

TPU/PVDC 高阻隔共挤膜的制备与改性研究

蔡军锋¹, 王波²

(1.陆军工程大学 石家庄校区, 石家庄 050003; 2.中国人民解放军 62191 部队, 渭南 714100)

摘要: **目的** 采用共挤复合工艺制备一种高阻隔、阻燃、抗静电、耐磨性好的 TPU/PVDC 共挤膜。**方法** 根据 PVDC 和 TPU 的材料特点, 以及 2 种材料共挤膜的性能要求和应用需求, 设计 TPU/PVDC 五层共挤薄膜结构, 采用 TPU 改性配方设计, 使共挤膜具有良好的阻燃性和抗静电能力, 运用共挤复合技术, 合理设计制备工艺流程, 控制工艺中 PVDC 挤出机各区的加工温度和加工助剂比例, 解决 PVDC 加工中受热易分解的技术难题。**结果** 通过共挤复合工艺优化设计, 制备的 TPU/PVDC 五层共挤薄膜厚度达 154.3 μm , 透湿率可达到 0.88 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 阻燃性可达国标 FV-0 级, 薄膜的撕裂强度为 43 N, 不可剥离。**结论** 有效解决了 PVDC 共挤复合中的热分解问题, 以及 TPU 树脂的阻燃、抗静电改性问题, 制备的高阻隔 TPU/PVDC 共挤膜在透湿率、厚度、幅宽、阻燃性、抗静电和强度等方面具有优异的性能, 为研制高阻隔复合封套材料提供了技术支持。

关键词: 高阻隔; TPU/PVDC 共挤膜; 封套材料

中图分类号: TB484.3; TB487 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2018)19-0053-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.19.010

Preparation and Modification of TPU/PVDC High-barrier Co-extrusion Film

CAI Jun-feng¹, WANG Bo²

(1.Shijiazhuang Campus of Army Engineering University, Shijiazhuang 050003, China;
2.62191 Unit of PLA, Weinan 714100, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a TPU/PVDC co-extrusion film with high barrier, flame retardancy, antistatic property and wear resistance. According to the material characteristics of PVDC and TPU, and the performance and application requirements of the co-extrusion film of two materials, the TPU/PVDC five-layer co-extrusion film structure was designed and the TPU material was modified to make the co-extrusion film have good flame retardancy and antistatic ability. The co-extrusion composite technology was applied to reasonably design and prepare the technological process, and control the processing temperature and processing agent proportion in each area of the PVDC extruder in the process, so as to solve the technical problems of easy decomposition due to heating in PVDC processing. Through the optimal design of co-extrusion composite technology, the thickness of the prepared TPU/PVDC five-layer co-extrusion film was 154.3 μm , the moisture permeability could reach 0.88 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, the flame retardancy could reach the national standard FV-0 grade, the tearing strength of the film was 43 N, and it could not be peeled completely. The problems regarding the thermal decomposition in the PVDC co-extrusion and the modification of flame retardancy and antistatic property of TPU resin are effectively solved. The prepared high-barrier TPU/PVDC co-extrusion film has excellent performance in moisture permeability, thickness, width, flame retardancy, antistatic property and strength. It provides technical support for the development of high-barrier composite sealing material.

KEY WORDS: high-barrier; TPU/PVDC co-extrusion film; sealing material

防潮封套作为我军野战弹药储运包装和野外封存的典型装备器材, 在部队野战弹药仓库中得到了广

泛应用^[1-3]。阻隔性能、力学性能、多重防护性能是衡量封套材料的主要性能指标。随着高分子复合材料

的快速发展,以 PVDC (聚偏氯乙烯) 为代表的高阻隔性材料在食品、日用品、化妆品等民用包装领域得到了广泛的应用^[4-6],但由于 PVDC 材料热稳定性差、脆性较大、加热易分解, PVDC 在封套材料中应用较少。如何将 PVDC 材料与其他材料进行复合改性,提高其综合防护能力一直是封套材料研究的热点^[7-9]。这里采用共挤复合工艺,制备 TPU (热塑性聚氨酯)/PVDC 高阻隔共挤膜,并通过材料配方设计增加共挤膜的阻燃和抗静电能力,为 PVDC 材料在军用防潮封套中的应用奠定基础。

1 结构设计

TPU 具有优良的耐磨、抗拉、抗撕、耐油、耐老化等性能,广泛用于矿山、建筑、汽车、制鞋、机械等方面^[7]。由于 TPU 加工温度(170~200℃)与 PVDC 的加工温度(185~200℃)很接近,而且都为极性材料,容易共挤加工,因此,以 PVDC 为阻隔层,将 TPU 作为 PVDC 的热封层,利用共挤吹塑工艺,将 PVDC 和 TPU 材料一次共挤吹塑成膜,成为一种综合性能俱佳的高阻隔包装材料^[10-12]。

根据 PVDC 的加工特点以及共挤膜的性能要求和应用需求,TPU/PVDC 共挤膜采用对称结构设计,见图 1, PVDC 作为阻隔功能层处于共挤膜中心,共挤膜外层为 TPU 层。为了解决 TPU 和 PVDC 不同树脂层间粘合性差的问题,采用粘合性较好的树脂,增加中间粘合层。粘合层的厚度比较薄,对整个复合层性能的影响不大。文中选用 DOW 化学公司生产的 PRIMACOR1410,它是乙烯-丙烯酸共聚体,具有不易受潮、粘合强度高的特点,在共挤膜中被广泛使用。

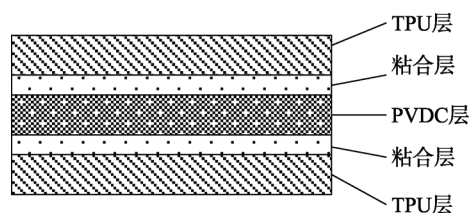


图 1 TPU/PVDC 五层共挤薄膜结构

Fig.1 Structure of TPU/PVDC five-layer co-extrusion film

在共挤膜厚度的设计上,主要考虑高阻隔性和低厚度这 2 个方面。根据加工实验,厚度为 1 μm 的 PVDC 薄膜透湿率约为 19 g/(m²·d),随着厚度的增加透湿率将呈等比减小。当厚度达到 20 μm,透湿率可减小至 1 g/(m²·d)以下,考虑到加工工序对透湿率的影响,将 PVDC 膜的厚度设计在 20~30 μm 之间。另外,在材料加工中,为了保证复合强度以及减小复合过程对 PVDC 层的影响,加工中每层 TPU 的厚度控制在 60 μm 左右,这样加上粘结层,共挤膜的总厚度大约在 150 μm 左右。

2 配方设计

2.1 PVDC

PVDC 的配方设计首先要考虑的是实现其阻隔性能,文中 PVDC 采用偏二氯乙烯与丙烯酸甲酯的共聚物(MA-PVDC)。为了降低 PVDC 加工中的热分解以及提高耐老化性,添加癸二酸二辛酯增塑剂和环氧树脂稳定剂,润滑剂采用硬脂酸酰胺^[13],另外,还有分散剂和螯合剂等助剂。其中增塑剂、稳定剂、分散剂、螯合剂和其他助剂在加工 PVDC 树脂前加入,润滑剂在共挤时混合到 PVDC 树脂中。PVDC 配方比例见表 1。

表 1 PVDC 主要加工配方
Tab.1 PVDC main processing formula

原料名称	质量分数%
VDC	84
MA	10
增塑剂	1.5
热稳定剂	3.5
润滑剂	0.5
其他助剂	0.5

2.2 TPU 改性配方

TPU 主要有聚酯型和聚醚型,由于聚酯型 TPU 耐水性较差,而聚醚型 TPU 有较好的柔顺性、耐水解性和防霉性,故文中选择聚醚型 TPU,适用于吹塑成型,然而其耐热性较差,在加工中需要添加亚磷酸苯酯热稳定剂。另外,还需加入一定的润滑剂和开口剂。开口剂的主要作用是在共挤膜的生产中,防止薄膜粘结在一起,造成开口困难,这里将开口剂添加在 TPU 膜的树脂中。

封套材料的阻燃性能是考核材料综合性能的指标之一。提高 TPU 阻燃性能的处理方法有 2 种:在加工时直接将阻燃剂混入 TPU 树脂;首先将阻燃剂和 TPU 加工成阻燃剂母料,然后在共挤复合时将阻燃剂母料加入 TPU 树脂中。后者由于加工使用方便,现已被广泛采用。目前德国巴斯夫公司研制的聚醚基产品 1185AFHF 经过无卤阻燃处理,其阻燃效果非常好,因此 1185AFHF 通常被制作成阻燃母料,添加在普通 TPU 树脂中起到阻燃作用^[14]。文中在加工中对 TPU 树脂添加了质量分数为 10% 的 1185AFHF,处理前 TPU 持续燃烧而无法自熄,处理后其无法燃烧而发生碳化。

TPU 抗静电剂配方的设计方法与阻燃剂相似,先将抗静电剂与 TPU 树脂混合,制成抗静电母粒,在树脂共挤时,将母料按一定比例混入塑料树脂中,按常规成膜方法生产抗静电薄膜。文中选取上海和氏璧

化工公司生产的 TPU 抗静电母料，它是将 CHEM-ART199 抗静电剂添加到 TPU 树脂中，制作成 TPU 抗静电母料来添加使用。

以上通过对 TPU 基础配方和性能配方的研究，设计了 TPU 树脂加工配方，见表 2。

表 2 TPU 树脂加工配方
Tab.2 TPU resin processing formula

原料名称	质量分数%
TPU	85
TPP	2
TOP	1
阻燃母料	7
抗静电母料	4
硬脂酸	0.5
聚乙烯蜡	0.5

3 材料制备

3.1 工艺流程设计

TPU/PVDC 共挤膜的加工，从进料到成品材料要经过树脂挤出、共挤复合、吹塑定型、冷却、牵引拉

伸、切边、卷取等过程，其工艺流程见图 2。在整个加工过程中，要控制好材料的加工温度、厚度、牵引比以及吹胀比等参数。加工前，先将树脂在 100 ℃ 的保温箱中保温 30~60 min，然后将各种添加剂与树脂混合搅拌均匀再进行添料加工。加工时设置好设备各项参数，先启动加入 TPU 的挤出机，待挤出机运行稳定后，再启动 PVDC 和粘结层挤出机。共挤时，先挤出 2 层 TPU 共挤膜，待能够稳定成膜后，再加入 PVDC 和粘合层树脂，进行共挤复合。共挤膜由 3 种材料构成，每种材料都有其最适应的成型温度，首先设定好 TPU 层的温度，该温度稍高于挤出机的温度，然后再根据加工情况来调整 PVDC 层和粘结层的温度。在加工过程中，通过调节每层流道出口处的节流环的位置，来调节每层流道出口的间隙，以控制各个流道的熔体流量，从而达到控制厚度的目的。吹胀比为薄膜的横向膨胀倍数，根据试验，PVDC 共挤膜的吹塑比控制在 2~3 之间比较合适。对复合材料的牵引其实就是对其进行纵向拉伸，使其在纵向上具有定向作用，增大纵向强度，减小薄膜厚度。牵引的大小可用牵引比表示，即牵引速度与管环挤出速度之间的比值，如果牵引速度过大，有可能出现断膜现象，该试验中 PVDC 共挤膜的牵引比控制在 4~6 之间。

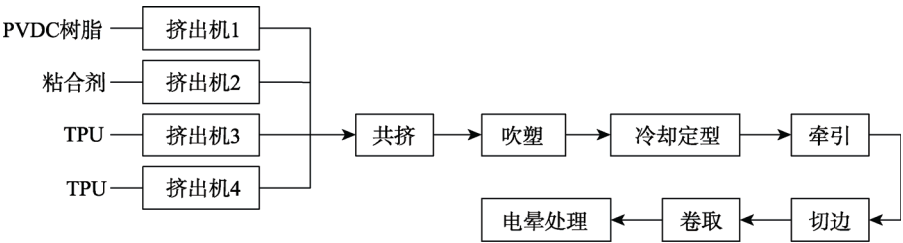


图 2 PVDC 共挤膜加工流程
Fig.2 PVDC co-extrusion film processing flow

3.2 成膜影响因素分析

影响共挤膜加工成型的因素很多，最主要的是加工温度、加工助剂和薄膜本身的性能。

1) 加工温度。加工工艺控制最重要的是对加工温度的控制。在正常挤出中，PVDC 熔体在挤出机中的滞留时间随熔体温度的升高而下降，因此控制好 PVDC 挤出机各区的加工温度对 PVDC 膜性能的影响至关重要^[15]。若对 TPU 的挤出温度控制不好，例如温度太低，那么 TPU 就会熔融不充分，造成成膜困难；若温度太高，可能破坏 TPU 的结构性能，TPU 树脂熔体强度降低，不利于共挤成型，树脂易发生碳化，堵塞模头。在挤出机内，温度过高不但可能导致材料热分解，更严重的是由于熔体强度降低，挤出压力减小，无法保证共挤机头的正常供料。不管是挤出机还是共挤机头，控制合适的加工温度，为树脂提供

很好的熔体强度，可使材料连续加工，而且能够提高加工质量。经多次试验，通过温度监控装置设置不同加工材料的温度数据，见表 3，有效解决了 PVDC 加工中受热易分解的技术难题。

表 3 共挤模头不同材料的控制温度
Tab.3 Control temperature of different materials in co-extrusion die

材料种类	控制温度/℃
PVDC	160
TPU	165
粘合剂	165

2) 加工助剂。TPU 树脂中由于添加了颗粒状阻燃剂和抗静电剂母料，在共挤时容易出现混合不均匀的情况，这样会导致树脂局部塑化不完全，造成共挤

膜加工困难。在该试验的工艺改进中,提出将 TPU 树脂首先进行阻燃和抗静电处理,然后再进行造粒加工,生产出具有阻燃和抗静电性的 TPU 树脂,直接用于 PVDC 的共挤成型。

3) 熔体强度。PVDC 共挤膜的加工要求材料必须具有一定的熔体强度,由于 TPU 和 PVDC 的熔体强度很低,在高温下,2 种材料软化,在吹塑拉伸过程中,薄膜很容易被拉断,从而无法连续成膜。为了克服 PVDC 共挤成膜中的困难,除了控制好树脂加工温度,在研究中采取的主要方法是在设计的共挤膜最外层增加 PE 辅助层,在加工中利用 PE 熔体强度高的特点,实现连续性成膜,而 PE 与 TPU 的相容性差,两者剥离强度低,加工完成后很容易将 PE 层除去,得到所需要的 PVDC 共挤膜。

4 性能测试

文中对加工成型的共挤膜进行了透湿率、厚度、幅宽、阻燃性、抗静电和强度测试,其测试结果见表 4。从测试结果来看,共挤膜透湿率为 $0.83 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,远远低于目前我军应用的其他封套材料(如 PVC 封套和 PVDC 涂布封套材料),满足研制高阻隔复合封套材料设计的要求。此外,防护内容的多样化方面,共挤膜阻燃级达到 FV-0 级,表面电阻率小于 $5.7 \times 10^8 \Omega$,满足封套材料阻燃、抗静电指标的要求。使用性能方面,共挤膜在厚度、拉伸强度、伸长率、撕裂强度、剥离强度等指标远远优于当前 PVC 封套和 PVDC 涂布封套材料的使用性能,为研制新型高阻隔复合封套材料奠定基础。

表 4 共挤膜性能测试结果
Tab.4 Test results of co-extrusion film performance

测试项目	测试条件 (温度,相对湿度)	测试仪器	测试标准	测试结果
透湿率	40 ℃, 90%	兰光 TSY-T ₁ 透湿性测试仪	GB 1037—1988	$0.88 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$
厚度	23 ℃, 46%	兰光 DCHY-CA 测厚仪	GB/T 4669—2008	154.3 μm
幅宽	23 ℃, 46%	直尺测量	—	1.66 m
阻燃性	26 ℃, 53%	青岛山纺 M601 垂直法阻燃性能测试仪	GB 4609—1984	FV-0 级
表面电阻率	23 ℃, 46%	ACL MODEL-800 电阻测试仪	GB/T 12703—1991	$5.7 \times 10^8 \Omega$
拉伸强度	23 ℃, 46%	兰光 XLW 抗拉强度测试仪	HG/T 2580—1994	68 N/(5 cm)
伸长率	23 ℃, 46%	兰光 XLW 抗拉强度测试仪	HG/T 2580—1994	102%
撕裂强度	23 ℃, 46%	兰光 XLW 抗拉强度测试仪	GB/T 3917.3—2009	43 N
剥离强度	—	—	—	不可剥离

5 结语

研究了一种新型高阻隔 TPU/PVDC 共挤膜,在材料合成中解决了 PVDC 共挤复合中的热分解问题和 TPU 树脂的阻燃、抗静电改性问题。通过共挤膜性能测试,研制的共挤膜不但阻隔性高,而且在阻燃、抗静电、结构强度等方面的性能都达到了非常好的效果,这为进一步研制高阻隔复合封套材料提供了技术支持。

参考文献:

- [1] 宣兆龙,蔡军锋. 野战装备防护技术[M]. 北京:国防工业出版社, 2014.
XUAN Zhao-long, CAI Jun-feng. Field Equipment Protection Technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2014.
- [2] MOTLEY R M, PLAUT R H. Structural Response of Large, Flexible, Deployable Silencers to Blast Loads[R]. Washington DC: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2005.
- [3] 段志强,易建政. CPE 改性 PVC 封套材料研究[J]. 包装工程, 2007, 28(4): 23—24.
DUAN Zhi-qiang, YI Jian-zheng. CPE Modified PVC Envelope Material Research[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(4): 23—24.
- [4] 程肖飞. 高阻隔 PVDC 材料的加工及应用现状[J]. 聚氯乙烯, 2012(10): 22—26.
CHENG Xiao-fei. The Status of Processing and Application of High Barrier PVDC Materials[J]. Polyvinyl Chloride, 2012(10): 22—26.
- [5] 张国锋,肖娜. 聚偏氯乙烯树脂(PVDC)制备及应用研究进展[J]. 河南化工, 2011(21): 25—28.
ZHANG Guo-feng, XIAO Na. Polyvinylidene Chloride Resin (PVDC) Preparation and Application Research Progress[J]. Henan Chemical Industry, 2011(21): 25—28.
- [6] 贾军柱,赵新峰. PVDC 层压复合膜的开发和应用[J]. 塑料包装, 2003(1): 9—13.
JIA Jun-zhu, ZHAO Xin-feng. Development and Application of PVDC Laminated Composite Membrane[J]. Plastic Packaging, 2003(1): 9—13.
- [7] 王波. 一种 PVDC 复合防潮封套材料研究[J]. 包装工程, 2011, 32(5): 62—69.

- WANG Bo. A PVDC Composite Moisture-proof Envelope Material Research[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(5): 62—69.
- [8] 牛正一, 李良春, 高飞, 等. 基于复合防护材料的模块组合式柔性封套设计[J]. 包装工程, 2016, 37(23): 55—60.
- NIU Zheng-yi, LI Liang-chun, GAO Fei, et al. Modular Composite Flexible Envelope Design Based on Composite Protective Materials[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(23): 55—60.
- [9] BHASKAR T, TANABE M, MUTO A, et al. Pyrolysis Study of a PVDC and HIPS-Br Containing Mixed Waste Plastic Stream: Effect of the Poly(Ethylene Terephthalate)[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006(10): 68—74.
- [10] DEVGAN K, SINGH L. Effect of Swift Heavy Ion Irradiation on Thermal, Optical and Structural Properties of Poly Vinylidene Chloride[J]. Radiation Measurements, 2013(12): 277—283.
- [11] 杜娟. TPU 发泡薄膜制备工艺及相关性能的研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2015.
- DU Juan. Study on the Preparation Technology and Related Properties of TPU Foamed Thin Film[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2015.
- [12] 胡小妹. 几种材料改性 TPU 热熔胶的研究及性能测试[D]. 武汉: 华中师范大学, 2013.
- HU Xiao-mei. Research and Performance Test of Several Materials Modified TPU Hot Melt Adhesive[D]. Wuhan: Huazhong Normal University, 2013.
- [13] 管东玲, 刘俊伟, 杨国宇. 新型高阻隔 PVDC 材料性能及应用[J]. 塑料制造, 2007(11): 78—84.
- GUAN Dong-ling, LIU Jun-wei, YANG Guo-yu. Performance and Application of New High Barrier PVDC Material[J]. Plastic Manufacturing, 2007(11): 78—84.
- [14] 赵婉, 何敏, 张道海, 等. 磷系阻燃剂阻燃 PBT 复合材料的研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2016(5): 48—51.
- ZHAO Wan, HE Min, ZHANG Dao-hai, et al. Research Progress of Phosphorus Flame Retardant PBT Composites[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2016(5): 48—51.
- [15] 周强, 徐辉. 聚偏二氯乙烯树脂增韧改性研究[J]. 中国塑料, 2008(7): 11—15.
- ZHOU Qiang, XU Hui. Study on Toughening Modification of Polyvinylidene Chloride[J]. China Plastics, 2008(7): 11—15.