

人造板甲醛释放机理与检控

李 凯 夫

(东北林业大学)

摘 要

本文针对UF树脂制造人造板会释放甲醛这一引入注目的问题,综述各国部分优秀研究成果,阐述人造板释放甲醛的危害及其机理、控制甲醛释放量的先进技术及其测试方法,为寻求适应我国国情、降低甲醛释放量的有效途径提供依据。

一、前 言

目前,各国人造板使用的胶粘剂主要是脲醛(UF)树脂,约占90%,如日本80%的胶合板和约100%的刨花板均使用UF树脂和MF树脂,西德75%刨花板使用UF树脂,英国100%刨花板使用UF树脂^[6],我国的人造板也几乎全部使用UF树脂。使用UF树脂的最大问题是释放甲醛,危害人们的身体健康,世界许多国家对此进行了深入研究,提出各种控制措施和检测方法,并制定相应的标准,限制人造板甲醛释放量,我国也已制定了刨花板甲醛释放的测定和临界值的标准草案。本文从甲醛的危害入手,综述已有的研究成果,阐述人造板释放甲醛的机理和检控手段,为提高我国人造板在国际市场上的竞争力和扩大人造板的应用范围提供依据。

二、甲醛的危害

1867年发明了甲醛,1884年开始研究UF树脂,1929年开始UF树脂的工业化生产,1930年UF树脂应用于胶合板生产,至今全世界UF树脂的产量仍然很大。

五十年代人们已发现空气中只要含有0.1 mg/m³的甲醛就可闻到它的气味,当浓度达到2.4~3.6 mg/m³时,眼、鼻、喉都将受到刺激。六十年代已搞清甲醛对中枢神经及视网膜有强烈的刺激作用,同时发现用人造板装修的办公室,会使办公人员(6个月后)产生典型的甲醛中毒症状,如易疲

劳、月经周期障碍、粘膜刺激和经常头痛。据测定,新建办公室空气中甲醛含量可达0.43 mg/m³,老办公室为0.08 mg/m³,在通风不良的场所,使用人造板建筑材料的卫生问题较为突出^[2] 1973年中东战争后,能源较紧张,各国对节能尤为重视,许多居民加强了住宅的保温措施,使用挡风门、窗和密封条,阻碍了室内空气的对流,人造板材释放甲醛已引起许多人的抗议,迫使研究者们对此进行试验和研究,结果认为^[2],人饮用30 ml 40%浓度的甲醛,20分钟后就会死亡;猫吸入400 mg/m³的甲醛蒸汽2小时后就会死亡;兔反复吸入各种不同浓度的甲醛,亦引起呼吸道的变化,轻者出现喉头、气管粘膜充血、水肿,严重时可发生肺炎。甲醛在人体内可转化为甲醇,吸入一定量后可产生较弱的麻醉作用。

美国安全职业与健康管理机构(OSHA)规定,在8小时内空气中甲醛的平均浓度应小于3 ppm;苏联规定为0.5 mg/m³ (1979年)。美国、英国和加拿大禁止使用UF泡沫塑料,欧洲共同体国家根据环境保护讨论纪要颁布了法律条例,规定必须降低刨花板中甲醛的释放量,并制定出技术标准。日本在法律中规定禁止用甲醛释放量高的产品生产日用品和儿童用品。我国卫生部1979年颁布的《工业企业设计卫生标准》(TJ36—79)中规定车间空气中甲醛的最高容许浓度为3 mg/m³。

总之,甲醛对人体有害无益,致癌的可能性还没证实,甲醛对人体有害的程度还有待进一步研

究。Howlett根据多数人的试验结果,指出空气中使人感到甲醛刺激的浓度为1~1.25ppm。许多国家对室内甲醛浓度提出临界值(表1)。最近,有些国家进一步降低室内允许的甲醛浓度,对人造板车间内空气中甲醛浓度提出同样的要求,以改善工作环境。

表1 室内甲醛的允许浓度

国家	年代	允许值 (ppm)	备 注
比利时	1976	2 (最大)	
西 德	1971	1 (最大)	
捷 克	1976	1.7	
东 德	1976	2	
丹 麦	1979	1	83年建议 0.3ppm
芬 兰	1976	2 (最大)	
法 国	1977	—	参照美、苏标准
荷 兰	1976	2 (最大)	
意大利	1976	1.25	卫 生 局
	1976	1	ENPI
挪 威		1	
瑞 典	1976	1	新设备0.5ppm
瑞 士	1976	1	
苏 联	1976	0.42 (最大)	
日 本	1976	5	
美 国	1974	10 (最大)	OSHA标准
	1976	1	NIOSA标准
	1973	2 (最大)	AOGLH建议
中 国	1979	2.4 (最大)	

三、甲醛释放机理

一般地说, F/U摩尔比越高,制成的人造板强度越高,吸水厚度膨胀率越低,但甲醛的释放量越高。UF树脂中的游离甲醛一部分随着制胶脱水而进入废水中,一部分是在热压时随蒸汽排到大气中(我国多数工厂室内甲醛浓度较高,北京木材厂使用NQ—80UF胶时,车间内的甲醛浓度为5mg/m³(约为4PPm),还有一部分遗留人造板中。

李兰亭^[8]研究指出,只要UF树脂中有羟甲基和二次甲基醚键,固化时就会释放甲醛,原因有三, (1)羟甲基脲中的羟甲基在H⁺离子作用下很不稳定,易参与反应,从而导致正反应大于逆反应,造成UF树脂中存在未反应的游离甲醛,即使正、逆反应平衡,也会产生游离甲醛。由于UF的加成反应是一种平衡反应,决定UF树脂中永久存在游离甲醛,在人造板中也会释放甲醛; (2)羟甲基脲在酸性条件下,通过次甲基键把单个分子连成聚合物仍存在羟甲基和甲醚键,当人造板在热压或使用过程中,由于酸性水解而使这些键断裂,释放出甲醛; (3)UF树脂以二次甲基脲为中心形成缩聚体,当热压温度高于126℃时,二次甲基脲分解产生甲醛。从以上机理看,不论摩尔比为多少,UF树脂不可避免地存在游离甲醛,制成的人造板也不可避免地释放甲醛。

在人造板热压和使用过程中甲醛释放受以下几个因子的影响较大^[5、9、10]。

1.原料:树种和刨花形态影响较大,如云杉(pH=4.8)会增加甲醛的释放量,而橡木(pH=3.8)正好相反;锯屑板释放甲醛的量约比刨削刨花的板高出10倍。

2.F/U:人造板初期使用的甲醛与尿素的摩尔比(F/U)在2.2~2.5之间,目前已降至1.3。当F/U从1.8降至1.3时,甲醛释放量降低2/3(板还含水率为16%)。但是,降低F/U的同时会使游离甲醛含量和羟甲基含量减少,从而改变胶的某些性能,使胶的粘度降低,水溶性降低,胶的活性和稳定性受到影响。

3.施胶量与含水率:随施胶量的增加,热压和使用时板子释放甲醛的量直线上升。刨花施胶后的含水率增加一倍,热压时甲醛释放量增加三倍,成板中甲醛释放量也增加二倍。刨花含水率从1%增至7%时,成板中甲醛释放量增加2.2倍。

4.热压:随着热压温度的升高,热压时板子甲醛释放量直线增加,而成板中由于增加了胶的交联度,从而减少甲醛释放量(但温度不能超过220℃)。延长热压时间会减少板中甲醛的释放量,但从经济性出发,此法不可取。提高热压压力可减少板中的甲醛释放量,但板的密度较大。

5.固化剂与添加剂:合理使用固化剂(种类与施加量)和“捕醛剂”(尿素、石蜡乳液+尿素、硫代酰胺、碳酸铵、氨),可降低甲醛释放量。

富田认为^[8],不论检测法如何,树脂摩尔比越

大,板子越厚,从成板里释放甲醛量越大,原因是高摩尔比的树脂中游离甲醛量较大,固化后生成大量结合较弱而易分解的甲醛单体,热压后板子内部存在的弱结合甲醛多于板面。当穿孔值为P (mg/100g)、甲醛与尿素的摩尔比为X (F/U)、板厚为t (mm)时,则有:

$$P=[1.86(X-1.2)^{1.52}+0.40](t+5)+4;$$

当树脂中游离甲醛含量为f (%)时,有:

$$P=[4.88f-1.09](t+5)+4, (r=0.97)。$$

另外,贮存温度和湿度也有明显的作用,板子在80℃时甲醛释放量比50℃时增加10%,湿度从35%升至80%,释放量增加50%。人造板中释放甲醛是持久的。

总之,影响成板甲醛释放量的因子较多,几乎制板工艺中每个工序都存在降低甲醛释放量的方法,而从甲醛释放机理看,主要是酸性水解所致,完全消除甲醛释放现象是不可能的,关键是怎样控制释放量,建议采用刨削刨花、降低F/U和刨花的含水率、提高树脂的固体含量、减少施胶量、提高热压温度等工艺措施。

四、控制甲醛释放量

随着人们对甲醛危害与释放机理的认识,控制甲醛释放量的方法不断出现,下面分几个方面进行论述。

1.降低甲醛与尿素的摩尔比:这已成为各国胶粘剂发展的方向,就目前各国情况看,F/U均低于1.4,树脂中游离甲醛含量小于0.5%,刨花板中释放甲醛量小于50mg/100g,但是,由于UF树脂的结构还未彻底搞清,分子量分布和化学的均匀性可能是造成UF树脂主要特点的重要因子,一般地说,F/U越低,板的胶合强度越低,胶的固化速度下降(特别使用 NH_4Cl 作固化剂),树脂的贮存稳定性较差,因此,靠降低F/U来降低甲醛释放量是有限度的,第一要保证人造板应有的强度和尺寸稳定性;第二要使制胶和制板工艺方便易行。

2.改善固化条件:通常使用的 NH_4Cl 是与UF树脂中游离甲醛反应后产生HCl来起固化剂作用的,当降低F/U,若使用的固化剂及添加量不当,短时间内树脂就难于均匀固化,目前国外常选用混合固化剂和潜伏性固化剂,根据不同树种和不同工艺条件,在保证树脂活性期的前提下,确保产品的工艺性能和快速固化。

3.加入“捕醛剂”:“捕醛剂”应能与产品融

为一体,改善产品的质量。目前普遍认为行之有效的“捕醛剂”有:尿素、MF、间苯二酚、木素磺酸铵。最近,有人用25%氨水喷洒在板材上,是有一定效果的。瑞典Swedespan AB公司找到了控制甲醛的新方法,并获得专利,该法要点是在热压后的板子冷却后立即喷涂用氨加其它添加料的水溶液,板面温度为40~50℃,涂后堆放使温度升至70~80℃,使板子穿孔值从25mg/100g降至6~8mg/100g(热压温度为205℃,时间为7S/mm,树脂F/U为1.35)。

4.FD-EX法:比利时Verkor公司研制成功的“FD-EX”装置可直接安在人造板生产线中,可大幅度降低人造板中甲醛释放量(<1ppm)。该装置分输入口、吸收室(氨气在板内均匀分布)、解吸室(氨气从板面散发)、固定室($\text{NH}_3+\text{HCOOH}\rightarrow\text{HCOONH}_4$,使pH从3.5提高到6.5,减少胶层进一步水解),其原理是用气态氨处理人造板,使游离甲醛转化成六次甲基四胺,可减少甲醛释放量。

5.制板工艺措施:Sundin指出降低甲醛释放量可有几个途径:(1)降低施胶前后刨花的含水率;(2)采用最高热压温度;(3)采用最长的热压时间;(4)使用表面有空隙的刨花,采用正确的工艺可使板中甲醛释放量大幅度下降。从以上分析可看出,经济效益极大地限制了摩尔比、游离甲醛、固化剂用量和热压时间变化的幅度,因此,只有通过加入特殊捕捉剂才是行之有效的方法,此法也是目前较为实用的一种,美国专利(No.4346181,1982)认为加入少量的丙烯酸胺和甲基丙烯酸胺可降低UF树脂(摩尔比为1~1.25)的甲醛释放量,加入的比例为UF树脂的0.2~20%(固体),它主要与多余的甲醛反应。日本专利(昭57-111367,1982)提出无臭胶粘剂,此胶组分为含有官能团的合成橡胶乳液、粉状UF树脂和填料,并加入氯化铵,可减少胶合板和二次加工中甲醛释放量。

6.板面密封法:西德研究成功的板面密封法,对降低甲醛释放量有一定效果。饰面材料有MF浸渍纸聚氨酯漆(固体含量为95%,涂胶量 $\geq 20\text{g/m}^2$),PVC薄膜(厚180 μm),醇酸树脂油漆料(固体含量70%,涂漆量 $\geq 230\text{g/m}^2$)。英国专利(No.2086929,1982)认为有一种适于刨花板饰面的混合物,可与甲醛结合,含有环状尿素——乙烯尿素(或丙烯尿素),它占饰面涂料重量的0.2~10%,常为2~4%,最好为液态,也可为固体

的填料。该涂料组分为：37%PVA树脂，34% TiO_2 和 CaCO_3 （颜料和填料），2.5%乙酸酐和乙醚（溶剂），1.6%乳化剂和稠化剂，2.2%加湿剂和消泡剂，4%乙烯尿素。该涂料可与刨花板中的游离甲醛结合。

以上简要阐述了当今常用的控制方法，从中可以看到，只有选用低摩尔比的胶粘剂，加入适量的“捕醛剂”，才是可以实行的方法。

五、检测方法

七十年代以来，许多国家进行有关检测甲醛释放量的方法，西德是最早从事此方面工作的国家（六十年中期），美国、西欧各国环保局于七十年代初就严格限制人造板甲醛释放量应小于0.4ppm，日本于1978年经商检局、厂商协会和农林省达成协议制订了干燥器法，由乙酰丙酮法测定板材释放甲醛量分别为0.5ppm（无臭板），5ppm（准无臭板），10ppm（有臭板）规定建筑和家具不使用有臭板，1983年日本又重新修订刨花板标准，并将24小时干燥器法作为标准的测定方法（JIS A5908—1983）。

1.平衡瓶法：将人造板试件（ $7 \times 12.7\text{cm}$ ，2个）放入玻璃瓶内（32盎司），将瓶口对接密封，在 $24 \pm 3^\circ\text{C}$ 下放24小时，用1% NaHSO_3 （5ml）清洗瓶内气体（20分），用铬变酸法定量测定甲醛。

2.干燥器法：日本发明了24小时干燥器法，美国、加拿大等国仿效此法建议使用2小时干燥器法，总之该法是将人造板试件放入干燥器（密封器）中，利用甲醛扩散现象测定其释放量。一般胶合板试件应在标准气候（ 20°C ，RH65%）中平衡七天后再进行测定，刨花板试件平衡一天后再测定。Skikst通过研究认为2小时干燥器法测定的结果（ R_2 ， $\mu\text{g/ml}$ ）与24小时干燥器法测定的结果（ R_{24} ， $\mu\text{g/ml}$ ）有较好的相关关系，即 $R_2 = 0.59R_{24} + 0.05$ 。Myers认为人造板热压后放置的时间及变化对干燥器法测定的误差影响较大。

3.穿孔法（FESYP法）：欧洲共同体刨花板制造商协会发明的穿孔法，已在欧洲普遍应用，西德（DIN 68761）、英国（B.S. 5669）已将此法定为标准检测法。此法是将试件放入沸腾的甲苯中，把试件中弱结合的潜在甲醛抽提出来，借助碘量法对甲醛加以定量（应小于50mg/100g）。富田文一郎^[8]认为穿孔值P（mg/100g）与干燥器法测定值D（mg/l）成线性相关关系，即 $P = 5.0D - 1.0$ 。

4.WKI—瓶装法：将刨花板试件（二块）用橡皮筋扎在一起，吊在瓶内（聚乙烯），瓶内放有蒸馏水，放在 40°C 下，经一定时间将瓶放在冰水中半小时，再用碘量法测定。

以上诸方法，以穿孔法和干燥器法应用最广，美国、加拿大和日本的甲醛协会、全国刨花板协会和硬木胶合板制造商协会已作定论，建议采纳干燥器法，而欧洲则主张穿孔法是最适用的方法。不少科学家对此作了大量工作，将穿孔法和干燥器法作对比分析，感到各种方法都有自己的特点，有人尽力将二种方法联系起来，并取得一定成果。赵凤娥对此也进行了研究^[4]，并将穿孔法列为国家标准中的测定方法。

六、结束语

UF树脂制造人造板不可避免地存在着游离甲醛，从目前研究的成果看，人造板中的甲醛释放是可以控制的，随着科学技术的进步，控制手段将会更先进，对人造板中的甲醛的检测会更方便、更准确。我国对此已进行不少研究，并已取得了可喜的成果，但还有许多工作需深入研究。

参考文献

- [1] 关绍嫻，1985，国内胶合板甲醛释放量的测定及有关测试方法，林产工业，No.6，38~42。
- [2] 吴振球等，1986，高分子化合物的毒性和防护，人民卫生出版社，403。
- [3] 李兰亭，1983，论UF树脂释放甲醛机理，东北林学院学报，11，164。
- [4] 赵凤娥，1984，碎料板甲醛释放量测定方法研究与国产材游离甲醛的现状，林产工业，No.5，41~48。
- [5] 夏志远等，1983，木工胶粘剂，七十~八十年代初国外林业技术水平文集（木材加工部分），中国林科院情报所，187~201。
- [6] 徐耀等，1984，U与F低克分子比UF树脂性能的影响，化学与粘合，No.3，175。
- [7] 梶岡邦典，1983，米国ボードシンプジウムにおける樹脂カウの放出物，合板工业，No.119，20。
- [8] 富田文一郎，1985，パータイクルボードの放散ホルムアルデヒドに関する研究，木材工业，vol. 40(7)，21~24。
- [9] Анохин А.Е.，1985，刨花板生产中的卫生—工艺控制，Литы и фанера обзорная информация，No.12，1~20。
- [10] Riehl G.，1985，用甲醛含量低的UF树脂制造刨花板，Holztechnologie，vol. 29(4)，206~209。

用白桦制作家具弯曲件的研究

苏荣达来

(内蒙古林学院)

白桦 (*Betula platyphylla* Suk) 在我国分布广, 资源丰富。但其木材制成成品后易翘曲变形, 故未能广泛用于家具生产。若经过必要的处理, 可以消除这些缺陷, 也可以制作高档家具。白桦的弯曲性能 (指木板厚度与可弯最小半径的比值) 较好。苏联学者胡赫良斯基^[1]提出桦木的弯曲性能经过水热处理、带轮箍弯曲时为 1 : 5.7。按我们的实验和计算, 白桦的弯曲性能是 1 : 7.55。

木材的弯曲有三个方向, 即横向弯曲、端向弯曲和侧向弯曲, 见图 1。

上述三种弯曲方式中, 以横向弯曲的弯曲件长度大, 可满足家具弯曲件的要求, 故使用价值高。本课题讨论的仅限于白桦木材横向弯曲。

一、顺纹拉伸、压缩时应力和变形

木材横向弯曲时, 弯曲性能的好坏, 取决于其

[1]胡赫良斯基著, 申宗圻译, 1965, 农业出版社。

拉伸、压缩的应力和变形。白桦顺纹理拉伸、压缩时的应力和变形如图 1—1 所示。

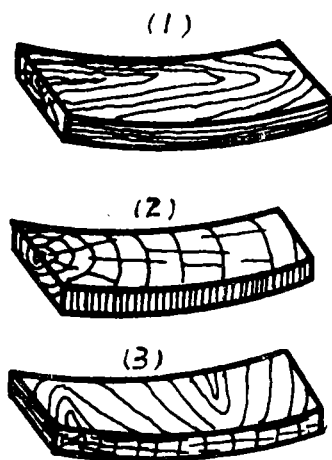


图1 (1)横向弯曲(2)端向弯曲(3)侧向弯曲

Mechanism, Determination and Control of Formaldehyde Emission from Wood-based Panels

Li Kaifu

(Northeast Forestry University)

Abstract

This paper is a review of part of fruitful research papers in the world about the notable problem of formaldehyde emission from wood-based panels produced with UF resins. In the paper, hazards and mechanism of formaldehyde release are explained as well as advanced controlling means and determination of emitted formaldehyde, in order to search for an effective and appropriate way to decrease formaldehyde emission from wood-based panels in China.