

改性聚乙烯醇挤出吹塑型坯膨胀研究^{*}

苏安喜¹ 黄汉雄¹ 张 昊² 王 琪²

(1. 华南理工大学机械与汽车工程学院, 塑料橡胶装备及智能化研究中心, 广州 510640;

2. 高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

摘要 采用在线流变仪对改性聚乙烯醇(PVA)进行剪切粘度测试。结果表明, 在测试的剪切速率范围内(50 ~ 650 s⁻¹), 改性 PVA 熔体的剪切粘度为 200 ~ 600 Pa · s, 与吹塑级高密度聚乙烯的剪切粘度相当, 因而可用于吹塑中空容器。研究了模口间隙、挤出流率和模口温度对改性 PVA 型坯膨胀的影响。结果表明, 挤出流率增加、模口间隙减小、模口温度降低均可不同程度地提高型坯的直径膨胀和壁厚膨胀。

关键词 改性聚乙烯醇 挤出吹塑 型坯膨胀 在线剪切粘度

采用聚乙烯和聚丙烯成型的中空容器对汽油、农药、除草剂和洗涤剂等非极性溶剂的阻隔性能较差。通常采用多层吹塑、表面涂覆以及磺化或氟化处理等方法来提高塑料容器的阻隔性能, 但这些方法工艺复杂、成本较高^[1-4]。

聚乙烯醇(PVA)是阻隔性能优良且成本较低的可通过非石油制备的高分子材料, 具有优良的力学性能和透明性, 但由于其熔点与分解温度接近, 所以不能直接进行热塑加工制成中空容器^[5]。王琪等^[6-7]采用分子复合方法, 加入水和其它与 PVA 有互补结构的增塑剂, 控制 PVA 的聚集态结构, 抑制其结晶, 降低其熔点, 提高其热稳定性, 得到了可进行挤出吹膜的成型窗口, 实现了热压成膜和挤出成膜, 初步实现了挤出吹膜。若能实现 PVA 的挤出吹塑, 将直接扩大其应用领域, 同时也为制备高阻隔性中空容器提供新的理论和方法。笔者采用挤出吹塑技术成型改性 PVA 中空容器, 其容积为 500 mL。

挤出吹塑过程一般包括三个阶段: 即型坯成型、型坯吹胀以及制品冷却和固化。型坯成型是其中的一个重要阶段, 此阶段型坯的尺寸对最终吹塑制品的壁厚分布和性能有较大的影响。型坯过厚使制品质量过大并造成不必要的原料浪费; 型坯太薄在吹胀过程中可能会产生破裂或者造成制品的强度不足^[1]。挤出吹塑中的型坯成型主要受离模膨胀与垂伸这两种现象的影响, 而离模膨胀受模口几何形状、材料特性和工艺条件的影响。笔者利用挤出吹塑机挤出环状型坯, 同时采用型坯图像采集分析系统研究工艺条件对 PVA 型坯膨胀的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

改性 PVA: 四川大学高分子研究所。

1.2 设备、仪器

单螺杆挤出机: SJ-2S 型, 螺杆直径(D) = 20 mm, 长径比(L/D) = 25/1, 南京瑞亚高聚物有限公司;

挤出吹塑机: TDL-5L 型, $D = 55$ mm, $L/D = 30/1$, 张家港同大机械有限公司;

在线流变仪: Haake ProFlow 型, 美国热电哈克公司。

1.3 性能测试

(1) 在线剪切粘度测试

在单螺杆挤出机末端连接在线流变仪研究改性 PVA 熔体在挤出吹塑条件下的流变性能。在线流变仪的工作原理是从挤出机末端中导出一小部分熔体, 熔体经熔体泵进入毛细管, 改变熔体泵的转速获得不同的剪切速率, 同时测量毛细管入口压力, 通过计算获得剪切应力, 最终得到熔体的剪切粘度。

(2) 挤出流率测试

在挤出吹塑机上进行改性 PVA 的型坯挤出成型。挤出机螺杆转速分别为 12 r/min 和 16 r/min; 挤出机机筒各段加热温度依次为 110、130、150、165、150、130、110℃, 机头模口温度分别设为 90、96℃; 机头模口为收敛式, 模口直径为 32 mm, 模口间隙分别为 2、4 mm; 型坯挤出长度为 360 mm。上述条件下改性 PVA 型坯的挤出流率见表 1。

(3) 型坯膨胀分析

型坯膨胀采用直径膨胀(B_D)、壁厚膨胀(B_T)和面积膨胀(B_A)来表征, 计算公式如下:

$$B_D = \frac{D_p}{D_d} \quad (1)$$

* 高分子材料工程国家重点实验室开放课题基金资助项目

收稿日期: 2009-05-19

表 1 不同条件下改性 PVA 型坯的挤出流率

模口间隙/mm	模口温度/℃	挤出流率/g·s ⁻¹	
		I ¹⁾	II ²⁾
2	90	2.59	3.42
	96	2.64	3.32
4	90	3.40	4.68
	96	3.24	4.33

注:1) 螺杆转速 12 r/min; 2) 螺杆转速 16 r/min。

$$B_T = \frac{H_p}{H_d} \tag{2}$$

$$B_A = B_D B_T \tag{3}$$

式中: D_p ——型坯直径;
 D_d ——模口直径;
 H_p ——型坯壁厚;
 H_d ——模口间隙。

型坯直径与型坯壁厚可以通过由黄汉雄等^[8]研发的型坯图像在线采集分析系统获得,系统包括挤出吹塑机、喷墨装置、摄像机和图像识别分析软件等,如图 1 所示。在型坯挤出时,安装在紧挨机头模口处的喷墨装置以固定的时间间隔在型坯上作一墨痕标记,同时用高速摄像机连续拍下整个型坯的挤出过程,将挤出型坯图像传输到计算机,通过图像识别分析软件确定型坯图像的轮廓曲线以及墨痕所在位置,以墨痕所在的位置作为型坯直径的测量位置,经该软件得到型坯的直径与壁厚,进而可得出型坯膨胀。

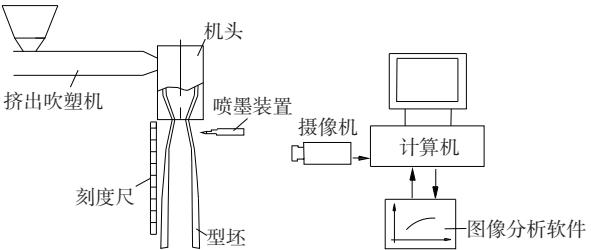


图 1 型坯图像在线采集分析系统

2 结果与讨论

2.1 改性 PVA 体系的流变性能

图 2 是改性 PVA 在不同温度时剪切粘度与剪切速率的关系曲线。由图 2 可见,在测试的剪切速率范围内,改性 PVA 熔体的剪切粘度范围为 200 ~ 600 Pa·s,这与吹塑级高密度聚乙烯(HDPE)熔体的剪切粘度相当,说明改性 PVA 熔体加工流动性好,适合挤出吹塑^[9]。由图 2 还可看出,改性 PVA 熔体属假塑性流体,存在明显剪切变稀行为。这是由于在螺杆强剪切作用下,PVA 的分子链构象发生变化,分子链发生解缠并沿流动方向取向,熔体流动

阻力减小。在同一剪切速率下,随着温度的升高,改性 PVA 熔体的剪切粘度下降。其原因是温度升高,PVA 分子无规律热运动加剧,分子间距离增大,导致分子链间相互作用力减小,链段更易活动。因此,为了在实际吹塑过程中成功制备 PVA 容器,需要根据改性 PVA 型坯是否气泡过多、熔体是否塑化良好来调控挤出时的螺杆转速和塑化温度。

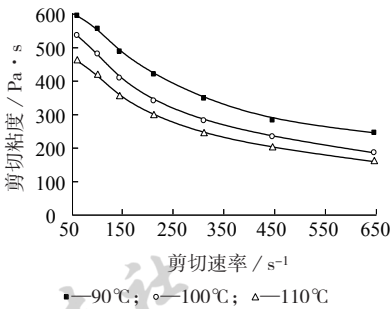


图 2 不同温度下改性 PVA 的剪切粘度与剪切速率的关系曲线

2.2 改性 PVA 型坯膨胀的影响因素

聚合物熔体的离模膨胀主要是由机头流道内发生的分子取向效应引起的。A. M. Yousefi 等^[10]系统研究了机头模口结构、模口间隙、挤出流率等因素对型坯成型的影响,发现这些因素对型坯挤出膨胀有较大影响。

(1) 模口间隙

图 3 示出机头模口温度为 90℃、螺杆转速为 16 r/min 时,机头模口间隙对改性 PVA 型坯直径膨胀与壁厚膨胀的影响。从图 3 可知,随着模口间隙由 2 mm 增加至 4 mm,型坯的直径和壁厚膨胀降低,但降幅不一样,其中直径膨胀平均下降约为 2%,而壁厚膨胀下降达 23%。这是由于模口间隙较大时,熔体在模口中受到较高的剪切速率,导致可回复应变增强。

从图 3 还可知,改性 PVA 型坯的膨胀随离机头模口距离的增加而增加。这是因为距离模口较远的型坯段受到型坯自重的作用较小,处于一种半自由的膨胀状态^[11]。另外型坯膨胀分为两个阶段,即快速的第一阶段与较慢的第二阶段。第一阶段在几秒内完成,而第二阶段则需要很长时间才能完成,型坯膨胀会随时间增加而增加,因此远离模口的型坯膨胀较大。

(2) 挤出流率

图 4 示出机头模口温度为 90℃,模口间隙为 2 mm 时挤出流率对改性 PVA 型坯直径膨胀与壁厚膨胀的影响。从图 4 可知,当挤出吹塑机挤出流率从

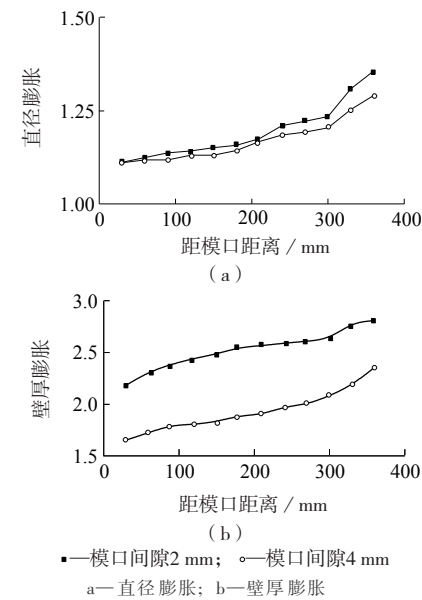


图3 模口间隙对直径膨胀、壁厚膨胀的影响

2.59 g/s 提高到 3.42 g/s 时,型坯直径膨胀和壁厚膨胀相应增加,平均增加幅度分别为 3% 和 12%。其原因是在较高的挤出流率下,聚合物熔体在机头流道中受到较强的剪切作用,导致可回复应变增强。

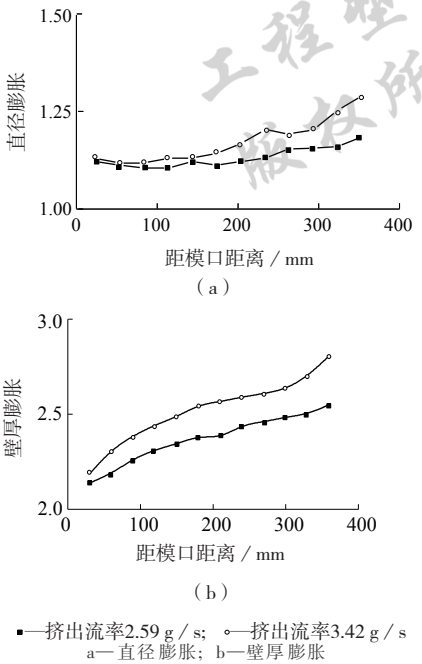


图4 挤出流率对直径膨胀、壁厚膨胀的影响

(3) 模口温度

改性 PVA 型坯的成型比较特殊,机头模口的温度必须低于 100℃,否则型坯会发泡,无法成型中空制品。因此,需考虑模口温度对改性型坯膨胀的影响。图 5 示出模口温度分别取 90、96℃ 时对改性 PVA 型坯的直径膨胀、壁厚膨胀和面积膨胀的影响。

从图 5 可知,型坯膨胀随模口温度的降低而增加,其中直径膨胀增加较小,而壁厚膨胀和面积膨胀的平均增加幅度较大(分别约为 12% 和 20%)。这是因为温度降低后,聚合物熔体的粘度提高,弹性能难以释放;此外,随着温度的降低,聚合物分子间作用力增加,因而弹性能增加。

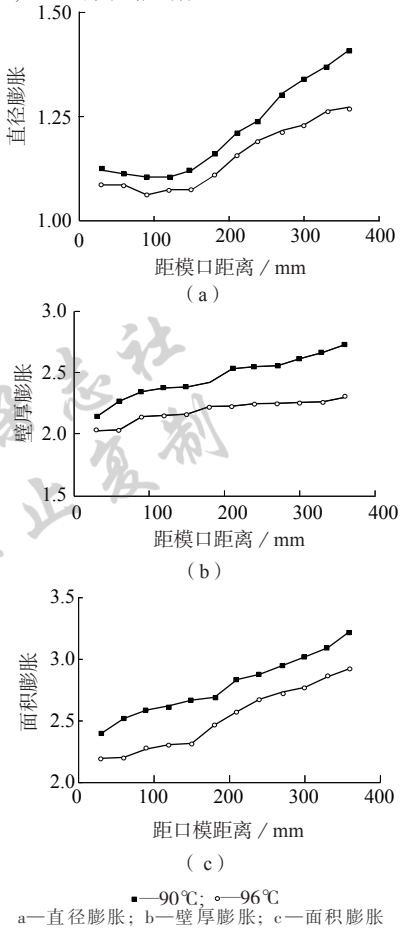


图5 模口温度对直径膨胀、壁厚膨胀、面积膨胀的影响

3 结论

- (1) 在测试的剪切速率范围内(50 ~650 s⁻¹), 改性 PVA 熔体的剪切粘度范围为 200 ~600 Pa · s, 熔体加工流动性好, 适合挤出吹塑。
- (2) 改性 PVA 型坯挤出膨胀的研究表明, 模口间隙减小、挤出流率增加和模口温度降低均不同程度地增加改性 PVA 型坯的直径膨胀和壁厚膨胀。

参考文献

[1] 黄汉雄. 塑料吹塑技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.

[2] Yeh J T, Fan-Chiang C C. Barrier, impact, morphology and rheological properties of modified polyamides and their corresponding polyethylene-modified polyamide blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66(13) : 2517 - 2 527.

[3] Siewert H, Thielen M. Trends in co-extrusion blow moulding[J].

- Kunststoffe Plast Europe, 1998, 88 (8): 48 - 50.
- [4] Leaversuch R S. Barrier PET bottles: No breakthrough in beer, but juice and soda surge ahead[J]. *Plastics Technology*, 2003, 49 (3): 48 - 53, 60.
- [5] 李莉,王琪,王茹,等. 聚乙烯醇吹塑薄膜的力学性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19 (1): 112 - 115.
- [6] 王琪,王茹,李莉,等. 一种用于热塑加工聚乙烯醇薄膜的新型增塑方法: 中国, 0110709413[P]. 2002-09-11.
- [7] 王琪,李莉,陈宁,等. 一种制备高性能聚乙烯醇纤维的方法: 中国, 20051005743510[P]. 2006-06-14.
- [8] Huang Hanxiong, Li Jiongcheng. Fast online acquisition and analysis for parison swell and sag in blow molding[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101: 2399 - 2406.
- [9] 杨芳,熊宪辉,王琪,等. 改性聚乙烯醇的流变行为及其吹塑加工研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2007 (3): 190 - 193.
- [10] Yousefi A M, Collins P, Chang S, et al. A comprehensive experimental study and numerical modeling of parison formation in extrusion blow molding[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2007, 47 (7): 1 - 13.
- [11] Graessley W W, Glasscock S D, Crawley R L. Die swell in molten polymers[J]. *Transactions of the Society of Rheology*, 1970, 14 (4): 519 - 544.

STUDY ON PARISON SWELL OF MODIFIED PVA IN EXTRUSION BLOW MOLDING

Su Anxi, Huang Hanxiong

(Center of Polymer Processing Equipment and Intellectualization, School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Zhang Hao, Wang Qi

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The shear viscosity of modified poly(vinyl alcohol) (PVA) melt was measured online. The results showed that the shear viscosity of the modified PVA melt was 200 ~600 Pa · s at shear rates of 50 ~650 s⁻¹, which was considerable to the shear viscosity of HDPE for blow molding. So the modified PVA could be used to blow molding the hollow containers. The effects of processing parameters on the parison swells of modified PVA parison were studied. The results showed that the diameter and thickness swells of parison were increased at different extent with increased melt flow rate, decreased die gap, and decreased die temperature.

KEYWORDS modified PVA, extrusion blow molding, parison swell, online shear viscosity

优惠销售 2000 ~2009 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2009 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 10 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 260 元/套, 单册价格如下:

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 50 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 45 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 40 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 35 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 30 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 25 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 170 元/盘。

本光盘除收录上述 10 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2000 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>