

Odnos između vrijednosti emisije formaldehida iz MDF ploča određenih perforatorskom i WKI-24 metodom

RELATION BETWEEN EMISSION FORMALDEHYD VALUE FROM MDF-BOARDS DETERMINED BY PERFORATION AND DIFFUSION METHOD

Trninić Đurđica, dipl. ing.

DI »ČESMA«, Bjelovar

Jambreković Vladimir, dipl.ing.

Šumarski fakultet Zagreb

Žuntar Damir, dipl. ing.

Šumarski fakultet Zagreb

Prispjelo: 28. listopada 1992.

Priljučeno: 04. prosinca 1992.

UDK 630*862.3

Izvorni znanstveni rad

Sažetak

MDF-ploče odraz su velikih mogućnosti razvoja ploča na bazi usitnjena drva, uzrokovanih pomanjkanjem kvalitetnih drvnih sirovina. Njihove tehničke i tehnološke vrijednosti dostižu kvalitetu masivnog drva, ali veliki nedostatak tih ploča i dalje ostaje problem emisije slobodnog formaldehida. Ovim radom se određuje vrijednost emisije slobodnog formaldehida, perforatorskom i WKI-24 metodom iz MDF-ploča E1 klase (malenog sadržaja slobodnog formaldehida), te iz dobivenih rezultata zaključuje postoji li mogućnost točnog određivanja slobodnog formaldehida difuzijskom metodom kao jednostavnijom i jeftinijom metodom u odnosu na ostale metode spitivanja u laboratorijima proizvođača namještaja.

Ključne riječi: MDF-ploče E1 klase, emisija slobodnog formaldehida, perforatorska i WKI-24 metoda

Summary

The application of MDF boards offers great possibilities for the development of boards made of wood particles, this development being particularly important because of the lack of quality raw wood material. MDF boards, owing to their technical and technological characteristics, have a quality similar to that of solid wood. Their main disadvantage, however, is free formaldehyde emission.

This work uses the perforator and WKI-24 method for determining the free formaldehyde values from E1 class MDF boards. The results obtained lead us to the conclusion that the precise determination of free formaldehyde emission is possible using diffusion method. This method is more simple and cheap in relation to the other testing methods and can be recommended for application in furniture manufacturers' laboratories.

Key words: MDF-boards E 1 class, free formaldehyde emission, perforator and WKI-24 method.

1. UVOD

MDF-ploče (Medium Density Fiberboard — srednje guste vlaknate), nazivaju se drvene ploče vlaknate čija je gustoća između 400 i 900 kg/m³. Prema (9), 1960—1961. g., Miller Hofft Inc. razvio je nekoliko postupaka za proizvodnju MDF-ploča. Danas instalirani kapaciteti u svijetu kreću se već preko 2.000.000 m³, s tendencijom daljeg razvoja i povećanja kapaciteta. Najveći potrošač MDF-ploča u svijetu je SAD, gdje se predviđa godišnje povećanje potrošnje od 8,7%, dok u Europi četiri zemlje (Španjolska, Njemačka i Velika Britanija), upotrebljavaju 90% ukupne proizvodnje MDF — ploča (4).

U bivšoj Jugoslaviji postojalo je nekoliko proizvođača MDF-ploča (Busovača, Ilirska Bistrica, Kraljevo), no raspadom tog tržišta Republika Hrvatska ostala je bez dostupnog proizvođača, što industriji namještaja (kao najvećem korisniku), stvara potrebu uvoza kvalitetnih i cijenom dostupnih MDF-ploča (trenutno ne postoje podaci o udjelu ovih ploča u potrošnji industrije namještaja u Hrvatskoj).

Srednje guste vlaknate specifičan su proizvod i predstavljaju značajan napredak u razvoju ploča. Njihove karakteristike djelomice dostižu kvalitete ploča izrađenih od masivnog drva, a nadmažuju ostale ploče izrađene na bazi drva.

MDF-ploča, posjeduje sljedeće pozitivne osobine:

1. mogućnost strojne obrade površina i rubova ploča (profiliranje, tokarenje, brušenje, blanjanje i dr.)
2. čvrstoća ploče
3. fina površina ploče
4. mogućnost površinske obrade ploča
5. homogenost i kompaktnost ploče

Uz gore nabrojene pozitivne osobine, srednje gusta vlaknatica dobiva se tehnološkim postupkom stvaranja vlakana, obljepljivanja vlakana, formiranja ćilima i prešanja formiranog ćilima poput ostalih ploča iz usitnjenog drva, iz čega proizlaze sljedeće negativne osobine ploča:

1. emisija slobodnog formaldehida
2. smanjena čvrstoća (u odnosu na ploče od masivnog drva)
3. povećano bubrenje i utezanje
MDF-ploča našla je široku primjenu u:
— industriji namještaja (85—90%)
— građevinarstvu i arhitekturi
— ostalim namjenama

Vidimo da se MDF-ploče rabe pretežito u industriji namještaja, gdje na mogućnost primjene najveći utjecaj ima *emisija slobodnog formaldehida* iz ploča u okolinu, što u današnje vrijeme povećanih normi zaštite čovjekova okoliša može negativno utjecati na budućnost MDF-ploča, te je jedan od najvažnijih zadataka, točno i pouzdano odrediti emisiju formaldehida iz ploča.

2. ZADATAK

Dosadašnja istraživanja na području emisije formaldehida iz MDF-ploča bila su vršena na domaćoj ploči, koja je u pravilu pripadala emisijskoj klasi E3, što nikako ne odgovara proizvođačima namještaja, čija osnovna filozofija mora biti (ako misle opstati na tržištu), kvalitetan namještaj izrađen po svim usvojenim normama (DIN, ISO i dr.), među kojima je određeno i drastično smanjenje emisije formaldehida, na E1 klasu ploča (pa čak i ispod E1), čime bi se omogućili osnovni uvjeti izvoza namještaja na konvertibilno tržište (Europa, SAD, Japan).

U ovom radu odredili smo emisiju slobodnog formaldehida iz MDF-ploča (stranog proizvođača), perforatorskom i WKI-24 metodom, te na temelju dobivenih rezultata odredili metodu kojom, s većom pouzdanošću i preciznijim rezultatima možemo odrediti količinu oslobođenog formaldehida na MDF-pločama ispod ili oko emisijske klase E1, što će zbog negativnog utjecaja formaldehida (ako je koncentracija formaldehida u zraku veća od 0,1 ppm, dolazi do štetnog utjecaja formaldehida na zdravlje čovjeka (1)), te smanjenja

dopuštenih vrijednosti emisije formaldehida, biti osnovni cilj daljih istraživanja ne samo MDF, nego i drugih ploča iz usitnjenog drva.

3. METODA RADA

Danas je poznato više metoda za određivanje formaldehida iz ploča na bazi usitnjenog drva:

- određivanje formaldehida prema Stögeru,
- postupak po Mohlu.
- mikrodifuzna metoda
- perforatorska metoda (jodometrijska i acetyl-acetonska metoda)
- kvantitativna plinska analiza
- metoda plastične vreće
- WKI metoda (4/24/48)

Smanjenjem vrijednosti emisije formaldehida s emisijskih klasa E3 i E2 na emisijsku klasu E1 (granične vrijednosti 0.1 ppm), te metode (kvantitativna plinska analiza, fotospektrometrijska metoda) razvijale su se do visokog stupnja točnosti, te je danas moguće odrediti koncentraciju formaldehida s točnošću od 0.001 ppm (vrlo skupe metode).

Priznata i vrlo točna metoda za određivanje formaldehida iz ploča je perforator-acetyl-acetonska metoda. To je modificirana perforatorska metoda, gdje se umjesto titracije jodom prešlo na fotospektrometrijsko određivanje formaldehida. Ovom metodom dobiveni rezultati imaju manja odstupanja nego rezultati dobiveni metodom titracije jodom. Nedostatak metode je skupa oprema i nemogućnost primjene u proizvodnim uvjetima, kada se traži brža metoda kojom je moguće pravodobno djelovati na proizvodni sustav.

Ovaj zahtjev pokušalo se riješiti skraćenom WKI-4 metodom, gdje bi ispitivanje trajalo oko 5 sati (modificirana WKI-24 metoda gdje uzorak izlažemo 4 sata na povišenoj temperaturi od 60°C) (3). Dobiveni rezultati imali su prilično veliko rasipanje te malu točnost pa se metoda predlaže samo za kontrolu u proizvodnji.

Istraživanje, će biti izvršeno dvjema metodama:

— *perforatorskom metodom* (prema prijedlogu za DIN/EN120, »Bestimmung von Formaldehyd in Spanplatten, Perforator Methode«, November 1979.) (2),

— *difuzijskom WKI-24 metodom* (prema internim propisima »Wilhelm Klauwitz« Institut für Holzforschung — WKI Methode).

3.1. Broj uzoraka i ispitivanja

Ispitivani su uzorci dviju debljina; 12 mm i 19 mm. Uzorci svake debljine podijeljeni su kako slijedi, na:

1. Uzorke za određivanje količine oslobođenog formaldehida perforatorskom metodom
2. Uzorke za određivanje količine oslobođenog formaldehida WKI-24 metodom

I unutar skupina uzorci su podijeljeni na:
 — uzorke za ispitivanje količine vlage
 — uzorke za ispitivanje količine oslobođenog formaldehida

Ispitivanja perforatorskom metodom vršena su u dvije paralelne serije, po jedna serija za svaku debljinu MDF-ploča, dok su WKI-24 metodom ispitivane tri serije uzorka (za svaku debljinu ploča), po tri mjerenja oslobođene količine formaldehida. Ovakav način uzimanja uzoraka bio je određen zbog znanih rezultata dosadašnjih istraživanja da perforatorskom metodom ne možemo dobiti precizne podatke za ploče od usitnjenog drva (iverice), emisijske klase E1 (11).

Dosadašnja ispitivanja oslobađanja formaldehida iz MDF-ploča, provodila su se u pravilu na uzorcima emisijskih klasa E3 (8), te je ovo ispitivanje jedno od prvih na MDF-pločama, klase E1 ili graničnih vrijednosti E1/2 klasa. Upravo

zbog toga, ispitivanja WKI-24 metodom bila su primarna jer smo željeli otkriti mogućnosti i pouzdanost ispitivanja i dobivene podatke usporediti s vrijednostima dobivenim perforatorskom metodom i rezultatima dosadašnjih istraživanja.

4. REZULTATI MJERENJA

4.1. Perforatorske vrijednosti

Perforatorske vrijednosti date su u tablici 1:

4.2. WKI-24 vrijednosti

Vrijednosti ispitivanja emisije formaldehida WKI-24 metodom, na uzorcima MDF-ploča prikazane su u sljedećoj tablici:

Rezultate oslobođenog formaldehida iz MDF-ploča, određenih WKI-24 metodom prikazat ćemo grafički za oba uzorka ploča.

PERFORATORSKA VRIJEDNOST EMISIJE FORMALDEHIDA
 PERFORATION VALUE OF FORMALDEHYDE EMISSION

Tablica I.
 Table I.

UZORAK	Postotak vlage %		Količina oslobođenog HCHO (mg/100 g)		Srednja vrijednost oslobođenog HCHO (mg/100 g)
	1	2	1	2	
A (12 mm)	5.54	4.85	13.65	14.01	13.87
B (19 mm)	6.95	7.30	14.87	14.01	14.44

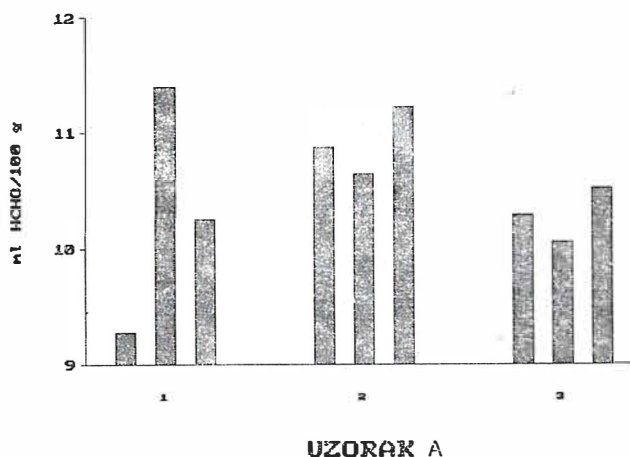
DIFUZIJSKE VRIJEDNOSTI EMISIJE FORMALDEHIDA UZORAK A (12 mm)
 DIFFUSION VALUE OF FORMALDEHYDE EMISSION SAMPLE A (12 mm)

Tablica II.
 Table II.

Uzorak broj	Redni broj mjerenja	Količina vode u uzorku %	Količina tiosulfata u ml		Kol. HCHO mgHCHO/100 g	Srednja vrijednost mgHCHO/100 g	Ukupna srednja vrijednost mgHCHO/100 g
			Slijepa proba	Uzorak			
1	1	5.91	49.18	47.56	9.28	10.31	
	2	5.91	49.18	47.19	11.40		
	3	5.91	49.18	47.39	10.25		
2	1	5.91	49.18	47.28	10.87	10.91	10.50
	2	5.91	49.18	47.32	10.64		
	3	5.91	49.18	47.22	11.22		
3	1	7.80	49.98	48.21	10.29	10.29	
	2	7.80	49.98	48.25	10.06		
	3	7.80	49.98	48.17	10.52		

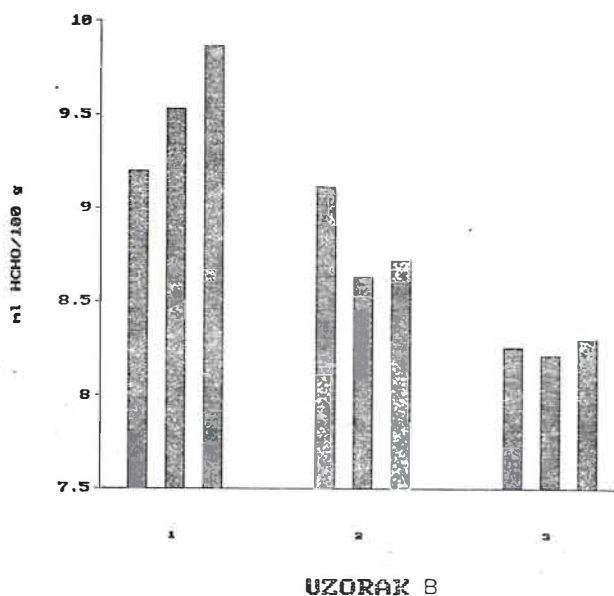
DIFUZIJSKE VRIJEDNOSTI EMISIJE FORMALDEHIDA UZORAK B (19 mm)
 DIFFUSION VALUE OF FORMALDEHYDE EMISSION SAMPLE B (19 mm)

Uzorak broj	Redni broj mjerenja	Količina vode u uzorku %	Količina tiosulfata u ml		Kol. HCHO mgHCHO/100 g	Srednja vrijednost mgHCHO/100 g	Ukupna srednja vrijednost mgHCHO/100 g
			Slijepa proba	Uzorak			
1	1	6.34	49.18	46.97	9.20	9.53	
	2	6.34	49.18	46.89	9.53		
	3	6.34	49.18	46.81	9.87		
2	1	6.90	49.98	47.91	9.11	8.82	8.87
	2	6.90	49.98	48.02	8.63		
	3	6.90	49.98	48.00	8.72		
3	1	6.90	49.98	48.03	8.26	8.26	
	2	6.90	49.98	48.04	8.22		
	3	6.90	49.98	48.02	8.30		



Slika 1. Vrijednosti emisije slobodnog formaldehida MDF ploča (uzorak A) po WKI-24 metodi

Fig. 1. Free formaldehyde emission value for sample A of MDF boards determined by the WKI-24 method



Slika 2. Vrijednosti emisije slobodnog formaldehida MDF ploča (uzorak B) po WKI-24 metodi

Fig. 2. Free formaldehyde emission value for sample B of MDF boards determined by the WKI-24 method

5. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata ispitivanja donijeli smo sljedeće zaključke:

1. Srednje vrijednosti emisije formaldehida dobivene perforatorskom metodom, veće su od srednjih vrijednosti emisije formaldehida na istim uzorcima određenih WKI-24 metodom, u prosjeku 32% za uzorak A, odnosno 63% za uzorak B, što možemo objasniti vrlo burnom reakcijom kuhanja uzoraka, pri čemu se uz slobodni formaldehid oslobađa i stanovita količina vezanog formaldehida. Usto su dosadašnja istraživanja pokazala da se kod perforatorske metode oslobađa i stanovita količina formaldehida iz drva što također dovodi do povišenja vrijednosti emisije formaldehida.

2. Perforatorske vrijednosti uzorka B veće su od vrijednosti uzorka A 4%, što možemo objasniti burnim kuhanjem uzoraka i potpunim oslobađanjem formaldehida iz debljeg uzorka.

3. Rezultati dobiveni na uzorku A (tanjem uzorku) WKI-24 metodom, veći su 3—32% od rezultata dobivenih na uzorku B. Pretpostavljamo da je uzrok tome veća gustoća uzorka A, pri čemu je količina nanosa ljepljiva veća nego kod uzorka B (mogućnost izrade ploča u tehnološkom procesu uz različite tehnološke parametre), što dovodi do povećanog oslobađanja formaldehida iz tanjih ploča. Debljina ploče također utječe na brzinu izlaska i apsorpciju slobodnog formaldehida iz uzoraka.

4. Iz dobivenih rezultata primjećuje se da kod WKI-24 metode, vlaga nema utjecaja na dobivene rezultate, barem ne linearnog (kod perforatorske metode vlaga je presudna za točnost određivanja oslobođenog formaldehida iz uzoraka).

5. Rezultati određivanja emisije formaldehida WKI-24 metodom, na MDF-pločama, pokazuju da i tom metodom možemo dovoljno precizno i pouzdano odrediti količinu oslobođenog formaldehida što vrijedi za emisijsku klasu E1 i E2, a uzrok toga su uvjeti pri kojima se vrši emisija slobodnog formaldehida iz MDF-ploča u okolnu atmosferu, koji su mnogo bliže realnima:

- visoka relativna vlaga u bocama,
- niža temperatura na kojoj se odvijaju procesi apsorpcije i difuzije,
- duže vrijeme apsorpcije formaldehida u destiliranoj vodi.

6. Na temelju svega rečenoga, savjetuje se upotreba WKI-24 metode kao dovoljno precizne i pouzdane (u odnosu na perforatorsku metodu), za ispitivanje MDF-ploča niskih vrijednosti slobodnog formaldehida.

LITERATURA

- [1] Bruči, V., Opačić, I., Sertić, V.: Dinamika emisije formaldehida iz industrijski izrađene ploče iverice određene perforatorskom i difuznom metodom; *Drvna industrija*, 36 (1986) 11—12, 277—281.
- [2] Fesyp: Formaldehyd bestimmung bei Spanplatten: Perforatormethode, Gasanalysenmethode, Bestimmung von Formaldehyd in der Luft: Photometrischen Verfahren, Jodometrisches Verfahren. Giessen, Juli 1975.
- [3] Crnogorac, O., Miljković, J., Senić, R.: Korišćenje metoda za određivanje slobodnog formaldehida u ivericama perforatorskom, WKI-24 i WKI-4 metodama; Prvo savjetovanje o ljepljivima i lijepljenju drva, (1987), 149—155, Tuheljske Toplice.
- [4] * * *: MDF growth in capacity does not seriously affect mills; *XILON*, N. 51, May, 1992.
- [5] Bruči, V., Sertić, V., Barberić, M.: Određivanje količine formaldehida koji se oslobađa iz iverica; *Bilten ZIDI*, 6 (1979), 28—57.
- [6] Komac, M., Bruči, V., Tatalović, M.: Određivanje koncentracije oslobođenog formaldehida različitim metodama iz proizvoda na bazi drva; Prvo savjetovanje o ljepljivima i lijepljenju drva, (1987), 116—128, Tuheljske Toplice.
- [7] Bruči, V., Sertić, V.: Određivanje formaldehida u pločama ivericama perforator i WKI metodom; *Bilten ZIDI*, 5 (1980), 38—46.
- [8] Jahić, J.: Problematika formaldehida u izradi i upotrebi ploča od usitnjenog drva sa područja Bosne i Hercegovine; Magistarski rad, Godina 1988.
- [9] Bijičić, J.: Svojstva i primjena MDF-ploča; *Bilten ZIDI*, 2 (1984).
- [10] Bikić, H.: Tehnologija i oprema za proizvodnju MDF-ploča; *Bilten ZIDI*, 2 (1984).
- [11] Tišler, V.: Uzroci za različite rezultate pri analizi prostega formaldehida u ivernih ploščah po perforator metodi; 3. Zvezno posvetovanje, Možnosti razvoja ivernih in vlaknenih plošč v Jugoslaviji, (1987), 192—200.