FOLIA FORESTALIA POLONICA
Seria B, zeszyt 27, 1996

INFLUENCE DE LA SURFACE SPECIFIQUE DE LA COLLE UREE-FORMALDEHYDE DISPERSEE DANS LES PANNEAUX DE PARTICULES SUR LE DEGAGEMENT DE L'ALDEHYDE FORMIQUE

Henryk Kasprzyk

Chaire de Chimie
L'Académie d'Agriculture de Poznań

L'étude analyse l'influence de la surface de la colle durcie dans les panneaux de particules sur l'émission d'aldéhyde formique. La vitesse de dégagement de l'aldéhyde formique n'est pas limitée par les réactions chimiques de décomposition des groupements hydroxyméthyliques mais bien par le processus de diffusion de l'aldéhyde à l'intérieur de la colle polymérisée. La colle durcie sous forme de spèhres semble être un modêle convenable pour étudier le mécanisme de l'émission de formaldéhyde dans les panneuax et analyser le comportement de divers mélanges collants.

Mots'clés: formaldéhyde, panneaux, dégagement formaldéhyde, colle urée-formaldéhyde.

INTRODUCTION

Le dégagement de l'aldéhyde formique constitue un problème important dans l'utilisation des panneaux. En effet, une réglementation rigoureuse considère celui-ci comme toxique et limite de manière drastique la quantité acceptable de ce produit dans l'aire. Dès lors, les industriels du panneau tentent de limiter le dégagement de formaldéhyde de leurs matériaux, surtout de ceux destinés au bâtiment. De trés nombreuses études ont été réalisées sur ce sujet, mais un des problèmes majeurs réside dans la cinétique de dégagement et dans une meilleure connaissance de l'impact des paramètres de la fabrication sur celle-ci.

L'aldéhyde formique dégagé peut provenir de deux sources:

- d'origine primaire, le formaldéhyde se dégage lors de la dégradation des groupes hydroxyméthyliques et de l'hydrolyse de la colle polymérisée,

- d'origine secondaire, il s'agit d'un dégagement qui provient de l'aldéhyde adsorbé par les copeaux lors de la fabrication ou capté dans les pores du matériau. Ce dernier dégagement est surtout lié à des phénomènes physiques relatifs à des échanges entre les surfaces de milieux différents: porosité du bois, du matériau, surface de la colle durcie,..

Lors de travaux antérieurs, nous avons démontré que ce sont surtout les phénomènes physiques qui limitent la vitesse de dégagement de l'aldéhyde formique. Ces travaux ont été réalisés sur un modèle élaboré à partir du comportement de sphéres de colle durcie (Łęcka et al. 1988; Carré et al.1989; Kasprzyk et Kostecki 1990). Il était intéressant de vérifier la fiabilité du modèle en étudiant le comportement des panneaux réalisés dans diverses conditions et en comparant les résultats observés aux conclusions tirées à partir de l'étude des sphères de colle polymérisée.

EXPERIMENTAL

Une fabrication de panneaux a été réalisée pour se placer dans des conditions favorables à la vérification des conclusions émises précédemment suite à l'étude des sphères de colles durcies. Quatre paramètres principaux ont été testés: le taux de colle, l'épaisseur des copeux, l'essence et le temps de pressage.

Fabrication standard

Paramètres de fabrication fixes:

Masse volumique des panneaux: 650kg/m^3 - Epaisseur: 18 mm

Taux de colle /Silekol W-1/ - 10% (colle anhydre) par rapport au bois anhydre

- taux de matière anhydre de la colle: 66,3%

- 10% de durcisseur par rapport à la colle liquide (composition, parts en masse: 1 hexamine + 7 NH_4Cl + 2 urée + 54 H_2O)

Conditions de pressage: température: 190 ^{0}C, pression: 3.0 MPa

Paramètres variables: tableau 1.

Tableau 1
Tabela 1

Paramtres de fabrication variables des panneaux de particules.
Zmienne parametry produkcji płyt wiórowych.

Essence Rodzaj drewna	Quercus sp				Populus sp				Pinus sylvestris		Picea abies	
Epaisseur des copeaux Grubość wiórów [mm]	0.1		0.5		0.1		0.5		0.1	0.5	0.1	0.5
Temps de pressage Czas prasowania [min]	7	9	7	9	7	9	7	9	7	7	7	7

Variation du taux de résine

Paramétres de fabrication fixes:

- Essence: Picea abies - épaisseur des copeaux: 0,1 mm
- Masse volumique des panneaux: 600 kg/m^3 -Epaisseur 18 mm
- Colle BASF Kaurit 385 (66,34 % de matière sèche, teneur en formaldéhyde libre: 0,31 %)
- 10 % de durcisseur par rapport à la colle liquide (composition, parts en masse :1 hexamine + 7 NH_4Cl + 2 urée + 54 H_2O)

Conditions de pressage: - température : 190 ^{0}C,

- pression: 3.0 MPa,
- temps: 7 minutes.

Paramètres variables:

Taux de colle: 4, 8 et 12 % de colle (anhydre) par rapport au bois anhydre.

Le dosage du dégagement de formaldéhyde a été réalisé par la méthode WKI (Wilhem Klauditz Institut) et la méthode du perforateur.

Quinze jours après fabrication, les panneaux ont été stabilisés jusqu'à poids constant dans une ambiance à 65 % HR et 20 ^{0}C, puis soumis aux tests de dégagement de formaldéhyde.

Deux méthodes ont été utilsées:- la méthode WKI (Röffael 1975) modifiée en remplacant l'eau par une solution de 185 cm^3 d'acide sulfurique concentré dans 295 cm^3 d'eau. Ceci permet d'assurer une humidité relative de l'air de 65 % au-dessus de la solution. Le dosage du formaldéhyde a été réalisé en utilisant l'acide chromotropique, en raison de l'acidité trop élevée du milieu,

- la méthode au perforateur (EN-120 1982) utilisée en employant la para-fuchsine pour le dosage colorimétrique.

RESULTATS

Cinétique de l'adsorption de la vapeur d'eau

Il est évident que la vitesse de dégagement de formaldéhyde est liée aux variations du taux d'humidité du bois qui évolue en fonction de l'humiditié relative de l'air (Berge et Mellegaard 1980; Matthews et al. 1984). Pour l'étude de ces phénomènes, il est important de rendre compte de la vitesse d'acces d'équilibre de la teneur de l'humidité et du niveau de dégagement de formaldéhyde atteint selon les essences. La cinétique de l'adsorption ou de la désorption a été étudiée en suivant l'évolution d'une masse déterminée de particules placée dans un dessiccateur, à température constante avec une solution d'acide sulfurique assurant une humidité relative de 65 %. La figure 1 montre l'évolution du taux d'humidité des particules de 0.1 mm d'épaisseur dans le temps.

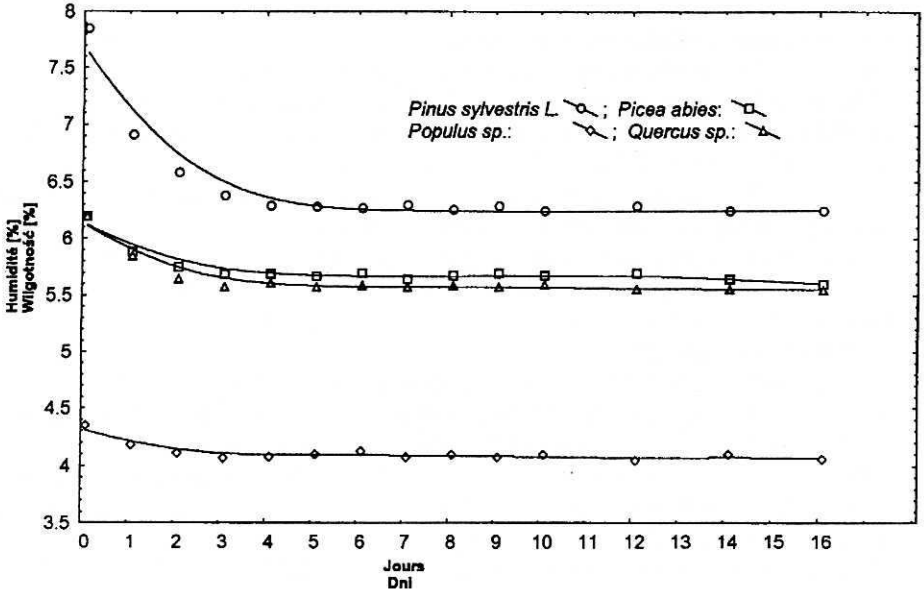

Figure 1 Evolution de l'humidité des particules de bois 0.1 mm d'épaisseur à partir de quatre essences

Rys. 1. Zmiana wilgotności wiórów o grubości 0.1 mm czterech gatunków drewna

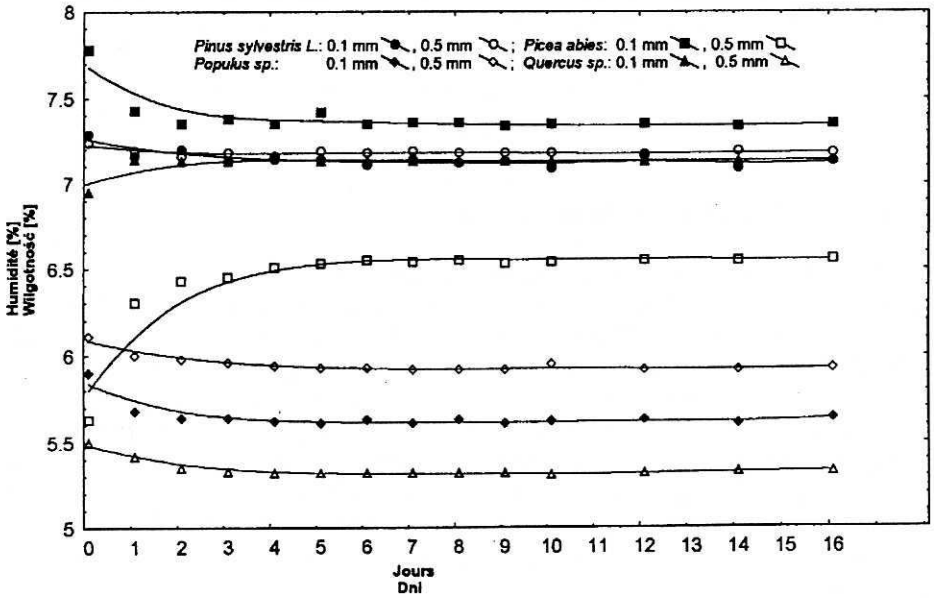

Figure 2 Evolution de l'humidité des panneaux fabriqués avec des particules de 0.1 et 0.5 mm d'épaisseur à partir de quatre essences

Rys. 2. Zmiana wilgotności płyt wiórowych wykonanych z wiórów o grubości 0,1 i 0,5 mm czterech gatunków drewna

Cette évolution a été déterminée en mesurant régulièrement la masse des particules. On constate une nette différence entre les taux d'humiditié d'équilibre des essences, les feuillus s'équilibrant à des taux plus faibles que les résineux. L'évolution du taux d'humiditié d'éprouvettes de panneaux a été suivie de manière similaire. Les éprouvettes sont constituées d'éléments de panneaux de 2.5 x 2.5 x 1.8 cm. La figure 2 illustre à titre d'exemple l'évolution de l'humidité des panneaux fabriqués avec des particules de 0.1 mm et de 0.5 mm d'épaisseur. On constate que le taux d'humidité d'équilibre des panneaux est nettement influencé par l'essence et l'épaisseur des particules.

Cinétique de dégagement du formaldéhyde

Lors d'études antérieures (Carré et al.1989), il avait été démontré que la colle durcie sous forme de sphère dégageait de l'aldéhyde avec une vitesse dont le facteur limitant est constitué par la vitesse de diffusion de l'aldéhyde de l'intérieur vers l'extérieur de la sphère.

C'est donc la cinétique de diffusion de l'aldéhyde formique à l'intérieur de la colle durcie qui détermine le taux de dégagement. Les essais réalisés sur les panneaux confirment cet état de chose puisque le dégagement de l'aldéhyde formique est fonction de la surface de colle durcie, ce qui a déjà été démontré dans le cas des sphères de colle durcie (Carré et al.1989).Les résultats du dosage d'aldéhyde formique par la méthode du WKI (trois répétitions) et celle au perforateur (cinq répétitions) sont présentés au tableau 2 et 3.

Tableau 2
Tabela 2

Dégagement de l'aldéhyde formique des panneuax de particules en fonction du taux de colle mesurés par la méthode au perforateur et WKI, à 20^{0}C,65 % et 100 % HR, après 144 h et exprimé en mg CH_2O/100g de matière sèche.
Emisja formaldehydu z płyt wiórowych jako funkcja zawartości żywicy oznaczona metodą perforator i WKI w 20^{0}C, 65 % i 100 % wilgotności względnej, po 144 godz. wyrażona w mg CH_2O/100 g s.m.

Taux de colle Zawartość żywicy	Perforateur Perforator	WKI	
		65 %HR	100 %HR
4%	36.8	7.3	22.6
8%	39.2	10.1	25.1
12%	47.5	10.6	35.8

En effet, on constate que l'émission de formaldéhyde n'est pas proportionelle à la quantité de colle présente dans le panneau. On n'observe qu'une augmentation de l'ordre de 30 % en passant de 4 à 12 % de colle. De plus, il est probable que le taux de 4 % est insuffisant pour couvrir uniformément la surface de bois disponible, ce qui implique que la surface de colle durcie est plus faible dans ce cas. Ceci est également confirmé par l'analyse des résultats présentés au tableau 3.

Tableau 3
Tabela 3

Dégagement de l'aldéhyde formique des panneaux de particules en fonction de l'épaisseur des particules et de temps de pressage mesurés par la méthode au perforateur et WKI, à 20 , 65 % HR aprés 144 h et exprimé en mg CH_2O/100 g de matière sèche
Emisja formaldehydu z płyt wiórowych jako funkcja grubości wiórów i czasu prasowania, oznaczona metodą perforator i WKI w 20 ^{0}C, 65 % wilgotności względnej po 144 godz. wyrażona w mg CH_2O/100 g s.m.

Temps de pressage Czas prasowania	7 minutes				9 minutes			
Epaisseur des particules Grubość wiórów	0.1 mm		0.5 mm		0.1 mm		0.5 mm	
Essences Rodzaj drewna	Per.	WKI	Per.	WKI	Per.	WKI	Per.	WKI
Pinus sylvestris	8.59	1.30	7.30	1.20	-	-	-	-
Picea abies	9.26	1.02	6.65	0.93	-	-	-	-
Populus sp.	8.45	0.80	5.56	0.71	7.91	0.75	4.86	0.59
Quercus sp.	11.30	0.60	7.17	0.55	5.22	0.58	2.91	0.52

Les résultats obtenus par la méthode au perforateur montrent qu'il existe peu de différences entre les essences, à l'exception du chêne, probablement en raison de l'interférence avec les extraits du bois. En effet, des tests effectués sur les particules de bois (témoin) affichent une valeur de 1.9 mg de CH_2O par 100 g de matière sèche alors que les valeurs des autres essences sont proches de zéro. Avec la méthode WKI, on observe des valeurs plus élevées pour les résineux en raison de différences dans les taux d'humidité d'équilibre (fig.1 et 2).

En ce qui concerne l'influence de l'épaisseur des particules, celle-ci intervient ou peut intervenier par la surface dévoloppée par les copeaux. En effet, la colle étant appliquée en fonction de la masse de bois, la surface dévoloppée par celui-ci est d'autant plus grande que les particules sont minces. La colle étant appliquée par pulvérisation très fine et plus ou moins étalée par la pression exercée sur les particules lors du pressage, la surface de colle durcie est une fonction directe de la surface développée par les copeaux. Dans le tableau III, on constate qu'effectivement, le dégagement de l'aldéhyde formique est plus élevé pour les panneaux de particules de 0.1 mm que pour ceux dont les particules ont 0.5 mm d'épaisseur. Ceci semble d'autant plus accentué que le temps de pressage est court (polymérisation incomplète de la colle). Cette différence de comportement entre les panneaux pressés à 7 et 9 minutes n'est significative que dans le cas de Quercus sp. Les figures 3 et 4 illustrent cette situation. La vitesse du dégagement de l'aldéhyde formique des panneaux est proportionelle à la surface des particulles, ce que se traduit par plus dévelopés de la colle durcie contenus dans les panneaux.

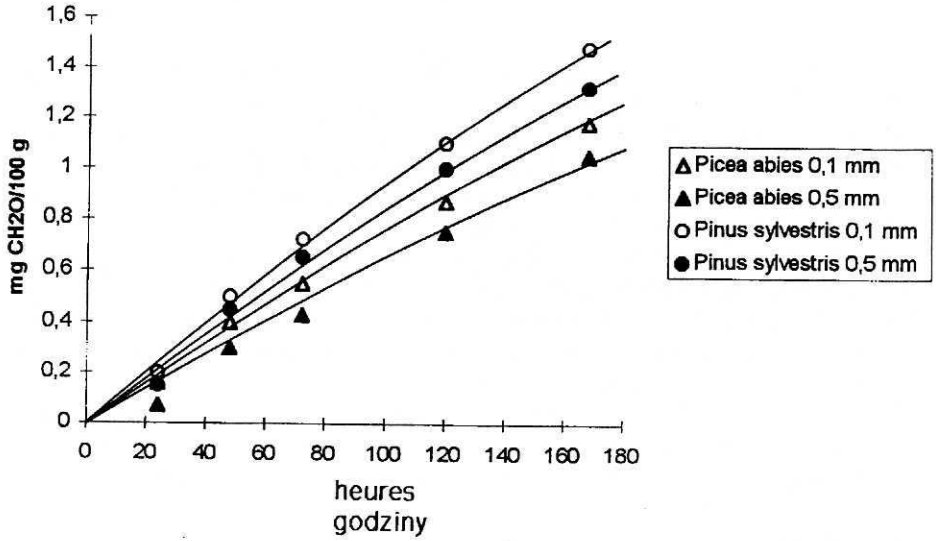

Figure 3. Cinétique du dégagement de formaldéhyde dans les panneaux de Pinus sylvestris et de Picea abies en foncion de l'épaisseur des particules (temps de pressage 7 min.)
Rys. 3. Kinetyka emisji formaldehydu z płyt wiórowych sosnowych i świerkowych jako funkcja grubości wiórów (czas prasowania 7 min.)

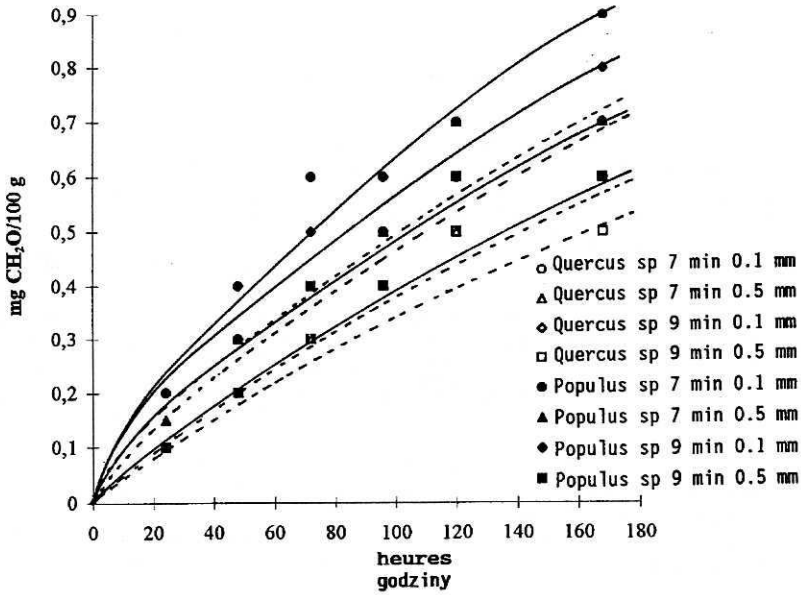

Figure 4. Cinétique du dégagement de aldéhyde formique pour les panneaux de Populus sp et de Quercus sp en foncion de l'épaisseur des particules et du temps de pressage.
Rys. 4. Kinetyka emisji formaldehydu z płyt wiórowych topolowych i dębowych jako funkcja grubości wiórów i czasu prasowania.

CONCLUSION

Contrairement aux avis généralement admis, la cinétique du dégagement de l'aldéhyde formique des panneaux de particules est essentiellement fonction de la surface développée par la colle durcie et non de la cinétique des réactions chimiques relatives à la dégradation de la colle polymérisée. Dans ce cas, la vitesse de dégagement devrait être directement proportionnelle à la masse de colle, ce qui est loin d'être la cas (tableau 2).

D'autre part, on peut considérer que les phénomènes de diffusion de l'aldéhyde formique à l'intérieur du bois jouent un rôle qui semble peu importanat eu égard aux faibles différences observées entre les essences (tableau 3). Le rôle de l'essence semblerait s'exercer au travers de phénoménes indirects, tel que la différence de taux d'humidité d'équilibre.

Enfin, le modèle développé à partir de sphères de colle durcie constitue un moyen simple et effiace d'étudier le comportement de la colle durcie sans devoir recourir à la fabrication de panneaux. Ceci permet de s'affranchir de containtes lourdes et d'éviter de nombreux paramètres qui affectent les mesures (essence, qualité des particules, humidité, etc...)

Toutefois, si les résultats démontrent que l'approche envisagée est rich en promesses, il est cependant indispensable d'affiner la méthodologie avant de pouvoir l'utiliser de manière fiable.

Reçu d' Octobre 1996

BIBLIOGRAPHI

Berge A. and Mellegaard B. (1980): Formaldehyde release from particleboard - Evalution of a mathematical model. Holz als Roh- und Werkstoff 38: 251-255.

Carré J.,Kinastowski S.,Ogurkowski C., Gijs-Marchal M.(1989): Cinétique de dégagement de l'aldéhyde formique dans les panneaux de particules. Bull.Rech.Agron.Gembloux 24(2):203-211.

EN-120 (1982): Particle board-determination of formaldehyde content-extraction method called perforator method. Brussels.

Kasprzyk H. and Kostecki M.(1990): Investigations of the formaldehyde emission from granulated urea-formaldehyde poycondensated resin. Congress of Pol,Chem.Soc.,Szczecin:83.

Łęcka J., Kasprzyk H., Kinastowski S., Kostecki M. (1988): Badania kinetyczne emisji formaldehydu z utwardzonych żywic mocznikowo-formaldehydowych stosowanych do produkcji płyt wiórowych. Mat.Konf.Nauk.-Tech. SITLiD, Poznań :151-159.

Matthews T.G.,Reed T.J.,Daffron C.R.,Hawthorne A.R. (1984): Environmental dependence of formaldehyde emissions from pressed-wood products: Experimental studies and modeling.Proceedings, Eighteenth International Particleboard.Materials Symposium, Washington State University: 41-70.

Röffael E.(1975): Messung der Formaldehydabgabe: Praxisnahe Methode zur Bestimmung der Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten. Holz-Zentralblatt 101:1403-1404.

WPŁYW POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ ŻYWICY MOCZNIKOWO-FORMALDEHYDOWEJ ZDYSPERGOWANEJ W PŁYCIE NA EMISJĘ FORMALDEHYDU

Streszczenie

Celem badań było stwierdzenie jaki wpływ na emisję formaldehydu z płyty wiórowej ma powierzchnia właściwa zdyspergowanej żywicy. Wykazano, że szybkość emisji formaldehydu w początkowym okresie jest zależna głównie od powierzchni zdyspergowanej żywicy, a w niewielkim stopniu od zawartości żywicy w płycie. Proces ten nie jest limitowany reakcję chemiczną rozkładu grup metoksylowych, lecz dyfuzją wolnego formaldehydu powstałego w procesie polimeryzacji żywicy. Rezultaty te potwierdziły, że wcześniejsze badania utwardzonych żywic w postaci kulistych granulek są dobrym modelem do badań mechanizmu emisji formaldehydu z płyt wiórowych.

Adresse d'auteur:
Dr Henryk Kasprzyk
Akademia Rolnicza w Poznaniu, Katedra Chemii
60-625 Poznań, ul. Wojska Polskiego 75
POLAND