

易开启式输液瓶外盖料的研制

周 威 李晓梅 王国成 蒋 涛

(湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062)

摘要 以聚丙烯(PP)为基材,加入一定量的低密度聚乙烯(LDPE)和增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)通过与二元乙丙橡胶(EPR)熔融共混制备了易开启式输液瓶外盖用料。根据外盖用料的物理力学性能、外观及加工流动性等方面的要求,确定共混工艺参数。研究发现,当在共混体系 PP/EPR/LDPE(共混比为 30/50/20)中加入质量分数 3% 的 DOP 后,共混体系的拉伸屈服强度降至 4.08 MPa,基本达到易开启式输液瓶外盖料的性能要求。此共混工艺具有生产工艺简单、设备占用少、容易实现产业化等优点。

关键词 聚丙烯 二元乙丙橡胶 熔融共混 易开启式输液瓶外盖料

目前我国医用输液瓶主要采用铝盖密封,在开启包装时多需要借助剪刀等辅助工具,割伤手的现象屡有发生。在日本、韩国及欧美发达国家及地区,聚丙烯(PP)塑料易开启式输液瓶包装材料的研发及应用已经较为成熟。而国内目前只有少数几家公司引进国外设备和工艺,采用共聚工艺合成改性 PP,但其设备一次性投入大,生产技术难度大,成品价格偏高。

笔者以均聚 PP 与二元乙丙橡胶(EPR)为基础原料,采用低密度聚乙烯(LDPE)作为增容剂,并加入增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP),直接采用双螺杆挤出机熔融挤出造粒,生产工艺简单,设备占用少,容易实现产业化生产,产品性能稳定,生产成本低廉,所制备的改性 PP 料拉伸屈服强度降至 4.08 MPa,达到制备易开启式输液瓶外盖料的要求。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: F401, 甘肃兰港石化有限公司;

EPR: P-0680, 吉林化学工业股份有限公司有机合成厂;

LDPE: 1F7B, 中国石化北京燕山石油化工股份有限公司化工一厂;

DOP: 医用级, 淄博兴鲁化工有限公司。

1.2 主要设备

转矩流变仪: Rheomex R232P 型, 德国 Haake 公司;

材料力学试验机: AG-10KNA 型, 日本岛津公司;

冲击试验机: X CJ-50 型, 承德市材料试验机厂;

热变形维卡软化点测定仪: XRW-300Hs 型, 承

德市金建检测仪器有限公司;

平板硫化机: QLB-0350 $\times$ 350 $\times$ 2 型, 宜兴市轻工机械厂;

邵氏硬度计: LX-D 型, 营口市材料试验机厂;

万能制样机: HY-W 型, 承德市材料试验机厂。

1.3 试样制备

将 PP、EPR 及 LDPE 置于 50℃ 真空烘箱中干燥 16 h。然后按配比投入转矩流变仪中熔融共混, 设置共混温度为 190℃, 时间为 10 min。将所制备的共混物置于平板硫化机模具中, 在 190℃ 下预热熔融 10 min 后, 热压 5 min, 压力为 10 MPa, 取出冷压 35 min 成型。用制样机裁成标准试样。

1.4 性能测试

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试, 测试温度为 18 ~25℃;

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率为 20 mm/min, 测试温度为 18 ~25℃;

维卡软化点按 GB/T 1633-2000 测试, 升温速率为 2℃/min, 升温上限为 120℃;

邵氏硬度(D)按 GB/T 1039-1992 测试, 测试温度为 18 ~25℃。

2 结果与讨论

2.1 EPR 含量对共混体系拉伸性能的影响

由于 EPR 与 PP 都含有丙基, 根据相似相容原理, 它们之间可以较好地相容。且 EPR 具有高弹性和良好的耐低温性能(脆化温度可达 -60℃ 以下), 两者共混既能分为两相, 又有一定的亲和性而无宏观剥离现象, 因此 EPR 是 PP 较好的增韧改性剂。

图 1 示出利用转矩流变仪对 PP 共混改性时,

EPR 含量对 PP/EPR 共混体系拉伸性能的影响。其中共混温度为 190 ℃, 螺杆转速为 80 r/min, 共混时间为 10 min。

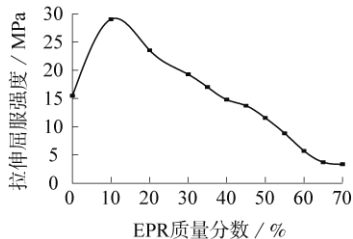


图1 EPR 含量对 PP/EPR 共混体系拉伸屈服强度的影响

从图1可以看出,当加入少量的EPR(质量分数<10%)时,PP/EPR共混体系的拉伸屈服强度迅速升高。继续增加EPR的含量,共混体系的拉伸屈服强度逐渐有所降低,但仍高于纯PP的拉伸屈服强度,直到EPR的质量分数增加到40%左右时,共混体系的拉伸屈服强度才逐渐降低至纯PP的水平。再继续增加EPR的含量,共混体系拉伸屈服强度降低至纯PP水平以下。当EPR质量分数达到70%时,共混体系的拉伸屈服强度降低至3.35 MPa。

一般来说,PP/EPR共混比例在(60/40)~(40/60)范围内出现相转变^[1],即在此范围内两组分均为连续相。当PP/EPR共混比高于60/40时,PP为连续相,得到的共混体系是EPR增韧PP;低于40/60时,则EPR为连续相,得到的共混体系是PP增强EPR。

2.2 转子转速对共混体系拉伸性能的影响

虽然由于PP与EPR都含有丙基,根据相似相容性原理它们之间应具有较好的相容性,但在实际的共混改性中,EPR在基体PP中要形成良好的分散结构除了与本身的种类、结构状态有关外,主要还取决于共混工艺条件。在本研究中,保持PP/EPR的共混比为40/60,在Haake转矩流变仪中固定共混温度190℃和共混时间10 min不变,调整转子转速,得到不同的共混体系。图2示出转子转速对PP/EPR共混体系拉伸屈服强度和断裂伸长率的影响。

从图2可以看出,随着熔融共混时转子转速的增加,PP/EPR共混体系的拉伸屈服强度变化不大,但断裂伸长率逐渐降低。这是因为EPR在较高的转子剪切作用下,分子链迅速断裂,长分子链数目减少,从而导致体系的断裂伸长率减小。试验还发现,过高的转子转速对PP/EPR体系的熔融共混是不利

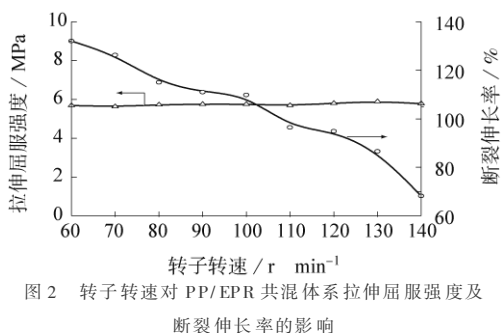


图2 转子转速对 PP/EPR 共混体系拉伸屈服强度及断裂伸长率的影响

的。这是因为EPR在较高的转子剪切作用下放热很严重,致使共混体系的熔体温度升高(当转子转速为130 r/min时,共混体系的熔体温度可升高30℃),过高的体系温度会加速EPR的降解,使物料变黄。综合考虑,转子转速为90 r/min时体系的综合性能最佳。

2.3 LDPE 含量对共混体系拉伸性能的影响

PE的加入不仅有利于PP/EPR共混体系流动性的改善,还使材料的韧性提高^[2]。本研究中,保持PP/EPR的共混比为40/60,加入一定量的LDPE,在Haake转矩流变仪中制备PP/EPR/LDPE共混体系,设置共混温度为190℃,螺杆转速为90 r/min,共混时间为10 min。图3示出LDPE含量对共混体系拉伸屈服强度的影响。

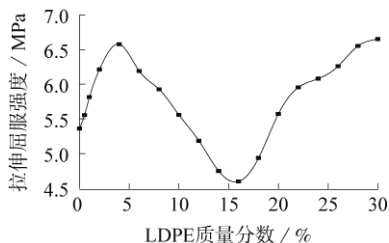


图3 LDPE 含量对 PP/EPR 共混体系拉伸屈服强度的影响

从图3可以看出,在PP/EPR共混体系中加入少量的LDPE(质量分数<5%)时,由于所加入的少量LDPE在体系中形成交联点,使共混体系的拉伸屈服强度迅速上升。继续增加LDPE的含量,体系的拉伸屈服强度有所下降,当LDPE的质量分数达16%时,体系的拉伸屈服强度降至最低值4.59 MPa。这是因为LDPE与EPR之间的相互增容作用降低了界面能,LDPE对PP球晶具有插入、分割、细化作用^[3],使体系中PP分子链分散得更均匀,减小了相区尺寸。再继续增加LDPE的含量,LDPE相在共混体系中开始占主导地位,体系的拉伸屈服强度又有所回升。

董筱芳等^[4]将PE加入PP/EPR二元共混物

中,通过控制 PP、EPR、PE 的含量,可使原 PP/EPR 二元共混物具有的“海-岛”结构转变成一种特殊的“核-壳”结构,共混物中 PE 为分散相,被包围在 EPR 内,EPR 起到了增容 PP 和 PE 的作用。另外,加入一定量的 LDPE,还可以降低 EPR 的含量,从而降低共混体系的生产成本。而且采用 LDPE 的增韧效果优于 HDPE^[5],这可能由于 LDPE 支链较多,有较好的延伸性和冲击性能,溶解度参数更接近 PP,能与 PP 更好相容。

2.4 DOP 含量对共混体系拉伸性能的影响

DOP^[6]是重要的通用型增塑剂,广泛用于塑料、橡胶、油漆及乳化剂等工业中。图 4 示出 DOP 含量对共混体系 PP/EPR/LDPE(共混比为 30/50/20)拉伸屈服强度及对 Haake 转矩流变仪中共混体系熔体力矩的影响。

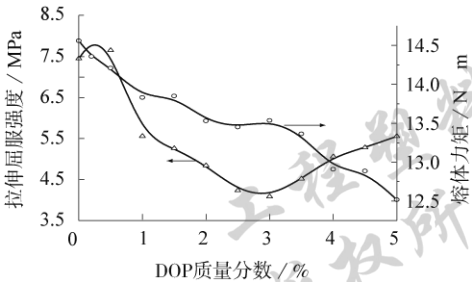


图 4 DOP 含量对 PP/EPR/LDPE 共混体系拉伸屈服强度及熔体力矩的影响

从图 4 可以看出,对于 PP/EPR/LDPE 三元共混体系,随着增塑剂 DOP 含量的增加,共混体系的拉伸屈服强度明显降低,熔体的流动性也明显增强。当 DOP 质量分数达到 3% 时,体系的拉伸屈服强度降低至 4.08 MPa。

这是因为加入增塑剂 DOP 后,部分 DOP 分散在 PP/EPR 两相界面上,降低了两相界面的结合强度,从而降低了共混体系的强度;另外,部分 DOP 可以进入熔融 PP 的非结晶区域,并且在常温下也不会被排挤出来,使 PP 的结晶度下降,这也造成共混物拉伸屈服强度的下降。

继续增加 DOP 的含量,PP/EPR/LDPE 共混体系的拉伸屈服强度又开始有所上升,但共混体系熔体的流动性继续增强。原因可能是在增大 DOP 的含量后,共混体系分子间的自由体积增加,分子的运动性增加;另外在前一阶段中解缠的 EPR 长链分子又开始缠结,致使共混体系的拉伸屈服强度回升。

2.5 产品的性能测试

表 1 为所制得的 PP 改性料和 PP 原料及易开启式输液瓶外盖料行业标准的性能对比。

表 1 制备的 PP 改性料与 PP 原料及外盖用料行业标准的性能比较

项 目	PP 原料	PP 改性料	行业标准
拉伸屈服强度 /MPa	14.98	4.08	3.95
断裂伸长率 /%	750	355	>200
邵氏硬度 (D)	68	30	36
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	18.75	冲不断	冲不断
冲击强度 /kJ·m ⁻²	52.5	冲不断	冲不断
热变形温度 /℃	185	58	62

从表 1 可以看出,与 PP 原料相比,所制备的 PP 改性料的拉伸屈服强度、断裂伸长率、邵氏硬度和热变形温度都有所降低,基本达到了通行的行业标准,可以用于生产易开启式输液瓶外盖。

3 结论

(1) 在 PP 中加入 EPR 后,可以降低 PP 的拉伸屈服强度,当 EPR 质量分数达 70% 时,共混体系的拉伸屈服强度可降低至 3.35 MPa。

(2) 在 PP/EPR 共混体系的熔融共混过程中,Haake 转矩流变仪转子转速的增加对共混体系拉伸屈服强度的影响不大,但使断裂伸长率下降。综合比较得出,转子转速为 90 r/min 时所制得的共混体系的性能最好。

(3) 在 PP/EPR 共混比为 40/60 的共混体系中,加入一定量的 LDPE 会使共混体系的拉伸屈服强度进一步降低。当 LDPE 的质量分数达 16% 时,共混体系的拉伸屈服强度可降至 4.59 MPa。

(4) 在 PP/EPR/LDPE 共混比为 30/50/20 的共混体系中,加入质量分数 3% 的 DOP,共混体系的拉伸屈服强度可降至 4.08 MPa,性能基本达到生产易开启式输液瓶外盖用料的要求。

参 考 文 献

[1] 赵敏,高俊刚,邓奎林,等.改性聚丙烯新材料[M].北京:化学工业出版社,2002:394-395.

[2] 姬荣琴,杨明,张洋,等.乙烯共聚物弹性体在 PP/LLDPE 共混物中的增韧作用[J].塑料科技,2003(2):22-25.

[3] 陈一均.聚丙烯共混改性材料的研究[J].福建化工,1997(4):18-21.

[4] 童筱芳,张增民,相志红,等.聚丙烯/高密度聚乙烯共混体系的结晶形态[J].塑料,1989(2):11-18.

[5] 陶国良,牛建岭.硫化胶粉/PP 共混材料的研究[J].中国塑料,2001,15(9):73-75.

[6] 吴彦.塑料的硬度和柔性改性[J].塑料科技,2000(4):30-33.

STUDY AND PREPARATION OF EASILY-OPEN INFUSION BOTTLE COVER MATERIAL

Zhou Wei, Li Xiaomei, Wang Guocheng, Jiang Tao

(Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

ABSTRACT Easily-open infusion bottle cover material was prepared with PP as a basic material and EPR as additive by melting crossblending method. The compatibility of the system was improved by adding a mount of LDPE and DOP. The technological parameter was determined in accordance with the requirement of the physical property, appearance and processing fluidity of the specialty resin. Results showed that when DOP was added into the PP/EPR/LDPE (30/50/20) system at the amount of 3%, the tensile yield strength decreased to 4.08 MPa, and this could basically meet the requirements of easily-open infusion bottle cover material.

KEYWORDS PP, EPR, melting crossblending, easily-open infusion bottle cover material

玻纤增强尼龙 6 用高效阻燃剂

传统的尼龙(PA)阻燃剂为卤素阻燃剂和三氧化二锑复配,但随着人们环保意识的增强,卤素阻燃剂正处于争议阶段。红磷阻燃PA母粒虽然阻燃效果好,对基础树脂的物理性能和电气性能影响小,但是含红磷阻燃剂的PA制品在色泽上有缺陷,通常不能得到浅色制品。含氮化合物阻燃剂作为一种低毒、高效、对环境友好的阻燃剂近年来发展非常迅速。用于PA阻燃的常见的含氮化合物阻燃剂包括三聚氰胺、三聚氰酸、三聚氰胺异氰尿酸盐(MCA)和三聚氰胺的衍生物等三衍生物,如阻燃剂与磷系、溴系、锑化合物、酚类化合物等有很好的协同作用,能够提高对PA的阻燃效果,但MCA的缺点是对含有玻纤或填充物的阻燃效果欠佳,属于磷氮类膨胀性阻燃剂的磷酸蜜胺盐、磷酸二蜜胺盐等物质对PA也能表现出很好的阻燃性,尤其是高聚合度的聚磷酸蜜胺对PA的阻燃效果比较好,但有关其对玻纤增强阻燃的报道却很少。为此,上海化工研究院的科技人员以合成高聚合度的聚磷酸蜜胺为主阻燃剂,以自制的阻燃剂为协同阻燃剂,复配成新型无卤膨胀性阻燃剂ANTI-9。研究了不同摩尔比的蜜胺/磷酸合成的聚磷酸蜜胺对玻纤增强PA6阻燃性能的影响,对ANTI-9阻燃的玻纤增强PA6的阻燃性能、力学性能做了验证。结果表明,当蜜胺/磷酸的摩尔比为1.2时合成的聚磷酸蜜胺的阻燃性能最好,且产率和耐水性也比较好。在玻纤增强PA6中添加25%~30%的ANTI-9时,其阻燃性能可以达到UL94V-0级,且阻燃玻纤增强PA6的综合性能达到国外同类产品的指标。(中国工程塑料网)

工程塑料材料用于传动系统

汽车中的传动系统为低成本的工程塑料材料提供了更加宽广的应用空间:从齿轮变速器和执行机构到变速排挡齿轮系统。例如易格斯(igus)公司开发的iglidur H4材料的滑动轴承取代了传统的金属滑动轴承及滚动轴承。在实际应用中,此材料显示出其优异的吸振性,同时可有效避免和铸铝基体接触表面的磨损。另外,该材料耐机油,可在最高200℃的温度下使用。(中国工程塑料网)

可替代金属的复合材料

科莱恩(Clariant)特种母粒公司推出了一种新的复合材料,并提供了新产品设计和解决方案,新推出的产品能替代金属,应用在目前能用金属生产的部件领域。同时,新推出的材料可以采用标准塑料加工方法进行加工,生产工艺简

单,同时也可以降低产品的成本。(中国工程塑料网)

朗盛新增塑剂可用于食品包装

朗盛通用的增塑剂Mesamoll II——一种烷基硫酸苯基酯现已获美国食品和药品管理局(FDA)的批准,可适用于液体食品包装。该增塑剂适用于聚氨酯、天然橡胶和聚氯乙烯等聚合物。在较低的操作温度下,Mesamoll II具有比标准增塑剂更好的凝胶性能。它能明显降低生产和加工的时间并且降低制造成本。这种增塑剂特别良好的耐皂化性能可延长聚氯乙烯的寿命。此外,含有Mesamoll II的聚氯乙烯表现出优异的热封特性,与许多常规的增塑剂形成了鲜明的对比。使用Mesamoll II加工的产品具有优异的耐气候和印刷性能。Mesamoll II适合于很多应用领域,包括玩具、手套、充水床垫的薄膜、建筑行业的密封剂和铸制复合产品以及游艇和胶鞋等。(中食网)

阻隔容器用尼龙纳米复合材料

Nycoa公司推出一种新的尼龙纳米复合材料,用于单层小型燃油罐和软管,符合更严格的燃油渗透要求。该材料可成为多层HDPE/EVOH结构以及氟化作用的替代物。其燃油渗透率比单层HDPE降低97%,比纯尼龙6降低40%。该超韧材料还满足低温冲击要求。目前正在对几种注塑、吹塑的燃油罐在小型越野车、剪草机、摩托雪橇上的应用进行评估工作。(塑工)

上海石化开发出高光泽耐热型聚丙烯专用料

日前,上海石化塑料事业部自主研发的高光泽耐热型聚丙烯专用料荣获上海市高新技术成果转化项目A类证书,并开始享受上海市高新技术成果转化税收优惠政策。

我国是世界上最大的小家电生产、消费和出口国。但其电水壶、电熨斗一类的小家电,因其外壳用的塑料对光泽度和耐热性要求很高,制品表面光泽度高、负载下使用温度高、表面硬度高、安全、卫生、无异味等诸多的技术要求,我国每年所需的塑料专用料主要依赖进口,用量高达12万t以上。经美国FDA、UL-94 HB等级测试,上海石化塑料事业部研发的专用料产品完全符合欧盟RoHS(2002/95/EC)指令要求,其卫生性、安全性和阻燃性符合国际标准要求,综合性能达到了国外同类产品的水平。该事业部至今已生产销售了600多吨高光泽耐热型聚丙烯专用料,产品指标丝毫不逊色于国外同类产品。(中国工程塑料网)