

人造板用甲醛清除剂的清除能力评价

田启魁^{1,2}, 陶伟根^{1,2}, 陈玉^{1,2}

(1. 上海木材工业研究所有限公司; 2. 国家林业和草原局华东木材及木制品质量监督检验中心, 上海 200051)

摘要: 基于 GB/T 17657-2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中干燥器法, 以中密度纤维板(MDF)和市售8种甲醛清除剂为研究对象, 研究了板材甲醛释放量、甲醛清除剂喷涂量和衰减率测试时间节点对甲醛清除剂清除率和衰减率的影响。结果表明: 对MDF甲醛释放量范围在2.06~4.12 mg/L, 喷涂量为75±5 g/m², 测试时间节点为第7天时, 甲醛清除率和衰减率两项指标可以较客观准确地评价甲醛清除剂的清除能力。

关键词: 人造板; 游离甲醛; 甲醛清除剂; 甲醛清除率; 衰减率; 干燥器法

中图分类号: S781; TS67 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2019)04-0032-04

Clearing Capacity of Formaldehyde Scavenger for Wood-based Panels

TIAN Qi-kui^{1,2}, TAO Wei-gen^{1,2}, CHEN Yu^{1,2}

(1. Shanghai Wood Industry Research Institute Ltd (SRIRI), Shanghai 200051, China; 2. East Center of National Forestry Administration for Wood and Wood Products Quality Supervision and Inspection, Shanghai 200051, China)

Abstract: Based on GB/T 17657-2013, a desiccator method was used to measure formaldehyde release of medium density fiberboards (MDF). Eight kinds of formaldehyde scavengers from market were investigated on their effects of formaldehyde emissions, spray volumes and test durations on clearing rates and attenuation rates of the scavengers.

Testing results showed that at (2.06~4.12) mg/L of formaldehyde emissions with (75±5) g/m² of spray volume for 7 days of test duration, the clearing rates and attenuation rates could be used to test clearing capacity of formaldehyde scavengers

Key words: wood-based panels; free formaldehyde; formaldehyde scavenger; formaldehyde clearance rate; attenuation rate; desiccator method

近年来人造板甲醛清除剂发展势头迅猛, 种类繁多, 根据不同成分及反应原理, 大致可分为五类: 光触媒型、生物酶型、物理封闭型、熏蒸反应型和化学聚合型^[1-2]。

目前市场上的甲醛清除类产品质量参差不齐, 一些厂家过度夸大使用效果, 蒙蔽消费者, 但其清除能力缺乏有效验证。因此, 亟待建立一种行之有效的评价方法, 以有效规范甲醛清除剂产品市场, 完善人造板用甲醛清除产品检验方法^[3]。

基于 GB/T 17657-2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中甲醛释放量9~11 L干燥器法^[4], 笔者以中密度纤维板(MDF)为甲醛释放源, 以甲醛清除率和效率衰减率作为评价指标, 研究板材甲醛释放量范围、甲醛清除剂喷涂量和测试时间节点

收稿日期: 2019-03-11; 修改日期: 2019-06-21

基金项目: 质检公益性行业科研项目““双打”中人造板甲醛捕捉剂测试方法研究”(2012104006-9); 上海建工装饰集团重点科研项目“建筑装饰工程木制品技术要求及常见问题汇编”(2018-024)。作者简介: 田启魁(1985—), 男, 工程师, Email: tianqikui0404@163.com。

对试验结果的影响,以期为人造板及其制品用甲醛清除剂清除能力的客观准确评价提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 中密度纤维板 MDF: 7 张板材,外购,编号 I~VII。规格: 2 440 mm×1 220 mm×9 mm; 密度: (0.70±0.05) g/cm³。每张板材的甲醛释放量测定结果(9~11 L 干燥器法)列于表 1。

2) 甲醛清除剂: 8 种,市场上随机购买,编号分别为 A~H。具体参数见表 1。

表 1 中密度纤维板与甲醛清除剂主要参数
Tab.1 Characteristics of MDF samples and formaldehyde scavengers

试板 编号	甲醛释放量/ (mg/L)	甲醛清除剂 编号	类型	主成分
I	2.06	A	化学反应 +封闭	除醛剂、渗透剂、 稳定剂等
II	2.57	B	化学反应 +光触媒	纳米二氧化钛、反应 剂、渗透剂等
III	3.15	C	溶解酶 +化学反应	胺类化合物、溶解酶 等
IV	3.59	D	光触媒型	纳米二氧化钛、渗透 剂等
V	4.12	E	化学反应	纳米银离子、渗透剂 等
VI	4.35	F	生物酶	植物提取液、木质 素、渗透剂等
VII	4.97	G	生物酶 +光触媒	纳米二氧化钛、植物 提取液等
		H	溶解酶	复合生物酶、表面活 性剂等

1.2 试验装置

LS 型紫外可见分光光度计, H1015 型恒温水浴槽, 干燥器, 电子天平等。

1.3 试验设计

1) 甲醛释放源的确定

① 甲醛释放源平行性试验: 取 7 张 MDF, 每张板上锯制 8 组试件, 每组 10 块, 按照 GB/T 17657-2013 检测甲醛释放量, 结果取均值(表 1)。

② 甲醛释放量适用范围的确定: 7 张板材按照 1.4 试验方法, 分别喷涂 8 种清除剂, 以确定甲醛释放量的适用范围。根据前期经验, 8 种清除剂的喷涂量均固定为 75 mg/m²。

2) 喷涂量的确定

在 7 张板材中, 选用甲醛释放量处于中等水平的 III 号试板, 按照 1.4 试验方法, 分别喷涂 8 种甲醛清除剂, 以确定清除剂适宜的喷涂量。根据预试验及市场调研, 喷涂量分别设定为: 25、50、75 和 100 g/m²。

3) 效率衰减率测试时间节点确定

① 甲醛释放源稳定性试验: 取 7 张 MDF, 每张板材锯制 2 组试件, 每组 10 块, 按照 GB/T 17657-2013 的规定, 分别在第 1、3、7、14 和 30 d 检测其甲醛释放量, 结果取均值, 以确定满足释放源稳定性要求的时间节点。

② 测试时间节点对于衰减率的影响: 以 III 号试板作为甲醛释放源, 以 75 g/m² 的喷涂量, 按照 1.4 试验方法, 分别喷涂 8 种清除剂, 分别在 1、3、7、14 和 30 d 时检测试板的甲醛释放量, 计算效率衰减率, 以确定适宜的测试时间节点。

1.4 试验方法

1) 按照 GB/T 17657-2013 中的要求, MDF 锯成相应试件后进行平衡处理。同一块 MDF 板上对照样和喷涂处理样各 2 组, 每组 10 个试件。

2) 按照设定的喷涂量, 将清除剂均匀喷涂于样品的六个面, 再涂刷均匀。对照样和喷涂样分开放置, 喷涂样每个试件至少保持 25 mm 的间隔, 置于 20±2 ℃、相对湿度 65±5 % 的条件下 24 h。最后将各组试件分别放入密封袋内, 每组试件保持一定间隔, 置于温度为 20±2 ℃ 的条件下恒温 24 h, 在设定的时间节点进行甲醛释放量测试。

1.5 效果评价

以 III 号板为试验对象, 对 8 种甲醛清除剂, 按照研究确定的清除剂喷涂量和测试时间, 检测板材甲醛释放量, 并计算甲醛清除率和效率衰减率。

1) 甲醛清除率

以第 1 天的甲醛释放量为基础, 计算喷涂样的甲醛释放量较对照样素板降低的百分比, 作为甲醛清除率。按公式(1)计算, 精确至 0.1%;

$$x_i = \frac{c_0 - c_i}{c_0} \times 100 \tag{1}$$

式中: x_i —清除率, %; c_0 —对照样素板的甲醛释放量算术平均值, mg/L; c_i —喷涂样的甲醛释放量算术平均值, mg/L。

2) 效率衰减率

在第*i*天测试其甲醛清除率,与第 1 天清除率相比降低的百分比,作为效率衰减率,表示甲醛清除剂的稳定性,按公式(2)计算,精确至 0.1%。

$$R_i = \frac{x_1 - x_i}{x_1} \times 100 \tag{2}$$

式中:*R_i*—衰减率,%;*x₁*—清除率,%;*x_i*—第*i*天的清除率,%。

2 结果与分析

2.1 甲醛释放源的确定

1) 甲醛释放源平行性试验

7 张板材甲醛释放源平行性测试结果,列于表 2。

表 2 7 张板材甲醛释放源的平行性
Tab.2 Parallelism of different formaldehyde emission sources

组号	7 张板材甲醛释放量 mg/L						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	2.12	2.48	3.29	3.53	4.10	4.11	4.30
2	2.21	2.35	2.96	3.21	4.33	4.70	5.20
3	1.91	2.71	2.82	3.78	4.42	4.82	5.64
4	1.82	2.82	3.31	3.93	3.63	3.85	5.78
5	2.05	2.53	3.42	3.62	3.54	4.61	4.43
6	2.10	2.62	2.93	3.83	4.38	4.94	4.54
7	2.22	2.43	3.35	3.49	4.26	3.96	4.40
8	2.04	2.65	3.13	3.34	4.30	3.82	5.46
算数平均值	2.06	2.57	3.15	3.59	4.12	4.35	4.97
标准偏差	0.14	0.16	0.22	0.25	0.34	0.46	0.62
相对标准偏差	0.07	0.06	0.07	0.07	0.08	0.11	0.12

由表 2 可知,当板材甲醛释放量在 2.06~4.12 mg/L 范围内,同张板材 8 组试件测试结果的相对标准偏差均低于 0.10,说明所选板材甲醛释放量测试的平行性和重复性较好;当板材甲醛释放量超过 4.12 mg/L (V 号板) 时,同一板材 8 组测试结果的相对标准偏差均大于 0.10,说明平行性和重复性较差。

2) 甲醛释放量适用范围的确定

不同甲醛释放量下,8 种甲醛清除剂的清除率测试结果,列于表 3。

由表 3 可知,板材自身甲醛释放量不同,对清除剂清除率的影响不同,如 A、B、C 和 G 清除率较高,平均偏差和相对偏差均处于较低水平,说明其受板材自身甲醛释放量影响较小,测试的平行性较

表 3 不同甲醛释放源下 8 种甲醛清除剂的清除率

Tab.3 Formaldehyde clearing rates of 8 kinds of formaldehyde scavengers

板材编号	8 种清除剂的甲醛清除率/%							
	A	B	C	D	E	F	G	H
I	98.6	95.1	85.6	65.2	81.0	33.6	95.5	28.6
II	96.7	94.6	83.3	64.5	79.8	31.8	93.5	25.8
III	97.2	94.5	82.1	62.3	78.0	30.2	92.3	23.3
IV	95.3	92.3	80.2	60.5	76.7	29.3	90.6	21.5
V	93.2	91.0	78.6	58.3	69.3	27.2	88.2	17.6
VI	90.2	86.5	71.3	50.1	65.1	18.9	82.3	15.3
VII	88.1	82.1	70.2	45.3	60.6	15.2	75.6	12.5
算数平均值/%	94.2	90.9	78.8	58.0	72.9	26.6	88.3	20.7
标准偏差	3.87	4.88	5.91	7.56	7.95	6.90	7.04	5.80
相对标准偏差	0.04	0.05	0.08	0.13	0.11	0.26	0.08	0.28

好;反之,如 F 和 H,其受板材甲醛释放量的影响较大,其测试平行性较差。

甲醛清除率随板材自身甲醛释放量的变化趋势,如图 1 所示。

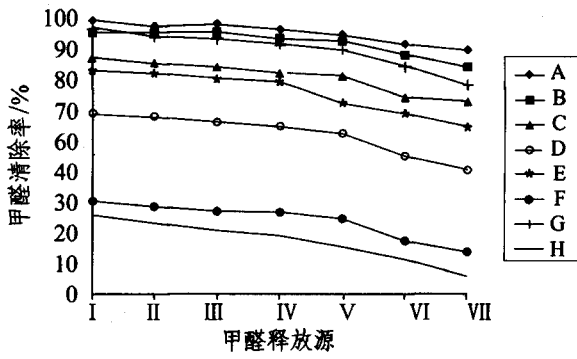


图 1 甲醛清除率随 MDF 试样甲醛释放量的变化趋势

Fig.1 Formaldehyde clearing rates of MDF samples with different formaldehyde emissions

由图 1 可见,随着板材自身甲醛释放量的不断升高,8 种清除剂的清除率逐渐降低;对于同一种清除剂而言,当板材甲醛释放量≤4.12 mg/L (V 号板) 时,随着板材甲醛释放量的增大,其清除率的降低幅度较小,说明其受板材甲醛释放量影响较小;反之,当板材甲醛释放量大>4.12 mg/L (V 号板) 时,甲醛清除率受板材自身甲醛释放量的影响较大。

综上所述,结合板材的平行性试验和甲醛清除率试验,并兼顾板材甲醛释放量常规水平,确定板材适宜的甲醛释放量范围为 2.06~4.12 mg/L。

2.2 甲醛清除剂喷涂量的确定

8 种甲醛清除剂清除率随喷涂量的变化,见图 2。

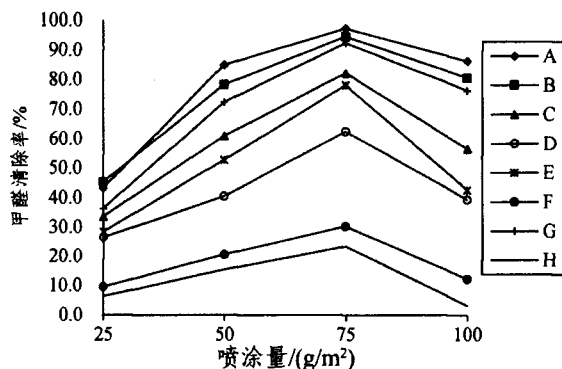


图2 喷涂量对甲醛清除率的影响
Fig.2 Formaldehyde clearing rates with different spray volumes

由图2可见,当喷涂量在25~75 g/m²范围内,随喷涂量的增大,8种清除剂的清除率均增大;而当喷涂量超过75 g/m²时,8种清除剂的清除率均反而出现不同程度的下降。究其原因,主要是甲醛清除剂多为水基型,且其水分含量均大于80%,当喷涂量增至一定程度时,MDF因吸水过多而发生膨胀,从而破坏了原有的甲醛释放平衡状态,最终导致甲醛清除率出现不同程度下降。

另外,试验过程中发现,喷涂量低于50 g/m²时,很难保证清除剂分布均匀,尤以端部最为明显。因此,确定较为适宜的喷涂量为75 g/m²。

2.3 效率衰减率测试时间节点的确定

1) 甲醛释放源稳定性试验

随测试时间的延长,7张试板的甲醛释放量均降低。其中第3天、7天、14天和30天的甲醛释放量相对于第1天的衰减比,列于表4。

由表4可见,随测试时间的延长,7种试板甲醛释放量的衰减比均呈增大趋势,7天后其甲醛释放量衰减比均超过10%,说明当测试时间节点超过7 d,

表4 不同测试时间点的试板甲醛释放量衰减比

Tab.4 Attenuation rates of formaldehyde emissions at different test durations

试板编号	甲醛释放量衰减比/%			
	3 d	7 d	14 d	30 d
I	4.8	9.5	19.0	23.8
II	3.6	7.1	14.3	21.4
III	6.5	9.7	19.4	25.8
IV	5.6	8.3	16.7	27.8
V	7.3	9.8	26.8	34.1
VI	6.8	13.6	22.7	31.8
VII	7.8	15.7	21.6	27.5

试板甲醛释放量的稳定性较差,不宜用于评价甲醛清除剂的性能。

2) 测试时间节点对于衰减率的影响

甲醛清除剂效率衰减率随测试时间的变化情况,如图3所示。

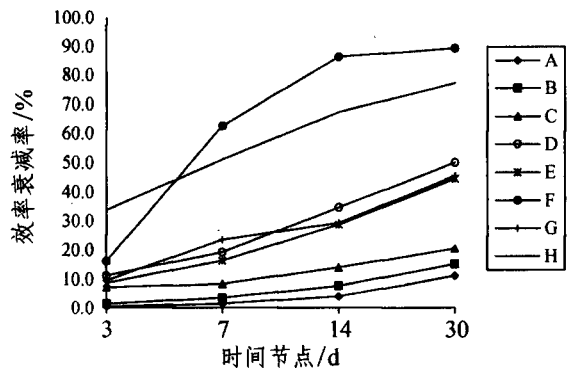


图3 测试时间节点对甲醛清除剂效率衰减率的影响
Fig.3 Attenuation rates of formaldehyde clearing rates with different test durations

由图3可见,在同一时间节点下,不同甲醛清除剂的效率衰减率差异显著;随着时间的延长,甲醛清除剂的效率衰减率增加,但不同甲醛清除剂的效率衰减率增幅不同。当测试时间超过7天时,8种甲醛清除剂的效率衰减率增幅均变大。

综上所述,结合甲醛释放源稳定性要求,并充分考虑甲醛清除剂效率衰减率区分的显著性要求,确定较为适宜的测试时间节点为7天。

2.4 清除能力评价

在75 g/m²的喷涂量下,8种不同甲醛清除剂的清除率和7天的效率衰减率,结果列于表5。

表5 8种甲醛清除剂的清除率和效率衰减率(7d)评价

Tab.5 Formaldehyde clearing rates and attenuation rates (7d) of 8 kinds of formaldehyde scavengers

甲醛清除剂编号	甲醛清除率/%	效率衰减率/%	评级
A	97.2	1.4	1
B	94.5	3.5	1
C	82.1	8.4	1
D	62.3	19.3	3
E	78.0	16.4	3
F	30.2	62.6	4
G	92.3	23.6	2
H	23.3	51.1	4

注:1级—甲醛清除率和稳定性均处于较高水平;
2级—甲醛清除率较高,但稳定性较差;
3级—甲醛清除率一般,但稳定性较好;
4级—甲醛清除率和稳定性均较差。

(下转第39页)

都应提供用户指南,包含:a)指出床褥的上面应不超过床上标记线的说明;b)安装说明;c)梯子的位置和连接;d)部件列表和装配所需的工具明细表;e)警示语;f)本部分的标准编号。

但总有些企业不知道该标准,未提供用户指南;有些企业虽有用户指南,但没有按照标准要求编写,内容不全面。

3 建议

双层床产品的使用对象主要是儿童和青少年,他们的自我保护意识相对较弱,误用的几率也比较大,所以双层床产品的质量至关重要。

综上所述,双层床产生的质量问题,主要与企业对质量重视程度不够,没有及时跟踪标准信息,没有充分理解标准的内容有关,同时也是标准宣贯力度不够。建议:

3.1 尽快对标准进行修订,完善标准内容

GB 24430.1-2009 和 GB/T 24430.2-2009 已发布实施近 10 年,国际标准 ISO 9098-1: 1994 和 ISO 9098-2: 1994 的修订也已提上日程。建议参考欧洲标准 EN 747-1: 2012+A1: 2015 和 EN 747-2: 2012 +A1: 2015,从以下四个方面进行修订:

1) 修改标准名称,由原“家具—双层床”修改为“家具—双层床和高床”;

2) 扩大标准的适用范围,即包括家用、非家用双层床和高床,并增加特殊场合用双层床和高床;

3) 修改双层床定义,增加高床的术语和定义;

4) 修改与 GB 28007-2011 不协调的内容,提高标准的协调性。

3.2 加大标准宣贯和执行力度,促使标准有效实施

GB 24430.1-2009 是国家强制性标准,是国家对双层床产品的最低要求,不符合该标准要求的双层床不允许生产、销售。虽然标准已经发布实施多年,仍有很多企业对标准不熟悉,对标准的内容不理解,甚至不知道这两项标准的存在。这种现象与企业对标准重视程度不够有关,也说明标准宣贯力度不够。建议:

1) 相关部门加大标准的宣贯力度,对标准进行详细解读,让企业充分理解并有效实施。

2) 企业需建立标准信息库,及时跟踪并更新标准信息,严格按照标准进行生产,保证产品的质量。

3) 发挥企业自身的技术优势,参与标准制修订工作,将行业新技术在标准中体现。

4) 加大政府监督抽查力度,对不合格企业加大处罚力度,杜绝不合格产品在市场上流通。同时,分析国内外双层床相关事故发生的原因,制定科学合理的方案,对双层床产品进行风险监测,消除潜在风险,为标准的进一步完善提供依据。

参考文献:

- [1] GB 24430.1-2009, 家用双层床 安全 第1部分: 要求[S].
- [2] GB 28007-2011, 儿童家具通用技术条件[S].
- [3] 汪进. 关于家用双层床产品质量监督抽检的思考[J]. 质量与标准化, 2011(11): 27-29.

(责任编辑 姜征、向琴)

(上接第35页)

3 结论

1) 本试验范围内,当 MDF 本身的甲醛释放量在 2.06~4.12 mg/L 范围内,甲醛释放源的平行性较好,甲醛清除剂的清除率偏差较小。

2) 适宜的甲醛清除剂喷涂量为 $(75 \pm 5) \text{ g/m}^2$,清除率最高,且易于喷涂操作。

3) 适宜的衰减率测试时间节点为第7天,此时的甲醛释放源稳定性较好,且效率衰减率的偏差亦较小。

4) 综合甲醛清除率和效率衰减率两项指标,可以比较有效地甄别常用甲醛清除剂的清除能力,对

市场上各种清除剂的评价具有指导作用。但各种甲醛清除剂的作用机理有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 杨帆,秦丽,赵树凯,等. 甲醛清除剂类产品及行业发展概况[J]. 绿色科技, 2013 (1): 75-76.
- [2] 王之京,张维超,王璇,等. 几种甲醛清除剂效果研究[J]. 家电科技, 2017, (10): 68-69.
- [3] 赵树凯,李杰,刘欣. 甲醛清除剂类产品标准亟待出台[J]. 标准空间, 2008 (11): 68-69.
- [4] GB/T 17657-2013, 人造板及饰面人造板理化性能试验方法[S].

(责任编辑 劳万里、向琴)