



## Żywice mocznikowo-formaldehydowe i melaminowo-formaldehydowe o ograniczonej emisji formaldehydu

### Urea-formaldehyde resins and melamine-formaldehyde resins with reduced emission of formaldehyde

Piotr Jankowski<sup>a,\*</sup>, ORCID: 0000-0002-5341-5483  
Dorota Kijowska<sup>a</sup>, ORCID: 0000-0002-7754-6242  
Izabella Legocka<sup>a</sup>, ORCID: 0000-0002-1364-1881  
Ewa Wierzbicka<sup>a</sup>, ORCID: 0000-0002-9332-8317  
Leszek Danecki<sup>b</sup>, ORCID: 0000-0003-4957-0656  
Grzegorz Czapiewski<sup>b</sup>, ORCID: 0000-0002-5137-9466

<sup>a</sup>Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, Polska

<sup>b</sup>Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Płyt Drewnopochodnych sp. z o. o., 83-262 Czarna Woda, ul. Mickiewicza 10a, Polska

\*Osoba do korespondencji: [piotr.jankowski@ichp.pl](mailto:piotr.jankowski@ichp.pl)

#### Streszczenie

Żywice na bazie formaldehydu są powszechnie wykorzystywane jako kleje w produkcji wyrobów drewnopochodnych, stosowanych w przemyśle meblarskim i budowlanym. Wadą tych wyrobów jest emisja szkodliwego dla człowieka i środowiska formaldehydu, zarówno podczas ich produkcji, jak i użytkowania. Celem pracy było otrzymanie efektywnie działającego dodatku do żywic, ograniczającego emisję formaldehydu do środowiska. Dotychczasowe rozwiązania redukujące emisję formaldehydu nie są zadowalające głównie z powodu ograniczonej skuteczności oraz negatywnych oddziaływań na użytkowe cechy końcowych wyrobów np. zmniejszają odporność na wilgoć, zwiększają podatność na działanie czynników biologicznych - grzybów i drobnoustrojów. Proponowane, innowacyjne rozwiązanie - nowego typu absorbent formaldehydu - charakteryzuje się podwójnym działaniem. Z jednej strony pełni on funkcję adsorbentu o działaniu fizycznym, z drugiej absorbentu - posiadającego grupy funkcyjne umożliwiające chemiczne reakcje z wolnym monomerem znajdującym się zarówno w żywicy jak i gotowym wyrobie. W efekcie przeprowadzonych prac otrzymano absorbent formaldehydu (modyfikowany haloizyt - glinokrzemian o strukturze warstwowo-rurkowej,) oraz żywice na bazie formaldehydu o zredukowanej emisji wolnego formaldehydu. Wykonano badania emisji formaldehydu z utwardzonych żywic - metodami HPLC

i metodą kolorymetryczną - oraz podstawowe właściwości mechaniczne modelowych kształtek drewnopochodnych - metodą zginania trójpunktowego.

## Abstract

Formaldehyde resins are commonly applied as an adhesives in various types of wood based products for example particleboards, using in the furniture manufacturing and in the building industry. Substantial drawback of those products is emission of formaldehyde, that is hazardous to humans and to the environment, during both manufacturing process and use. The goal of the work was preparation of effective formaldehyde reduction additive from above resins. The methods proposed so far to reduce formaldehyde emission are not satisfactory due to limited effectiveness and negative influence on application -properties of final products, such as lower moisture resistance or higher susceptibility to biological factors (fungi or microorganisms). The proposed innovative solution - new formaldehyde absorbent - is characterized by a two-side effect. From one side it acts as physical adsorbent and from the other it is absorbent - capable for reacting with free monomer contained in the resin or in the final products due to the presence of functional chemical groups. As a result of work carried out, the formaldehyde absorbent (halloysite - modified aluminosilicate characterize tubular-layered structure) and formaldehyde resin characterized by reduced free formaldehyde emission were obtained. Investigations of formaldehyde emission from cured resins - HPLC and colorimetric method - and basic mechanical properties of model wood-based samples were done.

**Słowa kluczowe:** formaldehyd, mocznik, melamina, żywice mocznikowo-formaldehydowe, żywice melaminowo-formaldehydowe, absorbent formaldehydu, haloizyt

**Keywords:** formaldehyde, urea, melamine, urea-formaldehyde resins, melamine-formaldehyde resins, formaldehyde absorber, scavenger, halloysite

## Wprowadzenie

Żywice na bazie formaldehydu są powszechnie wykorzystywane jako kleje w produkcji wyrobów drewnopochodnych, stosowanych w przemyśle meblarskim i budowlanym. Istotną wadą tych wyrobów jest stała emisja formaldehydu ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) (Jones 1999). Formaldehyd jest związkiem chemicznym szkodliwym zarówno dla środowiska jak i człowieka (<https://www.cpsc.gov>). Obecnie jest on klasyfikowany jako związek potencjalnie rakotwórczy. Ustawodawstwo Unii Europejskiej stopniowo ogranicza emisję do środowiska wielu rodzajów lotnych związków organicznych. Dotyczy to również formaldehydu. Uwalnianie formaldehydu zachodzi zarówno podczas produkcji, jak i użytkowania wyrobów zawierających jako spoiwo żywice mocznikowo-formaldehydowe (UF), melaminowo-formaldehydowe (MF) lub ich pochodne.

Dotychczasowe rozwiązania redukujące emisję formaldehydu (takie jak krzemionka, zhydrolizowana skrobia, mąka żytnia lub różne glinki - glinokrzemiany typu montmorylonitu) nie są zadowalające głównie z powodu ograniczonej skuteczności oraz negatywnego wpływu na użytkowe cechy końcowych wyrobów. Głównymi pojawiającymi się problemami są: niższa odporność na wilgoć lub większa podatność na czynniki biologiczne (grzyby lub mikroorganizmy). W literaturze opisano różne metody absorpcji formaldehydu z płyt wiórowych wykorzystujące zarówno związki nieorganiczne (Jiao i in. 2006; Uchiyama i in. 2007) jak i organiczne (Morse 1989; Boran i in. 2011). Analizując aktualny stan wiedzy na temat problemu redukcji emisji wolnego formaldehydu, widoczne jest zainteresowanie wykorzystaniem haloizytu jako nanonapełniacza (Ye i in 2007; Viseras i in. 2007). Haloizyt charakteryzuje się mieszaną strukturą warstwowo-rurkową. Proces dyspergowania i oddziaływania polimeru z napełniaczem zależy w bardzo znaczącym stopniu od charakteru danego polimeru i jego zdolności do zwilżania napełniacza. Haloizyt charakteryzuje się ponadto właściwościami jonowymiennymi. Istnieje zatem możliwość stosunkowo łatwej modyfikacji jego struktury. Wprowadzając do niej, używając różnych metod, związki organiczne, można zmienić charakter napełniacza z hydrofilowego na bardziej organofilowy (Ray i in. 2003; Marney i in. 2008). W literaturze odnotowuje się zastosowanie natywnego haloizytu do napełniania polipropylenu, polietylenu, poliamidu i żywic epoksydowych potwierdzające pozytywny jego wpływ na niektóre właściwości wytrzymałościowe tworzyw (Deng i in. 2008; Zhang i in. 2008; Nicolini i in. 2009).

Problem uwalniania formaldehydu z produktów finalnych - płyt wiórowych - można rozwiązać bądź na etapie ich produkcji - modyfikując odpowiednio żywicę, bądź stosując już w trakcie użytkowania wyrobów, odpowiednie pochłaniacze formaldehydu. Istnieją prace związane z modyfikacją żywic różnego typu dodatkami wiążącymi formaldehyd poprzez tworzenie wiązań chemicznych m.in. czystym mocznikiem i acetyloacetonem (Morse 1990), różnego typu aminami (Boran i in. 2011). W literaturze opisano również próby zastosowania podczas syntezy żywic zamiennika formaldehydu - glioksalu (Wilhelm i in. 1990). Zastosowanie tego związku podniosło jednak koszty produkcji żywicy i skomplikowało proces technologiczny. Opisano również sposób pochłaniania formaldehydu uwolnionego już do atmosfery z płyt wiórowych (Uchiyama i in. 2007).

Biorąc pod uwagę powyższe doniesienia literaturowe, można stwierdzić zasadność prowadzenia badań nad redukcją emisji formaldehydu z różnego typu wyrobów zawierających żywice otrzymywane na bazie formaldehydu.

Prace prowadzone w Sieci Badawczej Łukasiewicz - Instytucie Chemii Przemysłowej skupiły się na redukcji emisji formaldehydu z żywic mocznikowo i melaminowo-formaldehydowych za pomocą specjalnie w tym celu opracowanego absorbentu. Nowy absorbent formaldehydu charakteryzuje się dwukierunkowym efektem działania. Z jednej strony działa jako adsorbent fizyczny, zaś z drugiej - może reagować z wolnym monomerem (formaldehydem), zawartym zarówno w żywicy jak i w produkcie końcowym, dzięki

obecności odpowiednich grup funkcyjnych wprowadzonych podczas procesu modyfikacji tego glinokrzemianu.

### **Cel i zakres pracy**

Celem pracy było otrzymywanie żywic mocznikowo-formaldehydowych i żywic melaminowo-formaldehydowych z dodatkiem nowego typu absorbentu wolnego formaldehydu (zmodyfikowanego glinokrzemianu warstwowego) charakteryzujących się zmniejszoną emisją formaldehydu po ich utwardzeniu i korzystnymi właściwościami aplikacyjnymi.

Zakres prac obejmował otrzymanie absorbentów, opracowanie metody wprowadzania ich do żywic mocznikowo oraz melaminowo-formaldehydowych w trakcie syntezy żywic, badania właściwości utwardzonych produktów.

### **Materiały i metodyka badań**

Zarówno żywice mocznikowo-formaldehdowe, melaminowo-formaldehdowe jak i wykonane z nich kształtki na badania (sklejone wióry), otrzymano w warunkach laboratoryjnych. Miały one charakter modeli, na których sprawdzano wpływ absorbentu na poszczególne ich właściwości w porównaniu z produktami niemodyfikowanymi - bez udziału absorbentu. Żywice otrzymywano w laboratorium, specjalnie w celu testowania możliwości wprowadzenia dodatku ograniczającego emisję formaldehydu w trakcie tego procesu.

Do syntezy żywic użyto formaliny - roztwór 36-38% cz.d.a. (Chempur), mocznika, (Grupa Azoty, Tarnów) lub melaminy (Zakłady Azotowe Puławy). Koniec procesu syntezy żywicy określano oznaczając tolerancję octanową lub tolerancję wodną. W tym celu pobierano 5 ml próbki żywicy i miareczkowano nasyconym roztworem octanu sodu cz.d.a, (Chempur) (tolerancja octanowa) lub wodą demineralizowaną (tolerancja wodna). Syntezę żywic mocznikowo-formaldehdowych uznawano za zakończoną gdy tolerancja octanowa końcowego etapu kondensacji alkalicznej była poniżej 20 ml. Z kolei w przypadku syntezy żywic melaminowo-formaldehdowych syntezę uznawano za zakończoną, gdy tolerancja wodna był poniżej 3 ml. Suchą masę oznaczano poprzez wygrzewanie próbki do stałej masy w temperaturze 120°C. Czasy utwardzania żywic oznaczano stosując 1 cz. wag. utwardzacza na 100 cz. wag. żywicy. Utwardzanie prowadzono w temperaturze 100°C. Dla żywic mocznikowo-formaldehdowych czas utwardzania mieścił się w zakresie 7-14 minut, a dla żywic melaminowo-formaldehdowych w zakresie 10-21 minut. Jako utwardzacz stosowano roztwór azotanu amonu i mocznika - utwardzacz H-40 (Pfleiderer Silekol).

Dodatek ograniczający emisję formaldehydu - absorbent formaldehydu (modyfikowany mocznikiem i/lub melaminą warstwowo-rurkowy glinokrzemian - haloizyt) otrzymano w dwóch etapach. Pierwszy polegał na wstępnej obróbce pierwotnego haloizytu metodą działania pola ultradźwiękowego w myjce ultradźwiękowej (Techpan Type UM-2, No 5867), w środowisku wody demineralizowanej. W drugim etapie, haloizyt po obróbce ultradźwiękami, wprowadzano do wodnego roztworu mocznika lub zawiesiny melaminy i mieszano przy użyciu mieszadła mechanicznego w polu ultradźwiękowym. Następnie odparowano

rozpuszczalnik, a z suchego produktu, przy zastosowaniu młynka kulowego, wytworzono miałki proszek.

Stosunek wagowy związku modyfikującego do haloizytu ustalono na podstawie wzoru opartego o jonowymiennosc glinokrzemianów warstwowych (Mandalia i in. 2006). Wzięto również pod uwagę weryfikację eksperymentalną produktu dokonaną na podstawie odrębnych badań (Wierzbicka i in. 2016). Sposób otrzymywania nanonapełniaczy na bazie haloizytu chroniony jest patentami (Legocka i in. 2016; Legocka i in. 2016) - Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Chemii Przemysłowej.

Wykonano pięć różnych dodatków użytych w badaniach redukcji emisji wolnego formaldehydu: 37 i 40 - haloizyt modyfikowany mocznikiem, 44 i 45 - haloizyt modyfikowany melaminą oraz jeden dodatek modyfikowany zarówno mocznikiem jak i melaminą (dodatek 46) (Tabela 1).

**Tabela 1.** Rodzaje modyfikowanych haloizytów stosowane jako dodatki do syntez  
**Table 1.** Kind of modified halloysite using for synthesis

| Symbol dodatku modyfikującego | Stosunki wagowe                              |
|-------------------------------|--|
| 37                            | mocznik 12 g na 100 g haloizytu              |
| 40                            | mocznik 7 g na 100 g haloizytu               |
| 44                            | melamina 8 g na 100 g haloizytu              |
| 45                            | melamina 16 g na 100 g haloizytu             |
| 46                            | mocznik 4 g, melamina 8 g na 100 g haloizytu |

Do otrzymania absorbentu użyto: glinokrzemian warstwowo-rurkowy - haloizyt, frakcja FJS (Intermark - Gliwice), mocznik (Grupa Azoty, Tarnów) i/lub melamina (Zakłady Azotowe Puławy).

Głównym problemem związanym z różnego typu modyfikacjami żywic jest włączanie do ich składu dodatków modelujących ich właściwości. Na końcowy efekt ma wpływ zarówno rodzaj dodatku jak i metoda jego wprowadzania do polimeru. Wprowadzanie do żywic, zarówno mocznikowo-formaldehydowych jak i melaminowo-formaldehydowych, dodatku ograniczającego emisję formaldehydu (modyfikowanego haloizytu), wymagało opracowania metody jego dodawania oraz jej optymalizacji. Do żywic wprowadzano od 1,76 do 8,25% dodatku w przeliczeniu na suchą masę żywicy. Wartości te oraz dobór rodzaju dodatków wynikały z przeprowadzonych prac optymalizujących proces syntezy żywic w ich obecności.

Początkowo zoptymalizowano parametry syntezy obu żywic w warunkach laboratoryjnych, bez dodatków ograniczających emisję formaldehydu, biorąc pod uwagę istotne dla zwiększenia skali parametry procesu - wzajemne ilości reagentów, pH procesu, temperaturę, czasy prowadzenia poszczególnych etapów.

W procesie optymalizacji, bardzo istotny okazał się wpływ dodatku na sam proces syntezy żywicy a także na skuteczność jego zawieszenia w masie żywicy. Istotne było ograniczenie jego sedymentacji podczas przechowywania produktu końcowego. Podczas realizacji prac zastosowano kilka różnych metod wprowadzenia dodatku do żywicy, na różnych

etapach jej syntezy: przed procesem, w trakcie syntezy na poszczególnych jej etapach, na końcu syntezy.

Przeprowadzono również badania dotyczące zdyspergowania dodatku w formalinie za pomocą ultradźwięków przed właściwą syntezą żywicy. Zastosowano w tym celu homogenizator ultradźwiękowy UP 200 Ht firmy Hielscher o mocy 200 W. Działania ultradźwięków na zawiesinę modyfikowanego haloizytu w formalinie prowadzono w różnych warunkach zmieniając czas procesu (od 15 do 30 minut) i rodzaj sonotrody. Stwierdzono, że skuteczne zdyspergowanie absorbentu formaldehydu w formalinie przed syntezą żywicy ma znaczący wpływ na stabilność w czasie produktu końcowego (sedymentację dodatku).

Finalna metoda wprowadzania dodatku do wyżej wymienionych żywic została wytypowana z uwzględnieniem wyników emisji formaldehydu z żywic oraz badania stabilności żywic w czasie przechowywania. W efekcie przeprowadzonych badań stwierdzono, że najbardziej efektywną metodą wprowadzania dodatku ograniczającego emisję formaldehydu do różnego typu żywic otrzymywanych na bazie formaldehydu jest rozproszanie go w formalinie przed syntezą określonej żywicy za pomocą ultradźwięków. Uzyskano modyfikowane żywice mocznikowo-formaldehydowe o suchej masie 73,8% oraz melaminowo-formaldehydowe o suchej masie 60,0%.

Próbki do badań emisji formaldehydu wykonano w postaci utwardzonych sproszkowanych żywic mocznikowo-formaldehydowych lub melaminowo-formaldehydowych. Zarówno żywice mocznikowo-formaldehydowe jak i melaminowo-formaldehydowe utwardzono w temperaturze 100°C, przez ok. 10 minut (mocznikowo-formaldehydowe), przez ok. 15 minut (melaminowo-formaldehydowe), stosując utwardzacz H-40 w ilości 1%<sub>wag.</sub>. Utwardzone próbki rozdrabniano za pomocą młynka kulowego Retch. Następnie zmieloną próbkę rozfrakcjonowywano stosując zestaw sit  $\phi = 0,120$  oraz  $\phi = 0,075$  mm. Do dalszych operacji pobrano frakcję pozostającą na sicie  $\phi = 0,075$  mm. Odważoną próbkę o masie 1,0000 g ( $\pm 0,0002$  g) umieszczono na metalowym sitku uszczelnionym bibułą filtracyjną. Całość zawieszono nad 50 ml wody demineralizowanej w pojemniku i szczelnie zamknięto. Tak przygotowaną próbkę klimatyzowano w suszarce laboratoryjnej w temp. 40°C przez 24 godziny. Po tym czasie naczynie z zawartością umieszczano w zamrażalniku w temperaturze  $-18 \pm 3^\circ\text{C}$ , na 30 minut.

W tych warunkach następowało pochłanianie formaldehydu uwolnionego przez próbkę podczas klimatyzowania. Tak otrzymany roztwór poddawano badaniom na zawartość formaldehydu.

Badania emisji formaldehydu zarówno z żywic mocznikowo jak i melaminowo-formaldehydowych przeprowadzano dwoma metodami: metodą chromatografii cieczowej (High-Performance Liquid Chromatography) oraz metodą kolorymetryczną.

Metoda HPLC została opracowana w Sieci Badawczej Łukasiewicz - Instytut Chemii Przemysłowej. Wolny formaldehyd analizowano na aparacie firmy Perkin Elmer zachowując następujące warunki:

- faza stacjonarna - kolumna Bischoff K<sub>1</sub> hypersil RP 18 (5  $\mu\text{m}$ , długość 10 mm),

- faza ruchoma - mieszanina buforu fosforanowego o pH ~2,1 oraz buforu octanowego z acetyloacetonem,
- detektor - lampa UV/VIS, długość fali  $\lambda = 420$  nm.

Krzywa kalibracyjna została sporządzona dla czterech roztworów wzorcowych, wykonanych z roztworu standardowego (o stężeniu 1 g/100 mL).

Badania metodą kolorymetryczną prowadzono według normy PN-EN ISO 4614:

- przygotowano krzywą wzorcową,
- każdą z próbek przenoszono do kuwety szklanej 10 mm i mierzono absorbancję przy długości fali 570 nm w odniesieniu do wody demineralizowanej,
- z krzywej wzorcowej odczytywano stężenie formaldehydu w rozcieńczonym ekstrakcie.
- pomiary dokonywano na spektrofotometrze UV/VIS firmy Jasco.

Efektywność działania dodatków ograniczających emisję formaldehydu z utwardzonych żywic mocznikowo oraz melaminowo-formaldehydowych oceniano porównując emisję formaldehydu z żywicy zawierającej wprowadzony dodatek z emisją formaldehydu z żywicy bez dodatku. Efektywność działania dodatku wyrażono w %, jako różnicę emisji formaldehydu pomiędzy próbkami utwardzonych żywic - niemodyfikowaną i modyfikowaną, w stosunku do emisji formaldehydu z próbki danej żywicy niemodyfikowanej.

Próbki do wykonania badań wytrzymałościowych otrzymano w oparciu o wióry drzewne (dostępne handlowo, rozdrobnione wióry o rozmiarze mieszczącym się w zakresie 0,5-3 mm). Do rozdrobnionych wiórów dodano laboratoryjnie otrzymaną żywicę mocznikowo-formaldehydową lub melaminowo-formaldehydową modyfikowaną dodatkami zmniejszającymi emisję formaldehydu oraz utwardzacz H-40 (1 cz. wag./100 cz. wag. żywicy). Dodatek zmniejszający emisję formaldehydu wytypowano na podstawie wyników emisji formaldehydu z żywic oraz prac związanych z optymalizacją wprowadzania dodatku do żywicy w trakcie ich syntezy. Użyto haloizyt modyfikowany mocznikiem oznaczony symbolem 40 (Tabela 1), w ilościach 3,22, 4,75, 6,00 oraz 8,00%/sm (% na suchą masę żywicy). Standardowo jako dodatek do żywic stosowano modyfikowany haloizyt o rozmiarze ziarna 120  $\mu\text{m}$ . Dodatek o rozdrobnieniu 40 i 75  $\mu\text{m}$  otrzymywano poprzez mielenie go w młynku kulowym (Retch) a następnie przesiewanie na sitach o odpowiednich rozmiarach: 40 i 75  $\mu\text{m}$ .

Wióry zmieszano z żywicą w stosunku 70 g żywicy na 17,5 g wiórów (mocznikowo-formaldehydowa) lub 15 g wiórów (melaminowo-formaldehydowa). Całość umieszczono w formie o wymiarach 160/160/4 mm i utwardzono w temperaturze 100°C pod obciążeniem. Z tak otrzymanej płytki wycięto kształtki o rozmiarach 100/10/4 mm ( $\pm 0,2$  mm) i poddano je badaniom wytrzymałościowym - zginaniu trójpunktowemu.

Badania miały na celu określenie wpływu modyfikacji żywicy mocznikowo-formaldehydowej oraz żywicy melaminowo-formaldehydowej dodatkiem ograniczającym emisję formaldehydu, na podstawowe właściwości mechaniczne otrzymanych z nich produktów. Uzyskane kształtki miały charakter modelowy dla celów porównawczych badań laboratoryjnych. Nie odzwierciedlały one wyrobów drewnopochodnych produkowanych na skalę przemysłową. Porównywano ze sobą właściwości kształtek uzyskanych w identyczny

sposób z absorbentem formaldehydu (różne ilości) i bez niego, osobno dla obu grup żywic - mocznikowo-formaldehydowych i melaminowo-formaldehydowych.

Wykonano badanie zginania trójpunktowego ze względu na specyfikę tej próby mogącą wykazać ewentualne zmiany wynikające z użycia dodatku ograniczającego emisję formaldehydu w żywicach mocznikowo i melaminowo-formaldehydowej.

Składy poszczególnych kompozycji zestawiono w tabeli (Tabela 2).

**Tabela 2.** Skład kompozycji: żywica-wióry

**Table 2.** Composition recipe: resins-wood chips

| Symbol żywicy  | Rodzaj dodatku | Zawartość dodatku na suchą masę żywicy (%) | Ilość wiórów w próbce na żywicę (%) |
|--|----------------|--|-------------------------------------|
| <b>Żywice mocznikowo-formaldehydowe z modyfikowanym haloizytem</b> |                |  |                                     |
| UF-22c   | -              | -  | 25                                  |
| UF-15a   | 40             | 3,22                                       |                                     |
| UF-16b   |                | 4,75                                       |                                     |
| UF-28a   |                | 6  |                                     |
| UF-24b   |                | 8  |                                     |
| <b>Żywice melaminowo-formaldehydowe z modyfikowanym haloizytem</b> |                |  |                                     |
| MF-31b   | -              | -  | 21                                  |
| MF-19b   | 45             | 1,76                                       |                                     |
| MF-22a   |                | 3,47                                       |                                     |
| MF-29a   |                | 5,12                                       |                                     |
| MF-32  |                | 8,25                                       |                                     |

Badania mechaniczne wykonano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron 3345. Zginanie trójpunktowe przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 178:2006.

## Wyniki badań i dyskusja

### **Badania emisji formaldehydu**

Badaniom emisji formaldehydu poddano wytypowane próbki utwardzonych żywic mocznikowo-formaldehydowych oraz melaminowo-formaldehydowych wykonane zgodnie z procedurą opisaną w części „Materiały i metodyka badań”.

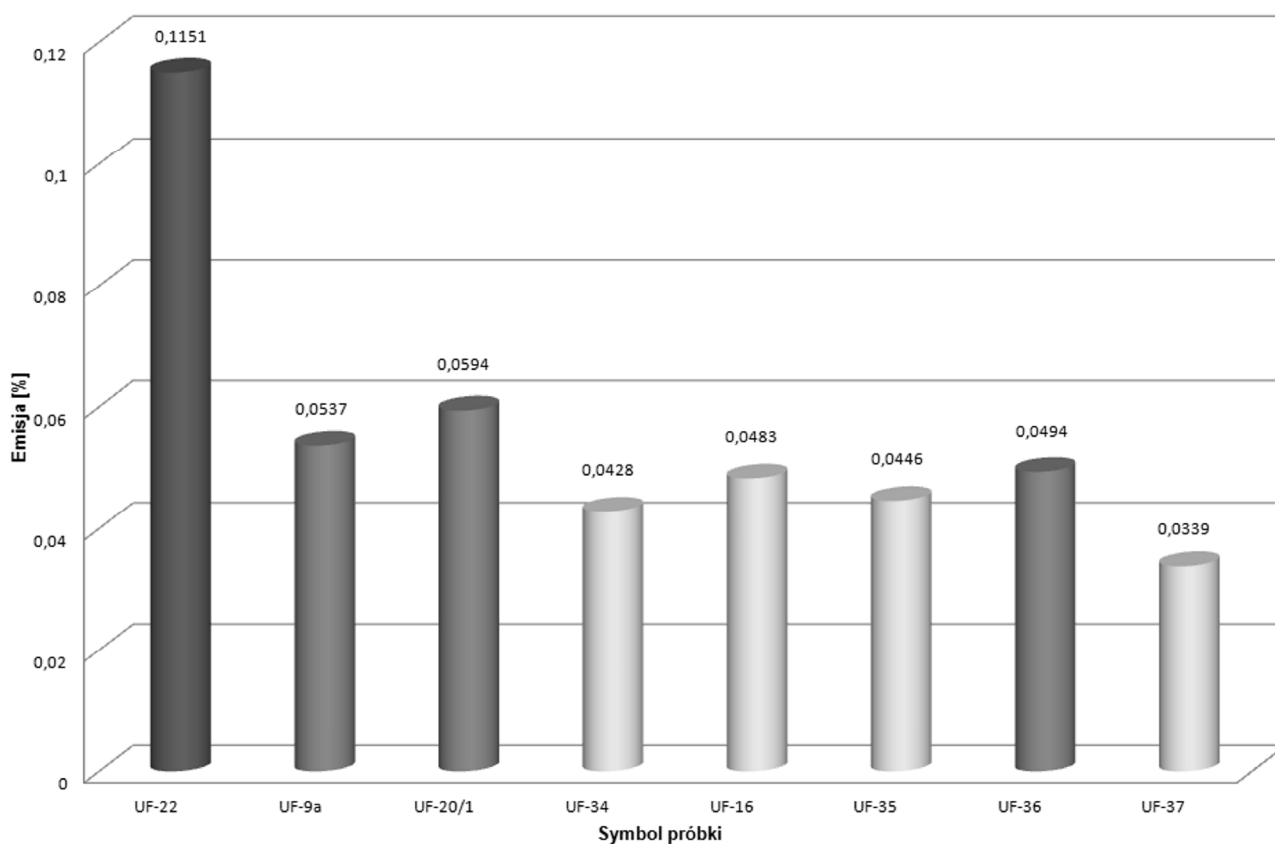
Wyniki badań emisji formaldehydu z utwardzonych żywic mocznikowo-formaldehydowych, oznaczanej metodami HPLC i metodą kolorymetryczną, przedstawiono w poniższej tabeli (Tabela 3). Stanowią one średnią, z co najmniej dwóch oznaczonych równolegle próbek. Maksymalne różnice pomiędzy dwoma równolegle oznaczanymi próbkami wynoszą 0,1% zmierzonej wartości. Wyniki w metodzie kolorymetrycznej odczytywano z krzywej wzorcowej wyznaczonej z korelacją 0,999.



**Tabela 3.** Emisja formaldehydu z żywic mocznikowo-formaldehadowych  
**Table 3.** Emission of formaldehyde from urea-formaldehyde resins

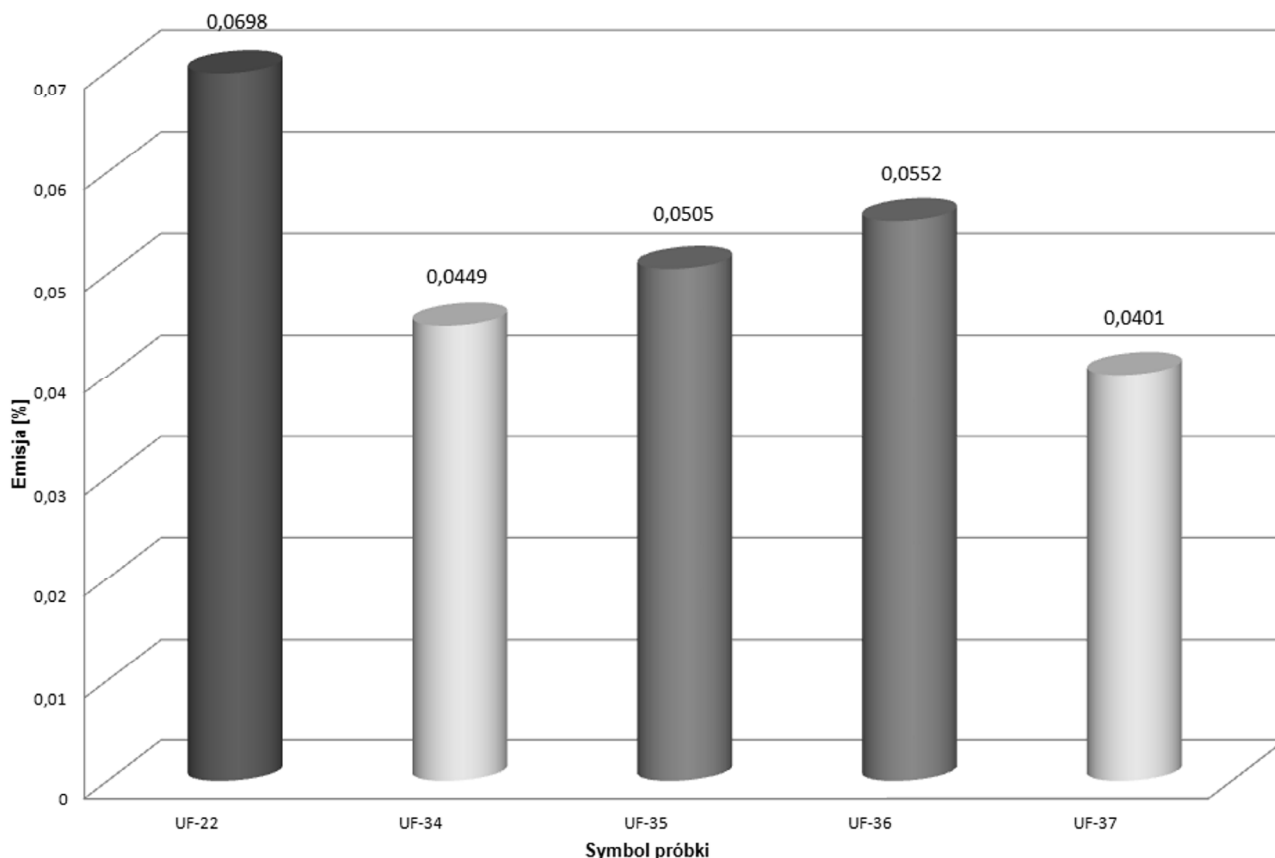
| Symbol  | Dodatek<br>zawartość w suchej masie żywicy (%) / rodzaj | Metoda pomiaru |        |
|---------|---|----------------|--------|
|         |   | HPLC (%)       | UV (%) |
| UF-22   | 0   | 0,1151         | 0,0698 |
| UF-9a   | 1,64/40   | 0,0537         | -      |
| UF-20/1 | 3,22/46   | 0,0594         | -      |
| UF-34   | 4,75/37   | 0,0428         | 0,0449 |
| UF-16   | 4,75/40   | 0,0483         | -      |
| UF-35   | 4,75/44   | 0,0446         | 0,0505 |
| UF-36   | 4,75/45   | 0,0494         | 0,0552 |
| UF-37   | 4,75/46   | 0,0339         | 0,0401 |

W ocenie próbek metodą chromatograficzną (HPLC) najskuteczniejszy okazał się haloizyt modyfikowany mocznikiem i melaminą (46), dodany do żywicy w ilości 4,75%/sm (na suchą masę żywicy) (Rys. 1, poz. UF-37). Uzyskano efektywność jego działania 70,5% w odniesieniu do żywicy niemodyfikowanej. Na dobrym poziomie redukcji emisji (efektywność działania dodatku powyżej 58%) były również kompozycje gdzie użyto dodatki 37, 44, 40, wszystkie w ilościach 4,75%/sm. Wyniki oznaczania emisji formaldehydu metodą HPLC przedstawiono na wykresie (Rys. 1).



**Rys. 1.** Emisja formaldehydu z żywic mocznikowo-formaldehadowych (metoda HPLC)  
**Fig. 1.** Emission of formaldehyde from urea-formaldehyde resins (HPLC method)

Oznaczając emisję formaldehydu z żywic mocznikowo-formaldehydowych metodą kolorymetryczną, z wykorzystaniem spektrofotometru UV/VIS, uzyskano efektywności działania dodatku na poziomie 43% (Rys. 2, poz. UF-37). Najbardziej efektywny okazał się dodatek 46 (haloizyt modyfikowany mocznikiem i melaminą) użyty w ilości 4,75%/sm. Z kolei dodatek 37 (haloizyt modyfikowany mocznikiem) wykazał się efektywnością działania na poziomie 36% (Rys. 2, poz. UF-34). Wyniki oznaczania emisji formaldehydu metodą kolorymetryczną przedstawiono na wykresie (Rys. 2).



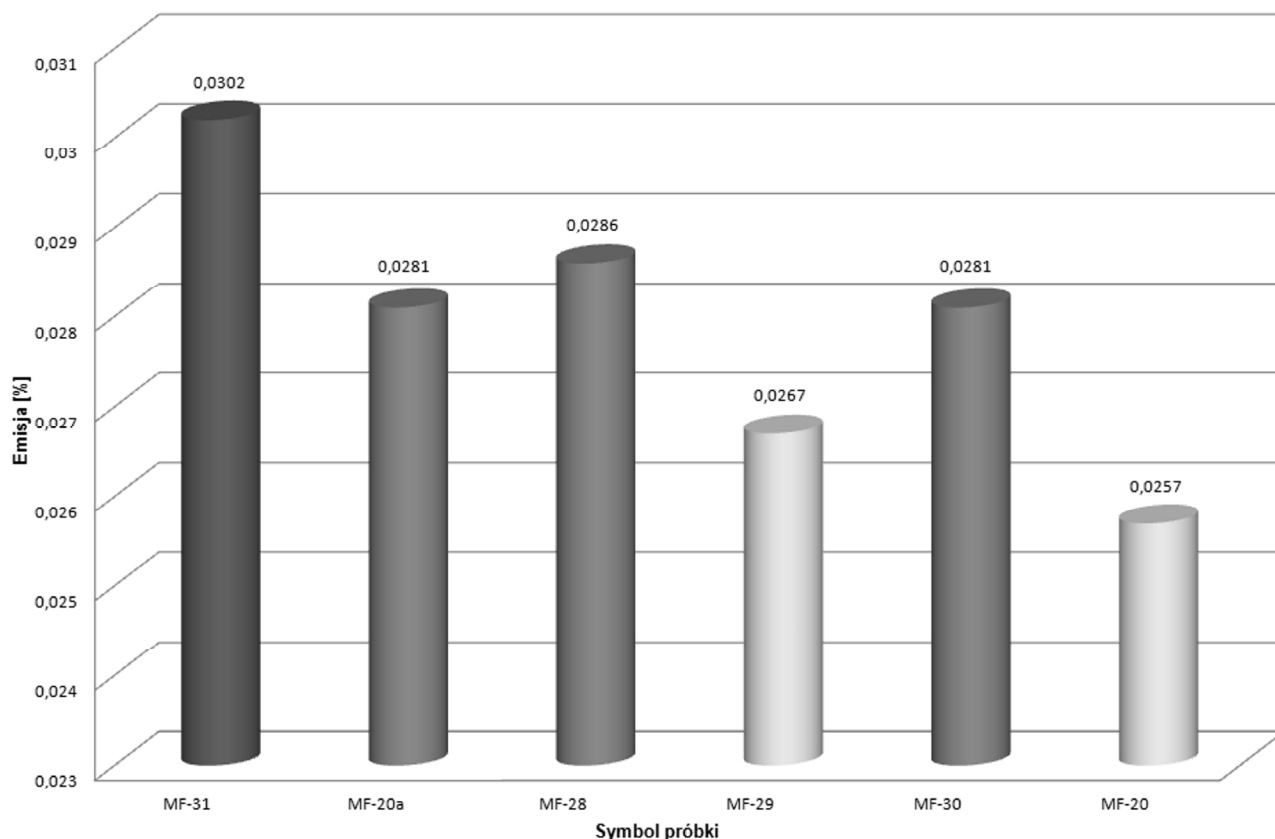
**Rys. 2.** Emisja formaldehydu z żywic mocznikowo-formaldehydowych (metoda kolorymetryczna)  
**Fig. 2.** Emission of formaldehyde from urea-formaldehyde resins (colorimetric method)

Badania emisji formaldehydu z żywic melaminowo-formaldehydowych wykonano tymi samymi metodami co w przypadku żywic mocznikowo-formaldehydowych. Wyniki przedstawia kolejna tabela (Tabela 4). Stanowią one średnią, z co najmniej dwóch oznaczonych równolegle próbek. Podobnie jak w przypadku badań żywic mocznikowo-formaldehydowych, maksymalne różnice pomiędzy dwoma równolegle oznaczanymi próbkami wynoszą 0,1% zmierzonej wartości. Wyniki w metodzie kolorymetrycznej odczytywano z krzywej wzorcowej wyznaczonej z korelacją 0,999.

**Tabela 4.** Emisja formaldehydu z żywic melaminowo-formaldehydowych  
**Table 4.** Emission of formaldehyde from melamine-formaldehyde resins

| Symbol | Dodatek<br>zawartość w suchej masie żywicy (%) / rodzaj | Metoda pomiaru |        |
|--------|---|----------------|--------|
|        |   | HPLC (%)       | UV (%) |
| MF-31  | 0   | 0,0302         | 0,0334 |
| MF-20a | 5,12/40   | 0,0281         | 0,0305 |
| MF-28  | 5,12/44   | 0,0286         | 0,0346 |
| MF-29  | 5,12/45   | 0,0267         | 0,0285 |
| MF-30  | 5,12/46   | 0,0281         | 0,0319 |
| MF-20  | 5,12/40   | 0,0257         | -      |

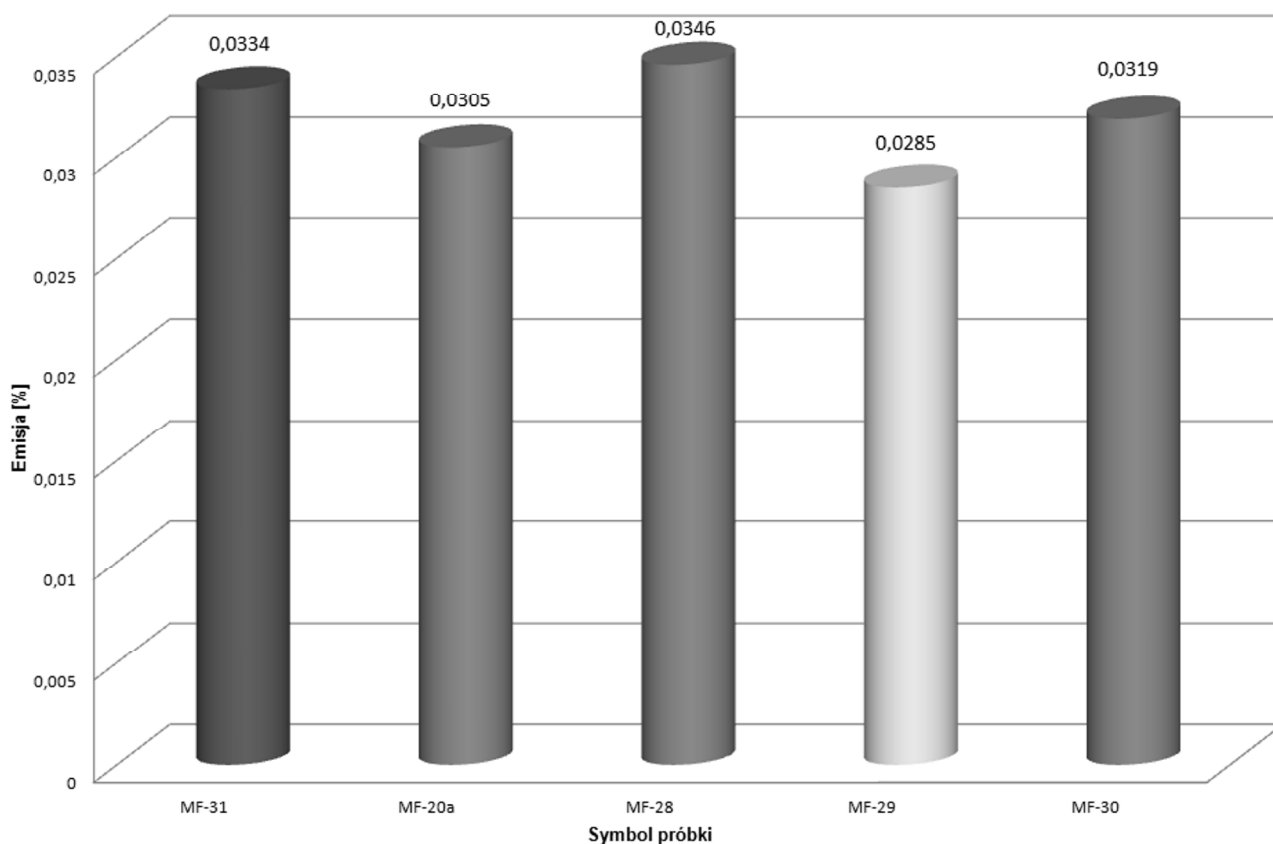
W przypadku zastosowania metody chromatograficznej (HPLC), efektywności działania dodatku ograniczającego emisję formaldehydu z żywicy melaminowo-formaldehydowej, oznaczono na poziomie 15%. Efekt ten uzyskano używając jako dodatek haloizyt modyfikowany melaminą (40), w ilości 5,12%/sm (Rys. 3, poz. MF-20). Z kolei efektywność działania dodatku na poziomie 12% uzyskano stosując haloizyt modyfikowany melaminą (45), w ilości 5,12%/sm (Rys. 3, poz. MF-29). Wyniki przedstawiono na poniższym wykresie (Rys. 3).



**Rys. 3.** Emisja formaldehydu żywic melaminowo-formaldehydowych (metoda HPLC)  
**Fig. 3.** Emission of formaldehyde from urea-formaldehyde resins (HPLC method)

Oznaczając emisję formaldehydu z żywic melaminowo-formaldehydowych metodą kolorymetryczną z wykorzystaniem spektrofotometru UV/VIS uzyskano efektywności działania

dotadku w granicach 15%. Najbardziej efektywny okazał się, haloizyt modyfikowany melaminą (45), w ilości 5,12%/sm (Rys. 4, poz. MF-29). Wyniki oznaczania emisji formaldehydu metodą kolorymetryczną przedstawiono na wykresie (Rys. 4).



**Rys. 4.** Emisja formaldehydu z żywic melaminowo-formaldehydowych (metoda kolorymetryczna)  
**Fig. 4.** Emission of formaldehyde from urea-formaldehyde resins (colorimetric method)

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki badań, jako optymalne rozwiązania można uznać kompozycję żywicy mocznikowo-formaldehydowej zawierającą 4,75%/sm dodatku 40 (haloizyt/mocznik) lub dodatku 46 (haloizyt/mocznik/melamina) oraz kompozycję żywicy melaminowo-formaldehydowej zawierającą 5,12%/sm dodatku 40 (haloizyt/mocznik) lub dodatku 45 (haloizyt/melamina).

### **Podstawowe badania właściwości wytrzymałościowych**

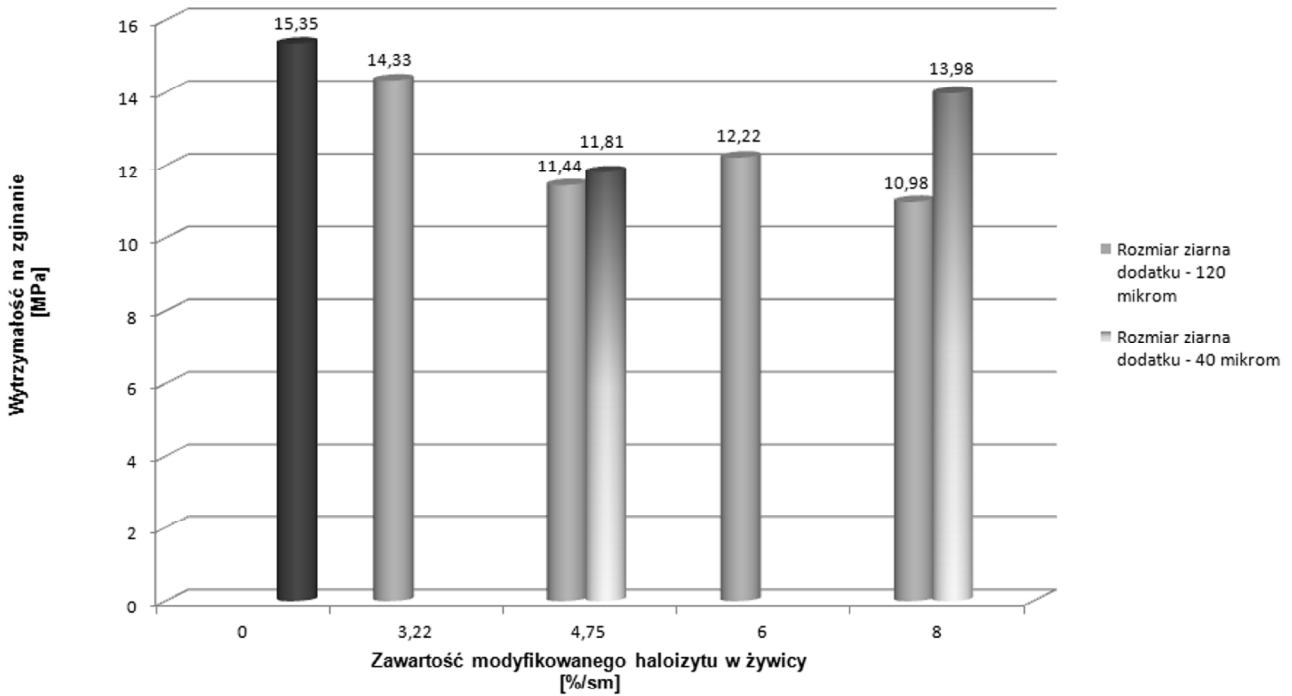
Modyfikowany haloizyt, zastosowany jako absorbent formaldehydu uwalnianego w trakcie użytkowania żywicy (a także produktów z niej wykonanych), nie powinien pogarszać właściwości mechanicznych utwardzonych żywic mocznikowo i melaminowo-formaldehydowych a co za tym idzie wykonanych przy ich użyciu płyt drewnopochodnych.

Kształtki do badań mechanicznych wykonano stosując rozdrobnione wióry drzewne, metodą laboratoryjną, odmienną od przemysłowego sposobu produkcji płyt drewnopochodnych. Przeprowadzone badania mechaniczne miały charakter porównawczy - modelowy. Próbką odniesienia był materiał sklepany żywicą bez absorbentu. Zarówno dobór metody

badawczej jak i próbek do badań przedstawiono w części „*Materiały i metodyka badań*”. Użyto haloizyt modyfikowany mocznikiem oznaczony symbolem 40 (Tabela 1), w ilościach 3,22, 4,75, 6,00 oraz 8,00%/sm (% na suchą masę żywicy). Wyniki - wartości parametrów mechanicznych - przedstawione na wykresach (Rys. 5-8) charakteryzowały się odchyleniem standardowym 1-1,5 MPa w przypadku parametru wytrzymałości na zginanie, oraz 80-150 MPa w przypadku parametru modułu sprężystości. Standardowo kształtki otrzymywano stosując żywicę modyfikowaną dodatkiem o rozmiarze ziarna 120  $\mu\text{m}$ . W niektórych przypadkach, w celach porównawczych, użyto żywicy modyfikowaną dodatkiem o rozmiarze ziarna 40 lub 75  $\mu\text{m}$ .

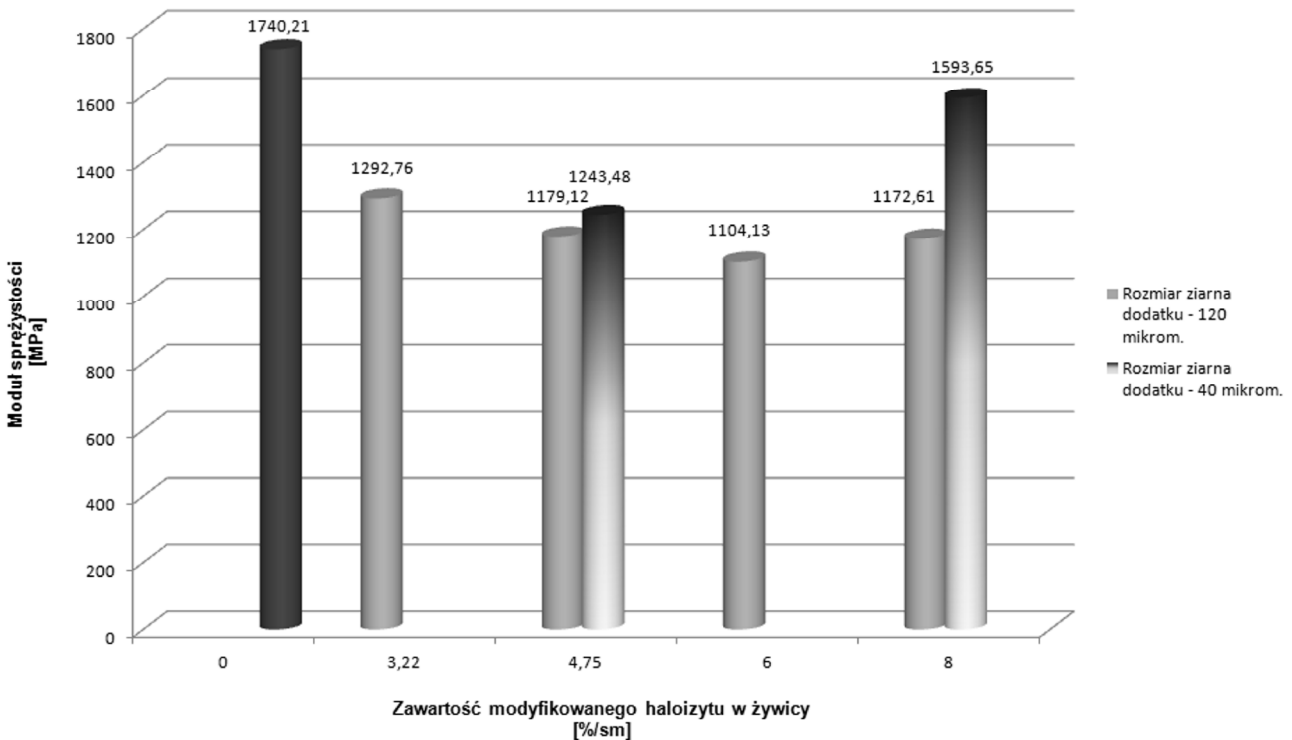
Analiza właściwości kompozytów drewnopochodnych uzyskanych z żywic mocznikowo-formaldehadowych z dodatkiem modyfikowanego haloizytu i rozdrobnionych wiórów drzewnych oznaczonych w teście zginania trójpunktowego wskazuje, że wprowadzenie do żywicy mocznikowo-formaldehadowej modyfikowanego haloizytu o wielkości ziarna rzędu 120  $\mu\text{m}$  w ilości 3,22%/sm powoduje znikomy spadek parametru wytrzymałości na zginanie. Większa zawartość tego rodzaju haloizytu powoduje zmniejszenie wartości wytrzymałości na zginanie o ok. 20-28% (Rys. 5). Z kolei wartość modułu sprężystości maleje o ok. 25-35% niezależnie od ilości wprowadzonego dodatku (Rys. 6).

W przypadku kształtek, do otrzymania których użyto żywicy o zawartości modyfikowanego haloizytu w ilościach 4,75 oraz 8%/sm, wykonano dodatkowe próby stosując żywice zawierające te same ilości dodatku ograniczającego emisję formaldehydu ale rozdrobnionego do wielkości ziarna 40  $\mu\text{m}$ . Widoczny jest w tym przypadku wzrost zarówno wartości wytrzymałości na zginanie kształtek sklejanym tego typu żywicami, jak i modułu sprężystości - szczególnie przy zawartości 8%/sm dodatku w żywicy (Rys. 5-6), w porównaniu do próbek gdzie użyto modyfikator o większym rozmiarze ziarna. Dla kształtek, do otrzymania których zastosowano żywice modyfikowane bardziej rozdrobnionym dodatkiem w ilości 8%/sm, spadek wytrzymałości na zginanie oraz modułu sprężystości kształtuje się w granicach 8-9%. Jest to spowodowane lepszą homogenizacją bardziej rozdrobnionego dodatku z żywicą a tym samym jego bardziej równomiernym rozmieszczeniem w wyrobie końcowym - kompozycie drewnopochodnym.



Rys. 5. Wytrzymałość na zginanie kompozytów drewnopochodnych z modyfikowanymi żywicami mocznikowo-formaldehydowymi

Fig. 5. Flexural strength of wood-based composites with modified urea-formaldehyde resins



Rys. 6. Moduł sprężystości kompozytów drewnopochodnych z modyfikowanymi żywicami mocznikowo-formaldehydowymi

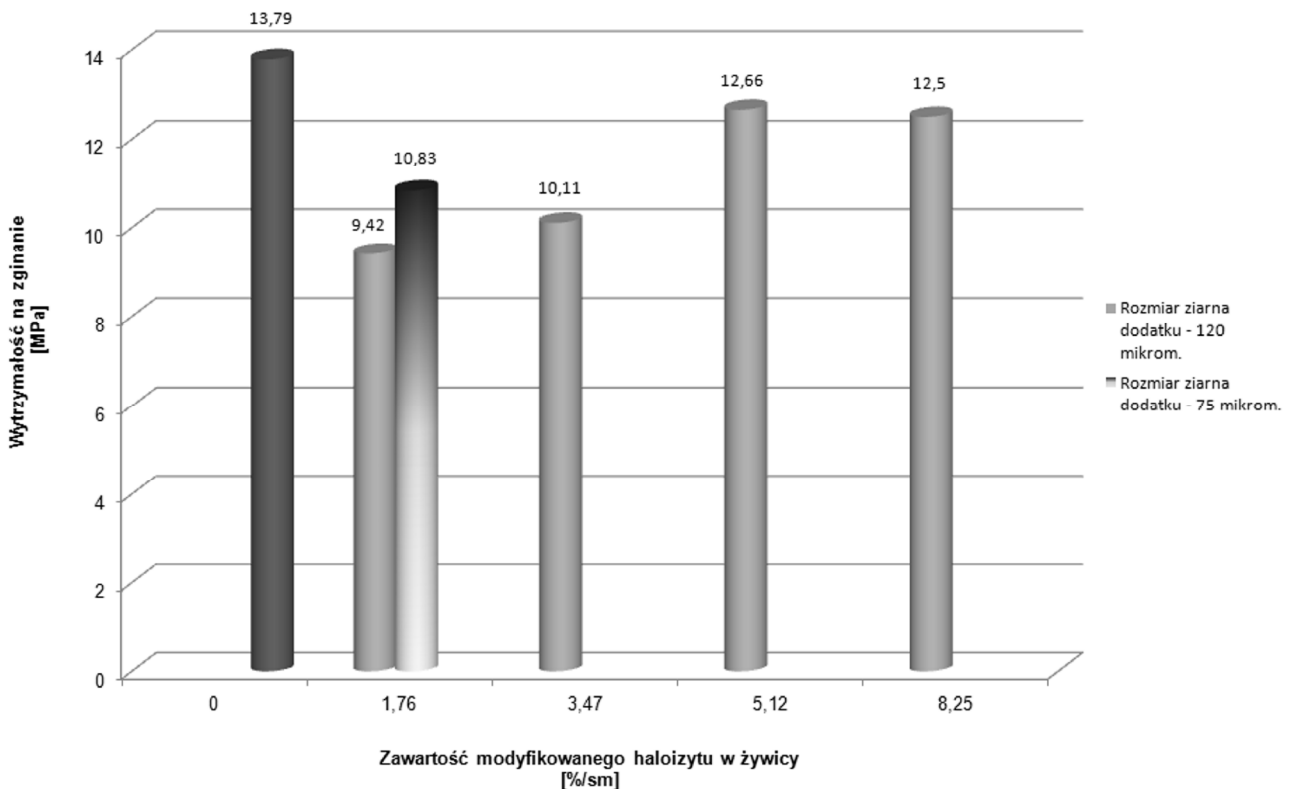
Fig. 6. Modulus of elasticity of wood-based composites with modified urea-formaldehyde resins

Analogiczne badania wykonano dla próbek uzyskanych ze sklejania rozdrobnionych wiórów drzewnych żywicami melaminowo-formaldehydowymi z dodatkiem ograniczającym

emisję formaldehydu użytym w różnych ilościach. Wyniki badań przedstawiono na wykresach (Rys. 7-8).

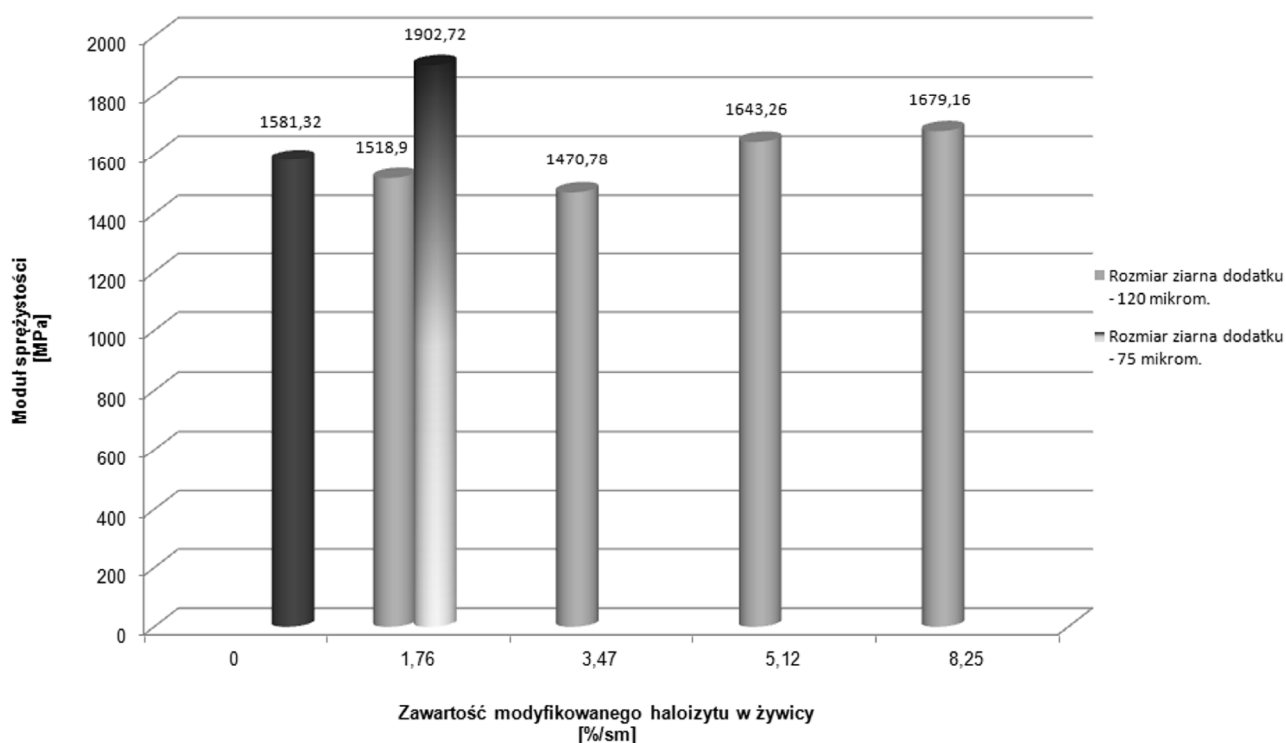
Jak wykazały testy wytrzymałościowe, w przypadku kompozytów uzyskanych z żywicy melaminowo-formaldehydowych wprowadzenie do żywicy 5,12 lub 8,25%/sm zmodyfikowanego haloizytu o wielkości ziarna rzędu 120  $\mu\text{m}$ , powoduje nieznaczny spadek - ok. 8-9% wartości parametru wytrzymałości na zginanie. Z kolei przy zawartości w żywicy melaminowo-formaldehydowej 5,12 lub 8,25%/sm tego rodzaju haloizytu, obserwuje się ok. 6-9% wzrost wartości parametru modułu sprężystości. Można zatem powiedzieć, że wpływ modyfikacji żywicy melaminowo-formaldehydowej dodatkiem ograniczającym emisję formaldehydu (5,12 i 8,25%/sm) na właściwości mechaniczne wykonanych z ich udziałem kształtek jest znikomy.

W przypadku kształtek, do otrzymania których użyto żywicy melaminowo-formaldehydową modyfikowaną dodatkiem ograniczającym emisję formaldehydu w ilości 1,76%/sm, wykonano dodatkowe próby stosując żywicę zawierającą tą samą ilość dodatku ale rozdrobnionego do wielkości ziarna 75  $\mu\text{m}$ . Miało to pozytywny wpływ na wartości parametrów mechanicznych (Rys. 7-8). Obserwujemy wzrost zarówno wartości parametru wytrzymałości na zginanie jak i modułu sprężystości w porównaniu z próbkami gdzie zastosowano w żywicy dodatek o rozmiarze ziarna 120  $\mu\text{m}$ . W przypadku modułu sprężystości jego wartość rośnie nawet o ok. 20% w stosunku do próbki uzyskanej z zastosowaniem żywicy niemodyfikowanej (Rys. 8).



**Rys. 7.** Wytrzymałość na zginanie kompozytów drewnopochodnych z modyfikowanymi żywicami melaminowo-formaldehydowymi

**Fig. 7.** Flexural strength of wood-based composites with modified melamine-formaldehyde resins



**Rys. 8.** Moduł sprężystości kompozytów drewnopochodnych z modyfikowanymi żywicami melaminowo-formaldehydowymi

**Fig. 8.** Modulus of elasticity of wood-based composites with modified melamine-formaldehyde resins

Jak wynika z powyższych analiz, użycie jako dodatku do żywic mocznikowo oraz melaminowo-formaldehydowych, modyfikowanego haloizytu o mniejszym rozmiarze ziarna - 40-75  $\mu\text{m}$ , powoduje wzrost wartości parametrów wytrzymałościowych odnośnych kompozycji z rozdrobnionymi wiórami drzewnymi w stosunku do próbek, gdzie zastosowano dodatek o większym rozmiarze ziarna - 120  $\mu\text{m}$ . Spowodowane to jest lepszym rozmieszczeniem dodatku o mniejszym uziarnieniu w żywicy mocznikowo lub melaminowo-formaldehydowej, co przekłada się na lepszą adhezję składników w kompozycie drewnopochodnym.

## Podsumowanie

Otrzymano żywice mocznikowo i melaminowo-formaldehydowe o ograniczonej emisji formaldehydu. Wyniki prac są podstawą do rozwiązania problemu emisji wolnego formaldehydu z wyrobów drewnopochodnych (zawierających wspomniane żywice) zarówno podczas ich produkcji jak i późniejszego użytkowania.

Najbardziej efektywne działanie dodatków, w ograniczaniu emisji formaldehydu z utwardzonych żywic, miało miejsce w przypadku utwardzonych żywic mocznikowo-formaldehydowych. Uzyskano efektywność działania dodatku na poziomie 70,5% (oznaczoną metodą chromatograficzną HPLC) i 43% (oznaczoną metodą kolorymetryczną). W przypadku utwardzonych żywic melaminowo-formaldehydowych, niezależnie od metody pomiaru emisji formaldehydu, efektywność działania dodatku wynosiła 15%. Jako optymalne rozwiązania można uznać kompozycję żywicy mocznikowo-formaldehydowej zawierającą 4,75%/sm dodatku 40 (haloizyt/mocznik) lub dodatku 46 (haloizyt/mocznik/melamina) oraz



kompozycję żywicy melaminowo-formaldehydowej zawierającą 5,12%/sm dodatku 40 (haloizyt/mocznik) lub dodatku 45 (haloizyt/melamina).

Stwierdzono, że wprowadzenie do żywicy mocznikowo-formaldehydowej modyfikowanego haloizytu o rozmiarze ziarna 120  $\mu\text{m}$ , w ilości 3,22%/sm powoduje znikomy spadek parametru wytrzymałości na zginanie próbki z rozdrobnionych wiórów drzewnych sklejonych tego typu żywicą. Przy użyciu większych ilości dodatku ograniczającego emisję formaldehydu, spadek ten jest już bardziej znaczący. Zmniejszenie wartości modułu sprężystości w analogicznych próbach, jest widoczne niezależnie od ilości wprowadzonego dodatku. Zastosowanie modyfikowanego haloizytu o mniejszym - 40  $\mu\text{m}$  - rozmiarze ziarna ogranicza ten niekorzystny wpływ. Szczególnie ma to miejsce w przypadku użycia dodatku w żywicy w ilości 8%/sm, gdzie zmiany właściwości wytrzymałościowych można uznać jako nieznaczne.

W odniesieniu do tożsamyh kompozytów drzewnych, uzyskanych z zastosowaniem żywic melaminowo-formaldehydowych jako lepiszcza, wprowadzenie do niej 5,12%/sm lub 8,25%/sm modyfikowanego haloizytu powoduje niewielki spadek wytrzymałości na zginanie obu próbek oraz pewien wzrost wartości ich modułu sprężystości. Można zatem powiedzieć, że wpływ modyfikacji żywicy melaminowo-formaldehydowej dodatkiem ograniczającym emisję formaldehydu (5,12 i 8,25%/sm) na właściwości mechaniczne wykonanych z ich udziałem kształtek jest znikomy. Podobnie jak w przypadku żywic mocznikowo-formaldehydowych, użycie w kompozycjach żywic modyfikowanego haloizytu o mniejszym rozmiarze ziarna poprawia wyniki parametrów wytrzymałościowych. Jest to związane z bardziej homogenicznym rozmieszczeniem dodatku w matrycy polimerowej.

Biorąc pod uwagę, że żywice o zmniejszonej emisji formaldehydu są otrzymywane przy użyciu relatywnie tanich surowców, można przypuszczać, że wprowadzenie do praktyki przemysłowej opracowanych produktów nie powinno wymagać istotnych nakładów środków finansowych. Użyte mogą być istniejące instalacje produkcyjne. Jest to istotne w przypadku szacowania ekonomicznej strony opracowanego rozwiązania.

Przeprowadzone prace nad redukcją emisji formaldehydu (związek potencjalnie rakotwórczy) z żywic mocznikowo i melaminowo-formaldehydowych są zgodne z założeniami prawodawstwa Unii Europejskiej ograniczającego emisję szkodliwych związków organicznych do atmosfery. Zmniejszenie emisji formaldehydu ze wspomnianych żywic przekłada się na ochronę środowiska naturalnego oraz zdrowia i życia człowieka.

Prace były realizowane w ramach programu „Operational Programme Smart Growth 2014-2020”, finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, we współpracy z Ośrodkiem Badawczo-Rozwojowym Przemysłu Płyt Drewnopochodnych sp. z o. o. w Czarnej Wodzie.

## Literatura

Boran S., Usta M., Gumuskaya E., 2011: Decreasing formaldehyde emission from medium density fiberboard panels produced by adding different amine compounds to urea formaldehyde resin. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 31, 674-678. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.06.011>

Deng S., Zhang J., Ye L., Wu J., 2008: Toughening epoxies with halloysite nanotubes. *Polymer* 49, 5119-5127. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.09.027>

Jiao Z., Luob P., Wu Y., Ding S., Zhang Z., 2006: Absorption of lean formaldehyde from air with  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  solution. *Journal of Hazardous Material* 134, 176-182. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.044>

Jones A.P., 1999: Indoor air quality and health. *Atmospheric Environment* 33, 4535-4564. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00272-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00272-1)

Legocka I., Wierzbicka E., Wardzińska-Jarmulska E., Krzyżewski M., 2016: Sposób wytwarzania modyfikatora do żywic fenolowo-formaldehydowych oraz sposób wytwarzania modyfikowanych żywic fenolowo-formaldehydowych. Pat. PL 226154.

Legocka I., Wierzbicka E., Wardzińska-Jarmulska E., Krzyżewski M., 2016: Sposób wytwarzania modyfikatora do żywic mocznikowo-formaldehydowych oraz sposób wytwarzania modyfikowanych żywic mocznikowo-formaldehydowych. Pat. PL 226153.

Morse L.D., 1989: Low free formaldehyde melamine-formaldehyde detackifier and method of using. US Patent 4935149.

Mandalia T., Bergaya F., 2006: Organo clay mineral-melted polyolefin nanocomposites Effect of surfactant/CEC ratio. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67, 836-845. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2005.12.007>

Marney D.C.O., Russell L.J. et al., 2008: The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6. *Polymer Degradation and Stability* 93, 1971-1978. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.018>

Morse L.D., 1990: Low free formaldehyde melamine-formaldehyde detackifier and method of using. US Pat. 4935149.

Nicolini K.P., Fukamachi C.R.B., Wypych F., Mangrich A.F., 2009: Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: Thermal behavior and structural aspects. *Journal of Colloid and Interface Science* 338, 474-479. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.058>

Ray S.S., Okamoto M., 2003: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* 28, 1539-1641. doi:10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002

Uchiyama S., Matsushima E., et al., 2007: Effect of natural compounds on reducing formaldehyde emission from plywood. *Atmospheric Environment* 41, 8825-8830. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.046>

Viseras C., Aguzzi C., Cerezo P., Lopez-Galindo A., 2007: Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. *Applied Clay Science* 36, 37-50. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.07.006>

Wierzbicka E., Legocka I., Wardzińska-Jarmulska E., Szczepaniak B., Krzyżewski M., 2016: Funkcjonalizowany nanonapełniacz polimerów - otrzymywanie, charakterystyka i zastosowanie. *Polimery* 61, 670-676. <https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.670>

Wilhelm D., Loison S., Blanc A., 1990: Amino-plastic resins intended for the improvement of cellulosid fibres and their application. US Pat. 4968774.

Ye Y., Chen H., Wu J., Ye L., 2007: High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes. *Polymer* 48, 6426-6433. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.035>

Zhang L., Wang T., Liu P., 2008: Polyaniline-coated halloysite nanotubes via in-situ chemical polymerization. *Applied Surface Science* 255, 2091-2097. <https://doi:10.1016/j.apsusc.2008.06.187>

### **Wykaz norm**

PN-EN ISO 4614, 2005, Tworzywa sztuczne - Tłoczywa melaminowo-formaldehydowe - Oznaczanie ekstrahowalnego formaldehydu

PN-EN ISO 178, 2006, Tworzywa sztuczne - Oznaczanie właściwości przy zginaniu

### **Źródła internetowe**

<https://www.cpsc.gov/safety-education/safety-guides/home/indoor-air-pollution-introduction-health-professionals> (dokument elektroniczny, stan na dzień 02.12.2019)

---

*Artykuł recenzowany / Reviewed paper*

*Zgłoszony / Submitted: 05.05.2020*

*Opublikowany online / Published online: 03.07.2020*