

香味塑料制备研究进展

王玫瑰

杨崇岭

(广东轻工职业技术学院, 广州 510300) (华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要 论述了常见香味塑料的制备方法和工艺, 并进行比较, 分析了影响香味塑料共混工艺的因素, 提出一种香味塑料的高效制备方法。

关键词 塑料 香料 母料

随着人民生活水平的不断提高, 在日常生活中使用香味剂越来越普遍, 空气清洁剂、室内芳香剂已逐渐引起人们兴趣。具有香味的塑料制品也将受到人们的欢迎^[1]。

香味塑料制品是一种具有新型功能的塑料制品, 由于在制品成型加工过程中加入了增香剂, 使制品在使用时散发出香味, 给人以新鲜、舒雅、清爽的感觉。香味塑料除了具有普通塑料所具备的刚性、强度等优点外, 还具有芬芳的优点, 增加了制品的附加功能, 使制品新、奇、特、美, 已成为商品竞争的新方向^[2]。

国外对于香味塑料的研制开发始于 20 世纪 80 年代初^[3], 如美国 IFF 公司于 1982 年投产的“Polyiff”香味制品。近年来, 日本和韩国在香味塑料制品领域处于领先地位^[4-7], 日本已拥有 200 亿日元的销售市场, “香味薄膜”和“飘香纸”等新型产品已在日本市场问世。我国也有了很大发展, 多种香味母粒及香味塑料制品已有报道^[8-9]。

香味塑料主要用在薄膜、室内装饰、汽车除臭器、注塑玩具和家庭用品等方面, 可用于制造塑料香花、塑料香味工艺品、塑料香味玩具等, 还可广泛用于卫生间、电冰箱、房间、公共场所等, 起到装饰和调节环境气氛的功效^[10]。近年来, 由于塑料加香技术的完善发展及对香味塑料有效性的深刻认识, 正促使其向包装市场、纺织纤维、医疗用品及工程塑料等方向延伸^[11]。目前香味塑料研究的重点及热点是持久型香味塑料的研制^[12-13]。

1 香味塑料的制备工艺

香味塑料母粒是由塑料载体、香料、添加剂 3 部分组成, 通过一定的配方和加工工艺, 使香料成分均匀地分散在塑料基体中并制成具有良好分散性的颗粒。制得的香味塑料母粒再经过进一步的挤出或注射成型, 得到香味塑料制品。以下比较 7 个典型的香味塑料制备工艺。

1.1 涂布法

将以表面活性剂为载体的香料均匀涂于塑料制品上, 可制备香味塑料制品。这种工艺操作简便, 缺点是香料处于制品的表层, 易于磨损, 香味持续时间短。我国台湾省的柯存贤^[14]在塑料地砖表面涂布特殊含香 UV 涂料, 制得耐磨性好、散香型塑料地砖。

黄荣国^[15]混合玫瑰香精和蔗糖双硬脂酸六乙酸酯, 在 50℃ 以下搅拌混合, 得透明粘厚油状物, 涂于聚乙烯人造花

朵等塑料制品上, 可保香几个月。

1.2 浸渍法

将超微粒细孔塑料浸渍于香精中, 浸泡使之吸收饱和, 成为香味母粒, 然后与结构相似的其它塑料基体配混均匀, 通过挤出或注射成型可得到芳香塑料制品。这种加工工艺简单, 但塑料种类选择面窄, 香料吸附时间久了易挥发。

陈清田^[16]先将质量分数为 30% ~35% 的超微粒细孔塑料在 65% ~70% 香精溶液中浸渍 24 h, 制得芳香母粒; 然后将 10% 香母粒与 90% 相同结构的塑料母粒配混, 注射制得成品。

将聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 粉末 (比表面积 80 m²/g) 与香料 (按叶油、苯甲酸盐、甲苯甲酸盐、乙酸萘酯、醛类、酮类) 混合, 此复配物再与粒状聚丙烯混合, 在 220℃ 加压成模制品。此制品在 20 个月内保持香气不变^[17]。

1.3 加温渗透法

将 (乙烯/乙酸乙烯酯) 共聚物 (E/VAC) 颗粒放入能控温的专用混合器内, 随着树脂的不断翻滚将香精逐步加入, 可制成质量分数为 20% ~30% 的香味母粒, 经挤出注射加工制得香味塑料。

1.4 加压渗透法

将相对分子质量约为 2000 的聚乙烯蜡 30 g, 香菜油 1.5 g, 在 3.5 MPa 下搅拌 15 min, 然后铸成 2.5 g 模块, 成品浸有过强的香味, 可保香几个月。

1.5 浇铸成型

该工艺预先将香料与高吸水树脂复合成香味母粒, 置于成型模具中, 塑料原料经注射或滴塑成型而充满模具, 充分包覆香味母粒, 始终保持颗粒状。此方法避免香味母粒高温液态熔融分解, 可使香味持久。同时, 如塑料制品为半透明或透明制品时, 可采用添加荧光剂或彩色香味母粒增强制品的视觉美观^[17]。

1.6 普通混炼法

该工艺将香料加入塑料中, 经填料和加工助剂配混, 直接挤出或注射成型。此方法虽使香味塑料有一定分散性和持久性, 但香精是由数十种芳香原料调配而成的混合物, 其沸点和分解温度差异很大; 此外有的香精和聚合物的相容性

不好,会使塑料制品的物理指标受影响,严重时会造成聚合物降解而影响正常的加工。

姚聪明^[18]将聚氯乙烯(PVC)、稳定剂、抗菌剂在65~90℃加热混料,按如下步骤制备香味塑料:加入增塑剂→95℃加入色粉、香精、填料→加热到120℃→卸料到冷混缸→加入热塑性弹性体→冷却到45℃→双螺杆造粒→单螺杆挤出成型。

1.7 高效混炼法

该工艺选择一种包接剂对香精进行预处理,将香精按一定的比例、方式包接起来,形成香精包接复合物;再将这种复合物与树脂混合造粒成“香味母粒”;用该母粒与其它具有一定相容性的塑料混炼后加工成型。

包接剂分子结构类似一个空筒,它可以靠分子间力将香精吸附在内部,形成10~30 μm的芳香微胶,提高香料的耐温性能;通过选择微胶囊包覆材料及厚度形成不同的芳香缓释作用,控制香精的挥发。这种香精包接物存在于树脂内部,洗涤不易脱落,留香持久且纯正,可以使香气连续不断释放^[19]。其中β型环糊精最适于作香料用,包接剂是无臭、无毒、微带甜味的白色结晶粉末。由于它具有独特的环状圆筒形的空间结构,能将疏水性物质分子或基团嵌入其中而形成单分子包络物^[20]。

固体包接物的基本制备工艺流程是:β环糊精水溶液(加热搅拌)→滴加香精→加热搅拌→包接物乳液(冷却放置)→固液分离(减压过滤,乙醇漂洗)→湿固体(低温,真空干燥)→干物(粉碎,过筛)→成品^[21~22]。

顾静文等^[20]在低密度聚乙烯(LDPE)中其它添加剂不变的情况下,加入质量分数为0.1%“塑胶香精”搅拌均匀,采用2种工艺条件进行吹膜即温度140~180℃、挤出机长/径=20/1;温度160~210℃、挤出机长/径=28/1。在这2种工艺条件下都能生产出合格产品,产品放置1年后仍保持持久香气^[20]。

2 香味塑料的影响因素

2.1 填料对香精吸附效果的影响

滑石粉对香精的吸附效果最差,重质CaCO₃次之,超细轻质CaCO₃和高岭土最佳。但由于高岭土易团聚成块,给加工带来困难,故通常选用超细轻质CaCO₃作为香精的吸附剂;实验得到的香精吸附质量分数可达7.7%。

2.2 香味母料中香料挥发性的影响

(1) 香料本身的性质决定了香料的挥发活性,通常熔点和沸点越低,其挥发活性越高。在挥发性接近的情况下,通常选择熔、沸点较高的香料。

(2) 香料与塑料基体间的相容性,香料的分子结构与树脂结构越相似,两者的相容性就越好,香料就越能均匀、持久地挥发出来。

2.3 增容剂的影响

香料与塑料一般不相容,二者共混效果较差,需加入第3种物质即增容剂来提高二者的亲和性,达到接近共混的微

相分离结构。增容剂是一种高分子共聚物,具有分别对两种物质有亲和作用的成分,常用的E/VAC是一种热塑性弹性体,其结构为线性支链结构,有较高的柔性和粘接性,对香料有较强的吸附作用。

2.4 外部环境的影响

外部环境对香料挥发性也有影响,影响因素有温度、空气的流动性、湿度等,其中最主要的影响因素是温度。

3 香味塑料制备工艺优化方案

综合以上各种香味塑料的制备工艺,笔者进行了分析和优化组合,设计了一种较为高效的制备工艺,今后将通过实验进一步验证和改进。

3.1 工艺流程

香味塑料的制备工艺流程如图1所示。

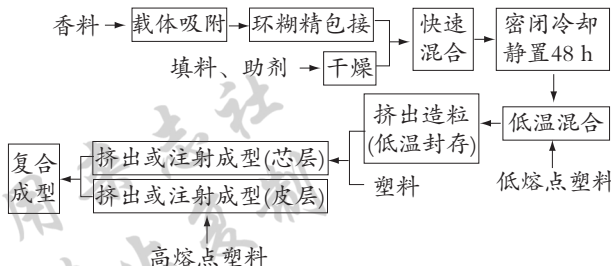


图1 香味塑料的制备工艺流程

3.2 具体工艺

(1) 香料选择及处理

表1列出常见的耐高温香料^[23]。从表1中选择高沸点、低粘度的香料并调配成具有特定香型的香精。

表1 常见耐高温香料

序号	香料名称	沸点/℃	序号	香料名称	沸点/℃
1	月桂醇	255~259	11	苯甲酸异戊酯	262
2	桂醇	257	12	甘油三乙酸酯	259
3	大茴香醇	259	13	丁基异丁香酚	270
4	肉桂酸	300	14	二苯醚	259
5	结晶玫瑰	280~282	15	乙酸丁子香酚	282
6	丙酸香叶酯	253	16	乙酸肉桂酯	262
7	香豆素	297~299	17	肉桂酸乙酯	253
8	香兰素	285	18	苯甲醛苯酯	324
9	万山麝香	280	19	对甲氧基苯乙酮	258
10	茉莉酮	258	20	肉桂酸甲酯	263

方法1:选用合适的包接剂包接香精,具体工艺与“高效混炼法”中环糊精包接物的制备工艺相同,包接温度控制在(50±5)℃。

方法2:将质量分数为1%~70%的香料浸入多孔载体(PET粉末,比表面积80 m²/g)中混合,冷干后再用环糊精进行包接。

(2) 增容剂的选择

选择能改善香精、填料与塑料混合性能的增容剂或分散剂。增容剂通常为共聚物,具有分别对香料和塑料两种物质有亲和作用的成分,对聚烯烃而言,通常用E/VAC。

(3) 填料的选择

选择能改善香味塑料综合性能并降低成本的填料, 如 CaCO_3 、 SiO_2 、滑石粉、粘土等。较大比表面积的填料可同时增加塑料对香料的吸附能力, 超细轻质 CaCO_3 对香精的吸附质量可达 7.7%。

(4) 香味母粒的制备工艺

将处理后的香精、分散剂、填料和塑料按一定比例在低于 70℃ 的混合机中高速混合, 冷却密闭静置 48 h, 使塑料和填料充分吸香, 再在低于 120℃ 的挤出机中挤出造粒。密闭容器应选择有阻隔性的陶瓷、玻璃容器, 也可用内衬塑料的金属容器, 不可直接接触金属, 因香精与金属长时间接触会发生化学反应。静置环境应低温、干燥。

(5) 香味塑料成型

选用剪切强度较高的加工设备, 在相对较低的加工温度下将香味母粒与塑料混合挤出或注射成型。如塑料的加工温度和香料的沸点相差太大, 可采用皮芯型加工工艺, 芯层采用低熔点塑料混合香味母粒, 皮层以高熔点塑料包覆。

4 展望

香味不仅能净化空气, 使人心旷神怡、精神振奋, 而且能激发记忆、活跃气氛。随着人民生活水平的不断提高, 讲究时尚、品味及个性化的理念已逐步形成一种潮流, 成为高生活质量的标志。香味塑料原料易得, 工艺简单, 目前研究的重点及热点是持久型香味塑料的开发。随着香味塑料向包装市场、纺织纤维、医疗用品及工程塑料等方向的延伸, 不久的将来香味塑料一定会成为极具商业价值和市场潜力的高档消费品, 为更多的消费者所接受和喜爱。

参考文献

- [1] 徐亚平. 合成纤维, 2006, 35(1): 23-26.
- [2] Brown III A C. Fragrant thermoplastic snow and method of manufacture: US, 6258871[P]. 2001-07-40.

- [3] Malone B. Fragrant thermoplastic foam and method of making the same: US, 5109029[P]. 1992-04-28.
- [4] Sakurai Kazunori. Fragrant synthetic polymer compositions, their manufacture, and plastic and fiber products comprising them: JP, 2006249398[P]. 2006-09-21.
- [5] Yoo Yang Jun. Fragrant resin compositions and their preparation method and products: KR, 2004019687[P]. 2004-03-06.
- [6] Ide Kazutoshi, et al. Fragrant thermoplastic films their manufacture and packaged products with the films: JP, 2002047426[P]. 2002-02-12.
- [7] Kodama Osamu. Fragrant plastics: JP, 54071160[P]. 1979-06-07.
- [8] 徐东, 等. 一种散发香味的工程塑料及其制备方法: 中国, 1995138[P]. 2007-07-11.
- [9] 卢李勤, 等. 芳香多纹路微孔热塑性树脂: 中国, 1690112[P]. 2005-11-02.
- [10] 张广成. 塑料, 1993, 22(5): 43-44.
- [11] 项爱民, 等. 中国塑料, 2006, 20(10): 73-78.
- [12] 刘小林. 工程塑料应用, 2005, 33(6): 4-7.
- [13] 陈德标. 上海塑料, 2004(9): 28-31.
- [14] 柯存贤. 具有香味的塑料地砖的制造方法: 中国, 101081386[P]. 2007-12-05.
- [15] 黄荣国. 塑料加工应用, 1996(3): 41-43.
- [16] 陈清田. 一种有香味的塑料的制造方法: 中国, 1332191[P]. 2002-01-23.
- [17] 佚名. 浙江化工, 1989(8): 8.
- [18] 姚聪明. 可使香味持久的塑料制品: 中国, 200964391[P]. 2007-10-24.
- [19] 常桂霞. 合成纤维, 2007(9): 30-32.
- [20] 顾静文, 等. 江西科学, 1999, 17(4): 253-257.
- [21] 沈庆湘, 等. 香料香精化妆品, 1999(2): 27-30.
- [22] 章建国. 芳香型塑胶电视机外壳及其制作方法: 中国, 1435441[P]. 2003-08-13.
- [23] 沈庆湘. 纺织装饰科技, 2001(1): 4-8.

RESEARCH PROGRESS ON THE PREPARATION OF FRAGRANT PLASTICS

Wang Meigui

Yang Chongling

(Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China) (South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The methods and techniques for preparing fragrant plastics were discussed. The factors affecting the fragrant plastic blending technology were analysed. A efficient method for preparing fragrant plastics was put forward.

KEYWORDS plastics, fragrance, master batch

酚醛防火保温板一体化系统

近日, 上海雅达特种涂料有限公司技术部门将原用于空调防火保温的材料——酚醛, 经过一系列的性能改性, 研发出改性酚醛板。该改性酚醛板是一种新型阻燃、防火低烟保温材料, 它最突出的特点是阻燃、低烟、抗高温歧变, 具有质量轻、隔热性好、耐热性能好、尺寸稳定性好等特点, 并且它与铝相似的膨胀系数, 属于难燃物质(防火 B 级), 发烟量低、不会熔融、无滴落物。

(慧聪)

九江石化公司聚丙烯专用料成为增效亮点

九江石化公司及时调整产品结构, 研发生产高附加值改性聚丙烯(PP)专用料, 以均聚 PP 为基础树脂, 通过添加成核剂生产透明 PP。该公司先后成功自主研发生产出市场发展前景看好、附加值高的医用、耐辐射透明 PP, 高耐热 PP 和高刚性 PP 专用料等多种牌号系列新产品。产品的透明性、耐热性、耐辐射性都达到了国内领先水平, 可替代同类进口产品, 产品质量性能获得了用户的认可。

(化易网)