

硬质塑料管材阻隔技术研究

薛 平 龚丽蓉 何继敏

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所, 北京 100029)

摘要 介绍塑料的阻隔原理及提高塑料阻隔性能常用的两种方法, 即层状共混方法和多层共挤方法。从阻隔机理、配方、成型工艺等几方面介绍了阻隔性硬质塑料管材层状共混的成型方法, 并对制备层状共混物的影响因素进行了初步探讨。研究分析表明, 制品中的层状阻隔成分可大大提高制品对烃类液体的阻隔能力。与多层共挤技术相比, 层状共混技术可以使塑料阻隔性改进和挤出成型一次完成, 而且工序简单, 易于应用。

关键词 阻隔 层状共混 相容性 塑料管材

20 世纪 50 年代以来, 随着石油化学工业的飞速发展, 石油深加工技术的日趋完善, 塑料制品种类日益增多, 产量迅速增长。与此同时塑料管材由于较传统管材质轻、耐腐蚀、成本低, 也得到了很大的发展, 被广泛应用在城市供排水、城市燃气、农业灌溉、化工流体输送等领域。聚烯烃管材特别是聚乙烯(PE)管材得到了广泛应用, 然而由于聚烯烃对烃类液体的阻隔性能较差, 应用受到一定的限制。为了改善聚烯烃的这一缺陷, 人们对聚烯烃进行改性, 使其不仅具有普通塑料的优点, 而且对烃类液体的阻隔性明显提高。

1 塑料的阻隔性

塑料的阻隔性是指塑料对小分子气体和液体的屏蔽能力^[1], 实际应用中最常考虑的是塑料对 H_2O 、 CO_2 、 O_2 、汽油等小分子的阻隔性。可以将小分子对聚合物的渗透过程分为 4 个阶段: ①小分子吸附于聚合物表面; ②小分子溶解于聚合物中; ③小分子以一定的浓度梯度通过聚合物; ④小分子在聚合物的另一表面解吸。凡是可以延缓其中任何一个过程发生的因素都有利于提高聚合物的阻隔性。

阻隔性的改进主要是通过改善树脂的自身因素和引进阻隔成分两方面来实现。改善自身因素是通过提高聚合物的结晶程度和取向程度来实现。聚合物在一定外界条件下对小分子气体和液体的阻隔能力取决于其分子结构和聚集态结构。引进层状阻隔成分是塑料阻隔性改进中很有效的方法, 其关键是如何实现阻隔成分在基体中的有效分散。

一般来说, 聚合物的阻隔性由如下几个因素决定: ①聚合物的内聚力; ②聚合物的聚集态; ③聚合物的表面极性。聚合物的内聚力越强, 分子链堆积程度越高, 气体在其中的扩散系数就越低。不同极性的小分子在不同极性聚合物中的透过情况差异较

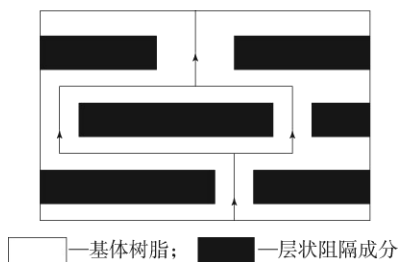
大。如水分子容易透过具有亲水链段的聚酰胺(PA)和(乙烯/乙烯醇)共聚物(EVOH), 但非极性的苯及汽油等却难以透过这两种聚合物。反之, 苯和汽油等容易透过聚烯烃类非极性聚合物, 而水分子却很难透过该类聚合物。此外, 聚合物的聚集态越紧密, 越有序, 其阻隔性越好; 结晶和取向有利于提高聚合物的阻隔性。聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚偏氯乙烯(PVDC)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、PA、EVOH 等几种聚合物因为具有特殊的链段结构都可作为良好的阻隔性树脂。

笔者着重介绍提高硬质塑料管材阻隔性的两种常用方法, 即层状共混方法和多层共挤方法。

2 采用层状共混技术提高塑料管材的阻隔性

2.1 层状共混技术的概念

层状共混的概念是由美国杜邦公司于 1983 年在其专利 Selar RB 技术中首先提出的, 并通过形态控制获得了层状高密度聚乙烯(HDPE)/PA 共混物^[2-4]。两相聚合物共混物多是热力学不相容体系, 其两相分散结构根据分散相的形态又可分为^[5]: ①“海岛”结构, 分散相以颗粒状、棒状或椭球状分散于连续相中; ②分散相以大量微细纤维形式分散于连续相中; ③分散相以二维薄片的层状形式分散于连续相中。层状分散相的阻隔原理主要是它们可以大大延长渗透分子在基体中的扩散途径, 因此层状分散相仅在聚合物合金表层富集是不够的, 而必须在整个基体中沿基体厚度方向层状间隔分布^[6]。如图 1 所示, 假设白色代表连续相的基体树脂 HDPE, 黑色代表分散相的阻隔性树脂 EVOH 或 PA, 则当烃类液体等小分子进入高分子材料后必须绕过阻隔层, 才能继续在高分子材料中渗透, 其渗透



路径大大延长,所以在有限的时间内烃类液体小分子渗透率降低,材料的阻隔性得以提高。

由图1可以看出,阻隔性分散相的尺寸越大,则阻隔效果越好。

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。如塑料管材内部能形成图1所示的结构,那么其阻隔性将大大提高。但塑料层状共混对所用材料的熔体流动速率、增容剂的类型及用量都有特殊的要求。

2.2 阻隔性硬质塑料管材的配方及成型工艺

阻隔性硬质塑料管材的配方及成型工艺对其阻隔性起着关键性的作用。

(1) 基体树脂

HDPE作为层状共混阻隔管材的基体树脂必须易于挤出,且具有较好的可加工性,加工时基体树脂的变形和流动应早于阻隔树脂。基体树脂的阻隔性除与阻隔对象有关外,还受其化学结构、分子量大小、结晶度大小等因素的影响,因此要选用合适的HDPE。

(2) 阻隔性树脂

因为HDPE基体树脂对烃类有机溶剂的阻隔性较差,所以阻隔性树脂必须对烃类有机溶剂有较高阻隔性、与基体树脂不相容、有较高熔点和足够的熔体拉伸强度、在受剪切力作用下能形成大的层片状。如果阻隔性树脂分子量过小,结晶度大,则不利于成型加工;如果分子量大,结晶度小也不利于阻隔性能的提高,为此可以选择具有较高阻隔性的EVOH或PA做为塑料管材的阻隔性树脂。另据报道,美国杜邦公司在EVOH中加入20%云母,可使其阻隔性提高3~5倍;在EVOH中加入超细石英,也可使其阻隔性提高3~5倍。

(3) 增容剂

对非极性烃类具有较好阻隔性的树脂,往往具有较大的极性,与非极性聚烯烃相容性不好,因此合适的增容剂是获得层状共混物不可缺少的元素。加

入增容剂的目的并不是制成均匀的均相物,而是使其分布于两相界面,以增加界面的粘合力。当增容剂含量过大时,它会侵蚀分散相的层状结构,使分散相细化,从而导致材料阻隔性能降低^[7];而当增容剂含量过小时,两相界面粘合力差,两相间隙增大,阻隔性同样很差。常用的增容剂是聚乙烯接枝马来酸酐(HDPE-g-MAH)。陈永芬等^[8]以HDPE-g-MAH为增容剂制备了HDPE/EVOH高阻隔性材料,研究了增容剂的制备及其用量对材料形态结构的影响,并证实了增容剂的加入能在较大程度上改变EVOH与HDPE的熔体粘度比,提高EVOH的弹性,使之更容易分散于HDPE中,发生形变而形成层状分布形态。

有关文献认为,对于HDPE/PA层状分散型合金,HDPE质量分数为60%~90%,PA为5%~40%,最好是10%~30%,增容剂为分散相PA的5%~30%,最好是10%~20%,增容剂为带有反应基团的离子共聚物或改性PE接枝共聚物,羧基含量为0.5%~3.0%时,其阻隔性能较好。

(4) 成型工艺

将HDPE与干燥后的EVOH或PA、高分子增容剂,以及其它助剂以一定的比例干混均匀,在挤出机上于适当的成型温度及挤出速度下挤出型坯,再成型制品。工艺过程如图2所示。

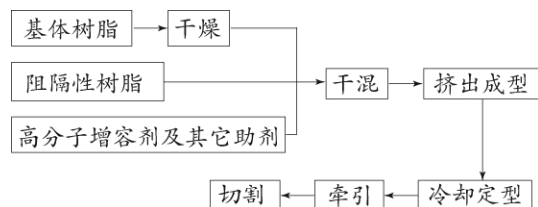


图2 阻隔性硬质塑料管材的成型工艺流程

2.3 影响层状共混物制备的主要因素

聚合物共混物的形态结构是决定管材阻隔性能的重要因素,在基体树脂/阻隔性聚合物的共混物中,阻隔性聚合物分散相在连续相中的形状、大小及分布情况,对共混物的阻隔性能起着重要作用,因此对多相聚合物的形态进行设计、控制是获取高阻隔性管材的有效手段。多相聚合物的形态不仅受各组分性能(熔体流动速率、熔体弹性及组分配比等)的影响,而且受加工工艺参数的控制。在熔融混合段中,螺杆转速、螺杆类型及温度控制都影响分散相熔体在进入成型区之前的形状及初始尺寸。在成型区中,对形态的影响因素有:口模设计(单轴拉伸、双轴拉伸及混合剪切)、口模温度等。而体系相容性

则通过改变相界面的能量, 影响分散相熔体在各个流动场中的形变能力及最终形态^[9]。

(1) 两种原料的熔体流动速率

对于原材料而言, 层状分散结构分散相组分的粘度应大于连续相组分的粘度, 因此选择的原料必须有合适的相对分子质量及相对分子质量分布。一般连续相组分要选择熔体流动速率大的原料, 而分散相组分要选择熔体流动速率小的原料。

(2) 增容剂的类型及用量

增容剂的增容效果要好, 往往要选择合适的反应型增容剂。只有在增容剂比较强烈的增容作用下, 合金两相间才具有良好的结合力, 层状分散形态才能充分稳定。A. Valeriza 认为^[10]: 断裂伸长率是对界面最为敏感的力学性能。由于增容剂用量是一定的, 阻隔性树脂含量较少时, 它可和增容剂充分作用, 相界面作用力强, 断裂伸长率提高; 阻隔性树脂含量继续增加时, 两相间没有足够的增容剂来起相容作用, 相界面结合力差, 断裂伸长率降低。

(3) 两相粘度比对层状相态的影响

界面形状变化不仅取决于两相粘度比, 而且还取决于流动距离。粘度相差越大, 流动距离越长, 则界面形状变化越显著, 因此, 要使分散相成为层状薄片分散于连续相基体中, 分散相的粘度必须高于连续相的粘度, 这一点是加工成型层状分散合金的关键。根据微滴形变理论^[11], 表征微滴形变能力的两个参数是 $TaylorK = \delta / \gamma_2$ (其中 δ 为局部剪切应力; d 为微滴的直径; γ_2 为表面张力) 和两相的粘度比 $\lambda = \eta / \eta_c$ (η 、 η_c 分别为分散相和连续相的粘度), 一般认为聚合物熔体两相粘度比 λ 为 0.5 ~ 1.5, λ 越接近 1 聚合物熔体就越容易发生形变及破碎。 $\lambda < 1$ 时, 分散相分布于连续相的外表, 在剪切作用下, 分散相更容易被拉断、破碎而以小尺寸的液滴状形态存在。 $\lambda > 1$ 时, 连续相将分散相包住, 剪切作用使分散相液滴破碎的可能性变小, 而拉成长条的趋势增加。在同样剪切场情况下, 温度的改变会使分散相和连续相的粘度发生变化, 由于两相的粘度随温度的变化规律不同, 在不同温度下的 λ 也不同, 在剪切速率和体系组成不变的情况下, $TaylorK$ 不变, 则分散相熔体的形变能力随温度发生变化。

(4) 剪切速率与层状相态的关系

在聚合物的挤出加工过程中, 聚合物通过各种不同口模时产生拉伸、压缩及膨胀等, 各种不同的剪切场及剪切强度均会对共混物的最终形态产生影

响。

螺杆的剪切作用不仅使共混物熔融、混合, 而且控制分散相进入层化区之前的尺寸。层状相态的获得要求在熔融区保持低的剪切速率, 以确保大体积的分散相在层化区被充分双轴拉伸, 但低的螺杆转速会降低物料在口模内的流动速率, 影响扩展流的流动强度, 进而影响共混物的形态。

(5) 熔融温度及口模温度与层状相态的关系

无论是熔融温度还是口模温度, 影响层状相态的本质是由于改变了两相的粘度比, 即改变了分散相熔体的形变能力。当温度在一定范围内时, 分散相的粘度大于连续相的粘度时, 有利于形成层状结构。一般认为, 以提高共混物的力学性能为目的时, 分散相越细化、均匀越有利于制品性能的提高; 但以提高共混物阻隔性为目的时, 则要求分散相保持较大的尺寸。在层状分散相的控制中, 细化的分散相进入层化区后不一定发生双轴拉伸形变及形成层状结构, 而熔融温度和剪切速率是控制分散相尺寸的重要因素。

总之, 要使塑料管材内部形成层状分散结构, 必须满足以下条件: ①选用适当的增容剂; ②控制各段的温度, 使分散相粘度在比连续相粘度大的范围内成型; ③控制螺杆转速, 给共混体系适当的剪切力使分散相粒子延伸。

3 采用多层共挤技术提高塑料管材的阻隔性

塑料的多层共挤技术是最有效的阻隔改性方法之一, 其阻隔效果比一般的共混改性高 20 倍, 比层状共混要高 10% ~ 40%。目前, 此技术在中空容器的制造中应用较为广泛, 如汽车油箱等。

与共混相同的是, 复合既可以是 2 层复合, 也可以是多层复合, 多层复合层数现已发展到 10 层, 而且层数越多, 阻透性越好。若两种树脂的相容性较好, 则可直接复合; 而对于相容性较差的两种树脂, 则要加入适当的粘合剂, 最常用的粘合剂为聚氨酯 (PUR) 类粘合剂。多层复合材料的阻透性可用下式计算:

$$1/P = t_1/P_1 + t_2/P_2 + \cdots \quad (1)$$

式中: P ——复合材料的总透过系数;

P_1 、 P_2 ——各复合层的透过系数;

t_1 、 t_2 ——各复合层的厚度。

从 (1) 式可以看出, 复合层数越多、复合层越厚及复合层阻透性越好, 则复合材料的总阻透性就越好。

虽然单层树脂的阻透性不十分好,但进行多层复合以后,其阻透性会大大提高,这一点从复合材料阻透性计算公式中可以看出。不过一般树脂之间复合总的阻透效果不会十分好,只适于阻透性要求不高的场合。

目前已可用单机进行软管的多层挤出,此技术由瑞士 Nextrom 为首的四家欧洲公司开发成功,但仍未实现多层硬质塑料管材的单机生产。多层共挤的方法虽然有效,若用于阻隔性管材的生产,需投入大量的资金和设备,且生产技术复杂,并不易于推广。

4 结语

阻隔性硬质塑料管材中的层状阻隔成分可大大提高管材对烃类液体的阻隔性。与多层共挤技术相比,层状共混技术可以使塑料阻隔性改进和挤出成型一次完成,工序简单,易于应用和推广。特别是随着我国石油化学工业的发展以及我国对环境污染的控制和资源保护的加强,阻隔性硬质塑料管材具有良好的应用前景。

参考文献

- 1 王文广. 塑料阻隔性的改进现状. 中国塑料,2000,14(8):1
- 2 Diluccio R C. Laminates of lamillar articles and plyuolefins. USP 4416942,1983-11-22.
- 3 Subramanian P M. Process for making laminar articles of polyolefins and a condensation polymer. USP 4410482,1983-01-18.
- 4 Subramanian P M. Laminar articles of polyolefins and a condensation polymer. USP 4444817,1984-04-22.
- 5 舒文艺. 两相不相容共混体系的亚微形态及其影响因素. 高分子材料科学与工程,1993,9(1):64
- 6 陈旭东,沈家瑞,夏成林. 层状分散形态聚合物合金. 高分子材料科学与工程,1998,14(3):1
- 7 崔秀国,冯威. HDPE/UHMWPA 层状分散合金的亚微形态、流变性能及体系相容性的研究. 中国塑料,1997,11(6):24
- 8 陈永芬,向明,孙杨宣,等. HDPE/EVOH 高阻隔性材料的形态结构. 塑料工业,1999,27(3):40
- 9 崔秀国,金日光,朴哲. HDPE/PET 层状分散合金亚微相态与相容性关系. 材料研究学报,1998,12(2):221
- 10 Valena A. Blends polyamide 6 and linear low density polyethylene functionalized with methacrylic acid derivatives. Eur Polym J,1997,33:957
- 11 穆紫. 全新的挤出工艺—单机多层共挤技术. 国外塑料,1999,17(2):30

STUDY OF OBSTRUCTING TECHNOLOGY OF RIGID PLASTIC PIPE

Xue Ping, Gong Lirong, He Jimin

(Institute of Plastics Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The obstructing principle of plastics and two methods including laminar blending and multilayer co-extrusion which were used to improve obstructing capability were introduced. The method of producing rigid plastic pipe by laminar blending was expounded from obstructing principle, formulation and molding technology and so on, and the factors affecting the preparation of laminar blending are discussed. According to the research, laminar obstructing component in the product could increase the obstructing capability to hydrocarbon liquids. Compared with multilayer co-extrusion technology, laminar blending could make extrusion accomplish in a lump with improving obstructing capability of plastics, what's more, its working procedure is very simple and it is easy of application.

KEYWORDS obstructing, laminar blending, compatibility, plastic pipe

优惠销售 2000 ~2004 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

为了推动我国工程塑料加工应用技术进步,中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合 2000 ~2004 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了 5 本《论文集》。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。

1. 《论文集》,优惠价为 150 元/套,单册价格如下:

《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,45 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,40 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,30 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,25 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. 论文集光盘版,优惠价为 120 元/盘。

本光盘除收录上述 5 本《论文集》的全部内容外,还包括约 1100 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) 85878223 85878057 85878278

传真:(0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户 名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行八一分理处

帐 号:1602001209014424079