

填料类型对 PVC 密封垫蒸发残渣的影响

吉玉碧¹, 徐国敏¹, 刘勇^{1,2}, 罗恒¹, 杨照¹, 谭红^{1,2}

(1. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014; 2. 贵州省理化测试分析研究中心, 贵阳 550002)

摘要: 实验研究了填料类型、粒径大小和用量对 PVC 密封垫蒸发残渣卫生性能的影响。结果表明:4 种填料均可用于水性和酒性产品包装的密封材料中, 针状填料 T4 适宜于酸性产品密封料, 油性产品密封料除优选填料外, 还需对增塑剂进行筛选; 填料目数越小, 蒸发残渣越大, 在可生产的黏度范围, 可增加填料用量。

关键词: 聚氯乙烯; 填料; 蒸发残渣; 密封垫

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)13-0023-04

Effect of Filler Type on Evaporation Residue of PVC Gasket

Ji Yu-bi¹, Xu Guo-min¹, Liu Yong^{1,2}, Luo Heng¹, Yang Zhao¹, Tan Hong^{1,2}

(1. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China; 2. Guizhou Research Center of Physical Testing and Chemical Analysis, Guiyang 550002, China)

Abstract: The effects of filler type, particle size, and dosage on evaporation residue of PVC gasket were studied through experiments. The results showed that 4 kinds of filler can be used for PVC gasket in water-based and low-ethanol product packaging; needle shaped filler T4 suits acidic food packaging; plasticizer needs to be filtrated except for filler in oily food packaging; the smaller the filler size is, the more evaporation residue shows; filler dosage can be added in producible range.

Key words: polyvinyl chloride; filler; evaporation residue; gasket

作为密封防泄漏材料, 聚氯乙烯(PVC)瓶盖垫圈(片)在实际使用时, 产品的蒸发残渣(也叫总迁移量)是人们比较关注的卫生性能指标, 其是指样品在水、4% 乙酸、20% 乙醇、正己烷等浸泡液中浸泡后的溶出量。国内外学者对蒸发残渣做了很多的研究, 有关于蒸发残渣测试方法的研究^[1-3], 以及有害物质特定迁移量的研究^[4-6]等。课题组前期研究表明, PVC 密封垫中添加碳酸钙(CaCO_3)填料后, 对 PVC 制品的乙酸蒸发残渣影响明显^[7]。填料的加入不但可降低成本, 还影响产品的其他性能, 如黏度等, 是不可或缺的添加剂之一。因此, 在酸性产品的密封包装材料产品研发中, 必须寻找可替代的填料。笔者主要研究几种常用的填料类型以及不同粒径和用量的填料对 PVC 密封垫蒸发残渣的影响, 以期对 PVC 密封材料的开发应用提供一些参考。

1 实验

1.1 主要原料和配比

PVC 糊树脂, CPM-31, 湖南郴州华湘化工责任有限公司, 100 份; 增塑剂, 乙酰柠檬酸三丁脂(ATBC), 东莞凯基化工有限公司, 60 份; 填料, 10 份——T0-碳酸钙(1250 目), 江西高峰化工矿业发展有限公司; T1-碳酸钙(1250 目), 广西贺州市科隆粉体有限公司; T11-碳酸钙(1000 目), 广西贺州市科隆粉体有限公司; T12-碳酸钙(800 目), 广西贺州市科隆粉体有限公司; T2-空心玻璃微珠, 秦皇岛奥格玻璃微珠有限公司; T3-玻璃微珠实心, 青岛品品好制粉体有限公司; T4-滑石粉(1250 目), T41-滑石粉(800 目), T42-滑石粉(450 目), 广西龙广滑石开发有限公司; 其他助

收稿日期: 2013-03-22

基金项目: 贵阳市科技计划项目(筑科合同[2012203]号 2-8)

作者简介: 吉玉碧(1979-), 女, 贵州毕节人, 硕士, 副研究员, 主要从事环保聚合物材料的研究。

剂,5 份。

1.2 主要设备及仪器

正弦波振动式黏度计,SV-10,日本 A&D 公司;高速分散机,GFJ-0.4,上海现代环境工程技术有限公司;电子分析天平,XS205,梅特勒·托利多;扫描电子显微镜(SEM),KYKY-2800B,北京中科仪器有限公司;红外测试仪,Nexus670,美国 Nicolet。

1.3 样品的制备

PVC 密封垫蒸发残渣样品的制备:取 2 g 混合均匀的 PVC 密封胶,于外环半径为 3.25 cm,内环半径为 2.5 cm 的模具上旋转成型,在 220 ℃ 的烘箱中塑化 2 min 后,制备出 PVC 垫圈样品。

PVC 密封胶的制备:将 PVC 糊树脂、增塑剂、填料等原料按配比称量好后,将稳定剂等助剂加入称量好的增塑剂杯中,在高速分散机中分散 8~10 min,转速 1000~1200 r/min;然后调整转速至 200~250 r/min 后加入 PVC 糊树脂和填料,加料结束后调整转速至 1000~1200 r/min 继续分散,直至树脂完全浸润制得光滑糊料。

1.4 性能测试及表征

1.4.1 蒸发残渣测试

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,即: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。浸泡条件:浸泡量按每平方厘米试样 2.0 mL 浸泡液计算,浸泡条件 60 ℃,0.5 h。蒸发残渣测试和数据处理按《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》(GB/T 5009.60—2003)进行,实验中采用两平行样作为内标,测试结果精密度小于 10%。

1.4.2 残渣红外分析

PVC 密封垫在 4 种浸泡介质中浸泡后的蒸发残渣有固体和液体 2 种形态,固态的蒸发残渣直接用 KBr 压片测试;液态的蒸发残渣先用 KBr 压一薄片,再用玻璃棒蘸取少量的液体在薄片上涂覆均匀后测试。

1.4.3 填料颗粒 SEM 表征

用干净的毛笔将填料蘸洒在贴有双面胶带的样品台上,用吸耳球轻轻吹掉浮粒,然后于离子溅射仪中镀金 200 s,用 SEM 对其进行不同视场、不同放大倍数的观察分析。

1.4.4 黏度测试

将配制好的 PVC 密封胶放入温度为(25±0.5)

℃ 的恒温水浴锅内,恒温 1 h 后用正弦波振动式黏度计测试其黏度。

2 结果与讨论

2.1 填料类型对 PVC 密封垫蒸发残渣的影响

不同填料制备的 PVC 密封垫蒸发残渣见图 1。

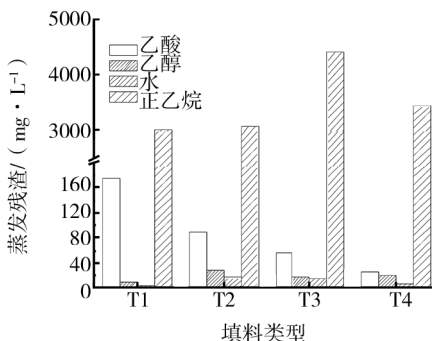
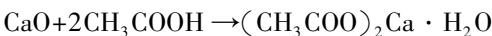


图 1 填料对 PVC 密封垫蒸发残渣的影响
Fig.1 Effect of fillers on evaporation residues

从图 1 可以看出,在乙醇和水浸泡介质中,4 种填料制备的密封垫蒸发残渣值均可达到产品国家标准^[8]要求(≤30 mg/L),其中,T1 填料制备的最小;也就是说,对于含酒精类产品和水性产品的包装密封材料,PVC 密封垫不受填料类型的影响。

在乙酸浸泡介质中,填料对制备的密封垫蒸发残渣影响明显,T1 制备的密封垫乙酸残渣值最大,T4 的最小且唯一可达到产品国家标准要求(≤30 mg/L)。T1 的残渣值最大,主要是由于其中存在的游离碱(CaO),CaO 难溶于水,易溶于酸,生成醋酸钙,反应过程为:



这点从添加 T1 前后的残渣谱图(图 2)也可以得

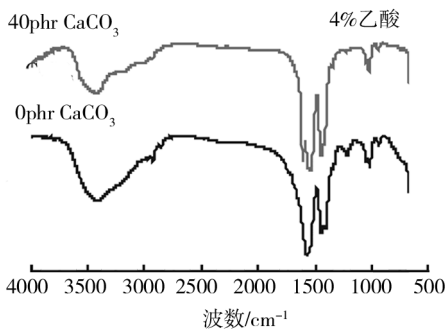


图 2 乙酸蒸发残渣 FT-IR 谱图

Fig.2 FT-IR spectra of evaporation residues in acetic acid

到证实:添加 T1 的样品在 $1610 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 位置出现了羧酸盐离子($-\text{CO}_2-$)的反对称伸缩振动。

在正己烷浸泡介质中,4 种填料制备的密封垫蒸发残渣均达不到产品国家标准要求($\leq 150 \text{ mg/L}$),其中 T3 制备的密封垫正己烷残渣值最大。填料类型对正己烷蒸发残渣有一定影响,可见,接触酸性和油性产品包装的密封材料制备必须选择合适的填料,并综合考虑其它影响因素。

未添加填料制备的 PVC 密封垫在 4 种浸泡介质中的蒸发残渣红外(FT-IR)谱图和增塑剂 ATBC 的 FT-IR 谱图见图 3。由图 3 可以看出,4 种浸泡介质浸

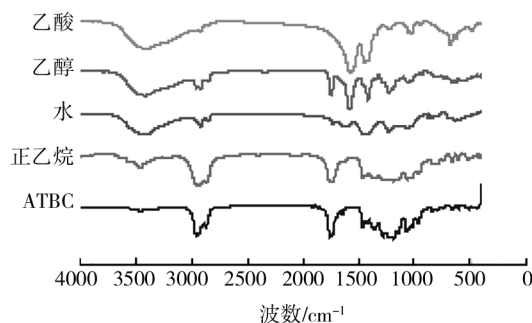


图 3 蒸发残渣红外谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of evaporation residues

泡的蒸发残渣主体成分不同。在正己烷、水和乙醇 3 种浸泡介质残渣谱图中,均在 1745.61 cm^{-1} (酯基 $\text{C}=\text{O}$ 对应峰位置)处出现特征峰,说明残渣成分有增塑剂 ATBC 存在;且在正己烷中峰值最大,说明正己烷浸泡后的蒸发残渣主要是增塑剂。此外,乙醇残渣除增塑剂特征峰外,还在 1575.33 cm^{-1} 处出现较强的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰,说明其残渣的成分除了增塑剂外还有含 $\text{C}=\text{C}$ 键的添加助剂。在乙酸残渣中,未出现增塑剂的特征峰,说明在该介质中,增塑剂析出值低于红外检出限。这与课题组前期研究增塑剂在软质 PVC 中的迁移行为得出的结果一致^[9],即:增塑剂在 4 种浸泡介质中的特定迁移量从大到小为:橄榄油>乙醇>水>乙酸(正己烷和橄榄油都是油性食品的模拟剂)。

T3 制备的密封垫正己烷残渣值最大,与 T3 颗粒形貌以及制备的密封胶黏度等因素有关。

4 种填料的扫描电镜照片见图 4。由图 4 可以看出,填料 T1 颗粒呈规则菱形,颗粒界面清晰。T2 和 T3 均为球形颗粒,T2 颗粒较大且分布不均匀,为空心球形;T3 颗粒规则圆润,大小分布均匀。T4 颗粒呈针

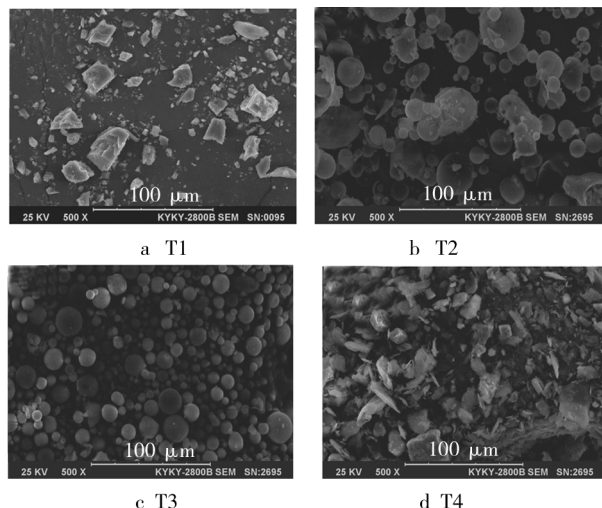


图 4 填料的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photos of filler

状。

几种填料制备的密封胶黏度随时间的变化见图 5。由图 5 可知,添加 T2 制备的密封胶初始黏度和各

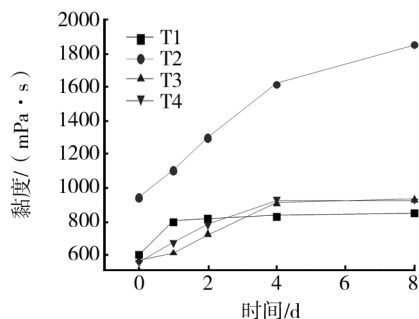


图 5 密封胶黏度随时间的变化

Fig. 5 The PVC sealant viscosity change over time

时期黏度值均最大,黏度稳定性也最差。主要是由于其颗粒较大且分布不均匀,使得体系中自由增塑剂减少。T3 制备的密封胶黏度较小,证明其体系中自由增塑剂较多。

由于正己烷残渣的主体成分是增塑剂,T3 制备的密封胶黏度低,自由增塑剂量多,其制备的密封垫中增塑剂量也多,且 T3 颗粒表面圆润光滑,对密封垫中增塑剂析出阻碍更小,因此,其正己烷残渣值最大。

由此可以得出,酸性产品包装密封宜选用 T3 为填料;油性产品包装密封除优选填料外,还需对增塑剂进行筛选。

2.2 填料粒径和用量对 PVC 密封垫蒸发残渣的影响

不同粒径的 CaCO_3 和滑石粉 2 种填料对制备的

PVC 密封垫蒸发残渣性能的影响见图 6。

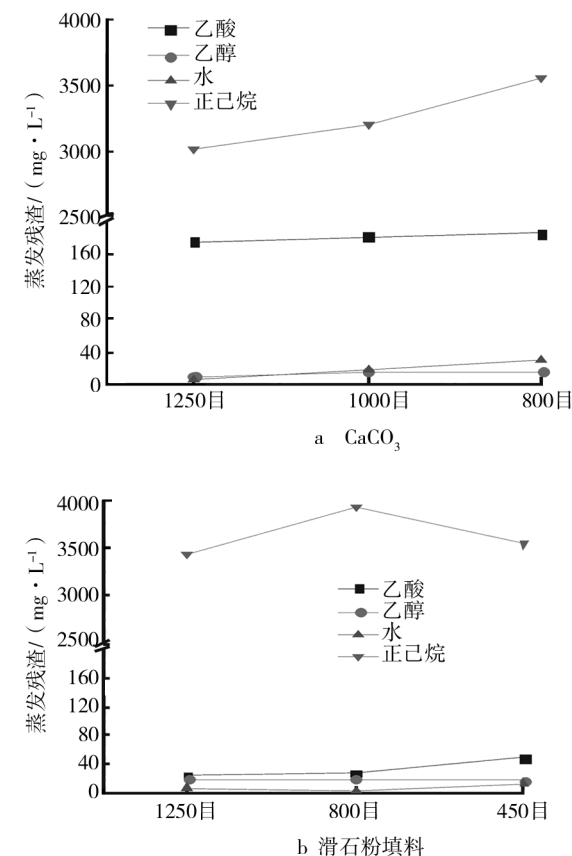


图 6 不同目数填料对蒸发残渣影响

Fig. 6 Effect of fillers size on evaporation residues

可以看出,对 CaCO_3 填料,随颗粒目数的减小,4 种浸泡介质蒸发残渣均有所增加,尤其是正己烷蒸发残渣增加明显。主要原因是颗粒目数越小,粒径越大,制备的密封胶黏度越低,自由增塑剂量越多,垫片中的增塑剂更加容易在正己烷中析出。对滑石粉填料,也是有粒径越大,残渣值越大的趋势。

添加不同量的 T0 填料时 PVC 密封垫的蒸发残渣结果见图 7。

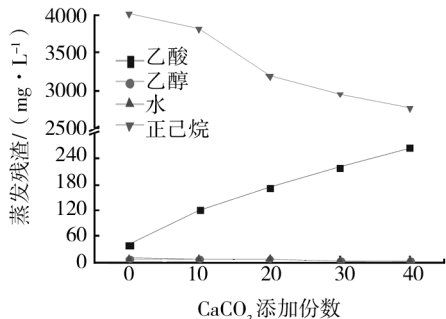


图 7 填料添加量对蒸发残渣的影响

Fig. 7 Effect of filler content to evaporation residues

可以看出,在水、乙醇和正己烷浸泡介质中,随着 CaCO_3 添加量的增加,PVC 密封垫蒸发残渣逐渐减少,这与前面分析残渣成分所得的规律一致:由于几种浸泡介质残渣中均存在增塑剂,而随着填料份数的增加,密封胶黏度上升,自由增塑剂量减少,因此,介质浸泡后析出的残渣减小。

在乙酸浸泡介质中,随 CaCO_3 量的增加,密封垫蒸发残渣明显上升。主要是随着 CaCO_3 加入量的增多,游离碱的含量也增多,浸泡后产生的醋酸钙含量也越大。

由此可知,对接触酸性产品包装的 PVC 密封材料,应优先选用粒径较小的滑石粉作为填充剂。并且在密封胶可加工生产的适宜黏度范围内,可增加填料的用量。

3 结论

1) 4 种填料制备的 PVC 密封垫均可用于水性和酒性产品包装的密封材料中;酸性产品的密封料宜选用 T4 为填料;油性产品密封料除优选填料外,还需对增塑剂进行筛选。

2) 正己烷、水和乙醇 3 种介质浸泡后的蒸发残渣中含增塑剂;乙酸的主要是醋酸钙,来源于 CaCO_3 中的游离碱。

3) 填料粒径越大,蒸发残渣量越大;在密封胶可加工生产的适宜黏度范围内,可增加填料的用量。

参考文献:

[1] 张智力,王微山,刘丞,等.微波食品包装用聚丙烯成型品中有害物质总迁移量测定方法探讨[J].轻工机械,2011,29(2):91-94.

ZHANG Zhi-li, WANG Wei-shan, LIU Cheng, et al. Research on Testing Method of Overall Harmful Matters Migration from Products of Polypropylene for Food Packaging in Microwaves[J]. Light Industry Machinery, 2011, 29(2): 91-94.

[2] 徐国敏,吉玉碧,刘勇,等.聚氯乙烯瓶盖垫蒸发残渣的检测与分析[J].包装工程,2012,33(7):17-20.

XU Guo-min, JI Yu-bi, LIU Yong, et al. Determination and Analysis of Evaporation Residue of PVC Gaskets[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(7): 17-20.

可。根据样气分析管路长度及体积,样气分析时间应足以保证样气可完全通过气体传感器,并且保证较高的试验效率为准。

参考文献:

- [1] 王兴东,赵江. 氮气的包装功效以及相关检测[J]. 包装工程,2007,28(9):213-214.
WANG Xing-dong, ZHAO Jiang. Packing Efficiency and Correlation Detection of Nitrogen[J]. Packaging Engineering, 2007,28(9):213-214.
 - [2] 傅小华. 气调包装气体比例混合与检测系统的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨商业大学,2011.
FU Xiao-hua. Study on Mixing and Detecting of Gas Proportion in MAP System[D]. Harbin: Harbin University of Commerce,2011.
 - [3] 赵素芬. 气调包装(MAP)在冷却肉保鲜中的应用[J]. 包装与食品机械,2007,25(5):53-55.
ZHAO Su-fen. Application of Modified Atmosphere Packing on Chilled Fresh Pork[J]. Packaging and Food Machinery, 2007,25(5):53-55.
 - [4] 徐绍虎,崔爽. 水果气调包装内环境影响因素分析[J]. 包装工程,2008,29(4):68-69.
- ~~~~~
- (上接第 26 页)
- [3] 孟哲,廖询,孙丹丹,等. 食品包装材料上油墨中残留烷基苯成分分析及其迁移性的 GC-MS 研究[J]. 高等学校化学学报,2007,28(6):1-7.
MENG Zhe, LIAO Xun, SUN Dan-dan, et al. Analysis of Alkyl Benzenes in Printing Ink on Food Packaging Materials and Its Migration by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2007,28(6):1-7.
 - [4] ZYGOURA P D, GOULAS A E, RIGANAKOS Kyriakos A, et al. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate and Acetyltributyl Citrate Plasticizers from Food-grade PVC Film into Isooctane: Effect of Gamma Radiation[J]. Journal of Food Engineering, 2007,78(3):870-877.
 - [5] BIEDERMANN Maurus, FISELIER Katell, GROB Koni. Testing Migration from the PVC Gaskets in Metal Closures into Oily Foods[J]. Trends in Food Science & Technology, 2008, 19(3):145-155.
 - [6] 彭湘莲,李忠海,袁列江,等. 纸塑食品包装材料中铅的迁移研究[J]. 中南林业科技大学学报,2012,32(2):127-130.

- XU Shao-hu, CUI Shuang. Analysis of Influencing Factors on Fruits MAP Inner Environment[J]. Packaging Engineering, 2008,29(4):68-69.
 - [5] 王元明,赵江. 包装内气体成分的变化原因及检测方法[J]. 中国包装,2009(2):54-55.
WANG Yuan-ming, ZHAO Jiang. The Reason on Changing Gas Composition and Detected Method on Gas in Package[J]. China Packaging, 2009(2):54-55.
 - [6] 范珺. 包装顶空气体分析与货架期的关系[J]. 包装工程,2012,33(5):146.
FAN Jun. The Relation between Headspace Gas Analysis and Shelf Life of Package[J]. Packaging Engineering, 2012,33(5):146.
 - [7] 吴姝怡,梁毅. 在线顶空氧气检测仪的最新动态观察与探讨[J]. 机电信息,2011(32):42-44.
WU Shu-yi, LIANG Yi. Observation and Discussion of the Latest In-line Headspace Oxygen Monitoring[J]. Mechanical and Electrical Information, 2011(32):42-44.
 - [8] JENNIFER M A, DUCKHAM S Craig, BAKKER Jokie. Choice and Use of Standards for Dynamic Headspace Trapping and Application to the Analysis of the Volatiles of Baked Potato[J]. Headspace Analysis of Foods and Flavors, 2001,488:133-141.
- ~~~~~
- PENG Xiang-lian, LI Zhong-hai, YANG Lie-jiang, et al. Study on Lead Migration in Paper-plastic Food Packaging Materials[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2012,32(2):127-130.
 - [7] 吉玉碧,徐国敏,胡智,等. 原料助剂对 PVC 密封垫蒸发残渣性能的影响研究[J]. 包装工程,2012,33(11):21-23.
JI Yu-bi, XU Guo-min, HU Zhi, et al. Effect of Additives on PVC Gasket to Evaporation Residue[J]. Packaging Engineering, 2012,33(11):21-23.
 - [8] GB 14944—94, 食品包装用聚氯乙烯瓶盖垫片及粒料卫生标准[S].
GB 14944—94, Hygienic Standard for Bottle Sheet and Granular Materials of Polyvinyl Chloride for Food Packaging[J].
 - [9] 吉玉碧,徐国敏,罗恒,等. 软质 PVC 中增塑剂在不同溶剂中的迁移行为[J]. 塑料,2012,41(2):41-43.
JI Yu-bi, XU Guo-min, LUO Hen, et al. Plasticizer Migration in Flexible PVC in Different Solvent[J]. Plastics, 2012,41(2):41-43.