v laboratorijskem merilniku vsebnosti vlage (MOISTURE meter / balance – UM 200 IMAL), ki deluje na gravimetrijskem principu (slika 2).



Slika 2: Naprava za merjenje vlažnosti iverja.

Izdelali smo trislojno ploščo širine 500 mm, dolžine 500 mm in nominalne debeline 16 mm. Gostota absolutne suhe plošče naj bi znašala 0,650 g/cm³. Delež zunanjšega sloja je bil 40 %, srednjega pa 60 %.

Lepilno mešanico smo izdelali tako, da smo zmešali sledeče deleže sestavin:

- faktor oblepljanja:
 - o v zunanjem sloju 11,50 % (glede na m_{iverja}),
 - o v srednjem sloju 7,50 % (glede na m_{iverja}).
- delež utekočinjenega lesa (0 % – kontrolna plošča, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 % in 75 %) glede na maso iverja pri $H = 0$ %.

Lepilno mešanico smo pripravili v dveh delih. Najprej smo zmešali utekočinjen les in vodo in posebej ostale komponente (lepilo, parafin, utrjevalec). Oba dela mešanice smo združili

trenutek preden smo jo izlili v stroj za oblepljanje (Lodige LT 64). V tem stroju smo posebej ločeno oblepili frakcijo iverja za zunanji in notranji sloj. Pomembno je bilo, da smo počasi dodajali lepilno mešanico s pomočjo stisnjenga zraka, s čimer smo dosegli boljši in enakomernjši nanos lepila na specifično površino iverja. Stroj je mešal lepilo okoli 10 minut. Faktor oblepljanja je bil za zunanji sloj 11,50 %. Nato smo po istem postopku oblepili še notranji sloj plošče, kjer je bil faktor oblepljanja 7,50 %. Pri vsakem različnem deležu utekočinjenega lesa smo naredili po dve trislojni plošči. Količina porabljenega materiala je prikazana v preglednici 2.

Preglednica 2: Material (atro) za izdelavo ivernih plošč.

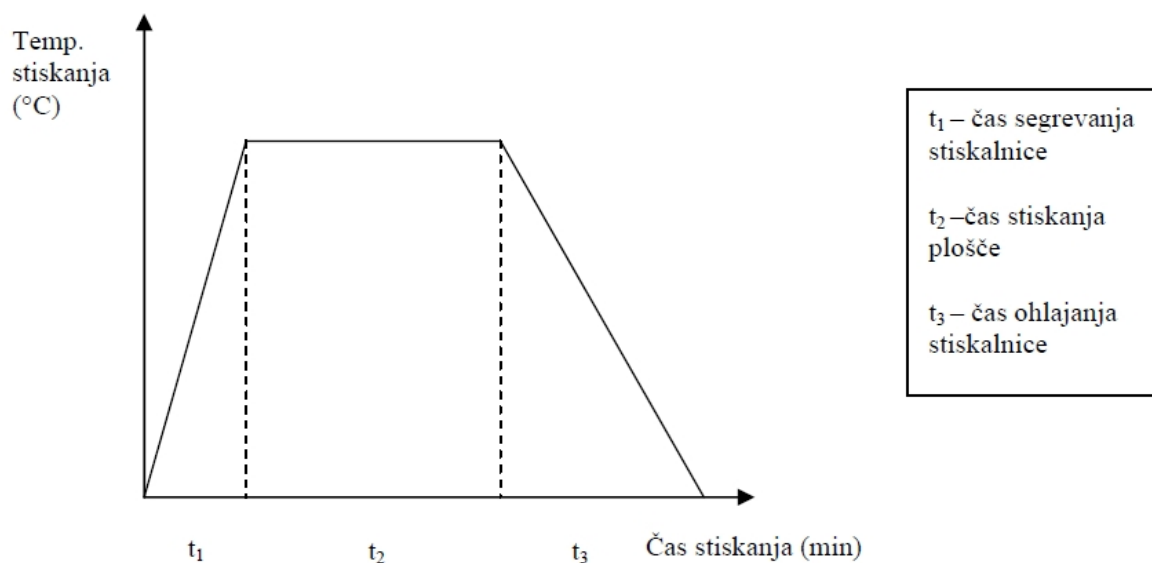
MATERIAL (atro)	SL (zunanji sloj) (g)	CL (notranji sloj) (g)
Iverje	943,28	1414,92
Lepilo	108,48	106,12
Parafin	9,43	14,15
Utrjevalec	0,00	3,89
Σ	1061,19	1535,19

Takoj za tem smo pričeli z izdelavo iverne pogače. V okvir dimenzij 500 mm × 500 mm smo natresli oblepljeno iverje. Okvir je bil nameščen na natresno pločevino. Pazili smo, da je bilo iverje po celotni površini enakomerno natreseno. Najprej smo natresli 943,28 g finega iverja (v absolutno suhem stanju) za zunanji sloj iverne plošče. Nato smo natresli 1414,92 g iverja (v absolutno suhem stanju) večje frakcije za srednji sloj. Nazadnje smo še enkrat natresli fino iverje (943,28 g) za zgornji sloj.

Preden smo iverno pogačo vstavili v stiskalnico, smo na spodnjo in na zgornjo stran iverne pogače položili papir, da ne bi prišlo do zlepljenja in na dva robova smo postavili distančne letve v višini 1,6 cm, kar je ustrezalo željeni debelini plošč. Plošče smo nato stiskali 4 minute pri temperaturi 180 °C in tlaku 90 bar, zadnjo minuto pa smo tlak postopno zmanjševali (slika 4). Plošče smo nato takoj označili in jih stehali.



Slika 3: Stroj za oblepljanje iverja.



Slika 4: Odvisnost temperature stiskanja od časa stiskanja.

Opazili smo, da je bila iverna pogača na spodnji strani bolj gladka. Ker se je večje iverje ob formiranju iverne pogače postavilo v nekakšno mrežo, lahko iverje manjše frakcije in prah pade skozi odprtine na dno, kjer se med sabo zlepi.

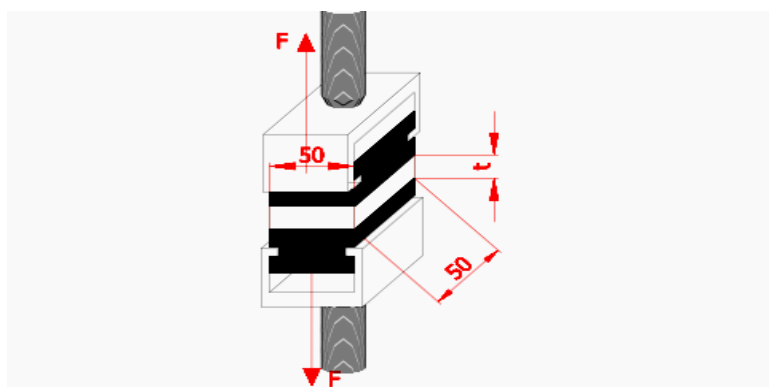
Med stiskanjem je iz robu iverne plošče izhajala para. To je posledica vlažnostne razlike v posameznih slojih. Kot vemo, je vlažnost manjše frakcije oziroma zunanjšega sloja 13 %, vlažnost srednjega sloja (iverje večje frakcije) pa je 9 %. Zaradi delovanja temperature se

voda v zunanjem sloju upari. Vzpostavi se tok, iz višje vlažnosti na nižjo, torej v srednji sloj. V srednjem sloju odda para toploto lepilu, ki jo potrebuje za utrjevanje, oziroma izstopi iz plošč na robovih, saj plošče stiskalnice in tok pare preprečujejo, da bi se to zgodilo na površini iverne plošče.

Po končanem stiskanju smo plošče 60 minut ohlajali pri temperaturi 20 °C in relativni zračni vlažnosti $(40 \pm 5) \%$, nakar smo jih vstavili v klima komoro, v kateri je bila standardna klima ($T = (20 \pm 2) \text{ °C}$ in relativna zračna vlažnost $(65 \pm 5) \%$). Plošče smo klimatizirali do konstantne mase in jih nato razžagali na preskušance dimenzije 50 mm × 50 mm. To smo storili z namenom, da smo lahko za vsako ploščo določili po standardih njeno razslojno trdnost, čvrstost površine, debelinski nabrek in vsebnost prostega formaldehida ter jih primerjali med seboj glede na delež utekočinjenega lesa v njej.

3.2.1 Rzslojna trdnost

Rzslojno trdnost smo določali po standardu SIST EN 319. Definirana je z maksimalno obremenitvijo v relaciji s površino vzorca. Za preizkus smo potrebovali 8 vzorcev na ploščo. Njihova dimezija je bila ($l \times w$): 50 mm × 50 mm. Posebej smo izmerili dolžino (l) in širino (w) v mm s kljunastim merilom na dve decimalki natančno. Vzorce smo vstavili v trgalni stroj - Zwick Z100 (slika 5). Merili smo sile loma (F_{loma}) v N. Z rzslojno trdnostjo preskušamo odpornost ivernih plošč proti natezni obremenitvi pravokotno na površino vzorcev.



Slika 5: Prikaz postopka merjenja rzslojne trdnosti.

3.2.1.1 Priprava preskušancev

Preskušance smo s talilnim lepilom prilepili na kovinski podstavek (lepilo mora biti naneseno po celotni površini zato, da med trganjem ne popusti vez med preskušancem in podstavkom). Pred lepljenjem drugega podstavka moramo biti pozorni na usmerjenost utora – kot med utoroma mora biti 90 °. Po ohladitvi določimo silo, ki je potrebna za razslojitev preskušancev.

3.2.1.2 Pogoji določanja sile loma

Čas loma je maksimalno 60 ± 30 sekund. Do loma mora priti na sredini preskušanca. Če do loma pride med podstavkom in preskušancem rezultata ne upoštevamo.

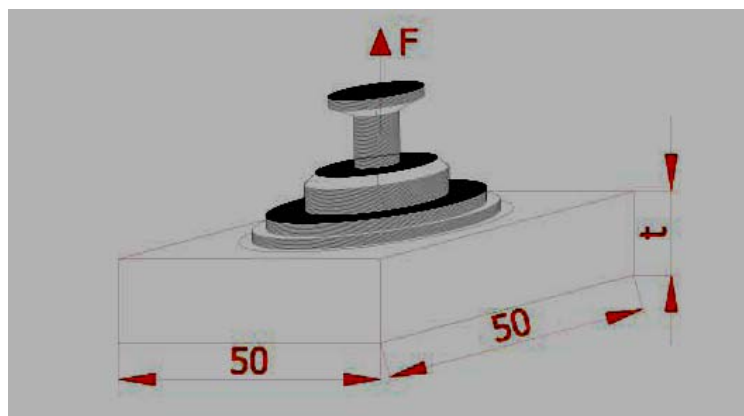
3.2.1.3 Izračun razslojne trdnosti

$$f_t = \frac{F_{\text{loma}}}{w \times l} \quad \dots(1)$$

Pomen oznak: f_t razslojna trdnost (N/mm²)
 F_{loma}sila loma (N)
 ldolžina preskušancev (mm)

3.2.2 Čvrstost površine

Čvrstost površine smo določali po standardu SIST EN 311. Za njeno določanje smo potrebovali osem preskušancev, velikosti $(l \times w) : 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ na ploščo. Merili pa smo silo loma v N.



Slika 6: Prikaz postopka merjenja čvrstosti površine.

3.2.2.1 Priprava preskušancev

Na preskušancih smo izrezkali utor globine od 0,3 do 0,4 mm ter premera 37,4 mm. S talilnim lepilom smo prilepili nanje pečat (lepilo mora biti naneseno po celotni površini zato, da med trganjem ne popusti vez med preskušancem in pečatom). Po ohladitvi smo preskušance vpeli v trgalni stroj – Zwick Z100 (slika 6) in določili silo, ki je bila potrebna za njihovo razslojitev.

3.2.2.2 Pogoji določanja sile loma

Čas do loma je maksimalno (60 ± 30) sekund. Do loma mora priti na sredini preskušanca. Če do loma pride med podstavkom in preskušancem rezultata ne upoštevamo.

3.2.2.3 Izračun čvrstosti površine

$$SS = \frac{F_{\text{loma}}}{A} \quad \dots(2)$$

Pomen oznak: SSčvrstost površine (N/mm²)
 F_{loma}..... sila loma (N)
 A.....površina loma (1000 mm²)

3.2.3 Debelinski nabrek

Debelinski nabrek smo določevali na podlagi standarda SIST EN 317. Za njegovo določevanje smo potrebovali osem preskušancev velikosti ($l \times w$) : 50 mm \times 50 mm na ploščo. Z mikrometrom smo v mm na dve decimalki natančno izmerili tudi debeline (t_1 in t_2) preskušancev.

Pomen oznak: t_1 debelina klimatiziranega preskušanca (mm)
 t_2 debelina preskušanca po potopitvi v vodi (mm)

3.2.3.1 Pogoji določanja debelinskega nabreka

Standard SIST EN 317

Preskušance smo potopili v vodo: s temperaturo (20 ± 2) °C, pH = 7 ± 1 , čas potopitve je bil 24 ur.

Preskušance v kad namestimo tako, da so ploskve preskušancev nameščene vertikalno. Pomembno je, da se preskušanci ne smejo dotikati sten ali dna kadi. Nad preskušanci pa mora biti (25 ± 5) mm vode. Razmak med preskušanci in dnom mora biti najmanj 15 mm. Med poskusom morajo biti preskušanci ločeni med seboj.

Standard SIST EN 321

Preskušance najprej potopimo za (72 ± 1) h v vodo s temperaturo 20 °C, nato jih za ($24 \pm 0,25$) h postavimo v klimo s temperaturo med -12 °C in -20 °C, nato pa jih za (72 ± 1) h postavimo v klimo s temperaturo (70 ± 1) °C.

3.2.3.2 Izračun debelinskega nabreka

$$G_t = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100 \quad \dots(3)$$

Pomen oznak: G_t debelinski nabrek (%)

3.2.4 Ugotavljanje formaldehida

Perforator metoda (SIST EN 120)

Za ugotavljanje prostega formaldehida je perforator metoda ena izmed najbolj razširjenih metod. Uporablja se kot standardizirana evropska norma SIST EN 120 za tekočo kontrolo proizvodnje ivernih plošč, kot tudi MDF plošč in vezenega lesa. Perforator metoda določanja vsebnosti prostega formaldehida je ekstrakcijska metoda, ki temelji na tako imenovani tekočinsko – tekočinski ekstrakciji prostega formaldehida v toluenu (toluolu). Aparatura za izvedbo ekstrakcije (slika 7) mora biti nameščena v digestorij, saj prevelika nihanja zunanje temperature neugodno vplivajo na potek ekstrakcije. V 1000 mL okroglo bučko damo preizkušance dimenzij 25 mm × 25 mm × debelina do mase ca. 110 g plošče. Tem preizkušancem predhodno določimo vlažnost, nato jih prelijemo s 600 mL topila – toluena in aparaturo hitro sestavimo. Bistveni del perforator aparata je okrogel ekstraktor dolžine 40 cm in premera 7 cm. V njem je nameščena steklena cev, ki se zaključuje s sintrano ploščico poroznosti 1. Njena funkcija je, da čimbolj razprši raztopino formaldehida v toluenu in s tem omogoči prehod CH_2O v vodo, ki smo jo pred pričetkom analize že nalili v ekstraktor. Da ne pride do uhajanja formaldehida, ki ga ekstrahiramo s toluenom iz iverne plošče, nad hladilnik, ki je povezan z ekstraktorjem, namestimo predložko. Vanjo nalijemo 100 mL odmerjene destilirane vode. Ko aparaturo sestavimo, pričnemo s segrevanjem oz. vklopimo grelec, ki obdaja okroglo bučko. Ponavljajoča ekstrakcija traja 2 uri in se prične po ca. 20 minutah, ko se nabere toluen nad destilirano vodo in prvič priteče skozi sifonsko cevko nazaj v bučko z vzorci. Med perforacijo moramo paziti, da se formaldehid stalno vrača v bučko z vzorci in da nam destilirana voda iz predložke ne uide nazaj v ekstraktor. Po končani perforaciji izklopimo gretje, speremo toluen in formaldehid iz aparata ter ločimo vodo od toluena, ki jo zberemo v 2000 ml bučki, ki jo dopolnimo z destilirano vodo. Pri tem pa moramo paziti, da je temperatura raztopine 20 °C. Ker metoda zahteva, da opravimo tako imenovani slepi preizkus, ponovimo ves prej opisani postopek še enkrat, vendar brez vzorcev. Detekcijo formaldehida nato vršimo s spektrofotometrom.

Vsebnost prostega formaldehida pri vlažnosti H po perforator metodi izračunamo po formuli:

$$P_v = \frac{(A_s - A_B) \cdot f \cdot (100 + H) \cdot V}{M_H} \quad \dots(4)$$

Pomen oznak:

- P_v perforator vrednost (mg/100 g suhe plošče)
- A_sabsorpcija ekstrahirane raztopine (mg/mL)
- A_Babsorpcija slepega preizusa (brez vzorcev) (mg/mL)
- f naklon standardne krivulje (mg/mL)
- Hvlažnost preizkušanca (%)
- M_H masa preizkušanca (g)
- Vvolumen tekočine (2000 mL)

Perforator metoda ima tudi določene pomanjkljivosti. Na rezultate analize močno vpliva vlaga vzorca, ki jo moramo natančno določiti. Večina raziskav na tem področju je dokazala, da se z večanjem vlage v vzorcu povečajo tudi same vrednosti prostega formaldehida. Zelo pomemben faktor, ki vpliva na perforator vrednost, je torej vlaga. O tem obstaja več raziskav, glede samih primerjav med rezultati pa je potrebno vrednosti, ki jih dobimo, preračunati na vrednost, če ima plošča 6,5 % vlage. V primeru, da ima plošča vlažnost v mejah $3 \% \leq H \leq 10 \%$, izračunamo faktor F , s katerim pomnožimo dobljene vrednosti.

Enačba za izračun preračunskega faktorja:

$$F_{6,5} = (-0,133 \times H) + 1,86 \quad \dots(5)$$

- Pomen oznak: $F_{6,5}$ faktor preračuna na enotno vlažnost (6,5 %)
- H vlažnost preizkušanca (%)

Enačba za izračun prostega formaldehida (F) v mg/100 g suhe plošče:

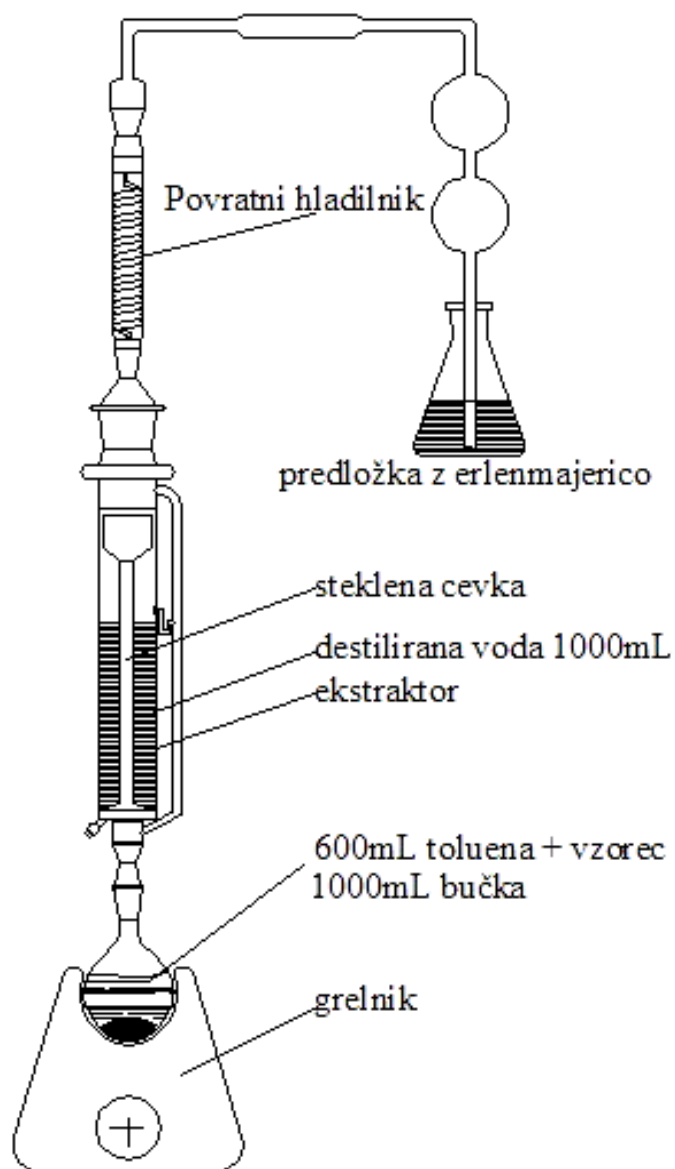
$$F = P_v \times F_{6,5} \quad \dots(6)$$

Pomen oznak:

F vsebnost prostega formaldehida (mg/100 g suhe plošče)

P_v perforator vrednost (mg/100 g suhe plošče)

$F_{6,5}$faktor preračuna na enotno vlažnost (6,5 %)



Slika 7: Skica sestavljene aparature za ekstrakcijo formaldehida po perforator metodi.

4 REZULTATI

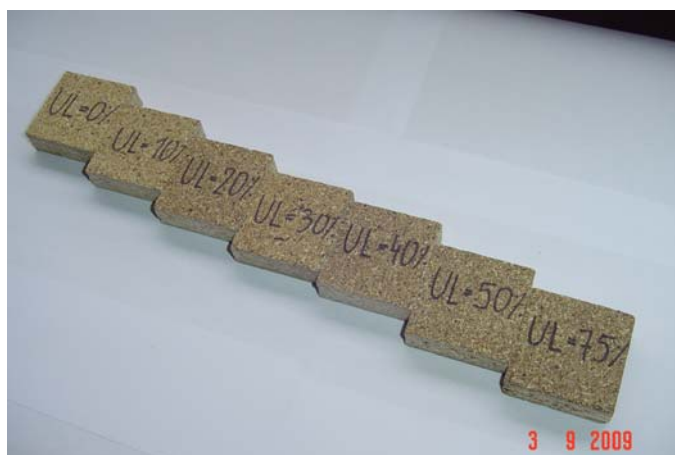
4.1 MASA IVERNIIH PLOŠČ PO STISKANJU

Pri izdelanih ploščah smo opazili spremembe v sami barvi, ki je posledica po eni strani zaradi termične modifikacije lesa pri stiskanju. Najboj pa je bila sprememba barve pogojena z dodanim deležem utekočinjenega lesa in sicer; več kot ga je bilo dodanega, temnejša je bila barva plošče (slika 8).

Pri vseh ploščah sta bili nazivna debelina in gostota enaki, tako da ne preseneča dejstvo, da so bile razlike v masah izdelanih plošč minimalne (preglednica 3).

Preglednica 3: Prikaz povprečnih meritev mase plošč v odvisnosti od deleža UL v ivernih ploščah.

Delež UL v ivernih ploščah (%)	Masa plošče (g)
0	2727,29
10	2764,77
20	2763,40
30	2966,34
40	2772,10
50	2745,45
75	2731,90



Slika 8: Prikaz izgleda vzorcev izrezanih iz plošč z različnim deležem UL.

Razlike nastale zaradi spremembe deleža utekočinjenega lesa niso vidne zgolj pri barvi plošče, pač pa so lastnosti odvisne od deleža utekočinjenega lesa (preglednica 4).

Preglednica 4: Prikaz povprečnih vrednosti razslojne trdnosti, čvrstosti površine, debelinskega nabreka (24 ur, ciklični), vsebnosti prostega formaldehida za posamezno ploščo.

Delež UL v vzorcih ivernih plošč (%)	Razslojna trdnost $f_{t\text{povp}}$ (N/mm ²)	Čvrstost površine SS_{povp} (N/mm ²)	Debelinski nabrek 24 ur $G_{t\text{povp}}(\%)$	Debelinski nabrek 21 dni $G_{t\text{povp}}(\%)$	Vsebnost prostega formaldehida F_{povp} (mg/100 g suhe plošče)
0	0,35	0,83	30,15	101	7,97
10	0,45	0,88	29,04	101	7,07
20	0,29	1,02	45,29	116	5,68
30	0,28	0,53	61,00	132	5,91
40	0,21	0,50	57,54	145	5,80
50	0,10	0,42	/	/	7,62
75	/	0,19	/	/	7,16

Iz preglednice je razvidno, da različen delež utekočinjenega lesa spremeni lastnosti plošč.

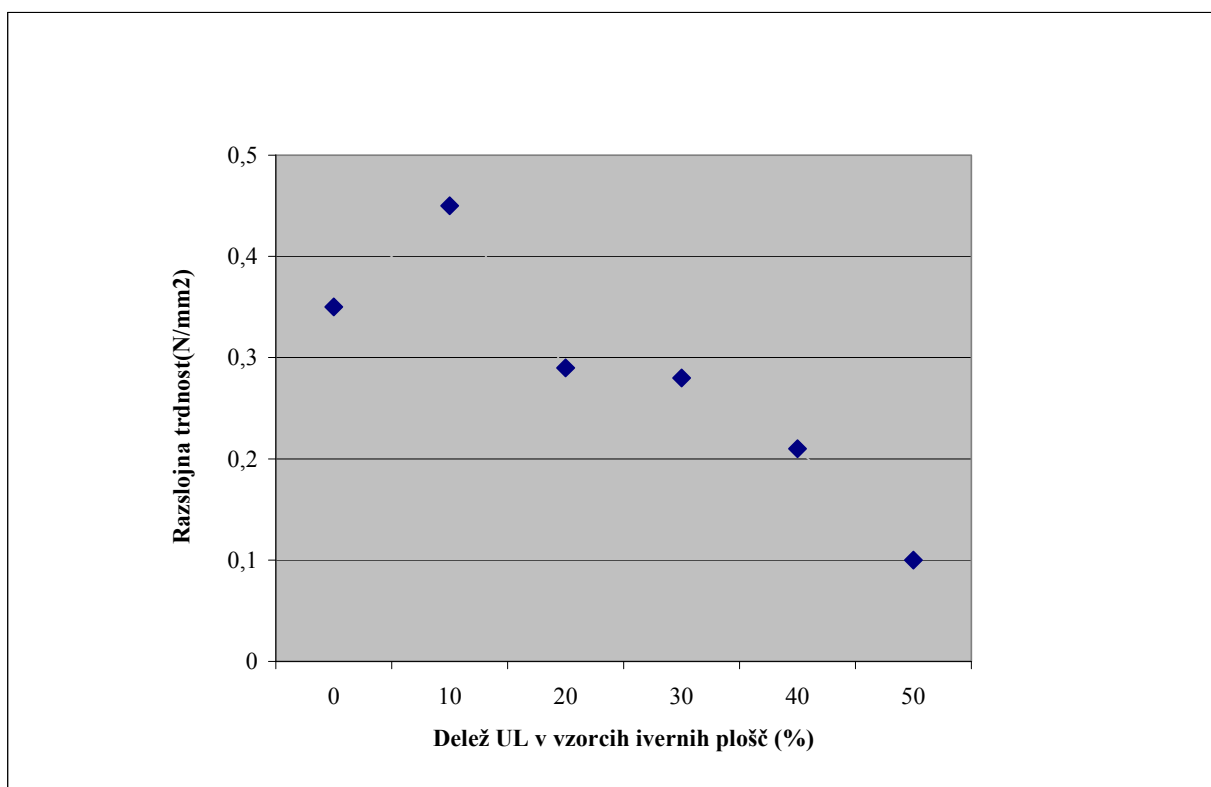
4.2 RAZSLOJNA TRDNOST (f_t)

Razslojna trdnost je kazalec, ki nam pove, kakšna je trdnost srednjega sloja oz. kakšna je njegova zlepljenost in vidimo, da je vrednost odvisna od deleža utekočinjenega lesa (preglednica 5).

Preglednica 5: Prikaz povprečja in standardnega odklona maksimalne sile loma in razslojne trdnosti glede na različen delež UL v vzorcih ivernih plošč.

Povprečje		
Delež UL v vzorcih ivernih plošč (%)	F_{max} povprečna (N)	f_t povprečna (N/mm ²)
	standardni odklon (σ)	standardni odklon (σ)
0	860	0,350
	86,974	0,035
10	1135	0,450
	3,536	0,000
20	740	0,290
	127,986	0,049
30	702	0,280
	141,421	0,057
40	526	0,210
	98,288	0,042
50	266	0,100
	17,678	0,007

V preglednice smo zbrali izračune na osnovi meritev razslojne trdnosti. Za vsako ploščo posebej smo izračunali povprečje (aritmetično sredino) F_{max} in f_t . Na koncu pa smo določili še njun standardni odklon. Pri vzorcih s 75 % deležem UL je do razslojitve prišlo še preden smo jih testirali, zato rezultati meritev niso podani.



Slika 9: Prikaz razslojne trdnosti vzorcev v odvisnosti od različnega deleža UL.

V ivernih ploščah, kjer UL ni bil dodan, je bila povprečna maksimalna sila za razslojitev 860 N. Iz preglednice 5 in slike 9 je razvidno, da z 10 % deležem UL bistveno izboljšamo samo lastnost, kjer se je povprečna maksimalna sila za razslojitev vzorcev povišala na 1135 N. Tudi razslojna trdnost je bila v tem primeru največja. Znašala je 0,45 N/mm² kar pomeni, da se je povečala za 28,6 %, če primerjamo z vzorci brez dodanega UL. Kot pa je moč razbrati iz grafa, pa vsak dodatni delež UL razslojno trdnost poslabša, torej ga je nesmotrno dodajati.

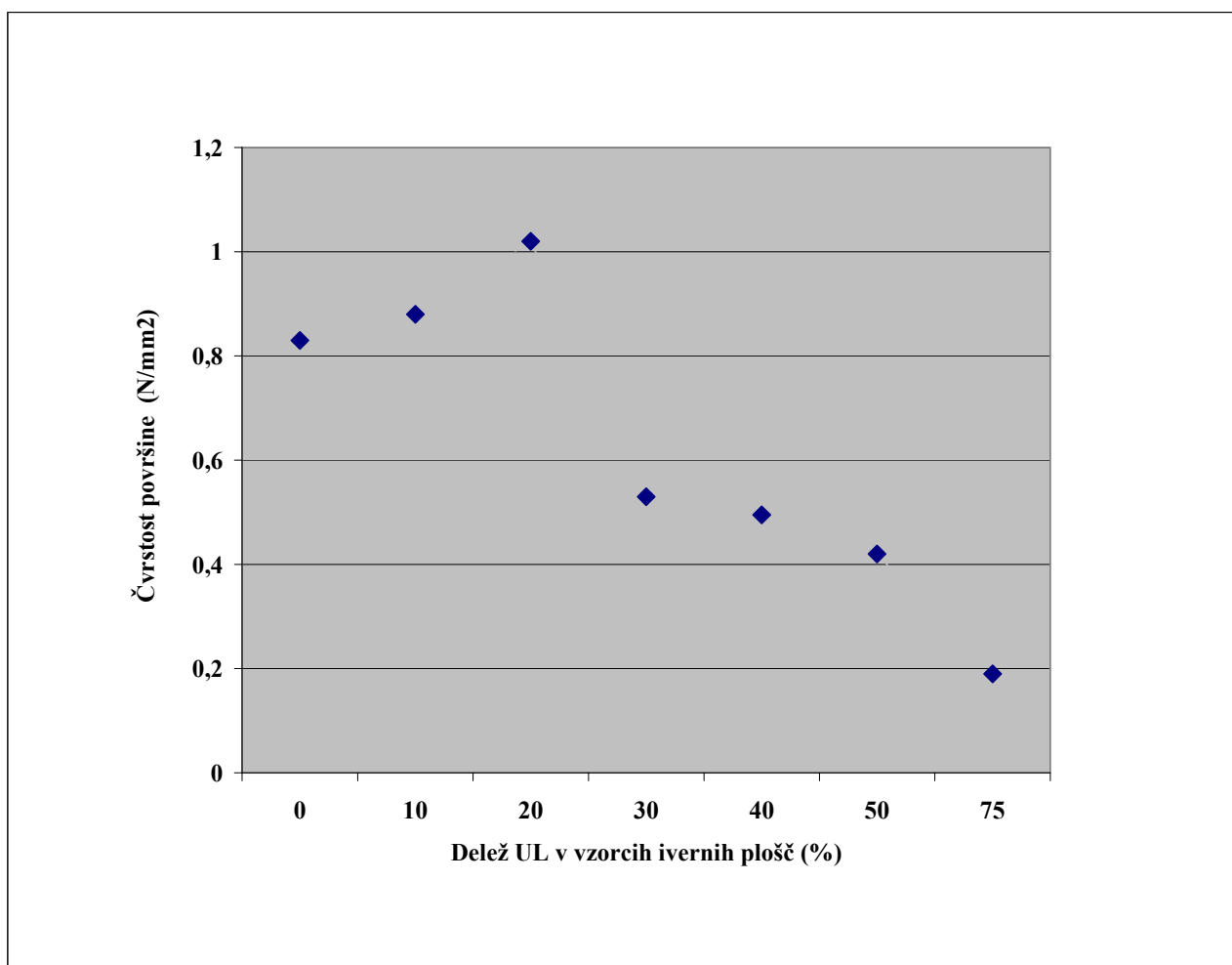
4.3 ČVRSTOST POVRŠINE (SS)

Čvrstost površine je kazalec povezanosti iverja v zunanjem sloju. Odvisna je od strukture in s tem tudi od velikosti iverja v zunanjem sloju. Poleg uporabe večjega iverja vplivajo na čvrstost površine tudi zgostitev zunanjega sloja in penetracije lepila. Pri tem je bistveno, da večja ko je zgostitev iverja, večja je tudi čvrstost površine, ki je posledica boljše povezanosti med ivermi oz. da je večja stična ploskev. Dobra stran take povezanosti je, da je manjši delež praznih prostorov, ki bi zmanjševali trdnost zunanjega sloja.

Če je stopnja oblepljenosti iverja velika, je tudi penetracija lepila velika, kar privede do možnosti pustega spoja, ki je posledica nizke kohezijske trdnosti. Kohezijska trdnost lepila se večja, manjše ko je iverje, ker na površini ostane več lepila, to pa posledično pomeni, da je večja čvrstost površine. Rezultati meritev so predstavljeni v preglednici 6.

Preglednica 6: Prikaz povprečja in standardnega odklona maksimalne sile loma in čvrstosti površine glede na različen delež UL v vzorcih ivernih plošč.

Delež UL v vzorcih ivernih plošč (%)	Povprečje	
	F_{max} povprečna (N)	SS povprečna (N/mm^2)
	standardni odklon (σ)	standardni odklon (σ)
0	854	0,83
	81,090	0,116
10	885,5	0,88
	160,513	0,163
20	1019	1,02
	3,536	0,000
30	534	0,53
	102,530	0,106
40	495	0,50
	62,225	0,064
50	411	0,42
	21,213	0,021
75	188	0,19
	13,435	0,014



Slika 10: Prikaz čvrstosti površine vzorcev v odvisnosti od različnega deleža UL.

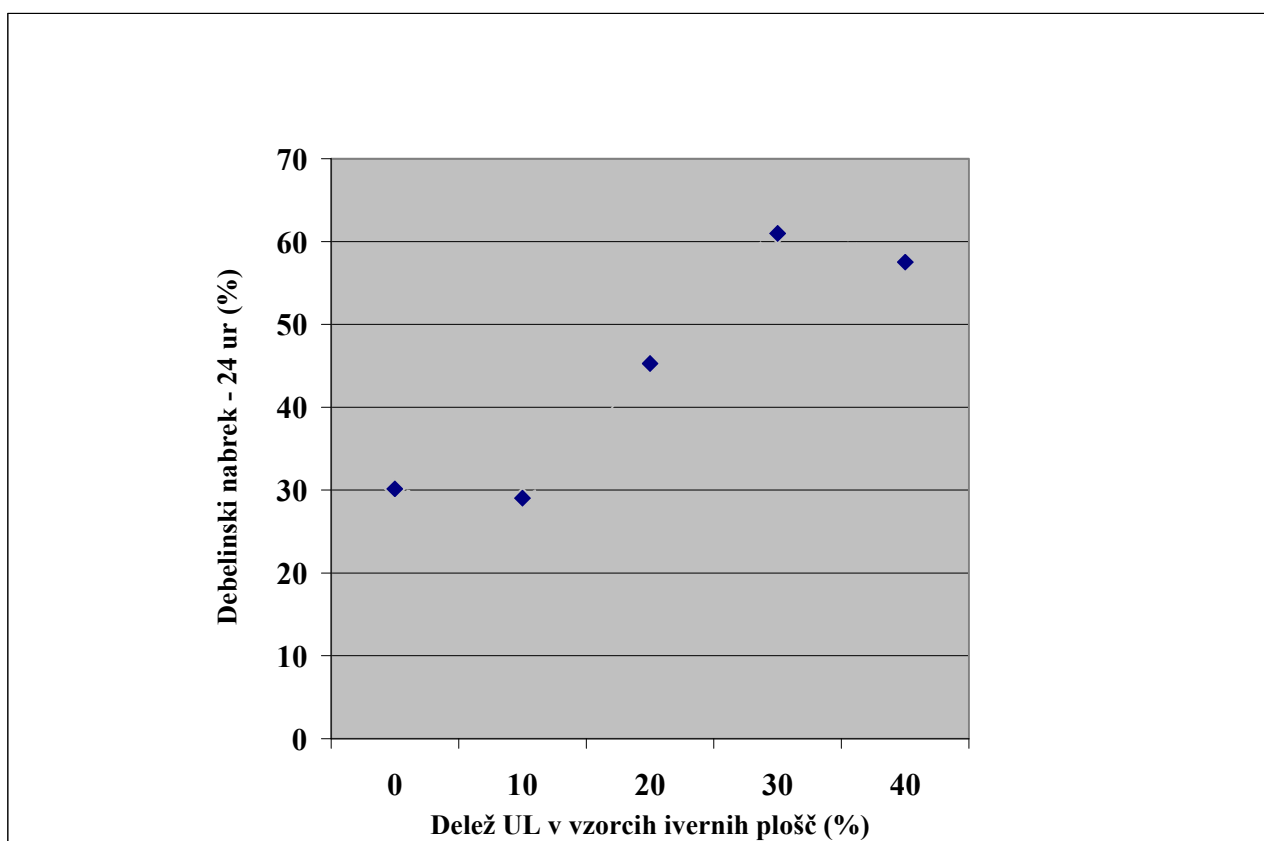
Pri vzorcih brez dodanega UL, je bila povprečna čvrstost površine $0,83 \text{ N/mm}^2$. Povprečna maksimalna sila (preglednica 6) pa je znašala 854 N. Iz grafa (slika 10) vidimo, da se čvrstost površine poveča, če dodamo 10 % in 20 % delež UL. Najboljše lastnosti so imeli vzorci z 20 % deležem UL, kjer je znašala povprečna maksimalna sila 1019 N in povprečna čvrstost površine $1,02 \text{ N/mm}^2$. To pa pomeni, da se lastnosti izboljšajo za 23 % glede na vzorce brez UL. Če ivernim ploščam dodajamo več kot 20 % UL (30 %, 40 %, 50 %, 75 %) se čvrstost površine bistveno poslabša.

4.4 DEBELINSKI NABREK(G_t)

Debelinski nabrek smo določali s 24-urno potopitvijo (preglednica 7) in s cikličnim preskusom (preglednica 8).

Preglednica 7: Prikaz povprečja in standardnega odklona debelinskega nabreka glede na različen delež UL v vzorcih ivernih plošč.

Povprečje	
Delež UL v vzorcih ivernih plošč (%)	$G_{t\text{ povp}}$ (%)
	standardni odklon (σ)
0	30,15
	3,550
10	29,04
	0,163
20	45,29
	1,428
30	61,00
	16,730
40	57,54
	7,997

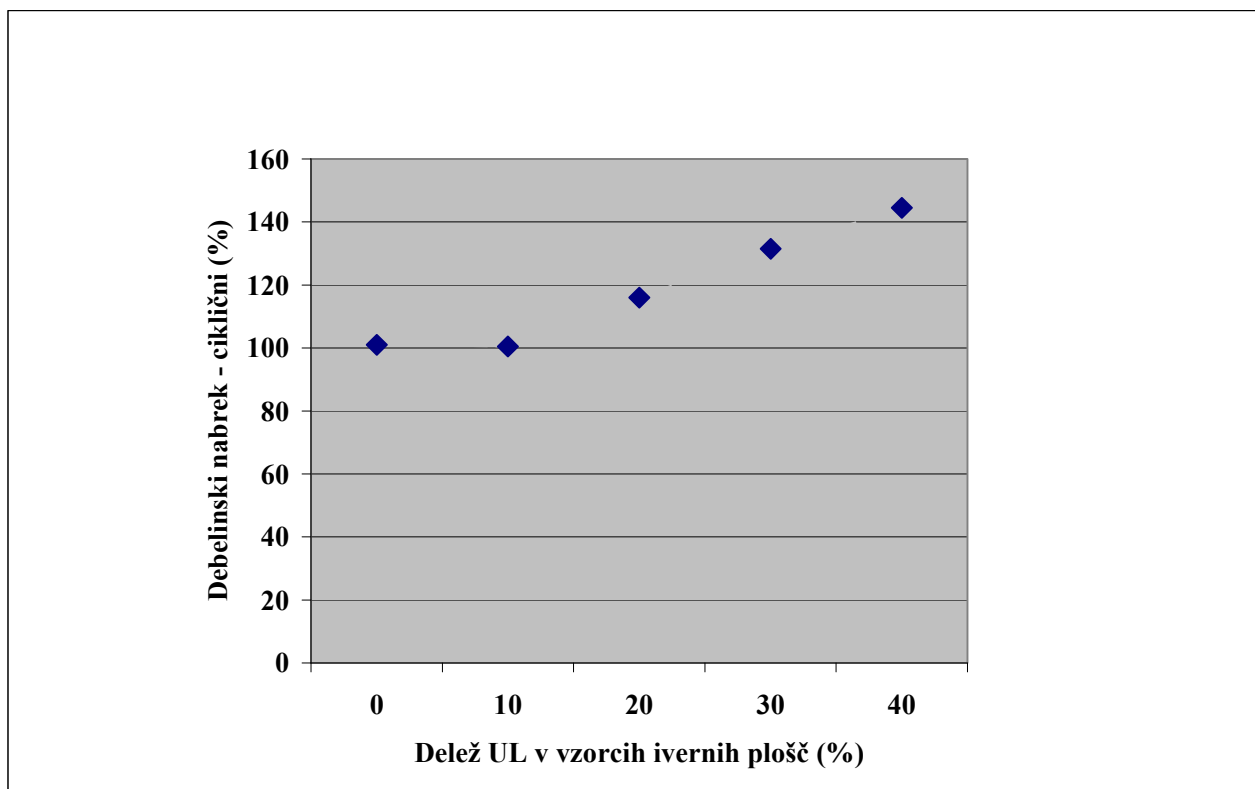


Slika 11: Prikaz debelinskega nabreka (24 ur) vzorcev v odvisnosti od različnega deleža UL.

Pri vzorci, ki so vsebovali samo UF lepilo brez dodanega UL, je znašal debelinski nabrek po 24-ih urah 30 %. Kot je razvidno iz grafa (slika 11), se je pri dodatku 10 % UL debelinski nabrek malenkostno zmanjšal na 29 %. Vsak dodaten delež UL je debelinski nabrek le še povečal. Največji nabrek so dosegli vzorci, ki so imeli 30 % UL. Torej kot ugotavljamo, da dodajanje UL pospeši debelinski nabrek. Smotrno ga je mogoče uporabiti le do 10 %.

Preglednica 8: Prikaz izračuna povprečij in standardnega odklona debelinskega nabreka po 21 dnevnem ciklu v odvisnosti od različnega deleža UL v vzorcih ivernih plošč.

Povprečje			
Delež UL v vzorcih ivernih plošč (%)	t ₁ (mm)	t ₂ (mm)	G _t (%)
			standardni odklon (σ)
0	16,12	32,42	101
			2,828
10	16,02	32,11	101
			3,536
20	16,16	34,95	116
			0,000
30	16,30	37,72	132
			21,920
40	16,28	39,86	145
			7,778



Slika 12: Prikaz debelinskega nabreka (ciklični) vzorcev v odvisnosti od različnega deleža UL.

Pri preskusu debelinskega nabreka smo upoštevali 21 dnevni cikel. Po 21 dneh izpostavitve smo ponovno izmerili debelino preskušanca oz. vzorca. S to metodo smo testirali, kako se obnaša lepilo v plošči oziroma kakšna je zlepljenost plošče.

Iz grafa (slika 12) vidimo, da je debelinski nabrek enak pri kontrolni plošči in pri dodatku 10 % utekočinjenega lesa. Z vsakim dodatnim deležem utekočinjega lesa pa se nabrekanje plošč povečuje.



Slika 13: Prikaz izgleda preskušancev po 21-dnevnem ciklu.

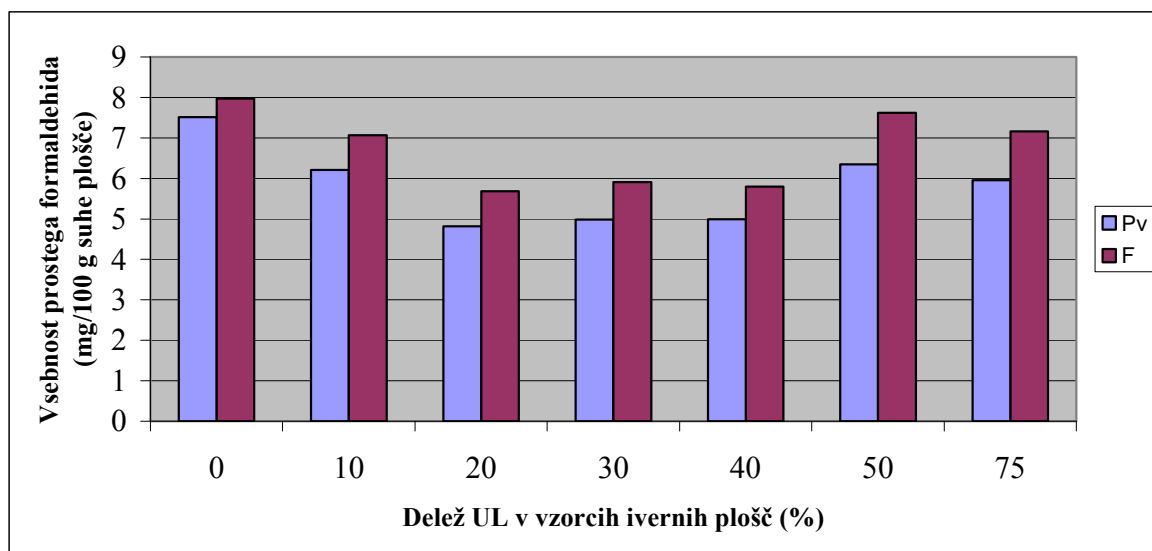
4.5 VSEBNOST PROSTEGA FORMALDEHIDA (F)

Perforator metoda (SIST EN 120)

Emisija formaldehida iz ivernih plošč, zlepljenih z urea-formaldehidnim lepilom predstavlja potencialni vir onesnaženja. Emisije formaldehida iz plošč so nezreagirani formaldehid v lepilu, izhajanje formaldehida med reakcijo kondenzacije med metiolnimi skupinami in emisija formaldehida pri hidrolitični degradaciji že utrjenega lepila. Pri dodajanju utekočinjenega lesa pa se vsebnosti prostega formaldehida zmanjša (preglednica 9).

Preglednica 9: Prikaz izračuna povprečij in standardnega odklona perforator vrednosti in vsebnosti prostega formaldehida v odvisnosti od različnega deleža UL v vzorcih ivernih plošč.

Povprečje		
Delež UL v vzorcih ivernih plošč (%)	P _v (mg/100 g suhe plošče)	F (mg/100 g suhe plošče)
	standardni odklon (σ)	standardni odklon (σ)
0	7,51	7,97
	0,070	0,077
10	6,21	7,07
	0,028	0,027
20	4,82	5,68
	0,063	0,071
30	4,98	5,91
	0,028	0,029
40	4,99	5,8
	0,084	0,098
50	6,35	7,62
	0,021	0,029
75	5,96	7,16
	0,049	0,058



Slika 14: Prikaz vsebnosti prostega formaldehida in perforator vrednosti v odvisnosti od deleža UL v vzorcih ivernih plošč.

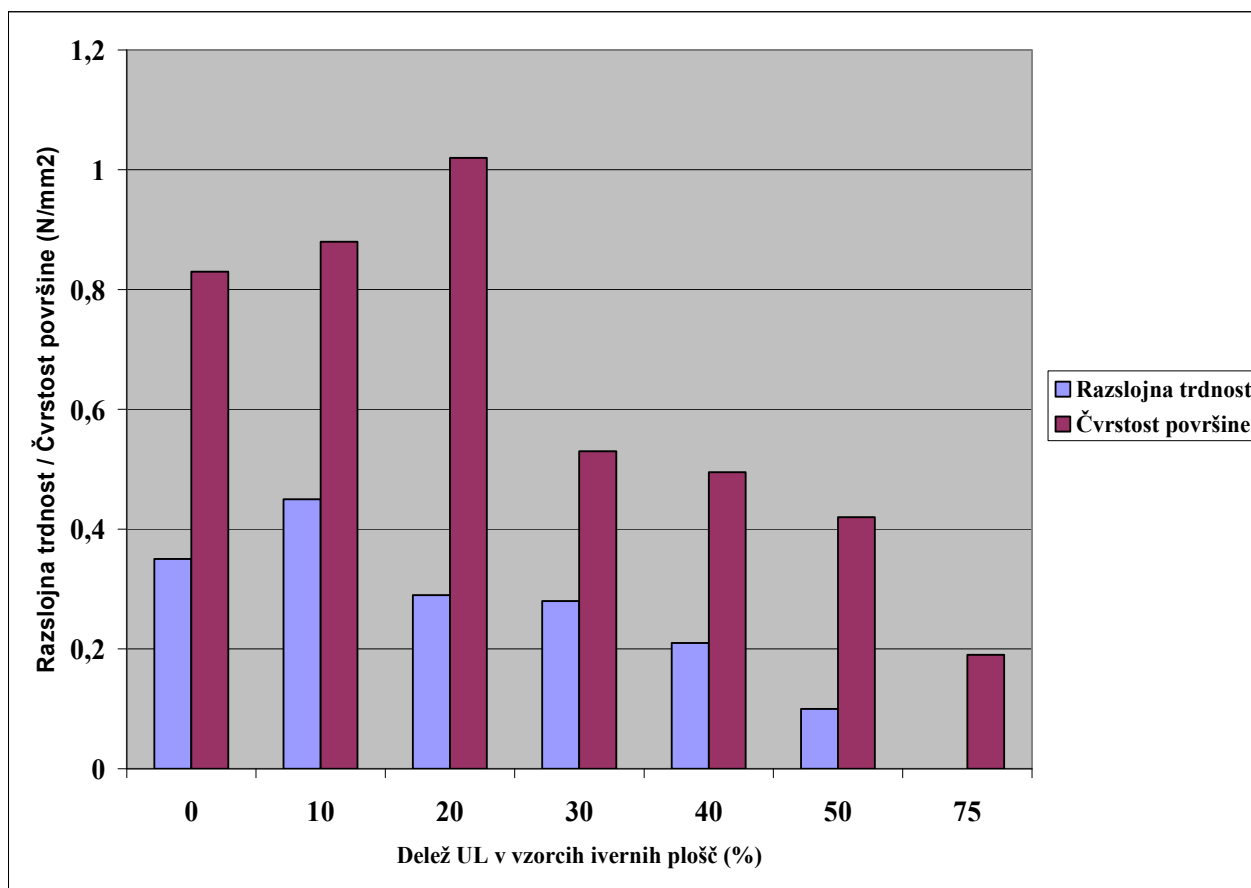
Iz grafa (slika 14) je razvidno, da je prisotnost utekočinjenega lesa zmanjšala vsebnost prostega formaldehida v iverni plošči. Najmanjša vsebnost formaldehida (5,68 mg/100 g suhe plošče) je bila dosežena pri 20 % deležu.

P_v nam pove kolikšna je perforator vrednost (mg/100 g suhe plošče), F pa nam pove kolikšna je vsebnost prostega formaldehida (mg/100 g suhe plošče).

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

Za urea-formaldehina lepila je značilno, da so visoko reaktivna. Ob dodatku utekočinjenega lesa pa se ta reaktivnost še poveča. Zelo pomembno je, da poznamo čas želiranja lepilne mešanice (urea-formaldehidno lepilo + dodan delež utekočinjenega lesa), ker je to osnovni kriterij za uporabnost takšnih lepil. Čas želiranja lepilne mešanice je odvisen od deleža utekočinjenega lesa, temperature lepljenja in količine dodanega katalizatorja. Optimizacija teh parametrov je potrebna za uporabo takšnih mešanic v industriji ivernih plošč.

5.1 PRIMERJAVA RAZSLOJNE TRDNOSTI IN ČVRSTOSTI POVRŠINE



Slika 15: Prikaz primerjave razslojne trdnosti in čvrstosti površine v odvisnosti od deleža UL v vzorcih ivernih plošč.

Iz grafa (slika 15) je razvidno, da se razslojna trdnost izboljšuje do 10 % dodanega deleža UL, čvrstost površine pa do 20 % dodanega deleža UL. Vsak dodatni delež UL lesa, poslabša tako razslojno trdnost kot tudi čvrstost površine.

Tako pri razslojni trdnosti kot tudi pri čvrstosti površine opazujemo zlepljenost delcev. Pri manjšem deležu utekočinjenega lesa je tudi reaktivnost lepilne mešanice manjša. Proste hidroksilne skupine se tako vežejo na iveri in je zlepljenost boljša, če dodamo do 10 % oziroma 20 % delež utekočinjenega lesa (v primerjavi, če bi imeli samo urea-formaldehidno lepilo). Pri večjih deležih utekočinjenega lesa pa pride do tega, da je sama struktura v plošči oslABLJENA zaradi prevelike količine utekočinjenega lesa in zato reakcija poteka počasneje in je tudi utrjevanje posledično slabše.

Pri prehodu toplote moramo upoštevati, da je med večjimi delci več praznega prostora, kjer je ujet zrak in zato delno prihaja do konvekcije toplote, ki pa ni tako učinkovita kot kondukcija. Kot posledica v srednjem sloju kasneje pride do končne temperature in zato je utrjenost lepila slabša. Zaradi slabše utrjenosti in večje količine lepila v srednjem sloju je lepilo v gel obliki in predstavlja šibko točko pri kondicioniranju plošče in kasneje pri razslojni trdnosti. Med postopkom kondicioniranja plošča rahlo nabrekne zaradi delovanja delcev, ki se skušajo vrniti v prvotno stanje. Prevelika količina lepila v gel obliki med delci omogoča večje delovanje le teh.

Tudi lepilo je šibka točka pri zagotavljanju dobre razslojne trdnosti. Če je v spoju prevelika količina lepila, lažje pride do razslojitve plošče.

Tudi kemične lastnosti in lesna vrsta posredno vplivajo na razslojno trdnost. Od teh parametrov je odvisna penetracija lepila in mehansko sidranje v delce. Več kot je ekstraktivov in manj ko je porozna lesna vrsta, težje bo lepilo penetriralo v delce in posledično bo razslojna trdnost slabša.

Z večjo zgostitvijo srednjega sloja zagotavljamo boljšo razslojno trdnost in tudi povečamo odpornost proti prodiranju vlage v samo sredico plošče. Seveda se prodiranje vlage ne da popolnoma preprečiti, lahko pa zakasnimo njeno delovanje na srednji sloj s primerno zgostitvijo in oblepljenostjo.

Gostota srednjega sloja zelo vpliva na razslojno trdnost plošče. Kot smo ugotovili lahko ustrezno gostoto zagotovimo predvsem s pravilno izbiro lesne vrste, pravilnim

oblepljanjem ter pravilnim postopkom stiskanja in kondicioniranja. Upoštevanje delovanja vseh faktorjev na fizikalne lastnosti in razumevanje posameznih parametrov je ključnega pomena pri izdelavi lesnih kompozitov.

Tudi čvrstost površine je kazalec povezanost iverja v zunanjem sloju iverne plošče. Odvisna je od strukture in s tem tudi od velikosti iverja v zunanjem sloju. Poleg uporabe večjega iverja vplivajo na čvrstost površine tudi zgostitev zunanjega sloja in penetracija lepila. Večja ko je zgostitev iverja, večja je tudi čvrstost površine, ki je posledica boljše povezanosti med ivermi. Takšna povezanost pa se odraža v tem, da je manj praznih prostorov med delci, ki bi zmanjševali trdnost zunanjega sloja.

Če želimo doseči ustrezne lepilne vezi med ivermi je pomembno, da lepilo omoči in se tudi razlije po površini. Omočitev se med drugim zmanjša tudi zaradi prevročega stiskanja. Pomembno je še dodati, da se z naraščanjem velikosti iverja čvrstost površine zmanjšuje. Z naraščanjem stopnje oblepljenosti iverja pa tudi čvrstost površine pada. Čvrstost površine je odvisna od stične ploskve med ivermi in povezanostjo med ivermi in lepilom.

Za pridobivanje kvalitetnih ploščnih kompozitov je stiskanje in zgoščevanje lesnega materiala bistvenega pomena. Pri stiskanju lesnih kompozitov v stiskalnicah pride do razlik v gostoti profila predvsem zaradi velikosti delcev, izbrane lesne vrste ter kemične in anatomske zgradbe. Teorijo stiskanja smo razdelili na pet faz in s tem pojasnili nastanek gostotnega profila.

V prvi fazi, ko stiskalnico zapremo, pride do zgočevanja iverne pogače, kjer se zunanji in srednji sloj zgoščujeta dokaj enakomerno. Tukaj predvsem prihaja do zapolnjevanja praznega prostora med delci in gretja zunanjega sloja.

Druga faza predstavlja nadaljno zgoščevanje iverne pogače, vendar tukaj pride zgolj do zgoščevanja zunanjega sloja, srednji sloj pa zaradi počasnega prodiranja toplote ne doseže svojega potenciala stisljivosti in se stiskanju upira bolj kot zunanji sloj.

V tretji fazi se zgoščevanje nadaljuje in že pride do prodiranja toplote v srednji sloj, kar pa je bistvenega pomena za plastifikacijo delcev v srednjem sloju. Do zgostitve pride predvsem zaradi zapolnjevanja praznih prostorov v iverni pogači.

Četrta faza predstavlja nadaljno stiskanje in plastifikacijo srednjega sloja. Ker je zunanji sloj že dokončno zgoščen, se tlak prenese predvsem na srednji sloj, doseže se tudi končna temperatura stiskanja v srednjem sloju. Trajanje četrte faze predstavlja velik pomen za kvaliteto srednjega sloja, saj je utrditev lepila zelo odvisna od časa stiskanja in temperature. Ker je lepilo v večini primerov še v gel obliki in je dovzetno za deformacije, ni priporočljivo, da prehitro preidemo v zadnjo peto fazo.

Peta faza predstavlja odpiranje stiskalnice, kjer se nam pojavijo povratne deformacije zaradi prej omenjenih lastnosti lepila v srednjem sloju. Poleg lepila v gel obliki pa deformacijo povzročijo tudi delci sami, ki se po prenehanju delovanja tlaka skušajo povrniti v nedeformirano stanje. Pojavu s tujko pravimo tudi »springback« efekt. Posledica tega pojava je nekoliko zmanjšana gostota srednjega sloja in povečana gostota zunanjega sloja.

Pri nastanku gostotnega profila moramo upoštevati več dejavnikov. Eden bolj pomembnih je velikost delcev. V srednjem sloju uporabljamo večje delce, ki predstavljajo večjo oviro pri prehodu toplote in vlage. Ta dva parametra pa sta bistvenega pomena za plastifikacijo delcev, ki bi v srednjem sloju morala med stiskanjem potekati bolj intenzivno za doseganje višje gostote. Zelo očiten dejavnik pri nastanku gostotnega profila je tudi odmaknjenost srednjega sloja od grelnih plošč, kar predstavlja zakasnitev pri prehodu toplote in doseganje željene temperature v samem srednjem sloju. Upoštevati moramo tudi zapolnjevanje praznega prostora, kjer pri večjih delcih prihaja do problemov, saj se težje vrinejo v prazen prostor oziroma je za njihovo deformacijo potrebne več energije.

Za zagotavljanje dovolj dobre razslojne trdnosti moramo delce pred stiskanjem oblepiti z lepilom. Tukaj pa se pojavi odvisnost velikosti delcev od deleža oblepljenosti, ki predpostavlja, da je pri manjši specifični površini tudi večji delež oblepljenja. Se pravi večji delci bodo bolj oblepljeni kot manjši in ker v srednjem sloju prevladujejo predvsem

delci z manjšo specifično površino, bo delež oblepljenja večji. Zaradi večje količine lepila v srednjem sloju bi morali podaljšati čas stiskanja, da bi lepilo v celoti utrdilo. Za kvaliteten spoj je ključna tudi oblika nanešenega lepila in pri večjih delcih je sled lepila prekinjena, kar ne zagotavlja dobre oprijemnosti.

Utekočinjen les predstavlja neko funkcijo lepila in ni le zgolj polnilo. Je tudi visoko reaktivna snov, kar je posledica velike količine fenolnih in alkoholnih hidroksi skupin.

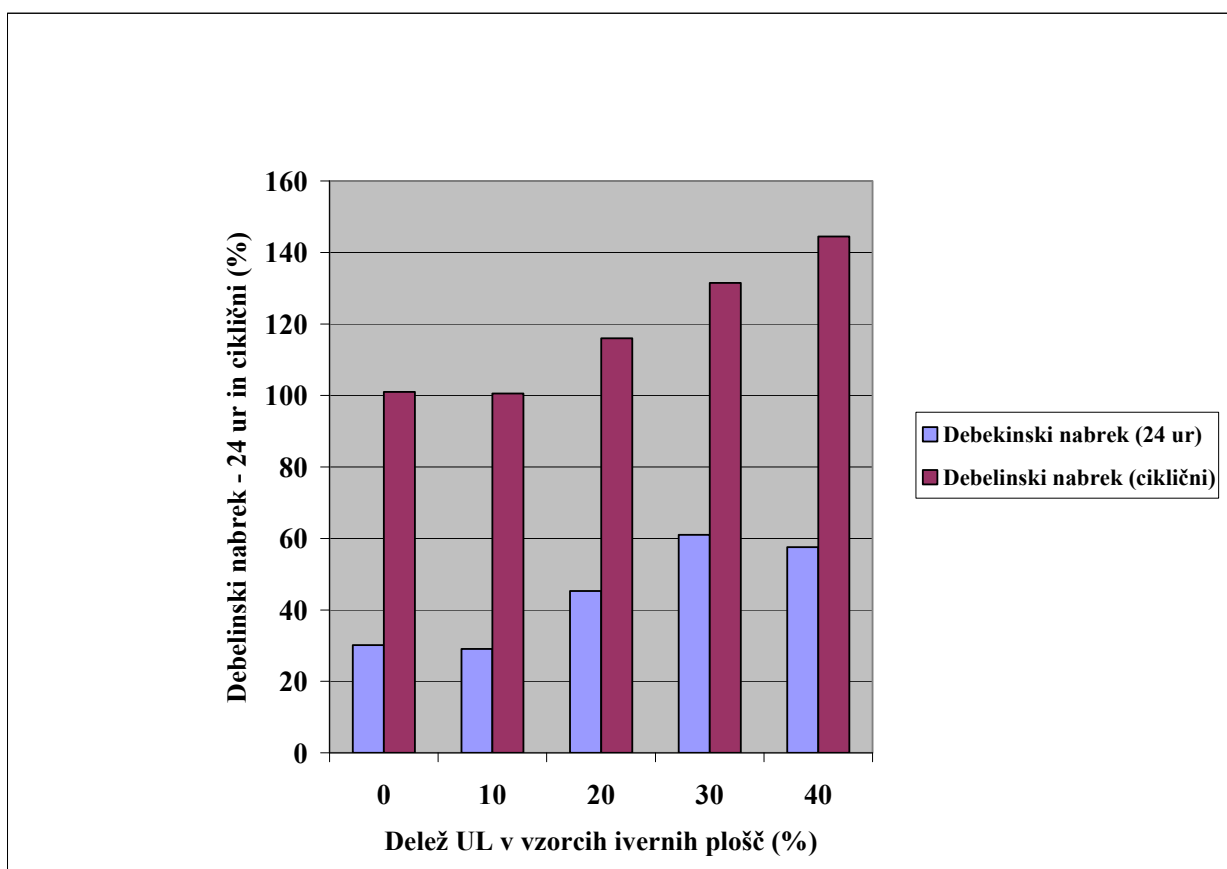
Razlog zakaj je čvrstost površine najboljša pri 20 % deležu utekočinjenega lesa in razslojna trdnost le pri 10 % deležu, lahko pojasnimo z prehodom toplote iz grelnih površin v notranjost. Zunanji sloj se je segrel hitreje, temperatura je bila visoka in tudi utrjevanje lepila z utekočinjenim lesom je poteklo hitreje, v primerjavi z notranjim slojem. Sam premik toplote v notranjost je bil počasnejši in tako lepilo v srednjem sloju ni povsem utrdilo, pa tudi sama temperatura je prenizka in pride do razslojitve.

Pri večjih deležih utekočinjenega lesa pa ne pride do lepilne vezi, kar pomeni, da je več prostih hidroksilnih skupin in se utekočinjen les bolj veže na lepilo (UF) in manj na iveri. Posledica sta slabša razslojna trdnost in čvrstost površine.

V prihodnjih raziskavah bi bilo potrebno ugotoviti spremembe reaktivnosti utekočinjenega lesa oz. ugotoviti kolikšen mora biti dodatek utrjevalca.

5.2 PRIMERJAVA DEBELINSKIH NABREKOV

Največja pomankljivost ivernih plošč je neodpornost proti vlagi oziroma vodi. Izvedli smo primerjavo debelinskih nabrekov in sicer s 24-urno potopitvijo in 21-dnevnim ciklom (slika 16).



Slika 16: Prikaz primerjave debelinskih nabrekov (24 ur in 21 dni) v odvisnosti od deleža UL v vzorcih ivernih plošč.

Če primerjamo oba debelinska nabreka vidimo, da je trend naraščanja nabrekanja podoben. Utekočinjen les pri debelinskem nabreku ne zmanjša vpijanja vode. Lahko bi rekli, da jih povečuje. Urea-formaldehidno lepilo je že samo po sebi zelo neodporno proti vlagi in v kombinaciji z utekočinjenim lesom se odpornost ne zmanjša. Utekočinjen les se v plošči ne obnaša kot lepilo, pač pa enako kot les. To pomeni, da imamo zato večji delež samega lesa in manjši delež UF lepila in posledično večji nabrek.

Debelinski nabrek bi lahko zmanjšali s prilagoditvijo same tehnologije vročega stiskanja in večje koncentracije katalizatorja.

Samozamreženje utekočinjenega lesa predstavlja nov pristop. Z najnovejšimi raziskavami so pokazali, da je možno pridobiti utekočinjen les s kar 86 % suhe snovi (z ustreznimi nizkimi razmerjem med lesom in glicerolom), kar pomeni le 14 % hlapnih substanc. Za regulacijo viskoznosti pri aplikaciji so uspeli vključiti v formulacijo ekološko nesporno topilo vodo. Vendar do sedaj ni uspelo znižanje temperature utrjevanja / samozamreženja (130 °C), ki

je za podlago kot je les previsoka kljub različnim uporabljenim katalizatorjem. Zato je primarnega pomena poiskati katalizator ali kombinacijo teh, ki bi znižali potrebno energijo aktivacije samozamreženja. V skladu s tem bi bilo potrebno tudi določiti samo kemijsko sestavo UL. S poznavanjem le te bi lahko sklepali na mehanizem utrjevanja in s tem posredno vplivali na njegovo regulacijo.

5.3 EMISIJE PROSTEGA FORMALDEHIDA

Najmanjša vsebnost formaldehida (5,68 mg/100 g suhe plošče) je bila dosežena pri 20 % deležu UL. V utekočinjenem lesu depolimerizirani produkti lignina ohranijo svoj aromatični značaj in ostanejo visoko reaktivni. Ti produkti se obnašajo kot radikalni "čistilci" in zato lahko utekočinjen les z lahkoto v reakciji zamreževanja reagira s prostim formaldehidom.

Utekočinjen les se veže na več prostih hidroksilnih skupin to pa pomeni, da je več vezanega formaldehida in s tem manj prostega formaldehida, ki bi emitiral v okolico. Pri večjem deležu nad 50 % pa povečanje deleža formaldehida pripisujemo hitrejši reakciji zaradi manjšega deleža sintetičnega lepila in večje emisije. Izpostavili bi tudi, da manjši delež sintetičnega lepila pomeni manjši delež prostega formaldehida.

5.4 SKLEPI

V diplomski nalogi smo raziskovali, vpliv utekočinjenega lesa na posamezne lastnosti ivernih plošč. Izdelali smo trislojne iverne plošče zlepljene UF lepili, ki smo jim dodali različen delež utekočinjenega lesa (10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 % in 75 %). Utekočinjen les smo pridobili po polihidrični metodi.

Ugotavljali smo naslednje lastnosti: razslojno trdnost, čvrstost površine, debelinski nabrek in vsebnost prostega formaldehida.

Tako razslojna trdnost kot tudi čvrstost površine sta odvisni od zlepljenosti delcev. Razslojna trdnost je odvisna od zlepljenosti delcev v srednjem sloju. Ugotovili smo, da je le-ta najboljša pri dodatku 10 % utekočinjenega lesa. Čvrstost površine pa je odvisna od zlepljenosti delcev v zunanem sloju, kjer smo ugotovili, da so lastnosti najboljše, če je urea-formaldehidnemu lepilu dodan 20 % delež utekočinjenega lesa.

Pri debelinskem nabreku smo ugotovili, da se z dodajanjem utekočinjenega lesa odpornost proti vlagi oz. vodi ne izboljša.

Vsebnost prostega formaldehida smo določali po perforator metodi. Ugotovili smo, da se ob 20 % dodanem deležu utekočinjenega lesa vsebnost prostega formaldehida najbolj zniža.

Ugotovili smo, da UL (utekočinjeni les) v iverni plošči ne nastopa zgolj kot vezivo, ampak ima lastnosti lepila. Največje izboljšanje lastnosti plošč smo ugotovili pri dodatku 20 % utekočinjenega lesa, pri čvrstosti površine pa pri 20 %. Torej pri največ 20 % deležu UL je dovolj hidroksilnih skupin, da je kondenzacija med UL in metilolnimi skupinami UF lepila konstantna. Pri večjih koncentracijah se lastnosti plošč drastično poslabšajo. Vzrok temu je lahko, da se utekočinjeni les v iverni plošči obnaša kot les in ne pride do zlepljenja in imamo posledično več lesa in premalo lepila oz. pri večjih koncentracijah UL "sistem" postane oslavljen zaradi prekomernega deleža UL in reakcija postane počasnejša.

6 POVZETEK

Pri proizvodnji ivernih plošč se uporablja med 7 % in 13 % sintetičnih lepil. Znotraj teh se najpogosteje uporabljajo urea-formaldehidna lepila, za katera je značilna slaba dimenzijska stabilnost in pa sproščanje prostega formaldehida.

V diplomski nalogi smo raziskovali ali je mogoče utekočinjen les uporabiti kot delni nadomestek urea-formaldehidnemu lepilu in tudi ugotoviti, kako se le-to odraža na lastnostih ivernih plošč. Preučevali smo predvsem vpliv različnega deleža utekočinjenega lesa na razslojno trdnost, čvrstost površine, debelinski nabrek in vsebnost prostega formaldehida.

Za izdelavo trislojnih ivernih plošč smo uporabili urea-formaldehidno lepilo ter različne deleže utekočinjenega lesa (0 – kontrolna plošča, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, in 75 %) glede na maso iverja pri $H = 0$ %. Utekočinjeni les smo pridobili s kuhanjem lesa smreke, bukve, hrasta in topola; in sicer po polihidrični metodi.

Iverje za srednji in zunanji sloj smo pridobili iz Tovarne ivernih plošč Otiški Vrh. Delež zunanjega sloja je bil 40 %, srednjega pa 60 %. Faktor oblepljanja za zunanji sloj je znašal 11,50 %, za notranji sloj pa 7,50 %.

V okvir dimenzij 500 mm × 500 mm smo najprej natresli iverje za spodnji zunanji sloj, potem smo natresli iverje posebej za srednji sloj in na zadnje smo še enkrat natresli iverje za zgornji zunanji sloj. Plošče smo stiskali 4 minute pri temperaturi 180 °C in tlaku (na stiskalnici) 90 bar. Po končanem stiskanju smo plošče 60 minut ohlajevali pri temperaturi 20 °C in relativni vlažnosti (40 ± 5) %, nakar smo jih vstavili v klima komoro, kjer smo plošče klimatizirali do konstantne mase in jih nato razžagali na preskušance dimenzij 50 mm × 50 mm. Za vsako ploščo smo po standardih določili njeno razslojno trdnost, čvrstost površine, debelinski nabrek in vsebnost prostega formaldehida.

Razslojno trdnost smo določali po standardu SIST EN 319. Ugotovili smo, da pri 10 % deležu UL dobimo najboljše lastnosti. Povprečna maksimalna sila je znašala 854 N in povprečna razslojna trdnost 0,45 N/mm². Vsak dodaten delež utekočinjenega lesa je razslojno trdnost poslabšal.

Čvrstost površine smo določali po standardu SIST EN 311. Ugotovili smo, da dosežemo največjo čvrstost površine, če dodamo 10 % in 20 % delež utekočinjenega lesa. Najboljše lastnosti so imele plošče z 20 % deležem utekočinjenega lesa, kjer je znašala povprečna maksimalna sila 1019 N in povprečna čvrstost površine 1,02 N/mm².

Debelinski nabrek smo določevali s 24-urno potopitvijo – SIST EN 317 in s cikličnim preizkusom – SIST EN 321. Pri obeh načinih smo opazili isti trend nabrekanja. 10 % delež utekočinjenega lesa nekje zadrži nabrekovanje na isti ravni, kot če bi bile plošče zlepljene samo z urea-formaldehidnim lepilom. Vsak nadaljni delež utekočinjenega lesa v plošči znatno poslabša odpornost proti debelinskemu nabrekanju.

Vsebnost prostega formaldehida smo določevali po perforator metodi – SIST EN 120. Ugotovili smo, da se pri uporabi utekočinjenega lesa vsebnost prostega formaldehida bistveno zniža. Najnižja vrednost smo zabeležili pri 20 % deležu utekočinjenega lesa in sicer 5,68 mg/100 g suhe plošče.

7 VIRI

- Budija F. 2009. Utekočinjen les; priprava in karakterizacija dvokomponentnega poliuretanskega površinskega sistema na vodni osnovi iz le– tega, ter predlogi / ideje za nadaljne raziskave.
<http://www.ditles.si/Files/Raziskovalna%20skupina/budija%20Utekocinjen%20les.pdf>
- Čermak M. 1996. Lepila in materiali za površinsko obdelavo in zaščito lesa. Ljubljana, Lesarska založba
- Čuk N. 2008 Optimizacija utekočinjenja lesa različnih drevesnih vrst. Dipl. delo. Ljubljana Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 68 str.
- Dunky M. 1998. Urea– formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. International Journal of Adhesion & Adhesives, 18: 95 – 107
- Finance. 2009. Pri utekočinjenem lesu bomo prvi v Evropi.
http://www.ki.si/fileadmin/user_upload/datoteke-splosno/OBJAVE/finance_Kunaver.pdf
- Gornik Bučar D., Medved S. 2000. Ugotavljanje prostega formaldehida v lesnih tvorivih. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 63: 27– 46
- Halligan A.F. 1970. A review of Thickness Swelling in Particleboard. Wood Science and Technology, 4, 4: 301 – 312
- Kobayashi M., Asano T., Kajiyama M., Tomita B. 2004. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. Journal of wood science, 50, 5: 407 – 414
- Koprivnikar J. Impregnacija lesa z utekočinjenim lesom.
Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, 2007:70 str.

- Kržan A., Kunaver M. 2005. Microwave heating in wood liquefaction. *Journal of applied polymer science*, 101, 2: 1051 – 1056
- Kržan A., Kunaver M., Tišler V. 2005. Wood liquefaction using dibasic organic acids and glycols. *Acta Chimica Slovenica*, 52: 253 – 258
- Liri in sod. 1977. Der Einfluss von Holzarten, Spangrosse und Bindemittel auf Festigkeit und die Quellung von Spanplatten mit Hoheren elastomechanischen Eigenschaften. *Holzforschung und Holzverwertung*, 29, 6: 117 – 122
- Medved S. 2002. Iverne plošče in prosti formaldehid.
<http://www.gzs.si> Medved S. 2002. Iverne plošče in prosti formaldehid (16. 4. 2006)
- Medved S. 2004. Vpliv lastnosti iveri in zgradbe zunanjšega sloja na lastnosti večslojnih ivernih plošč, doktorska disertacija. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 149 str.
- Medved S. 1999. Vpliv lesne vrste na hrapavost zunanjšega sloja in prostorninsko maso brušenih ivernih plošč. *Les*, 51, 5: 125 – 130
- Medved S. 1999. Vpliv zgradbe zunanjšega sloja na sorpcijo in trdnost iverne plošče. Mag. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 106 str.
- Mihalić D. 2007. Optimizacija izdelave poliuretanske pene z uporabo utekočinjenega lesa. Dipl. delo. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 49 str.
- Neusser H., Krames U., Haidinger K., Serentschy W. 1969. Der Spancharacter und sein Einfluß auf die Deckeschichtqualität von Spanplatten. *Holzforschung und Holzverwertung*, 21, 4: 1 – 14

- Niemz P. 1993. Physik des Holzes und der Holzwerkstoffe. Leinfelden – Echterdingen, DRW – Verlag: 27 – 33
- Niemz P. 1982. Untersuchungen zum Einfluß der Struktur auf die Eigenschaften von Spanplatten – Teil 1: Einfluß von Partikelformat, Rohdichte, Festharzanteil und Fastparaffinanteil. Holztechnologie, 23,4: 206 – 213
- Odpadki in ravnanje z njimi, po dejavnosti podjetja. Statistični urad Republike Slovenije. (2007) http://www.stat.si/letopis/2007/29_07/29-13-07.xls (13.5.2008)
- Pirkmaier S. 1998. Formaldehid v ploščah, pohištvu in okolju. Izbrana poglavja iz predmeta “Vlakninska in iverna lesna tvoriva”. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
- Pirkmaier S., Mihevc V. 1986. Sproščanje formaldehida iz surovih in površinsko obdelanih ivernih plošč ter pohištvenih elementov – sedanje stanje in usmeritve. Les, 7 – 8: 195 – 200
- 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
- Resnik J. 1989. Lepila in lepljenje lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 30 – 40
- Schäfer M., Roffael E. 2000. On the Formaldehyde release of wood. Holz als Roh und Werkstoff, 58: 259 – 264
- Scott K.A. 2001. Economic Feasibility of Implementing a Resin Distribution Measurement System for MDF Fibre. Blacksburg, Virginia Polytechnic and State University: 31 – 41

Shi S. Q., Gardner D.J. 2000. Dynamic adhesive wettability of wood. *Wood and Fibre science*, 33, 1: 56 – 68

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. 2002. Utekočinjen les in njegova uporaba. *Les*, 54, 9: 281 – 284

Tohmura S., Li G., Qin T. 2005. Preparation and characterization of wood Polyalcoholbased isocyanate adhesives. *Journal of applied polymer science*, 98, 2: 791 – 795

ZAHVALA

Pri izdelavi diplomske naloge se v prvi vrsti najlepše zahvaljujem mentorju doc. dr. Sergeju Medvedu, za recenzijo pa izr. prof. dr. Milanu Šerneku. Zahvala gre tudi tehničnemu sodelavcu g. Janezu Renku za pomoč pri izdelavi plošč in pripravi vzorcev.

Posebna zahvala gre mojemu možu Krunu in mojim trem korenjakom; Dominiku, Frančišku in Izaku za potrpežljivost in vzpodbude, da sem končala študij.

Nazadnje pa se želim zahvaliti še očiju in mami za varstvo otrok, ker sta mi s tem zelo olajšala študijsko pot.