

# Tehnološka svojstva karbamidnih ljepila važna za proizvodnju iverica

## TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF UREA BONDED RESINS IMPORTANT FOR PARTICLEBOARD PRODUCTION

Prof. dr. **Vladimir Bruči**, dipl. ing.

**Marina Tatalović**, dipl. ing.

Prispjelo: 3. travnja 1988.

Prihvaćeno: 5. srpnja 1988.

UDK 630\*824.8:630\*862.2

Prethodno priopćenje

### Sažetak

Pri proizvodnji iverica nesumnjivo se troši najviše ljepila. Tvornica koja godišnje proizvodi 110 000 m<sup>3</sup> iverica troši dnevno do 40 000 kg ljepila.

Ljepilo znatno utječe na cijenu ploča iverica, na njihova fizička i mehanička svojstva, na naknadnu emisiju formaldehida iz gotovih ploča i na kapacitet postrojenja. Ukratko. Ljepilo uz ostale tehnološke pretpostavke, treba osigurati ekonomičnu izradu laganih i čvrstih ploča iverica.

U ovom radu dali smo prikaz najvažnijih karakteristika i svojstava ljepila, o kojima uvelike ovisi uspjeh lijepljenja u proizvodnji iverica. To su: veličina kapljica ljepila, utrošak i nanos ljepila, suha tvar ljepila, viskoznost i gustoća, topljivost i pH-vrijednost ljepila.

**Ključne riječi:** nanošenje ljepila prskanjem — veličina kapljica ljepila — utrošak ljepila — nanos ljepila.

### Summary

In production of particleboards resins consumption certainly comes in the first place. Daily consumption of resins, in a factory manufacturing 110 000 cbm particles per annum, amounts to 40 000 kg resins.

The resins have quite a considerable effect on the price of particleboards, on additional liberating of formaldehyde from finished boards, on their physical and mechanical properties and on capacity of the plants. Briefly told, the resins, along with other technological suppositions should provide for efficient production of light and strong particleboards.

This paper reviews the most important characteristics and properties of resins on which depend considerably the success of bonding in particleboard production. These are: size of glue drops, consumption and application of glue, dry glue matter, viscosity and density, meltability and pH-value of glue.

**Key words:** application of glue by spraying method — size of glue drops — glue consumption — glue application

### 1.0. UVOD

Ploče od ustnjenog drva (iverice, vlaknatice i MDF\* ploče) danas su nezaobilazan materijal u svim područjima u kojima se upotrebljava drvo. U proizvodnji tih ploča na prvom je mjestu u Evropi proizvodnja iverica (80%), zatim vlaknatice i MDF-ploče (po 10%).

Ploča iverica po pravilu sadrži deset posto ljepila. U cijeni koštanja udio ljepila je manji od dijela kojim u cijeni sudjeluje drvo, a kvaliteta iverica uvelike ovisi o čvrstoći spoja kojim je iverje pomoću ljepila čvrsto međusobno vezano.

Da bismo dobili ploče iverice zadovoljavajućih mehaničkih svojstava (najčešće se zahtijeva čvrstoća savijanja 20 MPa), potrebno je formirati neprekinuti sloj ljepila na površinama koje se lijepe. Budući da je nanos ljepila (g/m<sup>2</sup>) u proizvod-

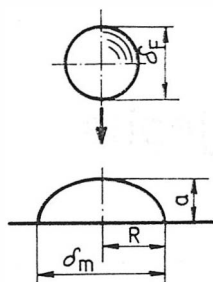
nji iverica oko 25 puta manji nego u proizvodnji šperploča, nanošenje ljepila na iverje važan je i delikatan zadatak.

Nanos ljepila u proizvodnji iverica često iznosi 4—10 g/m<sup>2</sup>, a aktivna specifična površina iverja (m<sup>2</sup>/100 g) kreće se u granicama od 0,5—1,0—2,0 i više m<sup>2</sup>/100 g apsolutno suhog drvnog iverja, što uvjetuje da se ljepilo rasprši na fine kapljice kojima se može formirati neprekinuti sloj ljepila na površinama iverja koje se međusobno lijepe.

Veoma opsežna ispitivanja i proračune o potrebnom stupnju raspršenja ljepila i utjecaju veličine kapljica ljepila na čvrstoću ploča iverica proveo je Meinecke [5].

Na slici 1. prikazana je kapljica ljepila i rotacioni elipsoid karakterističnih dimenzija, koji se formira kada kapljica ljepila padne na čvrstu podlogu (staklo). Na slici 2. vidi se utjecaj veličine kapljica ljepila nanešenih na iverje, na čvr-

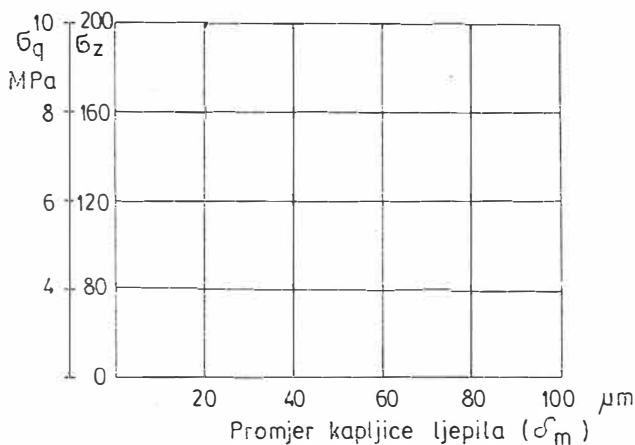
\* MEDIUM DENSITY FIBREBOARD



Slika 1. Kapljica usitnjenog ljepila i njezin oblik na čvrstoj podlozi (staklu)

Fig. 1 A drop of fragmented glue and its shape on solid base (glass)

stoću raslojavanja i čvrstoću na vlak ploči iverica [5]. Iz praktičnih razloga na apscisu su ucrtani  $\delta_m$  — promjeri rotacionih elipsoida, koji nastaju nakon pada kapljica na tvrdu podlogu, jer se stvarni promjeri kapljica ljepila mogu dobiti samo računskim putem, a ne direktnim mjerenjem.



Slika 2. Utjecaj veličine kapljica ljepila na čvrstoću raslojavanja ( $\sigma_q$ ) i čvrstoću na vlak ( $\sigma_z$ ) ploča iverica

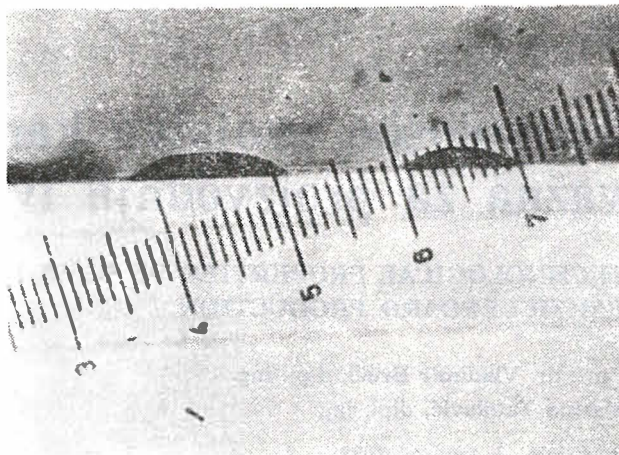
Fig. 2 Effect of a glue drop size on delamination resistance ( $\sigma_q$ ) and tensile strength ( $\sigma_z$ ) of chipboards

Meinecke [5] je izračunao da je ljepilo potrebno raspršiti na kapljice promjera 35—80  $\mu\text{m}$  da bi se spomenutim malim nanosom ljepila mogao formirati neprekinuti sloj ljepila na površini iverja. U industrijskoj praksi se obično postižu kapljice ljepila promjera 80—100  $\mu\text{m}$ . Zato količina ljepila koja se nanosi na iverje za vanjske slojeve obično iznosi 12% a na ono za unutrašnji sloj 8%.

Na slici 3. i 4. prikazan je izgled i veličina rotacionih elipsoida koji se formiraju nakon pada kapljice ljepila na staklo.

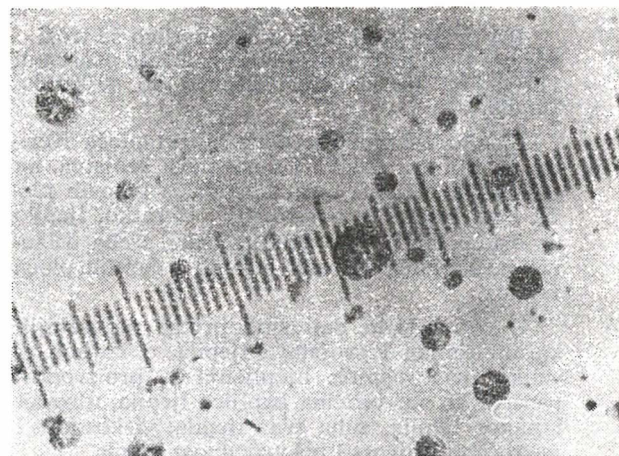
Strojevi za nanošenje ljepila na iverje mogu biti različito izvedeni. Današnji strojevi uglavnom rade kontinuirano, a ljepilo raspršuju pomoću komprimiranog zraka pod tlakom 4 bara.

Na slici 5. prikazan je princip rada takvog stroja, koji se često upotrebljava za izradu iverica u la-



Slika 3. Profil rotacijskog elipsoida koji se stvara nakon pada kapljice ljepila na staklo (jedan podjeljak označuje 5,25  $\mu\text{m}$ )

Fig. 3 Profile of ellipsoids of revolution formed after fall of glue drop on the glass (one graduation means 5,25  $\mu\text{m}$ )



Slika 4. Pogled odozgo i dimenzije usitnjenih kapljica ljepila (rotacionih elipsoida) na staklu; jedan podjeljak znači 20  $\mu\text{m}$

Fig. 4 View from above and dimensions of fragmented glue drops (ellipsoids of revolution) on glass; one graduation means 20  $\mu\text{m}$

boratoriju. Jedan od bitnih zadataka tih strojeva jest omogućavanje ravnomjerne raspodjele ljepila na iverje. Na spomenuti promjer kapljica moguće je formirati neprekinuti fini sloj ljepila na površinama iverja uz uvjet da kapljice ljepila ne padaju jedna na drugu, tj. da se ne formiraju tzv. sekundarne kapljice.

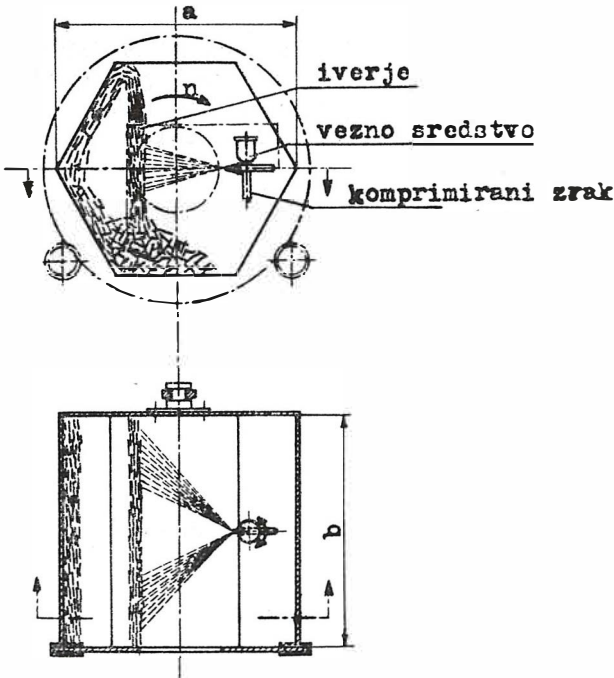
Kontrolu raspodjele ljepila moguće je obaviti ako se ljepilo prije nanošenja na iverje oboji. U slučaju dobre raspodjele, cijela će masa iverja nakon nanošenja ljepila biti ravnomjerno obojena [5].

## 2.0. KARBAMIDNA\* LJEPILO ZA IVERICE I NAČIN NJIHOVA NANOŠENJA

Urea-formadlehidna ljepila (UF), koja se najčešće upotrebljavaju u proizvodnji ploča iverica,

\* Karbamid ili urea-formaldehidno ljepilo





Slika 5. Princip rada za nanošenje ljepila na iverje koje rotira zajedno s bubnjem; pištolj za prskanje pokreće se u horizontalnoj ravni lijevo-desno i prska ljepilo po cijeloj dubini bubnja,

Fig. 5. Principle of work of glue applying machine on chips rotating together with the drum; spray-gun drives in horizontal plane left-right and sprays glue on the whole drum depth.

pripadaju grupi ljepila koja otvrdnjavaju kemijskom reakcijom kondenzacije. Otvrdnjavanje nastaje umrežavanjem jednoga za kondenzaciju sposobnog osnovnog spoja. Pritom se stvaraju čvrsti, najčešće kruti konačni proizvodi. Budući da se pri reakciji kondenzacije odvaja voda, nastaju znatna naprezanja, naročito u debljim sljubnicama.

Primjena UF-ljepila ograničava se uglavnom na tvrde i porozne materijale, prije svega na drvo, pri čemu ima najveće značenje kao ljepilo.

U proizvodnji ploča primjenjuje se vruće lijepljenje. Furnirske se ploče proizvode kontaktnim zagrijavanjem za samo nekoliko minuta (>100 °C), a VF-zagrijavanjem raznih debljina gotove su za manje od minute. Budući da ljepilo za to vrijeme potpuno otvrdne, slijepljeni su komadi već pri vađenju iz preše sposobni da izdrže mehanička opterećenja. Zato je UF-ljepilo pogodno za proizvodnju na traci.

UF-ljepila pripadaju grupi aminoplasta, a nastaju reakcijom amino-spojeva (—C—NH<sub>2</sub>) s formaldehidom (CH<sub>2</sub>O).

Aminoplasti se stvaraju u dva stupnja:

1. Stvaranjem spoja sposobnog za kondenzaciju vezanjem formaldehida na amino-grupu;
2. Kondenzacijom spoja ukojemu je već vezan formaldehid.

Reakcija kondenzacije odvija se također u dva stupnja. Najprije se stvara niskokondenzirani pro-

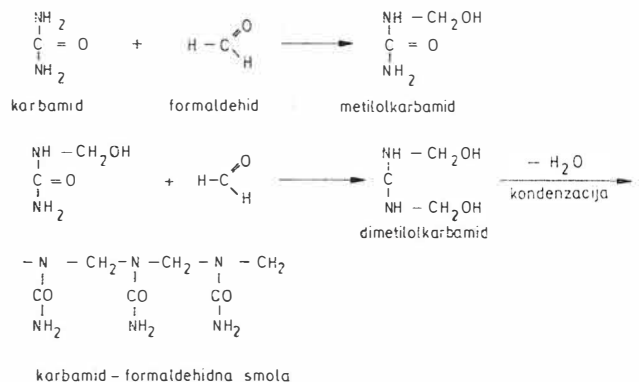
izvod topljiv u vodi. Konačna kondenzacija, pri kojoj se stvaraju prostorno umrežene, netopljive makromolekule, nastaje tek u sljubnici, i to djelovanjem katalizatora (otvrdjivača) i visoke temperature.

Budući da niskokondenzirani UF kondenzati imaju odličnu topljivost, ta se ljepila mogu primijeniti u koncentriranom obliku. Otopina ljepila obično se sastoji od 2/3 suhe tvari i 1/3 vode, te zato dovodi drvu malo vode u usporedbi s drugim ljepilima za drvo.

Uobičajeni način proizvodnje UF-ljepila može se približno opisati ovako:

- a) otapanje krutog karbamida u 40%-tnoj otopini formaldehida (pri pH 7 i sobnoj temperaturi; približni molarni odnos karbamid : formaldehid 1 : 2);
- b) odstranjivanje metanola destilacijom;
- c) kondenzacija (u kiselom području) pri pH 4,5 i 85—90 °C;
- d) prekid kondenzacije neutralizacijom (pH 7—8) i povećanje koncentracije tekućeg ljepila na 67% destilacijom u vakuumu ili proizvodnja ljepila u prahu.

Reakcija kondenzacije karbamida i formaldehida pri stvaranju prostorno umreženih aminoplasta izgleda ovako:



Uz navedene pretpostavke (koncentracija otopine formaldehida 40%, molarni odnos 1 : 2) stvara se 50%-tna otopina umjetne smole viskoznost koje je zbog niskokondenzirane prirode umjetne smole prilično niska i za potrebe lijepljenja nedostatna. Otopina se zato polaganim isparivanjem u vakuumu koncentrira i zatim ohladi. Vrijeme skladištenja 67%-tnog UF-ljepila pri temperaturi 18 °C iznosi oko tri mjeseca. S obzirom na polaganost, no neizbježno ugušćivanje otopine UF-ljepila, dobro je da viskoznost koncentriranog ljepila ne bude previsoka. Raspršivanjem na toplom zraku otopina se može prevesti u suhi prah. Vrijeme skladištenja praha u normalnim uvjetima iznosi oko godinu dana.

Prethodni kondenzat neutralnog UF-ljepila o-tvrđnjuje pri dovoljno sniženoj pH-vrijednosti. Slobodne metilolne i amino-grupe niskokondenziranih molekula ljepila tada međusobno reagiraju i stvaraju prostorno umrežene makromolekule čija točna struktura dosada nije poznata.

Ljepilo se raspođjeluje na osušeno i prosijano iverje, a zatim se iverje impregnira dodacima, da bi se povećala otpornost ploča protiv vode, gljivica, insekata i vatre.

Pod raspođjelom ljepila razumijeva se nanošenje ili raspođjiranje ljepila na iverje, a pod impregniranjem nanošenje dodataka na iverje. Dodaci se mogu nanositi istodobno s ljepljom, mogu se zasebno prskati po iverju ili nanositi na površinu ploče. Od iverica se zahtijevaju jednaka svojstva na svim mjestima. Zato i ljepljivo mora biti jednolično raspođjeljeno na iverje. To se postiže prskanjem tekućeg ljepila kroz sapnice pod pritiskom zgusnutog zraka od 2 do 4 bara. Ljepilo se prska na iverje dok se ono mehanički giba u miješalici. Pomoću zgusnutog zraka tekuće se ljepljivo pretvara u sićušne kapljice. Ne upotrebljava se ljepljivo u prahu, jer se ne može jednolično rasporediti po iverju. Kad bi se moglo upotrijebiti ljepljivo u prahu, iverje ne bi trebalo sušiti do niskog postotka vlage, na koji se suši kad se na nj nanosi tekuće ljepljivo koje ga vlaži.

Trošak za ljepljivo čini znatan dio ukupnih troškova proizvodnje iverica, pa se nastoji da potrošnja ljepljiva bude što manja. Postoji mišljenje da svaki iver mora biti oblijepljen tankim slojem ljepljiva, kao i mišljenje da je dovoljno da se ljepljivo nanese u pojedinim točkama.

Kapljice ljepljiva talože se na iverje. Međusobnim trenjem iverja za vrijeme miješanja povećava se površina na koju je nanešeno ljepljivo. Ljepilo ispunjava neravna mjesta nastala pri izradi iverja, ali ne prodire u iverje zbog kratkoće vremena prije otvrdnjavanja. Da bi se ljepljivo jednolično raspođjelilo, potrebno je da se iverje za vrijeme nanošenja ljepljiva kreće u miješalici.

Ljepilo se nanosi na iverje u stroju za nanošenje ljepljiva prskanjem na iverje koje rotira zajedno s bubnjem. Vrijeme nanošenja ljepljiva ovisi o tlaku zraka i veličini otvora za dovod ljepljiva na pištolju za prskanje. O pritisku i veličini otvora ovisi i veličina kapljice ljepljiva za koju se želi postići što manji promjer, da bi se na taj način omogućila što ravnomjernija raspođjela ljepljiva po površini iverja.

### 3.0. ISPITIVANJA NEKIH TEHNOLOŠKIH SVOJSTAVA UF-LJEPILA VAŽNIH ZA PROIZVODNJU IVERICA

Ispitivanja karakteristika UF-ljepila domaćeg proizvođača obavljena su u laboratoriju Katedre za mehaničku preradu drvna Šumarskog fakulteta u Zagrebu.

#### 3.1. Suha tvar

— za karbamidna ljepljiva, prema JUS H.K8.023 iz 1979: odvagane se 2 do 3 grama ljepljiva, stavi u posudicu promjera 3—4 cm, visoku 1 do 2 cm i suši 5 sati na temperaturi  $105 \pm 2^\circ \text{C}$ .

$$\text{Izračunavanje: } y = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$$

pri čemu je:

$m_1$  — masa osušenog uzorka ljepljiva u gramima

$m$  — masa odmjerenne količine uzorka ljepljiva u gramima, točnost 0,1%

Srednja vrijednost rezultata određivanja iznosi je 68,27%.

#### 3.2. Viskoznost i gustoća

Svojstvo tekućine ili plina da u njima pri pomicanju susjednih slojeva nastaje otpor zove se viskoznost. Viskoznost je, dakle, mjera otpora trenja koje se javlja pri strujanju tekućine ili plina. Sila trenja ( $F$ ), koja se opire kretanju dvaju susjednih slojeva, proporcionalna je površini slojeva ( $A$ ) i gradijentu brzine. To je Newtonov zakon viskoznog protoka:

$$F = \eta \cdot \frac{\Delta v}{\Delta r}$$

gdje je:

$\eta$  — koeficijent viskoznosti,

$\frac{\Delta v}{\Delta r}$  — gradijent brzine,

$\Delta v$  — razlika brzina kretanja slojeva, a

$\Delta r$  — udaljenost slojeva

Apsolutna vrijednost viskoznosti određena je silom koja pomiče sloj tekućine od  $1 \text{ m}^2$  površine preko jednako velike površine, uz gradijent brzine  $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1 \text{ s}^{-1}$ . Tako definirana viskoznost zove se dinamička viskoznost ( $\eta$ ).

Prema gornjoj jednadžbi, dinamička viskoznost dana je izrazom:

$$\eta = \frac{F \cdot r}{A \cdot v}$$

Recipročna vrijednost dinamičke viskoznosti zove se fluiditet, ( $\Phi$ ),



$$\Phi = \frac{1}{\eta}$$

Osim dinamičke, postoji i kinematička viskoznost ( $\nu$ ), koja se dobije dijeljenjem dinamičke viskoznosti gustoćom ( $\rho$ ), dakle:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Dinamička viskoznost UF-ljepila mjeri se pomoću Höpplerova viskozimetra i izračunava po formuli:

$$\eta = t \cdot K \cdot (\rho_K - \rho_t)$$

gdje je:

- $\eta$  — viskozitet u mPa s,
- $t$  — vrijeme padanja kuglice u sekunda-
- ma,
- $\rho_K$  — gustoća kuglica u g/cm<sup>3</sup>,
- $\rho_t$  — gustoća ispitivane tekućine u g/cm<sup>3</sup>,
- $K$  — konstanta kuglice koja se može odrediti pomoću otopine poznate viskoznosti ( $\eta'$ ) prema formuli:

$$K = \frac{\eta'}{(\rho_K - \rho_t) \cdot t'}$$

- $t'$  — vrijeme padanja kuglice u otopini poznatog koeficijenta viskoznosti,
- $\rho_t$  — gustoća tekućine poznatog koeficijenta viskoznosti.

Za mjerenja je upotrebljen Höpplerov viskozimetar tipa BH 2 MLW-Hedingen (DDR), mjernog područja od 0,6 do 80 000 mPa · s.

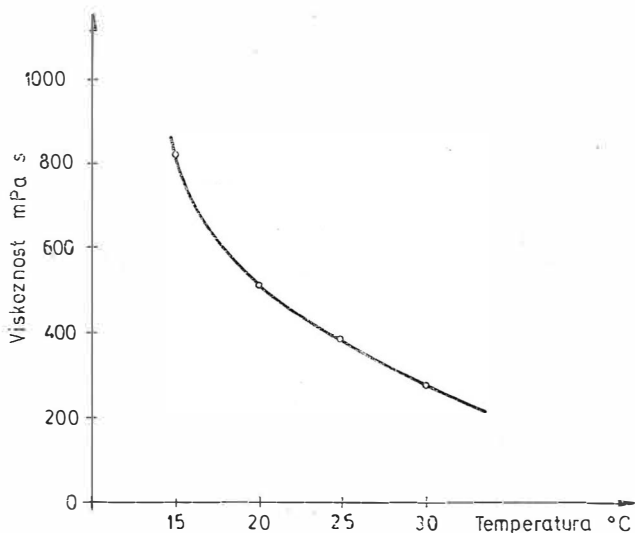
#### Princip metode

Mjeri se vrijeme prolaska kuglice koja se kotrlja i klizi između dvije oznake kroz nagnutu cijev ispunjenu tekućinom, tj. ljepilom. Postoji šest različitih kuglica promjera 10,00 do 15,805 mm od čelika, nikl-čelika, odnosno stakla, koje se upotrebljavaju za različita područja viskoznosti.

Aparat je opremljen protočnim termostatom tipa U 15 (Umwälzthermostat 15 l) MLW-Meidingen, DDR, s točnošću  $\pm 0,1^{\circ}$  C. Za mjerenje se upotrebljava termometar s raspodjelom od  $0,1^{\circ}$  C. Za mjerenje se upotrebljava termometar s raspodjelom od  $0,1^{\circ}$  C i zaporni sat s podjelom od 0,2 sekunde.

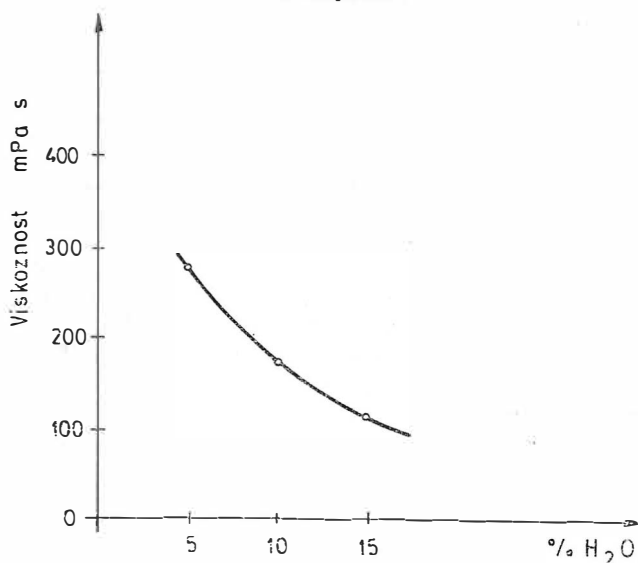
Gustoća ljepila određivana je Mohr-Westphalovom vagom, koja se temelji na Arhimedovu principu. To je dvokraka poluga koja na jednom kraju ima na tankoj žici obješeno tijelo, najprije se uravnoteži, zatim se tijelo uroni u vodu od  $15^{\circ}$  C, pri čemu zbog uzgona nastaje poremećaj ravnoteže. Dodavanjem utega (A) na objesište tijela vaga se ponovno uravnotežuje. Nakon toga voda se zamijeni ljepilom, a utegu A dodaju se utezi sve dok se ne uspostavi ravnoteža.

Viskoznost je mjerena pri različitim temperaturama ( $15^{\circ}$ ;  $20^{\circ}$ ;  $25^{\circ}$ ;  $30^{\circ}$  C) i pri različitim postocima dodavanja vode (5, 10 i 15%) pri  $18^{\circ}$  C. Rezultati su dani tablično (tabl. I. i II. i grafički sl. 6 i 7).



Slika 6. Grafički prikaz promjene viskoznosti u ovisnosti o temperaturi.

Fig. 6 Graphic representation of changes in viscosity dependent on temperature



Slika 7. Grafički prikaz promjene viskoznosti s obzirom na količinu dodane vode ( $t = 18^{\circ}$ C)

Fig. 7 Graphic representation of changes in viscosity with regards to quantity of water added ( $t = 18^{\circ}$ C)

PROMJENA VISKOZNOSTI U OVISNOSTI O TEMPERATURI  
CHANGES OF VISCOSITY DEPENDENT ON TEMPERATURE

Tablica I.  
Table I.

Broj mjerenja	Vrijeme prolaza kuglice (s)	Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	Viskoznost (mPa · s)	Srednja vrijednost (mPa · s)	Temperatura (°C)
1.	101,0		822,81		
2.	99,0	1,284	806,52	811,95	15
3.	99,0		806,52		
1.	65,0		529,61		
2.	65,0	1,283	529,61	528,25	20
3.	64,5		525,53		
1.	49,1		400,11		
2.	49,1	1,282	400,11	400,65	25
3.	49,3		401,75		
1.	35,2		286,89		
2.	35,4	1,281	288,52	286,89	30
3.	35,0		285,26		

PROMJENE VISKOZNOSTI S OBZIROM NA KOLIČINU DODANE VODE PRI TEMPERATURI 18° C  
CHANGES OF VISCOSITY WITH REGARDS TO QUALITY OF WATER ADDED AT TEMPERATURE 18° C

Tablica II.  
Table II.

Broj mjerenja	Vrijeme prolaza kuglice (s)	Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	Viskoznost (mPa · s)	Srednja vrijednost (mPa · s)	Količina dodane vode (%)
1.	34,0		277,71		
2.	34,1	1,266	278,53	278,26	5
3.	34,1		278,53		
1.	21,5		175,94		
2.	21,6	1,253	176,76	176,21	10
3.	21,5		175,94		
1.	134,1		118,48		
2.	137,0	1,214	121,04	120,04	15
2.	136,5		120,60		

3.3. *Topljivost ili maksimalno moguće razrjeđenje vodom određuje se prema JUS H.K8.023 iz 1979. godine.*

#### Postupak

U visoku staklenu čašu od 250 ml odmjeri se 10 g ljepila temperature 20° C s točnošću od ± 0,05 g. Pomoću birete u ljepilo se dokapava destilirana voda, temperature 20° C, uz stalno kružno potresanje čaše. Rastvorom se namoče stijenke čaše i pritom se promatra njihov izgled. U početku je rastvor homogen, bez vidljivih grudica, što znači da ljepilo i dalje može primati vodu. Pojavom prvih sitnih pahuljica na stijenkama čaše, koje se javljaju poslije nekoliko uzastopnih pretresanja, znak je da je postignuta granica primanja vode. Tada se u bireti očita utrošak vode. Topljivost ljepila u vodi (odnos ljepilo : voda) bila je 1,0 : 2,1.

#### 3.4. pH — vrijednost

Mjera za kiselost vodenih otopina je pH. To je negativni logaritam koncentracije vodikovih

iona u otopini;  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ . Vrijednosti pH za otopine kreću se od 0 do 14. Vrijednosti pH može se određivati pomoću pH-metra ili pomoću indikatora.

pH vrijednost ispitivanja ljepila mjerena je »Iskrinim« pH-metrom. Nakon baždarenja odgovarajućim puferom izmjerena vrijednost pH ljepila bila je 7,6, bez dodatka otvrđivača (kiseline) pri 18° C.

Direktno dodavanje kiseline UF-ljepilu vrlo je nepogodno jer zakiseljeno ljepilo prebrzo otvrdne. Ta se teškoća izbjegava upotrebom amonijevih soli jakih kiselina, npr. amonij-klorida. Upotrebljava se kao 20% -tna otopina.

Dodatkom 1% amonij-klorida (NH<sub>4</sub>Cl) snizi se pH-vrijednost ljepila u sljubnici (pri temperaturi prešanja 100° C) na 2 do 1 i time u toku 1—2 minute izazove jako otvrdnjivanje.

Pri sobnoj temperaturi amonij-klorid se ponaša kao slaba kiselina kojoj treba dugo vremena da postigne otvrdnjivanje ljepila, a njegovo se kiselost djelovanje može smanjiti dodavanjem nekih pufera (npr. karbamida).



Niže temperature zahtijevaju agresivnije otvrdivače. Povećanjem dodatka amonij-klorida za više od 1% ne postiže se ništa, čak se sporije smanjuje pH vrijednost ljepila, što je posljedica viška  $\text{NH}_4^+$  iona koji djeluju jednako kao mala količina amonijaka (pufera) (tablica III).

mijeniti pravilne recepture, odnosno korigirati greške.

Već male količine dodane vode uzrokuju znatne promjene viskoznosti, što je poželjno, jer se malom količinom vode može postići dovoljno niska viskoznost potrebna u proizvodnji. Snižanju

PROMJENE pH-VRIJEDNOSTI LJEPILO UZ DODATAK 10/0 ODNOSNO 20/0  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [5]

CHANGES OF pH-VALUES OF GLUE WITH 10/0, RESP. 20/0  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ADDED

Tablica III.

Table III.

Otvrdivač	pH nakon sati								Radno vrijeme (sati)	Temperatura °C
	0	1	2	4	6	16	18	24		
bez	7,6									18
1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	7,1	6,7	6,6	6,5	6,25	5,8	5,7	5,2	8	18
20% $\text{NH}_4\text{Cl}$	7,4	7,3	7,1							18

### 3.5. Veličina kapljice ljepila

Veličina kapljice ljepila\* određena je mjerenjem velike poluosi rotacijskog elipsoida. Mjerenjem pomoću optičkog mikroskopa i izračunavanjem prave veličine velike osi rotacijskog elipsoida dobivena je velika poluos  $R = 20,12 \mu\text{m}$  (maksimalna vrijednost  $40 \mu\text{m}$ , a minimalna  $10 \mu\text{m}$  (sl. 3).

Mjerenjem male poluosi (a) i velike poluosi (R) na profilu kapljice dobiven je odnos  $a : R = 0,3$ . Promjer kapljice izračunan je prema formuli [5]:

$$D = 2R \sqrt[3]{\frac{c}{2}}$$

gdje je:

- D — promjer kapljice ljepila,
- R — velika poluos rotacijskog elipsoida koji se formira na staklu prskanjem ljepila,
- c — omjer male i velike poluosi (0,3)

Ako se uvrsti  $c = 0,3$ , dobiva se:

$$D = 1,063 R$$

Za vrijednosti velikih poluosi, dobivenih mjerenjem, proizlazi da je srednja aritmetička vrijednost promjera kapljica  $21,40 \mu\text{m}$ , minimalna  $10,63 \mu\text{m}$ , a maksimalna  $42,52 \mu\text{m}$ .

### 4.0. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Poznavanje tehnoloških svojstava ljepila veoma je bitno da bi se u proizvodnji mogle pri-

\* Mjerenja su obavljena na Katedri za anatomiju drva Sumarskog fakulteta u Zagrebu, pod vodstvom prof. dr. Božidara Petrića.

viskoznosti također pridonosi povećanje temperature. Analogno, djelovanjem istih parametara, smanjuje se gustoća ljepila.

Budući da je nanos ljepila u proizvodnji iverica malen ( $4-10 \text{ g/m}^2$ ), ljepilo je potrebno raspršiti na kapljice promjera  $35 - 80 - 100 \mu\text{m}$ . Veličina kapljica ovisi o pritisku zraka, veličini otvora kroz koje izlazi ljepilo, viskoznosti i gustoći ljepila. Neadekvatna veličina kapljica na koje se ljepilo usitnjava može biti uzrok nezadovoljavajućih mehaničkih svojstava ploča iverica. Srednji promjer kapljice ljepila bio je  $21,40 \mu\text{m}$ , odnosno velika poluos rotacionog elipsoida, koja se redovito navodi kao podatak, iznosila je  $42,80 \mu\text{m}$ .

Promjer kapljica ljepila može se izračunati mjerenjem dimenzija rotacionog elipsoida koji nastaje nakon pada kapljice ljepila na staklo (sl. 1—4). U literaturi se redovito navode podaci o veličini velike poluosi rotacionog elipsoida.

Za formiranje neprekidnutog sloja ljepila na površinama koje se lijepe važna je i raspodjela ljepila na iverje. Kontrola raspodjele ljepila može se obaviti ako se ljepilo prije nanošenja na iverje oboji.

### 5.0. LITERATURA

#### 5.0. LITERATURA

- [1] Baumann, H.: Leime und Kontakkleber, Berlin, 1967.
- [2] Biffli, M.: Analitička kemija, skripta, Zagreb, 1974.
- [3] Bruči, V.: Utjecaj vlage iverja i temperature prešanja u proizvodnji troslojnih ploča iverica na vrijeme prešanja i fizičko-mehanička svojstva gotovih ploča. Disertacija, »Glasnik za šumske pokuse« Sumarski fakultet Zagreb, br. 20 (1980).
- [4] Krpan, J.: Tehnologija furnira i ploča, Tehnička knjiga, Zagreb, 1971.
- [5] Meinecke, E. und Klauditz, W.: Über die physikalischen und technischen Vorgänge bei der Beileimung von Holzspänen bei der Herstellung von Holzspanplatten. Forschungsberichte des Landes Nordrhein/Westfalen, Nr. 1053, Westdeutscher Verlag/Köln und Opladen, 1962.



# Kemijski kombinat SOUR

Radna organizacija „CHROMOS“ —

## Ekologija rada sredstvima za površinsku obradu

Milan Rašić, ing  
Zagreb

UDK 630\*829.1  
Stručni rad

Čovjek mnogim svojim aktivnostima i tehnološkim dostignućima narušava prirodnu ravnotežu, želeći po svojim mjerilima mijenjati nepromjenljive zakone prirode. Ta ljudskom silom ugrožena prirodna okolina uzvraća i kažnjava. Štetne tvari koje proizvodi čovjek nepovoljno djeluju na žive organizme i biljni svijet. Neki faktori takve okoline utječu čak i na gensku osnovu za reprodukciju. Čovjek i okolina su komponente istog ekološkog sustava i, kao što čovjek utječe na okolinu, tako ona povratno utječe na njega.

Do našeg vremena, vremena naglog tehnološkog, industrijskog i socijalnog razvoja, promjene u okolini čovjeka i promjene u načinu života bile su polagane, pa su bili mogući procesi biološke i socijalne adaptacije. Danas čovjek uzrokuje velike i nagle promjene u radnoj i životnoj okolini, te svim drugim sferama svoje djelatnosti, zbog čega nisu mogući tako brzi procesi adaptacije, pa dolazi do niza štetnih pojava u funkciji organizma i psihi čovjeka. Priroda ne pravi skokove, a tu činjenicu čovjek pokušava zanemariti.

Plod ljudskog uma i rada su deseci tisuća kemijskih tvari koje se proizvode po cijelom globusu, a svake godine otkrivaju se i rade nove i nove tvari. Što više imamo i što smo na većem stupnju razvoja, to smo ugroženiji. Sve što se proizvede ostaje u zraku, na zemlji, u zemlji i vodi — tim izvorštima života. Rijeke i mora su postala tekuća smetlišta.

Sva ta silna kemijska sredstva okružuju nas, prate, sve to više ili manje u raznoraznim oblicima udišemo, jedemo i pijemo. Koliko se toga potroši samo u jednom kućanstvu? Usporedite tu potrošnju s onom pred 30—40 godina. To je upravo nevjerojatan porast potrebnih i nepotrebnih sredstava.

Mi proizvođači sredstava za površinsku obradu, naši dobavljači sirovina, njihovi dobavljači, vi — naši potrošači, svi smo mi zagađivači radnih i prirodnih sredina. Kad bacimo komad papira na smeće, zar netko ima na umu da je to dio drveta koje je proizvodilo kisik, ne mislimo o tome da je to drvo sprečavalo eroziju zemlje, omogućavalo da izvori budu izvori i da je imalo još mnogo, mnogo korisnih funkcija u biljnoj i životinjskoj zajednici. Kad upalimo motor automobila, tko pomišlja na to da odmah postaje proizvođač tvari štetnih po ljudski organizam, biljni i životinjski svijet? Šume već teško, jako teško boluju i

masovno umiru. Suha stabla svojim beživotnim golim granama opominju čovjeka, vape za pomoć koje nema. Cvrkut ptica sve manje se čuje, a ni tragova niti glasova mnogih životinjskih vrsta više nema.

Svaki čovjek, svaka jedinka može dati doprinos za zdraviju okolinu, radni prostor, u svojem domu, na ulici, prometnim sredstvima itd. Sitnica je baciti opušak, tramvajsku kartu, zgužvani papirić koji nam smeta u džepu, ali sitnica do sitnice, pa nastanu smetlišta po gradu, zatrpani potoci, mutne rijeke i zagađena mora.

A sada da vidimo čega sve ima u sredstvima za površinsku obradu i kako to utječe na ljudski organizam pri radu tim sredstvima. Boje i lakovi nisu jednostavna kemijska sredstva. Sastavljeni su od mnogo komponenata: veziva, smjese raznih otapala, pigmenata, punila, te čitavog niza raznih dodataka koja imaju neke kakve zadatke ovisno o vrsti, traženoj kvaliteti, načinu nanošenja, sušenja i dr. Ono što su lijekovi za čovjeka, to su ti dodaci za boje i lakove. Dodaju se u malim količinama, a mogu imati veliko djelovanje.

Kao veziva se upotrebljavaju od prirodnih tvari: prirodne smole, biljna ulja i nitroceluloza. Prirodne smole se danas vrlo malo upotrebljavaju, a iz biljnih ulja se proizvode različite umjetne smole koje imaju primjenu u proizvodnji boja i lakova. Danas se upotrebljavaju uglavnom takove umjetne (sintetske) smole. Po opsegu primjene u proizvodnji boja i lakova, alkidne smole su na prvom mjestu. Ima ih čitavi niz za različite grupe proizvoda. Spomenimo neke: alkidne smole sušive na zraku, nesušive na zraku, sušive u peći, različito modificirane, vodorazrjeđive i dr. Od umjetnih smola u proizvodima za drvo primjenjuju se još poliesterske, karbamidne, melaminske, fenolne, poliuretanske, akrilne i dr. Veziva su otopljena u organskim otapalima. Nema univerzalnog otapala. Svaka ta smola otopljena je u određenom ili smjesi određenih otapala. Jedno otapalo neku smolu dobro otapa, a to isto otapalo ne može služiti za otapanje druge smole, ali otopljenu smolu može eventualno dobro razrjeđivati. Umjetne smole kao suha tvar nisu opasnost po zdravlje. Opasnost je tekuća komponenta, to jest otapala. Prema vrsti i količini otapala u smoli ocjenjuje se stupanj opasnosti po zdravlje.

Prema opsegu u proizvodnji i potrošnji otapala su na prvom mjestu. Služe u proizvodnji



# "CHROMOS"

## PREMAZI

ZAGREB, Radnička cesta 43

Telefon: 512-922

Teleks: 02-172

OOUR Boje i lakovi

Žitnjak b.b.

Telefon: 210-006

umjetnih smola, kao komponenta u premazu, razrjeđivači za razrjeđivanje te pranje uređaja u proizvodnji i potrošnji, za odmašćivanje metalnih površina itd. Organska otapala su štetna zbog velike moći otapanja masnog tkiva. Koža u dodiru s otapalom postaje suha, zbog čega puca, a to su otvorena vrata za razne infekcije i kožne bolesti. Glavna opasnost od otapala je udisanje njihovih para. Kod udisanja para ona se resorbiraju u plućima, a odatle raznose po čitavom organizmu. U proizvodnji boja i lakova najviše se upotrebljavaju slijedeća organska otapala:

- Alifatski ugljikovodici a najvažniji je predstavnik — benzin. Prema vrelištu razlikujemo laki, srednji ili ekstrakcijski, teški ili lak benzin, spec. benzin, petrolej. Benzini otapaju ulja, alkidne smole, katrane, bitumen, vosak i dr.
- Aromatski ugljikovodici (aromati): benzol, toluol, ksilol, te kombinacije viših aromata koji dolaze pod trgovačkim imenima ovisno o proizvođaču kao: Shellsol, Solvesso, Ariosol, Kemosal. Aromati su otapala za većinu veziva.
- Alkoholi: etanol, metanol, butanol, izopropanol, diacetonalkohol. Upotrebljavaju se kod nitrocelulurnih i kiselootvrđujućih lakova kao punila (razrjeđivači, razdjeljivači), te dodaci za druge lakove.
- Ketoni: aceton, metiletilketon, metilzobutilketon, cikloheksanon. Spadaju među najjača otapala za većinu umjetnih i prirodnih smola, ulja i omekšivača.
- Esteri: butilacetat, amilacetat, etilacetat, etilglikolacetat i metilacetat. Otapaju nitrocelulozu, mnoge smole i omekšivače.
- Terpentini je smjesa više ugljikovodika. Dobiva se iz crnogoričnog drva.
- Esterovo otapalo je smjesa više estera, ketona i metanola. Služi u proizvodnji nitroceluloznih lakova i razrjeđivača.
- Monostirol služi u proizvodnji poliesterskih lakova.

Benzol se zbog otrovnosti ne upotrebljava u proizvodnji boja i lakova. Metanol je manje otrovan, ali se i malo upotrebljava. Štetni po zdravlje su: ksilol, toluol, butilglikol, metilglikol, metilglikolacetat, etilglikolacetat i butilglikolacetat. Nadražuju: monostirol, etilglikol i diacetonalkohol. Osim navedenih, štetna su, ali manje, i ostala otapala. Ta štetnost ovisi o dozi, trajanju eksponiranja i drugim faktorima.

Pigmenti su netopive anorganske ili organske čvrste tvari, usitnjene do vrlo finih čestica, a osnovna su komponenta lak-boja, odnosno pigmentiranih proizvoda. Najvažniji bijeli pigment je titan dioksid, koji se najviše upotrebljava u proizvodnji boja i lakova i emajlima za bijelu tehniku. Smatra se netoksičnim. Ostali bijeli

pigmenti (cinkov oksid, antimonov oksid i olovno bjelilo) malo se primjenjuju. Od anorganskih pigmenta poznati su željezni oksidi i hidroksidi, kromovi oksidi i olovni oksid (minij). Od kromatnih pigmenta poznati su žuti i narančasti, od cijanatnih pariško plava, berlinsko modriilo i milori plava. Posebna grupa su metalni pigmenti, kao aluminijev, cinkov, olovni prah i dr. Od crnih boja najviše se rabi čađa. Ima nekoliko grupa organskih pigmenta, netopivih i topivih. Po sastavu su to komplicirani organski spojevi. Ima ih u svim bojama. Pigmenti koji u svom sastavu imaju spojeve teških metala, a osobito olova, štetni su po zdravlje pa u nekim zemljama postoje propisi da se za površinsku obradu olovaka, dječjih igračaka i namještaja ne smiju upotrebljavati lak-boje koje u svom sastavu imaju pigmente s primjesama teških metala, a osobito olova.

Punila su materijali slični pigmentima (čvrste tvari usitnjene do finih čestica), ali imaju znatno manju moć pokrivanja. Punila su nadododostak za pigmente koji su znatno skuplji, a mogu se upotrebljavati samo u proizvodima gdje je to moguće. Punila imaju i određene funkcije u premazu, među ostalim poboljšavaju neka svojstva filma, te brušenje pigmentiranih temelja. U punila ubrajamo: barit, dolomit, kaolin, kredu, talk i kalcit. To su anorganske tvari. Smatra se da nisu toksična.

Osim osnovnih komponenta (veziva, otapala, pigmenta i punila), lakovi i lak-boje mogu imati još niz različitih dodataka koji imaju vrlo različite zadatke. To su: sikativi, omekšivači, sredstva protiv koženja i taloženja, sredstva za poboljšanje razlijevanja, za bolje kvašenje i brže dispergiranje punila i pigmenta, za sprečavanje razdvajanja pigmenta i punila, sredstva protiv kipljenja i pojave drugih grešaka u procesu nanošenja i sušenja, za postizanje raznih efekata itd. Ti dodaci se dodaju u vrlo malim količinama tako da ne bi smjeli utjecati na zdravlje osoba koje rade s premazima. Izuzetak su sredstva protiv insekata i mikroorganizmima, koji su jaki otrovi, i s takvim sredstvima treba biti pažljiv i oprezan, te obvezno kod primjene proizvoda s tim sredstvima (lazurama) upotrebljavati propisana zaštitna sredstva, a osobito ako se radi u zatvorenim prostorima.

U drvenj industriji nitrolakovi imaju dominantnu ulogu. Oni se najviše upotrebljavaju zbog niže cijene i jednostavne primjene. Nitrološki su sastavljeni od nitroceluloze, alkidne smole, organskih otapala i omekšivača, a kod pigmentiranih proizvoda još od pigmenta i punila. U proizvodnji nitrolakova, nitro lak boja i razrjeđivača primjenjuju se otapala iz grupe alkohola, aromata, estera i ketona.

Kiselootvrđujućiji lakovi imaju za vezivo karbamidne ili melaminske smole, koje otvrd-

njuju uz dodatak kontakta (otvrđivača). U procesu vezanja izdvaja se slobodni formaldehid, slično kao kod karbamidnog ljepljiva koje se upotrebljava u proizvodnji ploča iverica, furnirskih ploča i za furniranje. Slobodni formaldehid iz ploča iverica izlazi dugo vremena. Kod furniranih površina, kao i kod lakiranih površina, to se ne događa. Slobodni formaldehid izlazi samo dok traje proces vezanja. Formaldehid je plin oštra, neugodna mirisa, nadražuje, a u većim količinama je štetan po ljudsko zdravlje. JUS ima standard za ispitivanje dopuštenih količina sl. formaldehida u karbamidnom ljepljivu, a za kiselootvrđujuće lakove tih propisa još nema, pa se primjenjuje DIN 16746 ili E-norme koje dopuštaju za ove lakove 0,1—0,2%. Naši kiselootvrđujućim lakovi sadrže količinu slobodnog formaldehida koja je navedena spomenutim normama. Sastav otapala u ovim lakovima uglavnom je isti kao kod NC-lakova, a za razrjeđivanje se upotrebljavaju također ista otapala kao za NC-lakove. Jednokomponentni kiselootvrđujućim lakovi, osim amino ili melaminske smole, imaju kao vezivo i nitrocelulozu, a po sastavu otapala su kao NC-lakovi.

Poliuretanske lakove možemo podijeliti uglavnom u dvije skupine: poliuretanske i izocijanatno-akrilne. U proizvodnji ovih lakova i za njih odgovarajućih razrjeđivača primjenjuju se aromati, esteri i ketoni. Za proces otvrđivanja primjenjuju se kontakti (otvrđivači) koji su po sastavu izocijanati. Prema podacima proizvođača njihova štetnost po ljudsko zdravlje izražena je — LD<sub>50</sub> 5—15 kg/pokusne životinje. Ovi lakovi imaju veći sadržaj suhe tvari, pa prema tome manje otapala koja su glavni nosilac opasnosti.

Temeljne boje za drvo možemo podijeliti uglavnom u dvije skupine: nitrotemeljne i uljne temeljne boje. Ima i drugih vrsta koje se manje upotrebljavaju. Najviše se upotrebljavaju nitro-temeljne boje koje imaju mali postotak suhe tvari, ovisno o nijansi i načinu nanošenja od 1—10%, a vrsta otapala je kao kod NC-lakova. Budući da sadrže velik postotak otapala, tj. hlapive komponente, veći su zagađivač radnog prostora. Uljne temeljne boje sadrže nešto veći postotak suhe tvari, jer u sastavu imaju smole, pigmenta, a od otapala najviše je zastupljen lak-benzin.

Lazure imaju, ovisno o nijansi, 70—80% otapala, a uglavnom lak-benzina. Sadrže vezivo, pigmente, sikative, otapala, te fungicidno-insekticidna sredstva, a to su otrovi protiv insekata i mikroorganizama. Zbog tih otrova potrebna je posebna pozornost kod upotrebe, i treba se strogo pridržavati uputa proizvođača.

Kao što vidimo, otapala koja se primjenjuju u proizvodnji boja i lakova pripadaju različitim grupama organskih spojeva, nemaju zajednička kemijska svojstva, pa prema tome ni jednaka djelovanja na ljudski organizam. Zajednička svojstva su im da otapaju masti. Otapala su najveća, ali ne i jedina opasnost po zdravlje onih koji rade tim sredstvima.

Toksikologija dijeli otapala po njihovim fiziološkim svojstvima na: opće otrove, otrove pluća i iritanse, krvne otrove, metabolične otrove jetre, bubrežne otrove. U toksikologiji najmanja doza koja pod određenim standardnim uvjetima može usmrtiti neku pokusnu životinju zove se — minimalna smrtonosna doza — MLD, ali otrovnost neke tvari obično se određuje srednjom ili prosječnom smrtonosnom dozom — LD<sub>50</sub>. To je doza koja će usmrtiti oko 50% pokusnih životinja.

U industrijskoj toksikologiji uveden je pojam — maksimalno dopuštenih koncentracija — MDK. Pod tim pojmom razumijevaju se najveće količine neke tvari kojoj smiju biti izloženi zaposleni u osamsatnom radnom vremenu, a da ostanu zdravi. Za plinove i pare vrijednosti MDK se obično izražavaju u dijelovima na milijun dijelova zraka (p.p.m. = parts per million). Za dimove i ostale aerosole ta vrijednost se izražava u miligramima na kubni metar zraka — mg/m<sup>3</sup>.

Svaka razvijenija zemlja ima svoje standarde za MDK i LD<sub>50</sub>. Ti propisi za pojedine kemijske tvari dosta se razlikuju u vrijednostima kojima se izražava otrovnost. Propis u nekoj zemlji ovisi o stupnju znanosti na tom području, njihovim metodama ispitivanja, te socijalnoj i društvenoj orijentaciji.

U našoj zemlji postoji JUS Z.BO.001 koji propisuje MDK škodljivih plinova, para i aerosola u atmosferi radnih prostorija i radilišta. Tim propisom obuhvaćen je mali broj kemijskih tvari, što je i razumljivo jer su ta ispitivanja veoma skupa, a osim toga rezultati ispitivanja moraju se uzimati s rezervom jer na te rezultate utječe čitav niz faktora koje nije moguće obuhvatiti u procesu ispitivanja. Kod nas su te vrijednosti uglavnom prepisane iz drugih standarda.

Za određivanje stupnja otrovnosti po prosječnoj smrtnoj dozi — LD<sub>50</sub> postoji zakon o prometu otrova (Službeni list br. 4/1977 i 43/1982. g.) po kojem se otrovne tvari svrstavaju u četiri skupine.

- I skupina: Otrovi čija je doza LD<sub>50</sub> — do 50 mg/kg tjelesne težine pokusne životinje.
- II skupina: Otrovi čija je doza LD<sub>50</sub> od 50—250 mg/kg
- III skupina: Otrovi čija je doza LD<sub>50</sub> od 250 — 1000 mg/kg
- IV skupina: Otrovi čija je LD<sub>50</sub> od 1000 — 5000 mg/kg. U ovu skupinu spadaju i otrovi čija je LD<sub>50</sub> i iznad 5000 mg/kg tjelesne težine pokusne životinje.

U listi otrova koji se mogu stavljati u promet (Službeni list br. 59/1982. g.) ima dosta otapala i drugih komponenti koje se primjenjuju u proizvodnji boja i lakova. U toj listi nisu obuhvaćena sva otapala koja se primjenjuju, ali te se liste postepeno dopunjuju i proširuju, pri čem se primjenjuju znanstvene spoznaje i standardi drugih zemalja.

Pojedini veći proizvođači sirovina za boje i lakove daju podatke za otrovnost po LD<sub>50</sub>. Za istu sirovinu razni proizvođači često daju različite podatke, a mnogi proizvođači takvih podataka nemaju. Kao što se vidi iz podataka za otrovnost (vidi tablice) u bojama i lakovima ima čitav niz tvari štetnih za ljudski organizam. Svaka ta komponenta djeluje na svoj način. U bojama i lakovima možemo govoriti o združenoj otrovnosti koja može biti takva da više tvari djeluje svaka na svoj način, ali može ta štetnost, odnosno otrovnost biti veća od pojedinačnog djelovanja svake pojedine komponente, a možda u nekim slučajevima može biti i manje djelovanje. Boje i lakovi su smjese više raznih komponenata i kakvo je to združeno djelovanje, teško je reći jer takvih ispitivanja nema a niti se u svim tim mogućim kombinacijama ne mogu izvršiti.

(Nastavit će se)