

原料助剂对 PVC 密封垫蒸发残渣性能的影响研究

吉玉碧, 徐国敏, 胡 智, 罗 恒, 杨 照, 田井速, 谭 红

(国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 研究了 PVC 密封垫产品中常用原料助剂对蒸发残渣卫生性能指标的影响。结果表明, 原料助剂的添加对接触水性和低乙醇食品的 PVC 密封垫产品的蒸发残渣影响较小; 添加的 CaCO_3 填料对乙酸蒸发残渣影响明显, DINCH 为增塑剂制备的 PVC 密封垫乙酸蒸发残渣值最低, ATBC 为增塑剂制备的 PVC 密封垫正己烷蒸发残渣值最低。

关键词: PVC; 助剂; 蒸发残渣; 密封垫

中图分类号: TB487; TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)11-0021-03

Effect of Additives on Evaporation Residue of PVC Gasket

JI Yu-bi, XU Guo-min, HU Zhi, LUO Heng, YANG Zhao, TIAN Jing-su, TAN Hong

(National Engineering Research Center for Compound Modified Polymer Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: Effect of additives on PVC gasket evaporation residue amount was investigated. The results showed that, the use of additives has less effect on PVC gasket evaporation residue when contacting water-based and low-ethanol food; it has obvious impact on acetic acid evaporation residue when using additive CaCO_3 . PVC gasket has the least acetic acid evaporation residue which using plasticizer DINCH, and the least hexane evaporation residue when using plasticizer ATBC.

Key words: PVC; additive; evaporation residue; gasket

在 PVC 密封胶的加工中, 根据不同的使用领域, 需要添加不同的原料助剂。重要的添加剂有填充剂、表面活性剂、发泡剂等, 不同的添加剂对产品性能的影响不同, 如填料种类^[1]、增塑剂种类^[2]等的使用会影响 PVC 密封胶的黏度和加工性能。然而, 对于 PVC 密封胶产品, 除需液体糊状的黏度等性能达到加工要求外, 还要求其最终制品如瓶盖密封垫圈(片)的卫生性能满足国家标准要求。其中, 蒸发残渣指标是食品接触材料中最易出现质量问题的卫生指标, 样品经水、4%(体积分数, 下同)乙酸、20%(体积分数, 下同)乙醇、正己烷各种浸泡液后, 计算在不同浸泡液中的溶出量, 分别模拟水、酸、酒、油不同食品的情况, 国内学者对食品接触材料中蒸发残渣指标也有相关研究报道^[3-4]。如曹国荣等^[3]研究了食品罐内涂膜蒸发残渣的检测与分析, 发现蒸发残渣量与涂膜种

类、模拟液和浸泡时间有关。文中主要讨论了 PVC 密封胶制备过程中各种原料助剂的添加对最终密封垫制品中蒸发残渣卫生性能的影响。

1 实验

1.1 主要原料与配比

PVC 糊树脂, CPM-31, 湖南郴州华湘化工责任有限公司; 增塑剂为对苯二甲酸二辛酯(DOTP), 广州天众化工有限公司; 邻苯二甲酸二辛酯(DOP), 市售; 乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC), 东莞凯基化工有限公司; 环己烷二羧酸二异壬基酯(DINCH), 德国巴斯夫公司; 钙锌稳定剂, 广州斗门联合新材料化工公司; 增白剂二氧化钛(TiO_2), 市售; 填充剂碳酸钙(CaCO_3), 广西桂林金山化工有限责任公司; 发泡剂碳酸氢钠,

收稿日期: 2011-11-20

基金项目: 财政部包装项目 2010033; 黔科合成字[2011]5011 号 ISP[2010]06

作者简介: 吉玉碧(1979—), 女, 贵州毕节人, 硕士, 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心副研究员, 主要从事聚合物改性研究。

市售;硅油,常州永盛有机硅材料有限公司;降黏剂,广州斗门联合新材料化工公司。

依次添加各种原料助剂以及不同类型增塑剂制备的 PVC 密封胶实验配比(按质量比)设计见表 1 和表 2。

表 1 原料助剂对蒸发残渣影响的实验配比

Tab.1 Experiment design for influence of additive on evaporation residue								
序 号	PVC 糊树脂	ATBC	稳定 剂	增白 剂	填充 剂	发泡 剂	硅油	降黏 剂
1	100	70	2.5	0.9	—	—	—	—
2	100	70	2.5	0.9	40	—	—	—
3	100	70	2.5	0.9	40	1.4	—	—
4	100	70	2.5	0.9	40	1.4	0.7	—
5	100	70	2.5	0.9	40	1.4	0.7	3.3

表 2 增塑剂种类对蒸发残渣影响的实验配比

Tab.2 Experiment design for influence of plasticizer on evaporation residue					
序号	PVC 糊树脂	增塑剂 种类/含量	稳定剂	增白剂	填充剂
1	100	DOTP/70	2.5	0.9	40
2	100	DOP/70	2.5	0.9	40
3	100	DINCH/70	2.5	0.9	40
4	100	ATBC/70	2.5	0.9	40

1.2 主要设备及仪器

高速分散机,GFJ-0.4,上海现代环境工程技术有限公司;电热恒温水浴锅,DK-98-1,天津泰斯特仪器有限公司;电烘箱,WGLL-30BE,天津泰斯特仪器有限公司;电子分析天平,XS205,梅特勒·托利多。

1.3 样品制备

PVC 密封胶的制备:将 PVC 糊树脂、增塑剂、稳定剂等原料按照表 1、表 2 配比称量好后,倒入小马口铁罐中,将其固定在高速分散机上,调整转速为 200~250 r/min,依次添加稳定剂、增白剂、发泡剂等其他助剂,在转速 1 000~1 200 r/min 内分散 8~10 min;调至 200~250 r/min 后继续加入 PVC 糊树脂、碳酸钙,待树脂完全浸润后,在转速 1 000~1 200 r/min 内继续分散 5 min,制得 PVC 增塑糊料。

PVC 密封垫蒸发残渣样品的制备:取 1.5 g 混合均匀的 PVC 密封胶,在直径为 9.8 cm 的表面皿中均匀流淌平整,置于 205 ℃烘箱中烘烤 3 min,塑化成型后裁剪成面积为 50 cm² 的垫片。

1.4 蒸发残渣测试及数据处理

蒸发残渣测试试样的处理按《食品包装用聚氯乙烯成型品卫生标准的分析方法》(GB/T 5009. 67—2003)进行。将试样用洗涤剂洗净,用自来水冲净,再用水淋洗 3 遍后晾干,备用。浸泡量按每平方厘米试样 2.0 mL 浸泡液计算,浸泡条件为水、4%乙酸、20%乙醇(60 ℃,0.5 h),正己烷(室温,0.5 h)。蒸发残渣测试和数据处理按 GB/T 5009. 60—2003 进行,每组实验采用 2 个平行样,测试结果精密度小于 10%。

2 结果与讨论

2.1 原料助剂对蒸发残渣性能的影响

PVC 密封垫依次添加各种原料助剂后,蒸发残渣卫生性能指标结果见表 3。

表 3 原料助剂对蒸发残渣的影响

Tab.3 Influence of additive on evaporation residue					mg/L
序号	蒸馏水	4%乙酸	20%乙醇	正己烷	
1	4.45	6.35	5.10	1.21×10 ³	
2	8.70	129	25.9	1.15×10 ³	
3	4.00	142	20.4	1.02×10 ³	
4	9.90	184	24.0	1.25×10 ³	
5	5.25	64.3	30.0	2.85×10 ³	

由表 3 可见,4 种浸泡溶剂中,添加各种原料助剂后,蒸发残渣值从小到大均为:蒸馏水<20%乙醇<4%乙酸<正己烷。此外,在蒸馏水和 20%乙醇浸泡液条件下,添加各种原料助剂后,蒸发残渣量均可达到《食品包装材料用聚氯乙烯瓶盖垫片及粒料卫生标准》(GB 14944—1994)产品的指标要求,即蒸发残渣≤30 mg/L。由此可知,对于需接触水性和低乙醇食品 的 PVC 瓶盖密封垫,原料助剂的添加对其蒸发残渣性能的影响较小。

在 4%乙酸浸泡液条件下,除 1 号样外,其余样品蒸发残渣量均达不到产品指标要求(低于 30 mg/L)。且随着原料组分种类的增加,结果呈上升趋势;添加的原料助剂中,填充剂的添加对蒸发残渣结果的影响尤其明显。研究报道^[5],食品包装品在 4%乙酸溶液浸泡 30 min 后,白色沉淀物为醋酸钙,主要是由于原料助剂中的填充剂——碳酸钙中游离碱含量超标所致。氧化钙(CaO)难溶于水,易溶于酸,经抽提蒸发获得的残渣

为醋酸钙(又名醋石),系白色晶体。由此可见,在需要接触酸性食品包装的 PVC 密封垫产品中,要想获得蒸发残渣指标合格的产品,需进一步加强对填料种类的选择和 CaCO_3 原料中游离碱含量的质量控制。

在正己烷浸泡液条件下,蒸发残渣量均达不到《食品包装用聚氯乙烯成型品卫生标准》(GB 9681—1988)指标要求,即蒸发残渣量低于 150 mg/L。添加的原料助剂中,降黏剂对正己烷蒸发残渣的结果影响明显。可见,PVC 密封垫产品一般不适宜于接触油性食品,且原料中需严格控制降黏剂类助剂的使用。

4 种浸泡溶剂中,添加各种原料助剂后,蒸发残渣值从小到大均为:蒸馏水<20%乙醇<4%乙酸<正己烷。此外,对于 PVC 密封垫产品,原料助剂的添加对水性和低乙醇食品的蒸发残渣性能影响较小;酸性食品包装需进一步加强对填料种类的选择和 CaCO_3 原料中游离碱含量的质量控制;PVC 密封垫产品一般不适宜于接触油性食品,且原料中需严格控制降黏剂类助剂的使用。

2.2 增塑剂种类对蒸发残渣性能的影响

表 4 是几种常用增塑剂制备的 PVC 密封垫产品中蒸发残渣实验结果。

表 4 增塑剂种类对蒸发残渣的影响
Tab.4 Influence of plasticizer on evaporation residue

mg/L				
序号	蒸馏水	4%乙酸	20%乙醇	正己烷
1	—0.40	87.1	0.55	2.00×10^3
2	—0.55	76.0	—1.45	1.94×10^3
3	1.00	70.8	2.05	2.34×10^3
4	8.70	129.0	25.90	1.15×10^3

由表 4 可知,4 种浸泡溶剂中,不同增塑剂制备的 PVC 密封垫产品蒸发残渣值从小到大为:蒸馏水<20%乙醇<4%乙酸<正己烷。在蒸馏水和 20%乙醇浸泡液条件下蒸发残渣量可达到低于 30 mg/L 的指标要求。

在 4%乙酸浸泡液条件下,几类增塑剂中,DINCH 制备的 PVC 密封垫蒸发残渣最小,ATBC 的最大,蒸发残渣值从小到大依次为:DINCH<DOP<DOTP<ATBC。

在正己烷浸泡液条件下,几类增塑剂中,ATBC 制备的 PVC 密封垫蒸发残渣最小,DINCH 的最大,蒸发残渣值从小到大依次为:ATBC<DOP<DOTP<DINCH。

由此可知,增塑剂种类主要影响 4%乙酸和正己烷浸泡液中的蒸发残渣值。对于需接触酸性食品的 PVC 密封垫,除筛选填料种类和控制填料质量外,可优先选用 DINCH 作为增塑剂;对于需接触油性食品的 PVC 密封垫,可优先选用 ATBC 作为增塑剂。可以看出,PVC 密封垫产品的正己烷蒸发残渣量远超过产品标准要求,因此,要开发符合要求的产品,除优选增塑剂种类外,还需综合考虑其它因素。

3 结论

- 1) 原料助剂的添加对接触水性和低乙醇食品 PVC 密封垫产品的蒸发残渣性能影响较小。
- 2) 酸性食品包装材料需加强对填料种类的选择和 CaCO_3 原料中游离碱含量的质量控制,增塑剂可优先选用 DINCH。
- 3) PVC 密封垫产品一般不适宜于接触油性食品,油性食品包装材料增塑剂可优先选用 ATBC。

参考文献:

[1] 徐国敏,张敏敏,吉玉碧,等. 碳酸钙对 PVC 增塑糊黏度及稳定性的影响研究[J]. 中国塑料,2010,24(5):85—88.
XU Guo-min,ZHANG Min-min,JI Yu-bi,et al. Influence of Calcium Carbonate on Viscosity and Stability of PVC Plastisols[J]. China Plastics,2010,24(5):85—88.

[2] 朱伟平,王雪菲. 增塑剂对旋转模塑用 PVC 增塑糊性能的影响[J]. 现代塑料加工应用,1998,5(10):29—33.
ZHU Wei-ping,WANG Xue-fei. Effect of Plasticizer on PVC Plastisol for Rotational Molding [J]. Mordern Plastics Processing and Applications,1998,5(10):29—33.

[3] 曹国荣,许文才,彭立春,等. 食品罐内涂膜蒸发残渣的检测与分析[J]. 包装工程,2007,28 (12):96—97.
CAO Guo-rong,XU Wen-cai,PENG Li-chun,et al. Determination and Analysis of Evaporation Residue of Food Can Coatings[J]. Packaging Engineering,2007,28 (12): 96—97.

[4] 翁云宣. 国内外食品包装材料有关蒸发残渣检验项目的要求[J]. 中国包装工业,2002,91(1):19—22.
WENG Yun-xuan. Conclusion of Test for the Domestic and Foreign Food Packaging, Materials Demanding Evaporation Residue[J]. China Packaging Industry,2002, 91(1):19—22.

味、透湿、透氧、强度及卫生指标严格按标准参数执行,为提高工序质量创造适宜的环境。

4 结论

通过对奶粉包装材料各种性能的分析,发现配方奶粉在包装过程中,由于热封性、阻隔性及复合包装材料的印刷与异味产生了奶粉质量的波动。用工序控制来保证最终的制造质量,把工序质量的波动限制在要求的界限内,需要从操作程序、鉴别标准、纠偏措施等方面严格控制,即对包装材料、包装过程、管理过程进行全面监控,严格遵守规范,有效进行质量控制活动,使奶粉这个关系到民生的产品真正成为高质量产品。

参考文献:

- [1] 谷吉海,董静.阻隔薄膜在复合软包装材料中的应用与发展动向[J].包装工程,2010,31(5):112—116.
GU Ji-hai, DONG Jing. Application and Development Trend of Barrier Films in Composite Flexible Package Materials[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(5): 112—116.
- [2] 付兵.奶粉包装材料的选型及应用[J].中国塑料加工工业协会复合膜制品专业委员会 2008 年年会暨技术交流会,2008:112—116.
FU Bing. The Milk of Packaging Materials Selection and Application[J]. The Professional Committee of China Plastics Processing Industry Association of Laminated Film Products 2008 Annual Meeting of the Technical Exchange Conference, 2008: 112—116.
- [3] 孙聚杰.奶粉软包装热封性能实验研究[J].湖南包装,2009(3):38—40.
SUN Ju-jie. The Milk Flexible Sealing Performance Experimental Study [J]. Hunan Packaging, 2009(3): 38—40.
- [4] 章建浩.食品包装大全[M].北京:中国轻工业出版社,2000.
ZHANG Jian-hao. Food Packaging Grade [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2000.
- [5] SMIT Germ. 现代乳品加工与质量控制[M].北京:中国农业大学出版社,2006.
SMIT Germ. The Dairy Processing and Quality Controlling [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2006.
- [6] 王兴东.阻隔性检测在乳品包装中的应用[J].中国乳品工业,2007,35(7):53—55.
WANG Xing-dong. The Barrier Detection in Dairy Packaging Applications [J]. China Dairy Industry, 2007, 35(7): 53—55.
- [7] 叶大青.软包装材料在奶粉包装中运用探讨[J].塑料包装,2010,20(4):20—24.
YE Da-qing. The Flexible Packaging Materials used in the Milk Packaging [J]. Plastic Packaging, 2010, 20(4): 20—24.
- [8] 何旭远.统计分析在工序质量控制中的应用[J].建材世界,2009,30(2):13—18.
HE Xu-yuan. The Statistical Analysis in the Quality Controlling Process [J]. The World of Building Materials, 2009, 30(2): 13—18.
- [9] 王贵仁.奶粉包装过程中的质量控制[J].乳品加工,2006(6):42—44.
WANG Gui-ren. The Quality Control of the Milk Powder Packaging in Process [J]. Dairy Processing, 2006(6): 42—44.

(上接第 23 页)

- [5] 李吉波,黄炯亮,崔莲玉,等.几种原材料对 PVC 制品食品卫生标准的影响[J].聚氯乙烯,1993(4):24—29.
LI Ji-bo, HUANG Jiong-liang, CUI Lian-yu, et al. Effect of Hygienic Standard on PVC Product for Raw and Processed Materials [J]. Polyvinyl Chloride, 1993(4): 24—29.
- [6] GB/T 5009.60—2003,食品包装用聚乙烯 聚苯乙烯 聚丙烯成型品卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009.60—2003, Method for Analysis of Hygienic Standard of Products of Polyethylene, Polystyrene and Polypropylene for Food Packaging [S].
- [7] GB/T 5009.67—2003,食品包装用聚氯乙烯成型品卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009.67—2003, Method for Analysis of Hygienic Standard of Products of Polyvinyl for Food Packaging [S].
- [8] GB 9681—1988,食品包装用聚氯乙烯成型品卫生标准[S].
GB 9681—1988, Hygienic Standard of Products of Polyvinyl Chloride for Food Packaging [S].
- [9] GB 14944—1994,食品包装材料用聚氯乙烯瓶盖垫片及粒料卫生标准[S].
GB 14944—1994, Hygienic Standard for Bottle Sheet and Granular Materials of Polyvinyl Chloride for Food Packaging [S].