

文章编号: 1005- 8893 (2004) 02- 0057- 04

共混阻隔技术的研究进展^{*}

丁永红, 承民联

(江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 综述了国内外共混阻隔中空容器制造技术的研究进展和应用情况。介绍了 PA、EVOH 等几种常用阻隔树脂的特点和应用场合, 对阻隔容器的阻隔机理进行了初步探讨。共混阻隔中空容器的阻隔性能主要与阻隔树脂的种类与用量、基体树脂与阻隔树脂在加工条件下的熔体粘度比、增容剂的种类与用量、中空容器的成型工艺条件等有关。中空容器共混阻隔技术由于具有生产工艺简单、设备投资低等特点, 因而在乳油农药、汽油、各种有机溶剂、试剂等液体化学品的包装方面得到了广泛应用。

关键词: 共混; 阻隔容器; 发展

中图分类号: T Q 322

文献标识码: A

高分子材料在包装领域中占有越来越重要的地位。与金属和玻璃等传统包装材料相比, 它具有质轻、易成型加工、不易破损等优点。但它对气体和有机溶剂性的阻隔却很差, 这极大地限制了高分子包装材料的应用领域。为了改进这一缺陷, 对各种高分子材料的阻隔性研究日益引起了人们的重视, 并在世界各国得到了应用。

塑料的阻隔性是指塑料制品对小分子气体、液体、水蒸气、香料及药味等的屏蔽能力。用于表征塑料阻隔能力大小的指标为透过系数。塑料的透过系数越小, 说明其阻隔能力越高^[1]。

目前国内外提高塑料容器阻隔性技术主要有 3 种: 表面处理技术、多层共挤技术、共混阻隔技术。表面处理技术是对塑料制品表面进行氟化或磺化处理, 或表面涂覆等, 由于该技术污染环境严重而使应用受到限制。而多层共挤技术有投资大、工艺复杂、对操作者要求高等缺点, 目前我国应用较少。与以上两项技术相比, 共混阻隔技术生产工艺简单, 设备投资低, 在产品回收及原料经济性使用方面具有优势, 符合国情, 值得开发应用^[2]。因此加速对共混阻隔技术的研究, 具有重大的现实意义和极好的应用前景。

1 共混阻隔技术发展概况

层状共混是一种最新高效的改进阻隔性的方法。这种共混物的共混形态为两相, 即一般树脂为连续相, 而阻隔性树脂以多层重叠交叉的层片状结构分散于基体树脂中。层状共混与一般共混相比, 是一种更有效的阻隔改性方法。对于同组分的共混物, 层状共混的阻隔性要比一般共混的阻隔性大 10 倍以上^[1]。

最早提出共混阻隔技术的是美国 Du Pont 公司, 它于上个世纪 80 年代初开发出 Selar RB 阻隔性树脂。该技术是将阻隔性聚合物 (如改性聚酰胺 (PA) 或非晶 PA) 与聚烯烃 (如 HDPE)、少量增容剂共混, 用混炼适度的挤出机挤出吹胀, 使阻隔性聚合物在容器壁内形成许多非连续层状结构, 厚度一般在 0.5~ 50 μm , 分布于 HDPE 基体中起到阻隔作用。

该技术的优点为: ①阻隔层与容器一体化; ②能永久保持阻隔性; ③以 HDPE 为主要原料, 制品质轻, 可任意着色; ④能用现有的挤出吹塑成型机加工, 设备投资少; ⑤比表面处理和多层共挤技术成本低; ⑥加工飞边及产品回收方便。

* 收稿日期: 2003- 12- 20

基金项目: 江苏工业学院科技基金资助

作者简介: 丁永红 (1964-), 男, 江苏泰兴人, 硕士, 副教授, 主要研究方向为聚合物加工原理。

国内大庆石化总厂塑料厂在上个世纪 90 年代,也开发出了以 PA 为阻隔树脂的阻隔容器专用料,用该专用料制得的 3.5 L 容器其阻隔性比纯 HDPE (5300B) 有较大提高^[3]。

江苏工业学院(原江苏石油化工学院)开发完成的共混阻隔中空容器生产技术于 1997 年通过鉴定,并在国内有关厂家推广。使用该技术生产的 100、250、500 和 1 000 mL 几种规格的阻隔容器获得了江苏昆山汽巴-嘉基公司的质量认可,作为该公司乳油农药的包装替代了进口产品^[4]。

四川大学李震等^[5]采用共混复合技术制备了 HDPE/PA6 阻隔材料在中空吹塑成型机上制得具有层状结构的阻隔中空容器,研究结果认为,适当的熔体粘度比以及良好的相界面粘合对于层状的形成和阻隔性的影响至关重要。

2 常用的几种阻隔性树脂

2.1 PA^[6]

聚酰胺是使用较多的阻隔性聚合物。但不同品种的 PA 的阻隔性有较大差别,近年来各种高阻隔性 PA 相继出现。日本东洋纺织(Toyobo)公司于 1976 年开发成功了高阻隔性聚酰胺树脂 MXD6; Du Pont 公司上个世纪 80 年代,也先后开发出阻隔性能优良的改性 PA6/66 共聚物(牌号 Selar RB)和无定形共聚聚酰胺 Selar PA。此外,瑞士伊姆士公司、日本宇部兴产和 Allied chemical 公司等相继开发了各种高阻隔性的聚酰胺树脂。和其它阻隔性聚合物相比,高阻隔性聚酰胺具有低温和高温使用性能优异,力学性能好,在高温、高湿度条件下其阻隔性优于 EVOH 和 PVDC,以及价格较低的特点。因此,它作为高阻隔性材料越来越得到了广泛应用。

2.2 PEN

PEN(聚萘二甲酸乙二醇酯)是由萘二甲酸与乙二醇缩聚所得到的聚酯,它与 PET 结构类似,但萘环是比苯环更大的共轭分子结构,故分子链刚性高,更呈平面分布,应用于容器中具有以下优点^[7,8]: ①气体阻隔性好(约是 PET 的 5 倍); ②能吸收 383 nm 以下波长的紫外线,可避免因紫外线辐射引起的食物变质; ③玻璃化温度高,耐热性好; ④耐化学药品性好。由于 PEN 所具有的优异特性,使其成为各类饮料、食品、调味品、化妆品

及药品等的理想包装材料。

2.3 EVOH

EVOH 是乙烯与乙烯醇的无规共聚物,其英文名称为 EVAL,是一种链式分子结构的结晶性聚合物,是目前阻隔性最好的一种材料。它可以有效阻隔氧气、二氧化碳和其它气体的渗透,在确保食品鲜味、风味的同时能明显延长食品的货价寿命与储存期,可广泛用于食品的包装。EVOH 树脂中极性乙烯醇链的存在使得它对烃类等非极性溶剂具有良好的阻隔性,非极性乙烯链端的存在有助于提高其对水等极性溶剂的阻隔性。EVOH 树脂还可用于化工溶剂、医药及化妆品、电子产品的包装,对气体与有机溶剂也具有良好的阻隔性。EVOH 与其它树脂共混和复合才能制得性能优异的包装材料。常用于与 EVOH 共混复合的树脂有 PE、PA、PET、PP 等^[9]。

2.4 PVDC

聚偏氯乙烯(PVDC)阻隔性能极佳,具有阻燃、透明、耐油、耐化学药品好的特点。以 PVDC 为阻隔树脂的复合材料在隔味保香、隔水防潮、隔油防透、延长食品货架寿命等方面具有优良性能。但 PVDC 存在成本高、单体残留与材料回收等方面的问题。

2.5 LCP^[10]

液晶聚合物 LCP 有极好的阻隔性,目前 LCP 已进入可实用化阶段, PET/LCP 共混物的容器阻隔性与采用 PEN 材料相当, LCP 粒子被双向拉伸,形成类似片状的结构,片状结构平行错开排列,该结构对气体渗透有类似于迷宫的效果。添加 20% 的 LCP 时气体阻隔率即达 PEN 水平, LCP/PET 多相结构呈不透明雾状,因而是对光敏感的奶制品的理想包装。

2.6 纳米复合阻隔性材料

利用原位插层聚合方法与熔体插层复合方法可制备出层状硅酸盐纳米复合材料。在尼龙中掺入一定比例的片晶硅酸盐能赋予尼龙优异的氧气阻隔性能,阻氧效率提高一倍。加入 2% 的蒙脱土可使聚酰亚胺的渗透性降低一半。蒙脱土与 PET 复合制备的纳米复合材料,可用于制作啤酒瓶^[9]。

3 阻隔机理的研究^[9]

对聚合物的渗透性取决于透过物的种类、聚合物的结构以及聚合物与透过物的相互作用。对于结晶性聚合物, 由于聚合物的结晶结构链段排列整齐、堆砌密度大, 小分子渗透物难以渗透通过。小分子透过聚合物主要是通过非晶区、结晶缺陷而部分实现的, 材料的微裂纹、针孔、缺陷均会导致渗透性的增加。

小分子物质在聚合物表面的扩散与聚合物的自由体积有很大关系, 自由体积大, 渗透性强。升高温度时, 自由体积变大, 渗透系数会增大。另外小分子物质与大分子物质的键合与非键合作用也会影响小分子物质在大分子中的溶解与扩散。故高分子材料交联、链段刚性增加、相容剂的加入, 均会限制链的运动, 材料难以溶胀, 渗透性下降。PEN 链段刚性高于 PET, 故阻隔性优于 PET。HDPE 分子链上引入极性基团, 尤其是 $-COOH$ 和 PA 的 $-NH_2$ 产生氢键等分子间作用力, 改善相界面, 界面上链段运动自由度减小, 增加阻隔性。

层状纳米复合材料阻隔性的提高是由于片状硅酸盐的存在, 延长了小分子在基体中的扩散路径而致。

聚合物渗透性机理的研究对聚合物材料的加工性能、耐候性、阻燃性、阻隔性、高分子膜的渗透与选择性等研究均有重要理论指导作用。

共混阻隔容器的阻隔作用主要是通过阻隔树脂以层状结构分布于基体树脂中, 延长了盛装物透过容器的扩散路径而实现的。在采用 PA 、 $EVOH$ 等具有阻隔作用的树脂与聚烯烃为基体树脂共混制得阻隔中空容器时, 由于两者的极性不同必须加入增容剂, 增加共混物界面的粘接性, 才能获得较好的阻隔性能。

4 共混阻隔性容器生产技术研究进展

共混阻隔中空容器的阻隔性能主要与共混材料的粘度比、相容剂的种类及用量和层状共混成型工艺条件有关。

4.1 两相共混材料的熔体粘度比

对于共混型 $HDPE/PA6$ 层状阻隔材料而言, $PA6$ 以层状结构均匀分布在聚乙烯基体中, 有利于阻隔性能的提高, 而 $PA6$ 分散相与 $HDPE$ 连续相之间的熔体粘度越接近, 越有利于两相界面的粘

合, 两相界面之间良好的粘合直接决定了均匀 $PA6$ 层状形态的形成^[5]。

文献 [11] 则认为要使分散相能以层状分布, 分散相的粘度应高于连续相。而文献 [12] 研究结果表明, 为了获得分散相液滴较大的形变, 必须使两相粘度比足够大。

这主要是由于在共混型中空容器的成型过程中, 分散相层状结构的形成比较复杂, 影响因素多, 所以研究结果也不太一致。

4.2 增容剂的种类及用量

增容剂的种类及用量也是分散相能否形成层状结构的关键因素。文献 [13] 在比较了化学改性聚乙烯、化学改性聚丙烯和离聚体 3 种增容剂后, 认为不同类型的增容剂对共混物的成型工艺性和阻隔性均有影响, 其中以化学改性聚乙烯的增容剂性能最好。当 $PA6$ 含量为 15 份时, 化学改性聚乙烯增容剂添加量为 8 份, 所制得的阻隔中空容器的渗透率最低。

李震等^[5]认为在保证共混物两相界面良好的粘合条件下, 增容剂的用量应尽可能低, 过多的增容剂会使 $PA6$ 层状结构细化, 中空容器的阻隔性能下降。

4.3 层状共混成型工艺条件

合理的加工温度有利于阻隔树脂以层状结构分散于基体树脂中, 加工温度的确定主要与阻隔树脂的种类有关。如选择 $PA6$ 为阻隔树脂, 一般加工温度在 $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。文献 [11] 认为选择合理的加工温度 (约 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$) 使 $PA6$ 分散相的粘度高于 PE 的粘度有利于分散相层状结构的形成。在制备 $HDPE/PA6$ 中空容器时, 温度超过 $235\text{ }^{\circ}\text{C}$, 成型困难, $PA6$ 难以形成层状结构, 阻隔性能下降^[3]。

一般认为过高的螺杆转速, 使共混物承受的剪切速率大, 分散相容易细化, 阻隔性能下降。螺杆转速太低, 剪切速率小, 不足以使分散相液滴产生变形、取向。文献 [14] 的研究结果表明: 随着挤出机螺杆的转速的增加, $HDPE/PA6$ 中空容器的阻隔性能先下降后上升, 存在最佳转速, 且对于不同的分散相体积分数其最佳转速也不同。

采用不同的混料方式对共混物的阻隔性能也有较大的影响。将 $HDPE$ 、 $PA6$ 、相容剂简单机械混合后加入到挤出机中挤出吹塑成型后, 其制品的阻隔性能较好。而将 $PA6$ 、相容剂先进行熔融混合制

得母料, 再与 HDPE 一起挤出吹塑成型后, 制品对烃类溶剂的渗透率是前一种混料方式制得制品的 5 倍^[13]。

此外, 由于 HDPE 和 PA 同属半结晶聚合物, 它们共混后结晶行为的变化对制品的阻隔性能以及其它性能也有影响^[15]。

5 共混阻隔技术推广应用前景

国外对液体化学品的包装, 从上个世纪八十年代起, 就开始以塑料瓶代替乳油农药瓶并开发塑料啤酒瓶。目前, 乳油农药、溶剂等制剂 90% 以上均用此包装。塑料包装具有易成型、不易破损、计量准确、轻量化、柔韧和耐用等特点, 已成为国际上农药包装的主流。我国农药生产量大, 每年农药产量约为 30 万 t, 共混阻隔瓶具有较强的市场竞争力。有关资料指出, 我国每年农药瓶破损率就达 10% ~ 20%, 每年如有 20% 农药产品采用阻隔性包装, 仅消除破损一项, 就可每年节约农药多达 1.2 万 t, 减少损失约 4 亿元, 我国农药包装的塑料化, 即将普及^[4]。

共混阻隔技术推广应用前景广阔, 今后这一技术将与表面处理、共挤技术一起完成农药包装“以塑料代玻璃”的进程, 并在这一过程中展开竞争。应用共混阻隔技术还可开发汽车、摩托车油箱, 其阻隔性能比用高分子量聚乙烯制作的油箱要好得多。这一技术使用面宽, 可继续开发医药、化工、食品行业的阻隔性容器, 符合国内外提高塑料包装阻隔性能, 发展阻隔性包装容器的必然趋势。

参考文献:

- [1] 王文广. 塑料阻透性的改进技术现状 [J]. 中国塑料, 2000, 14 (8): 1-9.
- [2] 冯纳, 刘晓明, 刘有喜. HDPE 阻隔性共混合金属材料的研究 [J]. 大连轻工业学院学报, 1999, 18 (4): 275.
- [3] 张锡薇, 柏晓红. 阻隔性容器专用料的研制 [J]. 黑龙江石油化工, 1998, 9 (1): 11-14.
- [4] 承民联, 裘兆蓉, 李锦春, 等. 阻透型农药包装容器的研究 [J]. 现代化工, 1997, (8): 24-26.
- [5] 李震, 宋文韬, 鼓珍珍, 等. HDPE/PA6 层状阻隔材料的形态与性能研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17 (3): 153-156.
- [6] 何祚云, 熊远凡, 杨月辉. 阻隔性尼龙树脂研究进展 [J]. 中国塑料, 1996, 10 (6): 17-18.
- [7] 周晓沧. PEN 在中空容器领域的应用 [J]. 塑料包装, 2000, 10 (2): 21.
- [8] 甲田英明. PEN 系树脂的中空吹塑 [J]. 中国塑料, 1998, 12 (3): 69-73.
- [9] 丁运生, 张志成, 史铁均. 阻隔性高分子材料研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2001, 14 (3): 361-362.
- [10] 唐伟家. 阻透性包装技术进展 [J]. 中国塑料, 2000, 14 (1): 1-7.
- [11] 李锦春, 丁永红, 刘春林. HDPE/PA6 共混物层状结构及阻隔性能研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15 (4): 166-168.
- [12] 乔放, 朱晓光, 关淑敏, 等. 聚烯烃/聚酰胺合金层状结构形态控制研究进展 [J]. 高分子通报, 1996, (2): 77-83.
- [13] 刘春林, 潘文群, 李锦春, 等. 改性 HDPE 阻隔容器开发 [J]. 塑料工业, 2000, 28 (6): 36-38.
- [14] 王车礼, 承民联, 裘兆蓉. 挤出螺杆转速对 HDPE/MPA 共混物结构和阻透性能的影响 [J]. 中国塑料, 2001, 15 (5): 67-70.
- [15] 俞强, 李锦春, 承民联, 等. HDPE/尼龙 6 层状共混阻隔树脂结晶行为的研究 [J]. 江苏石油化工学院学报, 1995, 7 (2): 33-38.

Advances of Blending Barrier Container Technology

DING Yong-hong, CHENG Min-lian

(Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The paper mainly surveys the development and application of the technology of blending barrier container at home and abroad. The properties and application of some common barrier resins, PA, EVOH, etc are also introduced. The barrier principle of the barrier container was studied preliminarily. The properties of blending barrier container are mainly related to the type and amount of the barrier resins, the melt viscosity ratio of the matrix resins and barrier resins, the type and amount of the compatibilizer, the technology condition of the molding of the container, etc. Due to its simple production technology, the low-investment equipment, the processing technology of blending barrier container is widely used in the fields of the emulsion pesticide, the petrol industry, the package industry of all kinds of organic solvent and reagent.

Key words: blending; barrier container; development