

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.03.026

磺化聚合物膜研究进展

金怀洋¹, 叶鑫淼², 程向泽¹, 朱希¹, 巴丽¹, 高山俊¹

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 孝感高级中学, 湖北孝感 432100)

摘要: 综述了单组分磺化聚合物膜和复合型磺化聚合物膜的研究进展, 其中单组分磺化聚合物膜包括直接磺化法和磺化单体法成膜以及在改性聚合物分子链中引入磺酸基团成膜, 并分析了这几种膜的性能差异; 复合型磺化聚合物膜包括在磺化聚合物中通过物理掺杂或化学键接等方式引入无机粒子(SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2)、离子液体(咪唑类和季铵盐类)、杂多酸和膦酸质子导体等有机物或无机物制备聚合物膜, 并分析通过掺杂不同的物质对磺化聚合物膜的性能影响。最后为磺化聚合物膜在未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 磺化聚合物膜; 无机粒子; 离子液体; 杂多酸; 膦酸质子导体; 研究进展

中图分类号: TM911.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)03-0146-05

Research Progress on Sulfonated Polymer Films

Jin Huaiyang¹, Ye Xinmiao², Chen Xiangze¹, Zhu Xi¹, Ba Li¹, Gao Shanjun¹

(1. School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Xiaogan Senior High School, Xiaogan 432100, China)

Abstract: The research progresses of sulfonated polymer membranes and composite sulfonated polymer films were introduced. The sulfonated polymer films include direct sulfonation, sulfonated monomer method and introduced sulfonic groups into membrane by modifying polymer chains, and the performance differences of these films were analyzed. The composite sulfonated polymer films include introduced inorganic particles (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2), ionic liquid (imidazole and quaternary ammonium salts), heteropoly acid and phosphonic acid in sulfonated polymer chains by doping or chemical bonding, and the role of these organic or inorganic substances in the membrane were analysed. At last, the development trend of sulfonated polymer films in future were prospected.

Keywords: sulfonated polymer film; inorganic particle; ionic liquid; heteropoly acid; phosphonic acid proton; research progress

质子交换膜燃料电池由于其紧密的结构、高能量密度、环境友好及快速启动等特点深受人们关注^[1-3]。作为燃料电池的核心——质子交换膜必须具备以下特点: (1) 高的质子电导率; (2) 良好的热稳定性和力学性能; (3) 低的甲醇渗透性^[4-5]。全氟磺酸膜具有极好的热稳定性、化学性能和高质子电导率, 但其制作成本较高且在高温下不能很好地工作^[6-8]。因此科研工作者开始关注价格低廉、具备良好热稳定性、化学性能和高质子电导率的磺化聚合物膜。

磺化聚合物膜根据其组分可分为单组分磺化聚合物膜和复合型磺化聚合物膜。单组分磺化聚合物膜在室温下能够很好地工作, 但是不能在高温下工作。而复合型磺化聚合物膜由于掺杂了保水的无机粒子、杂多酸、膦酸质子导体以

及离子液体等使得其可以在低温和高温都可以很好地工作。

1 单组分磺化聚合物膜

1.1 直接磺化法制备磺化聚合物膜

磺酸根具备强酸性以及很高的热力学稳定性, 使其成为研究最受欢迎的聚合物电解质功能基团之一。因此许多科研工作者试图将磺酸根引入聚合物中来充当质子传导介质, 其中以磺化芳香族聚合物研究最多。B. Bauera等^[9]用浓硫酸作为磺化试剂对聚醚醚酮(PEEK)进行直接磺化, 研究了室温下不同磺化时间的 PEEK 膜的离子交换容量情况, 结果表明, 在磺化时间高达 70 h 时, 磺化聚醚醚酮(SPEEK)膜的离子交换容量值高达 1.6 meq/g。此外, SPEEK 膜具有极好的热稳定性和质子电导率。M. J. Parnian等^[10]也

通讯作者: 高山俊, 博士, 教授, 主要从事高分子阻燃材料及燃料电池关键材料的研究 E-mail: sjgao@whut.edu.cn

收稿日期: 2017-12-13

引用格式: 金怀洋, 叶鑫淼, 程向泽, 等. 磺化聚合物膜研究进展[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(3):146-150.

Jin Huaiyang, Ye Xinmiao, Chen Xiangze, et al. Research progress on sulfonated polymer films[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):146-150.

用直接磺化法制备不同磺化度的 SPEEK 膜,并用核磁共振氢谱和酸碱滴定两种方法测定了 SPEEK 膜的磺化度,结果发现,两种方法测试所得结果差别不大。此外,他们还探究了不同磺化度的 SPEEK 膜的物理性能,结果发现,在 50℃, 7 h 条件下得到磺化度为 65% 的 SPEEK 膜的综合性能最好,能够很好地应用在燃料电池中。

1.2 磺化单体法制备聚合物膜

直接磺化法虽然工艺简单,但其磺化度不可控。因此许多研究者转向新的合成方法——磺化单体聚合。磺化单体聚合是指先合成含磺酸基团的单体单元,再进行单体间的聚合反应得到磺化聚合物。聚合物的磺化度由添加磺化单体的含量来控制。Wang Feng 等^[11]先用发烟硫酸磺化单体二氟二苯甲酮得到磺化单体 3,3'-二磺酸基-4,4'-二氟二苯酮,再将其与二氟二苯酮和双酚 A 进行缩聚反应得到 SPEEK 膜,他们通过控制 3,3'-二磺酸基-4,4'-二氟二苯酮的用量合成了磺化度为 200% 的 SPEEK 膜,制得的 SPEEK 膜具有很好的热稳定性以及较高的离子选择性。付铁柱^[12]采用二氟二苯酮、磺化二氟二苯酮和四甲基联苯二酚为原料,制备高磺化度(120%)的 SPEEK 膜,虽然聚合物膜具备良好的质子传导能力,但是测试发现, SPEEK 膜具有溶胀率大、全湿状态下力学性能差和甲醇渗透率高等缺点,不能很好地运用在燃料电池中。Zhang Yaojian 等^[13]也用磺化单体法制备了热处理交联多磺酸基团的聚芳醚酮质子交换膜,在聚合物分子链中引入 4 个磺酸基团,使得质子交换膜具有很高的质子电导率,在温度为 120℃、相对湿度为 90% 条件下,测得膜的质子电导率可达 0.163 S/cm。此外,对膜进行退火处理使膜具有高磺化度的同时也具备良好的力学性能。

1.3 改性聚合物分子链制备磺化聚合物膜

磺化单体聚合虽然很好地控制了磺化度,也克服了直接磺化法引起的交联和降解等缺点,但是研究发现,磺化度很高的聚合物膜吸水后溶胀现象非常严重,并且在没有水的情况下聚合物膜的脆性较大,很大程度上影响膜的力学性能。因此研究者将研究方向转向改性聚合物分子链来提高膜的质子电导率和力学性能。改性聚合物分子链的方法一般包括接枝改性和嵌段改性两种方法。

(1) 接枝改性。

接枝改性聚合物分子链是指在聚合物分子链上引入活化点,然后在活化点上进行接枝反应。Zeng Yafeng 等^[14]在聚(亚芳基醚)分子链上引入溴离子活化点,然后在溴化聚(亚芳基醚)分子链上通过接枝改性法接枝全氟磺酸基团制备了质子交换膜,改性后的膜表现出很好的热稳定性、力学性能及氧化稳定性。同时,在改性后的聚(亚芳基醚)分子链中有明显的亲水-疏水段,使膜具有一定连续的质子传

导通道,在 30℃ 下测得其质子电导率 (9.55×10^{-2} S/cm) 是 Nafion 膜的 1.61 倍。Wu Zhongying 等^[15]也用这种方法合成了一种聚(亚芳基醚)接枝多磺化多面体低聚倍半硅氧烷,发现这种改性方法使聚合物膜不仅具有较多磺酸基团,而且使得聚合物膜能够很好地传导质子,且能够使聚合物膜在水中的溶胀度减小。此外聚合物膜因为引入了多面体低聚倍半硅氧烷使得聚合物膜具有很好的力学性能(拉伸强度最大可达到 18.7 MPa)和热稳定性。

(2) 嵌段改性。

在聚合物分子链中引入亲水或疏水链段可以有效提高聚合物膜的质子电导率且不影响膜的力学性能,引入亲水或疏水段可以使聚合物膜呈现很好的两相分离,能够有效地构建连续质子传导通道,从而提高质子电导率。因此很多研究者在合成磺化聚合物分子链的过程中尝试引入亲水段或疏水段来提高质子电导率。T. Yoo 等^[16]设计了一种多嵌段改性磺化聚(亚芳基醚)膜。在聚(亚芳基醚)分子侧链中同时含有疏水的 F 原子链段和亲水的磺酸根,有效地构建了连续的质子通道,在温度为 80℃、相对湿度为 70% 条件下,测得膜的质子电导率达到 48 mS/cm。这比磺化聚(亚芳基醚)膜的质子电导率(23.63 mS/cm)高出一倍多。K. Oh 等^[17]利用亲核性芳香取代聚合反应制备了一种新型嵌段磺化聚芳基醚酮膜,该聚合物分子链具有明显的亲水-疏水段,使得聚合物膜拥有连续的质子传导通道,同时大大提高了膜的质子电导率。此外,合成的膜 also 具有良好的力学性能和化学稳定性,可以很好地作为燃料电池的膜材料。J. Miyake 等^[18]也通过引入亲水-疏水段来改善膜的质子传导通道,测试结果发现,引入疏水段的磺化聚芳基醚膜在温度为 80℃、相对湿度为 90% 条件下,测得膜的质子电导率达 320 mS/cm,比同等条件的纯磺化聚芳基醚膜的质子电导率高出 120 mS/cm。此外引入间三甲苯(疏水段)对膜的力学性能和化学稳定性几乎没有影响。

2 复合型磺化芳香族聚合物膜

2.1 掺杂无机粒子的磺化聚合物膜

质子交换膜中主要依靠磺酸根传导质子,而磺酸根传导质子离不开水的存在。当电池工作温度高于 100℃ 时,电池中的水分会蒸发,使得质子电导率大幅下降。因此单一组分的磺化聚合物膜已经不能满足要求。为了使磺化聚合物膜可以在高温下工作,研究者发明了多种新的方法,比如掺杂无机粒子(SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等^[19-22])。通过掺杂亲水性纳米无机粒子可以提高膜的含水量,而聚合物膜含水量增加可以促进离子簇的形成,也有效地促进水合质子的形成,从而达到在高温下提高聚合物膜质子电导率的目的。Wang Zhe 等^[23]用磺化聚芳基醚酮(SPAEK)作为聚合物基底,然后

掺杂 ZrO_2 无机粒子,在 80°C 下测得 ZrO_2 质量分数为 15% 的 SPAEK/ ZrO_2 膜的质子电导率达到 0.087 S/cm ,比纯 SPAEK 膜高 0.027 S/cm 。说明加入无机粒子可以有效地提高聚合物膜在高温下的质子电导率。

尽管通过添加亲水无机粒子可以有效提高聚合物膜在高温下的质子电导率,但是这一做法有一个很大的缺陷:无机粒子容易堆积,不能很好地分散在聚合物基底中。

2.2 掺杂杂多酸 (HPA) 的磺化聚合物膜

掺杂无机粒子的磺化聚合物虽然可以很好地保水,但对聚合物膜的质子电导率增加不多,因此很多研究者开始转向本身可以传导质子的物质——HPA。在磺化聚合物中加入一些具有质子传导功能的 HPA 可以有效地提高复合膜的综合性能。常见的 HPA 有磷钨酸 (HPW)、磷钼酸 (PMoA) 和硅钨酸 (SiWA) 等。它们的独特晶体结构中均含有 29 个 H_2O ,具有很高的质子电导率(在 25°C 下测得其质子电导率为 $0.02\sim 0.1\text{ S/cm}$)。S. M. J. Zaidi 等^[24]将 PMoA 以不同比例掺杂到 SPEEK 中,研究表明,通过掺杂 PMoA 的复合膜比纯 SPEEK 膜的质子电导率高出约 1 倍。Y. S. Kim 等^[25]也用通过这种方法在磺化聚亚芳基醚砜中掺杂 HPW,测试膜的质子电导率发现,在室温下膜的质子电导率与纯 SPAEK 膜相比没有明显增加,而在 100°C 以上时膜的质子电导率达到 0.15 S/cm ,远远比纯 SPAES 膜的高。

尽管在磺化聚合物中掺杂 HPA 可以有效地增加聚合物膜的质子电导率,但是 HPA 易溶于水,聚合物膜在使用过程中很容易出现 HPA 泄漏的问题,使这种简单物理掺杂 HPA 的聚合物膜不能很好地运用在燃料电池中,因此研究者开始试图将 HPA 固定在聚合物膜中。Yang Wubing 等^[26]尝试在磺化聚合物和 HPW 体系中引入一种 SiO_2 前驱体正硅酸乙酯,经测试这种前驱体的加入可以有效地固定 HPW,使聚合物膜中的 HPW 在水中的流失明显降低。Xu Lishuang 等^[27-28]在磺化聚合物分子链中引入氨基基团,氨基基团和 HPW 中的羟基之间形成离子对,这种方法也可以有效地固定 HPW。Xu Dan 等^[29]利用铵根离子与 HPW 之间的作用制备了 SPEEK/聚吡咯/HPW 复合膜,测试结果表明,聚吡咯的引入使 HPW 的流失率从 93.5% 降到 6.4%。由此可见,HPA 类物质可以很好地运用在聚合物膜中。聚合物膜掺杂 HPA 类物质有可能成为燃料电池最具潜力的聚合物膜之一。

2.3 掺杂离子液体的磺化聚合物膜

离子液体是指在室温或接近室温下呈现液态、完全由阴阳离子所组成的盐,也称为低温熔融盐,其具有良好的热稳定性、非挥发性、难燃性以及较高的质子电导率。因此研究者尝试在磺化聚合物中掺杂这种可以承载非水质子传导的离子液体。掺杂聚合物膜的离子液体一般有咪唑类和季

铵盐类离子液体等。

磺化聚合物掺杂咪唑类离子液体^[30-33]可以在高温无水情况下提高聚合物膜的质子电导率。聚合物中的咪唑离子液体含有咪唑基团可以为质子传导提供大量的无水跳跃点。此外,咪唑基团和磺酸基团形成酸碱对,可以为无水质子传导降低能量障碍。E. Van de Ven 等^[34]在聚苯并咪唑膜中掺杂咪唑类离子液体[1-H-3 甲基咪唑双(三氟甲磺酸)亚胺],复合膜的质子电导率随着温度的升高而增加,在 190°C 无水情况下测得复合膜的质子电导率达到 1.86 mS/cm 。表明掺杂了离子液体后,复合膜在高温无水情况下依然可以工作。A. N. Mondal 等^[35]在 SPEEK 膜中掺杂 1-乙基-3-甲基咪唑-乙基磺酸盐,测得复合膜在温度为 150°C 、相对湿度为 0% 下的质子电导率达 18.94 mS/cm 。由此可见,磺化聚合物膜掺杂咪唑类离子液体可以很好地在高温条件下工作。

研究者还尝试探究了磺化聚合物掺杂季铵盐类离子液体后的复合膜在无水情况下质子电导率的情况。Che Quantong 等^[36]研究了 SPEEK 与铵类离子液体三氟乙酸丙铵复合膜在无水状态下的工作状态。其中在 160°C 无水情况下测得复合膜的质子电导率达到 19 mS/cm 。此外,他们也探索了复合膜的力学性能,掺杂 50% 离子液体的复合膜在 110°C 下的拉伸应力为 0.05 MPa ,拉伸应变约为 31%。表明复合膜具有较高的柔性。

掺杂离子液体的磺化聚合物膜都可以在高温无水下很好地工作,但是离子液体的掺杂一定程度上使得复合膜的力学性能有所降低,离子液体在聚合物膜中也会有小部分流失。此外咪唑类离子液体基复合膜与 Pt 基催化剂的相容较差导致电池性能较低。这些问题都有待研究者解决。

2.4 掺杂磷酸质子导体的磺化聚合物膜

磺化聚合物膜中磺酸根在低温甚至中温环境下能够很好地工作,但是在高温环境下,磺酸根不能有效地传导质子,因此很多研究者尝试在聚合物膜中引入可以在高温甚至无水状态下仍然可以有效传导质子的磷酸基团。磷酸是一种两性物质,既可以作为质子受体又可以作为质子供体,从而形成动态氢键网络结构,通过氢键的断裂和形成达到质子传导的目的。磺化聚合物掺杂磷酸后形成的复合膜具有双质子导体(磺酸和磷酸),一方面磷酸基团是亲水性基团可以很好地保水;另一方面磷酸基团本身可以传导质子,在复合膜中和磺酸基团形成双质子通道,可以很大程度上增加质子传导效率。

SPEEK 具有良好的成膜性能,所以许多研究者尝试在 SPEEK 中掺杂磷酸质子导体。He Guangwei 等^[37]制备了一种磷酸化二氧化硅纳米管掺杂 SPEEK 膜。聚合物膜中有较

大比表面积的硅纳米管有助于聚乙烯基磷酸构建简单连续的质子传导通道。此外, SPEEK 的磺酸根也可以在低温下传导质子。复合膜在温度为 30℃、相对湿度为 100% 下的质子电导率最高可达 0.1032 S/cm。Wu Hong 等^[38]制备了 SPEEK/ 纳米 SiO₂ 复合膜, 粒径为 50 nm 的磷酸化纳米二氧化硅均匀分散在 SPEEK 中, 增加了质子传导位点, 形成更好的质子传输通道, 有效地增加了质子电导率, 在温度为 65℃、相对湿度为 100% 下测得复合膜的质子电导率高达 0.334 S/cm。

研究者并不满足于单磷酸的掺杂, 也尝试了二磷酸^[39]和三磷酸^[40-41]的掺杂。Yin Yongheng 等^[40]用腺嘌呤核苷三磷酸(ATP) 掺杂 SPEEK 制备复合质子交换膜, 由于 ATP 含有氨基基团, 氨基和 SPEEK 中的磺酸根形成离子键增加了 ATP 在复合膜中的稳定性, 而且也增加了复合膜的热稳定性。另外, ATP 中有三分子磷酸和一分子咪唑, 都可以作为质子传导单元, 在温度为 80℃、相对湿度为 100% 下测得复合膜的质子电导率达到 0.198 S/cm。

N. Y. Abu-Thabit 等^[42]不同磷酸度的聚砜和磺化度为 75% 的 SPEEK 混合制备复合质子交换膜, 复合膜的最高的质子电导率达到 0.1 S/cm。此外, 膜中磷酸和磺酸根有效地构建了离子网络结构, 这些离子网络的存在增强了膜的力学性能、热稳定性及吸水性。

除了 SPEEK 膜, 研究者还进行了以其它聚合物作为膜基底材料的尝试。G. Shukla 等^[43]以磺化聚酰亚胺作为聚合物膜基体, 然后掺杂磷酸化石墨烯, 测试结果表明, 通过掺杂磷酸化石墨烯不仅可以提高膜的力学性能、热稳定性和抗氧化性, 还可以提高复合膜的质子电导率。当掺杂 8% 磷酸化石墨烯时, 测得复合膜的离子交换容量为 2.37 meq/g, 质子电导率为 0.068 S/cm。

J. Parvole 等^[44]用聚乙烯基磷酸接枝聚砜侧链制备了高质子电导率的质子交换膜。在聚合物膜中有明显的相分离, 这种结构有助于大量氢键聚集, 而氢键对质子电导率有很大的贡献。在 120℃ 下测得聚合物膜的质子电导率达到 93 mS/cm。

2.5 掺杂其它物质的磺化聚合物膜

Wei Yingcong 等^[45]用苯基磺化聚醚醚酮(Ph-SPEEK) 作为基底材料, 掺杂磺化纳米非晶纤维素(SNCC) 制备质子交换复合膜, SNCC 的加入有效地改善了质子交换复合膜的综合性能, 其中改善最明显的是质子电导率和力学性能。由于 SNCC 的羟基和磺酸基有效地促进了氢键网络的形成, 提高了质子电导率, 在 SNCC 掺杂量为 4% 时, 在 80℃ 下测得复合膜的质子电导率为 0.115 S/cm, 比单纯 Ph-SPEEK 膜高出 47%。对于其力学性能, 通过添加 SNCC, 复合膜的拉伸和断

裂强度比单纯的 Ph-SPEEK 膜分别高出 19.6% 和 25.8%。因此掺杂 SNCC 是改善质子交换膜综合性能的有效途径。

S. G. Park 等^[46]用磺化聚(亚芳基醚砜) 作为膜的基底, 通过掺杂聚酰亚胺纳米纤维制备质子交换复合膜。由于聚酰亚胺纳米纤维和聚(亚芳基醚砜) 有很好的相容性, 所以可以很好地增强复合膜的力学性能和二维尺寸稳定性。经测试发现, 加入聚酰亚胺纳米纤维的复合膜的拉伸强度大于 40 MPa。复合膜的质子电导率大约是 Nafion-211 的 1.5 倍, 可应用于燃料电池中。

Zhao Yanxu 等^[47]用磺化聚醚砜接枝氧化石墨烯制备功能化石墨烯(FGO), 再将 FGO 掺杂入磺化聚醚砜中制备质子交换复合膜。当掺杂 FGO 含量达到 2% 时, 复合膜的质子电导率达到 0.0289 S/cm, 但是 FGO 含量超过 4% 时, 由于堆积效应, 复合膜的质子电导率会下降。此外, 复合膜表现出很好的力学性能、热稳定性及低的甲醇渗透率, 可以很好地应用在燃料电池领域。

Zhang Wei 等^[48]通过中空聚合物微球接枝磺化聚苯乙烯, 然后将其掺入 SPEEK 中制备质子交换复合膜, 测试发现, 通过掺杂中空聚合物微球, 复合膜的保水率、阻止甲醇透过率及质子电导率均有所提高。其中质子电导率最高可达 0.33 S/cm, 质子电导率的提高得益于中空聚合物的水保留率及其自身的磺酸基团。

3 结语

综述了单组分磺化聚合物膜和复合型磺化聚合物膜的研究进展。单组分磺化聚合物膜虽然其质子电导率较高, 膜的力学性能及化学稳定性较好, 但是这种聚合物膜只能在低温或中温环境下工作, 不满足燃料电池的运行环境要求。而对于掺杂无机粒子的复合型磺化聚合物膜, 虽然可以在较高温度下工作, 但是无机粒子在膜中的分散问题有待解决; 对于掺杂 HPA 的磺化聚合物膜, HPA 虽然可以很好地分散在膜中且解决了 HPA 流失严重的问题, 但是 HPA 的制备过程比较繁杂, 不能很好地进行商业化; 对于掺杂磷酸类物质的复合膜, 其具备良好的物理性能以及较高的质子电导率, 可以很好地应用在燃料电池中; 对于掺杂离子液体的复合膜也具备良好的性能, 其在燃料电池应用中具有很好的发展前景。

参考文献

- [1] Wilberforce T, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(37):16 509–16 522.
- [2] Olabi A G. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(37):16 323–16 329.
- [3] Ous T, et al. J Power Sources, 2013, 240:558–582.
- [4] Zhang Hongwei, et al. Chem Rev, 2012, 112:2 780–2 832.
- [5] Kreuer K D. J Membr Sci, 2001, 185:29–39.
- [6] Chen Yangbin, et al. Nat Chem, 2010, 2:503–508.

- [7] Malik R S, et al. *Electrochim Acta*, 2015, 152:352–359.
- [8] Wang Jingtao, et al. *J Membr Sci*, 2016, 501:109–122.
- [9] Bauer B, et al. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2000, 3(2):93–98.
- [10] Parnian M J, et al. *Energy*, 2017, 125:614–628.
- [11] Wang Feng, et al. *Polymer*, 1999, 40(3):795–799.
- [12] 付铁柱. 直接甲醇燃料电池用磺化聚醚醚酮膜材料的制备与研究[D]. 长春: 吉林大学, 2009.
- Fu Tiezhu. Preparation and properties of sulfonated poly(ether ether ketone)s membranes for direct methanol fuel cells[D]. Changchun: Jilin University, 2009.
- [13] Zhang Yaojian, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(46). doi:10.1002/app.44218.
- [14] Zeng Yafeng, et al. *Polymer*, 2017, 123:345–354.
- [15] Wu Zhongying, et al. *Polymer*, 2017, 123:21–29.
- [16] Yoo T, et al. *Journal of Membrane Science*, 2017, 542:102–109.
- [17] Oh K, et al. *Journal of Membrane Science*, 2016, 507:135–142.
- [18] Miyake J, et al. *Journal of Membrane Science*, 2015, 476:156–161.
- [19] 高启君, 等. *高分子学报*, 2012(6):640–647.
- Gao Qijun, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2012(6):640–647.
- [20] Yoonessi M, et al. *Polymer*, 2010, 51(7):1 585–1 592.
- [21] Seol J H, et al. *International journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(7):6 189–6 198.
- [22] Suryani, et al. *Journal of Membrane Science*, 2012, 403–404:1–7.
- [23] 王哲, 等. *高等学校化学学报*, 2011, 32(8):1 884–1 888.
- Wang Zhe, et al. *Chem J Chinese Universities*, 2011, 32(8):1 884–1 888.
- [24] Zaidi S M J, et al. *Journal of Membrane Science*, 2000, 173(1):17–34.
- [25] Kim Y S, et al. *Journal of Membrane Science*, 2003, 212(1):263–282.
- [26] 杨武斌, 等. *现代化工*, 2007, 27(3):41–43.
- Yang Wubin, et al. *Modern Chemical Industry*, 2007, 27(3):41–43.
- [27] Xu Lishuang, et al. *RSC Advances*, 2015, 5(101):83 320–83 330.
- [28] Cui Zhiming, et al. *Journal of Power Sources*, 2009, 188(1):24–29.
- [29] Xu Dan, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(41):9 239–9 245.
- [30] Mondal A N, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(12):4 117–4 124.
- [31] Ye H, et al. *Journal of Power Sources*, 2008, 178(2):651–660.
- [32] Che Quantong, et al. *RSC Advances*, 2016, 6(113):111 729–11 738.
- [33] Wang Xueyan, et al. *Electrochimica Acta*, 2017, 257:290–300.
- [34] Van de Ven E, et al. *Journal of power sources*, 2013, 222:202–209.
- [35] Mondal A N, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(12):4 117–4 124.
- [36] Che Quantong, et al. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(13):4 428–4 434.
- [37] He Guangwei, et al. *Journal of Power Sources*, 2014, 259:203–212.
- [38] Wu Hong, et al. *Journal of Power Sources*, 2015, 273:544–553.
- [39] Luu D X, et al. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(24):10 584–10 590.
- [40] Yin Yongheng, et al. *RSC Advances*, 2015, 5(92):75 434–75 441.
- [41] Aslan A, et al. *Solid State Ionics*, 2014, 255:89–95.
- [42] Abu-Thabit N Y, et al. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(15):1 958–1 968.
- [43] Shukla G, et al. *Journal of Membrane Science*, 2016, 520:972–982.
- [44] Parvole J, et al. *Macromolecules*, 2008, 41(11):3 893–3 903.
- [45] Wei Yingcong, et al. *RSC Advances*, 2016, 6(69):65 072–65 080.
- [46] Park S G, et al. *Journal of Membrane Science*, 2017, 540:165–173.
- [47] Zhao Yanxu, et al. *RSC Advances*, 2015, 5(113):93 480–93 490.
- [48] Wei Zhang, et al. *RS Advances*, 2015, 5(7):5 343–5 356.

创新中空成型技术,推动塑料包装迈向高档

柳州市精业机器有限公司(简称“精业机器”)是注吹领域内“垂直式注坯注吹成型工艺”及“复合芯”等技术的开创者,几十年来一直处在前沿的注吹技术研发中,以“精湛的中空成型技术探索者”为理念,不断满足客户的高品质的产品要求,伴随着塑料包装行业整体向更高的档次发展。

精业机器副总经理李晖介绍说,多年来精业机器一直钻研“注吹”及“注拉吹”技术,在传统的诸如水杯、奶瓶、饮料瓶之外,也在不断洞悉市场变化。近两年,节能LED灯、高端化妆品等市场的客户都在寻求用塑料代替原来材质,精业机器以多年的技术积淀在这些新的领域进行开拓,推出了相应的设备,并赢得市场的一致好评。在2017年11月底东莞DMP展会上,精业机器展出的二腔模具的全自动注吹中空成型机生产的厚壁聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG)霜膏化妆品瓶,外观晶莹剔透,具备了玻璃般的质感,让业内人士纷纷称赞,很多人询问这种质地比

玻璃透亮晶莹却更轻的瓶子是如何生产的。李总说,这套中空成型设备采用两工位往复式旋转技术,实现了将注坯与吹瓶两个工步的同步,极大地提高了生产率和机器的自动化程度。该工艺的独特之处在于采用了“复合芯”技术,可在芯模上将压缩空气吹入型坯内部,同时媒介(油、水)在芯模内部循环,从而令加工特殊原料,如高透明的聚碳酸酯(PC)和PETG成为现实。凭借对模具和生产工艺的严格掌控,确保了产品外观晶莹剔透,壁厚可以达到7~10 mm,呈现出玻璃般的质感,满足了苛刻的化妆品行业对包装严苛的品质要求。利用此技术,精业机器每年还为客户开发诸如太空杯、奶瓶等数百种高透明的高端容器。

突破中空成型制品的传统概念,将技术积累应用到更广阔的新市场中,是精业机器涌现出的突出特点。精业机器正在研发更多更先进的技术及工艺与现有的中空成型技术结合,拓展高端制品的应用,满足市场客户对高端产品的更为严格的要求!(现代工业塑料工业网)