

BILTEN



DIGITALNI REPOZITORIJ ŠUMARSKOG FAKULTETA
2018.

S a d r Ź a j

Božidar Petrić i Velimir Šćukanec str.

ZAŠTITA DRVA KAO MATERIJALA
ZA IZRADU PROZORA 1

Vladimir Bruči, Vladimir Sertić i
Mladen Barberić

ODREĐIVANJE KOLIČINE FORMALDEHIDA
KOJI SE OSLOBAĐA IZ IVERICA 28

Mladen Biffi

ODREĐIVANJE PEPELA I PENTOZANA
U DRVU HRASTA LUŽNJAKA 58

R e d a k t o r i :

Prof.dr Stanislav Badun

Prof.dr mr Boris Ljuljka

Doc.dr mr Mladen Figurić

Dipl. ing. Vladimir Herak

Tehnički urednik:

Zlatko Bihar

ZAŠTITA DRVA KAO MATERIJALA ZA IZRADU PROZORA

B. Petrić i V. Šćukanec*

UDK 634.0.842

Pregledni članak

Iako danas u svijetu postoji jaka tendencija supstitucije drva kao materijala za izradu prozora metalima i umjetnim masama, ono i dalje predstavlja važan materijal za izgradnju prozora. Drvo posjeduje niz pozitivnih osobina koje teško mogu zamjeniti spomenuti materijali. Prednost drva kao materijala za izradu prozora pred spomenutim materijalima su slijedeće:

- drvo je jedini materijal koji se prirodnim putem može stalno obnavljati.
- drvo je materijal koji obzirom na relativno malu volumnu masu ima veliku čvrstoću.
- drvo je materijal koji se uz relativno malen potrošak energije lako obrađuje.
- drvo ima dobra izolaciona svojstva.
- drvo kao prirodni materijal djeluje veoma toplo, te kao takovo ima odlična dekorativna svojstva.
- drvo je za sada najjeftinija sirovina za izradu prozora.

Pored spomenutih pozitivnih osobina drvo kao organski materijal ima i neka negativna svojstva, to su:

- drvo je podložno razgradnji djelovanjem atmosferilija
- drvo je podložno biološkoj razgradnji
- drvo je podložno gorenju

Prof. dr Božidar Petrić, dipl.ing., mr Velimir Šćukanec, dipl.ing., Zagreb, Šimunska 25.

Rad je primljen 18.03.1980., a radjen je kao zadatak znanstvenog projekta ZIDI "Istraživanja mogućnosti introdukcije zaštićenog drva u proizvode gradjevne stolarije."

Da bi se sagledala ova negativna svojstva drva, potrebno je upoznati činioce, način i posljedice njihovog djelovanja na drvo.

DJELOVANJE ATMOSFERILIJA

Glavni činioci djelovanja atmosferilija na nezaštićeno drvo kao materijal za izradu prozora su:

- ultravioletno zračenje sunčevog svjetla
- voda u sva tri agregatna stanja
- kisik iz atmosfere

Navedeni činioci djeluju simultano u većoj ili manjoj mjeri na izloženo drvo, prouzrokujući fotooksidativne procese, hidrolizu i izluživanje površinskog sloja drva, te kao posljedicu toga promjenu njegove prirodne boje. Boja drva mjenja se vrlo brzo već nakon nekoliko mjeseci. Dubina sloja koji mjenja boju iznosi ovisno o vrsti drva od 0,5 do 2,5 mm. Prvu fazu promjene boje prouzrokuje postepena razgradnja i izluživanje ekstraktivnih tvari u drvu. U toj fazi promjene boje drva razlikuju se ovisno o vrsti drva, tj. o njegovoj prirodnoj boji. Tamne vrste drva postaju svjetlije, a svjetle vrste postepeno potamne. U drugoj fazi dolazi kod svih vrsta drva do smeđenja površine. Smeđu boju površine drva prouzrokuje razgradnja lignina. Daljnjim djelovanjem ovih činoca postepeno se izlužuju smeđi produkti razlaganje lignina, tako da u trećoj fazi sve vrste drva poprimaju sivkastu boju već nakon prve godine izlaganja. Sivi se sloj sastoji od nepravilno raspoređenih olabavljenih vlakana. Debljina sivog sloja drva iznosi ovisno o vrsti drva od 0,1 do 0,25 mm. Stjenke vlakana sivog sloja sada se uglavnom sastoje iz na razgradnju i izluživanje najotpornijih komponenti, a to su celuloza i drvene polioze. Najprije se izlužuju ksilani i arabani, nešto sporije galaktani i manani, a na kraju glukozani.

Promjenu prirodne boje drva prati erozija površinskog sloja drva. Erozija površinskog sloja očituje se u poste-

penom gubitku olabavljenih vlakanaca. Tankostjena vlakanca ranog drva erodiraju brže od debelostijenih vlakanaca kasnog drva. Takovim intenzitetom gubljenja površinskih vlakanaca nastaje hrapova, valovita površina drva. Proces je relativno spor, tako da gubitak površinskog sloja drva iznaša u prosjeku 0,5 mm u 10 godina izlaganja drva atmosferilijama.

Pored ovih činioca treba spomenuti i tvari koje pospešuju razgradnju površine drva, a to su kontaminirajuća sredstva kao što su dim, sumporni dioksid, pare amonijaka i slično.

Drvo je higroskopan materijal koji ovisno o relativnoj vlazi i temperaturi zraka okoline adsorbira, tj. prima vodenu paru iz okoline, odnosno desorbira, tj. odaje je u okolinu sve dok tijekom vremena ne postigne stanje higroskopske ravnoteže. Adsorbirana vodena para difundira sa površinske zone drva u njegove unutarnje djelove. Difuzija vodene pare u drvu srazmjerno je polagana. Površinska zona drva radi toga brže dosiže ravnotežni sadržaj vlage od unutarnjih djelova drva.

Adsorpcijom vodene pare drvo bubri, a desorpcijom ono se uteže. Veličina bubrenja, odnosno utezanja uz ostale faktore ovisi i o razlici početnog i konačnog sadržaja vlage. Budući da površinska zona drva dosiže brže ravnotežni sadržaj vlage u odnosu na unutarnju zonu drva, ona se stoga brže i jače uteže, odnosno bubri, što prouzrokuje unutarnja naprezanja drva.

Promjene atmosferskih stanja, tj. promjene relativne vlage i temperature zraka u atmosferi mogu se podijeliti na kratkotrajne - dnevne i dugotrajne - godišnje. Kratkotrajne - dnevne promjene zbog toga utjeću znatnije samo na površinske zone drva, a dugotrajne - godišnje na njegove unutarnje zone.

Pored toga, nezaštićeno je drvo povremeno podvrgnuto djelovanju sunčevog zračenja, odnosno zapljuskivanju kišnicom, tako da površinska zona drva često dosiže znatno

manji, odnosno veći sadržaj vlage od ravnotežnog. Posljedice tog djelovanja su još veća utezanja, odnosno bubrenja površinske zone drva.

Ovakovi kratkotrajni ciklusi prouzrokuju uslijed naizmjeničnog bubrenja i utezanja sitne pukotine na površini nezaštićenog drva. Te pukotine omogućuju prodiranje vode sve dublje u drvo.

Dugotrajni godišnji ciklusi utječu, kao što je već ranije spomenuto, na ravnotežni sadržaj vlage dubljih unutarnjih zona drva. U našem podneblju atmosferske prilike su takove da je u zimskim mjesecima prosječna relativna vlaga zraka najveća, a u ljetnim mjesecima najmanja. Relativna vlaga zraka u prosjeku je najmanja u srpnju (68 %), a najveća u prosincu (84 %). Temperatura zraka također se znatno mjenja tijekom godine. Temperatura zraka u prosjeku je najmanja u sječnju (0° C), a najveća u kolovozu (21° C). Zbog toga je ravnotežni sadržaj vlage dubljih, unutarnjih zona nezaštićenog drva najveći u zimskim, a najmanji u ljetnim mjesecima. Godišnje amplitude u SR Hrvatskoj kreću se u prosjeku od 12 % u ljetnim mjesecima do 20 % u zimskim mjesecima.

U novim objektima drvo ugrađenog prozora apsorbira vlagu koja se pojavljuje uslijed sušenja betona, žbuke i drugih materijala korištenih za izgradnju objekata. Ilustracije radi navode se samo ovi podaci: 1 m^3 ugrađenog betona sadrži oko 100 l, a 1 m^3 žbuke sadrži i do 200 l vode.

U starim objektima drvo ugrađenog prozora apsorbira vlagu, koja se pojavljuje u zidovima uslijed slabo izvedenih hidroizolacija.

Drvo se u ugrađenom prozoru nalazi na granici uvjeta vanjske i sobne klime. U zimskim mjesecima, kada su prozori uglavnom zatvoreni, sobni klimatski uvjeti mogu se znatno razlikovati od vanjskih. Uslijed zagrijavanja prostora u zimi je sobna temperatura znatno viša od vanjske. Vlažnost zraka u prostorijama može biti jednaka vanjskoj, obično u ljetnim mjesecima, ili mnogo veća, obično u zim-

skim mjesecima, što naročito dolazi do izražaja u kuhinjskim i kupaonskim prostorijama, te prostorijama u kojima boravi veći broj ljudi. Treba napomenuti da čovjek disanjem ispari dnevno do 1 litre vode, a jedna četveročlana obitelj svojim boravkom i djelatnošću u kući prouzrokuje isparavanje do 10 litara vode dnevno.

Zbog temperaturnih razlika vanjske i sobne klime pojavljuje se u drvu prozora temperaturni gradijent, koji opada od unutrašnje strane prema vanjskoj strani prozora.

Padom temperature povećava se sadržaj vlage u drvu, tako da pod nepovoljnim uvjetima temperatura unutar drva s vanjske strane prozora može pasti ispod temperature točke rosišta, što prouzrokuje pojavu kondenzacije. To isto događa se, samo relativno brže i na prozorskom staklu. Kondenzirana voda cijedi se s unutarnje strane prozora niz staklo na horizontalne drvene elemente prozora, koji je brzo upijaju, naročito ako je adhezija između stakla i staklarske mase za brtvljenje mala, što još više povećava sadržaj vlage u drvu.

Kako je bubrenje, odnosno utezanje drva anizotropno, uslijed različitog utezanja u longitudinalnom i transverzalnom smjeru nastaju naprezanja u ljepljenim spojevima između horizontalnih i vertikalnih elemenata prozora, što prouzrokuje njihovo popuštanje i otvaranje novih pukotina za ulaz vode dublje u drvo.

Prema podacima iz svjetske literature, zbog spomenutih uvjeta vlažnost nezaštićenog drva, naročito u donjim djelovima prozora, može doseći vrijednost i preko 25 % vlage.

BIOLOŠKA RAZGRADNJA

Činioci biološke razgradnje ugrađenog drva u prozor su ksilofagni mikroorganizmi i ksilofagni insekti.

U mikroorganizme kao činioce biološke razgradnje drva ugrađenog u prozore ubrajaju se bakterije i gljive. Na razgradnju drva veći utjecaj imaju gljive, dok je utjecaj bakterija zanemarljiv.

Gljive se razmnožavaju i prenose na zdravo drvo veoma sitnim i laganim sporama, koje vjetar raznosi na goleme udaljenosti. Spore mogu prenositi i razni drugi prenosnici, kao što su npr. insekti. Ako spora dospije na površinu drva pogodne vlage i temperature ona će proklijati u veoma tanku nepretinjenu ili pretinjenu cjevčicu nalik na nit - hifu. Hife prodiru u drvo iz stanice u stanicu kroz jažice ili kroz otvore na membranama stanica drva koji nastaju djelovanjem encima proizvedenih na vrhovima hifa, ili mehanički prodorom vrhova hifa - transpresorijima kroz membrane stanica. Hife se postepeno razgranjuju te izrastaju u čitav splet hifa - micelij. Kod optimalnih uvjeta rasta iz micelija se na površini drva razvija plodište - karpofor koje proizvodi goleme količine novih spora.

Za normalni razvoj gljiva u drvu, potrebni su slijedeći uvjeti: dovoljna vlaga drva, određene količine kisika iz zraka i pogodna temperatura drva.

Najpovoljnija je vlaga drva za razvoj gljiva iznad točke zasićenosti žice. Kod točke zasićenosti žice, koja se kreće ovisno o vrsti drva od 25 do 33 % vlage, razvoj gljiva je znatno usporen, a kod vlage drva ispod 20 % gljiva prelazi u latentno stanje, ona ostaje živa, ali se ne može razvijati i rasti. U latentnom stanju gljiva može proživjeti i mnogo godina. Naknadnim navlaživanjem drva gljiva se ponovno razvija i nastavlja razgradnjom drva.

Gljive zahtjevaju za normalan razvoj veoma male količine kisika iz zraka. Već 20 % zraka u drvu zadovoljava njihove potrebe za kisikom, tako da svako prosušeno drvo ispunjava uvjete za njihov normalan razvoj.

Gljive mogu rasti u prilično širokim granicama temperature. Optimalna temperatura za razvoj gljiva varira ovisno o vrsti gljive, no većina se gljiva razarača drva najbolje razvija kod temperature između 25° do 35° C. Padom temperature ispod optimuma intenzitet razvoja gljive se usporava, te kod niskih temperatura gljiva prelazi u latentno stanje. Ni kod najnižih temperatura gljive ne ugibaju. Naknadnim postizanjem

povoljnijih uslova one mogu ponovno nastaviti rastom. Povišenjem temperature do 45° C gotovo sve gljive prelaze opet u latentno stanje, a visoke temperature ubijaju sve vrste gljiva. Temperatura u kojoj gljive ugibaju predstavlja letalnu temperaturu. Letalna temperatura ovisi o vrsti gljive i vlažnosti okoline. Kod iste temperatura gljive ugibaju znatno brže u atmosferi zasićenoj vodenom parom, nego u atmosferi sa nižom relativnom vlagom zraka. Gotovo sve gljive razarači drva u atmosferi zasićenoj vlagom ne mogu živjeti dulje od 12 sati kod temperature iznad 55° C. Umjetnim sušenjem ili parenjem drvo se može sterilizirati. Uobičajene temperature sušenja i parenja drva, te trajanje postupka, koje mora biti podešeno debljini sortimenata, kako bi se temperatura u unutaršnjim djelovima drva podigla iznad letalne temperature i trajala dovoljno dugo, uništavaju gotovo sve gljive razarače drva.

Prema načinu njihovog djelovanja na drvo, gljive se mogu podijeliti u tri skupine, to su gljive uzročnici plijesni, gljive uzročnici promjene boje drva i gljive razarači drva. Plijesni mjenjaju prirodnu boju površinskog sloja drva u sivi do crno sivi ton, a gljive uzročnici promjene boje drva prodiru dublje u drvo i mjenjaju prirodnu boju drva u plavkastu boju prouzrokujući plavetilo drva. Plijesni i gljive uzročnici promjene boje drva - ne razaraju drvenu tvar ili je razaraju neznatno, jer se hrane rezervnim hranjivim supstancama akumuliranim u parenhimskim stanicama drva. Gljive razarači drva encimima razgrađuju membrane stanice drva i hrane se razgrađenom membranskom tvari, čime mjenjaju kemijska, fizička i tehnička svojstva drva, prouzrokujući njegovu trulež.

Gljive razarači drva mogu se prema načinu razgradnje drva podijeliti u dvije glavne grupe. To su gljive koje prouzrokuju smeđu trulež i gljive koje prouzrokuju bijelu trulež. Gljive koje prouzrokuju smeđu trulež encimima prvenstveno razgrađuju celulozu i drvene polioze, a lignin je manje više pošteđen. Kao rezultat razgradnje je zagasitija boja drva sme-

dege tona, a razgrađeno drvo se već pod pritiskom prstiju raspada u prah i obično je prilično suho. Smeđa trulež tipična je kod crnogoričnog drva. Gljive koje prouzrokuju bijelu trulež encimima prvenstveno razgrađuju lignin, ali i ostale komponente membrana stanica. Rezultat takove razgradnje je svjetlija, bleđa boja bijelo žutog ili sivog tona. Karakteristično je za bijelu trulež da se u zoni između napadnutog i zdravog drva vrlo često pojavljuju tamne nepravilne pruge smeđeg do crnog tona. Razgrađeno drvo se raspada u sitno iverje i obično je vlažnije od smeđe truleži. Bijela trulež tipična je kod većine bjelogoričnog drva.

Prema navedenim uvjetima za razvoj gljiva vidljivo je da se gljive mogu, iako nešto usporeno, razvijati i na drvu ugrađenog prozora.

Treba naglasiti da otpornost drva na razgradnju gljivama nije za svako drvo ista. Prirodna otpornost drva ovisi o vrsti drva i zoni debla iz kojeg su izrađeni elementi prozora. Centralni, unutarjni dio debla - srž obično je prirodno otporniji od vanjskog, perifernog dijela debla - bjeljike. Bjeljika je kod svih vrsta drva slabo otporna i brzo propada, a srž može biti znatno trajnija od bjeljike, što ovisi o vrsti drva.

Veoma trajnu srž imaju tisa, ariš, pitom kesten, dud i orah. Srednje trajnu srž imaju tvrdi borovi duglazija, cedar, hrast, brijest i bagrem. Malo trajnu srž imaju jela, smreka, meki borovi, čempres, bukva, jašen, grab, javor, breza, vrba, topola, cer i lipa.

Razlike u trajnosti srži genetski su uslovljene, a ovise o načinu osržavanja. Prigodom prijelaza bjeljike u srž prestaje provodna funkcija drva, a žive stanice - parenhim drva - odamiru. Kod bakuljavih vrsta drva boja srži ne razlikuje se od boje bjeljike. Srž takovih vrsta drva neznatno je trajnija od bjeljike. Kod jedričavih vrsta drva srž je tamnija od bjeljike. Pri osržavanju takovih vrsta drva prije odamiranja dolazi do promjene u metabolizmu živih stanica drva koje ovisno o vrsti drva proizvode veće ili manje količine ekstraktiv-

nih tvari. Ekstraktivne tvari penetriraju kroz membrane stanica parenhima u susjedne stanice prouzrokujući veće ili manje promjene boje srži. Mnoge komponente tih ekstraktivnih tvari su toksične za gljive, čime se povećava prirodna trajnost srži. Kao općenito pravilo može se smatrati da je tamnija srž trajnija od svjetle srži.

Međutim mora se istaknuti da se danas za izradu prozora sve više koriste vrste drva male prirodne trajnosti i da se pri tom ne odvađa srž i bijel, koja se uzgred kod mnogih bakuljavih vrsta drva kao što su jela i smreka veoma teško razlikuje.

Domaćih podataka o vrstama gljiva razarača drva ugrađenog u prozore gotovo nema. Prema podacima iz svjetske literature najčešći uzročnik smeđe truleži crnogoričnog i bjelogoričnog drva ugrađenog u prozore je kučna gljiva (*Merulius lacrymans*, Fr.).

Pored ove gljive kao uzročnici smeđe truleži bjelogoričnog i crnogoričnog drva ugrađenog u prozore spominju se još *Coniophora puteana*, Schum ex Fr. i *Lenzites trabea*, Fr. a kao uzročnik bjele pjegave truleži bjelogoričnog drva ugrađenog u prozore spominje se *Schizophylum commune*, Fr.

Ksilofagni insekti razmnožavaju se isključivo spolno. Ženke zrelih insekata nakon rojenja i kopulacije polažu pomoću legalice oplodena jajašca u površinske pukotine ili u krupne traheje drva, odnosno u za tu svrhu predhodno izgrađene hodnike u drvu - materinske hodnike. Broj položenih jajašca, koja su obično vrlo sitna i ovalna, ovisi o vrsti ksilofagnog insekta, a kreće se od nekoliko desetina do, rjeđe, nekoliko stotina. U jajašcu se započinje odvijati embrionalni razvoj larve. Razvoj larve u jajašcu obično je kratkotrajan, te traje od jednog do četiri tjedana. Formirana larva odmah se nakon pucanja jajne opne ubušuje u drvo i započinje ishranom. Usnim aparatom larva gricka, drobi i guta velike količine drvne tvari, kopajući hodnike u drvu. Uslijed intenzivne ishrane larva brzo raste. Oblik larve je crvolik, izdužen sa proširenim prednjim djelom. Obično su

beznoge ili imaju rudimente nogu. Za kretanje po hodnicima služe im zadebljali hrapavi segmenti ili čekinje okrenute vrhovima unazad. Koža im je najčešće bezbojna ili žućkasta. Zbog brzog rasta i ograničene istezljivosti kože larva je mora nakon izvjesnog vremena odbaciti i zamjeniti novom. Zamjena kože naziva se presvlačenje. Ovisno o vrsti insekta, larva se presvlači tri do pet puta. Kada larva dosegne konačnu veličinu ona izrađuje ovalno udebljenje u hodniku - lutkinu koljevku a zatim se smiruje, posljednji puta presvlači i prelazi u stadij lutke.

Period razvoja larve, ovisno o vrsti ksilofagnog insekta i uvjetima rasta u drvu, traje od nekoliko mjeseci do nekoliko godina. U lutkinoj koljevci lutka leži nepokretno. Kroz period od dvije do tri sedmice, rjeđe do mjesec dana, ona se preobrazuje u imago, tj. odrastao insekt. Odrastao insekt postepeno poprima karakterističnu boju, a koža mu se učvršćuje. Nakon kratkog boravka u drvu odrastao insekt obično spolno sazrijeva i napušta lutkinu koljevku, probijajući se prema površini drva kroz hodnik koji je larva prethodno izradila, ili izbušuje svoj izlazni hodnik, te izlazi iz drva. Na otvorenom prostoru zreli insekti pristupaju rojenju, iznalaženju partnera i kopulaciji. Neki ksilofagni insekti nakon sazrijevanja imaga često ne izlaze iz drva, već imago svojim usnim aparatom nastavlja bušenjem hodnika u cilju traženja partnera u drvu, te u hodnicima kopuliraju. Poslije kopulacije mužjaci brzo ugibaju, a ženke počinju polagati jajašca, pa i ona nakon toga ubrzo ugibaju. Život imaga najčešće traje od par dana do nekoliko tjedana.

Vremenski ciklus razvića od jajašca do potpunog zrelog imaga sposobnog za razmnožavanje naziva se generacija, koja kod većine ksilofagnih insekata traje između dvije do tri godine.

Kako su ksilofagnim insektima osnova za prehranu sastojci drva, mogućnosti razvoja insekata ovise o vrsti, vlazi i temperaturi drva.

Ksilofagni insekti koriste za svoju prehranu sastojke

protoplasta i akumulirane asimilate u parenhimskim stanicama drva, tj. bjelančevine, vitamine, niže saharide i škrob. Pošto su ove substance u drvu zastupljene u malim količinama, larve moraju progutati goleme količine drvene tvari da bi namirile svoje potrebe. Zbog toga su im hodnici ispunjeni nabijenom izmetinom tj. crvotočinom. Njihove larve se stoga uglavnom zadržavaju u bjeljici, koja je bogatija ovim supstancama od srži. Neki su se ksilofagni insekti osposobili da za prehranu koriste drvene polioze i celulozu. Takovi insekti u svom probavnom traktu posjeduju encime, koji ove polisaharide razgrađuju u probavljive mono i disaharide, ili žive u sinbiozi sa raznim gljivama, praživotinjama (flagellata) i bakterijama, koje za njih razgrađuju nesvarljive ugljikohidrate. Simbionti tih insekata žive u utrobi samih insekata ili ih insekti sporama naseljavaju u hodnike i gutaju zajedno sa drvnom masom.

Vlažnost drva veoma je važan faktor u životu ksilofagnih insekata jer je voda velikim udjelom sastavni dio njihovog organizma. Gubitak vode disanjem ksilofagni insekti nadoknađuju prehranom vlažnog drva. Zbog toga se veliki broj ksilofagnih insekata naseljava u relativno vlažno drvo. Međutim neki su se ksilofagni insekti prilagodili životu u relativno suhom drvu, a to su upravo oni insekti koji naseljavaju drvo ugrađeno u prozore. Takvo drvo ne može zadovoljiti njihove potrebe za vodom, pa je oni sami stvaraju oksidacijskim procesima razgradnjom celuloze u svojim tkivima. Povrh toga probavni trakt takovih insekata prilagođen je i izgrađen tako da zadnje crijevo upija svu vodu iz izmetine prije njenog izbacivanja. Izmetina, odnosno crvotočina im je razmjerno suha. Minimum vlage drva za te insekte iznosi samo 8 %, optimalna vlaga drva kreće se između 25 i 65 %. Kod veće vlažnosti drva larve tih insekata brzo propadaju.

Ksilofagni insekti su životinje sa promjenjivom temperaturom tijela. Prema tome se temperatura njihovog tijela mijenja sa temperaturom drva u kojem su nastanjeni. Optimalna

temperatura drva za većinu ksilofagnih insekata nalazi se između 20 i 28°C. Opadanjem temperature okoline razvoj ksilofagnih insekata se usporava, te se kod određene temperature zaustavlja. Ta se temperatura naziva prag razvitka. Ispod te temperature dolazi do hladnog koćenja, a daljnjim padom temperature dolazi do zamrzavanja životnih sokova insekta i do pojave hladne smrti. Kod većine ksilofagnih insekata prag razvitka leži između 10 i 15°C, hladno koćenje ispod te temperature, a hladna smrt na temperaturi između -1 i -30°C. Iz hladnog koćenja ksilofagni se insekti mogu povećanjem temperature ponovno probuditi i normalno razvijati. Porastom temperature okoline iznad optimuma u početku se razvoj insekata ubrzava, ali im ujedno raste i mortalitet. Daljnjim porastom temperature razvoj se insekata usporava i prestaje, tj. nastupa toplo koćenje, a iznad te temperature nastupa, uslijed zgrušavanja bjelančevina u insektu, toplotna smrt. Iz toplotnog koćenja ksilofagni insekti teško se bude. Toplotno koćenje nastupa kod temperature od 42 do 50°C, a toplotna smrt od 50 do 55°C.

Kako je drvo slab vodič topline, rjetko se temperatura drva ugrađenog u prozore, koji se pritom za hladnih dana sa unutarne strane zagrijavaju, spusti ili popne ispod ili iznad temperature kod koje nastupa hladna odnosno topla smrt. Radi toga je razvoj ksilofagnih insekata u drvu prozora manje više usporen.

Iz do sada izloženog vidljivo je da je neophodno potrebno drvo i kao materijal za izradu prozora zbog podložnosti djelovanju atmosferilija i bioloških razarača drva adekvatno zaštititi.

IZBOR ZAŠTITNOG SREDSTVA

Djelovanje atmosferilija može se smanjiti površinskom obradom drva filmogenim materijalima, kao što su boje, lak boje i pigmentirani, odnosno transparentni lakovi. Ovi materijali, izim transparentnih lakova, dobrim dijelom zaštićuju površinu drva formiranjem filma koji apsorbira ultra-

violetne zrake sunčevog svjetla. Pored toga filmogeni materijali smanjuju i prodiranje vlage u drvo. Nanašaju se na površinu drva prskanjem, premazivanjem ili uranjanjem.

Ovakova zaštita nedovoljna je iz više razloga. Iako filmogeni materijali na površini drva formiraju za vodu više manje nepropustne filmove, njihova nepropustnost za vodenu paru ni izdaleka nije zadovoljavajuća. Apsorpcija vodene pare iz atmosfere zbog filma na površini drva samo je znatno usporena. Međutim, jednom apsorbirana vodena para, zbog istog filma, sporo i desorbira. Premda usporena, apsorbicija i desorpcija vodene pare uvjetuje bubrenje i utezanje drva, što prouzrokuje naprezanje filma na njegovoj površini, pucanje filma i otvaranje sitnih raspuklina na filmu. Novonastale raspukline omogućuju i direktan prodor vode u drvo. Radi usporene desorpcije vodene pare i mogućnosti direktnog prodora vode u drvo, vlaga je drva ugrađenog u prozore za vrijeme proljetnih mjeseci često iznad vlage ravnoteže. Kroz iste raspukline na filmu sada u drvo lako ulaze i spore gljiva razarača drva, a ksilofagni insekti u njih mogu polagati svoja jajašca. Pridodamo li tome činjenicu da se i temperaturni uvjeti za razvoj bioloških razarača drva tijekom istih mjeseci poboljšavaju, razumljivo je zašto je ovakova zaštita prozora neadekvatna.

Zbog toga drvo ugrađeno u prozor treba povrhu zaštite od atmosferilija zaštititi od bioloških razarača drva i dimenzionalno stabilizirati.

Sredstva za zaštitu drva od bioloških razarača čine aktivne komponente i nosioci aktivnih komponenti. Aktivne su komponente za gljive i insekte toksične kemikalije, tj. fungicidi i insekticidi. Nosioci aktivnih komponenti su tekućine u kojima se otapaju aktivne komponente. Prema nosiocima aktivnih komponenti danas se poznata zaštitna sredstva za zaštitu drva od bioloških razarača mogu podjeliti u tri osnovne grupe. To su zaštitna sredstva na bazi ulja,

vodotopiva zaštitna sredstva i zaštitna sredstva na bazi organskih otapala.

Zaštitna sredstva na bazi ulja su uglavnom sporedni produkti suhe destilacije raznih vrsta ugljena i drva. Najvažnija uljana zaštitna sredstva su katranska ulja, koja se dobivaju destilacijom raznih vrsta katrana. Katranska ulja predstavljaju mješavinu mnogobrojnih organskih spojeva, od kojih su neki sastojci toksični za biološke razarače drva, dakle sama su po svojoj prirodi dobri fungicidi i insekticidi. Ostala uljna zaštitna sredstva čine toksične kemikalije otopljene u netoksičnim ili manje toksičnim uljima.

Premda su zaštitna sredstva na bazi ulja dobri fungicidi i insekticidi, njihova primjena za zaštitu drva ugrađenog u prozor nepogodna je iz više razloga. Takova sredstva imaju često neugodan miris i neuglednu boju. Mogu izazivati kožna oboljenja. Drvo tretirano ovakvim sredstvima ne može se ljepiti i naknadno površinski obrađivati, jer ulje kao nosioc toksičnih komponenti teško ili nikako evapira iz drva.

Vodotopiva zaštitna sredstva čine u vodi topive aktivne komponente, tj. u vodi topivi fungicidi i insekticidi.

Primjena vodotopivih zaštitnih sredstava za zaštitu drva ugrađenog u prozore ima ispred uljnih zaštitnih sredstava neke prednosti. Iz drva tretiranog ovim sredstvima može se nosioc aktivne komponente, tj. voda sušenjem lakše odstraniti, tako da u drvu ostaju samo aktivne komponente. Drvo tretirano ovim zaštitnim sredstvima može se naknadno ljepiti i dalje površinski obrađivati. Pored spomenutih dobrih osobina primjena ovih zaštitnih sredstava za zaštitu drva ugrađenog u prozore ima i svojih mana. Osnovna je mana vodotopivih zaštitnih sredstava ta što drvo njihovim tretiranjem bubri, a jednom se za tretiranje pripremljeno i osušeno drvo ponovno navlažuje, što zahtjeva naknadno sušenje. To produljuje tehnološki proces izrade prozora, a neadekvatno sušenje može prouzročiti naknadne greš-

ke uslijed sušenja. Pri tome se mogu pojaviti veća odstupanja od nominalnih dimenzija elemenata prozora, što je nespojivo sa zahtjevima fine strojne obrade.

Zaštitna sredstva na bazi organskih otapala čine u organskim otapalima topivi fungicidi i insekticidi.

Penetracija je ovih zaštitnih sredstava bolja a naknadno sušenje drva brže od penetracije i sušenja drva tretiranog uljanim i vodotopivim zaštitnim sredstvima jer organska otapala kao nosioci aktivnih komponenata bolje penetri-
raju u drvu i brže isparavaju iz drva od nosioca aktivnih komponenti predhodno spomenutih zaštitnih sredstava. Nadalje, njihovim se tretiranjem ne prouzrokuje bubrenje drva. Drvo tretirano ovim sredstvima zadržava svoj prirodni ton boje a može se naknadno ljepiti i dalje površinski obrađivati. Ta sredstva ne djeluju korodivno na okove. U novije vrijeme ovim se zaštitnim sredstvima radi poboljšanja dimenzionalne stabilnosti drva dodavaju razni vodoodbojni aditivi. Vodoodbojni aditivi obično su voskovi i umjetne smole.

Pored vodoodbojnih aditiva u mnoga zaštitna sredstva na bazi organskih otapala dodavaju se još kao aditivi i razni pigmenti. Ovakva su sredstva poznata pod nazivom lazure.

Iz do sada izloženog vidljivo je da bi idealno sredstvo za zaštitu drva ugrađenog u prozore moralo biti fungicidno, insekticidno i vodoodbojno. Ono bi trebalo biti kemijski stabilno, otporno na izluživanje, penetrantno, sa brzo isparavajućim organskim otapalom i relativno jeftino. Takovo sredstvo nebi smjelo biti štetno po zdravlje, korodivno za okov i neugodna mirisa. Ono nebi smjelo smanjiti čvrstoću ljepljenih spojeva i prijanjanja sredstava za moguću naknadnu površinsku obradu, te nebi smjelo tretiranjem mjenjati dimenzije drvenih elemenata prozora. Danas u svjetskom i domaćem tržištu postoji čitav niz zaštitnih sredstava koja zadovoljavaju gornje zahtjeve.

IZBOR METODE TRETIRANJA DRVA

Izbor metode tretiranja drva zaštitnim sredstvima ovisi o konačnoj upotrebi zaštićenog drva i vrsti drva odabranog za tretiranje, tj. njegovoj prirodnoj trajnosti i sposobnosti primanja zaštitnog sredstva.

Drvo koje će se u konačnoj upotrebi nalaziti u termički izoliranom zatvorenom prostoru, kao što su npr. drvene krovne konstrukcije i unutarnja građevna stolarija, treba zbog smanjenog djelovanja atmosferilija, manje mogućnosti djelovanja bioloških razarača - uzročnika truleži drva i ekonomskih razloga slabije tretirati zaštitnim sredstvima od drva koje će se u konačnoj upotrebi nalaziti na otvorenom prostoru.

Nadalje, drvo koje će se u konačnoj upotrebi nalaziti na otvorenom prostoru a neće dolaziti u direktan doticaj sa tlom, kao što je npr. vanjska građevna stolarija, u koju spadaju i prozori, treba zbog istih razloga manje zaštititi od drva koje će na otvorenom prostoru doći u direktan dodir sa tlom, kao što su npr. PTT stupovi i željeznički pragovi.

Prirodno neotporne vrste drva svakako zahtjevaju jači tretman zaštite od prirodno trajnijih vrsta drva. Analogno tome i vrste drva male permeabilnosti zahtjevaju jači tretman zaštite od prirodno permeabilnijih vrsta drva.

Razvojem znanosti zaštite drva danas postoji više metoda tretiranja drva zaštitnim sredstvima.

Vjerojatno najstarija, najpoznatija i najjednostavnija metoda tretiranja je premazivanje drva zaštitnim sredstvima. Penetracija zaštitnih sredstava na bazi organskih otapala ovom je metodom tretiranja vrlo mala. Maksimalna lateralna penetracija u borovoj bjeljici, kao najpermeabilnijoj vrsti crnogoričnog drva, iznosi svega 1 do rjeđe 2 milimetara. U vrstama drva male permeabilnosti, kao što su smrekovina i jelovina, lateralna penetracija iznosi tek ne-

koliko desetina milimetra. Absorpcija zaštitnih sredstava ovom je metodom tretiranja također vrlo mala. Ona iznosi svega oko 120-150 gr zaštitnog sredstva po m² lateralne površine borove bjeljike, što ovisi o hrapavosti obrađene površine. Lateralna je absorpcija zaštitnih sredstava na piljenim površinama drva u prosjeku za 25 % veća od absorpcije na blanjanim površinama drva. Kod jelovine i smrekovine maksimalna je lateralna absorpcija tek oko 100 gr. po m². Aksijalna penetracija i absorpcija zaštitnih sredstava kod svih vrsta drva u prosjeku je desetak puta veća od lateralne.

Isti rezultati postižu se metodom prskanja drva zaštitnim sredstvima. Prednost ove metode je u tome što je zaštitno sredstvo mnogo jednoličnije nanešeno na površinu drva. S druge strane ova je metoda neekonomičnija zbog gubitaka zaštitnog sredstva rasprskavanjem po okolini.

Nešto bolji rezultati zaštite drva postižu se metodama uranjanja drva u zaštitna sredstva. Jedan od najvažnijih faktora uspješnosti zaštite drva ovim metodama je vrijeme potapanja drva u zaštitna sredstva. Oboje, absorpcija i penetracija zaštitnih sredstava u prvih nekoliko minuta tretiranja drva rapidno raste, tako da je nakon tri minute potapanja dvostruko veća od absorpcije i penetracije zaštitnih sredstava nakon uranjanja u prvih 10 sekundi. Poslije prvih nekoliko minuta tretiranja absorpcija i penetracija zaštitnih sredstava naglo opada, tako da tek nakon 30 minuta može rijetko postići dvostruku vrijednost od postignute absorpcije i penetracije nakon prve 3 minute.

Daljnjim se produljenjem vremena tretiranja penetracija i absorpcija gotovo ne mjenja.

Upotrebom zaštitnih sredstava na bazi organskih otapala ovom se metodom nakon 3 minutnog potapanja postiže lateralna penetracija u borovoj bjeljici do maksimalno 8 mm, a u borovoj srži do 5 mm. U drvu smreke nakon 3 minutnog potapanja lateralna penetracija zaštitnog sredstva znatno je manja,

te može postići maksimalno 1 mm. Lateralna absorpcija zaštitnih sredstava nakon 3 minutnog potapanja iznosi u borovoj bjeljici do 270 g/m^2 , a u borovoj srži do 190 g/m^2 . U smreci lateralna absorpcija zaštitnih sredstava iznosi u bjeljici maksimalno 140 g/m^2 , a u srži 110 g/m^2 .

Osnovna je mana ovih metoda relativno mala absorpcija i penetracija zaštitnih sredstava. Zbog toga drvo male prirodne trajnosti, kao što su jelovina i smrekovina, koja će se u konačnoj upotrebi nalaziti na otvorenom prostoru, a tu spadaju i današnji drveni prozori, tretirano ovim metodama nije zaštićeno na zadovoljavajući način.

Obje su metode gotovo nekontrolirane, jer se njima ne mogu točno unaprijed odrediti željezni parametri tj. dubina penetracije i veličina absorpcije zaštitnog sredstva. Pored toga i vrijeme isparavanja otapala nakon tretiranja drva ovim metodama relativno je dugotrajno što svakako produžuje tehnološki proces i poskupljuje cijenu zaštićenog drva.

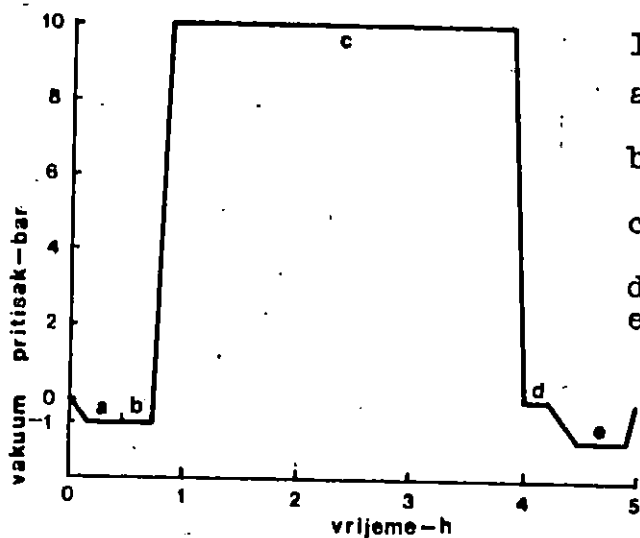
Ove se metode mogu koristiti samo u slučajevima kada će se drvo u konačnoj upotrebi nalaziti u suhom i zbog moguće kondenzacije vlage termički izoliranom zatvorenom prostoru.

Pojavom industrijske zaštite drva razvile su se tlačne metode tretiranja drva.

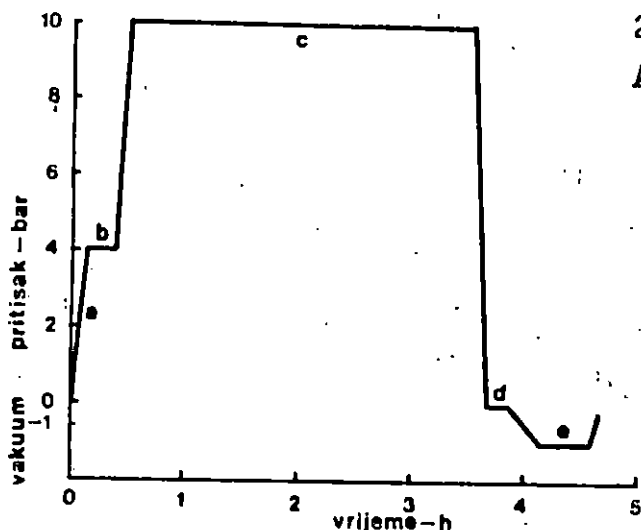
Tlačne metode zaštite drva vrše se u zatvorenim cilindrima, a zaštitna sredstva utiskuju se u drvo pomoću tlaka koji često premašuje vrijednosti od 10 bara.

Glavna osobina ovih metoda su visoki stupanj kontrole procesa, duboka i jednolična penetracija i velika absorpcija zaštitnog sredstva u drvo. Na slici 1. prikazani su procesni dijagrami nekoliko tlačnih metoda.

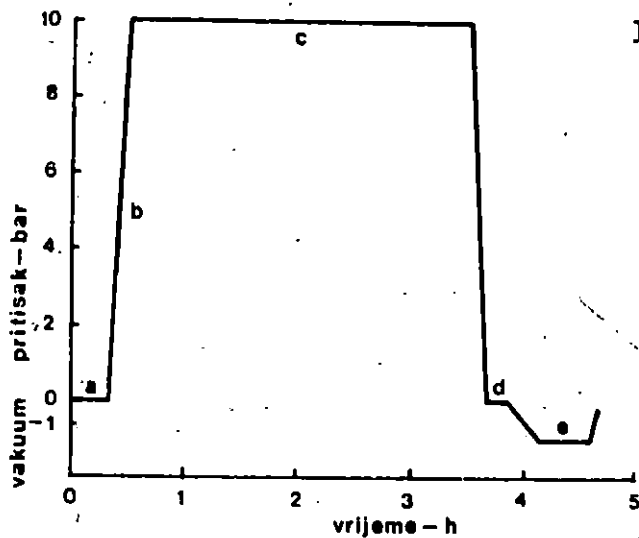
Međutim niti ove metode nisu najpogodnije za zaštitu drva ugrađenog u prozor. Zaštitna sredstva na bazi organskih otapala, koja su za zaštitu drva ugrađenog u prozore najpogodnija, relativno su skupa. Standarnim tlačnim metodama zaštite drva dobivaju se prevelike penetracije i absorpcije, čime se troše prevelike količine zaštitnih sredstava. One su



1. METODA PUNIH STANICA
- a-uspostavljanje početnog vakuuma
 - b-punjenje cilindra zaštitnim sredstvom
 - c-uspostavljanje i održavanje tlaka
 - d-pražnjenje cilindra
 - e-konačni vakuum



2. METODE PRAZNIH STANICA
- A - R u e p i n g metoda
- a-uspostavljanje tlaka zrakom
 - b-punjenje cilindra zaštitnim sredstvom uz podržavanje tlaka
 - c-uspostavljanje povišenog tlaka i njegovo održavanje
 - d-pražnjenje cilindra
 - e-konačni vakuum



- B - L o w r y metoda
- a-punjenje cilindra zaštitnim sredstvom
 - b-uspostavljanje tlaka
 - c-održavanje tlaka
 - d-pražnjenje cilindra
 - e-konačni vakuum

Sl. 1

prevelike za zahtjeve zaštite drva ugrađenog u prozore, što bi bilo ekonomski neopravdano. Zbog duboke penetracije zaštitnog sredstva otapalo nakon tretiranja ne evaporira potpuno te dio otapala zaostaje u dubljim slojevima drva. Tako zaostalo otapalo svojom kasnijom evaporacijom može prouzrokovati poteškoće u daljnjoj površinskoj obradi.

Tlačne metode zaštite se stoga koriste za tretiranje drva sa jeftinijim katranskim uljima ili vodotopivim zaštitnim sredstvima, tj. tretira se drvo koje će se u konačnoj upotrebi nalaziti na otvorenom prostoru u direktnom doticaju sa tlom, kao što su npr. PTT stupovi i željeznički pragovi.

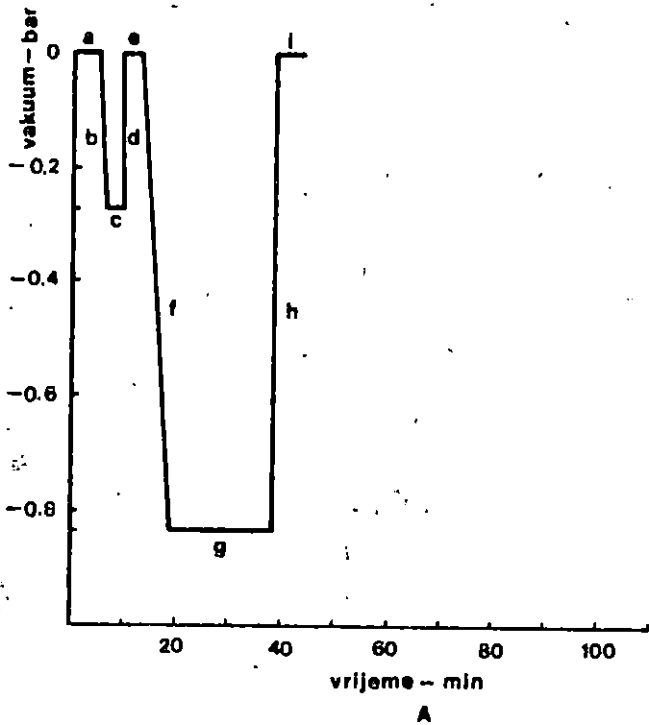
Posljednjih se godina razvila nova metoda tretiranja drva zaštitnim sredstvima koja je najpogodnija za zaštitu drva ugrađenog u prozore, a to je metoda dvostrukog vakuuma, poznata kao "Vac-Vac" metoda.

"Vac-Vac" metoda tretiranja drva u biti je modifikacija tlačne metode punih stanica. Tom se metodom postižu manje absorpcije i dubine penetracije od tlačnih metoda, upravo one koje odgovaraju zahtjevima zaštite drva za izradu prozora. Parametri procesa impregnacije ovise o vrsti drva, tj. njegovoj permeabilnosti, željeznim dubinama penetracije i željenim količinama absorpcije zaštitnih sredstava.

Na slici 2 prikazani su procesni diagrami "vac-vac" metode za impregnaciju borove bjeljike i norveške smreke.

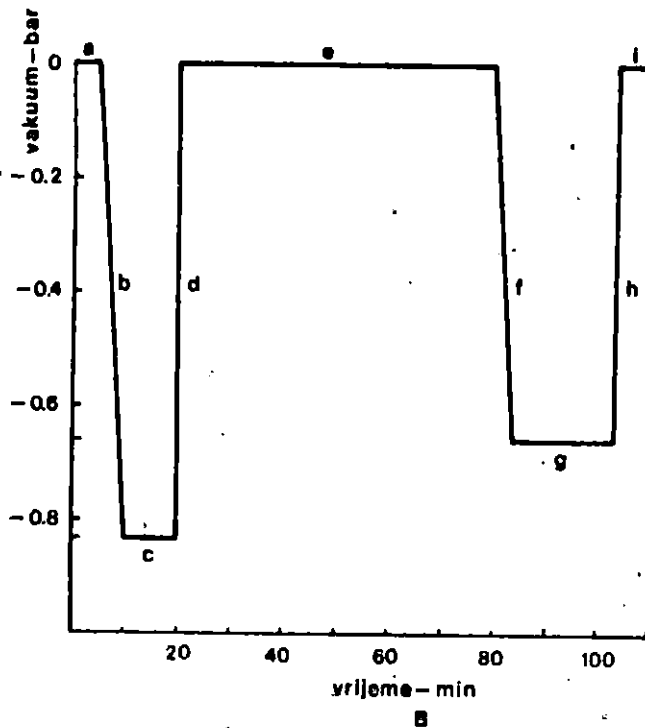
Zahvaljujući primjeni drugog vakuuma drvo je nakon tretiranja relativno suho i može se dalje ljepiti i naknadno površinski obrađivati za kratko vrijeme.

Prema podacima iz svjetske literature, dubina lateralne penetracije zaštitnih sredstava, koja zadovoljava zahtjeve zaštite drva za izradu prozora, nebi smjela biti manja od 2 do 3 mm. Lateralna absorpcija zaštitnih sredstava, prema istim zahtjevima, nebi smjela biti manja od 300-350 g/m².



METODA
DVOSTRUKOG VAKUUMA

- a-punjenje cilindra drvom
- b-uspostavljanje početnog vakuuma
- c-održavanje početnog vakuuma i punjenje cilindra zaštitnim sredstvom
- d-uspostavljanje atmosferskog tlaka
- e-močenje drva
- f-izvlačenje zaštitnog sredstva iz cilindra i uspostavljanje konačnog vakuuma
- g-održavanje konačnog vakuuma
- h-uspostavljanje atmosferskog tlaka
- i-izvlačenje zaštićenog drva iz cilindra



A = bijeli bor
B = norveška smreka

Sl. 2

MJESTO FAZE ZAŠTITE U TEHNOLOŠKOM PROCESU

Na kraju bi se trebalo ustanoviti na kojem mjestu u tehnološkom procesu proizvodnje prozora treba uključiti zaštitu drva. To pitanje još za sada ostaje otvoreno. Svakako bi najidealnije bilo da se elementi prozora prvo kompletno strojno obrade, uključujući sve kutne spojeve, uto-re i navrte, a zatim metodom dvostrukog vakuuma tretiraju zaštitnim sredstvima, koja pored fungicida i insekticida sadržavaju i vodoodbojne aditive.

Osnovni bi razlog takvog načina tretiranja bila, pored zaštite izloženih površina elemenata prozora i dobra zaštita kutnih spojeva, jer oni predstavljaju, kako je već ranije napomenuto, najizloženija mjesta djelovanju bioloških razarača drva, a primjenom vodoodbojnih aditiva smanjio bi se rad drva prozora u upotrebi.

Ovako bi zaštićeni elementi prozora omogućili izbor finalne površinske obrade na kraju tehnološkog procesa izrade prozora.

U želji da se zbog eventualne slabije kvalitete drva za izradu prozora prekrije njegova površina, finalna površinska obrada mogla bi se vršiti klasičnim pigmentiranim filmogenim materijalima. Premda je obnova površinske obrade drva filmogenim materijalima teška i zbog toga skupa, novija su istraživanja pokazala da se kod ovako zaštićenih prozora, zbog smanjenog rada drva smanjuje i naprezanje filmogenog materijala, a s time u vezi produljuje trajnost veze drvo-filmogeni materijal.

Ukoliko se želi sačuvati tekstura i prirodni izgled drva prozora finalna bi se površinska obrada drva prozora mogle izvršiti primjenom lazura ili laklazura.

U oba bi se slučaja mogle u finalnoj površinskoj obradi drva prozora primjeniti metode premazivanja, prskanja ili uranjanja.

Današnji stupanj strojne obrade elemenata prozora zbog dosta velikih toleranci zahtijeva naknadnu strojnu obradu gotovog sklopa prozora, čime bi se odstranio dio zaštićenog drva. Radi toga bi se naknadnu strojnu obradu gotovog sklopa prozora moralo svesti na minimum.

Zbog primjene organskih otapala, koja će uslijed naftne krize ubrzo poskupiti, ovakav bi način zaštite drva uvjetovao znatnije povišenje cijene izrade prozora. Uzme li se u obzir produženje vijeka upotrebe ovako zaštićenog prozora ovo bi povišenje cijene izrade prozora vjerojatno našlo ekonomskog opravdanja.

LITERATURA:

1. ANDERSON, L.O.: Condensation problems their Prevention and Solution; For.Prod.Lab. Res.Pap.132,1972.
2. BAKER, J.M.: The Need for Preservation of Timber in Buildings; BRE Information, Princ.Risb.Lab. 18, 1973.
3. BANKS, W.B.: A Standard test to Measure the effectiveness of Water Repellent Solutions; For.Prod.Res. Lab.Pap.No. 40, 1970.
4. BELFORD, D.S.: The Treatment of Joinery Timbers; WOOD, June 1965.
5. BLACK, J.M., MRAZ, E.A.: Inorganic surface treatments for weatherresistant natural finishes; USDA, For.Serv.Res.Pap.FPL 232, For.Prod.Lab., Madison, Wis. 1974.
6. BOIS, P.J.: Wood moisture content in homes; For.Prod.Jour., No. 11, 1959.
7. BUJUKALIĆ, H.: Zaštita drveta, Prva knjiga, Univerz. Sarajevo, 1965.
8. BUJUKALIĆ, H.: Zaštita drveta, Druga knjiga, Univerz. Sarajevo, 1966.
9. CARTWRIGHT, K.St.G., FINDLAY, W.P.K.: Decay of Timber and its Prevention, Her Majesty's Stat.Off., London, 1958.

10. COCKCROFT, R.: Timber Preservatives and Methods of Treatment; For.Prod.Res.Lab.Pap. No 46, 1971.
11. COCKCROFT, R.: The Preservation of Timber Frameworks in Buildings; Build.Res.Establish. Note Ref. No 366/72, 1972.
12. COCKCROFT, R.: Preservative treatments for constructional timber; Build.Res.Establ.CP 17/77, April 1977.
13. COUPE, C., WATSON, R.W.: Fundamental aspects of Weathering; B.W.P.A. Annual Convention, 1967.
14. DESAI, R.L.: Photodegradation of Cellulosic Materials - A Review of the Literature; Pulp and Pap.Mag. of Canada, 16, 3-11, 1968.
15. DESAI, R.L., CLARKE, M.R.: Simple wood surface treatment combats weathering and fungi; For.Ind.92 /12/:47-49. 1972.
16. DOMINIK, J., VAZNY, J., CZAJNIK, M.: The more important wood-destroying insects found in buildings in Poland; The Internat.Res.Group on Wood Preserv; Doc. No IRG/WP/128, 1974.
17. FEIST, W.C.: Wood Surface Treatments to Prevent Extractive Staining of Paints; For.Prod.J., 27/5/, 50-54. 1977.
18. FEIST, W.C., MRAZ, E.A.: Protecting Millwork with Water Repellants; For.Prod.Jour., Vol.28, 5, 31-36, 1978.
19. FEIST, W.C., MRAZ, E.A.: Comparison of Outdoor and Accelerated Weathering of Unprotected Softwoods; For.Prod.Jour., 28, 3: 38-43, 1978.
20. FEIST, W.C., MRAZ, E.A.: Water repellents and Water-repellent Preservatives, For.Prod.Lab.Res.Note FPL-0124, 1978.
21. HENNINGSSON, B.: Decay in Window Joinery in Sweden; Intern. Res.Group on wood Preserv.Doc.No. IRG/WP/39, 1977.
22. HOPKINS, W.C.: The moisture content of building-structural members; For.Prod.Jour., No. 10, 1960.

23. HOPKINS, W.C.: Moisture content of house framing; For.Prod. Jour., No. 8, 1962.
24. HUNT, G.M., GARRATT, G.A.: Wood Preservation, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1953.
25. KRIŽANIĆ, B.: Površinska obrada građevne stolarije; Bilten ZIDI, Šum.Fak.Zgb., 5, 3-4, 1977.
26. KRPAN, J.: Istraživanja higroskopske ravnoteže vlage uzduha i drveta; Glasnik za šumske pokuse, knj. 11, Zagreb 1953.
27. KRSTIĆ, M.: Zaštita drveta II dio, Naučna knjiga, Beograd 1962.
28. KYTE, C.T., SAUNDERS, L.D.A.: Recent developments in the treatment of sawn spruce by double vacuum impregnation; Intern.Res.Group on wood Preserv, Doc.No. IRG/WP/3114, 1978.
29. LAUGHNAN, D.F.: Effects of Wood on Durability of Finishes; For.Prod.Jour., 9/2/, 19A-21A, 1959.
30. LEUKENS, U., SELL, J., WÄELCHLI, O.: Versuche mit einem Imprägnieranstrich auf Basis der Madison-Formula; Holz als Roh- und Werkstoff 31 /2/: 45-51, 1973.
31. LJULJKA, B.: Utjecaj atmosferilija na lakom zaštićeno drvo; Bilten ZIDI, Šum.fak.Zgb., 5, 3-4, 1977.
32. MAHLKE-TROSCHEL: Handbuch der Holzkonservierung, Springer-Verlag, Berlin, 1950.
33. MINIUTTI, V.P.: Microscale changes in cell structure at softwood surfaces during weathering; For. Prod.Jour., 14/12/, 571-576, 1964.
34. MINIUTTI, V.P.: Microscopic observations of ultraviolet irradiated and weathered softwood surfaces and clear coatings; USDA For.Serv.Res.Pap. FPL 74. For.Prod.Lab., Madison, Wis. 1967.
35. MINIUTTI, V.P., MRAZ, E.A., BLACK, J.M.: Measuring the effectiveness of water-repellent preservatives; For.Prod.Jour., 11/10/, 453-462, 1961.
36. PAVLIN, Z.: Sadržaj vode u drvu građevne stolarije; Drvna industrija, 1-2, 3-10, 1963.

37. PURSLOW, D.F.: The development of the double-vacuum process for preserving building timbers; Build. Res.Stat.Inform. IS 20/76, 1976.
38. PURSLOW, D.F., WILLIAMS, N.A.: Field trials on preserved timber out of ground contact; Build.Res. Establ.Curr.Pap. CP 78/78, 1978.
39. SAVORY, J.G., CAREY, J.K.: Decay in external joinery in the United Kingdom; Intern.Res.Group. on wood Preserv.Doc.No. IRG/WP/3116, 1978.
40. SCHEFFER, T.C., VERRALL, A.F.: Principles for Protecting wood Buildings from Decay; For.Prod.Lab. Res.Pap.190, 1973.
41. SCHNIEWIND, A.P.: Mechanism of check formation; For.Prod. Jour., 13/11/, 475-480. 1963.
42. SELL, J., LEUKENS, U.: Weathering phenomena of unprotected wood species; Holz als Roh- und Werkst. 29 /1/:23-31.1971.
43. TOMAŠEVIĆ, J.: Potreba izučavanja suhe ugradnje građevne stolarije iz drva, Bilten ZIDI, Šum.fak. Zgb., 5, 3-4, 1977.
44. VASIĆ, K.: Zaštita drveta I dio, Naučna knjiga, Beograd,1971.
45. VERRALL, A.F.: Building Decay Associated With Rain Seepage; U.S. Depart. of Agricult., Techn.Bull.1356; September, 1966.
46.: The Preservative Treatment of Timber by Brushing, Spraying and Immersion; For.Prod. Res.Lab.Leaflet. No. 53, 1962.
47.: Prevention of Decay in Window Joinery; Building Research Station; Digest 73, August 1966, USA.
48.: Ensuring good service life for window joinery; For.Prod.Res.Lab. Tech. Note No. 29, 1968.
49.: Water-Repellent Preservatives, For.Prod. Lab.Res.Note FPL-0124, 1968.
50. For.Prod.Lab.: Blistering, Peeling, and Cracking of House Paints from Moisture; For. Prod. La. Res. Note FPL-0125, Madison, Wisc. 1970.

51.: Preservative treatments for External softwood Joinery Timber, For.Prod.Res. Labor. Techn.Note No 24, 1971.
52.: Contraction in softwood surfaces during ultraviolet irradiation and weathering; J. Paint Technol. 45/577/:27-33. 1973.
53.: Weathering of wood; For.Prod.Lab., Res. Note FPL-0135, Madison, Wis. 4 pp. 1975.

ODREĐIVANJE KOLIČINE FORMALDEHIDA
KOJI SE OSLOBAĐA IZ IVERICA

Vladimir Bruči*,
Vladimir Sertić,
Mladen Barberić,
Šumarski Fakultet, Zagreb

UDK 634.0.862.2:
634.0.824.8
Pregledni članak

S a ž e t a k :

U radu je dat prikaz nekih laboratorijskih metoda za određivanje količine formaldehida koji se oslobađa iz iverica i ukratko su navedene prednosti, odnosno nedostaci pojedinih metoda. Data je također informacija o ispitivanjima na velikim uzorcima /1 x 2 m²/ u prostoriji u kojoj se mogu podešavati uvjeti klime. Uspoređeni su rezultati dobiveni perforator metodom s rezultatima dobivenim WKI metodom. Na kraju je iznesena problematika određivanja formaldehida kada se radi o vrlo malim količinama koje se oslobađaju.

K l j u č n e r i j e č i : oslobađanje formaldehida, perforator metoda, perforator vrijednost, WKI metoda, WKI vrijednost.

✠

Doc. dr mr V. Bruči, dipl. ing, mr. V. Sertić, dipl. ing.,
M. Barberić, dipl. ing., Zagreb Šimunska 25.

Rad je primljen 7.03.1980, a dio je teme "Istraživanja na području tehnologije furnira i ploča" koja se obrađuje u Zavodu za istraživanje u drvnoj industriji Šumarskog fakulteta u Zagrebu. Rad financira Samoupravna interesna zajednica za znanstveni rad SRH /SIZ-IV/ i Opće udruženje šumarstva, prerade drva i prometa drvnim proizvodima i papirom, Zagreb.

1.0 UVOD

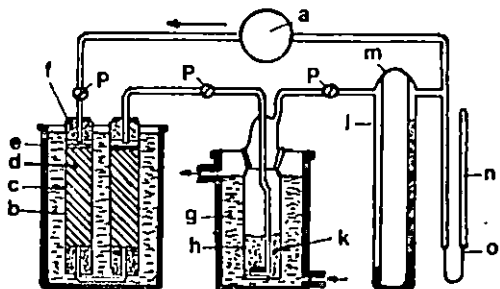
Za izradu iverica upotrebljavaju se uglavnom karbamid- i fenolformaldehidne smole. Od ukupne količine iverica 90% je izrađeno s karbamid-formaldenihdnom ljepilom. Uz neosporne prednosti, kao što su brzo otvrdnjavanje, povoljna cijena, neosjetljivost prema vrsti drvne sirovine, posjeduju ta ljepila neke nedostatke. Iz ploča lijepljenih tim ljepilom oslobađaju se u nekim uvjetima male količine formaldehida. Razvitak metoda za određivanje naknadno oslobođenog formaldehida iz iverica dobiva sve više na značenju, radi povećane primjene tog materijala, naročito u građevinarstvu. Zbog toga su tijekom zadnjih godina predložene različite metode za određivanje formaldehida od kojih neke ovdje navodimo.

2.0 METODE ZA ODREĐIVANJE KOLIČINE OSLOBODENOG FORMALDEHIDA IZ IVERICA

2.1 Određivanje formaldehida prema Stögeru

O. W i t t m a n n /1962/ je predložio za određivanje naknadno oslobođenog formaldehida iz iverica metodu prema kojoj se uzorci iverice drže 2 sata u klima-ormaru na 70°C i 65% relativne vlage zraka. Nakon toga se 60 l zraka koji sadrži formaldehid vodi kroz tekućinu koja apsorbira formaldehid i jodometrijski se određuje. Iz potroška joda dobije se prema Wittmannu tzv. jodni broj kojeg veličina ovisi o količini oslobođenog formaldehida. Prema metodi koju je predložio G. S t ö g e r /1965/ za određivanje naknadno oslobođenog formaldehida iz iverica stavi se uzorak /grubo usitnjena iverica/ u staklenu cijev kroz koju se vodi struja zraka određene relativne vlage i poznate brzine. Formaldehid koji se oslobodi iz usitnjene iverice apsorbira se u bocama za ispiranje i kvantitativno se određuje. Pomoću te metode ispitivao je Stöger utjecaj temperature, relativne vlage zraka i strujanja. Pri tome se uspostavilo da brzina strujanja ima

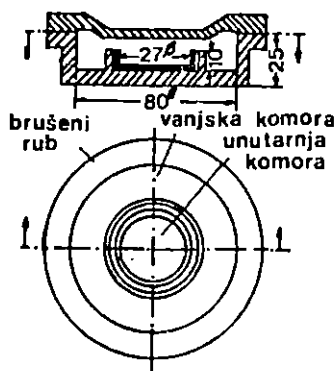
jak utjecaj na naknadno oslobađanje formaldehida i da visoka relativna vlaga zraka potpomaže oslobađanje formaldehida /sl. 1/.



Slika 1. - Aparatura za određivanje formaldehida prema Stögeru: a - obična pneumatska optočna crpka; b - vodena kupelj; c- dvije valjkaste staklene cijevi; d - uzorak za ispitivanje; e - stakleni sud; f - gumeni čep; g - termosta; h - boca za ispiranje; k - tekućina za apsorbciju; l - mjerač protoka; m - kapilara; n - sud za izjednačenje tlaka; o - živa u cijevi smanjenog promjera; p - stezaljke. /20/.

2.2 Mikrodifuzna metoda

L. P l a t h /1966/ upotrijebila je prvotno po E.J. C o n w a y u /1962/ predloženu mikrodifuznu metodu za određivanje formaldehida /sl.2/.



Slika 2. - Skica Conwayeve posude prema L. Plathu /3/.

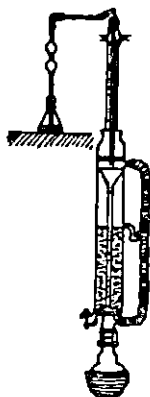
Prednost te metode je, prema autorici, u visokoj selektivnosti odvajanja i mogućnosti da se uporedo ispituje više proba. Metoda se osniva na tome da u jednom malom hermetički zatvorenom sudu iz vanjske komore izlazi plin pod određenim tlakom kojeg u unutarljivoj komori apsorbira određena tekućina. Zbog te apsorpcije smanjuje se tlak i zbog toga struja plina i dalje teče. Kao reagens upotrebljava se kromotrop kiselina koja je poznata kao specifični reagens za dokazivanje formaldehida. Količina oslobođenog formaldehida određuje se fotometrijski. Za određivanje količine oslobođenog formaldehida po toj metodi uzima se 1 g fino mljevene iverice i stavi u vanjsku komoru. Nedostatak ove metode je što se mljevenjem potpuno izgubi struktura iverice, tako da se ne mogu dati odgovori na pitanja kako na količinu oslobođenog formaldehida utječu bočne stranice, materijali kojim je iverica oplemenjena, obujamska masa itd.

U nizu objavljenih radova bavi se Plath /1966 - 1968/ pitanjem naknadnog oslobađanja formaldehida iz iverica. U prvom izvještaju /1966/ detaljno je opisala problematiku tog područja, nadalje je utvrdila da kod troslojnih iverica izrađenih s karbamid-formaldehidnim ljepilom, vanjski slojevi usprkos većem sadržaju ljepila, oslobađaju manje formaldehida nego unutarnji sloj. Drugi izvještaj /1967/ odnosi se na utjecaj temperature prešanja i vremena prešanja na naknadno oslobađanje formaldehida. Utvrđeno je da povišenje temperature prešanja i produženje vremena prešanja smanjuju naknadno oslobađanje formaldehida. U trećem radu /1967/ ispitala je utjecaj otvrdnjivača i ubrzivača na oslobađanje formaldehida. Dobiveni rezultati pokazali su da amonijak koji djeluje kao puffer u otvrdnjivaču smanjuje naknadno oslobađanje formaldehida. Komponente otvrdnjivača koje ubrzavaju umrežavanje - amonijev klorid - ispitala je u petom izvještaju /1968/ i utvrdila da on smanjuje naknadno oslobađanje formaldehida. Utjecaj razdiobe vode u ćilimu ispitala je Plath u svom četvrtom objavljenom radu i ustanovila da količina formaldehida koja se naknadno oslobađa zavisi o sadržaju vode iverja prije prešanja. Plath je zaključila da povećanje sadržaja vlage vanjskih slo-

jeva prije prešanja potpomaže naknadno oslobađanje formaldehida iz srednjeg i iz vanjskih slojeva proizvedenih ploča. Autorica obrazlaže svoju tvrdnju time, da voda za vrijeme prešanja ide prema srednjem sloju i tamo smanjuje brzinu otvrdnjavanja smole. Povećanje vlage u srednjem sloju ne utječe na oslobađanje formaldehida iz vanjskih slojeva, ali bitno utječe na oslobađanje formaldehida iz srednjeg sloja. Utjecaj vremena odležavanja kod iverica izrađenih s karbamid-formaldehidnim ljepilom ispitala je Plath /1967/ i nije utvrdila jednoznačne odnose između vremena odležavanja i oslobađanja formaldehida. Ispitivanja industrijski izrađenih iverica raznih proizvođača nisu u vezi s time dala neke nove spoznaje.

2.3 Perforator metoda

U mnogobrojnim istraživanjima su H. P e t e r s e n, W. R e u t h e r, W. E i s e l e i U. W i t t m a n n /1972, 1973, 1974/ potvrdili rezultate Plathove, s obzirom na utjecaj vremena prešanja, temperature prešanja i sastava otvrdnjivača. Utjecaj odležavanja navedeni autori nisu, dođue, istraživali. Kod njihovih istraživanja bila je primjenjena FESYP-ova^{1/} perforator metoda. Prema perforator metodi stave se uzorci u obliku kockica, nakon izvršene klimatizacije, u ključali toluol na oko 110°C. Za vrijeme tog postupka se iz uzoraka oslobađa formaldehid. Pomoću jedne prilično komplicirane aparature uvodi se formaldehid u određenu količinu vode i kvantitativno se određuje /sl.3/.



Slika 3. - Aparatura za perforator metodu prema Roffaelu /4/.

1/ Udruženje evropskih nacionalnih asocijacija proizvođača iverica.

Perforator vrijednost određena je na velikom broju iverica. Te vrijednosti djelomično su prikazane u tabeli 1. Iz rezultata ispitivanja može se uočiti, da se odstupanje pojedinačnih vrijednosti od srednje vrijednosti, povećava kod manjih količina oslobođenog formaldehida i da može iznositi 10 - 15%. Navedene vrijednosti ipak ne dozvoljavaju stvaranje jednog generalnog zaključka. Kolebanje perforator vrijednosti može imati različite uzroke. Također i drvo iz kojeg se iverica izrađuje ima, iako malu, perforator vrijednost. To se vidi iz tabele 2. Ovdje su zajedno prikazane perforator vrijednosti različitih vrsta drva i iverica proizvedenih s fenolnom smolom, diizocijanatom i po Pedersen-postupku sa sulfitnim lugom. Iz rezultata se uočava, da perforator vrijednosti u tabeli navedenih ploča, u osnovi odgovaraju perforator vrijednostima za drvno iverje.

Tabela 1. - Perforator vrijednosti različitih ploča iverica /15/

Oznaka ploče	Oslobođeni formaldehid u mg/100 g iverice	Srednja vrijednost u mg/100 g iverice
1	37,9	41,4
	44,9	
2	48,9	53,5
	58,1	
3	60,0	61,8
	63,5	
4	93,3	93,8
	94,2	
5	114,4	115,0
	115,6	

Do sada se perforator vrijednost upotrebljenog drva /slijepa vrijednost/ nije uzimala u obzir. Drvo oslobađa male količine formaldehida, koje prilikom određivanja formaldehida perforator metodom jedva da imaju kakvo značenje /M a r u t z - k y, R o f f a e l 1977/. No, drvo sadrži druge tvari, koje se kod upotrebe perforator metode mogu pogrešno shvatiti kao formaldehid.

Ta činjenica otežava ocjenjivanje količine oslobođenog formaldehida iz različitih tipova iverica, pogotovo, ako je ta količina mala.

Tabela 2. - Oslobođeni formaldehid iz drvnog iverha različitih vrsta drva i iverica izrađenih s fenolnim ljepilom, sulfitnim lugom i diizocijantnim ljepilom određen perforator metodom /18/.

Oznaka materijala	Perforator vrijednost u mg/100g iverice
1 Iverje iz hrastovine s korom	4,81
2 Iverje iz borovine bez kore	2,58
3 Miješano iverje /bukva, breza, hrast, bor/	6,35
4 Iverica s diizocijantnim ljepilom /iverje borovine/	1,99
5 Iverica s fenolnim ljepilom /industrija ploča/	3,27
6 Iverica sa sulfitnim lugom /Pedersen postupak/	5,15

2.31 Upotrebljivost perforator metode

Primjena perforator metode je ograničena. Kod obložnih ili drugačije površinski oplemenjenih iverica ne može se tim postupkom odrediti oslobođeni formaldehid, jer se materijal kojim je ploča obložena djelomično otapa u toluolu. Budući da se velik dio iverica oplemenjuje, područje primjene te metode vrlo je ograničeno. Daljnji nedostatak te metode je u tome, što je dobivena perforator vrijednost jako ovisna o sadržaju vode iverice. U prethodnim ispitivanjima /18/ određena je na uzorcima perforator vrijednost, a zatim su uzorci sušeni na temperaturi 80°C u trajanju od 24 sata. Za to vrijeme uzorci su izgubili znatan dio vode. Na osušanim uzorcima određena je perforator vrijednost odmah i nakon sedmodnevne klimatizacije

na 20°C i 65% relativne vlage zraka i uspoređena s vrijednostima prije sušenja. Rezultati se nalaze u tabeli 3.

Tabela 3. - Utjecaj sušenja na 80°C odnosno sušenja i ponovne klimatizacije kod normalne klime na perforator vrijednost /18/.

Perforator vrijednost prije sušenja u mg/100 g ploče	Perforator vrijednost poslije sušenja u mg/100 g ploče	Perforator vrijednost poslije sušenja i ponovne klimatizacije u mg/100 g ploče
34	15	39

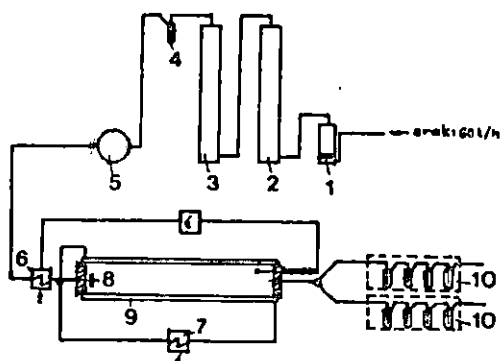
Navedeni podaci su srednje vrijednosti iz dva mjerenja

Vidi se da termička obrada, koja izaziva znatan gubitak vode u ploči, bitno smanjuje perforator vrijednost. Poslije ponovne klimatizacije ploča /kod 20°C i 65% rel. vlage zraka, DIN 50014/ povećava se sadržaj vode ploče gotovo na prvotnu vrijednost. Također poraste i perforator vrijednost čak iznad prvotne vrijednosti.

2.4 Kvantitativna plinska analiza

Uz perforator metodu predložio je FESYP i kvantitativnu plinsku analizu, kod koje se vodi konstantna struja zraka preko uzoraka. Sa zračnom strujom poneseni oslobođen formaldehid vodi se kroz boce za ispiranje i kvantitativno se određuje /sl. 4/. Do sada postoje malobrojna iskustva s tom metodom. Dobiveni rezultati imaju dimenziju mg/m²h ili mg/kg. U usporedbi s perforator metodom ova je metoda relativno komplicirana i zahtijeva puno vremena. Kod provođenja te metode predviđena je temperatura od 60°C. Prema dosadašnjim iskustvima /18/ bilo bi za sada preuranjeno donijeti konačni sud o upotrebljivosti te metode, jer očito zahtijeva veliko eksperi-

mentalno iskustvo i do sada provedena ispitivanja ne dozvoljavaju donošenje definitivne odluke. Pitanje je, doduše, ne bi li u toj metodi moglo doći do poboljšanja. To se, u prvom redu, odnosi na postupak određivanja količine oslobođenog formaldehida. FESYP preporuča jodometrijsku titraciju.



Slika 4. - Aparatura za plinsku kvantitativnu analizu prema Roffaeltu: 1 - boca za ispiranje 350 ml s otopinom 2 N natrijeva sulfita; 2 - cilindar za sušenje s kalcijevim kloridom; 3 - cilindar s obojenim silika gelom; 4 - ispirač plina 1000 ml; 5 - mjerač protoka; 6 - električni grijač zraka s termostatom za održavanje temperature u cijevi 9; 7 - sistem za predgrijavanje vode s termostatom za održavanje određene temperature u cijevi 9; 8 - plinski filter, porozitet 0; 9 - cijev za odjeljivanje; 10 - dvije grupe svaka s po 4 apsorbcione boce /4/.

Prema /18/ količine oslobođenog formaldehida tom metodom su relativno male i uz pomoć jodometrije ne mogu se dovoljno točno odrediti. Stoga /18/ upućuje na fotometrijsko određivanje formaldehida. U uputstvima FESYP-a ne uzima se u obzir formaldehid koji se oslobađa u prvom satu. Budući da se u

prvom satu oslobađa znatan dio vode i formaldehida trebalo bi još ispitati da li bi tu količinu formaldehida trebalo uzeti u obzir.

2.5 Metoda plastične vreće

H. P e t e r s e n, W. R e u t h e r, W. E' i s e l e i O. W i t t m a n n /1972/ odredili su količinu formaldehida koji se razvija i oslobađa za vrijeme prešanja primjenom metode koju su sami razradili /9/. Prema toj metodi, ćilim izrađen od iverja, na koje je nanijeto ljepilo, preša se na hladno u jednoj plastičnoj vreći. Ta vreća je postojana na promjenu temperature i na njoj se nalaze stezaljke koje ju hermetički zatvaraju. Na stezaljkama se nalaze otvori za odvođenje formaldehida. Ćilim koji se nalazi u vreći ulaže se u prešu s okvirom koji ujedno služi kao odstojne letve /sl.5/.



Slika 5. - Skica principa rada s plastičnom vrećom prema Roffaelu /8/.

Poslije prešanja okvir s pločom vadi se iz preše, oslobođeni formaldehid se jakim mlazom plina odvodi iz vreće i uvodi u boce za ispiranje. Kao tekućina za ispiranje služi voda ili razblažena otopina natrijum sulfita. Kod primjene ove metode moglo se utvrditi /21/ da uz vrijeme prešanja, temperaturu prešanja i sadržaj vode iverja, jak utjecaj na oslobađanje formaldehida za vrijeme i poslije prešanja ima molarni odnos karbamid: formaldehid. Nadalje je dokazano da količina suhe tvari smole već prema molarnom odnosu upotrijebljene smole različito utječe na naknadno oslobađanje formaldehida za određeni sadržaj vode u ploči iverici. Prema istraživanjima E. R o f f a e l a i L. M e h l h o r n a /18/ i kod ove

metode mora se uzeti u obzir, da se iz samog drvnog iverja /bez ljepila/ osim formaldehida oslobađaju i ostale tvari, koje kod određivanja formaldehida jodometrijskim postupkom stvaraju pogrešan zaključak da su količine oslobođenog formaldehida znatno veće. Sistematskim ispitivanjem /18/ ustanovljeno je koliko te tvari mogu biti značajne za rezultate, ako se pod uobičajenim uvjetima prešanja preša iverje iz raznih vrsta drva bez ljepila, a tvari koje se oslobađaju apsorbiraju se u vodi primjenom metode plastične vreće i kvantitativno se određuju na temelju utroška joda. Rezultati tih ispitivanja nalaze se u tabeli 4. Iz tabele se može zaključiti, da se različite količine tvari oslobađaju iz različitih vrsta drva i da pri tome vrijeme prešanja također ima važnu ulogu. U tabeli su također navedene količine utrošenog joda. Iz pregleda se može zaključiti, da "prividne" količine koje se oslobađaju iz samog drva mogu povećati rezultate dobivene ovom metodom za do 10%, ako se iverje preša s karbamid-formaldehidnim ljepilom /bar 5,3; bar s 8% KF smole 43,4/.

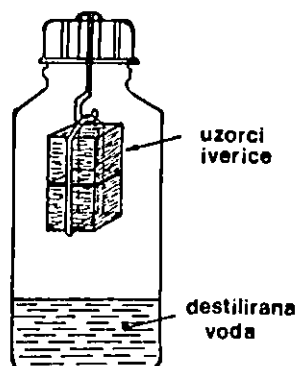
2.6 WKI metoda /metoda s bocama/

U Wilhelm-Klauditz institutu u Braunschweigu razrađena je jedna nova za praksu prikladna metoda /Roffael 1975/. Bitna dijagnostička vrijednost sastoji se u tome da se količina formaldehida prikazuje jednom krivuljom koja pokazuje brzinu oslobađanja formaldehida iz ispitivanih uzoraka kod određenih uvjeta u zavisnosti o vremenu. Princip ove metode temelji se na tome da se iz klimatiziranih iverica izrade uzorci 25 mm x 25 mm x debljina iverice. Izrađeni uzorci - po 2 komada - učvrste se gumićom i postave iznad 50 ml destilirane vode u jednoj polietilenskoj boci. Zatvorena boca drži se kod određene temperature - u pravilu 40°C - u sušioniku. Boce se drže u sušioniku određeno vrijeme koje sami odaberemo. Iza toga se boce stave pola sata u ledenu vodu /0°C/ da bi se postiglo što potpunije apsorbiranje formaldehida u vodi. Zatim se formaldehid kvantitativno odredi i izračuna u odnosu na težinu apsolutno suhe ploče /sl. 6/.

Tabela 4. - Tvari koje se oslobađaju i mogu se jodom oksidirati kod prešanja iverja na koje je nanijeto ljepilo i iverja bez ljepila. Temperatura prešanja 160°C, vrijeme prešanja 3 odnosno 6 min. Vlaga iverja prije prešanja 13 ± 0,5%, utrošak joda preračunat je na formaldehid /18/.

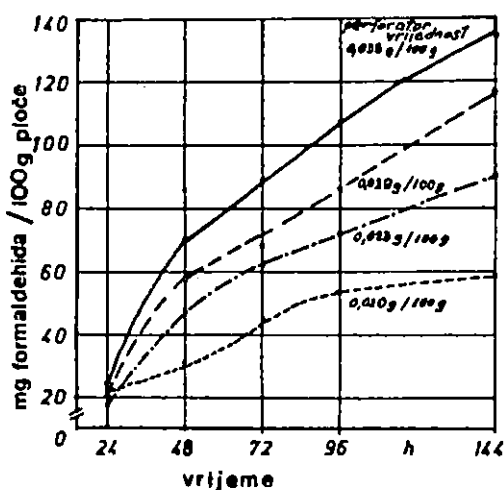
Vrst drva	Sredstvo koje se dodaje drvnom iverju.	Vrijeme prešanja u min	Utrošak 0,01 NJ ₂ otopine u ml/100g iverja	Količina formaldehida iz utroška joda u mg/100 g iverja
Bor	Voda	3	22,0	3,3
Bor	Voda	6	35,3	5,3
Bukva	Voda	3	3,3	0,5
Bukva	Voda	6	7,3	1,1
Bukva	0,001 n sol. kiselina	3	14,7	2,2
Bor	8% FF - smole	6	50,0	7,5
Bor	8% KF - smole	6	289,3	43,4
Bor	8% FF - smole	3	26,7	4,0

FF - fenol-formaldehidna smola Novogen P 40 firme Texaco
 KF - karbamid-formaldehidna smola Kaurit 385 firme BASF

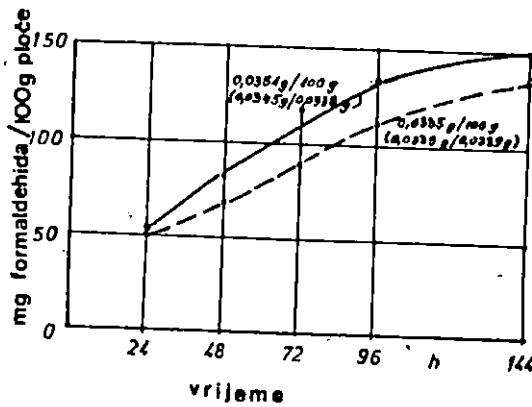


Slika 6. - Skica principa rada WKI metode /16/.

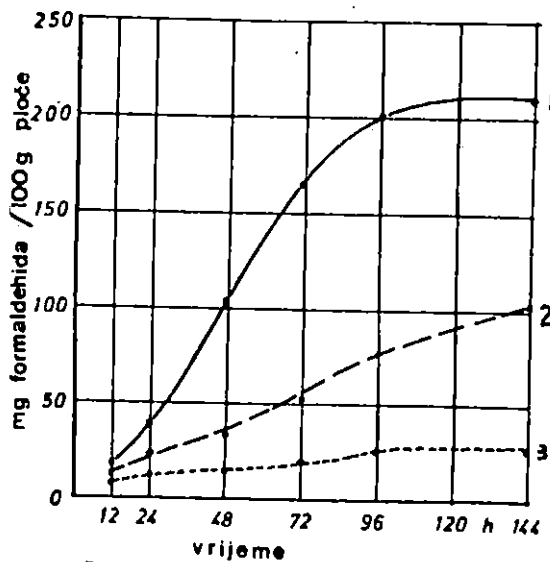
Tom metodom mogu se utvrditi male razlike što je vidljivo iz slike 7. Na njoj su nacrtane krivulje koje pokazuju količine oslobođenog formaldehida iz ploča kojih se perforator vrijednosti međusobno vrlo malo razlikuju. Iz slike 7 se vidi da se oba postupka: perforator i WKI podudaraju s obzirom na redoslijed prema količini oslobođenog formaldehida ovdje ispitivanih ploča, iako metoda s bocama /WKI/ omogućuje veću selektivnost. No, utvrđeno je /18/ da se rezultati dobiveni po tim postupcima uvijek ne podudaraju, pa se zbog toga ne mogu izvesti nikakvi generalni zaključci. Kolebanja količine oslobođenog formaldehida unutar jedne industrijski izrađene iverice prikazana su na slici 8. Perforator metodom ta se kolebanja jedva mogu ustanoviti, dok se WKI metodom mogu jasno utvrditi. Slika 9 prikazuje utjecaj zatvaranja bočnih stranica i premaza /premazima koji vežu na bazi formaldehida/ na oslobađanje formaldehida. Iz slike se vidi da se relativno velik dio formaldehida oslobađa na bočnim stranicama i da ovdje primijenjeni premazi djeluju na bitno smanjenje količine oslobođenog formaldehida.



Slika 7. - Količina oslobođenog formaldehida, iz iverica koje imaju različite perforator vrijednosti, određena WKI metodom /18/.



Slika 8. - Kolebanja količine oslobođenog formaldehida unutar jedne industrijski izradene iverice, određena po WKI i perforator metodi /18/.

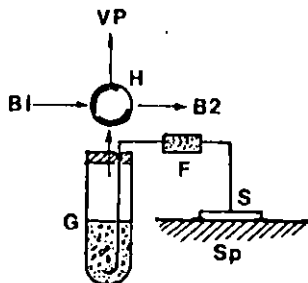


- 1. ploča bez zatvorenih bočnih stranica i bez premaza
- 2. ploča sa zatvorenim bočnim stranicama bez premaza
- 3. ploča sa zatvorenim bočnim stranicama i sa premazom

Slika 9. - Utjecaj bočnih stranica i premaza na količinu oslobođenog formaldehida određen prema WKI metodi /18/.

2.7 Postupak po Mohlu

H.R. M o h l je /1975/ opisao jednostavnu metodu, bez razaranja uzorka, za određivanje količine naknadno oslobođenog formaldehida. Prema Mohlu /7/ ta metoda je prikladna za pogonsku kontrolu. Princip rada prikazan je na slici 10.



Slika 10. - Skica principa rada za određivanje količine naknadno oslobođenog formaldehida bez razaranja iverice prema Mohlu: B₁ i B₂ - sud određenog volumena; H - četverograni ventil; VP - vakumska crpka; G - sud za apsorbciju; F - filter za prašinu; S - usisno ušće; Sp - iverica /7/.

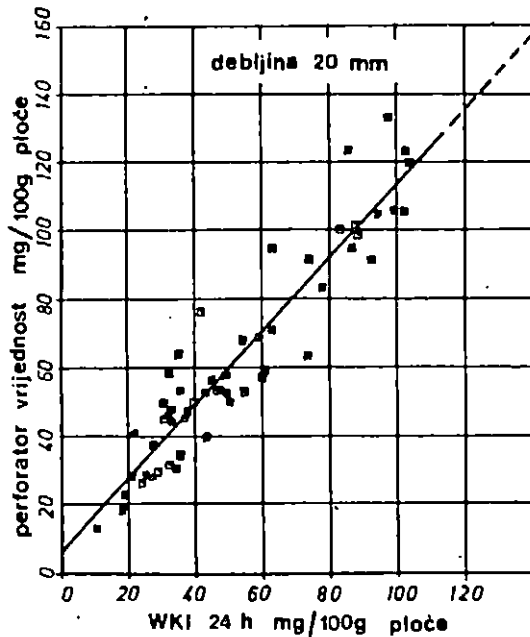
Dva suda /B₁ i B₂/ određenog obujma mogu se preko četverograničnog ventila /H/ uz pomoć vakumske crpke /VP/ naizmjenično evakuirati, odnosno povezati se s posudom za apsorbciju. Sud za apsorbciju priključen je preko filtera za prašinu /f/ na usisno ušće. Usisno ušće postavi se na ploču ivericu. Sud B₁ odnosno B₂ se najprije evakuira zatim se određena količina zraka usiše preko ušća /zvona/. Oslobođeni formaldehid vodi se kroz tekućinu u sud, apsorбира i određuje. Metoda ima prednost da se može primijeniti na velike formate ploča. Još nije ustanovljeno koliko na rezultate utječe otpor difuziji što ga pruža ploča. Nadalje nepoznati su odnosi između rezultata dobivenih ovom metodom i perforator vrijednosti odnosno vrijednosti dobivenih kvantitativnom plinskom analizom. Prije nego što se ta i još neka druga pitanja objasne, teško je donijeti zaključak o upotrebljivosti te metode.

Iako laboratorijske metode za određivanje količine oslobođenog formaldehida iz iverica daju dragocijene podatke ne može se za sada samo na osnovi tih podataka zaključiti o ponašanju ploča velikih formata u primjeni. To zbog toga što odnosi između količine oslobođenog formaldehida iz iverica u laboratoriju i onoga koji se oslobađa uz određene uvjete kod primjene u praksi nisu dovoljno istraženi. Da bi se popunila ta praznina predloženo je ispitivanje iverica u posebnim klima-komorama /18/, u kojima se iverice mogu ispitivati pod uvjetima koji se nalaze u primjeni, s obzirom na izmjenu zraka, temperaturu i dr. U Wilhelm-Klauditz institutu je za tu svrhu uređen prostor koji ima dimenzije: visina oko 2135 mm, širina oko 2825 mm, dubina oko 5710 mm. Prostor ima površinu $14,8 \text{ m}^2$ odnosno volumen ca $28,5 \text{ m}^3$. Temperatura se može regulirati između $+ 10 \dots + 40^\circ\text{C}$, a relativna vlaga zraka u području 30 - 90%. U taj prostor unose se ploče za ispitivanje /oko 40 m^2 / i obostrano se izlažu utjecaju klime koja se može podešavati. Količina oslobođenog formaldehida određuje se tako da se nakon određenog vremena /npr. svakih dvanaest sati/ izvjesna količina zraka vodi kroz boce za ispiranje, sadržaj formaldehida se zatim spektrofotometrijski određuje.

3.0 ODREĐIVANJE KOLIČINE OSLOBOĐENOG FORMALDEHIDA PERFORATOR I WKI METODOM

Perforator metoda je danas najviše u upotrebi. U zadnje vrijeme je u nekim industrijskim pogonima isprobana upotrebljivost WKI metode, koja se u odnosu na do sada poznate metode, odlikuje jednostavnošću u provedbi i malim troškovima aparature. R o f f a e l i M e h l h o r n /18/ utvrdili su da između rezultata dobivenih perforator postupkom i WKI metodom postoji dobra veza. U nastavku tih radova R o f f a e l, G e u b e l i M e h l h o r n /23/ ispitali su vezu između obih metoda i statistički je obradili. U industriji se teži za jednostavnom metodom koja ne zahtijeva posebno stručni personal. U tu svrhu ispitali su /23/ perforator i WKI metodom više od 50 laboratorijski izrađenih ploča u kojima se količina

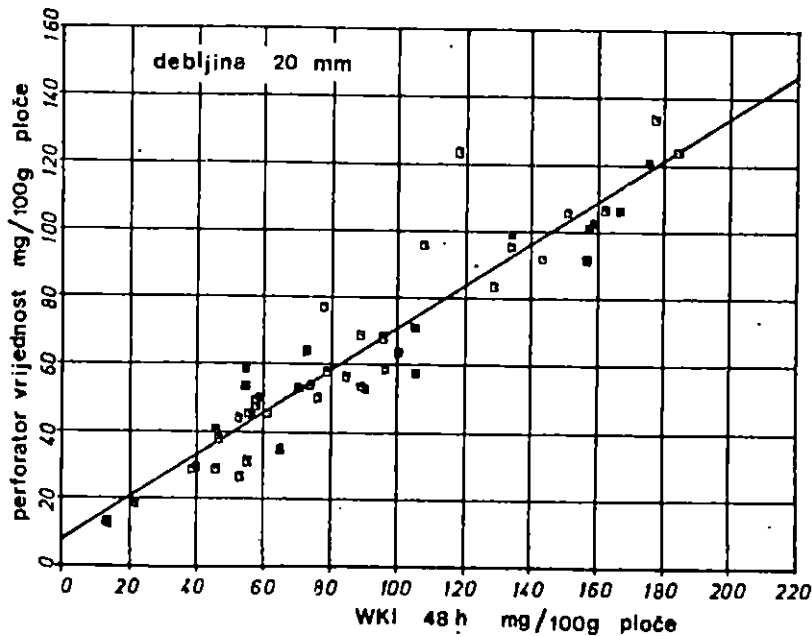
formaldehida nalazila u širokim granicama. Radilo se o tro-slojnim ivericama, debljine 20 mm, izrađenih iz jednakog iverja. To je učinjeno da bi se utjecaj vrste drva i pripreme iverja na oslobađanje formaldehida što više ujednačio. Ploče su držane najmanje tri tjedna u normalnoj klimi, prema DIN-u 50014, prije nego je na njima određena količina formaldehida koja se oslobađa iz ploče. Na slici 11 prikazan je odnos između perforator vrijednosti i količine oslobođenog formaldehida određenog WKI metodom poslije 24 sata držanja uzoraka u zatvorenoj boci iznad destilirane vode. Koeficijent korelacije iznosi 0,94 što ukazuje da postoji vrlo čvrsta veza između obih metoda.



Slika 11. - Odnos između perforator i WKI vrijednosti /poslije 24 sata/ za 20 mm debele iverice izradene u laboratoriju /23/.

Pomoću pravca regresije može se izračunati da ploče koje prema WKI metodi poslije 24 sata držanja u boci iznad destilirane vode ne pokazuju da se iz njih oslobađa formaldehid, imaju perforator vrijednost 6,1 mg/100 g ploče. Na slici 12 prikazan je regresioni pravac između perforator vrijednosti i količine oslobođenog formaldehida WKI metodom poslije 48 sati; koeficijent korelacije iznosi 0,94. Važno je pri tome uočiti da taj pravac manjeg nagiba od onoga na slici 11. To znači,

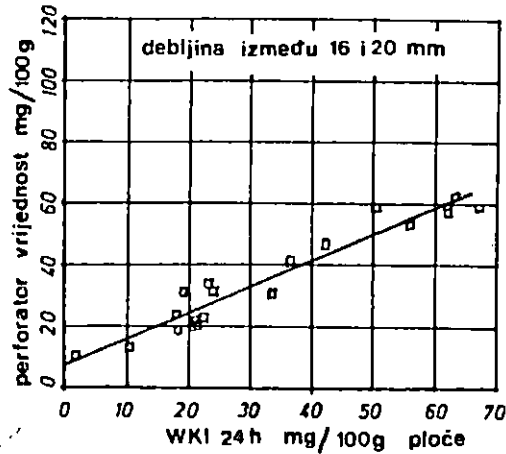
da vrijednost dobivene WKI metodom poslije 48 sati, daju preciznije informacije o količini oslobođenog formaldehida, nego vrijednosti dobivene poslije 24 sata.



Slika 12. - Odnos između perforator vrijednosti i WKI - 24 sata vrijednosti za 20 mm debele iverice izradene u laboratoriju /23/.

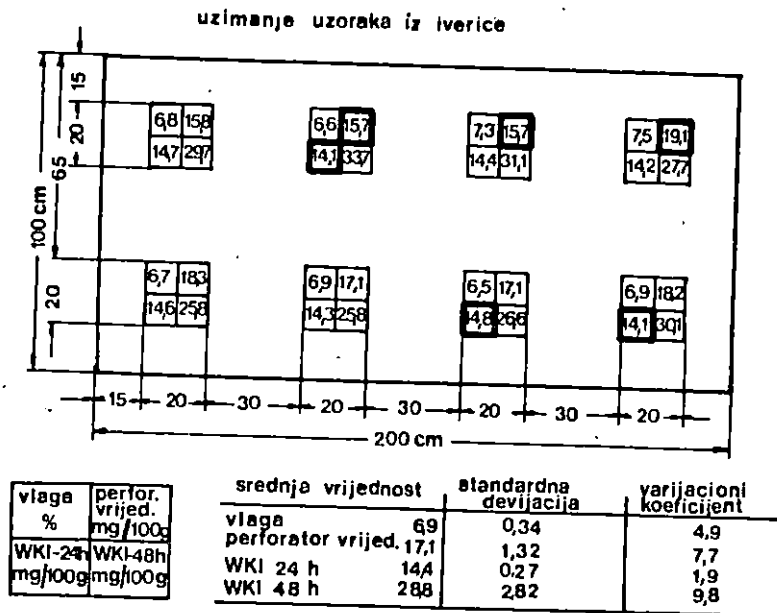
Na slici 13 prikazan je odnos između perforator vrijednosti i vrijednosti dobivene metodom WKI poslije 24 sata za 20 različitih industrijski proizvedenih iverica. Regresioni pravac ima koeficijent korelacije 0,97 što ukazuje na čvrstu vezu između ovih metoda. Iz slika 12 i 13 vidljivo je, da se može izračunati za ploče koje po WKI metodi ne pokazuju oslobađanje formaldehida, da imaju perforator vrijednost oko 7,7 odnosno 7,0 mg/100 g. Kako se iz tabele 5 vidi te su vrijednosti određene s pouzdanošću od preko 99%. U tabeli 5 se nalaze ostali statistički podaci o odnosu između perforator vrijednosti i WKI vrijednosti za laboratorijski i industrijski izradene ploče. U daljnjim istraživanjima /23/ ispitano je rasipanje perforator vrijednosti unutar jedne industrijske ploče. U tu su svrhu iz jedne ploče od 2 m², koja je bila 6 mjeseci uskladištena, uzeti uzorci s 8 različitih mjesta i određena im

je perforator vrijednost, WKI vrijednost poslije 24 i 48 sati, te sadržaj vode.

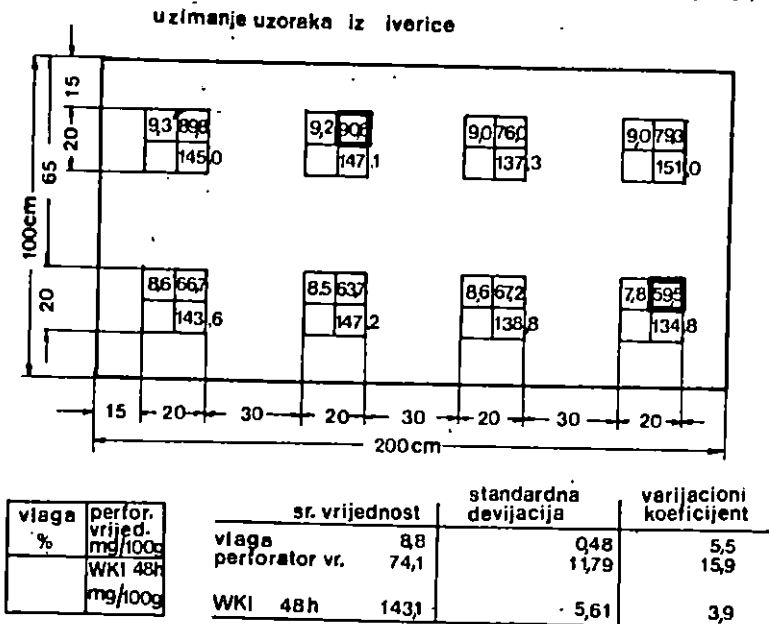


Slika 13. - Odnos između perforator i WKI - 24 sata vrijednosti za industrijski izrađene iverice debljine 16 - 20 mm /23/.

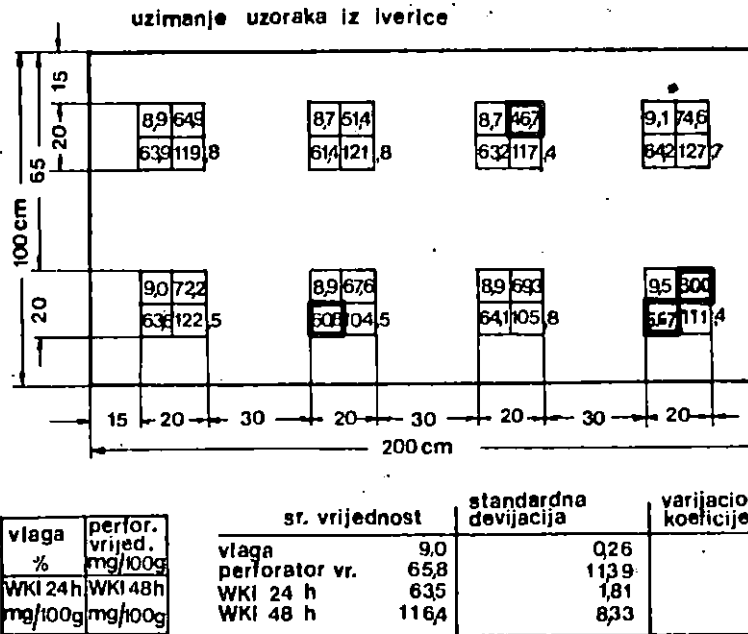
Slika 14 prikazuje mjesta uzimanja uzoraka kao i sadržaj vode perforator vrijednost i WKI vrijednosti. Perforator vrijednost varira za $\pm 10\%$ u odnosu na srednju vrijednost; WKI vrijednost poslije 24 sata maksimalno za $\pm 2,5\%$, a WKI vrijednost poslije 48 sati maksimalno za $\pm 13\%$. Varijacioni koeficijent za perforator vrijednost iznosi 7,7%; za WKI vrijednost poslije 24 sata 1,9%, a za WKI vrijednost poslije 48 sati 9,8%. Jednaka mjerenja izvršena su na jednoj drugoj iverici iz koje se oslobađala veća količina formaldehida. U tom slučaju /sl. 15/ utvrđena su jaka kolebanja perforator vrijednosti. Ona je već prema mjestu u ploči bila između 59,5 - 90,6 mg/100 g ploče. Kolebanje je dakle bilo maksimalno $\pm 21\%$ u odnosu na srednju vrijednost. Sadržaj vode varirao je unutar ploče između 7,8 i 9,3%. Pokazalo se da ploče s nižim sadržajem vode imaju također nižu perforator vrijednost. Jednaka zavisnost je utvrđena kod jedne druge ploče iverice iz koje se također oslobađala velika količina formaldehida /sl. 16/. Odnos između sadržaja vode i perforator vrijednosti za oba tipa ploča dat je na slici 17. Postoji dakle jaka ovisnost perforator vrijednosti o sadržaju vode iverice.



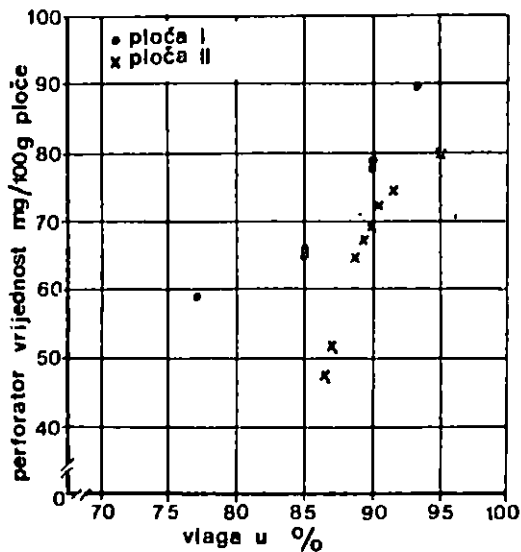
Slika 14. - Količina oslobođenog formaldehida određena perforator i WKI metodom na različitim mjestima unutar jedne industrijski izrađene iverice s relativno malom količinom oslobođenog formaldehida. Minimalne i maksimalne vrijednosti deblje su uokvirene /23/.



Slika 15. - Količina oslobođenog formaldehida određena perforator i WKI metodom na različitim mjestima unutar jedne industrijski izrađene iverice s relativno velikom količinom formaldehida. Minimalne i maksimalne vrijednosti deblje su uokvirene /23/.



Slika 16. - Količina oslobođenog formaldehida određena perforator i Wki metodom na različitim mjestima s relativno velikom količinom formaldehida. Minimalne i maksimalne vrijednosti deblje su uokvirene /23/.



Slika 17. - Utjecaj sadržaja vode na perforator vrijednost ploča I i II /23/.

Tabela 5. - Karakteristične veličine za odnos između perforator vrijednosti i WKI vrijednosti poslije 24 odnosno 48 sati kod laboratorijskih i industrijskih iverica. Perforator vrijednost izračunata je pomoću jednadžbe regresije: perforator vrijednost = $b_0 + b_1 \cdot$ WKI vrijednost.

	Laboratorijske iverice 20 mm		Industrijske iverice
	WKI vrijednost poslije 24 sata 48 sati		WKI vrijednost poslije 24 sata
	mg/100 g ploče		
Broj ispitanih ploča	55	55	20
b_0 /mg/100 g ploče/	6,1	7,7	7,0
b_1 /nagib/	1,09	0,632	0,85
koeficijent korelacije	0,94	0,94	0,97
standardna devijacija oko pravca regresije mg/100 g ploče	10,6	10,4	4,5
greška koeficijenta regresije uz pouzdanost 95%	$\pm 8,5\%$	$\pm 8,8\%$	$\pm 11,0\%$
pouzdanost da je općo član $b_0 > 0,0$	99%	99%	99%

Nadalje je uočljivo da uobičajeni dvostruki pokus u tom slučaju jedva da daje zadovoljavajuću informaciju s obzirom na količinu oslobođenog formaldehida. Treba uzeti što više uzoraka koji su raspodijeljeni preko čitave iverice da bi se za cijelu ploču dobila reprezentativna informacija. Protivno perforator vrijednostima, WKI vrijednosti poslije 48 sati rasipaju se daleko manje. To je u vezi s činjenicom da se kod WKI metode radi kod gotovo 100% relativne vlage zraka, zbog čega je od

manje važnosti prvotni sadržaj vode iverice, jer se on u velikoj mjeri izjednačuje. Dodatno je određen utjecaj sadržaja vode iverice na perforator vrijednost tako, da su uzorci držani tjedan dana u eksikatoru iznad različitih koncentracija otopina soli. Nakon toga uspostavio se u pločama već prema vrsti soli različiti sadržaj vode. U tabeli 6 date su perforator vrijednosti /srednja vrijednost iz dva pokusa/ za dvije industrijske ploče u ovisnosti o sadržaju vode.

Tabela 6. - Utjecaj sadržaja vode iverice na perforator vrijednost.

Sadržaj vode u %	Perforator vrijednost u mg/100 g ploče
Ploča I	
5,09	29,9
6,62	34,2
7,91	34,8
Ploča II	
6,2	86,14
8,45	100,35
9,65	124,50

Kod ploča s malom perforator vrijednošću utjecaj sadržaja vode daleko je manji nego kod ploča s većom perforator vrijednošću. To također dokazuje da kod određivanja perforator vrijednosti sadržaj vode uzorka utječe na rezultat. Kod spomenutih odnosa između perforator vrijednosti i WKI vrijednosti sadržaj vode nije uzet u obzir. Može se pretpostaviti da bi ti odnosi bili još čvršći da je kod računa uzet u obzir sadržaj vode iverice.

4.0 ODREĐIVANJE MALIH KOLIČINA I MALIH RAZLIKA OSLOBODENOG FORMALDEHIDA IZ IVERICA

Da bi se proširilo područje primjene WKI metode koju je predložio 1975. godine, Roffael /23/ je poduzeo ispitivanja kod kojih je formaldehid određivao fotometrijski. S time je mogao ustanoviti manje razlike u količini oslobođenog formaldehida iz iverica koje je inače vrlo teško ili čak nemoguće ustanoviti titriranjem. U tu je svrhu ispitao četiri tipa iverica /od svakog tipa dvije ploče/ iz kojih se oslobađa malo formaldehida.

- Tip I: jednoslojna iverica 16 mm debljine, industrijski proizvedena po Pedersen postupku sa sulfitnim lugom.
- Tip II: jednoslojna iverica 20 mm debljine, izrađena u laboratoriju s diizocijanatom kao veznim sredstvom.
- Tip III: troslojna iverica 19 mm debljine, industrijski proizvedena: za srednji sloj upotrijebljen diizocijanat, za vanjske slojeve fenolformaldehidno ljepilo /sadržaj alkalija oko 5%/.
- Tip IV: troslojna iverica 20 mm debljine, izrađena u laboratoriju s vrlo alkalnom fenolformaldehidnom smolom /sadržaj alkalija oko 12,5%/.

Za usporedbu određena je količina formaldehida koja se oslobađa iz jednoslojne iverice izrađene s KF-ljepilom kojeg je moralni odnos karbamid : formaldehid bio 1 : 1,4 /Tip V/.

Također je određena količina formaldehida koja se oslobađa iz samog drvnog iverja. Radilo se pri tome o iverju iz borovine /bez kore/ i hrasta. Obje vrste iverja sušene su u cilindričnoj sušari sa sapnicama od sirovog stanja do sadržaja vlage 2,3 - 6,9%. Fotometrijsko određivanje formaldehida vršeno je prema modificiranoj acetil-aceton metodi koju je opisao Belman /2/. Količina formaldehida određena je također i perforator metodom. Rezultati ispitivanja nalaze se u tabeli 7 i na slici 18 /s izuzetkom ploče tipa V/. Iz toga se može zaključiti, da se iz drvnog iverja oslobađaju male količine

formaldehida, koje su različite za različite vrste drva. Kod ispitivanih ploča, prema očekivanju se iz ploča tipa V, oslobađala najveća količina formaldehida za cijelo vrijeme ispitivanja. Za ostale ploče mogle su se utvrditi male, ali ipak jasne razlike u količini oslobodenog formaldehida.

Tabela 7. - Oslobađanje formaldehida iz iverica prema WKI i perforator metodi /podaci su srednje vrijednosti iz dva mjerenja/.

Ispitivan materijal	Vezno sredstvo	Sadržaj vode u %	Oslobodeni formaldehid					Perforatorna vrijednost
			24h	48h	72h	96h	144h	
mg/100 g ploče								
Iverje iz borovine bez kore	bez	2,3	0,50	0,55	0,60	1,0	1,2	2,7
Iverje iz hrastovine s korom	bez	6,9	0,6	1,3	1,4	1,55	1,6	4,8
Iverica /tip II/	diizocijanat	6,1	1,7	2,5	3,5	4,7	5,3	2,0
Iverica /tip I/	sulfitni lug	4,9	0,8	1,3	1,9	2,5	2,7	5,2
Iverica /tip IV/	fenolformaldehidna smola [‡]	10,9	1,9	3,2	4,2	5,0	6,1	4,7
Iverica /tip III/	sred.sloj diizocijanat, vanjs. slojevi fenolna smola ^{‡‡}	7,8	2,4	4,1	5,0	5,7	6,5	8,4
Iverica /tip V/	karbamidna smola ^{‡‡‡}	10,1	24,5	48,2	80,1	90,5	120,5	31,5

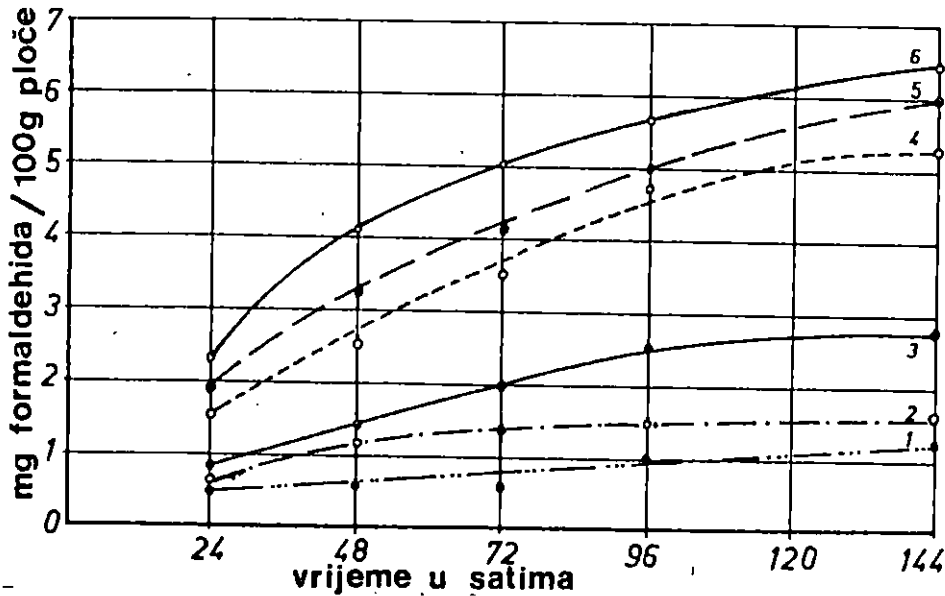
‡ Sadržaj alkalija oko 12,5%

‡‡ Sadržaj alkalija oko 5%

‡‡‡ Molarni odnos karbamid : formaldehid - 1:1,4

Ploče tipa I i II pokazuju najniže vrijednosti, a tip II najviše vrijednosti. Ploče tipa IV su po sredini. Nešto veće

ličina formaldehida oslobađa se iz ploča tipa III, vjerojatno zato što je za lijepljenje vanjskih slojeva upotrijebljeno fenol-formaldehidna smola s malom količinom alkalija.



Slika 18. - Količina oslobođenog formaldehida iz drvnog iverja i različitih tipova ploča iverica /19/.
1 - iverje iz bora bez kore, 2 - iverje iz hrasta s korom, 3 - iverica /ljepilo sulfitni lug/, 4 - iverica /ljepilo diizocijanat/, 5 - iverica /ljepilo fenolformaldehidna smola/, 6 - iverica /ljepilo diizocijanat i fenol-formaldehidna smola/.

Općenito ono ima niži stupanj kondenzacije i zbog toga sadrži veću količinu slobodnog formaldehida. Slične rezultate dobio je O. W i t t m a n n /21/ kod određivanja količine oslobođenog formaldehida iz iverica za vrijeme prešanja uz upotrebu fenolformaldehidnih ljepila različitog stupnja kondenzacije. Treba ukazati da utvrđene razlike između prvih četiriju tipa ploča nemaju tehničko značenje, jer su količine formaldehida neobično male. Ovdje ustanovljene razlike ne treba objašnjavati /23/, jer promjena vrste drva, pripreme iverja i uvjeta prešanja mogu rezultirati drugačiji redoslijed ploča spomenutih tipova. Nije se mogla utvrditi veza između vrijednosti

dobivenih perforator metodom i WKI metodom za količine formaldehida koje se oslobađaju kod prvih četiri tipa iverica. Na temelju toga Roffael je zaključio, da perforator metoda nije prikladna za određivanje količine oslobođenog formaldehida iz iverica, ako se te količine kreću u ovdje naznačenom području.

5.0 LITERATURA

1. ANDERSEN, Ib., LUNDQUIST, G.R., MOLHAVE, L.; 1973:
Formaldehydabgabe von Spanplatten - Ein mathematisches Modell. Sonderdruck aus dem Hygienischen Institut der Universität Aarhus.
2. BELMAN, S.: The Fluorimetric Determination of Formaldehyde, 1963, Analytical Chimica Acta 29, S. 120-126.
3. CONWAY, E.-J., 1962: Microdiffusion Analysis. 5 rer. Aufl. London Crosby Lockwood and Son Ltd. 1965.
4. FESYP: Formaldehydbestimmung bei Spanplatten: Perforatormethode, Gasanalysenmethode. Bestimmung von Formaldehyd in der Luft: Photometrisches Verfahren, Jodometrisches Verfahren. Giessen Juli 1975.
5. MARUTZKY, R., ROFFAEL, E., 1977: Ueber die Abspaltung von Formaldehyd bei der thermischen Behandlung von Holzspänen.
6. MEHLHORN, L., 1975: Erstellung eines klimagesteuerten Prüfraumes zur Ermittlung der Formaldehydabgabe unter weitergehend normalen Luftverhältnissen. Tätigkeitsbericht 1975, Fraunhofer-Gesellschaft e.V., Wilhelm-Klauditz-Institut für Holzforschung.

7. MOHL, H.R., 1975: Zerstörungsfreie Schnellprüfmethode zur Bestimmung der Formaldehydabspaltung aus unbeschichteten Spanplatten. Holz-Zentralblatt 101, s. 869.
8. PETERSEN, H., REUTHER, W., EISELE, W., WITTMANN, O., 1972: Zur Formaldehydabspaltung bei der Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln; 1. Mitt. Holz Roh-Werkstoff 30, s. 429-436.
9. PETERSEN, H., REUTHER, W., EISELE, W., WITTMANN, O., 1973: Zur Formaldehydabspaltung bei der Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln; 2. Mitt.: Der Einfluss von Festharzmenge, Presszeit und Press-temperatur. Holz Roh-Werkstoff 31, s. 463-469.
10. PETERSEN, H., REUTHER, W., EISELE, W., WITTMANN, O., 1974: Zur Formaldehydabspaltung bei der Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln; 3. Mitt.: Der Einfluss von Härteart, Härtemenge und formaldehyd-bindenden Mitteln. Holz Roh-Werkstoff 32, s. 402-410.
11. PLATH, L., 1966: Bestimmung der Formaldehyd-Abspaltung aus Spanplatten nach der Mikrodiffusions-Methode; 1. Mitt.: Holz Roh-Werkstoff 24, s. 312-318.
12. PLATH, L., 1967: Versuche über die Formaldehyd-Abspaltung aus Spanplatten; 2. Mitt.: Einfluss der Presszeit und Presstemperatur auf die Formaldehyd-Abspaltung. Holz Roh-Werkstoff 25, s. 63-68.
13. PLATH, L., 1967: Versuche über die Formaldehyd-Abspaltung aus Spanplatten; 3. Mitt.: Einfluss der Härter-Zusammensetzung auf die Formaldehyd-Abspaltung. Holz Roh-Werkstoff 25, s. 169-173.

14. PLATH, L., 1967: Versuche über die Formaldehyd-Abspaltung aus Spanplatten; 4. Mitt.: Einfluss der Feuchtigkeit im Spanvlies auf die Formaldehyd-Abspaltung. Holz Roh-Werkstoff 25, s. 231-238.
15. PLATH, L., 1968: Versuche über die Formaldehyd-Abspaltung aus Spanplatten; 5. Mitt.: Einfluss der Härtungsbeschleunigung und Reifezeit auf die Formaldehyd-Abspaltung. Holz Roh-Werkstoff 26, s. 125-128.
16. ROFFAEL, E., 1975: Praxisnahe Methode zur Bestimmung der Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten. Holz-Zentralblatt 101, s. 1403-1404.
17. ROFFAEL, E., MEHLHORN, L., 1976: Erfahrungen mit einer einfachen Methode zur Bestimmung der Formaldehydabgabe von Spanplatten. Holz-Zentralblatt 102, Nr. 154, s. 2202.
18. ROFFAEL, E., MEHLHORN, L., 1977: Methoden zur Bestimmung der Formaldehydabgabe von Spanplatten. Holz- und Kunststoffverarbeitung 12, s. 770-777.
19. ROFFAEL, E., 1978: Erfassung feiner Unterschiede in der Formaldehydabgabe von Spanplatten. Adhäsion 1978, Heft 2.
20. STOEGER, G., 1965: Beiträge zur Berechnung und Prüfung der Formaldehydabspaltung aus harnstoffharzgebundenen Spanplatten. Holzforschung und Holzverwertung 17, 6, s. 93-98.
21. WITTMANN, O., 1962: Die nachträgliche Formaldehydabspaltung bei Spanplatten. Holz Roh-Werkstoff 20, s. 221-224.
22. WITTMANN, O.: Formaldehydabgabe von Spanplatten. Vortrag anlässlich des Symposiums Spanplattenindustrie am 23.9.1977. in München /Veranstalter: Fa. Mobil-Oil/.

23. ROFFAEL, E., GEUBEL, D., MEHLHORN, L., 1978: Ueber die Bestimmung der Formaldehydabgabe von Spanplatten nach dem Perforator-Verfahren und der WKI-Methode. Holz-Zentralblatt, 104, s. 396-397.

ODREĐIVANJE PEPELA I PENTOZANA U DRVU
HRASTA LUŽNJAKA

Mladen Biffl *
Šumarski fakultet Zagreb

UDK 634.0.813
Znanstveni rad

S a ž e t a k

Izvršeno je određivanje sadržaja pepela i pentozana u drvu hrasta lužnjaka s područja lipovljanskih poplavnih šuma. Pepee i pentozani određeni su posebno u kori, bijeli i srži, kao i na četiri presjeka po visini stabla. Rezultati analize su dani tabelarno, a uočene su slijedeće pravilnosti: količina pepela opada od kore prema srži i od panja prema vrhu, a količina pentozana raste od kore prema srži i od panja prema vrhu stabla.

Iz ovih ispitivanja se može zaključiti, da je za kvantitativno određivanje pentozana u drvu i ostalim biljnim tvarima za sada najpovoljnije koristiti kemijsko-analitički postupak, dok je za kontrolne analize u toku hidrolize drvene tvari najpogodnija brza refraktometrijska analiza.

U V O D

Ova su određivanja izvršena u okviru teme kojoj je cilj ispitati opći kemijski sastav domaćih vrsta drva. O važnosti određivanja pentozana, uz ostale sastojke, pisano je već ranije /2/.

* Doc. dr Mladen Biffl, Zagreb Šimunska 25.

Ispitivanja su izvršena pri Katedri za Kemijsku preradu drva uz suradnju Smiljke Štor, kem. tehničara. Autor se zahvaljuje prof. dr Ivi Opačiću za korisne konzultacije u vezi s ovim radom.

Rad je primljen 1.04.1980.

Karakterističan uzorak hrastovine dobiven je s područja Lipovljana, iz predjela poplavnih šuma hrasta lužnjaka /*Quercus robur* L., *Quercus pendunculata* Ehrh./. Uzorci su izrezani u obliku koluta, debljine oko tri centimetra. Prvi je kolut uzet iz žilišta /panj/, drugi s visine od 4,8 m, a treći s 16,3 m visine. Uzorci grana /2 komada/ uzeti su s 27,5 m visine. Promjeri su im iznosili: pri panju oko 70 cm, na visini 4,8 m oko 47 cm, na visini 16,3 m oko 37 cm, dok su dva uzorka grana promjera 11 cm.

EKSPERIMENTALNI DIO

Određivanje količine pepela izvršeno je standardnom metodom spaljivanjem uzorka u električnoj peći. Odvaga je varirala od 2-5 g, a temperatura spaljivanja iznosila je 700°C.

Količina pentozana u uzorcima određivana je bromid-bromat metodom /4/, a paralelno su izvršena i refraktometrijska ispitivanja toka destilacije i destilata /2,1/.

Ukupno je izvršeno 40 određivanja pepela i 47 određivanja pentozana. Svi rezultati dani su u postocima u odnosu na suhu drvenu tvar. Broj refraktometrijskih mjerenja je iznosio oko 350.

Rezultati ispitivanja pepela, prema lokaciji uzoraka u drvu, dani su u tabeli broj 1.

Tabela 1. - Sadržaj pepela u % /na suhu drvenu tvar/

Dio stabla	Panj	4,8 m	16,3 m	27,5 m /grane/
Kora	11,94	4,45	4,71	3,75
Bijel	1,78	0,50	0,49	0,69
Srž	0,31	0,19	0,17	0,55

Iz podataka tabele 1. mogu se uočiti dvije pravilnosti:

- a/ Sadržaj pepela /%/ na svim lokacijama, raste od srži prema kori, s time da je u kori znatno veći.
- b/ Općenito sadržaj pepela /%/ opada od panja prema vrhu stabla za drvo deblovine. Drvo bijeli i srži grana ne slijedi ovaj trend, nego pokazuje izvjesno povećanje količine pepela.

Rezultati ispitivanja pentozana bromid-bromat metodom, a prema lokaciji uzoraka u drvu, izneseni su u tabeli broj 2.

Tabela 2. - Srednja vrijednost sadržaja pentozana u % na suhu drvenu tvar.

Dio stabla	Panj	4,8 m	16,3 m	25,5 m /grane/
Kora	6,01	9,61	14,59	14,54
Bijel	7,80	10,55	15,35	17,28
Srž	8,43	15,13	15,32	17,90

I u ovom se slučaju mogu zapaziti dvije pravilnosti:

- a/ Sadržaj pentozana /%/ raste od kore prema srži.
- b/ Sadržaj pentozana /%/ raste od panja prema vrhu stabla za drvo deblovine. On je najveći u drvu granjevine.

Dobiveni rezultati sadržaja pentozana su niži od navedenih u stranoj literaturi, ali za druge vrste i lokacije hrastova. Tako je E. Hägglund utvrdio za *Quercus densiflora* Hook. and Arn.^{**} 19,6% pentozana, a po istom autoru G. de Chalmot je za *Quercus nigra* L. našao 21,3% pentozana /3/.

Niži i neujednačeni rezultati koji su dobiveni pri našim određivanjima pentozana mogu se protumačiti i različitom modifikacijom izvođenja analize. Ova ispitivanja će se nastaviti u okviru rada na navedenoj temi, u Katedri za kemijsku preradu drva, kojoj je cilj ispitivanje kemijskog sastava domaćih vrsta drva.

^{**} sin. *Lithocarpus densiflorus* Rehd.

Refraktometrijska određivanja pentozana nisu dala rezultate koji bi odgovarali kemijsko-analitičkim određivanjima. Razlog je najvjerojatnije u tome što se hidrolizom drva pomoću relativno jako koncentrirane kiseline /13,15%/ dobivaju vrlo kompleksni produkti, nastali kao posljedica reverzibilnosti hidrolize drva /5/.

U uvodnim se naime ispitivanjima pokazalo da relativno velika kiselost, tj. 13,15% HCl koja se koristi za hidrolizu u bromid-bromat metodi, ne smeta ako se refraktometrijski određuju i malene koncentracije samog furfurala, kako je to utvrđeno ranijim istraživanjem /2/.

Refraktometrijska ispitivanja hidrolize drva bilo bi s toga interesantno nastaviti.

LITERATURA:

1. BIFFL, M.: Refraktometrijsko određivanje furfurala. Bilten ZIDI, 3, 1, Zagreb 1973.
2. BIFFL, M.: Refraktometrijsko određivanje pentozana u drvu u usporedbi sa standardnom bromid-bromat metodom. Bilten ZIDI, 6, 22, Zagreb 1978.
3. HAEGGLUND, E.: Chemistry of Wood. Academic Press. New York 1951.
4. OPAČIĆ, I.: Određivanje furfurala u sirovinama i vodenim otopinama, Zagreb 1968.
5. OPAČIĆ, I.: Kemijska prerada drva. Zagreb, 1967.