

Ανασκόπηση βιβλιογραφίας

Το πρόβλημα της έκλυσης φορμαλδεΐδης από σύνθετα προϊόντα ξύλου και εξελίξεις για την επίλυση του

I. X. Πετειναράκης και Π. Κ. Κάββουρας

Ινστιτούτο Μεσογειακών Δασικών Οικοσυστημάτων και Τεχνολογίας Δασικών Προϊόντων, ΕΘΙΑΓΕ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κατά τα τελευταία χρόνια έχει δημοσιευθεί ένας τεράστιος αριθμός ερευνητικών εργασιών που αναφέρονται στο πρόβλημα της έκλυσης φορμαλδεΐδης από σύνθετα προϊόντα ξύλου συγκολλημένα με ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης (UF) και έχει γίνει αξιόλογη πρόοδος στην εδραίωση γνώσης γύρω από το θέμα. Για την κατανόηση του προβλήματος παρουσιάζεται ως επιτακτική ανάγκη μια επίκαιρη βιβλιογραφική ανασκόπηση των μέχρι σήμερα γνώσεων. Οι αμινοπλαστικές ρητίνες και ειδικότερα οι ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης κατέχουν κυρίαρχη θέση μεταξύ των συνθετικών ρητινών, που χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία ξύλου. Οι λόγοι για την ευρύτατη διάδοση και χρήση των ρητινών UF είναι η σχετική ευκολία παραγωγής και διάθεσης, η τεχνικά καθιερωμένη παραγωγική διαδικασία, η υψηλή δραστικότητά τους, η επίτευξη σχετικά καλών τεχνικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος και η χαμηλή τιμή τους. Παρόλα αυτά, η αστάθεια των αμινο-μεθυλικών δεσμών σε περιβάλλον με υψηλή υγρασία και η ως εκ τούτου ευαισθησία της ρητίνης σε υδρόλυση έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση φορμαλδεΐδης στο περιβάλλον. Καθώς η παρουσία στον αέρα φορμαλδεΐδης έχει κατηγορηθεί ως υπεύθυνη για την πρόκληση στον άνθρωπο τουλάχιστον δυσφορίας, οι προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί προς την ανάπτυξη τεχνικών και μεθοδολογίας που θα μειώσουν ή και εκμηδενίσουν την έκλυση φορμαλδεΐδης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα σχετικών ερευνητικών εργασιών, το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπισθεί με τη χρήση κατάλληλου καταλύτη και διαφόρων προσθέτων ουσιών οι οποίες δρουν ως σταθεροποιητές του χημικού δεσμού, ως δεσμευτές της εκλυόμενης φορμαλδεΐδης και ως ρυθμιστές της οξύτητας. Οι όξινοι καταλύτες-σκληρυντές της ρητίνης παρέχουν το πλεονέκτημα μικρότερων χρόνων πίεσης και χαμηλότερων θερμοκρασιών κατά τη συμπίεση, αλλά ταυτόχρονα, οι οξυκαταλυόμενες ρητίνες εμφανίζουν μεγαλύτερη αποδέσμευση φορμαλδεΐδης με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η εξουδετέρωση του όξινου καταλύτη. Η παρούσα εργασία παρέχει μια ανασκόπηση των σημαντικότερων επιστημονικών εργασιών που σχετίζονται με τις χημικές αντιδράσεις των αμινοπλαστικών ρητινών, τη διαδικασία σκλήρυνσής τους, τους μηχανισμούς έκλυσης φορμαλδεΐδης από σύνθετα προϊόντα ξύλου συγκολλημένα με ρητίνες UF, την ευαισθησία των ρητινικών αυτών συστημάτων σε υδρόλυση και τις δυνατότητες χρήσης διαφόρων προσθέτων ουσιών, οι οποίες μπορούν να δράσουν ευεργετικά στη μείωση της εκλυόμενης φορμαλδεΐδης με παράλληλη διατήρηση των επιθυμητών φυσικών-μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος.

Λέξεις-κλειδιά: σύνθετα προϊόντα ξύλου, έκλυση φορμαλδεΐδης, καταλύτες, δεσμευτές φορμαλδεΐδης, υδρόλυση ρητίνης, ρυθμιστές pH.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΚΛΥΣΗ ΤΗΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ

Η φορμαλδεΐδη χρησιμοποιείται στην παραγωγή μεγάλου αριθμού βιομηχανικών και καταναλωτικών προϊόντων, όπως σύνθετων (συγκολλημένων) προϊόντων του ξύλου (αντικολλητά εσωτερικών χρήσεων, μοριοπλάκες, ινοπλάκες μέσης πυκνότητας, μονωτικές πλάκες), καλλυντικών, υφασμάτων (permanent press fabrics), τροφίμων (ως συντηρητικό), προϊόντων χαρ-

τιού (βελτίωση φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων), υλικών απολύμανσης κ.τ.λ. (Bishop 1979, Gollob, 1980).

Η βιομηχανία παραγωγής σύνθετων (συγκολλημένων) προϊόντων του ξύλου αντιμετωπίζει, από τη δεκαετία του '70, σοβαρά προβλήματα με το θέμα της έκλυσης πτητικών οργανικών ουσιών (VOC) και ειδικότερα φορμαλδεΐδης από τα προϊόντα της, καθώς είναι αποδεκτό ότι η πηγή του μεγαλύτερου μέρους της εκλυόμενης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου φορμαλδεΐδης είναι η κόλλα (Φιλίππου 1984). Η

ταυτόχρονη ύπαρξη σε χώρους κατοικίας ή εργασίας πολλών εσίων έκλυσης φορμαλδεΐδης γεννά το ερώτημα εάν η επίδραση της κάθε μίας στη συγκέντρωση φορμαλδεΐδης στον αέρα, είναι προσθετική. Σύμφωνα με τους Godish και Kanver (1985) οι συνυπάρχουσες στον ίδιο χώρο πηγές φορμαλδεΐδης εμφανίζονται σαν να δρουν ανταγωνιστικά και όχι προσθετικά. Όταν προϊόντα, που εκλύουν μεγάλη ποσότητα φορμαλδεΐδης συνυπάρχουν με προϊόντα μικρής «τοξικότητας», τα δεύτερα δρουν σαν μέσα απορρόφησης της φορμαλδεΐδης. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι μια μοριοπλάκα χαμηλής «τοξικότητας» είναι δυνατόν να δρα ως δεσμευτής φορμαλδεΐδης. Αναφέρεται μείωση στη συγκέντρωση φορμαλδεΐδης, που κυμαίνεται από 34 έως 72%, ανάλογα με την τοξικότητα των συνυπαρχόντων προϊόντων και το ποσοστό συμμετοχής στο ολικό φορτίο (Sundin 1986).

Με την επικάλυψη των ξυλοπλάκων με συμβατικά βερνίκια και βαφές, που δεν περιέχουν ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης, σχηματίζεται ένα αδιαπέραστο για τη φορμαλδεΐδη στρώμα και περιορίζεται η απελευθέρωσή της (Grigoriou 1987, Composite Panel Association 2003). Την ίδια δράση παρουσιάζει και η κόλλα PVAC, που επιστρώνεται σε πλάκα για την επένδυσή της με διακοσμητικό ξυλόφυλλο ή χαρτί. Είναι φανερό λοιπόν ότι ένα προϊόν που παρουσιάζει μεγάλη έκλυση φορμαλδεΐδης (κλάσης E3) είναι δυνατόν να «μεταμορφωθεί» σε προϊόν χαμηλής έκλυσης (κλάσης E1), εάν επικαλυφθεί με το κατάλληλο υλικό. Έχει μετρηθεί ότι σε χρόνο, που κυμαίνεται από 6 εβδομάδες έως 6 μήνες, ανάλογα με τη σύνθεσή τους, μειώνεται η έκλυση φορμαλδεΐδης στο επίπεδο της κλάσης E1. Τα βερνίκια πολυουρεθάνης και πολυεστέρα, δεν εκλύουν φορμαλδεΐδη και επιπλέον δρουν ως φραγμός στην φορμαλδεΐδη που πιθανόν εκλύει το υπόστρωμα (μοριοπλάκα ή ινοπλάκα). Αντίθετα, τα οξύ-καταλυόμενα βερνίκια αν και εμποδίζουν την έκλυση φορμαλδεΐδης από το υπόστρωμα (μοριοπλάκα ή ινοπλάκα), τα ίδια εκλύουν φορμαλδεΐδη. Διακοσμητικά φύλλα χαρτιού εμποτισμένα με αμινοπλάστες, συνεχίζουν να εκλύουν φορμαλδεΐδη, με τον ίδιο ρυθμό για σχεδόν ένα χρόνο. Ο μεγάλος σχετικός χρόνος σταθερής έκλυσης αποδίδεται στην εκτεταμένη «προσρόφηση» της φορμαλδεΐδης από το ξύλο. Το ξύλο δρα ως αποθήκη φορμαλδεΐδης που έχει «προσροφηθεί» από τα μόρια ή τις ίνες του κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού της ρητίνης (θερμή πίεση) αλλά αδυνατεί να συγκρατήσει τη συνολική ποσότητα που έχει προσροφήσει, όταν οι συνθήκες διαφοροποιηθούν από εκείνες της θερμής πίεσης. Έχουν

γίνει προσπάθειες διερεύνησης του μηχανισμού προσρόφησης και εκρόφησης της φορμαλδεΐδης από το ξύλο, αλλά εξακολουθούν να υπάρχουν κενά γνώσης (Ginzel 1973, Elbert 1995, Kanvouras 1997). Σε εργασία εμποτισμού με φορμαλδεΐδη ξυλομορίων διαφόρων μεγεθών και ειδών ξύλου, προκειμένου να μελετηθεί η συγκράτησή της, βρέθηκε ότι συγκρατήθηκαν 3,5 - 5 mg/g φορμαλδεΐδης από όλα τα είδη που μελετήθηκαν (Panyukov *et al.* 1990).

Όμως είναι επίσης αποδεκτό ότι και το ξύλο (ξυλομόρια, ίνες) εμπλέκεται στη διαδικασία έκλυσης φορμαλδεΐδης (Johns 1980, Tsapuk 1991, Schafer and Roffael 2000). Το ξύλο μπορεί να εμπλέκεται στην έκλυση της φορμαλδεΐδης είτε όταν λειτουργεί ως προσωρινή αποθήκη ή παγίδα της φορμαλδεΐδης κατά τη διάρκεια της θερμής πίεσης ή όταν το ίδιο υφίσταται υδροθερμική διάσπαση (Molhave 1969). Αναφέρεται (Vasilyev *et al.* 1990) ότι ανάλογα με το δασοπονικό είδος, την παρουσία φλοιού, σήψης κλπ., η φορμαλδεΐδη που απελευθερώνει το ξύλο, προσδιοριζόμενη με τη μέθοδο perforator, κυμαίνεται από 3 έως 8 mg/100 g ξηρού βάρους ξύλου. Ο Elbert (1995) μελέτησε την έκλυση φορμαλδεΐδης σε τρία δασοπονικά είδη. Το ξύλο σημύδας έδωσε τιμή perforator 7,9 mg/100 g ενώ το ξύλο ειδους πεύκου 4,6 mg/100 g. Το εύρημα συνδυάζεται με την περιεκτικότητα σε ημικυταρίνες των δασοπονικών ειδών που μελετήθηκαν. Ο Peterson *et al.* (1973) αναφέρει ότι η φορμαλδεΐδη που εκλύεται από μοριοπλάκες με ξύλο δρυός είναι σαφώς περισσότερη από εκείνη που εκλύεται από μοριοπλάκες με ξύλο πεύκης.

Η μείωση της εκλυόμενης φορμαλδεΐδης σε μηδενικά επίπεδα μπορεί να επιτευχθεί (Dunky 2000) με χρήση ρητινών με διαφορετική περιεκτικότητα σε μελαμίνη και μοριακούς λόγους F:U κάτω της μονάδας (ρητίνες MUF). Πέρα από αυτές τις αμινοπλαστικές ρητίνες, οι φαινολικές (PF) και πολύ-φαινολικές ρητίνες (ταννίνες) εμφανίζουν σχεδόν μηδενική έκλυση φορμαλδεΐδης με κατάλληλη σκληρύωση (Tomita and Hseb 1998, Dunky 2000). Αυτό οφείλεται στον ισχυρό δεσμό μεταξύ του (φαινολικού) αρωματικού πυρήνα και της φορμαλδεΐδης, ο οποίος είναι ανθεκτικός σε υδρόλυση. Φυσικά για να λειτουργήσει το σύστημα αυτό είναι απαραίτητο να εξουδετερωθεί όλη η «ελεύθερη» φορμαλδεΐδη που έχει πιθανόν εγκλεισθεί στο προϊόν.

Η παρούσα ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, που αναφέρεται στο πρόβλημα της έκλυσης φορμαλδεΐδης από τα συγκολλημένα με ουρία φορμαλδεΐδη προϊόντα του ξύλου, έγινε στο πλαίσιο σχετικού ερευνητικού

έργου του ΕΚΒΑΝ που υλοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Μεσογειακών Δασικών Οικοσυστημάτων και Τεχνολογίας Δασικών Προϊόντων.

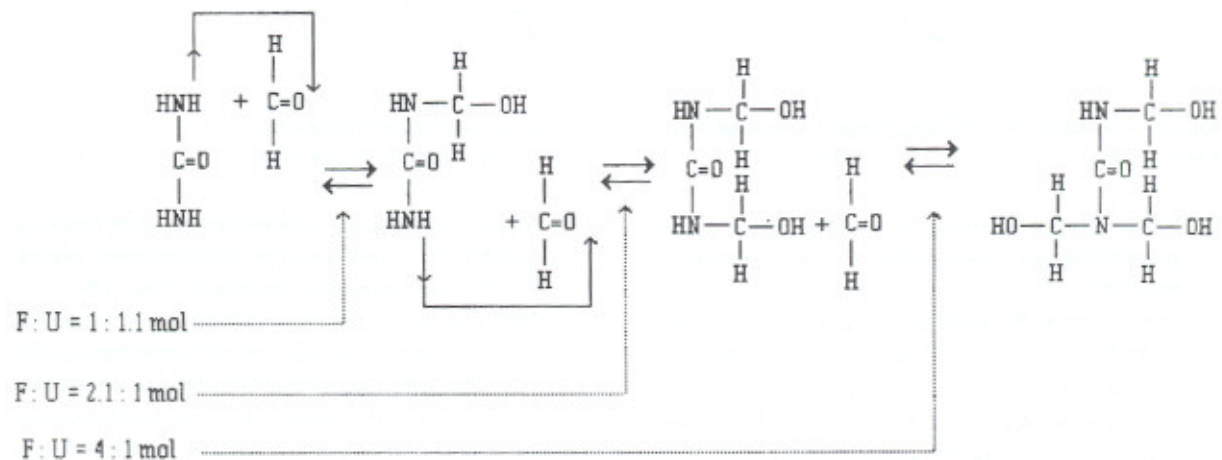
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΕΚΛΥΣΗΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ

Η εκλυόμενη στον αέρα φορμαλδεΐδη, από συγκολλημένα, με ουρία-φορμαλδεΐδη, προϊόντα του ξύλου, προέρχεται κυρίως από τις ακόλουθες πηγές (Walker 1964, Vale & Taylor 1964):

- Την «ελεύθερη φορμαλδεΐδη», που έχει «προσροφηθεί» από το ξύλο. Η φορμαλδεΐδη δεσμεύεται από το ξύλο χημικά αλλά και μηχανικά. Σε

προς ουρία (F:U) (Myers 1984) αλλά ελάχιστα επηρεάζεται από τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων και τη θερμοκρασία αντίδρασης, τουλάχιστον για λόγους από 1,5-2,3 (Hse 1974). Μπορεί να επιτευχθεί σημαντική μείωση της ελεύθερης φορμαλδεΐδης με μείωση του λόγου F:U, μόνο όταν ο λόγος είναι σχετικά μεγάλος. Για λόγους 1,2-1,3 η μείωση είναι μόνο οριακή. Έχει βρεθεί (Tinkelenberg et al. 1982) ότι υπάρχει παραβολική σχέση μεταξύ λόγου ουρίας προς φορμαλδεΐδη και της εκλυόμενης φορμαλδεΐδης από μοριοπλάκες (μέθοδος perforator).

Προϊόντα της δεύτερης φάσης (αντίδραση συμύκνωσης-σχηματισμός μακρομορίων) αλλά και



Εικ. 1. Αντίδραση ουρίας και φορμαλδεΐδης σε υδατικό διάλυμα (Skeist 1962).

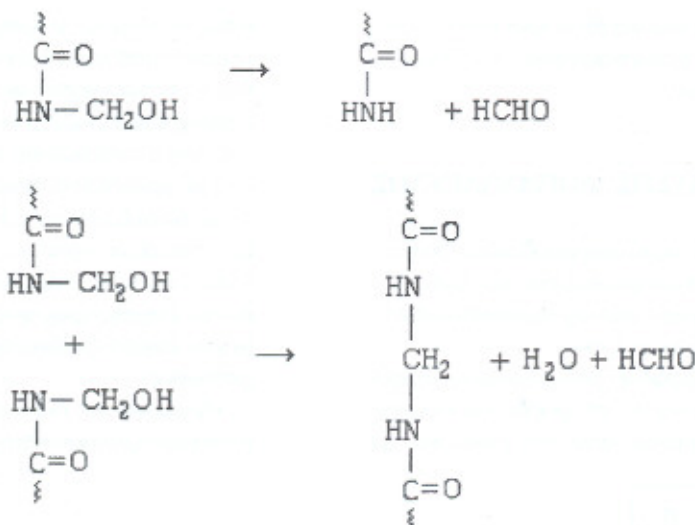
Fig. 1. Reaction of urea and formaldehyde in aqueous solution (Skeist 1962)

όξινο περιβάλλον σχηματίζει με την κυταρίνη δεσμούς οξυμεθυλενίου $[-O(CH_2O)_n]$. Παράλληλα η φορμαλδεΐδη αποτίθεται επάνω ή μέσα στις αλυσίδες της κυταρίνης (Walker 1964). Έτσι το ξύλο είναι δυνατόν να λειτουργήσει ως αποθήκη ή προσωρινός δεσμευτής της φορμαλδεΐδης.

- Μεθυλοπαράγωγα της πρώτης φάσης αντίδρασης ουρίας και φορμαλδεΐδης (αντίδραση προσθήκης), που περιέχονται στην κόλλα ως υπολειμματικά προϊόντα». Καθώς η αντίδραση προσθήκης είναι αντιστρεπτή (Εικ. 1), είναι αναμενόμενο σε ουδέτερο περιβάλλον, να συνυπάρχουν σε ισορροπία ουρία, φορμαλδεΐδη, μονομεθυλουρία και διμεθυλουρία (Skeist 1962). Η περιεκτικότητα της κόλλας σε «ελεύθερη φορμαλδεΐδη» αυξάνεται γενικά με την αύξηση του μοριακού λόγου φορμαλδεΐδης

της τρίτης φάσης (αντίδραση σταυροπολυμερισμού) περιέχουν ελεύθερες υδροξυ-μεθυλενομάδες (Skeist 1962), που δε συμμετείχαν στον σχηματισμό γεφυρών μεθυλενίου ή οξυμεθυλενίου. Οι ομάδες αυτές είναι δυνατόν να διασπαστούν με αποτέλεσμα την απελευθέρωση φορμαλδεΐδης (Εικ. 2). Δε θα πρέπει να αποκλειστεί και η περίπτωση σχηματισμού, κάτω από κατάλληλες συνθήκες, γεφυρών μεθυλενίου από γεπονικές υδροξυ-μεθυλενομάδες με ταυτόχρονη έκλυση φορμαλδεΐδης.

- Οι σχετικά ασταθείς δεσμοί οξυμεθυλενίου, που σχηματίζονται κατά τη δεύτερη και τρίτη φάση (αντίδραση μεταξύ τελικών μεθυλομαδών παρακείμενων μεθυλοπαράγωγων ή αλυσίδων) με την επίδραση θερμότητας είναι δυνατό να διασπαστούν

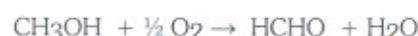


Εικ. 2. Συμμετοχή των ελεύθερων υδροξυ-μεθυλενομάδων στην έκλυση φορμαλδεΐδης (Skeist 1962)
Fig 2. Participation of free hydroxy-methylene groups in the liberation of formaldehyde (Skeist 1962)

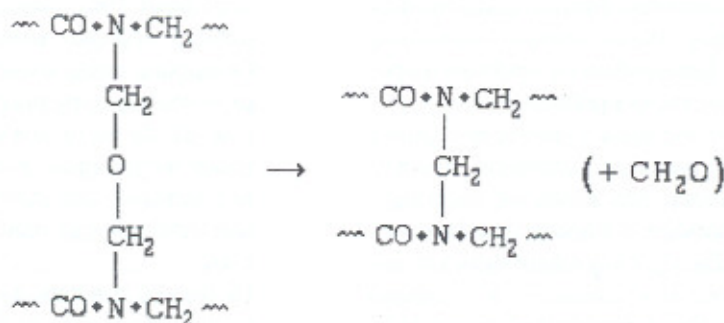
(Skeist 1962) δίνοντάς τους περισσότερο σταθερούς, δεσμούς μεθυλενίου και φορμαλδεΐδης (Εικ. 3).

- Ακόμα μετά τη θερμική διάσπαση των δεσμών οξυμεθυλενίου, που δημιουργούνται όταν μεθυλομάδες της κυτταρίνης και της λιγνίνης αντιδρούν με μεθυλομάδες της UF, πάλι σχηματίζονται δεσμοί μεθυλενίου και εκλύεται φορμαλδεΐδη.
- Υδρόλυση δεσμών μεθυλενίου (Εικ. 4) και οξυμεθυλενίου (Εικ. 5) σε ατελώς σταυροσυνδεμένα πολυμερή UF και σε αλυσίδες μεθυλοπαραγώγων, που δε συμμετείχαν στο σχηματισμό του «τρισιδιάστατου» πλέγματος (Troughton 1967).

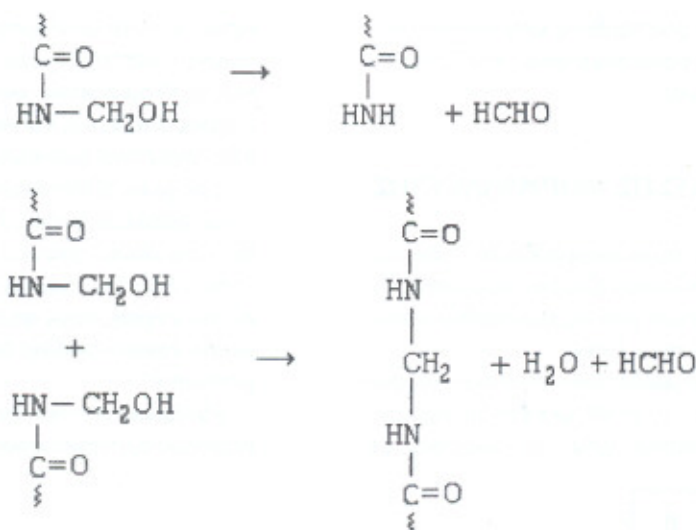
- Υδρόλυση δεσμών οξυμεθυλενίου, που δημιουργούνται όταν μεθυλομάδες της κυτταρίνης και της λιγνίνης αντιδρούν με μεθυλομάδες της UF.
- Μεθοξυλικές ομάδες ($-\text{OCH}_3$) είναι παρούσες τόσο στη λιγνίνη όσο και στα πολυσάκχαρα του ξύλου. Με υδρόλυση οι ομάδες αυτές μετατρέπονται σε μεθανόλη (Browning 1967) και η μεθανόλη με οξείδωση δίνει φορμαλδεΐδη (Vale and Taylor 1964):



Σύμφωνα με τα παραπάνω φαίνεται ότι υπάρχει



Εικ. 3. Θερμική διάσπαση δεσμών οξυμεθυλενίου (Skeist 1962)
Fig. 3. Thermal degradation of the oxynethylene bonds (Skeist 1962)



Εικ. 2. Συμμετοχή των ελεύθερων υδροξυ-μεθυλενομάδων στην έκλυση φορμαλδεΐδης (Skeist 1962)

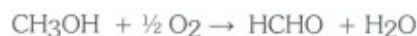
Fig 2. Participation of free hydroxy-methylene groups in the liberation of formaldehyde (Skeist 1962)

(Skeist 1962) δίνοντάς τους περισσότερο σταθερούς, δεσμούς μεθυλενίου και φορμαλδεΐδης (Εικ. 3).

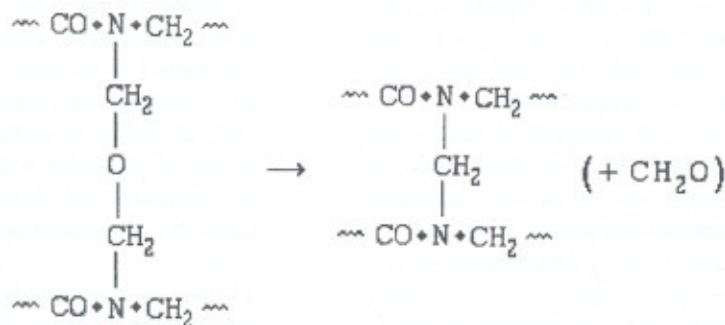
- Ακόμα μετά τη θερμική διάσπαση των δεσμών οξυμεθυλενίου, που δημιουργούνται όταν μεθυλομάδες της κυτταρίνης και της λιγνίνης αντιδρούν με μεθυλομάδες της UF, πάλι σχηματίζονται δεσμοί μεθυλενίου και εκλύεται φορμαλδεΐδη.
- Υδρόλυση δεσμών μεθυλενίου (Εικ. 4) και οξυμεθυλενίου (Εικ. 5) σε ατελώς σταυροσυνδεδεμένα πολυμερή UF και σε αλυσίδες μεθυλοπαραγώγων, που δε συμμετείχαν στο σχηματισμό του «τρισδιάστατου» πλέγματος (Troughton 1967).

- Υδρόλυση δεσμών οξυμεθυλενίου, που δημιουργούνται όταν μεθυλομάδες της κυτταρίνης και της λιγνίνης αντιδρούν με μεθυλομάδες της UF.

- Μεθοξυλικές ομάδες ($-\text{OCH}_3$) είναι παρούσες τόσο στη λιγνίνη όσο και στα πολυσάκχαρα του ξύλου. Με υδρόλυση οι ομάδες αυτές μετατρέπονται σε μεθανόλη (Browning 1967) και η μεθανόλη με οξείδωση δίνει φορμαλδεΐδη (Vale and Taylor 1964):

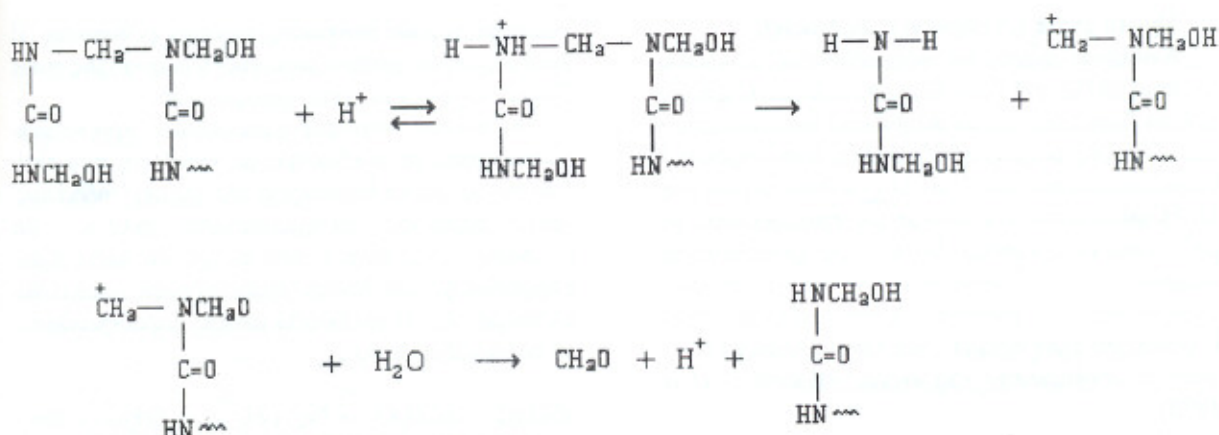


Σύμφωνα με τα παραπάνω φαίνεται ότι υπάρχει



Εικ. 3. Θερμική διάσπαση δεσμών οξυμεθυλενίου (Skeist 1962)

Fig. 3. Thermal degradation of the oxynethylene bonds (Skeist 1962)



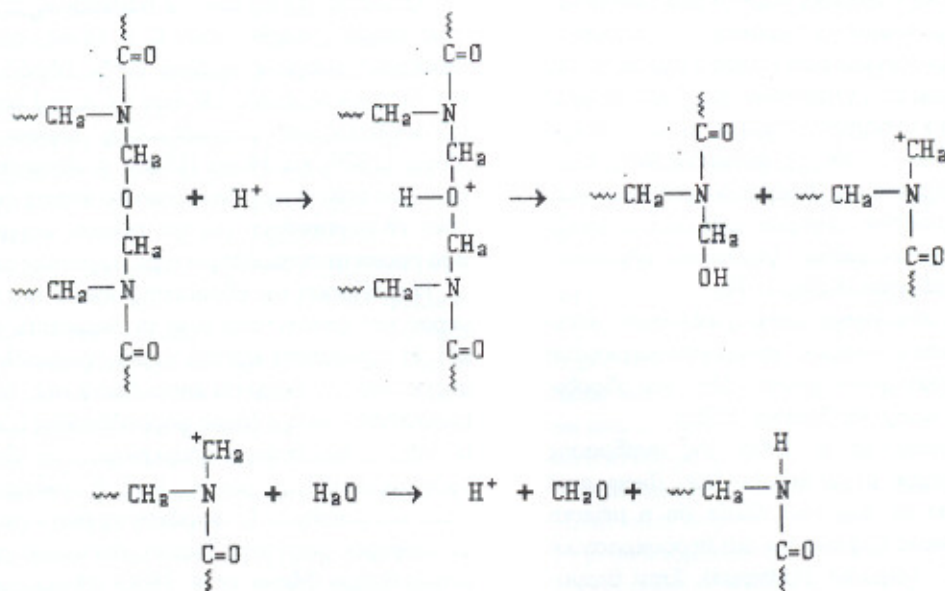
ΕΙΚ 4. Μηχανισμός υδρόλυσης δεσμών μεθυλενίου σε σταυροπολυμερή, που περιέχουν ομάδες -NH- (Troughton 1967).

Fig. 4. Mechanism of the hydrolysis reaction of the methylene bonds to crosslinked polymers containing -NH- groups (Troughton 1967)

δυνατότητα σημαντικής μείωσης της εκλυόμενης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου μέσω της ελαχιστοποίησης της συγκέντρωσης δεσμών οξυμεθυλενίου κατά την παραγωγή της κόλλας. Επίσης φαίνεται ότι ο εγκλεισμός κάποιας ποσότητας φορμαλδεΐδης στο τελικό προϊόν είναι αναπόφευκτος. Μέρος της «εγκλειστης» φορμαλδεΐδης δραπετεύει από το προϊόν μέσω μιας διαδικασίας αργής διάχυσης (Hanerto 1978, Verbestel 1979, Berge *et al.* 1980).

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΜΙΝΟΠΛΑΣΤΩΝ

Η όλη χημική αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό των σταυροπολυμερισμένων αμινοπλαστών επηρεάζεται από το μοριακό λόγο της φορμαλδεΐδης προς την ουρία, το pH, τη θερμοκρασία, το χρόνο και τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων. Στη διαδικασία αυτή διακρίνονται τρεις φάσεις (Skeist 1962, Baumann 1967).



ΕΙΚ 5. Μηχανισμός υδρόλυσης δεσμών οξυμεθυλενίου (Troughton 1967).

Fig. 5. Mechanism of hydrolysis of the oxymethylene bonds (Troughton 1967)

Πρώτη φάση (αντίδραση προσθήκης).

Αντίδραση ουρίας και φορμαλδεΐδης σε υδατικό διάλυμα (40%), pH 7 και θερμοκρασία 35 °C (θερμοκρασία δωματίου) για το σχηματισμό μεθυλοπαραγώγων. Ο λόγος φορμαλδεΐδης/ουρίας είναι σημαντικός για το σχηματισμό μόνο-, δι- ή τρι-μεθυλο-ουρίας (Εικ. 1). Η φάση αυτή «κλείνει» με την απομάκρυνση της μεθανόλης με απόσταξη (90 °C), που προστίθεται στη φορμόλη (37%) σε ποσοστό 6-15% για την αποφυγή πολυμερισμού και καθίζησης (Chen and Chen 1988). Η μεθανόλη είναι «τοξική» και είναι δυνατό να εμποδίσει τη «σκληρυνση» της κόλλας (Kollmann *et al.* 1975).

Δεύτερη φάση (αντίδραση συμπύκνωσης - σχηματισμός μακρομορίων).

Αντίδραση, σε pH 4,5 και θερμοκρασία 85-90 °C, μεταξύ τελικών υδροξυ-μεθυλενομάδων και αμινο-ομάδων οδηγεί στο σχηματισμό γεφυρών μεθυλενίου. Παράλληλα αντίδραση μεταξύ τελικών υδροξυ-μεθυλενομάδων μόνο οδηγεί στο σχηματισμό γεφυρών μεθυλεναιθέρα (Εικ. 2). Η φάση τερματίζεται με μεταβολή του pH σε 7-8. Ανάλογα με τη μορφή της παραγόμενης κόλλας εφαρμόζεται είτε απόσταξη σε κενό, 67% στερεά (κόλλα σε υγρή μορφή) ή ξήρανση με ψεκασμό (κόλλα σε σκόνη)

Τρίτη φάση (αντίδραση σταυροπολυμερισμού).

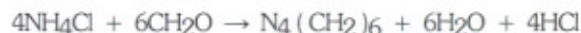
Προεξέχουσες πλευρικές υδροξυ-μεθυλενομάδες αντιδρούν με αμινο-ομάδες παρακείμενων αλυσίδων και σχηματίζονται γέφυρες μεθυλενίου ή παρακείμενες υδροξυ-μεθυλενομάδες γειτονικών αλυσίδων σχηματίζουν με αμοιβαία αντίδραση γέφυρες μεθυλεναιθέρα (Εικ. 3). Η ύπαρξη «ελεύθερης φορμαλδεΐδης» διευκολύνει την αντίδραση του σταυροπολυμερισμού γιατί επιτρέπει τη δημιουργία γεφυρών μεθυλενίου μεταξύ παρακείμενων αμινο-ομάδων γειτονικών αλυσίδων, με διαδοχική αντίδραση (Kelley 1970)

Στο τελικό στάδιο σχηματίζεται τριοδιάστατο πλέγμα. Μία θεωρητικά πλήρως σταυροπολυμερισμένη ρητίνη δεν περιέχει αμινο-ομάδες -NH-, και υδροξυ-μεθυλενομάδες -CH₂OH (Roffael 1982).

Μελέτη (Szesztay *et al.* 1993) της αντίδρασης σταυροπολυμερισμού με τη μέθοδο DSC (διαφορική θερμική ανάλυση με σάρωση) έδειξε ότι η μέγιστη ταχύτητα αντίδρασης εμφανίζεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 80-85°C (περιοχή εξώθερμη). Στην θερμοκρασιακή περιοχή 100-150 °C, παρατηρήθηκε έντονο το φαινόμενο της διάσπασης των γεφυρών μεθυλεναιθέρα, ενώ στην περιοχή των 170 °C πιθανότατα εμφα-

νίζεται φαινόμενο διάσπασης γεφυρών μεθυλενίου. Η υποβάθμιση της ρητίνης μετά από θέρμανσή της στους 170 °C, είναι πλέον ορατή (χρώμα, υφή).

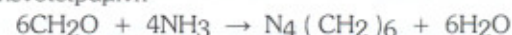
Οι κόλλες ουρίας-φορμαλδεΐδης χρησιμοποιούνται πάντα σε συνδυασμό με καταλύτη, που είναι υπεύθυνος για τη δημιουργία όξινου περιβάλλοντος. Άλατα αμμωνίου χρησιμοποιούνται συνήθως για το σκοπό αυτό. Αυτά αντιδρούν με την «ελεύθερη» φορμαλδεΐδη και δίνουν εξαμεθυλενοτετραμίνη και ελεύθερο οξύ. Η αντίδραση μπορεί απλουστευόμενη να παρασταθεί ως εξής:



Η δράση του καταλύτη και συνεπώς ο χρόνος ζωής (pot-life) της κόλλας μπορεί να διαφοροποιηθεί χρησιμοποιώντας (Vale and Taylor 1964):

α. άλατα οξέων διάφορης ισχύος,

β. αμμωνία και άλλες ουσίες, που δρουν ανταγωνιστικά ως προς την «ελεύθερη» φορμαλδεΐδη. Η αμμωνία αντιδρά με τη φορμαλδεΐδη και δίνει εξαμεθυλενοτετραμίνη



γ. ρυθμιστές οξύτητας (buffers).

ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΡΗΤΙΝΗΣ ΟΥΡΙΑΣ-ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ

Όπως συνάγεται από τα παραπάνω, με εξαίρεση τους δεσμούς καρβονυλίου C=O και τους σχετικά σταθερούς δεσμούς αμιδίου C-N, υδρόλυση όλων των δεσμών σε κόλλα UF έχει ως τελικό αποτέλεσμα την απελευθέρωση φορμαλδεΐδης. Σύμφωνα με τους Meyer (1979) και Myers (1986), η υδρόλυτική αστάθεια, των πολυμερισμένων ρητίνων ουρίας-φορμαλδεΐδης είναι υπεύθυνη για την έκλυση φορμαλδεΐδης από προϊόντα συγκολλημένα με τις ρητίνες αυτές.

Η αντίδραση της υδρόλυσης απαιτεί την παρουσία νερού και επιταχύνεται από τη θερμότητα και όξινο pH. Η ευαισθησία κόλλας ουρίας-φορμαλδεΐδης σε υδρόλυτική υποβάθμιση επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως ο λόγος φορμαλδεΐδης προς ουρία, ο βαθμός του σταυροπολυμερισμού, η «διαθέσιμη» υγρασία, το pH της ρητίνης μετά τη «σκληρυνση», το είδος του καταλύτη. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν τα διάφορα μοριακού βάρους πολυμερή σε διαφορετικό βαθμό (Meyer *et al.* 1980). Η αξιολόγηση της βαρύτητας καθενός από τους παράγοντες αυτούς έχει αποτελέσει το θέμα αρκετών ερευνητικών εργασιών (Plath 1967, Neusser and Zentner 1968, Petersen

et al. 1972, Andersen *et al.* 1976, Meyer 1979). Οι Robitscheck and Christensen (1976) θεωρούν ότι η υγρασία, έχει τη μεγαλύτερη βαρύτητα και ακολουθούν η θερμοκρασία και το pH.

Ο Myers (1986) έδειξε την ισχυρή επίδραση της σχετικής υγρασίας του αέρα στην έκλυση φορμαλδεΐδης. Αυξάνοντας τη σχετική υγρασία μέτρησε σημαντική αύξηση της φορμαλδεΐδης, που εκλύεται τόσο από ρητίνη ουρίας-φορμαλδεΐδης, όσο και από ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΐδης. Σε άλλη εργασία (Myers 1990), με χρόνο 4', θερμοκρασία 160°C και καταλύτη 0,7% χλωριούχο αμμώνιο, βρέθηκε ότι η μείωση της εκλύομενης φορμαλδεΐδης (80% σχετική υγρασία, 23°C) από πολυμερισμένη ρητίνη μπορεί να φθάσει το 80%, όταν ο μοριακός λόγος φορμαλδεΐδης προς ουρία μειωθεί από 1,6 σε 1,2. Μείωση του λόγου φορμαλδεΐδης προς ουρία έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των υδρόξυ-μεθυλενομάδων και των δεσμών μεθυλενοαιθέρα. Η επίδραση του pH στην έκλυση φορμαλδεΐδης εμφανίζεται επίσης σημαντική. Όταν το pH από 2,8 (καταλύτης φωσφορικό οξύ με αρχικό pH=3) έγινε 7,2 (πολυμερισμός χωρίς καταλύτη) η εκλύομενη φορμαλδεΐδη (60% σχετική υγρασία, και 23°C) μειώθηκε κατά 75% (max). Από τα παραπάνω μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι για να επιτευχθεί η ελαχιστοποίηση της έκλυσης φορμαλδεΐδης είναι επιθυμητή η διατήρηση του ουδέτερου pH. Σύμφωνα με τον Myers (1983), το είδος του καταλύτη επηρεάζει την έκλυση της φορμαλδεΐδης, ακόμα και στην περίπτωση, που το pH είναι περίπου το ίδιο. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα όπου συγκρίνονται οι καταλύτες χλωριούχο αμμώνιο (pH 2,3) και φωσφορικό οξύ (pH 2,8). Παρόλο που το χλωριούχο αμμώνιο είναι περισσότερο οξύ, η έκλυση φορμαλδεΐδης βρέθηκε να είναι μικρότερη. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην αντίδραση της αμμωνίας με τη φορμαλδεΐδη.

Σε πολλές ερευνητικές εργασίες (Roffael 1975, Myers 1983, 1986) φαίνεται ότι η έκλυση φορμαλδεΐδης από ρητίνη ουρίας-φορμαλδεΐδης μειώνεται σημαντικά με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού. Οι Roffael and Schriver (1985), έδειξαν ότι η φορμαλδεΐδη, που εκλύεται ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης μονομεθυλοπαραγώγων είναι τρεις φορές περισσότερο από εκείνη που εκλύεται από διμεθυλοπαραγώγα.

Ο Ginzal (1973), μελέτησε την επίδραση της θερμοκρασίας στην υδρόλυση πολυμερισμένης ρητίνης ουρίας-φορμαλδεΐδης. Η έκλυση της φορμαλδεΐδης από δείγμα κόλλας, που εκτέθηκε σε αέρα με σχετική υγρασία 100% και θερμοκρασία 70°C βρέθηκε να είναι περίπου 6 φορές μεγαλύτερη από την έκλυση

φορμαλδεΐδης από κόλλα που εκτέθηκε σε αέρα με σχετική υγρασία 100% και θερμοκρασία 20°C. Συμπερασματικά προκύπτει ότι πληροφορίες σχετικές με την αντοχή ενός τύπου κόλλας ουρίας-φορμαλδεΐδης σε υδρολυτική υποβάθμιση, παρέχουν μέτρο για την αξιολόγηση της καταλληλότητας της για παραγωγή συγκολλημένων προϊόντων του ξύλου, που θα χαρακτηρίζονται από χαμηλή έκλυση φορμαλδεΐδης.

ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΤΗΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ

Οι βιβλιογραφικές αναφορές στα πρόσθετα δέσμευσης φορμαλδεΐδης είναι μάλλον περιορισμένες και στην πλειοψηφία τους είναι διπλώματα ευρεσιτεχνίας (Myers 1985). Χρησιμοποιούνται διάφορες ουσίες, που αντιδρούν και δεσμεύουν χημικά την «έγκλειστη» φορμαλδεΐδη. Οι δεσμευτές της φορμαλδεΐδης προστίθενται:

- α. στη ρητίνη κατά την παραγωγή της,
- β. με το σκληρυντή,
- γ. χωριστά στα μόρια/ίνες του ξύλου πριν ή μετά από την επικάλυψή τους με την κόλλα.

Εκτός από τις ουσίες, που άμεσα δεσμεύουν τη φορμαλδεΐδη, χρησιμοποιούνται και ουσίες που ρυθμίζουν το pH και έτσι μειώνουν την υδρολυτική αστάθεια των ρητινών ουρίας-φορμαλδεΐδης και κατά συνέπεια την έκλυση φορμαλδεΐδης (Myers 1982).

Γενικά τα πρόσθετα δέσμευσης φορμαλδεΐδης θα πρέπει να συνδυάζουν την αποτελεσματικότητα στη δέσμευση της φορμαλδεΐδης με μικρό σχετικά κόστος και ελάχιστη αρνητική επίδραση στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του προϊόντος. Επιπλέον η χρήση τους δε θα πρέπει να επηρεάζει σημαντικά την τεχνολογία παραγωγής.

Πολλοί παραγωγοί ρητίνης προσθέτουν κατά τη δεύτερη φάση (αντίδραση συμπύκνωσης) περίσσεια ουρίας (O'Neill and Steiger 1976, Eisele *et al.* 1978), που αντιδρά με τις ελεύθερες υδρόξυ-μεθυλενομάδες όπως φαίνεται στην Εικόνα 2. Η πρακτική αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της έκλυσης φορμαλδεΐδης κατά τη θερμή πίεση, όμως αυξάνει την ευαισθησία της πολυμερισμένης ρητίνης στην υδρόλυση, καθώς συντελεί στην αύξηση του αριθμού των τελικών υδρόξυ-μεθυλενομάδων (Meyer *et al.* 1980). Επιπλέον έχει παρατηρηθεί (Petersen *et al.* 1972, 1973, 1974) ότι η προσθήκη της ουρίας επηρεάζει δυσμενώς την αποτελεσματικότητα της κόλλας και οδηγεί στην αύξηση της ποσότητας της χρησιμοποιούμενης κόλλας.

Σύμφωνα με άλλη μέθοδο, παρασκευάσματα λιγνίνο-σουλφωνικού αμμωνίου που έχουν ως βάση τα απόνερα χαρτοποιίας προστίθενται κατά την παρασκευή της κόλλας για τον έλεγχο της έκλυσης φορμαλδεΰδης (Sarkanen and Ludwig 1971, Calve and Brunette 1984) και παράλληλα τη βελτίωση των ιδιοτήτων της κόλλας (Glasser 1981). Υδροξυμεθυλενομάδες της λιγνίνης αντιδρούν με ελεύθερες υδροξυμεθυλενομάδες της ρητίνης ουρίας φορμαλδεΰδης και σχηματίζονται σταθεροί δεσμοί μεθυλενίου. Η αύξηση της δραστηριότητας της λιγνίνης προς τη φορμαλδεΰδη, και η αύξηση των αντιδρώντων με τη φορμαλδεΰδη σημείων (αιθέρες, υδροξυλικές, καρβονυλικές, καρβοξυλικές ομάδες και ομάδες που περιέχουν θείο) επιτυγχάνεται με τη διαδικασία της απομεθυλώσης (Gratzl 1979, Xinan *et al.* 1995) κατά την οποία αρκετοί αρωματικοί δακτύλιοι μετατρέπονται από γουαϊακόλη σε κατεχόλη. Αναφέρεται (Meyer *et al.* 1980, Roffael and Dix 1991) ότι κόλλες ουρίας-φορμαλδεΰδης στις οποίες έχουν προστεθεί λιγνίνο-σουλφωνικά άλατα, δίνουν βελτιωμένα συγκολλημένα προϊόντα ξύλου, αλλά μειονεκτούν στο ότι απαιτούν για την «πήξη» μεγαλύτερους χρόνους και υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι οι απλές κόλλες ουρίας-φορμαλδεΰδης.

Η πρακτική της προσθήκης των δεσμευτών φορμαλδεΰδης με το σκληρυντή, έχει χρησιμοποιηθεί από τον Meyer *et al.* (1980). Μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης αριθμού θειούχων παρασκευασμάτων (θειώδες νάτριο Na_2SO_3 , θειοθειικό νάτριο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, υδροθειούχο νάτριο NaHS , υποθειικό νάτριο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, διθειώδες νάτριο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, θειουρία $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, θείο, λιγνίνο-σουλφωνικό αμμώνιο) στην έκλυση φορμαλδεΰδης αλλά και στις μηχανικές ιδιότητες εργαστηριακών μοριοπλάκων. Τα θειώδη και διθειώδη αντιδρούν με τη φορμαλδεΰδη και παράγουν ένα ιοντικό προϊόν προσθήκης με τη μορφή: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3^-$ (Meyer 1979). Κατά τον ίδιο περίπου τρόπο συμπεριφέρονται και τα θειοθειικά (υποθειώδη). Από τα παραπάνω εμφανίζεται ως αναμενόμενο τα θειούχα παρασκευάσματα να δρουν ως δεσμευτές της ελεύθερης φορμαλδεΰδης που περιέχεται στην κόλλα. Τα πειραματικά ευρήματα δείχνουν ότι το υποθειικό νάτριο και το διθειώδες νάτριο προστιθέμενα σε αναλογία 5% (στερεά κόλλας) δρουν ικανοποιητικά ως δεσμευτές χωρίς να επηρεάζουν αρνητικά τις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες του προϊόντος.

Με βάση πειραματικά ευρήματα, φαίνεται ότι το ξύλο δρα ανταγωνιστικά προς τους δεσμευτές και μειώνει την αποτελεσματικότητά τους. Δηλαδή, φαίνεται ότι το ξύλο απορροφά μέρος της ελεύθερης φορμαλ-

δεΰδης και την απελευθερώνει αργότερα, μετά τη «στερέωση» της κόλλας, όταν πλέον τα θειούχα πρόσθετα δεν είναι σε θέση να δεσμεύσουν φορμαλδεΰδη. Το θέμα αποτελεί οπωσδήποτε αντικείμενο έρευνας.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μία άλλη πρακτική για τη μείωση της φορμαλδεΰδης, που εκλύεται από συγκολλημένα προϊόντα, είναι η προσθήκη στο μείγμα της κόλλας παρασκευασμάτων, που να ρυθμίζουν το pH έτσι ώστε να μην εμποδίζεται ο πολυμερισμός αλλά παράλληλα να εξουδετερώνεται το οξύ περιορίζοντας έτσι την υδρολυτική διάσπαση δεσμών και την έκλυση φορμαλδεΰδης. Αναφέρονται στη βιβλιογραφία επιτυχείς προσεγγίσεις στο θέμα (Tiedeman and Gillem 1975, Higuchi and Sakata 1979). Ο Myers (1983) χρησιμοποίησε οξειδία ή υδροξείδία μετάλλων με χαμηλό ισοδύναμο βάρους (αργίλιο, υδροξείδιο του αργιλίου, μαγνησία), που πρόσθεσε στην κόλλα σε διάφορες μορφές. Ικανοποιητικά αποτελέσματα, ως προς την υδρολυτική σταθερότητα, είχε με υδροξείδιο του μαγνησίου (10 g / 100 g διαλύματος κόλλας) και με αργίλιο (0,34 g / 100 g διαλύματος κόλλας).

Οι τεχνικές, που επιδιώκουν τη μείωση της έκλυσης φορμαλδεΰδης με την προσθήκη δεσμευτών χωριστά στα μόρια ή στις ίνες του ξύλου πριν ή ύστερα από την επικάλυψή τους με την κόλλα, καλύπτονται βιβλιογραφικά από τον Myers (1985) για την περίοδο 1960-1984. Διακρίνονται οι ακόλουθες πρακτικές:

- Στα ξυλομόρια προστίθεται, πριν από τον ψεκασμό της κόλλας μικρή ποσότητα λιγνινοκυτταρινούχων υλικών εμποτισμένων με δεσμευτές (ουρία, μελαμίνη).
- Τα ξυλομόρια ψεκάζονται, πριν ή μετά από την κόλλα, με ουσίες δραστικές προς τη φορμαλδεΰδη (λιγνινο-σουλφωνικό αμμώνιο, ανθρακικό αμμώνιο, ουρία, όξινο θειώδες νάτριο).
- Στο υλικό της μεσαίας στρώσης της μοριοπλάκας προστίθεται δεσμευτής (ουρία) και για τη συγκόλληση χρησιμοποιείται ισοκυανιδίο, κόλλα μη εκλύουσα φορμαλδεΰδη.

Από τις περιγραφόμενες μεθόδους διακρίνεται η μέθοδος Graser (1977) όπου πριν από τον ψεκασμό της κόλλας προστίθεται στα ξυλομόρια ποσότητα (5%) κυτταρινικών ινών εμποτισμένων με διάλυμα ουρίας (περίπου 2% ουρία μετά την ξήρανση). Η κόλλα με λόγο F/U = 1,4, προστίθεται σε ποσοστό 8,5%. Με βάση την τιμή perforator, οι παραγόμενες μοριοπλάκες κατατάσσονται στην κατηγορία E1, ενώ οι μηχανικές τους ιδιότητες εμφανίζονται ικανοποιητικές.

ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΜΟΡΙΟΠΛΑΚΩΝ ΚΑΙ ΙΝΟΠΛΑΚΩΝ

Τα αίτια, που ευνοούν την εμφάνιση υδρολυτικών φαινομένων σε συγκολλημένα προϊόντα του ξύλου, θα πρέπει να αναζητηθούν τόσο στις χρησιμοποιούμενες μεταβλητές παραγωγής όσο και στο περιβάλλον αποθήκευσης και χρήσης του προϊόντος (Passialis *et al.* 1985, Mantanis and Markezini 1988, Markezini 1994). Τα υδρολυτικά φαινόμενα στις μοριοπλάκες και τις ινοπλάκες εκδηλώνονται με αυξημένη έκλυση φορμαλδεΐδης και υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων (Christensen 1972, Ginzl 1973).

Κατά τη διάρκεια της θερμής πίεσης τα υδρολυτικά φαινόμενα (έκλυση φορμαλδεΐδης υποβάθμιση μηχανικών ιδιοτήτων) γίνονται τόσο εντονότερα όσο αυξάνεται ο χρόνος πίεσης, η θερμοκρασία πίεσης και η υγρασία του μείγματος ξύλου-κόλλας (Petersen *et al.* 1973, 1974). Ο βαθμός εμφάνισης υδρολυτικών φαινομένων μετά το τέλος της θερμής πίεσης, επηρεάζεται από τον τύπο της χρησιμοποιούμενης ρητίνης, το χρόνο έκθεσης σε συνθήκες, που ευνοούν την υδρόλυση, τη θερμοκρασία, τη σχετική υγρασία του αέρα και κατά συνέπεια την υγρασία του ξύλου, και την ποσότητα του καταλύτη. Ο χρόνος παραμονής των πλακών στον τροχό ψύξης εμφανίζεται να επηρεάζει σημαντικά την αντοχή σε εφελκυσμό των μοριοπλάκων (Robitschek and Christensen 1976). Σύμφωνα με τους Neusser και Schall (1970), τα υδρολυτικά φαινόμενα περιορίζονται δραστηρικά όταν η υγρασία του προϊόντος (μοριοπλάκα) είναι όχι μεγαλύτερη από 9%, η θερμοκρασία κατά τη σποίβαξη (μετά την ψύξη) όχι μεγαλύτερη από 75°C, ο καταλύτης (χλωριούχο αμμώνιο) να μην υπερβαίνει το 1,5% των στερεών της κόλλας, και ο μοριακός λόγος F:U να είναι οπωσδήποτε μικρότερος από 1,6.

Ο Ginzl (1973) σε ερευνητική εργασία του δείχνει την ισχυρή επίδραση της θερμοκρασίας και της υγρασίας στην εμφάνιση υδρολυτικών φαινομένων, μέσω της προσομοίωσης περιβάλλοντος αποθήκευσης. Η παρατηρούμενη μείωση στην αντοχή σε εφελκυσμό, μετά από αποθήκευση σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας αποδίδεται όχι μόνο στην υδρολυτική διάσπαση δεσμών κόλλας-ξύλου, αλλά και στη ρίκνωση και διόγκωση του ξύλου, που συντελούν στη μηχανική καταπόνηση των δεσμών. Σε φυσιολογικές συνθήκες χρήσης η διαδικασία της ποιοτικής υποβάθμισης μοριοπλάκων και ινοπλάκων είναι εξαιρετικά αργή (Passialis *et al.* 1985). Η διαδικασία επιταχύνεται μόνο όταν η σχετική υγρασία είναι μεγαλύτερη από 70% και η θερμοκρασία μεγαλύτερη από

65°C (Wittmann 1962). Η μη αντιστρεπτή κατά πάχος διόγκωση εμφανίζεται ως το πλέον αξιόπιστο κριτήριο για αξιολόγηση της αντοχής σε υδρόλυση μοριοπλάκων και ινοπλάκων (Boehme 1991).

ΣΧΕΣΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ - ΕΚΛΥΣΗΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ

Οι μεταβλητές παραγωγής, που επηρεάζουν την έκλυση φορμαλδεΐδης κατά την παραγωγή και τη χρήση προϊόντων ξύλου συγκολλημένων με κόλλα UF είναι, σύμφωνα με αυτά που έχουν ήδη αναφερθεί, η υγρασία του μείγματος ξύλου-κόλλας, το είδος του ξύλου, το είδος και η ποσότητα του σκληρυντή, η θερμοκρασία πίεσης, ο χρόνος πίεσης, η εφαρμοζόμενη διαδικασία ψύξης του προϊόντος, ο χρόνος και οι συνθήκες αποθήκευσης, η υγρασία του τελικού προϊόντος. Ο Sundin (1979) αξιολογεί τη θερμοκρασία πίεσης ως την πλέον αποφασιστική για την έκλυση φορμαλδεΐδης μεταβλητή. Οι Vasilén *et al.* (1988) πιστεύουν ότι εκτός από τη θερμοκρασία και η διάρκεια της πίεσης επηρεάζει σημαντικά την έκλυση φορμαλδεΐδης κατά την παραγωγή. Οι Petersen *et al.* (1973, 1974), χρησιμοποιώντας διάφορους καταλύτες [NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, MgCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$] καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η έκλυση φορμαλδεΐδης κατά την παραγωγή και αποθήκευση μοριοπλάκων συγκολλημένων με κόλλα UF, επηρεάζεται όχι μόνο από τις συνθήκες της θερμής πίεσης (χρόνος πίεσης, θερμοκρασία), αλλά και από τον τύπο και την ποσότητα του χρησιμοποιούμενου καταλύτη. Η μικρότερη έκλυση φορμαλδεΐδης σημειώθηκε όταν χρησιμοποιήθηκε NH_4Cl σε ποσοστό 2,5%. Η έκλυση φορμαλδεΐδης μειώνεται είτε με αυξανόμενη τη θερμοκρασία πίεσης όταν ο χρόνος πίεσης είναι σταθερός είτε με αυξανόμενο το χρόνο πίεσης όταν η θερμοκρασία πίεσης διατηρείται σταθερή. Ακόμα έχει βρεθεί ότι η επίδραση της υγρασίας στην έκλυση φορμαλδεΐδης επηρεάζεται από την ποσότητα της περιεχόμενης κόλλας.

Ο Plath (1967) μελετώντας την επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου πίεσης στην έκλυση φορμαλδεΐδης βρήκε μία βαθμιαία μείωση της εκλυόμενης φορμαλδεΐδης με αυξανόμενο το χρόνο και τη θερμοκρασία πίεσης. Η στατιστική ανάλυση αποδεικνύει ότι η επίδραση των δύο αυτών μεταβλητών είναι στατιστικά σημαντική. Η κατανομή της πυκνότητας στο πάχος πλάκας MDF επηρεάζει την έκλυση φορμαλδεΐδης (Marutzky *et al.* 1992). Πλάκες MDF με μεγάλη πυκνότητα των εξωτερικών στρώσεων, βρέθηκε να

εκλύουν περίπου το μισό από αυτό που εκλύουν πλάκες του ίδιου υλικού με χαμηλή πυκνότητα των εξωτερικών στρώσεων.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η έκλυση φορμαλδεΐδης από τα τελικά συγκολλημένα προϊόντα είναι δυνατό να μειωθεί σημαντικά, μέσω της βελτιστοποίησης των μεταβλητών παραγωγής θερμοκρασία, πίεση, χρόνος πίεσης και υγρασία μείγματος ξύλου κόλλας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, φαίνεται ότι τα αίτια, που ευνοούν την εμφάνιση υδρολυτικών φαινομένων σε συγκολλημένα προϊόντα του ξύλου, θα πρέπει να αναζητηθούν τόσο στις χρησιμοποιούμενες μεταβλητές παραγωγής όσο και στο περιβάλλον αποθήκευσης και χρήσης του προϊόντος. Οι μεταβλητές παραγωγής, που επηρεάζουν την έκλυση φορμαλδεΐδης κατά την παραγωγή και τη χρήση προϊόντων ξύλου συγκολλημένων με κόλλα UF είναι η υγρασία του μείγματος ξύλου-κόλλας, το είδος του ξύλου, το είδος και η ποσότητα του σκληρυντή, η θερμοκρασία πίεσης, ο χρόνος πίεσης, η εφαρμοζόμενη διαδικασία ψύξης του προϊόντος, ο χρόνος και οι συνθήκες αποθήκευσης και η υγρασία του τελικού προϊόντος. Η ευαισθησία κόλλας ουρίας-φορμαλδεΐδης σε υδρολυτική υποβάθμιση επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως ο λόγος φορμαλδεΐδης προς ουρία, ο βαθμός του σταυροπολυμερισμού, η «διαθέσιμη» υγρασία, το pH της ρητίνης μετά τη «σκληρυνση», το είδος του καταλύτη. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν τα διαφόρου μοριακού βάρους πολυμερή σε διαφορετικό βαθμό.

Οι όξινοι καταλύτες-σκληρυντές της ρητίνης παρέχουν το πλεονέκτημα μικρότερων χρόνων πίεσης και χαμηλότερων θερμοκρασιών κατά τη συμπίεση, αλλά ταυτόχρονα, οι οξυκαταλυόμενες ρητίνες εμφανίζουν μεγαλύτερη αποδέσμευση φορμαλδεΐδης με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η εξουδετέρωση του όξινου καταλύτη. Η προσθήκη ουσιών που ρυθμίζουν το pH καθώς και ουσιών που δεσμεύουν χημικά την εκλύσιμη φορμαλδεΐδη έχει συμβάλει σημαντικά στη μείωση της ελεύθερης φορμαλδεΐδης. Με την προσθήκη ρυθμιστών pH εμποδίζεται ο πολυμερισμός και παράλληλα εξουδετερώνεται η οξύτητα λόγω των φαινομένων υδρόλυσης περιορίζοντας έτσι την υδρολυτική διάσπαση δεσμών και την έκλυση φορμαλδεΐδης. Ως δεσμευτές φορμαλδεΐδης χρησιμοποιούνται διάφορες ουσίες, που αντιδρούν και δεσμεύουν χημικά την «έγκλειστη» φορμαλδεΐδη. Οι δεσμευτές της

φορμαλδεΐδης προστίθενται είτε στη ρητίνη κατά την παραγωγή της, είτε με το σκληρυντή είτε χωριστά στα μόρια/ίνες του ξύλου πριν ή μετά από την επικάλυψή τους με την κόλλα. Σημαντικός παράγοντας θεωρείται το γεγονός ότι τα πρόσθετα δέσμευσης φορμαλδεΐδης θα πρέπει να συνδυάζουν την αποτελεσματικότητα στη δέσμευση της φορμαλδεΐδης, μικρό σχετικά κόστος και ελάχιστη αρνητική επίδραση στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του προϊόντος. Επιπλέον η χρήση τους δε θα πρέπει να επηρεάζει σημαντικά την τεχνολογία παραγωγής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ANDERSEN, LUNDQUIST, L. G. and MOLHAVE, L., 1976. The effect of air humidity and sulphur dioxide on formaldehyde emission from a construction material (chipboard). *Holzforchung und Holzverwertung*, 28: 120-121.
- BAUMANN, H., 1967. Leime und Kontaktkleber. Springer-Verlag. Berlin 1967.
- BERGE A., MELIEGAARD, B., HANETHO, P. and ORMSTAND, E.B. 1980. Formaldehyde release from particleboard-Evaluation of mathematical model. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 38:251.
- BISHOP, C. B., 1979. Medical Aspects. Particle board today and tomorrow. *International particleboard symposium FESYP 78*. Stuttgart.
- BOEHME, C., 1991. Hydrolysebeständigkeit von formaldehydamen bzw. formaldehydfrei verleimten Spanplatten. *Holz als Roh-undWerkstoff*, 49:261-269.
- CALVE, L. R. and BRUNETTE, G. G., 1984. Reducing formaldehyde emission from particleboard with urea-salt or sulfite liquor. *Adhesives Age*, 9(27): 29-34.
- CHEN, C. M. and CHEN, S.L., 1988. Effects of methanol on the reactions of the phenol-formaldehyde system. *Forest Products J.*, 38(5): 49-52.
- CHRISTENSEN, R., 1972. Test for measuring formaldehyde emission from formaldehyde resin bonded particleboards and plywood. *Forest Products J.*, 22(4): 17-20.
- COMPOSITE PANEL ASSOCIATION, 2003. The Role of Laminates and Coatings as VOC Emission Barriers in Composite Wood Panels. *Technical Bulletin* 1-866-4 COMPOSITES. www.pbmdf.com
- DUNKY, M. M., 2000. Wood adhesives: Recent

- Development in Europe. *Proc. IUFRO, Div V, XX World Congress Meeting «Wood Adhesives 2000»*. South Lake Tahoe, Nevada, USA Jun 22-23.
- EISELE, W., PETERSEN, H., MAYER, J. and WITTMANN, O., 1978. Production of wood glue. US Patent, 4821413, May 31, 1978.
- ELBERT, A. A., 1995. Influence of hardener systems and wood on the formaldehyde emission from urea-formaldehyde resin and particleboards. *Holzforschung*, 49: 358-362.
- GINZEL, W., 1973. Zur Frage der Hydrolyse harnstoffharzgebundener Holzspanplatten. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 31: 18-24.
- GLASSER, W. G., 1981. Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies. *Forest Products J.*, 31(3):24-29.
- GODISH, T. and KANYER, B., 1985. Formaldehyde source interaction studies. *Forest Products J.*, 35(4): 13-17.
- GOLLOB, L. and WELLONS, J. D., 1980. Analytical methods for formaldehyde. A review. *Forest Products J.*, 30 (6): 27-35.
- GRASER, M., 1977. Process for the production of industrial materials from wood. German patent 2.553.459
- GRATZL, J. S., 1979. Potential of technical lignins as extenders in phenolic resins: an assessment of reactive sites. In *Phenolic Resins, Chemistry and application II. Weyerhaeuser science symposium. Proceedings of a symposium held at Tacoma, Washington*.
- GRIGORIOU, A., 1987: Formaldehyde release from edges and faces of various wood based panels. *Holz Als Roh-und Werkstoff*, 45 (2): 63-67
- HANETHO, P., 1978. Formaldehyde emission from particleboard and other building materials: a study from the Scandinavian countries. *Proc. Twelfth Wash. State Univ. International Symposium on Particleboard*. Ed. Washington State Univ. Pullman WA 275.
- HIGUCHI, M. and SAKATA, I., 1979. Studies on the improvement of urea formaldehyde resin adhesives. 1. A possibility of water resistance improvement. *Mokuzai Gakkaishi*, 25(7):496-502.
- HSE, C.Y., 1974. Characteristics of urea-formaldehyde resins as related to glue bond quality of southern pine particleboard. *Mokuzai Gakkaishi*, 20(10): 483-490.
- JOHNS, W. E. and JAHAN-LATIBARI, A., 1980. The wood-water-formaldehyde system. *Wood and Fiber*, 12(3): 144-152.
- KAVVOURAS, P. K., 1997. Uptake of formaldehyde by MDF wood-fibres. *Holz Als Roh-und Werkstoff*, 55 (5): 323-325
- KELLEY, M. W., 1970. Formaldehyde odor and release in particleboard pp 137-149. *Proceed. 4th WSU Symposium on Particleboard*. March 1970.
- KOLLMANN, F.P., KUENZI, E. W. and STAMM, A.J., 1975. Principles of Wood Science and Technology. Springer-Verlag, New York.
- MANTANHS, Γ. και MAPKEZINH, E., 1998. Formaldehyde emission from wood-based panels: Current status. *Wood-Furniture*, 169: 63-69.
- MARKEZINI, E., 1993. Formaldehyde emission: A novel approach Standards and limitations in Europe p. 207-219. *Proc. of the 27th W.S.U. Int.Part./Comp. Mat. Symp.*, Pullman, Washington, USA.
- MARKEZINI E., 1994. Formaldehyde emissions from wood-basedpanels and ways to reduce them. *Monument & Environment*, 2: 57-64.
- MARUTZKY R., FLENTGE A., BOEHME, C. 1992. Abhängigkeit der Formaldehydabgabe von MDF vom Rohdichteprofil. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 50: 239-240.
- MEYER, B., 1979. Urea-formaldehyde resins. Addison-Welsey, Waltham, Mass.
- MEYER, B., JOHNS, W. E. and JUNE-KEE WOO, 1980. Formaldehyde release from sulfur-modified urea-formaldehyde resin systems. *Forest Products J.*, 30(3): 24-31.
- MOLHAVE, L., 1969. The relation between free formaldehyde concentration in stored (UF) chipboard and the formaldehyde concentration in air. *Holzforschung und Holzverwertung*, 29: 1-12.
- MYERS, G. E., 1982. Use of acid scavengers to improve durability of acid-catalysed adhesive wood bonds. *Forest Products J.*, 33(4): 49-57.
- MYERS, G.E. 1983. Hydrolytic stability of cured urea-formaldehyde resins. *Wood Science*, 15(2): 127-138.
- MYERS, G. E., 1984. How mole ratio of UF resin affects formaldehyde emission and other properties: Literature critique. *Forest Products J.*, 34(5): 35-41.
- MYERS, G. E., 1985. Effect of separate additions to furnish or veneer on formaldehyde emissions and other properties: a literature review (1960-1984). *Forest Products J.*, 35(6): 57-62.
- MYERS, G. E., 1986. Resin hydrolysis and mechanisms

- Development in Europe. *Proc. IUFRO, Div V, XX World Congress Meeting «Wood Adhesives 2000»*. South Lake Tahoe, Nevada, USA Jun 22-23.
- EISELE, W., PETERSEN, H., MAYER, J. and WITTMANN, O., 1978. Production of wood glue. US Patent, 4821413, May 31, 1978.
- ELBERT, A. A., 1995. Influence of hardener systems and wood on the formaldehyde emission from urea-formaldehyde resin and particleboards. *Holzforschung*, 49: 358-362.
- GINZEL, W., 1973. Zur Frage der Hydrolyse harnstoffharzgebundener Holzspanplatten. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 31: 18-24.
- GLASSER, W. G., 1981. Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies. *Forest Products J.*, 31(3):24-29.
- GODISH, T. and KANYER, B., 1985. Formaldehyde source interaction studies. *Forest Products J.*, 35(4): 13-17.
- GOLLOB, L. and WELLONS, J. D., 1980. Analytical methods for formaldehyde. A review. *Forest Products J.*, 30 (6): 27-35.
- GRASER, M., 1977. Process for the production of industrial materials from wood. German patent 2.553.459
- GRATZL, J. S., 1979. Potential of technical lignins as extenders in phenolic resins: an assessment of reactive sites. In *Phenolic Resins, Chemistry and application II. Weyerhaeuser science symposium. Proceedings of a symposium held at Tacoma, Washington*.
- GRIGORIOU, A., 1987: Formaldehyde release from edges and faces of various wood based panels. *Holz Als Roh-und Werkstoff*, 45 (2): 63-67
- HANETHO, P., 1978. Formaldehyde emission from particleboard and other building materials: a study from the Scandinavian countries. *Proc. Twelfth Wash. State Univ. International Symposium on Particleboard*. Ed. Washington State Univ. Pullman WA 275.
- HIGUCHI, M. and SAKATA, I., 1979. Studies on the improvement of urea formaldehyde resin adhesives. 1. A possibility of water resistance improvement. *Mokuzai Gakkaishi*, 25(7):496-502.
- HSE, C.Y., 1974. Characteristics of urea-formaldehyde resins as related to glue bond quality of southern pine particleboard. *Mokuzai Gakkaishi*, 20(10): 483-490.
- JOHNS, W. E. and JAHAN-LATIBARI, A., 1980. The wood-water-formaldehyde system. *Wood and Fiber*, 12(3): 144-152.
- KAVVOURAS, P. K., 1997. Uptake of formaldehyde by MDF wood-fibres. *Holz Als Roh-und Werkstoff*, 55 (5): 323-325
- KELLEY, M. W., 1970. Formaldehyde odor and release in particleboard pp 137-149. *Proceed. 4th WSU Symposium on Particleboard*. March 1970.
- KOLLMANN, F.P., KUENZI, E. W. and STAMM, A.J., 1975. Principles of Wood Science and Technology. Springer-Verlag, New York.
- MANTANHS, Γ. και MAPKEZINH, E., 1998. Formaldehyde emission from wood-based panels: Current status. *Wood-Furniture*, 169: 63-69.
- MARKEZINI, E., 1993. Formaldehyde emission: A novel approach Standards and limitations in Europe p. 207-219. *Proc. of the 27th W.S.U. Int.Part./Comp. Mat. Symp.*, Pullman, Washington, USA.
- MARKEZINI E., 1994. Formaldehyde emissions from wood-basedpanels and ways to reduce them. *Monument & Environment*, 2: 57-64.
- MARUTZKY R., FLENTGE A., BOEHME, C. 1992. Abhängigkeit der Formaldehydabgabe von MDF vom Rohdichteprofil. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 50: 239-240.
- MEYER, B., 1979. Urea-formaldehyde resins. Addison-Welsey, Waltham, Mass.
- MEYER, B., JOHNS, W. E. and JUNE-KEE WOO, 1980. Formaldehyde release from sulfur-modified urea-formaldehyde resin systems. *Forest Products J.*, 30(3): 24-31.
- MOLHAVE, L., 1969. The relation between free formaldehyde concentration in stored (UF) chipboard and the formaldehyde concentration in air. *Holzforchung und Holzverwertung*, 29: 1-12.
- MYERS, G. E., 1982. Use of acid scavengers to improve durability of acid-catalysed adhesive wood bonds. *Forest Products J.*, 33(4): 49-57.
- MYERS, G.E. 1983. Hydrolytic stability of cured urea-formaldehyde resins. *Wood Science*, 15(2): 127-138.
- MYERS, G. E., 1984. How mole ratio of UF resin affects formaldehyde emission and other properties: Literature critique. *Forest Products J.*, 34(5): 35-41.
- MYERS, G. E., 1985. Effect of separate additions to furnish or veneer on formaldehyde emissions and other properties: a literature review (1960-1984). *Forest Products J.*, 35(6): 57-62.
- MYERS, G. E., 1986. Resin hydrolysis and mechanisms

- of formaldehyde release from bonded wood products. *Proc. Symposium on wood adhesives in 1985: Status and needs*. May 14-16, Madison, WI.
- MYERS, G. E., 1990. Formaldehyde liberation and cure behaviour of urea-formaldehyde resins. *Holzforschung*, 44: 117-126.
- NEUSSER, H. and ZENTNER, M., 1968. Ueber die Ursachen und Beseitigung des Formaldehydgeruches von holzhaltigen Baustoffen, insbesondere Spanplatten. *Holzforschung und Holzverwertung*, 20: 101-112.
- NEUSSER, H. and SCHALL, W., 1970. Experiments for the determination of hydrolysis phenomena in particle boards. *Holzforschung und Holzverwertung*, 22: 116-120.
- O'NEILL, C. T. and STEIGER, E. L., 1976. Formaldehyde fume abatement in the production of urea formaldehyde resins. U.S. Patent, 3996190, December 1976.
- PANYUKOV, A. A., TRISHIN, S. P., KARASEV, E. I. and STARCHENKO, T. V., 1990. Release of formaldehyde from wood/chip mixes. *Derevoobra batyvayushchaya Promyshlennost*, 12: 13-14.
- PASSIALIS, C., GRIGORIOU, A. and VOULGARIDIS, E., 1985. Influence of long-term storage under shelter on the properties of urea-formaldehyde bound particleboards. *Holzforschung und Holzverwertung*, 37 (2): 21-23.
- PETERSEN, N., REUTHER, W., EISELE, W. and WITTMANN, O., 1972. Zur Formaldehyd-Abspaltung bei der Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 30: 429-436.
- PETERSEN, N., REUTHER, W., EISELE, W. and WITTMANN, O., 1973. Zur Formaldehyd-Abspaltung bei der Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln. 2. Mitteilung: Der Einfluss von Festharzmenge, Presszeit und Press temperatur. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 31(12): 463-469.
- PETERSEN, N., REUTHER, W., EISELE, W. and WITTMANN, O., 1974. Zur Formaldehydabspaltung bei der Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 32(10): 402-410.
- PLATH, G., 1967. Einfluss der Presszeit und Presstemperatur auf die Formaldehyd abspaltung. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 25: 63-68.
- ROBITSCHKE, P. and CHRISTENSEN, R. L., 1976. Degradation phenomena in urea-formaldehyde resin-bonded particleboard. *Forest Products J.*, 26 (12): 43-46.
- ROFFAEL, E., 1975. Messung der Formaldehydabgabe: Praxisnahe Methode zur Ermittlung der Formaldehydabgabe harstoff-harzgebundener Holzspanplatten für das Bauwesen. *Holz-Zentralbl*, 101 (111):1403-1404.
- ROFFAEL, E., 1982. Die Formaldehydabgabe von Spanplatten und anderen Werkstoffen. DRW-Verlag, Stuttgart.
- ROFFAEL, E. and SCHRIEVER, E., 1985. Formaldehydabgabe von definierten UF-Präpolymeren nach der WKI- und der Perforator-Methode. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 43: 110.
- ROFFAEL, E. and DIX, B., 1991. Lignin and ligninsulfonate in non-conventional bonding: an overview. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 49: 199-205.
- SARKANEN K. V. and LUDWIG, C. H. (Ed), 1971. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. Wiley-Interscience. New York
- SCHAFER, M. and ROFFAEL, E., 2000. On the formaldehyde release of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 58 (4): 259-264
- SKEIST, I. (Edit.), 1962. Handbook of Adhesives. Van Nostrand Reinhold Co. New York.
- SUNDIN, B., 1979. Practical experiences in the production of particleboard with resins of a low formaldehyde content. Particleboard Today and tomorrow. *International particleboard symposium FESYP' 78*. DKW-Verlag Weinbrenner KG Stuttgart.
- SUNDIN, B., 1986. Formaldehyde concerns in composite products. *18th IUFRO World Congress, Ljubjana, Yugoslavia*, September 11-12, 1986.
- SZESZTAY, M., LASSZLO-HEDVIG, Z., KOVASCOVICS, E. and TUDÖS, F., 1993. DSC application for characterisation of urea/formaldehyde condensates. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 51: 297-300.
- TOMITAA, B. and CHUNG-YUN HSEB, 1998: Phenol-urea-formaldehyde (PUF) co-condensed wood adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 18(1): 69-79
- TIEDEMAN, G. T. and GILLERN, M. F., 1975. Adhesives containing metal powders. U.S. Patent 3.872.051.
- TINKELBERG, A., VAESSEN, H. W., SUEN, K. W. and LEYSINK, P. G. J., 1982. Combinations

of low-formaldehyde-aminoplast glues and PMDI. *Journal of Adhesion* 14:219-231.

TROUGHTON, G. E., 1967. Kinetic Evidence for Covalent Bonding between Wood and Formaldehyde Glues. Forest Products Laboratory, Vancouver, British Columbia. Information Report VP-X-26.

TSAPUK, A. K., 1991. About the possibility of producing wood particle boards with extremely low formaldehyde content. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 50: 387-388.

ΦΙΛΙΠΠΟΥ, Ι., 1984. Το πρόβλημα της έκλυσης φορμαλδεΐδης από μοριοσανίδες. Τρόποι αντιμετώπισής του. *Πρακτικά 4ου Συνεδρίου FURNIDEC «Επιπλο-Διακόσμηση-Εξοπλισμός-Μηχανήματα»*, Θεσσαλονίκη 1984.

VALE, C. P. and TAYLOR, W. G. K., 1964. Aminoplastics. Iliffe Books Ltd. London.

VASILÉV, V. V., ROSHMAKOV, B. V., KOMAROVA, E. E., NIKANOROVA, L. N., and TIKHOMIROV, A. G., 1988. The effect of the technological factors on the liberation of gaseous products during pressing of particleboards. *Izvest. Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy, Lesnov Zhurnal*, 5: 55-59.

VASILYEV, O. A., IVANOVA, N. I. and KUDINOVA, E. A., 1990. Our experience of low toxicity wood particleboard production. *Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost*, 8: 27-28.

VERBESTEL, J. B., 1979. Contribution a l'etude l'emission de formaldehyde par les panneaux de particules. Spanplatten - Heute Morgen Int. *Spanplatten Symp.* 381.

WALKER, J. F., 1964. Formaldehyde. 3d ed. Reinhold Publishing Corp., New York, N.Y. 701 pp.

WITTMANN, O., 1962. Die nachträgliche Formaldehydabspaltung bei Spanplatten. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 20(6): 221-224.

XINNAN A., SCHROEDER, H. A. and THOMPSON G.E., 1995. Demethylated kraft lignin as a substitute for phenol in wood adhesive. *Chemistry and Industry of Forest Products (Nanjing University)*, 15(3): 36-42.

Litterature review

The problem of formaldehyde emission from wood composite products and developments towards its solution

J. H. Petinarakis and P. K. Kavvouras

Institute of Mediterranean Forest Ecosystems and Forest Products Technology

SUMMARY

During the last decade an extensive body of litterature has developed concerned with the problem of formaldehyde emission from urea-formaldehyde (UF) bonded wood products. Because of the increasing number of studies and a growing maturity of understanding, a strong need was felt for an up-to-date review of the state of knowledge for some of the most important aspects of the problem. The aminoplastics, and especially urea-formaldehyde, occupy a dominant position amongst the synthetic resins used by the wood industry and are of a particular economic significance. The reasons for the widespread use of UF resins are the relatively easy accessibility of raw materials and intermediate products, a technically mature production process, their high reactivity, the good performance in the production and use and their low price. However, the low water resistance of the hardened resin, owing to the reversibility of the aminomethylene link, and hence its susceptibility to hydrolysis, results in the liberation of formaldehyde in the air. As the presence of formaldehyde in the air of residential environments has been accused to be responsible for serious human illnesses, efforts have been directed towards methods to reduce the emission of formaldehyde. According to the research results, the problem can be overcome by the use of modifiers, formaldehyde scavengers, pH regulators and by introducing other components (melamine and other molecules), to the UF resin molecules. Acid catalysts of adhesive cure can provide benefits of shorter press times and/or lower press temperatures as the more acidic catalyst-additive systems cure the resins more completely and at lower temperature. However the more acidic systems also exhibit greater post-cure formaldehyde liberation and, therefore, the need of neutralizing an acidic cure catalyst after wood bonding,

to reduce UF hydrolysis and, hence, formaldehyde liberation. The present work reviews the chemical reactions of UF, the hardening behavior of the resins and the mechanisms of formaldehyde emission from wood composite products bonded with UF resins, the hydrolytic sensitivity of the UF resin systems and the use of modifiers, formaldehyde scavengers, pH regulators and other additives which minimize the

formaldehyde release while maintaining the desirable physical properties of the product.

Key words: wood composite products, formaldehyde emission, catalysts, hydrolysis, formaldehyde scavengers, resin hydrolysis, pH regulators.