

高阻隔性容器吹塑专用料的研制

杨中文 刘西文

(湖南科技职业学院,长沙 410118)

摘要 以尼龙6(PA6)为基体,加入增韧增粘改性剂进行共混改性,研究了不同增韧增粘改性剂及其含量对PA6熔体粘度、阻隔性、力学性能等的影响。结果表明,以聚烯烃热塑性弹性体/丙烯酸酯类共聚物为增韧增粘剂且含量约为10%时,可以得到综合能优于PA6的高阻隔性容器吹塑专用料,该材料可用作汽油、农药等的包装储罐,具有广阔的应用前景。

关键词 尼龙6 吹塑 专用料 聚烯烃热塑性弹性体/丙烯酸酯类共聚物 增韧增粘 渗透率 力学性能

塑料容器与传统的金属、玻璃等容器相比具有质量轻、性能价格比高、成型加工容易、不易破碎等特点,因而被广泛用于包装领域。目前,高密度聚乙烯(HDPE)制成的中空容器以其价廉、来源广、加工方便、经济安全、耐水性良好等特点应用较为广泛。但HDPE属于非极性高聚物,其溶解度参数与大多数烃类溶剂相近,对烃类溶剂的阻隔性能差,从而使它在贮存以苯、甲苯、二甲苯、汽油等烃类为溶剂的各类液体农药、油墨、涂料、化学试剂,存放燃料、油料等,以及用作飞机、汽车等的燃油箱材料时会出现渗漏严重、气密性差等问题。为了提高HDPE中空容器的阻隔性能,国内外做了大量的研究^[1],先后出现了表面氟化或磺化、涂覆、多层共挤、与阻隔树脂层状共混改性等方法。其中表面氟化或磺化、涂覆等技术的改性效果都不能令人满意。目前应用较多的是将聚乙烯与尼龙(PA)、聚乙烯与聚酯复合共挤出等方法,然而,采用复合共挤的加工设备复杂,两种组分层与层之间的不相容问题难以解决。层状共混技术是美国Du Pont公司于1983年提出的^[2],其后,日本、德国也申请了类似的专利。我国在这方面也做了大量的研究工作,2005年湖南大学^[3]也相继研制成功,但层状共混对设备、工艺控制的要求都较高,加工较难。

PA6是一种综合性能优良的工程塑料,具有极好的耐油性和耐化学药品性,对气体、苯、甲苯、汽油等烃类溶剂有极好的阻隔性能。但其熔体粘度小、强度低,难以直接吹塑成型制得中空容器。笔者以PA6为基体树脂,加入自制的增韧增粘改性剂,采用双螺杆挤出机以机械共混的方法得到高阻隔性可吹塑的PA6专用料,取得了较满意的结果。该材料不仅力学性能好,加工工艺简单,加工条件易于控制,而且便于回收,成本低,是制备阻隔性容器的良好材

料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6:工业品,中国石化岳阳石油化工总厂;

HDPE:燕山石油化工有限公司;

EDPM:美国杜邦公司;

马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH):自制;

聚烯烃热塑性弹性体/丙烯酸酯类共聚物(POE/ACR):自制;

抗氧剂等助剂:市售。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机:SH-100A型,江苏白熊机械有限公司;

双螺杆挤出机:TE-35型,南京科亚公司;

注塑机:SZ-120型,台湾震雄机械股份有限公司;

吹瓶机:HFBA45型,张家港华丰机械有限公司;

拉力试验机:WDT-20D型,长春第二试验机有限责任公司;

冲击试验机:UJ-40 10/40型,河北承德试验机厂;

毛细管流变仪:Instron4467型,美国Instron公司;

熔体流动速率(MFR)仪:SRZ-400C型,长春智能仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

首先将一定量的PA6在真空干燥箱内于80~90℃干燥8~10 h,按配方将PA6和增韧增粘改性剂等原料一并加入到高速混合机内进行混合,待混

合均匀后将物料加入双螺杆挤出机中按设定的温度和螺杆转速进行挤出,料筒分 10 段加热,温度为 220 ~250℃,口模温度为 220 ~230℃,螺杆转速为 50 r/min。

挤出料条经水冷后切粒,再放入 80 ~95℃的真空干燥箱中干燥 10 ~12 h,将上述得到的粒料在注塑机上注塑成所需要的试样,料筒温度为 190 ~240℃,喷嘴温度为 220 ~230℃,注塑压力为 95 ~100 MPa。同时将粒料在吹瓶机上吹塑成 500 mL 的瓶子。

1.4 性能测试

- MFR 按 GB/T 3682 -2000 测试;
- 拉伸强度按 GB/T 1040 -1992 测试;
- 缺口冲击强度按 GB/T 1843 -1996 测试;
- 阻隔性能按 ASTM D2684 -89 测试,按下式计算渗透量和渗透率:

渗透量 = $W_1 - W_n$

渗透率 = $[(W_1 - W_n) / (W_1 - W_j)] \times 100\%$

式中: W_1 为开始时容器加溶剂质量; W_n 为第 n 次称重时容器加溶剂质量; W_j 为容器、瓶盖等的总质量。溶剂为苯、甲苯和汽油等;测试条件: 50℃ 放置 14 d。

2 结果与讨论

由于 PA6 的熔体粘度低、韧性差,在干态及低温状态下的冲击强度低,因此提高 PA6 的熔体粘度、增加熔体强度及韧性、提高缺口冲击强度是高阻隔容器吹塑专用料研究的关键。根据聚合物改性的基本方法和原理,加入增韧增粘改性剂进行共混改性是提高其熔体强度及韧性等的最简单、最有效的方法和途径。依照聚合物共混改性的基本原则及相关资料的介绍,选择 HDPE、EPDM、POE/ACR 作为增韧增粘改性剂进行对比试验。由于 PA6 与 HDPE、EPDM 的分子极性相差很大,相容性差,采用自制的 PE-g-MAH 作增容剂,以增加两相间的粘结力,保持良好的刚性和韧性。

2.1 不同增韧增粘改性剂对 PA6 的增韧效果

HDPE、EPDM、POE/ACR 这 3 种改性剂作为 PA6 的增韧增粘改性剂都是比较理想的。一方面,它们的加入能提高 PA6 的熔体粘度,增加熔体强度。因为 PE-g-MAH 及 POE/ACR 中的极性部分能与 PA6 的端胺基反应,形成一条大分子链,提高 PA6 的相对分子质量,增大熔体粘度;而非极性部分具有良好的柔韧性,因而增加了熔体强度^[5]。另一

方面,随着改性剂含量的增加,材料的缺口冲击强度均会提高,这主要是由于改性剂微粒作为分散相分散在 PA6 中,当材料受到冲击时,它们能吸收和分散大量的冲击能,引发大量的银纹,起到吸收和分散冲击能的作用。同时大量银纹之间互相干扰,阻止其进一步发展成裂纹,从而提高了 PA6 的冲击韧性^[6-7]。

但是,不同增韧增粘改性剂的影响程度是不同的,POE/ACR 对提高 PA6 熔体粘度及缺口冲击强度的效果都是最好的。这是由于 PA6 与 POE/ACR 形成了化学键,而 HDPE、EPDM 与 PE-g-MAH 增容剂之间没有形成化学键,分子之间的作用力小。

另外,通过试验发现改性剂加入量较少时,PA6 对非极性烃类溶剂的渗透性有不同程度的降低,当改性剂含量增加至一定量时,渗透性加大,这主要是由于与 PA6 反应增大了其相对分子质量,而随着含量的加大,HDPE、EPDM、POE/ACR 与非极性烃类溶剂有相似相容性所致。试验中还发现,HDPE 的含量增加到一定量以后,渗透性突然下降,此时阻隔性为最好。这是由于在一定温度(约 230℃)下,HDPE 的熔体粘度要比 PA6 小,PA6 变成了分散相,经拉伸形成了层状分布于 HDPE 中,而层与层之间形成了曲折的通道,大大延长了溶剂分子的渗透时间^[3]。

增韧改性效果不仅与增韧剂的含量有关,同时还与其分散程度有关,分散粒径越小效果越佳。从分散程度来看,由于 POE/ACR 为反应型改性剂,故比 HDPE、EPDM 的分散要好些。

各增韧增粘改性剂(含量均为 10%)对 PA6 性能的影响如表 1 所示。从表 1 中的试验数据分析及综合各方面的因素,选择 POE/ACR 作为高阻隔容器吹塑专用料的增韧增粘改性剂。

表 1 各增韧增粘改性剂对 PA6 性能的影响

项 目	HDPE	EPDM	POE/ACR
MFR/g · (10 min) ⁻¹	8.930	7.840	1.023
缺口冲击强度 ¹⁾ /kJ · m ⁻²	13.72	15.26	17.38
渗透率 ²⁾ /%	0.794	0.673	0.382

注:1) 测试温度 25℃; 2) 甲苯溶剂。

2.2 POE/ACR 对复合材料性能的影响

(1) 熔体粘度及流变性能

图 1 示出复合材料的 MFR 随 POE/ACR 含量变化的曲线。从图 1 可以看出,复合材料的 MFR 随着 POE/ACR 含量的增加而明显下降。当 POE/

ACR 的含量大于 10% 时,其 MFR 就相当低了。这是由于 POE/ACR 与 PA6 的端胺基发生了反应,从而提高了 PA6 的相对分子质量,使得 MFR 降低。

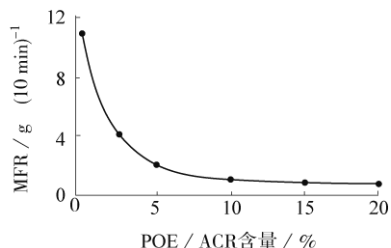


图1 复合材料的 MFR 随 POE/ACR 含量变化的曲线

通过毛细管流变仪对复合材料的流变性能进行研究,得出其粘度随剪切速率的变化曲线,如图 2 所示。从图 2 可看出,复合材料的粘度随剪切速率的增大而减小。当剪切速率低于 50 s^{-1} 时,复合材料的粘度较高。一般吹塑成型加工过程中的剪切速率都较小,所以 POE/ACR 含量为 10% 左右时复合材料就有较高的熔体粘度,这有利于吹塑成型。

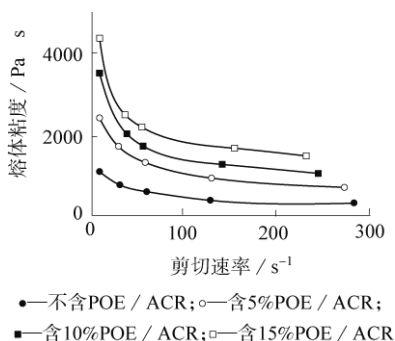


图2 复合材料的粘度随剪切速率的变化曲线

(2) 阻隔性

为了方便,采用渗透率来间接研究复合材料的阻隔性。研究表明,渗透率越大,则阻隔性越差。以汽油和甲苯为溶剂来测定 POE/ACR 对复合材料阻隔性的影响。图 3 为不同 POE/ACR 含量的复合材料在溶剂中的渗透率变化曲线。从图 3 可以看出,当 POE/ACR 含量为 10% 左右时,复合材料有较低的渗透率。这是由于 POE/ACR 与 PA6 发生了反

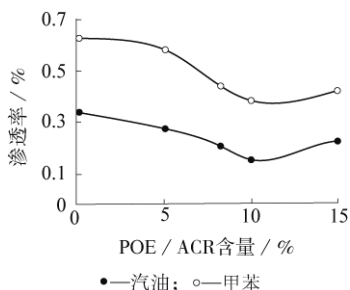


图3 复合材料在溶剂中的渗透率变化曲线

应,从而增加了 PA6 的相对分子质量。另外,适量的 POE/ACR 还可改变 PA6 分子链的排列,使结构更紧密,从而降低了渗透率。当 POE/ACR 含量大于 10% 时,复合材料的渗透率又升高。这是由于 POE/ACR 本身的阻隔性不好的缘故,所以加入量过多时则会引起渗透率升高、阻隔性降低。

(3) 力学性能

图 4 为复合材料的拉伸性能随 POE/ACR 含量变化的曲线。由图 4 可以看出,POE/ACR 含量为 10% 左右时,拉伸强度较高,断裂伸长率出现峰值。

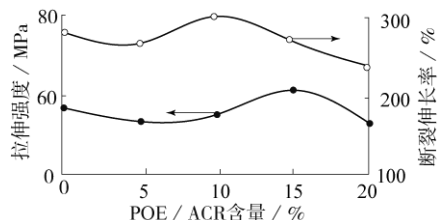


图4 复合材料的拉伸性能随 POE/ACR 含量的变化曲线

复合材料的缺口冲击强度随 POE/ACR 含量的变化曲线如图 5 所示。由图 5 可以看出,室温 (25℃) 下的缺口冲击强度随 POE/ACR 含量的增加而提高,但是在低温 (-35℃) 时,缺口冲击强度随 POE/ACR 含量的增加而先提高后降低,在含量为 6.2% 左右时出现拐点。

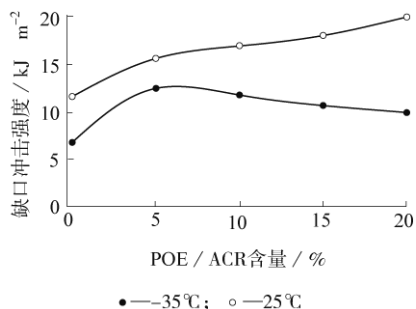


图5 复合材料的缺口冲击强度随 POE/ACR 含量的变化曲线

2.3 复合材料的优化配方及性能

根据上述试验结果,综合考虑 MFR、流变性能、阻隔性能及力学性能等因素,最终确定 POE/ACR 在复合材料中的含量为 10% 左右时较好。并进行了吹塑 500 mL 瓶子的试验。吹瓶机的料筒温度为 220 ~250℃,口模温度为 232 ~235℃,螺杆转速为 50 r/min。通过对瓶子各项性能的测试分析,得出如表 2 所示的结果。从表 2 可以看出,复合材料对非极性溶剂的渗透率很小,有很高的阻隔性,而且 MFR 显著降低,熔体的粘度、力学性能显著提高,中空吹塑成型加工性能良好。从试验结果可以看出,得到了综合性能较优的高阻隔性、可吹塑成型的

PA6 复合材料。

表 2 复合材料的性能			
项 目		数 值	
拉伸断裂强度 /MPa		60.14	
拉伸屈服强度 /MPa		57.12	
断裂伸长率 /%		314.7	
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	25℃	17.38	
	-35℃	10.84	
渗透率 /%	甲苯	0.382	
	汽油	0.164	
MFR / g·(10 min) ⁻¹		1.023	

3 结 语

在 PA6 中加入约 10% 的 POE/ACR 时可以得到综合能较优的高阻隔性、可吹塑成型的 PA6 复合材料, 该材料可以用作具有高阻隔性要求的吹塑容器, 如汽车燃油箱、农药、汽油储罐及包装瓶等, 具有

广阔的应用前景。

参 考 文 献

[1] 冯钠, 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): 275-277.

[2] 段继军, 刘丽娜. 高密度聚乙烯/尼龙共混阻隔材料的开发与应用 [J]. 石化技术, 2000, 7(2): 126-129.

[3] 邓剑如, 盛亚俊. HDPE/PA6 层状共混阻隔材料的研制 [J]. 湖南大学学报, 2005, 32(5): 79-82.

[4] 程氢. HDPE/PA6 层状共混型塑料阻隔材料 [J]. 福建建材, 1995, 49(3): 35-38.

[5] 戚亚光, 薛叙明. 高分子材料改性 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 18-203.

[6] 许健南. 塑料材料 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 293-295.

[7] 桑永. 塑料材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 44-88.

PREPARATION OF BLOW MOLDING SPECIAL PLASTIC FOR HIGH BARRIER CONTAINER

Yang Zhongwen, Liu Xiwen

(Hunan Vocational College of Science & Technology, Changsha 410118, China)

ABSTRACT Some blends were prepared by adding toughness and viscosity modifiers to PA6. The effects of modifier categories and content on the melting viscosity, barrier and mechanical properties of PA6 were studied. The results showed that polyolefin-TPR/ACR copolymer was the best toughness and viscosity modifier. The high barrier container special plastic whose properties were better than those of PA6 was obtained when adding 10% content of this modifier. This special plastic could be manufactured tanker for gaso-line and insecticides and had a good prospect for use.

KEYWORDS PA6, blow molding, special plastic, polyolefin-TPR/ACR copolymer, increasing toughness and viscosity, infiltration rate, mechanical property

Victrex 公司聚醚醚酮薄膜新装置建成投产
英国 Victrex 公司的 1400 t/a 聚醚醚酮(PEEK)薄膜新装置已于今年上半年建成, 主要生产基于 PEEK 材料的半结晶性和无定形薄膜, 厚度为 6~750 μm。

Victrex 公司是全球 PEEK 薄膜的重要供应商。其 PEEK 薄膜以 Aptiv 品牌销售, 该产品在功能方面可与聚酰胺、聚奈二甲酸乙二酯和聚醚(酰)亚胺之类的聚合物薄膜相竞争。
(工塑网)

可热成型尼龙 6 片材

Ensinger 公司 Penn 纤维事业部推出一种可热成型的尼龙 6(PA6)片材, 具有改进的力学性能和热性能。Pennite 4512 含有 12% 的玻纤, 弯曲弹性模量为 5.2 GPa, 弯曲强度为 200 MPa, 热变形温度为 197℃; 而原有级别 Pennite 4508 含 15% 的玻纤, 弯曲弹性模量为 4.2 GPa, 弯曲强度为 152 MPa, 热变形温度为 171℃。Pennite 4512 的用途包括汽车空气阀、散热器罩、水箱、引擎盖等。此外, Pennite 4515FR 是含 12% 玻纤的阻燃 PA6 片材, 其阻燃性达 UL94 V-0 级。
(中化信息)

哈飞大型复合材料基地建成

亚洲大型复合材料生产基地最近在哈尔滨飞机工业集

团有限责任公司建成。据称, 该基地具备国际先进复合材料的生产能力, 可生产大型飞行器复合材料大部件。

该基地占地面积近 7 万 m², 拥有进口固化炉、大型热压罐、复合材料数控下料铣、激光铺层定位系统、自动铺带机、BTM 成型设备、缝合设备及先进的无损检测设备等国际先进的复合材料生产设备, 其中有能够满足复合材料大部件研制生产要求的铺层、固化、加工、装配、喷漆、检测设备, 具备年产 150 架飞机复合材料构件的能力, 可年产各种飞机复合材料构件 1000 多个品种。

据介绍, 复合材料是航空材料中的新贵, 因具有质量轻、强度高、耐磨损、抗疲劳等优势而成为飞机结构材料的首选。同时, 复合材料用量的多少和比例成为衡量一种机型先进性的一个重要指标。哈飞工业集团是我国最早从国外引进航空复合材料技术的企业之一, 目前在这一领域的研发能力及制造技术水平居国际先进行列, 已经形成了设计、制造、试验、检测体系完整、手段齐全、人员配套合理的复合材料研发体系, 其生产的复合材料被广泛应用于国产飞机和直升机, 还被空中客车、波音、巴西航空和欧洲直升机公司等国际航空巨头所采用, 用于空客 A320、A350 和波音 787 等飞机。
(中塑机网)