

不同外润滑剂对高透明硬质医用 PVC 材料的性能影响

姜帅, 高宇, 李利娜, 张心哲, 王国锋

(河南驼人中科医疗科技有限公司, 河南 新乡 453400)

摘要: 通过调整高透明硬质医用 PVC 配方体系中外润滑剂的种类, 研究了它们对高透明硬质医用 PVC 材料光学性能、流变性能及力学性能的影响。结果表明: 在高透明硬质 PVC 体系中, 在塑化条件良好的情况下, 外润滑剂的选择对其力学性能影响较小。但以氧化聚乙烯蜡作为外润滑剂, 在对其透明性影响最小的基础上, 对其熔体流动性、可加工性的提高最大, 效果最好。

关键词: 硬质 PVC; 外润滑剂; 光学性能; 流变性能; 力学性能

中图分类号: TQ325.3

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)10-0051-04

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.10.011

聚氯乙烯 (PVC) 具有耐压性好、易于加工、无毒害作用、成本低廉等优点^[1-2], 被广泛应用于医疗领域。有研究显示, 2018 年国内医用塑料市场 PVC 和聚乙烯 (PE) 的使用量最大, 其中以 PVC 为原材料制成的医疗制品位居市场消费比例首位^[3]。其中高透明硬质 PVC 广泛应用于麻醉面罩壳、母针基、过滤器等对强度和支撑性要求更高的医疗制品。

通常来说, 医用 PVC 配方体系中, 增塑剂和大豆油的添加对其成品的流变性能、透明性都有极大提高, 影响最大。但在硬质 PVC 中, 为提高其硬度以提升其强度, 势必要牺牲液体组分的占比, 从而使得其他助剂对材料流动性和透明性造成的影响更为明显。相较于软质 PVC, 更少的液体组分使得材料本身熔体流动性、可塑性更差, 同时透明性也会降低。但在医疗行业中, 由于实际使用的需要, 为方便使用过程中医生观察病人或药液、血液输注等情况, 通常对硬质医用 PVC 材料的透明性也有很高的要求, 这就需要我们精益求精, 对配方中对透明性有影响的因素都做出相关探究。

PVC 配方中外润滑剂主要起润滑作用, 在 PVC 粉料受热熔融时, 由于相容性更差, 会从熔体内往外迁移, 在 PVC 熔体与金属的交界面形成薄层, 通过类似于机械润滑的边界润滑机理发挥外润滑作用^[4-5], 进而提高材料的流变性能, 提高其可塑性加工性。同时由于不同外润滑剂熔融状态的不同, 折射率和分散

度不同, 对成品透明性也有不同的影响^[6-8]。且在硬质 PVC 材料中, 外润滑剂对流变性能和光学性能的影响会进一步放大, 基于此, 本文考察了氧化聚乙烯蜡、多元醇酯和硬脂酸盐这 3 类常用外润滑剂对硬质医用 PVC 的光学性能、流变性能及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVC 树脂粉, TL-700, 天津乐金渤海化学有限公司; 稳定剂和其他助剂, 市售; 氧化聚乙烯蜡, AC-316A, 霍尼韦尔; 多元醇脂肪酸酯, ZB-74, 淄博华星助剂有限公司; 多元醇脂肪酸酯, G78, 意慕利油脂化学公司; 硬脂酸钙, 发基化学品 (张家港) 有限公司; 硬脂酸锌, 发基化学品 (张家港) 有限公司。

1.2 仪器与设备

高速混合机, SHR-10A, 张家港丰华机械有限公司; 双螺杆挤出造粒机组, 40#, 南京永杰机械制造有限公司; 电硫成型压片机, 东莞市锡华检测仪器有限公司; 透光率测试仪, GH-6690, 东莞市国鸿检测设备有限公司; 万能试验拉伸机, EUT6502, 深圳三思检测技术有限公司; 摆锤式冲击试验机, XJCU5.5, 承德市聚缘检测设备制造有限公司; 旋转流变仪,

作者简介: 姜帅 (1998-), 男, 本科, 主要从事医用聚丙烯材料的研究与开发工作。

收稿日期: 2024-01-08

DHR-1, 美国 TA 仪器有限公司。

1.3 样品制备

(1) 干混料制备：根据表 1 配方称量物料，其中 0# 为空白对照组，未添加外润滑剂。将称好物料在混合机组 SHR-10A 中高速混合，混合温度达到 118 °C 时放料至低温混合机降温至 60 °C，放料备用。

原料	试验号					
	0	1	2	3	4	5
PVC	100	100	100	100	100	100
有机锡稳定剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
AC-316A	/	0.3	/	/	/	/
ZB-74	/	/	0.3	/	/	/
G78	/	/	/	0.3	/	/
硬脂酸钙	/	/	/	/	0.3	/
硬脂酸锌	/	/	/	/	/	0.3
其他助剂	11	11	11	11	11	11

(2) 造粒：将干混料投入 40# 双螺杆挤出造粒机组进行造粒，挤出机各段温度为 110 °C，125 °C，135 °C，150 °C，156 °C，155 °C，156 °C，挤出机螺杆转速为 120 r/min。所造粒料于 60 °C 下烘干 4 h 进行干燥。

(3) 制备样片：粒料通过电硫成型压片机，185 °C

下熔融压制样片，后续测试备用。

1.4 性能测试与表征

光学性能测试：根据标准 GB/T 2410—2008，样品尺寸为 60 mm×60 mm 的方片，厚度为 1 mm，在温度 23±2 °C 和相对湿度 50±10% 的条件下进行测试。

流变性能测试：采用平行板的方式对样品进行流变性能测试，测试条件为在 190 °C 温度，剪切速度范围为 0~100 1/s。

力学性能测试：拉伸性能按照 GB/T 1040 进行测试，拉伸速度 50 mm/min；缺口冲击强度按照 GB/T 1043 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图 1 为 6 组试样的力学性能数据，分别测试了拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度的变化。由图中可以看出，对比空白组，在透明硬质医用 PVC 配方体系中加入外润滑剂后，PVC 的力学性能并无明显变化，拉伸强度、冲击强度波动幅度小；断裂伸长率波动幅度稍大，但相较空白组变化也不超过 3%。

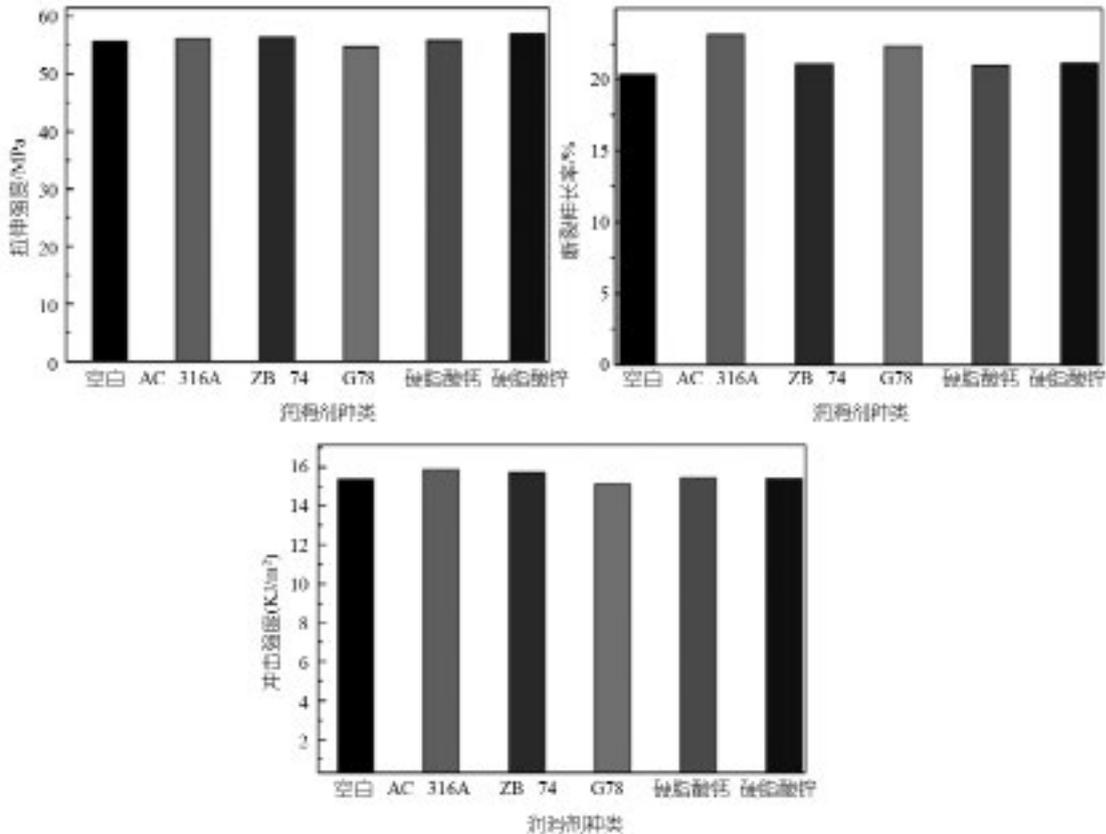


图 1 力学性能表征

外润滑剂通常是通过润滑效果影响材料造粒时的熔融体的剪切力,进而影响其表观密度和凝胶化程度,最终表现为对材料成品的力学性能的影响。但与此同时,外润滑剂会迁移至材料表面,从而对制成成品本身的影响会非常小。通过本组实验数据,我们也可以看出,在透明硬质医用 PVC 体系中,外润滑剂的选择对其拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度等力学性能影响较小。

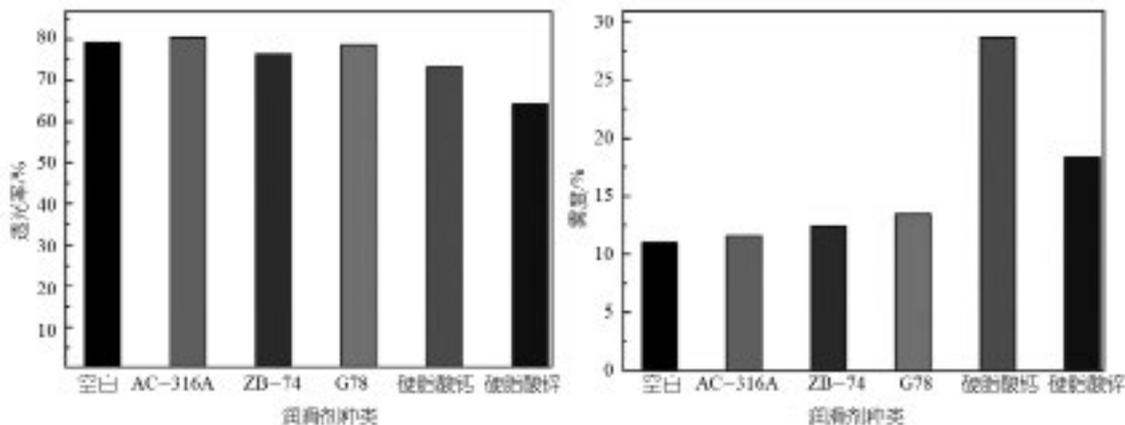


图2 光学性能表征

一般来说添加剂对 PVC 透明性的影响主要取决于折射率与分散度,折射率与 PVC 的折射率 1.544 (25 °C, $\lambda=589.3$ nm) 越接近,添加剂分散度越高,则制品的透明性越好。硬脂酸盐类润滑剂折射率 1.4 左右,但熔融后黏度大,分散性差,因而对透明性和雾度有较大影响。

2.3 流变性能

190 °C 下 6 组样品黏度随转速的变化情况如图 3,随着转速增大,熔体黏度降低,即流动性提高。从图 3 中可以看出,加入外润滑剂后,初始黏度均有明显降低,其中氧化聚乙烯蜡润滑效果最为明显,多元醇脂肪酸酯类效果次之,硬脂酸盐类润滑剂对流动性的提升最低。

在 PVC 粉料熔融时,外润滑剂熔融形成一层膜体,减小熔体与设备表面的摩擦,从而提高熔体流动性。而氧化聚乙烯蜡本身带有极性基团,既能与聚氯乙烯等极性树脂颗粒表面的极性结点形成络合键,也能与带自由电子的金属表面形成络合键,故形成的润滑薄膜附着力较强,强度也更高,剪切力对他的破坏性也较小。故而能在熔融剪切过程中始终保持较好的润滑效果。

2.2 光学性能

图 2 为 6 组试样的透光率及雾度数据,由图中可以看出,对比空白组,在加入外润滑剂后, PVC 样片的透光率基本都有所下降,只有添加了氧化聚乙烯蜡的试样 1 略有提升;同时,样片的雾度均有不同程度的增加,尤以硬脂酸盐类两种外润滑剂的增加程度最大。

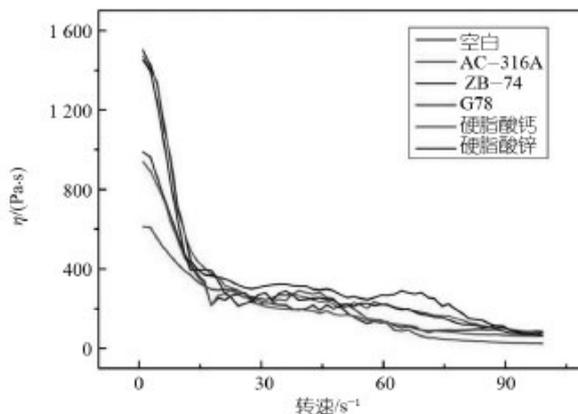


图3 流变性能表征

3 结论

(1) 外润滑剂的选择,对高透明硬质医用 PVC 配方体系制成粒料的力学性能影响较小,其拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度没有明显波动。

(2) 高透明硬质医用 PVC 配方体系中不同种类外润滑剂对其透明性有明显影响,影响程度氧化聚乙烯蜡 < 多元醇酯 < 硬脂酸盐,氧化聚乙烯蜡效果最好,对 PVC 透光率有少许提升,对雾度的影响最小。

(3) 对于高透明硬质医用 PVC 配方体系来说,不

同种类外润滑剂对其流动性影响较大，影响其加工参数的选择。氧化聚乙烯蜡对 PVC 熔体流动性的提升最大，且在剪切速率快慢时都能保持较低的黏度，较好的流动效果。

参考文献：

[1] Oday H Ahmed, Mohammednoor Altarawneh, Mohammad Al-Harabsheh, et al. Catalytic De-chlorination of Products from PVC Degradation by Magnetite (Fe3O4)[J]. Applied Surface Science, 2019,480(30):792-801.
 [2] Azad A Mohammed, Ilham I Mohammed, Shuaib A Mohammed. Some Properties of Concrete with Plastic Aggregate Derived from Shredded PVC Sheets [J].

Construction and Building Materials, 2018(20):232-245.
 [3] 邵蕊娜. 聚氯乙烯 (PVC) 在医疗器械领域中的应用 [J]. 塑料助剂, 2021,4:59-61.
 [4] JIN K, VOZKA P, GOZDEM K, et al. Conversion of polyethylene waste into clean fuels and waxes via hydrothermal processing (HTP)[J]. Fuel, 2020,273:117-126.
 [5] 郭云龙, 吴茂英, 曹先贵. PE 蜡和硬脂酸钙对 PVC 的树脂润滑作用——OPE 蜡的影响与机理 [J]. 塑料, 2020,49(1):94-96,100.
 [6] 汪文睿, 夏慧敏, 郭峰, 等. 聚乙烯蜡对硬质 PVC 塑化性能的影响 [J]. 现代塑料加工应用, 2023,2:31-34.
 [7] 张强. 硬脂酸钙与硬脂酸锌对双峰 HDPE MFR 测试值的影响 [J]. 合成树脂及塑料. 2022,39(6).
 [8] 徐军标, 汪鹏跃, 张祺, 等. 硬脂酸对聚氯乙烯加工及性能的影响 [J]. 塑料工业, 2021,7:120-127,167.

The influence of different external lubricants on the properties of high transparency and hard medical PVC materials

Jiang Shuai, Gao Yu, Li Lina, Zhang Xinzhe, Wang Guofeng

(Henan Tuoren Zhongke Medical Technology Co. LTD., Xinxiang 453400, Henan, China)

Abstract: By adjusting the types of lubricants in the formula system of high transparency hard medical PVC, the influence of them on the optical properties, rheological properties, and mechanical properties of high transparency hard medical PVC materials was studied. The results indicate that in the highly transparent and rigid PVC system, under good plasticizing conditions, the choice of external lubricant has little effect on its mechanical properties. Using oxidized polyethylene wax as an external lubricant, while minimizing its impact on transparency, it maximizes the improvement of its melt flowability and processability, resulting in the best effect.

Key words: hard PVC; external lubricant; optical performance; rheological properties; mechanical property

(R-03)

韩国终止对华苯乙烯反倾销调查

South Korea terminates anti-dumping investigation on styrene from China

2024年8月29日，韩国贸易委员会发布第2024-15号公告（调查号23-2024-2）称，鉴于韩国申请方韩华道达尔能源株式会社和丽川NCC株式会社提交撤销反倾销调查的申请，决定终止对原产于中国苯乙烯（Styrene Monomer）的反倾销调查。涉案产品的韩国税号为2902.50.0000。

2024年4月9日，韩国贸易委员会发布公告（调查号23-2024-2）称，应韩国企业韩华道达尔能源株式会社和丽川NCC株式会社申请，对原产于中国的苯乙烯启动反倾销调查。

摘编自“中国贸易救济信息网”

(R-03)

