

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.03.004

高性能 PVDC 阻隔膜的制备及性能表征

朱琦良,王益,刘富,薛立新

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所,宁波 315201)

摘要:通过单螺杆熔融挤出吹塑的方法制备了具有高阻隔性能的聚偏氯乙烯(PVDC)薄膜。研究了增塑剂环氧大豆油(ESBO)对PVDC薄膜结构与性能的影响。结果表明,当ESBO质量分数为3.5%时,其有效降低了PVDC薄膜的晶点尺寸和数量,并提高了薄膜的力学性能,同时使薄膜对水和氧的阻隔性能达到最佳。

关键词: PVDC 薄膜; 晶点; 拉伸强度; 阻隔性能

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)03-0018-03

Preparation and Characterization of Polyvinylidene Chloride Films with High Barrier Properties

Zhu Qiliang, Wang Yi, Liu Fu, Xue Lixin

(Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDC) films with high barrier properties were prepared through single screw melt-extrusion and blow-molding. The influences of epoxidized soybean oil (ESBO) as a plasticizer on the structure and properties of PVDC films were investigated. The results showed that when the mass fraction of ESBO was 3.5%, the number and size of fisheyes in the film were reduced, and the mechanical properties of the film were also improved, meanwhile, the barrier properties of the film to vapor and oxygen achieved best.

Keywords: PVDC film; fisheye; tensile strength; barrier property

聚偏氯乙烯(PVDC)均聚物是高度规整的高结晶度聚合物,其热稳定性差,加工温度与分解温度过于接近,很难通过熔融加工方法制成塑料制品,而在实际生产中没有使用价值。而通过化学共聚的方式引入氯乙烯(VC)、丙烯腈(AN)和丙烯酸酯类单体可得到PVDC共聚物,从而降低其结晶度,拓宽其加工窗口,改善了PVDC的加工性能。

笔者讨论的加工改性PVDC为偏氯乙烯(VDC)和VC的共聚物。一般工业化的VDC-VC共聚物中,VC链段的含量一般在10%~20%^[1],VC链段不规则地插入到VDC聚合的分子链中,破坏了VDC均聚物的结构规整度,降低其结晶性能,便于熔融加工成型。

由于PVDC特殊的分子结构,其分子间凝聚力较强,小分子很难在其间移动,故具有很好的阻隔性能。PVDC的高结晶性和高密度使得其透氧率和透水气率极低,这使得用PVDC作食品包装材料具有其它材料不可比拟的保味性和长时期保质性能,并且拥有优良的印刷性及热封性,被广泛应用于食品、药品、卷烟、茶叶、饮料的保鲜、隔味及防潮包装领域^[2]。目前PVDC用于食品包装主要是在美洲和欧洲

市场,亚洲市场主要是在我国及日本、韩国等,目前我国的用量和需求量已经超过日本。近两年,国内PVDC肠衣膜的年加工能力在4万t左右,主要集中在河南、山东等地,其中规模最大的为河南双汇集团^[3]。

PVDC树脂对热不稳定,在温度超过120℃时,就会开始降解脱氢,当温度超过200℃时,很快降解并放出HCl。PVDC树脂的降解通常分为两步:第一步是分子链的脱氯降解,并且形成相应的烯烃链;第二步,通常速度比较缓慢,以形成十字交联的网状结构为特征,这种结构的产物不溶于任何溶剂,也不易溶化,进一步脱氯可以形成碳化团,使薄膜表面产生碳化点,并且由于聚合工艺和吹膜工艺的影响,PVDC的薄膜容易形成晶点,不利于PVDC薄膜的后续使用。因此,为了保证PVDC树脂能够在较低的温度下进行加工,在树脂中就需要添加增塑剂、热稳定剂、润滑剂等助剂以改善其加工性能。考虑到增塑剂与树脂的相容性、增塑效果和食品安全

联系人:薛立新,博士,研究员,主要从事环境友好高分子、功能膜材料研究

收稿日期:2012-02-17

性,笔者选取环氧大豆油(ESBO)作为主添加剂,用以提高其加工吹膜时的热稳定性,研究了 ESBO 对 PVDC 薄膜结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVDC:浙江巨化集团公司;

ESBO:广州市新锦龙塑料助剂有限公司;

其它助剂:市售。

1.2 主要设备及仪器

磁力搅拌器:C-MAG HS10 型,德国 IKA 公司;

螺条式混合机:42A-1 型,南通罗斯混合设备有限公司;

PVDC 专用单螺杆挤出吹塑机:ME-175-20-ZO 型,加拿大 Macro 公司;

偏光显微镜:Olympus BX51 型,日本奥林巴斯公司;

万能材料试验机:Instron-5567 型,英斯特朗公司;

压差法气体渗透仪:VAC-V2 型,济南兰光机电技术有限公司;

水蒸气透过测试系统:W3/060 型,济南兰光机电技术有限公司。

1.3 试样制备

将一定量的 PVDC 树脂加入到螺条式混合机中,开启混合机并缓慢地升温。当加热到 40℃时加入特定的混合助剂,升温速率控制在 3℃/min。搅拌升温至 80℃,再冷却出料。主要原料配比如表 1 所示。

表 1 主要原料配比

序号	PVDC 质量分数	ESBO 质量分数
1 [#]	96.5	3.5
2 [#]	94.75	5.25
3 [#]	93	7

将混合完成的 PVDC 树脂进行装袋,并且放置在 28℃的恒温环境中熟化一周,使 ESBO 能充分地塑化 PVDC 树脂,以提高吹塑效果。

PVDC 专用单螺杆挤出吹塑设备主要由四大部分组成:主机即挤出机;冷却系统,将挤出管坯急冷、抑制结晶;加温、双向拉伸系统;收卷系统^[4]。在该设备上对已塑化好的 PVDC 树脂进行吹塑实验,并取样测试,对比改性后的试样与现有市场上所推广的成品膜(0[#]试样)的性能优劣。

图 1 为 PVDC 薄膜挤出吹塑工艺流程图。表 2 为薄膜的挤出吹塑工艺参数。

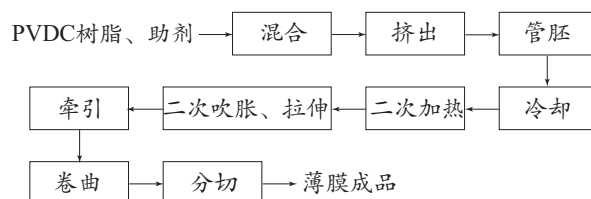


图 1 PVDC 薄膜挤出吹塑工艺流程图

表 2 PVDC 薄膜挤出吹塑工艺参数

加工温度/℃						
一区	二区	三区	法兰	转换器	模体	模头唇
125	162	160	157	155	158	159
转速/ r·min ⁻¹	冷却温度/ ℃	预热温度/ ℃	5 段牵引速度/m·min ⁻¹			
32	4.0	14.8	5.0/5.3/14.4/12.2/11.0			

1.4 性能测试

偏光显微镜测试:剪裁面积约 1 cm² 的试样,洁净表面,然后采用偏光显微镜对其进行晶点测试并拍照,测试范围 50~100 倍;

薄膜力学性能按 GB/T 17030-2008 测试,将吹塑后的薄膜制备成宽 15 mm,长不小于 150 mm 的试样,每组包括横向和纵向各 10 个。测试夹具间距离为 100 mm,拉伸速率为 225 mm/min;

透湿性能测试:运用杯式法测试薄膜的透湿性能,用圆形冲刀冲切相应直径的试样,试样平整、均匀,并且无孔洞、皱折、划伤等缺陷,每组各取 3 个试样。采用水蒸气透过测试系统进行测试,测试条件为温度(38±0.6)℃,相对湿度(90±2)%;

透氧性能测试:试样为一定尺寸的圆片,厚度均匀,无皱折、孔洞、划伤等缺陷,每组各取 3 个试样。采用压差法气体渗透仪进行测试,测试条件为温度(23±2)℃,相对湿度(50±10)%,测试在 1 个标准大气压下进行。

2 结果与讨论

2.1 晶点分析

图 2 为放大 100 倍时不同 PVDC 薄膜的偏光显微镜照片,表 3 为这些薄膜试样晶点尺寸的统计分析。由图 2 和表 3 可以发现,1[#]、2[#]、3[#] 试样在晶点尺寸分布上比 0[#] 都有不同程度的优化,并且 15 μm 以上的晶点数目也有一定的减少。相比较于 0[#],1[#]、2[#]、3[#] 的减少比例约为 37.7%,75.5%,54.7%。

由于在生产加工过程中,PVDC 的分子链在高温、剪切力的作用下发生分解交联,形成晶点,对薄膜的各项力学性能及阻隔性产生较大负面影响。而在 1[#]、2[#]、3[#] 中加入 ESBO,具有增塑作用的小分子插入到 PVDF 分子链之间,消弱了分子间应力,增加了

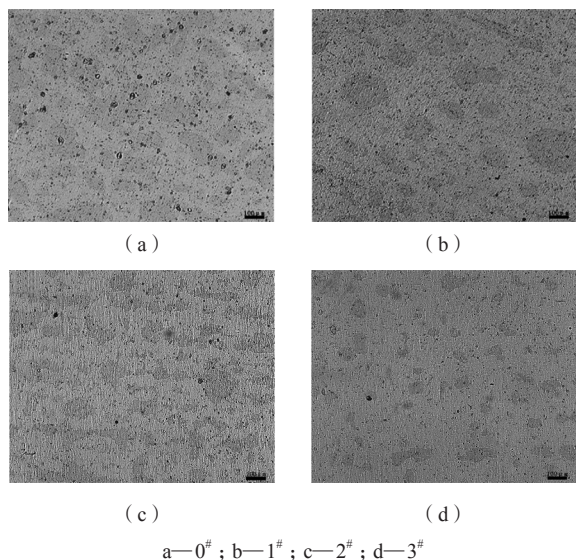


图2 放大100倍时不同PVDC薄膜的偏光显微镜照片

表3 晶点尺寸统计分布

序号	> 35	30~35	25~30	20~25	15~20
0 [#]	3	6	12	17	15
1 [#]	0	0	2	3	28
2 [#]	0	0	1	6	6
3 [#]	0	0	4	8	12

分子链的移动性,起到良好的增塑效果,降低了聚合物的加工温度。同时ESBO作为优异热稳定剂,其具有的环氧结构能在加工过程中吸收并中和分解所产生的HCl,抑制其自动催化作用,延缓受热分解。对比2[#]和3[#]发现,过多的加入ESBO其晶点不降反增,这是由于含有熔点较低的小分子化合物ESBO在温度40~80℃时就熔化,附着在部分PVDC表面上,影响PVDC的增塑效果,而且也容易迁移到薄膜表面,造成薄膜发粘,影响成膜性。

2.2 力学性能分析

表4为不同PVDC薄膜的力学性能。

表4 不同PVDC薄膜的力学性能

项 目	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
拉伸强度 / MPa	47.12 ± 11.48	60.4 ± 13.92	59.7 ± 17.14	60.6 ± 10.72
断裂伸长率 / %	42.4 ± 12.00	84.85 ± 15.25	84.21 ± 19.42	83.34 ± 13
厚度 / μm	30.43 ± 1.8	36 ± 1.15	33.12 ± 2.1	30.14 ± 1.35
	30.71 ± 0.1	34.4 ± 1.43	31.4 ± 1.26	27.17 ± 0.98

注:GB/T 17030-2008 规定PVDC薄膜的纵向拉伸强度不低于60 MPa,横向拉伸强度不低于80 MPa;纵向断裂伸长率不低于50%;横向断裂伸长率不低于40%。

由表4可以看出,1[#]、2[#]、3[#]试样的拉伸强度和断裂伸长率相对于0[#]均有所提高,尤其是横向拉伸强度均远高于0[#],其中1[#]试样的横向拉伸强度最高。

这是因为,PVDF通过模头后需立即进入冷水槽中进行急冷水浴,防止取向结晶。此时分子链处于无定形状态,结晶速率变慢,随后立即经过预热水槽进行温水浴,从而提高了分子链段的活动能力,使双向拉伸顺利进行。同时ESBO的加入起到了一定程度的塑化作用,易于物料的拉伸及吹胀,这些均有利于薄膜获得较高的拉伸强度。

2.3 阻隔性能分析

表5示出不同PVDC薄膜对水和氧气的阻隔性能。

表5 不同PVDC薄膜对水和氧气的阻隔性能

项 目	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
透湿率 / g · (m ² · 24 h) ⁻¹	2.592	1.401 4	2.284	4.773
透氧率 / cm ³ · (m ² · 24 h · 0.1 MPa) ⁻¹	9.593 1	6.724 7	14.288 4	26.697 5

注:GB/T 17030-2008 规定PVDC薄膜的透湿率不高于5 g / (m² · 24 h);透氧率不高于25 cm³ / (m² · 24 h · 0.1 MPa)。

由表5可以看出,除了3[#]试样外,其余两个试样的透湿率都小于0[#],其中1[#]试样的透湿率最低,随着ESBO添加量的增加,PVDC薄膜的透湿性能逐渐变差。透氧率的变化情况与透湿率类似。其中ESBO添加量最大的3[#]试样的透氧率甚至大于国家标准所要求的25 cm³ / (m² · 24 h · 0.1 MPa)。这是由于小分子ESBO的加入降低了PVDC分子链的规整度,使薄膜结晶度下降,从而对阻隔性能产生了负面影响。

3 结论

(1)增塑剂ESBO有助于减少PVDC薄膜上的晶点、降低其尺寸,但由于ESBO降低了PVDC的规整度,使薄膜结晶度下降,因此过多地加入就会影响薄膜其它性能,并且对薄膜的透湿、透氧性能均有负面影响,而且薄膜更容易出油。

(2)当ESBO的质量分数为3.5%时,PVDC薄膜具有优异的拉伸性能和最突出的阻隔性能,其晶点的数量明显减少。

参考文献

- [1] 樊书德,陈金周. 聚偏氯乙烯包装材料[M]. 北京:化学工业出版社,2011:5-6.
- [2] 左大经. 聚偏氯乙烯用途及生产技术[J]. 上海化工,1997,22(1):40-43.
- [3] 张戈,吴晨阳,郭晓风. PVDC树脂合成技术进展及应用[J]. 齐鲁石油化工,2001,29(3):233-235.
- [4] 姚锦余. PVDC树脂性能及肠衣膜加工技术[J]. 聚氯乙烯,1995(1):38-44.