

ΚΑΙΝΟΤΟΜΟΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΡΗΤΙΝΩΝ ΚΑΙ ΞΥΛΕΙΑΣ ΣΤΗΡΙΖΟΜΕΝΗ ΣΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΓΓΥΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Παναγιώτης Νάκος

Χημικός Μηχανικός, Τμήμα Τεχνικής Υποστήριξης, Chimar Hellas S.A.

Λέξεις κλειδιά: Φασματοσκοπία εγγύς υπερέθρου, ρητίνη, ξύλο, ουρία, φορμαλδεΐδη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μελέτη παρουσιάζει την πρόοδο που επιτεύχθηκε από τη Chimar Hellas στον έλεγχο της παραγωγής και εφαρμογής αμινοπλαστικών ρητινών με τη βοήθεια τεχνικών φασματοσκοπίας εγγύς υπερέθρου. Η μεθοδολογία αναπτύχθηκε τόσο για τον έλεγχο των πρώτων υλών και του τελικού προϊόντος όσο και για την online παρακολούθηση της σύνθεσης των ρητινών.

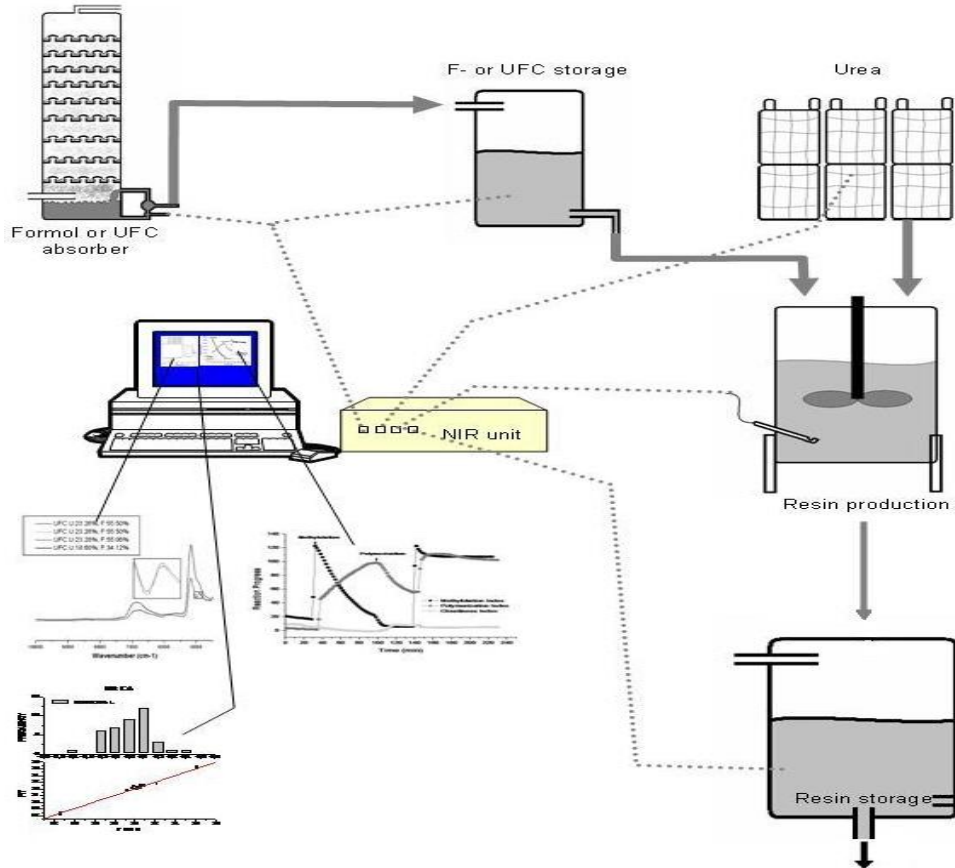
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, οι αμινοπλαστικές ρητίνες, που χρησιμοποιούνται ευρέως σαν συγκολλητικές ουσίες στη βιομηχανία τεχνητής ξυλείας έγιναν θέμα εκτεταμένης μελέτης και έρευνας. Η έρευνα αυτή έδειξε ότι για να πετύχει κανείς μία καλή επαναληψιμότητα χρειάζεται εκτεταμένους και επακριβείς ελεγκτικούς μηχανισμούς επειδή το τελικό προϊόν έχει περιπλοκή χημική δομή που επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Ακόμη και σήμερα όμως, η πλειονότητα των παραγωγών ρητινών χρησιμοποιεί εμπειρικές μεθόδους ελέγχου της παραγωγής.

Η φασματοσκοπία του εγγύς υπερύθρου βρίσκει ολοένα και περισσότερες εφαρμογές τελευταία στην παρακολούθηση διαφόρων διαδικασιών, επειδή επιτρέπει τη λήψη φασμάτων πρωτογενών υλικών χωρίς να χρειάζεται ιδιαίτερη προετοιμασία. Επιπλέον η χρήση οπτικών ινών έχει κάνει εφικτή την από απόσταση παρακολούθηση των διαφόρων διεργασιών. Νέα ισχυρότερα υπολογιστικά συστήματα διευκολύνουν τον συνδυασμό της φασματοσκοπίας εγγύς υπερύθρου με αναλυτικές χημικές μεθόδους (Burns DA, Ciurzak EW 1992).

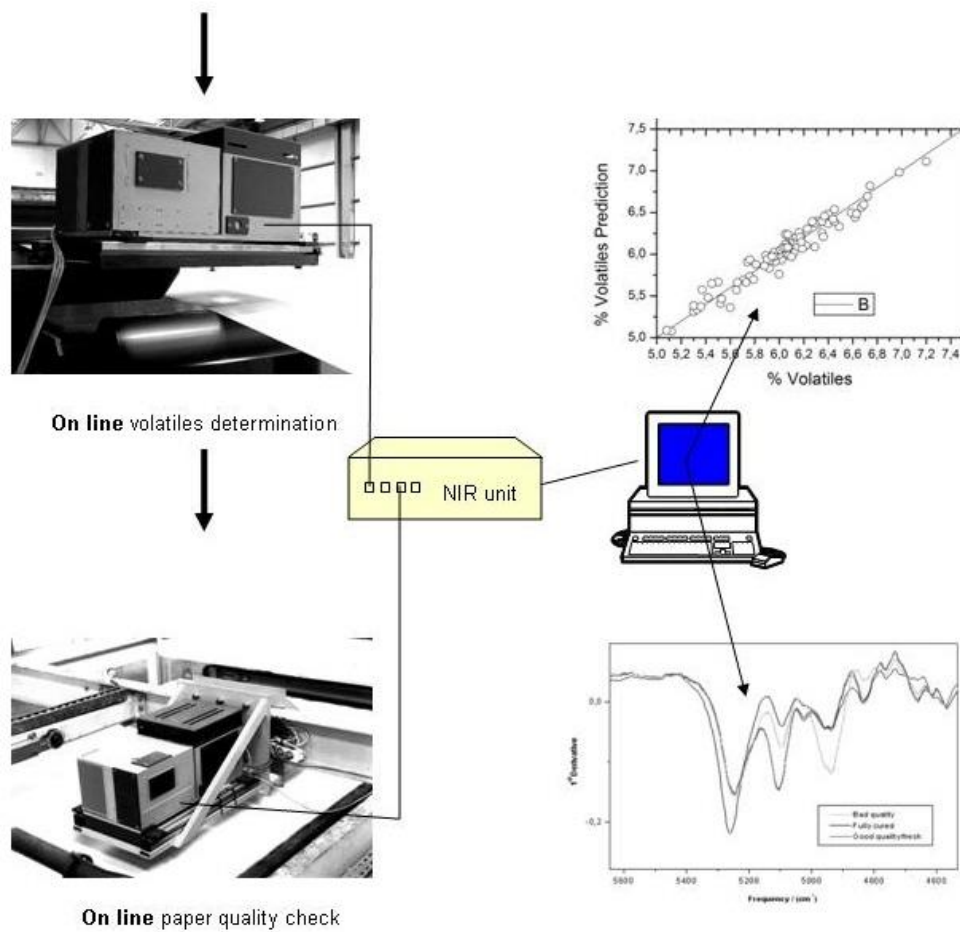
Στον τομέα των συγκολλητικών ουσιών ξύλου, η μεθοδολογία που ανέπτυξε η Chimar Hellas, διευκολύνει τον χαρακτηρισμό και έλεγχο συγκολλητικών συστημάτων σε εργαστηριακό και βιομηχανικό επίπεδο. Οι νέες μέθοδοι που αναπτύχθηκαν στοχεύουν στους ποσοτικούς ελέγχους διαλυμάτων ουρίας και συμπυκνωμάτων ουρίας-φορμαλδεΐδης όπως επίσης και στην διαρκή παρακολούθηση της σύνθεσης των ρητινών που βασίζονται στη φορμαλδεΐδη. Οι μέθοδοι αυτοί αποδείχτηκαν εξαιρετικά χρήσιμες σε περιπτώσεις που ήτανε δύσκολο να αξιολογηθεί η επαναληψιμότητα μιας παραγωγικής διαδικασίας. (Εικόνα 1)

FROM MATERIAL CONTROL to CONTROLLED MATERIAL ON LINE



Εικόνα 1. Εφαρμογή της φασματοσκοπίας εγγύς υπερύθρου στην on-line παρακολούθηση της σύνθεσης αμινοπλαστικών ρητινών.

Επιπλέον η φασματοσκοπία του εγγύς υπερύθρου χρησιμοποιήθηκε για τον συνεχή προσδιορισμό του ποσοστού των πτητικών συστατικών κατά τη διάρκεια του εμποτισμού χαρτιού με ρητίνες φορμαλδεΰδης. Η χρησιμότητα του χαρτιού επικάλυψης μπορεί επίσης να προσδιοριστεί με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας του εγγύς υπερύθρου (Εικόνα 2).



Εικόνα 2. Εφαρμογή της φασματοσκοπίας εγγύς υπερέυθρου στον ποιοτικό έλεγχο του χαρτιού επικάλυψης.

Οι προαναφερόμενες μεθοδολογίες προστατεύονται με διπλώματα ευρεσιτεχνίας (WO02/051898, WO02/061404) και προσφέρονται με το εμπορικό όνομα GNOSSI (General Non-destructive On-line Spectroscopic Interpretation). Εφαρμόζονται με επιτυχία στη βιομηχανία στο συνεχή έλεγχο της παραγωγής προσυμπυκνώματος ουρίας-φορμαλδεΐδης, ρητινών ουρίας-φορμαλδεΐδης και στον έλεγχο του χαρτιού πριν και μετά τον εμποτισμό τους. Το αντικείμενο του παρόντος άρθρου είναι η παρουσίαση των σύγχρονων εξελίξεων των εφαρμογών της φασματοσκοπίας εγγύς υπερέυθρου στις βιομηχανίες ρητινών και ξύλου.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Φασματοσκοπικές τεχνικές

Τα φάσματα των υγρών δειγμάτων ελήφθησαν με τη βοήθεια ενός φωτόμετρου της εταιρείας Bruker (Bruker Vector 22/N). Συνήθως τα φάσματα απεικονίζουν τον μέσο όρο από 150 σαρώσεις (χρόνος συλλογής περίπου 1,5 λεπτά).

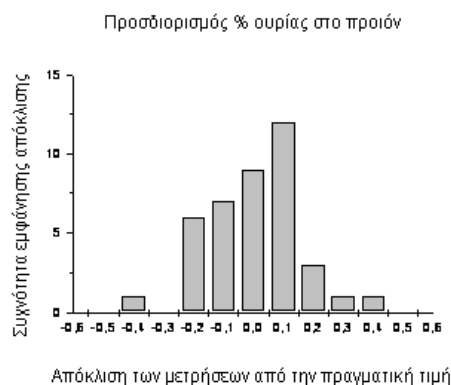
Για την μεταγωγή του οπτικού σήματος έχει χρησιμοποιηθεί μία ίνα από χαλαζία (Hellma QX, 1.00 mm optical path). Το μήκος της ίνας στις εργαστηριακές μετρήσεις ήταν 2 μέτρα, αλλά οι ίνες για τη βιομηχανική εφαρμογή έχουν μήκος 40 μέτρα. Το εμποτισμένο χαρτί ελέγχεται με ένα φωτόμετρο της εταιρείας Bruker (Bruker Matrix E) ικανό να αναλύσει ανακλώμενο φως.

Η συλλογή των δεδομένων και η ανάλυση των πρωτογενών στοιχείων έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος Bruker-Opus.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

Χαρακτηρισμός Πρώτων Υλών

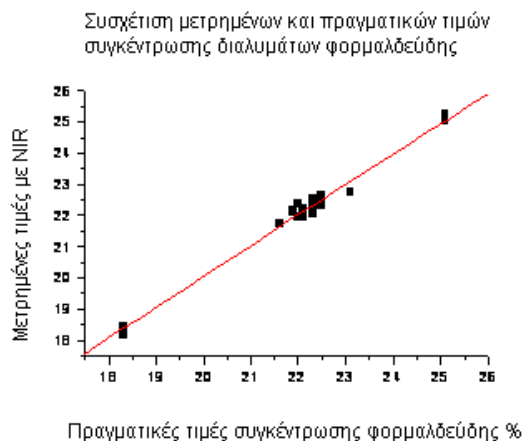
Ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν την επαναληψιμότητα της παραγωγής ρητινών ουρίας είναι η ποιότητα αυτής καθαυτής της ουρίας. Ανάλογα με την προέλευση της η ουρία περιέχει διάφορες προσμίξεις. Η περιεκτικότητα σε προσμίξεις αλλά και το ποσοστό καθαρής ουρίας



μπορούν να προσδιοριστούν με ακρίβεια 0,04% σε διαλύματα ουρίας περιεκτικότητας μέχρι 50% w/w και σε ένα εύρος θερμοκρασίας από 25 έως 50 °C

. Η χρήση των μεθόδων αυτών, έδειξε ότι η ουρία που προέρχεται από διαφορετικούς παραγωγούς έχει περιεκτικότητα σε καθαρή ουρία από 96,8 μέχρι 99,6% w/w. Εάν ληφθεί υπόψη ότι σε όλες τις περιπτώσεις η ουρία λαμβάνεται ως 100% w/w, μπορεί να γίνει κατανοητό πόσο σημαντικό μπορεί να είναι το σφάλμα στο στερεό περιεχόμενο και στη μοριακή σχέση του τελικού προϊόντος. Το σφάλμα αυτό γίνεται ακόμη σημαντικότερο στη σημερινή εποχή που οι ρητίνες έχουν πολύ χαμηλό μοριακό λόγο (η σχέση ουρίας-φορμαλδεΰδης σε μία ρητίνη είναι υπεύθυνη για την έκλυση φορμαλδεΰδης από τα προϊόντα σύνθετης ξυλείας).

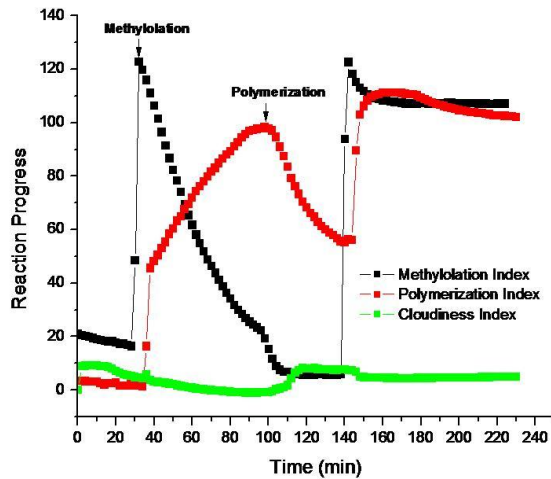
Η φασματοσκοπία εγγύς υπερόυθρου έχει εφαρμοστεί στον προσδιορισμό της σύστασης προσυμπυκνωμάτων ουρίας-φορμαλδεΰδης. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών σε πιο περίπλοκα μίγματα απαιτεί ιδιαίτερα σύνθετες τεχνικές βαθμονόμησης.



Οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν δείχνουν μεγάλη ακρίβεια, παρουσιάζοντας σφάλμα της τάξεως του 0,7 και 0,17 ($R^2=99.9$ και 98.4%) για φορμαλδεΰδη και ουρία αντίστοιχα.

Η βιομηχανική εφαρμογή των ανωτέρω, αποδείχτηκε εξαιρετικά χρήσιμη στον έλεγχο της μοριακής σχέσης αλλά και στον έλεγχο του στερεού περιεχομένου σε αμινοπλαστικές ρητίνες και συναφή προϊόντα.

Παραγωγή Ρητινών



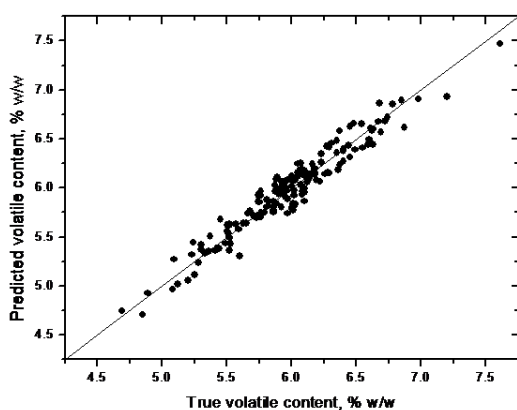
Εικόνα 4. Προσδιορισμός δεικτών από το φάσμα εγγύς υπερύθρου που λαμβάνεται κατά τη σύνθεση αμινοπλαστικών ρητινών .

Οι αλλαγές που παρατηρούνται σε ορισμένες χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος εγγύς υπερύθρου κατά τη διάρκεια σύνθεσης της ρητίνης, αποτέλεσαν τη βάση για τον προσδιορισμό δεικτών που σχετίζονται με τη χημική αντίδραση (Εικόνα 4). Μερικοί δείκτες (όπως ο δείκτης θολότητας) προσδιορίζουν ένα άμεσο φυσικό αποτέλεσμα. Άλλοι πάλι (όπως ο δείκτης μεθυλολίωσης και ο δείκτης πολυσυμπύκνωσης) είναι σαφώς πιο περίπλοκοι και δείχνουν τον τρόπο με τον οποίο εξελίσσεται η αντίδραση.

Η ταχύτητα μεθυλολίωσης και συμπύκνωσης μπορούν να παρακολουθούνται συνεχώς έτσι ώστε να επέμβει κάποιος όποτε κρίνεται απαραίτητο. Η μέθοδος αυτή βρίσκει ήδη βιομηχανική εφαρμογή σε Ευρωπαϊκές βιομηχανίες παραγωγής ρητινών.

Εμποτισμός Χαρτιού Επικάλυψης

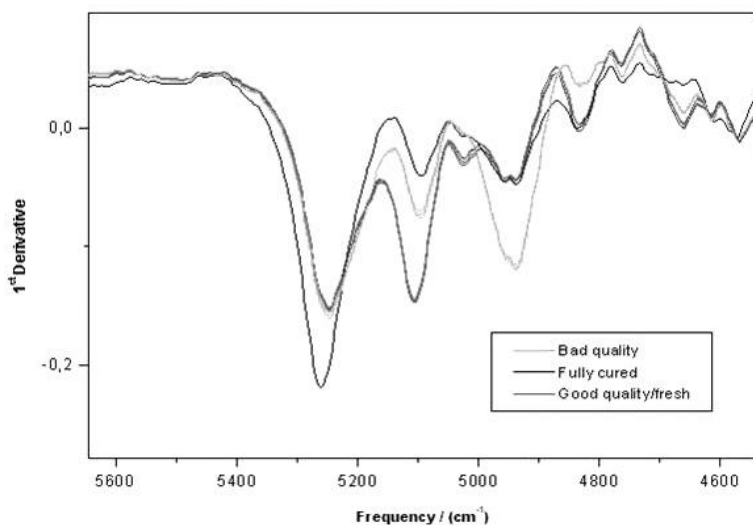
Η φασματοσκοπία NIR έχει χρησιμοποιηθεί επίσης για τον προσδιορισμό του ποσοστού κατά βάρος των πτητικών συστατικών στο εμποτισμένο χαρτί. Η πολυπαραμετρική βαθμονόμηση που αναπτύχθηκε επιτρέπει τον σχετικά ακριβή προσδιορισμό των πτητικών συστατικών ($R^2 = 93,3\%$, $RMS=0,12$), σε περισσότερους από 300 τύπους χαρτιού 30 και πλέον κατασκευαστών.



Εικόνα 5. Πρόβλεψη του βάρους πτητικών συστατικών εμποτισμένου χαρτιού

Η εγκατάσταση ενός τέτοιου συστήματος σε μία γραμμή παραγωγής εμποτισμένου χαρτιού επικάλυψης επιτρέπει μια ταχεία και άμεση προσαρμογή της γραμμής εμποτισμού.

Τελικά προϊόντα – Χαρτί επικάλυψης



Εικόνα 6. Αξιολόγηση της χρηστικότητας εμποτισμένου χαρτιού επικάλυψης.

Για την αξιολόγηση της ποιότητας (χρηστικότητας) του εμποτισμένου χαρτιού επικάλυψης έχει αναπτυχθεί μία φωτομετρική μέθοδος που βασίζεται στην ανάλυση του ανακλώμενου φωτός. Έχουν προσδιοριστεί δείκτες χρηστικότητας που βοηθούν στην αξιολόγηση της κατάστασης του χαρτιού επικάλυψης. Οι δείκτες αυτοί βοηθούν τον τελικό χρήστη να αποφασίσει αν θα εφαρμόσει το προϊόν ή όχι.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η Chimar Hellas A.E. ανέπτυξε μεθόδους βασισμένες στη φασματοσκοπία εγγύς υπερύθρου οι οποίες εφαρμόστηκαν επιτυχώς στον έλεγχο πρώτων υλών αλλά και στην παραγωγή και εφαρμογή ρητινών στη βιομηχανία. Οι μέθοδοι αυτές εφαρμοζόμενες στις πρώτες ύλες επιτρέπουν τόσο τον ποιοτικό όσο και τον ποσοτικό προσδιορισμό αυτών. Η ίδια μεθοδολογία εφαρμοσμένη στη σύνθεση ρητινών επιτρέπει την παρακολούθηση της αντίδρασης σύνθεσης και δίνει τη δυνατότητα άμεσης επέμβασης βελτιώνοντας έτσι την επαναληψιμότητα του τελικού προϊόντος. Η μεθοδολογία αυτή όταν εφαρμοστεί στην παραγωγή εμποτισμένου χαρτιού μπορεί να αποτελέσει χρήσιμο εργαλείο άμεσης παρακολούθησης της διαδικασίας εμποτισμού καθώς επίσης και της ποιότητας του εμποτισμένου χαρτιού πριν από την τελική του εφαρμογή.

5. ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει στη συνεισφορά των Δρ. Ε. Δεσύπρη, Δρ. Ε. Μινοπούλου και Δρ. Ι. Πρίνου της Chimar Hellas, του Δρ. Γ. Χρυσικού και του Δρ. Β. Γκιώνη του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βιβλία

Burns DA, Ciurzak EW (1992): Handbook of near-infrared analysis. New York, Basel: Marcel Dekker Inc.

Διπλώματα ευρεσιτεχνίας (patents)

Dessipri, E., Chryssikos, G.D., Gionis, V., Paipetis, A. and Kalousis, G. 2002. Use of NIR (Near-Infrared Spectroscopy) in composite panel production. WO Patent 02/051898.

Dessipri, E., Chryssikos, G.D., Gionis, V., Nakos, P. and Paipetis, A. 2002. Method for assessing remaining useful life and overall quality of laminating paper. WO Patent 02/061404.

Dessipri, E., Chryssikos, G.D., Gionis, V., Paipetis, A. and Kalousis, G. 2003. Use of NIR (Near-Infrared Spectroscopy) in composite production. US Patent 6,639,044.

Άρθρα σε επιστημονικά συνέδρια

Minopoulou, E., "NIR control of aminoplastic resin production processes", in proceedings (No. 7230) of the Wood Adhesives Conference 2005 (San Diego, California, USA, November 2005), Forest Products Society, San Diego, California, USA (2005), 157-162

Άρθρα σε επιστημονικά περιοδικά

Dessipri, E., Minopoulou, E., Chryssikos, G.D., Gionis, V., Paipetis, A. and Panayiotou, C. 2003. Use of FT-NIR spectroscopy for on-line monitoring of formaldehyde-based resin synthesis. European Polymer Journal 39:1533-1540.

Minopoulou, E., Dessipri, E., Chryssikos, G.D., Gionis, V., Paipetis, A. and Panayiotou, C. 2003. Use of NIR for structural characterization of urea-formaldehyde resins. International Journal of Adhesion & Adhesives 23:473-484.