

三聚氰胺-甲醛成型品甲醛迁移量与生产工艺关系的研究

商贵芹¹, 魏洪兵², 寇海娟¹, 汤礼军¹

(1. 常州出入境检验检疫局, 常州 213022; 2. 吴江出入境检验检疫局, 吴江 215200)

摘要: 阐述了三聚氰胺-甲醛制品的生产加工工艺。分析并试验研究了成型时间、排气次数、表面罩光和产品器型对甲醛迁移量的影响。结果表明: 相同原料加工的仿陶瓷餐具, 在允许的成型时间和温度范围内, 甲醛迁移量随时间的延长和温度的升高而降低; 纯三聚氰胺-甲醛树脂罩光后甲醛迁移量降低; 不同器型的甲醛迁移量不同。

关键词: 三聚氰胺-甲醛成型品; 甲醛迁移量; 生产工艺

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)13-0020-03

Relationship between Formaldehyde Migration of Melamine-Formaldehyde Moulded Product and Production Technology

SHANG Gui-qin¹, WEI Hong-bing², KOU Hai-juan¹, TANG Li-jun¹

(1. Changzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changzhou 213022, China; 2. Wujiang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Wujiang 215200, China)

Abstract: The production technology of melamine-formaldehyde product was elaborated. The influence of molding time, exhaust frequency, surface vanished coating and product type on formaldehyde migration was analyzed through experiment. The results showed that formaldehyde migration quantity decreases with prolonging of time and rising of temperature for the same raw materials of melamine-formaldehyde product in allowable molding time and temperature range; formaldehyde migration quantity of pure melamine-formaldehyde resin with vanished coating is lower than these without vanished coating; formaldehyde migration quantity varies with product shape.

Key words: melamine-formaldehyde product; formaldehyde migration; production technology

广受大众喜爱的三聚氰胺-甲醛成型品, 俗称蜜胺餐具、仿瓷餐具, 甲醛迁移量易超标一直是其最大的安全隐患。甲醛是一种破坏生物细胞蛋白质的原生质毒物, 毒性极大, 摄取少量即能阻止胃酶和胰酶的消化作用, 同时, 甲醛对人的眼睛、鼻子有刺激性, 严重危害人体健康^[1-2]。因此, 各国对食品包装材料、容器涂料中甲醛溶出的安全性问题极为关注, 严格规定了其卫生安全限量。GB 9690—2009《三聚氰胺-甲醛树脂成型品》规定甲醛迁移量限量为 2.5 mg/dm² (12.5 mg/L)^[3], 欧洲委员会关于塑料制品的法规 No. 10/2011 规定为 2.5 mg/dm² (15 mg/kg)^[4]。三聚氰胺-甲醛成型品甲醛迁移量是其卫生安全控制的关键, 也是困扰其发展的难点。2011 年 3 月, 欧盟

鉴于我国输欧三聚氰胺-甲醛成型品甲醛迁移量超标频发的事实, 出台了 EU No. 284/2011^[5] 特别法规, 要求原产自中国大陆和中国香港的输欧三聚氰胺-甲醛成型品每批都要提供甲醛迁移量检测的合格报告。这对我国三聚氰胺-甲醛成型品生产企业提出了更高的要求, 同时也增加贸易的成本。为保护消费者健康, 同时保障我国三聚氰胺-甲醛成型品的顺利出口, 不得不思考三聚氰胺-甲醛成型品中甲醛的来源, 又如何改进生产工艺有效的控制甲醛迁移量在安全限量范围内呢? 目前, 胡云等人研究了三聚氰胺-甲醛成型品中甲醛迁移率^[6], 但与生产工艺的关系还未见报道。

笔者通过测试不同工艺加工蜜胺餐具在相同检

收稿日期: 2013-01-18

基金项目: 国家质检总局科技项目(2010IK090)

作者简介: 商贵芹(1982-), 女, 山东人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为国内外食品接触材料法律规和卫生安全性。

测条件下甲醛的迁移量,分析了蜜胺餐具等三聚氰胺-甲醛成型品加工的成型时间、排气次数、表面罩光和产品器型与甲醛迁移量和残留量的关系。相关研究结论,为聚氰胺-甲醛成型品生产企业的工艺改进、质量控制指明了方向,同时也为聚氰胺-甲醛成型品的检验监管和风险控制提供了技术参考。

1 聚氰胺-甲醛成型品生产工艺

聚氰胺-甲醛成型品是由三聚氰胺-甲醛模塑粉经加热固化模压成型而得,以蜜胺餐具为例,其加工工艺见图 1,三聚氰胺-甲醛模塑粉加工工艺见图 2。花

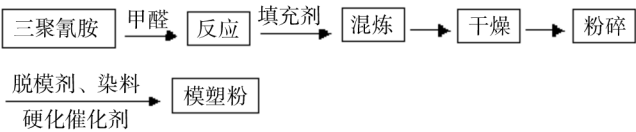


图 1 三聚氰胺-甲醛树脂制备过程

Fig. 1 Preparation progress of melamine-formaldehyde resin

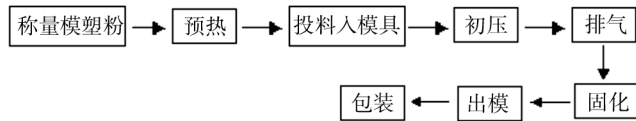


图 2 蜜胺餐具加工步骤

Fig. 2 Production step of melamine tableware

色蜜胺餐具是在膜腔内贴花压制,加入图案和透明蜜胺树脂,经连续二次成型加工而成^[7]。

三聚氰胺-甲醛模塑粉是以三聚氰胺-甲醛树脂为基料,以 α -纤维素为填料的模塑粉,其中三聚氰胺-甲醛树脂是由三聚氰胺-甲醛反应制备而成的一种无毒无味的树脂。尽管三聚氰胺与甲醛的反应是一不可逆的化学反应过程,但在聚合过程中会残留一定量的未与三聚氰胺反应的游离甲醛,这便是三聚氰胺-甲醛成型品中甲醛迁移的源头。没有游离甲醛的残留也就不存在迁移,因此控制甲醛残留量是提升蜜胺制品质量的关键。不同工艺或厂家生产的三聚氰胺-甲醛树脂原料中甲醛残留量也不同,这是决定甲醛迁移的主要因素。除原料等级直接决定三聚氰胺-甲醛成型品甲醛迁移量外,作为一种易挥发物,三聚氰胺-甲醛成型品加工时固化过程中的温度、压力和时间等物理参数也直接影响甲醛残留量和迁移量的重要因素。

2 试验结果与讨论

通过测定同种原料不同工艺生产的三聚氰胺-甲醛成型品,在相同检测条件下甲醛迁移量。从成型时间、排气次数、表面罩光和产品器型 4 个方面分析了生产工艺与甲醛迁移量和残留量的关系。试验研究的模拟测试条件以浓度为 3% 乙酸食品模拟物,70 $^{\circ}\text{C}$, 2 h。三聚氰胺-甲醛成型品样品模拟浸泡依据 GB/T 23296. 1—2009^[8],甲醛迁移量的测试采用 GB/T 23296. 23—2009 中的乙酰丙酮法^[8]。

2.1 甲醛迁移量与固化成型时间和温度关系

三聚氰胺-甲醛成型品加工过程中三聚氰胺-甲醛树脂交联固化是一个物理与化学变化过程,因此需要保证一定的反应条件,如温度、压力、时间等。固化成型时间取决于制品的厚度、类型及模压压力、温度等。固化温度取决于原料的成分,同原料的同款产品固化温度基本是固定的,可优化范围很小。不同固化成型时间加工的表面罩光蜜胺盘在 3% 乙酸食品模拟物中 70 $^{\circ}\text{C}$, 2 h 使用条件下甲醛迁移量测试结果见表 1。

表 1 不同固化成型时间三聚氰胺-甲醛成型品的甲醛迁移量

Tab. 1 Melamine-formaldehyde products' formaldehyde migration of different solidifying time			
成型时间/s	20	30	40
甲醛迁移量/($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$)	1. 78	1. 24	1. 02

由表 1 数据可知,固化成型时间越短甲醛迁移量越大,甲醛残留量也越大。同时,试验发现成型时间过短未反应完全,制品也容易变形。但是,时间过长则生产周期长,且制品变脆则不耐用。

2.2 甲醛迁移量与表面罩光和餐具器型的关系

从加工工艺上讲,三聚氰胺-甲醛成型品可分为表面罩光和未罩光两大类。罩光即产品一次脱模成型后,加入图案纸箔(素面餐具则无需加图案纸箔)和纯的透明三聚氰胺-甲醛树脂连续二次成型。表面罩光和未罩光的不同器型三聚氰胺-甲醛成型品在 3% 乙酸食品模拟物中 70 $^{\circ}\text{C}$, 2 h 使用条件下甲醛迁移量测试结果见表 2。

由表 2 数据可知,表面罩光制品的甲醛迁移量比未罩光的小,表面罩光层磨损后甲醛迁移量又迅速增加。由此可知,表面罩光可降低甲醛的迁移量,这主要是因纯三聚氰胺-甲醛树脂中的甲醛残留量小于蜜

表2 表面罩光和未罩光三聚氰胺-甲醛成型品甲醛迁移量
Tab.2 Melamine-formaldehyde products' formaldehyde migration with and without surface vanished coating

处理方法	mg/dm ²		
	蜜胺盘	蜜胺碗	蜜胺勺
罩光	0.62	1.47	1.39
未罩光	1.06	1.96	1.77
罩光层磨损后	1.12	1.72	1.61

胺模塑粉中的甲醛残留量所致,但表面罩光层磨损后内层游离甲醛得到释放器迁移量增大。此外,表3测试结果表明同种原料加工的不同器型三聚氰胺-甲醛成型品其甲醛迁移量不同,主要是因不同器型制品的加工工艺不同。

2.3 甲醛迁移量与排气次数的关系

三聚氰胺-甲醛成型品加工时,闭模后物料受热软化、熔融并开始交联缩聚反应,产生水和低分子物副产物,同时释放一些残留甲醛。初压后需要排除这些气体,排气不但能缩短硬化时间,更可以避免制品内部出现分层和气泡。因此,排气次数也是影响蜜胺制品质量的重要因素,不同器型、不同排气次数的表面罩光和未罩光三聚氰胺-甲醛成型品在3%乙酸食品模拟物中70℃,2h使用条件下甲醛迁移量测试结果见表3。表3测试结果显示,甲醛的迁移量随排气次数的增加而降低。

表3 不同排气频次三聚氰胺-甲醛成型品的甲醛迁移量
Tab.3 Melamine-formaldehyde products' formaldehyde migration of different exhaust frequency

60 s 成型时间内	mg/dm ²	
	蜜胺托盘	蜜胺碗
排气1次	1.61	1.83
排气2次	1.20	1.47

3 结论

通过以上分析和研究可知,原料蜜胺模塑粉是决定三聚氰胺-甲醛成型品甲醛迁移量的主因,是质量控制的源头,但固化成型时间、排气次数和表面罩光等工艺条件也是影响甲醛迁移量的关键因素,且不同器型三聚氰胺-甲醛成型品甲醛迁移量差异较大。因此,建议三聚氰胺-甲醛成型品生产企业严格原料质量关,从源头控制甲醛引入,改进优化生产工艺降低甲醛残留和迁移量提高产品质量。同时,建议生产企业和监管部门应对同原料不同器型产品分别进行甲醛迁移

量的安全把关测试,方能保证产品质量安全。

参考文献:

[1] 郑鹏然,周树南. 食品卫生全书[M]. 北京:红旗出版社, 1996.
ZHENG Peng-ran, ZHOU Shu-nan. Pandect of Food Hygiene[M]. Beijing: Hongqi Press, 1996.

[2] 江萍. 水产品中甲醛快速定性测定[J]. 现代预防医学, 2005, 32(4): 346.
JIANG Ping. Formaldehyde Quick Qualitative Test in Aquatic Product[J]. Modern Prophylactic Medicine, 2005, 32(4): 346.

[3] GB 9690—2009, 食品包装容器、包装材料用三聚氰胺-甲醛成型品卫生标准[S].
GB 9690—2009, Hygienic Standard of Melamine-formaldehyde Moulding Used Food Container, Packaging Material[S].

[4] COMMISSION REGULATION (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[S].

[5] Commission Regulation (EU) No 10/2011[S].

[6] 胡云,严志刚,张林. 密胺餐具中甲醛和三聚氰胺单体的迁移率研究进展[J]. 包装工程, 2011, 32(11): 112—115.
HU Yun, YAN Zhi-gang, ZHANG Lin. Progress of Research of Formaldehyde and Tripolycyanamide Monadelphous Migration Rate in Melamine Tableware[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(11): 112—115.

[7] 杨克龙. 蜜胺塑料餐具成型工艺及模具[J]. 塑料科技, 2003(4): 64—66.
YANG Ke-long. Melamine Plastics Forming Process and Pattern[J]. Plastics Science and Technology, 2003(4): 64—66.

[8] GB/T 23296. 1—2009, 食品接触材料 塑料中受限物质塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S].
GB/T 23296. 1—2009, Food Contact Material Limitation Material in Plastics Material Materials in Plastics Towards Food and Food Simulant Specific Migration Test and Assaying Method and the Guide of Choose of Food Simulant Exposure Condition[S].

[9] GB/T 23296. 26—2009, 食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中甲醛和六亚甲基四胺的测定 分光光度法[S].
GB/T 23296. 26—2009, Food Contact Material High Polymer Material Assay of Formaldehyde and Hexamine in Food Simulant Spectrophotometric Method[S].