

刨花板释放甲醛的问题

Д.А.ЩЕДРО 夏志远译

实践证明,刨花板成品要向周围环境释放出甲醛,苏联和许多国家都十分关注甲醛的毒性,所以相继规定了生产场地和生活住房空气中甲醛的允许极限浓度,苏联规定在生产场地工作区域空气中甲醛的极限允许浓度为 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$,而生活住房浓度为 $0.003\text{mg}/\text{m}^3$ 。

瑞典、挪威、丹麦、西德规定这个指标为 $1-1.2\text{mg}/\text{m}^3$,英国和美国为 $3.0\text{mg}/\text{m}^3$ 。其它国家对生活住房甲醛的极限允许浓度规定的也比苏联的高。西德和荷兰规定为 $0.125\text{mg}/\text{m}^3$ 。

甲醛能从刨花板中释放出来,是由于原材料

(木材和树脂)的化学性质和刨花板加压时发生的化学变化而造成的。甲醛释放还受木材加工过程中本身的分解,脲醛树脂胶的水解及树脂的性能和刨花板生产工艺所制约,也取决于刨花板的使用条件。

在热压温度和木材水分的作用下发生的热量转移,致使半纤维素分解和木素中某些共聚体甲氧基断链而释放出甲醛。放出甲醛的另一个来源是胶粘剂。在固化过程中脲醛树脂转变成不溶不熔状态,形成网状结构。这个过程伴随着树脂中羟甲基含量的减少而减少,因为羟甲基和胺基亚胺基的活性氢

工业为了提出相应的对策,阿尔伯特林产品协会专门召开了题为“Six and Four and Microelectronics” “Planning Today to Meet Tomorrow”的会议集中研究与交流了用计算机技术武装制材工业的迫切性与可行性。

我国的制材工业总的情况是分散的,粗放的。木材产区基本上以原木形式提供用户,各种类型的用户以原木为原料,利用其有限的,往往是精度差的设备将原木加工成自己需要的产品。由于操作人员感观与判断能力的局限性及设备运行精度方面的问题,使大量可以得到的产品、财富白白丢掉了。另一方面,我国木材资源方面的赤字是相当可观的。因此提高我国制材工业的技术水平就更为紧迫。有人可能认为,目前我国制材工业还很落后,采用现代技术还提不到日程,等到将来富起来,有了实力再干。殊不知长期保持落后的加工方式,将极大地浪费资源,这种损失是传统观点不易察觉的,而按现代技术计算将是惊人的。当然,在制材工业中采用新技术绝非一举之功。重要的是要起步,首先要从技术政策上考虑,通过政策将制材工业引向合理的层次,结构。先在大型制材企业,从原木几何尺寸和缺陷的检测开始逐步采用新技术,从原木制材的计算机仿真软件指导制材入手直至全

线智能化。这样作暂时是付出了代价,但这些投资可以由提高产品质量和出材率得到补偿,而得到的是长期的高效益。

参考文献

1. Williston Ed. M., 1985, Computer Control Systems for Log Processing and Lumber Manufacturing, U.S.A.
2. Gerald Raboçh, 1983, Log Sorting Systems, Forintek Canada Corp.
3. WAUN K. W., 1984, Computer Aided Sawmilling-Research for British Sawmills, Princes Risborough Laboratory.
4. Pamela J. Giese, 1982, OPTYLD-A Multiple Rip-First Computer Program to Maximize Cutting Yields, U. S. Dept. of Agriculture.
5. Pamela J. Giese, CROMAX A Crosscut-First Computer Simulation Program to Determine Cutting Yield, U.S. Dept. of Agriculture.
6. Peter Neild, 1983, Planning For Six and Four and Microelectronics, Forintek Canada Corp.

原子之间,以及羟甲基相互之间结合形成亚甲基和亚甲基醚键放出水和甲醛。一部分由木材和胶粘剂产生的甲醛同其它气体混合物一起分别在加压过程中和压机开启时从板边和板面排放到周围大气中。没有随气体混合物排出的甲醛直接以气态和聚甲撑二醇 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n$ 形式(在一定条件下能分解成单体甲醛)留存在刨花板中,这两种形式的甲醛成为刨花板中甲醛通过表面扩散向周围环境释放的来源之一。

刨花板在热压时放出的甲醛越多,成品释放的甲醛就越少。因此,释放甲醛的多少取决于工艺因素^[1]。其中某些相关因素的影响列于图1。

原料组分的摩尔比或树脂中游离甲醛的含量对甲醛释放量和释放时间影响最大(图1a)。胶粘

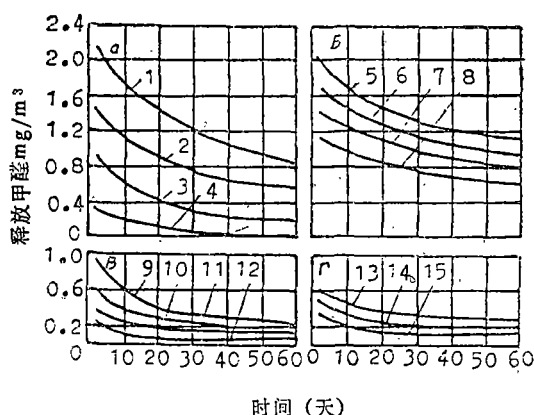


图1 刨花板的释放甲醛与树脂中甲醛含量(a)、用胶量(b)、加热温度(c)、加压时间(d)的关系

1, 2, 3, 4—游离甲醛含量各为1.15%, 0.85%, 0.3%, 0.1%; 5, 6, 7, 8—用胶量各为12, 10, 8, 6%; 9, 10, 11, 12—加热温度各为120, 140, 150, 170℃; 13, 14, 15—加压时间各为0.23, 0.50, min/mm板厚

剂的配方也影响刨花板的甲醛释放,不使用固化剂压制刨花板时甲醛释放最大,刨花板的甲醛释放随着胶粘剂中氯化铵用量的增加而减少。必须指出,某些固化剂要比氯化铵更能加速固化,但不能保证刨花板中的甲醛释放量与它成正比地减少。例如,在其它条件相同时,使用硫酸铵反而会导致刨花板中甲醛释放量增大。

在固化组分中氨水和尿素可以降低刨花板的释放甲醛,但是胶粘剂中有氨水会减缓胶的固化过程,至于尿素只有在用游离甲醛0.4%以上的树脂作胶粘剂的情况下才能使用。对于低游离甲醛的树

脂(0.3%以下)使用尿素会增大刨花板的膨胀。

胶粘剂的用量对刨花板的释放甲醛量的影响程度要比使用树脂的游离甲醛含量的影响小(图1b),拌胶刨花的水分和胶料的用量对刨花的释放甲醛有一定的影响,在其他相同条件下拌胶刨花的含水率增高会使刨花板的甲醛释放量增大,而且这个影响对各种类型的脲醛树脂都是一样的。

刨花板的甲醛释放量能否降低是和提高加压温度、增加加压的时间有关系(图1b,c),但是只有在刨花板制成以后才有这样效果。并且效果是随时间而降低。此外,对所有研究的因素来讲刨花板的甲醛释放量存在着随时间的延长而降低的总趋势。同时,在其他因素不变的条件下刨花板加压后释放甲醛量越高,释放延续的时间就越长。

综合研究所用的树脂和胶粘剂的性能,以及工艺因素对刨花板释放甲醛的动力学表明,当使用低游离甲醛的树脂和树脂完全固化条件下生产的刨花板,释放甲醛大有降低。

从改变工艺条件来减少甲醛释放的可能性是相当有限的。因为能使甲醛释放达到最低的工艺参数,往往并不是和达到刨花板最佳物理力学性质及生产经济指标所要求的相一致。但任何违背生产工艺过程(包括干刨花和施胶刨花含水率的变化,胶粘剂的成分及其用量、加压温度与时间、板的密度)都会造成刨花板甲醛释放量的明显波动。

刨花板中甲醛的形成与释放的工艺原因是不统一的,部分是在刨花板使用过程中产生的,其原因是树脂发生水解作用,其水解的程度取决于它的化学性能(树脂类型),固化程度,周围环境的温度与湿度。

用酚醛树脂或三聚氰胺改性脲醛树脂所制成的刨花板其耐水性要比纯脲醛树脂的好。研究表明,脲醛树脂刨花板在湿度与温度变换的条件下长久使用时,表层的树脂将有20—30%发生分解。在周围环境相对湿度为80—100%时刨花板的甲醛量释放比在同样温度和相对湿度为30%时要高二分之一到一倍。

醚键和次甲基键水解时形成的羟甲基可能与释放甲醛的来源有关。同时也可能是 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$ 键水解而放出甲醛。在加压的刨花板内形成的中性和弱酸性介质中当温度在60℃以下时脲醛树脂网状结构本身水解程度是很小的。因此,在高温和中湿下主要是游离羟甲基分解而放出甲醛,而在高湿时还有网状结构的水解,这就影响到刨花板强度下

降。就以上所述刨花板在加压后堆垛以前应该冷却到温度不超过30℃。

当刨花板释放甲醛时板面将形成一薄气层,此处局部压力和甲醛浓度及板子表层含有的甲醛是处在动力平衡状态,如果气候因子(温度、相对湿度、空气交换次数)和板子含水率稳定不变,这个平衡就会保持在恒定的水平。刨花板表层存在甲醛聚合物 $(CH_2O)_n$ 和少量处在动力平衡的气体甲醛,这些形式的甲醛同时与固化树脂网状结构的次甲基桥或醚桥处于平衡。虽然如此,不稳定的条件下的甲醛处于和木材、空气、湿气接触,这也不能在理论上算作刨花板中释放的甲醛量,更不用说考虑影响这个指标的其他所提到的因素。因此要做模拟(试验)条件和自然条件下刨花板释放甲醛量的定量估价。

为了控制刨花板的释放甲醛的现实性,国外采用快速方法,其中应用最广的是液相抽提法(穿孔法)。

WKI法所得数值重复性好,设备也简单。两者之间有相关关系。虽然这些方法中没有一种方法是符合释放甲醛量的真实情况,但是在一定的条件下,所得的结果和住宅空气中甲醛含量之间具有明显的关系(图2),这就使快速方法测定的指标能列

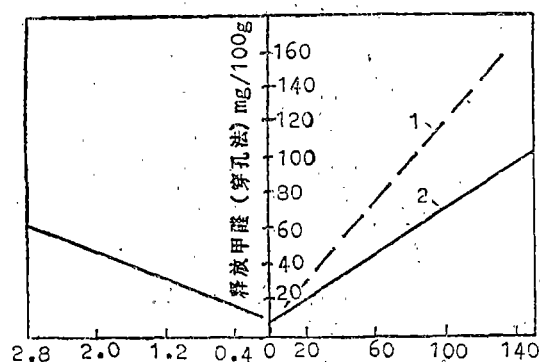


图2 穿孔法、WKI法和自然条件试验(在饱和度 $1.2M^2/M^3$,空气交换1次/小时,温度23℃,空气相对湿度45%时)测定刨花板释放甲醛量结果之间的关系

1, 2—WKI法加热时间各为24和48小时。

入标准。例如芬兰规定用穿孔法测定的刨花板甲醛释放量的平均水平等于30mg/100g绝干刨花板(最高值50mg/100g)。英国采用了最高水平值,瑞典限制在40mg/100g的范围内,而挪威规定脲醛树脂

刨花板为30mg/100g、尿素三聚氰胺甲醛树脂刨花板为60mg/100g。

西德按刨花板应用范围把刨花板就甲醛释放量分为三级,作为建筑用E1级,按穿孔法测定的释放甲醛量不得大于10mg/100g绝干刨花板,作家具和各种装修的E2和E3级刨花板分别为30mg/100g和60mg/100g以下。从图2可以看出,E1级刨花板在自然条件下住房空气中甲醛的极限浓度在0.1mg/m³,E2级为1.1mg/m³而E3级为2.7mg/m³。

国外刨花板生产实践表明:在利用低毒树脂、高温加压(到200℃)、低树脂用量以及严格遵守生产工艺参数的条件下,依靠对刨花干燥、施胶成型和热压等的自动控制和调节,按照传统工艺能生产E2级刨花板。

而用E2级刨花板经过后处理,如《Werkor》公司FD-EX方法可以获得E1级刨花板。这个方法是用气体氨处理刨花板,使其和甲醛结合生成六次甲基四胺,然后剩余的未结合氨部分靠通风加以排除,并用甲酸气体处理刨花板,使剩下的氨与它反应生成甲酸铵,对板子本身没有不良作用,但存留有一点氨味,为了中和在刨花板使用时可能释放的甲醛,这点氨的存在也是必要的。另一方面也使刨花板的pH值有所提高,而减少固化树脂水解而带来的释放甲醛的可能性。刨花板后处理的全部操作是在板子砂光后在通道型设备中进行的。

正如研究表明,在国内生产条件下使用低游离甲醛的树脂按传统工艺可以制得甲醛释放量20—50mg/100g的刨花板(穿孔法测定)。这相对于板子刚生产后在自然条件下释放甲醛水平在0.6—2.2mg/m³或者在刨花板生产2个月后0.2—0.9mg/m³水平。

这种刨花板的素板不能达到苏联健康部的要求,考虑到家具制造和建筑上使用的刨花板实际上全部是装饰过的。苏联标准国家委员会批准了ГОСТ10632—77第二节2.2项的新修订本,文中修改为刨花板释放的有害化学物质的数量不应超过在刨花板使用条件下大气的极限允许浓度,同时规定生产场所中刨花板释放的有害化学物质的含量不应超过生产场所的工作区空气的极限允许浓度,因此ГОСТ10632—77中删掉了4.10项。虽然国家标准作了以上的修改,但降低刨花板的毒性问题仍然是很迫切的,制造比现在更低的释放甲醛的刨花板,除了完善现有的工艺外,需要制订新的技术与

(下转封3)

再进行第二次浸渍,提高纸张的上胶量。通过二次浸渍既保证了胶膜纸浸渍均匀,又达到了足够的上胶量,从而保证了色调的均匀。

据了解,目前多数厂家均采用卧式浸渍机,该机有挤胶辊,不仅有控制上胶量的作用,而且可以使胶均匀分布在纸张内部,所以采用一次浸渍也不会产生色调不均的问题。而立式浸渍机,只浸渍一次,无挤胶渗透过程,易造成胶膜纸上胶量不均匀和偏低,从而导致装饰板色调不均。为此,我们改

装了立式胶膜机,在原立式胶膜机前加一个小立式浸渍干燥设备如图2,使纸张先在该段进行一次浸胶,稍加干燥后即进入原立式干燥机进行二次浸渍、烘干。从而解决了装饰板表面色调不均的问题,提高了成品的一等品率,增加了经济效益。

2.提高三聚氰胺树脂的渗透性,使制得的树脂含量高、粘度小、渗透性能好,使树脂胶易于渗透到纸张纤维内部,又能提高上胶量。这也是解决装饰板表面色调不均的一种办法。

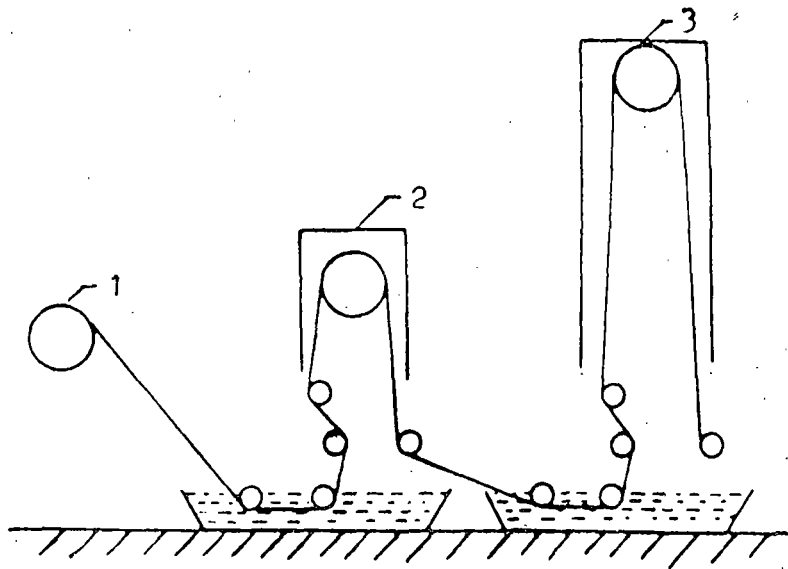


图2 改装后的立式胶膜机

1-纸卷 2-一次浸胶烘干箱(新加设备) 3-二次烘干箱

(上接51页)

工艺的决策,在完善现有工艺的计中需要缩小刨花干燥、施胶、成型和热压等工序上生产工艺参数的波动范围,保证刨花板在码垛前得到应有的冷却。

应该完善现有的树脂和研制新的耐水解的树脂,在刨花板中直接加甲醛吸收剂或应用特殊的保护表面涂料;建立刨花板后处理设备等方法制定新的技术与工艺决策。

在制定工艺的同时必须完善刨花板卫生防疫的评价方法,按刨花板不同用途区分板子释放甲醛量的等级,研究刨花板释放甲醛的快速测定方法以控制刨花板的质量,同时应该根据苏联健康部对刨花板质量(包括毒性)的要求组织好苏联木材及造纸工业部所属试验室的经常检验。同时苏联健康部应该审查在苏联准许大气中甲醛极限允许浓度比其它国家低得多的权限,考虑到它的自然环境实际上比规定的极限允许浓度高一倍。

积极解决这个迫切的问题不仅需要苏联木材造纸工业部的科研与设计机构的共同努力,而且需要组织生产树脂的化学工业部及有关部,苏联健康部、建筑委员会、化工机械部等。所有的这项工作应该在苏联科学与技术委员会领导下按统一的综合计划进行。

参考文献

- [1] Темкина Р.З. и др. Снижение выделения формальдегида из древесностружечных плит: М., ВНИПИЭИ Леспром, 1973, 40с.
 - [2] Barghoorn A.W. Holz-Zentralblatt, 1979. No 108. S. 1565. 1567.
 - [3] Marutzky R., Mehlhorn L., Mensel W., Holz als Roh- und Werkstoff, 1980. No 38. S. 329—335.
 - [4] Przemysl drzewny, 1980. No 7. S. 21—22.
- 译自苏联Деревообрабатывающая промышленность, 1985, №6, 8—10