

Oznaczanie zawartości wolnego formaldehydu w płytach wiórowych

Jednym z ujemnych zjawisk występujących przy stosowaniu żywic mocznikowo-formaldehydowych w produkcji płyt wiórowych jest wydzielanie się formaldehydu zarówno w czasie prasowania płyt jak i w czasie użytkowania płyt gotowych.

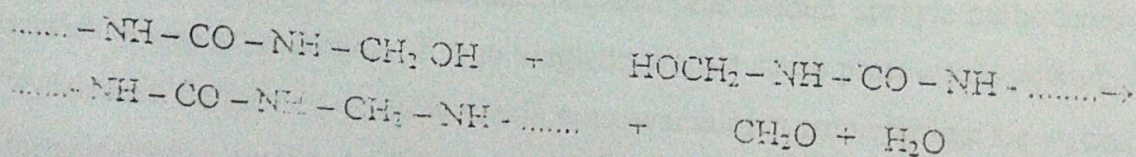
Formaldehyd (aldehyd mrówkowy CH_2O) silnie drażni błony śluzowe dróg oddechowych i spojówek oczu. Może również wywoływać stany zapalne błon śluzowych, skóry i jej odczyny uczuleniowe. Już przy małym stężeniu formaldehydu w powietrzu powstaje bolesne podrażnienie spojówek, łzawienie oraz wzmożone wydzielanie śluzu. Nowsze badania wykazały przypadki astmy u niektórych osób stykających się z formaldehydem. W zależności od wrażliwości osób, na działanie formaldehydu można przyjąć następujące graniczne wartości jego zawartości w powietrzu:

stężenie wyczuwalne węchem	0,15	-	0,3 mg/m^3
stężenie powodujące podrażnienie	0,3	-	0,9 mg/m^3
stężenie niemożliwe do zniesienia	0,9	-	6,0 mg/m^3

Biorąc pod uwagę, że w Europie około 90 – 95% płyt wiórowych wytwarzanych jest przy użyciu żywic mocznikowo-formaldehydowych, problem ograniczenia emisji formaldehydu z tych płyt jest bardzo aktualny.

Jak wiadomo, żywica mocznikowo-formaldehydowa stanowi produkt kondensacji mocznika z formaldehydem z roztworze wodnym. Część formaldehydu związana jest z cząstkami mocznika, tworząc w łańcuchach żywicy tak zwane mostki metylenowe ($-\text{CH}_2-$) lub mostki eterowe ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$). Liniowe łańcuchy żywicy mają jedną lub dwie końcowe grupy metylenowe ($-\text{CH}_2\text{OH}$). Pozostała część formaldehydu znajduje się w postaci nie związanej w żywicy i łatwo wydziela się w postaci gazu (wolny formaldehyd).

W procesie utwardzania w podwyższonej temperaturze następuje przestrzenne usieciowanie żywicy mocznikowej. Nietrwałe mostki eterowe i końcowe grupy metylenowe przechodzą w trwałe mostki metylenowe z jednoczesnym oddzieleniem formaldehydu. Proces ten można przedstawić za pomocą jednej z prawdopodobnych reakcji:

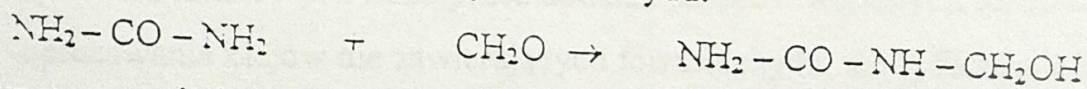


Wolniony formaldehyd przemieszcza się wraz z parą wodną do środka płyty i część jego wydostaje się przez boki płyt w trakcie prasowania.

Do podstawowych czynników, związanych z warunkami produkcji płyt można zaliczyć : skład i ilość utwardzacza, wilgotność wiórów zaklejonych, temperaturę i czas prasowania.

W celu przyspieszenia reakcji kondensacji żywic mocznikowo-formaldehydowych w czasie prasowania płyt stosowany jest utwardzacz, składający się z reguły z chlorku amonowego oraz składników opóźniających reakcję żywicy w okresie manipulacji zaklejonymi wiórami przed prasowaniem. Chlorek amonowy rozkłada się w podwyższonej temperaturze na amoniak i kwas solny. Wydzielający się amoniak reaguje z wolnym formaldehydem i formaldehydem z grup metylolowych żywicy, tworząc heksametylenoczteroaminę (urotropinę) . W miarę więc wzrostu ilości dodawanego chlorku amonowego zmniejsza się ilość wydzielającego się formaldehydu.

Mocznik jest najdawniej stosowanym składnikiem utwardzacza, mającym na celu ograniczenie ilości wydzielającego się formaldehydu:



W miarę wzrostu dodatku mocznika zmniejsza się ilość wolnego formaldehydu.

Wilgotność zaklejonych wiórów wywiera bardzo istotny wpływ na ilość wydzielającego się formaldehydu zarówno w procesie prasowania, jak i gotowych płyt. Wraz ze wzrostem wilgotności wiórów zaklejonych zwiększa się ilość wydzielającego się formaldehydu. W przypadku wilgotności wiórów wynoszącej 15 – 16% ilość wydzielonego formaldehydu jest o ok. 50% wyższa niż przy wilgotności wiórów wynoszącej 10%.

Szybkość odszczepiania się formaldehydu zależy bowiem nie tylko od koncentracji grup metylolowych i wartości pH, lecz także od obecności wody.

Jeśli chodzi o warunki prasowania, to na ilość wydzielającego się formaldehydu wpływa w pierwszym rzędzie czas prasowania, a także temperatura prasowania. Podwyższenie temperatury z jednej strony przyspiesza proces wydzielania się formaldehydu, z drugiej strony powoduje dodatkowe wydzielanie się formaldehydu z nietrwałych grup metylolowych i eterowych . Przedłużania czasu prasowania sprzyja zachodzeniu tych zjawisk w większym stopniu. Z tego względu wzrost czasu prasowania powoduje wzrost wydzielania się formaldehydu w czasie prasowania oraz zmniejszanie się wydzielania formaldehydu z gotowych płyt.

Na ilość wydzielającego się formaldehydu wpływa również gatunek drewna wiórów. Twierdzono np. większe wydzielanie się formaldehydu w czasie prasowania płyt z wiórów ębowych niż w czasie prasowania płyt z wiórów świerkowych czy sosnowych.

Wydzielanie się formaldehydu z gotowych płyt jest procesem na ogół długotrwałym, przy czym intensywność wydzielania się zależy od czasu i warunków użytkowania płyt. W miarę przedłużania się czasu składowania płyt zmniejsza się ilość wydzielającego się formaldehydu. Na wydzielaną ilość formaldehydu składa się wolny formaldehyd zawarty w płycie oraz formaldehyd powstający w wyniku termicznego i hydrolitycznego rozkładu kleju prowadzącego do odszczepiania się formaldehydu z cząstek żywicy. Na wydzielanie się formaldehydu istotny wpływ wywierają zatem zarówno wspomniane warunki produkcji płyt, jak i wilgotność, a szczególnie temperatura pomieszczenia, w którym użytkowane są płyty.

Do sposobów ograniczenia wydzielania się formaldehydu z gotowych płyt należą:

- zmniejszenie potencjalnych możliwości emisji, dokonywane w toku produkcji płyt (zmniejszenie stosunku molowego mocznika do formaldehydu, modyfikacja żywic mocznikowych m.in. przez dodatek środków wiążących formaldehyd, opracowanie klejów nie zawierających formaldehydu, modyfikacja lub zwiększenie ilości utwardzacza, ograniczenie wilgotności wiórów zaklejonych, pełniejsze utwardzenie żywicy w trakcie prasowania płyt, prawidłowe prowadzenie operacji chłodzenia i sezonowania płyt.
- ograniczenie emisji z gotowych płyt, dokonywane przed ich użytkowaniem (nanoszenie na powierzchnię i boki płyt środków wiążących formaldehyd lub farb absorbujących formaldehyd, pokrycie powierzchni i boków płyt warstwą materiału o ograniczonej przepuszczalności formaldehydu, np. oklejanie fornirem, laminowanie, malowanie, lakierowanie).

Oznaczanie ^{1aO}wydzielania się formaldehydu z płyt wiórowych obejmuje dwie główne czynności:

- wychwycenie formaldehydu wydzielającego się z płyty wiórowej
- ilościowe oznaczanie wychwyconego formaldehydu.

Proponowane dotychczas sposoby wychwytywania formaldehydu z płyt można podzielić na :

- metody odsysania polegające na umieszczeniu próbki płyty w naczyniu zamkniętym i odsysaniu powietrza wraz z wydzielającym się formaldehydem z dalszą absorpcją go przez wodę,

- metody dyfuzyjne polegające na umieszczeniu próbek płyty w naczyniu zamkniętym nad wodą lub inną cieczą absorbującą formaldehyd wydzielający się z płyty w określonej wilgotności powietrza i temperaturze,
- metody ekstrakcyjne polegające na ekstrakcji próbki płyty związkami nie tworzącymi z wodą mieszanin (toluen, ksylen, itp.).

Obecnie najbardziej rozpowszechnione są dwie metody: dyfuzyjna, tak zwana telkowa (metoda WKI) oraz ekstrakcyjna (metoda Perforator). Tę ostatnią wprowadzono z do normy brytyjskiej BS 5669:1979, do projektu normy niemieckiej DIN oraz do zaleceń ISO.

Do oznaczania ilości wychwyconego formaldehydu stosowane są metody dometryczne, kolorymetryczne, fotometryczne itp.

Do oznaczania formaldehydu zawartego w powietrzu pomieszczeń stosowane są powszechnie metody analizy gazowej.

Wobec coraz szerszego stosowania płyt wiórowych w budownictwie zaczęto wprowadzać przepisy określające maksymalne dopuszczalne stężenie formaldehydu w pomieszczeniach użytkowych oraz maksymalną ilość formaldehydu wydzielającego się z płyt wiórowych. Wytyczne dotyczące dopuszczalnej emisji formaldehydu z płyt wiórowych stosowanych w budownictwie, wydane w RFN, dzielą się na 3 klasy:

Klasa	Ilość formaldehydu w mg/100 g zs.pł.
E ₁	$Z_{\text{CHO}} < 8$
E ₂	$8 < Z_{\text{CHO}} < 10$
E ₃	$10 < Z_{\text{CHO}} < 30$

Uwaga: średnia półroczna w zakładzie producenta nie może przekraczać 5,5 mg CH₂O / 100 mg w odniesieniu do wilgotności 6,5 %

Oznaczanie wolnego formaldehydu w płytach wiórowych metoda Perforator

Metoda „Perforator” polega na ekstrakcji wolnego formaldehydu z płyt wiórowych w aparaturze przedstawionej na rysunku. Do ekstraktora 1 należy wlać wodę destylowaną w takiej ilości aby poziom był 1,5 cm poniżej rury przepływowej, co zapobiega przedostaniu się wody z ekstraktora do kolby okrągłodennej zawierającej tolueń. Równocześnie należy wlać 100 ml wody destylowanej do kolby stożkowej 4. Zanurzony w niej koniec rurki szklanej zabezpiecza przed ulatnianiem się formaldehydu do otoczenia.

kolbie 2 o pojemności 500 ml umieszcza się badaną próbkę o masie ok. 30g o określonej wilgotności, zalewając ją 200 ml toluenu. Po podłączeniu kolby do aparatury należy rozpocząć ogrzewanie i mierzyć czas ekstrakcji od momentu wrzenia toluenu i opadnięcia pierwszej kropli do ekstraktora.

Pary toluenu i formaldehydu skraplając się w chłodnicy opadają do lejka perforowanego w ekstraktorze. Formaldehyd znajdujący się w kroplach toluenu przy wypływie ich na powierzchnię zostaje rozpuszczony w wodzie a nadmiar toluenu spływa z powrotem do kolby z próbką płyty. Ekstrakcję należy prowadzić przez 2 godziny.

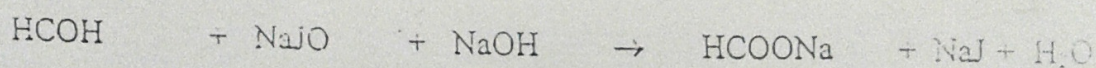
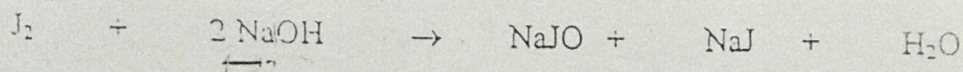
Temperatura cieczy w ekstraktorze 1 w czasie trwania ekstrakcji nie powinna przekraczać 40° C. Po 2 godzinach należy ekstrakcję przerwać i zestaw pozostawić do ostygnięcia.

Następnie przepłukać chłodnicę 3 wodą destylowaną. Woda po przemyciu chłodnicy spływa do ekstraktora wypierając znajdujący się w nim toluen. Po usunięciu całego toluenu (należy uważać żeby woda z ekstraktora nie przelała się do kolby z toluenem) z ekstraktora należy odłączyć kolbę od aparatury.

Wodę ze zlewki stożkowej i ekstraktora wylać do kolby miarowej o pojemności 500 ml. Przepłukać chłodnicę, ekstraktor i rurkę syfonową wodą destylowaną, którą następnie zlać do kolby miarowej i uzupełnić poziom do kreski. W tak przygotowanym roztworze formaldehydu należy oznaczyć jego udział metodą jodometryczną.

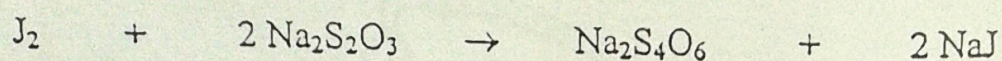
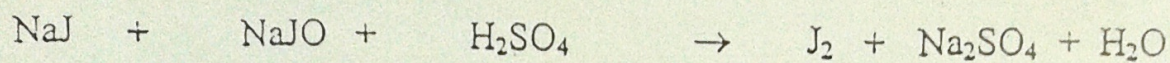
Przebieg miareczkowania jodometrycznego

25 ml badanego roztworu przenieść z kolby miarowej do kolby stożkowej o pojemności 250 ml. Następnie dodać 1,25 ml 0,1 n jodu i 5 ml 1n NaOH, zamknąć kolbę i odstawić w ciemne miejsce na 15 min. W środowisku alkalicznym powstaje podjodyn redukujący formaldehyd następująco:



Jak wynika z równań, jednej cząsteczce formaldehydu odpowiadają dwa atomy jodu, a więc gramorównoważnik formaldehydu stanowi połowę jego gramocząsteczki (15g).

Po upływie 15 min dodać 2,5 ml H₂SO₄ rozcieńczonego w stosunku 1:1 i kilka kropli skrobi. Po upływie minuty nie zużyty, wydzielony w środowisku kwaśnym jod odmiareczkować 0,01n tiosiarczanem:



Miareczkowanie przeprowadzić trzykrotnie. Równolegle przeprowadzić próbę zerową (zamiast roztworu badanego dodać 25 ml wody destylowanej). Zawartość formaldehydu obliczyć z dokładnością do 0,0001 % wg wzoru:

$$P_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{0,00015(V_1 - V_2)500}{G_0 \cdot 25} \cdot 100 = \frac{0,3(V_1 - V_2)}{G_0}$$

gdzie:

$P_{\text{CH}_2\text{O}}$ - zawartość wolnego formaldehydu w %

V_1 - objętość 0,01 n tiosiarczanu sodowego zużyta do miareczkowania próby zerowej (ml),

V_2 - objętość 0,01 n tiosiarczanu sodowego zużyta do miareczkowania próby właściwej,

G_0 - absolutnie sucha masa próbek płyt użytych do ekstrakcji.

