

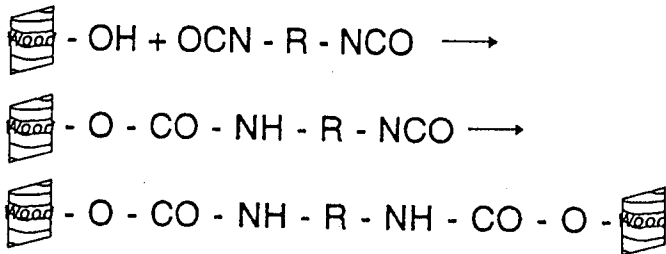
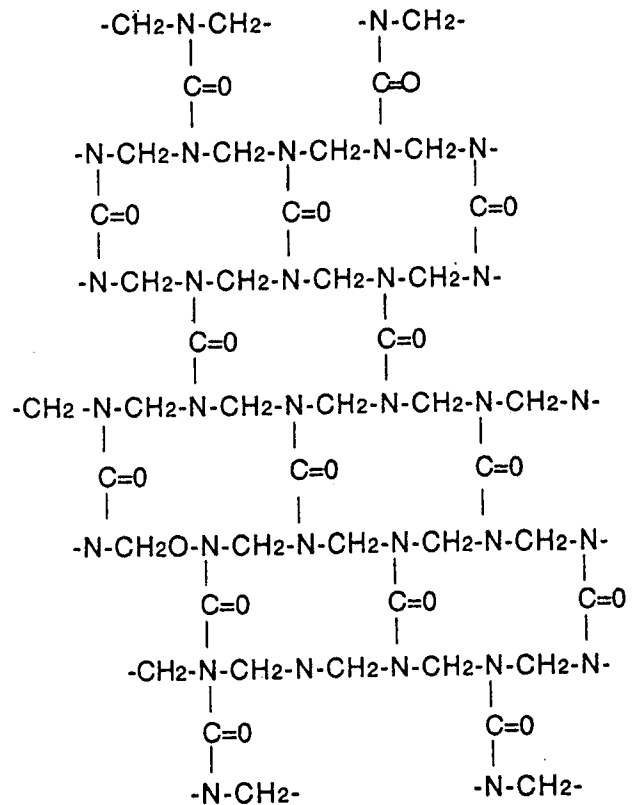
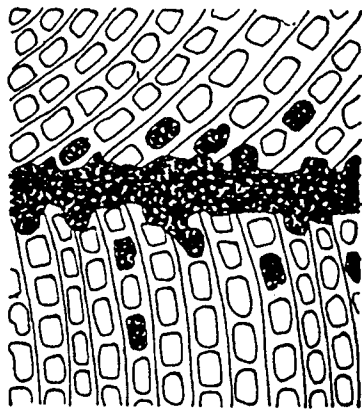
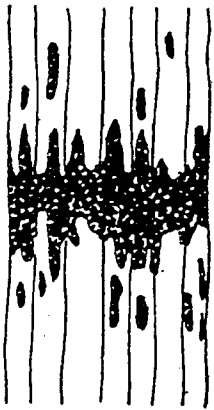
ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΕΣ

ΟΥΣΙΕΣ ΞΥΛΟΥ

(ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΠΑΡΑΔΟΣΕΙΣ)

Αθανάσιος Η. Γρηγορίου

Καθηγητής



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
 ΤΜΗΜΑ ΔΑΣΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
 ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΓΚΟΜΙΔΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΔΑΣΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2009

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

	Σελ.
A. ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΞΥΛΟΥ ΚΑΙ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΞΥΛΟΥ	1
1. Γενικά – Ορισμοί	1
2. Θερμοσκληραινόμενες συγκολλητικές ουσίες πολυσυμπυκνώσεως	6
2.1. Συγκολλητική ουσία φαινόλης-φορμαλδεΰδης	
2.2. Συγκολλητική ουσία ρεσορκινόλης (ρεσορκίνης)-φορμαλδεΰδης	
2.3. Συγκολλητική ουσία ουρίας-φορμαλδεΰδης	
2.4. Συγκολλητική ουσία μελαμίνης-φορμαλδεΰδης	
3. Συγκολλητικές ουσίες σκληραινόμενες με πολυμερισμό ή αντιδράσεις προσθήκης	28
3.1. Εποξειδικές συγκολλητικές ουσίες	
3.2. Πολυουρεθάνες (πολυισοκυανικοί εστέρες)	
4 Οξικός πολυβινυλεστέρας (PVAc)	32
5 Συγκολλητικές ουσίες με βάση τις φυτικές ταννίνες	34
Βιβλιογραφία	38
B. ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΓΝΙΝΩΝ ΚΑΙ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΞΥΛΟΥ	39
Βιβλιογραφία	49
Γ. ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΩΝ ΤΑΝΝΙΝΩΝ ΣΤΗ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΞΥΛΟΥ	53
Βιβλιογραφία	69
Δ. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΠΑΛΕΙΨΗΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ	73
Ε. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ	79
Ζ. ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΗΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ	80
Η. ΕΛΕΓΧΟΙ (ΔΟΚΙΜΕΣ) ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΚΟΛΛΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΤΩΝ ΔΕΣΜΩΝ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ	84
Θ. ΑΙΤΙΑ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ	87
Ι. ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΓΙΑ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΕΙΣ	92

Κ.	ΚΑΝΟΝΕΣ ΥΓΙΕΙΝΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΠΡΟΣΩΠΙΚΟΥ ΑΠΟ ΤΙΣ ΚΟΛΛΕΣ	94
	Βιβλιογραφία Κεφ. Δ, - Κ.	95
Λ.	ΕΚΛΥΣΗ ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ ΑΠΟ ΣΥΓΚΟΛΛΗΜΕΝΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΞΥΛΟΥ	96
	1. Φορμαλδεΐδη (ιδιότητες, παραγωγή, χρήσεις)	96
	2. Βιολογικές και Φυσιολογικές επιδράσεις της Φορμαλδεΐδης	98
	3. Έκλυση Φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου	99
	4. Μέθοδοι προσδιορισμού των ποσοστών έκλυσης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου	111
	5. Μέγιστα επιτρεπτά ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου	122
	6. Δυνατότητες περιορισμού της έκλυσης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου	124
	7. Δυνατότητες μείωσης της συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης σε εσωτερικούς χώρους	134
	8. Έκλυση φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου στην Ελλάδα	137
	9. Βιβλιογραφία	140
Μ.	ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	145

Α. ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΞΥΛΟΥ ΚΑΙ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΞΥΛΟΥ

1. Γενικά - Ορισμοί

Όπως είναι γνωστό το ξύλο αποτελεί μια απ' τις πιο παλιές πρώτες ύλες. Η ευρεία χρησιμοποίησή του στηρίχθηκε μεταξύ των άλλων πλεονεκτημάτων στην ικανότητα συγκόλλησής του έτσι ώστε να είναι δυνατή η κατασκευή αντικειμένων διάφορου μεγέθους και γεωμετρικής μορφής. Οι πρώτες ουσίες που βρήκαν εφαρμογή στη συγκόλληση του ξύλου ήταν φυτικής ή ζωϊκής προέλευσης π.χ. κόμμεα, ρητίνες, άμυλο, κόλλες από ορό αίματος από κόλλαλα και δέρματα ζώων κ.ά. Όμως με την εφεύρεση των πρώτων μηχανών κατεργασίας του ξύλου στα μέσα του 18^{ου} αιώνα και την ανάπτυξη της χημείας στις αρχές του 19^{ου} αιώνα αρχίζει η παραγωγή νέων συνθετικών συγκολλητικών ουσιών σε βιομηχανική κλίμακα. Αυτές αποτέλεσαν πλέον τη βάση της βιομηχανικής παραγωγής μιας σειράς νέων προϊόντων ξύλου με μορφή πλακάς δηλ. των αντικολλητών, των ινοπλαστών, των μοριοπλαστών και άλλων επικολλητών κατασκευών από συμπαγές ξύλο.

Ο όρος συγκολλητική ουσία, η κοινή ονομασία είναι κόλλα ή ρητίνη, αναφέρεται σε ουσία μη μεταλλικής φύσεως που επιτρέπει τη σταθερή σύνδεση δύο υλικών χωρίς τη χρησιμοποίηση άλλων συνθετικών μέσων (καρφιά, πύροι κ.ά.) και χωρίς να μεταβάλλεται κατά τη συγκόλληση η δομή των συγκολλουμένων υλικών.

Η συγκολλητική ουσία αποτελείται: 1) από τα μη πτητικά συστατικά (ρητίνη, καταλύτες, πρόσθετα, βελτιωτικά, χρωστικές ουσίες κ.ά.) και 2) από τα πτητικά συστατικά (διαλυτικό μέσο ή μέσο διασποράς).

Όλες οι γνωστές συγκολλητικές ουσίες είναι ενώσεις με μεγαλομοριακό χαρακτήρα ή περιέχουν τουλάχιστον ένα μεγάλο ποσοστό ενώσεων με μεγάλο μοριακό βάρος γι' αυτό και ανήκουν στην κατηγορία των πολυμερών. Συνήθως κατά τη διάρκεια του μηχανισμού συγκολλησεως από ενώσεις μικρού μοριακού βάρους παράγεται με αντιδράσεις πολυμερισμού ¹⁾ ή πολυσυμπυκνώσεως ²⁾ ή πολυπροσθήκης ³⁾ ένωση μεγάλου μοριακού βάρους.

1) Πολυμερισμός:
(Polymerisation) χημική αντίδραση κατά την οποία όμοια ή ανόμοια μόρια μονομερών συνδέονται μεταξύ τους προς σχηματισμό μακρομορίου (πολυμερούς) με ταυτόχρονη ανόρθωση του διπλού δεσμού και δημιουργία άλλου είδους δεσμών κατά την αντίδραση δεν αποβάλλεται κανένα συστατικό παραδείγματα τέτοιων πολυμερών είναι το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), ο οξικός πολυβινυλεστέρας (PVAc), το πολυστυρόλιο, το πολυαιθυλένιο.

2) Πολυσυμπύκνωση:
(Polykondensation) σχηματισμός μακρομορίου από τη χημική ένωση πολλών μικρών μορίων κατά την οποία αποβάλλονται νερό ή άλλες ενώσεις συγκολλητικές ουσίες που παράγονται με πολυσυμπύκνωση είναι οι αμινοπλάστες, οι φαινολοπλάστες, οι ακόρεστοι πολυεστέρες.

3) Πολυπροσθήκη:
(Polyaddition) σχηματισμός μακρομορίου από την προσθήκη ενεργών μορίων των αντιδρώντων ουσιών σε ενεργές θέσεις διπλών δεσμών τέτοιες συγκολλητικές ουσίες είναι οι πολυουρεθάνες

Η ανάγκη δημιουργίας ισχυρών δεσμών μεταξύ του ξύλου και της συγκολλητικής ουσίας είχε σαν αποτέλεσμα να ερευνηθεί το φαινόμενο του μηχανισμού συγκόλλησης και να διατυπωθούν διάφορες απόψεις-θεωρίες. Σύμφωνα με μία άποψη η συγκόλληση οφείλεται σε μηχανικά αίτια δηλ. καθώς η συγκολλητική ουσία επιστρώνεται στην επιφάνειά του προς συγκόλληση ξύλου μπαίνει στους πόρους του δηλ. στις κυτταρικές κοιλότητες ή εάν είναι υδατοδιαλυτή και στα κυτταρικά τοιχώματα και αφού σκληρυνθεί αγκιστρώνεται εκεί και συγκρατεί τα δύο συγκολλούμενα μέρη. Σύμφωνα με μία άλλη άποψη η συγκόλληση του ξύλου οφείλεται σε μοριακές δυνάμεις έλξεως (δυνάμεις Van der Waals) αλλά και σε χημικούς δεσμούς (κυρίως δεσμούς υδρογόνου) που αναπτύσσονται μεταξύ ξύλου και συγκολλητικής ουσίας.

Από πρακτικής άποψης ενδιαφέρουν εκείνοι οι παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα των συγκολλητικών δεσμών. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι οι ακόλουθοι:

- Το είδος και η ποιότητα της συγκολλητικής ουσίας.

Όπως είναι ευνόητο τόσο το είδος όσο και η ποιότητα της συγκολλητικής ουσίας πρέπει να είναι κατάλληλα για το σκοπό της συγκόλλησης.

- Η τεχνική και οι συνθήκες επάλειψης.

Αυτές θα πρέπει να εξασφαλίζουν την ομοιόμορφη εξάπλωση της συγκολλητικής ουσίας σε όλη την επιφάνεια των προς συγκόλληση επιφανειών ξύλου. Η ποσότητα της επαλειφόμενης συγκολλητικής ουσίας πρέπει να είναι ορισμένη ανά m^2 συγκολλούμενων επιφανειών (στην πράξη συνήθως κυμαίνεται από 180 έως 300 g/m^2).

- Η υγρασία του ξύλου.

Η κατάλληλη υγρασία ξύλου για θερμή συγκόλληση κυμαίνεται από 2 έως 8% ενώ για ψυχρή από 8 έως 12%. Τα τεμάχια ξύλου που πρόκειται να συγκολληθούν πρέπει να έχουν την ίδια υγρασία για την αποφυγή δημιουργίας τάσεων ρικνώσεως ή διογκώσεως μετά τη συγκόλληση.

- Η κατάσταση της επιφάνειας του ξύλου.

Η επιφάνεια του ξύλου πρέπει να είναι λεία δηλ. να έχει πλανισθεί και λειανθεί ώστε να εφαρμόζει απόλυτα με την αντίστοιχη επιφάνεια που πρόκειται να συγκολληθεί. Επίσης η επιφάνεια του ξύλου πρέπει προ της επάλειψης να απαλλαγεί από ουσίες π.χ. ξυλόσκονη, λίπη και έλαια κ.ά. που μπορεί να δράσουν ως μονωτικές και να εμποδίσουν τη συγκόλληση.

- Οι συνθήκες συμπίεσης κατά τη συγκόλληση.

Η πίεση που ασκείται κατά τη συγκόλληση πρέπει να είναι ομοιόμορφη σε όλη την επιφάνεια συγκόλλησης. Επίσης το ύψος και η διάρκεια συμπίεσης εξαρτώνται από το είδος και το ιξώδες της συγκολλητικής ουσίας και το ειδικό βάρος του ξύλου. Για τη συγκόλληση συμπαγούς ξύλου μικρού ειδικού βάρους συνήθως το ύψος της πίεσης δεν ξεπερνά τα 10 Kp/cm^2 ενώ σε είδη ξύλου με μεγάλο ειδικό βάρος μπορεί να φθάσει τα 15 Kp/cm^2 .

Η αντοχή της συγκόλλησης καθορίζεται από τις δυνάμεις συναφείας ¹⁾ (Adhesion) και συνοχής ²⁾ (Cohesion) της συγκολλητικής ουσίας. Γι' αυτό σε κάθε συγκόλληση πρέπει να επιδιώκεται ώστε οι δυνάμεις συναφείας και συνοχής της συγκολλητικής ουσίας να υπερβαίνουν τις δυνάμεις συνοχής του συγκολλούμενου υλικού· στην περίπτωση αυτή κάθε θραύση στο επίπεδο συγκολλησεως, μετά από ισχυρή φόρτιση, δεν θα εμφανίζεται μέσα στη στρώση της συγκολλητικής ουσίας (ασθενής συγκόλληση) αλλά στο συγκολλημένο υλικό.

Οι δυνάμεις συναφείας και συνοχής της συγκολλητικής ουσίας αρείλονται κυρίως στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals και δευτερευόντως σε δεσμούς (γέφυρα) υδρογόνου με ετεροπολικούς και ομοιοπολικούς δεσμούς (ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδρώντων ατόμων).

Οι κυριότερες απαιτήσεις που πρέπει να πληρεί μια συγκολλητική ουσία για τη δημιουργία ισχυρών δεσμών συγκόλλησης είναι:

1. Η συγκόλληση πρέπει να διαθέτει επαρκή αντοχή σε δυνάμεις εφελκυσμού και διάτμησης, και επί πλέον ανθεκτικότητα σε επίδραση χημικών αντιδραστηρίων και διαφόρων κλιματικών συνθηκών,
2. Η συγκολλητική ουσία πρέπει να επαλείφεται στις συγκολλούμενες επιφάνειες εύκολα, γρήγορα και να τις διαβρέχει ³⁾ ομοιόμορφα,
3. Κατά το στάδιο της επάλειψης η συγκολλητική ουσία πρέπει να εμφανίζει μικρό ιξώδες ενώ κατά τη σκλήρυνση μεγάλο ιξώδες,
4. Στη συγκολλητική ουσία πρέπει να περιέχονται κατά το δυνατόν μόνον ελάχιστες ποσότητες συστατικών που θα μπορούσαν να προκαλέσουν διάγνωση ή διάβρωση των συγκολλούμενων υλικών,
5. Ο μηχανισμός σκλήρυνσης της συγκολλητικής ουσίας πρέπει να είναι ελεγχόμενος και να απαιτεί λίγο χρόνο,
6. Η συγκολλητική ουσία δεν πρέπει σε μεγάλα ποσοστά να εισχωρεί στο εσωτερικό των συγκολλούμενων υλικών.

Η ταξινόμηση των συγκολλητικών ουσιών μπορεί να στηριχθεί σε διάφορες αρχές μεταξύ των οποίων η χημική σύσταση και προέλευση των πρώτων υλών της συγκολλητικής ουσίας· σύμφωνα με την αρχή αυτή, που είναι η πιό συνηθισμένη, οι συγκολλητικές ουσίες ταξινομούνται όπως δείχνεται παρακάτω:

-
- 1) Δυνάμεις συναφείας: αναπτύσσονται μεταξύ μορίων διαφορετικών ουσιών π.χ. (Adhesion) μεταξύ της συγκολλητικής ουσίας και της επιφάνειας του συγκολλούμενου υλικού.
 - 2) Δυνάμεις συνοχής: εμφανίζονται μεταξύ των μορίων μιας ουσίας π.χ. η συγκράτηση των μορίων της συγκολλητικής ουσίας μετά τη σκλήρυνσή της οφείλεται στις δυνάμεις συνοχής των μορίων της.
 - 3) Διαβροχή: είναι η ικανότητα ή μη εξάπλωσης της συγκολλητικής ουσίας στην επιφάνεια του συγκολλούμενου υλικού· ο βαθμός διαβροχής εξαρτάται από το σύνολο των ελκτικών μοριακών δυνάμεων ή των απωθητικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ της συγκολλητικής ουσίας και της επιφάνειας του συγκολλούμενου υλικού.

Φυσικές συγκολλητικές ουσίες (πρώτες ύλες από φυσικές ουσίες) :

- καζεΐνη
- συγκολλητικές ουσίες αίματος
- " αμύλου
- " από κόκκαλα ή δέρματα

Συνθετικές συγκολλητικές ουσίες (πρώτες ύλες παράγονται συνθετικώς) :

Θερμοσκληραινόμενες ή θερμοστατικές ¹⁾

- Ουρία-Φορμαλδεΐδη
- Μελαμίνη-Φορμαλδεΐδη
- Φαινόλη-Φορμαλδεΐδη, Κρεσόλη-και Ξυλενόλη-Φορμαλδεΐδη
- Ρεσορκίνη-Φορμαλδεΐδη
- Εποξειδικές συγκολλητικές ουσίες

- Πολυουρεθάνες

Θερμοπλαστικές ²⁾

- Οξικός πολυβινυλεστέρας (PVAc)

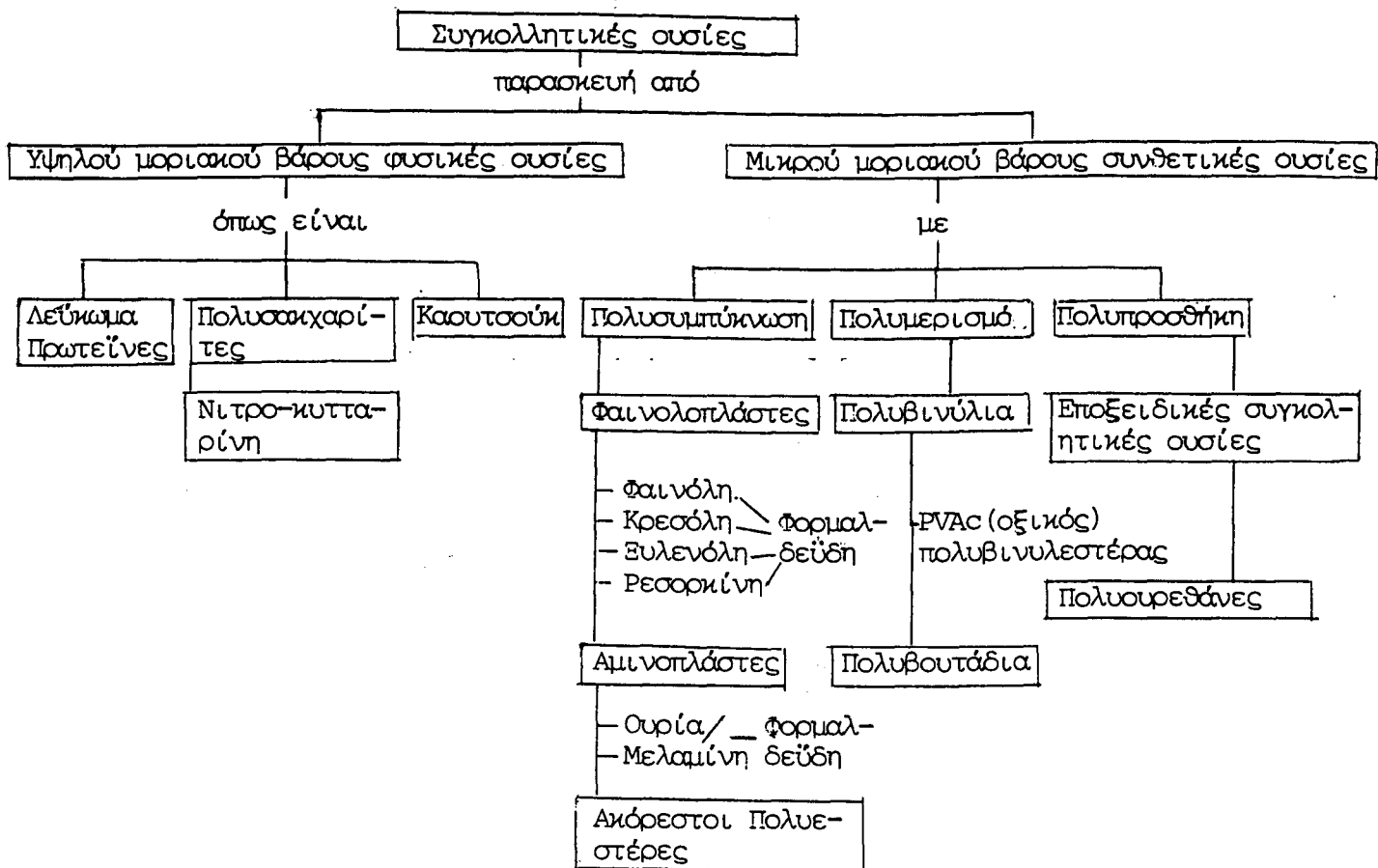
Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ των φυσικών και συνθετικών συγκολλητικών ουσιών μπορούν να συναφισθούν ως εξής:

1. Η παραγωγή (σκληρυνση) των συνθετικών συγκολλητικών ουσιών γίνεται με χημική αντίδραση (Πολυσυμπύκνωση, Πολυμερισμός, Πολυπροσθήκη) μικρού μοριακού βάρους ουσιών, ενώ οι φυσικές συγκολλητικές ουσίες σχηματίζονται κατά τη διάσπαση (προσεκτική υδρόλυση) φυσικών ουσιών υψηλού μοριακού βάρους, και εξάτμιση του διαλυτικού μέσου.
2. Με τη χρησιμοποίηση μεγάλων ποσοτήτων των διαθεσίμων χημικών πρώτων υλών παράγονται συνθετικές συγκολλητικές ουσίες σταθερής ποιότητας.
3. Στην περίπτωση των συνθετικών συγκολλητικών ουσιών με κατάλληλη εκλογή των πρώτων υλών είναι δυνατόν να επηρεασθούν σε επιθυμητή κατεύθυνση οι ιδιότητες τους π.χ. το ιξώδες, η διάρκεια αποθήκευσης, η ανθεκτικότητα στην επίδραση μη βιολογικών (νερό, χημικά αντιδραστήρια) και βιολογικών (μύκητες, βακτήρια) παραγόντων.
4. Οι συγκολλητικές ουσίες που σχηματίζονται με χημική σύνθεση είναι οικονομικότερες των φυσικών συγκολλητικών ουσιών επειδή συνήθως παράγονται σε μαζική παραγωγή.

1) Θερμοσκληραινόμενες ή θερμοστατικές συγκολλητικές ουσίες: πρόκειται για

διδιάστατα ή τριδιάστατα πολυμερή τα οποία μετά το μηχανισμό της σκληρυνσής τους δεν μαλακώνουν με επαναθέρμανση και παρουσιάζουν ανθεκτικότητα έναντι αλκαλίων.

2) Θερμοπλαστικές συγκολλητικές ουσίες: ανήκουν στην κατηγορία των γραμμικών πολυμερών τα οποία θερμαινόμενα μαλακώνουν και παρουσιάζουν σε στατική φόρτιση ερπυσμό.



Σχήμα 1. Συνοπτική παρουσίαση συγκολλητικών ουσιών (Autorenkollektiv 1984)

Λόγω της περιορισμένης πλέον χρήσης που έχουν σήμερα οι φυσικές συγκολλητικές ουσίες στη συγκόλληση του ξύλου ακολουθεί στη συνέχεια μία συνοπτική ανάπτυξη των κυριότερων από αυτών.

Συγκολλητική ουσία από αίμα

Η βάση της συγκολλητικής ουσίας είναι τα λευκάματα του αίματος των ζώων τα οποία έχουν καλές συγκολλητικές ιδιότητες. Αυτή η συγκολλητική ουσία είχε χρησιμοποιηθεί παλαιότερα ευρέως στις Η.Π.Α. για συγκολλήσεις αντικολλητών. Συνήθως προσφέρεται στο εμπόριο υπό μορφή κόνης ή πλακιδίων. Για την παρασκευή της προστίθεται 3πλάσια έως 10πλάσια ποσότητα νερού και αφού διογκωθεί σε 1 έως 2 ώρες προστίθεται και 6-10% υδροξείδιο του ασβεστίου. Η διάρκεια επεξεργασίας της κυμαίνεται από 1 έως 2 ώρες. Για τη σκλήρυνσή της είναι αναγκαία η εφαρμογή θερμοκρασίας 70^o C περίπου. Οι συγκολλητικοί δεσμοί της είναι ανθεκτικοί σε συνθήκες υψηλής υγρασίας αλλά έχει δυσάρεστη οσμή, σκούρο χρώμα με αποτέλεσμα να μεταχρωματίζει ανοιχτόχρωμα είδη ξύλου και επί πλέον προσβάλλεται από μύκητες και έντομα. Μπορεί να χρησιμοποιηθείσε μίξη με άλλες συγκολλητικές ουσίες όπως είναι η καζεΐνη, η αμυλόκολλα και η ουρία-φορμαλδεΐδη.

Συγκολλητική ουσία από δέρματα ή κόλλα

Το κύριο συστατικό της συγκολλητικής ουσίας είναι μια πρωτεΐνη που βρίσκεται στα κόλλα και τα δέρματα των ζώων με πολύ καλές συγκολλητικές ιδιότητες. Στο εμπόριο προσφέρεται συνήθως σε μορφή κόνης ή πλακιδίων. Η προετοιμασία της γίνεται με διάλυση της κόνης σε θερμό νερό (60°C). Η σκλήρυνσή της γίνεται με ψύξη του θερμού διαλύματος. Κατά τη συγκόλληση απαιτείται σχετικά μεγάλη διάρκεια συμπίεσης των προς συγκόλληση επιφανειών. Εάν πρόκειται για συγκόλληση μεγάλων επιφανειών ξύλου συνιστάται η προθέρμανση των επιφανειών αυτών περίπου στους 50°C . Η κόλλα έχει υψηλή μηχανική αντοχή αλλά μικρή ανθεκτικότητα σε υγρασία και επί πλέον προσβάλλεται από μύκητες και έντομα.

Καζεΐνη

Το κύριο συστατικό αυτής της συγκολλητικής ουσίας είναι το λεύκιμα που περιέχεται στο γάλα. Προσφέρεται συνήθως σε μορφή κόνης και σε ρευστή μορφή και περιέχει εκτός από το λεύκιμα διάφορα αλκαλικά υδροξείδια συνήθως υδροξείδια του αβεστίου και του νατρίου τα οποία βελτιώνουν τις ιδιότητές της. Η παρασκευή της συγκολλητικής ουσίας από κόνη καζεΐνης γίνεται με προσθήκη περίπου 1,5 έως 2πλάσιας ποσότητας νερού και πρέπει να αποφεύγονται μεταλλικά δοχεία. Μετά την προετοιμασία της η κόλλα έχει συνολική διάρκεια επεξεργασίας περίπου 6 ώρες. Η συγκόλληση ξύλου με κόλλα καζεΐνης μπορεί να γίνει σε θερμοκρασία του περιβάλλοντος (ψυχρή συγκόλληση) ή σε θερμές πρέσες (θερμή συγκόλληση σε $95-100^{\circ}\text{C}$). Κατά τη ψυχρή συγκόλληση η συμπίεση των συγκολλημένων τμημάτων της ξυλοκατασκευής πρέπει να διαρκέσει τουλάχιστον 6 ώρες. Η υγρασία του ξύλου που πρόκειται να συγκολληθεί με κόλλα καζεΐνης πρέπει να είναι 5 ως 8%. Η κόλλα είναι ακατάλληλη για χρησιμοποίηση σε συνθήκες υψηλής υγρασίας (μειωμένη αντοχή) και επί πλέον προσβάλλεται από μύκητες και έντομα. Επίσης επειδή περιέχει αλάλα είναι δυνατόν να προκαλέσει μεταχρωματισμό σε ορισμένα είδη ξύλου.

2. Θερμοσκληραινόμενες συγκολλητικές ουσίες πολυσυμπυκνώσεως

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν συγκολλητικές ουσίες που χρησιμοποιούνται - μεταξύ των άλλων χρήσεων-ευρέως στη βιομηχανική παραγωγή των κλασικών προϊόντων ξύλου δηλ. των αντικολλητών, πιχσοανίδων, επικολλητών, μοριοπλακών και ινοπλακών.

Ο μηχανισμός σκλήρυνσης μιας θερμοσκληραινόμενης συγκολλητικής ουσίας που εξαρτάται από το βαθμό συμπύκνωσης της μπορεί χρονικά να χωριστεί στις εξής τρεις φάσεις:

A-Φάση: η συγκολλητική ουσία αποτελεί ακόμη ένα προϊόν προ-συμπυκνώσεως μικρού μοριακού βάρους, είναι διαλυτή σε νερό ή άλλους οργανικούς δια-

λύτες, εύτηκτη, και εμφανίζει κατά τη φάση αυτή μικρά αύξηση του ιξώδους της* περαιτέρω συνέχιση της συμπυκνώσεως οδηγεί τη συγκολλητική ουσία στη Β-Φάση.

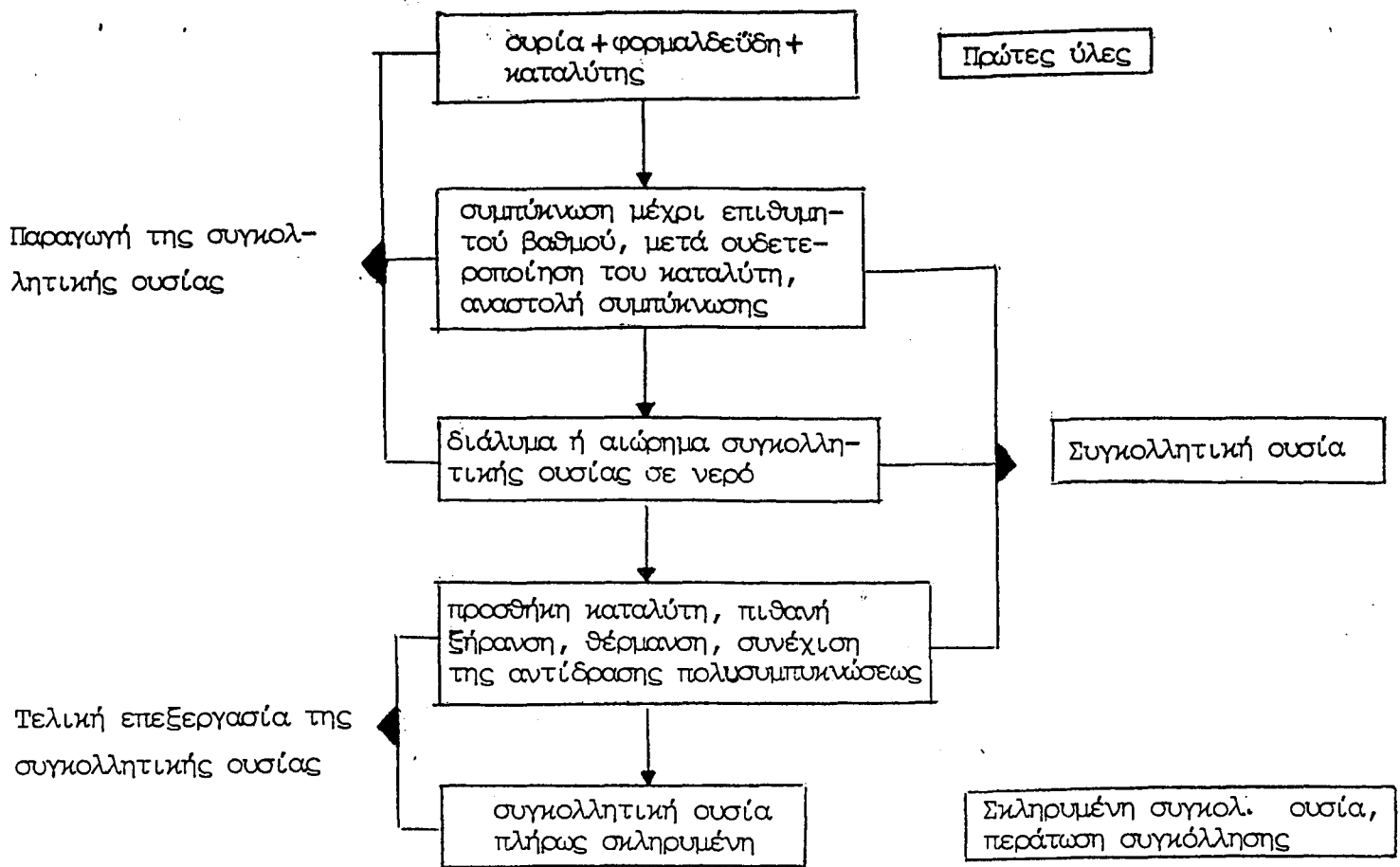
Β-Φάση: έχουμε απότομο άνοδο του ιξώδους της συγκολλητικής ουσίας σαν συνέπεια της αύξησης του μοριακού βάρους της* η συγκολλητική ουσία στη φάση αυτή είναι αδιάλυτη σε διαλύτες και εμφανίζει περιορισμένη ικανότητα τήξης και διόγκωσης* συνέχιση της συμπυκνώσεως οδηγεί στη C-Φάση.

C-Φάση: η συγκολλητική ουσία έχει πλήρως σκληρυνθεί (στερεά κατάσταση), είναι αδιάλυτος, δεν τήκεται και δεν διογκώνεται.

Ανάλογα με τη φάση που βρίσκεται ο μηχανισμός σκλήρυνσης έχουν επικρατήσει οι εξής αντίστοιχες ονομασίες για τη συγκολλητική ουσία: Ρεσόλη (Α-Φάση), Ρεσιτόλη (Β-Φάση), Ρεσίτη (C-Φάση).

Οι παραγωγοί συγκολλητικών ουσιών τις διαθέτουν στο εμπόριο ως Ρεσόλες δηλ. ο μηχανισμός σκλήρυνσης βρίσκεται στην Α-Φάση* η μετάβαση της συγκολλητικής ουσίας στην τελική Φάση (C-Φάση) σκλήρυνσεως δια μέσου της Β-Φάσης γίνεται από τον κατασκευαστή των συγκολλημένων προϊόντων σε καθορισμένη θερμοκρασία και, ή χωρίς την χρησιμοποίηση καταλλήλων καταλυτών (συνήθως οξέα ή ενώσεις που διίστανται σε οξέα). Ειδικότερα πρέπει να παίρνεται υπ'όψιν ότι η διάρκεια του μηχανισμού σκλήρυνσης της συγκολλητικής ουσίας επιταχύνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας* σύμφωνα με πληροκαρίες από την πράξη ο απαιτούμενος χρόνος για τη σκλήρυνση μπορεί να μειωθεί μέχρι και 50% όταν η θερμοκρασία της συγκολλητικής ουσίας αυξηθεί κατά 10° C. Για το σκοπό αυτό οι συγκολλητικές ουσίες προ της τελικής εφαρμογής τους για συγκόλληση πρέπει να διατηρούνται σε ψυχρούς χώρους, διαφορετικά υπάρχει κίνδυνος πρόωρης σκλήρυνσης με δυσμενείς επιδράσεις στην αντοχή των δεσμών συγκόλλησης. Το μειονέκτημα αυτό των συγκολλητικών ουσιών πολυσυμπυκνώσεως υγρής μορφής, ξεπερνιέται με συγκολλητικές ουσίες που προσφέρονται σε μορφή κόνεως ή φίλμ* τα φίλμ κατασκευάζονται με εμποτισμό χαρτιού συνήθως μεγάλου πορώδους με συγκεκριμένη συγκολλητική ουσία και αφού τοποθετηθούν μεταξύ των συγκολλουμένων υλικών (π.χ. Ξυλάφυλλα) πετυχαίνουν σε συγκεκριμένες συνθήκες (συνήθως υψηλή θερμοκρασία+πίεση) τη συγκόλληση.

Από τις χημικές βιομηχανίες υπάρχει επίσης η δυνατότητα - ανάλογα με το σκοπό (συνθήκες) χρησιμοποίησης - να παράγονται και συγκολλητικές ουσίες των οποίων η σκλήρυνση είναι δυνατή σε χαμηλές θερμοκρασίες (θερμοκρασία δωματίου).



Σχήμα 2. Σχηματική παράσταση της παραγωγής και επεξεργασίας μιας θερμοσκληραινόμενης συγκολλητικής ουσίας πολυσυμπυκνώσεως (παράδειγμα, ουρία-φορμαλδεΰδη) (Autorenkollektiv 1975)

Η εκτίμηση της αντοχής των δεσμών μιας συγκολλητικής ουσίας που χρησιμοποιήθηκε σε μια συγκόλληση γίνεται με τον προσδιορισμό των δυνάμεων που χρειάζονται για να αποκολληθούν οι δύο συγκολλημένες επιφάνειες ξύλου ή προϊόντων ξύλου. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται ως μέτρο εκτίμησης των δυνάμεων συναφείας μιας συγκόλλησης η αντοχή σε διάτμηση. Πρόσθετες πληροφορίες για την αντοχή δεσμών μιας συγκόλλησης δίνει, μετά την εκτέλεση της δοκιμής σε διάτμηση, η μακροσκοπική παρατήρηση των αποκολλημένων μετά τη θραύση επιφανειών· ειδικότερα, όταν η αποκόλληση γίνεται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό μέσα στη στρώση της συγκολλητικής ουσίας οι επιφάνειες αποκόλλησης καλύπτονται σε μικρό ποσοστό από ίνες ξύλου των συγκολλημένων υλικών πράγμα που σημαίνει ότι η αντοχή δεσμών της συγκόλλησης είναι ανεπαρκής.

Σχετικά με τις συγκολλητικές ουσίες (σε μορφή Ρεσολών) οι κυριότερες ιδιότητες που προσδιορίζονται κατά τον ποιοτικό έλεγχο είναι οι ακόλουθες:

1. Το ιξώδες (έχει σημασία τόσο για την καλή διαβροχή όσο και την εύκολη επάλειψη ή ψεκασμό της συγκολλητικής ουσίας).
2. Η διάρκεια καταλληλότητας για χρήση (σχετίζεται με το ιξώδες· η συγκολλητική ουσία θεωρείται ανατάλληλη όταν το ιξώδες της πλησιάσει τα 25.000 mPa.s).
3. Το pH.

4. Η δραστηριότητα (στην πράξη εκτιμάται με τη μέτρηση του χρόνου πήξεως της συγκολλητικής ουσίας).

5. Η Ξηρή μάζα.

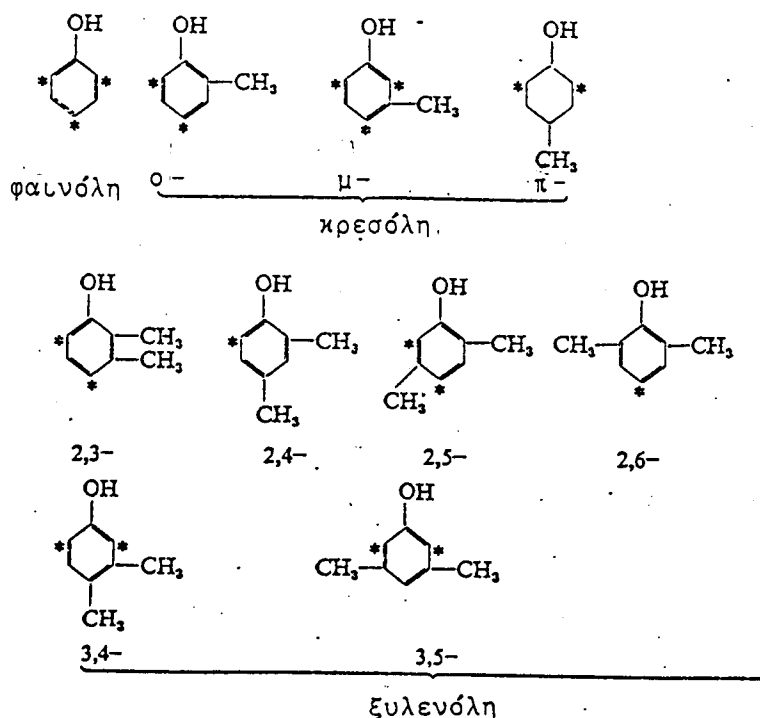
Οι θερμοσκληραινόμενες συγκολλητικές ουσίες πολυσυμπυκνώσεως διακρίνονται: σε φαινολοπλαστικές (φαινολοπλάστες) και σε αμινοπλαστικές (αμινοπλάστες)

- φαινόλη-φορμαλδεΐδη
- κρεσόλη-φορμαλδεΐδη
- Ξυλενόλη-φορμαλδεΐδη
- Ρεσορκίνη-φορμαλδεΐδη
- ουρία-φορμαλδεΐδη
- μελαμίνη-φορμαλδεΐδη
- ουρία-μελαμίνη-φορμαλδεΐδη

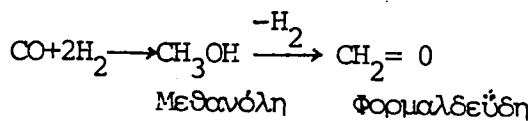
2.1 Συγκολλητική ουσία φαινόλης-Φορμαλδεΐδης

Οι συγκολλητικές ουσίες της κατηγορίας αυτής ανήκουν στους φαινολοπλάστες, είναι οι πρώτες που παράχθηκαν συνθετικώς με πολυσυμπύκνωση, και βρίσκουν ευρεία τεχνική εφαρμογή· η μεγάλη εξάπλωσή τους οφείλεται στην ποικιλότητα των ιδιοτήτων που μπορούν να εμφανίζουν ως τελικά προϊόντα ανάλογα με τις εκλεγείσες συνθήκες συμπύκνωσης, το είδος και ποσοστό συμμετοχής των πρώτων υλών και του καταλύτη.

Οι κύριες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή αυτών των συγκολλητικών ουσιών είναι ορισμένες ενώσεις των φαινολών (κυρίως η φαινόλη, η κρεσόλη και μερικώς Ξυλενόλη) και η φορμαλδεΐδη ή ενώσεις απ' τις οποίες εκλύεται φορμαλδεΐδη (παραφορμαλδεΐδη, εξαμεθυλενοτετραμίνη) (Σχήμα 3). Η φαινόλη είτε παρασκευάζεται συνθετικώς κυρίως από το βενζόλιο είτε παράγεται από τη λιθανθρακίπιστα· η παραγωγή της κρεσόλης γίνεται από τη λιθανθρακίπιστα ενώ της Ξυλενόλης από την πίσσα των λιγνιτών. Η φορμαλδεΐδη παράγεται κυρίως συνθετικώς από αφυδρογόνωση της μεθανόλης (Σχήμα 4).



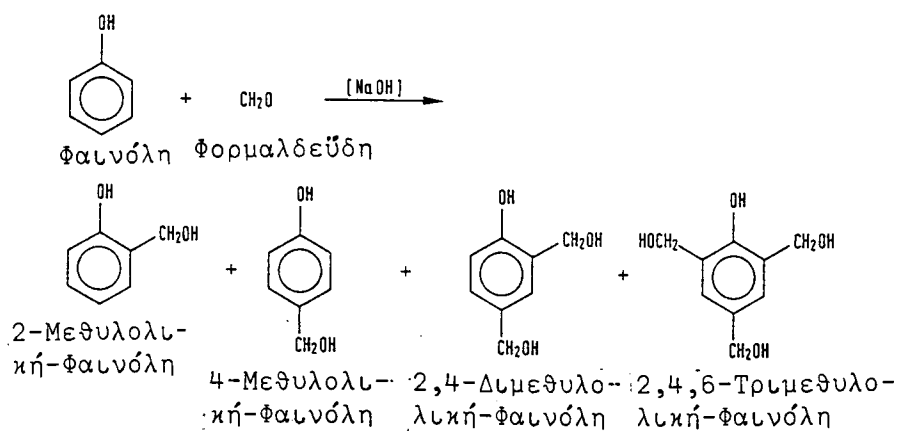
Σχήμα 3. Κύριες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή φαινολικών συγκολλητικών ουσιών (*δείχνουν τις ενεργές θέσεις οι οποίες κατά προτίμηση αντιδρούν με μεθυλολικές ομάδες -CH₂OH και ελεύθερη φορμαλδεΐδη). (Autorenkollektiv 1975).



Σχήμα 4

Οι ιδιότητες της συγκολλητικής ουσίας εξαρτώνται από τη μοριακή σχέση και τη συγκέντρωση των πρώτων υλών - φαινόλης και φορμαλδεΐδης - από τις συνθήκες αντίδρασής τους (θερμοκρασία και διάρκεια της αντίδρασης) όπως επίσης από το είδος και την ποσότητα του καταλύτη.

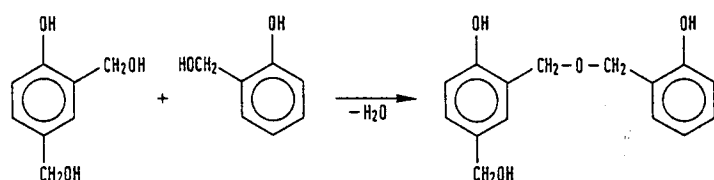
Για τη συγκόλληση του ξύλου και των προϊόντων ξύλου χρησιμοποιούνται συγκολλητικές ουσίες φαινόλης-φορμαλδεΐδης τύπου Ρεσόλης. Η μοριακή αναλογία αυτών των συγκολλητικών ουσιών κυμαίνεται από 1,3-2,8 μέρια - φορμαλδεΐδης ανά μέριο φαινόλης και ως καταλύτες χρησιμοποιούνται αλκαλικά υδροξείδια και ιδίως το NaOH. Το πρώτο βήμα στην παρασκευή αυτών των συγκολλητικών ουσιών είναι η αντίδραση μεταξύ φαινόλης και φορμαλδεΐδης σε αλκαλικό περιβάλλον κατά την οποία προστίθεται στις ενεργές θέσεις της φαινόλης (2-, 4- και 6- θέση) μέρια φορμαλδεΐδης και σχηματίζονται οι μεθυλολικές ενώσεις της φαινόλης (μονό-δι-τριμεθυλολικές φαινόλες) κοινώς φαινολαλκοόλες (Σχήμα 5).



Σχήμα 5

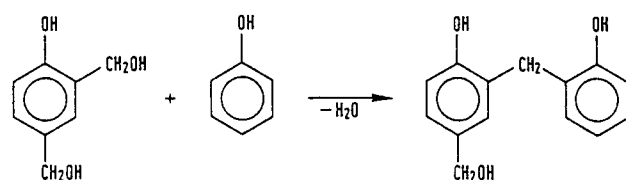
Στη συνέχεια οι φαινολαλκοόλες - επειδή διαθέτουν τις εξαιρετικά δραστικές μεθυλολικές ομάδες (-CH₂OH) - συμπυκνώνονται μεταξύ τους είτε με μεθυλενικούς (-CH₂-) είτε με διμεθυλενο-αιθερικούς δεσμούς (-CH₂-O-CH₂-) και ταυτόχρονη αποβολή νερού. Έτσι παράγονται αλυσσοειδούς μορφής προϊόντα συμπύκνωσης τύπου Ρεσόλης. Επειδή τα σχηματισθέντα μέρια διαθέτουν ελεύθερες δραστικές μεθυλολικές ομάδες, οι οποίες θα μπορούσαν να αντιδράσουν προς περαιτέρω συμπύκνωση και να σχηματίσουν μεγαλομόρια με αποτέλεσμα να αυξηθεί υπερβολικά το ιξώδες και να μειωθεί η ικανότητα της κόλλας προς επεξεργασία, στη φάση

αυτή της Ρεσόλης η ικανότητα περαιτέρω συμπίκνωσης αναστέλλεται με κατάλληλη ψύξη σε θερμοκρασία $< 20^{\circ}\text{C}$ και προσθήκη κατάλληλων ουσιών (επιβραδυντών). Οι φαινολικές ενώσεις τύπου Ρεσόλης προσφέρονται στο εμπόριο ως υδάτινα-αλκαλικά διαλύματα σε κατάσταση προσυμπυκνώσεως και αποτελούνται από γραμμικές ενώσεις 2 ή 4 μορίων φαινόλης αλλά επίσης κι από ελεύθερα μόρια φαινόλης και φορμαλδεΐδης (Σχήματα 6 και 7).



Σχήμα 6

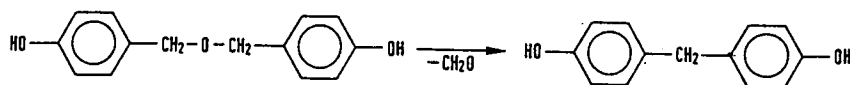
Διμεθυλενο-αιθερική γέφυρα



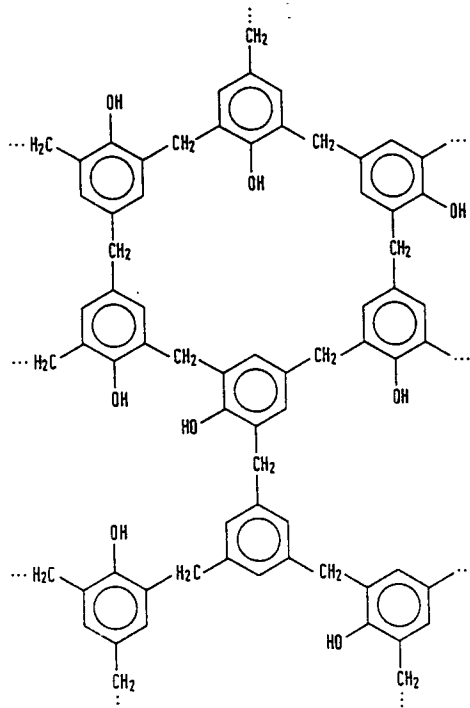
Σχήμα 7

Μεθυλενική γέφυρα

Κατά τη συγκόλληση του ξύλου με εφαρμογή πίεσης και προοδευτική αύξηση της θερμοκρασίας οι Ρεσόλες συμπυκνώνονται περαιτέρω με μεθυλενικούς και μεθυλενο-αιθερικούς δεσμούς και ταυτόχρονη αποβολή νερού. Στη συνέχεια με την επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν κατά τη σκλήρυνση οι αιθερικοί δεσμοί διασπώνται σε μεθυλενικούς (Σχήμα 8). Έτσι σχηματίζονται τριδιάστατα μεγαλομόρια τα οποία είναι αδιάλυτα και άτηκτα οπότε η φαινολική συγκολλητική ουσία έχει φθάσει στην τελική φάση πλήρους πολυσυμπύκνωσης (σκλήρυνσης) γνωστή ως φάση Ρεσίτης (Σχήμα 9).



Σχήμα 8



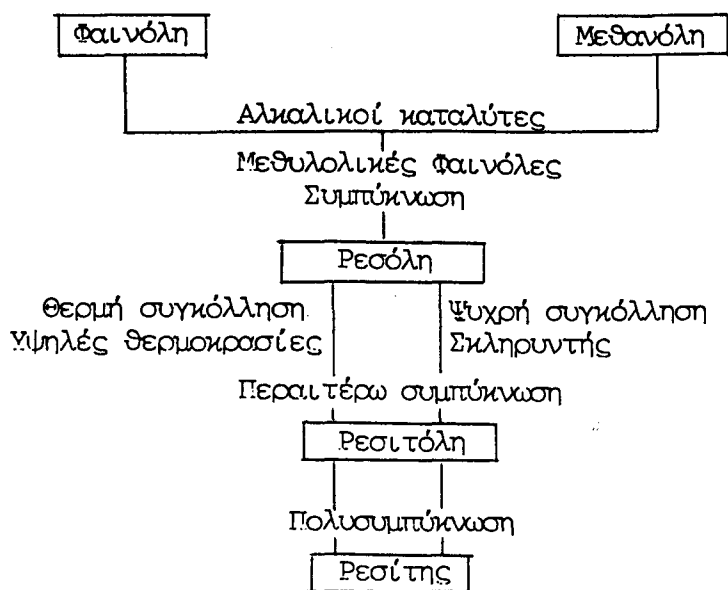
Σχήμα 9

Η ταχύτητα με την οποία γίνεται η μετάβαση της συγκολλητικής ουσίας από την κατάσταση της Ρεσόλης στην Ρεσίτης εξαρτάται :

1. Από τη δραστηριότητα της Ρεσόλης* αυτή είναι μικρότερη όσο μικρότερη η μοριακή αναλογία φορμαλδεΐδης : φαινόλης* Ρεσόλες με μικρή αναλογία φορμαλδεΐδης : φαινόλης παρουσιάζουν μικρή σταθερότητα και μικρή διάρκεια αποθήκευσης* ενώ Ρεσόλες με μεγάλη αναλογία φορμαλδεΐδης-φαινόλης προκαλούν κατά τη σκληρυνσή τους υπερβολική έκλυση φορμαλδεΐδης.
2. Από τη συγκέντρωση της Ρεσόλης.
3. Από τη θερμοκρασία της αντίδρασης συμπύκνωσης.

Συνήθως οι συγκολλητικές ουσίες φαινόλης-φορμαλδεΐδης που χρησιμοποιούνται στη συγκόλληση ξύλου περιέχουν μικρά ποσοστά αλάλεως (Πίνακες 1 και 2). Προκειμένου να επιταχυνθεί η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης από την Α-φάση στην C-φάση, ώστε είτε να μειωθεί ο χρόνος συμπίεσης των προς συγκόλληση υλικών στην πρέσσα είτε να μειωθεί η απαιτούμενη θερμοκρασία, χρησιμοποιούνται κατάλληλοι καταλύτες όπως είναι το K_2CO_3 , η παραφορμαλδεΐδη, η ρεσορκίνη, το $NaOH$ κ.ά. Ειδικότερα κατά τη συγκόλληση ξυλαφύλλων για παραγωγή αντικολλητών στη φαινόλη-φορμαλδεΐδη προστίθενται και άλλες ουδέτερες προσμίξεις όπως π.χ. αλεύρι, κόνη κιμωλίας κ.ά. ώστε να αποκτήσει η συγκολλητική ουσία το κατάλληλο ιξώδες (1500-2500 mPa.s) (Πίνακας 3). Στην περίπτωση που η φαινόλη-φορμαλδεΐδη πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στη συγκόλληση μορισπλακών τότε εκτός του σκληρυντή προστίθενται στη συγκολλητική ουσία και αιώρημα παραφίνης για αδιαβροχοποίηση (Πίνακας 2).

Στο παρακάτω Σχήμα παρουσιάζονται σε απλή παράσταση η παρασκευή και σκλήρυνση φαινολικής συγκολλητικής ουσίας.



Σχήμα 10. Στάδια σκλήρυνσης συγκολλητικής ουσίας φαινόλης-φορμαλδεΐδης

Κατά τη σκλήρυνση των Ρεσολών δημιουργούνται νέοι ανθρακικοί δεσμοί (-C-C-) που λόγω της εξαιρετικής χημικής σταθερότητάς τους προσδίνουν στις συγκολλήσεις ανθεκτικότητα σε υδρόλυση (με υγρασία ή νερό) και βρασμό. Επίσης μετά τη σκλήρυνση οι δεσμοί είναι ανθεκτικοί σε διαβρώσεις διαφόρων χημικών αντιδραστηρίων (οξέων, βάσεων μεγάλης συγκέντρωσης, οργανικών διαλυτών, λιπών, ελαίων). Καταστροφή των συγκολλητικών δεσμών από επίδραση υψηλών θερμοκρασιών λόγω υπερσκλήρυνσης (διάσπαση μοριακών δεσμών) συμβαίνει μόλις σε θερμοκρασίες > 240 °C. Σε ορισμένες περιπτώσεις μειονέκτημα αποτελεί η έλλειψη ελαστικότητας των δεσμών συγκόλλησης η οποία μπορεί να βελτιωθεί με την προσθήκη στις φαινολικές συγκολλητικές ουσίες αιωρήματα οξικού πολυβινυλεστέρα ή πολυεστέρων του ακρυλικού οξέως. Άλλα μειονεκτήματα των φαινολικών συγκολλητικών ουσιών είναι το σκούρο χρώμα και η έκλυση κάτω από ορισμένες συνθήκες ελεύθερης φορμαλδεΐδης και φαινόλης* η φορμαλδεΐδη σε συγκέντρωση > 5 mg/m³ αέρος προκαλεί ερεθισμούς στα μάτια, στους πνεύμονες και γενικότερα στους επιθηλιακούς ιστούς* η φαινόλη προκαλεί αλλεργίες σε συγκέντρωση > 19 mg/m³ αέρος* μείωση των δυσάρεστων αυτών εμφανίσεων μπορεί να γίνει με επαρκή αερισμό των χώρων επεξεργασίας της συγκολλητικής ουσίας (αναμικτήρας, χώρος επάλειψης, πρέσσα) και άλλα προστατευτικά μέτρα (χρήση γαντιών, κατάλληλη προστατευτική ενδυμασία κ.ά.).

Στην περίπτωση που η συμπύκνωση της φαινόλης και φορμαλδεΐδης γίνεται σε όξινο περιβάλλον τότε σαν καταλύτες χρησιμοποιούνται κυρίως ισχυρά οξέα όπως

το HCl και τα παραγόμενα προϊόντα προσυμπυκνώσεως ονομάζονται Νοβολάνες. Οι Νοβολάνες έχουν αναλογία φαινόλης: φορμαλδεΰδης 1:1, είναι εύτηκτα και ευδιάλυτα προϊόντα σε πολικούς διαλύτες. Η πλήρης συμπύκνωσή τους (φάση Ρεσίτη) πετυχαίνεται με την προσθήκη ουσιών οι οποίες ελευθερώνουν φορμαλδεΰδη όπως π.χ. η εξαμεθυλενοτετραμίνη. Οι Νοβολάνες διαφέρουν από τις Ρεσόλες που περιγράφηκαν παραπάνω στο ότι παρουσία όξινου καταλύτη η πολυσυμπύκνωση οδηγεί σε προϊόντα τα οποία αποτελούνται από φαινολικούς πυρήνες στην πλειονότητα συνδεδεμένους με μεθυλενικούς δεσμούς. Οι Νοβολάνες χρησιμοποιούνται σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή βερνικιών.

Πίνακας 1. Τεχνικά χαρακτηριστικά φαινολικών συγκολλητικών ουσιών οι οποίες χρησιμοποιούνται στη συγκόλληση προϊόντων ξύλου με μορφή πλάκας (Dunky et al 1988).

Τεχνικά χαρακτηριστικά	Για συγκολλήσεις			
	Αντικολλητών	Σκληρών	Ινο-Μοριοπλακών	Μεσαία
	πλακών (Υγρή	στρωμάτωση)	Επιφανειακές	στρώσεις
			Μεσαία	στρώση
Χρώμα	σκούρο κόκκινο - καστανό			
Ξηρή μάζα (%) (Προσδιορισμός: 1 ώρα σε 135 °C)	47	43	41	47
Άλκαλι (%)	8	6	3	8
Ιξώδες σε 20 °C (mPa.s)	700	600	400	700
Ειδικό βάρος σε 20 °C (g/cm ³)	1,23	1,22	1,15	1,23
Χρόνος πήξεως σε 100 °C (min)	35	30	26	35
Διάρκεια αποθήκευσης (εβδομάδες)	12-16	3-4	3-4	4-6
pH	10-12	10-12	10-12	10-12

Πίνακας 2. Παράδειγμα σύνθεσης (κατά βάρος) φαινολικής συγκολλητικής ουσίας για συγκόλληση Μορισπλακών (Dunky et al 1988).

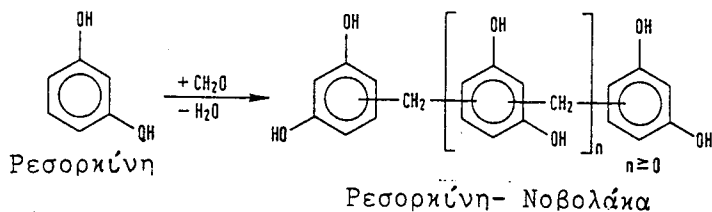
Συστατικά	Με Μυκητοκτόνες - Εντομοκτόνες προστατευτικές ουσίες		Χωρίς Μυκητοκτόνες - Εντομοκτόνες προστατευτικές ουσίες	
	Επιφανειακές στρώσεις	Μεσαία στρώση	Επιφανειακές στρώσεις	Μεσαία στρώση
Συγκολλητική ουσία τύπου I (41% συγκέντρωση, 3% Άλκαλι)	-	-	100	-
Συγκολλητική ουσία τύπου II (47% συγκέντρωση, 8% Άλκαλι)	100	100	-	100
K ₂ CO ₃ -Διάλυμα (50% συγκέντρωση)	-	6	-	6
Παραφίνη-Αιώρημα (50% συγκέντρωση)	12	14	10	14
Μυκητοκτόνα-Εντομοκτόνα (100% συγκέντρωση)	5	6	-	-
Νερό	9	-	-	-
Ξηρή μάζα της συγκολλητικής ουσίας (%)	37	39	37	37

Πίνακας 3. Παράδειγμα σύνθεσης φαινολικών συγκολλητικών ουσιών για συγκόλληση αντικολλητών (Dunky et al 1988)

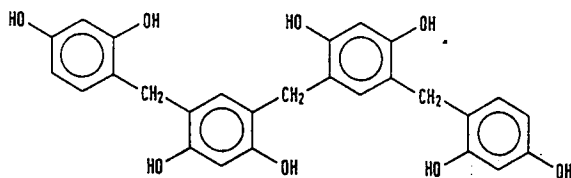
Συστατικά	Συγκολλητική ουσία σε διάφορες θερμοκρασίες συμπίεσης στην πρέσσα			Συγκολλητική ουσία με Μυκητοκτόνες - Εντομοκτόνες προστατευτικές ουσίες
	130-140 °C	120-125 °C	100-110 °C	
Συγκολλητική ουσία	100	100	100	100
Κόνη καθαρής κιμωλίας	12	12	12	12
Κόνη από κελύφη ινδικής καρύδας	6	6	6	6
Παραφορμαλδεΐδη	-	2	2	-
Ρεσορκίνη-Διάλυμα (50%)	-	-	6	-
Μυκητοκτόνες-Εντομοκτόνες προστατευτικές ουσίες	-	-	-	12
Διάρκεια χρήσης (ζωής) της συγκολλητικής ουσίας (ώρες) στους 20 °C	> 24	> 24	4-6	> 24

2.2. Συγκολλητική ουσία Ρεσορκινόλης (Ρεσορκίνης) - φορμαλδεΐδης

Η κύρια πρώτη ύλη αυτής της συγκολλητικής ουσίας, είναι η ρεσορκινόλη, αρωματική ένωση που ανήκει στην ομάδα των φαινολών. Η ρεσορκινόλη είναι μετά-παράγωγο του βενζολίου (μ-δι-υδροξυ-βενζόλιο) και παρασκευάζεται συνθετικά από το βενζόλιο. Η ύπαρξη των (-OH) ομάδων της ρεσορκινόλης στις θέσεις 1,3-(μετά) του βενζολικού πυρήνα έχει σαν αποτέλεσμα την ιδιαίτερα ταχεία αντίδραση της ρεσορκινόλης με τη φορμαλδεΐδη οπότε η φορμαλδεΐδη με αντιδράσεις προσθήκης εναποτίθεται στις θέσεις 2,4 και 6 της ρεσορκινόλης. Σε σύγκριση με τη φαινόλη η ρεσορκινόλη - κάτω από τις ίδιες συνθήκες - αντιδρά 10-15 φορές ταχύτερα με τη φορμαλδεΐδη. Αυτό έχει ως συνέπεια να είναι αδύνατη η παρασκευή συγκολλητικών ουσιών ρεσορκινόλης τύπου Ρεσόλης επειδή αυτή στη συνήθη θερμοκρασία (δωματίου) μέσα σε λίγες ώρες σκληραίνεται (πλήρη συμπύκνωση). Γι' αυτό το λόγο παρασκευάζονται από ρεσορκινόλη συγκολλητικές ουσίες τύπου Νοβολάνιας η οποία είναι σταθερή και έχει σχετικά μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης στις συνήθεις θερμοκρασίες. Οι Νοβολάνιες παρασκευάζονται με ανάμιξη 1 γραμμιορίου ρεσορκινόλης με λιγότερο από 1 γραμμιομόριο φορμαλδεΐδης. Στην αρχή της αντίδρασης σχηματίζονται μεθυλολικές ενώσεις της ρεσορκινόλης οι οποίες στη συνέχεια συμπυκνώνονται - με ταυτόχρονη αποβολή νερού - σε μεγαλομόρια. Στις Νοβολάνιες τα μόρια της ρεσορκινόλης συνδέονται μεταξύ τους με μεθυλενικούς δεσμούς (-CH₂-) και σε αντίθεση με τις Ρεσόλες δεν περιέχουν ούτε ελεύθερες μεθυλολικές ομάδες (-CH₂OH) ούτε διμεθυλο-αιθερικούς δεσμούς (Σχήματα 11 και 12).

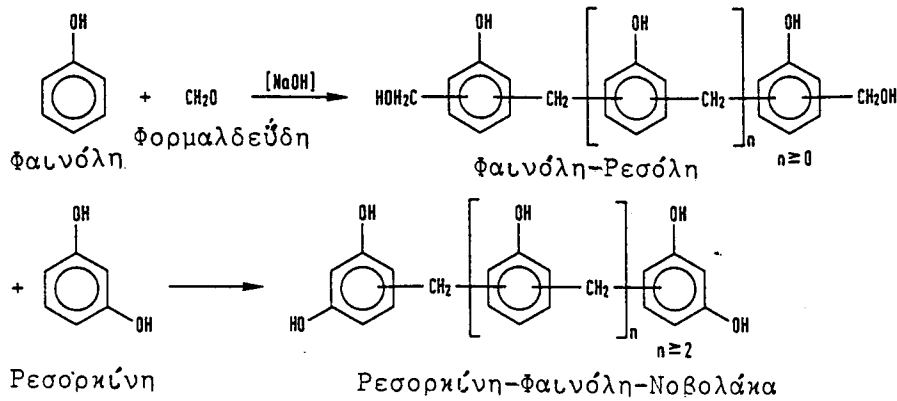


Σχήμα 11



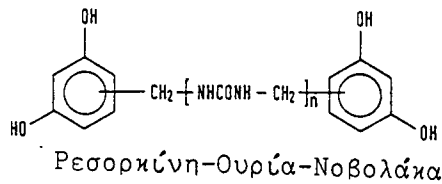
Σχήμα 12

Στην πράξη κατά την παρασκευή συγκολλητικών ουσιών ρεσορκινόλης ένα μέρος της ρεσορκινόλης αντικαθίσταται -για λόγους κόστους - από φαινόλη. Κατά τη σύνθεση της συγκολλητικής ουσίας κατ' αρχήν παρασκευάζεται από φαινόλη και φορμαλδεΐδη συγκολλητική ουσία τύπου Ρεσόλης η οποία σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση αντιδρά με τη ρεσορκινόλη (Σχήμα 13).



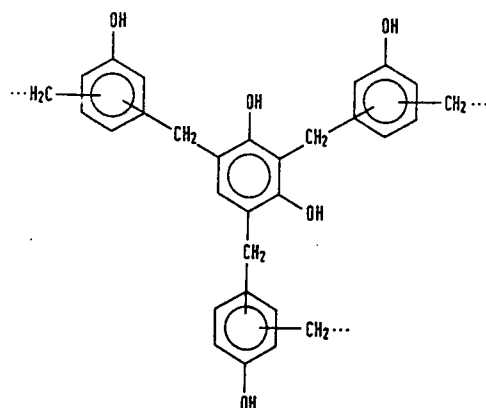
Σχήμα 13

Με ανάλογο τρόπο παρασκευάζονται από ρεσορκινόλη και ουρία-φορμαλδεΰδη Νοβολάκες τύπου ρεσορκινόλης-ουρίας (Σχήμα 14).



Σχήμα 14

Για τη σκλήρυνση της Νοβολάκας προστίθεται κατάλληλη ποσότητα φορμαλδεΰδης όχι όμως ^{σε} μονομερή μορφή αλλά συνήθως χρησιμοποιούνται εκείνες οι ουσίες π.χ. εξαμεθυλενοτετραμίνη ή παραφορμαλδεΰδη οι οποίες με διάσπαση ή υδρόλυση ελευθερώνουν σε βραδύ ρυθμό φορμαλδεΰδη. Τα μόρια της φορμαλδεΰδης προστίθενται στις ενεργές θέσεις του μορίου της ρεσορκίνης οπότε οι Νοβολάκες μετατρέπονται σε Ρεσόλες. Στη συνέχεια οι Ρεσόλες - εντός ολίγων ωρών - σχηματίζουν με ταυτόχρονη αποβολή νερού πολυδιάστατα μόρια με μεθυλενικούς δεσμούς και μεταπίπτουν έτσι στην απόλυτα σκληρωμένη κατάσταση του Ρεσίτη (C-Φάση) (Σχήμα 15).



Σχήμα 15

Συγκολλητική ουσία φαινόλης-Ρεσορκίνης μετά τη σκλήρυνση

Η ταχύτητα σκλήρυνσης των συγκολλητικών ουσιών ρεσορκινόλης εξαρτάται:

- από τη μοριακή σχέση των αντιδρώντων ουσιών για το σχηματισμό της Νοβο-λόνης
- από την παρουσία αλκοολών π.χ. μεθανόλης, αιθανόλης
- από την ποσότητα του σκληρυντή (Φορμαλδεΐδη)
- από την τιμή του pH
- από τη θερμοκρασία

Αλκοόλες όπως μεθανόλη και αιθανόλη βραδύνουν την ταχύτητα σκλήρυνσης επειδή αντιδρούν με τη φορμαλδεΐδη και σχηματίζουν ημισμεταλικές ομάδες (CH₃-O-CH₂-OH ή C₂H₅-O-CH₂-OH). Γι'αυτό το λόγο οι παραπάνω αλκοόλες προστίθενται σε μίγμα συγκολλητικής ουσίας - σκληρυντή ώστε να αυξηθεί η διάρκεια χρήσεως του μίγματος.

Πίνακας 4. Τεχνικά χαρακτηριστικά συγκολλητικών ουσιών ρεσορκινόλης υγρής μορφής (Dunky et al 1988)

Χρώμα	καστανό
Ξηρή μάζα. (Προσδιορισμός: 1 ώρα στους 135 °C)	50-60 (%)
Διαλυτής	10-25 (%) (Μεθανόλη ή Αιθανόλη)
Νερό	20-40 (%)
τιμή pH	7-9
Ιξώδες	200-1000 mPa.s
Ειδικό βάρος	1,10-1,15 g/cm ³

Σαν συγκολλητική ουσία η ρεσορκινόλη-φορμαλδεΐδη παρουσιάζει εξαιρετική δραστηριότητα, οι δεσμοί συγκόλλησης είναι ανθεκτικοί σε μεταβαλλόμενες κλιματικές συνθήκες, βρασμό, επίδραση χημικών αντιδραστηρίων (οξέων, βάσεων, διαλυτών) επίδραση μυκήτων και άλλων μικροοργανισμών. Επειδή για τη σκλήρυνσή της δεν χρειάζεται όξινος καταλύτης, κατά τη συγκόλληση δεν συμβαίνει οποιαδήποτε διόβρωση του ξύλου από οξέα. Όμως η συνθετική παραγωγή της είναι πολύπλοκη γι'αυτό παρουσιάζει υψηλό κόστος (5πλάσιο ή 6πλάσιο των φαινολικών συγκολλητικών ουσιών)· σχετική μείωση του κόστους της έχει επιτευχθεί με την προσθήκη διαφόρων προσθετικών και κυρίως αμύλου, ξυλάλευρου, κόνης από κελύκη καρυδιών, κ.ά. Λόγω του μεγάλου κόστους της χρησιμοποιείται εκεί όπου είναι αδύνατη η συγκόλληση με θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, κι όπου η αντοχή των συγκολλητικών δεσμών φαινόλης-φορμαλδεΐδης δεν είναι επαρκής. Κύριοι τομείς εφαρμογής είναι κατασκευές των οποίων οι συγκολλητικοί δεσμοί υπόκεινται σε διαρκείς φορτίσεις όπως είναι οι επικολλητές κατασκευές ξύλου, η ναυ-

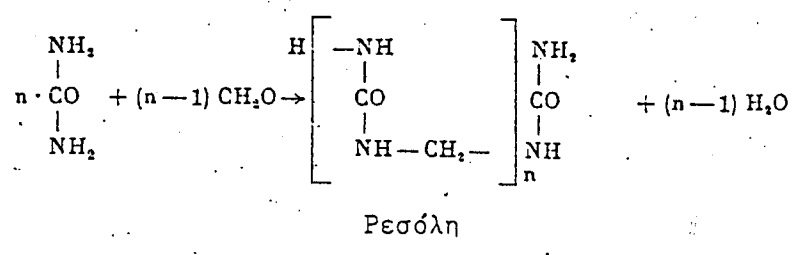
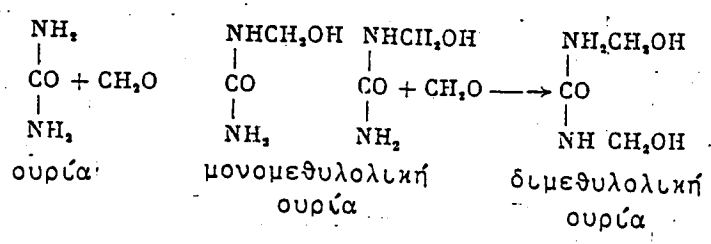
πηγική και κατασκευές που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε τροπικά η υποτροπικά κλίματα.

2.3. Συγκολλητική ουσία Ουρίας-Φορμαλδεΐδης

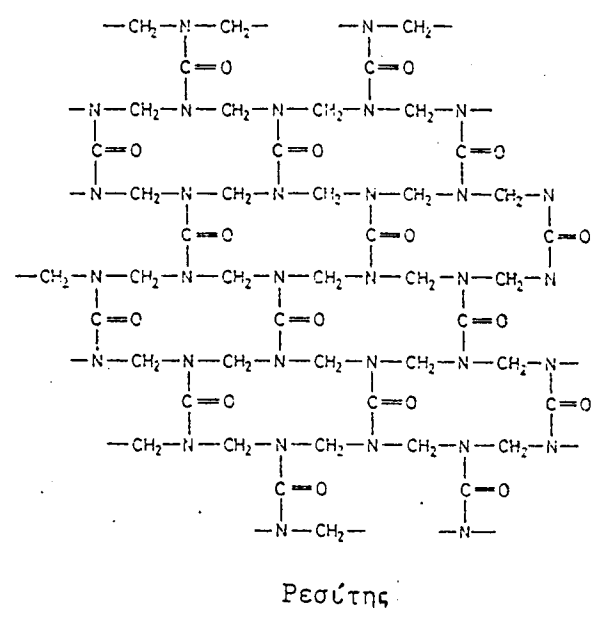
Πρόκειται για τη συχνότερα στη παραγωγή προϊόντων ξύλου χρησιμοποιούμενη συγκολλητική ουσία η οποία ανήκει στην κατηγορία των αμινοπλαστών.

Η συγκολλητική ουσία παρασκευάζεται συνήθως ως εξής:

Στην αρχή η ουρία και η φορμαλδεΐδη αντιδρούν σε ελαφρώς αλκαλικό μέχρι ουδέτερο περιβάλλον οπότε σχηματίζονται σαν πρωτογενή προϊόντα οι μεθυλουρίες και κυρίως η μονο-, και η διμεθυλολική ουρία με σχετικά μικρό μοριακό βάρος. Στη συνέχεια σε ελαφρώς όξινο περιβάλλον οι μεθυλουρίες συμπυκνώνονται με ταυτόχρονη αποβολή νερού και σχηματισμό μεθυλενο- και μεθυλενο-αιθεριικών δεσμών οπότε σχηματίζουν μονοδιάστατα και μερικώς διδιάστατα μακρομόρια τις Ρεσόλες τα οποία είναι ακόμη ευδιάλυτα και εύτηκτα. Στη συνέχεια - εφόσον επιτευχθεί ο επιθυμητός βαθμός συμπύκνωσης των Ρεσολών - η αντίδραση συμπύκνωσης αναστέλλεται με ψύξη και ουδετεροποίηση δια προσθήκης κατάλληλης ποσότητας αλκαλίων (σταθεροποίηση του pH μεταξύ 7 και 7,5). Η συνέχιση της αντίδρασης συμπύκνωσης της συγκολλητικής ουσίας γίνεται σε pH 3...5 με την προσθήκη όξινου καταλύτη και με ή χωρίς εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών (ανάλογο με το είδος του καταλύτη) οπότε η Ρεσόλη συμπυκνώνεται περαιτέρω και σκληρύνεται σε πολυδιάστατα μόρια Ρεσίτης (C-Φάση συμπύκνωσης) (Σχήμα 16). Τα προϊόντα συμπύκνωσης (Ρεσόλες) που προκύπτουν με την παραπάνω διαδικασία προσφέρονται στο εμπόριο υπό μορφή υδατινών διαλυμάτων ή αιωρημάτων με ποσοστά ξηρής συγκολλητικής ουσίας 65...72% και ιξώδες το οποίο μπορεί να κυμαίνεται από 200 μέχρι 3000 mPa.s. Με την κατάλληλη ρύθμιση της μοριακής σχέσης μεταξύ φορμαλδεΐδης και ουρίας η οποία συνήθως είναι $> 1,5$ μπορούν να παραχθούν συγκολλητικές ουσίες επιθυμητής δραστηριότητας. Μικρή περιεκτικότητα σε φορμαλδεΐδη οδηγεί σε μεγάλης δραστηριότητας συγκολλητικές ουσίες οι οποίες όμως παρουσιάζουν μικρή σταθερότητα επειδή οι ευρισκόμενες σε περίσσεια ελεύθερες αμινομάδες έχουν την τάση να συμπυκνώνονται μεταξύ τους. Αντίθετα συγκολλητικές ουσίες με μεγάλη αναλογία φορμαλδεΐδης χαρακτηρίζονται από μεγάλη σταθερότητα δηλ. έχουν μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης όμως μειονεκτούν από την άποψη ότι κατά τη σκλήρυνση εκλύουν μεγάλα ποσοστά φορμαλδεΐδης. Εκτός όμως της μορφής υδατινού διαλύματος η συγκολλητική ουσία προσφέρεται στο εμπόριο ως κόνη ή ως φύλλο (κατάλληλης ποιότητας χαρτί εμποτισμένο με τη συγκολλητική ουσία) οπότε η διάρκεια αποθήκευσης στις δύο τελευταίες περιπτώσεις μπορεί να φθάσει από 1 - 3 χρόνια σε θερμοκρασίες από 0 °C - 20 °C.



Σχήμα 16



Τα κυριότερα είδη καταλυτών (σκληρυντών) που χρησιμοποιούνται για την οριστική σκλήρυνση της συγκολλητικής ουσίας είναι:

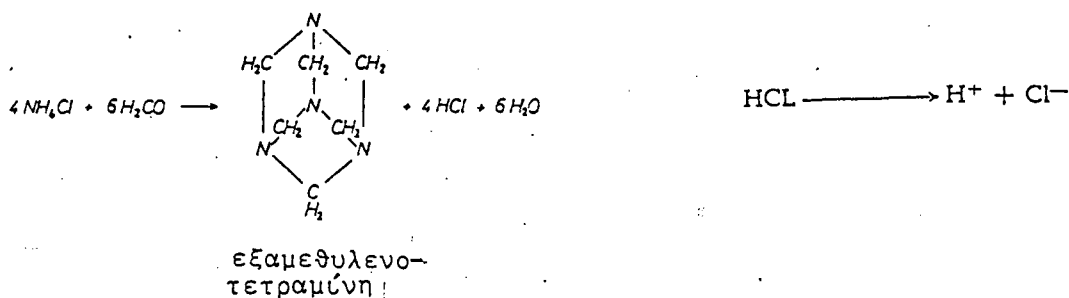
1) Διαλύματα οξέων, όπως π.χ. μυρμηγκικό οξύ, κιτρικό οξύ, κ.ά.

Το μειονέκτημα των σκληρυντών αυτών είναι ότι προκαλούν απότομη πτώση του pH με αποτέλεσμα λόγω της ταχείας συμπύκνωσης η συγκολλητική ουσία να έχει περιορισμένη διάρκεια επεξεργασίας και συνήθως λόγω σκλήρυνσης οι συγκολλητικοί δεσμοί να παρουσιάζουν ανεπαρκή αντοχή.

2) Άλατα ισχυρών οξέων, όπως π.χ. το χλωριούχο αμμώνιο κ.ά.

Το χλωριούχο αμμώνιο προστιθέμενο σαν καταλύτης αντιδρά στις συνθήκες θερμοκρασίες με την περίσσεια φορμαλδεΐδης της συγκολλητικής ουσίας οπότε σχηματίζεται εξαμεθυλενοτετραμίνη και υδροχλωρικό οξύ το HCl σε υδατικό

διάλυμα υπόκειται σε διάσπαση των ιόντων του οπότε τα H^+ προκαλούν πτώση του pH του διαλύματος της συγκολλητικής ουσίας και περαιτέρω συμπύκνωση· η ταχύτητα της αντίδρασης πολυσυμπυκνώσεως μετά την προσθήκη του καταλύτη εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία αλλά και το ποσοστό του καταλύτη· το NH_4Cl χρησιμοποιείται ευρέως σαν σκληρυντής σε συγκολλητικές ουσίες ουρίας-ορμαλδεΐδης επειδή έχει χαμηλό κόστος. Ο μηχανισμός δράσης δείχνεται στο Σχήμα 17.



Σχήμα 17. Μηχανισμός δράσης του χλωριούχου αμμωνίου ως σκληρυντή

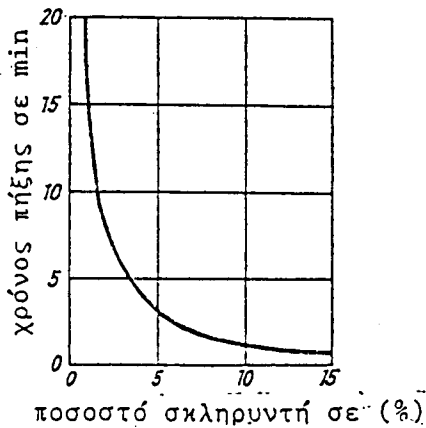
3) Μίγμα χλωριούχου αμμωνίου και εξαμεθυλενοτετραμίνης.

Στην περίπτωση αυτή με την προσθήκη εξαμεθυλενοτετραμίνης εμποδίζεται η διάσπαση του NH_4Cl στα ιόντα του δηλ. η σκλήρυνση της συγκολλητικής ουσίας σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος· μόνο η εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών οδηγεί σε διάσπαση ιόντων τόσο το χλωριούχο αμμώνιο, όσο και την εξαμεθυλενοτετραμίνη με αποτέλεσμα την οριστική σκλήρυνση της συγκολλητικής ουσίας.

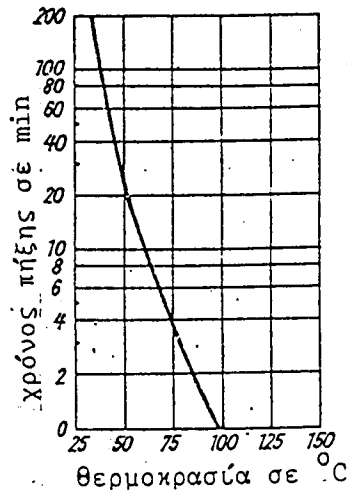
Κατά την τελική επεξεργασία της συγκολλητικής ουσίας οι κατασκευαστές πρέπει να γνωρίζουν σχετικά με την ταχύτητα σκληρύνσεως (πήξεως) τα ακόλουθα:

- η ταχύτητα σκληρύνσεως έχει σχέση σχεδόν ανάλογη με το ποσοστό του προστιθέμενου καταλύτη (Σχήμα 18).
- ευνοείται αυξανόμενη της θερμοκρασίας· σύμφωνα με εκτιμήσεις από την πράξη αύξηση της θερμοκρασίας κατά $10^\circ C$ διπλασιάζει σχεδόν την ταχύτητα της αντίδρασης πολυσυμπυκνώσεώς της (Σχήμα 19).
- αυξανόμενη της συγκέντρωσης της συγκολλητικής ουσίας στο διάλυμα αυξάνει η δραστικότητα και η ταχύτητα σκλήρυνσής της, επειδή η συχνότητα επαφής των ενεργών (δραστικών) ομάδων στο διάλυμα μεγαλώνει. Γι' αυτό ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στην πράξη στο ότι, κατά την επάλειψη του διαλύματος της συγκολλητικής ουσίας στις συγκολλούμενες επιφάνειες του ξύλου ένα ορισμένο ποσοστό του διαλύτη (συνήθως νερό) απορροφάται από το ξύλο με συνέπεια την απότομη αύξηση της συγκέντρωσης της συγκολλητικής ουσίας (Σχήμα 20).
- η προσθήκη στη συγκολλητική ουσία διαφόρων προσθετικών ουσιών (αμύλου, κυτταρίνης, καολίνη, κ.ά.) επιβραδύνει την ταχύτητα σκλήρυνσης. Η συνήθης

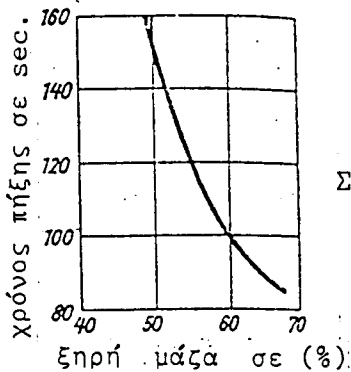
όμως ουσία που χρησιμοποιείται για την επιβράδυνση της αντίδρασης συμπύκνωσης της συγκολλητικής ουσίας μετά την προσθήκη καταλύτη είναι η αμμωνία.



Σχήμα 18. Επίδραση της ποσότητας του σκληρυντή (NH₄Cl) στο χρόνο πήξης της ουρίας-φορμαλδεΐδης



Σχήμα 19. Επίδραση της θερμοκρασίας στο χρόνο πήξης της ουρίας-φορμαλδεΐδης



Σχήμα 20. Επίδραση της ξηρής μάζας της ουρίας-φορμαλδεΐδης στο χρόνο πήξης

Μετά τη σκλήρυνση οι δεσμοί της συγκολλητικής ουσίας ουρίας-φορμαλδεΐδης είναι ανθεκτικοί στην επίδραση αντιδραστηρίων όπως διαλύτες, λίπη, έλαια, άλατα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, ενώ έναντι νερού και ασθενών οξέων παρουσιάζουν περιορισμένη ανθεκτικότητα· αντίθετα οι δεσμοί εύκολα προσβάλλονται από ισχυρά οξέα ή βάσεις και τελικά διασπώνται υδρολυτικώς σε ουρία και φορμαλδεΐδη. Επίσης επίδραση υψηλών θερμοκρασιών σε συνδυασμό με υψηλή υγρασία οδηγούν σε ισχυρή υδρολυτική διάσπαση των δεσμών· γι' αυτό η συγκολλητική ουσία ουρίας-φορμαλδεΐδης είναι ακατάλληλη για κατασκευές που πρόκειται να εκτεθούν σε μεταβαλλόμενες κλιματικές συνθήκες. Η έκλυση φορμαλδεΐδης από συγκολλημένες κατασκευές σε συνθήκες υψηλής υγρασίας αρείται συχνά στην ανεπαρκή σκλήρυνση της συγκολλητικής ουσίας. Οι δεσμοί της συγκολλητικής ουσίας μετά τη σκλήρυνση είναι εξαιρετικά εύθρυπτοι (έλλειψη ελαστικότητας), γι' αυτό συνιστάται το πάχος της στρώσεως της συγκολλητικής ουσίας να είναι < 0,5 mm. Βελτίωση της ελαστικότητας των δεσμών πετυχαίνεται με μίξη διαφόρων πρόσθετων ουσιών (κυτταρίνη, άμυλο, καολίνη ή και άλλων συγκολλητικών ουσιών π.χ. οξικού

πολυβινυλεστέρα. Επίσης ανάμιξη με συγκολλητική ουσία μελαμίνης βελτιώνει την ανθεκτικότητα των δεσμών σε υγρασία.

Επειδή στους χώρους επεξεργασίας της συγκολλητικής ουσίας παρατηρείται συχνά έκλυση φορμαλδεΐδης η οποία σε συγκέντρωση $> 5 \text{ mg/m}^3$ αέρος προκαλεί ερεθισμούς στα μάτια και τους επιθηλιακούς ιστούς του προσώπικου, συνιστάται να παίρνονται τα κατάλληλα μέτρα αποφυγής της έκλυσης φορμαλδεΐδης ή εάν εκλύεται πρέπει να γίνεται επαρκής αερισμός ώστε η συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης στον αέρα να είναι $< 2 \text{ mg/m}^3$. Παρ'όλα τα αναφερθέντα μειονεκτήματα η συγκολλητική ουσία ουρίας-φορμαλδεΐδης παρουσιάζει εξαιρετικά πλεονεκτήματα όπως το ότι είναι άχρωμος, σημαντικά δραστική και αρκετά φθηνή. Γι'αυτό είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη συγκολλητική ουσία στις βιομηχανίες ξύλου· ειδικότερα χρησιμοποιείται στην παραγωγή αντικολλητών, μορισπλανών και ινοπλανών, για τη συγκόλληση κάθε είδους κατασκευών ή αντικειμένων που προορίζονται για εσωτερικές χρήσεις και ακόμη σαν εμποτιστική ουσία.

Πίνακας 5. Τεχνικά χαρακτηριστικά συγκολλητικών ουσιών ουρίας-φορμαλδεΐδης οι οποίες χρησιμοποιούνται στη συγκόλληση προϊόντων ξύλου με μορφή πλάκας (Dunkey et al. 1988).

Τεχνικά χαρακτηριστικά	Για Συγκολλήσεις			
	Αντικολλητών Ξυλαρύλλων		Μορισπλανών τύπου E ₃ * τύπου E ₂ *	
Χρώμα	λευκό	λευκό	λευκό	λευκό
Ξηρή μάζα (%) (προσδιορισμός: 2 ώρες σε 120 °C)	63-66	66-67	66-67	66-67
Ιξώδες σε 20 °C (mPa.s)	500-1000	400-1000	400-1000	400-1000
Ειδικό βάρος σε 20 °C (g/cm ³)	1,27-1,30	1,28-1,29	1,28-1,29	1,28-1,29
Χρόνος πήξεως				
σε 20 °C (ώρες)	0,5-3	11-14	16-23	21-25
σε 100 °C (Δευτερόλεπτα)	23-30	28-40	35-42	40-48
Διάρκεια αποθήκευσης (Μήνες)	3-6	2-3	2-3	2
Μοριακή σχέση: φορμαλδεΐδης: ουρίας	1,7-2,0	1,4-1,7	1,4-1,5	1,25-1,35
pH	8-9	8-9	8-9	8-9
Ελεύθερη φορμαλδεΐδη (%)	0,8-1,5	max. 0,5	max. 0,4	max. 0,3

* E₂, E₃: Ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης 10-30 και αντίστοιχα 30-60 mg/ανά 100 g Ξηρού βάρους μορισπλάκας

Πίνακας 6. Παραδείγματα συνθέσεων συγκολλητικών ουσιών ουρίας-φορμαλδεΐδης για τη συγκόλληση μοριοπλάκων (Dunky et al 1988)

Συστατικά	Μεσσία στρώση		Επιφανειακές στρώσεις	
ουρία-φορμαλδεΐδη	100	100	100	100
Παραφίνη (αιώρημα)	6	8	5	6
NH ₄ Cl (διάλυμα 15g NH ₄ Cl+85g νερό)	6	8	1	2,5
Αμμωνία (25%)	-	0,7	1	1,3
Νερό	10	3	30	24

Πίνακας 7. Παραδείγματα συνθέσεων συγκολλητικών ουσιών ουρίας-φορμαλδεΐδης για τη συγκόλληση αντικολλητών και ξυλαρύλλων σε μοριοπλάκες (Dunky et al 1988)

Συστατικά	Συγκόλληση Ξυλαρύλλων σε μοριοπλάκες		Αντικολλητών για εσωτερικούς χώρους (μη ανθεκτικών σε υγρασία)		Αντικολλητών με σχετική ανθεκτικότητα σε υγρασία
ουρία-φορμαλδεΐδη	100	100	100	100	100
Πρόσθετα (αλεύρι Rogger)	20	40	50	50	7-10
Νερό	-	20	40-50	50	-
Σκληρυντής (διάλυμα 15g NH ₄ Cl+85g νερό)	10	10	10	10	
Σκληρυντής (κόνη Μελαιμίνης:NH ₄ Cl=5:1)	-	-	-	-	15-20

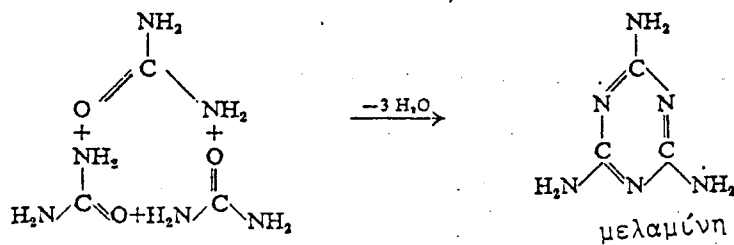
2.4 Συγκολλητική ουσία Μελαμίνης-Φορμαλδεΐδης

Η συγκολλητική ουσία μελαμίνης-φορμαλδεΐδης ανήκει επίσης στην ομάδα των αμινοπλαστών όπως η ουρία-φορμαλδεΐδη αλλά λόγω της χημικής δομής της μελαμίνης παρουσιάζει μεγαλύτερη δραστηριότητα.

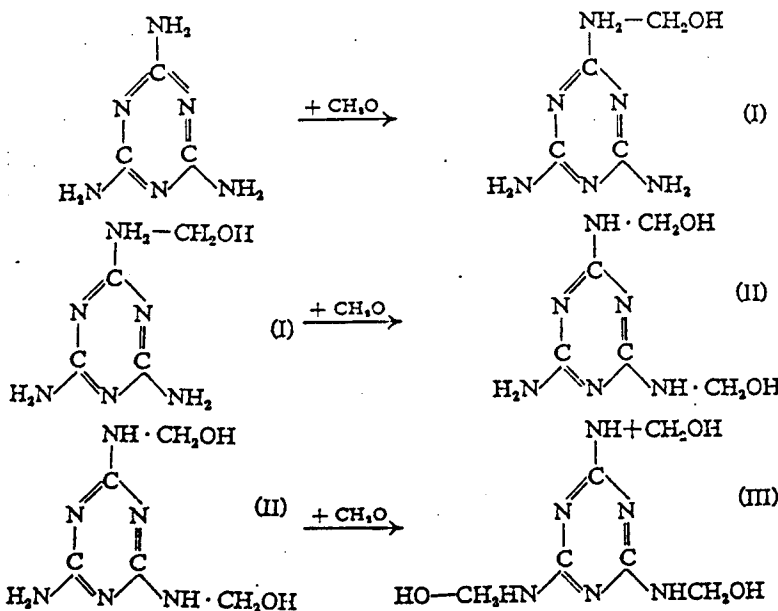
Οι κύριες πρώτες ύλες παρασκευής της είναι η μελαμίνη και η φορμαλδεΐδη. Η μελαμίνη παράγεται από τη συμπύκνωση 3 μορίων ουρίας (Σχήμα 21). Με την προσθήκη φορμαλδεΐδης αντικαθιστούνται τα 6 άτομα Η των 3 αμινοομάδων (-NH₂) της μελαμίνης από μεθυλολικές ομάδες (-CH₂OH) (Σχήμα 22). Στη συνέχεια συμβαίνει συμπύκνωση των μεθυλολικών ομάδων είτε μεταξύ τους είτε με τις ελεύθερες αμινοομάδες οπότε αντίστοιχα σχηματίζονται προϊόντα συμπύκνωσης (Ρεσόλες) με μεθυλενο- ή μεθυλενο-αιθερικούς δεσμούς ή συνδυασμού αυτών (Σχήμα 23). Η

πλήρη σκλήρυνση της συγκολλητικής ουσίας (Ρεσίτη) (Σχήμα 24) μπορεί να γίνει και μόνο με θέρμανση σε θερμοκρασία $> 100^{\circ}\text{C}$ δηλ. δεν είναι απαραίτητη η προσθήκη καταλύτη πράγμα που οφείλεται στην ισχυρή δραστηριότητα των αμινοσάδων της μελαμίνης. Όμως είναι επίσης δυνατή η σκλήρυνση στις συνήθεις θερμοκρασίες του περιβάλλοντος εφόσον χρησιμοποιηθούν καταλύτες ανάλογοι με εκείνους που προαναφέρθηκαν για την ουρία-φορμαλδεΐδη· πάντως η χρησιμοποίηση καταλύτη μειονεκτεί από την άποψη ότι ελαττώνει την ελαστικότητα των δεσμών.

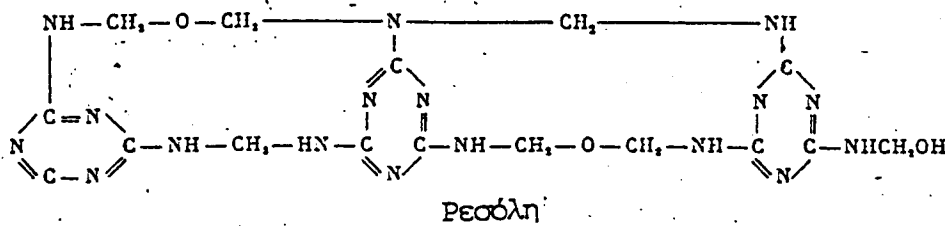
Η συγκολλητική ουσία προαφέρεται στο εμπόριο σε αναλογία μελαμίνης: φορμαλδεΐδης 1:3 συνήθως σε ξηρή κατάσταση (κόνης) επειδή σε υγρή μορφή (Ρεσόλης), λόγω της μεγάλης δραστηριότητάς της ακόμη και στις συνήθεις θερμοκρασίες, τείνει προς πολυσιμπύκνωση (μικρά διάρκεια αποθήκευσης).



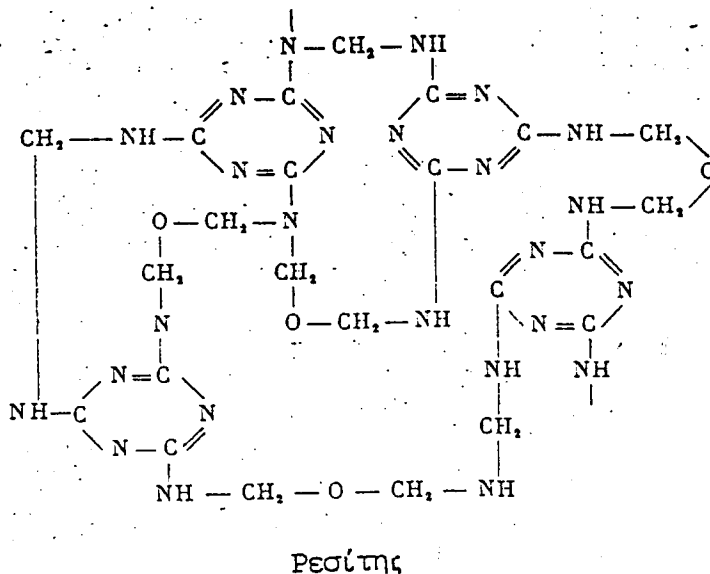
Σχήμα 21
Παραγωγή μελαμίνης από ουρία



Σχήμα 22
Αρχικά στάδια (I, II, III) συμπίκνωσης μελαμίνης με φορμαλδεΐδη



Σχήμα 23



Σχήμα 24

Τα πλεονεκτήματα της μελαμίνης-φορμαλδεΐδης σε σύγκριση με την ουρία-φορμαλδεΐδη είναι:

- η σκληρυνση γίνεται σε θερμοκρασίες 90...140 °C χωρίς καταλύτη,
- οι δεσμοί της συγκολλητικής ουσίας είναι πολύ ανθεκτικότεροι στην επίδραση νερού ή υγρασίας απ'ότι της ουρίας-φορμαλδεΐδης,
- εκλύει μικρότερα ποσοστά φορμαλδεΐδης στα συγκολλημένα προϊόντα.

Το κύριο μειονέκτημα της μελαμίνης-φορμαλδεΐδης είναι το υψηλό κόστος της (4 μέχρι 6 φορές ακριβότερη από την ουρία-φορμαλδεΐδη) και η περιορισμένη, λόγω της υψηλής δραστηριότητάς της, διάρκεια αποθήκευσης* και τα δύο μειονεκτήματα μπορούν να βελτιωθούν με την προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων ουρίας-φορμαλδεΐδης, οξικού πολυβινυλεστέρα ή και άλλων ωθηκών συγκολλητικών ουσιών, πράγμα το οποίο συμβαίνει συνήθως στην πράξη.

Η μελαμίνη-φορμαλδεΐδη χρησιμοποιείται κυρίως σε διάφορες μορφές (κυρίως ως φιλμ) σαν βελτιωτικό υλικό της επικάλυψης του ξύλου και προϊόντων ξύλου και ακόμα σε μίξη με άλλες συγκολλητικές ουσίες (κυρίως ουρία-φορμαλδεΐδη) για την παραγωγή συγκολλημένων προϊόντων.

Η ενισχυτική (βελτιωτική) επίδραση της μελαμίνης κατά τη μίξη της με ουρία-φορμαλδεΐδη αφέλλεται στον αρωματικό χαρακτήρα του μορίου της και την καλύτερη ανθεκτικότητα που παρουσιάζει σε επίδραση υψηλών θερμοκρασιών και υδρόλυσεις. Η παρασκευή μικτών συγκολλητικών ουσιών μελαμίνης-ουρίας-φορμαλδεΐδης μπορεί να γίνει με τους ακόλουθους 3 τρόπους:

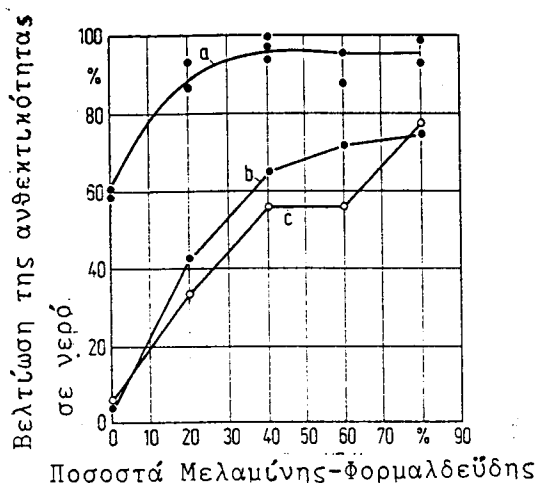
- Κατ'ευθείαν συμπίκνωση μελαμίνης, ουρίας και φορμαλδεΐδης.
- Ανάμιξη συγκολλητικής ουσίας μελαμίνης-φορμαλδεΐδης με ουρία-φορμαλδεΐδη.
- Προσθήκη μελαμίνης σε ουρία-φορμαλδεΐδη υπό τη μορφή σκληρυντή

Πίνακας 8. Συγκριτική αντιπαράθεση των ιδιοτήτων των κυριότερων θερμοσκληραινόμενων συγκολλητικών ουσιών (Autorenkollektiv 1975)

Είδος συγκολλ. ουσίας	Ουρία-Φορμαλδεΐδη		Μελαμίνη-Φορμαλδεΐδη		Φαινόλη-Φορμαλδεΐδη		Ρεσορμινόλη-Φορμαλδεΐδη	
	Ψυχρή	Θερμή	Ψυχρή	Θερμή	Ψυχρή	Θερμή	Ψυχρή	Θερμή
Προσθήκη καταλύτη	+	+	+	-	+	-	-	-
Άριστο ύψος θερμοκρασίας για τη σκλήρυνση (°C)	20...30	>105	20...40	>130	20...40	>130	20...30	>50
Χρώμα της σκληρυμένης συγκολλητικής ουσίας	άχρωμος		άχρωμος		κοκκίνο-καστανό		καστανό	
Αντοχή δεσμών συγκολλήσεως (Αντοχή σε διάτμηση) (N/mm ²)								
Ξηρή κατάσταση	έως 10	έως 13	έως 10	έως 13	έως 9	έως 12	έως 10	έως 15
μετά από ύγρανση	~ 2	έως 8	έως 6	έως 9		~10		~12
Ανθεκτικότητα σε υγρασία και σε μεταβαλλόμενες κλιματικές συνθήκες	Αποκλειστικά για εσωτερικούς χώρους		Ανθεκτική σε υγρασία, όχι όμως για μακρόχρονη έκθεση σε εξωτερικές συνθήκες		Ανθεκτική (θερμή σκλήρυνση) σε βρασιμό, και εξωτερικές κλιματικές συνθήκες		Ανθεκτική σε βρασιμό και εξωτερικές κλιματικές συνθήκες	
¹⁾ Κόστος/Kg	1		4...6		1,5...3		10...12	

¹⁾: σαν συγκριτικό μέγεθος κόστους λήφθηκε το κόστος (=1) της ουρίας-φορμαλδεΐδης· το κόστος αφορά διαλύματα των συγκολλητικών ουσιών (Ρεσόλες) εκτός της μελαμίνης-φορμαλδεΐδης της οποίας το κόστος αναφέρεται στην ξηρή μάζα της συγκολλητικής ουσίας.

Η ανθεκτικότητα της συγκολλητικής ουσίας ουρία-φορμαλδεΐδης σε νερό ή συνθήκες υψηλής υγρασίας μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω με την προσθήκη ορισμένων ποσοστών μελαμίνης (Σχήμα 25).



Σχήμα 25. Βελτίωση της ανθεκτικότητας σε νερό με προσθήκη σε Ουρία-Φορμαλδεΐδη ορισμένων ποσοστών Μελαμίνης-Φορμαλδεΐδης, α: 2 ώρες σε 20 °C, β: 1 ώρα σε 100 °C, γ: 2 ώρες σε 100 °C.

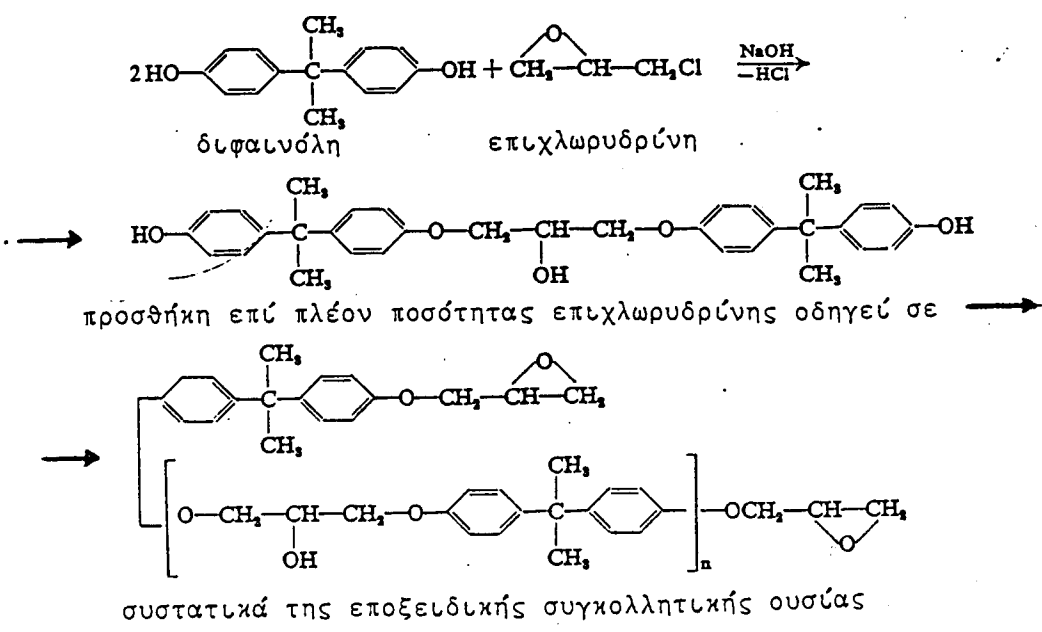
3. Συγκολλητικές ουσίες σκληραινόμενες με πολυμερισμό ή αντιδράσεις προσθήκης

3.1 Εποξειδικές συγκολλητικές ουσίες

Οι εποξειδικές συγκολλητικές ουσίες διαθέτουν μεγάλες δυνάμεις συναρμείας, καλή αντοχή δεσμών και καλή ανθεκτικότητα σε προσβολές χημικών αντιδραστηρίων. Χρησιμοποιούνται στη συγκόλληση μετάλλων και πλαστικών και σε μικρότερο βαθμό στη συγκόλληση του ξύλου με μέταλλα και πλαστικά. Η σκλήρυνσή τους μπορεί να γίνει, ανάλογα με τη σύνθεσή τους, είτε σε θερμοκρασίες του περιβάλλοντος είτε και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Λόγω της ιδιαίτερα μεγάλης μηχανικής αντοχής των δεσμών τους είναι κατάλληλες για την συγκόλληση του ξύλου σε ξύλινες κατασκευές όπου εμφανίζονται τάσεις συμπίεσης των ξύλινων μερών.

Τα βασικά συστατικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των εποξειδικών συγκολλητικών ουσιών είναι η διφαινόλη και η επιχλωρυδρίνη τα οποία αναμιγνύονται παρουσία NaOH (βλ. την παρακάτω χημική αντίδραση). Οι εποξειδικές συγκολλητικές ουσίες έχουν μικρό μοριακό βάρος και διατίθενται στο εμπόριο συνήθως διαλυμένες σε περίσσεια επιχλωρυδρίνης (Σχήμα 26).

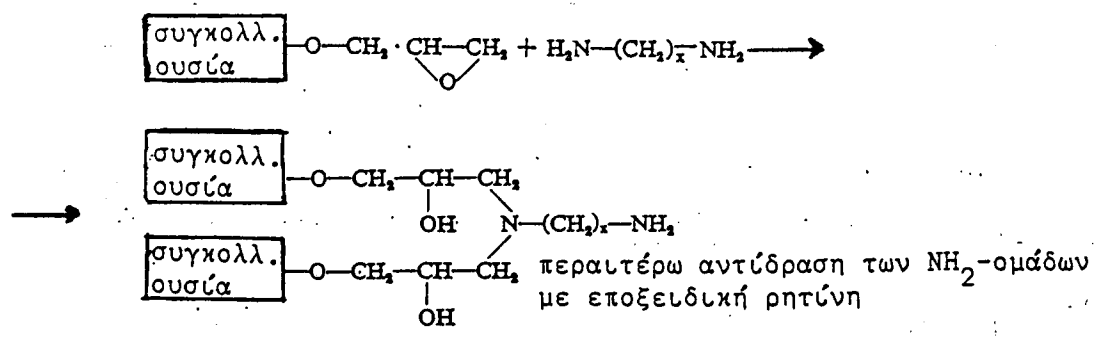
Προκειμένου να γίνει η σκλήρυνση προστίθεται ο κατάλληλος σκληρυντής και οι θέσεις στις οποίες αντιδρούν μεταξύ τους η συγκολλητική ουσία κι ο σκληρυντής είναι είτε εποξειδικός δακτύλιος ($\text{CH}-\text{CH}_2$) είτε τα ενδιάμεσα υδροξύλια της εποξειδικής ουσίας. Για τη σκλήρυνση σε συνθήκες περιβάλλοντος (ψυχρή συγκόλληση) χρησιμοποιούνται σαν σκληρυντές οι πολυαμίνες· στην περίπτωση αυτή η σύνδεση μεταξύ δύο γειτονικών μακρομορίων της εποξειδικής ουσίας γίνεται με



Σχήμα 26
 Παρασκευή εποξειδικής συγκολλητικής ουσίας

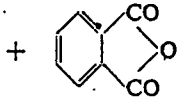
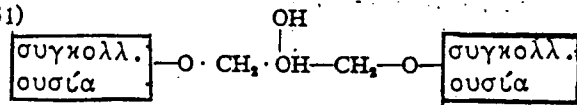
προσθήκη της αμίνης στον εποξειδικό δακτύλιο (βλ. παραπάνω αντίδραση). Για την σκλήρυνση της εποξειδικής ουσίας σε υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται σαν σκληρυντές οι ανυδρίτες των πολυκαρβονικών οξέων και η σκλήρυνση ολοκληρώνεται σε δύο φάσεις: στην πρώτη φάση σχηματίζεται ημιεστέρας, στη δεύτερη φάση γίνεται προσθήκη του καρβονικού οξέος σε τρίτο μακρομόριο εποξειδικής ουσίας με αποτέλεσμα τον σχηματισμό εστέρος ενώ η υδροξυλιανή ομάδα που νεοσχηματίζεται αντιδρά περαιτέρω όπως στην πρώτη φάση, κ.ο.κ. (βλ. παραπάνω αντιδράσεις) (Σχήμα 27)

α) ψυχρή σκλήρυνση με πολυαμίνες

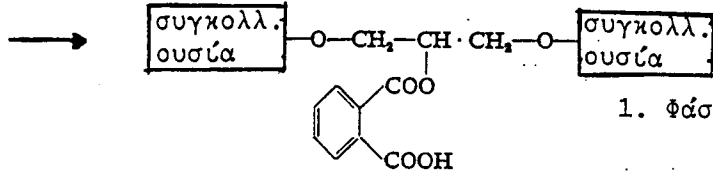


β) σκλήρυνση σε υψηλές θερμοκρασίες με ανυδρίτες οξέων

β1)

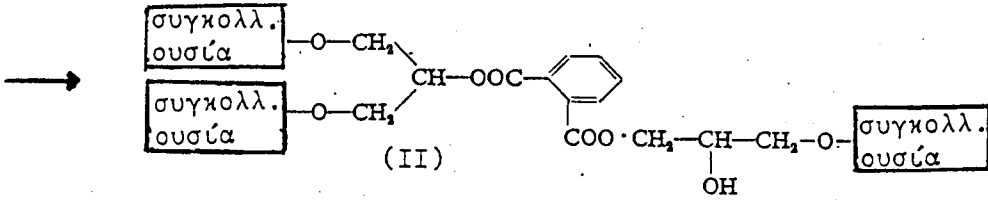
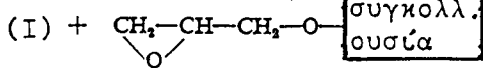


ανυδρίτης του φθαλικού οξέος



1. Φάση: Σχηματισμός ημιοστέρα (I)

β2)



2. Φάση: Σχηματισμός του εστέρα (II)* η νεοσχηματιζόμενη OH-ομάδα αντιδρά όπως στη 1. φάση κ.ο.κ.

Σχήμα 27. Σκλήρυνση της εποξειδικής συγκολλητικής ουσίας

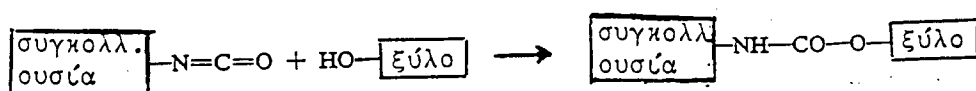
Οι εποξειδικές συγκολλητικές ουσίες διακρίνονται για το σχετικά μικρό ιξώδες τους (200 μέχρι 2000 mPa.s) είναι άχρωμες και εμφανίζουν καλή ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, καλή αντοχή δεσμών, αναπτύσσουν μεγάλες δυνάμεις συναφείας όχι μόνο με το ξύλο και τα προϊόντα ξύλου αλλά και με άλλα υλικά όπως είναι οι πολυεστερικές ρητίνες, άλλες θερμοσκληραινόμενες συγκολλητικές ουσίες κ.ά. Πρόσθετες ουσίες που συνήθως αναμιγνύονται με αυτές τις συγκολλητικές ουσίες είναι ο ασβέστης, ο χαλαζίας, ο καολίνης, η κόνις πορσελάνης, η κόνις θερμοπλαστικών ρητινών και το καουτσούκ.

Το κυριότερο μειονέκτημα των εποξειδικών συγκολλητικών ουσιών είναι το μεγάλο κόστος τους και η μικρή διάρκεια επεξεργασίας τους (διάρκεια μέσα στην οποία είναι δυνατή ακόμη η επεξεργασία τους μετά την προσθήκη του σκληρυντή). Ένα άλλο σοβαρό μειονέκτημά είναι ότι οι σκληρυντές τους ερεθίζουν την επιδερμίδα και τους επιθηλιακούς ιστούς του απασχολούμενου με την επεξεργασία τους προσωπικού* επίσης η ίδια η συγκολλητική ουσία είναι γνωστό ότι προκαλεί σοβαρές αλλεργικές παθήσεις. Λόγω αυτών των μειονεκτημάτων επιβάλλεται κατά την επεξεργασία και χρήση αυτών των συγκολλητικών ουσιών να παίρνονται όλα τα κατάλληλα μέτρα προστασίας της υγείας στους χώρους εργασίας του προσωπικού.

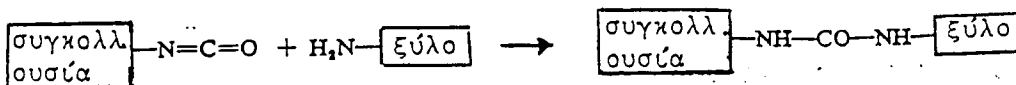
3.2 Πολυουρεθάνες (Πολυισοκυανικοί εστέρες, Ισοκυανάτες)

Οι πολυουρεθάνες είναι πολυεστέρες του καρβαμιδικού οξέος και διακρίνονται για τη μεγάλη χημική δραστηριότητά τους και την ικανότητα να χρησιμοποιούνται σε μεγάλα πάχη στρώσεων κατά τις συγκολλήσεις διαφόρων υλικών. Παρ' όλο ότι είναι ακριβότερες σε σύγκριση με τις άλλες θερμοσκληραινόμενες συγκολλητικές ουσίες οι εξαιρετικές ιδιότητες τους (η καλή ανθεκτικότητα σε νερό, οι μεγάλες δυνάμεις συναρμείας που αναπτύσσουν και η ικανότητα να παράγουν διάφορα αηράδη προϊόντα) υπόσχονται μελλοντικά μια ευρύτερη συμμετοχή τους στη συγκόλληση του ξύλου και των προϊόντων ξύλου.

Η ισοκυανική ομάδα ($-N=C=O$) της συγκολλητικής ουσίας είναι εκείνη που αντιδρά με ορισμένες χημικές ομάδες του προς συγκόλληση υλικού (ξύλο, κυτταρίνη, ύαλος, μέταλλο, πλαστικά, βεσνίγια) και σχηματίζει ισχυρές δυνάμεις συναρμείας (βλ. παρακάτω αντίδραση) (Σχήμα 28).



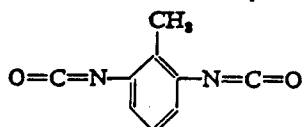
χημική ένωση της συγκολλητικής ουσίας με το ξύλο με σχηματισμό δεσμών ουρεθάνης



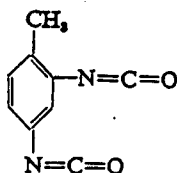
χημική ένωση της συγκολλητικής ουσίας με το ξύλο με σχηματισμό δεσμών ουρίας

Σχήμα 28

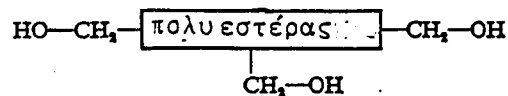
Στην περίπτωση που οι πολυουρεθάνες σχηματίζονται από τη μίξη δύο συστατικών το ρόλο του σκληρυντή έχουν οι ισοκυανάτες (εστέρες του ισοκυανικού οξέος $R-N=C=O$) που συνήθως είναι η δι- και τριϊσοκυανάτη ενώ το ρόλο της βασικής συγκολλητικής ουσίας έχουν συνήθως οι πολυεστέρες ή οι πολυαιθέρες που περιέχουν υδροξυλικές ομάδες (Σχήμα 29). Η ταχύτητα της χημικής αντίδρασης που συμβαίνει με την ανάμιξη των δύο συστατικών (Σχήμα 30) μπορεί να επηρεασθεί με κατάλληλους καταλύτες.



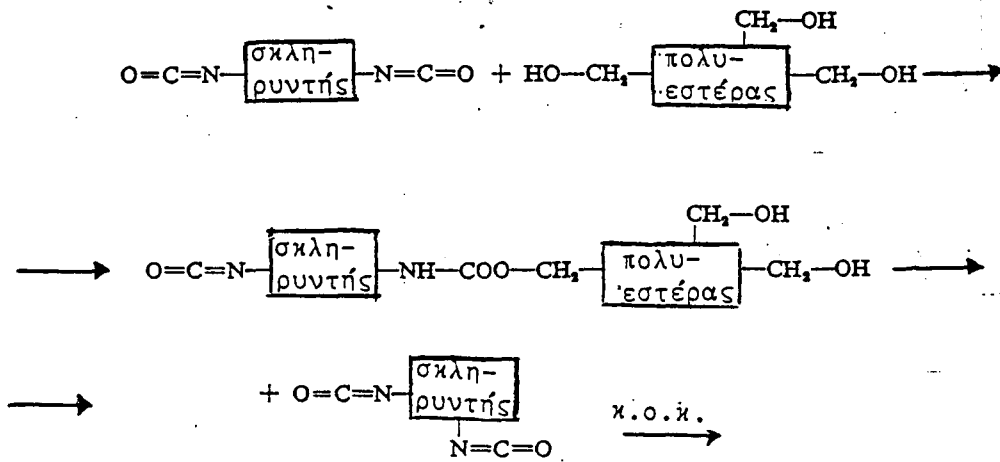
2,6- διτολυσουκυανάτη του τολουενίου



2,4- διτολυσουκυανάτη του τολουενίου



Σχήμα 29



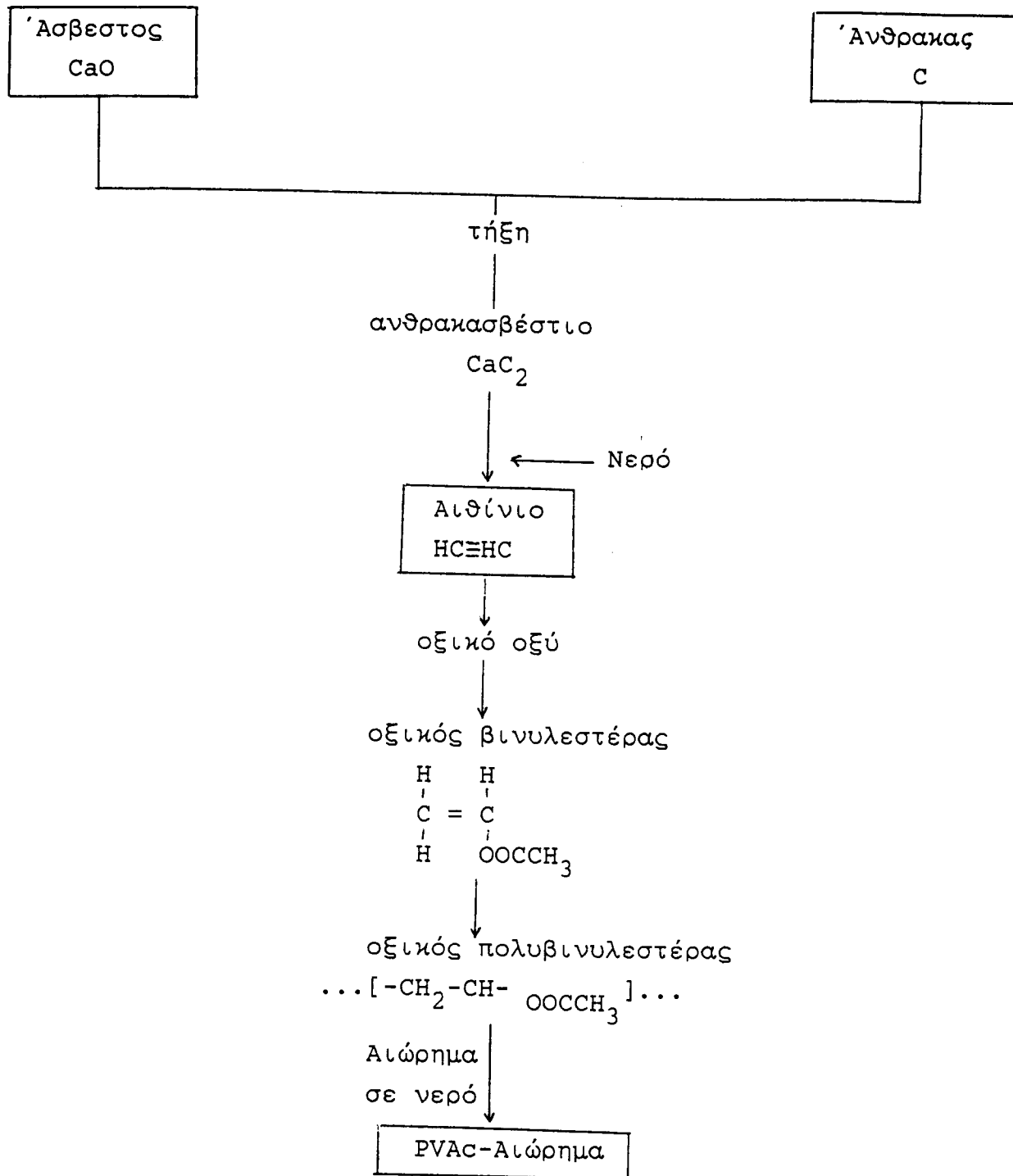
Σχήμα 30

Οι κοινές πολυουρεθάνες έχουν διάρκεια επεξεργασίας από 4-8 ώρες στους 20 °C και διάρκεια θεομής συμπίεσης κατά τη συγκόλληση από 4 ώρες μέχρι 2 ημέρες· είναι ευνόητο ότι μια αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη σκλήρυνση συνεπάγεται και αντίστοιχη μείωση της διάρκειας συμπίεσης. Για το σκοπό της επιτάχυνσης της σκλήρυνσης της συγκολλητικής ουσίας συνιστάται να επαλείφεται η επικάνειά του προς συγκόλληση υλικού με διάλυμα ουρίας (20% συγκέντρωση), οπότε η διάρκεια σκλήρυνσης μειώνεται σε 2-3 ώρες σε θερμοκρασία 20 °C. Οι πολυουρεθάνες σαν συγκολλητικές ουσίες διακρίνονται για τις εξαιρετικές ιδιότητές τους μεταξύ των οποίων οι κυριότερες είναι: δεν προσβάλλουν και δεν μεταχρωματίζουν το ξύλο, κατάλληλες για συγκόλληση διαφορετικών υλικών, δεν διαβρώνουν τα μέταλλα, δεν εκλύουν φορμαλδεΐδη, η συγκόλληση είναι ανθεκτική σε ζεστό νερό, σε επιδράσεις χημικών αντιδραστηρίων και σε προσβολές από μύκητες και βακτήρια.

Τα σημαντικότερα μειονεκτήματά τους είναι το μεγάλο κόστος τους και η αναγκαιότητα να παίρνονται κατάλληλα μέσα προστασίας για να αποφευχθούν ασθένειες των αναπνευστικών οργάνων των εργαζομένων που προκαλούνται από πτητικές ενώσεις των ισοκυανικών εστέρων.

4. Οξικός Πολυβινυλεστέρας (PVAc)

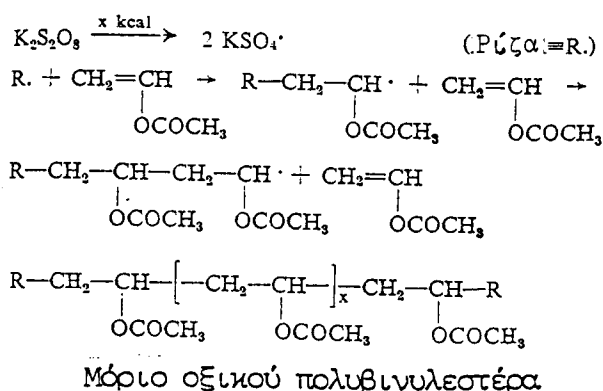
Πρόκειται για θερμοπλαστική συγκολλητική ουσία που σκληρύνεται σχετικά γρήγορα ακόμη και σε θερμοκρασίες του περιβάλλοντος και παρουσιάζει μακρά διάρκεια επεξεργασίας μετά την προσθήκη του σκληρυντή. Είναι άχρωμη, κυκλοφορεί συνήθως σαν γαλάκτωμα σε νερό, έχει το πλεονέκτημα ότι δεν είναι εύφλεγκτος, είναι ακίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία, έχει καλή ελαστικότητα δεσμών, είναι άοσμος, έχει μεγάλη διάρκεια αποθήκευσης, και μεγάλη αντοχή δεσμών. Τα μειονεκτήματά της είναι ότι έχει μεγαλύτερο κόστος από τις συγκολλητικές ουσίες πολυσιμπυκνώσεως (με εξαίρεση τη ρεσορκινόλη), ότι εμφανίζει ερπυσμό όταν η συγκόλληση υπόκειται επίδραση υψηλών θερμοκρασιών ή τάσεων εφελκυσμού



Σχηματική παράσταση σύνθεσης οξικού πολυβινυλεστέρα (PVC)

με αποτέλεσμα την εξασθένιση των δεσμών· ένα σημαντικό επίσης μειονέκτημα είναι ότι δεν είναι ανθεκτική σε επίδραση υγρασίας ή νερού και σε προσβολές βακτηρίων ή μυκήτων. Η ανθεκτικότητα σε υγρασία ή νερό μπορεί να βελτιωθεί με προσθήκη κατάλληλων συγκολλητικών ουσιών πολυσιμπυκνώσεως.

Σαν πρώτη ύλη για την παρασκευή αυτής της συγκολλητικής ουσίας χρησιμοποιείται ο οξικός βινυλεστέρας ο οποίος παρουσία γαλακτοποιητών (πολυβινυλική αλκοόλη ή υδροξυαιθυλική κυτταρίνη) και με τη βοήθεια μηχανικών μέσων καταμερίζεται (διασπείρεται) σε νερό. Η έναρξη της αντίδρασης του πολυμερισμού γίνεται με την προσθήκη υπερθειϊκού νατρίου ή καλίου και σύγχρονη αύξηση της θερμοκρασίας. Το είδος του προστιθέμενου γαλακτοποιητή καθορίζει τη διάμετρο των μεριδίων διασποράς της συγκολλητικής ουσίας των οποίων η διάμετρος, στην περίπτωση που η συγκολλητική ουσία προορίζεται για συγκόλληση ξύλου, κυμαίνεται από 1 μέχρι 2 μμ. Η αντοχή των δεσμών συγκόλλησης εξαρτάται από το είδος και την κατάσταση επιφάνειας των προς συγκόλληση υλικών, από τις προσθετες ουσίες, από το βαθμό πολυμερισμού της συγκολλητικής ουσίας και τις συνθήκες επεξεργασίας της.

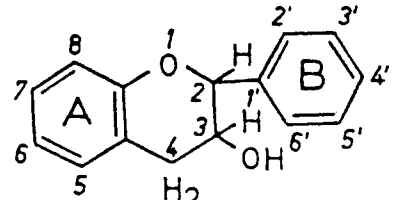


Η συγκόλληση συνήθως γίνεται στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος (ψυχρή συγκόλληση) με γαλάκτωμα της συγκολλητικής ουσίας· όμως είναι δυνατή επίσης και θερμή συγκόλληση σε θερμοκρασίες μέχρι 100 °C.

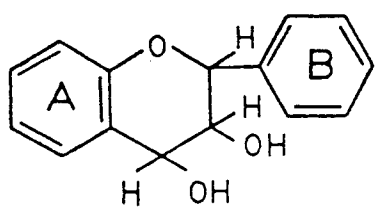
5. Συγκολλητικές ουσίες με βάση τις φυτικές ταννίνες

Ήδη από τη δεκαετία του 50 αρχίζει να διαφαίνεται το ενδιαφέρον για την αξιοποίηση ταννινών σαν πρώτων υλών στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών ξύλου. Βασικός στόχος είναι η αντικατάσταση των συνθετικών συγκολλητικών ουσιών τύπου φαινόλης που παράγεται από το πετρέλαιο από άλλες οργανικές ενώσεις παρόμοιας δομής και ιδιοτήτων που προέρχονται από διαρκώς ανανεούμενες φυτικές ύλες. Το ενδιαφέρον αυτό ιδιαίτερα εντάθηκε μετά την ενεργειακή κρίση (κρίση πετρελαίου) του 1973. Σήμερα σε αρκετές χώρες παράγονται και αξιοποιούνται βιομηχανικώς από τις ταννίνες κατάλληλες συγκολλητικές ουσίες ξύλου με φαινολικό χαρακτήρα ενώ σε άλλες χώρες έχει σχεδιασθεί η βιομηχανική παραγωγή τους. Η παραγωγή των ταννινών από τις φυτικές ύλες όπου περιέχονται (κυρίως φλοιός διαφόρων δασικών ειδών) γίνεται με εκχύλιση με χρησιμοποίηση

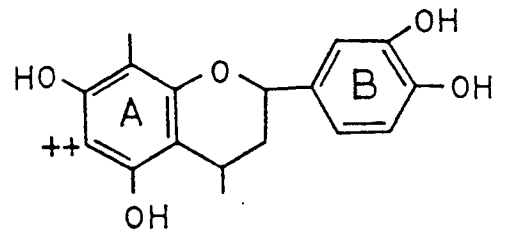
διαφόρων διαλυτών όπως είναι το νερό, το βενζόλιο, η αιθανόλη, ο αιθέρας και το καυστικό νάτριο. Οι ταννίνες από χημικής άποψης διακρίνονται στις υδρολύσιμες και τις συμπυκνωμένες. Ενδιαφέρον για την αξιοποίησή τους στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών παρουσιάζουν μόνο οι συμπυκνωμένες ταννίνες επειδή δείχνουν ισχυρή ικανότητα αντίδρασης με τη φορμαλδεΐδη και ευρίσκονται στη φύση σε μεγάλες ποσότητες. Οι συμπυκνωμένες ταννίνες παράγονται κυρίως από το φλοιό ή το ξύλο διαφόρων δασικών ειδών από τα οποία τα κυριότερα ανήκουν στα γένη *Acacia*, *Schinopsis*, *Rhizophora*, *Brugiera*, *Tsuga*, *Pseudotsuga*, *Picea*, *Larix* και *Pinus*. Οι συμπυκνωμένες ταννίνες είναι κυρίως ολιγομερή ή πολυμερή προϊόντα συμπύκνωσης της πολυυδροξυφλαβόνης τύπου κατεχίνης (I) ή λευκοανθοκυανιδίνης (II), και η χημική δομή τους διαφέρει ανάλογα με τη φυτική ύλη που προέρχονται κι απ' το βαθμό συμπύκνωσης των δομικών μονάδων τους. Έτσι π.χ. ο δακτύλιος A της δομικής μονάδας των ταννινών του γένους *Acacia* έχει κυρίως τη δομή της ρεσορκίνης (III) ενώ ο αντίστοιχος δακτύλιος των ταννινών του γένους *Pinus* τη δομή της φλωρογλυκίνης (VI) (Σχήμα 31).



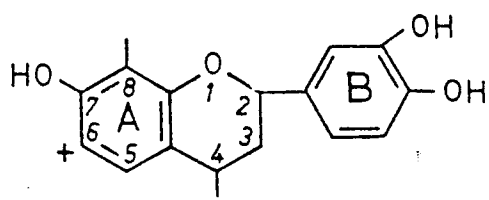
I 3 - φλαβανόλη



II 3,4 - φλαβανοδιόλη



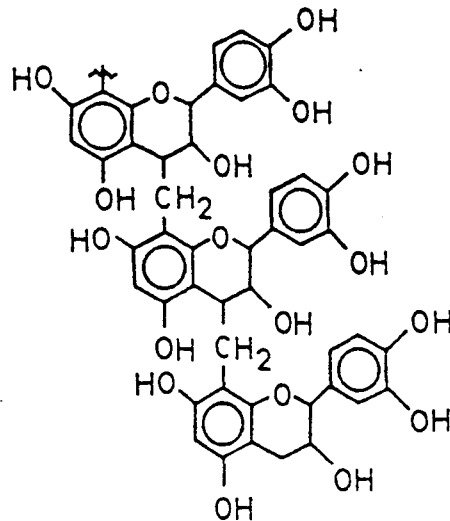
III Δακτύλιος (A) ρεσορκίνης της δομικής μονάδας ταννινών του γένους *Acacia*



VI Δακτύλιος (A) φλωρογλυκίνης της δομικής μονάδας ταννινών του γένους *Pinus*

Σχήμα 31. Δομικές μονάδες συμπυκνωμένων ταννινών (Ayla/Weissmann 1982)

Οι συμπυκνωμένες ταννίνες συμπεριφέρονται κατά την αντίδρασή τους με αλδεΐδες όπως και οι φαινόλες. Τα προϊόντα της αντίδρασης είναι αδιάλυτα υψηλού μοριακού βάρους προϊόντα συμπύκνωσης. Η φορμαλδεΐδη η οποία χρησιμοποιείται ευρέως σαν σκληρυντής των συγκολλητικών ουσιών ξύλου μπορεί να αντιδράσει με τα ενεργά άτομα C του δακτυλίου A της δομικής μονάδας των ταννινών και να συνδεθεί με σχηματισμό μεθυλοσμάδων. Οι εξαιρετικά δραστικές μεθυλοσμάδες μπορούν στη συνέχεια με αποβολή νερού και σχηματισμό μεθυλενικών δεσμών να ενωθούν με άλλα μόρια των ταννινών και να σχηματίσουν πολυδιάστατα μόρια (Σχήμα 32).



Σχήμα 32. Πολυδιάστατο μόριο Ταννίνης - Φορμαλδεΐδης (Dix/Marutzky 1982)

Η εξαιρετικά μεγάλη ταχύτητα αντίδρασης των ταννινών με τη φορμαλδεΐδη αποτελεί μειονέκτημα από την άποψη ότι μετά την αντίδραση η διάρκεια ζωής του μίγματος της συγκολλητικής ουσίας είναι εξαιρετικά μικρή. Γι' αυτό το λόγο προτιμότερη είναι η χρησιμοποίηση της ολιγότερο δραστικής παραφορμαλδεΐδης ή εξαμεθυλοτετραμίνης σαν σκληρυντών.

Ένα άλλο μειονέκτημα των ταννινών αφορά το ιξώδες τους το οποίο είναι πολύ μεγαλύτερο απ' ό,τι συνθετικές φαινόλες της ίδιας συγκέντρωσης. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη εκτός των φαινολικών συστατικών και μη φαινολικών συνοδών ουσιών όπως είναι τα σάκχαρα και οι πηκτίνες. Η μείωση του μεγάλου ιξώδους των ταννινών έχει επιτευχθεί στην πράξη με διάφορους τρόπους όπως π.χ. η προσθήκη μικρών ποσοτήτων συνθετικών συγκολλητικών ουσιών π.χ. φαινόλης ή ουρίας ή ο χειρισμός των ταννινών με οξέα ή αλκάλια με σκοπό την υδρόλυση των υπαρχόντων μεγαλομοριακών μη φαινολικού χαρακτήρα συνοδών ενώσεων.

Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι η σημασία των ταννινών σαν αμιγών συγκολλητικών ουσιών ξύλου, εξ' αιτίας των παραπάνω μειονεκτημάτων αλλά και των σχετικά εύθροπτων συγκολλητικών δεσμών που παρουσιάζουν, είναι μικρή· αντίθετα η χρήση τους είναι δυνατή - κι αυτό γίνεται στην πράξη - όταν χρησιμοποιούνται σε μίξη με άλλες συνθετικές ενώσεις τους λεγόμενους "ενισχυτές" όπως είναι οι φαινόλη, η κρεσόλη, η ξυλενόλη και οι ισοκυανικοί εστέρες. Όπως προκύπτει από διάφορες έρευνες που έγιναν σε ξένες χώρες και στην Ελλάδα ο φλοιός ορισμένων δασοπονικών ειδών πεύκης που φύονται στην Ελλάδα (*Pinus halepensis* και *Pinus brutia*) είναι κατάλληλος για την παραγωγή συγκολλητικών ουσιών ταννίνης-φορμαλδεΐδης.

Πίνακας 9. Ιδιότητες συγκολλητικών ουσιών μετά την πλήρη σκλήρυνσή τους

Συγκολλητικές ουσίες	Αντοχή σε διάτμηση (Kp/cm ²)		PH	Προσρόφηση νερού μετά 24 ώρες εμ- βάπτωσης(%)	Όριο ελα- στικότητας Mp/cm ²	Χρώμα	Ανθεκτικότητα έναντι					
	Ξηρή κατάσταση	24 ώρες εμβά- πτωση σε νερό					Νερού 20°C	Νερού 100°C	Αλκοόλης (96%)	Οργανικών διαλυμάτων	Οξέων (10%)	Αλκαλι- (2%)
Καζεΐνη	80	10	10	7...10	38	κίτρινο	-	-	+	+	-	-
Γλουτολίνη	100	0	6			καστανό	-	-	-	+	-	-
Δεξτρίνη	80	0	5			κίτρινο	-	-	-	-	-	-
Νιτροκυτταρίνη	100	10	6	0,6	10...30	κίτρινο	(+)	-	-	-	-	-
Φαινόλη-Φορμαλδεΐδη												
- ψυχρής σκλήρυνσης	100	80	3	0	10...100	καστανό	+	(+)	+	+	+	(+)
- θερμής σκλήρυνσης	100	90	10	0	10...100	καστανό	+	(+)	+	+	+	+
Ρεσορκίνη-Φορμαλδεΐδη	100	90	7,5	0	10...100	καστανό	+	+	+	+	+	+
Ουρία-Φορμαλδεΐδη												
- ψυχρής σκλήρυνσης	100	10	5	0,8	80	άχρωμο	(+)	-	+	+	-	-
- θερμής σκλήρυνσης	100	30...60	6	0,8	80	άχρωμο	(+)	-	+	+	-	-
Μελαμίνη-Φορμαλδεΐδη	100	70	7,5	0,1	80...100	άχρωμο	+	(+)	+	+	-	-
Ακόρεστος Πολυεστέρας	80	20	4,5	0,2	40...60	ασθενώς κίτρινο	+	-	+	+	(+)	(+)
Εποξειδική ρητίνη												
- ψυχρής σκλήρυνσης	80	60	8	0	40...50	άχρωμο	+	(+)	+	+	+	+
- θερμής σκλήρυνσης	100	80	6	0	40...60	άχρωμο	+	(+)	+	+	+	+
Πολυουρεθάνη	100	80	7	0	40	άχρωμο	+	+	+	+	+	+
Οξικός Πολυβινυλεστέρας	100	5	5	2	25	άχρωμο	-	-	-	-	-	-
Χλωριομένο Καουτσούκ			7	0		κίτρινο	+	(+)	+	(+)	+	+
Εύτηκτη θερμοπλαστική ρητίνη (Πολυαιθυλένιο/Οξι- κός Πολυβινυλεστέρας)	80	6	7	0,6	10	άχρωμο μέχρι καστανό	-	-	-	-	-	-

-: μη ανθεκτική, (+): μέτρια ανθεκτική, +: ανθεκτική

Βιβλιογραφία

- Autorenkollektiv 1975. Werkstoffe aus Holz. VEB Fachbuchverlag, Leipzig
- Autorenkollektiv 1984. Wissenspeicher Holztechnik. VEB Fachbuchverlag, Leipzig
- Ayla G., Weissmann, G. 1981. Verwendung der Polyphenole aus der Rinde von Pinus brutia Ten. zur Herstellung von Holzleimen. Holz als Roh-Werkstoff 39: 91-95
- Deppe H-J, Ernst, K. 1964. Technologie der Spanplatten
- Dix B., Marutzky, R. 1982. Möglichkeiten der Verleimung von Holz mit Klebstoffen auf der Basis von natürlichen Polyphenolen. Adhäsion Nr. 12.
- Dunky, M., Eissfeldt D., Henke H., Müller R., Munk F., Nicolay A. 1988. Duroplastische Leime und Holzwerkstoffe. Band 10. Duroplaste in Becker/Braun. Kunststoff-Handbuch. Carl Hanser Verlag München, Wien
- Houwink R., Salomon G. 1965. Adhesion and Adhesives. Elsevier Publishing Company. Amsterdam-London-New York
- Κάββουρας Π. 1985. Εγκυλίσματα φλοιού τραχείας και χαλεπίου πεύκης σαν συστατικά ξυλόκολλας. Δασική Έρευνα VI (1): 21-42
- Pizzi A., Scharfetter H., Kes W. 1981. Adhesives and techniques open new possibilities for the wood processing industry. Experience with tannin based adhesives. Holz Roh-Werkstoff 39: 85-89
- Seifert K. 1960. Angewandte Chemie und Physikochemie der Holztechnik VEB Fachbuchverlag, Leipzig
- Voulgaridis, E., Grigoriou A., Passialis C. 1985. Investigations on bark extractives of Pinus halepensis M. Holz Roh-Werkstoff 43: 269-272.
- Τσουμής, Γ. 1986. Επιστήμη και Τεχνολογία του Ξύλου. Τόμος Β. Βιομηχανική αξιοποίηση. Θεσσαλονίκη.

B. ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΓΝΙΝΩΝ ΚΑΙ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΞΥΛΟΥ

1. Εισαγωγή

Η χρήση φυσικών συγκολλητικών ουσιών φυτικής ή ζωϊκής προέλευσης όπως τα κόμμεα, οι αμυλόκολλες, οι κόλλες από ορό αίματος ή από δέρματα ζώων κ.ά. στις συγκολλήσεις ξύλου είναι γνωστή από αρχαιοτάτων χρόνων. Με την ανάπτυξη φθηνών και καλύτερης ποιότητας συνθετικών συγκολλητικών ουσιών όπως είναι τα πολυμερή του βινυλίου και του ακρυλίου, οι θερμοσκληραινόμενες ρητίνες (ουρία-, φαινόλη-, και ρεσορκίνη-φορμαλδεΰδη), κ.ά., η χρήση και σημασία των φυσικής προέλευσης συγκολλητικών ουσιών ξύλου μετά το 1960 περιορίζεται στο ελάχιστο. Όμως η αύξηση της τιμής του πετρελαίου ως αποτέλεσμα της ενεργειακής κρίσης του 1973 η οποία συμπαρέσυρε το κόστος παραγωγής των συνθετικών συγκολλητικών ουσιών και ιδίως των φαινολοπλαστικών επανέφερε στο προσκήνιο το ενδιαφέρον αντικατάστασή τους από φυσικές ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Έτσι μετά το 1973 αναπτύσσονται έντονες ερευνητικές προσπάθειες για την αξιοποίηση ορισμένων φυτικής προέλευσης ανανεώσιμων πρώτων υλών αυτούσιων ή μετά από κατάλληλες τροποποιήσεις ως πρώτων υλών σε συγκολλήσεις προϊόντων ξύλου. Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται σε τρεις κατηγορίες φυτικών πρώτων υλών: των ταννινών, των λιγνινών και των υδατανθράκων (1) (2). Με δεδομένο ότι σε προηγούμενη εργασία μου (3) αναπτύχθηκαν οι δυνατότητες αξιοποίησης των ταννινών στην παρούσα μελέτη εξετάζονται τα πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα και οι προοπτικές ανάπτυξης συγκολλητικών ουσιών ξύλου από λιγνίνες και υδατάνθρακες.

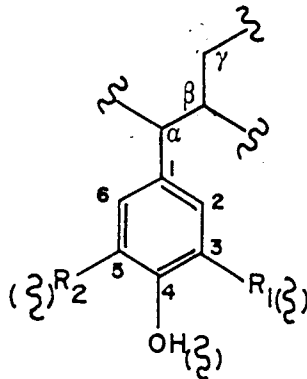
2. Αξιοποίηση των λιγνινών

2.1 Είδη λιγνινών

Η λιγνίνη ως συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων του ξύλου των διαφόρων φυτικών ειδών είναι μία από τις πλέον διαδεδομένες (η δεύτερη μετά την κυτταρίνη) πολυμερείς ενώσεις που υπάρχουν στη φύση. Μεγάλες ποσότητες λιγνίνης οι οποίες ανέρχονται περίπου σε 50 εκατομύρια τόννους ετησίως προκύπτουν ως υποπροϊόντα παραγωγής ξυλοπολτού ο οποίος προορίζεται για την κατασκευή χαρτιού. Ανάλογα με τις μεθόδους παραγωγής ξυλοπολτού διακρίνονται οι ακόλουθες κατηγορίες λιγνινών: α) θειϊκή λιγνίνη ή λιγνίνη kraft (μέθοδος kraft), β) αλκαλική λιγνίνη (μέθοδος σόδας), γ) λιγνινοσουλφονικά άλατα (όξιμες θειώδεις μέθοδοι) και δ) οργανικοδιαλυτές λιγνίνες (μέθοδος οργανικών διαλυμάτων). Επίσης η λιγνίνη απομένει ως υποπροϊόν της όξινης υδρόλυσης του ξύλου με την οποία παράγονται σάκχαρα και άλ-

λες χρήσιμες χημικές ενώσεις. Παρά τις πολυάριθμες ερευνητικές προσπάθειες και με εξαίρεση ορισμένες χρήσεις ως γαλακτοποιητή, μέσου διασποράς, συγκολλητικής ουσίας κ.ά., η κύρια αξιοποίηση της λιγνίνης παραμένει η καύση της για παραγωγή ενέργειας η οποία όμως δεν θεωρείται ορθολογική χρήση.

Η λιγνίνη στη φυσική της κατάσταση είναι ένα τριδιάστατο πολυμερές το οποίο αποτελείται από μονάδες φαινυλοπροπανίου συνδεδεμένες μεταξύ τους με δεσμούς άνθρακος-άνθρακος ή άνθρακος-οξυγόνου (Σχήμα 1) (4).



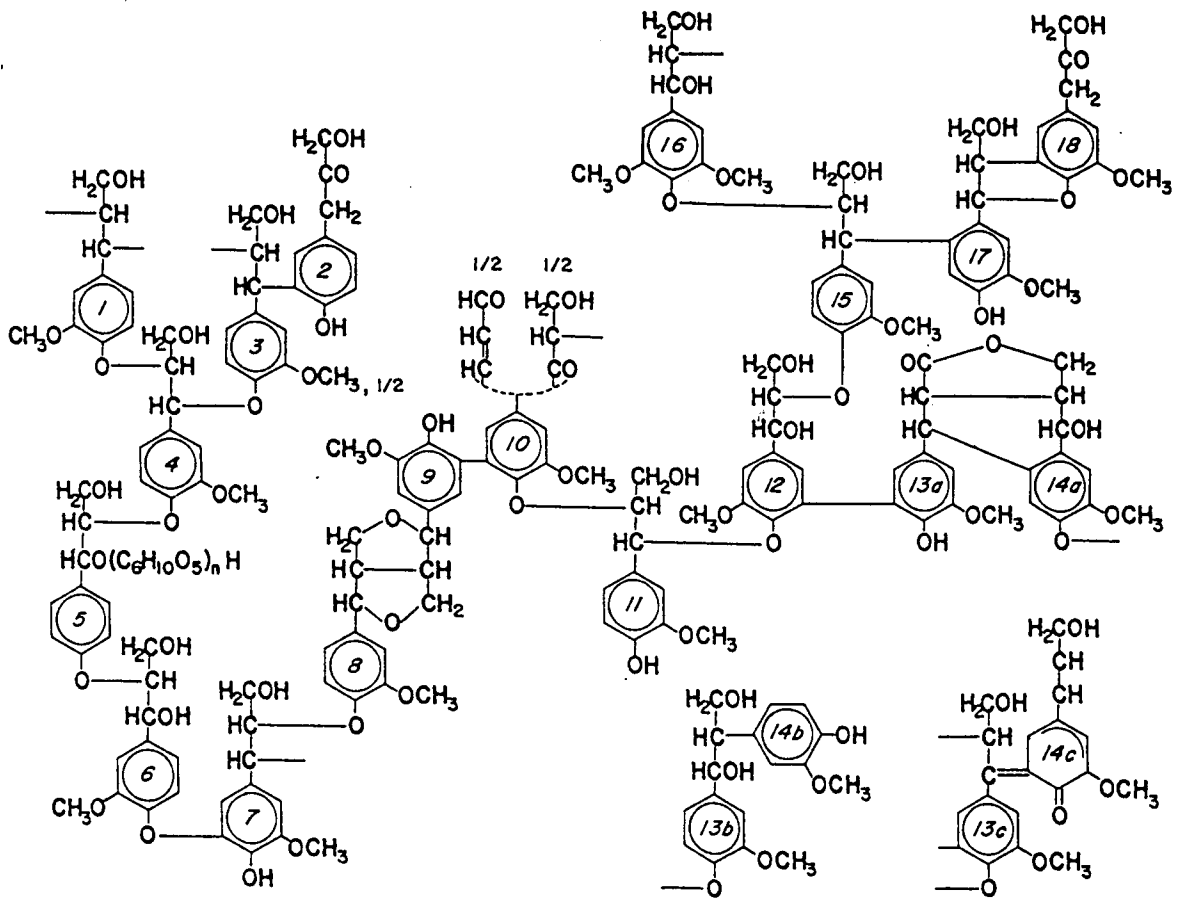
Σχ. 1. Μονάδες φαινυλοπροπανίου της λιγνίνης: $R_1, R_2 = H, OCH_3$ ή / και (ξ) πιθανές θέσεις σύνδεσης με άλλες μονάδες φαινυλοπροπανίου (4)

Fig.1. Phenyl propanoid units of lignin: $R_1, R_2 = H, OCH_3$, or/and (ξ) =possible linkage to other phenyl propanoid units (4)

Ένα μοντέλο του μεγαλομορίου της λιγνίνης της ερυθρελάτης αποτελούμενο από 18 μονάδες φαινυλοπροπανίου δείχνεται στο Σχήμα 2 (5).

Οι λιγνίνες που προκύπτουν ως υποπροϊόντα της χημικής πολτοποίησης ή της όξινης υδρόλυσης του ξύλου γνωστές με τον όρο τεχνικές λιγνίνες (ΤΛ) έχουν διαφορετική χημική δομή από τη φυσική λιγνίνη επειδή το μακρομόριο αυτής υπόκειται σε έντονες χημικές μεταβολές κατά τη διάρκεια των παραπάνω χημικών διεργασιών. Εξ' αιτίας των μεταβολών αυτών οι τεχνικές λιγνίνες σε σύγκριση με τη φυσική λιγνίνη έχουν μικρότερο μοριακό βάρος όμως εξακολουθούν να διατηρούν τον πολυμερή χαρακτήρα της. Έτσι κατά τη χημική πολτοποίηση του ξύλου με τις όξινες θειώδεις μεθόδους η παρουσία στο διάλυμα βρασμού των ιόντων (HSO_3^-) προκαλεί διάσπαση των αιθερικών δεσμών και εισάγει σε ορισμένες θέσεις του μακρομορίου της λιγνίνης τις όξινες σουλφονικές ομάδες (SO_3H^-) οι οποίες καθιστούν τα λιγνινοσουλφονικά άλατα ευδιάλυτα στο νερό. η ύπαρξη αυτών των χημικών ομάδων, οι οποίες προσδίνουν υγροσκοπικότητα στη λιγνίνη σε συνδυασμό με τον πολυμερή χαρακτήρα της, δυσχεραίνει την αξιοποίηση των λιγνινοσουλφονικών αλά-

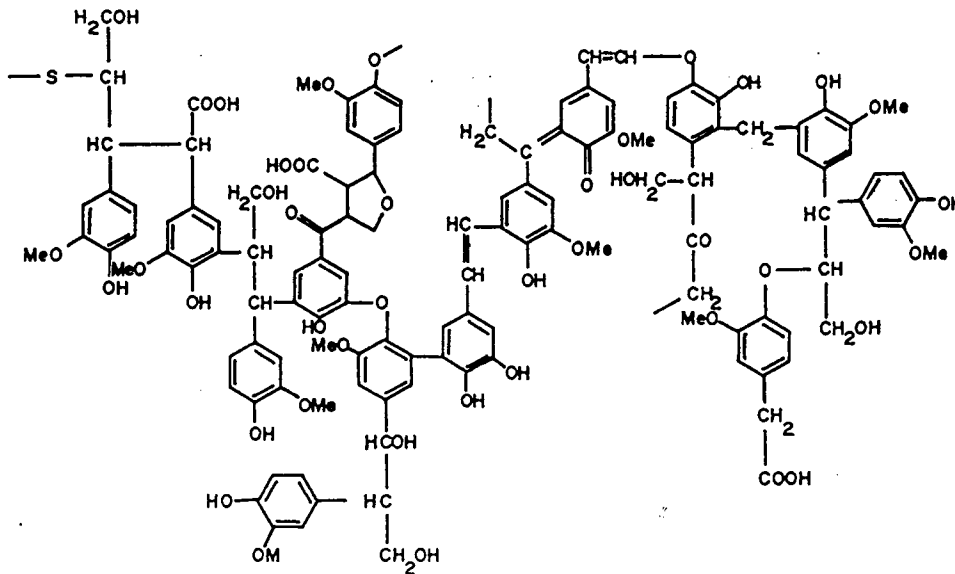
των ως πρώτων υλών για συγκολλητικές ουσίες.



Σχ. 2. Δομικό μοντέλο της λιγνίνης της ερυθρελάτης κατά τον Freudenberg (5)

Fig.2. Structural scheme of spruce lignin according to Freudenberg (5)

Κατά την πολτοποίηση του ξύλου με τη μέθοδο kraft η αποικοδόμηση της φυσικής λιγνίνης συμβαίνει με διάσπαση των αλκυλοαρυλο-αιθερικών δεσμών (β-0-4) με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων φαινολικών υδροξυλίων (Σχήμα 3) (6). η ύπαρξη περισσότερων φαινολικών υδροξυλίων καθιστά τη λιγνίνη kraft σε σύγκριση με τα λιγνινοσουλφονικά άλατα καταλληλότερη από την άποψη αξιοποίησής της σε συγκολλητικές ουσίες όμως λόγω του υψηλότερου κόστους καθαρισμού που απαιτεί η απόληψή της από τα απόνερα πολτοποίησης του ξύλου σε σχέση με τα λιγνινοσουλφονικά άλατα (Πίνακας 1) η έρευνα αξιοποίησης της λιγνίνης kraft σε συγκολλητικές ουσίες εμφανίζεται πιο περιορισμένη (7).



Σχ. 3. Δομικό μοντέλο λιγνίνης kraft από κωνοφόρα κατά τον Marton (6)

Fig.3. Structural scheme of a softwood kraft lignin by Marton (6)

Πίνακας 1. Κόστος θερμοσκληραινόμενων ρητινών και τεχνικών λιγνινών (7)

	Κόστος*
	Δολάρια (ΗΠΑ) /Kg (Ξηρού βάρους)
Ουρία-Φορμαλδεΐδη	0,35-0,44
Μελαμίνη-Φορμαλδεΐδη	1,43-1,54
Φαινόλη-Φορμαλδεΐδη	0,75-0,84
Λιγνινοσουλφονικά άλατα	0,20-0,40
Λιγνίνη kraft	0,70-0,75

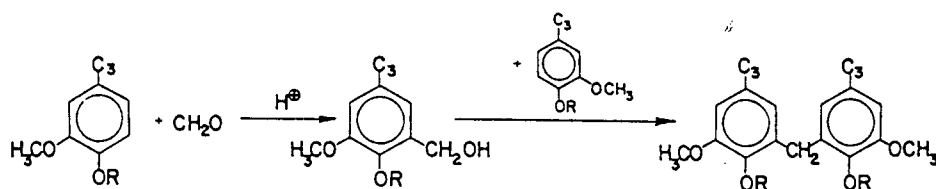
*: τιμές του 1990

2.2 Ιδιότητες των λιγνινών σε σχέση με την αξιοποίησή τους ως συγκολλητικών ουσιών ξύλου

Το εμπορικό ενδιαφέρον αξιοποίησης των τεχνικών λιγνινών ως υποπροϊόντων βασίζεται στο φαινολικό χαρακτήρα τους και στο γεγονός ότι είναι διαθέσιμες σε τεράστιες ποσότητες οι οποίες εάν δεν αξιοποιηθούν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Μεταξύ των διαφόρων δυνατοτήτων αξιοποίησης των τεχνικών λιγνινών έντονα έχει ερευνηθεί τα τελευταία 20 χρόνια η συμμετοχή τους στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών

ξύλου με απώτερο σκοπό την ολική ή μερική αντικατάσταση της συνθετικής φαινόλης.

Η λιγνίνη μπορεί να σχηματίσει κατόπιν αντίδρασης με τη φορμαλδεΐδη προϊόντα συμπύκνωσης (Σχήμα 4) (4) όμως συγκρινομένη με τη συνθετική φαινόλη υστερεί όσο αφορά τη χημική δραστηριότητά της. Αυτό οφείλεται στο μικρότερο αριθμό των φαινολικών υδροξυλίων του αρωματικού δακτυλίου της και στην ύπαρξη μεθοξυλικών ομάδων και πλευρικών αλύσεων οι οποίες μπλοκάρουν τις ορθο-και παρά-ενεργές θέσεις του δακτυλίου με αποτέλεσμα να μειώνεται ο αριθμός των ελεύθερων θέσεων του προς αντίδραση.

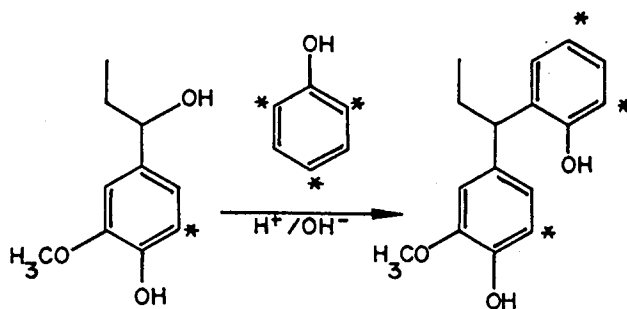


Σχ. 4. Σύνδεση λιγνίνης με φορμαλδεΐδη (4)

Fig.4. Cross-linking of lignin by formaldehyde (4)

Αξιοσημείωτο είναι ότι η χημική δραστηριότητα της λιγνίνης ως υποπροϊόντος εξαρτάται όχι μόνο από το είδος της λιγνινοκυτταρινικής ύλης απ' την οποία αποχώρισθηκε αλλά κι από τη μέθοδο διαχωρισμού. Έτσι σχετικές έρευνες έδειξαν ότι η λιγνίνη του σακχαροκάλαμου έχει μεγαλύτερη χημική δραστηριότητα από τη λιγνίνη kraft των κωνοφόρων η οποία υπερτερεί έναντι των λιγνινοσουλφονικών αλάτων. Ιδιαίτερης σημασίας είναι επίσης το γεγονός ότι οι οργανικοδιαλυτές λιγνίνες πλεονεκτούν έναντι όλων των άλλων κατηγοριών τεχνικών λιγνινών όσο αφορά την καθαρότητα και τη χημική δραστηριότητα (2).

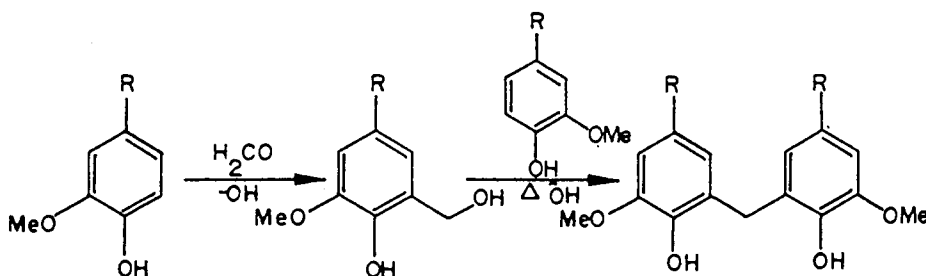
Η μειωμένη ικανότητα αντίδρασης της λιγνίνης με τη φορμαλδεΐδη απαιτεί σε σύγκριση με τη συνθετική φαινόλη υψηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερη διάρκεια θερμής συμπίεσης όταν χρησιμοποιείται αυτήςια στην παραγωγή συγκολλημένων προϊόντων ξύλου. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο οι κύριες ερευνητικές προσπάθειες απέβλεπαν και αποβλέπουν στη βελτίωση της χημικής δραστηριότητας της λιγνίνης ώστε κατόπιν αντίδρασης με τη φορμαλδεΐδη να παράγονται πολυμερείς ενώσεις με υψηλό βαθμό συμπύκνωσης όπως συμβαίνει και με τη συνθετική φαινόλη. Δύο μεθοδολογίες έχουν εφαρμοσθεί για την επίτευξη αυτού του σκοπού: η χημική και η βιοχημική. Στην κατηγορία των χημικών μεθόδων ανήκουν: α) η φαινολοποίηση της λιγνίνης δηλ. η εισαγωγή μορίων συνθετικής φαινόλης στο μακρομόριό της έτσι ώστε ν' αυξηθούν



Σχ. 5. Αύξηση των ενεργών θέσεων (*) τμημάτων της λιγνίνης με φαινολοποίηση (1)

Fig.5. The increase of reactive sites (*) on lignin by phenolysis (1)

οι ενεργές θέσεις του αρωματικού δακτυλίου (Σχήμα 5), β) η διάσπαση των μεθοξυλικών ομάδων της λιγνίνης με διάφορα χημικά αντιδραστήρια όπως το υδροϊωδικό οξύ, το διχρωμικό νάτριο κ.ά. η οποία οδηγεί σε αύξηση του αριθμού των φαινολικών υδροξυλίων, γ) η υδροξυμεθυλίωση της λιγνίνης δηλ. η εισαγωγή στο μόριο της λιγνίνης μεθυλολικών ομάδων (CH₂OH) κατόπιν αντίδρασης με τη φορμαλδεΐδη σε αλκαλικό περιβάλλον (Σχήμα 6) (1).



Σχ. 6. Υδροξυμεθυλίωση της λιγνίνης με φορμαλδεΐδη σε αλκαλικό διάλυμα (1)

Fig.6. Hydroxymethylation of lignin with formaldehyde in alkaline solution (1)

Σύμφωνα με τις βιοχημικές μεθόδους η τροποποίηση της χημικής δομής της λιγνίνης επιτυγχάνεται κατόπιν αποικοδόμησής της με κατάλληλα ένζυμα όπως π.χ. οι φαινολοοξειδάσες οι οποίες προκαλούν μερικό αποπολυμερισμό του μακρομορίου και διάσπαση των μεθοξυλικών ομάδων έτσι ώστε η τροποποιημένη λιγνίνη να διαθέτει υψηλή ικανότητα πολυσυμπύκνωσης χωρίς να είναι απαραίτητη η παρουσία της φορμαλδεΐδης (8) (9).

2.3 Εφαρμοσμένη έρευνα αξιοποίησης των λιγνινών στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών ξύλου

Οι μέχρι σήμερα ερευνητικές εργασίες που αφορούν την αξιοποίηση των διαφόρων κατηγοριών λιγνίνης στη σύνθεση συγκολλητικών ουσιών ανάλογα με τις τεχνικές που εφαρμόζουν διακρίνονται στις ακόλουθες τρεις κατηγορίες: α) χρησιμοποίηση αμιγών τεχνικών λιγνινών των οποίων η ικανότητα συμπύκνωσης επιδιώκεται να βελτιωθεί με διάφορες τεχνικές όπως είναι: παρατεταμένη διάρκεια θερμικού χειρισμού, εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών, κατάλληλη ρύθμιση του pH, προσθήκη διαφόρων χημικών ενώσεων σε μικρές ποσότητες όπως π.χ. οξέων, αλδεϋδών, αμινών, πρωτεϊνών, πολυακρυλαμιδίων, μαλεϊκού ανυδρίτη κ.ά., β) μίξη και συναντίδραση των τεχνικών λιγνινών με ουρία-, φαινόλη-, ρεσορκινόλη-φορμαλδεϋδη, διϊσοκυανικών εστέρων κι άλλων συνθετικών ρητινών και γ) συνδυασμός των α) και β).

Χρησιμοποίηση αμιγών λιγνινοσουλφονικών αλάτων (ΛΣΑ) ως συγκολλητικών ουσιών για μοριοπλάκες σύμφωνα με τη μέθοδο των Pedersen και Rasmussen (10) δεν έτυχε βιομηχανικής εφαρμογής προφανώς για οικονομικούς λόγους επειδή απαιτούσε αφ' ενός υπερβολικά μεγάλη διάρκεια θερμής συμπίεσης και επιπρόσθετο θερμικό χειρισμό, και αφ' ετέρου προκαλούσε διάβρωση των μεταλλικών κατασκευών της παραγωγικής διαδικασίας. Η τροποποίηση της παραπάνω μεθόδου με χρήση ισχυρών οξέων όπως του θειϊκού οξέως μείωσε σε κανονικά όρια την ταχύτητα συμπύκνωσης των (ΛΣΑ) και συνεπώς τη διάρκεια θερμής συμπίεσης, αλλά η διάβρωση των μετάλλων εξακολουθούσε να δημιουργεί προβλήματα (11). Πλεονεκτικότερη μπορεί να χαρακτηριστεί η μέθοδος Nimz και συνεργατών (12) κατά την οποία βελτίωση του βαθμού συμπύκνωσης των (ΛΣΑ) επιτυγχάνεται με επίδραση H_2O_2 και τη παρουσία SO_2 ως καταλύτη. Κατά τους Roffael και Rauch (13) βελτίωση της ικανότητας συμπύκνωσης των (ΛΣΑ) μπορεί να επιτευχθεί με κατάλληλη μείωση του pH. Σύμφωνα με άλλες έρευνες των Φιλίππου και συνεργατών (14) (15) η χρήση (ΛΣΑ) ως συγκολλητικών ουσιών για μοριοπλάκες είναι δυνατή εφ' όσον προηγηθεί αύξηση της χημικής δραστηριότητας του ξύλου με H_2O_2 ή και HNO_3 και προσθήκη μικρών ποσοστών φουρφουρυλικής αλκοόλης. Οι Forss και Fuhrmann (16) αξιοποιώντας τη διαπίστωση ότι, μετά τον αποχωρισμό με υπερφυγόκεντρο από τα (ΛΣΑ) των μικρού μοριακού βάρους συνωδών ενώσεων (σάκχαρα, σακχαρινικά οξέα, πηκτίνες κ.ά.), το μεγαλομοριακό κλάσμα της λιγνίνης που απομένει διαθέτει υψηλή ικανότητα συμπύκνωσης, πέτυχαν να αντικαταστήσουν τη συνθετική φαινόλη με το κλάσμα αυτό σε συγκολλήσεις μοριοπλακών και αντικολλητών σε ποσοστά

40 έως 70%. Παρόμοια τεχνική εφαρμόσθηκε από τον Lange και συνεργάτες (17). Από σχετικές έρευνες που έγιναν στις Η.Π.Α. και στον Καναδά προέκυψε ότι η υδροξυμεθυλίωση της λιγνίνης kraft με φορμαλδεΰδη βελτιώνει τη χημική δραστηριότητά της έτσι ώστε μπορεί ν' αντικαταστήσει τη συνθετική φαινόλη σε ποσοστά έως και 70% σε συγκολλήσεις μοριοπλακών και αντικολλητών (18) (19). Πρόσφατες έρευνες που έγιναν στις Η.Π.Α. και τη Γερμανία για αξιοποίηση των οργανοδιαλυτών λιγνινών έδειξαν ότι οι λιγνίνες αυτές μπορούν να αντικαταστήσουν τη συνθετική φαινόλη σε συγκολλήσεις αντικολλητών σε ποσοστό 30 έως 40% (20) και σε συγκολλήσεις μοριοπλακών σε ποσοστό έως 65% (21). Επίσης μεγάλα ποσοστά αλκαλικής λιγνίνης του σακχαροκάλαμου μετά από προηγηθείσα υδροξυμεθυλίωση σε μίξη με μικρά ποσοστά ρεσορκινόλης (76:14) μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε δακτυλοειδείς τύπου συγκολλήσεις (finger joints) του συμπαγούς ξύλου χωρίς την εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών (22). Σύμφωνα με άλλες έρευνες μικρά ποσοστά (ΛΣΑ) από 10 έως 30% μπορούν ν' αντικαταστήσουν την ουρίαφορμαλδεΰδη σε συγκολλήσεις προϊόντων ξύλου χωρίς αρνητικές επιπτώσεις στην ποιότητα των συγκολλητικών δεσμών· μάλιστα σε ορισμένες περιπτώσεις η αντικατάσταση αυτή οδήγησε στη βελτίωση της αντοχής των δεσμών συγκόλλησης έναντι συνθηκών υψηλής υγρασίας (4).

Μία άλλη κατηγορία λιγνίνης αυτή που απομένει ως υπόλειμμα μετά την αποικοδόμηση της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών του ξύλου από μύκητες των καστανών σήψεων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως πρώτη ύλη για παραγωγή συγκολλητικών ουσιών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η λιγνίνη αυτή, λόγω της ενζυματικής δράσης των μυκήτων που συνίσταται στην οξειδωτική διάσπαση των μεθοξυλικών ομάδων και των πλευρικών αλύσεων, εμφανίζει μεγαλύτερο αριθμό φαινολικών και αλιφατικών υδροξυλίων που σημαίνει υψηλότερη χημική δραστηριότητα έναντι των άλλων κατηγοριών λιγνίνης που προαναφέρθηκαν. Από σχετικές έρευνες που έγιναν πρόσφατα στις Η.Π.Α. (23) προέκυψε ότι αυτή η λιγνίνη μπορεί ν' αντικαταστήσει τη συνθετική φαινόλη κατά την παραγωγή μοριοπλακών σε ποσοστό 35%.

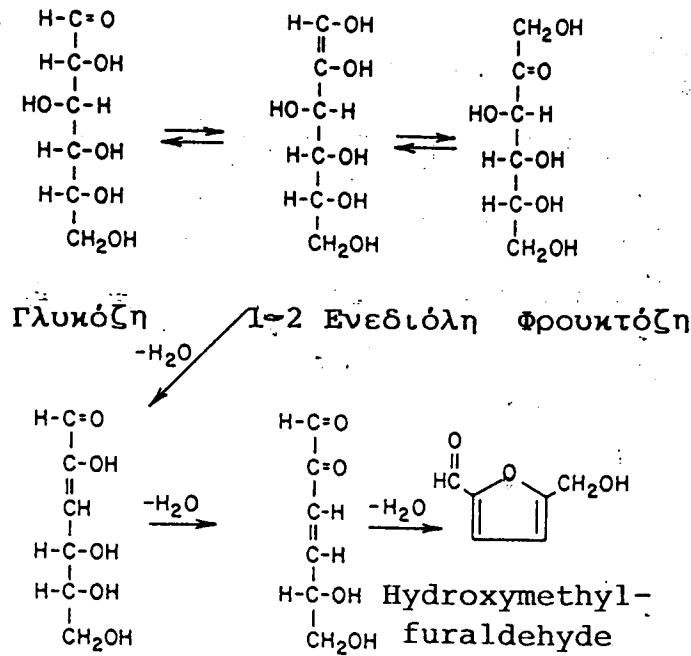
Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές (7) τουλάχιστον πέντε εργοστάσια στις Η.Π.Α. και Καναδά παράγουν συγκολλητικές ουσίες με πρώτη ύλη τις τεχνικές λιγνίνες.

3. Αξιοποίηση υδατανθράκων

Στους πολυμερείς υδατάνθρακες της φύσης περιλαμβάνεται μία σειρά γνωστών ενώσεων όπως η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες, τα κόμμεα, η

χητίνη και οι πολυσακχαρίτες των μικροοργανισμών. Το παρόν κεφάλαιο επικεντρώνεται στις δυνατότητες αξιοποίησης των μονομερών και ολιγομερών υδατανθράκων (σακχάρων) και κυρίως των πεντοζών, των εξοζών και δισακχαριτών ως πρώτων υλών στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών ξύλου. Οι υδατάνθρακες αυτοί παράγονται από τους πολυσακχαρίτες του ξύλου (κυτταρίνη και ημικυτταρίνες) κατόπιν επιλεκτικής υδρόλυσης. Ανάλογα με τη μορφή που χρησιμοποιούνται τρεις μεθοδολογίες έχουν ακολουθηθεί μέχρι σήμερα στην αξιοποίηση των υδατανθράκων ως συγκολλητικών ουσιών ξύλου: α) ως αυτούσιων (αμιγών), β) σε διάφορες αναλογίες μίξης με συνθετικές ρητίνες και κυρίως την ουρία-, και φαινόλη-φορμαλδεΐδη, και γ) ως παράγωγα τα οποία προκύπτουν μετά από κατάλληλη αποικοδόμησή τους (24). Ελάχιστες ερευνητικές εργασίες είναι γνωστές κατά τις οποίες αμιγείς υδατάνθρακες χωρίς τη πρόσμιξη συνθετικών ρητινών χρησιμοποιήθηκαν στη συγκόλληση προϊόντων ξύλου (25). Ο κύριος όγκος των γνωστών ερευνητικών εργασιών χρησιμοποιεί τη δεύτερη μεθοδολογία όπου επιδιώκεται αντικατάσταση ενός ποσοστού των συνθετικών ρητινών από υδατάνθρακες. Έχουν δοκιμασθεί διάφορες παραλλαγές της μεθοδολογίας αυτής της οποίας η γενική κατεύθυνση είναι η συναντίδραση των υδατανθράκων με συνθετική φαινόλη και στη συνέχεια προσθήκη κατάλληλων ποσοστών φαινόλης ή και ουρίας και φορμαλδεΐδης (24) (26). Με την παραπάνω τεχνική έχει επιτευχθεί σε εργαστηριακό επίπεδο αντικατάσταση της φαινόλης από υδατάνθρακες σε ποσοστό έως 50% (2). Οι τεχνικές που ακολουθούν την τρίτη μεθοδολογία χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη για συγκολλητικές ουσίες τις ενώσεις φουρανίου που παράγονται από τη διάσπαση των πεντοζών και εξοζών σε όξινες συνθήκες· πρόκειται για τη φουρφοουράλη και υδροξυφουρφοουράλη αντίστοιχα από τις οποίες με περαιτέρω αντιδράσεις παράγεται το λαιβουλικό οξύ. Ένα παράδειγμα του μηχανισμού διάσπασης σε όξινες συνθήκες ενός υδατάνθρακα π.χ. της γλυκόζης δείχνει το επόμενο Σχήμα 7· σύμφωνα με αυτό μετά την παραγωγή 1-2 ενεδιόλης συνεχείς αφυδατώσεις οδηγούν στην παραγωγή της υδροξυμεθυλοφουρφοουράλης (27). Κατά τη μεθοδολογία αυτή η σύνθεση της συγκολλητικής ουσίας γίνεται είτε αμιγώς από τα προϊόντα της διάσπασης των υδατανθράκων είτε από αυτά σε μίξη με άλλα μονομερή όπως είναι η φαινόλη και η ουρία (28).

Μέχρι τώρα οι κύριες ενώσεις υδατανθράκων που αποτέλεσαν το επίκεντρο των σχετικών εργασιών ήταν η γλυκόζη, η φρουκτόζη, η ξυλόζη, η σακχαρόζη και ο μεθυλικός γλυκοζίτης. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σε όσες εργασίες χρησιμοποιήθηκαν υδατάνθρακες σε μίξη με



Σχ. 7. Παραγωγή υδροξυμεθυλοφουρφουράλης μετά από διάσπαση της γλυκόζης σε όξινες συνθήκες (27)

Fig.7. Production of hydroxymethylfuraldehyde after degradation of glucose in acid conditions (27)

συνθετική φαινόλη ως άριστη αναλογία μίξης για καλής ποιότητας συγκολλητική ουσία αποδείχθηκε ότι ήταν 0,6-1,0 μόριο υδατάνθρακα ανά 1,0 μόριο φαινόλης (29).

Οι παραπάνω αναφερθείσες ερευνητικές προσπάθειες, οι οποίες κυρίως διεξήχθησαν στις Η.Π.Α. και συνεχίζονται, δεν έτυχαν ακόμη βιομηχανικής εφαρμογής. Πιστεύεται ότι το συγκολλητικό σύστημα υδατάνθρακες-φαινόλη-ουρία-φορμαλδεΰδη απαιτεί περαιτέρω βελτίωση προκειμένου να αντικαταστήσει τις συνθετικές φαινόλες. Για την αριστοποίηση του παραπάνω συγκολλητικού συστήματος απαιτείται επιπλέον έρευνα στη μελέτη του μηχανισμού και των συνθηκών αντίδρασης των συστατικών του.

4. Συμπεράσματα

Οι ακόλουθοι τρεις λόγοι στηρίζουν την πεποίθηση ότι η σημασία των τεχνικών λιγνινών ως πρώτων υλών για παραγωγή συγκολλητικών ουσιών σε βιομηχανική κλίμακα μελλοντικά θα αυξηθεί περαιτέρω.

- α) Πρόκειται για ανανεώσιμες πρώτες ύλες οι οποίες είναι διαθέσιμες σε μεγάλες ποσότητες, ρυπαίνουν το περιβάλλον και δεν αξιοποιούνται ορθολογικώς,
- β) Διάφορες τεχνικές που αναπτύχθηκαν την τελευταία δεκαετία όπως η φαινολοποίηση και ιδίως η υδροξυμεθυλίωση των τεχνικών λιγνινών βελτιώνουν τη χημική δραστηριότητά τους έτσι ώστε σε αρκετές περιπτώσεις να μπορούν να ανταγωνισθούν με επιτυχία τις συνθετικές συγκολλητικές ουσίες,
- γ) Η εξάπλωση της χρήσης των τεχνικών λιγνινών ως πρώτων υλών για συγκολλητικές ουσίες ξύλου θα επιδράσει ευνοϊκά στη σταθεροποίηση του κόστους παραγωγής των συγκολλημένων προϊόντων ξύλου.

Τα μέχρι σήμερα εργαστηριακά αποτελέσματα αξιοποίησης των υδατανθράκων σε συγκολλητικές ουσίες ξύλου εμφανίζονται αρκετά ενθαρρυντικά. Όμως υπάρχει μεγάλη απόσταση ακόμη μέχρι τη βιομηχανική εφαρμογή τους. Το συγκολλητικό σύστημα υδατάνθρακες+συνθετικές ρητίνες χρειάζεται επί πλέον βελτίωση για να ανταγωνισθεί τις κλασικές συνθετικές συγκολλητικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σήμερα στις βιομηχανίες ξύλου.

Βιβλιογραφία

1. Pizzi, A., Wood Adhesives, Chemistry and Technology, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, vol. 2, 1989
2. Pizzi, A., An Assessment of the Future Industrial Prospects for Panel Adhesives from Renewable Natural Materials, Holzforschung und Holzverwertung, vol. 43, No. 4, 1991, 83-87
3. Ερηγορίου, Α., Δυνατότητες Αξιοποίησης των Ταννινών στη Συγκόλληση προϊόντων ξύλου, Τεχνικά Χρονικά Επιστημονική Έκδοση Τ.Ε.Ε., Vol. 11, No. 3-4, 1991, 31-48
4. Pizzi, A., Wood Adhesives, Chemistry and Technology, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1983
5. Freudenberg, K., Lignin: its constitution and formation from p-hydroxycinnamyl alcohols, Science, vol. 148, 1965, 595-600
6. Marton, J., Occurrence, Formation, Structure, and Reactions of Lignin, New York, Wiley-Interscience, 1971
7. Sellers, T., Survey Reveals Use of Lignins As Partial Substitute for Phenol, Panel World, vol. 31, No. 5, 1990, 26-44

8. Hüttermann, A., Gebauer, M., Volger, C., Rösger, C., Polymerisation and Abbau von Natrium-Ligninsulfonat durch *Fomes annosus* (Fr), *Holzforschung*, vol. 31, 1977, 84-89
9. Prane, W.J., Phenolics: Now and Future, *Adhesive Age*, No. 3, 1994, 52-54
10. Pedersen, A.H.F. and I.I. Rasmussen, Improvements in and related to the manufacture of chipboard or the like. *GBP 993 693*, 1962
11. Shen, K.C., Modified powdered spent sulphite liquor as binder for exterior waferboard, *Forest Products Journal*, vol. 24, No.2, 1974, 38-44
12. Nimz, H.H., Gurang, I. and I. Mogharab, Untersuchungen zur Vernetzung technischer Sulfitablauge, *Liebigs Ann. Chem.*, 1976, 1421-1434
13. Roffael, E., and W. Rauch, Über die Herstellung von Holzspanplatten auf Basis von Sulfitablauge. II. Über ein neues und schnelles Verfahren zur Herstellung Sulfitablauge-gebundener Spanplatten, *Holzforschung*, vol. 25, 1971, 149-155
14. Philippou, J.L., Johns, W.E., Zavarin, E., and T. Nguyen, Bonding of particleboard using hydrogen peroxide, lignosulfonates, and furfuryl alcohol: the effect of process parameters. *Forest Products Journal* vol. 32, No. 3, 1982, 27-32
15. Philippou, J.L., Zavarin, E., Jahns, W.E. and Nguyen, T., Bonding of particleboard using hydrogen peroxide, lignosulfonates, and furfuryl alcohol: effects of chemical composition of bonding materials, *Forest Products Journal* vol. 32, No. 5, 1982, 55-61
16. Forss, K.G., and A. Fuhrmann, Karatex the lignin-based adhesive for plywood, particleboard and fiberboard, *Paperi ja Puu*, vol. II, 1976, 817-824
17. Lange, W., Faix, O., Ayla, C., und H. Georg, Einfluss des Durchschnittsmolekulargewichts von Organosolvligninen auf das Abbindeverhalten von daraus hergestellten Lignin-Phenolharzkombinationen, *Adhäsion*, vol. 11, 1983, 16-23
18. Dolenko, A., and M.R. Clarke, Resin binders from Kraft lignin. *Forest Products Journal* vol. 28, No. 8, 1978, 41-46

19. Calvé, L. and G.E. Troughton, Review of adhesive research at Forintek Canada Corp., Proceedings Canadian Waferboard Symposium, 1982, 113-116
20. Paridah Md. Tahir and T. Sellers, Organosolv lignin-modified phenolic resins for plywood adhesives, Forest Products Journal, Proceedings of XIX JUFRO World Congress, Division 5, Montreal, Quebec, Canada 1990
21. Pecina, H. und G. Kühne, Die Eignung von Organocell-Zellstoffablaugen als Phenolsubstituent in phenolischen Spanplattenleimen, Holzforschung und Holzverwertung, No. 3, 1992, 39-43
22. Van der Klashorst, G.H., Cameron, F.A. and A. Pizzi, Lignin-based cold setting wood adhesives structural fingerjoints and glulam, Holz Roh-Werkstoff, vol. 43, 1985, 477-481
23. Jin, L., Sellers, T., Schults, T.P. and D.D. Nicholas, Utilization of lignin modified by brown-rot fungi. I. Properties of flakeboard produced with a brown-rotted lignin modified phenolic adhesive, Holzforschung, vol. 44, No. 3, 1990, 207-210
24. Conner, A.H., Carbohydrates in adhesives. Introduction and historical perspective, In Hemingway, R. Conner, A., Branham S., Adhesives from renewable resources, Acs Symposium series 385, New Orleans, Washington D.S., 1987, 271-288
25. Turner, H.D., Lynn, H.O. and D.E. Toler, Mixture for the production of a bonding agent and process for its use. Deutsche Offenlegenschrift No. 1905054, Chem. Abstr. 71, 1969, 1144
26. Chang, C.D., and Kononenko, Sucrose-modified phenolic resins as plywood adhesives. Adhesives Age, vol. 5, No. 7, 1962, 36-40
27. Christiansen, A.W., Durable wood adhesives based on carbohydrates, Proceedings 47344 of a conference, Madison, 1985, 211-226
28. Christiansen, A.W. and R.H. Gillespie, Potential of carbohydrates for exterior-type adhesives, Forest Products Journal, vol. 36, No. 7, 1986, 20-28

29. Conner, A., and Lorenz, L., Carbohydrate modified phenol-formaldehyde resins, Journal of wood chemistry and technology, vol. 6, No. 4, 1986, 591-613.

Γ. ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΩΝ ΤΑΝΝΙΝΩΝ ΣΤΗ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΞΥΛΟΥ

1. Εισαγωγή

Το ενδιαφέρον για την αξιοποίηση ταννινών σαν πρώτων υλών στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών ξύλου αρχίζει να διαφαίνεται ήδη τη δεκαετία του 50 οπότε γίνονται γνωστές οι πρώτες ερευνητικές εργασίες (1,2,3). Βασικός σκοπός του ενδιαφέροντος αυτού ήταν να αντικατασταθούν οι συνθετικές (τεχνητά παραγόμενες) συγκολλητικές ουσίες φαινολών, που παράγονται κυρίως από το πετρέλαιο, με άλλες οργανικές ενώσεις παρόμοιας δομής και ιδιοτήτων που θα προέρχονται από διαρκώς ανανεούμενες πρώτες ύλες όπως είναι π.χ. οι φυτικές ύλες. Με την ενεργειακή κρίση (κρίση πετρελαίου) του 1973 και την επακολουθήσασα αύξηση της τιμής των συνθετικών συγκολλητικών ουσιών, που χρησιμοποιούσαν σαν πρώτη ύλη πετροχημικά προϊόντα, το ενδιαφέρον για την αξιοποίηση των φυτικών ταννινών στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών ξύλου παίρνει ακόμη μεγαλύτερη ώθηση. Σήμερα σε αρκετές χώρες (Νότια Αφρική, Αυστραλία, Βραζιλία, Φιλανδία, Μαλαισία και Ινδίες) παράγονται και αξιοποιούνται βιομηχανικώς από τις ταννίνες κατάλληλες συγκολλητικές ουσίες ξύλου με φαινολικό χαρακτήρα ενώ σε άλλες χώρες (Νέα Ζηλανδία, Αργεντινή, Ουρουγουάη, Ηνωμένες Πολιτείες και Καναδάς) έχει σχεδιασθεί η βιομηχανική παραγωγή τους.

2. Χημεία ταννινών - Παραγωγή

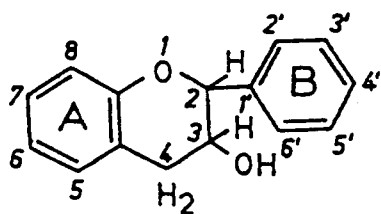
Φυσικές πολυφαινόλες περιέχονται στις ταννίνες σχεδόν όλων των φυτικών ειδών. Κυρίως όμως συναντιώνται στο φλοιό και σπάνια στο ξύλο ορισμένων φυτικών ειδών απ'τα οποία και συλλέγονται. Έτσι ορισμένα φυτά ή μέρη φυτών περιέχουν πολυφαινόλες σε μεγάλες ποσότητες και γι αυτό παρουσιάζουν βιομηχανικό ενδιαφέρον π.χ. ο φλοιός ορισμένων ειδών των γενών *Acacia*, *Rhizophora*, και *Bruguiera* περιέχει μέχρι 48% εκχυλίσματα από τα οποία τα 70-80% είναι πολυφαινόλες (4,5,6).

Οι ταννίνες από χημικής άποψης διακρίνονται στις υδρολυόμενες και τις συμπυκνωμένες (7). Οι υδρολυόμενες ταννίνες είναι εστέρες του γαλλικού οξέως ή άλλων φαινολοκαρβονικών οξέων παραγώγων του γαλλικού οξέως π.χ. του μ⁻ διγαλλικού και του ελλαγικού οξέως με σάκχαρα ή πολυσθενείς αλκοόλες. Η υδρόλυση των ταννινών γίνεται με οξέα ή με ένζυμα τις ταννάσες που βρίσκονται στους ευρωτομύκητες. Τέτοιες ταννίνες βρίσκονται π.χ. στο ξύλο και το φλοιό της δρυός, καστανιάς και στα φύλλα και τους καρπούς άλλων φυτικών ειδών. Οι υδρολυόμενες ταννίνες παρουσιάζουν μειωμένη ικανότητα αντίδρασης με τη

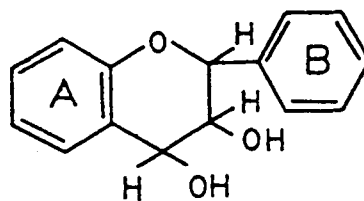
φορμαλδεϋδη για αυτό η σημασία τους στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών είναι μικρή. Αντίθετα η αξιοποίηση των συμπυκνωμένων ταννινών σαν βάση για παραγωγή συγκολλητικών ουσιών παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον επειδή οι ταννίνες αυτές δείχνουν ισχυρή ικανότητα αντίδρασης με τη φορμαλδεϋδη και ευρίσκονται στη φύση σε μεγάλες ποσότητες. Η ετήσια παραγωγή συμπυκνωμένων ταννινών που αξιοποιούνται βιομηχανικώς ανέρχεται σε 250000 με 350000 τόνους (8). Οι συμπυκνωμένες ταννίνες παράγονται κυρίως από το φλοιό ή το ξύλο διαφόρων δασικών ειδών από τα οποία τα κυριότερα ανήκουν στα γένη *Acacia*, *Schinopsis*, *Rhizophora*, *Brugiera*, *Tsuga*, *Pseudotsuga*, *Picea*, *Larix*, και *Pinus* (9,10). Τα τελευταία χρόνια γίνονται στην Ευρώπη αξιόλογες ερευνητικές προσπάθειες για την αξιοποίηση των ταννινών του φλοιού διαφόρων ειδών πεύκης (*Pinus sylvestris*, *P. radiata*, *P. nigra*, *P. brutia*, *P. halepensis*) και της ερυθρελάτης (*Picea abies*) στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών ξύλου (11,12,13,14,15,16).

Οι συμπυκνωμένες ταννίνες είναι κυρίως ολιγομερή ή πολυμερή προϊόντα συμπυκνώσεως της πολυυδροξυφλαβόνης τύπου κατεχίνης (I) ή λευκοανθοκυανιδίνης (II) (Σχήμα 1), και η χημική δομή τους διαφέρει ανάλογα με τη φυτική ύλη που προέρχονται κι απ' το βαθμό συμπυκνώσεως των δομικών μονάδων τους. Έτσι π.χ. ο δακτύλιος A της δομικής μονάδας των ταννινών του γένους *Acacia* έχει κυρίως τη δομή της ρεσορκίνης (III) ενώ ο αντίστοιχος δακτύλιος των ταννινών του γένους *Pinus* έχει κυρίως τη δομή της φλωρογλυκίνης (VI) (Σχήμα 1) (17,8,10). Ο βαθμός συμπύκνωσης των δομικών μονάδων των ταννινών που κυμαίνεται από 4 μέχρι 12 εξαρτάται από το φυτικό είδος προέλευσης των ταννινών και επηρεάζει σημαντικά τη χημική δράση και το ιξώδες των διαλυμάτων τους.

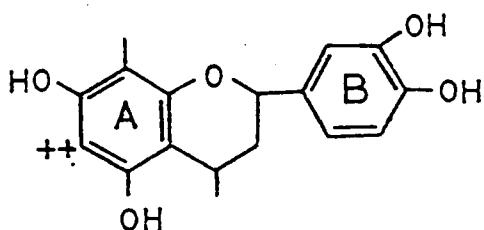
Η παραγωγή (απομόνωση) των ταννινών από τις φυτικές ύλες όπου περιέχονται γίνεται με εκχύλιση των φυτικών υλών με διάφορους διαλύτες όπως είναι το νερό, το βενζόλιο, η αιθανόλη, ο αιθέρας και το καυστικό νάτριο. Τόσο η ποσότητα των φαινολικών συστατικών των εκχυλισμάτων όσο και η ικανότητα αντίδρασης τους με τη φορμαλδεϋδη - ιδιότητες σημαντικές στην αξιοποίησή τους σαν συγκολλητικών ουσιών - επηρεάζονται σημαντικά μεταξύ των άλλων από το είδος του διαλύτη και τις συνθήκες εκχύλισης (pH, θερμοκρασία, συγκέντρωση διαλύτη). Στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται η επίδραση του διαλύτη στην παραγωγή ταννινών από διάφορα δασικά είδη. Σύμφωνα με σχετικές έρευνες η ποσότητα των παραγομένων ταννινών από το φλοιό διαφόρων φυτικών ειδών μπορεί να αυξηθεί όταν η εκχύλιση γίνεται με αλκαλικά διαλύματα π.χ.



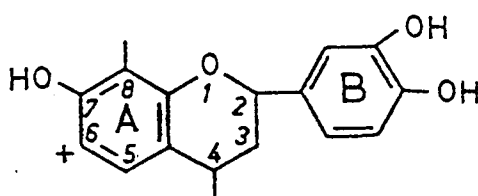
I 3 - φλαβανόλη



II 3,4 - φλαβανοδιόλη



III Δακτύλιος (A) ρεσορκίνης της δομικής μονάδας ταννινών του γένους *Acacia*



VI Δακτύλιος (A) φλωρογλυκίνης της δομικής μονάδας ταννινών του γένους *Pinus*

Σχήμα 1. Δομικές μονάδες συμπυκνωμένων ταννινών (18)

NaOH (βλ. Πίνακα 1) ή την προσθήκη στο διαλύτη θειωδών αλάτων (Na_2SO_3 ή και NaHSO_3) (19,11,13,14). Το μειονέκτημα αυτού του τρόπου εκχύλισης είναι ότι μαζί με τις ταννίνες συμπαραάγονται και σημαντικές ποσότητες σακχάρων τα οποία δρουν δυσμενώς στις ιδιότητες των ταννινών.

Πίνακας 1. Επίδραση του διαλύτη στην παραγωγή εκχυλισμάτων ταννινών από το φλοιό διαφόρων δασικών ειδών (επί της % του ξηρού βάρους του φλοιού) (11,15,20).

Δασικό είδος	Είδος διαλύτη				
	Βενζόλιο	Αιθέρας	Αιθανόλη	Νερό (90°C)	1%NaOH
<i>Picea abies</i>	-	9,3	19,8	11,2	21,7
<i>Pinus sylvestris</i>	-	4,6	1,2	4,8	39,1
<i>Pinus brutia</i>	5,0	-	25,7	17,8	19,7
<i>Pinus nigra</i>	-	2,6	3,1	3,9	27,7
<i>Pinus halepensis</i>	-	2,5	20,8	9,8	16,9
<i>Pinus canariensis</i>	-	-	14,5	9,5	42,6
<i>Fagus sylvatica</i>	-	6,0	13,6	14,4	26,0

3. Ιδιότητες των ταννινών σχετικές με την αξιοποίηση τους στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών.

Μία σημαντική ιδιότητα των ταννινών προκειμένου να αξιοποιηθούν στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών είναι η ικανότητα αντίδρασής τους με τη φορμαλδεΐδη. Η πιό συνήθης μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό αυτής της ιδιότητας είναι η μέθοδος Stiasny. Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται το ποσοστό των φυσικών πολυφαινόλων (αριθμός Stiasny), που περιέχονται στο διάλυμα του εκχυλίσματος, οι οποίες είναι ικανές να αντιδράσουν με τη φορμαλδεΐδη (21). Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός Stiasny τόσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα των εκχυλισμάτων σε πολυφαινόλες και επομένως τόσο πιο κατάλληλες είναι οι ταννίνες στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται η ικανότητα αντίδρασης των ταννινών διαφόρων δασικών ειδών με τη φορμαλδεΐδη.

Πίνακας 2. Ικανότητα αντίδρασης εκχυλισμάτων του φλοιού διαφόρων δασικών ειδών με τη φορμαλδεΐδη (Stiasny number) (22,23,11, 24,15,20,16)

Δασικό είδος	Ικανότητα αντίδρασης με φορμαλδεΐδη (Stiasny number)
Είδη της Acacia	87,6
Pinus brutia	77,9
Pinus sylvestris	24,8
Pinus radiata	80,1
Pinus halepensis	80,3
Pinus nigra	24,0
Pinus canariensis	89,0
Picea abies	64,8
Picea glauca	62,8
Fagus sylvatica	18,0

Οι ταννίνες που παίρνονται απ' την εκχύλιση των διαφόρων φυτικών υλών δεν παρουσιάζουν ομοιογένεια όσο αφορά τη χημική τους σύσταση. Εκτός από τις διαφορές που αφορούν τη χημική δομή και το μοριακό βάρος των φαινολικών τους συστατικών διαφορές υπάρχουν και στην ποσοστιαία αναλογία των παραγομένων με την εκχύλιση μη φαινολικών συστατικών όπως είναι τα σάκχαρα, τα αμινοξέα οι πηκτίνες κ.ά. Αυτές

3. Ιδιότητες των ταννινών σχετικές με την αξιοποίηση τους στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών.

Μία σημαντική ιδιότητα των ταννινών προκειμένου να αξιοποιηθούν στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών είναι η ικανότητα αντίδρασής τους με τη φορμαλδεΐδη. Η πιο συνήθης μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό αυτής της ιδιότητας είναι η μέθοδος Stiasny. Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται το ποσοστό των φυσικών πολυφαινόλων (αριθμός Stiasny), που περιέχονται στο διάλυμα του εκχυλίσματος, οι οποίες είναι ικανές να αντιδράσουν με τη φορμαλδεΐδη (21). Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός Stiasny τόσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα των εκχυλισμάτων σε πολυφαινόλες και επομένως τόσο πιο κατάλληλες είναι οι ταννίνες στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται η ικανότητα αντίδρασης των ταννινών διαφόρων δασικών ειδών με τη φορμαλδεΐδη.

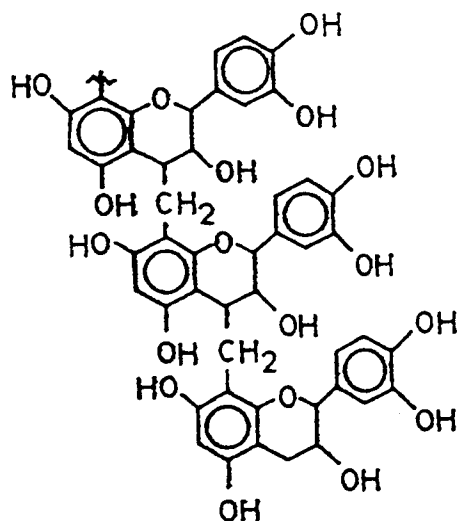
Πίνακας 2. Ικανότητα αντίδρασης εκχυλισμάτων του φλοιού διαφόρων δασικών ειδών με τη φορμαλδεΐδη (Stiasny number)(22,23,11, 24,15,20,16)

Δασικό είδος	Ικανότητα αντίδρασης με φορμαλδεΐδη (Stiasny number)
Είδη της Acacia	87,6
Pinus brutia	77,9
Pinus sylvestris	24,8
Pinus radiata	80,1
Pinus halepensis	80,3
Pinus nigra	24,0
Pinus canariensis	89,0
Picea abies	64,8
Picea glauca	62,8
Fagus sylvatica	18,0

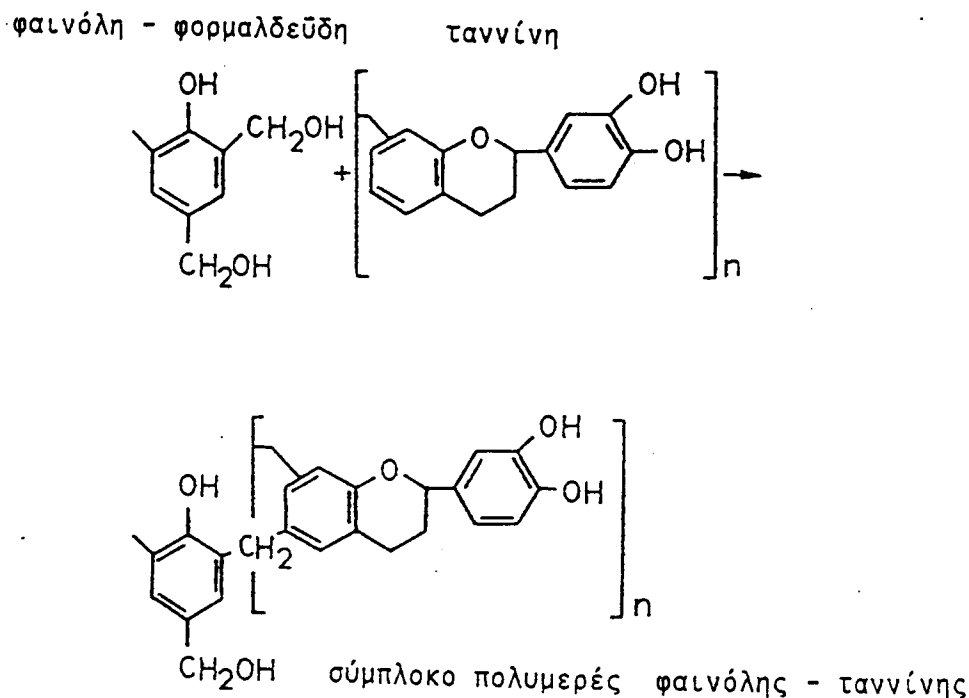
Οι ταννίνες που παίρνονται απ' την εκχύλιση των διαφόρων φυτικών υλών δεν παρουσιάζουν ομοιογένεια όσο αφορά τη χημική τους σύσταση. Εκτός από τις διαφορές που αφορούν τη χημική δομή και το μοριακό βάρος των φαινολικών τους συστατικών διαφορές υπάρχουν και στην ποσοστιαία αναλογία των παραγομένων με την εκχύλιση μη φαινολικών συστατικών όπως είναι τα σάκχαρα, τα αμινοξέα οι πηκτίνες κ.ά. Αυτές

οι μη φαινολικού χαρακτήρα συνοδές ουσίες (κυρίως τα σάκχαρα) μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά τις ιδιότητες των παραγομένων από τις ταννίνες συγκολλητικών ουσιών (25,26).

Οι συμπυκνωμένες ταννίνες συμπεριφέρονται κατά την αντίδρασή τους με αλδεΐδες όπως και οι φαινόλες. Τα προϊόντα της αντίδρασης είναι αδιάλυτα υψηλού μοριακού βάρους προϊόντα συμπυκνώσεως. Η φορμαλδεΐδη, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως ως σκληρυντής των συγκολλητικών ουσιών ξύλου, μπορεί να αντιδράσει με τα ενεργά άτομα C του δακτυλίου A της δομικής μονάδας των ταννινών και να συνδεθή με σχηματισμό μεθυλοομάδων. Οι εξαιρετικά δραστικές μεθυλοομάδες μπορούν στη συνέχεια με αποβολή νερού και σχηματισμό μεθυλενικών δεσμών να ενωθούν με άλλα μόρια των ταννινών και να σχηματίσουν πολυδιάστατες ενώσεις (Σχήμα 2). Όμως στην πράξη υπάρχουν δυσκολίες για πλήρη συμπύκνωση των ταννινών μόνο με τη φορμαλδεΐδη. Αυτό οφείλεται στο ότι τα μόρια των ταννινών ήδη μετά τις πρώτες αντιδράσεις τους με τη φορμαλδεΐδη γίνονται τόσο δυσκίνητα ώστε εμποδίζεται η παραπέρα συμπύκνωσή τους με άλλα μόρια ταννινών. Αυτό οδηγεί σε μερική σκλήρυνση της συγκολλητικής ουσίας ταννίνης-φορμαλδεΐδης με αποτέλεσμα τη δημιουργία εύθρυπτων και ιδιαίτερα μικρής αντοχής συγκολλητικών δεσμών με το ξύλο. Η δυσκολία αυτή μπορεί κατά μεγάλο βαθμό να ξεπερασθεί αν προστεθεί στις ταννίνες συνθετική φαινόλη-φορμαλδεΐδη (Σχήμα 3)(18).



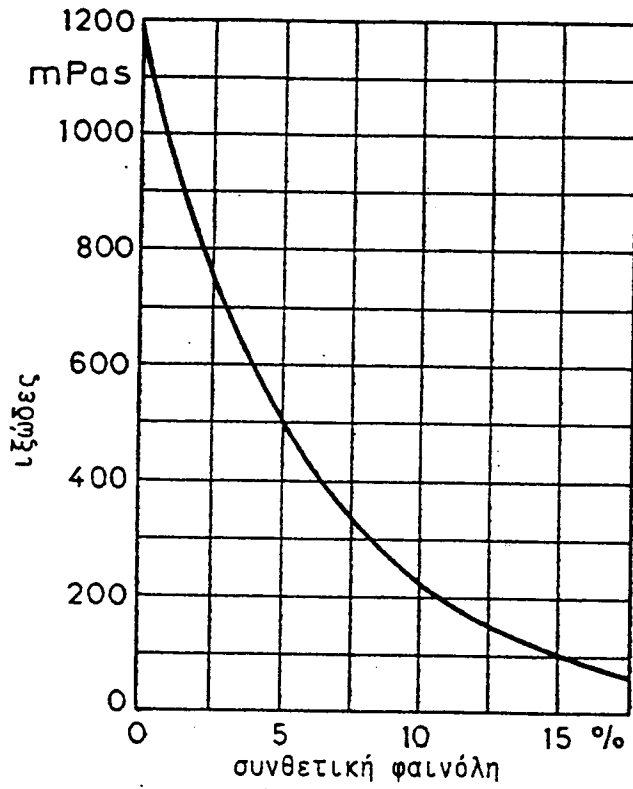
Σχήμα 2. Χημική δομή συγκολλητικής ουσίας Ταννίνης-Φορμαλδεΐδης(10)



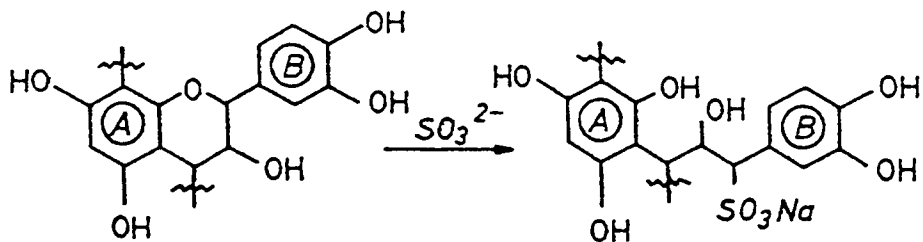
Σχήμα 3. Συμπύκνωση ταννίνης με φαινόλη - φορμαλδεΰδη (18)

Όσο αφορά το ιξώδες, όπως προαναφέρθηκε, διαλύματα ταννινών έχουν πολύ μεγαλύτερο ιξώδες απότι οι συνθετικές φαινόλες της ίδιας συγκέντρωσης, πράγμα που προκαλεί δυσκολίες στην επεξεργασία τους. Το υψηλό ιξώδες αποδίδεται εν μέρει στη συνένωση περισσότερων μορίων με γέφυρες υδρογόνου και δημιουργία συμπλόκων. Ακόμη πιστεύεται ότι η ύπαρξη στα διαλύματα των ταννινών και συνοδών ουσιών μη φαινολικού χαρακτήρα (σάκχαρα, πηκτίνες κ.ά.) οδηγούν στην αύξηση του ιξώδους των ταννινών. Για τη μείωση του μεγάλου ιξώδους των ταννινών υπάρχουν αρκετές δυνατότητες. Έτσι η προσθήκη συνθετικής φαινόλης ή ουρίας στις ταννίνες εμποδίζει τη δημιουργία συμπλόκων μεταξύ των μορίων των ταννινών με αποτέλεσμα τη μείωση του ιξώδους των (Σχήμα 4)(12). Μια άλλη δυνατότητα είναι ο συνδυασμένος χειρισμός των ταννινών με οξέα και αλκάλια με σκοπό την υδρόλυση των υπάρχοντων μεγαλομοριακών μη φαινολικού χαρακτήρα συνοδών ουσιών και κυρίως των πολυσακχαριτών (29,30).

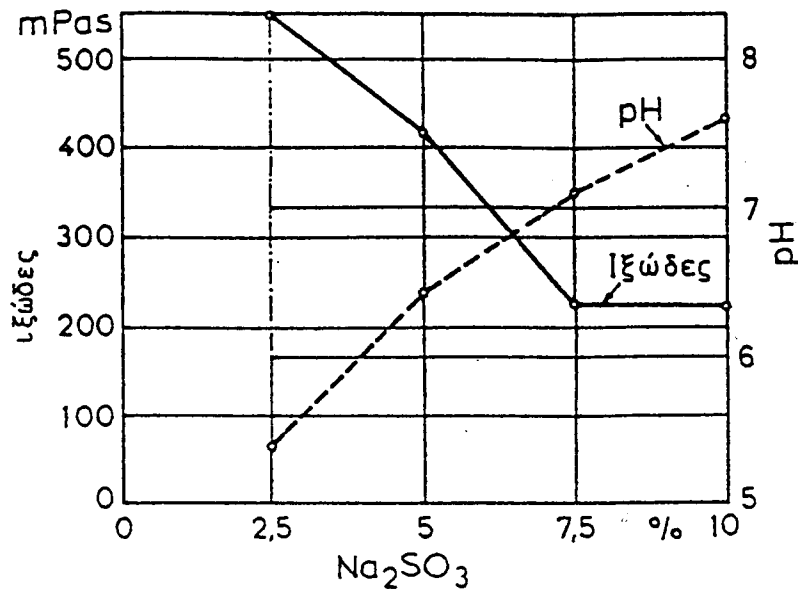
Επίσης η προσθήκη θειωδών αλάτων (Na_2SO_3 , NaHSO_3) στις ταννίνες έχει σαν αποτέλεσμα τη διάσπαση του ετεροκυκλικού δακτυλίου της βασικής μονάδας των ταννινών και την προσθήκη της σουλφομάδας με αποτέλεσμα να αυξάνεται η μοριακή κινητικότητα, η διαλυτότητα και επομένως να μειώνεται το ιξώδες (Σχήμα 5 και 6)(31,18).



Σχήμα 4. Μείωση του ιξώδους ταννινών του φλοιού της *Pinus brutia* (Τραχείας πεύκης) με προσθήκη συνθετικής φαινόλης (12)



Σχήμα 5. Σουλφούρωση της δομικής μονάδας της ταννίνης (44)

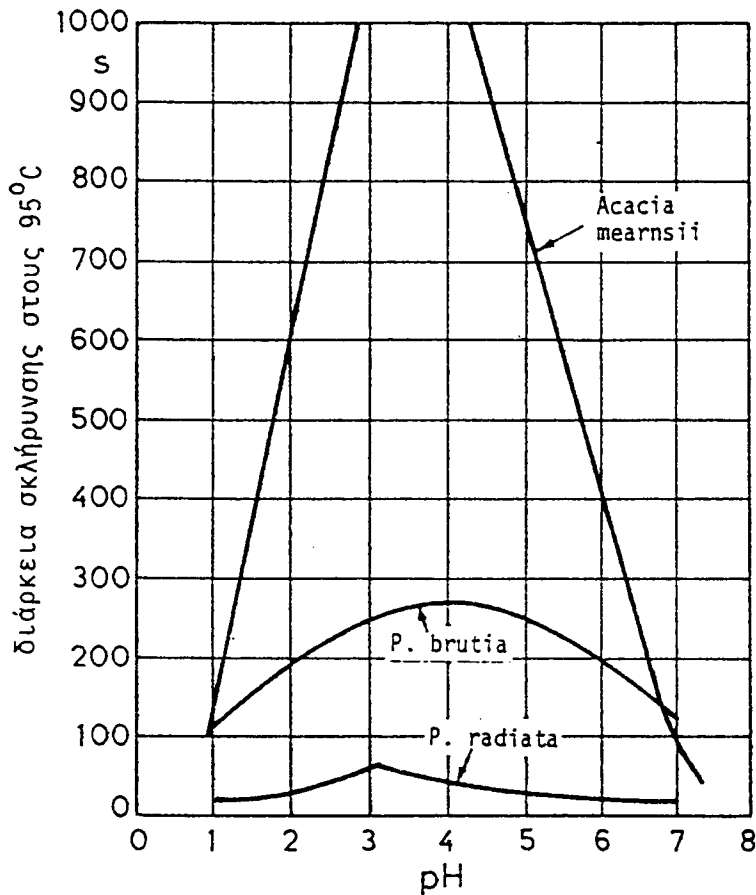


Σχήμα 6. Επίδραση της σουλφούρωσης στο ιξώδες και το pH ταννινών του φλοιού της *Pinus brutia* (Τραχείας πεύκης) (12)

Μια άλλη σημαντική ιδιότητα των ταννινών είναι η ταχύτητα αντίδρασης με τη φορμαλδεΰδη. Τόσο σε αλκαλικό όσο και σε όξινο περιβάλλον οι ταννίνες παρουσιάζουν μεγάλη ταχύτητα αντίδρασης με τη φορμαλδεΰδη ενώ το ελάχιστο της ταχύτητας αυτής βρίσκεται μεταξύ 3 και 4 (Σχήμα 7) (34). Η ιδιαιτερότητα αυτή των ταννινών αποτελεί μειονέκτημα από την άποψη ότι μετά την πρόσμιξη της ταννίνης με τη φορμαλδεΰδη η διάρκεια ζωής του μίγματος είναι εξαιρετικά μικρή και ανέρχεται σε 12 περίπου ώρες. Γι' αυτό το λόγο είναι προτιμότερη η χρησιμοποίηση της λιγότερο δραστικής παραφορμαλδεΰδης ή εξαμεθυλοτετραμίνης ως σκληρυντών αντί της εξαιρετικά δραστικής φορμαλδεΰδης (33). Όπως δείχνεται στο Σχήμα 7 η ταχύτητα αντίδρασης των ταννινών με τη φορμαλδεΰδη επηρεάζεται σημαντικά και από την προέλευση των ταννινών. Έτσι η ταννίνη των ειδών *Acacia* αντιδρά 10 μέχρι 20 φορές βραδύτερα από ότι ορισμένα είδη *Pinus* πράγμα που αποδίδεται στη διαφορετική χημική δομή τους. Η ταχύτητα αντίδρασης των ταννινών με τη φορμαλδεΰδη μπορεί να επηρεασθή και με την προσθήκη κατάλληλων ιόντων βαρέων μετάλλων τα οποία δρουν ως επιβραδυντές ή επιταχυντές της αντίδρασης (32).

Ενώ εδώ και αρκετά χρόνια οι ταννίνες των ειδών *Acacia* και *Schinopsis* αξιοποιούνται βιομηχανικά ως πρώτες ύλες στην παραγωγή συγκολ-

λητικών ουσιών ξύλου, οι ταννίνες του φλοιού των ειδών του γένους Pinus παρουσιάζουν δυσκολίες στην αξιοποίησή τους. Οι δυσκολίες αυτές αναφέρονται κυρίως στη μικρή ευδιαλυτότητά τους, το μεγάλο ιξώδες και την εξαιρετικά μεγάλη ταχύτητα αντίδρασής τους με τη φορμαλδεΰδη. Όπως προαναφέρθηκε οι ταννίνες των ειδών Acacia έχουν βασική δομική μονάδα τη ρεσορκίνη ενώ οι ταννίνες των ειδών Pinus τη φλωρογλυκίνη. Αυτή η χημική διαφορά των δομικών μονάδων οδηγεί σε διαφορετική συμπεριφορά των δύο διαφορετικής προέλευσης ταννινών (27,28).



Σχήμα 7. Επίδραση της τιμής του pH στο χρόνο σκλήρυνσης ταννινών του φλοιού των γενών Acacia και Pinus (34)

4. Συγκολλητικές ουσίες ξύλου και προϊόντων ξύλου με βάση της ταννίνες

Συγκολλητικές ουσίες με βάση τις ταννίνες μπορούν κάτω από ορισμένες συνθήκες να χρησιμοποιηθούν στη συγκόλληση ξύλου και προϊόντων ξύλου.

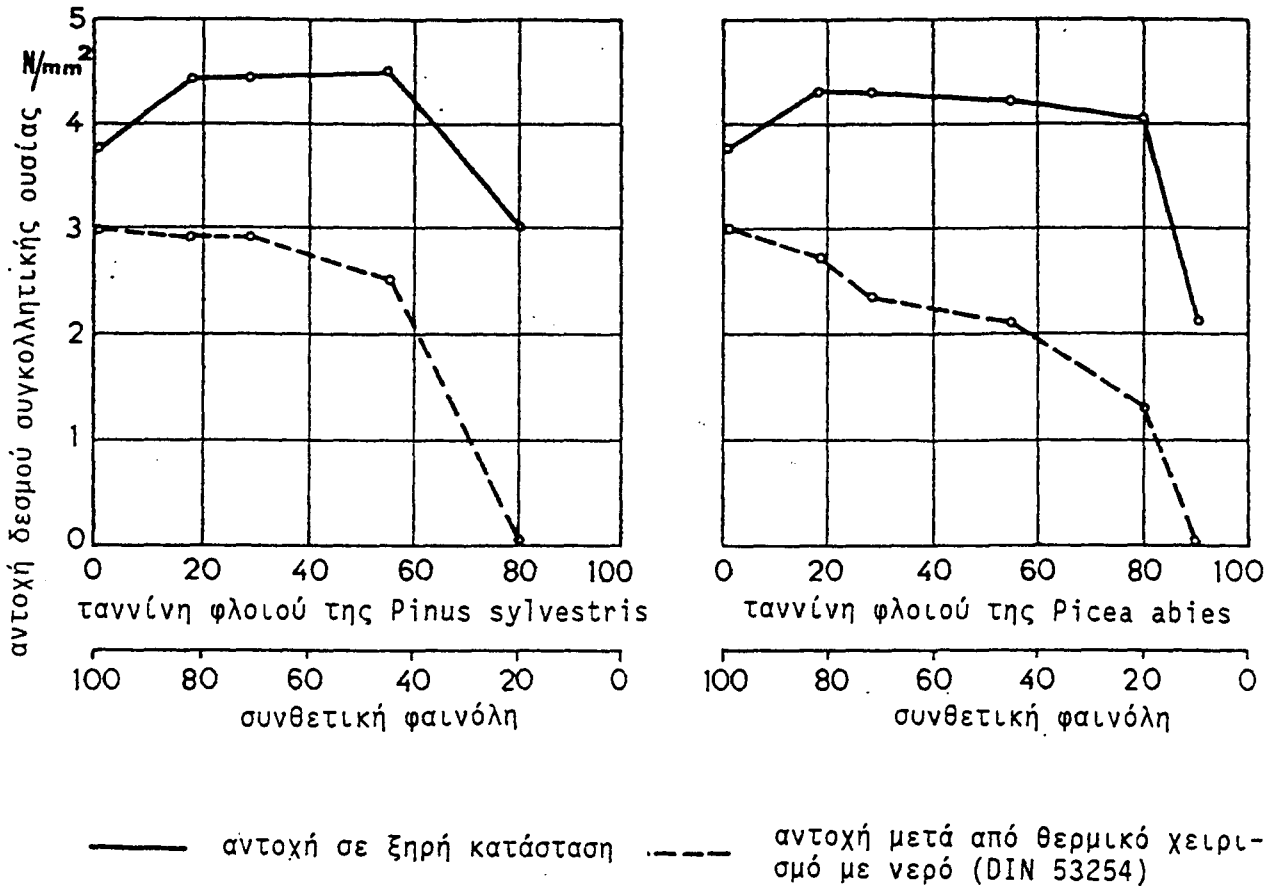
α) Χρησιμοποίηση αμιγών ταννινών

Οι συγκολλητικές ουσίες αμιγών ταννινών παρουσιάζουν προβλήματα επεξεργασίας λόγω του μεγάλου ιξώδους και επί πλέον οι συγκολλητικοί δεσμοί που δίνουν είναι εύθρυπτοι πράγμα που αποδίδεται εν μέρει στη μικρή περιεκτικότητά τους σε πολυφαινόλες και εν μέρει στην πρόωρη σκλήρυνσή τους εξ' αιτίας της υπερβολικά μεγάλης αντίδρασης με τη φορμαλδεΐδη. Γι' αυτούς τους λόγους η χρήση αμιγών ταννινών στη συγκόλληση του ξύλου είναι πολύ περιορισμένη σε αντικολλητά με ξυλόφυλλα μικρής πυκνότητας και μοριοπλάκες για εσωτερικούς χώρους. Αντίθετα οι δυνατότητες είναι πολύ μεγαλύτερες εάν οι ταννίνες βελτιωθούν ποιοτικά είτε μετά τη μείξη τους σε κατάλληλες αναλογίες με άλλες συνθετικές συγκολλητικές ουσίες είτε μετά από κατάλληλη χημική τροποποίησή τους (10,18).

β) Χρησιμοποίηση ταννινών σε μείξη με συνθετικές συγκολλητικές ουσίες ή μετά από κατάλληλη χημική τροποποίησή τους.

Η προσθήκη ταννινών σε συνθετικές συγκολλητικές ουσίες φαινόλης όταν γίνεται σε μικρές ποσότητες δεν επηρεάζει αρνητικά τις ιδιότητες της συγκολλητικής ουσίας. Στη Φινλανδία π.χ. όπου το 95% της παραγωγής αντικολλητών γίνεται με συνθετική φαινόλη προστίθεται ταννίνη από τα είδη του γένους *Schinopsis* μέχρι ποσοστού 10% χωρίς αρνητικές επιπτώσεις. Σύμφωνα με νεότερες φινλανδικές έρευνες είναι δυνατή επίσης η αντικατάσταση της συνθετικής φαινόλης από ταννίνες φλοιού της *Picea* σε ποσοστά μέχρι 20%. Αντικατάσταση συνθετικών φαινολών από ταννίνες σε ποσοστά μεγαλύτερα από τα αναφερθέντα επηρεάζει αρνητικά την αντοχή των συγκολλητικών δεσμών (13). Σχετική έρευνα των Dix/Marutzky (35) οι οποίοι χρησιμοποίησαν ταννίνες φλοιού της *Pinus sylvestris* σε μείξη με συνθετική φαινόλη έδειξε ότι η αντοχή των δεσμών σε ξηρή κατάσταση δεν επηρεάζεται αρνητικά εάν η συνθετική φαινόλη αντικατασταθεί από ταννίνες σε ποσοστό μέχρι 60%. Αντίθετα η αντοχή των συγκολλητικών δεσμών μετά από ύγρανση μειώνεται δραστικά με την προσθήκη ταννινών ώστε δεν δικαιολογείται μείξη σε ποσοστό μεγαλύτερο του 20% (Σχήμα 8). Κατά τον Chen (36) είναι επίσης δυνατή η αντικατάσταση συνθετικής φαινόλης σε ποσοστό μέχρι 20% από ταννίνες φλοιού της *southern pine* σε συγκολλήσεις αντικολλητών.

Μια άλλη μέθοδος βελτίωσης των συγκολλητικών ιδιοτήτων των ταννινών είναι η προσθήκη των λεγομένων "ενισχυτών" όπως είναι η πολυμεθυλοφαινόλη, η κρεσόλη, η ξυλενόλη κ.ά. Ειδικότερα η πολυμεθυλοφαινόλη



Σχήμα 8. Επίδραση της ποσοστιαίας αναλογίας μεταξύ συνθετικής φαινόλης και ταννινών του φλοιού της *Pinus sylvestris* (Δασικής πεύκης) και *Picea abies* (Ερυθρελάτης) στην αντοχή των συγκολλητικών δεσμών (35)

(πλούσια σε μεθυλοομάδες συνθετική φαινόλη) δρα συγχρόνως ως ενισχυτής της συγκολλητικής ικανότητας των ταννινών και ως σκληρυντής με πολύ καλά αποτελέσματα (26,32,18,27). Επίσης ισχυροί συγκολλητικοί δεσμοί έχουν επιτευχθεί με χειρισμό ταννινών προερχομένων από το φλοιό της *Acacia* με οξικό οξύ (30).

Εκτός από τη φορμαλδεΰδη οι ταννίνες αντιδρούν και με τους διίσοκυανικούς εστέρες και δίνουν πολυμερή συμπυκνώσεως με καλές συγκολλητικές ιδιότητες. Στην περίπτωση αυτή η αντίδραση συμπύκνωσης συμβαίνει στα φαινολικά υδροξύλια της βασικής μονάδας των ταννινών (Σχήμα 9) (34,10).

γ) Δυνατότητες αξιοποίησης ταννινών του φλοιού ορισμένων ελληνικών πεύκων στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών.

Στην Ελλάδα πριν από 10 περίπου χρόνια άρχισαν ερευνητικές προσπάθειες για την αξιοποίηση των ταννινών του φλοιού ορισμένων αυτόχθονων δασικών ειδών ως πρώτων υλών στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών. Τα αποτελέσματα αυτών των εργασιών και άλλων σχετικών ερευνών που έγιναν εκτός Ελλάδος έδειξαν ότι οι ταννίνες του φλοιού δύο ειδών Πεύκης της Χαλεπίου (*Pinus halepensis*) και της Τραχείας (*Pinus brutia*) από άποψη ποιότητας (μεγάλο ποσοστό σε φαινολικά συστατικά βλ. Πίνακα 2) θεωρούνται κατάλληλες για την αξιοποίησή τους στη συγκόλληση προϊόντων ξύλου (12,15,16,39).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα σχετικών ερευνών συγκολλητικές ουσίες από ταννίνες του φλοιού της χαλεπίου πεύκης μπορούν να αντικαταστήσουν τη συνθετική φαινόλη στην παραγωγή αντικολλητών σε ποσοστό 25% (βλ. Πίνακα 3). Προσθήκη και ανάμιξη μικρών ποσοστών (2% και 5%) ταννινών της χαλεπίου πεύκης σε συγκολλητική ουσία ουρίας-φορμαλδεΐδης βελτιώνει σε μικρό βαθμό τις μηχανικές και υγροσκοπικές ιδιότητες και επί πλέον μειώνει την έκλυση φορμαλδεΐδης των πειραματικών μοριοπλακών (βλ. Πίνακα 4).

Σε μια άλλη έρευνα χρησιμοποιήθηκαν μεγάλα ποσοστά ταννινών και μικρά ποσοστά ουρίας-φορμαλδεΐδης τα οποία όμως ψεκάστηκαν χωριστά στα ξυλοτεμαχίδια προκειμένου να αποφευχθεί το πρόβλημα του υψηλού ιξώδους που προκαλείται μετά την ανάμιξη των δύο συστατικών. Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων των εργαστηριακών μοριοπλακών έδειξε βελτίωση των ιδιοτήτων τους όταν η ουρία-φορμαλδεΐδη συμμετέχει σε ποσοστό 10%. Επίσης μοριοπλάκες συγκολλημένες με αμιγείς ταννίνες ή με μεγάλα ποσοστά ταννινών πλεονεκτούν στην αντοχή σε εγκάρσιο εφελκυσμό, μετά τεχνητή ύγρανση με βρασμό, σε σύγκριση με εκείνες που παράγονται με αμιγή ρητίνης ουρίας-φορμαλδεΐδης (βλ. Πίνακα 5) (43).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μιας άλλης σχετικής έρευνας που έγινε στην Ελλάδα οι ταννίνες του φλοιού της μαύρης πεύκης (*Pinus nigra*) μπορούν να αξιοποιηθούν ως συστατικά της αμυλόκολλας για παραγωγή κυματοειδούς χαρτονιού ανθεκτικού σε συνθήκες μεγάλης υγρασίας (38).

Πίνακας 3. Ιδιότητες αντοχής σε διάτμηση τρίστρωμων αντικολλητών από Οκουμέ συγκολλημένων με διάφορες αναλογίες συνθετικής φαινόλης και ταννίνης της χαλεπίου πεύκης

Ποσοστιαία αναλογία φαινόλη- φορμαλδεΰδη: ταννίνη (%)	Αντοχή σε διάτμηση			
	Μετά από κλιματισμό σε 23° C και 50% σχ. υγρ.		Μετά 6 ώρες βρασμό και 2 ώρες εμβάπτιση σε νερό	
	Αντοχή σε διάτμηση (N/mm ²)	Αποκόλληση ινών ξύλου (%)	Αντοχή σε διάτμηση (N/mm ²)	Αποκόλληση ινών ξύλου (%)
100:0	2,81	40	1,64	15
75:25	3,14	50	1,62	45
15:85	2,64	55	1,55	10

Πίνακας 4. Ιδιότητες μοριοπλακών συγκολλημένων με διάφορες αναλογίες μίξης ταννίνης της χαλεπίου πεύκης και ουρίας-φορμαλδεΰδης

Ιδιότητες	Αναλογία ουρίας- φορμαλδεΰδης: ταννίνης		
	100:0	98:2	95:5
Κάμψη (N/mm ²)	18,4	20,9	21,1
Εγκάρσιος Εφελκυσμός (N/mm ²)	0,74	0,86	0,85
Κατά πάχος Διόγκωση 24 ώρες (%)	39,4	35,5	38,7
Προσρόφηση νερού 24 ώρες (%)	87,4	82,6	84,3
Έκλυση φορμαλδεΰδης Μέθοδος WKI 24 ώρες (mg HCHO/100 g μοριοπλάκας)	76	73	70

Πίνακας 5. Ιδιότητες μοριοπλακών συγκολλημένων με διάφορες αναλογίες μίξης ουρίας-φορμαλδεΐδης και ταννινών χαλεπίου πεύκης

Ιδιότητες	Αναλογία ταννίνης: ουρίας- φορμαλδεΐδης			
	100:0	90:10	80:20	0:100
Κάμψη (N/mm ²)	19,0	20,5	18,6	20,9
Εγκάρσιος εφελκυσμός (N/mm ²)				
- V20	0,92	1,05	0,70	1,12
- V100	0,11	0,14	-*	-*
Κατά πάχος διόγκωση				
24 ώρες (%)	23,9	23,5	23,1	22,3
Προσρόφηση				
24 ώρες (%)	70,6	68,2	67,2	60,0

* Καταστροφή κατά τη διάρκεια του βρασμού

5. Οικονομικοτεχνολογικές απόψεις

Η αξιοποίηση των ταννινών ως πρώτων υλών στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών ξύλου μπορεί να γίνει σε βιομηχανική κλίμακα μόνον όταν η αξιοποίηση αυτή συνεπάγεται συγκεκριμένα οικονομικά και τεχνολογικά πλεονεκτήματα.

Σε σύγκριση με τις συνθετικές συγκολλητικές ουσίες οι συγκολλητικές ουσίες από ταννίνες παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα (37,10). Τα κυριότερα πλεονεκτήματα είναι:

- Οι ταννίνες παράγονται από διαρκώς ανανεούμενες φυτικές ύλες και επομένως είναι διαθέσιμες σε μεγάλες ποσότητες.
- Συγκολλητικές ουσίες ταννινών σκληρύνονται ταχύτερα απ' ότι οι συνθετικές συγκολλητικές ουσίες πράγμα που οδηγεί σε μειωμένους χρόνους παραγωγής των συγκολλημένων προϊόντων ξύλου δηλ. σε αυξημένη παραγωγικότητα.
- Η διάρκεια αποθήκευσης των ταννινών σε μορφή κόνης είναι απεριόριστη.
- Προϊόντα ξύλου συγκολλημένα με ταννίνες παρουσιάζουν μικρότερη έκλυση φορμαλδεΐδης απ' ότι συνθετικές συγκολλητικές ουσίες ουρίας-φορμαλδεΐδης.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα είναι τα εξής:

- Συγκολλητικές ουσίες ταννινών σε σύγκριση με συνθετικές συγκολλητικές ουσίες ίδιας συγκέντρωσης έχουν μεγαλύτερο ιξώδες με αποτέλεσμα μικρότερη διάρκεια χρήσης.
- Συγκολλητικές ουσίες ταννινών επηρεάζονται σημαντικά από το pH γι' αυτό είναι απαραίτητο προ της συγκόλλησης να ρυθμίζονται κατάλληλα μεταξύ τους τα αλληλοεπηρεαζόμενα μεγέθη pH, ιξώδες και διάρκεια χρήσης.
- Συγκολλητικές ουσίες από αμιγείς ταννίνες παρουσιάζουν εύθρυπτους συγκολλητικούς δεσμούς επειδή η φορμαλδεΐδη που χρησιμοποιείται συνήθως ως σκληρυντής δεν πετυχαίνει μια ολοκληρωμένη συμπύκνωση των ταννινών.
- Οι ταννίνες παρουσιάζουν ανομοιογένεια όσο αφορά την ποιότητά τους επειδή αυτή επηρεάζεται από το είδος της φυτικής ύλης που προέρχονται.

Τα παραπάνω πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα θα πρέπει να σταθμίζονται σε κάθε συγκεκριμένη περίπτωση. Όπως είναι ευνόητο σημαντικός παράγοντας αξιοποίησης των ταννινών είναι το κόστος τους. Έτσι, ενώ στη Νότια Αφρική και Αυστραλία που είναι παραγωγοί ταννινών οι ταννίνες είναι φθηνότερες των συνθετικών συγκολλητικών ουσιών,

στις περισσότερες μη παραγωγές βιομηχανικά αναπτυγμένες ευρωπαϊκές χώρες συμβαίνει το αντίθετο. Με βάση το γεγονός όμως ότι οι ταννίνες παράγονται από διαρκώς ανανεούμενες πρώτες ύλες και υπάρχουν σε τεράστιες ποσότητες στη φύση, θα πρέπει να ενταθί ακόμη περισσότερο η έρευνα ακόμη κι από τις μη παραγωγές ταννίνης χώρες με σκοπό τη βελτίωση της ποιότητάς τους.

Τέλος, παίρνοντας υπόψη τις ερευνητικές προσπάθειες άλλων χωρών επιβάλλεται και στη χώρα μας να διευρυνθεί και συνεχισθή με πιο εντατικούς ρυθμούς η έρευνα σχετικά με τις δυνατότητες παραγωγής συγκολλητικών ουσιών ξύλου από ταννίνες υπολειμμάτων της δασικής ή γεωργικής παραγωγής. Αυτό είναι ιδιαίτερα σκόπιμο για την ελληνική οικονομία επειδή οι αλληπάλληλες ενεργειακές κρίσεις που συμβαίνουν παγκοσμίως από τη δεκαετία του 1970 οδηγούν τις τιμές των συνθετικών συγκολλητικών ουσιών, οι οποίες έχουν ως βάση παραγωγής τους κυρίως τα πετρελαϊκά προϊόντα, σε υπερβολικές αυξήσεις, με αποτέλεσμα να συμπαρασύρουν στην ίδια κατεύθυνση τις τιμές των παραγομένων από αυτές συγκολλημένων προϊόντων ξύλου.

6. Βιβλιογραφία

1. L.L. Dalton, Tannin-formaldehyde resins as adhesives for wood. Australian J.Appl., 1, 1950, 54
2. K.F. Plomley, J.W. Gottstein, W.E. Hillis, Tanninformaldehyde adhesives, CSIRO Austr. For. Prod. Newsl., No. 234, 1957, 6
3. D. Narayanamutri, N.R. Das, Tannin Formaldehyde glue, Kunststoffe 48, 1958, 119
4. W. Sandermann, Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes, Leipzig, & Porting, 1956
5. F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Berlin, Akademie - Verlag, 1967
6. W. Schweers, Chemisch - technologische Verwertung von Holz, In Harnisch, H., Steiner, R., Winnacker, K, (Ed): Chemische Technologie. Bd 5: Organische Technologie, München, C. Hanser - Verlag, 1981
7. K. Freudenberg, Tannin cellulose Lignin, Verlag von J. Springer, Berlin, 1933
8. A. Pizzi, H. Scharfetter, E.W. Kes, Adhesives and techniques open new possibilities for the wood processing industry, Expe-

- rience with tannin based adhesives, Holz als Roh - und Werkstoff 39, 1981, 85-89
9. T. White, Chemistry of the vegetable tannins. Chemistry and technology of leather, Vol. 2, Reinhold Publ. New York., 1958, 98
 10. B. Dix, R. Marutzky, Möglichkeiten der Verleimung von Holz mit Klebstoffen auf der Basis von natürlichen Polyphenolen, Adhäsion, Nr. 1982
 11. G. Weissmann, C. Ayla, Untersuchung der Rindenextrakte von Pinus brutia Ten., Holz als Roh - Werkstoff, 1980b, 307-312
 12. C. Ayla, G. Weissmann, Verwendung der Polyphenole aus der Rinde von Pinus Prutia Ten. zur Herstellung von Holzleimen, Holz als Roh - und Werkstoff, 39, 1981, 91-95
 13. O. Liiri, H. Sairanen, H. Kilpelainen, A. Kivistö, Bark extractives from spruce as constituents of plywood bonding agents, Holz als Roh - und Werkstoff, 40, 1982, 51-60
 14. B. Dix, R. Marutzky, Untersuchungen zur Gewinnung von Polyphenolen aus Nadelholzrinden, Holz als Roh - Werkstoff, 41, 1983, 45-50
 15. V. Tisler, C. Ayla, G. Weissmann, Untersuchung der Rindenextrakte von Pinus halepensis Mill. Holzforschung und Holzverwertung, 35, 1983, 113-116
 16. E. Voulgaridis, A. Grigoriou, c. Passialis, Investigations on bark extractives of Pinus halepensis Mill., Holz Roh - Werkstoff, 43, 1985, 269-272
 17. G. Weissmann, c. Ayla, Die Verwendung von natürlichen Polyphenolen zur Herstellung von Holzleimen, Holz als Roh - und Werkstoff, 38, 1980a, 245-249
 18. C. Ayla, G. Weissmann, Einsatz von Tanninformaldehydharzen bei der Spanplattenherstellung - Stand der Technik, neue Entwicklung, Jahrestagungs der T.K der FESYP, Oktober 1982
 19. W. Jensen, K.E. Fremer, P. Sierila, Wartiovaara, The chemistry of bark, In: Browning (Ed). The chemistry of wood, New York/London: Interscience Publishers, 1963
 20. G. Weissmann, C. Ayla, Untersuchung der Rinde von Pinus canariensis Smith, Holz Roh - Werkstoff, 42, 1984, 457-459
 21. Gnam. Die Gerbstoffe und Gerbmittel, Stuttgart, Wiss. Verlags-

gesellschaft, 1949

22. E. Roffael, Über die Reaktivität von wässrigen Rindenextrakten gegenüber Formaldehyd, Adhäsion, 11, 1976, 306-311
23. N. Levitin, Chemical composition of the barks white Spruce, Balsam Fir, and Jack Pine. Report OPX 194 E, Eastern For. Prod. Lab., Ottawa Canada, 1977
24. B. Dix, R. Marutzky, Untersuchungen zur Charakterisierung der Fichten - und Kiefernrinde, Vortrag 5. Kolloquium DEFH, Karlsruhe, 1981
25. K.F. Plomley, The development of wattle - tannin formaldehyde adhesives for wood by CSIRO, FAO World Consultation on Wood based panels, New Delhi. India, Feb. p.8, 1975
26. H. Scharfetter, A. Pizzi and D. Du T. Rossouw, Some new ideas on tannin adhesives for wood, Presented at the IUFRO meeting of wood processing subject group, Oct. 1977, Merida, Venezuela, 1977, 11
27. H. Maclean, J.A.R. Gardner, Bark extracts in adhesives, Pulp and Par. Mag. of Can. 53(9), 1952, 111
28. R.W. Hemineway, Mograw, Formaldehyde condensation products of model phenols for conifer bark tannins, J. Liquid chromatography 1(2), 1978, 163
29. H.M. Saayman, J.A. Oatley, Wood adhesives from wattle bark extract, Forest Products J., 26(12), 1976, 27-33
30. A. Pizzi, Wattle - base adhesives for exterior grade particleboards, Forest Prod. J. 28(12), 1978, 42-47
31. H. Richtzenhain, B. Alfredsson. Chem. Ber., 89, 1956, 378
32. A. Pizzi, Tannin - based adhesives, J. Makromolekular Sci. Rev. Macromol. Chem. C, 18(2), 1980, 247
33. C. Ayla, G. Weissmann, Verleimungsversuche mit Tannin-formaldehydharzen aus Rindenextrakten von Pinus brutia Ten, Holz als Roh-und Werkstoff 40, 1982, 13-18
34. A. Pizzi, Pine tannin adhesives for particleboard, Holz Roh - Werkstoff 40, 1982, 293-301
35. B. Dix, R. Marutzky, Ersatz von Phenolharz (PF-Harz) durch Fichten - und Kiefern - Tannin-formaldehydharz bei der Verleimung

von Furnieren, WKI Kurzbericht, Nr. 22, 1984

36. M.C. Chen, Copolymer resins of bark and agricultural residue extracts with phenol and formaldehyde: 20 percent weight of phenol replacement, Forest. Prod. J., Vol. 32, No. 2, 1982, 35
37. H.J. Deppe, Tanninharze als Klebstoffe in der Spanplattenherstellung, Jahrestagung der technische Kommission der FESYP 1979, 28-34
38. Π.Κ. Κάββουρας, Αμυλόκολλα ενισχυμένη με ταννίνη - φορμαλδεΰδη για κυματοειδές χαρτόνι υψηλής αντοχής στην υγρασία, Δασική Έρευνα, Τόμος III, Τεύχος 3, 1982, 243-257
39. Π.Κ. Κάββουρας, Εκχυλίσματα φλοιού τραχείας και χαλεπίου πεύκης σαν συστατικά ξυλόκολλας. Ι. Επίδραση των συνθηκών εκχύλισης στην ποσότητα και την ποιότητα των παραγομένων πολυφαινολών, Δασική Έρευνα, Τόμος VI, Τεύχος 1, 1985, 21-42
40. Π.Κ. Κάββουρας, Κόλλα Μοριοπλακών από εκχυλίσματα φλοιού Χαλεπίου πεύκης, Δάση Χαλεπίου - Τραχείας πεύκης (Οικολογία, Διαχείριση, Αξιοποίηση), Πρακτικά Επιστημονικής Συνάντησης, Χαλκίδα 30.9-2.10.1987, 411-417
41. A. Grigoriou, E. Voulgaridis, C. Passialis, plywood bonding agents from bark extractives of Pinus halepensis Mill., Holzfor-schung und Holzverwertung, 1987, 9-11
42. C. Passialis, A. Grigoriou, H. Voulgaridis, Verleimung von Spanplatten mit Rindenextrakten der Pinus halepensis Mill., Holzfor-schung und Holzverwertung, 40, 1988, 50-52
43. A. Grigoriou, Einsatz unmodifizierten und mit Harnstoff-Formaldehydharz modifizierten Rindenextraktes von Pinus halepensis Mill. als Bindemittel für Spanplatten, Holz als Roh-und Werkstoff, 1990
44. R. Marutzky, B. Dix, Kationenaustauscher auf der Basis von Tannin-Formaldehyd-Harzen, Holz-Holz als Roh-Werkstoff, 1982, 433-436

Δ. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΠΑΛΕΙΨΗΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Εάν πρόκειται για τη συγκόλληση ξυλοτεμαχίων μεγάλης επιφάνειας (μήκος και πλάτος) τότε οι συνήθεις τεχνικές επάλειψης με συγκολλητική ουσία που εφαρμόζονται είναι: I. Επάλειψη με περιστρεφόμενα τύμπανα και II. Επάλειψη με έκχυση. Στην περίπτωση επάλειψης πολύπλοκης γεωμετρικής μορφής ξυλοτεμαχίων τότε εφαρμόζεται η τεχνική III του ψεκασμού.

I. Επάλειψη με περιστρεφόμενα τύμπανα.

Πρόκειται για δύο αντιθέτως περιστρεφόμενα τύμπανα εκ των οποίων αυτό με τη μικρότερη διάμετρο λέγεται δοσομετρικό ενώ το μεγαλύτερης διαμέτρου ονομάζεται τύμπανο επάλειψης. Η συγκολλητική ουσία διοχετεύεται μεταξύ του χώρου που σχηματίζουν τα δύο εφαπτόμενα τύμπανα (βλ. Σχήμα 1). Η επιφάνεια του τυμπάνου επαλείψεως καλύπτεται από ανθεκτικό σε οξέα ελαστικό με αυλακωτή επιφάνεια (βλ. Σχήμα 2).

Το ποσοστό της συγκολλητικής ουσίας που επαλείφεται στην επιφάνεια του ξυλοτεμαχίου εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ δοσομετρικού και τυμπάνου επαλείψεως, η οποία είναι ρυθμιζόμενη δια καταλλήλου μετακινήσεων των τυμπάνων, από το βάθος και πλάτος των αυλακώσεων, από την ταχύτητα περιστροφής των τυμπάνων και την πίεση που ασκεί το τύμπανο επάλειψης στο προς επάλειψη ξυλοτεμάχιο. Με την αύξηση της απόστασης μεταξύ των δύο τυμπάνων και την αύξηση του μεγέθους των αυλακώσεων αυξάνεται η επαλειφόμενη ποσότητα της συγκολλητικής ουσίας στην επιφάνεια του ξυλοτεμαχίου. Συνήθως το πλάτος των αυλακώσεων για επαλείψεις σε ξυλόφυλλα ανέρχονται σε 1,25 mm. Με πλάτος αυλακώσεων 1,25 mm και βάθος 0,35 mm η μέγιστη επαλειφόμενη ποσότητα της συγκολλητικής ουσίας μπορεί να ανέλθει σε 250 g/m². Στη περίπτωση που απαιτούνται πολύ μικρότερες ποσότητες συγκολλητικής ουσίας π.χ. 40-50 g/m² τότε χρησιμοποιούνται τύμπανα επάλειψης με λείες επιφάνειες.

Όσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα περιστροφής των τυμπάνων και όσο μεγαλύτερη η ασκούμενη πίεση στην επιφάνεια του ξυλοτεμαχίου τόσο μεγαλύτερη η ποσότητα της συγκολλητικής ουσίας.

Επίσης με την αύξηση του ιξώδους της συγκολλητικής ουσίας αυξάνεται και η επαλειφόμενη ποσότητα.

Με την τεχνική αυτή υπάρχει η δυνατότητα επάλειψης της μία ή και των δύο επιφανειών του ξυλοτεμαχίου.

Πίνακας 1. Διάμετρος περιστρεφόμενων τυμπάνων επάλειψης συγκολλητικών ουσιών ανάλογα με το πλάτος του μηχανήματος.

Πλάτος μηχανήματος (mm)	Διάμετρος τυμπάνων επάλειψης (mm)	Διάμετρος δοσομετρικών τυμπάνων (mm)
300-1300	170-200	130-280
1300-2800	300	220
2800-3400	440	320

Διακρίνονται διάφορες μέθοδοι τροφοδοσίας των τυμπάνων επάλειψης με τη συγκολλητική ουσία:

1. Με τη δύναμη της βαρύτητας.

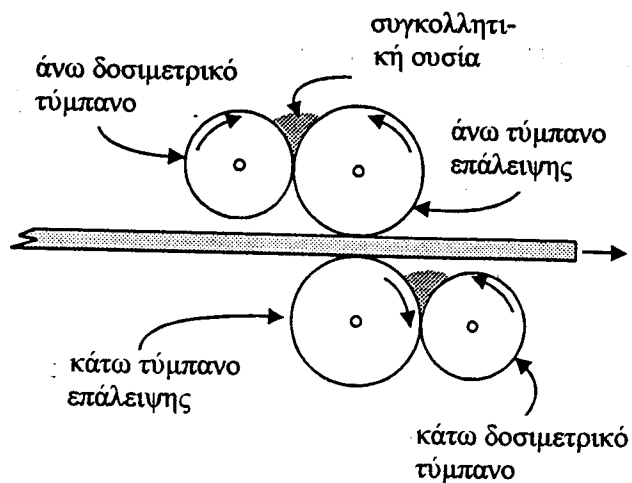
Όπως δείχνεται στο Σχήμα 3 το δοχείο που περιέχει τη συγκολλητική ουσία ευρίσκεται άνωθεν των περιστρεφόμενων τυμπάνων και την διοχετεύει ανάμεσά τους με τη δύναμη της βαρύτητας.

2. Με εξασφάλιση σταθερής στάθμης της συγκολλητικής ουσίας.

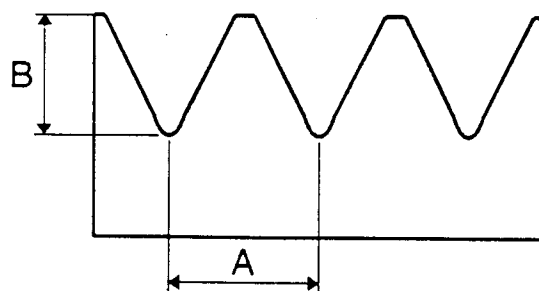
Όπως δείχνεται στο Σχήμα 4 η σταθερή στάθμη της συγκολλητικής ουσίας στο δοχείο επιτυγχάνεται με δύο αισθητήρες οι οποίοι ευρίσκονται στα τύμπανα επάλειψης και ελέγχουν την βαλβίδα εκροής του δοχείου.

3. Με αντλία.

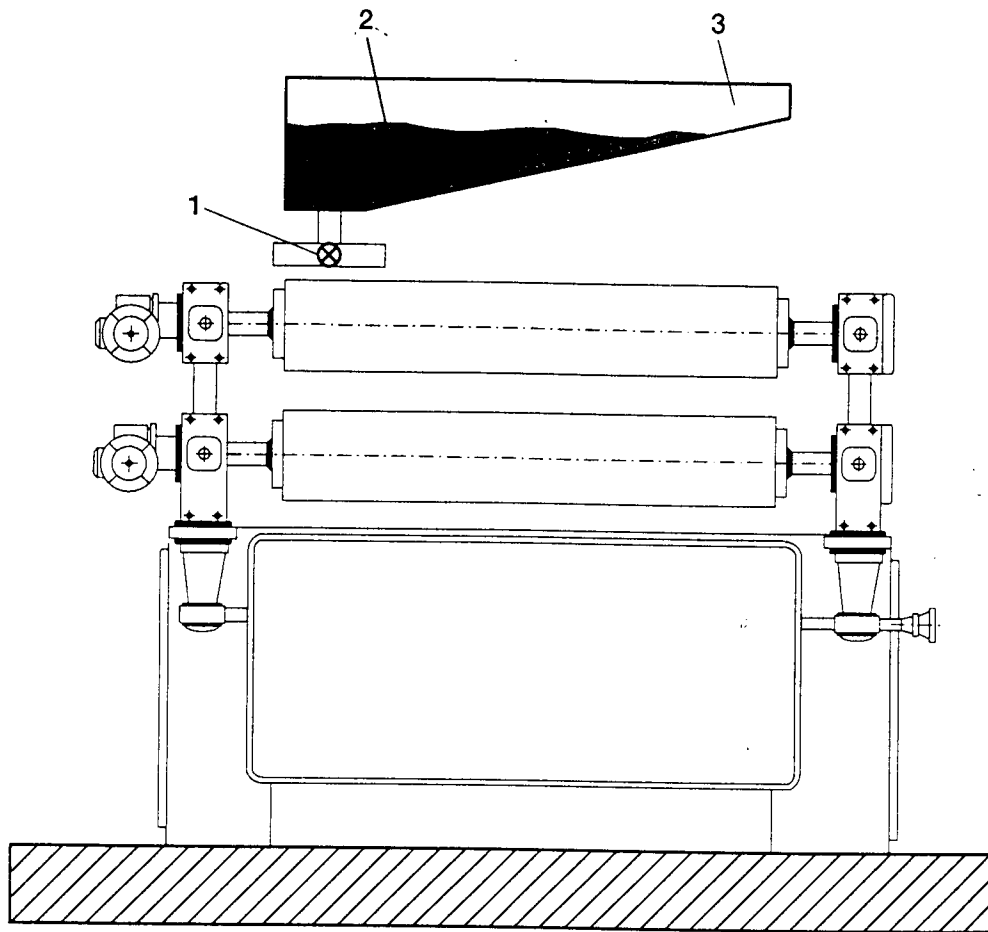
Με τη βοήθεια αντλίας η συγκολλητική ουσία διοχετεύεται στα τύμπανα επάλειψης και η περίσσεια επιστρέφει στο δοχείο της συγκολλητικής ουσίας (Σχήμα 5).



Σχήμα 1. Επάλειψη συγκολλητικής ουσίας με περιστρεφόμενα τύμπανα.

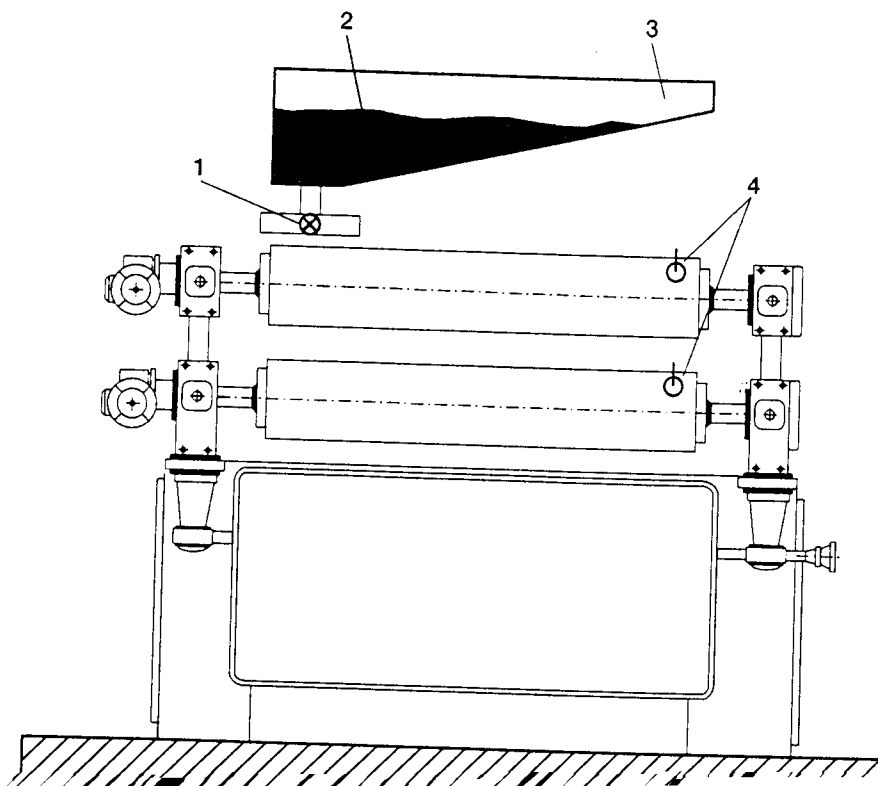


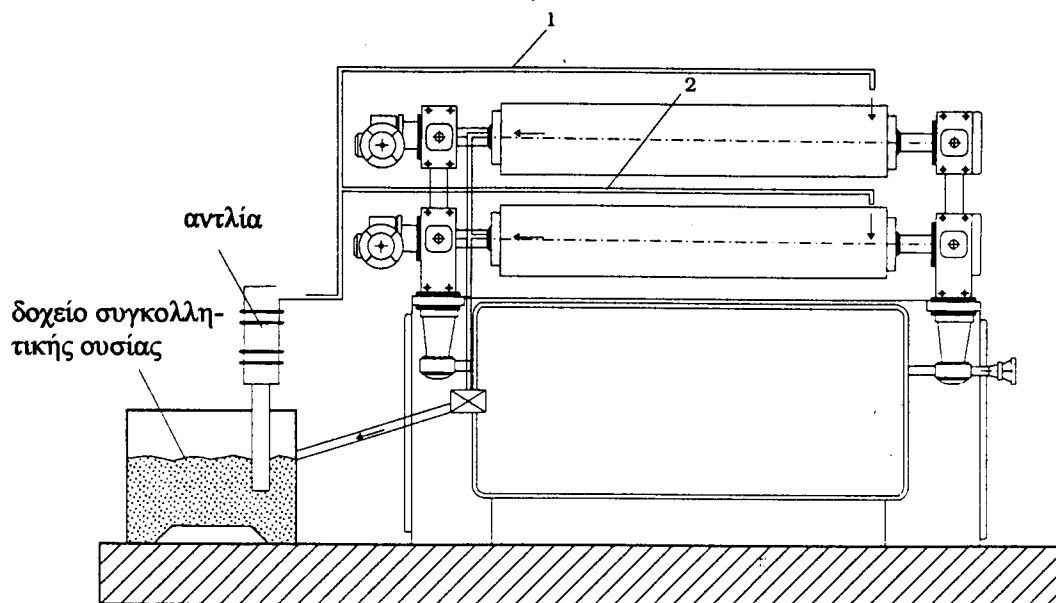
Σχήμα 2. Αυλάκωση επιφάνειας τυμπάνου επάλειψης.
A. πλάτος αυλάκωσης, B. βάθος αυλάκωσης.



Σχήμα 3. Τροφοδοσία της συγκολλητικής ουσίας στα τύμπανα επάλειψης με τη δύναμη της βαρύτητας.

1. χειροκίνητα ελεγχόμενη βαλβίδα εκροής, 2. συγκολλητική ουσία, 3. δοχείο.





Σχήμα 5. Τροφοδοσία της συγκολλητικής ουσίας στα τύμπανα επάλειψης με αντλία. 1. τροφοδοσία άνω τυμπάνου επάλειψης, 2. τροφοδοσία κάτω τυμπάνου επάλειψης.



Σχήμα 6. Επάλειψη συγκολλητικής ουσίας με έκχυση.

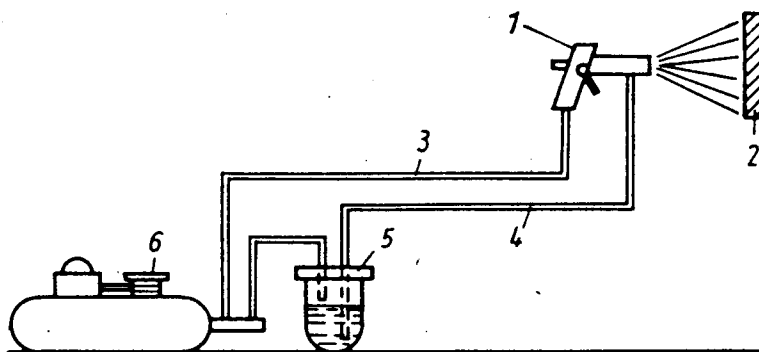
II. Επάλειψη με έκχυση.

Η επάλειψη επιτυγχάνεται με έκχυση της συγκολλητικής ουσίας από τις οπές ενός κυλίνδρου στον οποίο κυκλοφορεί η συγκολλητική ουσία και ευρίσκεται υπεράνω του ξυλοτεμαχίου τοποθετημένος κάθετα προς τη κατεύθυνση κίνησης του ξυλοτεμαχίου (βλ. Σχήμα 6). Με την τεχνική αυτή η επάλειψη επιτυγχάνεται στη μία μόνο επιφάνεια του ξυλοτεμαχίου και εφαρμόζεται κυρίως σε συγκολλητικές ουσίες μεγάλου ιξώδους.

III. Επάλειψη με ψεκασμό.

Η συγκολλητική ουσία επαλείφεται υπό μορφή νέφους στο ξυλοτεμάχιο κατόπιν συμπίεσης (1 έως 5 Atm) με αέρα. Η απόσταση του ψεκαστήρα από την επιφάνεια επάλειψης δεν υπερβαίνει συνήθως το 1 μ. (βλ. Σχήμα 7). Ο ψεκασμός γίνεται χειρωνακτικά, αλλά μπορεί να γίνει και με αυτοματοποιημένα συστήματα (Robot), μέσα σε ειδικούς κλειστούς χώρους, κυρίως όταν πρόκειται για επάλειψη ξυλοτεμαχίων με πολύπλοκη γεωμετρική μορφή.

Για συγκολλητικές ουσίες με υψηλό ιξώδες χρησιμοποιείται ψεκασμός χωρίς πίεση αέρα άλλη η πίεση εφαρμόζεται κατ' ευθείαν στην συγκολλητική ουσία και μπορεί να κυμαίνεται από 20 έως 200 Atm.



Σχήμα 7. Επάλειψη συγκολλητικής ουσίας με ψεκασμό.

1. ψεκαστήρας, 2. ξυλοτεμάχιο, 3. διοχέτευση αέρα υπό πίεση, 4. διοχέτευση συγκολλητικής ουσίας, 5. δοχείο συγκολλητικής ουσίας, 6. αεροσυμπιεστής.

Ε. ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Συχνά παρουσιάζεται η αναγκαιότητα βελτίωσης ορισμένων ιδιοτήτων των κύριων αμιγών συγκολλητικών ουσιών (φαινόλης, μελαμίνης, ουρίας, ρεσορκινόλης, PVAc) προκειμένου να ανταποκριθούν καλύτερα σε συγκεκριμένες χρήσεις. Αυτό επιτυγχάνεται με μίξη των κατάλληλων συγκολλητικών ουσιών και μάλιστα σε ορισμένες αναλογίες. Παραδείγματα συνδυασμού συγκολλητικών ουσιών περιγράφονται στη συνέχεια.

Φαινόλη και Ρεσορκινόλη

Ο συνδυασμός αυτός καθιστά δυνατή τη σκλήρυνση της συγκολλητικής ουσίας στη συνήθη θερμοκρασία εσωτερικών χώρων και μειώνει το υψηλό κόστος της ρεσορκινόλης.

Φαινόλη και Ελαστομερής κόλλα

Η κόλλα που προκύπτει από το συνδυασμό αυτό συνδυάζει την αντοχή και τη διάρκεια της φαινόλης με τις ιδιότητες του ελαστομερούς δηλ. την προσδίδει καλύτερη ελαστικότητα στις διαστασιακές μεταβολές και έτσι την καθιστά ικανή για συγκολλήσεις ξύλου με μέταλλο και μέταλλο με μέταλλο.

Μελαμίνη και ουρία

Ο συνδυασμός αυτός μειώνει το κόστος της μελαμίνης και αυξάνει την ανθεκτικότητα και διάρκεια των συγκολλητικών δεσμών σε σχέση με την αμιγή ουρία.

PVAc και Ουρία

Η κόλλα που προκύπτει έχει ενισχυμένη αντοχή των δεσμών συγκόλλησης, βελτιωμένη αντοχή σε ερπυσμό σε σχέση με την αμιγή PVAc και η σκλήρυνση επιτυγχάνεται στη συνήθη θερμοκρασία εσωτερικών χώρων.

Άμυλο και Ουρία

Βελτιώνεται η αντοχή των δεσμών συγκόλλησης της αμυλώδους κόλλας.

Καζεΐνη και ελαστομερής κόλλα

Επιτρέπει τη συγκόλληση ανόμοιων υλικών χωρίς να είναι αναγκαία η εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών.

Z. ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΗΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

Η πληθώρα των διαθεσίμων στην αγορά συγκολλητικών ουσιών είναι εύλογο ότι καθιστά δυσχερή την επιλογή από το χρήστη της κατάλληλης συγκολλητικής ουσίας. Μη λαμβανομένου υπ' όψη του κόστους δύο τεχνικές παράμετροι είναι καθοριστικές στην επιλογή της κατάλληλης συγκολλητικής ουσίας: 1) Η συμπεριφορά των δεσμών συγκόλλησης και 2) Οι συνθήκες εφαρμογής της συγκολλητικής ουσίας.

Συμπεριφορά των δεσμών συγκόλλησης

Εδώ υπάγονται η αντοχή των συγκολλητικών δεσμών σε φόρτιση, θερμοκρασία (μεταβολές), υγρασία και προσβολές μικροοργανισμών. Λόγω αδυναμίας ποσοτικής εκτίμησης (με αριθμούς) των 4 αυτών παραμέτρων κάθε συγκολλητικής ουσίας η αξιολόγηση γίνεται έμμεσα με επιθετικούς προσδιορισμούς (άριστη, ικανοποιητική, μειωμένη) όπως φαίνεται στον οικείο Πίνακα. Η αξιολόγηση βασίζεται σε αμιγείς συγκολλητικές ουσίες, συνεπώς κάθε συνδυασμός τους με άλλες ή χημική τροποποίησή τους πιθανό να βελτιώνει ή υποβαθμίζει τη συμπεριφορά των δεσμών συγκόλλησης.

Συνθήκες εφαρμογής της συγκολλητικής ουσίας

Οι παράμετροι οι οποίες καθορίζουν τις συνθήκες εφαρμογής αφορούν: το μέγεθος της πίεσης και της θερμοκρασίας συγκόλλησης, την περιεκτικότητα της κόλλας σε νερό, την προσθήκη και το είδος του καταλύτη (σκληρυντή), τη διάρκεια χρόνου από την επάλειψη της κόλλας μέχρι τη συμπίεση, τη διάρκεια συμπίεσης και την ηλικία της κόλλας.

Είναι φανερό ότι ορισμένες κόλλες π.χ. φαινόλης οι οποίες εμφανίζουν πολύ καλή συμπεριφορά των δεσμών συγκόλλησης απαιτούν πολύπλοκες συνθήκες εφαρμογής ενώ σε άλλες συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο π.χ. κόλλες ελαστομερούς τύπου.

**ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΩΝ ΔΕΣΜΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ
ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ**

ΣΥΓΚΟΛΛΗ- ΤΙΚΗ ΟΥΣΙΑ	ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ				ΣΥΝΗΘΗΣ ΧΡΗΣΗ
	ΦΟΡΤΙΣΗ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	ΥΓΡΑΣΙΑ	ΠΡΟΣΒΟΛΕΣ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑ- ΝΙΣΜΩΝ	
Φαινόλη	A	A	A	A	- Ευλοπλάκες εξωτερικών χρήσεων
Ρεσορκινόλη	A	A	A	A	- Επικολητό ξύλο εξωτερικών χρήσεων
Μελαμίνη	A	A	A	A	- Ευλοπλάκες εξωτερικών χρήσεων
Διίσοκυανικοί εστέρες	A	A	A	A	- Ευλοπλάκες εξωτερικών χρήσεων
Ουρία	A	K	K	A	- Ευλοπλάκες εσωτερικών χρήσεων - Επιπλοποιία
Καζεΐνη	A	K	I	M	- Επικολητό ξύλο εσωτερικών χρήσεων
PVAc	I	I	M	A	- Επιπλοποιία
Άμυλο	I	K	M	M	- Επιπλοποιία, χαρτί
Ζωϊκή	K	I	M	M	- Επιπλοποιία
Σόγια	A	K	I	M	- Ευλοπλάκες εσωτερικών χρήσεων

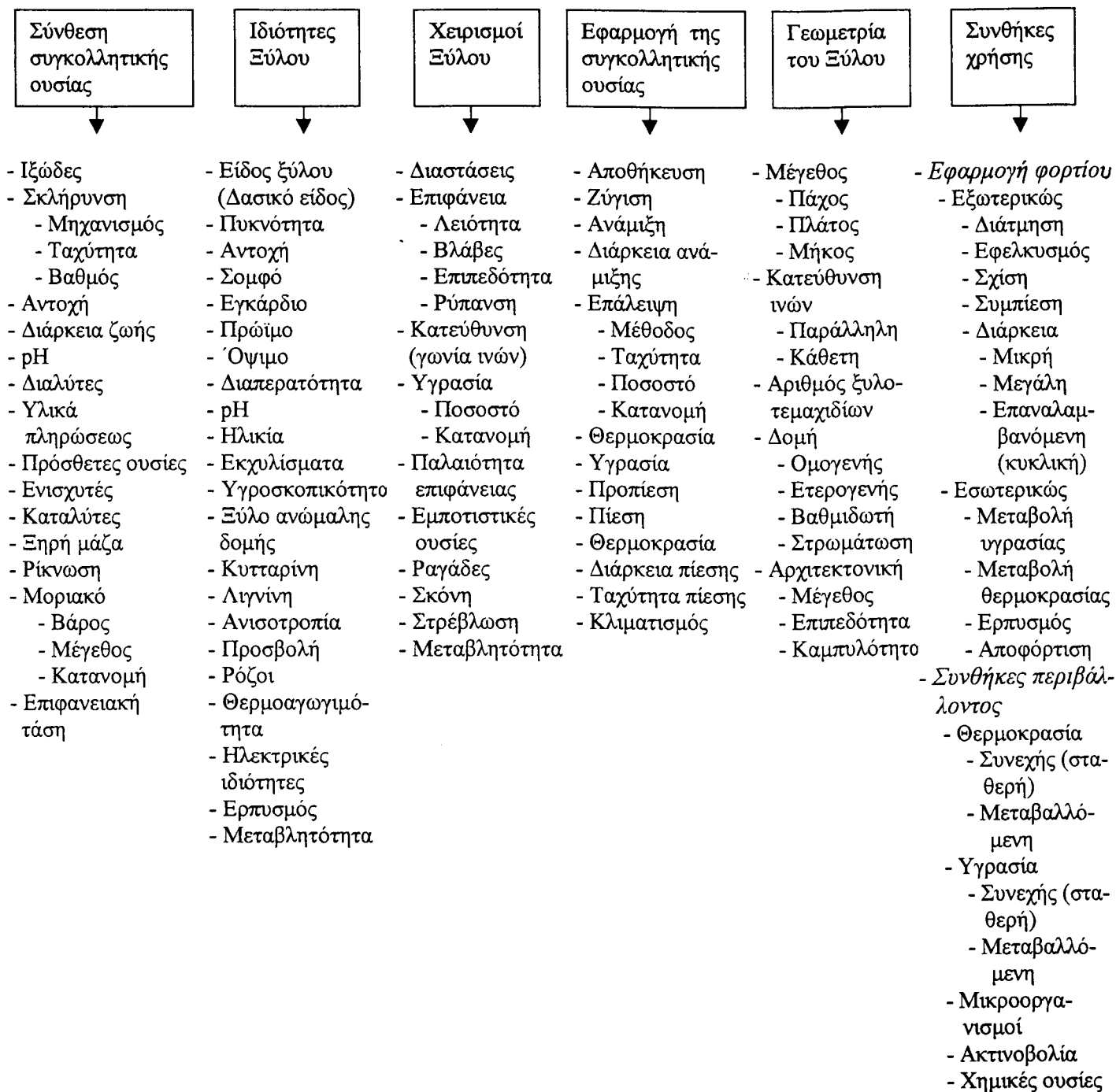
A: Αρίστη, K: Καλή, I: Ικανοποιητική, M: Μειωμένη

ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΗΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΓΚΟΛΛΗΜΕΝΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΞΥΛΟΥ

ΠΡΟΙΟΝ	ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΗ ΟΥΣΙΑ	ΧΡΗΣΗ
Επικολλητά από συμπαγές ξύλο		
Δομικά στοιχεία	Ρεσορκινόλη	Εξωτερική
Επιλοποιία	Φαινόλη-Ρεσορκινόλη	Εξωτερική
	Ουρία	Εσωτερική
	PVAc	Εσωτερική
	Καζεΐνη	Εσωτερική
Ευλοπλάκες από Ευλόφυλλα		
Αντικολλητά	Φαινόλη	Εξωτερική
	Μελαμίνη	Εξωτερική
	Ουρία	Εσωτερική
	Σόγια	Εσωτερική
LVL (Laminated veneer lumber)	Φαινόλη-Ρεσορκινόλη	Εξωτερική
	Ουρία	Εσωτερική
Ευλοπλάκες με μεγάλα ξύλοτεμαχίδια (Flakeboard, Waferboard, Oriented Strand board)		
	Φαινόλη	Εξωτερική
	Διϊσοκυανικός εστέρας	Εξωτερική
Μοριοπλάκες, Ινοπλάκες		
	Ουρία	Εσωτερική
	Φαινόλη	Εξωτερική

ΑΝΤΟΧΗ ΣΥΓΚΟΛΛΗΜΕΝΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΞΥΛΟΥ

ΕΠΙΔΡΩΝΤΕΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ



Παράγοντες επιδρώντες στην αντοχή συγκολλημένων προϊόντων ξύλου

Η. ΕΛΕΓΧΟΙ (ΔΟΚΙΜΕΣ) ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΚΟΛΛΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΤΩΝ ΔΕΣΜΩΝ ΞΥΛΟΥ-ΚΟΛΛΑΣ

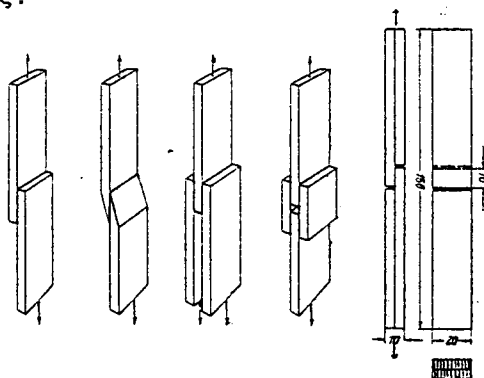
Η κόλλα για να εκπληρώσει τον προορισμό της δηλ. να δημιουργήσει ισχυρούς δεσμούς με το ξύλο πρέπει να έχει τις κατάλληλες ιδιότητες. Κριτήρια ποιότητας της κόλλας αποτελούν το ιξώδες (ρευστότητα) και το pH (οξύτητα) της. Όσο αφορά το ιξώδες η κόλλα θα πρέπει να έχει την κατάλληλη ρευστότητα ώστε να διαβρέχει επαρκώς τις δύο προς συγκόλληση επιφάνειες του ξύλου. Δεν πρέπει να είναι πολύ υδαρής (λεπτόρευστη) διότι τότε εισχωρεί και χάνεται στο εσωτερικό του ξύλου, όμως δεν πρέπει να είναι και υπερβολικά παχύρευστη διότι τότε είναι αδύνατη η σωστή επάλειψη ή ο ψεκασμός της στις επιφάνειες του ξύλου. Η τιμή του ιξώδους αποτελεί έμμεσα και ένα κριτήριο για την παλαιότητα της κόλλας· ιδιαίτερα στις συνθετικές κόλλες που σκληραίνονται με χημικές αντιδράσεις πολυσυμπυκνώσεως ή πολυμερισμού των συστατικών τους το μεγάλο ιξώδες (παχύρευστη κατάσταση) αυξάνει συνήθως με την παλαιότητα της κόλλας.

Σχετικά με το pH (οξύτητα) η τιμή του εξαρτάται από το εάν ανάλογα με το είδος της κόλλας και του προστιθέμενου σκληρυντή η σκλήρυνση πρόκειται να γίνει σε όξινο (τιμή pH <7) ή σε αλκαλικό (τιμή pH >7) περιβάλλον. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στα ξυλόφυλλα συγκεκριμένων ειδών ξύλου τα οποία επειδή περιέχουν ορισμένες ομάδες εκχυλισμάτων είναι δυνατό κατά τη συγκόλλησή τους με κόλλες όξινου ή αλκαλικού χαρακτήρα να δημιουργήσουν έντονους μεταχρωματισμούς.

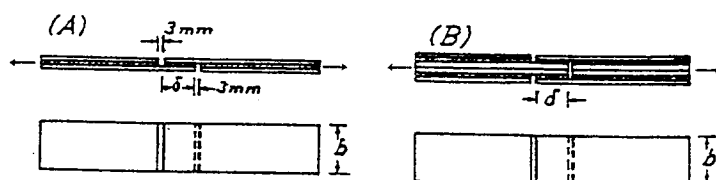
Το πιο αξιόπιστο κριτήριο για την εκτίμηση της αντοχής των δεσμών μιας συγκεκριμένης κόλλας με το ξύλο είναι ο προσδιορισμός της δύναμης εκείνης που απαιτείται για να αποκολληθούν οι δύο συγκολλημένες επιφάνειες ξύλου. Οι σχετικές τεχνικές προδιαγραφές προβλέπουν τη συγκόλληση με την υπό έλεγχο κόλλα δύο πλακιδίων συμπαγούς ξύλου συγκεκριμένης γεωμετρικής μορφής τα οποία μετά την πλήρη σκλήρυνση της κόλλας αποκολλώνται με εφαρμογή φορτίου στη μηχανή αντοχής και καταγράφεται η δύναμη που απαιτήθηκε για την αποκόλληση· η δύναμη αυτή ανάγεται ανά μονάδα συγκολλημένης επιφάνειας (Kp/cm^2 ή N/mm^2) και έτσι υπολογίζεται η αντοχή της κόλλας σε διάτμηση. Για την αξιολόγηση της αντοχής των δεσμών συγκόλλησης έτοιμων προϊόντων ξύλου οι τεχνικές προδιαγραφές προβλέπουν στις μοριοπλάκες το τεστ του εγκάρσιου εφελκυσμού και για τα αντικολλητά το τεστ της αντοχής σε διάτμηση. Εάν πρόκειται να ελεγχθούν κόλλες που πρέπει να διαθέτουν επαρκή αντοχή σε εξωτερικές κλιματικές συνθήκες τότε πριν γίνει το τεστ της αντοχής τα συγκολλημένα δοκίμια ξύλου ή προϊόντων ξύλου υποβάλλονται σε μια τεχνητή γήρανση που συνίσταται σε εναλασσόμενη ύγρανση με ψυχρό και βραστό νερό. Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις η αντοχή των δεσμών της κόλλας που προσδιορίζεται κατά την αποκόλληση

δεν πρέπει να υπολείπεται μιας ελάχιστης τιμής η οποία καθορίζεται από σχετικές τεχνικές προδιαγραφές έτσι ώστε η συγκόλληση να διαθέτει επαρκή αντοχή για το σκοπό που προορίζεται.

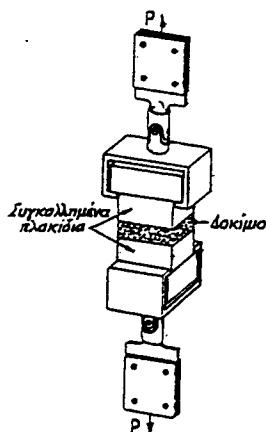
Μια κατά προσέγγιση εκτίμηση της αντοχής των δεσμών κόλλας-ξύλου μπορεί να γίνει με προσεκτική μακροσκοπική παρατήρηση των αποκολλημένων επιφανειών ξύλου· η αποκόλληση γίνεται με ανασήκωση των δύο συγκολλημένων επιφανειών στο επίπεδο συγκολλήσεως με χρησιμοποίηση κάποιου αιχμηρού εργαλείου. Κριτήριο της αντοχής συγκόλλησης στη συγκεκριμένη περίπτωση αποτελεί το ποσοστό επικάλυψης των αποκολλημένων επιφανειών με ίνες ξύλου· συγκεκριμένα όσο περισσότερες ίνες ξύλου επικάθηνται στις αποκολλημένες επιφάνειες τόσο καλύτερη είναι η μηχανική αντοχή της κόλλας διότι η θραύση γίνεται μέσα στο ξύλο κι όχι μέσα στη στρώση της κόλλας.



Δοκίμια συμπαγούς ξύλου για τον προσδιορισμό της αντοχής του δεσμού μεταξύ της συγκολλητικής ουσίας και του ξύλου



Δοκίμια αντικολλητών (Α. τρίστρωμου, Β. πεντάστρωμου) για τον προσδιορισμό της αντοχής του δεσμού μεταξύ της συγκολλητικής ουσίας και ξυλοφύλλων.



Συγκράτηση δοκιμίου μοριοπλάκας κατά τον προσδιορισμό της αντοχής συγκόλλησης του (τεστ εγκάρσιου εφελκυσμού)

Οι δεσμοί των συγκολλητικών ουσιών (ρητίνες, κόλλες) σε συγκολλήσεις ξύλου θα πρέπει να διαθέτουν ελαστικότητα. Αυτό είναι απαραίτητο διότι συχνά μια συγκολλημένη ξυλοκατασκευή είναι εκτεθειμένη σε αυξομειώσεις της θερμοκρασίας και υγρασίας του χώρου όπου χρησιμοποιείται. Η αυξομείωση αυτών των παραγόντων (θερμοκρασία και υγρασία) έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία δυνάμεων (τάσεων) που τείνουν να καταστρέψουν τη μηχανική αντοχή των δεσμών της συγκολλητικής ουσίας μέσα στην ίδια αλλά και ανάμεσα σ' αυτήν και το ξύλο. Η καταστρεπτική δράση αυτών των δυνάμεων μπορεί να αποφευχθεί ή να μειωθεί κατά το δυνατόν εφόσον η συγκολλητική ουσία διαθέτει καλή ελαστικότητα.

Πολύ συχνά είναι επιθυμητό οι δεσμοί της συγκολλητικής ουσίας να είναι ανθεκτικοί σε επιδράσεις υγρασίας, νερού συνήθους θερμοκρασίας, θερμού νερού. Ένα κριτήριο αυτής της ανθεκτικότητας είναι τα ποσοστά προσρόφησης νερού της σκληρυμένης συγκολλητικής ουσίας. Ορισμένα παραδείγματα παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα.

Προσρόφηση νερού από τη σκληρυμένη συγκολλητική ουσία μετά από 24 ώρες εμβάπτισής της σε νερό θερμοκρασίας 25°C.

Είδος κόλλας	Ποσοστά προσρόφησης(%)
Καζεΐνη	7,0-14,0
Νιτροκυτταρίνη	0,6-2,6
Οξική κυτταρίνη	1,0-4,7
Φαινόλη-Φορμαλδεΰδη	0,01-0,6
Ουρία-Φορμαλδεΰδη	0,75-3,0
Μελαμίνη-Φορμαλδεΰδη	0,07-0,6
Πολυβινυλοχλωρίδιο	0,05-0,15
Οξικός πολυβινυλεστέρας	2,0
Πολυακρυλικός εστέρας	0,3-0,5
Πολυαμίδια	0,4-2,0

Θ. ΑΙΤΙΑ ΚΑΚΗΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ

Οι Βιομηχανίες ή Βιοτεχνίες παραγωγής συγκολλημένων ξυλοκατασκευών υπό μορφή είτε καταναλωτικών προϊόντων π.χ. έπιπλα είτε άλλων κατασκευών π.χ. ναυπηγική, επικολλημένοι δοκοί κ.ά. θα πρέπει να δίνουν μεγάλη προσοχή στο θέμα της συγκόλλησης των επί μέρους τμημάτων της κατασκευής. Κι αυτό διότι στην περίπτωση μιας μη ικανοποιητικής συγκόλλησης η συγκολλημένη κατασκευή (προϊόν) δεν μπορεί να εκπληρώσει την λειτουργική χρήση της με αποτέλεσμα ο αγοραστής (καταναλωτής) να εγείρει ακόμη και με δικαστική οδό αποζημιώσεις από την Βιοτεχνία που προμηθεύθηκε το υπ' όψη προϊόν.

Μη ικανοποιητικές συγκολλήσεις ξύλου μπορεί να συμβούν στις εξής περιπτώσεις:

1. Το προς συγκόλληση ξύλο περιέχει μεγάλα ποσοστά υδρόφοβων εκχυλίστικων ουσιών. Τέτοια είδη ξύλου μπορεί να είναι διάφορα κωνοφόρα, η σημύδα, η καστανιά, η λίμβα (Limba) και η φλαμουριά.
2. Το μέγεθος της πίεσης που εφαρμόζεται κατά την συγκόλληση είναι διαφορετικό απ' αυτό που προβλέπεται. Η πίεση εφαρμόζεται ανομοιόμορφα.
3. Η θερμοκρασία συγκόλλησης (κατά τη συμπύεση) είναι μικρότερη από την προβλεπόμενη από τις σχετικές προδιαγραφές. Αυτό μπορεί να συμβεί π.χ. στις συγκολλητικές ουσίες πολυσυμπυκνώσεως π.χ. ουρία-φορμαλδεΐδη.
4. Το ξύλο έχει πολύ μικρά ή πολύ μεγάλα ποσοστά υγρασίας. Έτσι π.χ. στην περίπτωση ξυλοφύλλων (καπλαμάδων) με πολύ μικρή υγρασία αλλά και σε είδη ξύλου μικρής πυκνότητας (μαλακά είδη) με μεγάλους πόρους όπως είναι η λεύκη και η απάχι (Abachi) απορροφά το ξύλο μεγάλα ποσοστά νερού από τη συγκολλητική ουσία.

Για να αποφευχθεί αυτό θα πρέπει τα αναφερθέντα είδη ξύλου προ της συγκόλλησης να περιέχουν μεγαλύτερα ποσοστά υγρασίας απ' ότι γίνεται συνήθως με τα κανονικά είδη ξύλου.

5. Πρόωρη αποξήρανση της συγκολλητικής ουσίας. Αυτό μπορεί να συμβεί π.χ. όταν το χρονικό διάστημα που διήρκησε από την επάλειψη της συγκολλητικής ουσίας μέχρι τη συμπύεση των συγκολλούμενων επιφανειών ήταν μεγαλύτερο απ' ότι θα έπρεπε.
6. Τα ποσοστά επάλειψης της συγκολλητικής ουσίας είναι πολύ μεγαλύτερα (μεγάλου πάχους στρώση) απ' ότι θα έπρεπε. Αυτό συμβαίνει συνήθως στις συνθετικές συγκολλητικές ουσίες. Στην περίπτωση των αφρωδών συγκολλητικών ουσιών συμβαίνει συχνά το αντίθετο δηλ. επάλειψη μικρότερων ποσοστών συγκολλητικής ουσίας απ' ότι θα έπρεπε λόγω οπτικής απάτης.
7. Όταν δεν δίνεται η απαραίτητος προσοχή στην εφαρμογή της πίεσης και θερμοκρασίας κατά τη θερμή συγκόλληση στην πρέσσα. Στην περίπτωση π.χ. που εφαρμόζεται πολύ υψηλή πίεση και το νερό της συγκολλητικής ουσίας ευρίσκεται στο σημείο βρασμού τότε είναι δυνατό μια απότομη μείωση της πίεσης να οδηγήσει σε απότομη διαφυγή ατμού με αποτέλεσμα καταστροφή των δεσμών της συγκολλητικής ουσίας.

Στη συνέχεια περιγράφονται ορισμένα τυπικά χηλωσίματα κακής συγκόλλησης όπως εμφανίζονται στις συγκολλούμενες επιφάνειες του ξύλου.

- Φυσαλίδες, Καμπυλότητες (εξογκώματα).

Τα σφάλματα αυτά μπορούν να δημιουργηθούν όταν μετά την επάλειψη της συγκολλητικής ουσίας οι επαλειμμένες επιφάνειες του ξύλου άρχισαν να συγκολληθούν με αποτέλεσμα την ξήρανση της συγκολλητικής

ουσίας. Στις θέσεις αυτές λοιπόν κατά την μετέπειτα προσρόφηση υγρασίας δημιουργούνται εξογκώματα, ενώ κατά την απώλεια υγρασίας (ξηράνση) μπορεί να δημιουργηθούν ραγάδες. Η διάνοιξη αυτών των θέσεων (εξογκωμάτων) αποδεικνύει ότι η μια από τις δύο επιφάνειες ξύλου δεν είχε συμμετάσχει στη συγκόλληση. Αντίθετα εάν κατά τη διάνοιξη και οι δύο επιφάνειες (άνω και κάτω) του εξογκώματος δείξουν ότι υπήρξε συγκόλληση (ίνες ξύλου επικάθονται στην στρώση της συγκολλητικής ουσίας) τότε η κακή συγκόλληση στις θέσεις αυτές οφείλεται στο ότι η συγκολλητική ουσία κατά την επάλειψή της είχε υπερβολικά μεγάλη ποσότητα νερού: Το νερό αυτό δεν απορροφήθηκε από το ξύλο π.χ. όταν η θερμοκρασία στην πρέσσα ήταν >100 °C με αποτέλεσμα κατά την ελευθέρωση (μείωση) της πίεσης να δημιουργηθούν εκρήξεις ατμού που οδήγησαν στον εγκλεισμό φυσαλλίδων αέρος και τη δημιουργία των εξογκωμάτων.

- Συμπιεσμένες θέσεις μικρής επιφανείας

Αυτές οφείλονται σε ανωμαλίες της επιπεδότητας των μεταλλικών πλακών της πρέσσας ή των μεταλλικών ελασμάτων (λαμαρίνες) που χρησιμοποιούνται στην πρέσσα για τη συγκόλληση των επιφανειών ξύλου. Οι ανωμαλίες αυτές προκαλούνται από υπολείμματα σκληρυμένης συγκολλητικής ουσίας ή από μηχανικές παραμορφώσεις των μεταλλικών πλακών της πρέσσας ή των μεταλλικών ελασμάτων.

- Στρεβλώσεις ή κυρτώσεις.

Στις περιπτώσεις αυτές είτε η συγκολλητική ουσία επαλείφθηκε ανομοιόμορφα είτε οι προς συγκόλληση επιφάνειες ξύλου παρουσιάζουν διάφορες ασυμμετρίες π.χ. ανομοιόμορφο πάχος των ξυλοφύλλων (καπλαμάδων) ή ανομοιόμορφα ποσοστά υγρασίας στις διάφορες θέσεις

- Αποτυπώσεις των πλευρικών συνδέσεων των Ξυλοφύλλων.

Πλευρικές συνδέσεις επιφανειακών ή μεσαίας στρώσης Ξυλοφύλλων που γίνονται με συγκολλήσεις είναι δυνατόν να αποτυπώνονται στην επιφάνεια της συγκολλημένης κατασκευής. Τα σφάλματα αυτά εμφανίζονται σε μια ομάδα συγκολλητικών ουσιών (ζωϊκές, οξικός πολυβινυλεστέρας, ουρία-φορμαλδεΐδη) οι οποίες προσροφούν νερό ή από τα Ξυλόφυλλα κατά τη θερμή συμπίεση ή από το διαλύτη κατά την επάλειψη της επιφάνειας με βερνίκια οπότε διογκώνονται και έτσι αποτυπώνονται οι θέσεις συγκολλήσεως των Ξυλοφύλλων στην επιφάνεια της κατασκευής.

- Ραγάδες στο επιφανειακό Ξυλόφυλλο ή στην επιφανειακή στρώση του βερνικιού.

Στην περίπτωση που τα επιφανειακά Ξυλόφυλλα έχουν μεγάλα ποσοστά υγρασίας τότε κατά την ξήρασή τους λόγω της ρίκνωσης είναι δυνατό οι μηχανικές τάσεις που αναπτύσσονται να υπερβούν την αντοχή του Ξύλου σε εγκάρσιο εφελκυσμό οπότε σχηματίζονται στην εξωτερική επιφάνεια του Ξυλόφυλλου ραγάδες. Πολλές φορές μπορούν να εμφανισθούν ραγάδες και στις επιφανειακές επικαλύψεις των Ξυλοφύλλων με βερνίκια. Αυτές εμφανίζονται όταν τα δύο εξωτερικά (επιφανειακά) Ξυλόφυλλα έχουν συγκολληθή με τις ίνες τους παράλληλες αντί κάθετες μπορεί δε να γίνει πιο έντονο όταν η συγκολλητική ουσία περιέχει υπερβολική ποσότητα νερού ή επαλείφεται σε μεγάλες ποσότητες. Επίσης ραγάδες μπορεί να εμφανίσουν τα επιφανειακά Ξυλόφυλλα όταν τοποθετούνται προς τα έξω με την "χαλαρή" (ύπαρξη ραγάδων) κι όχι με την "κλειστή" επιφάνειά τους.

των συγκολλούμενων επιφανειών τους.

- Αυλακώσεις.

Οι αυλακώσεις που παρατηρούνται στην επιφάνεια του ξυλόφυλλου μιας συγκολλημένης κατασκευής είναι αποτυπώσεις των αυλακώσεων των κυλίνδρων με τους οποίους επαλείφεται η συγκολλητική ουσία. Υπεύθυνη για την εμφάνιση αυτή είναι συγκολλητική ουσία με μεγάλο ιξώδες (πυκνότερη) και επομένως μικρής ρευστότητας.

- Μεταχρωματισμοί (κηλίδες).

Ερυθρές κηλίδες στην επιφάνεια του ξύλου μπορεί να οφείλονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες συγκόλλησης ως αποτέλεσμα ταχύτατης εξόδου του υδρατμού. Επίσης μπορεί να οφείλονται και στην χρησιμοποίηση μεγάλων ποσοστών σκληρυντή (καταλύτη) στη συγκολλητική ουσία. Στην περίπτωση που το pH (οξύτητα) της συγκολλητικής ουσίας μειωθεί κάτω από ορισμένη τιμή τότε ακόμη κι αν δεν υπάρχουν χρωστικά εκχυλίσματα του ξύλου τότε μπορεί να εμφανισθούν μεταχρωματισμοί. Κηλίδες χρώματος φαιού (γκρίζου) μέχρι σκούρου κyanού εμφανίζονται σε είδη ξύλου που περιέχουν τοξικές ουσίες όταν έλθουν σε επαφή με νερό, οξέα και άλατα σιδήρου. Τα οξέα μπορεί να δημιουργηθούν με τη χρήση υψηλών ποσοστών σκληρυντή (καταλύτη) στη συγκολλητική ουσία. Τα άλατα σιδήρου προέρχονται από τις μεταλλικές πλάκες της πρέσσας όπου γίνεται η συγκόλληση ή από το νερό της συγκολλητικής ουσίας. Η περίσσεια νερού οφείλεται σε υπερβολική υγρασία του ξύλου ή σε υπερβολική ποσότητα νερού που υπάρχει στη συγκολλητική ουσία.

I. ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΓΙΑ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΕΙΣ

Γενικά η αποθήκευση των συγκολλητικών ουσιών και των άλλων σχετικών πρόσθετων που χρησιμοποιούνται στις συγκολλήσεις θα πρέπει να γίνεται σε ψυχρούς και ξηρούς χώρους οι οποίοι δεν είναι εκτεθειμένοι στην άμεση ηλιακή ακτινοβολία.

- Ειδικότερα συγκολλητικές ουσίες ρευστής κατάστασης έχουν μέγιστη διάρκεια αποθήκευσης 3 μήνες και θα πρέπει εφ'όσον έχουν αποθηκευθεί σε ψυχρούς χώρους (<20 °C) προ της χρησιμοποίησής τους να κλιματισθούν σε θερμοκρασία 20 °C. Επίσης προ της χρησιμοποίησής τους είναι απαραίτητος η καλή ανάδευση.

Συγκολλητικές ουσίες σε μορφή κόνης συνήθως είναι συσκευασμένες σε χάρτινους σάκκους και έχουν διάρκεια ζωής 12 μήνες. Προσοχή πρέπει να δίνεται κατά την τοποθέτηση του ενός σάκκου επί του άλλου.

- Στην περίπτωση των σκληρυντών (καταλυτών) εάν είναι σε ρευστή κατάσταση θα πρέπει τα δοχεία να είναι ερμητικά κλειστά. Κατά την ψυχρή αποθήκευση (<20 °C) υπάρχει κίνδυνος κρυσταλλοποίησης γι' αυτό συνιστάται σταδιακή θέρμανσή τους και ανάδευση προ της χρησιμοποίησης. Σκληρυντές σε μορφή κόνης συσκευάζονται συνήθως σε χαρτοσάκκους και ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται όταν τοποθετούνται ο ένας επί του άλλου. Γενικά η διάρκεια ζωής των σκληρυντών είναι 12 μήνες.

- Υδρόφοβες ουσίες σε ρευστή κατάσταση σε θερμοκρασία αποθήκευσης 5-30 °C έχουν διάρκεια ζωής 6 μήνες. Απαραίτητη είναι η προφύλαξή τους από υψηλές θερμοκρασίες και η καλή ανάδευση προ της χρήσης.

Υδροφοβες ουσίες σε μορφή κόνης έχουν διάρκεια ζωής 12 μήνες και επίσης θα πρέπει να προστατεύονται από υψηλές θερμοκρασίες.

- Σε κάθε επαφή των εργαζομένων με συγκολλητικές ουσίες, σκληρυντές ή άλλα πρόσθετα θα πρέπει να ακολουθεί επαρκές πλύσιμο και επάλειψη με κατάλληλες κρέμες.

ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΕΠΕΝΔΥΣΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΤΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΞΥΛΟΥ

Ξυλόφυλλα.

Οι κλιματικές συνθήκες του χώρου αποθήκευσης πρέπει να είναι 15-20 °C και 50-65% σχετ. υγρασία. Η αποθήκευση πρέπει να γίνεται σε ράφια κατά δασικό είδος, είδος ξυλοφύλλου και πάχος. Επιβάλλεται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης προστασία των ξυλοφύλλων από υγρασία εδάφους (πατώματος), από άμεση επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας (κίνδυνος μεταχρωματισμού), από επαφή με μέταλλα (κίνδυνος οξειδώσεων που μπορεί να οδηγήσει σε μεταχρωματισμούς).

Πλαστικά φύλλα (χαρτί εμποτισμένο με συγκολλητική ουσία)

Η αποθήκευση γίνεται σε μορφή πακέτων τα οποία τοποθετούνται σε οριζόντια ράφια ή υπό μορφή ρολών (εντυλιγμένων φύλλων). Οι χώροι αποθήκευσης θα πρέπει να έχουν θερμοκρασία 15-20 °C και σχετική υγρασία 50-65%. Κατά την αποθήκευση τα πλαστικά φύλλα θα πρέπει να προστατεύονται από επίδραση υγρασίας, από άμεση επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας, και από επικάθηση κόνης. Πλαστικά φύλλα μεγάλου πάχους (>1mm) που αποτελούνται από δέσμες συγκολλημένων πλαστικών φύλλων μπορούν να αποθηκεύονται οριζοντίως σε ράφια αλλά και σε όρθια στάση μετά την κατάλληλη τοποθέτηση (βλ. παρακάτω Σχήματα).

Κ. ΚΑΝΟΝΕΣ ΥΓΙΕΙΝΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΠΡΟΣΩΠΙΚΟΥ ΑΠΟ ΤΙΣ ΚΟΛΛΕΣ

Η άμεση επαφή του προσωπικού με τις κόλλες μπορεί ιδίως σε ευαίσθητα άτομα να προκαλέσει δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία τους. Όπως προκύπτει από την πράξη οι κυριότερες από τις δυσμενείς επιδράσεις αναφέρονται σε αλλεργίες του δέρματος που μπορεί να φθάσουν μέχρι και σε εκζέματα και οφείλονται σε άμεση επαφή του προσωπικού με τις ίδιες τις κόλλες ή τα συστατικά τους. Επίσης δυσμενείς επιδράσεις εμφανίζονται και κατά την εισπνοή ερεθιστικών ατμών που εκφεύγουν από κόλλες και οι οποίοι μπορεί να δημιουργήσουν τσούξιμο στα μάτια, πονοκεφάλους και να ερεθίσουν τους επιθηλιακούς ιστούς των αναπνευστικών οργάνων (κυρίως την μύτη, τον λάρυγγα και τους βρόγχους). Για τους παραπάνω λόγους είναι απαραίτητο οι συγκεντρώσεις ορισμένων ερεθιστικών ατμών στους χώρους εργασίας να μην υπερβαίνουν συγκεκριμένα μέγιστα όρια. Έτσι πολλές ευρωπαϊκές χώρες προβλέπουν ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις ατμών σε χώρους εργασίας όπου γίνεται επεξεργασία με κόλλες, π.χ. η συγκέντρωση της φορμαλδεϋδης που αποτελεί βασικό συστατικό για πολλές κόλλες (ουρίας-φαινόλης, μελαμίνης-φορμαλδεϋδης) δεν πρέπει να υπερβαίνει τα $1,2-2 \text{ mg/m}^3$ η φαινόλη τα 20 mg/m^3 , ο εξαμεθυλενοδιϊσοκυανικός εστέρας (συστατικό των πολυουρεθανών) τα $0,05 \text{ mg/m}^3$, το νέφτι, το τολουόλιο, το στυρόλιο που χρησιμοποιούνται ως διαλύτες τα 100 mg/m^3 . Για την προστασία των εργαζομένων από τις κόλλες και ατμούς αυτών συνιστώνται τα ακόλουθα μέτρα:

1. Στους χώρους όπου γίνεται συγκόλληση με εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών (πρέσες) είναι απαραίτητος η απομάκρυνση των παραγομένων ατμών με κατάλληλους απορροφητήρες. Επίσης στους χώρους εργασίας πρέπει να εξασφαλίζεται η συχνή ανανέωση του αέρα με την εγκατάσταση και λειτουργία κατάλληλων εξαεριστήρων. Εάν παρ'όλα αυτά η συγκέντρωση των τοξικών ατμών είναι υψηλή επιβάλλεται η χρήση μασκών εφοδιασμένων με ειδικά φίλτρα από ενεργό άνθρακα.
2. Πρέπει να αποφεύγεται οπωσδήποτε η άμεση επαφή της κόλλας ή των συστατικών της με τα μάτια, τους επιθηλιακούς ιστούς ή τυχόν υπάρχουσες ασυνέχειες (μικροτραυματισμούς) του δέρματος.
3. Εάν πρόκειται να έλθει κανείς σε άμεση επαφή με τις κόλλες τότε επιβάλλεται η χρήση γαντιών ή η επάλειψη των χεριών με προστατευτικές κρέμες. Κατά τη διάρκεια της εργασίας επιβάλλεται συχνός καθαρισμός του δέρματος με ζεστό νερό. Μετά την εργασία πρέπει να γίνει επιμελής καθαρισμός του δέρματος και στη συνέχεια επάλειψη με κατάλληλη κρέμα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ Δ - Κ

Autorenkollektiv, 1977. Holzbearbeitung. VEB Fachbuchverlag Leipzig.

Autorenkollektiv, 1984. Wissensspeicher Holztechnik. Grundlagen. VEB Fachbuchverlag Leipzig.

A. Bandel, 1995. Gluing wood. Catus.

A. Γρηγορίου, 1994. Αξιοποίηση λιγνινών και υδατανθράκων ως πρώτων υλών στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών ξύλου. Τεχνικά Χρονικά-Επιστημονική Περιοχή Γ, 14(4): 57-71.

A. Γρηγορίου, 1997. Οι ταννίνες ως πρώτη ύλη στην παραγωγή συγκολλητικών ουσιών ξύλου. Επιστημονική Επετηρίδα Τμήματος Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος ΑΠΘ 1997, Τόμος ΛΖ: 245-256.

A. Marra, 1992. Technology of wood bonding. Principles in practice. Van Nostrand Reinhold, New York.

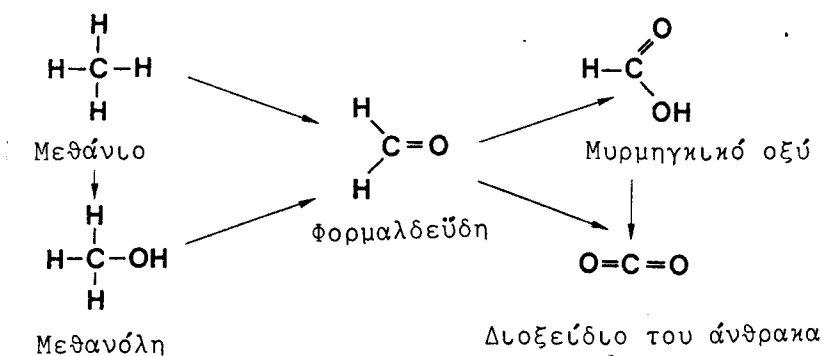
K. Seifert, 1960. Angewandte Chemie und Physikochemie der Holztechnik. VEB Fachbuchverlag Leipzig.

T. Sellers, 1985. Plywood and Adhesive Technology. Marcel Dekker, Inc.

Α. ΕΚΛΥΣΗ ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ ΑΠΟ ΣΥΓΚΟΛΛΗΜΕΝΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΕΥΛΟΥ

1. Φορμαλδεΐδη (ιδιότητες, παραγωγή, χρήσεις)

Η Φορμαλδεΐδη από χημικής άποψης είναι μια απλή αλδεΐδη (HCHO) της οποίας η βιομηχανική παραγωγή άρχισε πριν 90 χρόνια. Στη συνήθη θερμοκρασία και ατμοσφαιρική πίεση ευρίσκεται σε αέριο μορφή, είναι άχρωμος, εξαιρετικά ευδιάλυτη στο νερό, στην αλκοόλη και άλλους πολικούς διαλύτες. Στο εμπόριο κυκλοφορεί κυρίως σε μορφή υδάτινου διαλύματος (37-40%) με τις ονομασίες φορμόλη και φορμαλίνη ή σε στερεή μορφή (Παραφορμαλδεΐδη). Η Φορμαλδεΐδη σε βιομηχανική κλίμακα παράγεται με οξείδωση του μεθανίου (φυσικού αερίου) ή της μεθυλικής αλκοόλης (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Παραγωγή και προϊόντα αποικοδόμησης της φορμαλδεΐδης

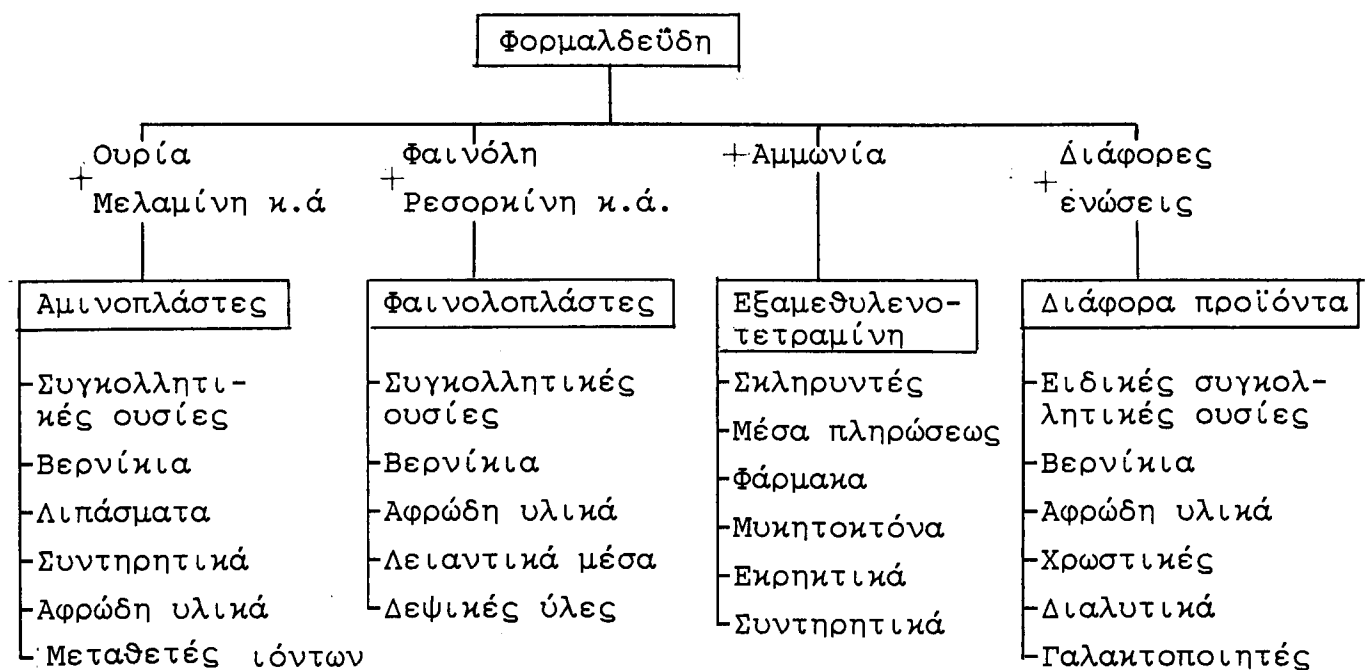
Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται ορισμένες από τις κύριες ιδιότητες της Φορμαλδεΐδης. Η ευρεία βιομηχανική χρήση της Φορμαλδεΐδης οφείλεται στην υψηλή χημική δραστηριότητά της σε συνδυασμό με τη διαθεσιμότητα και τη χαμηλή τιμή της. Για τους παραπάνω λόγους αποτελεί μια πολύτιμη χημική ουσία για οργανικο-χημικές συνθέσεις. Χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς όπως είναι η υφασματοποιία, η ιατρική, η φαρμακευτική, η γεωργία, η παραγωγή πλαστικών, τα καλλυντικά κ.ά. Αποτελεί τη βασική πρώτη ύλη για τη σύνθεση πολυάριθμων ενώσεων και κυρίως συνθετικών πολυμερών (Πίνακας 2) γι' αυτό και θεωρείται από τις σπουδαιότερες βασικές ενώσεις της χημικής βιομηχανίας.

Πίνακας 1. Κύριες ιδιότητες της Φορμαλδεΐδης

Χημικώς καθαρή Φορμαλδεΐδη

χημικός τύπος	HCHO
συνώνυμα	Μυρμηγκική αλδεΐδη Μεθανάλη Φορμόλη Φορμαλδεΐδη
μοριακό βάρος	30,03
σημείο τήξεως	-118 °C
σημείο βρασμού	-19 °C
Διαλύματα Φορμαλδεΐδης του εμπορίου	
συγκέντρωση Φορμαλδεΐδης	37-40%
πυκνότητα	1,09-1,15 g/cm ³
ειδική θερμότητα	2,5-3,3 KJ/Kg

Πίνακας 2. Η Φορμαλδεΐδη ως βασική πρώτη ύλη για τη σύνθεση διαφόρων προϊόντων και οι τομείς εφαρμογής τους



Στη φύση εκλύεται η φορμαλδεΐδη σε μικρές ποσότητες από ορισμένα φυτά και δένδρα. Όμως η έκλυση στο περιβάλλον μπορεί να συμβεί και με διάφορες άλλες διεργασίες, όπως π.χ. κατά την παραγωγή προϊόντων στη σύνθεση των οποίων συμμετέχει η φορμαλδεΐδη, κατά την καύση του ξύλου, του άνθρακα, των σακχάρων και υγρών καυσίμων αλλά και κατά τις φωτοχημικές αποικοδομήσεις άλλων ορ-

γανικών ενώσεων που εκλύονται στον αέρα από άλλες πηγές. Λόγω της μεγάλης χημικής δραστηριότητάς της η φορμαλδεΐδη αντιδρά γρήγορα με ιχνοενώσεις και ρύπους που υπάρχουν στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Επίσης με την επίδραση του φωτός και του οξυγόνου διασπάται σε διοξειδίο του άνθρακος (Σχήμα 1). Για τους παραπάνω λόγους ο χρόνος ημιζωής κάτω από την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας κυμαίνεται μόνο 1 μέχρι 2 ώρες.

Όμως έκλυση φορμαλδεΐδης κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να συμβή και σε εσωτερικούς χώρους όπου έχουν τοποθετηθή διάφορα προϊόντα ή κατασκευές π.χ. συνθετικοί τάπητες, έπιπλα από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου κ.ά. στην παραγωγή των οποίων καθ'οιανδήποτε τρόπο συμμετέχει η φορμαλδεΐδη.

2. Βιολογικές και φυσιολογικές επιδράσεις της φορμαλδεΐδης

Η φορμαλδεΐδη σε καθαρή μορφή έχει χαρακτηριστική δριμεία οσμή και μπορεί να προκαλέσει σε μεγάλες συγκεντρώσεις δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου. Όπως είναι φυσικό λοιπόν υπάρχουν εκτενείς επιδημιολογικές έρευνες σε ανθρώπους και πειραματικές έρευνες σε ζώα σχετικά με την επίδραση της φορμαλδεΐδης η οποία εξαρτάται τόσο απ'τη συγκέντρωσή της όσο κι από τη διάρκεια της επίδρασης. Βέβαια τα οριακά ποσοστά συγκέντρωσης της φορμαλδεΐδης από τα οποία αρχίζουν οι δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου διαφέρουν από άτομο σε άτομο. Γενικά όμως όπως προκύπτει από τη μελέτη της διεθνούς βιβλιογραφίας τα οριακά ποσοστά δυσάρεστης οσμής της φορμαλδεΐδης κυμαίνονται από 0,15-0,30 mg/m³ αέρος, οι ερεθισμοί στα μάτια και τους επιθηλιακούς ιστούς των αναπνευστικών οργάνων παρατηρούνται σε συγκεντρώσεις από 0,30-0,90 mg/m³ αέρος, ενώ συγκεντρώσεις από 0,90-6,0 mg/m³ αέρος καθιστούν ανυπόφορη την παραμονή του ανθρώπου επί μακρό χρόνο. Σύμφωνα με διεθνείς πειραματικές έρευνες σε ζώα αποδείχθηκε ότι έκθεσή τους σε συγκεντρώσεις φορμαλδεΐδης 0,2-3,0 ppm* προκάλεσε ερεθισμούς στους επιθηλιακούς ιστούς των αναπνευστικών οργάνων, ενώ σε συγκέντρωση 15 ppm ένα ποσοστό των πειραματικών ζώων προσβλήθηκε από καρκίνο της μύτης. Σχετικές επιδημιολογικές έρευνες σε ανθρώπους οι οποίοι στους εργασιακούς τους χώρους ήταν εκτεθειμένοι σε ατμούς φορμαλδεΐδης έδειξαν ότι υπέφεραν από ερεθισμούς των ματιών της μύτης και του λάρυγγα, ενώ ορισμένος αριθμός εργαζομένων προσβλήθηκε από αλλεργική δερματίτιδα. Παρόλο που οι μέχρι τώρα σχετικές έρευνες - οι επιδημιολογικές

* 1ppm= parts per million. Στην περίπτωση της φορμαλδεΐδης 1 ppm= 1ml/m³ αέρος= 1,25 mg/m³ αέρος

έρευνες συνεχίζονται - δεν αποδεικνύουν την καρκινογόνο δράση της φορμαλδεΐδης στον άνθρωπο, υπάρχει υποψία ότι κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να προκαλεί η φορμαλδεΐδη καρκίνο. Για το λόγο αυτό όπως δείχνεται στον Πίνακα 3 πολλές χώρες προκειμένου να προστατεύσουν την υγεία του ανθρώπου έχουν θεσπίσει με εθνικές προδιαγραφές ανώτατα επιτρεπτά ποσοστά συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης τόσο σε εργασιακούς όσο και σε κατοικίσιμους χώρους.

Πίνακας 3. Μέγιστα επιτρεπτά ποσοστά συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης σε εργασιακούς και κατοικίσιμους χώρους σύμφωνα με τις εθνικές προδιαγραφές διαφόρων χωρών.

Χώρα	Εργασιακοί χώροι HCHO ppm	Κατοικήσιμοι χώροι HCHO ppm
Αυστρία	0,5	0,10
Βέλγιο	1,0	-
Γαλλία	2,0	-
Γερμανία	0,5	0,10
Δανία	0,3	0,12
Ελβετία	0,5	0,10
Ελλάδα	-	-
Ιταλία	-	0,10
Σουηδία	0,5	0,20
Νορβηγία	0,5	0,10
Φινλανδία	0,5	0,12
Μ. Βρετανία	2,0	-
ΗΠΑ	0,75	0,10
Αυστραλία	1,0	0,10
Καναδάς	1,0	0,10

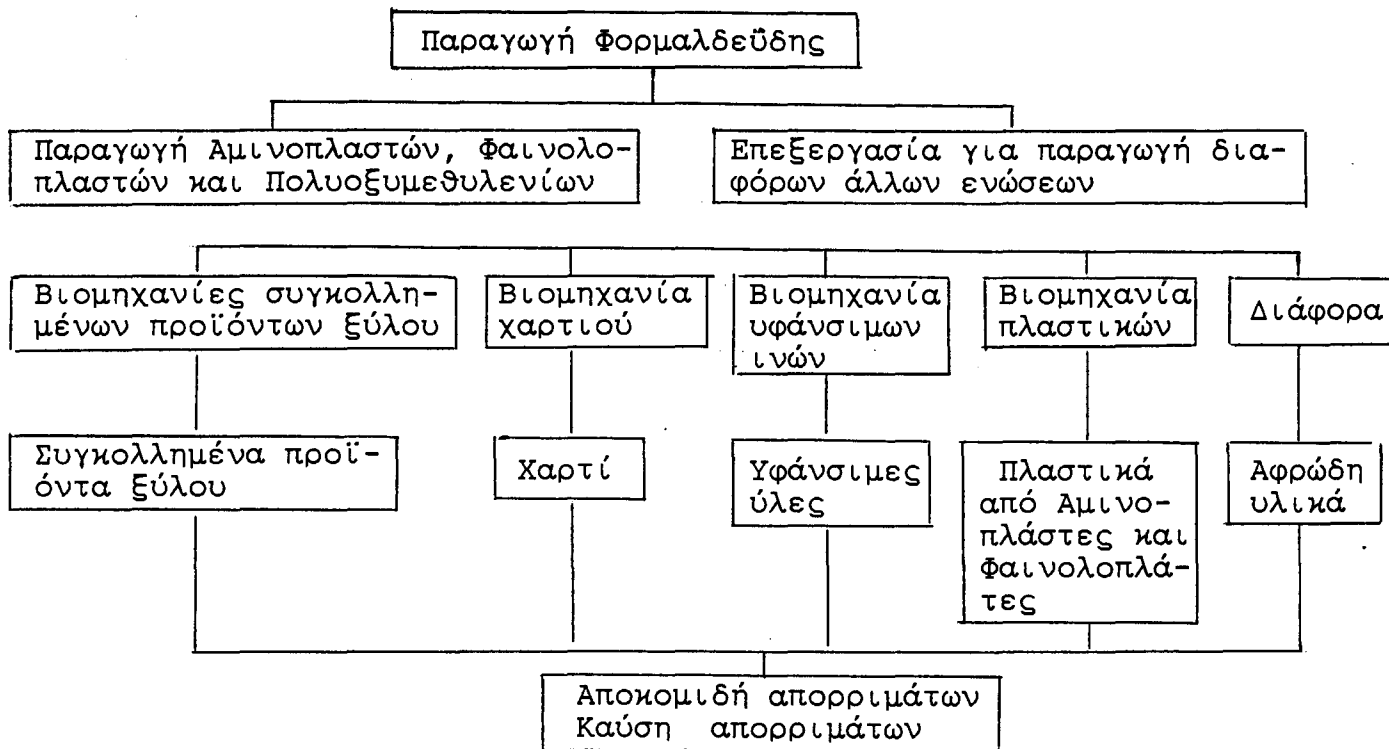
3. Έκλυση φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου

3.1. Γενικά

Μεταξύ των πιθανών πηγών έκλυσης φορμαλδεΐδης σε κατοικίσιμους χώρους περιλαμβάνονται έπιπλα κι άλλες κατασκευές στις οποίες συμμετέχουν σαν κατασκευαστικά υλικά προϊόντα ξύλου συγκολλημένα

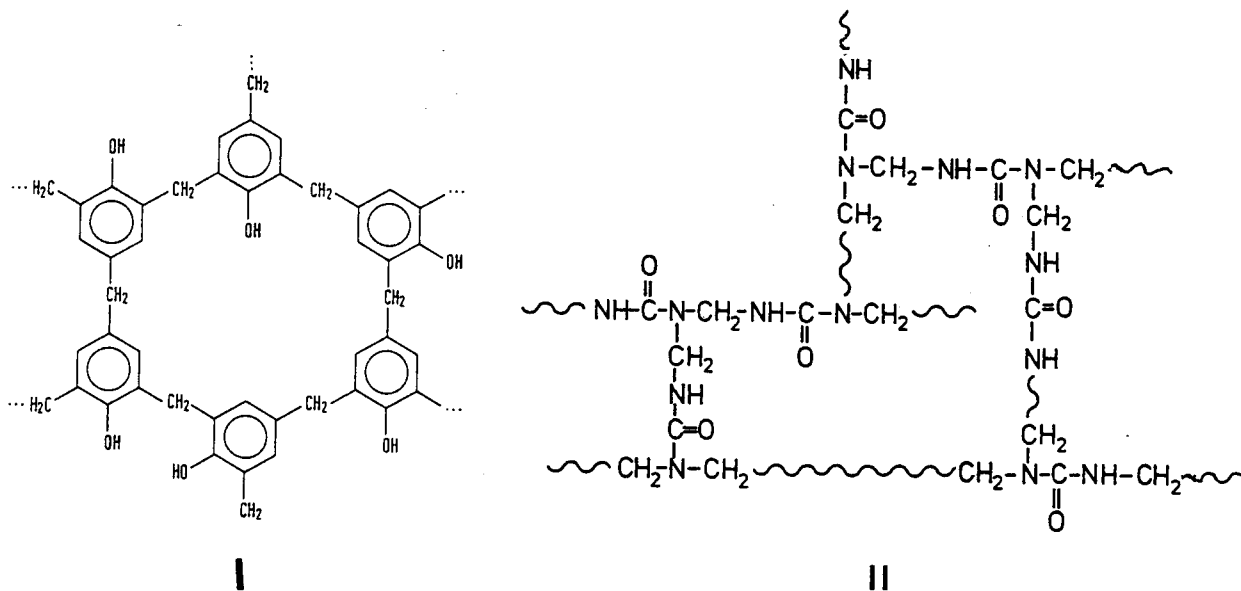
με συνθετικές ρητίνες που περιέχουν σαν κύριο συστατικό τη φορμαλδεΐδη (Σχήμα 2). Οι κυριότερες από αυτές είναι οι αμινοπλάστες (ουρία-, και μελαμίνη-φορμαλδεΐδη) και οι φαινολοπλάστες (κυρίως φαινόλη-φορμαλδεΐδη) δηλ. προϊόντα πολυσυμπύκνωσης αντίστοιχα της ουρίας, μελαμίνης και φαινόλης με τη φορμαλδεΐδη. Σε

Σχήμα 2. Πιθανές πηγές έκλυσης φορμαλδεΐδης



μικρότερα ποσοστά προστίθεται φορμαλδεΐδη και στις φυσικές ρητίνες (καζεΐνη, γλουτολίνη) προκειμένου να αυξήσει τη διάρκεια αποθήκευσής τους και στον οξικό πολυβινυλεστέρα (PVAc) ως μικροβιογόνος. Η φορμαλδεΐδη μπορεί επίσης να περιέχεται στις επικαλύψεις των επίπλων ως συστατικό των βερνικιών ή ως συστατικό των συνθετικών ρητινών από τις οποίες παράγονται τα πλαστικά φύλλα. Στη περίπτωση των φαινολοπλαστών η φορμαλδεΐδη αντιδρά με τα φαινολικά συστατικά (φαινόλη, Ρεσορκίνη, Κρεσόλη) οπότε παράγονται διαμέσου μεθυλενικών και μεθυλενοαιθερικών δεσμών τριδιάστατα μεγαλομόρια (Σχήμα 3). Τα μεγαλομόρια αυτά διαθέτουν πολύ καλή χημική σταθερότητα λόγω της ύπαρξης των δεσμών C-C. Οι φαινολοπλάστες χρησιμοποιούνται σε συγκολλήσεις που απαιτούν υψηλή ανθεκτικότητα έναντι θερμικών και υδρολυτικών επιδράσεων δηλ. κυρίως σε εξωτερικές χρήσεις και ελάχιστα σε κατασκευές εσωτερικών χώρων. Οι Αμινοπλάστες παράγονται με αντίδραση της φορμαλδεΐδης με τις αμινομάδες οργανικών ενώσεων και κυρίως της Ουρίας

και της Μελαμίνης οπότε σχηματίζονται τριδιάστατα μόρια (Σχήμα 3). Τα μόρια αυτά συνδέονται με δεσμούς -C-N- οι οποίοι είναι ολιγότερο σταθεροί σε σύγκριση με τους δεσμούς C-C των φαινολοπλαστών. Για το λόγο αυτό οι Αμινοπλάστες δεν έχουν μεγάλη ανθεκτικότητα σε υδρολυτικές επιδράσεις. Μεταξύ των Αμινοπλαστών η Μελαμίνη-Φορμαλδεΐδη διαθέτει υψηλότερη ανθεκτικότητα σε υδρολυτικές διασπάσεις από ότι η ουρία-φορμαλδεΐδη.



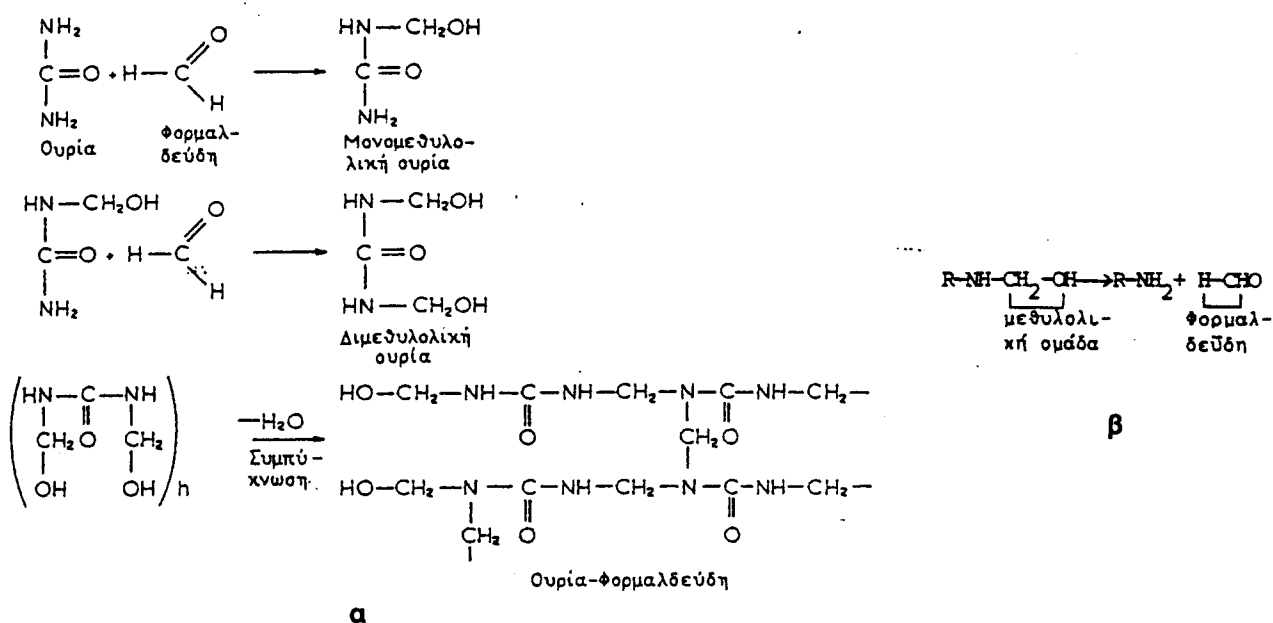
Σχήμα 3. Χημική δομή I. φαινόλης-φορμαλδεΐδης και II. ουρίας-φορμαλδεΐδης

Το πρόβλημα της έκλυσης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου επικεντρώνεται λοιπόν στην ουρία-φορμαλδεΐδη όχι μόνο εξ' αιτίας της μικρής χημικής σταθερότητάς της όπως προαναφέρθηκε αλλά και του γεγονότος ότι λόγω του χαμηλού κόστους της είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη στις συγκολλήσεις προϊόντων ξύλου που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε εσωτερικούς χώρους.

Η ουρία-φορμαλδεΐδη ανήκει στους αμινοπλάστες πολυσυμπύκνωσης και παράγεται συνήθως σε μοριακές αναλογίες ουρίας: φορμαλδεΐδης που κυμαίνονται από 1:1,15 μέχρι 1:2,1. Η πολυσυμπύκνωση (σκήρυνση) της ουρίας-φορμαλδεΐδης πετυχαίνεται σε όξινο περιβάλλον (προσθήκη κατάλληλου καταλύτη) και συνήθως σε θερμοκρασίες >100 °C κατά τη συμπίεση των προς κατασκευή προϊόντων ξύλου σε θερμές πρέσες. Οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης της φορμαλδεΐδης παρουσιάζονται με απλοποιημένη μορφή στο Σχήμα 4α.

Μετά την πολυσυμπύκνωση μια μικρή μόνο ποσότητα από την αρχική

συνολική ποσότητα της φορμαλδεΐδης παραμένει ελεύθερη στο έτοιμο προϊόν ενώ η υπόλοιπη πολυσυμπυκνώνεται με την ουρία. Όπως είναι ευνόητο αυτή η ελεύθερη ποσότητα φορμαλδεΐδης εκλύεται σύντομα στο περιβάλλον μετά την κατασκευή του προϊόντος. Επί πλέον όμως και ένα μέρος της φορμαλδεΐδης που έχει πολυσυμπυκνωθεί με την ουρία, κάτω από ορισμένες συνθήκες (υψηλής θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας) που ευνοούν την υδρόλυση των συγκολλητικών δεσμών, μπορεί να ελευθερωθεί από το έτοιμο προϊόν. Ο μηχανισμός υδρόλυσης της ουρίας-φορμαλδεΐδης που οδηγεί σε πρόσθετη έκλυση φορμαλδεΐδης δεν έχει πλήρως διασαφηνισθεί όμως πιστεύεται ότι οφείλεται στη διάσπαση των μεθυλολικών ομάδων της συγκολλητικής ουσίας (Σχήμα 4β).



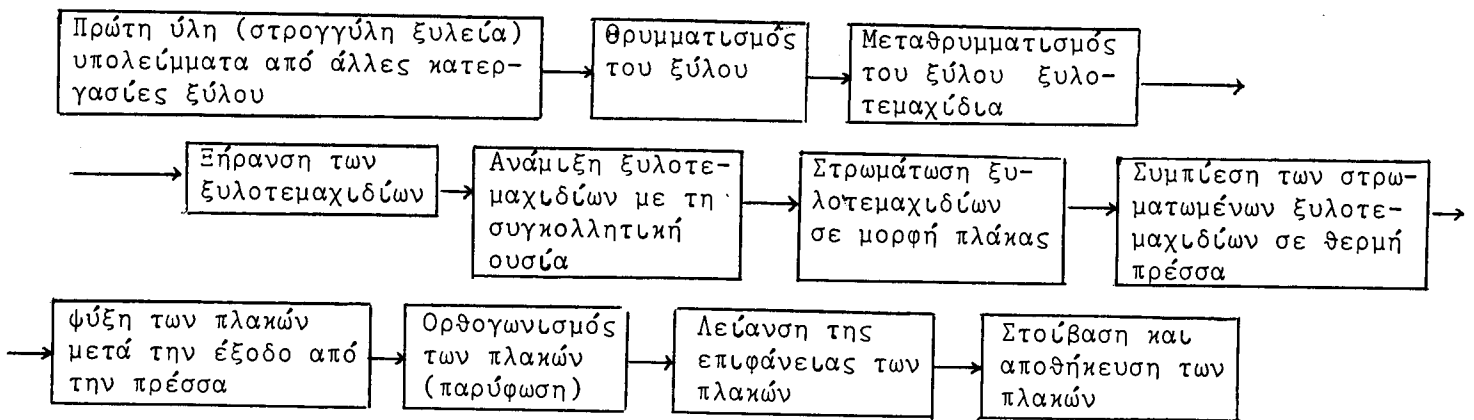
Σχήμα 4. α. Πολυσυμπύκνωση ουρίας-φορμαλδεΐδης
 β. Υδρόλυση μεθυλολικών ομάδων ουρίας-φορμαλδεΐδης

Η ευαισθητοποίηση της κοινής γνώμης στο πρόβλημα της έκλυσης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου αρχίζει στον ευρωπαϊκό χώρο περί τα μέσα της δεκαετίας του 1970. Τη χρονική αυτή περίοδο αλλά και αργότερα καταγράφηκαν σε διάφορες ευρωπαϊκές χώρες και στις Η.Π.Α. παράπονα μικρών κυρίως παιδιών από παιδικούς σταθμούς και σχολεία για κεφαλόπονους, ερεθισμούς ματιών και αναπνευστικών οδών. Παρόμοια συμπτώματα όμως αναφέρθηκαν κι από ενήλικες οι οποίοι διέμεναν είτε σε συνήθειες κατοικίες είτε

σε προκατασκευασμένα σπίτια. Επισταμένοι έλεγχοι στους παραπάνω χώρους προσδιόρισαν συγκεντρώσεις φορμαλδεΐδης που κυμαινόταν από 0,3-1,0 ppm και σε μερικές περιπτώσεις έφθαναν τα 3,0 ppm. Η ύπαρξη φορμαλδεΐδης στους εν λόγω χώρους αποδόθηκε στον πρόσφατο εξοπλισμό τους με έπιπλα ή άλλες κατασκευές που είχαν σαν δομικά υλικά κυρίως μοριοπλάκες συγκολλημένες με ουρία-φορμαλδεΐδη.

3.2 Έκλυση Φορμαλδεΐδης από μοριοπλάκες

Η μοριοπλάκα παράγεται από ξυλοτεμαχίδια τα οποία αφού αναμιχθούν με θερμοσκληρυντική ρητίνη πολυσυμπυκνώσεως συμπιέζονται σε προκαθορισμένα πάχη σε θερμές πρέσες όπου συμβαίνει η πολυσυμπύκνωση (σκληήρυνση) της συγκολλητικής ουσίας (Σχήμα 5).



Σχήμα 5. Στάδια βιομηχανικής παραγωγής μοριοπλακών

Ήδη από την αρχή που διαπιστώθηκε το πρόβλημα της έκλυσης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στις μοριοπλάκες επειδή,

- 1) Είναι το συχνότερα χρησιμοποιούμενο προϊόν ξύλου σε κατασκευές εσωτερικών χώρων. Επειδή προορίζεται για εσωτερικές χρήσεις, και συγκολλείται σχεδόν αποκλειστικά με ουρία-φορμαλδεΐδη
- 2) Κάτω από τις ίδιες συνθήκες εκλύει πολύ μεγαλύτερα ποσοστά φορμαλδεΐδης σε σύγκριση με αντίστοιχα προϊόντα ξύλου όπως είναι τα αντικολλητά, οι πηχοσανίδες και οι σκληρές ινοπλάκες.

Για τους παραπάνω λόγους το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον για το πρόβλημα έκλυσης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου έχει αφιερωθή στις μοριοπλάκες.

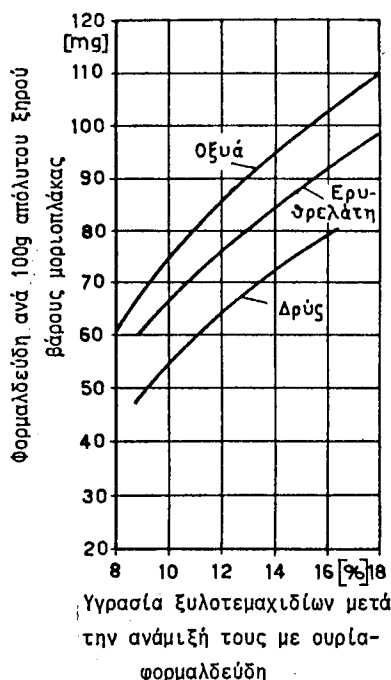
3.2.1 Παράγοντες επηρεάζοντες τα ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης από μοριοπλάκες

Οι παράγοντες αυτοί διακρίνονται, 1) στους ενδογενείς οι οποίοι έχουν σχέση με ορισμένα χαρακτηριστικά της δομής και με τις τεχνολογικές παραμέτρους παραγωγής των μοριοπλακών, και 2) στους εξωγενείς οι οποίοι αναφέρονται κυρίως στις συγκεκριμένες συνθήκες των εσωτερικών χώρων όπου έχουν τοποθετηθή οι μοριοπλάκες σαν κατασκευαστικά υλικά.

Οι κυριότεροι από τους ενδογενείς παράγοντες περιγράφονται στη συνέχεια.

1) Το είδος της λιγνινοκυτταρινικής πρώτης ύλης

Η συνήθης λιγνινοκυτταρινική πρώτη ύλη είναι το ξύλο διαφόρων δασικών ειδών. Έχει διαπιστωθεί ότι μοριοπλάκες κατασκευασμένες με ορισμένα είδη ξύλου εκλύουν μικρότερα ποσοστά φορμαλδεΐδης από ότι όταν χρησιμοποιηθούν άλλα είδη ξύλου. Επίσης έχει εξακριβωθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία φλοιού: ξύλου σαν πρώτης ύλης στη μάζα της μοριοπλάκας τόσο μικρότερα είναι τα ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης.



Σχήμα 6. Επίδραση του δασικού είδους και της υγρασίας των ξυλοτεμαχιδίων στην έκλυση φορμαλδεΐδης

2) Το πορώδες της μοριοπλάκας

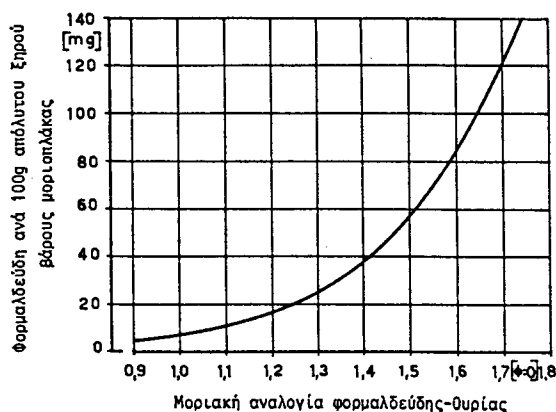
Από σχετικές έρευνες είναι γνωστό ότι μεγάλο πορώδες δηλ. μικρή πυκνότητα αυξάνουν τα ποσοστά και το ρυθμό έκλυσης φορμαλδεΐδης από μοριοπλάκες. Για το λόγο αυτό ο ρυθμός έκλυσης φορμαλδεΐδης είναι μεγαλύτερος από τη μεσαία στρώση απ'ότι από τις επιφανειακές στρώσεις των μοριοπλακών.

3) Το ποσοστό υγρασίας των ξυλοτεμαχιδίων προ της συμπίεσης στη θερμή πρέσσα

Όσα μεγαλύτερα είναι τα ποσοστά της περιεχόμενης υγρασίας τόσο μεγαλύτερη και η έκλυση φορμαλδεΐδης (Σχήμα 6).

4) Η μοριακή αναλογία της ουρίας-φορμαλδεΐδης

Όσο μικρότερη είναι η μοριακή αναλογία της συγκολλητικής ουσίας σε φορμαλδεΐδη τόσο μικρότερα είναι τα ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης από τη μοριοπλάκα.

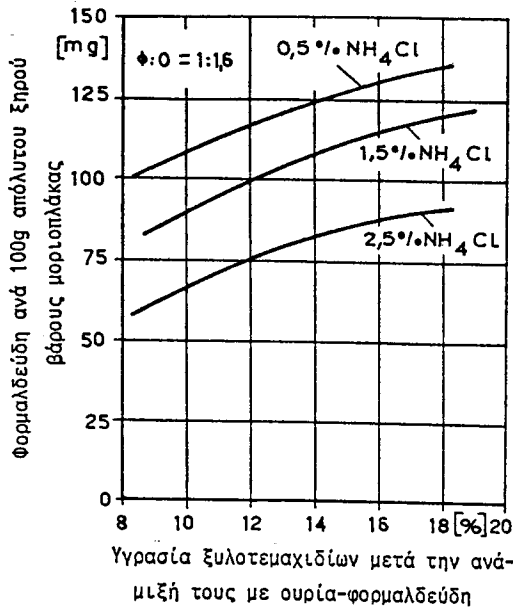


Σχήμα 7. Επίδραση της μοριακής αναλογίας ουρίας-φορμαλδεΐδης στην έκλυση φορμαλδεΐδης

5) Το είδος και η ποσότητα του προστιθέμενου σκληρυντή (καταλύτη) στη συγκολλητική ουσία

Από τα διάφορα είδη σκληρυντή που χρησιμοποιούνται για την ουρία-φορμαλδεΐδη εκείνα που προκαλούν τη μικρότερη έκλυση φορμαλδεΐδης είναι τα αμμωνιακά άλατα και μεταξύ αυτών το χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl). Στην περίπτωση του NH_4Cl έχει βρε-

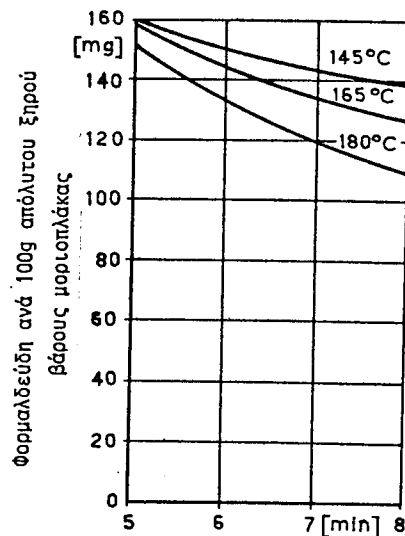
θεί ότι όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό χρησιμοποίησής του τόσο μικρότερα είναι τα ποσοστά έκλυσης.



Σχήμα 8. Επίδραση της υγρασίας των ξυλοτεμαχιδίων και των ποσοστών του προστιθέμενου σκληρυντή (NH_4Cl) στην έκλυση φορμαλδεΐδης

6) Οι συνθήκες συμπίεσης στη θερμή πρέσσα

Όσο μεγαλύτερη είναι η διάρκεια συμπίεσης και όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία της πρέσσας τόσο μικρότερα είναι τα ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης από τη μοριοπλάκα.



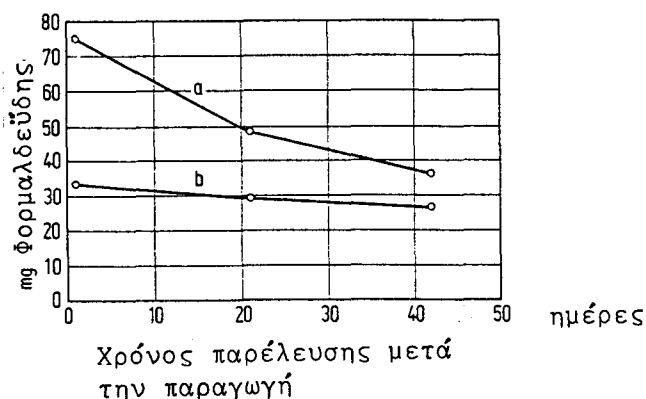
Σχήμα 9. Επίδραση της θερμοκρασίας της πρέσσας και της διάρκειας συμπίεσης των ξυλοτεμαχιδίων στην έκλυση φορμαλδεΐδης

7) Το ποσοστό της χρησιμοποιούμενης συγκολλητικής ουσίας

Ειδικά για την περίπτωση της ουρίας-φορμαλδεΐδης έχει βρεθεί ότι η αύξηση του ποσοστού της συγκολλητικής ουσίας (ανά ξηρή μάζα ξυλοτεμαχιδίων) δεν οδηγεί σε αναλογική αύξηση των ποσοστών έκλυσης φορμαλδεΐδης από τη μοριοπλάκα. Έτσι π.χ. η αύξηση του ποσοστού της συγκολλητικής ουσίας κατά 50% επιφέρει αύξηση των ποσοστών έκλυσης φορμαλδεΐδης μόνο κατά 20%.

8) Η διάρκεια αποθήκευσης που μεσολαβεί από την παραγωγή των μοριοπλακών μέχρι την τελική χρησιμοποίησή τους

Σχετικές έρευνες έδειξαν ότι όσο μεγαλύτερη είναι η διάρκεια αποθήκευσης των μοριοπλακών τόσο μικρότερα είναι τα ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης (Σχήμα 10). Αυτό ισχύει με την προϋπόθεση ότι κατά τη διάρκεια αποθήκευσης δεν έλαβαν χώρα πρόσθετες υδρολυτικές διασπάσεις των δεσμών της συγκολλητικής ουσίας οι οποίες ευνοούν ελευθέρωση μεγαλύτερων ποσοστών φορμαλδεΐδης.



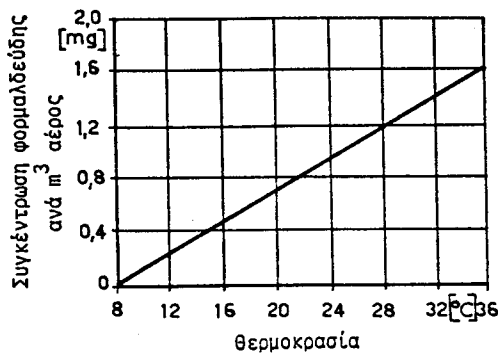
Σχήμα 10. Επίδραση της διάρκειας αποθήκευσης στα ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης (πάχος πλάκας 20 mm, Μέθοδος WKI, $\alpha:F/U=1,55$, $\beta:F/U=1,27$)

Οι κυριότεροι από τους εξωγενείς παράγοντες που επηρεάζουν τα ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης από μοριοπλάκες είναι οι ακόλουθοι:

1) Το ύψος της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας του χώρου όπου έχουν τοποθετηθεί οι μοριοπλάκες

Η αύξηση είτε της θερμοκρασίας είτε της υγρασίας είτε και των δύο συγχρόνως σε ένα εσωτερικό χώρο όπου οι μοριοπλάκες ευρίσκονται ως κατασκευαστικά υλικά επίπλων ή άλλων αντικει-

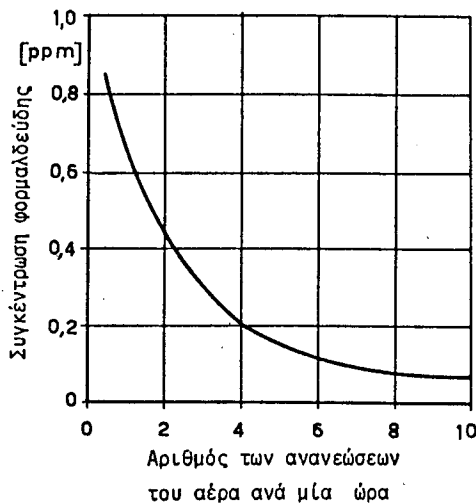
μένων επιφέρει αύξηση των ποσοστών έκλυσης φορμαλδεΐδης (Σχήμα 11).



Σχήμα 11. Επίδραση της θερμοκρασίας του εσωτερικού χώρου τοποθέτησης των μοριοπλάκων στην έκλυση φορμαλδεΐδης

2) Η συχνότητα ανανέωσης του αέρα στον εσωτερικό χώρο όπου έχουν τοποθετηθεί οι μοριοπλάκες

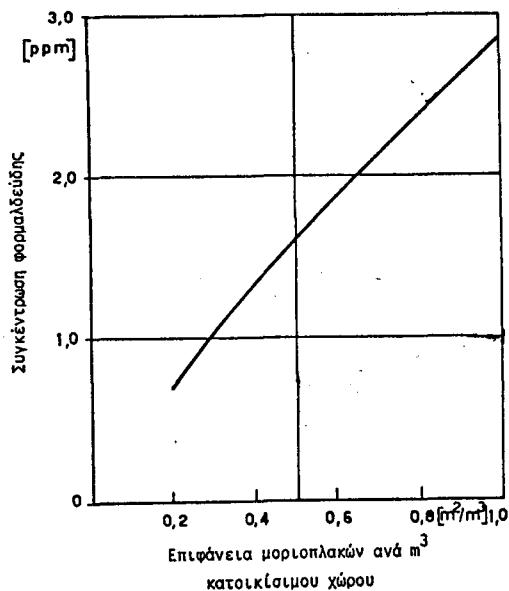
Όπως είναι ευνόητο όσο συχνότερη είναι η ανανέωση του αέρα τόσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση φορμαλδεΐδης στο συγκεκριμένο χώρο (Σχήμα 12).



Σχήμα 12. Επίδραση της συχνότητας ανανέωσης του αέρα εσωτερικού χώρου στη συγκέντρωση φορμαλδεΐδης εκλυομένης από μοριοπλάκες

3) Η συνολική επιφάνεια των μοριοπλακών σε m^2 σε σχέση με το συνολικό όγκο του χώρου όπου έχουν τοποθετηθεί

Όπως είναι ευνόητο η αύξηση της ποσότητας (επιφάνειας) των μοριοπλακών στο συγκεκριμένο χώρο προκαλεί ηυξημένα ποσοστά συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης (Σχήμα 13).



Σχήμα 13. Επίδραση της επιφάνειας των τοποθετημένων σε ένα εσωτερικό χώρο μοριοπλακών στη συγκέντρωση φορμαλδεΐδης ανά m^3 αέρος

3.3 Έκλυση φορμαλδεΐδης από άλλα προϊόντα ξύλου

Εκτός από τις μοριοπλάκες και άλλα προϊόντα ξύλου (αντικολλητά, πηχοσανίδες, ινοπλάκες) τα οποία χρησιμοποιούνται ως κατασκευαστικά υλικά για έπιπλα και άλλες κατασκευές εσωτερικών χώρων μπορεί να αποτελούν πηγές έκλυσης φορμαλδεΐδης. Αυτό συμβαίνει εφόσον τα παραπάνω προϊόντα έχουν συγκολληθή με συνθετικές ρητίνες που έχουν σαν βασικό συστατικό τη φορμαλδεΐδη.

Στην περίπτωση των αντικολλητών το πρόβλημα της έκλυσης φορμαλδεΐδης επικεντρώνεται όταν σαν συγκολλητική ουσία χρησιμοποιείται η ουρία-φορμαλδεΐδη. Αντίθετα αντικολλητά συγκολλημένα είτε με φαινόλη-φορμαλδεΐδη είτε με Οξικό Πολυβινυλεστέρα εκλύουν μικρές ποσότητες που μπορεί να θεωρηθούν αβλαβείς για τον

άνθρωπο. Η έκλυση φορμαλδεΐδης από αντικολλητά συγκολλημένα με Ουρία-Φορμαλδεΐδη επηρεάζεται από τους ακόλουθους τεχνολογικούς παράγοντες:

1) Μοριακή αναλογία Ουρίας:Φορμαλδεΐδης.

Όπως και στις μοριοπλάκες όσο μεγαλύτερο το ποσοστό συμμετοχής της φορμαλδεΐδης στη ρητίνη τόσο μεγαλύτερα τα ποσοστά έκλυσης.

2) Το Δασικό είδος προέλευσης του Ξυλόφυλλου.

3) Ο αριθμός των στρώσεων για ένα δεδομένο πάχος αντικολλητού.

Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των Ξυλοφύλλων για ένα δεδομένο πάχος τόσο μεγαλύτερα είναι τα ποσοστά έκλυσης από το αντικολλητό.

4) Το ύψος της θερμοκρασίας της πρέσσας που εφαρμόζεται κατά τη θερμή συγκόλληση.

Υψηλότερες θερμοκρασίες συγκόλλησης μειώνουν τα ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης από το έτοιμο προϊόν.

Στη περίπτωση των Ινοπλακών πρόβλημα έκλυσης φορμαλδεΐδης δεν υπάρχει για τις σκληρές ινοπλάκες που παράγονται με υγρή στρωμάτωση επειδή ως συγκολλητική ουσία χρησιμοποιείται συνήθως η φαινόλη-φορμαλδεΐδη και μάλιστα σε μικρά ποσοστά (μέχρι 2%). Όπως είναι ευνόητο και οι μονωτικές ινοπλάκες που παράγονται με υγρή στρωμάτωση χωρίς συγκολλητική ουσία, δεν ρυπαίνουν τους εσωτερικούς χώρους με έκλυση φορμαλδεΐδης. Αντίθετα το πρόβλημα έκλυσης φορμαλδεΐδης από τις ινοπλάκες μέσης πυκνότητας οι οποίες παράγονται με ξηρή στρωμάτωση είναι εξ'ίσου έντονο όπως και στις μοριοπλάκες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι για την συγκόλλησή τους χρησιμοποιούνται μεγάλα ποσοστά ουρίας-φορμαλδεΐδης (περίπου 8-10%) και μάλιστα με μεγάλη περιεκτικότητα της συνθετικής ρητίνης σε φορμαλδεΐδη.

3.4 Έκλυση Φορμαλδεΐδης από υλικά επικάλυψης επίπλων και άλλων Ξυλοκατασκευών.

Πηγές έκλυσης φορμαλδεΐδης σε εσωτερικούς χώρους μπορεί να είναι και ορισμένα επιχρίσματα (βερνίκια) τα οποία περιέχουν φορμαλδεΐδη και χρησιμοποιούνται για επιστρώσεις της επιφάνειας των προϊόντων ξύλου. Από την άποψη αυτή κύρια θέση κατέχουν τα σκληρυνόμενα με οξέα βερνίκια που έχουν σαν βασικό συστατικό τους αμινοπλάστες. Επίσης οι τροποποιημένες με αμινοπλάστες νιτροκυτταρίνες και αλκυδικές ρητίνες κατά τη χρησιμοποίησή τους

σε επικαλύψεις προϊόντων ξύλου αποτελούν πηγές έκλυσης φορμαλδεΰδης.

Μια άλλη πηγή έκλυσης φορμαλδεΰδης μπορεί να είναι τα πλαστικά φύλλα δηλ. φύλλα χαρτιού εμποτισμένα με αμινοπλάστες δηλ. ουρία-φορμαλδεΰδη ή μελαμίνη-φορμαλδεΰδη τα οποία χρησιμοποιούνται ως υλικά επικάλυψης των επιφανειών των προϊόντων ξύλου.

4. Μέθοδοι Προσδιορισμού των ποσοστών έκλυσης φορμαλδεΰδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου

Οι μέθοδοι αφορούν συγκολλημένα προϊόντα του τύπου των ξυλοπλακών όπως είναι οι μοριοπλάκες, ινοπλάκες, αντικολλητά, πηχοπλάκες, OSB ή και άλλων κατηγοριών εφ' όσον είναι συγκολλημένα με συγκολλητική ουσία η οποία περιέχει φορμαλδεΰδη. Οι μέθοδοι διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες. Α. Προσδιορισμός της περιεχόμενης ποσότητας φορμαλδεΰδης ανά μάζα συγκολλημένου προϊόντος. Εδώ ανήκουν η μέθοδος **Perforator** και η μέθοδος της **φιάλης**. Β. Προσδιορισμός της περιεχόμενης ποσότητας φορμαλδεΰδης ανά επιφάνεια συγκολλημένου προϊόντος. Εδώ ανήκει η μέθοδος της **αεριοανάλυσης**. Γ. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης φορμαλδεΰδης η οποία εκλύεται από συγκολλημένα προϊόντα μετά την τοποθέτησή τους σε ειδικό κλειστό χώρο (θάλαμο). Εδώ ανήκει η μέθοδος του **θαλάμου**.

Από τις παραπάνω μεθόδους η μέθοδος Perforator και η μέθοδος της φιάλης είναι εύχρηστες, φθηνές και εύκολα μπορούν να εφαρμοσθούν κατά τον τρέχοντα ποιοτικό έλεγχο σε βιομηχανίες και βιοτεχνίες ξύλου. Το κόστος εφαρμογής των τριών μεθόδων, Perforator: αεριοανάλυσης:θαλάμου ανέρχεται αναλογικά και αντίστοιχα σε 0,5:8:100.

4.1 Μέθοδος Perforator (EN 120/1992).

Η μέθοδος Perforator περιγράφεται στην ευρωπαϊκή προδιαγραφή (European Norm 120) η οποία έγινε αποδεκτή και ισχύει από το 1992 για όλες τις χώρες της ευρωπαϊκής κοινότητας. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε συγκολλημένα προϊόντα των οποίων η επιφάνεια δεν φέρει κανενός είδους επικάλυψη ή επένδυση (πλαστικά φύλλα, ξυλόφυλλα, βερνίκια, κ.ά.). Η περιεχόμενη ποσότητα φορμαλδεΰδης ανά μάζα συγκολλημένου προϊόντος που προσδιορίζεται με τη μέθοδο αυτή επηρεάζεται από μία σειρά παραμέτρων οι οποίες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όπως: η ηλικία του προϊόντος (αρχομένης από την ημερομηνία παραγωγής του), οι συνθήκες έκθεσης-χρήσης που μεσολάβησαν μέχρι τον προσδιορισμό της φορμαλδεΰδης, η περιεχόμενη υγρασία κ.ά.

Η αρχή της μεθόδου Perforator είναι η εξής: Σε μια ειδική για το σκοπό της μεθόδου συσκευή εκχυλίσεως ονομαζόμενης Perforator εκχυλίζονται με τολουόλιο δοκίμια του συγκολλημένου προϊόντος ξύλου διαστάσεων 25mm x 25mm x πάχος του προϊόντος. Η εκχυλισθείσα από τα δοκίμια ποσότητα φορμαλδεΰδης αφού δεσμευθεί με απεσταγμένο νερό προσδιορίζεται σε αυτό με την αναλυτική μέθοδο της φωτομετρίας (μέθοδος ακετυλοακετόνης). Τα ποσοστά που προσδιορίζονται σε mg ανάγονται σε 100 g απόλυτου ξηρού βάρους του προϊόντος ξύλου.

Ο προσδιορισμός της φορμαλδεΰδης δεν πρέπει να γίνεται σε χρόνο που υπερβαίνει τις 72 ώρες μετά τη δειγματοληψία των δοκιμίων.

Τα διαδοχικά στάδια της μεθόδου είναι τα ακόλουθα: Για κάθε προσδιορισμό (εκχύλιση) παίρνεται από το υπ' όψη προϊόν αριθμός δοκιμίων έτσι ώστε η συνολική ποσότητα να ανέρχεται σε 110 g περίπου. Τα δείγματα τοποθετούνται στη σφαιρική φιάλη της συσκευής Perforator (Σχήμα 14) στην οποία προσθέτουμε 600 ml καθαρού τολουολίου (απαλλαγμένο από νερό και ξένες προσμίξεις). Στη συνέχεια τοποθετείται ο κωνικός σύνδεσμος επί της φιάλης και μετά ο εκχυλιστήρας με το φίλτρο. Στον εκχυλιστήρα προσθέτουμε 1000 ml απεσταγμένου νερού έτσι ώστε μεταξύ της ελεύθερης στάθμης του νερού και της θέσης εκροής του σιφώνιου του εκχυλιστήρα να υπάρχει μια απόσταση 2 έως 3 cm. Στη συνέχεια τοποθετείται στον εκχυλιστήρα ο κωνικός σύνδεσμος και ο ψύκτης, ο οποίος συνδέθηκε με το σωλήνα απορροφήσεως. Στο τελικό άκρο του σωλήνα απορροφήσεως προσαρμόζεται η κωνική φιάλη (βλ. Σχήμα 14) στην οποία έχουν προστεθεί 100 ml απεσταγμένου νερού έτσι ώστε τυχόν ποσότητα φορμαλδεΰδης που δεν θα δεσμευθεί από το νερό του εκχυλιστήρα να απορροφηθεί από το νερό της κωνικής φιάλης.

Αφού τελειώσει η συνδεσμολογία αρχίζει η λειτουργία της συσκευής με θέρμανση της σφαιρικής φιάλης με κατάλληλο θερμαντικό μανδύα. Η συνολική διάρκεια εκχύλισης, η οποία υπολογίζεται από τη στιγμή εμφάνισης των πρώτων φυσαλίδων τολουολίου στο φίλτρο, ανέρχεται σε δύο ώρες. Η θερμοκρασία πρέπει να ρυθμίζεται έτσι ώστε οι φυσαλίδες να εμφανισθούν μέσα σε 20 έως 30 min από την έναρξη της θέρμανσης. Ακόμη η θερμοκρασία εκχύλισης πρέπει να επιτρέπει την επανασυλλογή 70...90 σταγόνων τολουολίου ανά min καθ' όλη τη διάρκεια της εκχύλισης. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται ώστε κατά τη διάρκεια της εκχύλισης να μη διοχετευθεί νερό από τη κωνική φιάλη απορροφήσεως στα άλλα μέρη της συσκευής.

Μετά πάροδο δύο ωρών από την έναρξη της εκχύλισης διακόπτεται η θέρμανση και απομακρύνεται η κωνική φιάλη απορροφήσεως. Το περιεχόμενο του εκχυλιστήρα (υδάτινο διάλυμα φορμαλδεΰδης στην επιφάνεια του οποίου επιπλέει ποσότητα τολουολίου) μετά τη ψύξη περίπου στους 20° C μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 2000 ml και το τολουόλιο απομακρύνεται από το διάλυμα με σιφώνιο. Στη συνέχεια η συσκευή Perforator εκπλύνεται δύο φορές με προσθήκη κάθε φορά 200 ml απεσταγμένου νερού. Το νερό αυτό της έκπλυσης μαζί με το νερό της κωνικής φιάλης

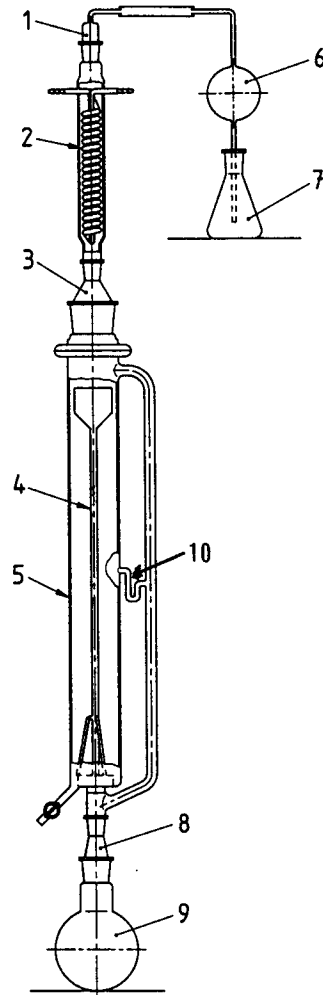
απορροφήσεως προστίθενται στη φιάλη των 2000 ml η οποία ακολούθως πληρούται με απεσταγμένο νερό μέχρι 2000 ml. Από τη φιάλη αυτή παίρνονται τα δείγματα για τον αναλυτικό προσδιορισμό των ποσοστών φορμαλδεΐδης.

Για κάθε προσδιορισμό διενεργούνται δύο επαναλήψεις.

Η ίδια ακριβώς διαδικασία εκχύλισης επαναλαμβάνεται χωρίς τη χρησιμοποίηση δειγμάτων του προϊόντος ξύλου δηλ. μόνο με τολουόλιο (τυφλό πείραμα εκχύλισης).

Με αυτόν τον τρόπο ελέγχεται η ποιότητα τολουολίου. Εάν προκύψει τιμή η οποία υπερβαίνει το 1 mg φορμαλδεΐδης/600 ml τολουολίου τότε το τολουόλιο κρίνεται ακατάλληλο και δεν χρησιμοποιείται.

EN 120 : 1992



Σχήμα 14. Συσκευή μέτρησης των περιεχόμενων ποσοστών φορμαλδεΐδης συγκολλημένων προϊόντων με τη μέθοδο Perforator. 1. κωνικός σύνδεσμος 29/32, 2. ψύκτης, 3. κωνικοί σύνδεσμοι 45/40 και 71/51, 4. φίλτρο, 5. εκχυλιστήρας τύπου Perforator, 6. σφαιρικός σωλήνας απορροφήσεως, 7. κωνική φιάλη (Erlenmeyer) 250 ml, 8. κωνικοί σύνδεσμοι 29/32 και 45/40, 9. σφαιρική φιάλη, 10. σιφώνιο.

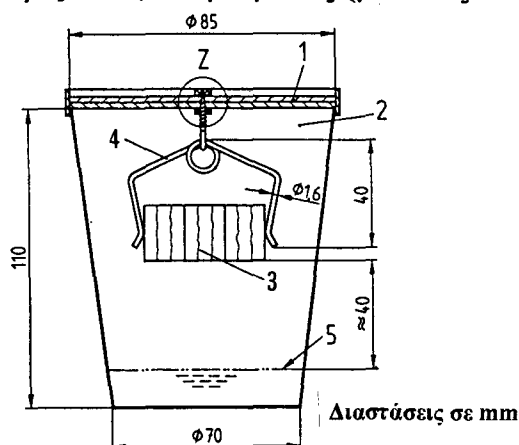
4.2 Μέθοδος φιάλης (EN 717-3/1996).

Η μέθοδος αυτή περιγράφεται στην ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 717-3 η οποία έγινε δεκτή και ισχύει στις χώρες της ευρωπαϊκής κοινότητας από το 1996. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε συγκολλημένα προϊόντα των οποίων η επιφάνεια δεν φέρει επικαλύψεις ή επενδύσεις με άλλα υλικά (βερνίκια, πλαστικά φύλλα, ξυλόφυλλα κ.ά.).

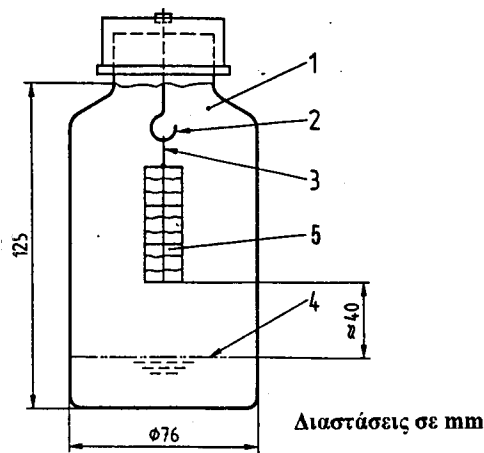
Η αρχή της μεθόδου φιάλης είναι η ακόλουθη: Τα ποσοστά φορμαλδεΐδης προσδιορίζονται σε ορισμένη μάζα δοκιμίων του συγκολλημένου προϊόντος τα οποία αναρτώνται εντός πλαστικής φιάλης ορισμένου όγκου υπεράνω στάθμης απεσταγμένου νερού σταθερής θερμοκρασίας. Η εκλυόμενη από τα δοκίμια φορμαλδεΐδη μετά από καθορισμένη χρονική διάρκεια απορροφάται (δεσμεύεται) από το απεσταγμένο νερό. Η περιεχόμενη στο απεσταγμένο νερό ποσότητα φορμαλδεΐδης προσδιορίζεται φωτομετρικώς (μέθοδος ακετυλοακετόνης) και το αποτέλεσμα εκφράζεται σε mg φορμαλδεΐδης ανά 100 g απόλυτου ξηρού βάρους του συγκολλημένου προϊόντος.

Τα διαδοχικά στάδια της μεθόδου είναι τα ακόλουθα:

Δοκίμια του συγκολλημένου προϊόντος διαστάσεων 25mm x 25mm x πάχος προϊόντος και αριθμού τέτοιου ώστε η συνολική μάζα να ανέρχεται σε περίπου 20 g αναρτώνται με τη χρήση μανδάλου (σφιγκτήρα) σε φιάλη κωνικής μορφής (Σχήμα 15) ή με ελαστικό σύνδεσμο σε φιάλη κυλινδρικής μορφής (Σχήμα 16) χωρητικότητας 500 ml. Στη φιάλη η οποία είναι κατασκευασμένη από πολυαιθυλένιο η πολυπροπυλένιο τοποθετούνται 50 ml απεσταγμένου νερού θερμοκρασίας 20° C. Στη συνέχεια η φιάλη κλείνεται ερμητικά και τοποθετείται για 3 ώρες σε κλίβανο θερμοκρασίας 40° C. Η απόσταση του κάτω άκρου των δοκιμίων από τη στάθμη του νερού πρέπει να είναι περίπου 40 mm. Μετά τη λήξη του χρόνου παραμονής στον κλίβανο, απομακρύνονται τα δοκίμια, κλείνεται ερμητικά η φιάλη η οποία αφήνεται προς ψύξη τους 20° C. Στη συνέχεια η περιεχόμενη ποσότητα της φορμαλδεΐδης η οποία έχει απορροφηθεί από το απεσταγμένο νερό προσδιορίζεται φωτομετρικώς (μέθοδος ακετυλοακετόνης).



Σχήμα 15. Συσκευή μέτρησης των περιεχόμενων ποσοστών φορμαλδεΐδης συγκολλημένων προϊόντων με τη μέθοδο της φιάλης (κωνική μορφή). 1. κάλυμμα φιάλης, 2. κωνική φιάλη 500 ml, 3. δοκίμια συγκολλημένου προϊόντος, 4. μάνδαλο (σφιγκτήρας) συγκράτησης δοκιμίων, 5. στάθμη απεσταγμένου νερού.



Σχήμα 16. Συσκευή μέτρησης των περιεχόμενων ποσοστών φορμαλδεΐδης συγκολλημένων προϊόντων με τη μέθοδο της φιάλης (κυλινδρική μορφή).
1. κυλινδρική φιάλη των 500 ml με κάλυμμα, 2. άγκιστρο από ανοξείδωτο χάλυβα, 3. ελαστικός σύνδεσμος, 4. στάθμη απεσταγμένου νερού, 5. δοκίμια συγκολλημένου προϊόντος.

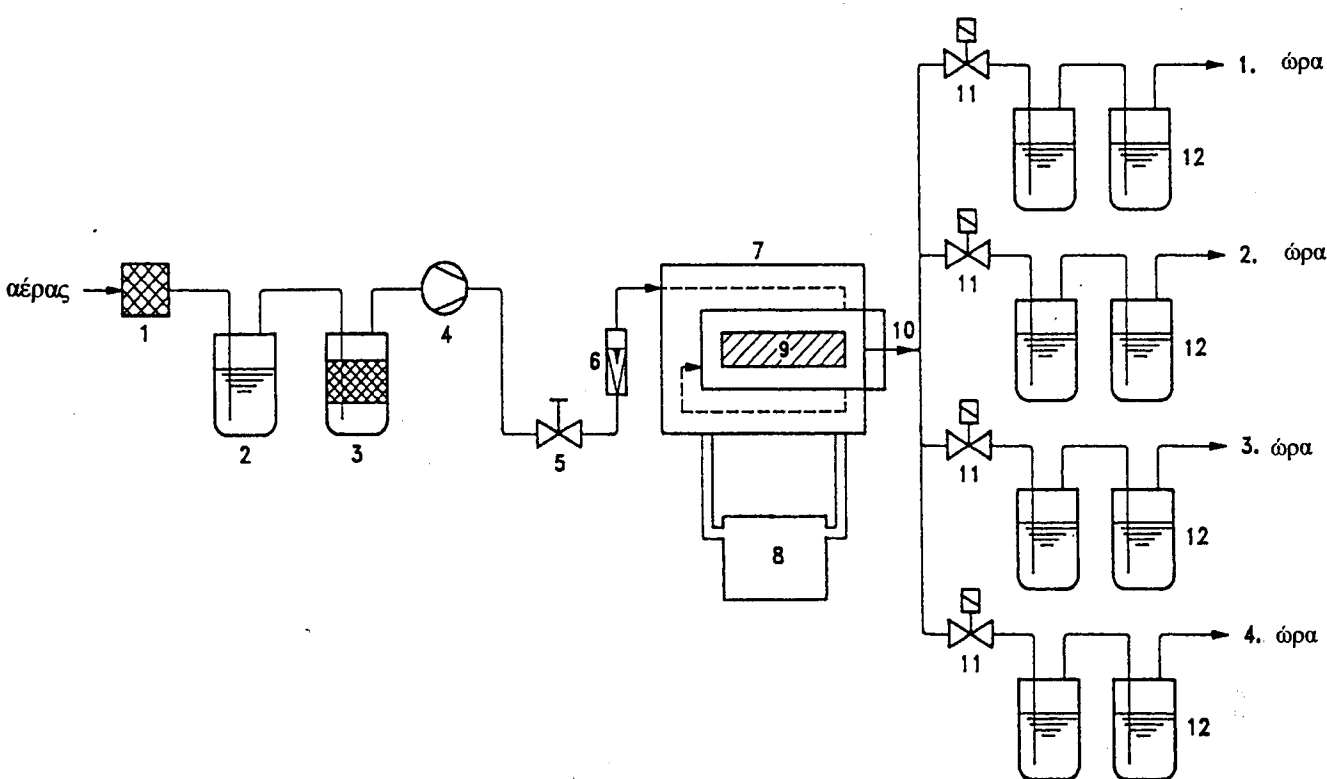
4.3 Μέθοδος της αεριοανάλυσης (EN 717-2/1994).

Η μέθοδος περιγράφεται στην ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 717-2 η οποία έγινε δεκτή και ισχύει στις χώρες της ευρωπαϊκής κοινότητας ήδη από το 1994. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί σε συγκολλημένα προϊόντα ξύλου των οποίων η επιφάνεια δεν φέρει (γυμνή) ή φέρει επικαλύψεις ή επενδύσεις με διάφορα υλικά (βερνίκια, πλαστικά φύλλα, ξυλόφυλλα κ.ά.).

Η αρχή της μεθόδου αεριοανάλυσης είναι η ακόλουθη: Ένα δοκίμιο του συγκολλημένου προϊόντος γνωστής επιφάνειας τοποθετείται σε κλειστό χώρο στον οποίο επικρατούν συγκεκριμένες συνθήκες (θερμοκρασία, υγρασία, πίεση και διερχόμενη ποσότητα αέρα/ώρα). Η εξερχόμενη από το δείγμα φορμαλδεΐδη αναμιγνύεται με τον αέρα που υπάρχει στον κλειστό χώρο. Ο αέρας αυτός οδηγείται προς έξοδο αφού διέλθει διαμέσου φιαλών απεσταγμένου νερού όπου δεσμεύεται η τυχόν υπάρχουσα φορμαλδεΐδη. Τα ποσοστά φορμαλδεΐδης στο απεσταγμένο νερό προσδιορίζονται με τη μέθοδο της φωτομετρίας και ανάγονται σε επιφάνεια (m^2) του προϊόντος λαμβανομένου υπόψη του χρόνου σε ώρες που διήρκεσε η διοχέτευση του αέρα και δίνονται σε $mg/m^2 \cdot h$.

Τα διαδοχικά στάδια της μεθόδου είναι τα ακόλουθα: Σε δοκίμιο του συγκολλημένου προϊόντος διαστάσεων 400mm x 50mm x πάχος του προϊόντος

απομονώνονται αεροστεγώς (με βερνίκι πολυουρεθάνης ή αυτοκόλλητη ταινία αλουμινίου) οι εγκάρσιες διατομές (σόκορα) από την υπόλοιπη επιφάνεια. Το δοκίμιο τοποθετείται εντός κλειστού χώρου (θαλάμου) ειδικής συσκευής (βλ. Σχήμα 17) ο οποίος θερμαίνεται στους $(60 \pm 0,5)^\circ \text{C}$. Από την έναρξη της δοκιμής το δοκίμιο εντός του θαλάμου περιλούεται με αέρα θερμοκρασίας $(60 \pm 0,5)^\circ \text{C}$, υγρασίας $(2 \pm 1) \%$ και ταχύτητα τροφοδοσίας $(60 \pm 3) \text{ l/ώρα}$. Ο εξερχόμενος από το θάλαμο αέρας με την εντός αυτού υπάρχουσα φορμαλδεΐδη διέρχεται από δύο φιάλες απεσταγμένου νερού περιέχουσες αντίστοιχα 20 και 30 ml. Από την έναρξη της δοκιμής προσδιορίζεται επί 4 ώρες ανά διαστήματα μίας ώρας ή περιεχόμενη στις φιάλες ποσότητα φορμαλδεΐδης. Κάθε 1 ώρα ο αέρας του θαλάμου οδηγείται σε νέο ζεύγος φιαλών απεσταγμένου νερού δηλ. συνολικά χρησιμοποιούνται 4 ζεύγη φιαλών. Μετά το πέρας της δοκιμής προσδιορίζεται η περιεχόμενη ποσότητα φορμαλδεΐδης (mg) σε κάθε ζεύγος φιαλών την 1^η, 2^η, 3^η και 4^η ώρα από την έναρξη της δοκιμής και υπολογίζεται ο μέσος όρος από τις τέσσερες μετρήσεις ο οποίος ανάγεται ανά επιφάνεια του δοκιμίου σε m^2 .



Σχήμα 17. Συσκευή προσδιορισμού των ποσοτών φορμαλδεΐδης συγκολλημένων προϊόντων ξύλου με τη μέθοδο της αεριοανάλυσης. 1. καθαρισμός φίλτρου εισερχόμενου αέρος, 2. φιάλη καθαρισμού αέρος, 3. ξηραντήριο αφύγρανσης αέρος, 4. αντλία αέρος, 5. βαλβίδα, 6. μετρητής παροχής αέρος, 7. θάλαμος, 8. θερμοστάτης, 9. δοκίμιο συγκολλημένου προϊόντος ξύλου, 10. έξοδος αέρος, 11. μαγνητικού τύπου βαλβίδα απορροής αέρος, 12. τέσσερα ζεύγη φιαλών απορρόφησης των ποσοτών φορμαλδεΐδης του συγκολλημένου προϊόντος την 1^η, 2^η, 3^η και 4^η ώρα από την έναρξη της δοκιμής.

4.4 Μέθοδος του θαλάμου.

Η μέθοδος περιγράφεται στην προκαταρκτική προδιαγραφή ENV 717-1 η οποία δημοσιεύθηκε το 1998 και ισχύει στις χώρες της ευρωπαϊκής κοινότητας. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της έκλυσης φορμαλδεΐδης συγκολλημένων προϊόντων ξύλου των οποίων η επιφάνεια δεν φέρει (γυμνή) ή φέρει επικαλύψεις ή επενδύσεις με διάφορα υλικά (βερνίκια, πλαστικά φύλλα, ξυλόφυλλα κ.ά.).

Η αρχή της μεθόδου είναι η ακόλουθος: Δοκίμια του συγκεκριμένου προϊόντος γνωστής επιφάνειας τοποθετούνται σε κλειστό θάλαμο στον οποίο επικρατούν σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας, ταχύτητας και ανανέωσης αέρος. Η εκλύομενη από τα δοκίμια φορμαλδεΐδη αναμιγνύεται με τον υπάρχοντα στο θάλαμο αέρα. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης στον αέρα του θαλάμου δείγμα αέρος γνωστού όγκου διοχετεύεται σε φιάλη περιέχουσα απεσταγμένο νερό και προσδιορίζεται η συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης στο διάλυμα νερού λαμβανομένου υπόψη του όγκου του δείγματος αέρος. Ο προσδιορισμός της φορμαλδεΐδης σε δείγματα αέρος του θαλάμου συνεχίζεται σε τακτά χρονικά διαστήματα μέχρις ότου αποκατασταθεί ισορροπία στη συγκέντρωση φορμαλδεΐδης του αέρα εντός του θαλάμου. Το αποτέλεσμα των προσδιορισμών εκφράζεται σε mg/m^3 .

Σύμφωνα με την προδιαγραφή μπορούν να χρησιμοποιηθούν τρεις κατηγορίες θαλάμων οι οποίοι ανάλογα με τον όγκο τους διακρίνονται: Α. Μεγάλος θάλαμος όγκου $\geq 12 \text{ m}^3$, Β. Θάλαμος όγκου 1 m^3 και Γ. Θάλαμος όγκου $0,225 \text{ m}^3$.

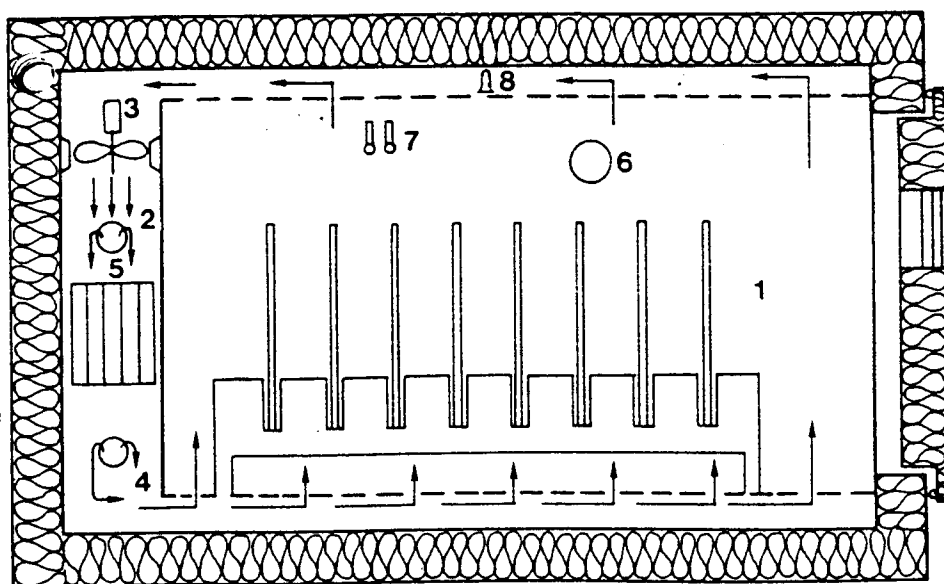
Τα δοκίμια που θα τοποθετηθούν στο θάλαμο πρέπει να έχουν συνολική επιφάνεια $1 \text{ m}^2/1 \text{ m}^3$ και η σχέση μεταξύ του μήκους των γυμνών εγκάρσιων διατομών (σόκορων) U προς τη συνολική επιφάνειά τους A πρέπει να είναι $U/A=1,5 \text{ m}/\text{m}^2$. Έτσι, στη περίπτωση του μεγάλου θαλάμου ($\geq 12 \text{ m}^3$) τα δοκίμια έχουν διαστάσεις $1,0\text{m} \times 2,0\text{m} \times$ πάχος και δεν απαιτείται μόνωση των εγκάρσιων διατομών διότι στα 6 m μήκους των ακμών αντιστοιχεί επιφάνεια 4 m^2 δηλ. $U/A=1,5$. Έτσι ανάλογα με τον όγκο του θαλάμου αντιστοιχεί 1 δοκίμιο για κάθε 4 m^3 αυτού. Στη περίπτωση του θαλάμου με όγκο 1 m^3 τοποθετούνται δύο δοκίμια διαστάσεων $0,5\text{m} \times 0,5\text{m} \times$ πάχος και απαιτείται μόνωση του $1,25 \text{ m}$ των ακμών με αυτοκόλλητη ταινία αλουμινίου. Στη περίπτωση του θαλάμου με όγκο $0,225 \text{ m}^3$ τοποθετούνται δύο δοκίμια διαστάσεων $0,2\text{m} \times 0,28\text{m}$ και απαιτείται μόνωση των ακμών τους μήκους $0,792$.

Κατά τη διάρκεια της δοκιμής επικρατούν στο θάλαμο οι ακόλουθες συνθήκες: θερμοκρασία $23 \pm 0,5^\circ \text{ C}$, σχετική υγρασία $45 \pm 3 \%$, ανανέωση αέρα $1,0 \pm 0,05$ φορές/ώρα, ταχύτητα αέρα στην επιφάνεια των δοκιμίων $0,1-0,3 \text{ m/s}$.

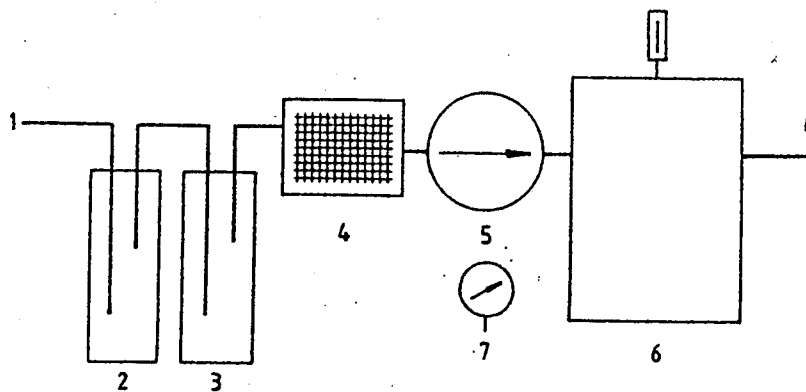
Η διαδικασία προσδιορισμού της συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης εντός του θαλάμου είναι η ακόλουθος: Τα δοκίμια τοποθετούνται στο μέσο του θαλάμου κάθετα, σε απόσταση τουλάχιστον 200 mm μεταξύ τους και με την επιφάνειά τους παράλληλη με

την κίνηση του αέρα εντός του θαλάμου. Το Σχήμα 18 αποτελεί ένα παράδειγμα μεγάλου θαλάμου $\geq 12 \text{ m}^3$ με τα δοκίμια τοποθετημένα εντός αυτού. Το πρώτο δείγμα αέρος για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης παίρνεται τουλάχιστον 3 ώρες μετά την τοποθέτηση των δοκιμίων. Με ειδική συσκευή η οποία δείχνεται στο Σχήμα 19 δείγμα αέρος του θαλάμου όγκου τουλάχιστον 120 l διοχετεύεται με ταχύτητα 2 l/min σε δύο φιάλες περιέχουσες τουλάχιστον 25 ml απεσταγμένου νερού.

Η δεσμευθείσα στο απεσταγμένο νερό των φιαλών ποσότητα φορμαλδεΐδης προσδιορίζεται φωτομετρικώς (μέθοδος ακετυλοακετόνης). Η δειγματοληψία αέρος του θαλάμου γίνεται δύο φορές ημερησίως και τουλάχιστον για 10 ημέρες έτσι ώστε να υπάρχουν αρκετές διαθέσιμες τιμές για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μετά την αποκατάσταση ισορροπίας της φορμαλδεΐδης εντός του θαλάμου.



Σχήμα 18. Μεγάλος θάλαμος προσδιορισμού των ποσοστών έκλυσης φορμαλδεΐδης συγκολλημένων προϊόντων ξύλου. 1. δοκίμια συγκολλημένου προϊόντος, 2. είσοδος αέρος, 3. ανεμιστήρας, 4. είσοδος ατμού, 5. εναλλακτήρας θερμότητας, 6. δίοδος εξερχόμενου αέρος, 7. μέτρηση θερμοκρασίας και υγρασίας, 8. δειγματοληψία αέρος.

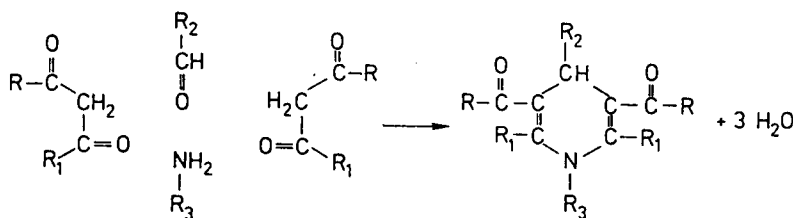


Σχήμα 19. Συσκευή δειγματοληψίας αέρος για προσδιορισμό της συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης εντός του θαλάμου. 1. είσοδος αέρος, 2. φιάλη απεσταγμένου νερού για απορρόφηση φορμαλδεΐδης αέρος, 3. εφεδρική φιάλη απεσταγμένου νερού, 4. ξηραντήριο αφύγρανσης αέρος, 5. αντλία, 6. μέτρηση παροχής αέρος και θερμοκρασίας, 7. Μανόμετρο.

4.5 Αναλυτικές μέθοδοι ποσοτικού προσδιορισμού της φορμαλδεΐδης σε υδάτινα διαλύματα.

Οι ανωτέρω μέθοδοι προσδιορισμού φορμαλδεΐδης που περιγράφησαν σύμφωνα με τις σχετικές προδιαγραφές προβλέπουν αναλυτικό προσδιορισμό των ποσοστών φορμαλδεΐδης στα υδάτινα διαλύματα με την μέθοδο της φωτομετρίας. Μεταξύ των διαφόρων παραλλαγών της φωτομετρικής μεθόδου προτιμάται η μέθοδος της ακετυλοακετόνης.

Η αρχή της μεθόδου είναι η εξής: Η φορμαλδεΐδη σε υδατικό διάλυμα αντιδρά παρουσία ιόντων αμμωνίου και ακετυλοακετόνης και σχηματίζει σύμφωνα με την ακόλουθο αντίδραση την κιτρίνου χρώματος τη διακετυλο-διυδρολουτιδίνη η οποία σε μήκος κύματος 412 nm δείχνει το μέγιστο φάσμα απορρόφησης. Με τη χρήση ενός σπεκτροφωτόμετρου προσδιορίζεται το μέγιστο φάσμα απορρόφησης της ένωσης αυτής, σε σχέση με το φάσμα απορρόφησης του απεσταγμένου νερού.



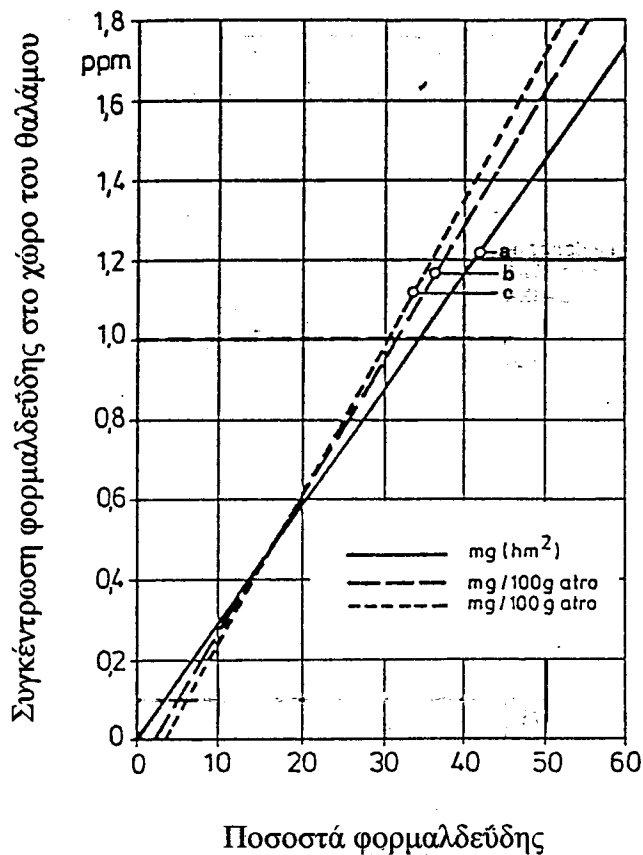
Σχηματισμός διακετυλο-διυδρολουτιδίνης κατά την αντίδραση της φορμαλδεΐδης με ακετυλοακετόνη παρουσία ιόντων αμμωνίου

Αναλυτικότερα η μέθοδος εφαρμόζεται ως εξής: Παίρνεται δείγμα 10 ml από το προς προσδιορισμό υδατικό διάλυμα της φορμαλδεΐδης στο οποίο προστίθενται 10 ml διαλύματος ακετυλοακετόνης (0,04 N) και 10 ml διαλύματος οξικού αμμωνίου (20%). Το μίγμα αφού ανακινηθεί τοποθετείται σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 40° C για 15 min. Στη συνέχεια το κίτρινης χροιάς διάλυμα-μίγμα ψύχεται περίπου 30 min στο χώρο του εργαστηρίου και στη συνέχεια προσδιορίζεται το μέγιστο φάσμα απορρόφησής του σε σχέση με απεσταγμένο νερό με τη χρήση σπεκτροφωτομέτρου σε μήκος κύματος 412 nm. Η τιμή του μέγιστου φάσματος απορρόφησής του διαλύματος ανάγεται σε ποσοστά φορμαλδεΐδης με βάση γνωστή εξίσωση. Η σχετική εξίσωση αποτελεί έκφραση της συσχέτισης μεταξύ των τιμών των φασμάτων απορρόφησης και των αντίστοιχων ποσοστών φορμαλδεΐδης γνωστής συγκέντρωσης διαλυμάτων (μάρτυρες).

Η μέθοδος της φωτομετρίας ενδείκνυται και για προσδιορισμούς μικρών ποσοστών φορμαλδεΐδης δηλ. <10 mg/100 g προϊόντος ξύλου. Αντίθετα η μέθοδος της ιωδιομετρίας η οποία είχε υιοθετηθεί παλαιότερα από σχετικές προδιαγραφές παρουσιάζει μικρή αξιοπιστία για μετρήσεις ποσοστών φορμαλδεΐδης <10 mg. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το ιώδιο εκτός από τη φορμαλδεΐδη αντιδρά και με άλλες οξειδούμενες ενώσεις έτσι ώστε η υπολογιζόμενη με την ιωδιομετρία τιμή της φορμαλδεΐδης μπορεί να είναι στην πραγματικότητα μικρότερη από την υπολογιζόμενη. Για τον παραπάνω λόγο οι σχετικές ευρωπαϊκές προδιαγραφές έχουν υιοθετήσει τη μέθοδο της φωτομετρίας (ακετυλοακετόνης) για τον προσδιορισμό των ποσοστών φορμαλδεΐδης σε υδατίνα διαλύματα.

4.6 Συσχετίσεις μεταξύ των εργαστηριακών μεθόδων προσδιορισμού των περιεχόμενων ποσοστών φορμαλδεΐδης στα συγκολλημένα προϊόντα και της συγκέντρωσής της στον αέρα κλειστών χώρων.

Η πρακτική σημασία και ο σκοπός προσδιορισμού των ποσοστών φορμαλδεΐδης σε μικρά δοκίμια προϊόντων ξύλου όπως γίνεται με τις παραπάνω εργαστηριακές μεθόδους που αναφέρθηκαν (Μέθοδος Perforator, φιάλης και αεριοανάλυσης), συνίσταται στο ότι τα προσδιοριζόμενα ποσοστά φορμαλδεΐδης μπορούν να αναχθούν σε ποσοστά συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης mg/m³ ή ppm που θα είχαν εκλυθεί στον αέρα ενός κλειστού χώρου όπου τα συγκεκριμένα προϊόντα είχαν τοποθετηθεί κάτω από ορισμένες συνθήκες (θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας, ανανέωσης αέρος, ποσότητας προϊόντος ξύλου σε m² ανά m³ του εσωτερικού χώρου). Με βάση σχετικές έρευνες έχουν βρεθεί τέτοιες συσχέτισεις μεταξύ εργαστηριακών μεθόδων που χρησιμοποιούν μικρά δείγματα όπως είναι π.χ. η μέθοδος Perforator, φιάλης και αεριοανάλυσης και της μεθόδου του θαλάμου που χρησιμοποιεί δοκίμια μεγάλων διαστάσεων (Σχήμα 20).



Σχήμα 20. Συσχετίσεις μεταξύ της συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης μοριοπλακών προσδιορισθείσης με τη μέθοδο του θαλάμου (40 m^3) (πλήρωση θαλάμου με 1 m^2 ανά 1 m^3 αέρος, θερμοκρασία θαλάμου 23° C , σχετική υγρασία θαλάμου 45%, αριθμός ανανεώσεων αέρος 1/ανά ώρα) και των μεθόδων α. αεριοανάλυσης, β. Perforator, γ. WKI-φιάλης (40° C , 24 h).

5. Μέγιστα επιτρεπτά ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου.

Η διαπίστωση ότι ορισμένα συγκολλημένα προϊόντα ξύλου κάτω από ιδιαίτερες συνθήκες εκλύουν ικανές ποσότητες φορμαλδεΐδης σε κατοικήσιμους χώρους, όπου τοποθετούνται σαν κατασκευαστικά υλικά, και συγχρόνως η ευαισθητοποίηση της κοινής γνώμης στο πρόβλημα αυτό οδήγησε πολλές χώρες να θεσπίσουν με εθνικές προδιαγραφές τα ανώτατα επιτρεπτά ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου. Το νόημα των προδιαγραφών αυτών είναι, ότι συγκολλημένα προϊόντα ξύλου με ποσοστά φορμαλδεΐδης μεγαλύτερα από τα ανώτατα επιτρεπτά προβλεπόμενα όρια απαγορεύεται να χρησιμοποιηθούν σαν κατασκευαστικά υλικά επίπλων ή άλλων αντικειμένων σε εσωτερικούς χώρους. Κι αυτό διότι σε αντίθετη περίπτωση μπορεί να οδηγήσουν σε επικίνδυνες για την υγεία του ανθρώπου υψηλές συγκεντρώσεις φορμαλδεΐδης στους συγκεκριμένους χώρους.

Με βάση τα παραπάνω σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες έχουν γίνει ρυθμίσεις και υπάρχουν σχετικές εθνικές προδιαγραφές αναφορικά με τα επιτρεπόμενα μέγιστα ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου. Ειδικότερα για τις μοριοπλάκες οι σχετικές ευρωπαϊκές προδιαγραφές EN 312-1/1996 προβλέπουν δύο ποιοτικές κλάσεις (Πίνακας 4).

Πίνακας 4. Ποιοτικές κλάσεις ποσοστών φορμαλδεΐδης μοριοπλακών σύμφωνα με την ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 312-1/1996.

Κλάσεις	Περιεχόμενα ποσοστά φορμαλδεΐδης (Μέθοδος Perforator EN 120/1992) mg/100g ξηρού βάρους πλάκας
1	≤ 8,0 mg/100g
2	> 8,0 mg/100g ≤ 30 mg/100g

Οι εθνικές προδιαγραφές της Δανίας αποκλίνουν από την ανωτέρω ευρωπαϊκή προδιαγραφή και προβλέπουν μία ποιοτική κλάση με ανώτατη επιτρεπόμενη μέση τιμή 6,5 mg/100g σε διάστημα ποιοτικού ελέγχου 6 μηνών και οριακή τιμή (μεμονωμένη) 8,0 mg/100g. Οι εθνικές προδιαγραφές της Γερμανίας αποκλίνουν επίσης από την ανωτέρω ευρωπαϊκή προδιαγραφή και προβλέπουν: μία ποιοτική κλάση με μέση τιμή ≤ 6,5 mg (ποιοτικός έλεγχος 6 μηνών) γυμνές (μη επικαλυμμένες) μοριοπλάκες με ποσοστά > 8 mg αλλά ≤ 10 mg μπορούν να γίνουν αποδεκτές μετά όμως από κατάλληλη επικάλυψη επιπλέον επικαλυμμένες

μοριοπλάκες μπορούν να γίνουν αποδεκτές εάν η τιμή Perforator δεν υπερβαίνει τα 12 mg μετά την αφαίρεση της επικάλυψης.

Όσο αφορά τις ινοπλάκες μέσης πυκνότητας τύπου MDF οι σχετικές ευρωπαϊκές προδιαγραφές EN 622-1/1997 προβλέπουν δύο ποιοτικές κλάσεις (Πίνακας 5).

Πίνακας 5. Ποιοτικές κλάσεις ποσοστών φορμαλδεΐδης ινοπλακών τύπου MDF σύμφωνα με την ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 622-1/1997.

Κλάσεις	Περιεχόμενα ποσοστά φορμαλδεΐδης (Μέθοδος Perforator EN 120/1992) mg/100g ξηρού βάρους πλάκας
1	≤ 9,0 mg/100g
2	≤ 40 mg/100g

Αποκλίσεις από την παραπάνω προδιαγραφή εμφανίζουν οι εθνικές προδιαγραφές της Δανίας και Γερμανίας. Η προδιαγραφή της Δανίας προβλέπει μία ποιοτική κλάση με μέγιστη μέση τιμή 7,0 mg/100g για ποιοτικό έλεγχο 6 μηνών και μεμονωμένες οριακές τιμές έως 8,0 mg/100g. Τα ίδια ισχύουν και στη σχετική προδιαγραφή της Γερμανίας επιπλέον όμως γίνονται αποδεκτές και ινοπλάκες γυμνές (μη επικαλυμμένες) με ποσοστά > 8,0 mg και ≤ 10,0 mg/100g με την προϋπόθεση ότι θα επικαλυφθούν με κατάλληλη επικάλυψη· επίσης γίνονται αποδεκτές και επικαλυμμένες μοριοπλάκες οι οποίες μετά την απομάκρυνση της επικάλυψης εμφανίζουν τιμή έως 12 mg/100g.

Αναφορικά με τα αντικολλητά (κόντρα-πλακέ) η σχετική ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 1084/1995 προβλέπει τρεις ποσοτικές κλάσεις (Πίνακας 6).

Πίνακας 6. Ποιοτικές κλάσεις έκλυσης φορμαλδεΐδης αντικολλητών σύμφωνα με την ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 1084/1995.

Κλάσεις	Ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης (Μέθοδος αεριοανάλυσης EN 1084/1995, μέτρηση μετά 4 εβδ. κλιματισμού δοκιμίων σε κλίμα (20±2)° C, (65±5) % σχ.υγρ.) mg HCHO/m ² h
A	≤ 3,5
B	≤ 8,0
C	> 8,0

Αποκλίσεις από την ανωτέρω προδιαγραφή παρουσιάζουν οι εθνικές προδιαγραφές διαφόρων ευρωπαϊκών χωρών. Έτσι π.χ. οι γερμανικές προδιαγραφές προβλέπουν μία

ποιοτική κλάση με επιτρεπτή μέγιστη μέση τιμή $\leq 2,5$ mg HCHO/m²h για ποιοτικό έλεγχο 6 μηνών και μεμονωμένες τιμές $\leq 3,5$ mg HCHO/m²h στην περίπτωση που οι μετρήσεις γίνουν 3 ημέρες μετά την παραγωγή του αντικολλητού (δηλ. δεν ακολουθήσει κλιματισμός) τότε οι αντίστοιχες ανωτέρω τιμές μπορεί να είναι $\leq 5,0$ mg HCHO/m²h η μέση τιμή και $\leq 6,0$ mg HCHO/m²h οι μεμονωμένες τιμές.

Σχετικά τα ποσοστά συγκέντρωσης της φορμαλδεΐδης στον αέρα των κατοικήσιμων χώρων οι περισσότερες εθνικές προδιαγραφές των ευρωπαϊκών χωρών προβλέπουν μέγιστες τιμές έως 0,10 ml/m³ (ppm) ενώ τα ποσοστά αυτά είναι μεγαλύτερα στους εργασιακούς χώρους και κυμαίνονται από 0,3 έως 2,0 ppm (Πίνακας 3).

6. Δυνατότητες περιορισμού της έκλυσης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου

Τα τελευταία δέκα χρόνια εντατικοποιημένες προσπάθειες ερευνητικών ινστιτούτων, ερευνητικών κέντρων βιομηχανιών παραγωγής συγκολλητικών ουσιών και συγκολλημένων προϊόντων ξύλου και άλλων οργανισμών και φορέων είχαν σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη ορισμένων μέτρων και μεθόδων μείωσης των ποσοστών έκλυσης φορμαλδεΐδης. Οι δυνατότητες αυτές έχουν προταθή από την FESYP και αναφέρονται σε μοριοπλάκες, ορισμένες όμως από αυτές μπορούν να εφαρμοσθούν και σε άλλα συγκολλημένα προϊόντα ξύλου. Διακρίνονται δύο κατηγορίες δυνατοτήτων ανάλογα εάν εφαρμόζονται κατά την παραγωγή του προϊόντος οπότε αναφέρονται στην πρώτη ύλη και τις τεχνολογικές παραμέτρους παραγωγής ή εάν εφαρμόζονται στο έτοιμο προϊόν μετά την παραγωγή του.

6.1. Δυνατότητες περιορισμού της έκλυσης φορμαλδεΐδης με μεταβολή των χαρακτηριστικών της πρώτης ύλης και των τεχνολογικών παραμέτρων της παραγωγής

1. Χρησιμοποίηση τύπων ουρίας-Φορμαλδεΐδης με όσο το δυνατόν μικρότερα ποσοστά φορμαλδεΐδης

Ενώ πριν δέκα περίπου χρόνια η συνήθης μοριακή αναλογία της ουρίας-φορμαλδεΐδης για μοριοπλάκες ήταν 1:1,8 σήμερα παράγονται και ρητίνες με μοριακή αναλογία 1:1,15 έως και 1:10. Αυτό ήταν αποτέλεσμα συστηματικών ερευνών σύμφωνα με τις οποίες μείωση της μοριακής αναλογίας ουρίας:φορμαλδεΐδης σε ποσοστά <1:1,30 μειώνει σημαντικά τα ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης από μοριοπλάκες και μάλιστα σε τιμές αποδεκτές από τις σχετικές προδιαγραφές. Η χρησιμοποίηση ουρίας:φορμαλδεΐδης με μειωμένη μοριακή αναλογία σε φορμαλδεΐδη δεν επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες των μοριοπλακών όμως προκαλεί σημαντική αύξηση στην κατά πάχος διόγκωσή τους σε νερό. Επί πλέον οι δεσμοί αυτού του τύπου ουρίας-Φορμαλδεΐδης είναι πιο εύθρυπτοι και υδρολύονται ευκολότερα από ότι πλουσιότερες σε φορμαλδεΐδη ρητίνες. Ακόμη αυτές οι συγκολλητικές ουσίες έχουν μικρότερη διάρκεια αποθήκευσης. Για να αντιμετωπισθούν οι αρνητικές επιδράσεις που συνεπάγεται η χρήση συγκολλητικών ουσιών ουρίας-φορμαλδεΐδης μειωμένης μοριακής αναλογίας σε φορμαλδεΐδη συνιστάται αυστηρότερος ποιοτικός έλεγχος των διαφόρων σταδίων της παραγωγής μοριοπλακών και ειδικότερα τα εξής μέτρα:

- Υπολείμματα άκρων που προκύπτουν κατά τον ορθωγωνισμό των μοριοπλακών δεν πρέπει ή μόνο σε πολύ μικρά ποσοστά να χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη διότι περιέχουν ήδη φορμαλδεΐδη,
- Χρησιμοποίηση μεγαλύτερων ποσοστών συγκολλητικής ουσίας, μεγαλύτερων ποσοστών καταλύτη (NH_4Cl) και παραφίνης σε σύγκριση με τις πλουσιότερες σε ουρία-φορμαλδεΐδη συγκολλητικές ουσίες,
- Διατήρηση της υγρασίας των ξυλοτεμαχιδίων προ και μετά την ανάμιξη με τη συγκολλητική ουσία σε χαμηλά επίπεδα,
- Χαμηλή θερμοκρασία των ξυλοτεμαχιδίων προ και μετά την ανάμιξή τους με τη συγκολλητική ουσία,
- Μικρά διάρκεια αποθήκευσης των αναμιγμένων με τη συγκολλητική ουσία ξυλοτεμαχιδίων,

- Επαρκής ψύξη των μοριοπλακών μετά την έξοδό τους από την πρέσα προτού γίνει η στοίβαση για αποφυγή του κινδύνου υδρόλυσης των δεσμών της κόλλας,
- Με δεδομένο ότι ο μηχανισμός σκλήρυνσης συγκολλητικών ουσιών με μικρά ποσοστά φορμαλδεΐδης είναι βραδύτερος θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στο χρονικό σημείο της ελάττωσης της μέγιστης πίεσης κατά την εφαρμογή του διαγράμματος συμπίεσης στην πρέσα.

2. Χρησιμοποίηση κατάλληλων ουσιών που έχουν την ιδιότητα να δεσμεύουν τη φορμαλδεΐδη.

Οι ουσίες αυτές πρέπει να μειώνουν σημαντικά τα ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης χωρίς να επηρεάζουν αρνητικά το μηχανισμό σκλήρυνσης της συγκολλητικής ουσίας και τις ιδιότητες του προϊόντος ξύλου. Μπορεί να προστεθούν είτε στη συγκολλητική ουσία είτε στην υδρόφοβη ουσία, είτε να αναμιχθούν με τα ξυλοτεμαχίδια (προ ή μετά την ανάμιξή τους με τη συγκολλητική ουσία). Σύμφωνα με σχετικές έρευνες ένας μεγάλος αριθμός τέτοιων ουσιών έχει προταθή για τη δέσμευση της φορμαλδεΐδης. Οι κυριότερες από αυτές είναι: το ανθρακικό και το θειϊκό αμμώνιο, η ουρία, οι πρωτεΐνες, ο ενεργός άνθρακας, το αλεύρι (σιταριού), τα λιγνινοσουλφονικά άλατα, οι αλιφατικές αμίνες, τα θειο-αμίδια, το πυριτικό κάλιο, τα πολυσάκχαρα κ.ά.

3. Χρησιμοποίηση αντί της ουρίας-φορμαλδεΐδης άλλων συγκολλητικών ουσιών

Κατάλληλες θεωρούνται τροποποιημένες αμινοπλαστικές συγκολλητικές ουσίες όπως π.χ. η Μελαμίνη-Ουρία-Φορμαλδεΐδη οι οποίες εκλύουν μικρότερα ποσοστά φορμαλδεΐδης σε σύγκριση με την ουρία-φορμαλδεΐδη. Επί πλέον είναι δυνατόν ουρία-φορμαλδεΐδη με μειωμένη περιεκτικότητα σε φορμαλδεΐδη να τροποποιηθή (ενισχυθή) καταλλήλως με Ρεσορκίνη, διάφορες Πρωτεΐνες ή Ισοκυανικούς εστέρες έτσι ώστε να μην παρουσιάζει τα μειονεκτήματα που συνεπάγεται η αμιγής χρήση της. Επίσης συνιστάται συγκόλληση με Φαινόλη-Φορμαλδεΐδη (σκλήρυνση σε αλκαλικό περιβάλλον) η οποία σαν συγκολλητική ουσία μοριοπλακών εκλύει πολύ μικρά ποσοστά φορμαλδεΐδης (3 έως 6 mg ανά 100 g ξηρού βάρους μοριοπλάκας). Μια άλλη δυνατότητα είναι η χρησιμοποίηση συγκολλητικών ουσιών απαλλαγμένων από φορμαλδεΐδη.

Τέτοιες συγκολλητικές ουσίες είναι οι Ισοκυανικοί εστέρες (έκλυση 2-5 mg HCHO), κυρίως ο διφαινυλο-μεθανο-διϊσοκυανικός εστέρας, που ανήκουν στις πολυουρεθάνες. Αυτές οι συγκολλητικές ουσίες μπορεί να χρησιμοποιηθούν στη συγκόλληση των μοριοπλακών αμιγώς ή και σε συνδυασμό με ουρία-φορμαλδεΐδη. Μια τέτοια συνδυασμένη χρήση προβλέπει συγκόλληση της μεσαίας στρώσης των μοριοπλακών με φαινόλη-φορμαλδεΐδη ή Ισοκυανικούς εστέρες ενώ στις επιφανειακές στρώσεις χρησιμοποιείται ουρία-φορμαλδεΐδη.

4. Κατάλληλη ρύθμιση των τεχνολογικών παραμέτρων κατά τη συμπίεση των μοριοπλακών σε θερμές πρέσες.

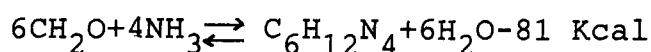
Όπως προαναφέρθηκε (Κεφ. 3.1.1) αύξηση της θερμοκρασίας και της διάρκειας συμπίεσης στην πρέσσα επιδρούν ευνοϊκά στη μείωση της έκλυσης φορμαλδεΐδης από μοριοπλάκες. Στο σημείο αυτό όμως πρέπει να επισημανθή ότι η μείωση αυτή είναι τόσο μικρότερη όσο μικρότερη είναι η μοριακή αναλογία της συγκολλητικής ουσίας σε φορμαλδεΐδη.

- 6.2 Δυνατότητες περιορισμού της έκλυσης φορμαλδεΐδης των συγκολλημένων προϊόντων ξύλου μετά την παραγωγή τους

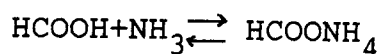
Μια κατηγορία δυνατοτήτων αφορά χειρισμούς με τους οποίους στο έτοιμο προϊόν ξύλου επιδρούν δραστικές χημικές ενώσεις (σε αέριο, υγρά ή στερεά κατάσταση) οι οποίες αντιδρούν εύκολα με τη φορμαλδεΐδη και τη δεσμεύουν. Μια άλλη κατηγορία χειρισμών αφορά επιστρώσεις ή επικαλύψεις της επιφάνειας των προϊόντων ξύλου με υλικά μικρής διαπερατότητας τα οποία εμποδίζουν την ελευθέρωση της φορμαλδεΐδης στο περιβάλλον. Οι δύο αυτές κατηγορίες χειρισμών μπορούν να συνδυασθούν και να εφαρμοσθούν από κοινού στο ίδιο προϊόν ξύλου.

- 6.2.1 Χειρισμός προϊόντων ξύλου με αμμωνία

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή το προϊόν ξύλου μετά την παραγωγή του περιλούζεται με αέριο αμμωνία ή οποία αντιδρά με τη διαθέσιμη φορμαλδεΐδη του προϊόντος ξύλου και σχηματίζει την εξαμεθυλενοτετραμίνη. Με τον τρόπο αυτό δεσμεύεται η φορμαλδεΐδη. Η αντίδραση είναι εξώθερμος και πραγματοποιείται κατά την ακόλουθη εξίσωση:

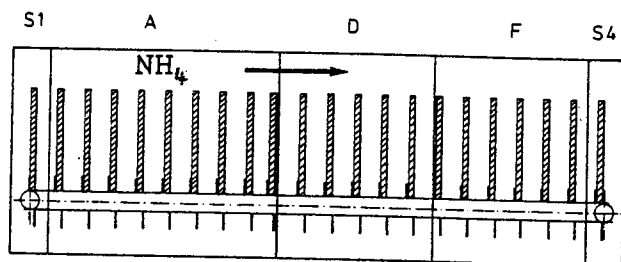


Η μέθοδος εφαρμόζεται με διάφορες τεχνικές από τις οποίες οι κυριότερες είναι δύο: η τεχνική της VERKOR και η τεχνική της RYAB. Η τεχνική VERKOR προβλέπει διαδοχικούς χειρισμούς του προϊόντος ξύλου σε τρεις σε διαδοχική σειρά τοποθετημένους θαλάμους (Σχήμα 24). Στον πρώτο (θάλαμο απορρόφησης) περιλούζεται το προϊόν ξύλου σε θερμοκρασία 35°C με αμμωνία, η οποία σχηματίζει με την υπάρχουσα φορμαλδεΰδη εξαμεθυλενοτετραμίνη. Στο δεύτερο θάλαμο απομακρύνεται η αμμωνία που τυχόν υπάρχει στην επιφάνεια του προϊόντος ξύλου. Στον τρίτο θάλαμο η υπάρχουσα εντός του προϊόντος ξύλου αμμωνία φέρεται να αντιδράσει με μυρμηγκικό οξύ οπότε σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση σχηματίζεται μυρμηγκικό αμμώνιο:



Το μυρμηγκικό αμμώνιο μπορεί να δεσμεύσει τη φορμαλδεΰδη η οποία θα προκύψει μελλοντικά από υδρόλυση της αμινοπλαστικής ρητίνης του προϊόντος ξύλου. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνονται σημαντικές μειώσεις των ποσοστών έκλυσης φορμαλδεΰδης οι οποίες εξαρτώνται από τη διάρκεια χειρισμού του προϊόντος ξύλου με αμμωνία από την πυκνότητα, το πάχος και τα ποσοστά φορμαλδεΰδης του προ του χειρισμού.

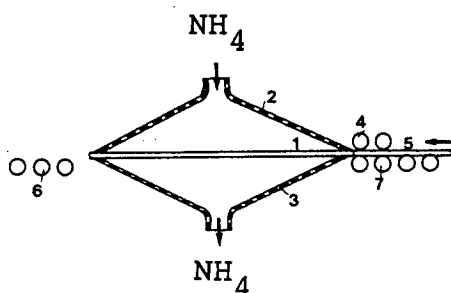
Η τεχνική RYAB προβλέπει διοχέτευση αέριας αμμωνίας στη μια πλευρά του προϊόντος ξύλου, η οποία αναγκάζεται να διέλθει δια μέσου του προϊόντος με τη βοήθεια κενού (0,1-0,6 bar) που εφαρμόζεται στην κάτω πλευρά του (Σχήμα 25). Η τεχνική μπορεί να εφαρμοσθεί κατά συνεχή ή ασυνεχή τρόπο. Το μέγεθος της μείωσης των ποσοστών φορμαλδεΰδης εξαρτάται από τη διάρκεια χειρισμού του προϊόντος



Σχήμα 24. Χειρισμός μοριοπλακών με αμμωνία με την τεχνική VERKOR. S₁. είσοδος, A. θάλαμος προσρόφησης της αμμωνίας, D. θάλαμος απομάκρυνσης της περίσσειας αμμωνίας, F. θάλαμος σταθεροποίησης της αμμωνίας με σχηματισμό αμμωνιακού άλατος εντός της μοριοπλάκας, S₄. έξοδος

με αμμωνία, από την πυκνότητα του και τα αρχικά ποσοστά της στο προϊόν ξύλου.

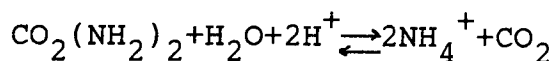
Το μειονέκτημα των χειρισμών των προϊόντων ξύλου με αμμωνία είναι ότι υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας στον αέρα δημιουργούν κινδύνους έκρηξης.



Σχήμα 25. Χειρισμός μοριοπλακών με αμμωνία με την τεχνική RYAB. 1. μοριοπλάκα, 2. άνω περίβλημα, 3. κάτω περίβλημα, 4. προωθητικοί κύλινδροι, 5. επόμενη προς χειρισμό μοριοπλάκα, 6. και 7. κύλινδροι μεταφοράς

6.2.2 Χειρισμός προϊόντων ξύλου με ουρία ή χημικές ενώσεις που ελευθερώνουν αμμωνία

Ο χειρισμός με ουρία προβλέπει ψεκασμό της επιφάνειας των προϊόντων ξύλου, αμέσως μετά την έξοδό τους από τη θερμή πρέσσα και προ της στοίβασης, με υδατοδιάλυμα ουρίας. Η δράση της ουρίας είναι πολλαπλή. Ένα μέρος αυτής αντιδρά με τη διαθέσιμη στο προϊόν ξύλου φορμαλδεΰδη ενώ ένα άλλο μέρος υπόκειται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση σε θερμική διάσπαση οπότε ελευθερώνονται αμμωνιακά ιόντα τα οποία μπορεί να αντιδράσουν με τη φορμαλδεΰδη και να σχηματίσουν εξαμεθυλενοτετραμίνη.

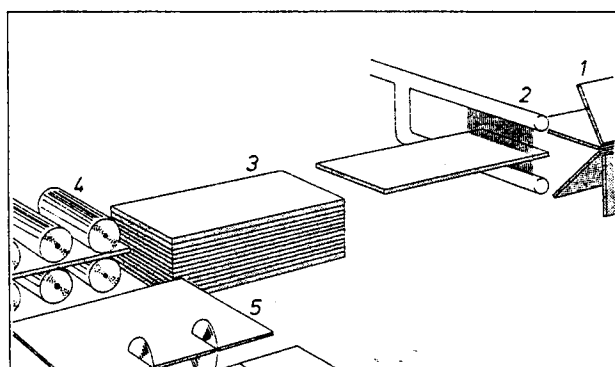


Η θερμική διάσπαση της ουρίας ευνοείται από την ύπαρξη οξέων και υψηλών θερμοκρασιών. Μικρές ποσότητες οξέων είναι δυνατόν να ελευθερώνονται από τη διάσπαση του καταλύτη NH_4Cl ή $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ των αμινοπλαστικών συγκολλητικών ουσιών και από τη θερμική αποικοδόμηση του ξύλου του συγκεκριμένου προϊόντος κατά τη συμπίεση του στη θερμή πρέσσα.

Με τη μέθοδο αυτή έχουν επιτευχθή μειώσεις της έκλυσης φορμαλδεΰδης από μοριοπλάκες που φθάνουν μέχρι 50%.

Αντί της ουρίας μπορεί να χρησιμοποιηθούν αμμωνιακές ενώσεις και κυρίως τα αμμωνιακά άλατα $(NH_4)_3PO_4$, $(NH_4)_2S_2O_3$, $(NH_4)_2SO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, $CH_3CO_2NH_4$ τα οποία διασπώμενα ελευθερώνουν αμμωνία. Σύμφωνα με μια τεχνική (ASSI) της μεθόδου αυτής που εφαρμόστηκε σε μοριοπλάκες, μετά την έξοδο των μοριοπλακών από την πρέσσα και ψύξη τους για 1/2 ώρα ώστε η θερμοκρασία στην επιφάνειά τους να κυμαίνεται από 40-60°C ακολουθεί ψεκασμός τους με διάλυμα $(NH_4)_2CO_3$ pH 8...9. Οι μοριοπλάκες στη συνέχεια στοιβάζονται για 24 ώρες και μετά οδηγούνται για λείανση.

Μια παρόμοια τεχνική (Swedspan) προβλέπει ψεκασμό των μοριοπλακών αμέσως μετά την έξοδό τους από την πρέσσα με υδατοδιάλυμα ουρίας και άλλων αμμωνιακών ενώσεων, στοίβαση των πλακών και στη συνέχεια λείανση της επιφάνειάς τους (Σχήμα 26).



Σχήμα 26. Μείωση των ποσοστών έκλυσης φορμαλδεΰδης από μοριοπλάκες με την τεχνική Swedspan. 1. αεροψύκτης μοριοπλακών, 2. ψεκασμός της μοριοπλάκας με χημικές ενώσεις που δεσμεύουν φορμαλδεΰδη, 3. στοίβαση, 4. λείανση επιφανειών, 5. διαμόρφωση των τελικών διαστάσεων με τομή

Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται δυνατότητα δέσμευσης της φορμαλδεΐδης μακροπρόθεσμα. Κι αυτό διότι τα αμμωνιακά άλατα, μετά το χειρισμό του προϊόντος ξύλου μερικώς παραμένουν μέσα σ' αυτό και μπορούν να δεσμεύουν ποσότητες φορμαλδεΐδης που πρόκειται να ελευθερωθούν μετά από πιθανή υδρόλυση των δεσμών της αμινοπλαστικής ρητίνης.

6.2.3 Επίστρωση της επιφάνειας των προϊόντων ξύλου με βερνίκια που περιέχουν ουσίες δεσμευτικές της φορμαλδεΐδης

Πρόκειται για υδάτινα ρητινικά γαλακτώματα τα οποία περιέχουν χημικές ενώσεις όπως ουρία, υδραζίνη, αμμωνία, καζεΐνη οι οποίες έχουν την ιδιότητα να δεσμεύουν φορμαλδεΐδη. Η μείωση των ποσοστών φορμαλδεΐδης εξαρτάται από την ποσότητα επίστρωσης (g/m^2), την περιεκτικότητά του βερνικιού σε δεσμευτές φορμαλδεΐδης, το συντελεστή διαπερατότητας της στρώσης του βερνικιού και την αρχική περιεκτικότητά του προϊόντος ξύλου σε φορμαλδεΐδη.

6.2.4 Επικάλυψη της επιφάνειας των προϊόντων ξύλου με βερνίκια, ξυλόφυλλα και πλαστικά φύλλα

Όπως είναι ευνόητο οι επικαλύψεις των επιφανειών των προϊόντων ξύλου και κυρίως των μοριοπλακών εμποδίζουν την έξοδο της φορμαλδεΐδης στο περιβάλλον. Ο βαθμός μείωσης της έκλυσης φορμαλδεΐδης από επικαλυμμένα προϊόντα ξύλου εξαρτάται από το είδος του υλικού επικάλυψης το πάχος του και το συντελεστή διαπερατότητας. Έτσι π.χ. η μικρότερη μείωση στην έκλυση φορμαλδεΐδης παρατηρείται από προϊόντα ξύλου επικαλυμμένα με ξυλόφυλλα λόγω του μεγάλου συντελεστή διαπερατότητας του ξύλου σε σύγκριση με βερνίκια και πλαστικά φύλλα. Προκειμένου λοιπόν ο περιορισμός της έκλυσης φορμαλδεΐδης από επικαλυμμένα με ξυλόφυλλα προϊόντα ξύλου να ενισχυθεί είναι απαραίτητος η επίστρωσή τους με κατάλληλα βερνίκια που επίσης δεν εκλύουν φορμαλδεΐδη. Όμως μπορεί να συμβεί επικαλυμμένα με ξυλόφυλλα προϊόντα ξύλου π.χ. μοριοπλάκες να εκλύουν μεγαλύτερα ποσοστά φορμαλδεΐδης από πριν την επικάλυψη. Αυτό οφείλεται στη χρησιμοποίηση κατά τη συγκόλληση των ξυλοφύλλων στο προϊόν ξύλου ουρίας-φορμαλδεΐδης με μεγάλη μοριακή αναλογία σε φορμαλδεΐδη. Για το σκοπό αυτό οι επικαλύψεις των προϊόντων ξύλου με ξυλόφυλλα πρέπει να γίνονται είτε με ουρία-φορμαλδεΐδη μικρής μοριακής αναλογίας σε

φορμαλδεΐδη είτε με απαλλαγμένες από φορμαλδεΐδη συγκολλητικές ουσίες όπως είναι π.χ. ο PVAc και οι ισοκυανικοί εστέρες (Πίνακας 9).

Αναφορικά με τα βερνίκια ως επιστρώσεις σε προϊόντα ξύλου, το μεγαλύτερο περιορισμό στην έκλυση φορμαλδεΐδης με αυξανόμενη δράση επιτυγχάνουν τα βινυλικά βερνίκια, οι πολυουρεθάνες και οι αλκυδικές ρητίνες. Στην περίπτωση των πλαστικών φύλλων ως υλικών επικάλυψης για περιορισμό της έκλυσης φορμαλδεΐδης από προϊόντα ξύλου η δράση τους εξαρτάται από το είδος της συνθετική ρητίνης του πλαστικού φύλλου, το πάχος και το ειδικό βάρος του.

Πίνακας 9. Έκλυση φορμαλδεΐδης από μοριοπλάκες της κλάσης E₂ ανάλογα με το είδος της συγκολλητικής ουσίας κατά την επικάλυψή τους με ξυλόφυλλα πάχους 0,6 mm

Είδος συγκολλητικής ουσίας ξυλοφύλλου	Έκλυση φορμαλδεΐδης mg/h.m ²
Ουρία-φορμαλδεΐδη = 1:2,1	19,9
" = 1:1,8	17,6
" = 1:1,3	3,9
PVAc	1,6
Διϊσοκυανικός εστέρας	0,5

Μη επικαλυμμένη μοριοπλάκα	18,5

Με βάση ερευνητικά δεδομένα και την εμπειρία από την πράξη οι γερμανικές προδιαγραφές συνιστούν για γυμνές μοριοπλάκες της κλάσης E₂ και E₃ τα εξής είδη επικαλύψεων προκειμένου να γίνει αποδεκτή η χρησιμοποίησή τους ως κατασκευαστικών υλικών σε έπιπλα εσωτερικών χώρων:

1. Πλαστικό φύλλο μελαμίνης με βάρος φύλλου χαρτιού $\geq 70 \text{ g/m}^2$
2. Βερνίκι πολυεστέρα με ξηρή μάζα 95% συμπεριλαμβανομένου και του στυρολίου. Ποσότητα επικάλυψης στην επιφάνεια του προϊόντος ξύλου $\geq 250 \text{ g/m}^2$
3. Πολυουρεθάνη δύο συστατικών με ξηρή μάζα 85% και ποσότητα επάλειψης $\geq 300 \text{ g/m}^2$
4. Αλκυδική ρητίνη με ξηρή μάζα 65% και ποσότητα επάλειψης $\geq 230 \text{ g/m}^2$
5. Δέσμες πλαστικών φύλλων με ελάχιστο πάχος 0,5 mm

6. Σκληρό πλαστικό φύλλο από PVC πάχους 0,1 mm
7. Πλαστικό φύλλο πάχους 0,5 mm από ακόρεστο πολυεστέρα
8. Μέτρια σκληρό πλαστικό φύλλο από PVC πάχους 0,18 mm
9. Υδάτινο γαλάκτωμα βερνικιού περιέχον χημικές ενώσεις δεσμεύουσες τη φορμαλδεΐδη. Ποσότητα επάλειψης 200 g/m²
10. Ξυλόφυλλα επιστρωμένα με κατάλληλο είδος και ποσότητα βερνικιού (βλ. Πίνακα 10).

Πίνακας 10. Είδος και ποσότητα επίστρωσης βερνικιών σε επικαλυμμένες με ξυλόφυλλα μοριοπλάκες

Είδος ξυλόφυλλου	Είδος βερνικιού		
	Νιτροκυτταρίνη	Πολυουρεθάνη	Ακόρεστος Πολυεστέρας
Ξηρή μάζα g/m ² επιφάνειας			
Καρυδιά	≥ 58	≥ 30	
Μακορέ	≥ 34	≥ 30	
Δρυς	≥ 52	≥ 30	
Δασική Πεύκη	≥ 50	≥ 30	
Δρυς*	≥ 40		≥ 35
Δασική Πεύκη*	≥ 40		≥ 35

* ισχύει για μοριοπλάκες της κλάσης E₂

Ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δίνεται στην επικάλυψη με βερνίκια ή άλλα στερεά επενδύματα των εγκάρσιων διατομών των προϊόντων ξύλου και ιδιαίτερα των μοριοπλακών οι οποίες, λόγω του μεγάλου συντελεστή διαπερατότητας εκλύουν 3,5-5 φορές περισσότερη φορμαλδεΐδη (περίπτωση μοριοπλακών) σε σύγκριση με τις επιφανειακές στρώσεις. Το ίδιο ισχύει και για τις διάφορες οπές ή εντομές που έχουν διανοιχθή στα προϊόντα ξύλου, κατά τη χρησιμοποίησή τους ως κατασκευαστικών υλικών επίπλων, από τις οποίες μπορούν να εκλύουν σημαντικά ποσοστά φορμαλδεΐδης. Συνεπώς εγκάρσιες οπές ή κάθε άλλης μορφής ανοίγματα των προϊόντων ξύλου είναι απαραίτητο να επικαλύπτονται με κατάλληλα υλικά επικάλυψης ακόμη κι αν δεν ευρίσκονται στις προσόψεις των επίπλων.

7. Δυνατότητες μείωσης της συγκέντρωσης Φορμαλδεΐδης σε εσωτερικούς χώρους

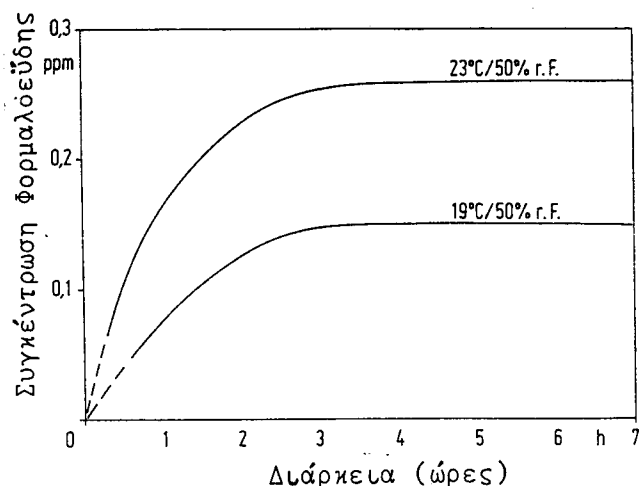
Όπως προαναφέρθηκε (Κεφ. 2) η Φορμαλδεΐδη εφόσον η συγκέντρωσή της σε κατοικίσιμους χώρους υπερβεί ορισμένα όρια μπορεί να επιδράσει δυσμενώς στην υγεία του ανθρώπου. Οι ερεθισμοί ματιών αρχίζουν ήδη σε συγκέντρωση 0,01 ppm, ενώ η παρουσία της γίνεται αντιληπτή με την όσφρηση σε συγκέντρωση περίπου 0,05 ppm.

Εφόσον υπάρχει υποψία για ύπαρξη φορμαλδεΐδης σε κατοικήσιμο χώρο η πρώτη ενέργεια είναι ο προσδιορισμός των ποσοστών συγκέντρωσης της στον αέρα του συγκεκριμένου χώρου. Για το σκοπό αυτό παίρνεται δείγμα αέρος το οποίο διοχετεύεται σε φιάλη περιέχουσα κατάλληλο διάλυμα (συνήθως απεσταγμένο νερό) στο οποίο δεσμεύεται η φορμαλδεΐδη. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της φορμαλδεΐδης στο διάλυμα γίνεται με μεθόδους της αναλυτικής φωτομετρίας από τις οποίες οι πιο ακριβείς είναι: η μέθοδος της παραερυθροανιλίνης, η μέθοδος της ακετυλοακετόνης και η μέθοδος του χρωμοτροπικού οξέως.

Όπως είναι γνωστό η συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης σε κλειστούς χώρους εξαρτάται από τις εσωτερικές κλιματικές συνθήκες (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ανανέωση αέρα) που επικρατούν στο χώρο αυτό και οι οποίες μπορούν μέχρι ένα ορισμένο βαθμό να τροποποιηθούν. Γι' αυτό το σκοπό κατά τη λήψη του δείγματος αέρος για προσδιορισμό της συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης πρέπει να καταγράφονται οι επικρατούσες τη στιγμή εκείνη εσωτερικές κλιματικές συνθήκες. Το ερώτημα είναι αν η λήψη του δείγματος από το συγκεκριμένο χώρο πρέπει να γίνει σε συνθήκες κανονικής διαβίωσης, ή αν θα πρέπει να μεσολαβήσει ένα διάστημα ορισμένων ωρών (συνήθως 3 μέχρι 5 ώρες) με κλειστά τα παράθυρα και τις πόρτες κατά τη διάρκεια του οποίου αποκαθίσταται μια κατάσταση ισορροπίας της συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης (Σχήμα 27). Οι απόψεις των ειδικών στο ερώτημα αυτό διαφέρουν· γι' αυτό συνιστάται η λήψη των δειγμάτων αέρος να γίνεται σε δύο ακραίες συνθήκες ανανέωσης αέρα του χώρου: α) κατόπιν επαρκούς αερισμού, β) κατόπιν διακοπής του αερισμού για ορισμένο χρόνο μέχρι αποκατάστασης ισορροπίας στη συγκέντρωση φορμαλδεΐδης.

Εφόσον ο ποσοτικός προσδιορισμός της φορμαλδεΐδης δείξει συγκέντρωση μεγαλύτερη απ' την ανώτατη επιτρεπτή που καθορίζεται από

τις σχετικές εθνικές προδιαγραφές (στις περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες επικρατεί η τιμή $0,12 \text{ mg HCHO/m}^3$ αέρος βλ. Πίνακα 2) θα πρέπει να αναζητηθούν στο συγκεκριμένο χώρο οι πηγές έκλυσης.



Σχήμα 27. Χρονική διάρκεια αποκατάστασης ισορροπίας στη συγκέντρωση φορμαλδεΐδης μιας προκατασκευασμένης οικίας μετά το κλείσιμο των παραθύρων και θυρών

Όσο αφορά τα κατασκευαστικά υλικά πηγές έκλυσης φορμαλδεΐδης μπορεί να είναι:

- προϊόντα ξύλου (κυρίως μοριοπλάκες, ινοπλάκες μέσης πυκνότητας και αντικολλητά) συγκολλημένα με αμινοπλάστες
- αφρώδη υλικά με βάση την ουρία-φορμαλδεΐδη
- Βερνίκια με βάση τους αμινοπλάστες.

Από τα κατασκευαστικά υλικά που αποτελούν πιθανές πηγές έκλυσης φορμαλδεΐδης παίρνονται δείγματα από τα οποία προσδιορίζονται τα ποσοστά έκλυσης με μια από τις αναφερθείσες μεθόδους (Κεφ. 4). Εφόσον οι προσδιορισμοί εντοπίσουν ορισμένα κατασκευαστικά υλικά ως υπεύθυνα υπερβολικής έκλυσης φορμαλδεΐδης, η μείωση της συγκέντρωσής της στο συγκεκριμένο χώρο μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθους χειρισμούς:

- Απομάκρυνση των υλικών έκλυσης φορμαλδεΐδης
- Στεγανοποίηση των επιφανειών έκλυσης φορμαλδεΐδης
- Χειρισμός των υλικών έκλυσης με χημικές ενώσεις που δεσμεύουν φορμαλδεΐδη.

1) Απομάκρυνση των πηγών έκλυσης φορμαλδεΐδης

Η δυνατότητα αυτή είναι εφαρμόσιμη όταν οι πηγές έκλυσης αφορούν κατασκευές μικρού σχετικά όγκου και διαστάσεων όπως εί-

ναι π.χ. μικρά έπιπλα, μικρής επιφάνειας επενδύσεις τοίχων και οροφής με συγκολλημένα προϊόντα ξύλου κ.ά. Επίσης είναι δυνατό να εφαρμοσθή όταν η έκλυση φορμαλδεΐδης προκαλείται από βερνίκια επίστρωσης επιφανειών· στην περίπτωση αυτή γίνεται με απόξεση απομάκρυνση της στρώσης του βερνικιού και αντικατάστασή του με άλλο που δεν περιέχει φορμαλδεΐδη. Αντίθετα η απομάκρυνση των πηγών έκλυσης για λόγους υψηλού κόστους είναι ενεφάρμοστη όταν πρόκειται για εντοιχισμένες κατασκευές ή μεγάλης επιφάνειας επενδύσεις τοίχων και οροφών από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου.

- 2) Στεγανοποίηση των ακάλυπτων επιφανειών έκλυσης φορμαλδεΐδης
 Η στεγανοποίηση αφορά κάθε είδους ακάλυπτες επιφάνειες συγκολλημένων προϊόντων ξύλου δηλ. τις κυρίως επιφάνειες, εγκάρσιες διατομές, εντομές, οπές κ.ά. Κάθε γυμνή επιφάνεια θα πρέπει να επικαλυφθή με κατάλληλα φύλλα πλαστικού ή αλουμινίου ή να επιστρωθή με βερνίκια τα οποία δεν εκλύουν φορμαλδεΐδη. Οι εγκάρσιες διατομές μπορεί να επικαλυφθούν και με μικρού πάχους λωρίδες συμπαγές ξύλου. Τα μέτρα αυτά μπορεί να περιορίσουν σημαντικά τη συγκέντρωση φορμαλδεΐδης σε εσωτερικούς χώρους (Πίνακας 11).

Πίνακας 11. Μειώσεις των συγκεντρώσεων φορμαλδεΐδης στους εσωτερικούς χώρους προκατασκευασμένης οικίας μετά από επικάλυψη των γυμνών επιφανειών συγκολλημένων προϊόντων ξύλου

Χώρος	Συγκέντρωση φορμαλδεΐδης (ppm)	
	Προ της στεγανοποίησης	Μετά τη στεγανοποίηση
Κουζίνα	0,18	0,08
Καθιστικό δωμάτιο	0,17	0,07
Δωμάτιο παιδιών 1	0,25	0,10
Δωμάτιο παιδιών 2	0,20	0,06

- 3) Χειρισμός με χημικές ενώσεις που δεσμεύουν φορμαλδεΐδη

Η μέθοδος αυτή προβλέπει ψεκασμό των εσωτερικών χώρων με αέριο αμμωνία και είναι γνωστή ήδη από τη δεκαετία του 1960. Κατά το χειρισμό αυτό η αμμωνία αντιδρά με την ελεύθερη φορμαλδεΐδη των συγκολλητικών ουσιών των προϊόντων ξύλου οπότε σχηματίζεται

η μη πτητική ένωση της εξαμεθυλενοτετραμίνης. Επί πλέον με την επίδραση της αμμωνίας το pH της αμινοπλαστικής συγκολλητικής ουσίας μετατοπίζεται από την όξινη προς την αλκαλική περιοχή πράγμα το οποίο επιβραδύνει κάθε πιθανή αντίδραση υδρόλυσης της συγκολλητικής ουσίας η οποία είναι υπεύθυνη για περαιτέρω έκλυση φορμαλδεΐδης. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνονται σημαντικές μειώσεις στις συγκεντρώσεις φορμαλδεΐδης οι οποίες μπορεί να φθάσουν το 70-90%. (Πίνακας 12). Επειδή η αμμωνία σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι επίσης τοξική θα πρέπει το προσωπικό που θα εκτελέσει τους ψεκασμούς να είναι ειδικευμένο και να παίρνει τα κατάλληλα μέτρα προστασίας. Χειρισμός εσωτερικών χώρων με αμμωνία μπορεί να προκαλέσει μεταχρωματισμό επίπλων κατασκευασμένων από ορισμένα είδη ξύλου όπως είναι π.χ. η δρυς. Στις περιπτώσεις αυτές συνιστάται η προσωρινή απομάκρυνση ή η κατάλληλη κάλυψη των επίπλων κατά τη διάρκεια του χειρισμού.

Πίνακας 12. Συγκέντρωση φορμαλδεΐδης σε προκατασκευασμένη οικία 120 m², όγκου 700 m³ προ και μετά το χειρισμό με αμμωνία

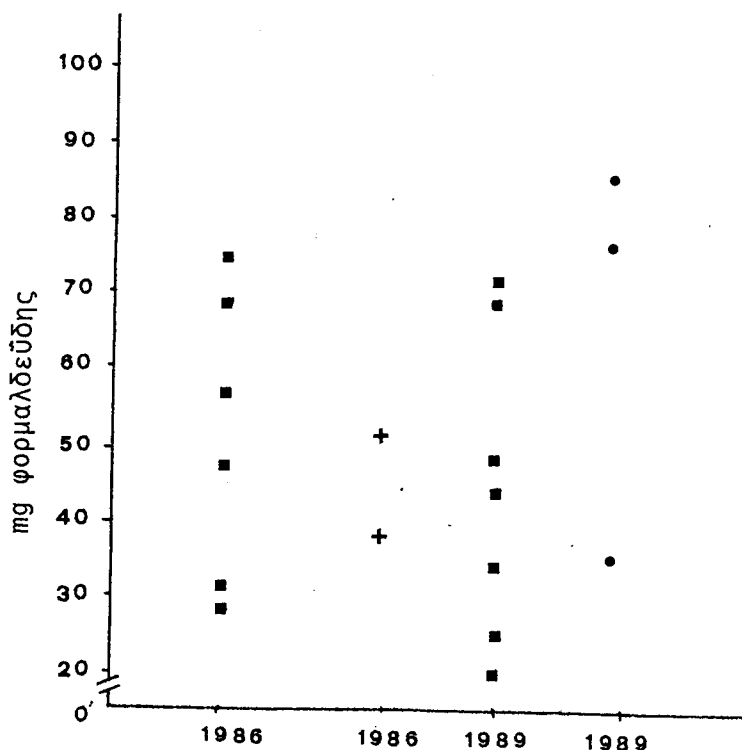
Χώροι	Συγκέντρωση φορμαλδεΐδης (ppm)					Μήνες μετά το χειρισμό με αμμωνία
	Προ του χειρισμού	1	4	7	23	
Καθιστικό	0,27	0,05	0,10	0,05	0,06	
Υπνοδωμάτιο	0,25	0,06	0,11	0,07	0,08	
Κουζίνα	0,39	0,10	0,14	0,10	0,09	

8. Έκλυση φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου στην Ελλάδα

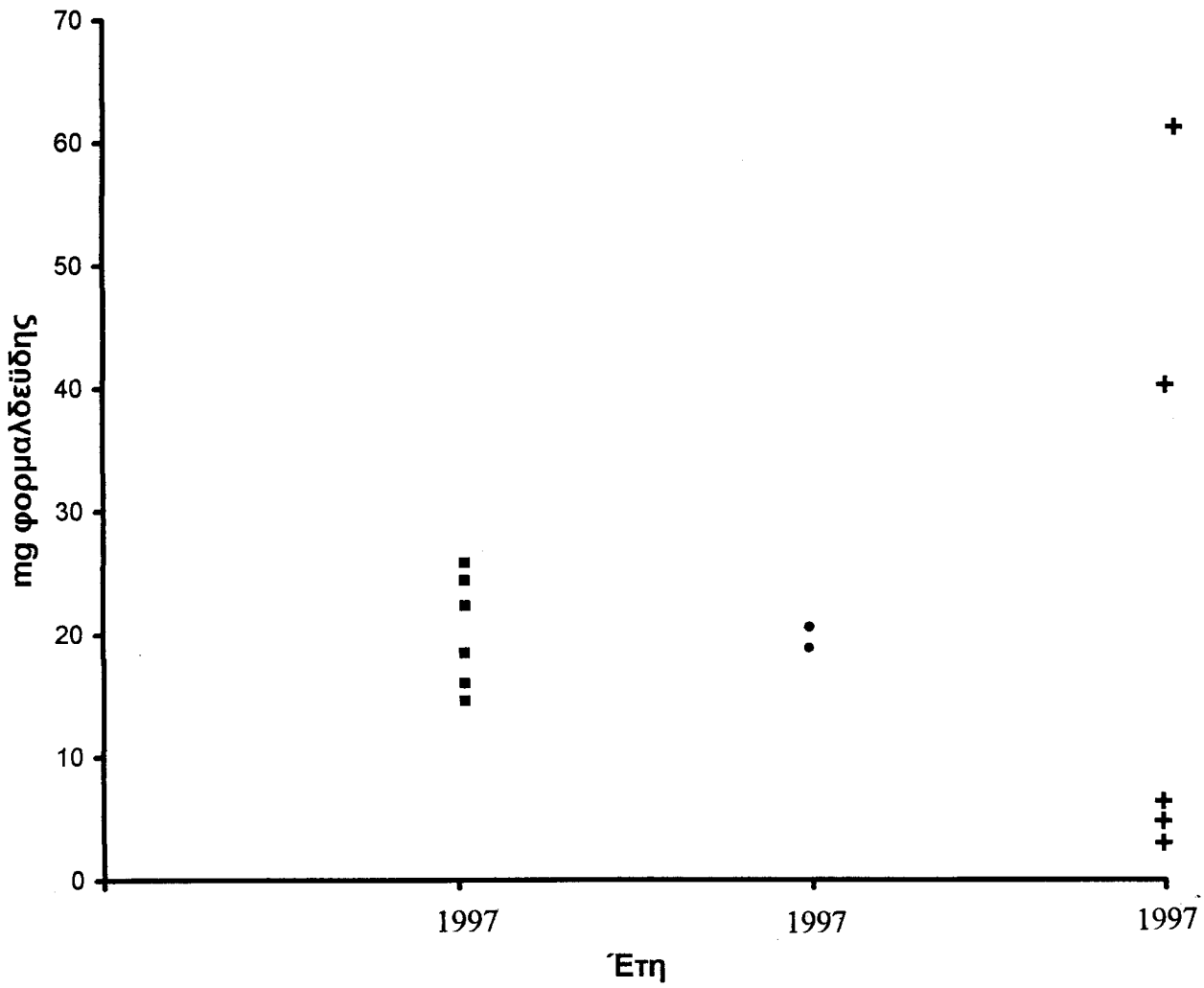
Στην Ελλάδα για πρώτη φορά στις αρχές της δεκαετίας του 1980 έγινε γνωστό από επιστημονικές εισηγήσεις στη διάρκεια συνεδρίων το πρόβλημα της έκλυσης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου. Το 1986 και το 1989 δημοσιεύονται τα πρώτα αποτελέσματα μετρήσεων των ποσοστών έκλυσης φορμαλδεΐδης συγκολλημένων προϊόντων ξύλου της ελληνικής αγοράς. Στις σχετικές έρευνες μελετήθηκαν κυρίως μοριοπλάκες ελληνικής παραγωγής αλλά και εισαγόμενα προϊόντα διαφόρων χωρών που κυκλοφορούν στην ελληνική αγορά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι τιμές τόσο των ελληνικής παραγωγής όσο και των εισαγομένων προϊόντων ξύλου κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα (Σχήμα 28). Χαρακτηριστικό είναι ότι κατά την έρευ-

να του 1986 μόνο ένα και κατά την έρευνα του 1989 μόνο δύο ελληνικά εργοστάσια παρήγαγαν μοριοπλάκες της κλάσης E₂ (ποσοστά $\leq 30\text{mg}/100\text{g}$ ξυλοπλάκας) ενώ τα ποσοστά όλων των υπόλοιπων ξυλοπλακών που μελετήθηκαν υπερέβησαν τα $30\text{mg}/100\text{g}$ ξυλοπλάκας).

Νεότερη έρευνα σχετικά με τα ποσοστά έκλυσης φορμαλδεΐδης σύνθετων προϊόντων του τύπου μοριοπλάκων και MDF εγχώριας παραγωγής αλλά και εισαγομένων που δημοσιεύθηκε το 1997 έδειξε γενικώς μικρότερα ποσοστά σε σύγκριση με εκείνα της αρχικής έρευνας (έτη 1986 και 1989). Έτσι τρεις εισαγόμενες ινοπλάκες (MDF) ανήκαν στην καλύτερη ποιοτική κλάση E₁ ($\leq 8\text{mg}/100\text{g}$ ξυλοπλάκας). Μόνο δύο ινοπλάκες υπερέβησαν την κλάση E₂ ($\geq 8\text{mg}$ $\leq 40\text{mg}/100\text{g}$ ξυλοπλάκας) ενώ όλες οι μοριοπλάκες που μελετήθηκαν ανήκαν στην κλάση E₂ ($\geq 8\text{mg}$ $\leq 30\text{mg}/100\text{g}$ ξυλοπλάκας) (Σχήμα 29). Σύμφωνα λοιπόν με τα ανωτέρω αποτελέσματα υπάρχει αισθητή βελτίωση (μείωση) αναφορικά με την έκλυση φορμαλδεΐδης σύνθετων προϊόντων τύπου ξυλοπλακών της ελληνικής αγοράς σε σύγκριση με τη δεκαετία του 1980. Παρ' όλα αυτά ένα μεγάλο ποσοστό σύνθετων προϊόντων της ελληνικής αγοράς εξακολουθεί να αδυνατεί να καταταγεί στην καλύτερη ποιότητα E₁ από άποψη εκπομπής φορμαλδεΐδης.



Σχήμα 28. Ποσοστά φορμαλδεΐδης σύνθετων προϊόντων ξύλου της ελληνικής αγοράς, ■ ■: μοριοπλάκες εγχώριας παραγωγής, ● ●: εισαγόμενες μοριοπλάκες, + +: εισαγόμενες ινοπλάκες μέσης πυκνότητας (MDF) (μέθοδος φιάλης WKI-Roffael 1975, 40°C/24 ώρες), (Γρηγορίου 1986, Φιλίππου 1989).



Σχήμα 29. Ποσοστά φορμαλδεΐδης σύνθετων προϊόντων ξύλου της ελληνικής αγοράς, ■■■: μοριοπλάκες εγχώριας παραγωγής, ●●●: εισαγόμενες μοριοπλάκες, +++: εισαγόμενες ινοπλάκες μέσης πυκνότητας (MDF) (μέθοδος Perforator EN 120/1992) (Κάββουρας, Πετειναράκης 1997).

9. Βιβλιογραφία

- Andersen, I., Lundquist, G.R., Mölhave, L. 1975: Indoor air pollution due to chipboard used as a construction material. Atmosperic Enviromment: 1121-1127
- Clary, J. 1980: A review of the health effects of formaldehyde. Vortrag gehalten anlässlich des internationalen Spanplatten Symposiums in Pullman, Washington, USA
- Deppe, H-J., Ernst, K. 1964: Technologie der Spanplatten. Holz-Zentralblatt Verlags-GmbH Stuttgart
- Δημητρακόπουλος, Α. 1982. Ερεθιστικοί ατμοί φορμαλδεΐδης από Μοριοπλάκες και άλλα συγκολλημένα προϊόντα ξύλου. Πρακτικά 4^{ου} Συνεδρίου Επίπλου-Διακοσμήσεως-Εξοπλισμού-Μηχανημάτων. FURNITEC; Θεσ/νίκη
- DIN EN 120, 1984: Bestimmung des Formaldehydgehalts. Extraktionsverfahren genannt Perforatormethode
- FESYP: Teil 1. 1982: Empfehlungen zur Verminderung der Formaldehydabgabe von Spanplatten durch herstelltechnische Massnahmen. Oktober 1982 Teil 2. Empfehlungen zur Vermeidung von Belästigungen durch Formaldehydabgabe von Spanplatten durch anwendungstechnische Massnahmen
- Formaldehyd. Gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und des Umweltbundesamtes. 1984. Verlag Kohlhammer, Stuttgart
- Φιλίππου, Ι. 1984. Το πρόβλημα της έκλυσης φορμαλδεΐδης από μοριοσανίδες. Τρόπος αντιμετώπισής του. Πρακτικά 7^{ου} Συνεδρίου Επίπλου-Διακοσμήσεως-Εξοπλισμού-Μηχανημάτων. FURNITEC; Θεσ/νίκη
- Φιλίππου, Ι., Γρηγορίου, Α. 1988. Επίδραση του είδους ξύλου στην Έκλυση φορμαλδεΐδης από μοριοσανίδες. Τεχνικά Χρονικά, Τόμ. 8, Τεύχος 2:41-54
- Φιλίππου, Ι. 1989. Συγκολλητικές ουσίες ουρίας-φορμαλδεΐδης στην ελληνική παραγωγή μοριοσανίδων. Επίπεδα έκλυσης φορμαλδεΐδης. Τεχνικά Χρονικά

- Ginzel, W. 1971: Zum chemisch-hydrolytischen Abbau von Harnstoff-Formaldehydharz in Spanplatten nach dreijähriger Bewitterung. Holz Roh-Werkstoff: 301-305
- Ginzel, W. 1973: Zur Frage der Hydrolyse harnstoffharzgebundener Holz-Spanplatten. Holz Roh-Werkstoff: 18-24
- Grigoriou, A. 1987: Formaldehydabgabe aus den Schmal-und Breitflächen verschiedener Holzwerkstoffe. Holz Roh-Werkstoff: 63-67
- Γρηγορίου, Α. 1986. Έκλυση φορμαλδεϋδης από μοριοπλάκες εγχώριας παραγωγής και εισαγόμενες ινοπλάκες μέσης πυκνότητας. Τεχνικά Χρονικά, Τόμ. 6. Τεύχος 1: 6-32
- Hanetho, P. 1978: Formaldehyde emission from particleboard and other building materials. A study from the scandinavian countries. Proceed 12th Washington State University Symposium on Particleboard. Pullmann, Washington: 275-286
- Jewell, R. 1980: Reduction of Formaldehyde levels in mobile homes. Vortrag gehalten anlässlich des Formaldehyd-Seminars in Gaithersburg, Maryland, am 9-11 April
- Marutzky, R., Roffael, E., Ranta, L. 1979: Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen dem Molverhältnis und Formaldehydabgabe bei Harnstoff-Formaldehyd Leimharzen. Holz Roh-Werkstoff: 303-307
- Marutzky, R., Ranta, L. 1980: Die Eigenschaften formaldehydarker HF-Leimharze und daraus hergestellter Holzspanplatten
- Marutzky, R. 1984: Holzklebstoffe und Formaldehyd. Adhäsion Nr. 12
- Marutzky, R. 1988: Zur Herstellung formaldehydarker Möbel aus furnierten Holzwerkstoffen. HK Holz-und Möbelindustrie Nr. 3: 272-275
- Marutzky, R., Mehlhorn, L., Roffael, E., Flentge, A. 1988: Prüfverfahren nach Gefahrstoffverordnung für formaldehydarme Holzwerkstoffe. Die Prüfraumuntersuchung als Referenzverfahren. Holz Roh-Werkstoff: 253-258
- Marutzky, R. 1989: Möglichkeiten der Formaldehydminderung in belasteten Innenräumen. Holz Roh-Werkstoff: 207-211

- Mayer, J. 1979: Chemische Aspekte bei der Entwicklung formaldehydarmer Klebstoffe für die Holzwerkstoffindustrie. "Spanplatten heute und morgen" DRW-Verlag Stuttgart: 102-111
- Mehlhorn, L. 1986: Normierungsverfahren für die Formaldehydabgabe von Spanplatten. Adhäsion Nr. 6:27-33
- Meyer, B., Andrews, K., Reinhardt, R. 1986: Formaldehyde release from wood products. American Chemical Society, Washington
- Myers, G. 1982: Hydrolytic stability of cured urea-formaldehyde resins. For. Prod. Journ.
- Myers, G. 1984: How mole ratio of UF resin affects formaldehyde emission and other properties: A literature critique. Forest Products Journal No. 5:35-41
- Myers, G. 1985: Effect of separate additions to furnish or veneer on formaldehyde emission and other properties: a literature review (1960-1984). Forest Products Journal Nr. 6:57-62
- Myers, G. 1986: Effects of post-manufacture board treatments on formaldehyde emission: a literature review (1960-1984). Forest Products Journal Nr. 6:41-51
- Neusser, H., Zentner, M. 1968: Über die Ursachen und Beseitigung des Formaldehydgeruchs von holzhaltigen Baustoffen, insbesondere von Spanplatten. Holzforschung und Holzverwertung; 101-112
- 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 Presstemperatur. Holz Roh-Werkstoff: 463-469
- 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 formaldehydbindenden Mitteln. Holz Roh-Werkstoff: 402-410
- Rader, J.: Reizwirkungen von Formaldehyd in Präpariersälen, analytische und experimentelle Untersuchungen. Inauguraldissertation, Würzburg 1974

Riehl, G. 1985: Zur Herstellung von Spanplatten mit formaldehydarmen Harnstoffharzen. Ergebnisse einer Literaturstudie Holztechnologie, Nr. 4: 206-209

Richtlinie über die klassifizierung von Spanplatten bezüglich der Formaldehydabgabe, Fassung April 1980. Herausgegeben vom Ausschuss für einheitliche technische Baubestimmungen (ETB)

Robitschek, P., Christensen, R.L. 1976: Degradation phenomena in ureaformaldehyde resin-bonded particleboard. For. Prod. Journ: 43-46

Roffael, E. 1975: Messung der Formaldehydabgabe. Praxisnahe Methode zur Bestimmung der Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten. Holz-Zentralblatt: 1403-1404

Roffael, E. 1982: Die Formaldehydabgabe von Spanplatten und anderen Werkstoffen. DRW-Verlag Stuttgart

Roffael, E., Miertzsch, H., Menzel, W. 1982: Nachträgliche Behandlung von Spanplatten zur Verminderung ihres Formaldehydabgabepotentials. Adhäsion Nr. 3

Sundin, B. 1982: Present status of formaldehyde problems and regulations. Vortrag gehalten anlässlich des internationalen Spanplatten-Symposiums in Pullman, Washington, USA

Sundin, B. 1985: The formaldehyde situation in europa. Proceedings 19th International Particleboard Symposium, Pullmann, Washington

Wendlick, J. 1983: Formaldehyde: Summary of epidemiology studies. Vortrag gehalten anlässlich des internationalen Spanplatten Symposiums in Pullman, Washington, USA

Wittmann, O. 1962: Die nachträgliche Formaldehydabspaltung bei Spanplatten. Holz-Roh-Werkstoff Nr. 6: 221-224

Νέα βιβλιογραφία

EN 120, 1992. Wood-based panels. Determination of formaldehyde content. Extraction method called the perforator method.

En 1084, 1995. Plywood. Formaldehyde release classes determined by the gas analysis method.

EN 717-2, 1995. Wood-based panels. Determination of formaldehyde release. Part 2. Formaldehyde release by the gas analysis method.

EN 717-3, 1996. Wood-based panels. Determination of formaldehyde release. Part 3. Formaldehyde release by the flask method.

EN 622-1, 1997. Fiberboards, Specifications. Part 1. General requirements.

EN 717-1, 1999. Wood-based panels. Determination of formaldehyde release. Part 1. Formaldehyde emission by the chamber method.

Dunky, M. 1997. Aminoplastic glue resins: State of the art to meet the challenges of the wood based panels industry. In Proceedings of the 3rd International Conference on the Development of Forestry and Wood Science Technology 29th Sept.-3rd Oct. 1997, Belgrade, N. Yugoslavia: 385-392.

Κάββουρας, Π.Κ., Πετειναράκης, Ι.Χ. 1997. Σύνθετα προϊόντα ξύλου; Η επίδρασή τους στον αέρα εσωτερικών χώρων. Τεχνικά Χρονικά. Επιστημονική Έκδοση ΤΕΕ, τόμος 17 τεύχος 1-2: 43-50.

Μαντάνης Γ., Μαρκεσίνη Ε. 1999. Έκλυση Φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου: Παρούσα κατάσταση. Ξύλο-Έπιπλο.

Formaldehyde: Hazard characterization and Dose-Response Assessment for Carcinogenicity by the Route of Inhalation Revised Edition. Chemical Industry Institute of Toxicology: September 28, 1999. G. Davis Drive Triangle Park, Nc 27709, USA.

Salthammer, T., Marutzky, R., Böttcher, P., 1995. Umweltfreundliche und emissionsarme Möbel. Beschichtungssysteme-Techniken, Prüfung-Bewertung. WKI-Bericht Nr. 31, 1995.

Wolf, F., 1997. Wood-based panels produced with amino-resins with formaldehyde release "Like Natural Wood", In Proceedings of the first European panel products symposium Landudno, Wales, 9-10 Oct., 1997: 243-249.

**ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΕΣ
ΟΥΣΙΕΣ ΞΥΛΟΥ**

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Συμπληρωματική Βιβλιογραφία
Ιανουάριος 2011**

M. ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κεφάλαιο Α

- A. Knop, W. Scheib, 1979. Chemistry and Application of Phenol Resins. Springer Verlag.
- B. Meyer, 1979. Urea – Formaldehyde Resins. Addison – Wesley Publishing Company, Inc.
- A. Pizzi, 1989. Wood Adhesives. Chemistry and Technology. Marcel Dekker, Inc.
- A. Marra, 1992. Technology of Wood Bonding. Principles in Practise. Van Nostrand Renhold.
- C-Y. Hse, B. Tomita, S. Branham 1994. Adhesives and Bonded Wood Products. Proceedings No. 4735 Forest Products Society, Madison, USA.
- A. Christiansen, A. Conner, 1996. Wood Adhesives 1995. Proceedings No. 7296. Forest Products Society. Madison, USA.
- CPA, 1998. Resin & Blending Seminar Proceedings. Composite Panel, Association, USA.
- A. Christiansen, L. Pilato, 1999. International Contributions to Wood Adhesion Research. Proceedings No. 7267. Forest Products Society, Madison, USA.
- Wood Adhesives 2000. Proceedings No. 7260. Forest Products Society. Madison, USA.
- A. Deppe, K. Ernst, 2000. Taschenbuch der Spanplattentechnik DRW-Verlag.
- M. Dunky, P. Niemz, 2002. Holzwerkstoffe und Leime. Technology und Einflussfaktoren. Springer Verlag.
- G. Zeppenfeld, D. Grunwald, 2005. Klebstoffe in der Holz-Möbeindustrie. DRW-Verlag.
- Π. Κάββουρας, Ι. Πετειναράκης, 2006. Ανάπτυξη βελτιωμένης κόλλας ουρίας-φορμαλδεΐδης, μέσω της υδρολυτικής σταθερότητάς της. Δασική Έρευνα 49-59.

Κεφάλαια Β και Γ

- M. Baumann, A. Conner, 1994. Carbohydrate Polymers as Adhesives 299-313. In: Pizzi, A., Mittall, K.L. Handbook of adhesive technology. Marcal Dekker, Inc. 1994. Chapter 15.
- C-Y. Hse, Tomita, S. Branham 1994. Adhesives and Bonded Wood Products. Proceedings No. 4735 Forest Products Society, Madison, USA.
- L. Zhao, B. Cao, Y. Yazak, 1995. Chinese wattle tannin adhesives for exterior plywood. Holz Roh-Werkstoff: 117-122.
- A. Christiansen, A. Conner, 1996. Wood Adhesives 1995. Proceedings No. 7296. Forest Products Society. Madison, USA.
- B. Brand, UFM. Schöpf, 1997. Leichte Holzfaserdämmplatte mit ligninhaltigem Bindemittelsystem. In: Klebstoffe für Holzwerkstoffe und Faserformteile. WKJ-Bericht 32.
- E. Roffael, 1997. Bindemittel aus nachwachsenden Rohstoffen. Eine Übersicht. In Klebstoffe für Holzwerkstoffe und Faserformteile. WKI-Bericht 32.
- A. Pizzi, P. Stracke, A. Trosa, 1998. Industrial tannin/hexamine low- emission exterior particleboards. Holz Roh-Werkstoff: 168.
- A. Christiansen, L. Pilato, 1999. International Contributions to Wood Adhesion Research. Proceedings No. 7267. Forest Products Society, Madison, USA.
- Wood Adhesives 2000. Proceedings No. 7260. Forest Products Society. Madison, USA.
- C. Gornik, R. Hemingway, V. Tišler 2000. Tannin-based cold setting adhesives for face lamination of wood. Holz Roh-Werkstoff: 23-30.
- H. Rühl, 2002. Proteinbindemittel im Holzbau. In: Tagungsband Intergrierter Umweltschutz im Bereich der Holzwirtschaft, DGFH: 12-19.
- P. Tahir, O. Musgrave, Z. Ashaari, 2002. Determination of Polyphenolic Content of Bark Extracts for Adhesives. Holzforschung: 267-272.
- T. Sellers, G. Miller, 2004. Laboratory manufacture of high moisture southern pine strandboard bonded with three tannin adhesive types. Forest Products Journal: 296-301.

- D. Krug, E. Kehr, 2005. Alternative Bindemittel für Holzwerkstoffe. Holz-Zentralblatt Nr. 72: 757, 760.
- N. El Mansouri, A. Pizzi, J. Salvado, 2006. Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde. Holz Roh-Werkstoff: 65-70.
- E. Roffael, T. Schneider, 2006. Fechtebeständige Holzwerkstoffe mit Tanninharz. Holz-Zentralblatt Nr. 5: 143.
- J. Torkaman, 2007. Use of phenolic compounds as binder in particleboard Proceedings of International Panel Products Symposium, Cardiff, Wales, UK: 209-215.

Κεφάλαια Δ έως και Κ

- EN 319, 1993. Particleboards and fiberboards: Determination of tensile strength perpendicular to the plane of the board.
- O. Toscha, 1998. Grundlagen der handwerklichen Holzverleimung. Technologie und Technik. Druckerei-Verlag Homs Rösler K.G.
- EN 204, 2001. Classification of thermoplastic wood adhesives for non-structural applications.
- EN 12765, 2001. Classification of thermosetting wood adhesives for non-structural applications.
- EN 205, 2003. Adhesives – Wood adhesives for non-structural applications. Determination of tensile shear strength of lap joints.
- G. Zeppenfeld, D. Grunwald 2005. Klebstoffe in der Holz-und Möbelindustrie DRW-Verlag.

Κεφάλαιο Λ

- Π.Κάββουρας, Ι. Πετειναράκης, 1997. Σύνθετα προϊόντα Ξύλου. Η επίδρασή τους στην ποιότητα του αέρα εσωτερικών χώρων. Τεχν. Χρον. Επιστ. Έκδ. Τ.Ε.Ε. τεύχος 1-2: 43-50.
- E. Athanasiadou, 2000. Formaldehyde free aminoplastic bonded composites. Proceedings 5th International Conference on Environmental Pollution, Thessaloniki, Greece: 770.
- E. Martinez, M. Belanche, 2000. Influence of veneer wood species on plywood formaldehyde emission and content. Holz Roh-Werkstoff: 58: 31-34.
- F. Bulian, S. Civoi, B. Meyer, R. Marutzký, 2004. Formaldehyde Testing of Wood-based Panels: Correlations between european and Japanese test Methods. Proceedings of 4th European Wood-Based Panel Symposium, Hanover/Germany.
- Moodie, 2004. The differences of Formaldehyde maximum exposure limits, panel emission analysis and test methods of panel products worldwide. Proceedings of 8th Panel Products Symposium, Llandudno, UK: 1-5.
- Ι. Πετειναράκης, Π. Κάββουρας, 2005. Το πρόβλημα της έκλυσης φορμαλδεΐδης από σύνθετα προϊόντα ξύλου και εξελίξεις για την επίλυσή τους. Δασική Έρευνα 18: 77-90.
- J. Sharp, 2005. Formaldehyde – The big Issue. Wood Based Panels International: 62-66.
- R. Marutzky, 2006. Formaldehyd – chemischer Grund-und Gefahrstoff. Holz-Zentralblatt Nr. 28: 818.
- A. Barry, D. Corneau, 2006. Effectiveness of barriers to minimize VOC emissions including formaldehyde. Forest Prod. J. 56: 38-42.
- Εφημερίς Κυβερνήσεως Τεύχος 2^ο, Αρ. Φύλλου 746, 22 Απριλίου 2009. Ανώτατο όριο Φορμαλδεΐδης για τα έπιπλα, διακοσμητικά αντικείμενα και πρώτες ύλες αυτών σύνθετης συγκολλημένης ξυλείας – Μετανάστευση ορισμένων στοιχείων από παιδικά έπιπλα – Επιτροπή Επίπλου: 9391-9398.