

高
分
子
译
丛

聚氯乙 烯 加 工

上 海 化 工 厂 主 编

第 二 輯

上 海 市 科 学 技 术 编 译 馆

高分子译丛
聚 氯 乙 烯 加 工

第 二 輯
上海化工厂主編

*

上海市科学技术編译館出版
(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售
商务印书館上海厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 5 8/32 字数 152,000
1965年4月第1版 1965年4月第1次印刷
印数 1—4,200

編 号 : 1 5 · 2 6 5
定 价 : (科七) 0.75 元

110.0

目 录

硬质聚氯乙烯瓶及其制造	1
硬聚氯乙烯瓶的生产和性质	5
硬质聚氯乙烯的熔融挤压特性(1)	14
硬质聚氯乙烯的熔融挤压特性(2)	40
挤压加工的现状与进展(1)	51
挤压加工的现状与进展(2)	73
用挤压法生产硬聚氯乙烯板片材料	94
挤压法制造聚氯乙烯硬板	100
粉状混和聚氯乙烯料应用于硬质塑料制品	114
在单螺杆注压机上注压硬聚氯乙烯塑料(1)	126
塑料的熔化和熔融物的成型	
在单螺杆注压机上注压硬聚氯乙烯塑料(2)	138
注压品在塑模中固化	
压延机设计中的特殊问题(1)	146
辊隙条件	
压延机设计中的特殊问题(2)	150
对压延辊轴承的考虑	
硬聚氯乙烯薄板用于建筑	155

硬质聚氯乙烯瓶及其制造

S. J. Barker 等

近年来采用不加增塑剂的聚氯乙烯吹制瓶子已引起很大的兴趣，因为这种聚合物除了它的价格低廉外，尚具有其他塑料所没有的综合性能，如优越的耐化学性、低气透性（对空气及香味）、高度的透明性以及足够的坚固性等。利用这类聚氯乙烯尚能盛装对聚乙烯包装有侵蚀性的物质。英国的化学公司对此已有商品原料供应市场（牌号为 Welvie）。要吹制好的塑料瓶，除了有适宜的原料外，尚须具备一定的机械设备条件。

一般都希望聚氯乙烯瓶能盛放化粧品、香水、非苯酚基的消毒剂、非酒精性的饮料、酱油以及粉状食品等，但实际上这种新颖的硬聚氯乙烯瓶除了芳香族油脂外，对其他一切油类、油脂都有一定的稳定性。硬质聚氯乙烯瓶（即不加增塑剂的）的优点甚多，例如它可以不经任何预处理即能印刷商标图案。它比玻璃瓶轻而坚韧；如果跌落在涂釉或类似的水槽上，也不致造成损伤。因此除了用于化粧品、食品的包装外，还用作润滑油、马达油、植物油等的容器，其他用途亦不胜枚举。

在使用硬聚氯乙烯塑料制造瓶子时，除对聚合物本身、稳定剂及润滑剂等的选择上应作详细的研究外，对瓶子的透明性、耐冲击性以及包装食品的合宜性等亦必须慎重地加以考虑。因为往往有可能改善了其中的一个性能而恶化了另一个性能。要达到最高的耐冲击强度就必然使透明度略遭损失，并增加价格。一般制造不透明的瓶子其价格可以低廉一些。

“维尔维”（Welvie）塑料瓶的物理性能

“维尔维”的型号较多，其比重各不相同，所制瓶子的性能亦高低不一，这里列表说明之。

“维尔维” 68/26 可制成玻璃般透明的瓶子，但它不适于食品的包装；

“維 爾 維” 型 号	比 重	10% 破裂的高度		50% 破裂的高度	
		呎	厘米*	呎	厘米①
68/26	1.38	—	—	2	60
68/83	1.36	5	150	6	180
69/41	1.34	6	180	7	210
69/42	1.33	8	240	9	270
68/80	1.38	—	—	2	60
02/15	—	—	—	9	270 (245)①

① 大致数值,因試驗不全——原注

* 原文中厘米数字部分有誤,現以 1 呎=30 厘米換算——譯注

它具有超等的熱穩定性(表中其他型號的原料亦一樣),在試驗室中會連續擠壓 7 小時而無分解現象。“維爾維” 68/83, 69/41 及 69/42 都係“維爾維” 68/26 的改性品,其耐沖擊性能依次增大,但透明度略為降低,成本也增加;對化學抵抗性及熱穩定性實際上都無影響。“維爾維” 02/15 系另一種等級,可製成不透明的但不適於盛裝食品的瓶。

“維爾維” 68/80 的性能與 68/26 相似,並適用於食品的包裝;配方中所用的配合劑一般都無毒性或至少是製造廠認為是無害的。特別重要的是穩定劑,68/80 系採用二-辛基-氧化錫的衍生物作為穩定劑。英國的化學公司認為“維爾維” 68/80 適用於醬油、或濃縮咖啡等非酒精性飲料的包裝。在盛裝食用油脂,如橄欖油或含有 10% 以上酒精的飲料時,生產瓶子的廠商應負責合乎市場規格的要求。

瓶子物理性能的試驗方法

聚氯乙烯瓶的一個重要性能是耐沖擊性。上表所列的數字系實驗室的測試結果。數據主要作為定性的參考;只對所試的瓶子有定量的意義。

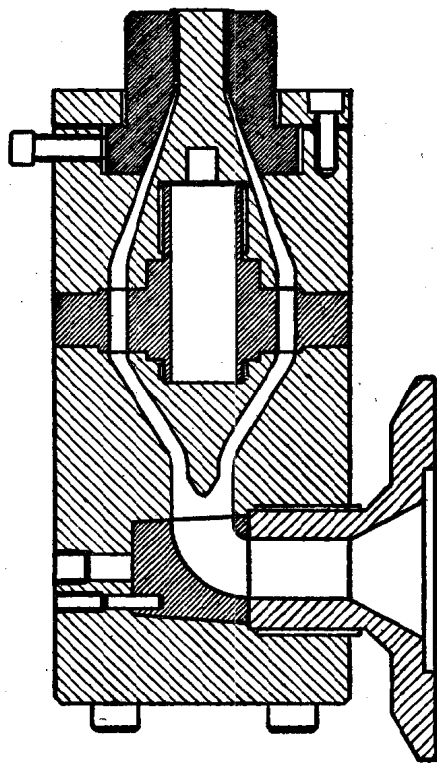
試驗所用的瓶子為 10 呎裝瓶,壁厚為 0.025 吋。試驗時,瓶子內裝滿水并塞緊後,由不同高度向下跌落在磁制的表面上;所試的高度,從瓶子不破到全破,每一間隔為 3 吋。將試驗的結果加以分析,再估計可望有

50% 及 10% 瓶子破裂的高度。

硬聚氯乙烯瓶的制造設計及其使用設備

应用无需增塑的聚氯乙烯作为制瓶原料尚存在着两个專門的設計問題——設計最有利于瓶子的耐冲击强度及如何使聚氯乙烯的热分解降低至最小程度。这两个問題都已获得一定程度的解决。

耐冲击强度的提高不仅取决于适当的配方，而且还受瓶子設計的很大影响。一般应避免瓶子結構上的銳角，特别是在瓶子底部的銳角，否則对保持瓶子良好的耐冲击强度，有損无益。



硬聚氯乙烯吹瓶用的典型直角机头

通常的挤压/吹制设备可用来生产聚氯乙烯瓶,但对硬聚氯乙烯瓶的生产应采用特殊的机头。在设备中当熔融物流过一个直角机头时,即能产生一条向下流动的管状物。一般吹制聚烯烃瓶子的直角机头内,在顶部都装有鱼雷状物体,这样可以避免熔融物料的间断。但这种鱼雷体不能适应硬聚氯乙烯的高熔融粘度,其主要原因在于鱼雷体的支撑不够牢固(在挤压时发生摇动)。为了克服这种困难,已设计出能在连续生产中具有机械稳定性的直角机头,如图所示。

这种机头还具有其他优点,如在支撑鱼雷体的蛛状体处尚能减少流动成线和积存物料的危险;它并适用于透明料的长期吹塑。

目前尚在设计其他生产瓶子的方法。这些方法的特点是避免使用直角机头,消除由于死点所造成的物料积存,可以解决物料的降解危险。西德卡尔斯鲁厂(Industrie Werke Karlsruhe A. G.)已制成一种硬聚氯乙烯吹模设备(I. W. K. 吹模机)。此机将物料挤压成管,由水平方向的螺旋送入一个特殊的吹塑模中成型。

顾彦和编译自《British Plastics》Vol. 35, 418 (Aug. 1962)《Rubber & Plastics Age》Vol. 43, 1415 (Dec. 1962)。

硬聚氯乙烯瓶的生产和性质

H. A. Williams

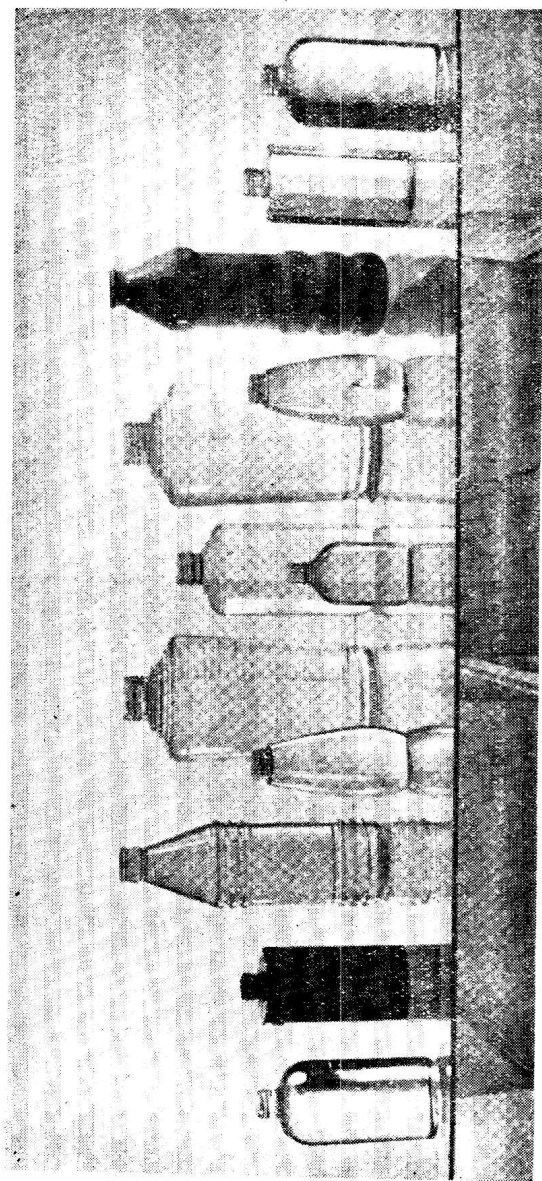
在热塑性塑料的吹塑中,聚氯乙烯提供了其他材料所不具备的优点。虽然低密度及高密度聚乙烯早已被广泛应用,而硬聚氯乙烯则被采纳较迟,这是由于配方和设备所限。在吹塑领域内,聚氯乙烯瓶并不指望取代其他热塑性塑料的既有地位,但聚氯乙烯却有它的独特优点,使之可以包装对于其他热塑性塑料不能适合,或有限度的一些所谓“难处理品”,如在气密性或耐化学性等方面。

硬聚氯乙烯和聚乙烯透气性的比较为:硬聚氯乙烯对气体氧的透过性仅为高密度聚乙烯的十分之一(壁厚 0.020 吋的聚氯乙烯瓶,氧的透过性小于 1 厘米³/100 吋²/24 小时)。其次,柠檬油渗透硬聚氯乙烯的损耗是,壁厚 0.020 吋/100 吋²/24 小时,为 0.005 克,而低密度聚乙烯则为 1.2 克。此外,聚氯乙烯有高的坚牢度,适合于生产薄壁如 0.015 吋,甚至更薄的瓶子,从而在重量上竟可减轻 92%,成本大可节约。与相等容量的玻璃瓶相比较,体积可压缩 20%。更进一步的优点是它可制得玻璃般透明,或高抗冲强度的成品。

有些物品,通常用玻璃瓶或锡容器包装出售,用一般热塑性塑料发生问题时,却可用聚氯乙烯瓶包装;如汽油、马达油、矿物油、石蜡油及以石油溶剂为基的物品,如抛光剂、喷雾杀虫剂、化粧品、香水、消毒剂以及食品香料和一般饮料等。在很多应用上,理想的聚氯乙烯料,是具有高抗冲强度,水晶般透明,与食物接触而无中毒危险。实际上,这种理想很难全面实现,因为如具有高抗冲强度,透明度总要差一些,何况被批准可用于食品包装的聚氯乙烯稳定剂有限。

設 备

硬聚氯乙烯作为吹瓶材料之所以被采用得如此缓慢,部分限于设备



吹塑聚氯乙稀瓶的样品，显示出其透明度

須能耐受較長生產過程。直到最近，因克服了一系列有關硬聚氯乙烯的難題；更由於注塑硬聚氯乙烯螺桿預塑化成功，使建廠變為可能。

一般的吹塑設備，包括一台水平操作擠壓機、整套的模子夾具及吹氣系統。但聚氯乙烯易於熱分解，因此適用於吹塑聚乙烯的設備，不一定適用於硬聚氯乙烯。

側面喂料，直角機頭，對聚乙烯比較適合，而用來擠壓聚氯乙烯的型坯，即會出現焊縫。這是由於聚氯乙烯的高熔融粘度，繞過環孔周圍後焊合不良，形成焊梗，這是以後吹瓶製品缺陷的根源。但這種缺陷可用中央喂料而克服，這樣可以避免物料流的中斷，並防止由於硬聚氯乙烯操作過程中，產生壓力過高，而使中心位置移動。因此機頭和模具的設計，必須使之充分流綫型，以免產生死角，造成硬聚氯乙烯的滯留而分解。圖1和圖2是側面喂料和中央喂料的典型設計。

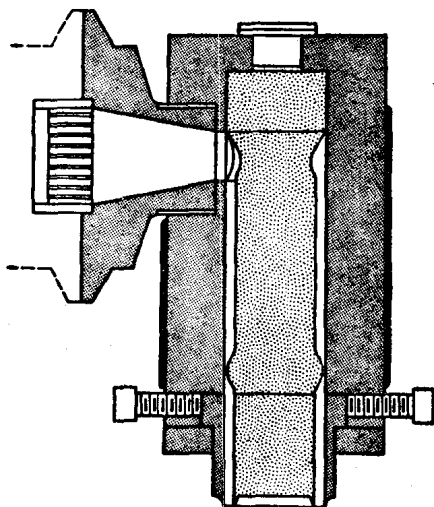


圖1 適用於聚乙烯的側面喂料機頭

所用擠壓機，其 L/D 比(長/徑)不應小於16:1，螺桿的壓縮比為2:1，採用等距漸淺螺紋。一切可能與熱聚氯乙烯物料接觸部件的表面，都應鍍鉻或鍍鎳，以防腐蝕。為了進一步防止聚氯乙烯熔融物的粘滯和

分解，不采用直角机头。把臥式或豎式挤压，直接改成制瓶机的方法，对

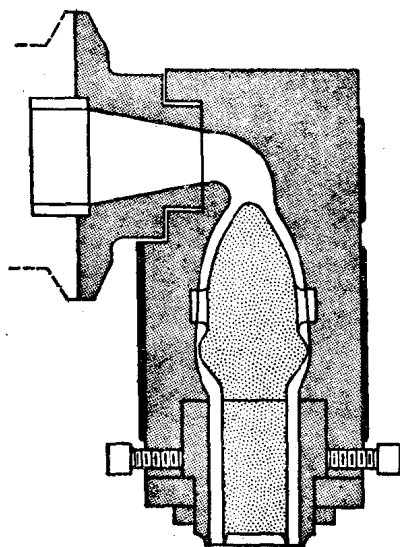


图2 适用于聚氯乙烯的中央喂料机头

硬聚氯乙烯而言，有特殊的优点。也可以使挤压与吹制分开，即預先切下一定长度的挤出管子，然后加热到高于物料的軟化温度，进行吹制。或使挤压型坯，在熔融温度时吹塑，可获得质量更好的瓶子。

硬聚氯乙烯短程加工，也可考虑用注压吹塑法。用一支吹气管，插入型坯模具中，连接于螺杆預塑化装置上。制造大型吹塑件，对聚乙烯則可用挤压/柱塞/儲气罐法，但对聚氯乙烯則以利用豎式螺杆預塑化，較為理想。

要使聚氯乙烯瓶在成本上降低到能与玻璃瓶竞争，目前注意集中于直接用聚氯乙烯預混料，在多模腔加工机上进行，其产率預計可达1600只/小时。

加工

聚氯乙烯料在高温操作条件下易分解，而分解是温度和時間两种因素所造成。关键在于尽量降低挤压温度至最小可能，而不造成机器的超負荷，同时能保証挤压連續出料。假如由于設備故障，或其他原因，造成生产中断，則在停頓期間，必須使用冷却水使机身各部充分冷却至 120°C 以下。

螺杆前端，一般均有分散板的裝置。去除分散板則螺杆負載減輕。在沒有这个限制下，必須有足够的反压力以保証聚氯乙烯物料的充分均匀化。由于硬聚氯乙烯的高强度，瓶子的挟除(Pinch-off)，最好是当瓶子尚在模腔中进行。挟除回头料可掺入使用达25%。

抗 冲 强 度

虽然玻璃瓶的易碎性是一致公认的缺陷,聚氯乙烯瓶的抗冲强度,即成为它在制瓶领域中,能否立足的重要因素。同时也由于聚乙烯瓶已树立了几乎不碎的高水平,因此聚氯乙烯瓶的抗冲强度,较之玻璃瓶虽高得多,仍不得不宁愿增加一些原料成本,采用特殊的配方技术,以满足英国现行的从三尺高的桌子上,或六呎高的柜架上,落到地面而不碎的“标准要求”。

在发展聚氯乙烯瓶吹塑料的配方上,发觉瓶子的抗冲强度,事先是难以估计的。因为这同时涉及了瓶形的设计,容量及壁厚。它的抗冲强度,和通常的抗冲测试结果,很少或全无相似之处。但可采用简单的对比法来估计,即用一定大小、充满水和塞紧的瓶子,脱手落在硬的地面上,其结果虽也颇有出入,但控制了瓶子的受冲击方向,如将瓶子通过直径稍大的空管子落下那样,则测验结果的重演性有所改进。

为此,本文采用 Boston 圆形 8 呎容量的瓶子,平均壁厚为 0.040 吋,在 2 吋 Baker Perkin Granbull 设备上所制得,进行破碎高度比较。抗冲强度,即以一套充满水、塞紧的瓶,落在水泥地上,破碎率为 50% 时的高度来表示。

軟 增 塑 料

增塑的聚氯乙烯料较易加工,其用途限于物理性能和耐化学性要求不高的制品如玩具等。轻量增塑配方,可具备高度抗冲及一定的硬度,既可做成透明,也可做成不透明的制件。与食品接触的用品,则可用美国食品和药物局所认可的金属皂类作稳定剂。但这种制品的热变形降低至 45°C (B. S. 2782: Part I: 1956, Method 102 C),限制了它的应用范围。

高 透 明 料

可用透明无增塑均一聚合体为基的聚氯乙烯料,以提高分子量而获得高强度的瓶子,但加工上增加一些困难。结合强度、颜色和加工控制三方面的理想配料,可用悬浮法的中等分子量均一聚合体,其熔融温度在

200~210°C 間所挤塑的瓶子可达到 $2\frac{1}{2}$ 呎高度时破碎率为 50%。这較同容量的玻璃瓶, 高度仅 1 呎为优。較低分子量的均一聚合体或醋酸乙烯共聚体, 其加工性能虽由于操作温度的降低而有所改善, 但 50% 破碎率的高度則降低至 $1\frac{1}{2}$ 呎。

单为透明度考虑, 稳定剂以有机錫硫醇酯为宜。对高透明度, 高光泽度有特殊要求的瓶子, 則潤滑剂的选择及用量, 很为重要, 因它对于一定成分的树脂与稳定剂配合物的熔融温度影响很大, 而熔融温度又决定透明度是否达到最佳理想。硬聚氯乙烯瓶的制造, 应用某系潤滑剂时有一特殊现象, 当型坯在吹模中迅速冷却, 透明度較高, 而其挟除残余, 在空气中冷却較慢, 則透明度不良。

改进的抗冲料

由于透明均一聚合体所配制的瓶子, 其抗冲强度, 低于三呎(即标准的落下高度), 因此必須采取措施, 添加抗冲改性剂, 来达到要求。迄今仅有两种可能的方法: 用聚氯乙烯与特种聚氯乙烯共聚体共混, 与較难配伍的丙烯酸酯树脂或其共聚体系共混。

前者可得流动性良好的料子, 尚佳的透明性, 及高光泽度, 可在 155~182°C 广闊的挤压温度范围内成型, 所得制品, 破碎率为 50% 时之高度为 4 呎。型坯壁厚减薄到 0.015 吋时, 仍极易操作。

第二种类型, 应该具有較高的抗冲强度。但同时要获得滿意的强度与透明度, 需要特殊的配方技术。例如, 已能制得 8 呎容量, 0.040 吋壁厚的瓶子, 能經受 25 呎高度的考驗。但用同样的抗冲改性剂含量配制透明度更高的瓶子, 其高度即降至 9 呎, 改性剂的效率因相容性增加而有所降低。抗冲改性剂会影响透明度, 也能破坏挤压光泽度, 并且是不能用增加潤滑剂来弥补的, 潤滑剂有时反而进一步影响其透明度。

对瓶子表面光泽的評價, 可采用 Ministry of Defence, Method 11 的技术条件 DEF 1053。其結果, 用未改性的透明聚氯乙烯均一聚合体为基所制得的瓶子, 其反光度与玻璃相等。而高抗冲型的, 降低 43% (低密度聚乙烯瓶降低 77%)。进一步对雾浊度作对比, 按 ASTM-Method D-1003, 用控制表面精度的模压法所鑄 0.015 吋厚的片材对比, 未改性

的聚氯乙烯显示出可与玻璃一般透明,而高抗冲的配方,则出现 8% 的雾油(低密度聚乙烯的雾油度为 18%)。

毒 性

对于一般或高抗冲,并适用于食品包装的硬聚氯乙烯瓶的制造,最大的问题在于选择那些被批准认可的稳定剂。这些稳定剂,必须有足够的效能,使无增塑聚氯乙烯,在加工上易于控制。美国食品与药物局所批准的金皂类稳定剂,虽可适用于软质增塑制品,但不适用于透明无增塑系,即使是直接预混挤压,在颜色上有严重的影响。

其他稳定剂系,如以二辛基锡为基的料子,在某种程度上,欧洲已被采纳。这类增塑剂,在加工上是具备足够的效能,并易于操作,适用于制造透明硬聚氯乙烯瓶,但还未被美国食品与药物局,或英国塑料协会所批准。

衡量毒性,最重要的关键,是与聚氯乙烯瓶接触的食品,所能抽提稳定剂的量。大部食品,除干的固体外,都是含水或油的,而饮料则全部是含水或含油的。英国塑料协会附属毒性委员会,于 1962 年 10 月的第二次报告中,建议了一系列的基本抽提剂,其中包括水、醇及油。水的影响,尤其对无机组份, pH 值有显著的作用,因此也必须包括弱酸或弱碱在内。

对于长期贮藏食品包装的抽提试验,建议于 60°C 下进行 10 天,被抽提稳定剂的量(E),根据原始样品表面之面积值换算至克/4,000 厘米²计算。毒性系数(Q)的计算如下:

$$Q = E/T \times 1,000$$

其中, T 是所用稳定剂的毒性因数 (此因数为英国塑料协会从现行资料中所制订的数字,折算为每日最大的口服剂量,用毫克/公斤(体重)表示,在各种动物群试验,连续 90 天而无中毒迹象)。聚氯乙烯瓶,其毒性低于 10 者,被认为是适用于包装食品的。

用二辛基锡稳定剂的聚氯乙烯料,将三种抽提剂,即蒸馏水、弱酸、弱碱,测定其锡含量,作为稳定剂的抽出量,曾取得很低的数值: $E \leq 0.001$ 克/4,000 厘米²。虽然由于未能找到英国塑料协会所规定的毒性因素的

数值,而使該測定結果不能算作完整,但可以估計,聚氯乙稀料用二辛基錫这类稳定剂,与上述这些抽提剂,包括食物香料和一般飲料,不致有中毒危險。油类或含酒量較高的抽提剂,其抽出量 E , 高得很多,可达 0.020 克/4,000 厘米²。因此,除非有充分完整的毒性測驗資料,和这些稳定剂毒性因素的等級得出結論之后,配料供应商不能保証安全无毒。在現阶段,有賴于对特定食品之抽提試驗,以供应用者作慎重的参考。

不透明料

有些聚氯乙稀瓶的应用,其透明度的要求不高,而多考虑成本的降低,和抗冲强度的提高。并在稳定剂上,特别是低毒性的应用,以及抗冲改性剂方面,可有更广闊的选择范围。用不透明料可以制取 50% 破碎率,高度超过 10 呎的瓶子。在不透明料中可用潤滑剂借以挽回由于抗冲改性而降低的光澤度。

耐化学性

无增塑,輕量增塑或抗冲改性的配方,所制 8 呎容量,壁厚 0.040 吋的瓶子,盛装重质机油、輕潤滑油或石油溶剂等,其年失重率用外推法求得小于 3%。这是被认为可使用限度以內的。虽聚氯乙稀素以耐化学聞名,但对于特殊物理性能要求的配方,往往影响某些应用上的效果。表 1 是石油对 8 呎容量,壁厚 0.040 吋的瓶子,用外推法求得的年失重率数值,

表 1 外推法的石油年損耗——对不同配方的聚氯乙稀瓶子

	試驗的 持續 (天)	重 量 損 耗 (%)	外推法 年損耗 (%)	試 驗 后 瓶 子 的 狀 况
无增塑聚氯乙稀均一聚合体	132	5.45	15.1	无变化迹象
輕量增塑聚氯乙稀	41	12.1	100	細裂縫和脹大
与共聚体混用的聚氯乙稀	132	3.15	17.0	略有变形
抗冲改性聚氯乙稀	132	5.72	15.8	輕微雾油

对于盛装氨、香水、含芳香族烴类的液体,或以苯酚为基的防腐剂是禁用的。至于对特定組成物的儲藏期最好用实物試驗,在某些場合,可包括鉴

定气味或味道的变化。

参 考 文 献

- [1] Sandel, "Colorimetric Determination of Traces of Metal," 3rd edition, "Di-thiol method," p. 854, Interscience Publishers, N. Y. (1959).
- [2] "Shelf Life of Liquids in Polyethylene Bottles," Wright Air Centre Report, 53~133, Part I (June 1954).
楊允桐譯自 «British Plastics» Vol. 37, No. 4, p. 198~201 (April, 1964)。

(上接第 168 頁)

标准試驗方法。因此,必須使用戶对所購瓦楞板的热变形性能有所了解,才能认为是滿意。

低温下瓦楞板不发脆(因不含增塑剂),这在欧洲已經受过雪或冰荷的考驗。

王建德譯自 «Modern Plastics» Vol. 39, p. 80~180 (June 1962)。

硬质聚氯乙烯的熔融挤压特性(1)

G. H. Burke, G. C. Portingell

这篇論文分成两个部分报道。作者在文中叙述了测定聚氯乙烯复合物中組份的变化对挤压行为影响的实验。第一部分是討論实验用的装备以及改变物料軟度和比粘度的影响并对各种不同类型的聚氯乙烯复合物进行了詳細的测定。第二部分将詳述加工过程对聚氯乙烯复合物挤压性质的影响,并討論如何从实验用的装备来决定最佳的螺杆設計。

从工程观点出发的有关挤压理論在教科书^[2,5]和杂志^[9,10]中已有所討論。但是对于挤压所用物料方面的影响却不提起或是述而不詳。实际上挤压过程深受塑料物质类型的影响;同样的聚合物不同的級別常使結果相差悬殊。

悬浮法和乳液法的聚氯乙烯是两种主要类型的聚氯乙烯。在每一种类型內又可按分子量的不同分成八个等級。每种等級的聚氯乙烯都能与各种类型的增塑剂的一种或几种互相复合。增塑剂的用量为复合物重量的0~50%。此外在聚氯乙烯复合物中尚必需含有适当的稳定剂和潤滑剂。所有这些組份都将对复合物的挤压性能发生影响。但有关这种挤压过程中对聚氯乙烯复合物熔融流动性质的影响至今还报道得很少。

作者为了提供这些資料,故而采用了具有高度仪器装备着的挤压单元(图1)来进行直接的测定工作。这个单元是由装备着测量和记录熔融体温度和压力、軸承后推力以及驅動馬达的功率消耗等仪器的60毫米挤压机所組成的。

挤 压 机

所采用的挤压机是 Frieske 和 Hoepfner SP 60-21D 单螺杆挤压机,它是用 8~12 瓩的变极交流馬达通过手控离合的 PIV 无級变速器来驅動的。螺杆具有如下的特征: