

纸浆模塑专用蜡的研制

韩德奇, 黄新景, 胡永军, 李雪同, 齐书平

(河南南阳油田分公司南阳石蜡精细化工厂, 河南 南阳 473132)

摘 要:为解决纸浆模塑制品真空吸附成型过程制品和模具的相粘问题,以改性蜡为原料,以复合乳化剂对其进行乳化,在一定工艺条件下制备出了纸浆模塑专用蜡。以乳液粒径为评价指标,选择乳化剂的加入量为考察因素,利用正交实验 $L_9(3^3)$ 筛选出复合乳化剂的最佳配比为:乳化剂 E4 加入量为 3.5%、乳化剂 E5 加入量为 3.6%、助乳化剂 EA 加入量为 0.8%。考察了操作特性对乳液性能的影响,确定出最佳的乳化工艺条件为:搅拌速度 1 000~1 600 r/min 乳化时间 10~30 min 乳化温度 85~95 $^{\circ}C$ 及固含量 < 28% 时用水相加入油相的方法、当固含量 > 28% 时采用油相加入水相的方法。据此所制得的乳液粒径 < 0.1 μm , 其稳定性能很好,放置 90 d 以上不分层。产品的性能评价表明:研制的纸浆模塑专用蜡对纸质模塑材料成型润滑具有明显的效果,脱模效果好、产品成品率高、提高了生产效率。

关键词: 纸浆模塑专用蜡; 乳液粒径; 改性蜡; 乳化剂; 脱模性

文章编号: 1006-5539(2010)04-0035-05

文献标识码: A

随着人们环境保护意识的增强,泡沫塑料制品越来越受到限制,泡沫塑料一次性快餐具已经禁止生产和销售,而用作工业内包装的泡沫塑料制品也成为我国商品迈出国门的一大障碍,大力开发应用纸基材料包括纸浆模塑制品(包装物)将是我国包装工业今后发展的一个重点。纸浆模塑制品以芦苇、蔗渣、麦草、毛竹等草木植物纤维或废弃纸品回收为主要原料,经加工模塑成型,并可以 100% 回收再生利用,是可降解的绿色用品。纸浆模塑制品可广泛适用于电风扇、电视机、电话机、手机、游戏机、电饭煲、电脑配件、陶瓷茶具、电熨斗、灯饰、电子元件等产品的缓冲防震包装。这种包装制品,由于具有与包装物外型相吻合的几何形状和良好的防震、防冲击、防静电、防腐等理想的保护效果,其性能和功效足以代替并优于传统的发泡聚苯乙烯(即俗称白色发泡胶 EPS)、PS 和 PVC 的包装制品,并且国内的原料极为丰富,所以用纸浆模制品取代发泡塑料产品具有强大的竞争力。

在纸浆模塑制品真空吸附成型过程中,制品和模具的相粘是一个大问题,不但容易损坏制品,而且由于清模等手续造成生产率下降,所以需要在模具

和制品之间涂一层“脱模剂”,使相互间隔离开,以免粘连。制品对脱模剂的要求主要是:有一定的热稳定性和化学惰性、不腐蚀模具表面、不残留分解物、赋予制品表面良好的外观,不影响制品的色泽、粘合性、上漆能力以及耐老化、无气味、无毒性。常用的脱模剂^[1-2]有无机物、有机物和高聚物三类。无机脱模剂在塑料工业中不常用。有机脱模剂主要有脂肪酸及脂肪酸皂类、石蜡等。高聚物类脱模剂主要有有机硅(包括硅油、硅橡胶、硅树脂)、聚乙烯醇和醋酸纤维素,其中有机硅是最重要的脱模剂。

本文以改性蜡为原料,以复合乳化剂对其进行乳化,并在一定条件下制备出了纸浆模塑专用蜡。工业规模的应用表明:研制的纸浆模塑专用蜡对纸质模塑材料成型脱模具有明显的效果,脱模效果好、产品成品率高、提高了生产效率。

1 试验部分

1.1 试验仪器

架盘药物天平(上海医疗器械八厂); JZ 系列电

收稿日期: 2010-02-10

作者简介: 韩德奇(1966-),男,河南淅川人,高级工程师,学士,主要从事炼油化工科研工作。

热器(江苏省芦沟电热器厂); 812型控温搅拌器(上海曹行无线电元件厂); 800型离心沉淀器(上海手术器械厂); NDJ-1型旋转粘度计(上海天平仪器厂); GSL-101B型激光粒度测试仪(辽宁仪表研究所)。

1.2 蜡乳液的制备^[3]

将一定量的原料蜡和一种乳化剂加入带有搅拌装置的容器中, 低速搅拌加热使其熔化并混合均匀, 并加热至乳化温度;

将一定量的另一种乳化剂置于 250 mL 烧杯中, 加入一定量的自来水并加热使其溶解, 并升温至乳化温度, 制成表面活性剂水溶液;

在高速搅拌下, 将乳化剂水溶液缓慢加入到容器中, 然后搅拌一定时间;

搅拌一定时间后, 将乳化液倒入广口瓶中储存, 并测量其各种性能。

1.3 性能参数及测试方法

乳状液的形成是液体分裂成微细液滴和再结合成原液体的两个竞争过程达到平衡的过程。制成的乳状液性能的好坏与制备过程的机械特性、原料特性及操作特性有关^[4]。机械特性包括乳化装置的种类、装置的材料性能、搅拌强度、搅拌旋转叶片的形状、直径和乳化器的容量等; 原料特性包括油相成分、乳化剂的种类和数量等; 操作特性包括添加和混合原料的方法、乳化温度、乳化时间、加热速度和冷却速度等。

乳状液的不稳定性有以下几种表现方式: 絮凝、凝结、分层、破乳和变形。根据不同的目的可采用不同的方法测定乳液的稳定性, 通常有静置试验、高温静置试验、冻融试验、离心分离试验。其他还有分散性测定、粒度分布测定、粘度测定和电导率测定等。本实验所选用的测定方法有:

1.3.1 离心稳定性测量

将 10 mL 蜡乳液注入刻度离心管中, 放入离心机中以 4 000 r/min 的转速离心分离 15 min 记录分层量。

1.3.2 静置稳定性测量

将蜡乳液放入有塞磨口瓶中, 在室温(23 ± 2°C)下放置一定时间, 记录分层量以及从不分层到分层的时间间隔。

1.3.3 粒度测量

采用辽宁仪表研究所生产的 GSL-101B型激光粒度测试仪进行测定, 可以获得不同粒径的颗粒的分布频率, 并得出不同表示方法的平均粒径, 本文采用 D₃₂来表示平均粒径。

1.3.4 粘度测量

采用上海天平仪器厂生产的 NDJ-1型旋转粘度计进行测定。粘度受温度的影响很大, 所以测定粘度时要保持恒温。

2 实验结果与讨论

2.1 原料蜡的筛选

在有一定乳化剂的乳化体系中, 考察原料蜡对产品乳化效果影响, 实验结果见表 1。实验发现, 以石蜡为原料在体系中虽能乳化, 但乳化时间长及乳化剂用量大, 而且乳化的产品润滑效果不理想。而以改性蜡为原料在体系中乳化表现优异, 这是由于在改性蜡分子中引入了一些极性基团, 降低了石蜡与水的界面张力, 使得石蜡的乳化更加容易, 乳化剂的用量也得到降低。因此, 纸浆模塑专用蜡选用改性蜡为原料。

表 1 原料蜡的筛选

原料	酸值	皂化值	乳化时间	乳化剂用量	乳化效果
石蜡	28.02	77.67	长	大	一般
改性蜡	26.57	73.19	短	小	好

注: 采用乳化效果简单粗分所制备乳液的质量。“差”表示制备过程中未出现乳化现象, 搅拌停止蜡与水迅速分离; “一般”表示制备过程中出现乳化现象, 冷却后固化未形成乳液; “好”表示制备过程中出现乳化现象, 冷却后形成乳液。

2.2 蜡乳液配方的选择

蜡乳液配方的选择主要是指乳化剂的选择以及蜡乳液固含量的确定^[5-6]。其中乳化剂的选择是制备高质量蜡乳液的一个关键。根据热力学原理, 油和水放在一起, 通过强力搅拌可以使一种液体分散到另一种液体中, 但由此比表面积大大增加, 引起体系能量的增加, 这在热力学上是不稳定的, 停止搅拌很快就会分成不相混溶的两相。但是如果加入乳化剂就可以使分散体系的界面自由能和表面张力降低, 从而使稳定性大大提高。通常乳化剂的类型决定了蜡乳液的类型, 所以乳化剂的选择首先应根据蜡乳液产品的性能要求和应用对象来决定。在此基

基础上, 可用 HLB 值法来进行乳化剂的选择或复配。

根据 HLB 值的定义^[7-8], 亲水性的乳化剂 HLB 值大于 10 亲油性的乳化剂 HLB 值小于 10。对于给定的蜡乳液体系, 为了得到稳定的蜡乳液, 可以用不同 HLB 值的乳化剂进行试验, 本实验乳化的对象是改性蜡, 蜡乳液体系是 O/W 型蜡乳液, 所以一般采用 HLB 值在 10 以上的乳化剂。通常单一的乳化

剂达不到理想的效果, 常常需要用不同 HLB 值、不同结构、不同类型的乳化剂进行复配, 才可以达到满意的效果。

2.2.1 单一乳化剂乳化

在固含量 20%、搅拌速度 1 200 r/min 乳化温度 95℃、乳化时间 30 min 的条件下对乳化剂类型进行考察, 其结果见表 2。

表 2 单一乳化剂乳化效果

乳化剂种类	粘度 /mm ² ·s ⁻¹	离心稳定性 /ml	粒径 /μm	储存稳定性 /d	分层量(蜡/水) V/V	色泽和外观	流动性	HLB
E1	8.1	0.0	0.84	> 30	0.000	浅青色透明	液体	14.3
E2	6.6	0.1	4.75	> 30	0.000	浅青色半透明	液体	13.5
E3	7.9	0.0	5.98	> 30	0.000	浅青色半透明	液体	12.2
E4	6.9	0.0	1.31	> 30	0.000	浅青色半透明	液体	13.1
E5	7.5	0.0	1.62	> 30	0.000	浅白色	液体	14.8
E6	6.0	0.4	6.84	< 5	0.167	浅白色	液体	12.3
E7	7.5	0.0	2.08	> 30	0.000	浅青色透明	液体	15.2
E8				> 30	0.000	白色	膏体	10.2
E9				> 30	0.000	白色	膏体	10.6
E10	7.2	2.2	12.31	< 4	1.750	浅白色	液体	11.7

由表 2 可以看出, 乳化剂的选择对乳液的稳定性、粒度、色泽等各种性能都有很大的影响, 采用恰当的乳化剂, 可以制备出粒径很小, 稳定性很高的乳液。当单独采用 E1、E4、E5、E7 时都能制备出粒径较小的蜡乳液。从乳化剂的 HLB 值来看, 表 2 中除了 E8、E9 外其他的乳化剂的 HLB 都在 11~16 之间, 由此可以说明, 要获得 O/W 型改性蜡蜡乳液, HLB 值不能低于 11。但随着各行业的迅速发展, 迫切需要研制出乳液颗粒在 0.1 μm 以下的微乳液来满足各行业对内衬包装的需求, 因此需要考察多种乳化剂的复配来达到此目的。

2.2.2 复合乳化剂乳化

在上述条件下, 采用 E4、E5 及助乳化剂 EA 按一定比例复配对改性蜡进行乳化可以得到稳定的蜡乳液。但是为了得到最优配比, 本文采用正交设计法对配方进行最优化搜索。以乳化剂的加入量为影响因素, 以乳液粒径作为评价指标, 选用 I₉(3³) 正交表安排实验, 因素水平表见表 3 实验结果与数据分析见表 4。

表 3 因素水平表

水平	因素		
	A 乳化剂 E4 加入量 / (%)	B 乳化剂 E5 加入量 / (%)	C 助乳化剂 EA 加入量 / (%)
1	1.0	1.2	0.8
2	2.5	2.4	1.6
3	3.5	3.6	2.4

表 4 复合乳化剂的正交设计及结果分析

试验编号	A	B	C	粒径 /μm
1	1	1	1	12.32
2	1	2	2	11.26
3	1	3	3	9.22
4	2	1	2	5.73
5	2	2	3	7.42
6	2	3	1	0.1
7	3	1	3	1.2
8	3	2	1	0.1
9	3	3	2	0.1
K _{1j}	32.800	19.250	12.520	
K _{2j}	13.250	18.780	17.090	
K _{3j}	1.400	9.420	17.840	
K _{1j/3}	10.93	6.43	4.17	
K _{2j/3}	4.42	6.26	5.69	
K _{3j/3}	0.47	3.14	5.95	
R	10.46	3.29	1.78	

由表 4 的正交实验结果可知, 对乳液的粒径影响最明显的因素为 A 极差 R 直观反映出各因素影响大小的顺序为 A>B>C 最佳因素组合为 A₃B₃C₃, 即乳化剂 E4 加入量为 3.5%、乳化剂 E5 加入量为 3.6%、助乳化剂 EA 加入量为 0.8%。

2.2.3 验证实验

在 1 200 r/min 的搅拌速度、乳化温度为 95℃、乳化时间为 30 min 固含量为 20% 的条件下, 以最佳因素组合 A₃B₃C₃ 重复实验 5 次, 结果见表 5。

表 5 最佳乳化剂配比验证实验

实验号	1	2	3	4	5	平均值
粒径/ μm	0.09	0.08	0.08	0.09	0.08	0.084

由表 5 可知,在最佳因素组合 $A_3 B_3 C_1$ 下制得的乳液粒径均优于正交中任何一组,平均值小于 0.1,说明该条件稳定可行。

2.3 工艺条件对乳化的影响

2.3.1 搅拌速度的影响

乳化时需要进行搅拌,搅拌速度太低,不能使蜡和乳化剂混合均匀,同时乳化剪切力不足,乳化颗粒不均匀;而搅拌过快,则易带入大量空气形成气泡,消泡困难,影响乳化质量。搅拌速度对蜡乳液粒径的影响见图 1。

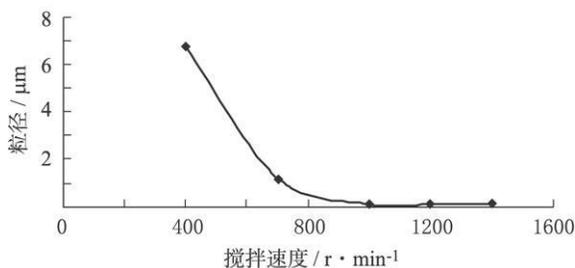


图 1 搅拌速度对蜡乳液粒径的影响

由图 1 可以看出搅拌速度在 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下时,所得乳液粒径 $> 6.77 \mu\text{m}$;这是由于乳化的剪切力不足,不能使蜡与乳化剂充分地分散开来,导致乳液稳定性差;当搅拌速度大于 $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,乳液粒径小于 $0.1 \mu\text{m}$ 乳液的稳定性很好。但搅拌速度过快,会带入大量气泡,使得消泡困难,影响生产操作,同时耗能过高。因此乳化过程中要恰当的控制搅拌速度,一般控制在 $1000 \sim 1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 比较适宜。

2.3.2 乳化温度的影响

蜡的乳化需要一定的热量使蜡融化,降低其内聚力,便于在搅拌作用下迅速而充分地分散,所以加热温度对乳化效果影响很大。蜡在常温下是固体,只有将它熔化后,才有可能分散于水相中,因此蜡乳化时,乳化温度应高于蜡的熔点 $10 \sim 15^\circ\text{C}$ 。乳化温度较低时,油相很浑浊,制得的乳液透明度也降低。由图 2 可以看出在较低温度 (70°C) 下乳化,所得乳液的颗粒较粗 ($> 11.12 \mu\text{m}$),稳定性较差,一周以后严重分层。当温度 $> 95^\circ\text{C}$ 时,接近水的沸点,在此

温度下,水容易蒸出,能耗大。实验表明,乳化温度控制在 $85 \sim 95^\circ\text{C}$ 较好,颗粒分散较快,所得到的乳液颗粒 $< 0.1 \mu\text{m}$ 稳定性很高。

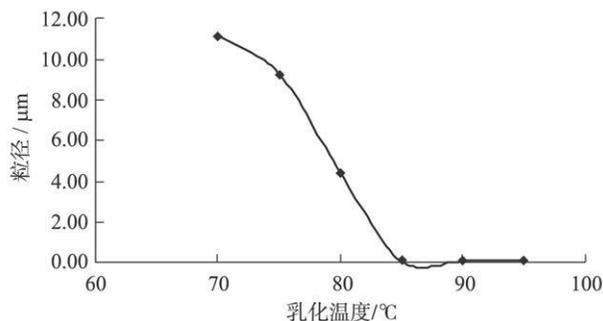


图 2 乳化温度对蜡乳液粒径的影响

2.3.3 加入方式的影响

乳液制备时油相和水相的加入方式对蜡乳液的性能有很大的影响,由图 3 可以明显看出,将水相加入油相制备出的蜡乳液,和将油相加入水相制备出的乳液相比较,其乳液颗粒更加细小,稳定性更高。这是由于将水相加入油相,首先形成的是水/油型乳液,继续加水发生转相形成油/水型乳化液,这样形成的乳液颗粒直径很小,乳液的稳定性很好。但是,用这种方法制备的乳液相对于用油相加入水相制备的乳液颜色要深,产生的泡沫也要多,实际生产中需要加入少量的消泡剂(乳化硅油)来消除泡沫。

由图 3 可以看出,当固含量 $> 28\%$ 时,由于固含量太高,用水加入油的方法转相比较困难,使得形成的乳液颗粒较粗。所以在选择乳化方法时,要根据固含量的大小采取相应的加入方法。固含量 $< 28\%$ 时用水相加入油相的方法,当固含量 $> 28\%$ 时采用油相加入水相的方法。

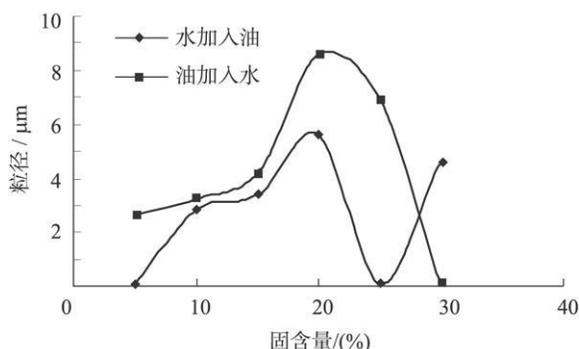


图 3 加入方式对蜡乳液粒径的影响

2.3.4 乳化时间的影响

图 4 为乳化时间对蜡乳液粒径的影响。

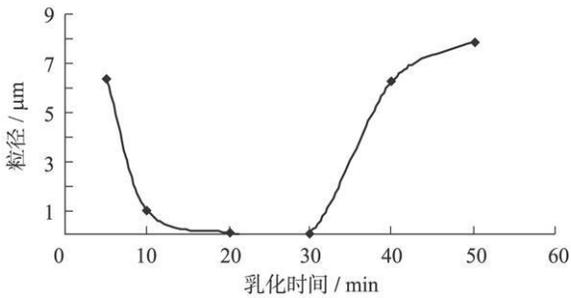


图 4 乳化时间对蜡乳液粒径的影响

由图 4 可知,当乳化时间过短或过长,乳液粒子都较粗,乳液稳定性差;而且乳化时间过长,产生较多的泡沫,使得乳液颗粒较粗,能耗大,降低了劳动生产率。当乳化时间在 10~30 min 时,可以得到颗粒细小、性能稳定的蜡乳液,所以乳化时间取 10~30 min。

3 实验室产品质量分析及产品的应用评价

在上述研究的基础上,实验室制备的纸浆模塑专用蜡产品质量见表 6。由表 6 可以看出,所制得的纸浆模塑专用蜡的乳液粒径 $< 0.1 \mu\text{m}$ 满足内衬包装制品行业的需求。国内一包装用品有限公司对该产品所进行的工业规模的应用实验表明:纸浆模塑专用蜡对纸质模塑材料成型脱模具有明显的效果,脱模效果好、产品成品率高、提高了生产效率。

表 6 纸浆模塑专用蜡产品质量

项目	固含量	外观	乳液粒径	pH 值	机杂	灰分
质量指标	22%	白色	$< 0.01 \mu\text{m}$	7~9	无	无

4 结论与建议

a. 通过正交设计法,确定了对改性蜡进行乳化

时复合乳化剂的最佳配比为:乳化剂 E4 加入量为 3.5%、乳化剂 E5 加入量为 3.6%、助乳化剂 EA 加入量为 0.8%。

b. 乳化的最佳工艺条件为:搅拌速度 1000~1600 r/min,乳化时间 10~30 min,乳化温度 85~95℃,固含量 $< 28\%$ 时用水相加入油相的方法,当固含量 $> 28\%$ 时采用油相加入水相的方法。

c. 研制的纸浆模塑专用蜡的乳液粒径 $< 0.1 \mu\text{m}$,满足内衬包装制品行业的需求,工业规模的应用实验表明:研制的纸浆模塑专用蜡对纸质模塑材料成型脱模具有明显的效果,脱模效果好、产品成品率高、提高了生产效率。

d. 虽然复合乳化剂的配比是相当重要的,一旦配比发生变化,对改性蜡的乳化会发生很大变化。但在实际的生产中还要依据原料变化、操作条件等因素做适当的调整。

参考文献:

- [1] 吴国江,鄢宇也.一种混凝土脱模专用蜡的研制[J].化工科技市场,2008,31(4):20-21.
- [2] 伍泽涌.塑料专用蜡在塑料制品中的应用[J].塑料加工,1998,26(1):38-40.
- [3] 郭永刚,卢锦华,李来红,等.EP 润滑脂的研制[J].天然气与石油,2009,27(4):24-27.
- [4] 郭泽军,李会鹏,沈键,等.非离子石蜡乳液的研究[J].化学工业与工程,2008,25(2):414-418.
- [5] 邹永明.新型的高稳定性石蜡乳液[P].中国专利:CN 86102129A,1987-02-11.
- [6] 王万森,陆海燕.上光剂:乳化蜡的研究和应用[J].应用科技,1998,18(10):6-7.
- [7] 王万林,史建公.国内乳化蜡的研究及应用进展[J].精细石油化工,2008,25(2):79-82.
- [8] 张建雨,朱丽实,徐建航.石油蜡(5):乳化蜡及其应用[J].炼油设计,1999,29(5):59-61.