

Herstellung von formaldehydarmen Holzwerkstoffen mit modifiziertem Harnstoffeinsatz – UreaAdd

Manufacture of Low-formaldehyde Wood-based Materials by Applying Urea – UreaAdd

Projektleiterin

Project leader:

Dr. Almut Wiltner

Projektbearbeiter

Persons in-charge:

Dr. Almut Wiltner,
Andreas Weber

Fördermittelgeber

Funded by:

BMW i (INNO-KOM)

AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Zur Herstellung von Holzwerkstoffen werden nahezu ausschließlich synthetische Harze basierend auf Harnstoff-Formaldehyd- oder Melaminverstärkten Harnstoff-Formaldehyd-Systemen verwendet. Die Formaldehyd-emission aus Holzwerkstoffen unterliegt seit Jahren sinkenden Grenzwerten und führte zum Einsatz verschiedener Fängersubstanzen in den genannten Systemen. Harnstoff (HS) ist eine wirksame Fängersubstanz für Formaldehyd (FA) und wird daher oftmals nachträglich den Harzen zugesetzt, um nachfolgend niedrige FA-Emissionswerte zu erreichen. Nachteilig wirken sich dabei die sinkende mechanische Festigkeit und das steigende Quellverhalten mit zunehmendem HS-Einsatz aus. Zudem unterliegt HS Preisschwankungen. Aus den genannten Gründen ist eine Minimierung der nachträglich eingesetzten HS-Menge anzustreben.

Es wurden Untersuchungen zur Optimierung des zugesetzten HS hinsichtlich der folgenden Fragestellungen durchgeführt:

- In welcher Form wird HS zugesetzt: fest oder flüssig?
- Gibt es Unterschiede zwischen HS-Qualitäten?
- Welchen Einfluss hat die HS-Menge auf die Emission von FA?
- Welchen Einfluss hat die Art der Zugabe bei der Herstellung von mitteldichten Faserplatten?

INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

Synthetic resins based on urea-formaldehyde-reinforced or melamine-reinforced urea-formaldehyde systems are used almost exclusively to make wood-based materials. For years, formaldehyde emission from wood-based materials has been subject to decreasing limit values, which has led to the application of various captor substances in the abovementioned systems. Urea is an effective captor substance for formaldehyde. Therefore, it is often added to resins subsequently to achieve formaldehyde-emission values. Reduced mechanical strength and increased swelling behaviour are immanent disadvantageous effects the more urea is applied. And another fact is that urea is subject to fluctuation in price. For these reasons, minimisation of the subsequently applied urea quantities must be endeavoured.

There have been investigations into optimising the added urea regarding the following issues:

- In what form is urea added: solid or liquid?
- Are there any differences between urea qualities?
- What impact does the urea quantity have on the emission of formaldehyde?
- What impact does the kind of addition have in manufacturing medium-dense fibreboards?

ERGEBNIS

Zunächst wurden zwei Leimsysteme ausgewählt, die sich hinsichtlich des vorhandenen HS und dementsprechend den Emissionsgruppen von damit hergestellten Holzwerkstoffen (E1 und CARB) unterscheiden. Diese Leimsysteme wurden mit unterschiedlichen Anteilen von zusätzlich zugesetztem HS modifiziert und nach Aushärtung und Exposition bei verschiedenen Temperaturen und Haltezeiten hinsichtlich der FA-Emissionswerte charakterisiert. Zudem wurden die verbleibenden HS-Gehalte nach der Exposition bestimmt. Anschließend wurden Späne mit beiden Systemen beleimt. Der nachträglich zugesetzte HS wurde fest oder flüssig zum Leim gegeben bzw. die Späne mit HS-Lösung getränkt und anschließend getrocknet und beleimt. Die beleimten Spanproben wurden vor und nach einer thermischen Behandlung hinsichtlich des Abgabepotentials von FA untersucht. In den verschiedenen Vorversuchen wurden folgende Ergebnisse beobachtet:

- Die niedrigsten Emissionswerte für FA wurden bei Zugabe von flüssigem HS erzielt. Dabei konnten keine Unterschiede hinsichtlich der HS-Qualität ermittelt werden. Mit sinkenden FA-Emissionswerten traten steigende Emissionswerte für Ammoniak auf.
- Bis zu einer Zugabemenge von 4 % HS wurden, unabhängig von der Zugabeart, keine höheren Anteile an freiem HS im Vergleich zum unmodifizierten Leimsystem nachgewiesen. Bei Zugabe von höheren HS-Mengen steigt der Anteil an freiem HS in den Leim- bzw. beleimten Spanproben.

Anschließend wurden Laborspan- und Faserplatten mit den in Tab. 1 zusammengefassten Parametern hergestellt. Dabei wurde der

RESULT

At first, two gluing systems were selected, which were different regarding the quantity of urea contained and, therefore, were also different regarding the emission groups of the wood-based materials (E1 and CARB) made with them. These gluing systems were modified by various shares of additionally added urea and characterised after curing and exposure to varying temperatures and retention times with a view to their formaldehyde-emission values. Moreover, the urea contents retained after exposure were determined. Fibres were subsequently mixed with glue of either systems. The subsequently added urea was applied to the glue in solid or liquid form or the fibres were soaked in urea solution, then dried and mixed with glue. The glued fibre samples were investigated before and after thermal treatment regarding their emissive potential of formaldehyde. The following results were observed in the various preliminary tests:

- The lowest emission values for formaldehyde were obtained by adding liquid urea. Thereby, no differences in the urea quality could be determined. With decreasing formaldehyde-emission values, emission values for ammonia were increasing.
- Up to an addition quantity of 4 % of urea, regardless of the way of adding it, no higher shares of free urea were proven as compared to the unmodified gluing system. Additions of higher urea quantities have the share of free urea in the glued fibre samples rise.

Lab-scale particle boards or fibreboards were then produced applying the parameters as summarised in Tab. 1. Thereby, the subsequently added urea was applied as a 40 % solution.

Tab. 1: Parameter für Herstellung von Span- und Faserplatten mit modifiziertem HS-Einsatz (Zugabe von Hydrophobierungsmittel, 1.5 % Härter)

Tab. 1: Parameters of making particle boards or fibreboards by modified urea application (addition of a hydrophobing agent, 1.5 % curing agent)

Laborspanplatten, 460 mm x 440 mm, Dicke 11,5 mm, Rohdichte 680 kg/m ³ , einschichtig, Fichtenspäne, 200 °C, 140 s, 10 % Beleimungsgrad/Lab-scale chipboards, 460 mm x 440 mm, thickness 11.5 mm, density 680 kg/m ³ , single-layered, spruce chips, 200 °C, 140 s, 10 % degree of gluing			
Leimsystem/ Gluing system	HS (%)/ Urea (%)	Zugabe HS-Lösung/Addition of urea solution	Kennung/ Coding
„E1“	0		E1
	2	UF	E1_2
	4	UF	E1_4
	10	UF	E1_10
„CARB“	0		CARB
Laborfaserplatten, 440 mm x 460 mm, Dicke 17,5 mm, Rohdichte 750 kg/m ³ , einschichtig, Kiefer, 200 °C, 10 s/mm, 15 % Beleimungsgrad/Lab-scale fibreboards, 440 mm x 460 mm, thickness 17.5 mm, density 750 kg/m ³ , single-layered, pine, 200 °C, 10 s/mm, 15 % degree of gluing			
„E1“	0		E1
	4	Blowline, UF und HS-Lösung als Mischung blowline, UF and urea solution as a mix	E1_4_B-M
	4	Blowline, UF und HS-Lösung getrennt blowline, UF and urea solution separate	E1_4_B-G
	4	vor Refiner, UF in Blowline before refiner, UF in blowline	E1_4_Ref
	4	vor Trockner, UF in Blowline before dryer, UF in blowline	E1_4_Tro
	10	Blowline, UF und HS-Lösung als Mischung blowline, UF and urea solution as a mix	E1_10_B-M
„CARB“	0		CARB

nachträglich zugesetzte HS als 40%ige Lösung eingesetzt.

Die Laborplatten wurden anschließend mittels Gasanalyse und Kammerprüfung hinsichtlich des FA-Emissionswertes überprüft (Abb. 1). Zudem wurde der Anteil an freiem HS in den Plattenwerkstoffen ermittelt. Der Einfluss der HS-Zugabe auf die physikalisch-

Die lab-scale boards were checked by means of gas analysis and chamber testing regarding their formaldehyde-emission values (Fig. 1). Moreover, the share of free urea in the board material was ascertained. The impact of urea addition on the physical-mechanical parameters (tensile strength, swelling behaviour) was also checked (Fig. 2).

mechanischen Kennwerte (Querzugfestigkeit, Quellverhalten) wurde ebenfalls geprüft.

FAZIT

Die Modifizierung des E1-Harzsystems mit 4 % zusätzlichem HS führt zu deutlich reduzierten FA-Emissionswerten, die bei Spanplatten unter dem E1-Grenzwert liegen. Der nachträglich zugegebene HS (bis 4 %) kann in den Leimsystemen nach thermischer Behandlung nicht mehr nachgewiesen werden und wurde demnach als Fängersubstanz aufgebraucht. Größere Mengen zusätzlicher HS (10 %) resultieren in freiem HS in den Laborplatten und führen zu verringerter Quersugfestigkeit und erhöhter Dickenquellung. Demnach müssen die Pressparameter mit steigendem freiem HS-Anteil angepasst werden wie dies bei CARB-Leimsystemen üblicherweise angewandt wird. Bei Faserplatten traten besonders gute Emissions- und Festigkeitswerte bei getrennter Zugabe von HS-Lösung und UF-Harz auf.

CONCLUSION

Modification of the E1 resin system by 4 % of additional urea resulted in clearly reduced formaldehyde-emission values, which were below the E1 limit value in particle boards. The subsequently added urea (up to 4 %) cannot be identified any more in the gluing systems after thermal treatment and had therefore been used up as a captor substance. Larger quantities of additional urea (10 %) resulted in free urea in the lab-scale boards and led to reduced tensile strength and increased thickness swelling. Therefore, the pressing parameters must be adjusted along with the increasing free urea shares, as is usually applied in CARB gluing system. In fibreboards, particularly good emission and strength values were observed when the urea solution and the UF resin were applied separately.

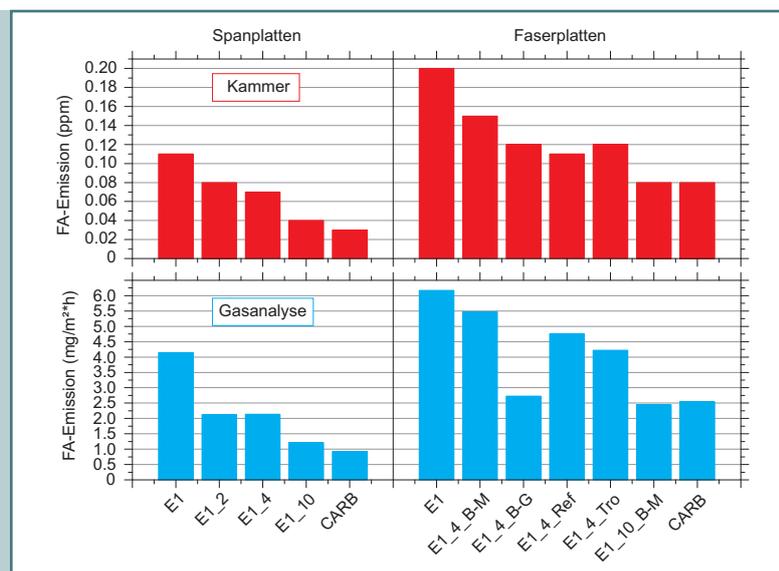


Abb. 1: Formaldehydemissionswerte an Laborspanplatten und Faserplatten in Abhängigkeit vom Harnstoffzusatz (siehe Tab. 1).

Fig. 1: Formaldehyde-emission values of lab-scale panel and fibreboards depending the addition of urea (see Tab. 1)