

930787

# 人造板和其他材料的 甲醛散发

〔联邦德国〕 E. 罗发埃尔 著  
王定选等 译



TS643  
46024

030787

TS643  
46024

# 人造板和其他材料的甲醛散发

〔联邦德国〕E.罗发埃尔 著

王定选

陈万洮 译

周定国

王定选 校

中国林业出版社

Edmone Roffael

Die Formaldehydabgabe von Spanplatten und anderen  
Werkstoffen

DRW-Verlag Weinbrenner-KG

BRD

1982

根据联邦德国DRW出版社1982年德文版第一版译出

人造板和其他材料的甲醛散发

〔联邦德国〕 E. 罗发埃尔 著

王定选 陈万洸 周定国 译

中国林业出版社出版（北京西城区刘海胡同7号）

新华书店北京发行所发行 河北遵化县印刷厂印刷

850×1168毫米大32开本 7.25印张 356千字

1990年1月第一版 1990年1月第一次印刷

印数 1—1,500 册 定价：3.80 元

ISBN 7-5038-0443-2/TB·0108

## 内 容 提 要

本书是联邦德国1982年出版的一本科技新书。本书着重介绍与降低刨花板、纸张和纺织品等材料的甲醛散发量有关的理论知识和具体方法。

本书可供林业、轻工与环境保护系统科研、设计、生产和教学等单位的科技人员参考。

CPAD70/120M

## 译 序

甲醛作为一种重要的工业原料被广泛应用于许多工业部门（例如人造板工业、造纸工业和纺织工业等）。由甲醛造成的环境污染和对人类生态的破坏也日益引起了科技人员和各级领导部门的重视。人造板工业是耗用甲醛的大户，多年来对由甲醛引起的公害深感棘手。我国最新颁布的刨花板检验标准已将游离甲醛含量列为检测项目，研究刨花板及其它材料（包括胶合板、纤维板、纸张和纺织品等）的甲醛散发问题对于保护生态环境、促进文明生产具有现实意义。

本书作为世界上第一本论述“人造板和其他材料甲醛散发”问题的专著包含了作者二十多年的科研成果，借鉴了近千篇学术论文。书内介绍了甲醛的化学性质、测定甲醛的各种方法、在人造板主要是刨花板生产过程中以及使用后形成和释放游离甲醛的原因、从不同的途径入手降低刨花板甲醛释放量的各种措施。全书资料丰富、内容新颖、图文并茂、短小精悍。

本书可供从事人造板工业和环境保护科学研究的领导和科技人员阅读，也可供林业院校木材加工专业的师生参考。具有初中以上文化程度并有一定实践经验的工人基本上也能看懂本书。

本书由王定选（第1—4章）、陈万洮（第5、7章）和周定国（第6、8—10章）合译，王定选校。潘小莉负责描图。在翻译过程中曾得到乌竹香同志的帮助，谨此致谢。

由于水平所限，错误之处敬请读者批评指正。

译者

1987年7月于南京

## 前 言

二十多年来，特别是近十多年来，“刨花板的甲醛散发”这一课题在一些主要的刨花板生产国向不同的方向开展着研究。研究和发展工作的结果见诸于大量的论著、研究报告和专利中。在工艺影响因素与刨花板甲醛散发量的关系、甲醛定量分析、低甲醛散发和几乎无甲醛散发的刨花板的研制以及刨花板甲醛散发潜势的测定方法与标准的制定等方面的研究都取得了显著的进展。

撰写本书的目的是综合这个领域中作者所熟悉的知识并第一次用德语以简要的方式作一完整的叙述。为全面起见，书内用一章的篇幅介绍了脲醛树脂泡沫塑料、胶合板和纸张等的甲醛散发。

作者衷心感谢所有在本书撰写过程中提供过帮助的人，特别是对Stegmann博士和Miertzsch先生的长期帮助和建议深表谢意。此外，作者也深感有义务对Fraunhofer木材研究所致谢。作者在刨花板甲醛散发这一领域所获得的知识源于在该所进行的研究工作，这些工作得到了联邦德国科技部、北莱茵-威斯特法伦州经济和交通部及其所属工业部门的资助。木材研究所对本书制图表和清稿提供的友好帮助为本书的最后完成起了重要作用。

最后，作者也对出版社如此快地将本书付印表示感谢。

E. 罗发埃尔

1982年1月

# 目 录

## 前 言

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 1. 甲醛的出现、性质、反应、生产和重要性.....    | 1  |
| 1.1 引言.....                   | 1  |
| 1.2 大气中的甲醛.....               | 3  |
| 1.3 水中的甲醛.....                | 3  |
| 1.4 甲醛的生产.....                | 5  |
| 1.5 甲醛的一些重要反应.....            | 6  |
| 1.6 氨基塑料树脂(重点为脲醛树脂)的化学反应..... | 8  |
| 1.7 以脲醛树脂为胶粘剂的刨花板生产.....      | 13 |
| 1.8 改性的脲醛树脂.....              | 19 |
| 1.9 酚醛树脂中的甲醛.....             | 20 |
| 2. 刨花板的甲醛散发问题.....            | 30 |
| 2.1 刨花板生产概况.....              | 30 |
| 2.2 用于刨花板生产的胶粘剂.....          | 32 |
| 2.3 刨花干燥设备的散发物.....           | 35 |
| 2.4 刨花干燥时生成甲醛的可能性.....        | 33 |
| 2.5 刨花板生产过程中的甲醛散发.....        | 40 |
| 2.6 刨花板的甲醛延续散发.....           | 45 |
| 3. 刨花板甲醛散发的测定方法.....          | 55 |
| 3.1 测定刨花板甲醛散发的实验室方法.....      | 55 |
| 3.1.1 穿孔法.....                | 55 |
| 3.1.2 WKI法.....               | 62 |
| 3.1.3 经过改进的Roffael法.....      | 66 |

|       |                                         |     |
|-------|-----------------------------------------|-----|
| 3.1.4 | 气体分析法 .....                             | 67  |
| 3.1.5 | 关于刨花板甲醛散发量的评论 .....                     | 78  |
| 3.1.6 | 欧洲对甲醛散发测定方法的标准化 .....                   | 81  |
| 3.2   | 在测试室模拟实际条件测定刨花板的甲醛散发 .....              | 85  |
| 3.2.1 | 概述 .....                                | 85  |
| 3.2.2 | 实验室测定的甲醛散发量与测试室测定的<br>甲醛浓度之间的关系 .....   | 88  |
| 3.2.3 | 板子装载度、换气数、温度和相对湿度对测试室内<br>甲醛浓度的影响 ..... | 89  |
| 4     | 甲醛的定量分析 .....                           | 104 |
| 4.1   | 测定原理 .....                              | 104 |
| 4.2   | 甲醛定量测定的方法 .....                         | 106 |
| 4.2.1 | 滴定法 .....                               | 106 |
| 4.2.2 | 光度分析法 .....                             | 109 |
| 4.3   | 甲醛近似测定的仪器 .....                         | 114 |
| 4.3.1 | 用测试小管确定甲醛含量 .....                       | 114 |
| 4.3.2 | 甲醛计 .....                               | 115 |
| 4.4   | 高度稀释的甲醛水溶液的稳定性 .....                    | 116 |
| 5     | 工艺参数对刨花板甲醛散发量的影响 .....                  | 120 |
| 5.1   | 概述 .....                                | 120 |
| 5.2   | 刨花材种和原料组分的影响 .....                      | 120 |
| 5.3   | 脲醛树脂配方中甲醛用量的影响 .....                    | 122 |
| 5.4   | 热压前施胶刨花含水率的影响 .....                     | 124 |
| 5.5   | 固化剂的影响 .....                            | 126 |
| 5.6   | 热压条件的影响 .....                           | 128 |
| 5.7   | 胶粘剂用量的影响 .....                          | 130 |
| 5.8   | 甲醛捕捉剂的影响 .....                          | 130 |
| 5.8.1 | 文献综述 .....                              | 130 |
| 5.8.2 | 最新进展 .....                              | 133 |
| 5.9   | 板子堆放的影响 .....                           | 137 |

|                                                         |     |
|---------------------------------------------------------|-----|
| 5.10 刨花板结构的影响 .....                                     | 145 |
| 6. 通过后处理降低刨花板的甲醛散发量 .....                               | 154 |
| 6.1 氨处理 .....                                           | 154 |
| 6.2 用尿素和释放氨的化合物处理 .....                                 | 160 |
| 6.3 其他的后期处理方法 .....                                     | 161 |
| 6.4 用可与甲醛反应的油漆处理刨花板 .....                               | 162 |
| 6.5 用封闭法降低刨花板的甲醛散发量 .....                               | 163 |
| 6.6 家具制造中刨花板的表面处理 .....                                 | 165 |
| 6.7 E1级刨花板的制造 .....                                     | 169 |
| 6.7.1 应用低摩尔比的脲醛树脂胶 .....                                | 169 |
| 6.7.2 应用改性脲醛树脂胶 .....                                   | 169 |
| 6.7.3 应用掺有甲醛捕捉剂的脲醛树脂胶 .....                             | 170 |
| 6.7.4 对刨花板进行后期处理 .....                                  | 170 |
| 6.7.5 应用无甲醛的胶粘剂和酚醛树脂胶 .....                             | 170 |
| 7. 其他原料和材料的甲醛散发 .....                                   | 173 |
| 7.1 非氨基树脂刨花板的甲醛散发 .....                                 | 173 |
| 7.2 其他木质材料的甲醛散发 .....                                   | 178 |
| 7.3 脲醛树脂泡沫的甲醛散发 .....                                   | 181 |
| 7.4 纺织品的甲醛散发 .....                                      | 186 |
| 7.5 纸张的甲醛散发 .....                                       | 188 |
| 7.5.1 纸张中甲醛的测定方法 .....                                  | 189 |
| 8. 甲醛对人和动物的影响 .....                                     | 194 |
| 8.1 导言 .....                                            | 194 |
| 8.2 甲醛对人和动物的影响 .....                                    | 194 |
| 8.2.1 概述 .....                                          | 194 |
| 8.2.2 嗅觉界限、刺激界限和忍受界限 .....                              | 195 |
| 8.2.3 甲醛在人体中的分解 .....                                   | 197 |
| 8.2.4 对动物的试验 .....                                      | 197 |
| 8.3 工作场所最大允许的甲醛浓度 (MAK) 和人所处<br>环境最大允许的甲醛浓度 (MIK) ..... | 198 |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 9. 甲醛与环境 .....          | 202 |
| 9.1 室外空气中的甲醛浓度 .....    | 202 |
| 9.2 居住室内甲醛的来源 .....     | 203 |
| 9.3 居住室内甲醛含量的降低 .....   | 205 |
| 9.3.1 通风 .....          | 205 |
| 9.3.2 氨熏处理 .....        | 206 |
| 9.3.3 可结合甲醛的涂料的作用 ..... | 207 |
| 9.4 工作场所的甲醛 .....       | 209 |
| 10. 刨花板甲醛散发的极限 .....    | 212 |
| 10.1 刨花板的应用规程 .....     | 216 |
| 10.2 复面和装饰方法 .....      | 216 |
| 10.2.1 复面 .....         | 217 |
| 10.2.2 装饰 .....         | 218 |
| 10.3 自己检测和外部监测 .....    | 219 |
| 10.4 丹麦的规定 .....        | 220 |
| 10.5 其他规定 .....         | 221 |

# 1. 甲醛的出现、性质、反应、

## 生产和重要性

### 1.1 引言

甲醛是化学上最简单而工业上最重要的脂肪族醛。约一百年来人们生产并在工业上广泛使用甲醛。尤其因为甲醛的化学反应性强，而且价格便宜，所以它在有机合成中起着重要作用，在无数工业分支中被广泛用作化学试剂。甲醛是生产脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂和酚醛树脂的重要原料，上述三种树脂在人造板（包括刨花板、纤维板和胶合板）生产中被用作胶粘剂。以甲醛为基础的产品长期以来作为纺织品和纸张生产的助剂。在油漆和某些泡沫塑料中甲醛也是重要的组成部分。除此之外，甲醛还是药品、炸药以及土壤消毒剂的重要原料。甲醛对蛋白质的变性作用使之可以用于防腐和消毒，在许多洗涤剂 and 化妆品中也含有少量甲醛。

有机物热分解时，如燃料燃烧（例如在汽车排放的废气中），会产生数量不等的甲醛。抽烟时也可以生成甲醛，一支香烟的烟雾中约含 4 mg 甲醛或者相当于 80 ppm。在一间普通大小的房间内，在 20 分钟内抽 20 支香烟，房间内空气中的甲醛浓度就有可能达到 0.4—0.6 ppm。

在许多工业部门中，少量的甲醛往往作为不受人们欢迎的副产物出现。木材工业中，在木材炭化、木材糖化和木材干燥时基于一定的条件，甲醛作为一种分解产品而生成。刨花板工业中，

如果生产中使用氨基类胶粘剂，则有可能散发出数量上不容忽视的甲醛。

甲醛的分子量为30.03，是最简单的醛化合物。室温下呈气体。纯甲醛在湿空气中既不呈液相也不呈固相。表1.1中提供了甲醛的几个特征数据。VDI条例2306规定，短时间暴露接触时所允许的甲醛极限浓度值不超过0.06ppm，而持续暴露接触时则不超过0.02ppm。而在VDI条例2310中，对甲醛极限浓度值未作明确规定。

表 1.1 甲醛的某些性质

|                                          |                            |                           |
|------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| “纯” 甲醛                                   |                            |                           |
| 化学分子式                                    | H · CHO                    |                           |
| 同义词                                      | 蚁醛                         | Ameisensäurealdehyd       |
|                                          | 甲醛                         | Methanal                  |
|                                          | 甲基醛                        | Methylaldehyd             |
|                                          | 甲醛水                        | Formol                    |
|                                          | 福尔马林                       | Formaldehyd               |
| 分子量                                      | 30.03                      |                           |
| 熔 点                                      | -118°C                     |                           |
| 沸 点                                      | -19°C                      |                           |
| 人滞留空间最大甲醛浓度值 (Maximale Immissionswerte), |                            |                           |
| MAK值                                     | 1ppm                       | (1.248mg/m <sup>3</sup> ) |
| MIK值                                     | 0.02ppm                    | 持续暴露接触<br>(VDI条例2306)     |
|                                          | 0.06ppm                    | 短时间暴露接触<br>(VDI条例2306)    |
|                                          |                            |                           |
| 工业甲醛溶液                                   |                            |                           |
| 甲醛含量                                     | 37—40%                     |                           |
| 甲醇含量                                     | 6—15%                      |                           |
| 比 重                                      | 1.09—1.15g/cm <sup>3</sup> |                           |
| 比 热                                      | 2.5—3.3kJ/kg               |                           |

## 1.2 大气中的甲醛

大气中的甲醛浓度一般都在0.1ppm以下，在一定的条件下，可能达到甚至超过0.1ppm。

根据美国的研究资料，室外大气中的甲醛主要来自汽车排放的废气。1961年在洛杉矶分别测得大气中的甲醛浓度为0.005—0.16ppm，平均值为0.04ppm（参看Weber-Tschopp, Fischer和Grandjean, 1977）。1968年在同一地区的另一测定中证实了1961年所测数据的可信性，同时还发现在一天的过程中大气中甲醛浓度有着明显的变化。丹麦所作的测定表明大气中甲醛的基础浓度低于0.08ppm。瑞典和挪威在这方面发表的数据较小，其值大致在0.05和0.16ppm之间（参见9.1）。

大气中的甲醛可能是由甲醇在对流层中氧化生成的，也就是说，是在没有人为干预的情况下出现的。按照Warneck及其同事们（1978）提供的数据，以这种方式生成的甲醛，其值在0.12—0.19ppb（相当于万亿分之0.12—0.19）。

## 1.3 水中的甲醛

甲醛易溶于水，并在水中水合和聚合。甲醛水溶液是一个化

表1.2 工业甲醛溶液中的化合物 (Meyer, 1979)

| 名 称        | 分 子 式                                                          |
|------------|----------------------------------------------------------------|
| 甲 醛        | $\text{CH}_2\text{O}$                                          |
| 二甲二醇       | $\text{CH}_2(\text{OH})_2$                                     |
| 聚氧亚甲二醇     | $\text{H}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{OH} \quad (2 < n < 100)$ |
| 甲醛甲基半缩醛    | $\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$           |
| 聚氧亚甲基甲基半缩醛 | $\text{H}-\text{O}(\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{OCH}_3$       |
| 三氧杂环己烷     | $(2 < n < 80) (\text{CH}_2\text{O})_3$                         |

学平衡系统，其中除单体甲醛外，还含有亚甲二醇、聚氧亚甲二醇以及其它甲醛聚合物。表1.2中提供了有关用甲醇稳定了的甲醛水溶液中生成的化合物。表1.3中列出了在25℃和110℃时甲醛水溶液中亚甲二醇的含量。从表1.3中可以清楚地看出，甲醛浓度提高时溶液中亚甲二醇含量下降，浓甲醛溶液呈现出生成醛多聚物的强烈趋势。

表1.3 甲醛水溶液的蒸气压 (Hall和Piret于  
1949年给出的数据，摘自Meyer 1979)

| 甲醛总量<br>% | 25°C                              |                |                             |                | 110°C                             |                |                             |                |
|-----------|-----------------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|
|           | CH <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> | P <sub>F</sub> | P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> | P <sub>总</sub> | CH <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> | P <sub>F</sub> | P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> | P <sub>总</sub> |
| 0         |                                   |                | 24                          | 24             |                                   |                | 1075                        | 1075           |
| 5         | 82                                | 0.4            | 23.6                        | 24             | (99)                              |                |                             |                |
| 10        | 66                                | 0.7            | 23.3                        | 24             | 95                                | 77             | 928                         | 1006           |
| 20        | 46                                | 0.9            | 23.1                        | 24             | 80                                | 138            | 866                         | 1004           |
| 30        | 36                                | 1              | 23                          | 24             | 69                                | 183            | 819                         | 1002           |
| 40        |                                   |                |                             |                | 56                                | 209            | 791                         | 1000           |
| 50        |                                   |                |                             |                | 43                                | 240            | 730                         | 970            |
| 60        |                                   |                |                             |                |                                   | 250            | 680                         | 930            |
| 70        |                                   |                |                             |                |                                   | 255            | 585                         | 840            |
| 80        |                                   |                |                             |                |                                   | 260            | 435                         | 695            |

• 亚甲二醇占甲醛总量的重量%。

在图1.1中亚甲二醇的含量作为甲醛总浓度的函数被给出。聚合反应导致一系列重要的产物生成，比如三氧杂环己烷和多聚甲醛。多聚甲醛包含聚合度大约从6—100的分子。聚甲醛的聚合度高于100，是由甲醛在水溶液中经阴离子聚合而生成。因为讨论甲醛聚合问题已经超出了本书的范围，这里只顺便指出Walker (1964) 的专著，该书专门介绍甲醛的物理和化学性质

以及甲醛的化学反应。

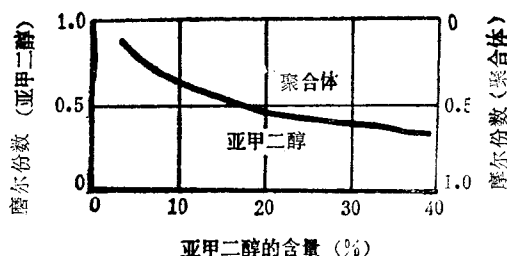


图1.1 20°C时水溶液中亚甲二醇和聚合物的摩尔份数 (Meyer, 1979)

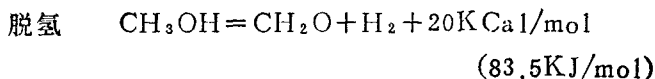
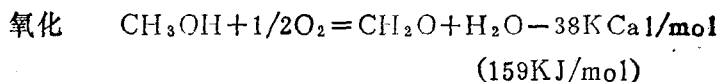
在商业上甲醇被用来稳定工业甲醛浓液，以阻止甲醛的聚合（参看表1.1）。除了甲醇以外，尚有其它一些有效的稳定剂。工业甲醛溶液中大都含有37—40%的甲醛。用专门的方法（譬如废气回导法）可以生产出浓度高得多的甲醛溶液。根据生产方式的不同，工业甲醛溶液中含有含量不等，然而少量的甲酸。

## 1.4 甲醛的生产

这里仅讨论甲醛生产过程中的基本化学知识，在本书中不打算详细介绍甲醛的生产方法。对此有兴趣的读者请参阅有关专著（如Ullmann编写的化学手册，第7版）。目前，工业上通常采用三种方法生产甲醛。

1. 甲醇在金属接触剂（Pt、Cu、Ag）的作用下在空气气流中部分地氧化和脱氢；
2. 甲醇在过量空气中以金属氧化物作为接触剂进行氧化；
3. 碳氢化合物的接触氧化。

甲醛生产中所需要的甲醇主要以天然气为原料而制得。按第一种方法将甲醇和空气的混合物在接触剂（主要为Ag，也可用Cu和Pt）作用下进行氧化，反应约在600°C条件下按下式进行：

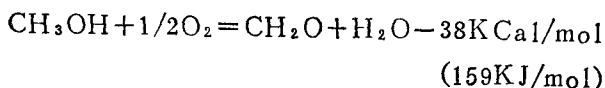
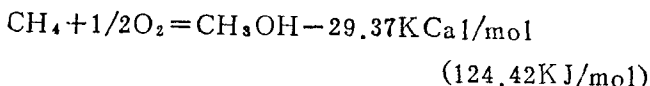


甲醛的得率大大超过90%。反应完成后通常用水吸收甲醛。

在另一种方法中，将甲醇与过量空气在250—400℃条件下进行氧化。这时以多种金属氧化物的混合物为接触剂。工业生产的甲醛得率为90—95%，所用接触剂主要为氧化钼，当然一系列其它金属氧化物也适用。

特别需要提到的是在美国也用氧化碳氢化合物的方法生产甲醛。然而，这种方法未能在工业上广泛采用。困难在于，甲烷在600℃时才与氧有明显的反应，而此时所生成的CH<sub>2</sub>O在600℃高温也已经分解成CO+H<sub>2</sub>或者被继续氧化。此外，这种方法生产甲醛的得率很低，而且从稀释的反应气体中分离CH<sub>2</sub>O也是相当复杂的，以至于生产过程难以控制。

甲烷的氧化按下式进行：



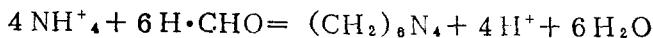
在美国约有占总量8%的甲醛是按氧化碳氢化合物方式生产的 (Meyer, 1979)。

### 1.5 甲醛的一些重要反应

甲醛是一种反应性很强的化合物，它可以进行一系列工业上的重要反应。甲醛的热稳定性比较好，在400℃时才分解为一氧化碳和氢。甲醛与水生成亚甲二醇，这是聚合的基础。甲醛的聚

合能力主要取决于甲醛的温度和浓度。

甲醛在碱性介质中歧化（坎尼查罗反应）生成甲酸盐和甲醇。甲醇与甲醛生成半缩醛和缩醛。因此，甲醛溶液中通常含有甲醇作为稳定剂。此外，甲醛在碱性介质中借助热的作用还能生成碳水化合物。甲醛与氨反应生成六次甲基四胺，也叫做乌洛托平，用途很广。在刨花板生产中，如果用脲醛树脂胶作为胶粘剂，则可以以六次甲基四胺作为缓冲剂。用酸固化酚醛树脂时六次甲基四胺被用作固化促进剂。脲醛树脂固化时，甲醛与铵盐也按下式反应生成六次甲基四胺：



甲醛在碱性介质中与酚缩合生成酚醛树脂（Resolen），这种树脂广泛用作刨花板和其他木质材料的胶合剂。酚和醛以一定的比例在酸性介质中反应主要生成线型酚醛树脂（Novolack），这种树脂在工业上用途广泛。此外邻苯二酚甲醛树脂在工业上也占有十分重要的地位。

甲醛与一系列其它羟基化合物如聚乙烯醇、淀粉和纤维素也可以发生反应。甲醛与纤维素的反应可以用来提高含纤维素或木质纤维素的材料的抗潮性和型稳定性。图1.2示意地给出了甲醛与纤维素的反应。

甲醛与伯胺和仲胺也能发生反应。用醛与三聚氰胺（2，

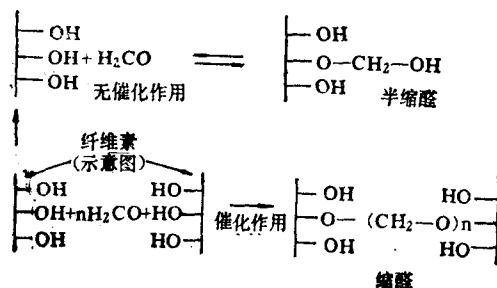


图 1.2 甲醛与纤维素可能发生的反应