

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.11.026

聚合物高阻隔中空容器成型技术研究进展

梁腾飞¹, 刘靖², 周应国¹

(1. 江苏科技大学材料科学与工程学院, 江苏镇江 212003; 2. 江苏维达机械有限公司, 江苏张家港 215600)

摘要: 首先介绍了小分子物质的渗透机理、材料改性以及聚合物阻隔性能的测试方法。其次, 简述了高阻隔中空容器的吹塑成型技术, 涵盖成型工艺、成型设备和数值模拟技术的应用。进一步分析了聚合物成型及加工对其阻隔性能产生的影响, 具体包括成型方式、工艺参数以及材料配方和后处理工艺。最后对该领域的发展趋势和前景进行了总结与展望, 强调新材料的开发与应用、成型技术的提升以及绿色制造工艺的推广, 并提出了该领域未来发展的可能方向和建设性意见。

关键词: 阻隔性能; 中空容器; 吹塑成型; 一步法注吹; 聚合物测试

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)11-0177-08

Advances in processing technology of polymer high barrier hollow containers

LIANG Tengfei¹, LIU Jing², ZHOU Yingguo¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China;

2. Jiangsu Victor Machinery Co., Ltd. Zhangjiagang 215600, China)

Abstract : The permeation mechanisms of small molecular substances, material modification, and testing methods for the barrier properties of polymers were first introduced. Then the blow molding technology for high-barrier hollow containers was briefly described, covering the molding process, molding equipment, and the application of numerical simulation techniques. Furthermore, the impact of polymer molding and processing on barrier performance of polymers were analyzed, specifically including molding methods, process parameters, material formulations, and post-processing techniques. Finally, the development trends and prospects were summarized and looked ahead at in this field, emphasizing the development and application of new materials, improvements of molding technology, and the promotion of green manufacturing processes, while specific directions and constructive suggestions for future development in this area was also proposed.

Keywords : barrier performance ; hollow container ; blow molding ; one step injection blowing ; polymer testing

在包装行业领域, 聚合物中空容器因其具有优越的性能和广泛的应用而占据着举足轻重的地位^[1-3]。特别是在对食品、医药等敏感产品的有效保护方面, 材料的阻隔性能尤为关键^[4]。随着消费者对更高质量和安全性要求的提升, 塑料中空容器的需求量持续增长, 研究和开发高阻隔性中空容器显得尤为重要^[5-7]。

1 聚合物阻隔性能

聚合物阻隔性能指的是其能够有效地阻止气体、光线等外部物质的渗透和影响的能力。包装材料的阻隔性能通常以阻隔氧气和水蒸气为主^[8-9]。通过纳米粒子填充、共混、共聚等方法对聚合物进行改性, 可以有效提高其阻隔性能。此

外, 聚合物阻隔性能的检测对于确保材料在实际应用中的性能至关重要, 这种检测不仅有助于制造商选择适宜的材料, 确保可靠性和性能的稳定性, 还有助于减少能源消耗和材料浪费, 从而提升整体的经济效益。

1.1 渗透机理

1.1.1 自由体积理论

自由体积理论是理解聚合物物理性质的重要理论之一。该理论认为, 聚合物黏度、扩散系数和玻璃化转变温度等诸多物理性质均与其自由体积密切相关。Cohen 和 Turnbull 在 1959 年提出自由体积概念, 主要解释玻璃化转变和液体黏度等^[10]。之后, Vrentas 和 Duda 等^[11]将该理论用于研究聚合

基金项目: 江苏省研究生科研创新计划项目(KYCX24_4116), 张家港市产学研前瞻性项目(ZKYY2329)

通信作者: 周应国, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为聚合物先进成型技术

收稿日期: 2024-08-28

引用格式: 梁腾飞, 刘靖, 周应国. 聚合物高阻隔中空容器成型技术研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(11): 177-184.

LIANG Tengfei, LIU Jing, ZHOU Yingguo. Advances in processing technology of polymer high barrier hollow containers[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(11): 177-184.

物熔体和固体,描述聚合物黏度、扩散系数和玻璃化转变温度等。

聚合物中的自由体积是指材料内部未被分子占据的空间或空隙,这些空隙允许分子链段进行运动和重新排列。由此可知,高分子材料的分子链结构和聚集态结构通过影响自由体积可直接影响气体分子的溶解和扩散过程^[12-14]。自由体积进一步被分为两类:静态自由体积和动态自由体积。静态自由体积是指未被占据的随机分布的空穴,而动态自由体积则是由分子蠕动产生的空隙。因此,聚合物自由体积直接且显著作用于阻隔性。较大的自由体积意味着聚合物链段之间有更多的空隙和空穴。这些空隙为小分子提供了更多的路径和空间,使它们更容易扩散、通过聚合物基体。当自由体积较小时,分子链的蠕动性降低,分子链之间的间隙也相应变小,导致了渗透分子的扩散速率变慢,聚合物阻隔性能得到增强,如图1所示。

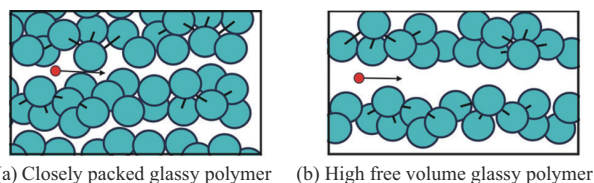


图1 渗透分子的扩散过程示意图^[15]

Fig. 1 Permeation schematic diagram of molecular diffusion process^[15]

1.1.2 聚合物发生渗透的原因

(1)聚合物的蠕变性。

聚合物在机械载荷作用下会发生蠕变,即材料在恒定应力下逐渐产生变形。蠕变过程中,分子链会发生位移和重新排列,这种分子链的运动使得材料内部密度分布发生变化,产生更多的微观空隙。这些微观空隙成为气体和液体分子渗透的通道。随着蠕变时间的增加,这些渗透路径会不断扩展和增多,导致材料整体渗透性显著提高。

(2)分子运动单元的多重性。

聚合物由长链分子组成,它们在一定温度下会有不同程度的运动。分子链的摆动、旋转和扩散等会使聚合物材料在微观上产生空隙,这些空隙为气体和水汽的渗透提供了可能路径。随着温度的升高,分子链的振动和旋转频率增加,自由体积也随之增大,从而渗透速率增大。

1.1.3 气体在聚合物中的渗透

渗透性被定义为气体或水蒸气通过聚合物材料的能力,它也被称为渗透系数,在聚合物膜材料中是评定阻隔性能的一个主要因素^[16]。气体在聚合物中的渗透主要是通过扩散来描述的,这一过程可以用菲克定律来进行解释^[17]。菲克定律描述了扩散过程中溶质从高浓度区域向低浓度区域的迁移。

根据菲克第一定律,气体通过聚合物膜的稳态扩散通量 J 可以表示为:

$$J = -D \frac{C}{x} \quad (1)$$

其中: J 是扩散通量,即单位时间内通过单位面积的物质质量; D 是扩散系数,表示物质在介质中的扩散能力; $\frac{C}{x}$ 是浓度梯度,表示单位长度内的浓度变化。

结合 Henry 定律对溶解度系数(S)的描述,Wroblewski^[18]在1879年提出了描述膜气体渗透性能的理论,即将其描述为扩散系数和溶解度系数的乘积。渗透系数通常以下面的公式来表示:

$$P = D \times S \quad (2)$$

扩散系数和溶解度系数共同决定了气体的渗透行为。扩散是渗透过程中最关键的步骤,扩散系数越小表示阻隔性好,溶解度系数则影响不同气体在同一膜中的渗透性。扩散和溶解共同决定聚合物膜的渗透行为。

聚合物膜材料的渗透过程如图2所示。气体小分子在聚合物中渗透过括以下几个阶段^[19]:气体分子在聚合物表面的吸附、气体分子溶解到聚合物基体中、气体分子从高浓度一侧向低浓度一侧扩散、气体分子从聚合物另一表面解吸。

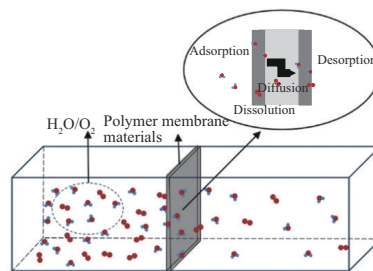


图2 气体分子在聚合物膜材料中的渗透过程^[20]

Fig. 2 Gas molecule permeation process in polymer membrane materials^[20]

1.2 材料改性

常用的聚合物包括材料主要包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚乳酸(PLA)等。其中,PE因其柔韧性和化学稳定性广泛应用于日常包装,但阻隔性能相对较差。PP具有较好的耐热性和力学强度,但阻隔方面表现一般。PET对氧气有较好的阻隔能力,但在湿度条件下,性能可能下降。PLA是一种可降解的环保材料,虽然在环保性能上表现出色,但其阻隔性能也较为有限,尤其是对水蒸气的阻隔较差。这类材料应用时,往往需要提升其阻隔性能。由前述气体渗透过程原理可知,通过调控分子链结构、聚集态结构进而控制聚合物的自由体积,可优化其气体渗透性和阻隔性能,主要实现手段包括纳米粒子填充、共混与共聚等。

1.2.1 纳米粒子填充

纳米粒子填充是提高聚合物阻隔性能的一个有效方法。通过将纳米粒子填充到聚合物材料孔隙中,如蒙脱石^[21-22]、石墨烯^[23-26]等能够增加复合材料的比表面积和与基体材料的界面作用,形成复杂的渗透路径,从而提高材料的阻隔性能。Al-SAMHAN等^[27]研究了纳米碳酸钙(CaCO_3)填料对PP复合材料力学、热、和阻隔性能的影响及。研究结果显示:纳

米 CaCO_3 的引入减少了材料中的孔隙率,延长气体或水蒸气的渗透路径,从而有效降低渗透率。同时,纳米填料还增强了材料的结晶度和热力学性能,提升了在高温下的阻隔性能。Ma 等^[28]通过将羧基石墨烯接枝改性的高密度聚乙烯(CG-g-MPE-HD)与高密度聚乙烯(PE-HD)结合,制备了 PE-HD/CG-g-MPE-HD 纳米复合材料。研究表明:低含量 CG-g-MPE-HD (4% 和 8%) 的 PE-HD/CG-g-MPE-HD 纳米复合材料的阻隔性能较纯 PE-HD 大幅提高,石墨烯与 PE-HD 之间的相容性得到有效增强。纳米填料不仅可以提高材料的阻隔性能,还可以增强其力学性能和热稳定性。

1.2.2 共混改性

聚合物共混是另一种常用的提高聚合物阻隔性能的方法。代表性的共混物包括阻隔性能优异的聚酰胺(PA)^[29-31]或乙烯-乙醇共聚合物(EVOH)^[32-33]等。它们具有较高结晶度和致密的分子结构从而表现出极高的气体阻隔性能。通过物理混合,将两种或多种聚合物均匀混合,形成具有多相结构的复合材料能够综合各材料的优势,提升最终材料的性能。曾越等^[34]通过模内叠层共挤出工艺制备了具有交替层叠结构的 PA6/三元乙丙橡胶(EPDM)复合材料,其氧气透过量较纯 EPDM 材料降低了 66.1%。AMINI 等^[35]制备了不同组成的 PP/PLA/EVOH 三元共混物,测试得知增加 EVOH 含量可使三元共混物的氧气渗透性显著降低、力学性能提高,且 EVOH 具有一定增容效果,可促进 PP 的结晶。

1.2.3 共聚改性

聚合物共聚改性是通过在其分子链中引入另一种单体进行化学反应来调控聚合物性能。Wang 等^[36]以木质素(LG)为非均相成核剂,合成了两种接枝共聚物,聚乳酸(PLA)接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(PLA-g-GMA)和 PLA 接枝聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯(PLA-g-PEGMA),并分别用作增容剂来改性 PLA/LG 复合体系的性能。结果表明:与添加 PLA-g-GMA 相比,添加 PLA-g-PEGMA 的复合膜具有更高的阻气性能,且 PLA/PLA-g-PEGMA/LG 复合材料与纯 PLA 相比,氧气渗透性减少了约 86%。Ahmed 等^[37]将 2,2'-联咪喃-5,5'-二羧酸(BFDCA)引入到 PET 成功合成了聚对苯二甲酸乙二酯-联咪喃共聚物(PETBF)。研究发现,联咪喃基团的引入使玻璃化转变温度范围略有提高,拉伸弹性模量和氧气阻隔性能比纯 PET 性能更优,同时保持良好的透明度。PETBF 共聚酯作为具有改进性能的材料,在先进包装应用中展现出广阔的前景。

1.3 测试方法

1.3.1 氧气透过性测试

等压法和压差法是两种常用的测试聚合物中空容器氧气渗透性能的方法^[38-39]。等压法的检测原理是渗透腔被待测样品分割成两个独立的气流系统,系统一侧通常为测试气体(流动的氧气或者是含氧的混合气体),另一侧为流动的载气(一般是氮气)。待测样品两侧的压力相同,但氧分压不同,由于氧分压的差异,氧气通过样品扩散并到达传感器,精

确测量氮气流中的氧含量,可以得出材料的氧气渗透性。等压法的优点是能够在较为恒定的条件下进行长时间测量,从而提高测试的准确性和可靠性。图 3 为氧气透过性测试方法,对应的执行标准为:GB/T 19789-2005。

压差法检测需要对低压腔(下腔)抽真空并使上、下两个腔产生压力差,测试气体在压力差作用下的渗透得知有关待测样品的阻隔性能。压差法具有较高灵敏度,能够精确检测出微小的渗透量,更适合高阻隔性材料的测试。对应的执行标准为:GB/T 1038-2000。

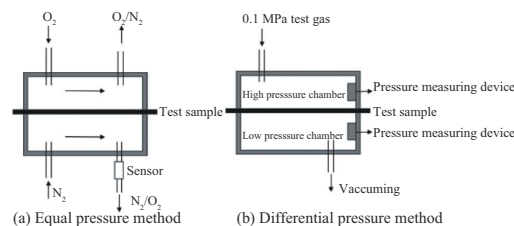


图 3 氧气透过性测试方法

Fig. 3 Oxygen permeability testing methods

1.3.2 水蒸气透过性测试

聚合物中空容器水蒸气透过性测试方法有杯式法、电解法、红外线传感器法和湿度法。其中,杯式法是透湿性测试的基础方法,国际上通用^[40]。杯式法又被叫作称重法,分为增重法和减重法两种。在增重法中,透湿杯内放置干燥剂,干燥剂吸收透过试样的水蒸气,导致透湿杯的质量增加。而在减重法中,透湿杯内盛放蒸馏水,水蒸气通过试样向外扩散,导致透湿杯的质量减少。两者的测试原理一致,都是通过规定的温度、相对湿度、一定的水蒸气压差下,分析由于水蒸气的渗透引起透湿杯质量的变化,检测出试样在一定时间内透过水蒸气的量,进而得出试样对水蒸气的阻隔性能。这一过程需要严格控制环境条件,确保温度和湿度的稳定,准确记录透湿杯质量的变化,以便通过计算得到精确的透湿率数据。通过杯式法测试,可以有效评估材料的水蒸气透过性。图 4 为水蒸气透过性测试方法,对应的执行标准为:GB/T 1037-2021。

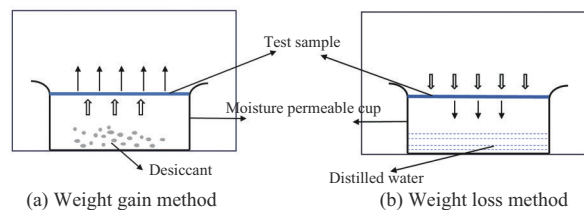


图 4 水蒸气透过性测试方法

Fig. 4 Water vapor permeability testing methods

2 高阻隔中空容器的成型技术

2.1 成型工艺

随着工业化进程的快速推进,聚合物中空容器成型技术近年来也显著提升。吹塑成型是生产聚合物中空容器的主要方法,也是继挤出成型和注塑成型后第三种最常用的聚合

物成型加工技术^[41]。具体来说,吹塑成型主要分为三种方式:挤出吹塑、注射吹塑和拉伸吹塑^[42]。

2.1.1 挤出吹塑成型

挤出吹塑是当前应用最广泛的吹塑工艺,尤其在大容量中空容器的生产中占据了重要地位^[43],比如,国内5~1 000L大容量中空容器多以挤出吹塑成型为主^[44]。其基本成型过程为:塑料颗粒在加热熔融后,通过挤出机挤出管状型胚,随后截取适当长度的型胚置于模具中,模具闭合后压缩空气将型胚吹胀至模具形状,冷却定型后取出成品。该工艺因其模具简单、成本低、适应性强等特点,成为塑料中空制品生产的理想选择。另外,挤出吹塑工艺适应性广还体现在对原料的广泛选择性上,它可以处理多种聚合物材料,包括PP、PE-HD、聚碳酸酯(PC)、聚氯乙烯(PVC)等热塑性聚合物及各种共混物。所以,无论是对于需要大批量生产的工业应用,还是对于追求成本效益的包装行业,挤出吹塑都是一种高效且可靠的生产方法。

近年来,挤出吹塑技术在多层共挤出方面取得了显著进展^[45]。多层共挤技术可以通过多层结构大幅提升中空容器的阻隔性能,特别适用于对阻隔要求严格的领域。秦川机床工具集团自主开发的SCJC200×6六层汽车燃油箱共挤吹塑中空成型机,具备创新的“IKV”挤出混炼系统,实现了对回收料的有效混炼及较高的挤出率。通过六层挤出技术和智能壁厚控制系统,满足了汽车燃油箱成型的高精度要求,并为多个汽车品牌提供设备支持^[46]。

霍尼韦尔公司研究并开发了Aclar Edge阻隔瓶,采用挤出吹塑技术,首次将Aclar聚三氟氯乙烯(PCTFE)树脂应用于吹塑工艺。这种瓶子结合了PCTFE的高透明度、高纯度和耐化学性特点,以及PET或PC的结构稳定性。实现了与玻璃相当的防潮性能,为药用包装市场提供了创新的解决方案。这种技术可以生产出适用于包含高pH值药物的透明和琥珀色容器,同时减少了对玻璃腐蚀性药物的依赖,为制药行业带来更广阔的市场机会。

苏州同大机械有限公司成功研发了全球首台TDB-30W微层吹塑机智能化生产线,突破了49层微层吹塑成型技术,解决了微纳层中空吹塑的关键难题^[47]。此外,该公司还将挤出吹塑技术与微发泡技术结合,并且成功应用于吹塑托盘的生产,取得了较好的效果。

2.1.2 注射吹塑成型

注射吹塑成型可简称为注吹成型,其结合了注塑和吹塑的优点,是一种灵活高效的工艺,适用于生产1 L以下的小型中空容器,如饮料瓶、医药瓶和化妆品瓶等。成型的过程主要分为三个阶段:注射型胚、吹塑成型、冷却脱模^[48-49]。具体流程为:注射机将熔融材料注入模具形成型胚,开模后型胚通过转台移动至吹塑工位,然后合模压缩空气经芯棒吹出,型胚膨胀至模具形状。冷却完成后,模具打开,转台旋转至脱模位置,吹塑瓶脱模。至此,三工位完成一个循环过程。注吹工艺的优势在于产品壁厚均匀、无飞边,且无须后续加

工处理。在环保方面的优势,减少材料浪费和降低能耗,契合当前可持续发展的要求。

由于市场竞争愈发激烈,加上对生产效率、资源节约以及环境保护要求的不断提高,企业纷纷通过技术创新和工艺改进来应对这些挑战。与此同时,市场对定制化和高附加值产品的需求日益增长,促使了企业不断突破现有工艺的瓶颈,满足各行业的特定需求。针对这一趋势,江苏维达机械有限公司突破了注吹模内贴标技术瓶颈,推出了全球首创的三角横梁注吹模内360度环标一体机MSZ70-IML^[50]。该设备采用稳定的三角横梁模压单元,结合全新的模内环标技术和高效的注射单元,能够大幅提升产品附加值,降低生产成本,并满足客户个性化定制和创新需求。

除了创新智能化注吹技术,环保材料的应用也是近年来注吹成型技术的另一重要发展方向。日本日精树脂工业株式会社、积水化学工业株式会社和高化学株式会社联合开发了一项新的注射吹塑成型技术,专门用于可生物降解塑料PLA。该技术结合了积水化学的树脂改性技术、高化学的原材料采购优势以及日精树脂的先进注吹设备,成功将PLA应用于注吹成型,推动了可降解材料在市场中的进一步拓展。

2.1.3 拉伸吹塑成型

拉伸吹塑成型通常分为一步法成型和两步法成型^[51]。一步法拉伸吹塑成型工艺与注吹成型相似,其主要区别在于型胚成型后需加热至合适温度,再通过拉伸杆进行纵向拉伸,最后吹胀成型。而两步法拉伸吹塑成型则将型胚成型与拉伸吹塑成型分为两个独立的步骤。型胚成型后,不会立即进行下一步操作,而是转移到另一台设备上再次进行加热,随后拉伸和吹胀成型。因此,两步法中,型胚成型与拉伸吹塑成型是两个完全分开的加工过程。一步法成型往往在一台机器上完成,明显简化了步骤,提高了生产率。两步法成型虽然较为复杂,需要对冷型胚再次加热间接地提高了能耗,但是其灵活性高,可以使用不同的工艺加工型胚,也可以在不同地点对型胚拉伸吹塑成型。PET是包装行业中使用最广泛的第三大聚合物,也是拉伸吹塑成型工艺中最常用的材料^[52]。其瓶体具有良好的透明度、力学性能和耐化学性能等特点,广泛应用于饮料包装领域,尤其在碳酸饮料、矿泉水和果汁的包装中占据着重要的市场份额^[53-54]。

在注拉吹成型技术领域,国外Cypet Technologies公司推出的一步法注拉吹成型系统,能够成型出透明的PET中型散装容器,以替代PE-HD散装容器。另外,它还研究出迄今为止最大的机型,可以生产1 000L中型散装容器^[55]。

Amcor公司则将吹塑和灌装合二为一,开发出革命性的液体成型工艺,使用待灌装的液体代替压缩空气直接来吹塑PET瓶子。这一创新大幅简化了生产流程,减少了空间占用,显著降低了能源消耗和成本,使得吹塑与灌装工艺更为高效。

西得乐推出了先进的PET瓶质量控制技术—IntelliAD-

JUST™系统^[56]。通过闭环系统和四个干涉传感器,精确测量并自动调节吹瓶和加热参数,保证材料分布均匀。该系统支持高达90000瓶/小时的生产速度,无须专业技术即可操作,极大提高了生产效率和产品质量的一致性。

国内柳州市精业机器有限公司展示了一步法注拉吹中空成型机的创新应用,特别是针对运动水杯、化妆品容器等双色产品的生产。通过双注塑系统和热流道技术,精业机器实现了高效、低能耗、产品稳定的一模多腔成型工艺,生产出的制品具有渐变色效果,避免了传统喷涂工艺的成本高、良品率低等问题。该技术还消除了瓶底的合缝线,显著提升了产品的外观和品质。

2.2 成型设备

过去四十多年中,我国的中空吹塑设备取得了显著的发展。众多制造企业不断推进吹塑设备的更新迭代,为中空容器成型技术的进步提供了关键支持,巩固了我国在全球中空吹塑设备市场的竞争地位,为全行业的技术革新和市场扩展做出了重要贡献^[57-58]。现如今,传统吹塑设备的市场占有率依然较高,但随着工业4.0的推进,中空吹塑行业正经历着巨大的变革,这种变革主要体现在设备的智能化、自动化和数据驱动的决策支持上^[59]。物联网、大数据和人工智能技术的融入,吹塑机设备能够在生产过程中实时收集操作数据,如机器的运行状态、生产效率和产品质量参数。这些数据通过高度分析可以用来优化生产过程,实现能效的提升和原料利用的最大化。

2023年的中国国际塑料展上,多项创新成果展示了全球塑料机械行业的尖端技术。例如,意大利ST吹塑公司展示了其AX 880储料缸式模头吹塑机。这款机型集成了全电动合模技术与电液混动型胚夹出装置,配备两个绝热挤出机以减少热损失并提升能效。AX 880特别适合生产共挤物和使用再生材料,其独立双挤出机设计优化了熔体流道控制。该设备还预装了发泡进气口支持发泡制品的生产,增强了成品的绝热和隔音性能,展现了在节能和环保技术上的创新。同时,美国威尔明顿机械公司最新推出的转轮式吹塑机,采用创新的双转轮设计,实现高产能与快速换模的结合。该设备配备两个转轮系统,共享一台挤出机和模头,通过导轨设计使得一个转轮待机,另一个生产,实现几分钟内快速更换产品。该设备可在一个转轮生产时对另一个进行预防性维护,提高了生产效率和设备可用性。国内秦川塑料机械厂研发的首台200 L三层双工位中空吹塑机,标志着国产中空吹塑设备在大型多层式产品制造方面的一大进步^[60]。该设备采用伺服节能技术和连续共挤技术,平均每只桶节电超过40%,而且通过集成了四组自行设计的机械手,提高了生产效率并显著降低了故障率,引入的远程通信功能和实时监控系統进一步优化了操作便利性和维护效率,使得这款设备在国内外市场上极具吸引力。

在全球碳减排的大背景下,CHINAPLAS 2024展会清楚地呈现出中空行业向节能降耗转型的必要性和迫切性。展

会上,江苏维达机械有限公司、考特斯机械科技、广东乐善智能装备股份有限公司以及苏州金纬中空技术有限公司等企业展示了他们在追求更高效、环保及自动化生产解决方案上的创新成就。展出的全电动吹塑机不仅响应了碳达峰和碳中和的全球目标,而且代表了塑料成型设备进步的方向。随着这些先进设备的不断发展和优化,未来的中空行业将更加注重可持续发展,促进环境保护和资源节约,从而推动整个塑料行业向更环保、更高效、更智能化的方向发展。

2.3 数值模拟

聚合物中空容器的成型受多种因素影响。目前,多数企业通过传统的方式在实际生产过程中尝试改进不仅开发工艺时间长,而且调试成本也高^[61]。计算机数值模拟可以在设计阶段就进行仿真分析,对吹塑机理更加深入研究,能够更准确地预测产品的性能和制造过程中可能出现的问题。通过模拟,可以提前发现吹塑成型中潜在的缺陷,避免在实际生产中出现不必要的损失和延误。此外,计算机数值模拟还可以帮助企业优化生产工艺,提高生产效率和产品质量,找到最佳的生产方案,从而节约时间和成本,提升竞争力。

易婷等^[62]通过使用Polyflow模拟了PE-HD油桶挤出吹塑成型过程中的非等温吹胀阶段。研究结果表明,聚合物型胚在与模具相接触的中轴线附近温度最大,型胚在拐角处的温度最低。在对非均匀初始壁厚型胚进行5次优化后,使用初始型胚温度优化程序使得吹塑制品的壁厚均趋近于目标值0.003 mm,并使壁厚平均函数达到最小值 $3.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ 。Luo等^[63]利用ABAQUS软件实现了正交各向异性黏-超弹性模型,并模拟了PET的自由拉伸吹塑过程。通过与实际的吹塑实验的比较,验证了玻璃化转变温度(T_g)附近PET黏弹性模型的各向异性。研究进一步探索了吹气流量对产品形状演变和厚度分布的影响,结果表明,在吹塑过程中较高的气流量会导致更大的吹胀半径以及较薄的壁厚分布。Biglione等^[64]使用ANSYS Workbench框架中的有限元代码(POLYFLOW)在非等温条件下进行了PP注吹成型的瞬态模拟。研究显示,材料性质、吹塑压力和初始温度等工艺参数对成型效果有显著影响。所提出的简化数值模型能够在适当的温度和压力条件下准确预测吹塑部件的厚度分布。将模拟结果与实验数据对比后,发现两种几何结构的模拟与实验结果高度吻合,证明了数值模型在预测吹塑部件厚度分布中的可靠性。

数值模拟技术不仅停留在理论研究中,还被实际应用到工业生产中。Agri大型中空吹塑公司通过计算机模拟不断提升产品研发,运用BlowView模拟软件优化了挤吹成型工艺,特别是在油箱生产中,通过模拟型坯厚度和成品部件的壁厚分布,精确预测并调整生产参数。在生产复杂油箱时,不仅节省了设置时间,还提高了产品的一致性,显著减少了模具修改和生产成本。数值模拟在中空吹塑成型技术中的应用,不仅是现代制造业技术革新的重要推动力,更是提高产品质量和节约生产成本的关键手段。

3 聚合物成型加工对其阻隔性能的影响

聚合物成型加工对其阻隔性能具有重要影响。成型方式、工艺参数、材料配方和预处理等因素共同决定了最终产品的微观结构、分子取向和结晶度,进而影响氧气和水蒸气等的渗透行为。

3.1 成型方式

在聚合物中空容器加工成型过程中,挤出吹塑、注射吹塑和拉伸吹塑的工艺成型机制会对最终产品的阻隔效果产生一定影响。挤出吹塑在管坯吹胀过程中壁厚控制较难,可能会导致成型后制品壁厚不均匀。一般而言,聚合物材料越薄,气体等小分子物质可以更容易穿透材料。薄壁区域还容易引起应力集中现象,在受力部位形成裂纹扩展的起始点,加速制品的损坏。相较来说,挤出吹塑由于拉伸程度有限,分子取向不如拉伸吹塑那样显著,其成型的中空制品在阻隔性能方面可能逊色于拉伸吹塑成型的制品。注射吹塑提供精确的模具填充,能够生产形状复杂、壁厚均匀的容器,有助于实现一致性的阻隔性能。且注射吹塑成型过程中的高压注射使聚合物链段紧密排列,形成致密结构,瓶胚吹胀过程中聚合物链段进一步发生取向。制品的性能与型坯的内部形态结构密切相关,而取向会使其内部形态结构发生变化,进而影响材料的渗透性能^[65]。在三种工艺中,拉伸吹塑具有最大的拉伸程度。在拉伸过程中,聚合物分子链在轴向和径向上均发生取向,形成双轴取向结构,这种取向显著提高了材料的致密性和结晶度,大幅度提升阻隔性能。

3.2 工艺参数

聚合物成型加工中的工艺参数,如加工温度、注射压力、拉伸程度和冷却速率等,会影响材料的阻隔性能,这些影响主要是通过调节聚合物的结晶度、分子取向、内部应力以及微观结构来实现的。加工温度是影响分子运动和结晶行为的关键因素,适当的高温不仅促进分子链的活动,增强分子间的重排和取向,而且有助于提高材料的结晶度,减少无定形区域。通常认为,聚合物结晶区域的分子链排列紧密且有序,形成了结构致密的屏障,气体等小分子物质渗透难度大。与此相比,无定形区域的分子链排列无序且松散,存在较多自由体积和空隙,为其扩散和渗透提供了通道^[66]。注射压力的调节同样关键,聚合物熔体在高压条件下能更均匀地充填模具,有效减少气孔和缺陷的产生,确保了材料的致密度。拉伸程度主要体现在对分子取向和结晶度的影响。丁诗娟等^[67]在PLA拉伸成膜的研究中发现高拉伸速率能够促进分子链的紧密缠结,并增强拉伸诱导结晶的程度,一定程度上改善了PLA的力学性能、阻隔性能和耐热性能。Onyishi等^[68]研究了PET双轴拉伸吹塑实验,结果表明:随着拉伸比的提高,材料在加工后的诱导结晶度随之提高,且经过拉伸处理后的PET样品具有更有序的内部结构。因此,适度的拉伸能够在不产生过多内部应力的同时,还能够确保分子链得以良好取向和结晶^[69-70]。最后,冷却速率的控制是塑造聚合物微观结构的另一关键环节。慢速冷却有助于分子链有序

排列和结晶,并且一定程度上减少了内部应力和微裂纹的形成,增强材料的稳定性。而快速冷却虽然可以缩短生产周期,但由于抑制了聚合物分子链的运动,使其无法充分重排,导致材料中无定形区域增多,最终可能因结晶不充分和内部应力集中而降低材料的阻隔性能。气体在聚合物结晶区和无定形区中的渗透路径示意图如图5所示。

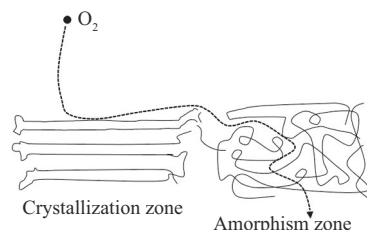


图5 气体在聚合物结晶区和无定形区中的渗透路径^[71]

Fig. 5 Gas permeation paths in crystalline and amorphous regions of polymers^[71]

3.3 材料配方及后处理

不同聚合物材料对氧气和水蒸气的阻隔性能各有优异,见表1。对于高要求的包装应用,如食品和药品包装,常选择具有高阻隔性能的聚合物如聚偏二氯乙烯(PVDC)和EVOH。而对于一般的包装需求,如消费品和低要求食品包装,PE,PP等材料由于其成本效益和良好的力学性能,仍然是广泛使用的选择。后处理工艺如热处理、表面处理等,通过优化材料的微观结构和表面特性进一步提升了材料的综合性能。热处理,特别是退火处理,可消除材料内部应力,有利于分子链重排和结晶。表面处理如等离子处理和涂层处理,尤其是使用具有高阻隔性的聚合物涂层,为中空容器提供了另一层防护屏障,对防止气体和水分子穿透极为有效。

表1 不同聚合物薄膜的阻隔性能^[72]

Tab. 1 Barrier properties of different polymer films^[72]

Polymer	Oxygen	Water vapor
PE-LD	500~700	15.2~23.4
PE-HD	200~500	3.5~11.1
PP	300	3.6~10.2
PA6	35	93~155
聚苯乙烯(PS)	600~800	10.5~33.6
PET	74~138	27.4~46.7
PVC	77~310	13.2~71.3
PVDC	4~10	0.4~1.0
EVOH(32% Ethylene)	0.2	47

Notes: Film thickness is 25.4 μm ; oxygen transmission rate unit: $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})(23^\circ\text{C}, \text{atm}, 50\%\text{RH})$; water vapor transmission rate unit: $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})(38^\circ\text{C}, 100\%\text{RH})$.

4 结论及展望

综述了聚合物高阻隔中空容器成型技术的研究现状,总结了聚合物阻隔性能的关键因素和高阻隔中空容器成型技术的最新发展。通过对小分子物质的渗透机理、高分子材料的隔离特性及聚合物阻隔性能测试方法的研究,明确了影响聚合物阻隔性能的主要因素。理解这些机理为改进和优化

材料提供了理论依据。高阻隔中空容器的成型技术,包括不同的成型工艺、成型设备的改进和数值模拟的应用,显著提升了中空容器的生产效率和质量控制。与此同时,成型方法、工艺参数及后处理方式对聚合物材料的阻隔性能也有重要影响,合理选择和优化这些工艺有助于提高产品的整体性能。总体来看,聚合物高阻隔中空容器成型技术在材料开发、工艺优化、数值模拟应用方面都展现出了巨大的潜力和广阔的应用前景。通过不断的技术创新和工艺改进,该领域将继续推动聚合物包装行业的发展,为市场提供更高性能和更环保的包装解决方案。

展望未来,聚合物高阻隔中空容器成型技术将继续向高效、环保和多功能化方向发展。新材料的开发为高阻隔中空容器的制造提供更多选择,具有更优异性能的新型聚合物材料将在市场上占据重要位置。此外,工艺的进一步优化和创新,如引入3D打印技术、机器学习和人工智能的融合等,将革新传统的生产模式,提高定制化能力和响应速度,显著提升生产效率和产品质量。多功能化中空容器需求持续增长,技术创新将能实现如防伪、抗菌等多种功能,满足不同行业的特定需求。同时,可降解和可回收材料的应用逐渐普及,未来的研究重心在绿色制造工艺上,开发新的生物基或可降解高阻隔材料及建立闭环回收系统将成为重要研究方向。聚合物中空容器也要更加注重与物联网的集成,实现智能包装,在运输和存储过程中实时监控内容物的状态,保障产品质量与安全。随着生活水平的提高和新材料、新技术的不断涌现,聚合物高阻隔中空容器的发展正在加速,这一趋势促进了中空吹塑成型技术的进步,缩小了与国际先进技术的差距。这样的进步正推动着我国中空吹塑行业整体向前,迈向更高的发展水平。

参考文献

- [1] HUANG H D, et al. Progress in polymer science, 2023, 144. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2023.101722.
- [2] 曾德雄. 食品工业, 2023, 44(11):330-334.
ZENG Dexiong. The Food Industry, 2023, 44(11):330-334.
- [3] MANGARAJ S, et al. Journal of Packaging Technology and Research, 2019(3):77-96.
- [4] 梁炜浩. 化工管理, 2021(15):111-112.
LIANG Weihao. Chemical Engineering Management, 2021(15): 111-112.
- [5] ASGHER M, et al. Food Research International, 2020, 137. DOI: 10.1016/j.foodres.2020.109625.
- [6] 林黄静, 等. 中国医药工业杂志, 2023, 54(3):339-346.
LIN Huangjing, et al. Chinese Journal of Pharmaceuticals, 2023, 54 (3):339-346.
- [7] JAN B, et al. Micro-and nano-containers for smart applications[M]. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022:105-125.
- [8] 孙文训, 等. 包装工程, 2024, 45(17):27-41.
SUN Wenxun, et al. Packaging Engineering, 2024, 45(17):27-41.
- [9] 陈凯朗, 等. 上海包装, 2023 (12):21-23.
CHEN Kailang, et al. Shanghai Packaging, 2023(12):21-23.
- [10] COHEN M H, et al. The Journal of Chemical Physics, 1959, 31 (5):1 164-1 169.
- [11] VRENTAS J S, et al. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1977, 15(3):403-416.
- [12] DOBROVSKIY A Y, et al. Membranes, 2022, 12(9). DOI: 10.3390/membranes12090856.
- [13] CORRADO T, et al. Molecular Systems Design & Engineering, 2020, 5(1): 22-48.
- [14] XIE F, et al. Journal of Polymer Research, 2022, 29(8). DOI: 10.1007/s10965-022-03198-w.
- [15] THORNTON A W, et al. Journal of Membrane Science, 2009, 338 (1-2): 29-37.
- [16] CRANK J, et al. Transactions of the Faraday Society, 1951, 47: 1 072-1 084.
- [17] MEARES P. European Polymer Journal, 1966, 2(2):95-106.
- [18] WROBLEWSKI V, et al. Annalen der Physik, 1879, 244(9): 29-52.
- [19] WU Y, et al. Chemosphere, 2022, 286. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131891.
- [20] 罗嘉倩, 等. 中国造纸学报, 2019, 34(3):61-70.
LUO Jiaqian, et al. Transactions of China Pulp and Paper, 2019, 34(3):61-70.
- [21] MA Y, et al. Polymer Composites, 2023, 44(10):6 747-6 757.
- [22] 刘艳, 等. 安全、健康和环境, 2023, 23(7):52-58.
LIU Yan, et al. Safety Health & Environment, 2023, 23(7):52-58.
- [23] HAN L F, et al. Journal of Nanoparticle Research, 2022, 24(9). DOI:10.1007/s11051-022-05558-5.
- [24] YANG S, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 12(3): 3 976-3 983.
- [25] CUI Y, et al. Carbon, 2016, 98:313-333.
- [26] ZHENG L, et al. Chemical Engineering Journal, 2020, 383. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123100.
- [27] AL-SAMHAN M, et al. Surfaces and Interfaces, 2022, 31. DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102055.
- [28] MA Z L, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(35):12 911-12 922.
- [29] ZHAO X, et al. Polymer Testing, 2022, 115. DOI:10.1016/j.polymer-testing.2022.107763.
- [30] LOZAY Q, et al. Membranes, 2021, 11(2). DOI: 10.3390/membranes11020075.
- [31] WANG X, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140 (42). DOI:10.1002/app.54567.
- [32] 李家鸣, 等. 安徽化工, 2019, 45(1):14-16.
LI Jiaming, et al. Anhui Chemical Industry, 2019, 45(1):14-16.
- [33] DARGAHI A, et al. ACS Applied Polymer Materials, 2024. DOI: 10.1021/acsapm.4c01666.
- [34] 曾越, 等. 化工新型材料, 2016, 44(3):44-46.
ZENG Yue, et al. New Chemical Materials, 2016, 44(3): 44-46.

- [35] AMINI M, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 132(3): 1 833–1 844.
- [36] WANG N, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138 (15). DOI:10.1002/app.50199.
- [37] AHMED A M, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(19):7 495–7 504.
- [38] YUE S, et al. Nanomaterials, 2024, 14(4). DOI: 10.3390/nano14040338.
- [39] 郭彦峰,等. 中国塑料, 2019, 33(7):89–95.
GUO Yanfeng, et al. China Plastics, 2019, 33(7):89–95.
- [40] BASCETTI M G, et al. Polymer Testing, 2020, 89. DOI:10.1016/j. polymertesting.2020.106606.
- [41] 肖永清. 塑料包装, 2014, 24(6):10–13, 19.
XIAO Yongqing. Plastics Packaging, 2014, 24(6):10–13, 19.
- [42] 苗丹,等. 中国塑料, 2022, 36(9):57–62.
MIAO Dan, et al. China Plastics, 2022, 36(9):57–62.
- [43] 张玉霞. 现代塑料加工应用, 2004(1):60–64.
ZHANG Yuxia. Modern Plastics Processing Applications, 2004(1): 60–64.
- [44] 马勇. 上海包装, 2009(2):7–9.
MA Yong. Shanghai Packaging, 2009(2):7–9.
- [45] YU G, et al. Polymer Reviews, 2024:1–35.
- [46] 刘军强,等. 塑料包装, 2019, 29(1):12–20, 11.
LIU Junqiang, et al. Plastics Packaging, 2019, 29(1):12–20, 11.
- [47] 邱建成,等. 塑料包装, 2017, 27(1):1–11.
QIU Jiancheng, et al. Plastics Packaging, 2017, 27(1):1–11.
- [48] 范珺. 塑料包装, 2016, 26(5):7–16.
FAN Jun. Plastics Packaging, 2016, 26(5):7–16.
- [49] 张友根. 橡塑技术与装备, 2016, 42(16):1–13.
ZHANG Yougen. China Rubber/Plastics Technology and Equip-
men, 2016, 42(16):1–13.
- [50] 江苏维达. 橡塑技术与装备, 2017, 43(13):56.
JIANGSU Victor. China Rubber/Plastics Technology and Equip-
men, 2017, 43(13):56.
- [51] BRANDAU O. Stretch blow molding[M]. William Andrew, 2016.
- [52] NISTICÒ R. Polymer Testing, 2020, 90. DOI: 10.1016/j. polymertesting.2020.106707.
- [53] 董莉. 山东化工, 2021, 50(8):71–72, 75.
DONG Li. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(8):71–72, 75.
- [54] 李强,等. 食品工业科技, 2022, 43(19):487–493.
LI Qiang, et al. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(19):487–493.
- [55] MATTHEW Naitove. 现代塑料, 2022(3):12.
MATTHEW Naitove. Plastics Technology, 2022(3):12.
- [56] 西得乐. 酒·饮料技术装备, 2024(2):18–19.
SIDEL. Brew & Beverage Technology and Equipment, 2024(2): 18–19.
- [57] 邱建成. 塑料包装, 2023, 33(1):1–7.
QIU Jiancheng. Plastics Packaging, 2023, 33(1):1–7.
- [58] 邱建成,等. 塑料包装, 2021, 31(5):23–27.
QIU Jiancheng, et al. Plastics Packaging, 2021, 31(5):23–27.
- [59] 中国塑料机械网. 中空吹塑机发展前瞻[J]. 中国包装, 2019, 39 (5):68–69.
CHINA Plastic Machinery Network. Prospects of hollow blow
molding machines[J]. China Packaging, 2019, 39(5):68–69.
- [60] 秦川机床. 塑料科技, 2019, 47(4): 53.
QINCHUAN Machine Tool. Plastic Science and Technology, 2019, 47(4): 53.
- [61] 呼春雪,等. 现代塑料加工应用, 2020, 32(1):61–63.
HU Chunxue, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2020, 32(1):61–63.
- [62] 易婷,等. 塑料, 2016, 45(6):69–72.
YI Ting, et al. Plastics, 2016, 45(6):69–72.
- [63] LUO Y M, et al. Polymer Engineering & Science, 2020, 60(4): 823–831.
- [64] BIGLIONE J, et al. International Journal of Material Forming, 2016, 9(4):471–487.
- [65] 邓艳红,等. 塑料, 2004(4):91–95.
DENG Yanhong, et al. Plastics, 2004(4):91–95.
- [66] ZABIHZADEH K M, et al. Food Engineering Reviews, 2020, 12: 346–363.
- [67] 丁诗娟,等. 材料导报, 2024, 38(18):1–16.
DING Shijuan, et al. Materials Review, 2024, 38(18):1–16.
- [68] ONYISHI H O, et al. Phase Transitions, 2020, 93(9):924–934.
- [69] CHEN Q, et al. ACS omega, 2019, 5(1):655–666.
- [70] GROMMES D, et al. Polymers, 2022, 14(23). DOI: 10.3390/ polym14235144.
- [71] LAGARON J M, et al. Materials Science and Technology, 2004, 20(1):1–7.
- [72] 陈景华,等. 出版与印刷, 2009(2):30–33.
CHEN Jinghua, et al. Publishing & Printing, 2009(2):30–33.