

环保型软磁塑料片的生产研究

张瑞华

(陕西长岭电子科技有限公司塑料分厂, 宝鸡 721006)

摘要 介绍了新型环保型软磁塑料片的生产研究, 寻找与环保产品匹配的原材料及助剂, 确定最佳批量生产配方及生产流程。该工艺可操作性强, 产品外观好, 易于加工, 没有掉磁粉、气味大等问题。用户反映该新型环保软磁塑料片性能稳定, 在抽样进行 RoHS 鉴定过程中全部达标, 满足市场要求。

关键词 环保 软磁塑料片 生产

高分子磁性材料是一种记录声、光、电等信息并能重新释放功能的高分子材料, 主要分为结构型和复合型两种。所谓结构型磁性材料是指高分子材料本身具有强磁性; 复合型磁性材料是指以塑料或橡胶为胶粘剂, 将磁粉混入其中而成的磁性体。通常所说的磁性塑料是指复合型磁性材料, 其中磁粉主要是铁氧体粉和稀土类两种。用于彩色显像管会聚组件的软磁塑料属于铁氧体类磁性塑料, 它是本公司 20 世纪 80 年代初自行研制并开始批量生产的产品。

随着市场需求变化, 尤其是欧盟在其官方刊物上公布了相关电子电器设备中限制使用某些有害物质指令——RoHS 指令后, 国内相关配套彩电企业也提出了相关要求, 使得供货企业必须在原有产品基础上重新进行研制生产。

笔者在这种环保体系倡导的大氛围下, 从 2006 年底成立了环保型软磁塑料片生产小组, 小组的中心任务就是寻找与产品匹配的环保型原材料及助剂, 确定最佳批量生产配方及生产流程。

1 聚氯乙烯树脂性能

经实际加工对比, 环保型软磁塑料片仍选用聚氯乙烯树脂作为主要基体, 一方面是聚氯乙烯综合加工性能相对较好, 另一方面产品性能也比较稳定, 尤其是产品的阻燃性能容易达到 UL 94 V-0 级, 而聚乙烯、聚丙烯等材料的良好阻燃性还是目前学术界的一个难题。

在我国, 氯乙烯目前主要是由乙炔与氯化氢加成而得。氯乙烯合成聚氯乙烯属于游离基反应, 经链的开始、增长和终止三个阶段, 最后形成聚氯乙烯大分子。聚氯乙烯大分子链的链节虽然是头尾连接, 但与氯原子相连的碳原子都是不对称的碳原子, 形成了等规、间规、无规三种异构体。工业上合成的聚氯乙烯基本上都是无规聚氯乙烯, 其大分子链以

碳链为主链, 分子结构呈线型, 含有 C—Cl 极性键, 使得聚氯乙烯具有柔软性、较好的耐化学腐蚀性、较大的刚性和较高的力学强度, 但热稳定性不好, 玻璃化转变温度较高, 电绝缘性差, 这就使得聚氯乙烯树脂中必须添加各类助剂来弥补它原有的缺陷。

2 铁氧体类磁粉性能

软磁塑料片属于复合型磁性材料, 它是以聚氯乙烯为胶粘剂, 将磁粉混入其中而制成的磁性体, 它在通电状态下产生弱磁场, 起到调整电视机显像图像的作用。软磁塑料片通常选用铁氧体类磁粉填充, 这类磁粉一般为钡铁氧体 ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) 和锶铁氧体 ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$), 其粒子呈六角板状, 垂直于六角面的 C 轴方向为 NS 方向, 平均粒径为 $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 。目前常用的软磁塑料片中磁粉质量分数为 80% ~ 90%, 这就要求合理选定合成树脂及助剂的种类、含量, 并且对成型工艺方法、成型设备及工艺过程提出一定的要求。

3 成型工艺流程

挤出成型是软磁塑料片最主要的成型加工方式, 它是将树脂经挤出机熔融塑化后, 通过狭缝式口模挤出, 并在冷却辊筒上经压扁、牵引、收卷而成。其优点是设备简单, 生产连续, 成本低, 同时没有分层现象。

软磁塑料片因需求量大、规格种类繁多、制品厚度为 $0.4 \sim 0.5 \text{ mm}$, 因此选用片材挤出成型工艺, 按规格要求附双面胶带、再冲切到尺寸的方式。基于聚氯乙烯树脂的性能及铁氧体类磁粉的特点, 在挤出成型前必须向材料体系中加入偶联剂、热稳定剂、增塑剂等助剂。生产工艺流程如图 1 所示。

4 环保软磁塑料片特点

根据 RoHS 指令及供应厂家要求, 软磁塑料片

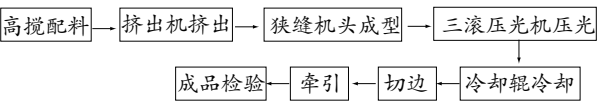


图1 生产工艺流程

中不得含有 6 项禁止物质或者不超过某些范围, 见表 1。同时要求产品的阻燃性达到 UL 94 V-0 级。环保要求以不降低原有产品性能为基础, 即新的原材料的选用及各类助剂的添加不能引起力学性能及电性能、耐热性、导磁率等的下降。笔者对原有配方生产的软磁塑料片送至通标标准技术服务有限公司上海分公司进行 SGS 六项禁止物质检测, 发现铅、镉等严重超标。

表 1 六项禁止物质含量要求			g/L
禁止物质类别	国内配套厂家要求	RoHS 要求	
铅 (Pb)	$\leq 50 \times 10^{-6}$	$\leq 1000 \times 10^{-6}$	
镉 (Cd)	$\leq 5 \times 10^{-6}$	$\leq 100 \times 10^{-6}$	
汞 (Hg)	$\leq 2 \times 10^{-6}$	$\leq 1000 \times 10^{-6}$	
六价铬 (Cr ⁶⁺)	$\leq 2 \times 10^{-6}$	$\leq 1000 \times 10^{-6}$	
多溴联苯 (PBBs)	$\leq 100 \times 10^{-6}$	$\leq 1000 \times 10^{-6}$	
多溴联苯醚 (PBDEs)	$\leq 100 \times 10^{-6}$	$\leq 1000 \times 10^{-6}$	

从塑料加工经验知道, 禁止物质的引入主要源于铁氧体类磁粉及各类助剂。三盐基硫酸铅、二盐

基亚磷酸铅因价格低廉、光热稳定性好、吸水性小, 并能单独使用, 之前一直属于聚氯乙烯加工中优先选定的助剂。因此, 为达到 RoHS 指令的环保要求, 必须重新选定环保型铁氧体类磁粉及相关助剂。

5 生产方案的确定

选定不含有禁止物质的原材料, 结合软磁塑料片性能要求及各种助剂特点, 先后拟定了 20 多种配方, 用增塑剂、稳定剂、偶联剂、抗氧剂、阻燃剂配成 5 组分料浆, 然后连同干燥的聚氯乙烯粉、铁氧体粉等在 GH-10 型高速搅拌机中高速搅拌后在两辊混炼机中反复混炼, 最终压成厚约 1.5 mm 的薄片, 用切粒机裁成 1.5 mm × 2 mm 的料粒, 再用挤出机挤出样片, 进行外观、硬度、电性能、磁性能、阻燃性能等 8 项指标测试, 通过挤出工艺及测试结果对比, 先确定最佳原材料及配方, 再改进工艺。对有代表的几组配方按挤出成型工艺规范要求, 分别挤成厚度为 (0.4 ± 0.05) mm、长度为 100 mm 的若干张片材。挤出的软磁塑料片依照 Q/JG 8.1-2003 《RC 系列彩色显像用软磁塑料片》进行外观、硬度、电性能及磁性能方面的检测, 测试数据见表 2。

表 2 几组配方测试结果

测试项目	技术指标	原有配方	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5	配方 6
密度 / g · cm ⁻³	3.0 ± 0.2	3.15	2.8	2.84	2.9	3.29	3.03	3.17
邵氏硬度 (A)	85 ± 10	84	90	74	78	82	83	80
起始导磁率 / H · cm ⁻¹	≥ 11	12.5	6.17	12.26	12.38	13.6	13.42	13.1
磁变态温度 / ℃	≥ 130	145	155	155.7	159	160	162	157
绝缘电阻 /Ω	≥ 10 ⁹	3.5 × 10 ¹¹	≥ 10 ⁹	≥ 10 ⁹	≥ 10 ⁹	≥ 10 ⁹	≥ 10 ⁹	≥ 10 ¹⁰
耐电压 /kV	≥ 3.5	8	6	6	6	6	6	5
阻燃性	V-0	V-0	自熄	自熄	自熄	自熄	自熄	自熄
外观性	表面不应有裂纹、气泡	光洁、无气泡, 能反复折叠, 折叠好, 加工时有气味	无气泡, 但质硬, 反复折叠有白印	无气泡, 质软, 可反复折叠, 有添加剂气味	无气泡, 质软, 可反复折叠, 有添加剂气味	无气泡, 质软, 可反复折叠, 有添加剂气味	无气泡, 质软, 可反复折叠, 有添加剂气味	无气泡, 质软, 可反复折叠, 有添加剂气味
备注		不环保	性能低	太软	太软	加工性能一般	加工性能一般	加工性能好

5.1 原软磁塑料片生产缺点

(1) 配料步骤繁琐, 时间消耗长

原配料中, 采用固体大块状热稳定剂, 每次配料需人工切块称量, 同时固态添加剂使用比例较大, 为使其分散均匀, 必须用高速搅拌机配制料浆, 再加上配制基料及料浆、基料的混合, 此过程需要 2 h 左右, 时间消耗长。

(2) 气味太大

原配料中选用的氯化石蜡、DOZ-102 等添加

剂分解温度低, 在高速搅拌机及两辊混炼中, 挥发气味大, 对操作工人的身心健康影响较大。

(3) 软磁塑料片脆性相对较大, 易掉磁粉

原配料中分散剂固态成分比例大, 混炼过程中不易分散均匀, 片材硬度相对较高 (邵 A 硬度为 84), 在环境温度偏低时 (低于 10℃), 制品折弯后有裂纹, 且表面有磁粉掉落现象, 用户使用中有异议。

(4) 不环保

原有配方中因含有超标的铅、溴化剂及镉等重

金属,随着加工中这些粉尘物质的飞扬,被人体吸收达一定剂量后,可引起贫血、体温下降、血压下降以及慢性酸痛、失眠等中毒现象,直接对操作人员及使用用户产生危害,产品无法满足 RoHS 要求。

5.2 调整配方后的环保软磁塑料片生产优点

基于原有软磁塑料片加工阶段、使用阶段暴露的问题,再加上环保 RoHS 的最新要求,搜集国内多家化工厂、研究所提供的原材料(助剂)资料,首先选定了某公司提供的锰镁锌铁氧体粉 R400,然后经过数据比较,用钙-锌液态稳定剂代替二盐、三盐铅类稳定剂,用无卤阻燃剂替代溴化类阻燃剂,同时考虑到助剂的分散效果及热加工的稳定性及可加工性,对几种牌号的稳定剂、增塑剂、偶联剂进行对比加工,并对样品进行外观、硬度、电性能、磁性能检测对比,找到了相对理想的配方(表2 配方6)。该组配方不仅在性能上满足用户的要求,而且经检测,禁止物质含量指标全部达标,见表3。

通过测试认为,配方6具有以下生产优点:

(1) 该配方挤出的软磁塑料片质地柔软(邵A硬度为80),外观更质密,基本上杜绝了掉磁粉现象,也使得双面胶带粘贴更牢靠,不用专人擦拭制品表面,既省时又保证了双面胶带的粘附性。

(2) 所选用的稳定剂、润滑剂等助剂中,绝大部分是液态型助剂,一方面省去了高速搅拌配料浆的复杂程序,另一方面液态助剂含量的增加,也使得增塑剂的添加量减少,加工过程中粉尘减少,对操作工

表 3 环保软磁塑料片测试结果 g/L

禁止物质类别	国内配套厂家要求	RoHS 要求	新配方测试结果
铅 (Pb)	≤50 ×10 ⁻⁶	≤1000 ×10 ⁻⁶	未检测出
镉 (Cd)	≤5 ×10 ⁻⁶	≤100 ×10 ⁻⁶	未检测出
汞 (Hg)	≤2 ×10 ⁻⁶	≤1000 ×10 ⁻⁶	未检测出
六价铬 (Cr ⁶⁺)	≤2 ×10 ⁻⁶	≤1000 ×10 ⁻⁶	未检测出
多溴联苯 (PBBs)	≤100 ×10 ⁻⁶	≤1000 ×10 ⁻⁶	未检测出
多溴联苯醚 (PBDEs)	≤100 ×10 ⁻⁶	≤1000 ×10 ⁻⁶	未检测出

注: 1) 其中金属铅、金属镉、金属汞及六价铬检测极限值为 2 × 10⁻⁶ g/L; 2) 其中多溴联苯与多溴联苯醚的检测极限值为 5 ×10⁻⁶ g/L。

及环境危害减少。

(3) 新配方着重考虑了降低成本问题,新的阻燃剂价格是原来的80%。

6 应用情况

经过一年多反复试制、测试及小批量、大批量的生产,终于选定了与产品相匹配的环保型原材料及辅材,并确定了最佳配方及生产流程。工人一致反映可操作性更强,成品外观好,易于加工,没有掉磁粉、气味大等问题。用户也一致认为其性能稳定,在抽样进行 RoHS 鉴定过程中全部达标,每月质量评价考核中均达到很好的成绩。新型环保软磁塑料片能够满足市场要求,该产品仍处于该行业领先地位。

参考文献

[1] 马之庚,陈开来,张玉龙,等. 工程塑料手册(材料卷)[M]. 北京:机械工业出版社,2004.

[2] 汪景璞,邹元传. 电缆材料[M]. 北京:机械工业出版社,1983.

PRODUCTION AND RESEARCH OF ENVIRONMENT-FRIENDLY SOFT PLASTIC FILM

Zhang Ruihua

(Plastic Factory of Changling Electronic Science and Technology Co. Ltd., Baoji 721006, China)

ABSTRACT A new type of environment friendly production of soft plastic film was introduced. The raw materials and additives matching the environment-friendly products were found, and the best mass formula and production process were determined. The process had high maneuverability, the products had good appearance and easy processing, and it had no such bug as dropping magnetic powder, having terrible odor etc. The new type environment-friendly soft plastic film had stable properties, and all properties achieved standard in RoHs sampling assessment, and it meets the market requirement.

KEYWORDS environmental protection, soft plastic film, production

中航工业加速大飞机项目研制

中航工业第一次并购的欧洲飞机公司 FACC 日前布局江苏镇江,将承担我国 C919 大型客机内饰研制任务,这也标志着我国大飞机项目研制正在加速。FACC 公司是一家专门从事研发和制造航空复合材料结构件的专业化公司,不久前被中航工业西飞公司收购。C919 是我国自主研发的大型客机,将以单通道 150 座级为切入点,争取用 8 年左右时间研

制出来,将在安全性、经济性、舒适性方面比国际同类机型更具竞争力。中航工业副总经理兼 FACC 董事长耿汝光表示, FACC 成为 C919 大型客机项目重要的系统供应商,也意味着要构建世界领先的航空复合材料研制生产平台。中航工业将以此次合约签署为契机,努力构建我国本土的复合材料的结构件和内饰材料的生产平台,为客户提供更加完美的产品。

(中聚网)