

综 述

游离甲醛和人造板释放甲醛

马 心 颜 镇

摘要 甲醛是室内空气污染源,它常与甲醛系胶粘剂连在一起。本文根据国内外资料评述人造板甲醛释放量,分析了脲醛树脂的水解和人造板释放甲醛的机理,还介绍了甲醛的毒害、各国政府的有关法规以及各种降低甲醛释放量的方法。

关键词 甲醛;游离甲醛;人造板释放甲醛

Free Formaldehyde and Formadehyde Emission from Wood Based Panels

Ma Xin

(Shanghai Research Institute of Wood Industry, Shanghai 200051)

Yan Zhen

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

Abstract As one kind of indoor pollutants, formaldehyde is usually associated with the use of formaldehyde based adhesives. This paper reviewed literatures dealing with formaldehyde emissions from UF resin bonded wood based panels. It analyzed the mechanism of UF resin hydrolysis and formaldehyde release, introduced the toxicology, the limitations, regulations and guidelines, related to formaldehyde. Some methods to reduce formaldehyde emissions were introduced as well.

Keywords Formaldehyde; Free formaldehyde; Formaldehyde emission from wood based panels

随着人造板产量和用量的增加,人们越来越关心它释放的甲醛对室内空气质量的影响及如何降低其释放量,保护环境。本文试图将国内外有关这方面的文章作一综述。

酚醛树脂胶粘剂制成的人造板虽也存在释放甲醛的问题,但不严重,加之这种产品量少,(国内)又多用于室外,三聚氰胺甲醛树脂胶粘剂类似,所以本文略去不谈,而集中于脲醛树脂(UF)胶粘剂制成的刨花板、胶合板和中密度纤维板(简称中纤板)。

1 基本情况

1.1 甲醛和甲醛系胶粘剂

1.1.1 甲醛的有关性质

甲醛是活泼的化学物质,可以起以下几类反应。

(1)羰基的加成反应 甲醛是一种无色气体,极易溶于水。甲醛与水加成得乙二醇(参见1.2)。

① 甲醛与亚硫酸氢钠反应,得亚硫酸氢钠甲醛加成物^[1]: $\text{HOCH}_2\text{NaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{HOCH}_2\text{NaSO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,这是亚硫酸钠法定量甲醛的原理。

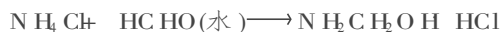
② 与氢氰酸加成得氰醇,氰化钠法定量甲醛即根据此反应。



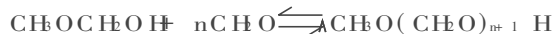
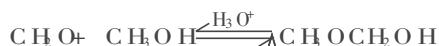
③ 与氨及其衍生物的加成 甲醛与氨经一系列反

应生成六亚甲基四胺^[2]。

甲醛与氯化铵先生成甲亚胺,体系中的酸经中和后得到六亚甲基四胺^[1]。这是氯化铵法测定甲醛含量的根据。



④ 与醇羟基的加成反应 甲醛水溶液中含有一定量的甲醇能抑止甲醛的聚合,就是因为两者反应生成半缩甲醛、聚氧化甲醛半缩甲醛^[1]。



(2)氧化反应和歧化反应 多伦试剂和费林试剂就是氧化甲醛的化学物质。

甲醛在浓碱水作用下,发生歧化作用,一分子甲醛被氧化成甲酸,另一分子甲醛被还原成甲醇,该反应亦被称为卡尼查罗(Cannizzaro)反应。

1.1.2 甲醛系胶粘剂和甲醛的用量

甲醛系胶粘剂^[3]一般是指UFMF和PF,主要用作木材胶粘剂。估计1994年全国(不包括台湾)用量约35.48万吨(干),其中UF不少于30.80万吨(干)^[4]。

综观世界各国甲醛的主要用途之一——是制造木材胶粘剂,联邦德国1981/1982年甲醛产量的56%用于生产甲醛系胶粘剂^[5],日本1993年甲醛总量的34.8%用作

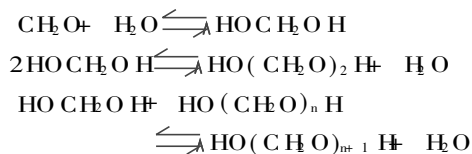
收稿日期 1996-12-23

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

甲醛系胶粘剂原料^[6]。我国 1992 年甲醛产量为 77.2 万吨,其中用于木材胶粘剂的有 21 万吨,占 27.2%,预计到 1995 和 2000 年分别为 28 万吨和 35 万吨^[7]。

1.2 游离甲醛

一般指存在于树脂中未参与反应的游离态甲醛,其实不然。正如 Meyer^[8]所说,游离醛尚无很确切的定义。甲醛在水中主要以甲二醇及其低聚物形式存在,它们之间是可逆反应^[1]。



在甲醛的水溶液中,真正呈游离态甲醛的比例少于 0.01%,几乎都是甲二醇的低聚物^[9]。在合成的 UF 中,¹³C-NMR 分析的结果是甲二醇及其聚合物^[8]。由此可见,所谓的“游离”甲醛应是指未参与反应的甲二醇及其低聚物。在测定游离甲醛时需要注意两大类平衡反应,一类是尿素-甲醛系列反应物之间的平衡,要控制好条件,使羟甲基脲不分解或极少分解成甲醛;另一类反应是甲二醇及其低聚物之间的平衡,使甲二醇的聚合物能顺利快速地变为游离的甲醛而被测定出来。现在用的化学方法,有的是基于 de Jong 观察到的结果,室温下,在 pH7 左右羟甲基脲分解得很慢。

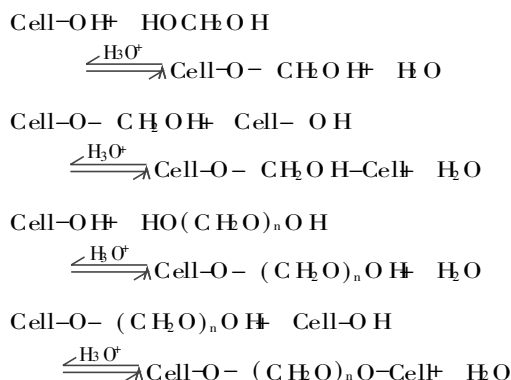
1.3 人造板释放甲醛

人造板中的“游离态甲醛”过去多认为是 UF 中过剩的甲醛,结合松散,对温度和湿度敏感^[10]。事实上,从人造板中释放出来的甲醛来源于木材、胶粘剂和涂料(或其它表面加工材料)。

1.3.1 木材、纤维素与胶粘剂的反应

现已知道,木材自身在一定条件下发生化学变化放出甲醛,如云杉的磨木木素酸性水解时会放出甲醛^[11]。刨花板热压时,刨花在热和水的作用下,半纤维素水解和木素中某些甲氧基断裂而放出甲醛^[12]。

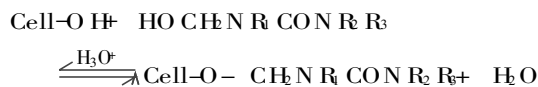
纤维素羟甲基,在较高温度和酸性条件下,可以与 UF 中含有的甲醛反应生成半缩甲醛,还能进一步与别的纤维素羟基形成缩甲醛交联,甲醛的低聚物也可直接与纤维素羟基形成聚合缩甲醛交联。



这些反应均是可逆的,在生成各种缩甲醛以后,在一定

条件下会逐步放出甲醛。

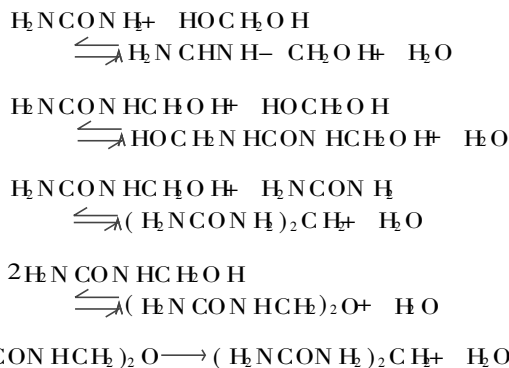
羟甲基脲与纤维素在酸催化下有如下反应:



生成羟甲基醚,也会释放出甲醛^[13]。

1.3.2 脲醛树脂

(1)液态树脂 液态脲醛树脂中含游离甲醛以及甲二醇的低聚物,它们之间的反应是可逆的(参见 1.2)。此外,脲醛树脂的生成是可逆的,其固化反应初期也有可逆性,示意如下:



甲二醇及其低聚物随着水分进入木材,热压时发生水解。脲醛树脂也是如此,所以人造板热压机旁甲醛气味很浓。

(2)固化树脂的水解 影响脲醛树脂水解的重要因素是水、酸和温度。在绝干状态下,固化后的纯 UF(粉状)在 100℃ 加热 2 周无反应^[14]。在 85℃ 的水中,达到溶解度为 5% 时, pH 值为 6.9 所需时间是 pH 值为 2.21 的 72 倍,说明酸性强时(pH2.21)容易使脲醛树脂溶解。又如达到溶解度为 50% 时,95℃ 时需 1400 min,100℃ 只要 550 min。

1.3.3 人造板的甲醛释放和测定方法

甲醛(甲二醇)可聚合成为低聚物,甲醛可与纤维素中的羟基反应,甲醛与尿素反应生成脲醛树脂,这三种反应的逆向过程就是水解,逐步水解就放出甲醛。事实上,人们从人造板或人造板加工产品的存放处就嗅到甲醛气味,又从经过温度、湿度处理后人造板物理力学强度的降低也能推断出水解的发生。常用的人造板甲醛释放量的测定方法有以下几种:

(1)穿孔法^[15] 将刨花板或中纤板试件与甲苯共热,通过液-固萃取使甲醛自板中释出,然后将溶有甲醛的甲苯通过穿孔器进行液-液萃取,把甲醛转溶于水中。最后用碘量法测定甲醛含量,其结果表示为每 100 g 板材所含有的甲醛 mg 数。

(2)气体分析法^[16] 气体分析法在原联邦德国很普遍,后发展为德国工业标准 DIN 52368 该方法是将

样品放在温度为 60℃的试验室内,洁净的空气带出甲醛,然后被吸收、测定,甲醛的浓度以 ppm表示。

(3)大室法^[16,17] 为测定接近于刨花板产品使用状态时的甲醛释放量,1976年在原联邦德国出现了大室法,后经改进,现在德国和美国都有了相应标准。虽然德美标准中在测试室的容积、样品装载量、温度、湿度等项目的数值上有些差别,其共同点是容积大(美国: > 22 m³,德: 约 40 m³),都是测定空气中的甲醛浓度。

(4)小室法^[16] 一般是指约 1 m³的测试室,现在也有容积为 585升(德)、225升(丹麦)、120升(芬兰)的。相对于大室法有造价低、运行费用低、周期短等优点,已发展成标准试验方法。

此外,还有日本 24 h 干燥器法、美国 24 h 干燥器法、平衡瓶法、WKI法等,可参阅文献[15]。

穿孔法和大室法的对应关系见表 1。

表 1 西德建筑用刨花板甲醛释放量的等级^[16]

Tab. 1 Emission classes of the west German regulation for formaldehyde release of particleboards used in buildings

等 级	40 m ³ 大室法 (ppm)	穿孔法 (mg /100 g)
3	> 1.0~ 2.3	> 30~ 60
2	> 0.1~ 1.0	> 10~ 30
1	≤ 0.1	≤ 10

2 甲醛的毒害和有关法规

在常温下甲醛是无色气体,有特殊的气味,刺激人们的眼睛和呼吸道粘膜,剧烈中毒会使人失去知觉。鼠长时间暴露于甲醛浓度为 14.1 ppm 和 5.6 ppm 的空气中可诱发鼻癌^[8]。尽管尚未找出致癌与甲醛的关系,欧共体和美国环境保护署 (EPA)已将甲醛列为可能致癌的物质^[16]。其他国家也纷纷制定有关限定甲醛浓度的法规。

(上接第 23页)

验证明:该系统数据采集和处理方法的确立和联用,使得木材横纹压缩大变形研究中的应力-应变数据采集、物理力学性质指标参数的检测等工作均可以应用计算机半自动化地完成,解决了测量结果数字化的难题,并使测量精度和效率都有显著提高。

通 知

南京林业大学木材工业学院定于 1997年 5月 17~ 18日举行建院 45周年庆祝活动,欢迎本院历届校友和长期与本院精诚合作的单位代表届时来院参加庆典。

联系地址: 南京林业大学木材工业学院 邮编: 210037
电 话: 025-5427517, 5427518, 5427519 传真: 025-5421544

表 2 工作岗位甲醛浓度极限^[14]

Tab. 2 Occupational exposure limits for formaldehyde				
国 家	类 型	数 值	级 别	
比利时	临界极限	2.0 ppm	上限	
丹 麦	临界极限	1.2 mg/m ³	上限,新 0.4	
芬 兰	临界极限	1.0 ppm	上限	
荷 兰	临界极限	1.0 ppm	8 h 平均	
	最大合格值	2.0 ppm		
意大利	临界极限	1.0 ppm	上限	
挪 威	临界极限	10 ppm	上限	
瑞 典	临界极限	0.8 ppm	8 h 平均	
	最大合格值	1.0 ppm	上限 0.5 ppm	
瑞 士	临界极限	1.0 ppm	上限	
英 国	临界极限	2.0 ppm		
美国安全健康署	最大值	10 ppm	30 min /天	
	临界极限	5.0 ppm	上限	
	最大合格值	3.0 ppm	上限 (现在)	
	最大合格值	1.0或 15 ppm	(建议)	
美国工业卫生学管理联合会	最大合格值	2.0 ppm	极限	
美国职业健康和协会		1.2 mg/m ³	30 min 上限	
西 德	临界极限	1.0 ppm	上限	

表 3 室内空气甲醛浓度极限法规^[19]

Tab. 3 Indoor air exposure limit guidelines or regulations				
国 名	机 构	水平 ppm	法律情况	
丹 麦		0.12	法 律	
芬 兰		0.25	方 针	
		0.12	1983	
荷 兰		0.1	方 针	
意大利		0.1	方 针	
瑞 典		0.4	方 针	
美 国	(ASHRAE)采暖致冷与空调工程师协会	0.1	方 针	
	USAF	0.1		
	USN	0.1		
	(NASA)国家航空航天局	0.1		
	威斯康星州	0.6		
	明尼苏达州	0.5		
	住房和城市发展部	0.4	规 则	
西 德		0.1	方 针	

(未完待续)

4 参考文献

- 周明德.微型计算机硬件软件及其应用.清华大学出版社,1983
- 冯星、金逸峰主编.最新微机应用基础教程.电子科技大学出版社,1995
- 刘一星、则元京、师冈淳郎.木材横纹压缩大变形应力-应变关系的定量表征.林业科学(北京),1995,31(5): 436~ 442