

透明 PVC 厚片材的研制

张文栓^{1,2} 罗运军¹ 赵 辉¹ 徐洪霞²

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 针对透明聚氯乙烯(PVC)厚片材的使用要求,进行了配方设计、优化及工艺参数的选择,分别讨论了抗冲击改性剂、热稳定剂、加工助剂、润滑剂等对透明 PVC 厚片材热稳定性、力学性能和透明性能的影响。提出了配方优化的原则和生产工艺,经过试验给出优化的生产工艺参数,研制出厚度大于 1.2 mm 的透明 PVC 医用片材,满足使用要求。

关键词 透明 聚氯乙烯 厚片材

国外透明聚氯乙烯(PVC)片材大规模生产始于 20 世纪 60 年代初期,我国透明 PVC 片材的生产始于 80 年代末期,目前有较大规模的发展,生产厂家主要集中在江浙、广州、深圳一带。透明粒料主要用于生产食用油瓶、矿泉水瓶、化妆品瓶、异型材等方面。由于透明 PVC 粒料属于硬质 PVC,直接加工十分困难,要生产出满足卫生性、透明性、耐冲击性、加工适应性的粒料,就必须加入多种助剂。因而,透明 PVC 粒料的生产配方显得尤为复杂,它是透明 PVC 粒料生产的关键^[1]。

1 透明 PVC 粒料的配方设计

1.1 设计原则

众所周知,PVC 产品加工配方中,除选用适当牌号的 PVC 树脂外,必须有抗冲击改性剂、热稳定剂、加工助剂、润滑剂;根据不同产品的加工及使用要求,还要加入增塑剂、抗氧剂、抗静电剂及颜料等,并确定各自在配方中的数量,使产品达到热稳定性好、加工性能优良、透明度高等要求^[2]。

1.2 设计原理^[3~7]

(1) PVC 树脂

PVC 基体树脂直接决定着粒料的加工性能和制品使用性能。异型材用粒料从其加工流动性要求好及制品透明度要求高两个方面考虑,应选用平均聚合度较低的 PVC 树脂。因 PVC 高抗冲透明片材作为硬质包装材料,所以应选用卫生性能好、K 值为 62 以下(平均聚合度小于 720)的 PVC 树脂。齐鲁石化公司食品级 S-700 PVC 树脂的 K 值为 57~59,平均聚合度 650~750,残留氯乙烯含量小于 1×10^{-6} mg/kg,适宜于生产 PVC 无味料。

(2) 抗冲击改性剂

PVC 树脂本身属脆性材料,尤其是低温下韧性极差,作为异型包装材料使用时必须进行增韧改性。

用于 PVC 的抗冲击改性剂主要有(甲基丙烯酸酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS)、氯化聚乙烯(PE-C)、丁腈橡胶等。因 MBS 合理的核壳结构,使得它与 PVC 的相容性好,无毒,同时折光指数与 PVC 非常接近,从而使 MBS 改性 PVC 透明性优良,因此选用 MBS 作为抗冲击改性剂。MBS 的增韧改性机理是,它与 PVC 混合料熔融后,产生“海岛”网状结构,受到外力冲击时,能够通过形成微细裂纹即银纹的方式吸收外部能量,从而保护 PVC 基体免受破坏。透明 PVC 制品中 MBS 一般应添加 5 份以上,但添加量过大时,MBS 本身的粘滞性会影响混合料的加工,需要加以注意。实际使用中,要使制品耐冲击性提高,需酌量增大 MBS 添加量。目前,透明 PVC 所用 MBS 主要有日本钟渊公司生产的 B 系列、美国罗姆哈斯公司与日本吴羽公司合作生产的 BTA 系列,但后者粘滞性似乎稍大。国内也有数家 MBS 生产厂家,但产品质量逊于进口产品,且不稳定。笔者选用 B-22 或 BTA-130。根据经验,其添加量在 5 份以上即可满足一般的异型材料要求。

(3) 热稳定剂

透明 PVC 制品常用的热稳定剂主要有 Ca-Zn 复合热稳定剂和有机锡类热稳定剂两大类,前者主要用于医用和无毒性要求高的 PVC 制品,但热稳定性远逊于后者。有机锡类的热稳定性和透明性都非常优良。依不同制造厂商的产品牌号不同可分为甲基锡、丁基锡、辛基锡,其中尤以美国 Mordon 公司产甲基锡的热稳定性和透明性为佳,在该公司系列产品中以牌号为 TM-181FS 的甲基锡应用最广泛。该产品是单甲基锡和双甲基锡的混合物,比例约为 3:1,在一般用量范围内(不大于 2.8 份)基本无毒,

美国 FDA 已认可,可用于食品包装。它具有很强的捕捉、抑制 HCl 和烯丙基氯的能力,对 PVC 树脂的中后期热稳定性很好,故选用 TM-181FS 作为异型材粒料的热稳定剂。

(4) 加工助剂
PVC 常用加工助剂为丙烯酸酯类聚合物,常用 ACR,它的主要作用是加速 PVC 粉料粒子初期凝胶化,缩短塑化时间,降低机器加工温度,并可增加挤出料坯熔体强度及制品致密性,提高制品光亮面。综合挥发性气味、透明性、加工性能三方面考察优选,日本产品 PA-20、美国产品 K-130P、K-175 效果较好。

(5) 润滑剂
润滑剂分为内外润滑剂两种。内润滑剂与 PVC 分子相容性较好,它主要用来削弱 PVC 初级和次级粒子间的凝聚力,防止 PVC 分子间过度剪切导致的内摩擦热过大,加速 PVC 树脂熔融,增加熔体流动性,保证树脂有平稳的加工性。外润滑剂与 PVC 分子相容性较差,它主要用于增大加工机械的金属表面与 PVC 树脂间的滑动性或剥离性,避免 PVC 树脂粘附在金属表面上,使加工过程顺利进行。任何硬质 PVC 配方中均须加入内外润滑剂。

但值得注意的是,任何一种润滑剂并不是绝对的内润滑剂或外润滑剂,只不过是内润滑剂的外润滑作用弱些,而外润滑剂的内润滑作用弱些。配方设计中内外润滑剂的相对量关系到某一配方的内外润滑平衡性,亦即配方的加工操作性,这通常是设计 PVC 配方的关键所在,需要经验和试验探索。另外,其它助剂如热稳定剂、抗冲击改性剂等的润滑性,也应在确定内外润滑剂的量时加以统筹考虑。

一般说来,针对不同的加工温度、挤出压力及熔融加工状态,PVC 混合料配方需要综合考虑加工过程的前、中、后三个阶段的润滑性,以获得较佳的加工平稳性,所以在配方设计中通常是分别将内、外润滑剂复配使用,这样可获得令人满意的效果。透明 PVC 配方用润滑剂一般选用仿德国汉高 G-16 类的脂肪酸低级醇酯。外润滑剂通常选用高分子量的脂肪酸与多元醇的齐聚复合酯、低分子聚乙烯蜡等。另外,二元羧酸的饱和脂肪醇酯具有抗静电功能,润滑性介于上述两类润滑剂之间,适当加入可在润滑体系中起到较好的润滑平衡作用。异型材配方选用国产的 ZB-16、ZB-60、ZB-74 及美国的低分子氧化聚乙烯蜡 AC-316 配合使用效果较好。

(6) 颜料
PVC 制品成型后,本色为棕黄色,加入其它助剂后,一般泛浅黄色。根据光学原理,用紫色对 PVC 制品调色,可抑制黄色,使制品呈现白亮(或微蓝)色泽。目前国内外先进的调色技术是采用着色力强、色谱分布窄、分散性好、透明度高、无毒、耐热、耐化学药品性好的有机分散染料。我国近几年开发生产的某些有机分散染料符合上述要求,可用于 PVC 制品的调配色。

2 配方设计
根据上述配方设计原理,考虑多项因素,初步设计出以下透明 PVC 厚片材粒料的基本配方,见表 1。

表 1 透明 PVC 厚片材粒料基本配方

原材料	型号	产地	配比/份	
			A	B
PVC 树脂	S-700	齐鲁石化公司	100	100
增塑剂(DOP)	ESBO-D82	市售	1.5	1.5
热稳定剂	TM-181FS	美国 Mordon 公司	1.6	1.6
抗冲击改性剂(MBS)	BTA-730 B-22	日本吴羽公司 日本钟渊公司	0	5
			5	0
加工助剂(ACR)	ZB-1	淄博助剂厂	1.0	1.0
润滑剂	GH-4 G-78	德国汉高公司	0.8	0.5
			0.8	0.5
着色剂	群青	市售	0.002	

3 设备及工艺
3.1 设备
高速捏合机:SHR-100 型,张家港欣荣机械有限公司;
造粒机组:ZSK83/200 型,德国 W&P 公司;
片材生产线:HRPC-500 型,天津恒瑞塑料机械有限公司。

3.2 透明 PVC 粒料的制备
将 PVC 和各种助剂按配方量加入高速捏合机中捏合,为保证捏合时 PVC 与助剂分散均匀,充分发挥各助剂作用,应依一定顺序加料,即: PVC + 固体助剂→液体助剂→抗冲击改性剂→加工助剂→颜料,一方面将 PVC 与助剂混合均匀,另一方面也需将助剂中产生气味的挥发性物质去除。高速捏合控制条件主要为温度和捏合时间,既要保证充分混合,又要考虑勿因温度过高、时间过长而使物料中热稳定剂造成不应有的损失。根据经验和实际效果,无味料在 95~105℃捏合 10~15 min 较宜。高速捏合后应立即进入低速搅拌冷却,出料温度不高于 45℃即可。捏合冷却后的物料,首先加入造粒机组的双螺杆挤出机进行预塑化,然后造粒,其最佳温度参数

见表 2。

表 2 造粒最佳温度参数℃				
项目	一区	二区	三区	机头
设置温度	140	180	185	162
显示温度	140	180	190	
温度计	130	150	155	
测温表	140	171	181	

3.3 透明 PVC 片材的制备

采用挤出成型工艺挤出片材, 其工艺参数见表 3 ~表 5。

表 3 机筒温度℃				
项目	一区	二区	三区	连接体
设置温度	170	175	185	177
显示温度	169	175	182	177

表 4 模具温度℃			
项目	一区	二区	三区
设置温度	175	185	185
显示温度	180	185	184

表 5 压辊温度℃			
项目	上辊	中辊	下辊
设置温度	80	85	50
显示温度	81	86	52

将连续挤出物切割为 300 mm ×400 mm 的片材。按照 GB/T 1040 -1992 裁制试样, 每组 10 个。

4 结果与讨论

4.1 热稳定剂、润滑剂对片材性能的影响

将上述基本配方中的 S - 700 PVC、ZB - 1 ACR 分别固定为 100 份和 1.0 份, MBS 固定为 5 份, 着色剂均为相同的适宜量, 而将 TM - 181FS 甲基锡用量作为变量, 压延制备试样进行测试, 考察热稳定剂对片材热稳定性的影响, 结果见表 6。

表 6 不同 TM - 181FS 甲基锡用量时的热稳定性(黄度)					
项目		TM - 181FS 用量/份			
		1.0	1.5	2.0	2.5
压延 ¹⁾	3 min	黄度 1.5 级	黄度 1 级	黄度 0 级	黄度 0 级
	5 min	黄度 2.5 级	黄度 2 级	黄度 1.2 级	黄度 1 级
	10 min	黄度 3.5 级	黄度 3 级	黄度 2.3 级	黄度 2 级
	15 min	黄度 5 级	黄度 4 级	黄度 3.2 级	黄度 3 级
	透光率 / % ²⁾	85	89	89	88

注: 1) 辊温为 180℃; 2) 透光率由比色计测定。

在用双辊轧片初步对比热稳定性时, 国内外实验者常用的方法是: 将热稳定性较好配方塑料片最短试验时间时的变黄程度定作零级作为参照, 其它受热时间下和其它不同配方塑料片的黄色程度与之对比定级, 变黄程度重者, 黄度级数大。由表 6 可见, TM - 181FS 添加量在 2.0 份, 热稳定性明显好于 1.0 份和 1.5 份, 而增至 2.5 份时, 热稳定性无明

显提高, 故 TM - 181FS 用量选用 2.0 份。

表 7 为润滑剂配比及用量试验结果。

表 7 润滑剂配比及用量试验结果									
项 目	润滑剂 A/份			润滑剂 B/份			润滑剂 C/份		
	0.8	1.0	1.4	0.8	1.0	1.4	0.8	1.0	1.4
试片与双辊剥离性	差	良	良	差	差	良	差	良	不包辊
热稳定性(黄度)	2 级	1 级	1 级	1.5 级	1.5 级	1 级	1.5 级	1.5 级	
透光率 / %	88	88	85	86	85	87	87	84	85

由表 7 可见, 综合润滑性能、热稳定性及透光率以润滑剂 A 的配比, 添加量为 1.0 份时效果最佳。

4.2 不同配方对片材透光率的影响

影响片材透明性的因素很多, 有文献已经做过研究。笔者在研制过程中综合考虑各种因素, 在基本配方的基础上设计出 4 个实用配方, 采用分光光度计测试了不同配方压延片材的透光率, 结果如表 8 所示。从表 8 可看出, 配方 1 和配方 3 透明性略低于基本配方, 其它配方均优于基本配方。从透明性来讲, 配方 2、4 均可采用。

表 8 不同配方对片材透光率的影响 [*]					
项目	基本配方	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
透光率 / %	84.56	83.52	85.42	84.30	88.10

注: 配方 1、配方 2、配方 3、配方 4 分别对应于表 6 中 TM - 181FS 为 1.0、1.5、2.0、2.5 份的配方。

4.3 抗冲击改性剂对片材性能的影响

抗冲击改性剂的含量直接影响片材的强度和断裂伸长率。配方 1 ~配方 4 中的抗冲击改性剂的含量与 PVC 树脂的比例为 3/100 ~5/100, 微量调节后对片材性能的影响如表 9 所示。

表 9 抗冲击改性剂对片材力学性能的影响					
抗冲击改性剂	厚度 / mm	断裂伸长率 / %	拉伸强度 / MPa	屈服强度 / MPa	断裂强度 / MPa
配方 1	1.23	175.258	57.374	57.245	32.925
配方 2	1.29	183.718	54.691	54.616	28.605
配方 3	1.23	181.138	59.450	59.371	29.969
配方 4	1.22	181.918	58.729	58.650	38.597
基本配方	1.20	178.83	457.804	57.568	36.343

从表 9 可以看出, 随着抗冲击改性剂含量的增加, 拉伸、屈服、断裂强度和断裂伸长率逐渐增加, 与基本配方相比都有所提高, 综合比较配方 4 最佳。

5 结论

(1) 通过配方设计和优化, 以及挤出成型工艺参数的选择, 研制出符合要求的透明 PVC 医用厚片材。

(2) 要满足设计目标, 优化配方时需要综合考

虑多种影响因素。

参考文献

- 1 刘奇祥. PVC 透明粒料生产及配方研究. 塑料, 2000, 29(4): 44
- 2 刘茂先, 孙利明. PVC 高抗冲透明瓶粒料的开发. 中国塑料, 2001, 15(5): 71
- 3 吕世光. 塑料助剂手册. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.

- 4 (德) R. 盖希特. 塑料添加剂手册. 陈振兴译. 北京: 中国石化出版社, 1986.
- 5 钱来荣. PVC 透明包装异型材专用粒料的开发研制. 齐鲁石油化工, 1998, 26(4): 258
- 6 林师沛. 塑料配制与成型. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- 7 刘晓明. 聚氯乙烯改性加工. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.

DEVELOPMENT OF TRANSPARENT PVC THICK-BOARD

Zhang Wenshuan^{1,2}, Luo Yunjun¹, Zhao hui¹, Xu Hongxia²

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China)

ABSTRACT In order to improve the properties of transparent PVC thick-board, the formula was designed and optimized, and the molding parameter was chosen. The effect of impact modifier, heating stabilizer, machining additive and lubricant impact resistance additive in transparent PVC thick-board system was discussed. The principle and produce technology were put forward, and the optimized molding parameter was obtained through experiment. The transparent PVC thick-board whose thickness was greater than 1.2 mm was produced, which could satisfy the demand of applying.

KEYWORDS transparency, poly(vinyl chloride), thick-board

新材料让手机外壳更坚固耐用

松下公司最近在美国制备出其最新的 X70 型拍照翻盖式手机的样机, 专门选用了 DSM(帝斯曼) Somos 美国公司的 9120 Proto Functional”树脂制作了外壳和主要组合件。据 DSM Somos 公司介绍, 选用 9120 树脂的原因是 X70 型手机为翻盖折叠手机, 必须要能反复多次的开盖和关盖, 因此部件要求具有较高的韧性。为确定用这种工程塑料制作的手机外壳和部件(组合件)是否能达到要求的性能, 加工 X70 手机的 MNL 公司进行了样机的试组装和射频试验, 结果表明, 采用 9120 树脂能“实际上避免发生部件损坏”。而且新部件立体平板印刷时间比以前用金属制作的老产品缩短了 30%。9120 树脂的另一个优点是加工制品的尺寸稳定性高, 可以用于生产薄壁部件, 在高温下也不易发生变形, 并易于生产出复杂形状的手机壳及组件。(唐伟家)

江苏研发改性有机氟硅聚合物

近日, 江苏三木集团已着手开发环氧改性有机氟硅聚合物, 该项目已被江苏省科技厅审批为江苏省攻关项目。该项目的研究内容是, 在有机硅、氟高新材料强强结合的同时引入环氧基, 以改善氟硅材料附着力不好、硬度不高、强度一般、不易常温固化的缺点, 使得产品的应用更加广泛, 施工更加容易, 性能上可互相弥补而有更出色的效果。其创新之处在于以高含氟聚合物作为对象通过引发剂和催化剂实现其活化, 以环氧树脂和有机氟作为主链接枝有机硅, 加入功能性助剂改善其作为不同用途的不足点, 采用通用设备实现其工业化生产。据悉, 该项目建成后将一改我国高级建筑、民用设施、化工厂等特殊场合的高耐腐、防污、高耐候树脂长期依靠进口的局面。(王雄伟)

羽毛塑料制品环保易降解

美国艾奥瓦州立大学研究人员正在试验用羽毛等材料

制造能降解、有利于环保的生物塑料, 据称用这种塑料制造的花盆等制品废弃后可很快降解。据美联社报道, 研究人员从加工过的羽毛粗粉中提取蛋白质, 与可塑性液体混合, 使得混合物柔软而有弹性。然后将混合物加热到 100℃, 塑造成不同的产品。另外, 他们还尝试利用大豆蛋白来制造环保塑料。研究人员说, 这样生产出来的塑料可很快降解, 废弃后可以直接填埋地下, 不会对环境造成污染, 而且其强度与合成塑料相当也能制成盘子和瓶子等塑料制品。养鸡场通常将鸡毛加工后用于制造动物饲料, 但据认为这会在不同物种之间传播疾病, 一直受到种种质疑。研究人员认为, 把鸡毛等垃圾转化为塑料制品, 不仅有利于保护环境, 也很好地解决了上述问题。研究人员介绍说, 这种可降解生物塑料最有前景的用途之一是作塑料薄膜, 用于农场、花园和高尔夫球场等地。(曲俊雅)

车用聚甲醛新品引人关注

美国杜邦公司最近的聚甲醛新产品中最引人注目的是耐热柴油牌号“Delrin 560HD”, 其耐热柴油性明显优于标准牌号。现有的汽车低泄漏柴油发动机会使柴油升压和升温, 要求材料耐热柴油, 评估试验表明, Delrin 560HD 的耐热柴油性能超过杜邦公司的其它聚甲醛牌号和其他厂家提供的专用于与热柴油接触的聚甲醛牌号。在 100℃下经过 30 h 的接触后, Delrin 560HD 性能保持率为 98%, 而标准聚甲醛牌号仅保持了 20%。其潜在应用还包括燃油泵汀槽、加热油装置、连接器和油箱凸缘。为降低汽车塑料内饰件的有机挥发物(VOC)量和气味, 杜邦公司还开发出了新的聚甲醛共聚物牌号, 在其原有的低于德国 VDA 275 标准规定的低气味系列牌号基础上又推出 2 个超低挥发气味的新牌号“Delrin 460E”和“Delrin 1260E”, 可满足不同汽车厂商对低挥发气味含量规格材料的要求。(毅家)