



Miljøministeriet  
Miljøstyrelsen

# Formaldehydfri Fremtid Glykolaldehyd som biobaseret alternativ MUDP-projekt

MUDP rapport

September 2024

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Peter Nørby, Teknologisk Institut

Alexander Sandahl, Teknologisk Institut

Esben Taarning, Haldor Topsøe A/S

Lars Saaby Pedersen, Haldor Topsøe A/S

Katrine Gro Nielsen, Haldor Topsøe A/S

Grafiker/bureau: Teknologisk Institut

Tryk: Teknologisk Institut

Fotos: Teknologisk Institut

ISBN: 978-87-7038-656-2

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

# Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram

Projektet, som er beskrevet i denne rapport, er støttet af Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet, der støtter udvikling, test og demonstration af miljøteknologi.

MUDP investerer i udvikling af fremtidens miljøteknologi til gavn for klima og miljø i Danmark og globalt, samtidig med at dansk vækst og beskæftigelse styrkes. Programmet understøtter dels den bredere miljødagsorden, herunder rent vand, ren luft og sikker kemi, men understøtter også regeringens målsætninger inden for klima, biodiversitet og cirkulær økonomi.

Det er MUDP's bestyrelse, som beslutter, hvilke projekter der skal modtage tilskud. Bestyrelsen betjenes af MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen.

MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen  
Tolderlundsvej 5, 5000 Odense| Tlf. +45 72 54 40 00

Mail: [ecoinnovation@mst.dk](mailto:ecoinnovation@mst.dk)  
[MUDP's hjemmeside](#)

*Denne slutrapport er godkendt af MUDP, men det er alene rapportens forfatter/projektlederen, som er ansvarlige for indholdet. Rapporten må citeres med kildeangivelse.*

# Indhold

<b>1.</b>	<b>Forord</b>	<b>6</b>
<b>2.</b>	<b>Konklusion og sammenfatning</b>	<b>7</b>
<b>3.</b>	<b>Conclusion and summary</b>	<b>9</b>
<b>4.</b>	<b>Introduktion</b>	<b>11</b>
<b>5.</b>	<b>Metodebeskrivelse</b>	<b>12</b>
5.1	Træktest	12
5.2	FT-IR	12
5.3	NMR	12
5.4	MALDI-ToF	12
5.5	INNOVA/PTR-MS	13
5.6	HS-GC/MS	13
5.7	Hårdhed (Shore A)	13
5.8	Raman spektroskopi	13
5.9	Røntgen-analyse	13
<b>6.</b>	<b>Modellsystemer og kravspecifikationer</b>	<b>14</b>
6.1	Modellsystemer	14
6.2	Kravspecifikationer	14
<b>7.</b>	<b>Miljø- og sundhedsvurdering</b>	<b>16</b>
7.1	Indledende miljø- og sundhedsscreening af glykolaldehyd	16
7.2	Afgasning af formaldehyd og glykolaldehyd	16
<b>8.</b>	<b>Produktion af glykolaldehyd</b>	<b>18</b>
<b>9.</b>	<b>UF/UGA resin</b>	<b>19</b>
9.1	Syntese og optimering af modelsystem	19
9.2	Optimering	20
9.3	Formulering	23
9.4	Karakterisering	26
9.4.1	IR-spektroskopi	26
9.4.2	NMR-analyse	26
9.4.3	MALDI-ToF	28
9.4.4	PTR-MS	29
9.5	Egenskaber	29
<b>10.</b>	<b>PF/PGA resin</b>	<b>31</b>
10.1	Indledende syntese og hærdning	31
<b>11.</b>	<b>MF/MGA resin</b>	<b>33</b>
11.1	Indledende syntese og hærdning	33
11.2	Optimering af systemet	35

11.3	Karakterisering	39
11.3.1	IR-spektroskopi	39
11.3.2	Raman	41
11.3.3	Røntgen-analyse	42
11.4	Egenskaber	44

# 1. Forord

Denne rapport beskriver mål, metode og opnåede resultater for projektet Formaldehydfri Fremtid – Glykolaldehyd som Biobaseret Alternativ. Formålet med projektet var at optimere produktionen af glykolaldehyd og udvikle resiner, hvor formaldehyd var blevet substitueret med glykolaldehyd. Projektet blev gennemført i et samarbejde mellem Haldor Topsøe A/S og Teknologisk Institut.

Haldor Topsøe A/S har stor erfaring med udvikling og optimering af katalysatorer og har gennem projektet fortsat udviklingen af deres produktion af glykolaldehyd fra glukose med fokus på at afdække de miljø- og sundhedsmæssige egenskaber af stoffet. Teknologisk Institut har bidraget med udvikling af forskellige resintyper, hvor formaldehyd er blevet substitueret med glykolaldehyd.

Projektledelsen blev varetaget af Peter Nørby, Julie Trads og Maja Thomsen (Teknologisk Institut), og de primære kræfter i arbejdet blev leveret af Lars Saaby Pedersen og Esben Taarning (Haldor Topsøe A/S) samt Alexander Sandahl (Teknologisk Institut).

Projektet blev gennemført i perioden 1. januar 2021 til 28. februar 2023 med økonomisk støtte fra Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet.

Projektet blev fulgt af Anders Lindhart og Lars Haahr Jepsen (Teknologisk Institut) samt Maria Thestrup Jensen (Miljøstyrelsen).

## 2. Konklusion og sammenfatning

Følgende resiner er blevet formuleret, hærdet og delvist optimeret gennem projektet:

- urea-glykolaldehyd (UGA) som erstatning for urea-formaldehyd (UF)
- phenol-glykolaldehyd (PGA) som erstatning for phenol-formaldehyd (PF)
- melamin-glykolaldehyd (MGA) som erstatning for melamin-formaldehyd (MF)

De generelle krav (TABEL 1, kapitel 6) for materialerne er til dels efterlevet, idet der er udvalgt substitution af materialer, der forekommer i store volumener (substitutionspotential); indholdet i de færdige produkter udgør i alle tilfældene minimum 50% (højt biobaseret indhold) samt en lav afgang af GA sammenlignet med formaldehyd. De sundhedsmæssige egenskaber for glykolaldehyd relativt til formaldehyd er ikke kvantificeret, og det kræver yderligere tests for endtydigt at konkludere at glykolaldehyd er et sundhedsmæssigt attraktivt alternativ til formaldehyd.

Ift. de specifikke krav til hvert enkelt modelsystem (TABEL 2, Kapitel 6) kan de sammenlignes således med de oprindelige formaldehydholdige resiner:

- UGA udviser lavere performance end UF idet, at limstyrken i alle tilfælde er lavere samt manglende vandresistens. Resinen hærdet langsommere og ved højere temperaturer eller længere hærdetider observeres der kraftig farveudvikling grundet karamellisering af GA, hvilket også tyder på, at GA ikke bliver bundet særligt stærkt af urea. På trods af den svagere binding udviser UGA meget lavere afgang (ca. faktor 1000) af aldehyd-komponenten end UF-referencen, hvilket stemmer overens med deres forskellige damptryk.
- PGA har ikke været mulig at hærde til en egentlig resin, da phenol ikke reagerer med GA. Desuden reagerer GA hurtigt med sig selv, hvilket igen giver anledning til farvede biprodukter i materialet/massen. Til sammenligning hærdet PF til en hård plast under sure og basiske betingelser.
- MGA hærdet under sure betingelser til en gul resin, hvor det ikke tyder på, at der er noget glykolaldehyd fra, eftersom farvedannelsen kommer fra melamin selv. Resinen har en lavere hårdhed end MF, men tåler vand, hvis M:GA-ratioen ikke er for lav. MGA hærdet også ved stuetemperatur, hvor der opnås en hovedsageligt hvid mat resin, som udviser større hårdhed end MF-referencerne. Dog er der en praktisk udfordring (både for MGA og MF) ift. dannelse af to forskellige krystallinske faser (klar eller mat), hvoraf den matte fase kan favoriseres ved at anvende lavere mængder GA i resinen.

Det er derfor muligt at lave nogle generelle konklusioner for GA's reaktivitet. GA er mindre reaktiv (elektrofil) end formaldehyd, hvilket derfor stiller krav til reaktionspartneren (den anden monomer i resinen). De testede reaktionspartners reaktivitet kan rangeres således: melamin > urea > phenol, hvorfor det også var derfor MGA er den formulerede resin med de mest lovende egenskaber. Desuden har GA endnu en udfordring idet, stoffet kan reagere med sig selv, og fx give anledning til farveudvikling. Dette understreger også vigtigheden i en reaktionspartner, som er reaktiv nok. Grundet GA's lavere reaktivitet sammenlignet med formaldehyd får alle resinerne derfor også en længere levetid (pot-life) end de tilsvarende formaldehydholdige resiner. Desuden indeholder GA en OH-gruppe, som kan gøre det endelige materiale mere hydrofilt (og hygroskopisk).

Det er derfor også svært at sammenligne GA-holdige materialer formaldehydholdige materialer, og en 1:1 udskiftning både ift. applikation og kemiske komponenter (andre monomerer) er

ikke ligetil. Enten skal materialerne optimeres yderligere til en given applikation ellers skal man identificere en applikation, materialets egenskaber lever op til.



### 3. Conclusion and summary

The following resins have been formulated, cured, and partially optimized through the project:

- urea-glycolaldehyde (UGA) as a replacement for urea-formaldehyde (UF)
- phenol-glycolaldehyde (PGA) as a replacement for phenol-formaldehyde (PF)
- melamine-glycolaldehyde (MGA) as a replacement for melamine-formaldehyde (MF)

The general requirements (Table 1, chapter 6) for the materials have been partially met by selecting substitutions for materials that occur in large volumes (substitution potential); the content in the finished products in all cases is at least 50% (highly bio-based content), and there is low emission of GA compared to formaldehyde. The health properties of glycolaldehyde relative to formaldehyde have not been quantified, and further testing is required to conclude definitively that glycolaldehyde is a health-attractive alternative to formaldehyde.

Regarding the specific requirements for each individual model system (Table 2, Chapter 6), they can be compared as follows to the original formaldehyde-containing resins:

- UGA exhibits lower performance than UF, as the adhesive strength is lower in all cases and there is a lack of water resistance. The resin cures more slowly, and at higher temperatures or longer curing times, strong color development is observed due to caramelization of GA, which also suggests that GA is not bound particularly strongly by urea. Despite the weaker binding, UGA exhibits much lower outgassing (about a factor of 1000) of the aldehyde component than the UF reference, which is consistent with their different vapor pressures.
- PGA has not been possible to cure into a proper resin because phenol does not react with GA. In addition, GA reacts quickly with itself, which in turn produces colored by-products in the material/mass. In comparison, PF cures into a hard plastic under acidic and basic conditions.
- MGA cures under acidic conditions into a yellow resin, where there is no evidence of any glycolaldehyde present, as the color development comes from the melamine itself. The resin has lower hardness than MF but is resistant to water if the M:GA ratio is not too low. MGA also cures at room temperature, where a mainly white matte resin is obtained, which exhibits greater hardness than the MF references. However, there is a practical challenge (both for MGA and MF) regarding the formation of two different crystalline phases (clear or matte), where the matte phase can be favored by using lower amounts of GA in the resin.

It is therefore possible to draw some general conclusions about GA's reactivity. GA is less reactive (electrophilic) than formaldehyde, which therefore places demand on the reaction partner (the other monomer in the resin). The reactivity of the tested reaction partners can be ranked as follows: melamine > urea > phenol, which is also why MGA is the formulated resin with the most promising properties. In addition, GA has another challenge in that the substance can react with itself and, for example, give rise to color development. This also underscores the importance of a reaction partner that is reactive enough. Due to GA's lower reactivity compared to formaldehyde, all the resins therefore also have a longer pot-life than the corresponding formaldehyde-containing resins. In addition, GA contains an OH group, which can make the final material more hydrophilic (and hygroscopic).

It is therefore also difficult to compare GA-containing materials with formaldehyde-containing materials, and a 1:1 replacement both in terms of application and chemical components (other monomers) is not straightforward. Either the materials must be further optimized for a given application, or one must identify an application that the material properties meet.

## 4. Introduktion

En udfordring for kommerciel lancering af glykolaldehyd er, at dette kemikalie i dag ikke er kendt i den kemiske infrastruktur. Derfor skal der udvikles nye anvendelsesmuligheder for dette substrat for at kunne gøre en syntese fra biomasse rentabel. Den største barriere for implementering og kommercialisering er, at processen ikke bliver rentabel i et økonomisk og miljømæssigt perspektiv. For at overvinde denne barriere vurderer Haldor Topsøe A/S, at det er essentielt at kortlægge produkttyper, hvor substitution af formaldehyd med glykolaldehyd er favorabel, samt at udvikle og påvise at en sådan substitution er mulig uden at forringe produktkvaliteten.

Glykolaldehyd er i dag ikke tilgængeligt på industriel skala, da det ikke kan produceres rentabelt fra fossile ressourcer, og er af samme grund ikke undersøgt indgående som alternativ til formaldehyd. Derfor er det fulde potentiale for glykolaldehyd som bæredygtigt, sikkert og sundhedsvenligt alternativ til formaldehyd ikke afdækket.

Målet med projektet er netop at afdække dette potentiale. Dette vil ske ved at:

- Udvikle og teste produkter, hvori formaldehyd er substitueret med glykolaldehyd
- Optimere fremstillingsprocessen og oprensningen af biobaseret glykolaldehyd
- Sikre, at glykolaldehyd er et sikkert og sundhedsvenligt alternativ til formaldehyd.

I projektet er der fokuseret på urea-glykolaldehyd som erstatning for urea-formaldehyd; phenol-glykolaldehyd som erstatning for phenol-formaldehyd samt melamin-glykolaldehyd som erstatning for melamin-formaldehyd.

# 5. Metodebeskrivelse

## 5.1 Træktest

En vigtig egenskab ved trælím, er at det har en god vedhæftning til træet, og kan binde to stykker træ (fx finer) sammen. Til at kvantificere limens styrke benyttes træktest. I dette projekt anvendes ispinde som emner (1.8 cm x 15 cm), hvor der tilsættes 20 µL af en given trælím i enden af én ispind, hvorefter en anden ispind placeres ovenpå. Pindene trykkes sammen under varme ved at placere et forvarmet lod ovenpå, mens det hærdes i en ovn. Derved opnås varmekur af limene under tryk. Limen dækker et areal på cirka 2 cm<sup>2</sup> (0.8 cm radius), hvorved det er muligt at beregne limens klæbestyrke (adhesive strength) ud fra trækstyrken (ultimate tensile strength, UTS).

## 5.2 FT-IR

Når resinen hærder sker der en ændring i sammensætningen af de kemiske bindinger til stede. Ved at analysere prøven med Fourier-transformet infrarød spektroskopi (FT-IR) kan der opnås et kvalitativt billede af, hvordan resinen ændres sig på kemisk niveau. FT-IR måler på vibrationer i materialet, og afhænger af hvilke atomer, der sidder bundet sammen, og det er derfor muligt at måle om fx en C-O binding ændres til en C-N binding under hærdeprocessen. Til at analysere prøverne anvendes et ATR-IR (attenuated total reflectance) instrument, hvor prøveforberedelse er særdeles nem. Prøven (20-100 mg eller 20-100 µL) påføres instrumentet, hvorefter spektret optages.

## 5.3 NMR

Kernemagnetisk resonans (NMR) spektrometri kan måle på udvalgte atomer i prøven (fx alle <sup>13</sup>C atomer) og identificere hvilket kemisk miljø de sidder i. Dette kan omfortolkes til kemiske bindinger, og man kan derved måle hærdeprocessen af limen. Modsat FT-IR, som ikke kan benyttes kvantitativt, er der ved NMR-analyse en lineær sammenhæng mellem signalintensitet og tilstedeværende mængde. NMR giver derved et mere detaljeret indblik i det kemiske miljø for atomerne i prøven, og er en særdeles stærk teknik i kombination med FT-IR. Som prøveforberedelse opløses 20-50 mg materiale i 500 µL af et givent NMR-solvent (fx D<sub>2</sub>O eller H<sub>2</sub>O til <sup>13</sup>C NMR-analyse), hvorefter opløsningen overføres til et NMR-rør, der indsættes i spektrometeret, hvorefter spektret optages.

## 5.4 MALDI-ToF

Til at analysere længden af en polymer er det muligt at måle dens masse vha. forskellige massespektrometriske metoder, hvor længden kan beregnes ud fra polymerens vægt og kendskab til monomerens masse. Matrix assisteret laser desorption ionisering (MALDI) koblet med time-of-flight (ToF) er en massespektrometrisk teknik med relativt nem prøveforberedelse og af den grund ofte anvendt til at analysere polymerer. Prøven blandes med et matrix-materiale, og beskydes med en laser, som skaber lokal varme, der får prøvematerialet til at fordampe i ioniseret form. Matrix-materialet er ansvarligt for absorption af laser og efterfølgende ionisering. Den ioniserede prøve bevæger sig gennem ToF-apparatet, og massen kan beregnes ud fra tiden det tager ionerne at bevæge sig gennem apparatet. Prøven opløses i vand (10 mg/mL) og blandes derefter 1:1 med matrix-opløsningen, som består af 2,5-dihydroxybenzoesyre (10 mg/mL) opløst i vand/acetonitril (1:1) med 0.1 M NaCl. Fra den samlede prøveblanding tilsættes 1.5 µL til en MALDI-plade, som derefter tørres ind. Prøven indsættes i MALDI-spektrometeret hvorefter analysen påbegyndes.

## 5.5 INNOVA/PTR-MS

Ifm. måling af afgangning af flygtige organiske forbindelser (VOC) er massespektrometriske og spektroskopiske metoder særdeles brugbare grundet deres høje følsomhed. Til at måle afgangning af formaldehyd og lignende forbindelser benyttes en Innova fotoakustisk multigas IR analyser i kombination med proton-transfer-reaktion massespektrometri (PTR-MS). Formaldehyd er særdeles svært at måle vha. PTR-MS grundet reaktion med vand, og derfor skal Innova anvendes. PTR-MS kan anvendes til detektion af andre VOC'er i koncentrationer ned til få ppb, men dog med lav opløsning. Det skal nævnes at VOC'er detekteres som deres masse +1 grundet reaktion med en proton i gasfasen. Som prøveforberedelse placeres den friske prøve (100 mg til 10 g afhængigt af koncentration af VOC'er) i et glas med et kendt volumen og skruelåg med huller til måling af gasfasen skrues på. Der måles på prøven (og referencerne) efter hhv. 1, 3 og 6 timer.

## 5.6 HS-GC/MS

Grundet den lave opløsning for PTR-MS-analyse kan det være svært at differentiere mellem VOC'er, som har masser, der er tæt på identiske, og ligeledes kan det være svært at udlede den kemiske struktur af et stof baseret på dets masse. Til at identificere en given VOC, kan der benyttes headspace gaskromatografi massespektrometri (HS-GC/MS) med masseselektiv detektion. Denne teknik benytter hård ionisering, som fragmenterer de givne VOC'er, hvorefter et givent nedbrydningsmønster måles. Disse mønstre kan sammenholdes med store databaser, hvorfra det er muligt at identificere den eksakte kemiske forbindelse.

## 5.7 Hårdhed (Shore A)

Til måling af resinernes hårdhed benyttes et Shore A durometer, som trykkes på forskellige punkter på de færdighærdede emner. Den angivne hårdhed er derfor et gennemsnit af 5 forskellige punkter fra emnet.

## 5.8 Raman spektroskopi

Raman spektroskopi måler intensitet af farveændringerne i det reflekterede lys fra en overflade der eksisterer med en laser. De målte spektres form er et direkte resultat af molekylerne der er til stede i overfladen og derfor er metoden brugt i mange sammenhænge til at give et kemisk fingeraftryk, som kan bruges til at identificere hvilke molekyler der er tilstede i overfladen.

Raman spektroskopi er i dette tilfælde lavet med en excitationbølglængde på 532 nm og med brug af et 5x forstørrelsesobjektiv på et Renishaw InVia Qontor Raman mikroskop. Parametrene – eksponeringstid, laser effekt og detektor sensibilitet blev varieret for de første prøver for at finde de optimale betingelser, men herefter de fastholdt.

## 5.9 Røntgen-analyse

For at lave røntgen-analysen blev prøverne knust med en agate-morter til et fint pulver. Efterfølgende blev det pakket i glaskapillarrør med 0,3 mm diameter. I pakningen indgik ultralyd og rystebehandling. Kapillaret blev lukket med varmeaktiveret lim.

Målingerne blev foretaget på synkrotronen Max IV (MaxLab) på strålelinjen DanMax med følgende eksperimentelle indstillinger:

Detektor: DECTRIS PILATIUS3 X 2M CdTe, størrelse af aktivt område: 253,7 x 288,8 mm<sup>2</sup>, opløsning på det aktive område 1475 x 1679, pixelstørrelse: 172 x 172 µm<sup>2</sup>.

Detektor til prøve afstand: 449,95 mm

Energi: 20,0 keV (0,620 Å)

Eksponering: 60 s

Rotation: 2 Hz

Den efterfølgende integration af diffraktionsdataene, blev foretaget med Python pakken pyFAI, hvor en LaB<sub>6</sub> referenceprøve blev brugt til at kalibrere setup'et.

# 6. Modelsystemer og kravspecifikationer

## 6.1 Modelsystemer

Strategien i projektet er at substitutionen af formaldehyd med glykolaldehyd skal evalueres ved test i udvalgte modelsystemer.

For at sikre udvælgelse af de bedste modelsystemer til laboratorieevaluering af substitution af formaldehyd med glykolaldehyd, blev der foretaget en litteratur og internetsøgning om anvendelser af formaldehyd, og disse blev samlet i en bruttoliste. Selvom nogle af de største anvendelser af formaldehyd var kendt fra starten af projektet, betragtes det som værdifuldt at have et overblik over applikationerne for at vælge det de mest hensigtsmæssige modelsystemer. Udvalgelsen af modelsystemer fra listen af applikationer lægger stor vægt på det årlige forbrug af formaldehyd til et givent produkt, men faktorer som kompleksiteten i substitution, prisniveauet for applikationen og de miljømæssige og sundhedsmæssige fordele ved at erstatte formaldehyd i en given applikation er også vigtige faktorer.

På baggrund af disse overvejelser blev det i projektet besluttet at tage udgangspunkt i urea-formaldehyd, melamin urea-formaldehyd og phenolformaldehyd, som de tre valgte modelsystemer for evalueringen. Det blev desuden besluttet at starte med at vise proof-of-concept i ét system, her blev urea-formaldehyd valgt, og efterfølgende gå videre til de to øvrige.

## 6.2 Kravspecifikationer

For at sikre et solidt vurderingsgrundlag for evalueringen af anvendeligheden af glykolaldehyd som erstatning for formaldehyd blev der opstillet en række krav. Dels er der nogle generelle krav til substitutionen overordnet set (TABEL 1), dels er der krav, der er forskellige for de forskellige anvendelser/modelsystemer alt efter hvordan de bruges kommercielt (TABEL 2). Kravspecifikationerne vil blive tilpasset efterhånden som viden om anvendelse og væsentlige parametre ved kommercialisering præciseres i løbet af projektet.

TABEL 1. Generelle krav.

Egenskab	Beskrivelse	Prioritering
Substitutionspotentiale	Mængden af FA, der potentielt kan erstattes af undersøgte GA-applikationsområder, bør overstige 10 mio. tons om året (20% af verdensforbruget)	Høj
Indhold i færdigprodukt	Polymermateriale (lim, plast eller lignende) skal have et indhold på GA over 25 w% for at sikre en betydelig miljøpåvirkning, dvs. biobaseret indhold.	Medium
Sundhed og sikkerhed	GA skal have en generel sundheds- og sikkerhedsprofil betydeligt bedre end FA, når alle aspekter overvejes.	Høj

**TABEL 2.** Specifikke krav for de enkelte modelsystemer.

Egenskab	Beskrivelse	Prioritet i urinstofaldehyd system	Prioritet i phenolaldehyd system	Prioritet i melamine urea aldehyd system
Klæbestyrke på træ	Ved test i et modelsystem bør forskydningsstyrken opnået med GA være mindst 80% i forhold til et lignende system baseret på FA.	Lav	Medium	Høj (strukturel anvendelse)
Vand resistens	Fald i klæbestyrke efter udsættelse for vand bør ikke være mere end 20% højere end for et lignende system baseret på FA.	Lav (indendørs anvendelse)	Høj (udendørs anvendelse)	Medium (strukturel indendørs anvendelse)
Polymer fremstillingsproces	Syntese af polymeren bør ikke være væsentligt mere kompliceret end ved anvendelse af GA sammenlignet med FA, f.eks. involverer flere trin, yderligere rensning osv.	Høj	Medium	Medium
Hærdetid	Det skal være muligt at hærde GA-baserede modeller så hurtigt som for FA-baserede versioner, når der kun foretages mindre justeringer af hærdningsaktiver og temperatur.	Høj	Medium	Medium
Nødvendige additiver	Ingen tilsætningsstoffer, der er dyre eller have en negativ miljø- eller sundhedsmæssig effekt, skal være nødvendige for at opnå de nødvendige egenskaber.	Høj	Høj	Høj
Indeklima	Fordampning af FA og andre VOC'er skal reduceres væsentligt.	Høj	Lav	Medium

# 7. Miljø- og sundhedsvurdering

## 7.1 Indledende miljø- og sundhedsscreening af glykolaldehyd

Der er i H1 2021 i WP1 påbegyndt en undersøgelse af om glykolaldehyd ud fra et miljø- og sundhedsmæssigt synspunkt er en attraktiv erstatning for formaldehyd. Det første skridt i denne undersøgelse var en grundig litteraturgennemgang og en sammenligning med lignende kemiske forbindelser (structure profiling). Anvendte databaser for denne gennemgang var: OECDChemPortal; Pubchem; PubMed; GESTIS; RTECS; NTP DBS; MAK; Agricola; NITE-CHRIP; AGS; TRGS 900; Ecotoxdatabase.

Denne litteratursøgning viste at der findes publikationer som viser forekomst af mutationer, bl.a. ved AMES-test, hvilket rejser relevante spørgsmål om muligheden for at glykolaldehyd kan have en uønsket påvirkning på biologiske systemer. Det er derfor grund til yderligere undersøgelser af stoffet og dets relevans som erstatning for formaldehyd.

## 7.2 Afgasning af formaldehyd og glykolaldehyd

Til måling af afgasning af VOC'er fra den hærdede lim benyttes Innova i kombination med PTR-MS, da PTR-MS kan have udfordringer med at måle formaldehyd grundet reaktion med vand. Afgasningen af VOC'er blev målt efter 1, 3 og 6 timer i 250 mL glasflasker fra headspace fra friske UGA og UF-prøver. De målte værdier er angivet i TABEL 3 for UGA og UF hærdet i 20 minutter ved 100 °C. Da urea og GA har samme masse, er det ikke muligt at differentiere dem vha. PTR-MS. Men ved at teste referencestoffer blev det observeret, at urea havde et meget lavt damptryk og ikke gav signal, mens GA gav et målbart signal. Det kan derfor siges, at VOC'en med massen 61 er GA.

**TABEL 3.** Data fra afgasningsforsøg.

Resin	Prøvemængde	Ventetid	Formaldehyd-koncentration (ppm), Innova	Formaldehyd-koncentration (ppm), PTR-MS	GA-koncentration (ppb), PTR-MS
UGA	10 g	1 time	0.6	0.1	123
		3 timer	0.0	0.1	264
		6 timer	0.6	0.1	294
UF	100 mg	1 time	4.0	1.9	52
		3 timer	4.6	4.1	82
		6 timer	5.0	2.2	27

Det observeres, at formaldehydkoncentrationen for UF ligger på omkring 4-5 ppm i løbet af de første 6 timer, mens den er mellem 0-0.6 ppm for UGA. Det skal dog understreges, at der anvendes 100 gange så meget UGA-prøve sammenlignet med UF-prøve, hvilket indikerer, at der er ca. 1000 gange højere afgasning af formaldehyd fra UF end UGA. Ift. GA-afgasning observeres der et niveau på 100-300 ppb for UGA. Det er dog interessant, at GA også detekteres i UF-prøven, hvilket kan stamme fra dimerisering af formaldehyd via en formose-reaktion, som også kan være en af grundene til at formaldehyd detekteres i UGA-prøven.



Yderligere blev der i UGA-prøven også detekteret en VOC (koncentration 27 ppm) med massen 58 vha. PTR-MS. Dette kan enten være acetone ( $C_3H_6O$ ) eller glyoxal ( $C_2H_2O_2$ ), som har nær identiske masser (hhv. 58.08 og 58.04). Og siden begge forbindelser forekommer under produktionen af GA og at glyoxal kan dannes ved oxidation af GA, er det ikke muligt at udelukke nogen af forbindelserne. Der blev derfor udført HS-GC/MS, hvor det kunne slås fast, at der er tale om acetone, som er en urenhed i GA-råvaren.

## 8. Produktion af glykolaldehyd

Glykolaldehyd (2-hydroxyacetaldehyd) kan fremstilles ved pyrolyse af biomasse. Mængden af glykolaldehyd, som dannes, afhænger bl.a. af biomassen, der anvendes. Ved pyrolyse af en vandig opløsning af glukose fås et en kompleks vandig blanding af oxygenater. En typisk sammensætning af hovedkomponenterne i pyromix blandingen som opnås med Topsøes krakningsproces, er vist i TABEL 4.

**TABEL 4.** Oversigt over sammensætning pyromix.

Komponent	Fraktion (w/w)
Vand	0,45
Glyoxal	0,03
Pyruvaldehyd	0,05
Glykolaldehyde	0,40
Formaldehyde	0,05
Acetol	0,02

I realiteten er oxygenat-blandingen langt mere kompleks, idet disse aldehyder og ketoner i vandig opløsning gerne danner hydrater samt en række cykliske og acykliske dimere og oligomere ved acetal og hemiacetal dannelse. I vandig opløsning findes glykolaldehyd monomer og dimer tilsammen på mindst seks forskellige former. Fordelingen af glykolaldehyd på de forskellige former bestemmes bl.a. af vandindhold og temperatur, og ligevægten indstiller sig relativt hurtigt. Som gas findes glykolaldehyd alene som fri glykolaldehyd. På fast form findes den alene som den cykliske dimer, 2,5-dihydroxy-1,4-dioxan.

## 9. UF/UGA resin

Urea-glykolaldehyd (UGA), der er analogen til urea-formaldehyd (UF) er udvalgt som første modelsystem, da urea-formaldehyd (UF) lime bruges i store mængder og anvendes til indendørs brug, hvilket medfører at afgang af formaldehyd er en mere væsentlig parameter sammenlignet med formaldehyd-holdige lime til udendørs anvendelse.

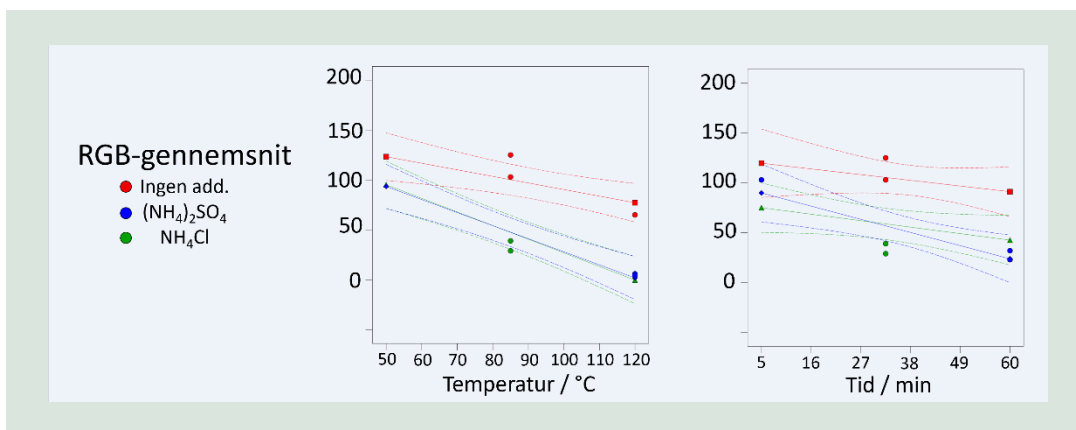
### 9.1 Syntese og optimering af modelsystem

UF-resiner laves ofte i to trin: prepolymerisering under sure betingelser ved middel temperaturer efterfulgt af polymerisering og hærdning ved højere temperaturer og sure betingelser. Det er muligt at opbevare prepolymeren ved basiske betingelser for at forlænge brugstiden (pot life).

For at få en fornemmelse af, hvilke faktorer, der har betydning for UGA-limens hærdning anvendte vi Design of Experiment (DoE), hvor følgende parametre er blevet varieret: type af hærdere ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  eller ingen), temperatur og hærdetid. De målte outputs er farven (RGB-skala) og viskositeten (1-5 kvalitativ skala).

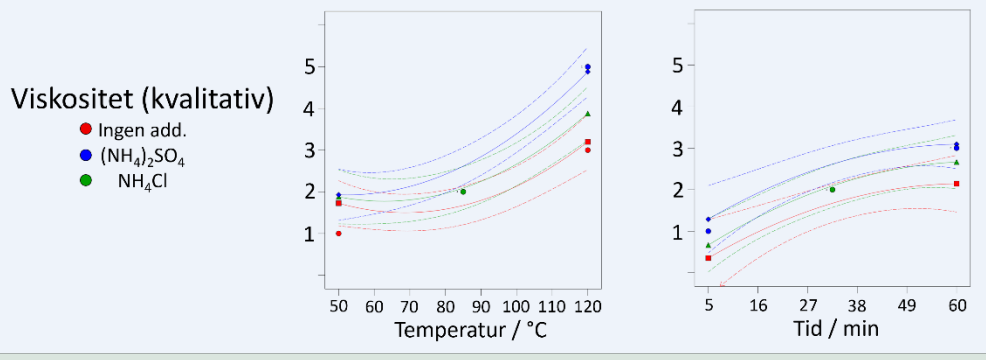
Vurderingen af farven er sket ud fra RGB-skalaen, hvor den kan beskrives af den røde (R), den grønne (G) og den blå (B) komponent hver med en maksimal værdi på 255. Ved RGB = 255-255-255 er farven hvid, mens den er sort ved RGB = 0-0-0. Derfor er farven (hvidheden) af limene efter hærdning vurderet ud fra gennemsnittet af de 3 komponenter.

Ved at øge hærdetemperaturen ses et fald i RGB-gennemsnittet, dvs. resinerne går fra gule til orange og til sidst sort. Hvis man tilsætter  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eller  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  som hærdere, ses lige stor effekt på farveændringen, og hvis man udelader hærdere ses der ikke nær så stor en farveændring (FIGUR 1). Samme tendens er til stede for ændringer i hærdetiden, dog ikke lige så kraftigt.



**FIGUR 1.** Regression af farve (RGB-gennemsnit) for UGA-lime med forskellige hærdere som funktion af hærdetiden.

Viskositeten af resinen er vurderet på en kvalitativ skala, hvor 1 er uændret, 2 er skindannelse, 3 er viskøs olie, 4 er en sprød voks og 5 er fuldt hærdet sprød plastik. Ved forøgelse af hærdetemperaturen ses en kraftig stigning i viskositeten ved højere temperaturer (især over 90 °C). Ved forlængelse af hærdetiden ses en svagere aftagende stigning i viskositeten, og den største ændring ses i løbet af de første 30 minutter. Generelt, hvis der ikke er tilsat hærdere, er ændringen i viskositeten ikke nær så kraftigt, som når hærdere er til stede. Det ser yderligere ud til, at  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  har en stærkere effekt på viskositeten end  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (FIGUR 2).

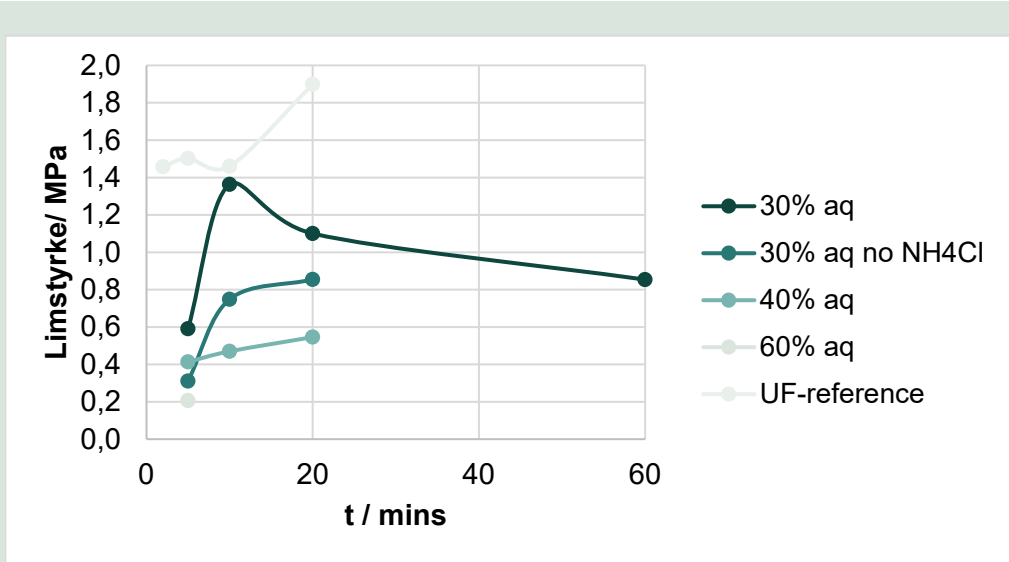


**FIGUR 2.** Regression af viskositeten (kvalitativ skala) for UGA-lime med forskellige hærdere som funktion af hærdetiden.

RGB-gennemsnittet ændrer sig tilnærmelsesvist lineært i forhold til temperaturen, mens viskositeten ændrer sig markant kraftigere ved højere temperaturer. Dette betyder, at det vil være muligt at mindske farvedannelsen ved hærdning, hvis dette senere viser sig at være et problem. Farvedannelsen mindskes ligeledes ved udeladelse af hærdere.

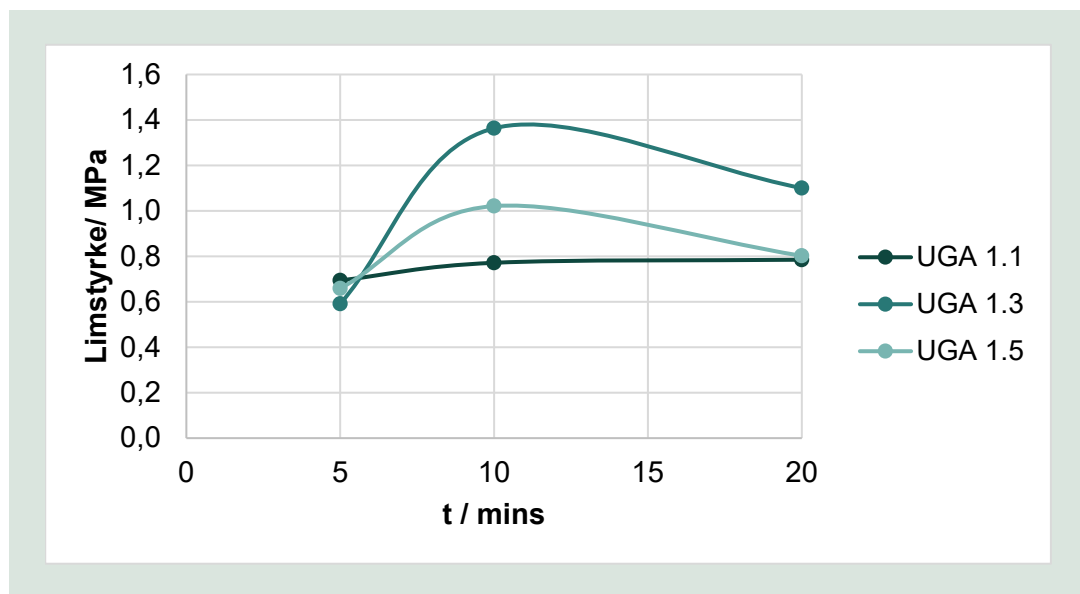
**9.2 Optimering**

I første serie af eksperimenter bliver rollen for UGA-limens vandindhold undersøgt (FIGUR 3). Limen er blevet hærdet ved 100 °C med varierende hærdetid i tilstedeværelse af  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2 wt%) som tilsat hærdere. Ud fra data ses en klar tendens, at hvis man øger vandindholdet i UGA-limen, falder klæbestyrken. Det ses også, at hvis man fjerner  $\text{NH}_4\text{Cl}$  falder klæbestyrken, men dog udviser UGA-limen med 30% vandindhold uden  $\text{NH}_4\text{Cl}$  højere klæbestyrke end UGE-limen med 40% vandindhold. UGA-limen med højeste klæbestyrke (30% vandindhold) har ikke lige så høj styrke UF-referencen, men kommer dog i nærheden (73% af UF-referencen ved højeste klæbestyrker).



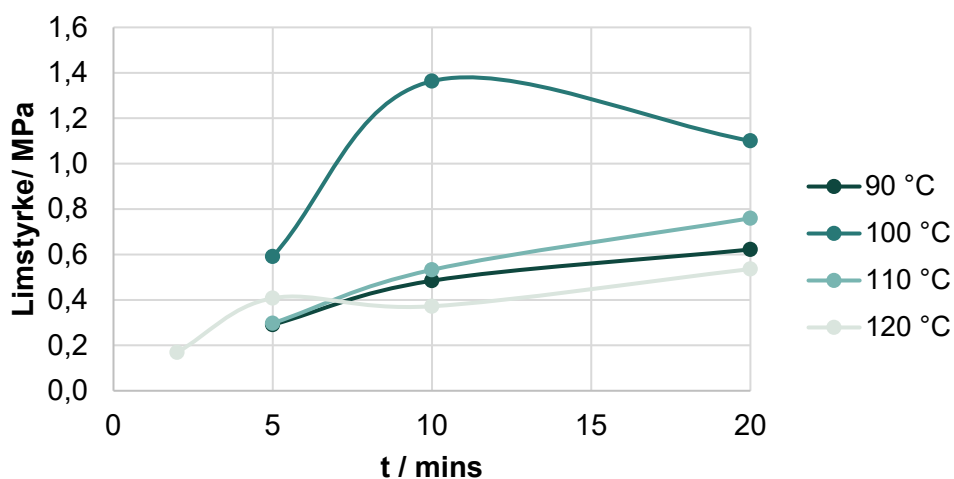
**FIGUR 3.** Træktest-data for UGA-lime med varierende vandindhold som funktion af hærdetiden.

Dernæst undersøges effekten af aldehyd/urea-forholdet (FIGUR 4). Ovenstående eksperimenter er udført med aldehyd/urea-forhold på 1.3 (ligeledes også for UF-referencen), hvilket svarer til mulighed for 30% krydsbinding. Dette viser sig at være et maksimum ift. klæbestyrke, da der observeres et fald i styrken både ved at øge (1.5 ækv.) og sænke (1.1 ækv.) mængden af aldehyd. Dette kan forklares ved, at der ved 1.1 ækvivalent glykolaldehyd er for lidt krydsbinding til at give en stærk lim, og der ved 1.5 ækvivalenter glykolaldehyd er meget krydsbinding, men der er for meget fleksibilitet gennem ekstra hemi-aminal bindinger til at give bedre klæbestyrke.



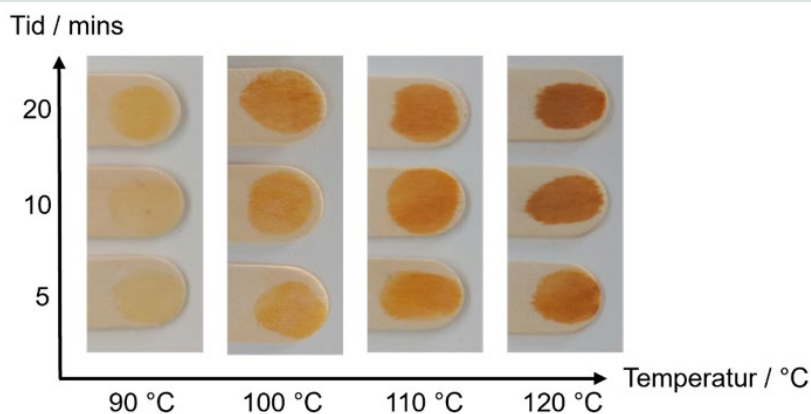
**FIGUR 4.** Træktest-data for UGA-lime med varierende aldehyd/urea-forhold som funktion af hærdetiden.

Efterfølgende blev pressetemperaturens indflydelse på klæbestyrken undersøgt med udgangspunkt i et aldehyd/urea-forhold på 1.3 og vandindhold på 30% (FIGUR 5). Værdierne for pressetemperatur på 100 °C er kendte og der blev, som funktion af tiden, undersøgt presstemperaturer på 90 °C, 110 °C og 120 °C. Der ses, at den højeste klæbestyrke opnås ved en pressetemperatur på 100 °C for alle tider. Med andre ord, udgør en pressetemperatur på 100 °C et maksimum, og der observeres lavere klæbestyrker ved enten forøgelse eller sænkning af temperaturen til hhv. 110 °C og 90 °C. Et yderligere fald observeres ved højere temperaturer på 120 °C.



**FIGUR 5.** Træktest-data for UGA-lime med varierende pressetemperatur som funktion af hær-detiden.

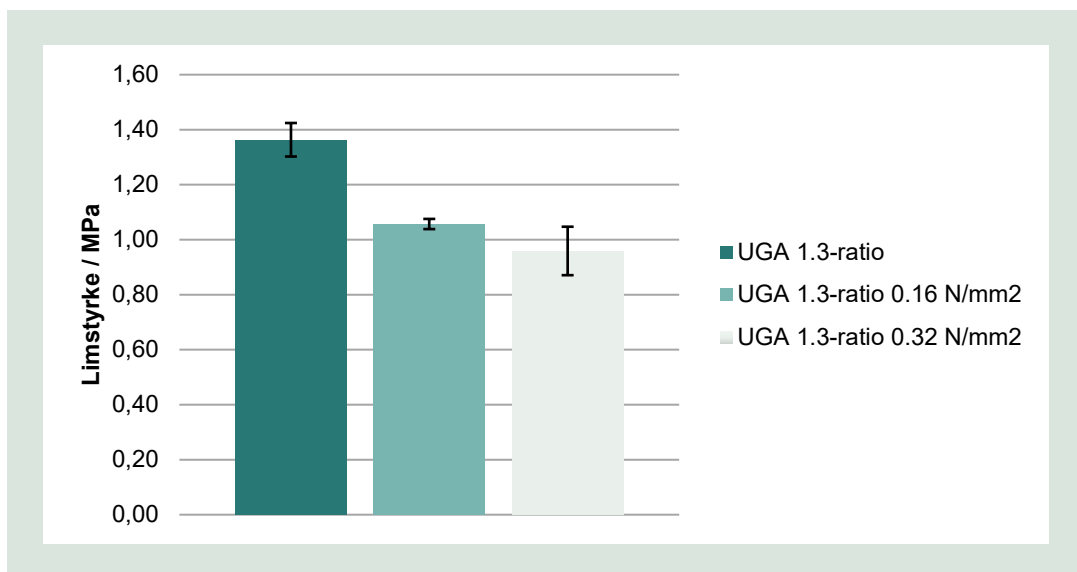
Dette kan forklares ved at UGA-limen ikke når at hærde tilstrækkeligt ved lavere temperatur, mens der ved de højere temperaturer formentligt forekommer overhærdning (for sprød resin) eller sidereaktioner, hvilket kan ses ud fra den kraftige farvedannelse (FIGUR 6). Forøgelse af temperaturen bidrager mere til farveudviklingen end hær-detiden.



**FIGUR 6.** Brudflader arrangeret efter pressetemperatur og hær-detid.

Den sidste parameter, som er undersøgt for limens styrke, er hærdestrykket. Tidligere eksperimenter er blevet udført med et 5 kg jernlod ovenpå prøverne, hvilket giver et estimeret tryk på 0.012-0.05 N/mm<sup>2</sup>. Normale tryk for hærddning af trælime ligger i intervallet 0.6-0.8 N/mm<sup>2</sup> (jf. EN12765).

Ved at lægge en mindre jerncylinder mellem jernloddet og prøven opnås et højere tryk grundet lavere areal, hvor trykket fordeles (2 cylindre er testet; d = 14 mm, P = 0.32 N/mm<sup>2</sup> og d = 20 mm, P = 0.16 N/mm<sup>2</sup>). Ved forøgelse af trykket falder styrken (FIGUR 7), men dette skyldes formentligt usikkerheder på de første målinger uden højt tryk (kun udført som dublikat). Usikkerhederne falder især ved brug af den store jerncylinder (d = 20 mm, P = 0.16 N/mm<sup>2</sup>). Det konkluderes derfor, at limens styrke delvist afhænger af hærdestrykket, men grundet usikkerheder er det ikke muligt at sige mere om sammenhængen.



**FIGUR 7.** Træktest-data for UGA-lim hærdet i 10 minutter ved 100 °C under varierende tryk. Trykken for prøven med den sorte bar (UGA 1.3-ratio) er blevet hærdet under et estimeret tryk på 0.012-0.05 N/mm<sup>2</sup>.

Til de efterfølgende eksperimenter er der anvendt et hærdetryk på 0.16 N/mm<sup>2</sup>, da der observeres lave usikkerheder forbundet med brug af den givne jerncylinder.

### 9.3 Formulering

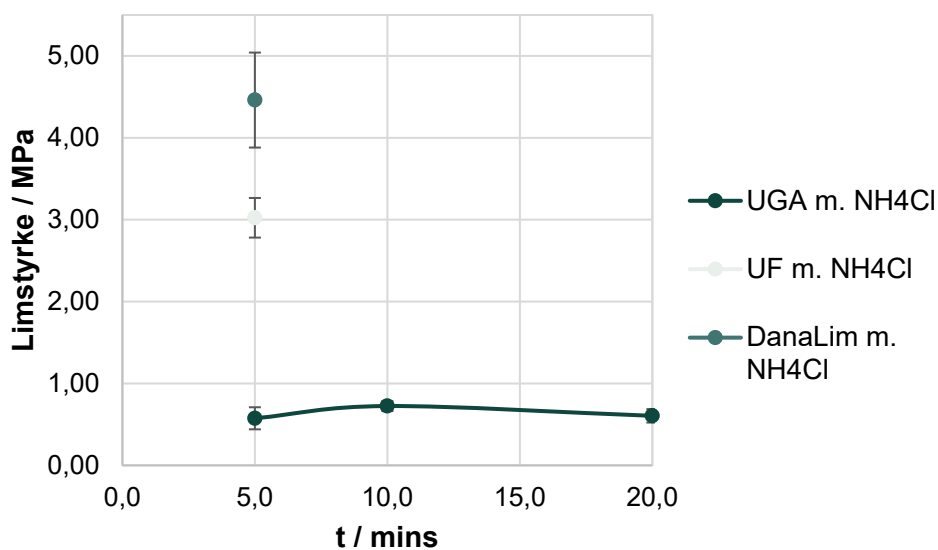
UF-lime findes normalvis som 2-komponentlime, hvor limen (UF-prepolymer med indstilling af pH til pH = 8) udgør den ene komponent, mens hærderen (ofte et surt uorganisk salt, fx NH<sub>4</sub>Cl) udgør den anden komponent. Ved blanding katalyseres hærdprocessen og limen er derved kun flydende i kortere tid ved stuetemperatur.

Ved formulering af limen kan man tilføje forskellige additiver, der bl.a. ændrer

- viskositeten (flydeegenskaberne)
- styrke
- formaldehyd opfangning (kemiske scavengers)
- pris (fortynding af limen med billigere materiale, som ikke ødelægger egenskaberne)

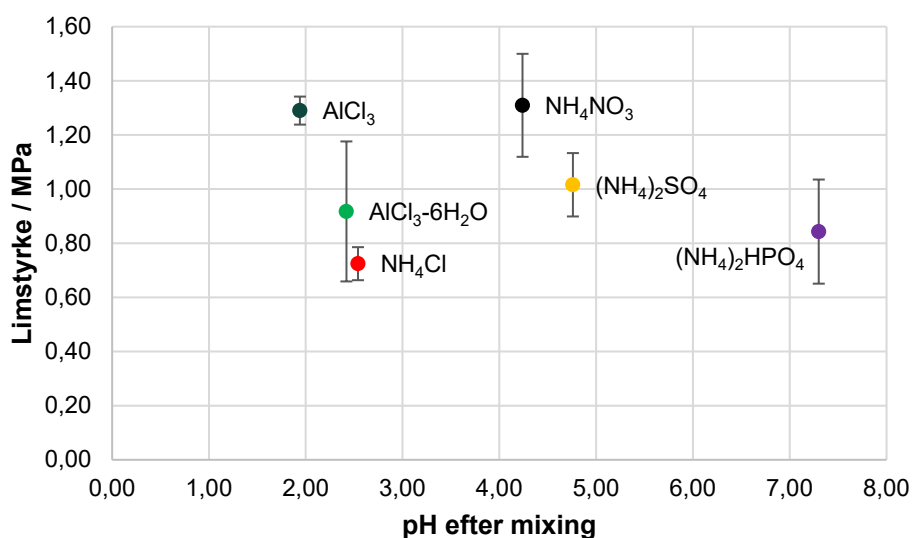
Følgende eksperimenter er udført med blanding af 5 dele UGA/UF-lim (1 ækvivalent urea, 1.3 ækvivalent aldehyd med pH = 8 og 30% vandindhold) og 1 del hærdere (70% vand, 30% uorganisk salt) umiddelbart før limen blev påført ispindene. Hærdning foregår ved 100 °C, så det matcher de optimerede betingelser fra afsnit 9.2.

I første eksperimentserie (FIGUR 8) er der udført en tidsserie (5, 10 og 20 minutter). Ligeledes er opsætningen blevet testet på reference UF samt en færdigformuleret UF fra DanaLim. Det observeres, at styrken falder markant for UGA-limen sammenlignet med optimerede betingelser. Men dette skyldes det forøgede vandindhold (37% aq, 10 mins: 0.72 MPa) og matcher umiddelbart godt med data i (FIGUR 8) (30% aq, 10 mins: 1.36 MPa; 40% aq 10 mins: 0.47 MPa). Dog ligger UGA-limen nu langt under reference UF og DanaLims UF.



**FIGUR 8.** Træktest-data for 2-komponent UGA- og UF-lime som funktion hærdetiden. Udført som triplikater.

Til anden eksperimentserie blev en række salte testet og evalueret ud fra den resulterende UGA-lims styrke (FIGUR 9). Her observeres det, at styrken er meget følsom afhængigt af den valgte hærdere. Dog er der ingen korrelation til hærdereffekt på pH-værdien. De mest effektive hærdere var  $\text{AlCl}_3$  og  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , som gav op til 80% forøgelse af styrke sammenlignet med  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

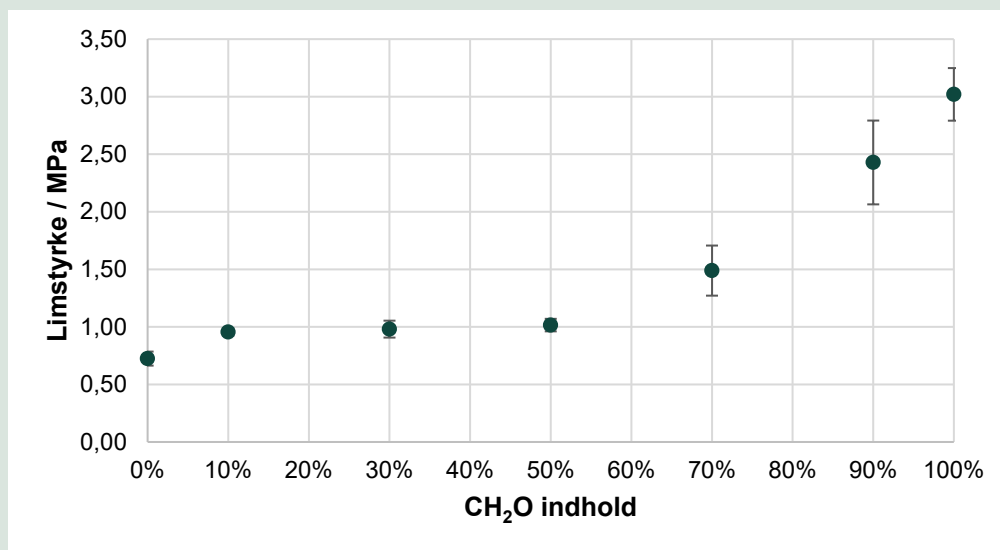


**FIGUR 9.** Træktest-data for UGA-lime med forskellige hærdere som funktion af pH-værdien af limen efter tilsætning af hærdere. Hærdningen foregik ved 100 °C i 10 minutter. Udført som triplikater.



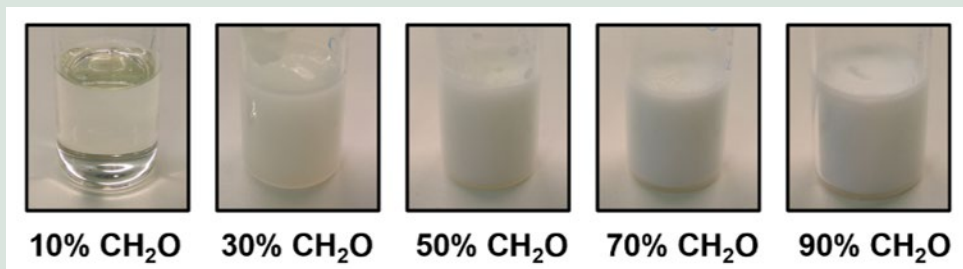
Det skal dog nævnes, at komponenten indeholdende UGA bliver sur med tiden efter pH-indstilling og falder fra pH = 8 til pH = 5.5 grundet disproportionering/oxidation af aldehydet under basiske betingelser. Trods dette er pH-indstilling brugt gennem resten af eksperimentserierne.

Som endnu et led i serien af formuleringseksperimenter blev det undersøgt, hvorvidt tilsætning af formaldehyd til UGA ville gavne den resulterende lims styrke. Aldehyd-urea-forholdet blev holdt konstant, mens glykolaldehyd-andelen blev udskiftet med formaldehyd (FIGUR 10). Det observeres at styrken stiger fra 0.72 MPa til 1.02 MPa ved tilsætning af op til 50% formaldehyd, hvorefter styrken stiger kraftigere ved yderligere tilsætning af formaldehyd. Resultaterne er uventede, og det er i øjeblikket ikke muligt at forklare, hvorfor formaldehyd-tilsætning har den pågældende indflydelse på styrken.



**FIGUR 10.** Træktest-data for UGA-lime med forskellige mængde tilsat formaldehyd. Hærdningen foregik ved 100 °C i 10 minutter. Udført som triplicater.

Disse resultater matcher også det visuelle (FIGUR 11). Efter 1 uge ved stuetemperatur er UGAF-limen hærdet til hård hvidt plast ved større mængde (70% og 90%) formaldehyd tilsat, mens limen ved lav tilsætning (30% og 50%) får limen konsistens som blød gele og hvidt skyet udseende. Ved 10% formaldehyd ses ingen umiddelbare ændringer.



**FIGUR 11.** Billede af UGAF-prøver (uden hærdet) med stigende mængder formaldehyd efter en uge ved stuetemperatur.

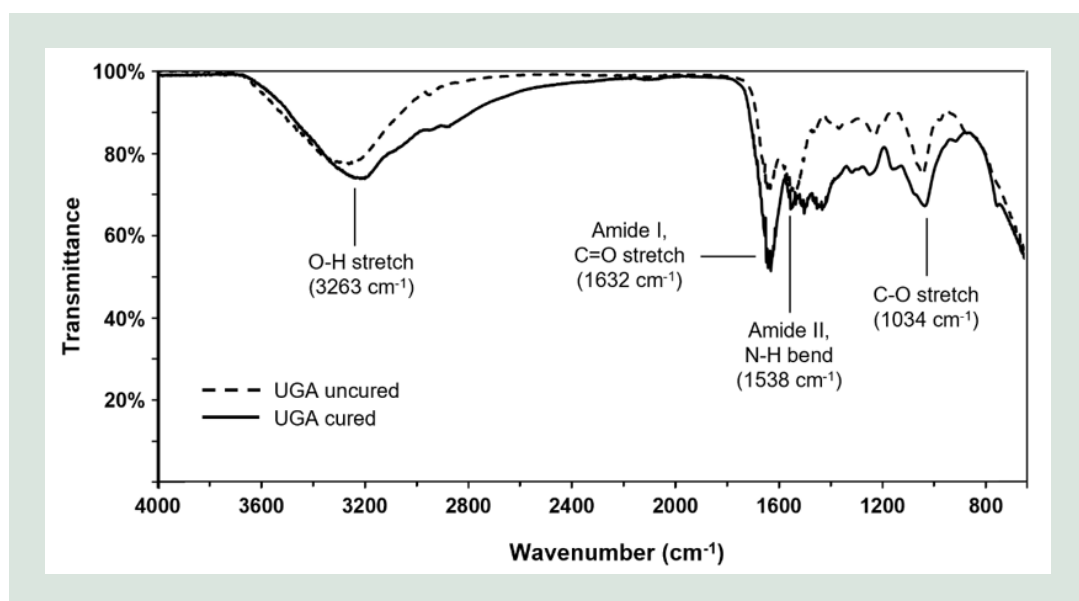
## 9.4 Karakterisering

Optimeringen af UGA-resinen har fokuseret på at maksimere styrken og klæbeevnen til træprøverne. Ligeledes er UGA-resinen (hærdet med  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) blevet karakteriseret vha. forskellige teknikker for at få indsigt i hvilke kemiske bindinger, og hvor lange polymerer der dannes.

### 9.4.1 IR-spektroskopi

En typisk karakteriseringsmetode til UF-lime er infrarød (IR) spektroskopi. Her er det muligt at se, at de ønskede aminal (N-C-N) bindinger samt eventuelle acetal (O-C-O) og hemiaminal (N-C-O) bindinger er dannet. Det er dog ikke muligt med IR at sige noget kvantitativt om resinene som f.eks. krydsbindingsgraden, men blot at bekræfte at urea og GA har polymeriseret og dannet det ønskede aminal-netværk.

På IR-spektrene (FIGUR 12) ses der også forskelle mellem hærdet og uhærdet UGA-resin: C=O-strækket ( $1632\text{ cm}^{-1}$ ) forstærkes ift. N-H-bøjet ( $1538\text{ cm}^{-1}$ ), mens der kommer gruppe af signaler fra  $1350$  til  $1500\text{ cm}^{-1}$ , som svarer til aminalbindinger. Dette stemmer godt overens med de forventede bindingsændringer under hærdningen. N-H-bøjet mindskes relativt til C=O-strækket, da der forsvinder N-H-grupper under hærdningen, når de reagerer med GA. Ligeledes er gruppen af signaler fra aminalbindingerne også forventede og en klar indikator for, at UGA polymeriserer gennem urea-N og aldehydet fra GA.



FIGUR 12. IR-spektre af UGA-resin før og efter hærdning.

### 9.4.2 NMR-analyse

$^{13}\text{C}$  NMR-spektrene (FIGUR 13) blev optaget for at måle ændringer i den kemiske sammensætning af UGA-resinen. De observerede kemiske skift kan tilordnes forskellige kemiske grupper bundet til kulstof-atomerne (TABEL 5).

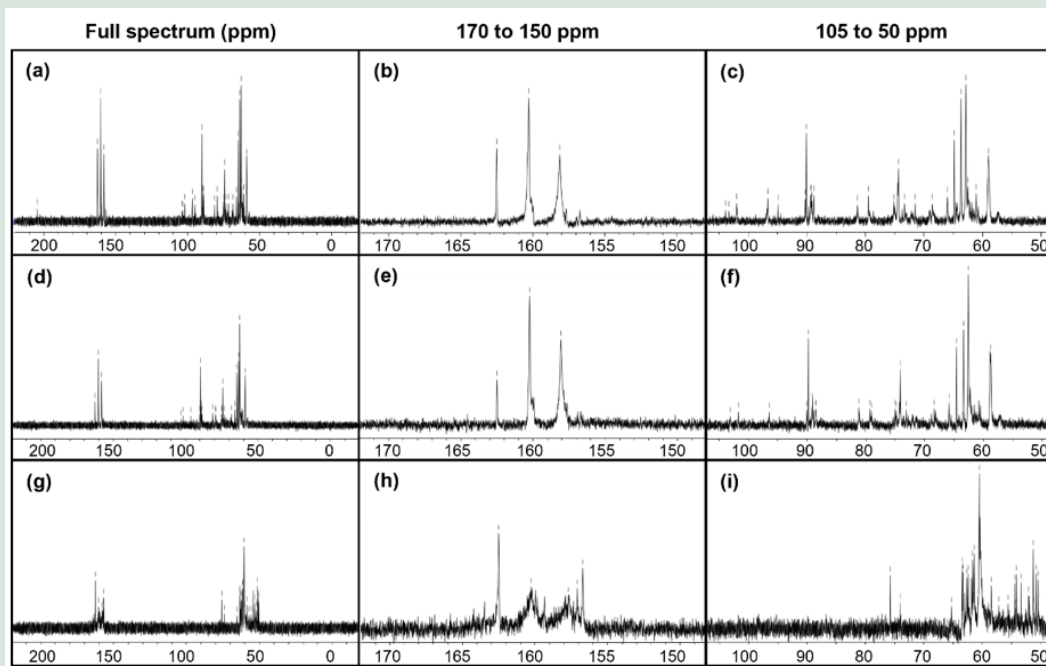
**TABEL 5.** Forventede <sup>13</sup>C kemiske skift for kulstof i forskellige grupper, der kan forekomme i UF/UGA-resiner.

Kemisk binding	Kemisk skift interval ( <sup>13</sup> C NMR) (ppm)
Aminal	45-60
Hemiaminal	60-70
Alkohol	60-70
Ether	65-75
Uron	70-80
Hemiacetal	85-95
Acetal	85-105

For den uhærdede UGA-resin observeres (FIGUR 13c) en gruppe signaler i regionen 50-105 ppm, hvilket svarer til alifatisk kulstofatomer med heteroatomer (N og O) bundet. Disse signaler kommer fra forskellige isomerer af GA i form af hydrater og dimerer samt UGA-addukter (hemiaminaler). Tre signaler kunne observeres (FIGUR 13b) ved 160 ppm, som kan tilordnes fri urea (162.5 ppm) og urea med hhv. 1 og 2 substituer (1 eller 2 reaktioner med GA). Det resterende aldehyd-signal ved 204.5 ppm angiver, at der stadig er fri GA til stede i den uhærdede resin.

Ved hærkning i 20 minutter uden tilsætning af hærder sker der enkelte ændringer i spektret (FIGUR 13d-f). Aldehyd-signalet ved 205 ppm forsvinder, hvilket indikerer, at det har reageret under opvarmningen. Men ved sammenligning af de andre signaler, er der ikke nogen nævneværdige forskelle mellem spektrene, og derved ikke store forskelle mellem resin før og efter opvarmning, hvis hærderen udelades.

Når hærder (2 vægt% NH<sub>4</sub>Cl) tilsættes under hærdeprocessen ses en markant ændring i spektret (FIGUR 13g). Området ved 160 ppm (FIGUR 13h) har fået flere signaler svarende til flere reaktioner på urea. Skiftet til lavere værdier (156-158 ppm) indikerer ligeledes, at der er sket tri- og tetrasubstitution på urea. De vigtigste ændringer er for de signaler fra de alifatisk kulstofatomer (tilhørende GA) (FIGUR 13i). Acetaler og hemiacetaler (85-105 ppm) forsvinder og en gruppe signaler i regionen 50-58 ppm er kommet til, svarende til de ønskede aminalsignaler dannet under polymerisering. Yderligere noteres det, at det totale antal af signaler er steget, hvilket er karakteristisk for en kemisk inhomogen struktur og dermed også thermoset polymerer. Det kan derfor konkluderes, at hærderen er essentiel for tilstrækkelig hærkning af resinen.



**FIGUR 13.**  $^{13}\text{C}$  NMR-spektre af UGA. (a)-(c) uhærdet UGA uden tilsætning af  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , (d)-(f) UGA hærdet i 10 minutter ved  $100\text{ }^\circ\text{C}$  uden tilsætning af  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , (g)-(i) UGA hærdet i 10 minutter ved  $100\text{ }^\circ\text{C}$  med tilsætning af  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

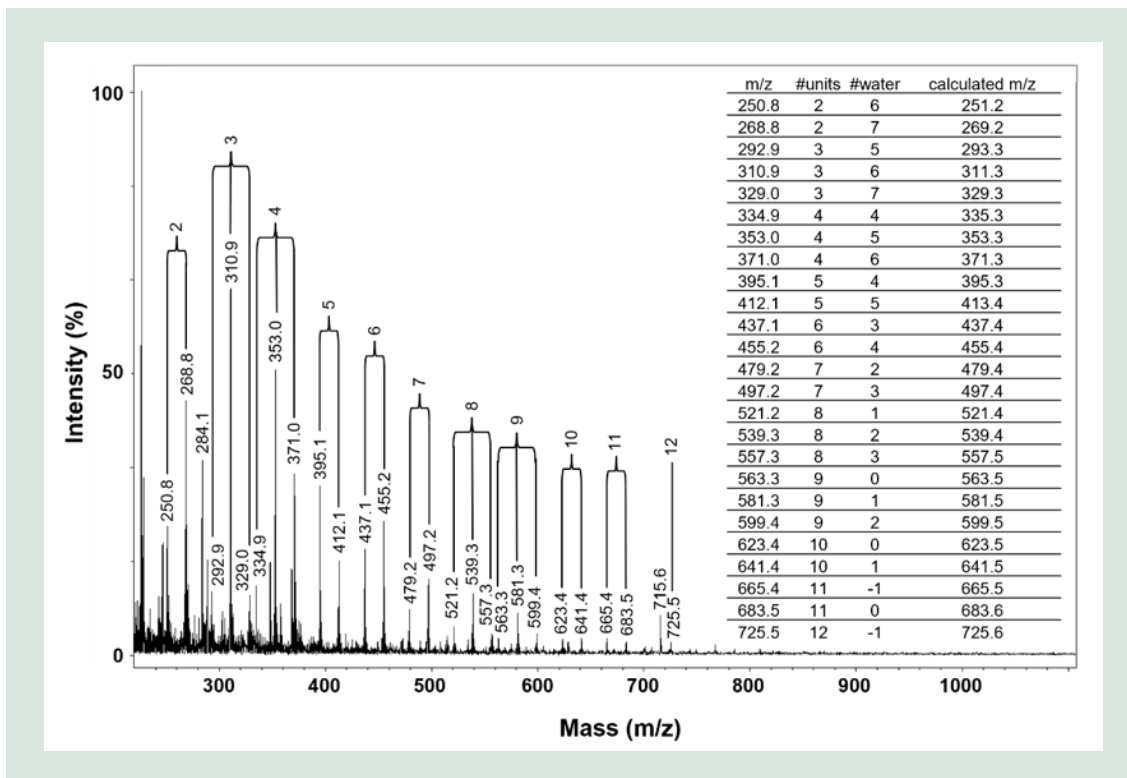
Der observeres ikke nogen kulstofatomer med umættetheder, selvom resinen bliver farvet orange/brun under hærdningen. Det kan derfor også konkluderes, at de farvestoffer (biprodukter), som dannes under hærdningen er til stede i for lav koncentration til at kunne detekteres vha.  $^{13}\text{C}$  NMR.

Den hærdede UGA-resin var opløselig i vand (det anvendte NMR-solvent), hvilket er usædvanligt for thermoset polymerer – bl.a. er UF resiner ikke opløselige i vand (eller solventer generelt). Det må derfor enten betyde at UGA-resinen får sin vandopløselighed for de polære hydroxymethylgrupper fra GA eller at der ikke er tale om en polymer men nærmere en UGA-oligomer.

### 9.4.3 MALDI-ToF

For at få indblik i polymerlængden blev der udført MALDI-ToF-analyse (FIGUR 14) på den hærdede polymer. Siden urea og GA har nærliggende masser ( $60.06\text{ Da}$  for urea og  $60.05\text{ Da}$  for GA) kan de ikke skelnes vha. MALDI-ToF grundet metodens lave opløsning. Der kan dermed kun konkluderes på antallet af monomerer og ikke forholdet mellem de to monomerer. De observerede oligomerer har længder fra dimerer og op til 12-merer med varierende antal associerede vandmolekyler.

Det er dog overraskende, at der ikke observeres længere oligomerer end 12-merer, og det tyder på en ineffektiv polymerisering. Som tidligere diskuteret falder limstyrken, når hærdetiden øges, hvilket formentligt skyldes sidereaktioner, som konkurrerer med yderligere polymerisering.



**FIGUR 14.** MALDI-ToF spektrum af hærdet UGA-resin med indikation af identiteten af m/z-værdierne.

#### 9.4.4 PTR-MS

Resultater fra afgangsmåling kan findes i Kapitel 7.

### 9.5 Egenskaber

UF og UGA adskiller sig på mange forskellige punkter. For det første, udvikler UGA farve (orange/karamel-farvet og til sidste sort), under hærdningen, hvor UF bliver hvid. Som nævnt, kan farveudviklingen for UGA mindskes drastisk, når man udelader tilsætningen af hærdere, hvilket dog sænker limstyrken. Når UF hærdes, fælder oligomerene undervejs ud, hvilket ses som at opløsningen bliver uklar, og sidste ende bliver til hvid plastik, når den er fuldt hærdet.

En anden markant forskel mellem UGA og UF er deres brugstid. Når UGA prepolymeren forberedes, omrøres urea og glykolaldehyd i vand ved pH = 3 (indstillet med myresyre) og denne opløsning forbliver stabil efter flere uger. Reaktionen udvikler lidt varme, når pH indstilles, formentlig som følge af prepolymeriseringsreaktionen. Derimod, når urea og formaldehyd blandes er opløsningen kun stabil i kort tid og i løbet af 20 minutter begynder UF-oligomerene at udfælde, mens varme udvikles, og efter 30-40 minutter er plastikken hærdet. Indstilles pH til 3 går denne proces endnu hurtigere og udvikler mere varme, hvilket betyder at pH skal indstilles direkte inden hærdningen skal finde sted. Det vil altså sige, at UGA har en meget længere brugstid end UF, og det er endda muligt at tilsætte hærdere til UGA, da blandingen ikke hærdes selv efter en måned ved stuetemperatur (i lukket vial). Dette betyder at UGA-lim potentielt set kan anvendes som en 1-komponent-lim.

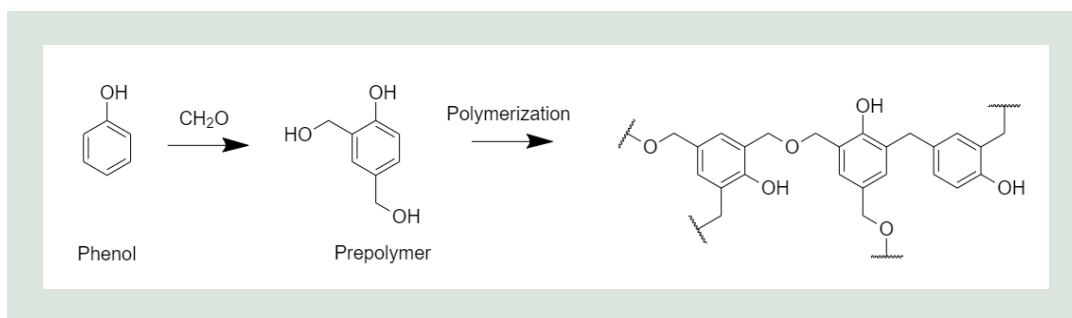
Ser man på klæbestyrken har UF generelt højere styrke end UGA, men ikke mere end en faktor 1.3. Dog er UF-limens klæbestyrke noget mere robust under hærdningen, og ændres ikke markant ved ændringer i hærdetid. UGA har et maksimum, hvorved den højeste klæbestyrke opnås og ved længere hærdetider forværres styrken som følge af overhærdning, hvilket også ses ved kraftig udvikling af den sorte farve.

En anden forskel mellem de to lime er deres vandbestandighed. Det kan direkte afledes under prepolymeriseringen, at UF er mere vandbestandig end UGA, da UF-oligomerene fælder ud af den vandige opløsning, mens UGA forbliver opløst. Dette tyder på, at UF er en mere hydrofob resin end UGA. For de færdighædede lime er UGA også nemmere at opløse i vand end UF, men der mangler stadig at blive udført reelle vandbestandighedsforsøg, dvs. undersøgelse af vands indvirken på klæbestyrken for færdighædet lim. Det er forventeligt at UGA er mindre vandbestandig end UF som følge af den ekstra hydroxymethyl-gruppe, der er til stede i glykolaldehyd. Dog er vandbestandigheden ikke kritisk for UGA-lime, da de ville skulle anvendes til indendørs brug.

# 10. PF/PGA resin

I dette projekt er phenol-glykolaldehyd (PGA) systemet blevet testet som en erstatning for phenol-formaldehyd (PF), der ofte ligesom UF anvendes i forskellige trælmsprodukter, men også findes som ren plast (fx bakelit).

PF hærdes ved at phenol reagerer med formaldehyd op til tre gange under prepolymeriseringen og danner C-C bindinger, hvorefter der ved hærkning under højere temperaturer mistes vand via dehydrering og efterfølgende krydsbinding skaber et netværk af C-O og C-C bindinger (FIGUR 15).



**FIGUR 15.** Struktur af phenol, PF-prepolymeren, som dannes ved blanding med formaldehyd samt den endelige krydsbundne struktur af polymeren efter hærkning.

Syntesen af resinen kan foregå under både sure og basiske betingelser.

## 10.1 Indledende syntese og hærkning

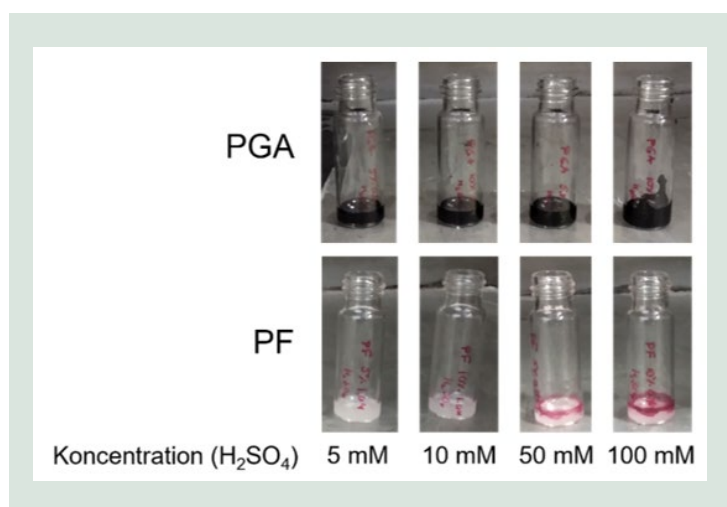
Indledningsvist blev PGA og PF-resinerne hærket under sure og basiske betingelser (TABEL 6) ved forskellige temperaturer og tider. Prøverne blev fulgt undervejs i hærdeprocessen, og taget ud af ovnen, når de var færdighærdede (FIGUR 16).

**TABEL 6.** Testede betingelser for hærdede af PF og PGA.

Resin	pH-værdi	Syre/base-indhold	Temp.	Tid	Resultat
PF	Basisk	250 mM NaOH	120 °C	15 mins	Hård pink plast
PGA	Basisk	250 mM NaOH	120 °C	15 mins	Blød orange plast
PF	Surt	5-100 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 °C	10-90 mins	Hvid til pink hård plast
PF	Surt	200 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 °C	60 mins	Pink sprød plast
PGA	Surt	5-100 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 °C	10-90 mins	Brun til sort uhærdet masse
PGA	Surt	200 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80 °C	60 mins	Sort meget sprød plast

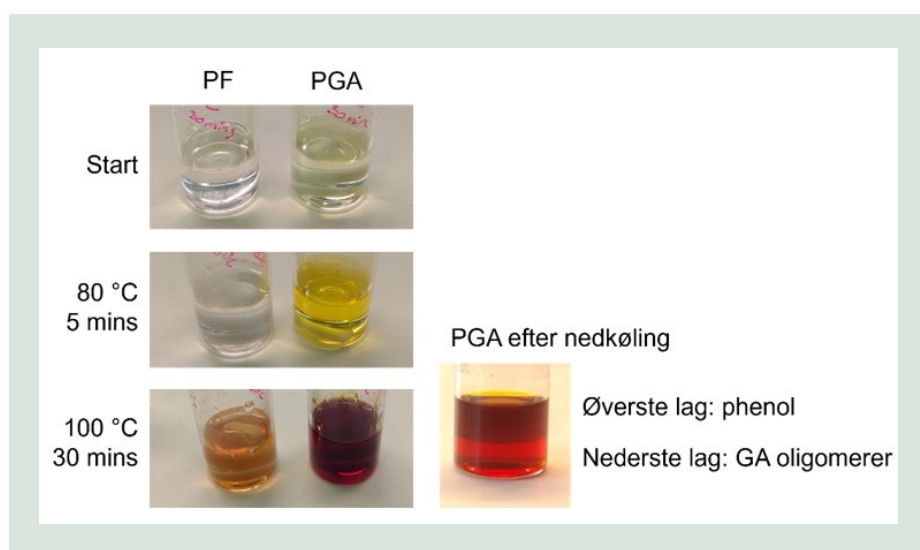
Generelt ser det ud til, at PF både under sure og basiske betingelser hærder til en hård hvid/pink plast. Farveskiftet er en overgang, der sker under hærkningen. Ved mere sure betingelser bliver PF-plasten dog sprød. For PGA observeres der ingen hærkning til hård plast,

men derimod dannelse af et sort sprødt materiale under sure betingelser eller noget uhærdet/delvist hærdet blødt materiale under basiske betingelser.



**FIGUR 16.** Billeder af PGA og PF hærdet under sure betingelser efter 90 minutter ved 100 °C. For PF observeres der en overgang fra hvid til pink hård plast, mens der for PGA fås en sort masse.

For at se om de to monomerer i PGA overhovedet reagerede med hinanden, blev en prepolymer lavet under basiske betingelser med 1% NaOH og omrøring ved 80 °C i 5 minutter og efterfølgende 100 °C i 30 minutter. PGA danner hurtigt en gul farve, og går efterfølgende mod brun/mørkerød, mens PF langsommere bliver lysebrun (FIGUR 17).



**FIGUR 17.** Syntese af prepolymerer af PF og PGA under basiske betingelser. Efter nedkøling deler PGA sig i to lag, hvor det øverste hovedsageligt består af phenol, mens det nederste består af oligomerer af GA.

Efter nedkøling lagdelte PGA sig i to faser, hvor det vha. NMR-analyse viste sig, at den øverste fase hovedsageligt bestod af phenol, mens den nederste bestod af oligomerer af GA og en rest af phenol. Der var ingen tegn på reaktion med phenol.

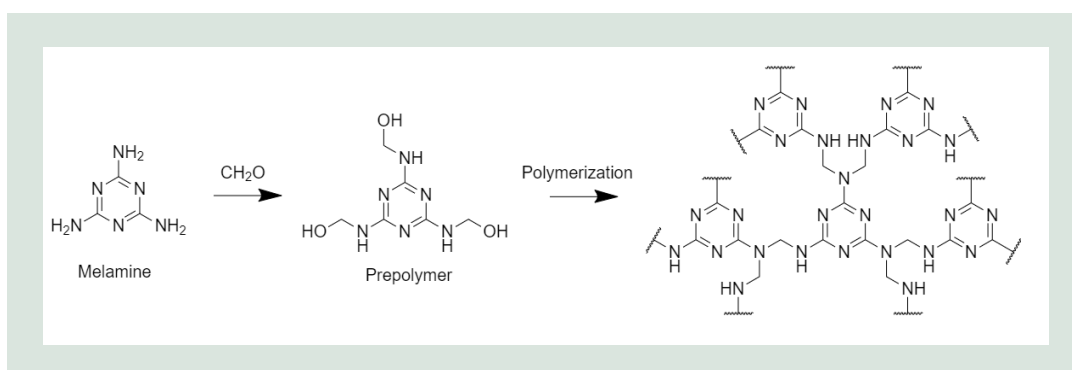
Det kan derfor konkluderes, at GA reagerer hurtigere med sig selv end phenol, hvilket formentligt også er det, der giver farveudviklingen, som også tidligere er observeret for UGA.



# 11. MF/MGA resin

Et sidste system der er blevet testet gennem projektet, er melamin-glykolaldehyd (MGA), som potentiel erstatning for melamin-formaldehyd (MF), der bl.a. anvendes i trælmsprodukter og plastik (fx skåle).

Ligesom UF bliver krydsbundet gennem ureas 2 NH<sub>2</sub>-grupper, er det samme gældende for MF, hvor der krydsbindes gennem melamins 3 NH<sub>2</sub>-grupper (FIGUR 18). Normalvis hærdes MF under basiske betingelser, men der er ikke samme krav til pH-indstilling af resinen, som for UF, da den ikke har samme udfordringer med pot-life.



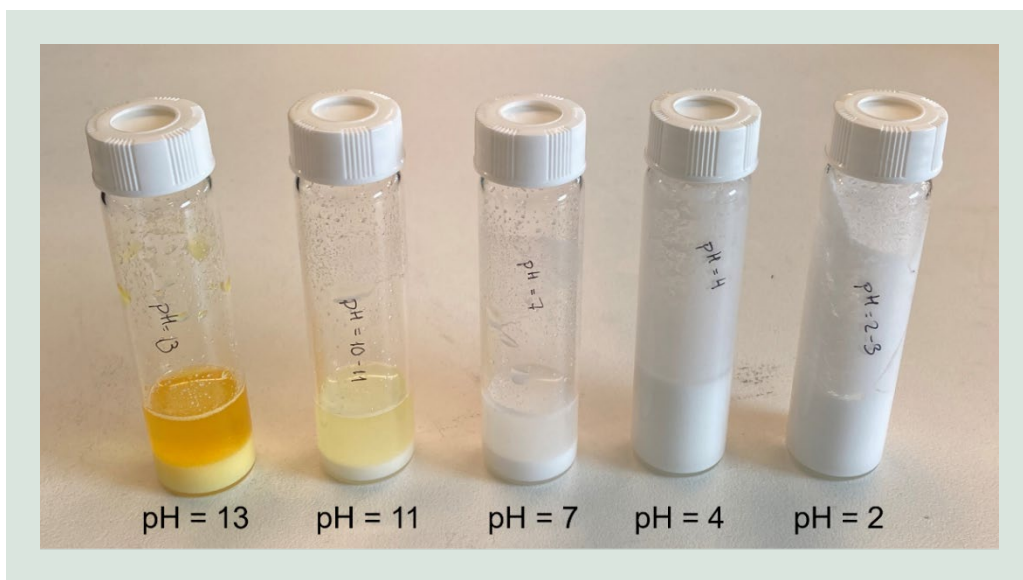
**FIGUR 18.** Struktur af melamin, MF-prepolymeren, som dannes ved blanding med formaldehyd samt den endelige krydsbundne struktur af polymeren efter hærkning.

## 11.1 Indledende syntese og hærkning

Når en ny resin skal laves for første gang, er der et meget stort parameterrum (vandindhold, blandingsforhold, hærdetid, hærdetemperatur, pH-værdi osv.), der skal tages højde for. Det er derfor vigtigt at få udforsket og derefter låst nogle af parametrene tidligt i processen for effektiv optimering. En af de parametre, som er kritisk at udforske, er pH-værdiens effekt på resinen, når den hærdes, eftersom vi tidligere har set, at disse limtyper samt GA er særdeles pH-følsomme.

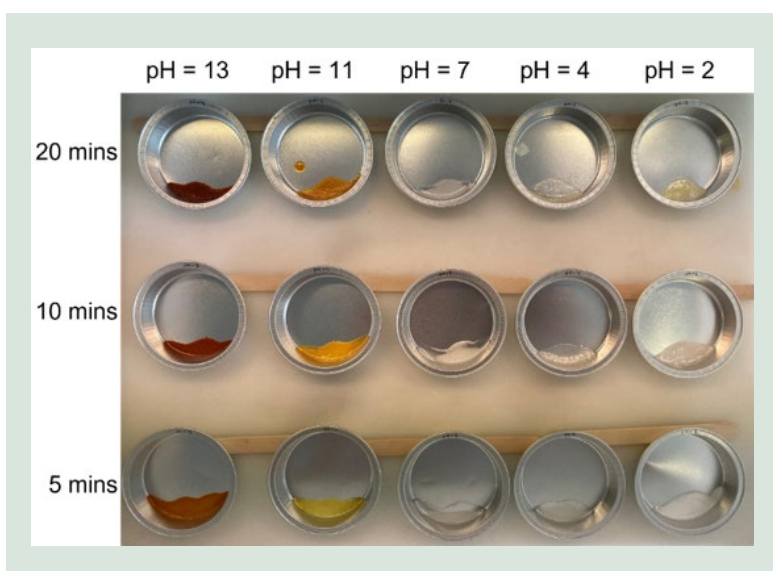
En vigtig forskel mellem urea og melamin er, at NH<sub>2</sub>-gruppen fra melamin binder meget stærkere til aldehyder end NH<sub>2</sub>-gruppen fra urea. Dette kan forhåbentligt give anledning til højere grad af polymerisering og færre sidereaktioner, hvor fx frit GA reagerer med sig selv, som var tilfældet under højere temperaturer og derved farvning af resinen.

Ved blanding af melamin og GA, ses der stor effekt fra pH-værdien (FIGUR 19). Ved højere pH-værdier bliver blandingen gul, som tidligere observeret under UGA-formulering. Dette skyldes med stor sandsynlighed sidereaktioner, hvor GA reagerer med sig selv. Yderligere observeres der også et bundfald, hvilket er uopløst melamin, da opløseligheden i vand kun er 3 g/L. For de lavere pH-værdier, bliver blandingen til en tyk og ugenomsigtig pasta.



**FIGUR 19.** Opløsninger af MGA-prepolymer ved forskellige pH-værdier inden hærdning.

Ved hærdning af blandingerne (100 °C, 5 til 20 minutter), observeres der også klare visuelle forskelle mellem de forskellige pH-værdier (FIGUR 20), som er opsummeret i TABEL 4. Ved højere pH-værdier forstærkes farveudviklingen med tiden, mens der ikke forekommer ændringerne i tekturen (TABEL 7), som konstant er som en usammenhængende pasta, hvilket tyder på, at polymeriseringen ikke har fundet sted. Ved pH = 7 ses en overgang fra væske til klæbrig gel til hård plast i løbet af de 20 minutter, hvilket tyder på en polymerisering. Det samme billede er gældende ved pH = 4, dog hurtigere og efter 20 minutter fås en sprød plast, som nemt knækker. Ved pH = 2 ses der ikke nogen klæbrige gele, men derimod en direkte overgang til en sprød plast, som har fået gul farve, hvilket kan tyde på, at der begynder at forekomme sidereaktioner med GA.



**FIGUR 20.** Hærdning af MGA ved 100 °C med forskellige pH-værdier.

Ligeledes stemmer de visuelle observationer overens med IR-spektrene (FIGUR 28-FIGUR 32). Alt i alt tyder det på, at hvis melamin og GA skal polymerisere, skal det foregå under neutrale til svagt sure betingelser. En vigtig observation er, at der for disse pH-værdier ikke ses

farveudvikling, hvilket tyder på, at melamin binder GA stærk, så der ikke kan ske de farvedannende sidereaktioner.

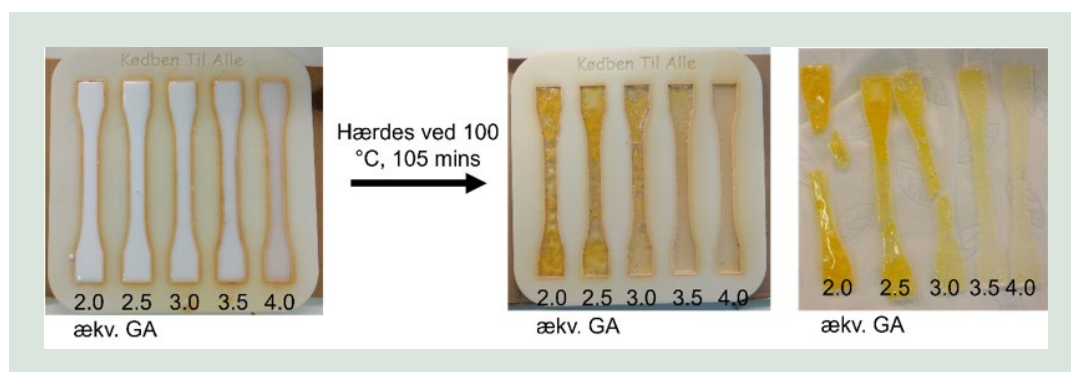
**TABEL 7.** Tekstur af MGA hærdet under forskellige pH-værdier.

Hærdetid	pH = 13	pH = 11	pH = 7	pH = 4	pH = 2
20 mins	Pasta	Pasta	Hård plast	Sprød film	Sprød plast
10 mins	Pasta	Pasta	Klæbrig gel	Hård plast	Fast stof og væske
5 mins	Pasta	Væske	Fast stof og væske	Klæbrig gel	Væske

## 11.2 Optimering af systemet

Efter indledende forsøg, hvor relevante parametre og grænser for systemet blev identificeret, fortsatte vi forsøgsrækken på MGA. Næste forsøg var screening af M:GA-ratioer. Resinerne blev blandet, indstillet til pH = 4 og hærdet ved 100 °C i hhv. 60 og 105 minutter (FIGUR 21) i silikoneforme.

Der blev observeret kraft gulfarvning ved hærdning i 105 minutter, dog ved tilsætning af færre ækvivalenter GA. Dette tyder på, at det ikke er GA, som er skyld i farvedannelsen, men derimod M, som også er kendt for at blive farvet gul, hvis udsat for kraftig varme. Det kan derfor tyde på, at M binder GA tilstrækkeligt stærkt til at GA ikke reagerer med sig selv – endda ved et større overskud af GA (4 ækv).



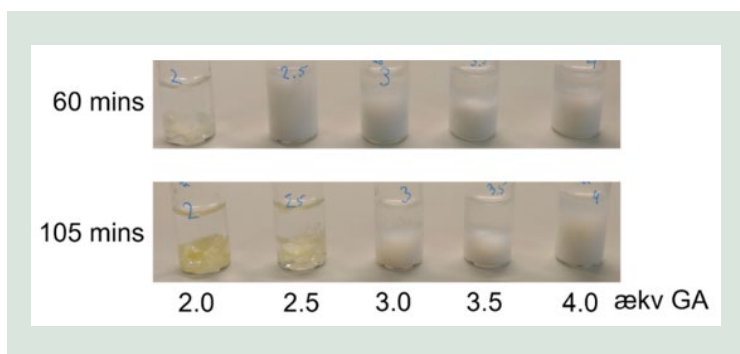
**FIGUR 21.** Hærdning af MGA med stigende mængder GA ved 100 °C i 105 minutter i silikoneforme.

Der blev efterfølgende målt hårdhed af de støbte elementer (TABEL 8). Det observeres, at hærdning i kortere tid giver mere hård plast en i længere tid. En hærdetid på 105 minutter medfører således overhærdning og resinen bliver sprød. Det var således heller ikke muligt at måle hårdheden af M:GA-ratio = 1:2 med 105 minutters hærdetid, da platten knækkede under hårdhedsmålingen med durometeret (angivet med "-").

**TABEL 8.** Hårdhed (Shore A) af støbte elementer med forskellige hærdetider og forskellige hærdetider.

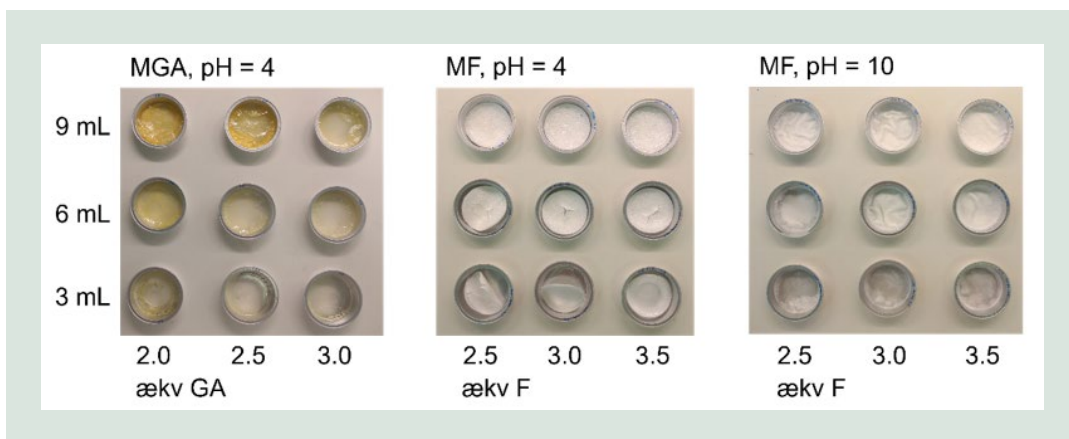
Hærdetid	60 mins	105 mins
2.0 ækv. GA	36	-
2.5 ækv. GA	53	65
3.0 ækv. GA	78	52
3.5 ækv. GA	49	39
4.0 ækv. GA	42	42

Der blev målt vandbestandighed af plasten ved opbevaring i vials med vand og efterfølgende taget billeder efter 1 uge (FIGUR 22). For prøver hærdet i 60 minutter observeres det, at materialet går delvist i opløsning ved en M:GA-ratio på 1:2.5 eller højere og for prøver hærdet i 105 minutter sker det ved en M:GA-ratio på 1:3.0 eller højere.



**FIGUR 22.** Billede af hærdede MGA-prøver efter 1 uge i vand. Prøverne er hærdet ved 100 °C i hhv. 60 eller 105 minutter.

Ved hærkning af MGA i silikoneforme observeredes der en delvis lagdeling af resinen i 2 fase: en klar øverste fase og en mat nederste fase. Fænomenet blev derfor udforsket mere, for at identificere, hvilke forskelle der er samt hvordan fasedelingen kan kontrolleres. Prøverne blev derfor hærdet i aluminiumsfoliebakker med stigende volumen af resin ved 100 °C. Dette blev udført for MGA samt MF (ved pH = 4 og pH = 10) (FIGUR 23). For MGA observeres der lige- som tidligere gulfarvning ved lavere GA-indhold. Yderligere sker der også den samme lagde- ling som tidligere. MF hærder til hvide resiner uafhængigt af pH-værdi. Ved pH = 10 bliver MF mat og homogen med stearin-agtig tekstur og ved pH = 4 bliver MF sprød og lagdeler sig lige- som MGA.



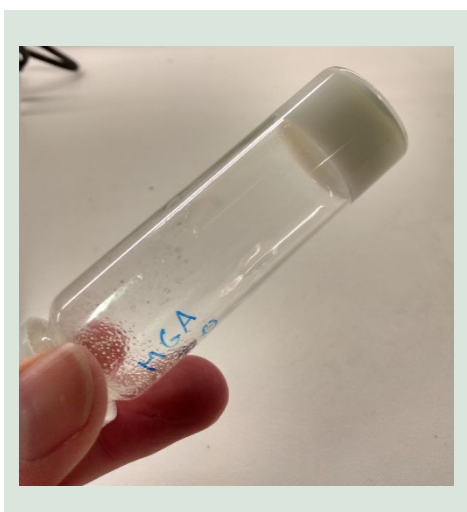
**FIGUR 23.** Hærdning af forskellige volumener MGA (pH = 4) og MF (pH = 4 eller 10) med forskellige mængder GA eller formaldehyd ved 100 °C.

Det har ikke været muligt at måle hårdhed af MF med pH = 4 grundet sprødheden, men MF hærdet ved pH = 10 og MGA kunne måles til at have lignende hårdheder (TABEL 9). Dog ser det ud til, at hårdheden på MF er mindre følsom over for M:F-ratioen end MGA er over for M:GA-ratioen.

**TABEL 9.** Hårdhed (Shore A) af støbte elementer med forskellige ækvivalenter af aldehyd til melamin.

	MGA (pH = 4)			MF (pH = 10)		
	2.0 ækv. GA	2.5 ækv. GA	3.0 ækv. GA	2.5 ækv. F	3.0 ækv. F	3.5 ækv F
9 mL	93	59	79	80	74	80
6 mL	-	69	72	-	-	81
3 mL	-	-	-	-	-	-

Sideløbende blev det observeret, at MGA også hærdner ved stuetemperatur (i en lukket vial) til en hvid plast (FIGUR 24). Interessant, får plasten samme udseende og tekstur som MF, og derfor blev hærdning ved stuetemperatur udforsket yderligere.



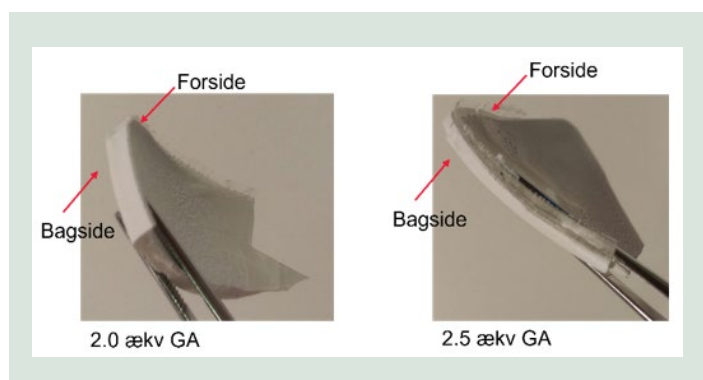
**FIGUR 24.** MGA i vial efter 3 dage ved stuetemperatur.

MGA blev hærdet i foliebakker med varierende M:GA-ratioer ved stuetemperatur natten over (FIGUR 25). Der blev i alle tilfælde observeret mat hvide og transparente faser af plasten. Hvor plast med M:GA-ratio = 1:2 kun havde et øverste lag af transparent fase, var det over halvdelen af plasten med M:GA-ratio = 1:3, der bestod af transparent fase. Vha. analyse med røntgen-spredning og Raman spektroskopi viste det sig, at der er tale om to forskellige krystal-linske regioner af plasten med forskelligt kemisk fingeraftryk og sandsynligvis forskellig kryds-bindingegrad.



**FIGUR 25.** Hærdning af MGA (pH = 4) med forskellige mængder GA ved stuetemperatur.

Den hvide fase i plasten virkede til at være en homogen hård plast, mens den transparente fase var sprød. Forsiden er den side, som vender opad i foliebakkerne, mens bagsiden er den nedadvendte side (FIGUR 26).



**FIGUR 26.** Billede af MGA (M:GA-ratio = 1:2) set fra siden med indikation af forside (blank) og bagside (mat).

Hårdheden varierede meget afhængigt af hvilken side af plasten, der blev målt på (TABEL 10). Generelt var den matte hvide bagside hårdere end den sprøde transparente forside. Hårdheden for bagsiden af MGA med M:GA-ratio = 1:2 blev målt til 93, hvilket er højere end MF referencerne og er sammenligneligt med meget hårde gummytyper.

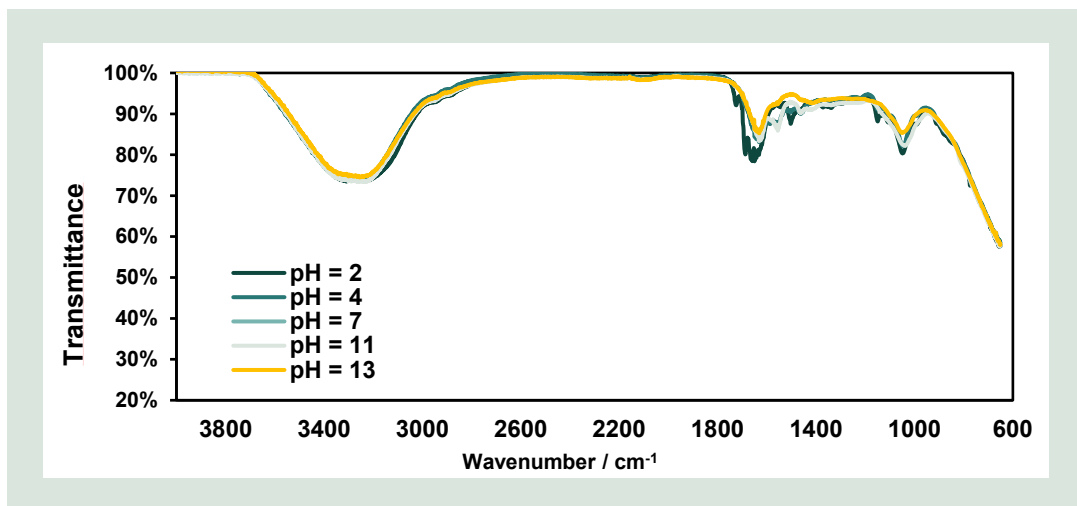
**TABEL 10.** Hårdhed (Shore A) af støbte elementer med forskellige ækvivalenter GA.

	2.0 ækv GA	2.5 ækv GA	3.0 ækv GA
Forside (blank)	69	28	-
Bagside (mat)	93	71	-

## 11.3 Karakterisering

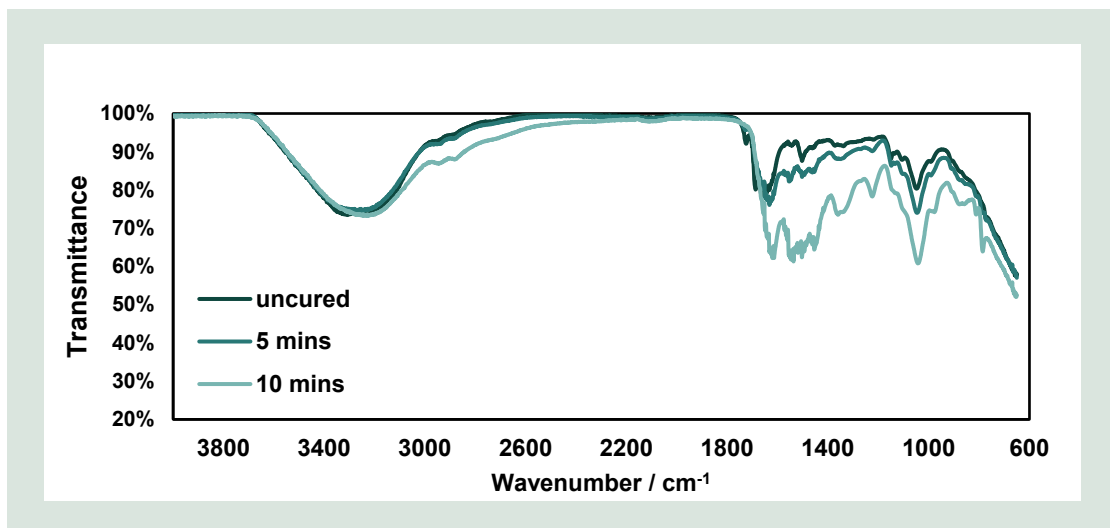
### 11.3.1 IR-spektroskopi

MGA hærket ved forskellige pH-værdier er blevet analyseret vha. IR-spektroskopi for at kontrollere, om det ønskede aminor-netværk dannes. Der observeres ikke store forskelle på spektrene før hærkning (FIGUR 27) udover signaler omkring  $1600\text{ cm}^{-1}$  for pH = 2, som har højere intensitet og flere signaler, hvilket formentligt skyldes at melamin har absorberet noget af syren, og derved ses andre C=N-stræk.

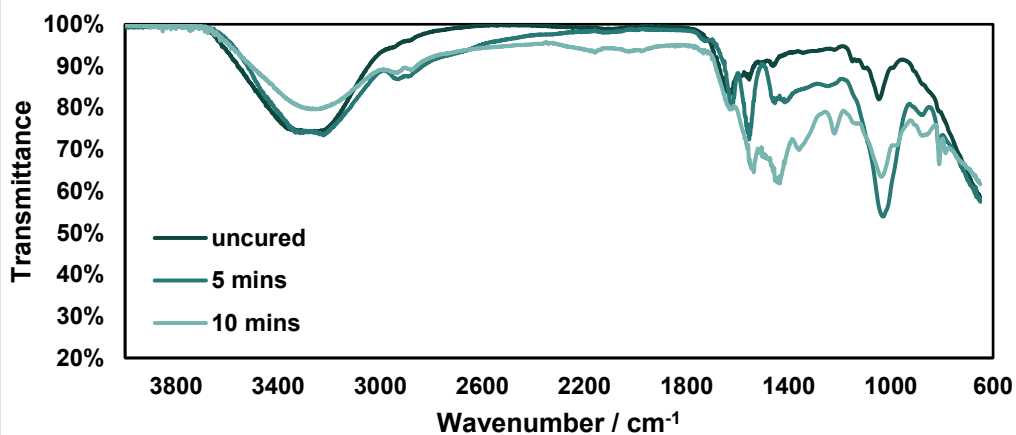


FIGUR 27. IR-spektre af uhærket MGA under med forskellige pH-værdier.

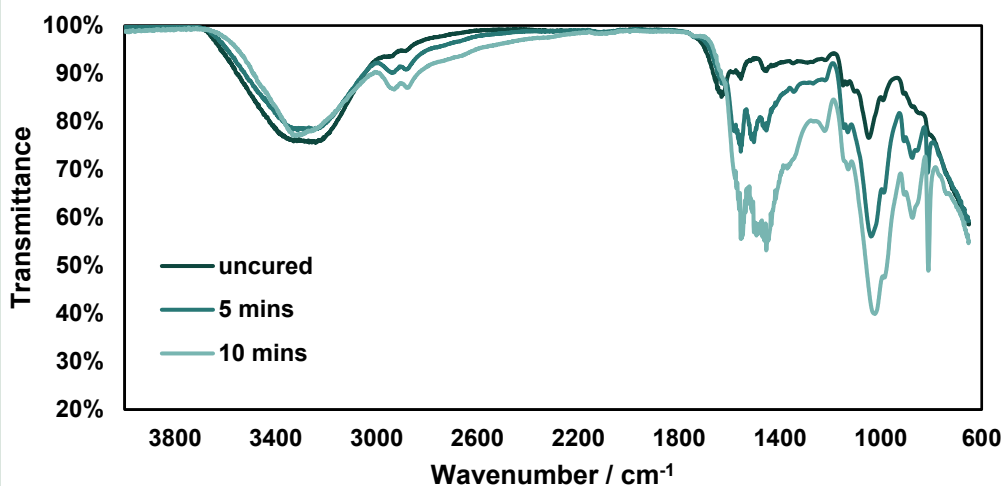
På IR-spektrene af hærkede prøver med varierende pH-værdier (FIGUR 28-FIGUR 32) ses det, at der er en tendens til at hærkning under neutrale og sure betingelser giver anledning til ændringer i spektrene, mens der ses meget få/ingen ændringer for hærkning under basiske betingelser. Det betyder sandsynligvis, at hærkereaktioner ikke forløber under basiske betingelser. Ændringerne passer også med nye signaler ved  $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , som stammer fra aminorbindingerne.



FIGUR 28. IR-spektre af MGA hærket ved pH = 2.

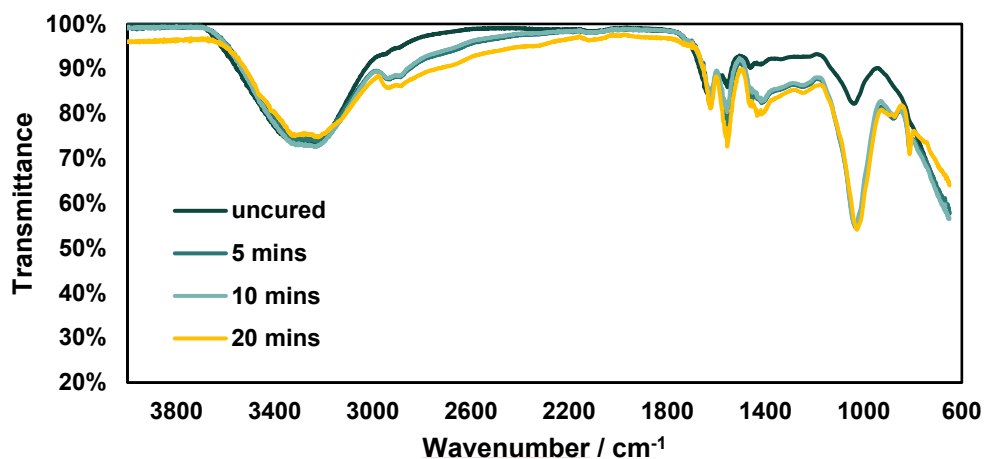


FIGUR 29. IR-spektre af MGA hærde ved pH = 4.

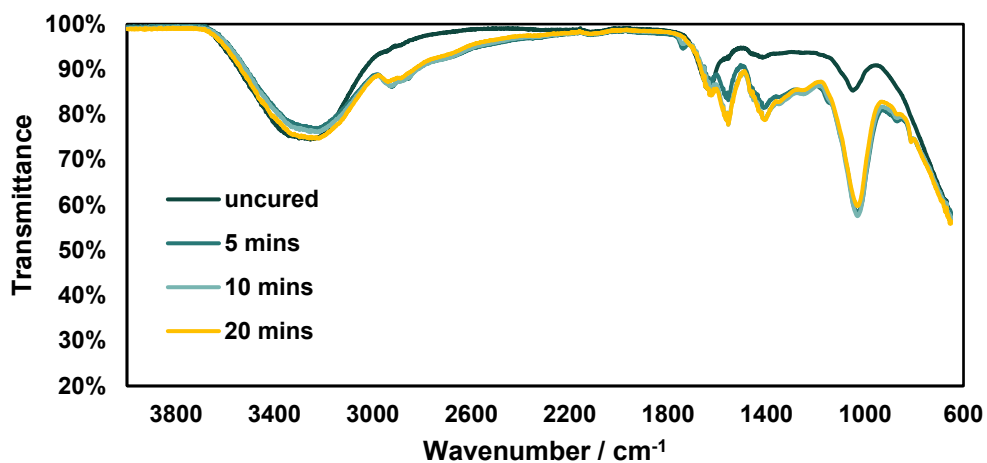


FIGUR 30. IR-spektre af MGA hærde ved pH = 7.





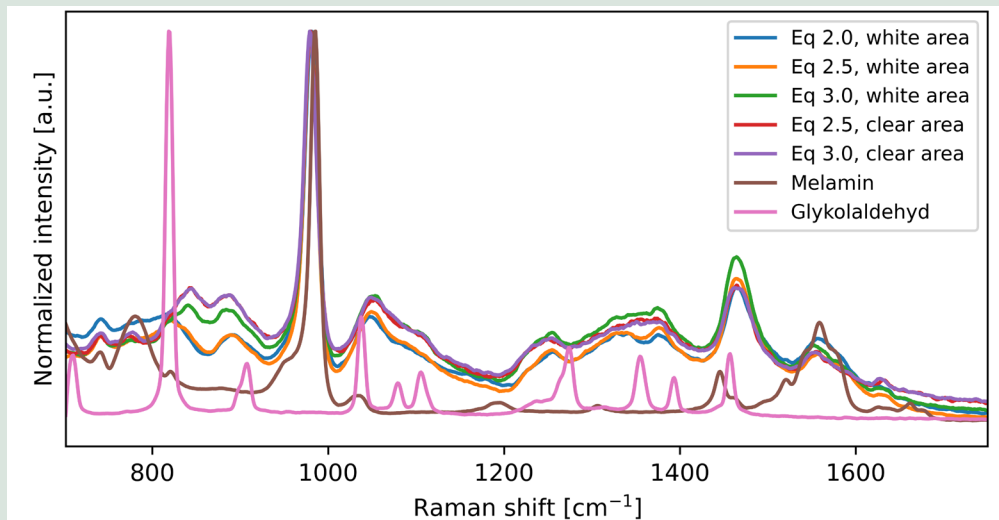
FIGUR 31. IR-spektre af MGA hærdet ved pH = 11.



FIGUR 32. IR-spektre af MGA hærdet ved pH = 13.

### 11.3.2 Raman

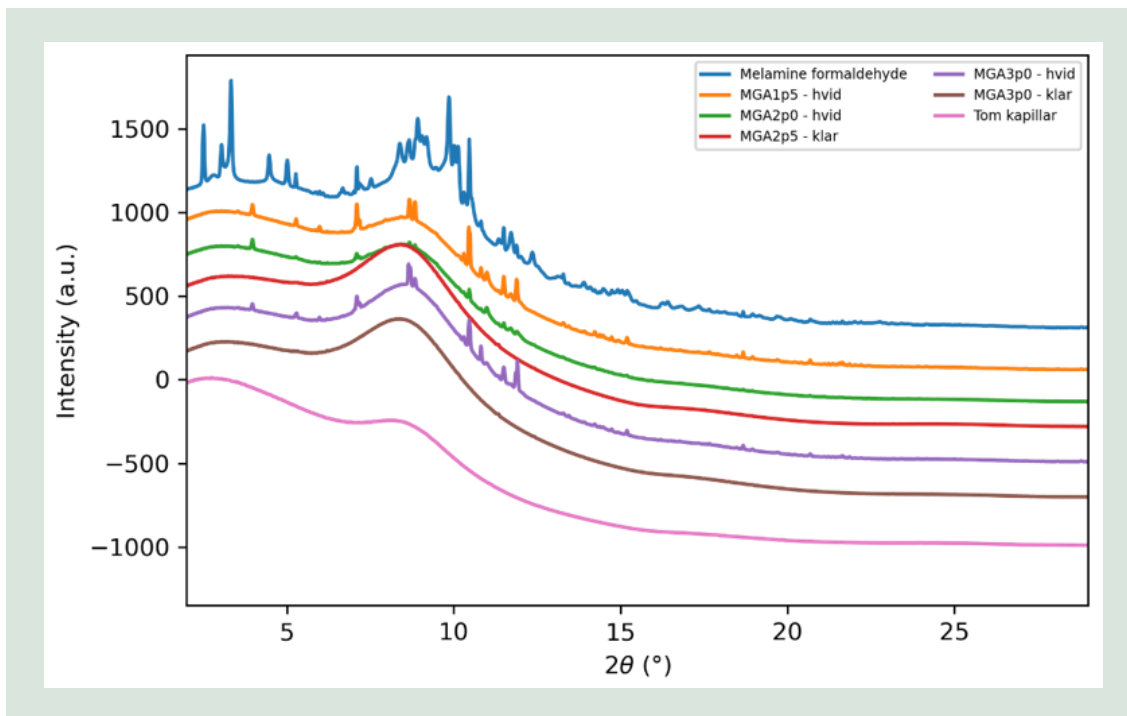
MGA hærdet med forskellige M:GA-ratioer ved stuetemperatur dannede to forskellige faser (mat hvid og transparent), som blev undersøgt vha. Raman-spektroskopi (FIGUR 33). Spektrene ser overvejende ens ud, men der er dog mindre forskelle, hvilke tyder på, at der er kemiske forskelle mellem de to faser – de samme bindinger er formentligt til stede, men i varierende grad.



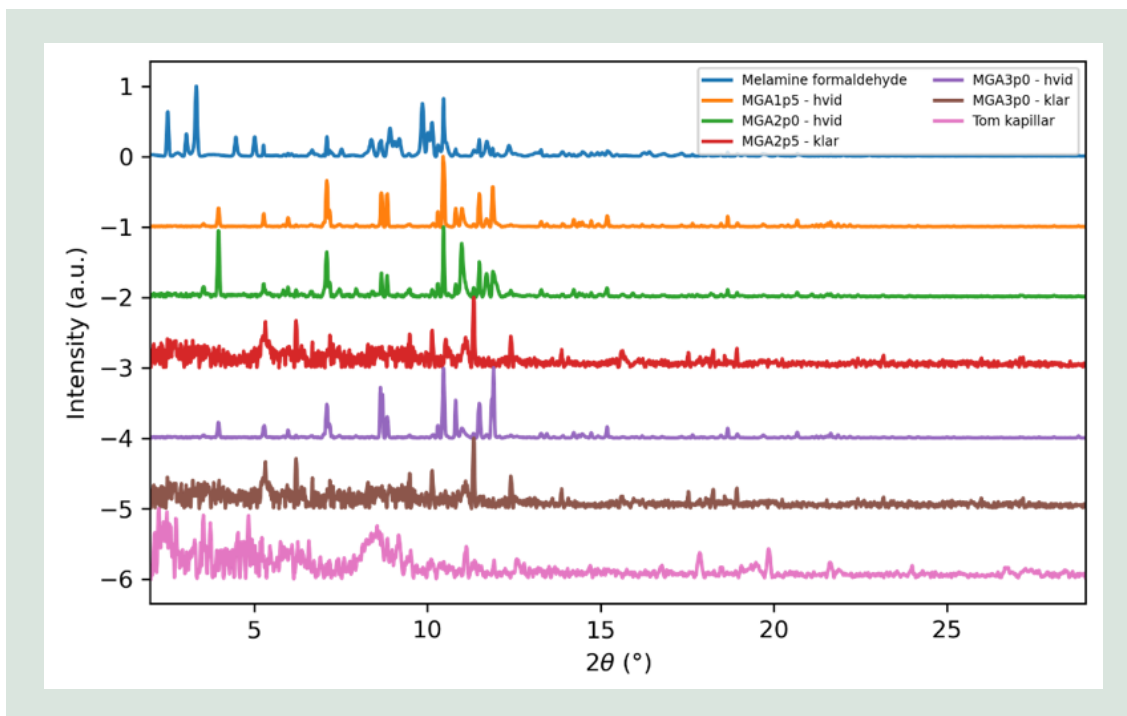
**FIGUR 33.** Raman-spektre af MGA hærdet med forskellige M:GA-ratioer, hvor der er blevet målt på de forskellige faser i materialet.

### 11.3.3 Røntgen-analyse

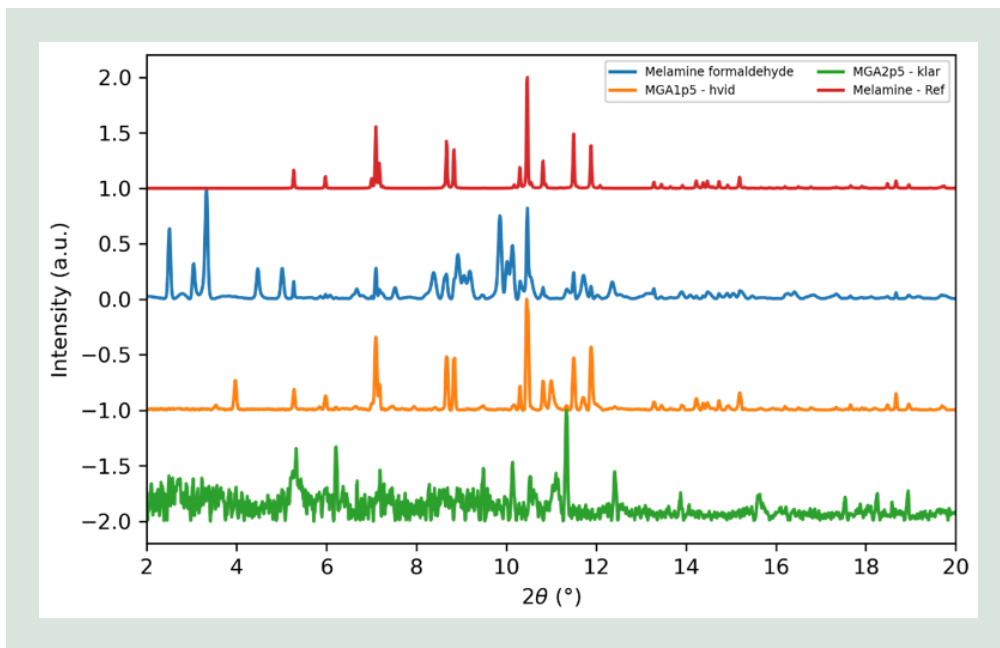
Baseret på resultaterne er Raman analyserne vedr. MGA hærdet med forskellige M:GA-ratioer ved stuetemperatur er den langtrækkende orden af de forskellige faser (mat hvid og transparent) blev undersøgt vha. røntgendiffraktion (FIGUR 34). Det ses ud fra figuren, at der er stor forskellig i den langtrækkende orden, krystallinitet, af de forskellige faser. Det ses, at de to klare faser med hhv. 2.0 og 3.0 M:GA ratio er amorfte og uden stor langtrækkende orden. De hvide faser med ratioer på hhv. 1,5, 2,0 og 3,0 har mange toppe i diffraktogrammet (FIGUR 35), hvilket betyder at de er krystallinske. Ved sammenligning med MF, ses det tydeligt at mønstret er toppene er væsentlige forskellige. Dette betyder, at den rumlige opbygning af glykolaldehyd og melamin ikke sidder på samme måde som i MF. Ved at se på positionen af de første toppe, ses det, at den enhedscelle der er beskriver den langtrækkende orden er mindre for MGA end MF, da MGA-toppene kommer ca. 3 grader højere i  $2\theta$  end MF. For de hvide faser ses det, at mønstret er nogenlunde ens, dog med forskellige intensitet af toppene. Dette indikerer, at det er den samme type af krystalfase i de tre hvide faser. Det kan ikke udelukkes, at der er andre faser til stede i nogen af dem. Sammenligning med melamin reference (FIGUR 36) viser at de hvide faser indeholder ordnet melamin. Det ses dog også ud fra figuren, at der er ekstra toppe i MGA, og at de er ved lavere vinkel i  $2\theta$ . Dette indikerer, at der er sket en krydsbinding mellem melamin og glykolaldehyd på en ordnet og ens måde, da enhedscellen er ekspanderet ift. melamins.



**FIGUR 34.** Integreret data fra målingerne uden baggrunden er fratrukket. Der er målt forskellige M:GA-ratioer, samt de forskellige faser i materialet. Den blå kurve angiver melamin-formaldehyd.



**FIGUR 35.** Integreret data fra målingerne med baggrunden fratrukket. Der er målt forskellige M:GA-ratioer, samt de forskellige faser i materialet. Den blå kurve angiver melamin-formaldehyd.



**FIGUR 36.** Sammenligning mellem melamin reference, melamin-formaldehyd, klar og hvid fase af MGA.

## 11.4 Egenskaber

Når MGA og MF sammenlignes er der væsentlige forskelle, men også nogle ligheder:

- MGA hærder langsommere (20-45 minutter) end MF (10 minutter)
- Der observeres kraftigere farveudvikling for MGA grundet melamin-nedbrydning. Der observeres dog en svag gul farve for MF
- MGA hærder kun under sure betingelser, mens MF hærder under både sure og basiske betingelser.
- Lagdeling i hhv. klar og mat fase sker for sure resiner og ikke for basiske.
- MGA udviser lav vandbestandighed ved højere mængder af aldehyd, hvilket kan skyldes øget hydrofilicitet af resinen. Modsat viser MF lav vandbestandighed ved lavere mængder af aldehyd, hvilket kan skyldes den lavere krydsbindingsgrad af resinen.
- Der opnås sammenlignelig hårdhed for MGA og MF.



### **Formaldehydfri Fremtid**

Projektet har haft til formål at optimere produktionen af glykolaldehyd og udvikle resiner, hvor formaldehyd kan blive substitueret med glykolaldehyd. Formaldehyd findes i en lang række af anvendelsesområder, hvoraf størstedelen er som lim til f.eks. MDF-plader. I denne rapport er det undersøgt, om der kunne udvikles forskellige glykolaldehyd baseret resiner med samme styrke og procesegenskaber som de tilsvarende formaldehyd baserede. Desuden er der undersøgt om de sundhedsmæssige aspekter vedr. afgangning af glykolaldehyd er væsentligt bedre end formaldehyd.



Miljøstyrelsen  
Tolderlundsvej 5  
5000 Odense C

[www.mst.dk](http://www.mst.dk)