

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Dejan SAŠEK

**ČASOVNA ODVISNOST EMISIJE FORMALDEHIDA
IZ LESNIH PLOŠČNIH KOMPOZITOV**

MAGISTRSKA NALOGA

Magistrski študij – 2. stopnja

Ljubljana, 2015

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Dejan SAŠEK

**ČASOVNA ODVISNOST EMISIJE FORMALDEHIDA IZ LESNIH
PLOŠČNIH KOMPOZITOV**

MAGISTRSKA NALOGA
Magistrski študij – 2. stopnja

**TIME RELATED EMISSION OF FORMALDEHYDE FROM WOOD
BASED COMPOSITES**

M. SC. THESIS
Master Study Programmes

Ljubljana, 2015

Magistrska naloga je zaključek magistrskega študija Lesarstva – 2. stopnja. Delo je bilo opravljeno na Katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin, Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je dne 16. 1. 2014 odobril naslov magistrske naloge in za mentorja imenovalizr. prof. dr. Sergeja Medveda, za recenzentko pa doc. dr. Ido Poljanšek.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Podpisani izjavljam, da je naloga rezultat lastnega raziskovalnega dela. Izjavljam, da je elektronski izvod identičen tiskanemu. Na univerzo neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravici shranitve avtorskega dela v elektronski obliki in reproduciranja ter pravico omogočanja javnega dostopa do avtorskega dela na svetovnem spletu preko Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete.

Dejan Sašek

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Du2
DK	UDK 630*862
KG	časovna odvisnost/emisija/formaldehid/lesni ploščni kompoziti
AV	SAŠEK, Dejan
SA	MEDVED, Sergej (mentor)/POLJANŠEK, Ida (recenzentka)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2015
IN	ČASOVNA ODVISNOST EMISIJE FORMALDEHIDA IZ LESNIH PLOŠČNIH KOMPOZITOV
TD	magistrska naloga (Magistrski študij – 2. stopnja)
OP	IX, 44 str., 19 pregl., 29 sl., 21 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Emisija prostega formaldehida iz lesnih ploščnih kompozitov se s časom spreminja. V magistrski nalogi smo poskušali določiti hitrost spreminjanja emisije prostega formaldehida v odvisnosti od časa klimatizacije plošč. Uporabili smo različne vzorce OSB-plošče, vlaknene plošče, iverne plošče in furnirne plošče. Preizkušance smo izpostavili normalnim klimatskim pogojem. Emisijo smo določili po plinski metodi (SIST EN 717-2). Opravili smo 6 meritev v intervalu 14 dni. Poleg emisije smo spremljali tudi ravnovesno vlažnost kompozitov in velikost spektra emisije prostega formaldehida pri valovni dolžini 410 ± 25 Hz. Iz velikosti spektra smo izračunali površino. Ugotovili smo, da se površina spektra veča z emisijo, dosegli smo tudi zelo dobre korelacije med površino in emisijo formaldehida. Z večanjem ravnovesne vlažnosti in posledično večje količine vode v vzorcu se je s časovnim zamikom povečala tudi emisija prostega formaldehida.

KEY WORDS DOCUMENTATION

ND Du2

DC UDC 630*862

CX time related/emission/formaldehyde/wood base composites

AU SAŠEK, Dejan

AA MEDVED, Sergej (supervisor)/POLJANŠEK, Ida (reviewer)

PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c.VIII/34

PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology

PY 2015

TY TIME RALATED EMISSION OF FORMALDEHYDE FROM WOOD BASED COMPOSITES

DT M. Sc. Thesis (Master Study Programmes)

NO IX, 44 p., 19 tab., 29 fig., 21 ref.

LA sl

Al sl/en

AB Formaldehyde emission in wood based composites is changing with time. In our research we examined the change in formaldehyde emission related to the time of storage. We used different wood based composites such as OSB, fiberboard (MDF), particleboard and plywoods. All samples were exposed to normal room conditions. Emission was determined by gas method, according to SIST EN 717-2. We performed 6 measurements at intervals of 14 days. Total time of storage and monitoring was 84 days. Beside determination of emission we were determining equilibrium moisture content and the surface under spectrum around 412 nm. From the size of spectrum we calculated the surface and compared it with the nominal value of emission. We have found that surface of spectrum increases with higher emission of free formaldehyde. We have also determined the correlation between surface and formaldehyde emission. With increasing moisture the emission of free formaldehyde was increasing.

KAZALO VSEBINE

	str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA.....	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE.....	V
KAZALO SLIK.....	VIII
KAZALO PREGLEDNIC.....	IX
1 UVOD	1
1.1 NAMEN DELA	1
1.2 CILJ RAZISKOVANJA	2
2 SPLOŠNI DEL.....	3
2.1 FORMALDEHID	3
2.1.1 Splošne lastnosti formaldehida.....	3
2.1.2 Nastanek in pojavnost formaldehida	4
2.1.3 Emisijski razredi.....	5
2.1.4 Načini zmanjšanja emisije formaldehida v lesnih ploščnih kompozitih...	5
2.2 LEPILA.....	6
2.2.1 Urea-formaldehidna lepila.....	6
2.2.2 Melamin-formaldehidna lepila.....	8
2.2 LESNI PLOŠČNI KOMPOZITI	9
2.3 METODE DOLOČANJA PROSTEGA FORMALDEHIDA IZ LESNIH PLOŠČNIH KOMPOZITOV	10
2.3.1 Metoda perforator	10
2.3.2 Steklениčna ali WKI-metoda.....	13
2.3.3 Metoda komore	14
2.3.4 Metoda plinske analize.....	15
3 MATERIALI IN METODE	16
3.1 MATERIALI	16
3.2 METODE DELA	17
3.2.1 Priprava vzorcev za testiranje.....	17
3.2.2 Določanje emisije formaldehida – plinska metoda.....	17
3.2.3 Analiza emisije formaldehida s spektrofotometrom	19
3.2.4 Interval meritev	20
3.2.5 Določitev in izračun površine spektra	21

4	REZULTATI.....	22
4.1	EMISIJA PROSTEGA FORMALDEHIDA IZ KOMPOZITOV	22
4.1.1	OSB-plošča	22
4.1.2	Konstruktivska iverna plošča	22
4.1.3	Iverna plošča debeline 18 mm	23
4.1.4	Iverna plošča debeline 12 mm	23
4.1.5	Iverna plošča debeline 3 mm	24
4.1.6	Topolova furnirna plošča	24
4.1.7	Bukova furnirna plošča.....	25
4.1.8	Emisija MDF-plošče debeline 19 mm	25
4.1.9	MDF-plošča debeline 4 mm	26
4.1.10	MDF-plošča debeline 3 mm	26
4.2	VPLIV RAVNOVESNE VLAŽNOSTI KOMPOZITA NA EMISIJO.....	27
4.2.1	Vlažnost OSB-plošč	27
4.2.2	Vlažnost konstrukcijske iverne plošče.....	28
4.2.3	Vlažnost 18-milimetrskve iverne plošče	28
4.2.4	Vlažnost 12-milimetrskve iverne plošče	29
4.2.5	Vlažnost 3-milimetrskve iverne plošče	29
4.2.6	Vlažnost topolove furnirne plošče	30
4.2.7	Vlažnost bukove furnirne plošče	30
4.2.8	Vlažnost 19-milimetrskve MDF-plošče.....	31
4.2.9	Vlažnost 4-milimetrskve MDF-plošče.....	31
4.2.10	Vlažnost 3-milimetrskve MDF-plošče.....	32
4.3	RAVNOVESNA ZRAČNA VLAŽNOST, POVRŠINA SPEKTRA IN EMISIJA	33
4.3.1	OSB	33
4.3.2	Konstruktivska iverna plošča	33
4.3.3	Iverna plošča debeline 18 mm	34
4.3.4	Iverna plošča debeline 12 mm	34
4.3.5	Iverna plošča debeline 3 mm	35
4.3.6	Topolova furnirska plošča	35
4.3.7	Bukova furnirska plošča	36
4.3.8	MDF debeline 19 mm	36
4.3.9	MDF debeline 4 mm	37
4.3.10	MDF debeline 3 mm	37

5	RAZPRAVA IN SKLEPI.....	38
5.1	RAZPRAVA.....	38
5.1.1	Primerjava emisije med posameznimi kompoziti.....	38
5.1.2	Vpliv spremembe vlažnosti na emisijo	39
5.1.3	Povezava med površino spektra in emisijo	41
5.2	SKLEPI.....	42
6	VIRI	43
	ZAHVALA	45

KAZALO SLIK

Slika 1: Zmanjšanje emisije formaldehida v ivernih ploščah med leti 1978 do 2006 (Marutzky, 2008).....	5
Slika 2: Skica sestavljene aparature za ekstrakcijo formaldehida po metodi perforator (Štaleker, 2006)	12
Slika 3: Čaša z vzorcem.....	13
Slika 4: Aparatura za plinsko analizo emisije prostega formaldehida	15
Slika 5: Shema komore za plinsko analizo (SIST EN 717-2)	18
Slika 6: Kiveta s pokrovčkom z dolžino 50 mm	19
Slika 7: Spektrofotometer.....	19
Slika 8: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v OSB-plošči	22
Slika 9: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v konstrukcijski iverni plošči.....	23
Slika 10: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v 18-milimetrski iverni plošči.....	23
Slika 11: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v 12-milimetrski iverni plošči.....	24
Slika 12: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v 3-milimetrski iverni plošči.....	24
Slika 13: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v topolovi furnirni plošči.....	25
Slika 14: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v bukovi furnirni plošči	25
Slika 15: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v 19-milimetrski MDF-plošči.....	26
Slika 16: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v 4-milimetrski MDF-plošči.....	26
Slika 17: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v 3-milimetrski MDF-plošči.....	27
Slika 18: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri OSB-plošči.....	27
Slika 19: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri konstrukcijski iverni plošči.....	28
Slika 20: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri iverni plošči debeline 18 mm.....	28
Slika 21: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri iverni plošči debeline 12 mm.....	29
Slika 22: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri iverni plošči debeline 3 mm.....	29
Slika 23: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri topolovi furnirni plošči	30
Slika 24: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri bukovi furnirni plošči	30
Slika 25: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri MDF-plošči debeline 19 mm	31
Slika 26: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri MDF-plošči debeline 4 mm.....	31
Slika 27: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri MDF-plošči debeline 3 mm.....	32
Slika 28: Primerjava emisije med različnimi vrstami kompozitov in debelin plošč	38
Slika 29: Povprečna ravnovesna vlažnost v posameznem kompozitu	40

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Lastnosti formaldehida 39-odstotne raztopine (Jambreković, 2004)	3
Preglednica 2: Proizvodi, ki vsebujejo formaldehid (Jambreković, 2004)	4
Preglednica 3: Emisijski razredi	5
Preglednica 4: Poraba lepila v EU leta 2004 (Global insight, 2007).....	6
Preglednica 5: Lastnosti posameznih plošč	9
Preglednica 6: Parametri komore	14
Preglednica 7: Legenda pripadajočih elementov (SIST EN 717-2)	18
Preglednica 8: Pregled poteka meritev	20
Preglednica 9: OSB – rezultati meritev	33
Preglednica 10: Konstrukcijska iverna plošča – rezultati meritev	33
Preglednica 11: Iverna plošča debeline 18 mm – rezultati meritev.....	34
Preglednica 12: Iverna plošča debeline 12 mm – rezultati meritev.....	34
Preglednica 13: Iverna plošča debeline 3 mm – rezultati meritev.....	35
Preglednica 14: Topolova furnirska plošča – rezultati meritev	35
Preglednica 15: Bukova furnirska plošča – rezultati meritev.....	36
Preglednica 16: MDF debeline 19 mm – rezultati meritev	36
Preglednica 17: MDF debeline 4 mm – rezultati meritev	37
Preglednica 18: MDF debeline 3 mm – rezultati meritev	37
Preglednica 19: Korelacija med površino in emisijo glede na vrsto plošče	41

1 UVOD

1.1 NAMEN DELA

Formaldehid (HCHO) je gorljiv brezbarven plin ostrega vonja. Pri normalni sobni temperaturi in normalnem zračnem tlaku ima molekulsko maso 30,03 g/mol. Formaldehid je topen v vodi, etanolu in dietil etru. Uporablja se v raztopini ali polimerizirani obliki kot paraformaldehid. Formaldehid je v naravi zelo pogost aldehyd, saj se tvori v ozračju med oksidacijo ogljikovodikov, sama koncentracija pa je zelo nizka, in sicer le okoli 1–20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, odvisno od okolja. Razlogi za povečanje koncentracije so lahko promet ali industrija. Vrednosti se lahko povečajo tudi do 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Bolj kot na odprtem prostoru predstavlja formaldehid problem v zaprtih prostorih, saj se njegova koncentracija bistveno poveča zaradi izdelkov, ki vsebujejo formaldehid, in se nato sprošča v ozračje (WHO 2002).

V industriji lesnih plošč se za izdelavo plošč uporabljajo lepila, ki za svoje zamreženje potrebujejo formaldehid, kot so npr. urea-formaldehid (v nadaljevanju UF), melamin-formaldehidno (v nadaljevanju MF), melamin-urea-formaldehidno (v nadaljevanju MUF), fenol-formaldehidno (v nadaljevanju FF)) lepilo. Formaldehid, dodan lepilni mešanici, povzroči utrjevanje lepila, ker pa je formaldehida v presežku, se ga nekaj takoj emitira, nekaj pa ga ostane v kompozitu. Pri procesu staranja, kot rečemo nadaljnjemu utrjevanju smole iz metilenetrskih vezi, nastajajo bolj stabilni metilenski mostički, stranski produkt procesa pa je formaldehid. Ta se nato ob spremembi relativne zračne vlažnosti in temperature skozi čas emitira v okolico. Formaldehid se nahaja tudi v lesu samem, ki še dodatno prispeva k emisiji.

Kakovost zraka v prostorih in emisija formaldehida iz lesnih kompozitov sta prvič postala tema v širši javnosti v poznih 70. letih prejšnjega stoletja, ko je energetska kriza spodbudila varčevanje energije z dobro izolacijo domov. To je znižalo stopnjo infiltracije zunanjega zraka in splošno povečalo stopnjo zračnih onesnaževalcev v notranjih prostorih. S spremembo formulacije UF-lepil in uvedbo nekaterih novih lepil so se emisije znatno znižale. Za primerjavo, v 70. letih so emisije dosegale vrednosti do 3 ppm (0,1 ppm = 0,124 mg/m^3), zdaj pa so te emisije znatno nižje, saj znašajo pod 0,1 ppm (dovoljena emisija je 0,1 ppm). Koncentracija prostega formaldehida se lahko znatno poveča zaradi različnih vzrokov. Vzrok je pogosta uporaba izdelkov z vsebnostjo formaldehida, ki se lahko ob določenih pogojih prekomerno sprošča v okolje, v katerem živimo. Večje kot je število izdelkov z vsebnostjo formaldehida, večja je nevarnost prekomernih vrednosti emisije prostega formaldehida. Formaldehid je bil do pred kratkim uvrščen s strani Svetovne zdravstvene organizacije (v nadaljevanju WHO) kot spojina, ki je lahko rakotvorna (skupina 2a).

Leta 2004 pa je mednarodna agencija za raziskovanje rakavih obolenj IARC (International Agency for Research on Cancer) uvrstila formaldehid v skupino 1 med dokazano rakotvorne snovi za človeka. Pri tem je treba poudariti, da se lahko rakotvornost pojavi pri emisiji nad 7 mg/m^3 (IARC, 2004). V koncentraciji 650 ppm pa je smrtonosen v nekaj minutah (Jamšek in Šarc, 2007). Glede na vsa dognanja, ki so bila objavljena med letoma 2005 in 2008, je Evropska unija (v nadaljevanju EU) opredelila formaldehid v kategorijo 3-R40 (spojine z omejenimi dokazi o rakotvornosti), kar je najnižja kategorija možnih rakotvornih spojin v EU.

Emisija formaldehida iz lesnih plošč je časovno odvisna reakcija, in sicer so emisije največje takoj po končanem stiskanju, nato se emisija zmanjšuje. Emisija formaldehida doseže polovično vrednost (glede na vrednost po stiskanju) v času med 3 in 9 mesecev, odvisno od strukture, debeline in gostote plošče, vrste in deleža lepila.

1.2 CILJ RAZISKOVANJA

V magistrski nalogi bomo raziskovali, kako se spreminja emisija formaldehida iz lesnih plošč skozi čas. Za raziskavo bomo uporabili več vrst lesnih kompozitov različnih debelin, kot so iverne, vlaknene, furnirske, konstrukcijske iverne in OSB-plošče. Cilj magistrske naloge je izdelava modela časovne odvisnosti emisije formaldehida.

2 SPLOŠNI DEL

2.1 FORMALDEHID

2.1.1 Splošne lastnosti formaldehida

Formaldehid (registracijska številka 50-00-00 (CAS)) oz. z drugimi imeni poznan kot metanal, metilen oksid, oksimetilen, metilaldehid, oskimetan in mravljični aldehid, se pri sobni temperaturi pojavlja kot brezbarven plin z ostrim vonjem. Formaldehid je zelo reaktiven, zato zelo hitro polimerizira, prav tako je zelo gorljiv in lahko v mešanici z zrakom tudi eksplodira. Pri temperaturi nad 150 °C razpade. Topen je v polarnih topilih, vodi in alkoholu. V vodnih raztopinah lahko formaldehid hidrira in polimerizira ter se pojavi kot metilen glikol. Komercialno se formaldehid najpogosteje pojavlja v vodni raztopini kot formalin, koncentracija formaldehida v taki raztopini pa znaša nekje med 10–50 %. Raztopini je po navadi dodan tudi metanol kot stabilizator. V trdni obliki se formaldehid pojavlja kot trioksan, ki je polimeriziran paraformaldehid z 8–100 enot formaldehida (CICAD, 2002).

Nastanek formaldehida iz metanola:



Preglednica 1: Lastnosti formaldehida 39-odstotne raztopine (Jambreković, 2004)

Lastnost	Vrednost
Relativna molekulska masa (g/mol)	30,03
Agregatno stanje	Brezbarvna tekočina
Točka tališča (°C)	–15
Točka vrelišča (°C)	101 (za 39-odstotno raztopino)
Temperatura samovžiga (°C)	430
Plamenišče (°C)	50–80
Parni tlak (v Pa pri 25 °C)	516000
Topnost v vodi (mg/l pri 25 °C)	med 400000 in 550000
Pretvorni faktor	1ppm = 1,2 mg/m ³

V EU je formaldehid uvrščen v kategorijo substanc 3-R40, kar pomeni omejen dokaz o rakotvornih učinkih. Kategorija 3-R40 je najnižja možna evropska kategorija za sum rakotvornosti. V Združenih državah Amerike spada formaldehid v skupino z možno kancerogenostjo pri ljudeh (Fanin in sod., 2009).

2.1.2 Nastanek in pojavnost formaldehida

Formaldehid se tvori v troposferi s fotokemično oksidacijo ogljikovodikov, kot so alkani (metan), alkeni, aldehidi, alkoholi. Del formaldehida se tvori med naravnimi procesi, kot so požari, pojavlja se tudi v živih organizmih, npr. bakterijah, algah, planktonu in rastlinah. Večji del formaldehida pa proizvedemo ljudje sintetično. Velika emisija formaldehida nastane med izgorevanjem goriv v motorjih z notranjim izgorevanjem, med izgorevanjem lesa in v termoelektrarnah. Emisije nastajajo tudi v kemični industriji, kjer se pojavlja kot biocidno sredstvo za konzerviranje, razkuževanje, in pri proizvodnji lepil na osnovi formaldehida. V tekstilni industriji se formaldehid uporablja za impregnacijo tekstila, s tem pa izboljšamo odpornost proti vodi, ognju, proti gubanju blaga in obrabi tekstila. V zdravstvu in veterini služi predvsem kot dezinfekcijsko sredstvo. V kmetijstvu se uporablja predvsem kot pesticid za zaščito kmetijskih pridelkov. V lesni industriji se pojavlja pri izdelavi lesnih plošč, predvsem ivernih, MDF- in furnirskih plošč, kjer se uporabljajo lepila na osnovi formaldehida. Spisek proizvodov, kjer lahko najdemo formaldehid, je zelo raznolik (Preglednica 2). Formaldehid se prav tako uporablja za balzamiranje v pogrebnih službah (CICAD, 2002).

Preglednica 2: Proizvodi, ki vsebujejo formaldehid (Jambrečković, 2004)

FORMALDEHID				
Monomer	karbamid, melamin	fenol, resorcin	amonijak	različni dodatki
Vrsta Produkta	AMINOPLAST I	FENOPLASTI	HEKSAMETILENTETRAMIN	OSTALI PRODUKTI
Uporaba	lepila	lepila	zamreževalci (utrjevalci)	specialna lepila
	impregnati za papir	laminati	sredstva za vulkanizacijo	pomožna sredstva za lake
	veziva za lake	veziva za lake	polnila	pene
	gnojila	veziva za brusne papirje	zdravila	razredčila
	konzervansi	smole	fungicidna sredstva	sredstvo za penjenje
	ionski izmenjevalci	sredstva za penjenje	konzervansi	barvila
			emulgatorji	topila
			razredčila	različne umetne snovi

2.1.3 Emisijski razredi

Leta 1980 so se v Evropi oblikovali trije emisijski razredi, ki določajo največjo določeno emisijo za določen razred. Emisijski razredi določajo največje dovoljene stopnje emisije za določen razred, in sicer poznamo razrede E1, E2 in E3, pri čemer predstavlja razred E1 najnižjo možno emisijo formaldehida in je tudi edini dovoljen razred v EU (Preglednica 3).

Preglednica 3: Emisijski razredi

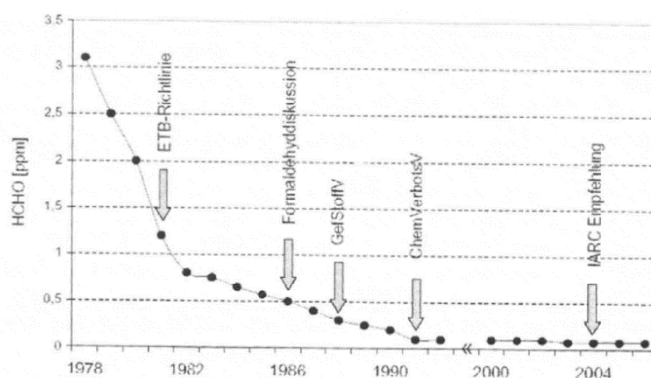
EMISIJSKI RAZRED	EMISIJA HCHO V PPM*	PERFORATOR VREDNOST EN 120**
E1	0,1	10
E2	0,1 do 1,0	10 do 30
E3	1,0 do 2,3	30 do 60

* 1 ppm = 1,2 mg formaldehida v 1 m³ zraka

** mg formaldehida/100 g atro plošče

2.1.4 Načini zmanjšanja emisije formaldehida v lesnih ploščnih kompozitih

V zadnjih 30. letih se je emisija prostega formaldehida bistveno zmanjšala (Slika 1) zaradi različnih pritiskov javnosti, ekoloških organizacij in drugih organizacij, deloma pa tudi zaradi obširnih raziskav, ki so posledično prinesla nova dognanja na področju emisije formaldehida.



Slika 1: Zmanjšanje emisije formaldehida v ivernih ploščah med leti 1978 do 2006 (Marutzky, 2008)

Emisijo prostega formaldehida lahko znižamo na več načinov:

- z uporabo lepil, ki za utrjevanje ne potrebujejo formaldehida, ali z uporabo lepil z nizkim deležem formaldehida,
- z ustrežnejšim razmerjem med formaldehidom in ureo oz. melaminom,
- z drugo vrsto in deležem utrjevalca,
- z uporabo bolj vlažnega iverja, saj formaldehid izhaja že v fazi stiskanja, ko odvečna para izpari, stiskanje plošče se podaljša,

- s podaljšanjem stiskanja pri višjih temperaturah, poveča pa se hidroliza lepila, kar povzroči slabše mehanske lastnosti plošče,
- z uporabo plošč pri nižjih temperaturah in pri nižji relativni zračni vlažnosti,
- z uporabo lovilcev in zadrževalcev,
- z uporabo premaznih sredstev na osnovi amonijaka,
- z zapiranjem robov in površin z uporabo različnih folij, laminatov in premaznih sredstev.

Prav tako je zelo pomemben dejavnik čas, saj se emisija že v času enega meseca zmanjša za 25 %, v času šestih mesecev pa se koncentracije formaldehida zmanjšajo kar za polovico (Medved, 2008).

2.2 LEPILA

Za oblepljanje lesnih ploščnih kompozitov se najpogosteje uporabljajo urea-formaldehidna lepila (UF), saj so cenovno najbolj ugodna (Preglednica 4). Poleg UF-lepil se uporabljajo tudi melamin-formaldehidna lepila (MF), melamin-urea-formaldehidna lepila (MUF) in fenol-formaldehidna lepila (FF).

Preglednica 4: Poraba lepila v EU leta 2004 (Global insight, 2007)

Vrsta lepila	Poraba (%)
Urea-formaldehidno lepilo (UF)	55
Melamin-formaldehidno lepilo (MF)	14
Fenol-formaldehidno lepilo (FF)	7
Ostala	24

2.2.1 Urea-formaldehidna lepila

Osnovne sestavine za izdelavo uree so nafta, premog, voda in zrak. Amonijak se pridobi iz dušika in vodika po Haber-Boschevem postopku. Pri sintezi uree amonijak reagira z ogljikovim dioksidom (sečnina, karbamid), kot stranski produkt se odcepi voda, saj gre za polikondenzacijski postopek. Sečnina je kristalen higroskopičen prah bele barve, brez vonja in topen v vodi.

Nastanek uree iz amonijaka in ogljikovega dioksida:



Nastanek formaldehida z delno oksidacijo metanola:



Da postopek kondenzacije med ureo in formaldehidom poteče pravilno, moramo biti pozorni na molarno razmerje, koncentracijo, temperaturo, čas in pH-vrednost. S spreminjanjem teh parametrov dobimo različne lastnosti samega lepila. Ureo v trdni obliki raztopijo v 40-odstotni vodni raztopini formaldehida pri vrednosti pH 7 in sobni temperaturi. V raztopino z 1 molom uree se dodaja 1–1,2 mola formaldehida. Pri izdelavi lepila, ko je dosežena primerna viskoznost in ko je lepilo še topno v vodi, ustavijo proces s spremembo temperature in pH-vrednosti. Najpogosteje z bazo spremenijo vrednost pH iz kislega na vrednost 7,5 oz. 8, torej rahlo bazično. Uporabna doba take raztopine je pri 18 °C do 3 mesece in je odvisna predvsem od pogojev skladiščenja. Podaljšanje življenjske dobe raztopine je možno, če se jo posuši v protitočnem zračnem sušilniku, pri čemer dobimo UF-smolo v prašni obliki. Življenjska doba se tako lahko podaljša tudi do enega leta. S staranjem se UF-lepilu povečuje viskoznost (ireverzibilen proces).

Utrjevanje UF-lepila je kemijski in fizikalni proces. Fizikalni del procesa je oddajanje disperzijskega sredstva (vode). Kemijski del procesa ustvarimo tako, da ponovno znižamo pH-vrednost. To dosežemo z dodajanjem kislega utrjevalca ali substance, ki ob reakciji z ureo povzroči sproščanje kisline. Dandanes se najpogosteje uporabljata amonijev sulfat in amonijev nitrat. Padanje pH-vrednosti in posledično vsebnosti prostega formaldehida je odvisno od temperature. Z višanjem temperature pospešimo reakcijo. Prehiter padec pH-vrednosti je nezaželen, saj bi se lepilo prehitro utrdilo, zato se mu dodaja pufre, kot so amonijak, urea, heksametilen tetramin, ki zagotovijo manjši padec pH-vrednosti, s tem pa podaljšajo čas lepilne mešanice (Resnik, 1997).

Za lepljenje pri nižjih temperaturah oz. pri temperaturah, nižjih od 100 °C, potrebujemo močnejše utrjevalce, zmanjša pa se tudi količina dodanega pufra, s čimer zmanjšamo čas uporabnosti lepilne mešanice. Za utrjevanje pri sobnih temperaturah se uporabljajo proste kisline, to so po navadi organske kisline z dobro topnostjo v vodi in z zelo nizko vrednostjo pH (okoli 2), kot sta npr. citronska kislina, vinska kislina. Zaradi pospešene reakcije in s tem krajšega časa utrjevanja je primernejši ločen nanos smole in utrjevalca. Pri hladnem lepljenju prihaja do dviga vlažnosti v okolici lepilnega spoja, saj se med utrjevanjem lepila kot stranski produkt kondenzacije izloča voda, kar ima za posledico zmanjšanje trdnosti lepilnega spoja (Kollmann, 1975).

Formaldehid se v lesnih ploščah pojavlja v različnih stanjih, najbolj želena oblika je, da je s kovalentnimi vezmi vezan v lepilnem spoju, pojavlja pa se tudi kot polimerni trdni formaldehid. Monomeri formaldehida se lahko ujamejo v prazne prostore ali se absorbirajo v les. Pri procesu stiskanja plošč imamo povišane temperature in spremembe v vlažnosti ter vrednosti pH. Zaradi povišane temperature in vrednosti pH je hidroliza bolj izrazita, posledično prihaja do razpada lepilnega spoja in sprosti se več formaldehida. Formaldehid se veže v vodno paro, ki izhaja iz kompozita med ohlajevanjem.

Prednosti UF-lepila so predvsem možnost lepljenja po hladnem, toplem in vročem postopku, ne pušča madežev na lesu, lepilni spoj je brezbarven, vnos vode pa je relativno majhen. UF-lepilo je tudi cenovno ugodno, prav tako ga lahko mešamo z ostalimi lepili (najpogosteje z melaminskimi lepili). Z dodajanjem različnih dodatkov lepilni mešanici spreminjamo lastnosti, s tem pa pridobimo na uporabnosti. Lepilo je odporno proti insektom, mikroorganizmom in organskim topilom. Lepilo daje trdne, vendar krhke lepilne spoje.

Slabosti UF-lepila so slaba odpornost proti vlagi, vodi in spremenljivim klimatskim razmeram ter visoki temperaturi. Zaradi svoje trdote obrabljajo obdelovalna orodja. V primerjavi z drugimi lepili na osnovi formaldehida (MUF, MF ...) je sproščanje formaldehida znatno višje (Resnik, 1997).

2.2.2 Melamin-formaldehidna lepila

Podobno kot urea-formaldehidna lepila spadajo tudi melaminska lepila v skupino aminoplastnih lepil. Osnovna sestavina teh lepil je heterociklična dušikova spojina melamin.

Iz kalcijevega karbida in dušika nastane kalcijev cianamid:



Kalcijev cianamid reagira z žveplovo kislino v diciandiamid, ta pa dalje z amonijakom ob povišani temperaturi in tlaku v melamin. Proces kondenzacije melamina in formaldehida je podoben kot pri UF-smoli, saj poteka v kislem okolju pri pH 5–6, in sicer lahko 1 mol melamina reagira s 6 moli formaldehida, v praksi reagira s 3–4 moli formaldehida. Podobno kot pri UF-lepilu sproži reakcijo sprememba vrednosti pH. Reakcija lahko poteče v hladnem ali vročem okolju. Pri vročem lepljenju ni treba dodajati utrjevalca, temperatura pri vročem lepljenju znaša 150 °C. Utrjevalci so kisline ali amonijske soli (amonijev sulfat, amonijev nitrat ...) močnih kislin (Resnik, 1997).

Prednost melaminskih lepil je večja odpornost proti vlagi in vodi v primerjavi z UF-lepili. Lepilni spoji so pri povišanih temperaturah obstojnejši/stabilnejši. Primernejša so za uporabo pri nižjih temperaturah in za posebna lepljenja, ko se zahtevajo zelo kratki časi lepljenja. Poleg lepljenja so primerni tudi za impregnacijo površin lesnih plošč, saj jim s tem izboljšamo odpornost proti vodi oz. povišani vlažnosti. Melaminskim lepilom lahko dodamo tudi veliko dodatkov za različne lastnosti, pri tem pa ohranimo dobre lastnosti samega melamina. Lepilni spoj melamina je odporen proti kemikalijam, oljem, organskim topilom, insektom in mikroorganizmom.

Slabost melaminskega lepila je predvsem cena, saj so zelo draga, zato jim po navadi dodajamo polnila. Melaminska lepila lahko uporabljamo z UF-smolo in dobimo melaminsko-urea-formaldehidna lepila (MUF). MUF-lepila so bolj vodoodporna, zato je tudi lepilni spoj je bolj stabilen, kar se odraža v manjši emisiji formaldehida.

2.2 LESNI PLOŠČNI KOMPOZITI

Lesni ploščni kompoziti so proizvodi, narejeni iz lesa, ki ga najpogosteje povezuje lepilo. Les se glede na proizvod pojavlja v različnih oblikah, in sicer v obliki furnirja, iveri in vlaken. Glede na končni namen se prilagajajo tudi vrsta lepila in razni dodatki za izboljšanje določenih lastnosti. Prednosti kompozitov pred masivnim lesom so homogenost, prilagajanje lastnosti namenu uporabe. Za izdelavo lesnih ploščnih kompozitov, predvsem ivernih plošč, se za izdelavo uporablja les slabše kakovosti, lahko pa se uporabijo tudi lesovi s slabšimi mehanskimi lastnostmi. Plošče so lahko narejene iz ostankov lesa oz. recikliranega lesa. Lesni ploščni kompoziti so v primerjavi z masivnim lesom cenovno bolj ugodni.

Preglednica 5: Lastnosti posameznih plošč

	OSB	Furnirna plošča	Vlaknena plošča	Iverna plošča
Osnovni gradnik	Strandsi	Luščen furnir	Vlakna	Iverje
Gostota (kg/m ³)	600–680	Odvisna od vrste lesa	400–900	500–800
Delež lepila	4–10 %	120–260 g/m ²	9–12 %	6–9 %
Temperatura stiskanja (°C)	180–220	90–135	140–165	140–165
Tlak Stiskanja N/mm ²	3–7	0,6–1	5	1,2–4
Vlažnost gradnikov %	2–6	6–8	5	2–7

Lesni ploščni kompoziti so izdelani iz lesa iglavcev in listavcev. Les iglavcev zaradi svojih anatomskih značilnosti izloča več formaldehida od lesa listavcev. Iglavci vsebujejo okoli 30 % lignina in okoli 25 % hemiceluloz, listavci pa vsebujejo 30–35 % hemiceluloz in samo 20 % lignina. Lignin izloča več formaldehida kot celuloza, zato les iglavcev vsebuje

več formaldehida kot les listavcev. Lignin listavcev se od lesa iglavcev razlikuje tudi po kemični sestavi, saj vsebuje več metoksilnih in acetilnih skupin ter ksiloznih enot, ki pozitivno vplivajo k zmanjšanju nastalega formaldehida v lesu. Na vsebnost formaldehida v lesu vplivajo tudi ekstraktivi; nekateri izločajo formaldehid, drugi pa nase vežejo prosti formaldehid. Na emisijo vpliva tudi, ali je les iz jedrovine ali beljave; les jedrovine vsebuje znatno višje vrednosti polifenolnih snovi, ki so zmožne reagirati s formaldehidom (Schäfer in Roffael, 2000).

OSB-plošče so izdelane tako iz lesa iglavcev kot lesa listavcev. OSB-ploščam se pogosto dodaja melamin, ki občutno izboljša odpornost plošče na vlažnost, s tem ima ta nižjo ravnovesno vlažnost, kar pomeni, da sprejme manj vode, posledično pa ostane v sami plošči vezanega več prostega formaldehida. Melaminska lepila so bolj obstojna na povišano temperaturo in ne prihaja do tako izrazite hidrolize kot pri UF-lepilih. Plošče imajo tudi dokaj visoko gostoto, kar pripomore k znižanju emisije.

Furnirne plošče glede na ostale plošče podobne debeline vsebujejo največ lepila. Emisija furnirne plošče je predvsem odvisna od vrste furnirja in posledično same gostote plošče. Temperatura stiskanja je nižja kot pri ostalih ploščah, zato prihaja do manjše hidrolize lepila. Na emisijo vpliva tudi vlažnost furnirja pred stiskanjem; furnir z večjo vsebnostjo vode pred stiskanjem bo pri ohlajevanju izločal več pare z vsebnostjo formaldehida. Furnirane plošče, izdelane iz furnirja z večjo ravnovesno vlažnostjo, bodo imele slabše mehanske lastnosti. Pri proizvodnji plošč je zato treba biti pozoren tudi na njihove mehanske lastnosti. Vpliv bolj vlažnih gradnikov velja tudi za MDF-plošče, ki so lahko izdelane po mokrem ali suhem postopku.

2.3 METODE DOLOČANJA PROSTEGA FORMALDEHIDA IZ LESNIH PLOŠČNIH KOMPOZITOV

Določevanje vsebnosti prostega formaldehida iz lesnih ploščnih kompozitov poteka po različnih metodah. Te imajo glede na vrsto in značilnost kompozita prednosti in slabosti.

2.3.1 Metoda perforator

Metodo perforator uporabljajo za ugotavljanje prostega formaldehida v ivernih ploščah, MDF- in furnirnih ploščah. Metoda je bila razvita v okviru organizacije FESYP leta 1974. Uporablja se kot standardizirana evropska norma SIST EN 120. Temelji na tako imenovani tekočinsko-tekočinski ekstrakciji, in sicer formaldehid iz preizkušanca ekstrahiramo v toluen, iz tega pa v vodo. Nadaljnja detekcija formaldehida se izvede z jodometrično titracijo ali spektrofotometrično.

Za izvedbo metode perforator potrebujemo približno 110 g preizkušancev dimenzij 25×25 mm $\times$ debelina plošče. Preizkušancem se predhodno določi vsebnost vlage, tako da se jih suši pri temperaturi 103 ± 2 °C do konstantne teže (približno 12 ur). V 1000-mililitrsko okroglo bučko damo preizkušance in prelijemo s 600 ml toluena. Nanj namestimo ekstraktor dolžine 40 in premera 7 cm, v katerega vlijemo 1000 ml destilirane vode. V ekstraktorju je nameščena steklena cevka, ki je zaključena s sintrano ploščico. Naloga ploščice je, da čim bolj razprši raztopino formaldehida v toluenu in s tem omogoči bolj učinkovit prehod formaldehida v vodo. Nad ekstraktorjem postavimo hladilnik, kjer se para toluena kondenzira. Pod bučko se vstavi grelec za segrevanje vsebine. V erlenmajerico nalijemo 100 ml destilirane vode, ki prepreči uhajanje formaldehida prek hladilnika.

Toluen ekstrahira formaldehid iz preizkušancev, toluen in formaldehid potujeta do povratnega hladilnika, kjer se kondenzirata. Kondenz se nato nabira v srednjem delu ekstraktorja, kjer prek sintrane ploščice formaldehid prehaja iz toluena v vodo. Ponavljajoča se ekstrakcija traja 2 uri in se začne pri temperaturi vrelišča toluena, ko se nabere dovolj toluena nad destilirano vodo, in priteče skozi sifonsko cevko nazaj v bučko s preizkušanci. Med perforacijo moramo paziti, da se nam toluen stalno vrača v bučko s preizkušanci in da nam destilirana voda iz erlenmajerice ne uide nazaj v ekstraktor. Po pretečenih dveh urah ugasnemo grelec. Vodo v ekstraktorju po ohladitvi izlijemo skozi ventil v volumetrično čašo z volumnom 2000 ml. Ekstraktor dvakrat izperemo s 150 ml destilirane vode. Čašo z volumnom 2000 ml dopolnimo z destilirano vodo do oznake. Za slepi poizkus postopek ponovimo s to razliko, da ne dodamo preizkušancev. Detekcijo formaldehida lahko izvršimo z jodometrično titracijo, kar pa ni najbolj zaželeno, saj obstaja možnost, da smo poleg formaldehida ekstrahirali še druge spojine, ki lahko reagirajo z jodom, zato se raje poslužujemo detekcije s spektrofotometrom. Rezultati so podani v mg/100 g atro plošče (Jambreković, 2004).

Izračun vrednosti prostega formaldehida po metodi perforator pri vlažnosti H:

$$P_V = \frac{(A_S - A_B) \times f \times (100 + H) \times V}{m_H} \quad \dots(8)$$

A_S ...absorpcija ekstrahirane raztopine v mg/ml

A_B ...absorpcija slepega preizkusa v mg/ml

f...naklon standardne krivulje v mg/ml

H...vlažnost preizkušancev v %

m_H ...masa preizkušancev v g

P_V ... vrednost perforator v mg/100 g suhe plošče

V...volumen tekočine (2000 ml)

Na rezultate analize močno vpliva vlaga preizkušancev, ki jo moramo natančno določiti. Emisija formaldehida je odvisna od vsebnosti prostega formaldehida v proizvodu. Korelacija med oddanim oz. emitiranjem formaldehidom in vsebovanim formaldehidom ni nujno dobra. Poroznost in gostota materiala, površinska obdelava in velikost vzorcev znatno vplivajo na količino emitiranega prostega formaldehida. Korelacija med emitiranim in vsebovanim formaldehidom je dobra, kadar so proizvodi neoplemeniteni in površinsko nezaščiteni (Bučar in Medved, 2000).

Večina raziskav je potrdila, da se z večanjem vsebnosti vlage povečuje tudi emisija. Za primerjavo rezultatov je zato treba preračunati vrednosti na 6,5 % vlažnosti preizkušancev. Če se vlažnost plošč giblje med 3 in 10 %, se izračuna faktor F, s katerim pomnožimo dobljene vrednosti.

Enačba za izračun faktorja:

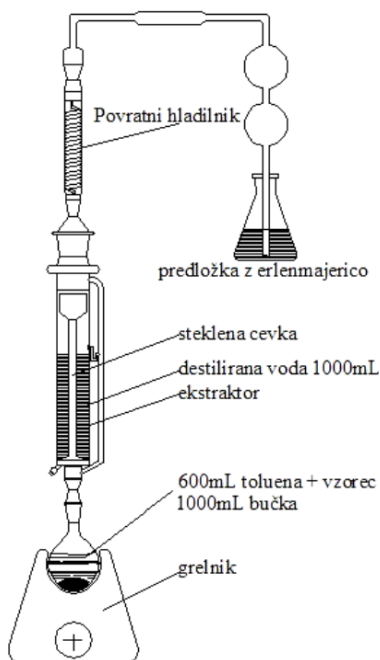
$$F_{6,5} = (-0,133 \times H) + 1,86 \quad \dots(9)$$

$F_{6,5}$... faktor preračuna na 6,5-odstotno vlažnost

H... vlažnost preizkušanja v %

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

$$F_p = P_v \times F_{6,5} \quad \dots(10)$$



Slika 2: Skica sestavljene aparature za ekstrakcijo formaldehida po metodi perforator (Štaleker, 2006)

2.3.2 Steklenična ali WKI-metoda

Steklenična metoda je bila razvita na inštitutu Wilhelm-Klauditz v Braunschweigu (Roffael 1975). Uporablja se kot standardizirana evropska norma SIST EN 717-3. Metoda je enostavna, čas, potreben za analizo, pa je krajši kot pri večini metod. Pri steklenični metodi gre za difuzijsko metodo, saj se ekstrakcija izvaja direktno skozi plinsko fazo. Za izvedbo steklenične metode potrebujemo okoli 20 g vzorca dimenzij $25 \times 25 \text{ mm} \times$ debelina plošče. Preizkušancem je treba pred vsakim merjenjem določiti vsebnost vlage (gravimetrično). Za izvedbo preizkusa potrebujemo dve 500-mililitrski čaši s pokrovom, ki zagotavljata popolno tesnjenje, saj mora prosti formaldehid emitirati v destilirano vodo. Dve čaši potrebujemo zato, ker meritve vedno opravljamo v paru. V čašo nalijemo 50 ml destilirane vode. Po tehtanju obesimo preizkušance z vrstico 40 mm nad destilirano vodo. Pripravljeni čaši z vzorci damo v sušilnik pri 40°C za 3 ure. Po pretečenem času odvezamo 10 ml destilirane vode iz vzorca in dodamo reagenta – 10 ml acetalcetona in 10 ml amonijevega acetata. Prav tako pripravimo slepe preizkuse, kamor dodamo reagenta in destilirano vodo. Epruvete pokrijemo in jih damo v sušilnik pri 40°C za 15 minut, da reagenta reagirata. Pred meritvijo s spektrofotometrom moramo vzorce ohladiti vsaj 60 minut v temnem prostoru (Jambreković, 2004).



Slika 3: Čaša z vzorcem

Enačba za izračun vsebnosti prostega formaldehida pri vlažnosti H po steklenični ali WKI-metodi:

$$S_v = \frac{(A_S - A_B) \times f \times 50 \times 10 (100 + H)}{m_H} \quad \dots(11)$$

A_S ...absorpcija ekstrahirane raztopine v mg/ml

A_B ...absorpcija slepega preizkusa v mg/ml

f...naklon standardne krivulje v mg/ml

H...vlažnost preizkušancev v %

m_H ...masa preizkušancev v g

S_V ...steklenična vrednost v mg/kg suhe plošče

Slabost steklenične metode je povezana z velikostjo preizkušancev, saj so zelo majhni, zato imamo veliko večji delež površine robov v primerjavi s površino. Iz površine robov imamo večje emisije kot iz same površine, zato so emisijske vrednosti, pridobljene po steklenični metodi, višje.

2.3.3 Metoda komore

Za metodo komore velja standard SIST EN 717-1. Deluje na principu plinske ekstrakcije formaldehida. V komoro namestimo preizkušance z znano površino, robove preizkušancev moramo zapreti s folijo. Razmerje med dolžino odprtega roba in površino ploskve mora biti $1,5 \text{ m/m}^2$. V komori moramo zagotoviti konstantne pogoje, dovajati čist zrak z maksimalno vsebnostjo formaldehida $0,006 \text{ mg/m}^3$, zagotoviti pa moramo tudi mešanje zraka. Preizkušanci v komori oddajajo formaldehid v zrak, zrak nato vodimo do vodnega filtra, ki veže formaldehid iz zraka v vodo. Prve meritve lahko opravimo po treh urah, ko smo namestili vzorce v komoro. Vrednosti emisije določamo s fotometrijo, rezultate podajamo v mg/m^3 . Vzorčenje plina poteka tako dolgo, dokler koncentracija formaldehida ne doseže stalne vrednosti, po navadi to traja okoli 10 dni. Vsak dan je treba opraviti najmanj dve meritvi (Jambreković, 2004). Metoda komore velja danes kot referenčna metoda.

Preglednica 6: Parametri komore

Parameter	Velikost komore	Vrednost
Volumen (m^3)	Velika	12–40
	Majhna	1–0,225
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		$23 \pm 0,5$
Obremenitev (m^2/m^3)		$1 \pm 0,02$
Izmenjava zraka (n/h)		1 ± 5
Relativna vlažnost (%)		45 ± 3
Hitrost zraka (m/s)		0,1–0,3

V velike komore se lahko namestijo celi sklopi pohištva in tako lahko dobimo zelo realne podatke o emisiji formaldehida v prostoru. Slabost metode je, da potrebujemo veliko časa za izvedbo meritev v primerjavi z ostalimi metodami. Veliko oviro pa predstavlja tudi oprema, saj je zelo draga in zavzame veliko prostora. Potrebujemo večje količine preizkušancev, ki jih je treba ustrezno pripraviti.

2.3.4 Metoda plinske analize

Metoda je bila razvita leta 1985 v Nemčiji in je primerna za analizo prostega formaldehida iz lesnih ploščnih kompozitov, poleg kompozitov pa lahko detekcijo izvajamo tudi na drugih materialih, kot so robni trakovi, pene, folije, laminati. Metoda je podrobno opisana v standardu SIST EN 717-2. Princip metode je prepihanje preizkušancev s konstantnim tokom segretega zraka ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Zrak, s katerim prepihujemo vzorec, odnese s seboj prosti formaldehid, ki se je sprostil iz preizkušanca. Zrak nato potuje skozi dve izpiralki, v katerih je med 20 in 30 ml destilirane vode. V vodi se formaldehid iz zraka veže v destilirano vodo. Rezultati plinske analize se podajajo v $\text{mg/m}^2\text{h}$ ali mg/kg h . Za izvedbo analize potrebujemo preizkušance dimenzij $400 \times 50\text{ mm} \times$ debelina plošče. Preizkušancem je treba zaščititi robove, najpogosteje se uporablja samolepilno aluminijasto folijo, lahko pa se uporablja tudi poliuretanski lak. V primeru, da se robov ne zaščiti, je treba izmeriti površino robov in jo upoštevati v izračunu. V tesno komoro, segreto na $60 \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, vstavimo preizkušanec, ki se ne sme dotikati sten komore. Vlažnost zraka je lahko $2 \pm 1\%$, pretok pa $60 \pm 3\text{ l/h}$. Test traja 4 ure. Vsako uro se zrak izloča v drugo izpiralko, tako da dobimo rezultate za vsako uro posebej. Vodo za vsako uro pretočimo v 250 ml in z destilirano vodo dopolnimo do oznake 250 ml. Iz bučke vzamemo 10 ml vzorca in dodamo reagenta – 10 ml acetilacetona in 10 ml amonijevega acetata. Prav tako pripravimo slepe preizkuse, kamor dodamo reagenta in destilirano vodo. Epruvete pokrijemo in jih damo v sušilnik pri $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ za 15 minut, da poteče reakcija s formaldehidom. Pred meritvijo s spektrofotometrom moramo vzorce ohlajati vsaj 60 minut v temnem prostoru (Jambreković, 2004).

Metoda je v primerjavi z ostalimi dokaj hitra in enostavna. Primerna je tako za surove kot tudi za obložene lesne ploščne kompozite. Zaradi povišanih temperatur metoda ni primerna za testiranje materialov, pri katerih zamreženje še ni končano.



Slika 4: Aparatura za plinsko analizo emisije prostega formaldehida

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

Za izvedbo raziskave smo uporabili različne lesne ploščne kompozite, in sicer:

- trislojno pohištveno iverno ploščo debeline 3 mm (gostota $850 \pm 25 \text{ kg/m}^3$), 12 mm (gostota $680 \pm 25 \text{ kg/m}^3$) in 18 mm (gostota $635 \pm 25 \text{ kg/m}^3$). Uporabljeno je bilo urea-formaldehidno lepilo;
- enoslojno konstrukcijsko iverno ploščo s homogeno strukturo debeline 18 mm in gostote $590 \pm 25 \text{ kg/m}^3$. Uporabljeno je bilo melamin-urea-formaldehidno lepilo;
- OSB-ploščo razreda OSB/1, primerna za nekonstrukcijsko uporabo v suhih pogojih, debeline 18 mm in gostote $650 \pm 25 \text{ kg/m}^3$. Uporabljeno je bilo melamin-urea-formaldehidno lepilo;
- vlakneno ploščo srednje gostote debeline 3 mm (gostota $855 \pm 25 \text{ kg/m}^3$), 4 mm (gostota $830 \pm 25 \text{ kg/m}^3$) in 19 mm (gostota $700 \pm 25 \text{ kg/m}^3$). Uporabljeno je bilo urea-formaldehidno lepilo;
- topolovo furnirsko ploščo debeline 12 mm in gostote $450 \pm 25 \text{ kg/m}^3$. Uporabljeno je bilo urea-formaldehidno lepilo;
- bukovo furnirsko ploščo debeline 12 mm in gostote $700 \pm 25 \text{ kg/m}^3$. Uporabljeno je bilo urea-formaldehidno lepilo.

3.2 METODE DELA

Kondicionirane preizkušance smo izpostavili sobnim pogojem temperature 20 °C in 50-odstotne relativne zračne vlage.

3.2.1 Priprava vzorcev za testiranje

Vzorci dimenzij $400 \pm 1 \text{ mm} \times 50 \pm 1 \text{ mm}$ smo tik pred testiranjem po površinah robov oblepili s samolepilno aluminijasto folijo. Pri tem smo pazili, da je folija prilepljena samo na robove in da se jih je dobro prijela. S folijo smo preprečili dodatne emisije z robov. S tem, ko smo zaprli robove, smo omejili emisijo samo na površino preizkušanca, ki znaša $0,04 \text{ m}^2$. Ob vsakem določanju emisije formaldehida smo določili tudi vsebnost vlage, in sicer za kasnejšo analizo vpliva vlage na vrednost emisije. Za določevanje vsebnosti vlage v preizkušancih smo uporabili štiri preizkušance dimenzij $50 \times 50 \text{ mm}$. Preizkušance smo stehali na dve decimali natančno in jih sušili pri $103 \pm 1 \text{ °C}$ do konstantne mase (približno 16 ur). Absolutno suhe vzorce smo vzeli iz sušilnika in jih dali v eksikator, kjer so se ohladili. Ohlajene vzorce smo stehali in jim izmerili dimenzije.

Enačba za izračun vsebnosti vlage v vzorcih:

$$H = \frac{m_H - m_0}{m_0} \quad \dots(12)$$

H...vlažnost lesa (%)

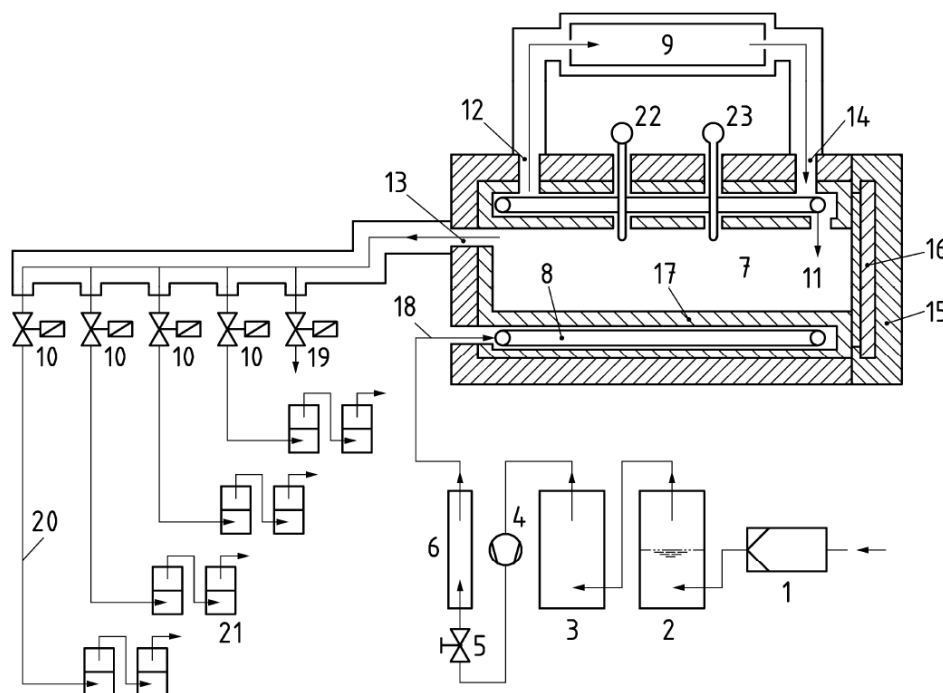
m_0 ...masa absolutno suhega lesa (g)

m_H ...masa vlažnega lesa (g)

3.2.2 Določanje emisije formaldehida – plinska metoda

Preizkušance smo testirali po plinski metodi (SIST EN 717-2). Preizkušance, oblepljene s folijo, smo dali v testno komoro, narejeno iz nerjavečega jekla premera med 90 in 100 mm in skupnega volumna $4000 \pm 200 \text{ ml}$. Preizkušanec se ne sme dotikati sten komore, zato smo uporabili ščipalke, ki smo jih pripeli na preizkušanec. Preizkušanec smo nato dali v komoro, ki je bila segreta na $60 \pm 0,5 \text{ °C}$. Postavili smo ga v sredino komore in jo zaprli. V vsako izpiralko smo natočili približno 30 ml destilirane vode in ga s pomočjo gumijastih cevk pritrdili na testno komoro. Izpiralke so bile paroma zaporedno povezane z gumijasto cevko. Preizkušanec v komori se je prepigoval s konstantnim tokom zraka $60 \pm 3 \text{ l/h}$ pri vlažnosti $2 \pm 1 \text{ %}$. Zrak s prostim formaldehidom je potoval skozi set izpiralk, ki so vsebovale destilirano vodo, v katero se je vezal prost formaldehid. Vse skupaj je bilo po 4 pare izpiralk, za vsako uro en par. Test je trajal 4 ure, za vsako uro smo dobili svojo emisijsko vrednost. Po pretečenih 4 urah smo destilirano vodo za vsako uro posebej prelili

v 250-mililitrsko bučko, ki smo jo nato napolnili z destilirano vodo do oznake 250 ml. S tem je bil vzorec pripravljen na nadaljnjo analizo.



Slika 5: Shema komore za plinsko analizo (SIST EN 717-2)

Preglednica 7: Legenda pripadajočih elementov (SIST EN 717-2)

1	Zračni filter	13	Izhod zraka iz komore
2	Izpiralka	14	Vhod grelnega medija
3	Izparilnik	15	Izolacija
4	Zračna črpalka	16	Vrata testne komore
5	Igelni ventil	17	Dvojno ohišje
6	Aparatura za merjenje pretoka zraka	18	Vhod zraka v grelno
7	Testna komora	19	Magnetni ventil za splahovanje
8	Grelnik	20	Cevke
9	Termostat	21	Pari izpiralk
10	Magnetni ventil	22	Monitor pritiska
11	Vhod zraka v komoro	23	Monitor temperature
12	Izhod grelnega medija		

3.2.3 Analiza emisije formaldehida s spektrofotometrom

Za analizo prostega formaldehida smo pripravili 30-mililitrske epruvete s pokrovčkom. V vsako epruveto smo dali reagente, in sicer 10 ml acetilacetona, 10 ml amonijevega acetata in 10 ml vzorca iz 250-mililitrske bučke. Vsebinsko epruvet smo premešali, da bi dosegli čim boljšo reakcijo reagenta z vzorcem. Vse epruvete smo nato dali v sušilnik na 40 °C za 15 minut. Po tem času smo jih vzeli ven in dali v temen prostor za 1 uro, da je Hantzscheva reakcija potekla do konca. Pri Hantzschevi reakciji formaldehid reagira z amonijevimi ioni in acetilacetonom, pri čemer nastane diacetildihidrolutidin (v nadaljevanju DDL). Tekočina v epruveti je zeleno-rumene barve. Meritve se izvajajo pri valovni dolžini 412 nm, saj ima DDL pri tej valovni dolžini absorpcijski maksimum. Za vsak vzorec smo opravili po dve meritvi. V kiveto dimenzij $52,5 \times 12,5 \times 45$ mm in z volumnom 17,5 ml smo dodali vzorec in ga pokrili, kiveto z vzorcem smo nato vstavili v spektrofotometer UV/Vis, nastavljen na valovno dolžino 412 nm, in odčitali dobljeno vrednost. Med meritvami smo kiveto spirali z destilirano vodo. Pri ponovni meritvi smo merili celoten spekter, zato smo najprej morali določiti referenco. To smo določili s prazno kiveto, ki smo jo vstavili v spektrofotometer in opravili meritev. Po določitvi reference smo vstavili kiveto z vzorcem in opravili meritev. Iz izrisane krivulje smo določili začetek in konec ter maksimum krivulje. Odčitali smo tudi vrednost pri valovni dolžini 412 nm.



Slika 6: Kiveta s pokrovčkom z dolžino 50 mm



Slika 7: Spektrofotometer

Enačba za izračun vsebnosti prostega formaldehida po plinski metodi:

$$G_i = \frac{(A_S - A_B) \times f \times V}{F} \quad \dots(13)$$

A_S ...absorpcija ekstrahirane raztopine v mg/ml

A_B ...absorpcija slepega preizkusa v mg/ml

f ...naklon standardne krivulje v mg/ml

V ...volumen v bučki v ml (250 ml)

F ...površina preizkušanca v m² (0,04 m²)

G_i ...emisijska vrednost za posamezno uro meritve v mg/m²h

V primeru, da je v prvi uri absorbanca manjša kot v drugi uri, se skupno emisijo izračuna iz povprečja med 2. in 4. uro testa:

$$G_m = \frac{G_2 + G_3 + G_4}{3} \quad \dots(14)$$

V primeru, da je prva meritev večja kot druga, se skupno emisijo izračuna iz povprečja vseh štirih meritev:

$$G_m = \frac{G_1 + G_2 + G_3 + G_4}{4} \quad \dots(15)$$

G_m ...povprečna vrednost emisije formaldehida po plinski metodi, izražena v mg/m²h

3.2.4 Interval meritev

Meritve smo opravljali na 14 dni, razen med drugo in tretjo meritvijo je preteklo 28 dni. Za posamezen kompozit smo opravili 6 meritev. Testiranje je trajalo 84 dni.

Preglednica 8: Pregled poteka meritev

Št. meritev		Interval meritve (št. dni)	Skupaj
	1	1	
	2	14	14
	3	28	42
	4	14	56
	5	14	70
	6	14	84
	Skupaj dni	84	

3.2.5 Določitev in izračun površine spektra

Pri vsakem preizkušancu smo izvedli po dve meritvi, pri ponovni meritvi smo kot rezultat dobili graf emisije. Na x osi je bila prikazana valovna dolžina, na y osi pa absorbanca oz. emisija. Iz grafa smo določili začetno točko krivulje, tam je bila vrednost na x_1 in y_1 osi najmanjša. Končno točko smo določili tam, kjer je bila vrednost na x_2 osi največja. Maksimum absorbance oz. emisije smo določili pri točki, kjer je bila $y_{\max}$ vrednost največja, in ji pripisali $x_{\max}$ vrednost oz. valovno dolžino, kjer je absorbanca največja. Določili smo tudi absorbanco pri valovni dolžini 412 nm.

Za izračun površine smo najprej določili dolžino na x osi, ki smo jo izračunali tako, da smo končno vrednost odšteli z začetno:

$$x_{sd} = x_2 - x_1 \quad \dots(16)$$

x_{sd} ...skupna valovna dolžina

x_2 ...končna točka na x osi

x_1 ...začetna točka na x osi

Enačba za izračun površine:

$$P_s = \frac{y_{\max} \times x_{sd}}{2} \quad \dots(17)$$

P_s ...površina

$y_{\max}$...maksimum absorbance

x_{sd} ...skupna valovna dolžina

4 REZULTATI

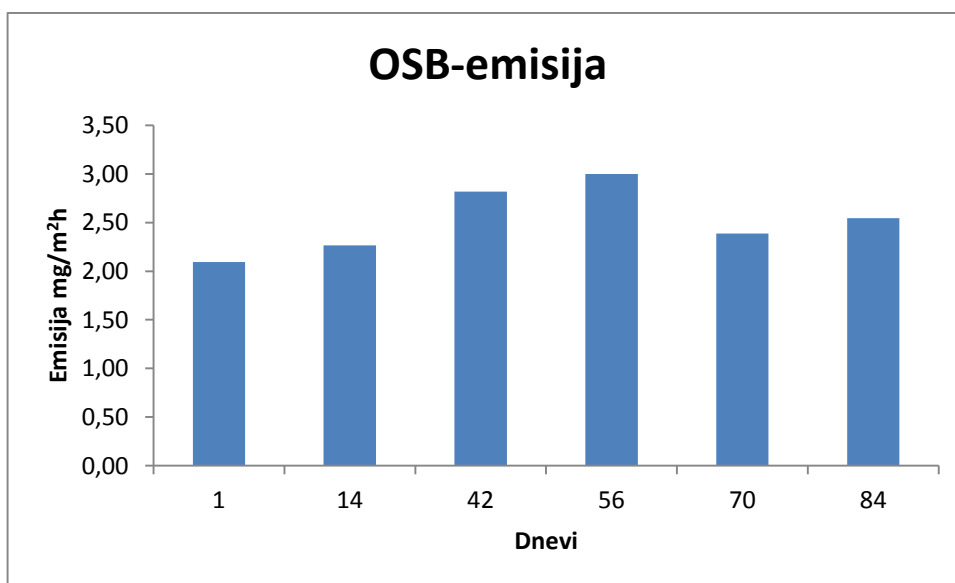
Izmerjene meritve smo preračunali v povprečne emisije za preizkušanec v danem času ob določeni ravnovesni vlažnosti.

4.1 EMISIJA PROSTEGA FORMALDEHIDA IZ KOMPOZITOV

Za vsak kompozit smo izračunali emisijsko vrednost pri valovni dolžini 412 nm za vseh šest meritev. Rezultati so primerljivi med seboj, saj smo testiranje izvajali po istem postopku.

4.1.1 OSB-plošča

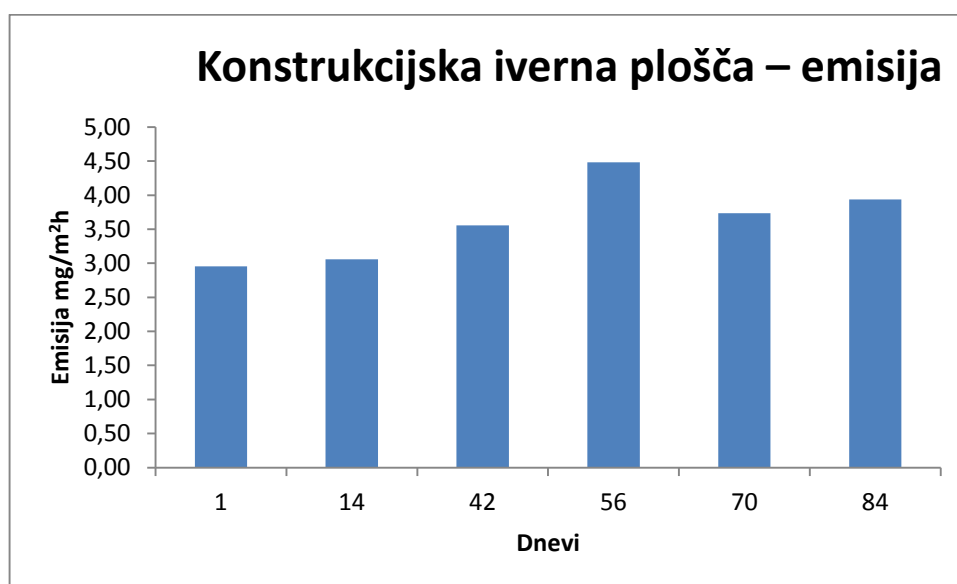
Največjo emisijo smo izmerili po četrtem merjenju oz. po 56 dneh (Slika 8). Emisija je znašala 3 mg/m²h.



Slika 8: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v OSB-plošči

4.1.2 Konstrukcijska iverna plošča

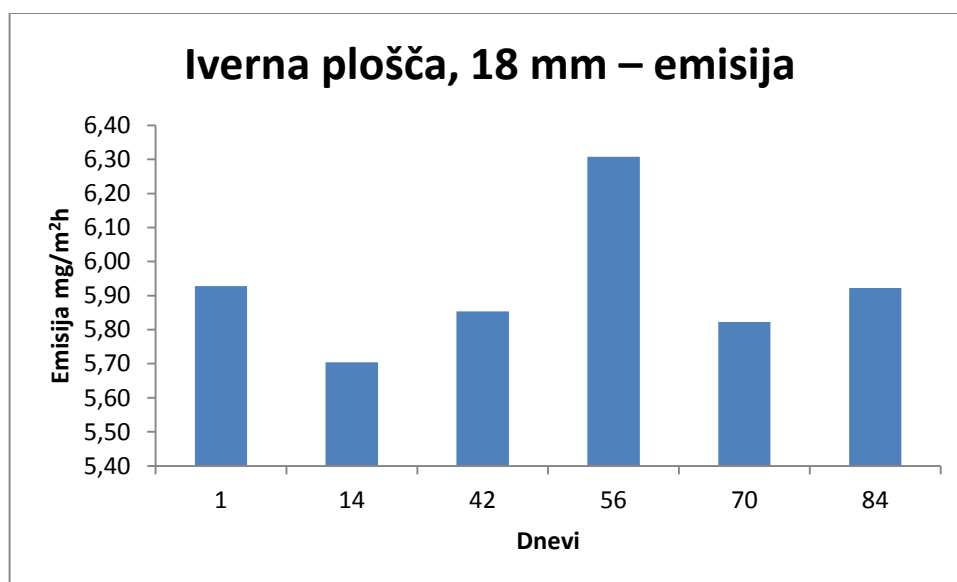
Največja emisija je bila dosežena po četrtem merjenju oz. po 56 dneh. Emisija je znašala 4,48 mg/m²h.



Slika 9: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v konstrukcijski iverni plošči

4.1.3 Iverna plošča debeline 18 mm

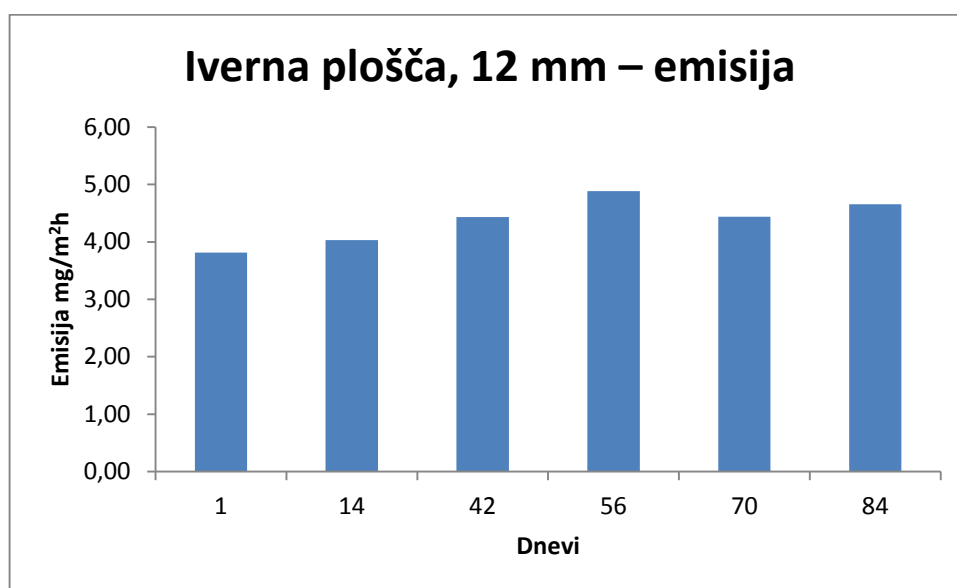
Tudi pri iverni plošči debeline 18 mm je bila največja emisija ugotovljena pri četrtem merjenju oz. po 56 dneh. Emisija je znašala 6,31 mg/m²h.



Slika 10: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v 18-milimetrski iverni plošči

4.1.4 Iverna plošča debeline 12 mm

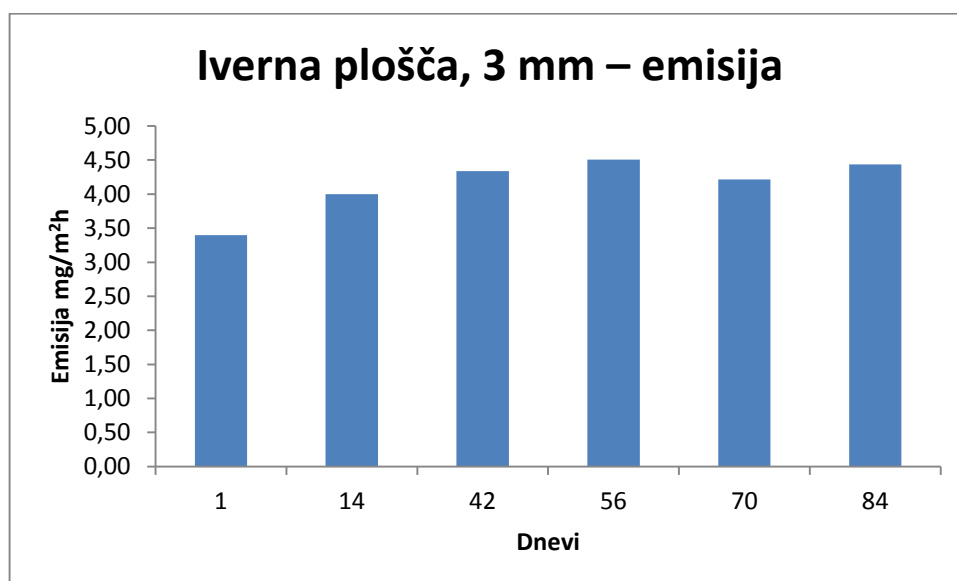
Največja emisija je bila dosežena po četrtem merjenju oz. po 56 dneh. Emisija je znašala 4,88 mg/m²h.



Slika 11: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v 12-milimetrski iverni plošči

4.1.5 Iverna plošča debeline 3 mm

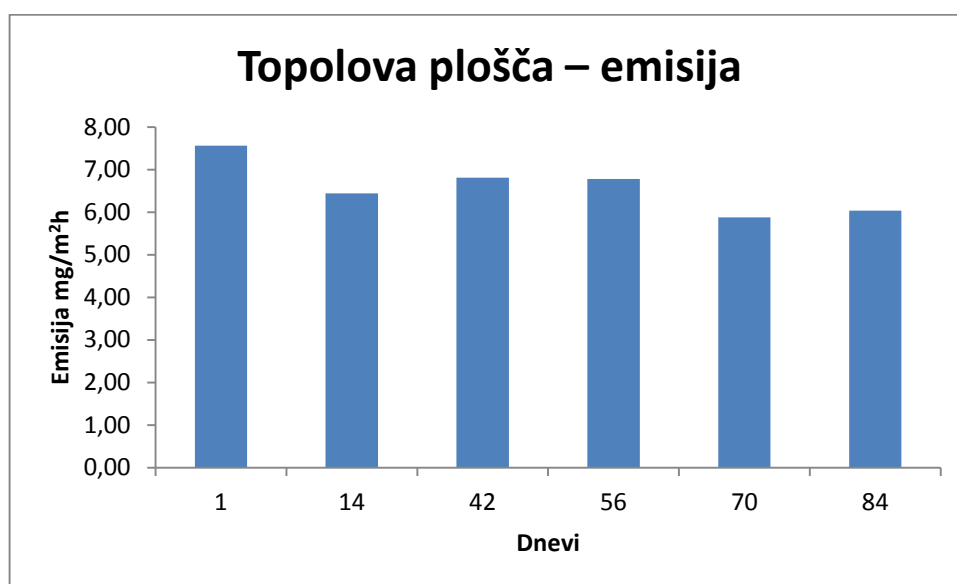
Največja emisija je bila dosežena po četrtem merjenju oz. po 56 dneh. Emisija je znašala 4,51 mg/m²h.



Slika 12: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v 3-milimetrski iverni plošči

4.1.6 Topolova furnirna plošča

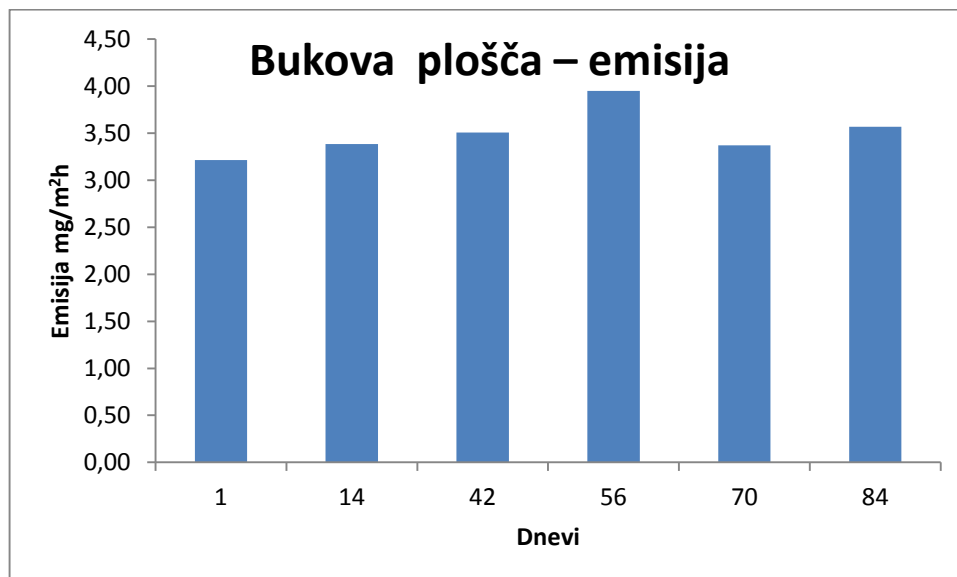
Največja emisija je bila dosežena pri prvem merjenju. Emisija je znašala 7,56 mg/m²h.



Slika 13: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v topolovi furnirni plošči

4.1.7 Bukova furnirna plošča

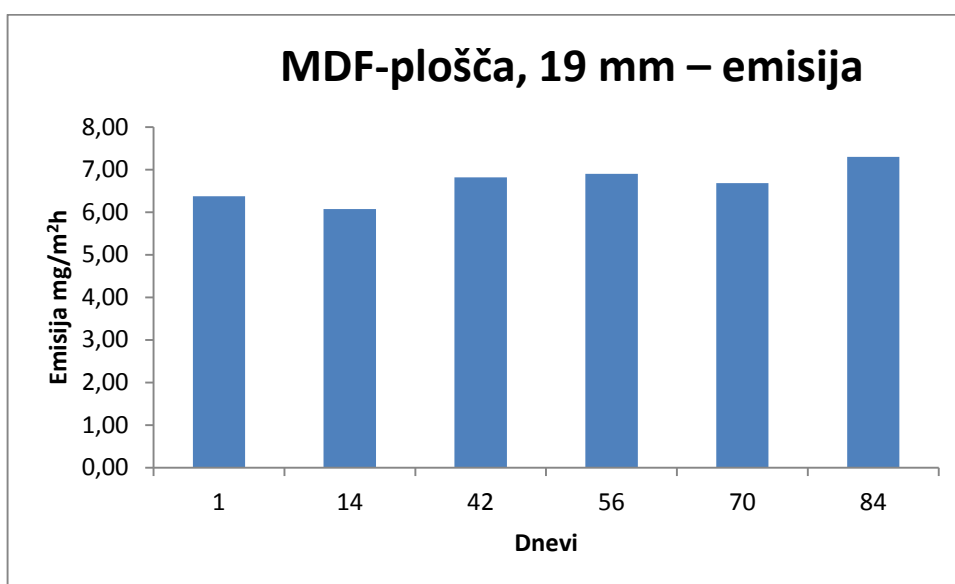
Največja emisija je bila dosežena po četrtem merjenju oz. po 56 dneh. Emisija je znašala 3,95 mg/m²h.



Slika 14: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v bukovi furnirni plošči

4.1.8 Emisija MDF-plošče debeline 19 mm

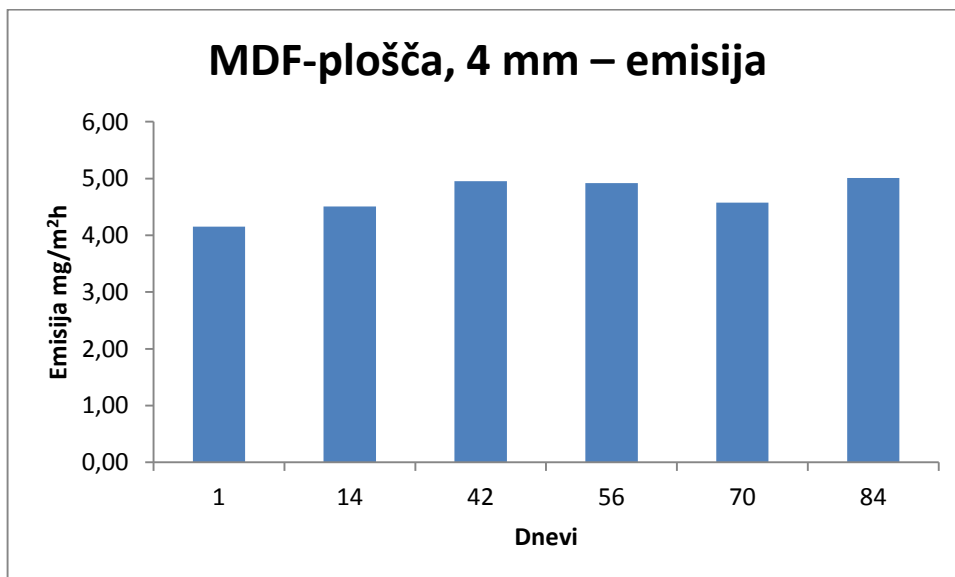
Največja emisija je bila dosežena po šestem merjenju oz. po 84 dneh. Emisija je znašala 7,30 mg/m²h.



Slika 15: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v 19-milimetrski MDF-plošči

4.1.9 MDF-plošča debeline 4 mm

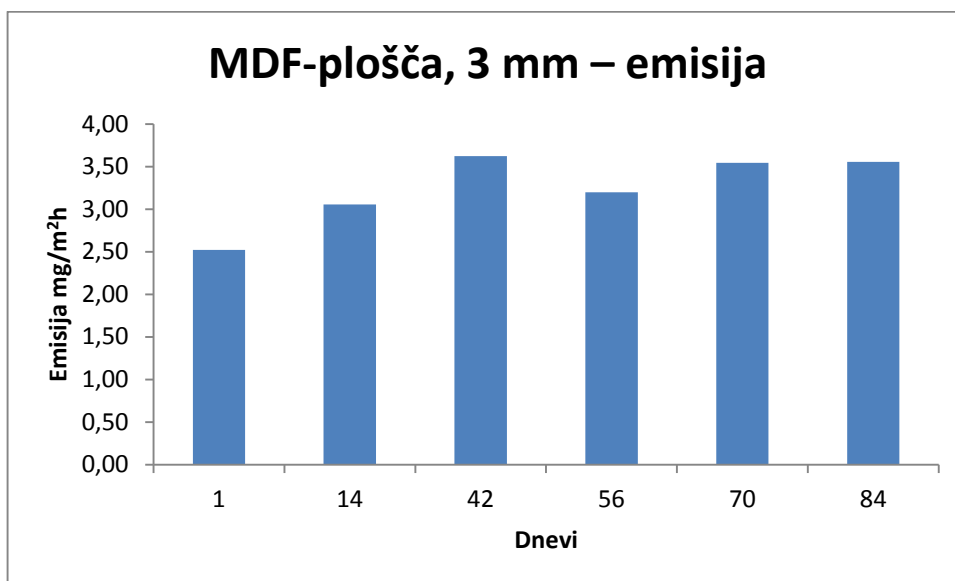
Največja emisija je bila dosežena po šestem merjenju oz. po 84 dneh. Emisija je znašala 5,01 mg/m²h.



Slika 16: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v 4-milimetrski MDF-plošči

4.1.10 MDF-plošča debeline 3 mm

Največja emisija je bila dosežena po tretjem merjenju oz. po 42 dneh. Emisija je znašala 3,62 mg/m²h.

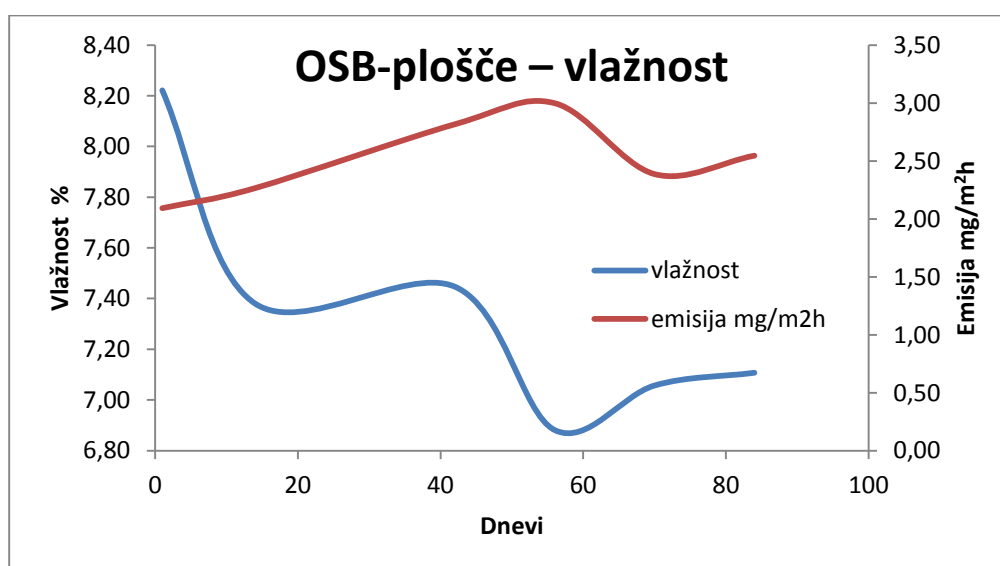


Slika 17: Graf izračunane vrednosti emisije prostega formaldehida v 3-milimetrski MDF-plošči

4.2 VPLIV RAVNOVESNE VLAŽNOSTI KOMPOZITA NA EMISIJO

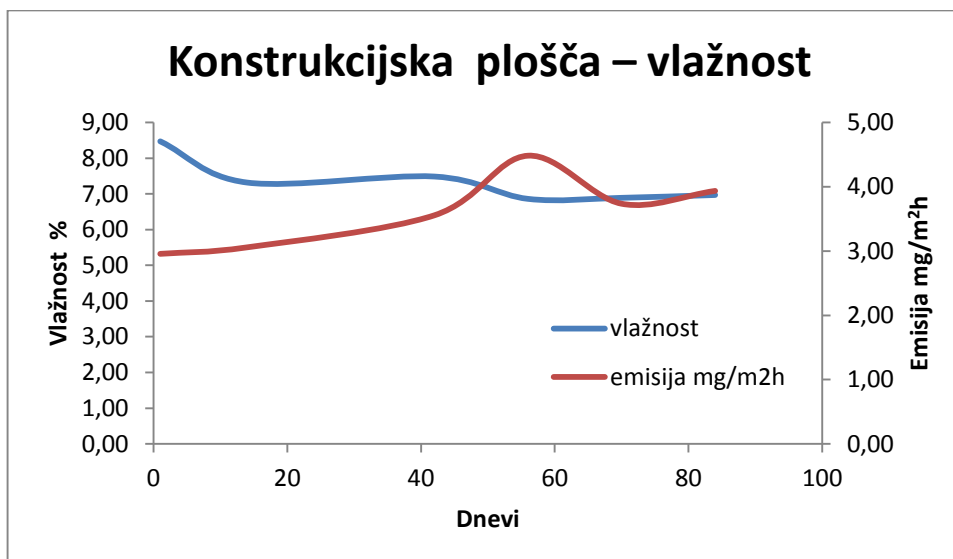
Klimatskih pogojev, v katerih so bili shranjeni preizkušanci, nismo vzdrževali, saj smo hoteli doseči vpliv vsakdanje uporabe. Posledično se je ravnovesna vlažnost v preizkušancih spreminjala, zato bomo na grafih predstavili vpliv ravnovesne vlažnosti na emisijo prostega formaldehida.

4.2.1 Vlažnost OSB-plošč



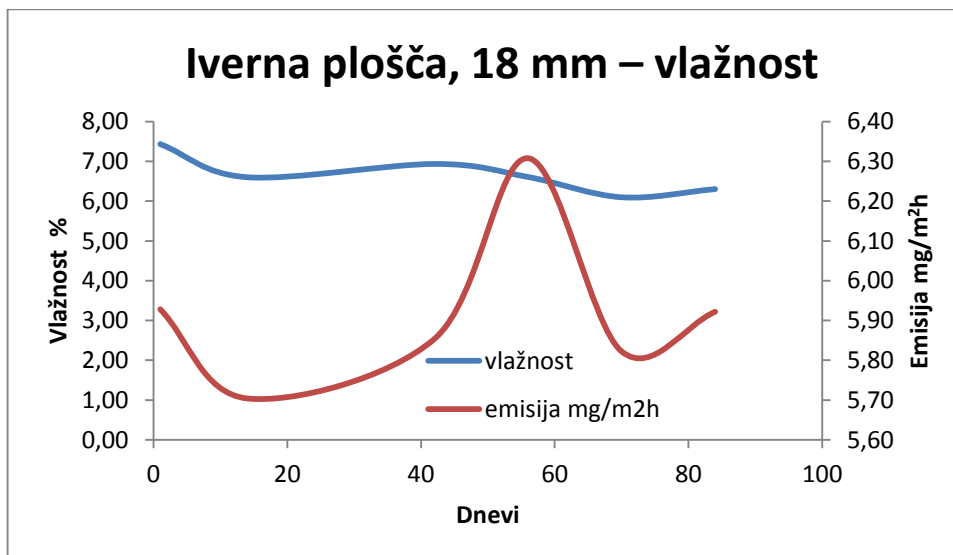
Slika 18: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri OSB-plošči

4.2.2 Vlažnost konstrukcijske iverne plošče



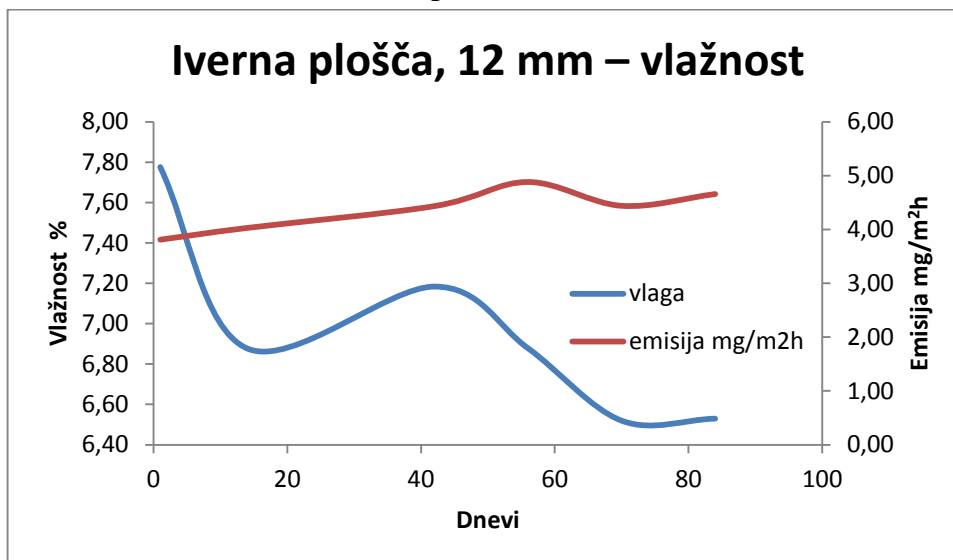
Slika 19: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri konstrukcijski iverni plošči

4.2.3 Vlažnost 18-milimetrske iverne plošče



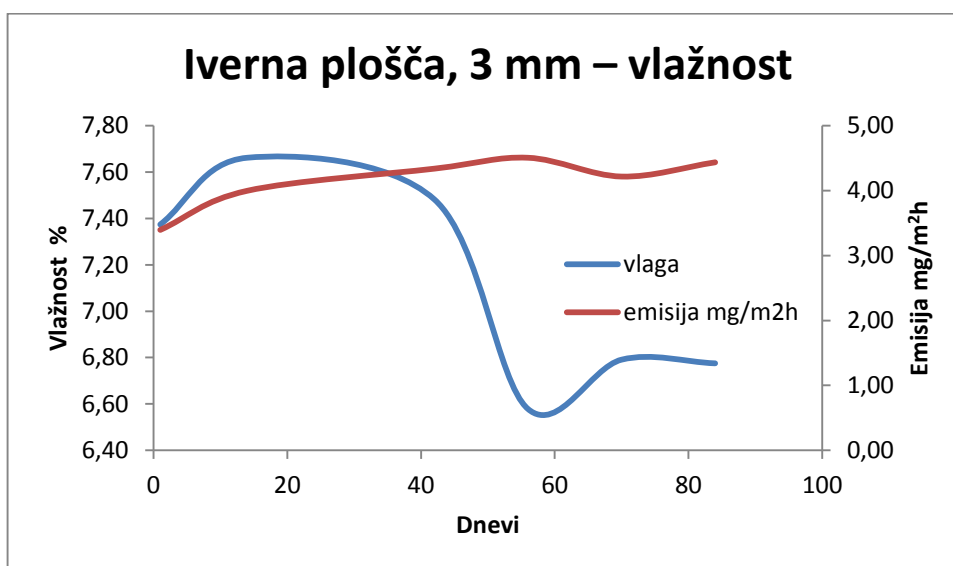
Slika 20: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri iverni plošči debeline 18 mm

4.2.4 Vlažnost 12-milimetrske iverne plošče



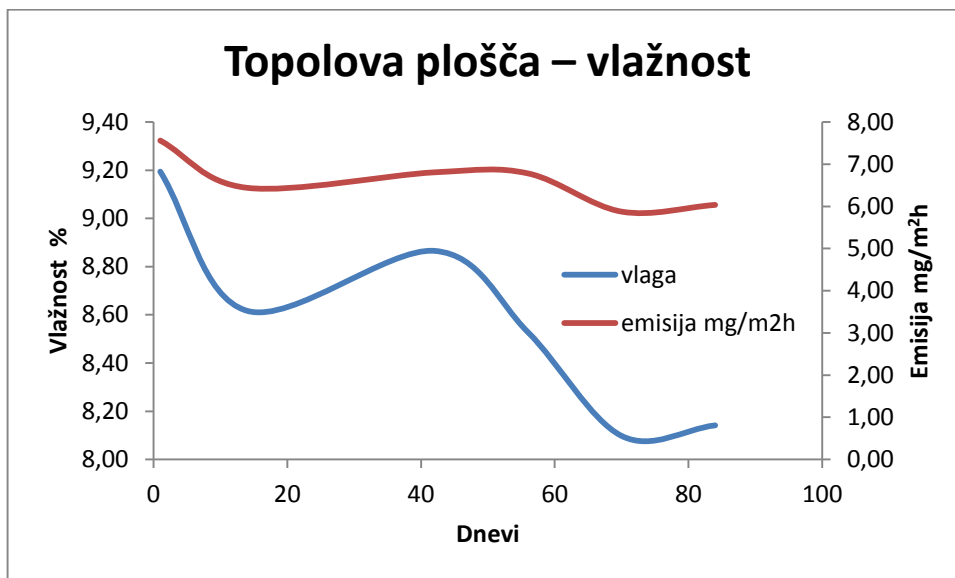
Slika 21: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri iverni plošči debeline 12 mm

4.2.5 Vlažnost 3-milimetrske iverne plošče



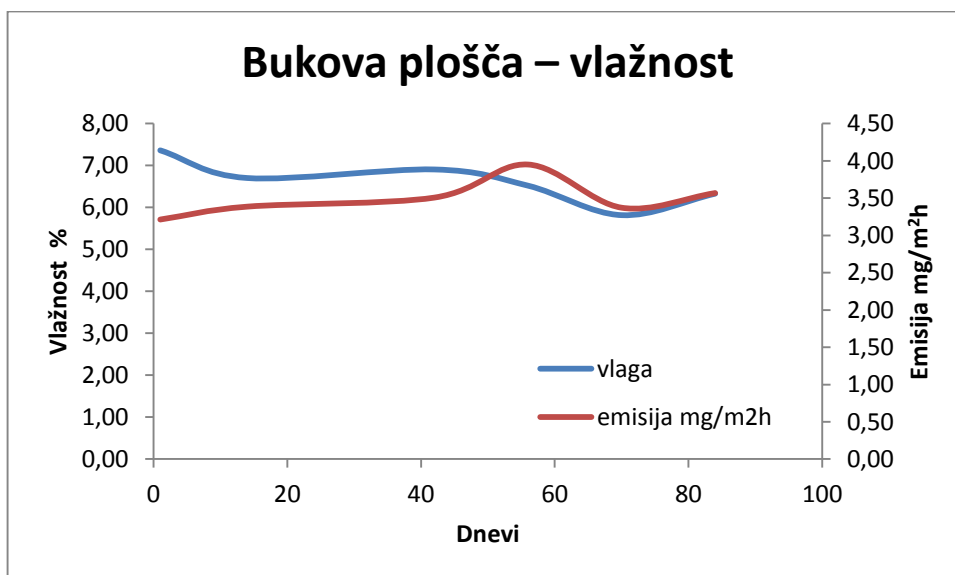
Slika 22: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri iverni plošči debeline 3 mm

4.2.6 Vlažnost topolove furnirne plošče



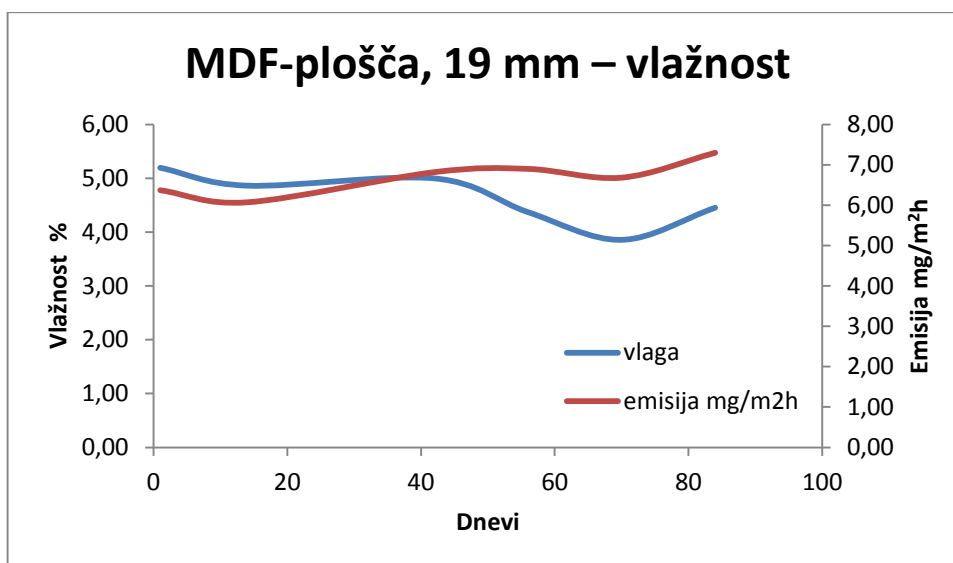
Slika 23: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri topolovi furnirni plošči

4.2.7 Vlažnost bukove furnirne plošče



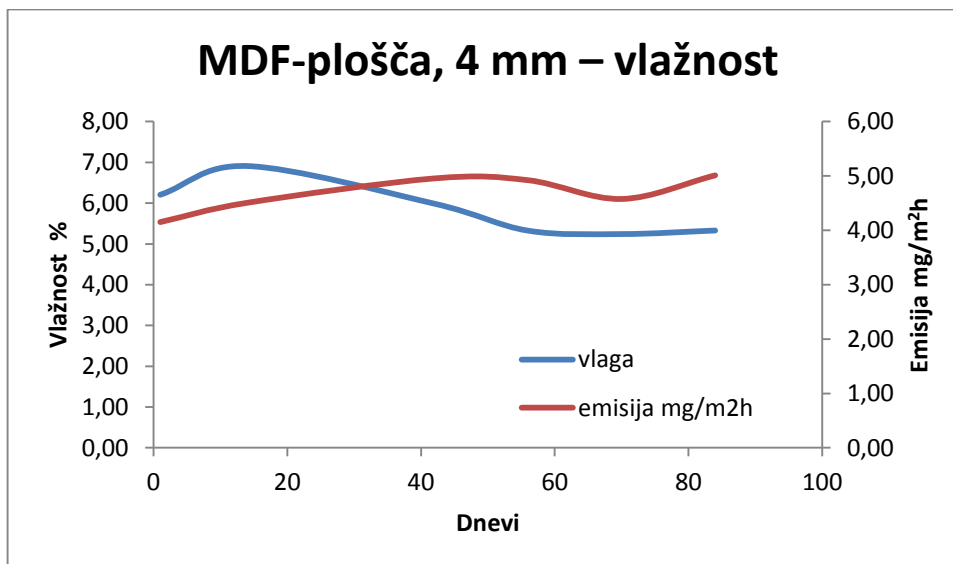
Slika 24: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri bukovi furnirni plošči

4.2.8 Vlažnost 19-milimetrske MDF-plošče



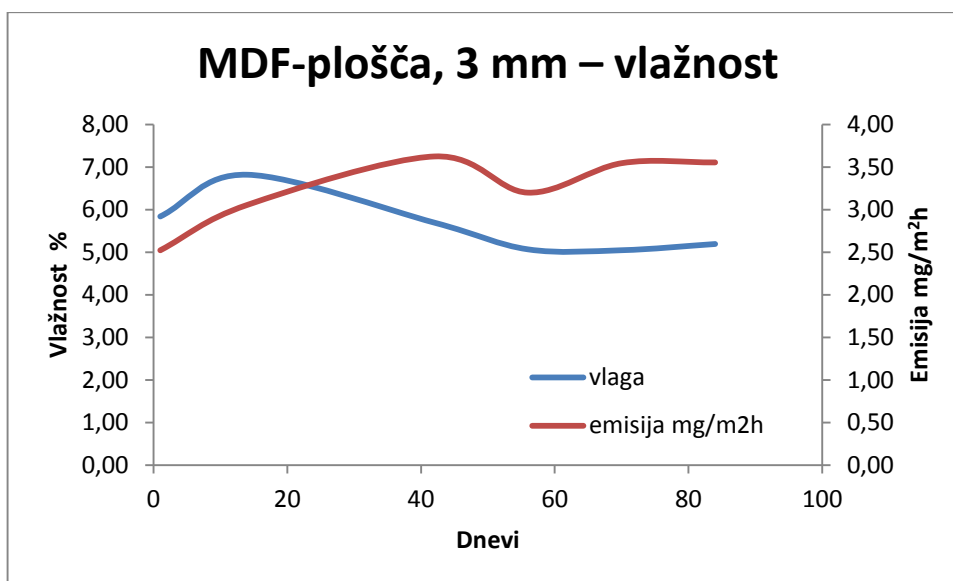
Slika 25 Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri MDF-plošči debeline 19 mm

4.2.9 Vlažnost 4-milimetrske MDF-plošče



Slika 26: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri MDF-plošči debeline 4 mm

4.2.10 Vlažnost 3-milimetrske MDF-plošče



Slika 27: Prikaz relacije med emisijo in vlažnostjo pri MDF-plošči debeline 3 mm

Iz grafov emisije prostega formaldehida in ravnovesne vlažnosti kompozitov je razviden vpliv vlažnosti na emisijo formaldehida. Z večanjem vsebnosti vode v kompozitu se povečuje tudi emisija prostega formaldehida.

4.3 RAVNOVESNA ZRAČNA VLAŽNOST, POVRŠINA SPEKTRA IN EMISIJA

V preglednicah so prikazane povprečna ravnovesna vlažnost, izračunana površina spektra emisije prostega formaldehida in povprečna emisija za posamezen kompozit v različnih obdobjih merjenja. Izračunane so tudi minimalne in maksimalne vrednosti ter povprečje za vse meritve.

4.3.1 OSB

Preglednica 9: OSB – rezultati meritev

Št. meritev	OSB	RZV (%)	Površina	Emisija mg/m ² h
	1	8,22	0,814	2,09
	2	7,38	0,321	2,27
	3	7,45	2,594	2,82
	4	6,88	3,386	3,00
	5	7,06	2,136	2,39
	6	7,11	2,575	2,55
	min	6,88	0,32	2,09
	max	8,22	3,39	3,00
	povprečje	7,35	1,97	2,52

4.3.2 Konstrukcijska iverna plošča

Preglednica 10: Konstrukcijska iverna plošča – rezultati meritev

Št. meritev	KONST.	RZV (%)	Površina	Emisija mg/m ² h
	1	8,47	3,42	2,96
	2	7,32	1,61	3,06
	3	7,49	4,02	3,56
	4	6,86	6,56	4,48
	5	6,89	4,84	3,74
	6	6,97	4,97	3,94
	min	6,86	1,61	2,96
	max	8,47	6,56	4,48
	povprečje	7,33	4,24	3,62

4.3.3 Iverna plošča debeline 18 mm

Preglednica 11: Iverna plošča debeline 18 mm – rezultati meritev

Št. meritev	Iv., 18 mm	RZV (%)	Površina	Emisija mg/m ² h
	1	7,43	8,40	5,93
	2	6,60	8,21	5,70
	3	6,94	8,06	5,85
	4	6,61	10,57	6,31
	5	6,10	8,22	5,82
	6	6,30	8,82	5,92
	min	6,10	8,06	5,70
	max	7,43	10,57	6,31
	povprečje	6,66	8,71	5,92

4.3.4 Iverna plošča debeline 12 mm

Preglednica 12: Iverna plošča debeline 12 mm – rezultati meritev

Št. meritev	Iv., 12 mm	RZV (%)	Površina	Emisija mg/m ² h
	1	7,78	4,74	3,81
	2	6,88	4,22	4,03
	3	7,18	4,80	4,43
	4	6,88	7,01	4,88
	5	6,52	5,62	4,44
	6	6,53	6,23	4,66
	min	6,52	4,22	3,81
	max	7,78	7,01	4,88
	povprečje	6,96	5,44	4,38

4.3.5 Iverna plošča debeline 3 mm

Preglednica 13: Iverna plošča debeline 3 mm – rezultati meritev

Št. meritev	Iv., 3 mm	RZV (%)	Površina	Emisija mg/m ² h
	1	7,37	4,54	3,40
	2	7,66	5,58	4,00
	3	7,48	6,16	4,34
	4	6,58	6,18	4,51
	5	6,79	6,03	4,22
	6	6,78	6,08	4,44
	min	6,58	4,54	3,40
	max	7,66	6,18	4,51
	povprečje	7,11	5,76	4,15

4.3.6 Topolova furnirska plošča

Preglednica 14: Topolova furnirska plošča – rezultati meritev

Št. meritev	To. FP	RZV (%)	Površina	Emisija mg/m ² h
	1	9,19	13,89	7,56
	2	8,62	10,38	6,44
	3	8,87	10,63	6,81
	4	8,53	10,10	6,78
	5	8,10	9,44	5,88
	6	8,14	9,37	6,03
	min	8,10	9,37	5,88
	max	9,19	13,89	7,56
	povprečje	8,57	10,63	6,58

4.3.7 Bukova furnirska plošča

Preglednica 15: Bukova furnirska plošča – rezultati meritev

Št. meritev	Bu. FP	RZV (%)	Površina	Emisija mg/m ² h
	1	7,36	4,37	3,21
	2	6,70	4,22	3,39
	3	6,91	4,26	3,51
	4	6,52	4,84	3,95
	5	5,82	4,08	3,37
	6	6,33	4,41	3,57
	min	5,82	4,08	3,21
	max	7,36	4,84	3,95
	povprečje	6,61	4,36	3,50

4.3.8 MDF debeline 19 mm

Preglednica 16: MDF debeline 19 mm – rezultati meritev

Št. meritev	MDF, 19 mm	RZV (%)	Površina	Emisija mg/m ² h
	1	5,20	10,15	6,37
	2	4,86	8,81	6,07
	3	5,00	10,88	6,82
	4	4,37	10,37	6,90
	5	3,86	9,86	6,68
	6	4,45	11,17	7,30
	min	3,86	8,81	6,07
	max	5,20	11,17	7,30
	povprečje	4,62	10,21	6,69

4.3.9 MDF debeline 4 mm

Preglednica 17: MDF debeline 4 mm – rezultati meritev

Št. meritev	MDF, 4 mm	RZV (%)	Površina	Emisija mg/m ² h
	1	6,21	5,76	4,15
	2	6,91	6,89	4,51
	3	5,99	7,68	4,96
	4	5,33	7,01	4,92
	5	5,24	6,84	4,58
	6	5,33	7,80	5,01
	min	5,24	5,76	4,15
	max	6,91	7,80	5,01
	povprečje	5,83	7,00	4,69

4.3.10 MDF debeline 3 mm

Preglednica 18: MDF debeline 3 mm – rezultati meritev

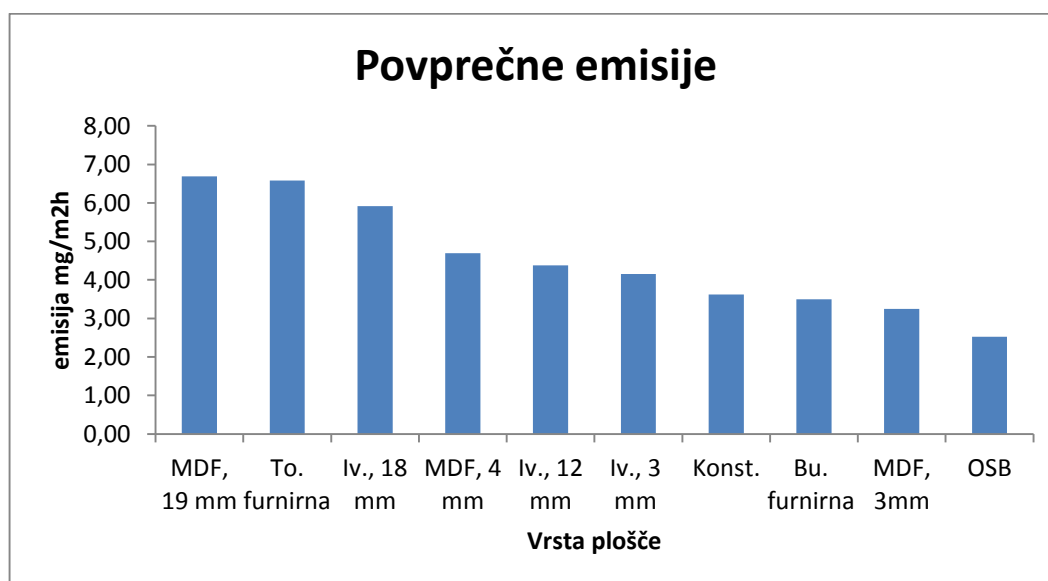
Št. meritev	MDF, 3 mm	RZV (%)	Površina	Emisija mg/m ² h
	1	5,84	1,998	2,52
	2	6,82	3,462	3,05
	3	5,69	4,753	3,62
	4	5,07	3,773	3,20
	5	5,05	4,335	3,54
	6	5,19	4,859	3,55
	min	5,05	2,00	2,52
	max	6,82	4,86	3,62
	povprečje	5,61	3,86	3,25

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

5.1.1 Primerjava emisije med posameznimi kompoziti

Za primerjavo emisije med posameznimi kompoziti smo izračunali povprečno emisijo vseh šestih meritev.



Slika 28: Primerjava emisije med različnimi vrstami kompozitov in debelin plošč

Najvišje emisije smo ugotovili pri MDF-plošči debeline 19 mm. Razlog za najvišje vrednosti v tej plošči je večja vsebnost lepila, saj lahko plošče, izdelane po mokrem postopku, vsebujejo tudi do 19 % lepila. Razlog za povišano emisijo je tudi v zgradbi plošč, saj vlaknena plošča vsebuje vlakna, ki imajo višje vrednosti celuloze in hemiceluloze, ki pa ne vežeta prostega formaldehida, zato prihaja do večjih emisij.

Topolova furnirna plošča debeline 12 mm ima zelo podobno emisijo kot MDF-plošča. Za furnirne plošče velja, da lepilni spoji vsebujejo od 120 do 260 g/m² lepila. Nanos lepila pri furnirnih ploščah je zelo različen glede na uporabo, ima pa količina lepila pomembno vlogo pri emisiji formaldehida, saj vpliva na emisijo formaldehida. Sama emisija je tako odvisna tudi od števila posameznih slojev v furnirni plošči; več kot je lepilnih slojev, večja je količina lepila in tako je tudi večja emisija. Na emisijo vpliva tudi vrsta lesa lesne vrste. Tiste vrste, ki vsebujejo več polifenolnih snovi, imajo manjše emisije, saj se formaldehid veže z nenasičenimi fenoli in drugimi komponentami, kot so lignin, ekstraktivi itd. Na emisijo vpliva tudi gostota plošče. Višja kot je gostota plošče, nižja je količina emitiranega formaldehida in obratno – plošče z nižjo gostoto emitirajo več formaldehida. Bukova

furnirska plošča je zato zabeležila znatno nižje emisije kot topolova furnirska plošča. Bukova plošča ima gostoto 700 kg/m^3 , topolova pa samo 450 kg/m^3 . Bukev vsebuje manj celuloze in več fenolnih snovi od lesa topola, kar še izdatno pomaga k zmanjšanju emisije.

Iverna plošča debeline 18 mm je po emisijski vrednosti na tretjem mestu. Pri ivernih ploščah vpliva na emisijo formaldehida predvsem razmerje deleža med zunanjim in notranjim slojem. Zunanji sloj iverne plošče lahko vsebuje tudi do 15 % lepila, medtem ko ima srednji sloj delež lepila med 4 in 8 %. Iverne plošče lahko vsebujejo tudi do 10 % skorje, v kateri se nahaja veliko fenolnih snovi, ki vežejo prosti formaldehid. Iverna plošča debeline 3 mm ima zelo podobno emisijo kot iverna plošča debeline 12 mm, razlika je v tem, da ima iverna plošča debeline 3 mm manj srednjega sloja kot 12 mm plošča. Med primerjavo MDF-vlaknene plošče debeline 3 mm in iverne plošče debeline 3 mm opazimo, da ima iverna plošča kljub isti debelini kot MDF-plošča večjo emisijo. Razlog je v tem, da MDF-plošča nima izrazitega zunanjega sloja oz. zunanji sloj ne vsebuje bistveno večje količine lepila kot srednji sloj, kljub temu pa vlakneno ploščo sestavljajo vlakna, ki morajo biti zelo dobro oblepljena, na dobro oblepljenost pa poleg drugih dejavnikov vpliva tudi količina lepila. Za m^3 vlaknene plošče moramo oblepiti $2,5\text{--}3 \text{ m}^3$ vlaken, za iverne plošče pa moramo oblepiti $1,5\text{--}2 \text{ m}^3$ iveri (Medved, 2009).

Pri konstrukcijski iverni plošči imamo skozi celoten profil enake gradnike, to so gradniki srednjega sloja. Glavne značilnosti srednjega sloja so večji gradniki, prav tako je zelo malo lesnega prahu, zato za zadostno oblepljanje potrebujemo manjše količine lepila. Za konstrukcijske iverne plošče je prav tako značilna uporaba fenolnih in melaminskih lepil za izboljšanje mehanskih lastnosti in odpornosti na vlago. Vse to pa pripomore k znižanju emisije formaldehida.

Najnižje emisije so bile izmerjene pri OSB-ploščah. To ploščo sestavljata dva sloja, in sicer zunanji sloj, ki ga sestavljajo strandsi, in notranji sloj, ki ga sestavlja makro iverje. Gre za razmeroma velike gradnike, ki jih zaradi svoje velikosti zelo enostavno zadostno oblepimo z manjšo količino lepila. Bistvena prednost OSB-plošč pred ostalimi ploščami je uporaba MF- in MUF-lepil, ki so bolj odporna na povišano vlažnost in tekom izdelave na hidrolizo lepila, pri kateri pride do razpada lepilnega spoja in posledično večjih emisij formaldehida. Zunanji gradniki OSB-plošč niso preveč dezintegrirani in ohranjajo lastnosti masivnega lesa, ki lahko ob suhih pogojih veže prosti formaldehid.

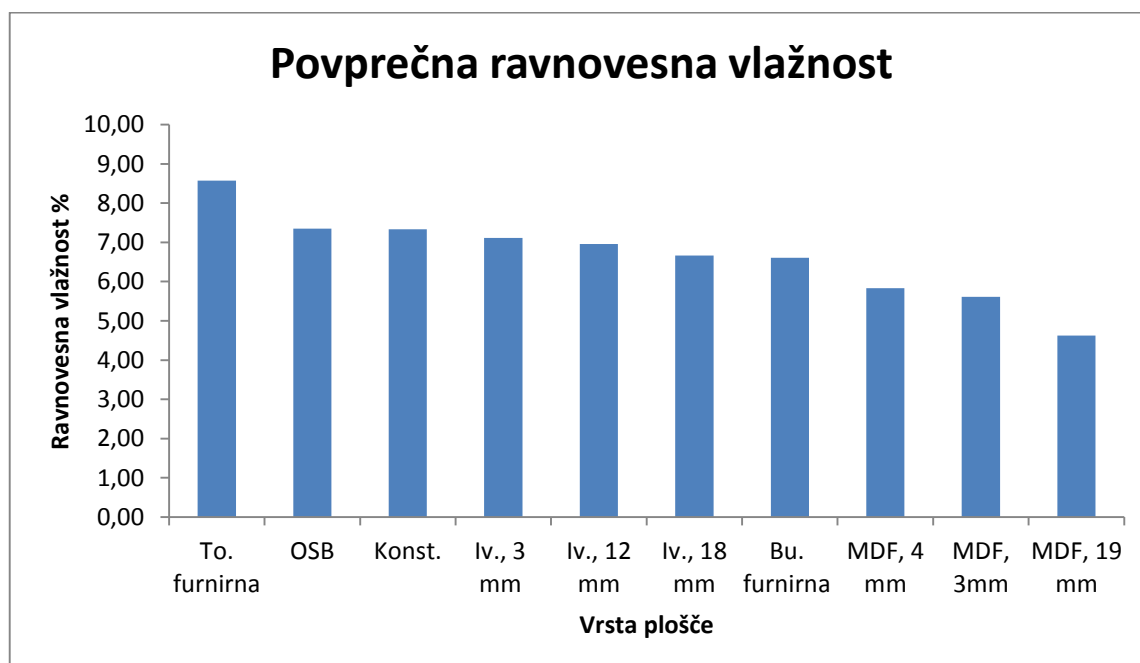
5.1.2 Vpliv spremembe vlažnosti na emisijo

Les je zaradi svoje specifične kemične zgradbe higroskopen material. Zaradi klimatskih sprememb (vlažnosti, temperature), ki se dogajajo v okolju, v katerem se nahaja les, se tudi v lesu spreminja vlažnost. Vsebnost vode je omejena s številom sorpcijskih mest, ki jih lahko vežejo vodne molekule. Od stenskih sestavin so najbolj higroskopne polioze, sledijo

celuloza in lignin ter nekateri ekstraktivi (Wangaard in Granados, 1967, cit. po Gorišek 2009). Posledično pride zaradi navlaževanja do nabrekanja lesa, kar povzroči napetosti v lepilnem spoju, pride lahko do popustitve lepilnega spoja, kar pomeni dodatno emisijo formaldehida, ki je bil pred tem vezan v lepilnem spoju in v praznih prostorih plošče. Intenzivnejše kot je navlaževanje, več vezi v lepilnem spoju popusti. Vpliv navlaževanja plošče pa je prav tako odvisen od same sestave lesne plošče oz. od števila sorpcijskih mest. Pri tem je pomemben delež celuloze, hemiceluloze in lignina v lesu. Drevesne vrste z večjo vsebnostjo hemiceluloze in celuloze tvorijo več prostih OH-skupin oz. sorpcijskih mest, na katere se lahko vežejo molekule vode (Šega, 2002).

Pri preizkušnjah je bila ravnovesna vlažnost odvisna od vrste plošče in njenih sorpcijskih lastnosti. Najvišjo ravnovesno vlažnost je dosegla topolova furnirna plošča. Za primerjavo: bukova furnirna plošča ima za 2 % nižjo ravnovesno vlažnost in za 3 mg/m²h manjšo emisijo formaldehida.

Najnižje ravnovesne vlažnosti so dosegle MDF-vlaknene plošče. Na vlažnost v kompozitu vplivajo gradniki. OSB-plošča ima zelo velike gradnike, zato so lastnosti gradnikov bolj podobne lastnostim masivnega lesa, podobno velja tudi za iverne plošče in bukovo furnirno ploščo. Pri MDF-ploščah pa je osnovni gradnik vlakno, ki jim daje homogenost, zaprtost površine in robov. Na sorpcijske lastnosti vpliva tudi gostota plošče, saj je MDF-plošča zelo kompaktna, s tem pa vsebuje manj prostih sorpcijskih mest, na katere bi se lahko vezala voda.



Slika 29: Povprečna ravnovesna vlažnost v posameznem kompozitu

Vlažnost ima na emisijo formaldehida zelo velik vpliv. Primerjali smo spremembo emisije formaldehida s spremembo ravnovesne vlažnosti v kompozitu. Iz grafov je razvidno, da je bila maksimalna emisija formaldehida dosežena pri naslednjem merjenju, ko smo dosegli najvišjo ravnovesno vlažnost. S padanjem ravnovesne vlažnosti je začela padati tudi emisija formaldehida. Pri vseh kompozitih se nam je pojavil zamik med vlažnostjo in emisijo. Zamik se je pojavil zaradi sorpcijski lastnosti plošč, saj imajo plošče časovni zamik pri navlaževanju in razvlaževanju. Realna emisija se je pokazala šele pri naslednjem merjenju, saj je povišana vlažnost v plošči povečala vsebnost prostega formaldehida. Med samimi kompoziti prihaja do rahlih odstopanj pri vplivu vlage na emisijo. Kompoziti so narejeni iz različnih osnovnih gradnikov, vrste lesa, različne debeline samih kompozitov in iz različnih dodatkov (parafinska emulzija). Zaradi naštetih dejavnikov lahko pride do nekoliko drugačnega odziva samega kompozita na vlažnost, še zmeraj pa se z grafa vidi vpliv vlažnosti na emisijo formaldehida.

5.1.3 Povezava med površino spektra in emisijo

Poleg emisije prostega formaldehida smo analizirali tudi spekter emisije. Po določitvi začetka in konca smo določili tudi maksimum. Iz dobljenih točk smo izračunali površino, ki smo jo nato primerjali s samo emisijo formaldehida.

Preglednica 19: Korelacija med površino in emisijo glede na vrsto plošče

Plošča	Korelacija %
MDF, 3mm	98,8
Iv., 3 mm	98,1
Iv., 18 mm	94,4
MDF, 4 mm	93,2
Konst.	91,4
To. furnirna	91,0
MDF, 19 mm	89,2
OSB	88,6
Iv., 12 mm	87,1
Bu. furnirna	81,1

Iz preglednice je razvidno, da med površino spektra in emisijo formaldehida obstaja zelo dobra korelacija. Ob višjih emisijah je spekter dosegel višje maksimalne vrednosti. Prav tako je na x osi dosegel večjo širino.

5.2 SKLEPI

Različne vrste in debeline preizkušancev, izpostavljenih normalnim sobnim pogojem, smo testirali po plinski metodi standarda SIST EN 717-2. Preizkušanje je trajalo 84 dni. Poleg določanja vsebnosti prostega formaldehida smo določevali tudi ravnovesno vlažnost v kompozitih in površino spektra.

Na osnovi rezultatov lahko zapišemo naslednje sklepe:

- Emisija prostega formaldehida je v veliki meri odvisna od vrste plošče in postopkov izdelave, vrste uporabljenega lepila, dodatkov, gradnikov itd.
- Na spreminjanje emisije pa ima zelo velik vpliv okolica, v kateri se plošča nahaja, predvsem bi izpostavili relativno zračno vlago.
- Modela padca emisije nismo mogli določiti, saj se je vrednost emisije spreminjala z ravnovesno vlažnostjo v kompozitu.
- Površina spektra emisije prostega formaldehida se z večanjem emisije povečuje in obratno se z zmanjševanjem emisije prostega formaldehida tudi površina spektra zmanjšuje.

6 VIRI

- Bučar D., Medved S. 2000. Ugotavljanje prostega formaldehida v lesnih tvorivih. Zbornik gozdarstva in lesarstva, 63: 27-46
- CICAD. 2002. Concise international chemical assessment document 40, Formaldehyde. Geneva: 72 str.
- Fan M., Ohlmeyer M., Irle M., Haelvoet W., Athanassiadou E., Rochester I. 2009. Performance in Use and New Products of Wood Based Composites. Brunel University Press, London, UB8 3PH, England: 219 – 230
- Global Insight. 2007. Socio-Economic Benefits of Formaldehyde to the European Union <http://www.docstoc.com/docs/37251245/Socio--Economic--Benefits--Study>
- Gorišek Ž. 2009. Zgradba in lastnosti lesa- njegova variabilnost in heterogenost. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 178 str.
- International Agency for Research on Cancer, 2004. Press release: No 1531 <http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2004/pr153.html>
- Jambrečković V. 2004. Drvne ploče i emisija formaldehida. Zagreb, Šumarski fakultet: 250 str.
- Jamšek M., Šarc L. 2007. Nevarne kemikalije : simptomi in znaki, prva pomoč in zdravljenje zastrupitev. Priročnik. Ljubljana, Ministrstvo za zdravje, Urad RS za kemikalije: 447–448
- Kollmann F., Cote W. 1975. Principles of wood science and technology New York, Springer-Verlag: 703 str.
- Marutzky R. 2008. Opening and Thematic Introduction. V: Proceedings of the Technical Formaldehyde Conference, WKI, 13.–14. March 2008, Hannover, Germany.
- Medved S. 2008. Laminatne talne obloge. Formaldehyd. Korak, 9, 6: 35-38
- Medved S. 2009. Tehnologije in lastnosti lesnih plošč. Ljubljana, Študijsko gradivo: 9 str.
- Resnik J. 1997. Lepila in lepljenje lesa. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 30-45
- Schäfer M., Roffael E. 2000. On the formaldehyde release of wood. Holz als Roh-und Werkstoff, 58: 259–264

SIST EN 120. 1996. Wood – based panels- Determination of formaldehyde content-
Extraction method called the perforator method: 13 str.

SIST EN 322. 1996. Lesne plošče – Določanje vlažnosti: 6 str.

SIST EN 717-2. 1996. Wood - based panels - Determination of formaldehyde release -
Part 2: Gas analysis method: 13 str.

SIST EN 717-3. 1996. Wood - based panels - Determination of formaldehyde release -
Part 3: Release by flask method: 9 str.

Šega B. 2002. Vpliv lepilnega spoja na prečno difuzijo vodne pare. Magistrsko delo.
Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 104
str.

Štaleker A. 2006. Alternativna metoda določanja vsebnosti prostega formaldehida.
Diplomsko delo Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za
lesarstvo. 35 str

Youngquist J. 1999. Wood – based composites and panel products. USDA Forest service,
Forest products laboratory: 31 str.

ZAHVALA

Hvala mentorju izr. prof. dr. Sergeju Medvedu za vso pomoč pri eksperimentalnem in pisnem delu magistrske naloge.

Zahvala tudi recenzentki doc. dr. Idi Poljanšek za strokovno recenzijo magistrske naloge.