

综 述

游离甲醛和人造板释放甲醛 (续)

马 心 颜 镇

Free Formaldehyde and Formaldehyde Emission from Wood Based Panels (cont'd)

Ma Xin

(Shanghai Research Institute of Wood Industry, Shanghai 200051)

Yan Zhen

(Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091)

3 降低板材甲醛释放量

3.1 降低甲醛对尿素的摩尔比

降低 F/U 摩尔比的关键是选择一个合适的比值,它既能保证胶粘剂有优良的性能,又使甲醛释放量能达标。有人整理了 79 篇文献^[20],并进行了总结^[21]。

3.1.1 树脂的性质 当摩尔比 F/U 从 2 降到 1.5 时,树脂的游离甲醛含量迅速降低,较为合适的临界摩尔比可能是 1.3 或 1.2 (见图 1)。与此同时,用氯化铵作固化剂,树脂的凝胶时间增加 2 倍或更多 (见图 2)。

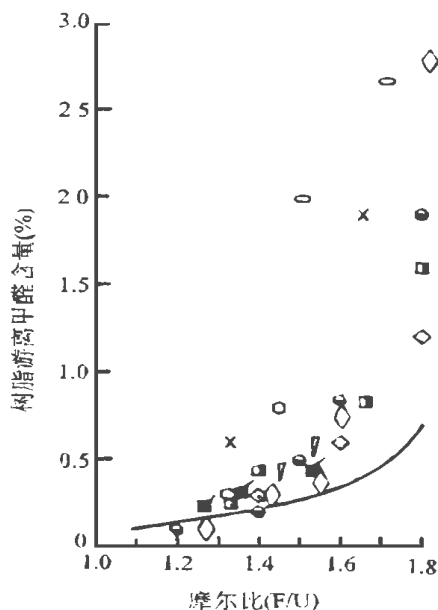


图 1 摩尔比对游离甲醛含量的影响 (图中符号代表由不同作者提供的数据)

Fig. 1 Effect of mol ratio on resin free formaldehyde content

3.1.2 人造板甲醛释放量 摩尔比从 2.0 降为 1.0,刨花板的甲醛释放量显著下降,为使成品达到 E1 级,必须使用摩尔比低于 1.2 甚至低于 1.1 的胶粘剂 (见图 3)。

3.1.3 人造板性能 摩尔比降到 1.2,板材的静曲强

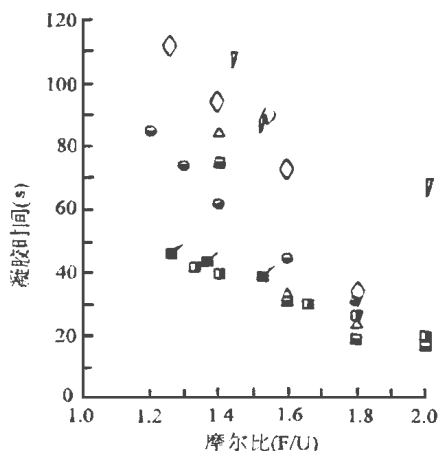


图 2 摩尔比对凝胶时间的影响 (符号同图 1)

Fig. 2 Effect of mol ratio on resin gel time

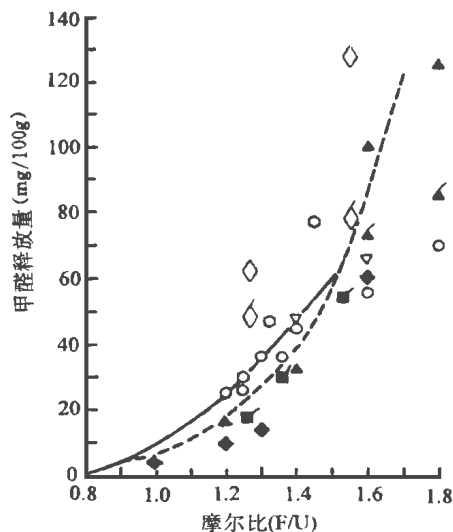


图 3 摩尔比对刨花板甲醛释放量的影响 (图中不同符号代表不同测定方法)

Fig. 3 Effect of mol ratio on particleboard formaldehyde emission

度变化不大。从内结合强度考虑,普通 UF 树脂的摩尔比不能低于 1.2 或 1.1 (见图 4)。从吸水厚度膨胀率看,一般 UF 的摩尔比应为 1.3~1.2 (见图 5)。

收稿日期 1996-12-23

马心: 上海木材工业研究所所长, 高级工程师, 上海 200051;
颜镇: 中国林科院木材工业研究所研究员, 北京 100091

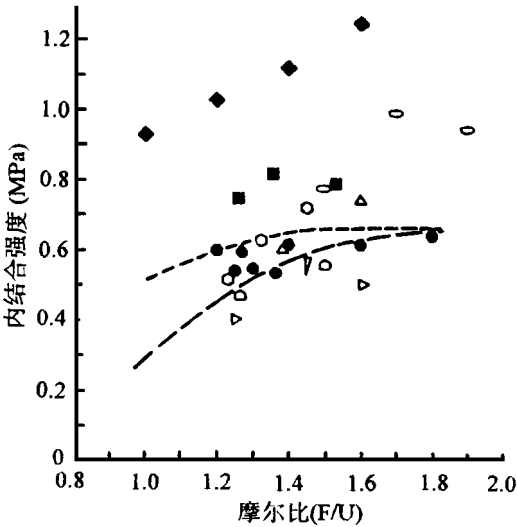


图 4 摩尔比对刨花板内结合强度的影响 (符号说明同图 1)
Fig. 4 Effect of mol ratio on particleboard internal bond strength

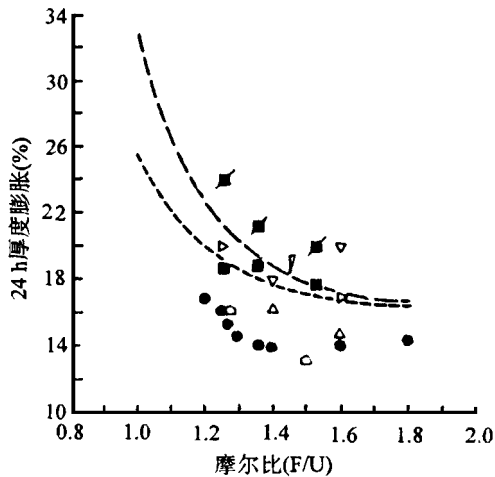


图 5 摩尔比对刨花板 24-h 厚度膨胀的影响 (符号说明同图 1)
Fig. 5 Effect of mol ratio on particleboard

24-hour thickness swell

综上所述,合适的摩尔比应为 1.2~ 1.4^[2]。但近来也有文章认为,U/F 降到 1: 0.7 仍能得到符合要求的板材^[23]。摩尔比与甲醛释放量及人造板性能的关系总结如图 6^[6]。

3.2 热压温度和时间对刨花板甲醛释放量的影响

从表 4 看出,随着热压温度的升高,甲醛释放量降低;热压时间延长,甲醛释放量也减少。

3.3 板坯含水率对刨花板甲醛释放量的影响^[13]

板坯含水率高,热压时和热压后甲醛释放量都增加,可能的解释是富含水率有利于甲醛向板面移动,和(或)增加了纤维素半缩甲醛和纤维素缩甲醛的水解。

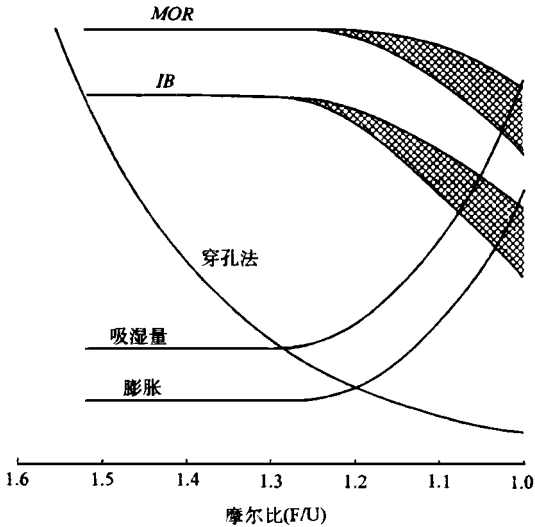


图 6 摩尔比与刨花板某些性能指标的关系
Fig. 6 Characteristics of UF-bonded particleboard as a function of mol ratio

3.4 制板坯时添加甲醛捕捉剂

Myers^[24]收集和总结了 1960~ 1984 有关文献 17 篇,可归纳为 2 类 4 种方法。

3.4.1 直接施加甲醛捕捉剂 用乙酸铵、碳酸氢钠或尿素的水溶液浸渍单板,也可在施胶前或施胶同时以尿素或木素磺酸胺溶液、碳酸铵溶液喷洒于单板或刨花表面。处理后的胶合板甲醛释放量按日本干燥器法测定为 0.5~ 2.6 μ g/ml,刨花板按穿孔法测定为 7~ 13 mg/100g,均为对照组甲醛释放量的 3%~ 50%。

3.4.2 含甲醛捕捉剂的隔离层

(1)三层结构刨花板中部分中间层用浸过三聚氰胺的刨花或在施胶前先加入经尿素溶液浸过的纤维或纸纤维。此法生产的刨花板有些可达到 E 级。处理物的加入量要考虑避免板材物理力学强度下降太多,特别是吸水厚度膨胀率不能增加太多。

(2)喷洒尿素溶液和可将尿素与 UF 隔离的物质,如高分子的多糖或胶化的淀粉、石蜡悬浮液。此法生产的刨花板可达 E 级。有的公司配合用摩尔比小于 1.25 的 UF,

表 4 热压温度和时间对刨花板甲醛释放量的影响

Tab. 4 Effect of pressing temperature and time on formaldehyde emission from particleboard

摩尔比 F/U	热压温度 时间 ($^{\circ}$ C /min)	穿孔法 (mg/100g)	温度有 效系数	热压温度 时间 ($^{\circ}$ C /min)	穿孔法 (mg/100g)	温度有 效系数
1.40	140/8	48	0.77	180/5	41	0.98
	180/8	37		180/8	40	
1.60	140/8	85	0.76	180/5	80	0.88
	180/8	65		180/8	70	
1.80	140/8	157	0.70	180/5	150	0.73
	180/8	110		180/8	110	
1.27	180/3.2	27	0.67	220/2.1	26	0.69
	220/3.2	18		220/3.2	18	
1.50	180/3.2	59	0.68	220/2.1	57	0.70
	220/3.2	40		220/3.2	40	

表 5 铵盐、氨和尿素用作甲醛捕捉剂^[27]

处 理			甲 醛 释 放	
捕捉剂	板材种类与处理方法	数量 ^①	未处理时 ^②	处理后残留率 ^③
N H ₄ HCO ₃	胶合板: 浸渍		D, ~ 50	8
N H ₄ HCO ₃	刨花板: 18% 水溶液+ 0.5~ 1.0% 尿 素双面喷, 60℃ 堆垛 24~ 28h	28~ 35	C, ~ 1 D, ~ 50	40~ 37 40
(N H ₄) ₂ HCO ₃	胶合板: 浸渍		C, 0.1~ 0.5 0.1~ 0.3(8个月)	13~ 41 9~ 32(8个月)
(N H ₄) ₂ HCO ₃	刨花板: 喷水溶液, 堆垛		C, (或 D) ~ 3	<10(> 1年)
铜氨络合物	刨花板: 喷水溶液		D, ~ 50	32
(N H ₄) ₃ PO ₄	胶合板: 浸水溶液		D, ~ 50	3
(N H ₄) ₂ SO ₃	胶合板: 浸水溶液		D, ~ 50	23
尿素	胶合板: 浸水溶液		D, ~ 50	72
尿素	刨花板: 双面喷 10% 水溶液 热堆一周	40 W	F/U 1.6, 110 F/U 1.4, 52	64
N H ₃	刨花板: RYAB法		C, 2.7 2.3(7月)	13 17(7月)
N H ₃	刨花板: Verkor FD-EX 法		P, 174	3~ 4(2年)
N H ₃	胶合板: 23% 氨水熏		W, ~ 20~30	14~ 40(3月)

注:① 指每 m²单面所用固体物质质量 (mg);② G 试室法 (ppm), D 日本干燥器法 (μg /mL),
P 穿孔法 (mg /100g), W: WKI 法 (mg /100g);③ 指处理过 未处理× 100

表 6 硫化物用作甲醛捕捉剂

处 理			甲 醛 释 放	
捕捉剂	板材种类与处理方法	数量 ^①	未处理时 ^②	处理后残留率 ^③
SO ₂ 气	刨花板: 浓度 50ppm, 22℃, 8h		C, 0.6	55 (60h)
K ₂ S ₂ O ₈	胶合板: 浸水溶液		D, ~ 50	15
K ₂ SO ₃	胶合板: 浸水溶液		D, ~ 50	6
NaHSO ₃	胶合板: 浸水溶液		D, ~ 50	20
NaHSO ₃	胶合板: 浸水溶液		D, ~ 50	3
NaHSO ₄	胶合板: 10% 水溶液+ 10% 尿素 60℃ 干燥 15min		D~ 18	2

注:①②③ 同表 5

表 7 利用涂层封闭甲醛

处 理			甲 醛 释 放	
板材种类与处理方法	数量 ^①		未处理时 ^②	处理后残留率 ^③
刨花板: 含氨的丙烯酸悬浮液, 一面	100~ 50			~ 50(罐)
胶合板: 硝基清漆双面和边均涂一遍	100		D, 40	12
胶合板: 硝基清漆, 双面和边均涂二遍			D, 40	2
刨花板: 硝基清漆, 双面和边均涂二遍				~ 33
胶合板: 聚氨酯, 面和边均涂二遍	~ 200		D, ~ 75	<1
刨花板: 聚氨酯, 面和边均涂二遍			D, ~ 35	~ 25
刨花板: 聚乙酸乙烯酯乳胶漆	350		C, 1.2	17
胶合板: 聚乙酸乙烯酯乳胶漆+ 3% 尿素	350			11
刨花板: 醇酸漆底, 乳胶漆面	138+ 163(?)		Cs, ~ 1	13.7
刨花板: 醇酸漆底, 醇酸漆面	133+ 138(?)			6.1
刨花板: 乳胶漆底, 醇酸漆面	175+ 133(?)			15.1
刨花板: 乳胶漆底, 乳胶漆面				17, 21
胶合板: 丙烯酸乳液+ 5% 尿素, 背和边	1.5 mil		Cs, 23	9
刨花板: 丙烯酸乳液+ 5% 尿素, 所有面	11		Cs, 31	4
刨花板: 聚酯清漆	> 250(?)		Cl, 1.0ppm	0.1ppm
刨花板: 熔融石蜡	88(?)		Cs	

注:① g /m², (?) 不清楚;② C: 较小的大室法, Cs 吸收值 mg /m², 其余同表 5

生产 E 级板材, 如瑞典和丹麦的一些公司。

(3) 芯层加捕捉剂并使用非 UF 胶粘剂

在刨花板或中纤板的表层用 UF 胶, 芯层则用异氰酸酯树脂并施加尿素。此法生产的板材用穿孔法测定的甲醛释放量是 15 mg /100g

3.5 在 UF 中加酸性捕捉剂

从文献 [14] 和 [25] 可知, UF 在中性附近水解最小, 因而释放的甲醛就少。若使 UF 固化后的 pH 值减弱到 7 左右, 不仅释放甲醛少, 且耐水性大为改善。UF 是酸固化树脂, 所加中和剂或酸性捕捉剂最好不影响或少影响胶的固化速度, 而固化后与酸反应的物质又能使胶层近中性。据报导, 在 UF 树脂中加入 20% 的玻璃粉可达到此目的^[26]

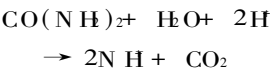
3.6 人造板的后期处理

其方法是利用化学物质与甲醛反应或是通风带走甲醛, 还可用阻挡层如薄木、薄膜(塑料)、胶膜纸或油漆使板材中的甲醛释放速度放慢, 单位时间内空气中的浓度降低。文献 [27] 收集了 1960~ 1984 期间的几十篇文章和专利, 进行分析和评述

3.6.1 铵盐、氨气和酰胺与甲醛反应

铵盐可逐步放出氨, 氨与甲醛反应生成六亚甲基四胺; 酰胺类化合物如尿素与甲醛起加成反应(见表 5)。

氨气捕捉甲醛有两种工艺。Verkor FD-EX 法: 板材在第一室经氨气熏蒸, 温度是 30~ 35℃, 第二室吸收板子带过去的氨气, 第三室残留的氨与甲酸或木材中的其它酸性物质反应, 此法成本较高; RYAB 法: 可一步完成, 有一专用处理室, 氨与甲醛的反应在板子堆放过程中完成, 此法的缺点是氨味大, 且难控制。氨不仅与甲醛反应, 还中和了板中的酸, 降低 UF 的水解。氨与木材还能起其它反应, 如使木材颜色变深。尿素可免去此麻烦, 它不仅直接与甲醛反应, 且可在酸性条件下轻微地放出氨气^[16]。



3.6.2 硫化物处理板材 其原理如 1.1.1(a) 所述, 结果见表 6

3. 6. 3 油漆封闭 甲醛结果 见表 7

3. 6. 4 层压贴面材料或薄膜封闭 甲醛 结果见表 8

表 8 用层压贴面材料或薄膜封闭甲醛

Tab. 8 Free formaldehyde closed with impregnated paper or film

层压材料和覆面工艺	甲醛释放	
	未处理 ^①	处理后残留率 ^②
中纤板: 一面 2mil 聚酯膜, 另一面 酚醛牛皮纸	D, 5. 5	94
		封边
刨花板: 三聚氰胺浸渍纸	C ₁ > 1. 0 E ₂ 和 E ₃	0. 1(ppm) E 级
刨花板: 聚乙烯薄膜双面覆贴, 封边	C ₁ , 3. 2	34
刨花板: 三聚氰胺浸渍纸双面, 封边	3. 2	50

注:①② 同表 7

从表 8 看出,三聚氰胺浸渍纸贴面的刨花板,如果刨花板基材的释放量较低,有可能达到 E1 级标准要求,此外,层压单板也能有效地封闭甲醛,特别是高压装饰板 (HPL)应是非常有效的封闭物。

4. 结语

脲醛树脂是用量最大的胶粘剂,短期内既不可能用其它胶粘剂取代,又不可能完全封闭板材不使甲醛释放,因此尽量降低其释放量。可参考德国经验 (见图 7) 逐步地组织 E1 级板的生产。目前可行的办法是在适当降低 F/ U 摩尔比生产 E2 级向 E1 级板过渡的同时,对人造板表面精心再加工,使最终产品达 E1 级的要求。

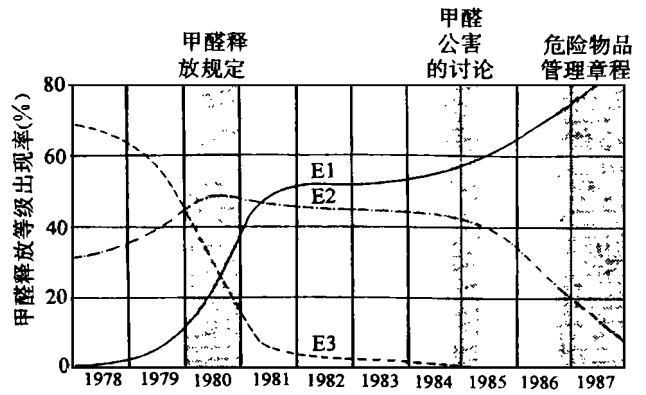


图 7 1978~ 1987 西德刨花板甲醛释放等级的出现率

Fig. 7 Formaldehyde emission class frequency of particleboard in West Germany during 1978 and 1987

5 参考文献

1 Walker J. Formaldehyde, 3rd Edition. Reinhold Publishing Corporation, 1964

2 南京大学有机化学教研组编. 有机化学 (上册). 人民教育出版社, 1961

3 富田文一郎. Chemistry and Recent Advances of Formaldehyde Resin Adhesives. 木材学会志, 1991, 37(8): 675~ 680

4 颜镇, 韩桐恩. 木材胶粘剂用量的估算. 木材工业, 1996, 10(4): 26~ 27

5 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. V. All, 1988, 637

6 化学工业年鉴. 化学工业出版社, 1994,

7 张瑞和. 我国甲醛工业现状及发展前景. 中国—西班牙胶粘剂研讨会文集. 北京: 1994

8 Meyer B. Urea-formaldehyde Resins. Addison Wesley Publishing Company, 1979

9 Knop A. & Pilato L. Phenolic Resins. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1985

10 Myers G E. Mechanisms of Formaldehyde Release from Bonded Wood Products. Formaldehyde Release from Wood Products, ACS 1986, 87

11 Fengel D & Wegener G. Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, 1984, 293

12 夏志远译. 刨花板释放甲醛的问题. 木材工业, 1989, 13(2): 49

13 Myers G E. Resin Hydrolysis and Mechanisms of Formaldehyde Release from Bonded Wood Products. Wood Adhesives 1985, Status and needs, 1985

14 Haruhiko Yamaguchi, et al. Hydrolytic Dissolution Behavior of a Hardened Urea-formaldehyde Resin. 木材学会?, 1980, 26(3): 199~ 204

15 赵凤娥. 板材甲醛释放量. 木材工业实用大全胶粘剂卷. 中国林业出版社, 1996

16 Rainer Marutzky. Release of Formaldehyde by Wood Products. Wood Adhesives, in Edition by Hizzi A. Chemistry and Technology, V. Z, Marcel Dekker Inc. 1989

17 Newton L. et al. Large-scale Test Chamber Methodology for Urea-formaldehyde Bonded Wood Products. ACS, 1986, 316

18 Pickrell et al. Formaldehyde Release Rate Coefficients from Selected Consumer Products. Ibid

19 Meyer B. Occupational and Indoor Air Formaldehyde Exposure Regulations and Guidelines, Ibid.

20 Myers G E. Bibliography. Effects of UF Resins Mole Ratio on Formaldehyde Emission and Other Properties. Fomaldehyde Inst. Scarsdale, N. Y., 1983

21 Myers G E. How Mole Ratio of UF Resin Affects Formaldehyde Emission and Other Properties. Forest Products Journal, 1984, 34(5): 35~ 41

22 孙振鸾, 吴书泓. 一种脲醛胶的设计. 木材工业, 1990, 4(2): 7~ 11

23 Pizzi A et al. Theory and Practice of the Preparation of Low Formaldehyde Emission UF Adhesives. Holzforschung, 1994, 48(3): 254

24 Effect of Seperate Addition to Furnish or Veneer on Formaldehyde Emission and Other Properties: a Literature Review (1960~ 1984). Forest Products Journal, 1985, 35(6): 57~ 62

25 Mitstuo Higuchi and Isao Sakata. Studies on the Improvement of Urea-formaldehyde Resin Adhesives I. Journal of Japan Wood Research Society, 1979, 25(7): 496

26 Mitstuo Higuchi et al. Studies on the Improvement of Urea-formaldehyde Resin Adhesives III. Journal of Japan Wood Research Society, 1980, 26(5): 310~ 314

27 Myers G E. Effects of Post-manufacture Board Treatments on Formaldehyde Emission: a Literature Review (1960~ 1984), Forest Products Journal, 1986, 36(6): 41~ 51