

Harnstoff als Formaldehydfänger in Holzwerkstoffen

Projektleiter: Dipl.-Chem. Karsten Aehlig
Bearbeiter: Dr. Sebastian Weidlich
Dipl.-Chem. Karsten Aehlig
Förderinstitution: BMWi/EuroNorm/INNO-KOM

1 Zielstellung

Das Hauptziel des Forschungsprojektes bestand in Untersuchungen zur Wirkungsweise von Harnstoff bei der Herstellung von Spanplatten mit UF-Harzen als Bindemittel mit dem Ziel der Reduzierung der nachträglichen Formaldehydabgabe.

Dazu war es erforderlich, Erkenntnisse zum Verhalten von Harnstoff bei der Variation von verschiedenen Parametern, wie Temperatur, Verarbeitungszustand, Ammoniakgehalt, Konzentration, Art der Zugabe im Plattenherstellungsprozess oder Modifizierung des Bindemittels, zu gewinnen. Für diese Untersuchungen mussten analytische Systeme und darauf aufbauende Bestimmungsmethoden entwickelt und bestehende Verfahren angepasst werden. Die genannten technologischen Einflussgrößen wurden bisher unzureichend oder gar nicht untersucht.

2 Ergebnisse

2.1 Modifizierung analytischer Methoden

Im Vorhaben wurde ein analytisches Verfahren auf Basis einer 1-L-Messzelle entwickelt, um Bindemittel hinsichtlich ihrer Formaldehydabgabe zu bewerten. Damit können unterschiedliche Matrices (fest, flüssig, Dispersionen, Lösungen, heterogene Mischproben) analysiert werden, wie ausgehärtete oder nicht ausgehärtete Bindemittel. Darüber hinaus ist eine Analyse von Matrixkombinationen nebeneinander möglich. So können Additive innerhalb der Bindemittelmatrix oder außerhalb untersucht werden.

Das Messprinzip zur Formaldehydabgabe beruht auf einer wässrigen Absorptionslösung, die mittels Acetylaceton photometrisch die Abgabe an Formaldehyd bestimmt.

Weiterhin wurde eine Apparatur zur Bestimmung der Formaldehyd- und Ammoniakabgabe bei erhöhten Temperaturen bis 140 °C auf Basis der Gasanalyse (DIN EN 717-2) entwickelt und angewendet. Diese Apparatur ermöglicht durch entsprechende Anpassung der Technologie eine Messung ohne Kondensationseffekte. Damit kön-

nen Holzwerkstoffe hinsichtlich ihrer Abgabe an Formaldehyd oder Ammoniak bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht werden. Die Bestimmung des Formaldehyds geschieht dabei äquivalent zur 1-L-Messzelle. Das Messprinzip der Ammoniakabgabe wird über eine wässrige Absorptionslösung und anschließende Derivatisierung mittels Berthelot-Reaktion umgesetzt.

Untersuchungen zur Bestimmung von freiem Harnstoff wurden im Vorhaben beschrieben und führten an realen Proben nicht zu den gewünschten Ergebnissen.

2.2 Wirkungsweise von Harnstoff als Formaldehydfänger

Einführend wurden Untersuchungen zur Korrelation von Gehalt und Abgabe von Formaldehyd vorgenommen. Dabei stellte sich im Ergebnis heraus, dass der Formaldehydgehalt aus Holzwerkstoffen, bestimmt durch den Perforatorwert, in keiner Weise mit der Abgabe an Formaldehyd, bestimmt mittels Kammerverfahren, übereinstimmt. Eine mögliche Erklärung liegt in der Anwendung von zusätzlichem Harnstoff in Holzwerkstoffen. Diese Verbindung kann unter Perforatorbedingungen das Zersetzungsprodukt Ammoniak bilden. Dieses steht dann als zusätzlicher Formaldehydfänger zur Verfügung.

Weiterhin erfolgte an industriell hergestellten Spanplatten die Bestimmung ihrer Formaldehyd- und Ammoniakabgabe bei höheren Temperaturen. Es zeigte sich, dass sowohl die Formaldehyd- als auch Ammoniakabgabe deutlich variieren. Spanplatten mit höherer Ammoniakabgabe wiesen im Vergleich eine geringere Formaldehydabgabe auf. Eine Erklärung liefert auch hier der Einsatz von nachträglich zugesetztem Harnstoff, der bei steigenden Temperaturen Ammoniak freisetzt und die Abgabe an Formaldehyd senkt.

Es wurden ebenso Chargen an Harnstoff hinsichtlich ihres Gehaltes und ihrer Abgabe an Ammoniak untersucht. Dabei zeigte sich, dass analytischer Harnstoff bereits bei niedrigen Temperaturen eine wesentlich geringere Ammoniakabgabe als techni-

scher Harnstoff zeigt. So war der Ammoniakgehalt entsprechend um ein Vielfaches höher. Wird die Zersetzungstemperatur von Harnstoff erreicht, nähern sich die Werte für die unterschiedlichen Harnstoffqualitäten wieder an.

Das Verhalten von Harnstoff wurde bei Temperaturen von 60 °C, 80 °C und 100 °C als Feststoff und in wässriger Lösung untersucht. Dabei zeigten sich signifikante Unterschiede zwischen gelöstem und festem Harnstoff. So wird aus Harnstoff in wässriger Lösung im Vergleich mehr Ammoniak abgegeben als aus festem. Dieser Aspekt wurde bei allen angewendeten Temperaturen beobachtet. Die Abgabe an Ammoniak ist dabei um ein Vielfaches höher. Offensichtlich wird der Harnstoff in wässriger Lösung schneller umgewandelt und zersetzt als der Feststoff.

Für die Untersuchungen an Bindemitteln wurden Vorzugsmethoden zur Prüfkörperherstellung entwickelt und angewendet.

Einführend wurde der Einfluss der Härterzugabemenge (Ammoniumnitrat) auf das Aushärtungsverhalten untersucht. Dazu erfolgte die Variation der Härterdosierung im Bereich von 0,6 % bis 4,0 % (bez. auf Feststoffgehalt des Bindemittels). An zwei industriell eingesetzten Bindemitteln wurde mittels Gelierzeitbestimmung dargestellt, dass eine Abhängigkeit besteht. So verläuft die Aushärtung von UF-Harzen ab einer Konzentration von 1,5 % Ammoniumnitrat ähnlich schnell. Eine weitere Erhöhung der Härterzugabe ist daher nicht notwendig. Zusätzlich wurde der Einfluss der Härterkonzentration auf die Formaldehydabgabe untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass der Einsatz von mehr Ammoniumnitrat auch mehr Formaldehyd entstehen lässt. Auch hier war zu erkennen, dass ab 1,5 % Ammoniumnitrat die Formaldehydabgabe nur noch unwesentlich zunimmt.

Weiterhin war der Einfluss der Harnstoffdosiermenge auf die Formaldehydabgabe aus ausgehärteten UF-Bindemitteln bei Zugabe als Feststoff Untersuchungsgegenstand. Dabei wurden Harnstoffkonzentrationen von 0 %, 1 %, 3 % und 5 %, bezogen auf Feststoffgehalt des Bindemittels, realisiert. Die Untersuchungstemperaturen lagen bei 80 °C, 100 °C,

20 °C und 140 °C. Es konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Harnstoffzugabe nicht unbedingt eine Senkung der Formaldehydabgabe nach sich zieht. Bei Temperaturen über 100 °C konnte nachgewiesen werden, dass die Senkung der Formaldehydabgabe mit einer Erhöhung der Ammoniakabgabe zusammenhängt. Daraus lässt sich ableiten, dass der entstehende Formaldehyd durch Ammoniak abgefangen wird. Dies wurde auch durch Untersuchungen des Einflusses der Harnstoffkonzentration auf die Formaldehydabgabe aus ausgehärteten UF-Bindemitteln bei Zugabe als wässrige Lösung bestätigt. Der beschriebene Effekt zeigte sich hier besonders deutlich, allerdings erst bei Temperaturen über 100 °C.

Damit führen diese Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass Ammoniak als Formaldehydfänger eine Senkung des Formaldehydabgabenniveaus erreicht.

Es wurden Laborspanplatten mit unterschiedlichen Konzentrationen an Harnstoff, mit Ammoniak-modifiziertem Harnstoff, ohne zusätzlichen Harnstoff und ausschließlich mit Ammoniak hergestellt und untersucht. Die Formaldehydabgabe aus den Laborspanplatten konnte gesenkt werden, wenn der eingesetzte Harnstoff mit Ammoniak behandelt wurde. Das Ergebnis ließ sich bei der Herstellung von weiteren Varianten nicht in dieser Deutlichkeit reproduzierbar wiederholen.

Auch an Laborspanplatten konnte gezeigt werden, dass eine Formaldehyd fangende Wirkung bei Temperaturen ab 90 °C mit einer erhöhten Abgabe an Ammoniak zusammenhängt. Weiterhin wurden Laborspanplatten mit unterschiedlichen Konzentrationen an Ammoniak und Harnstoff hergestellt. Es wurden der Perforatorwert (DIN EN 120), der Gasanalysenwert (DIN EN 717-2) und die Formaldehyd-emission nach Kammerprüfung (DIN EN 717-1) bestimmt. Eine deutliche Senkung des Formaldehydabgabenniveaus konnte in diesen Versuchen nicht gezeigt werden. Es zeigte sich jedoch, dass eine Behandlung mit Ammoniak ohne den Einsatz von Harnstoff das Abgabenniveau signifikant erhöht.

Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der Laborspanplatten wurden durch die Modifizierung nicht beeinflusst.