

吹塑成型技术

(四)

罗天韵	张浩翔	译
何育枢	陈友江	
姜旭良	罗天韵	校

机械工业塑料机械科技情报网
大连橡胶塑料机械研究所

中空成型技术及其装置

4. 多层中空成型

丸橘吉次

前 言

1972年,内装蛋黄酱的瓶制品首次登市以来,多层中空瓶在盛装番茄酱、酱油、食用油、农药等方面,得到了广泛的采用。例如,据1981年的统计,蛋黄酱的77.5%,番茄酱的54.7%,食用油的8.2%是用多层瓶装的。此外,最近在国外有不少多层瓶是用来自日本的技术加以生产的,而且获得了好评,正在得到更大规模的发展。

这样由日本开发的多层中空成型技术,不仅被日本而且在世界上也得到了重视。此外,加上由以前的双挤出直接成型、~~兼伸~~中空成型及双注射中空成型等,多层中空成型随着容器的高性能化的方向,在成型法这一根本上,正在出现着变化。

依靠多层化,可以得到~~在单层中无法~~得到的性能,但确切地说,其目的是有效地利用各材料~~所具备的特长~~而且又补偿了各材料所存在的缺点。具体来说,作为性能可以~~举出~~:隔绝性、方便性(能部分地见到内装物质)、低燃烧值(填充层和通常树脂的多层化)、废物能够回收利用等等。当然,隔绝性能是现在最主要的目的。

1. 多层中空成型的历史

中空成型的多层化,作为其想法,最初是在1953年的所谓科伦坡专利中被发现的。这也是共挤出法的基础。此后经过10年,薄膜、片材以及瓶的专利,才好不容易问世了。~~所谓共挤出法~~,是使用2台以上的挤出机(其中含有一台注射机也可以),将各自被混炼后熔融的树脂同时导入一个机头之中,在机头内或者机头外使其合流,形成制品的方法。例如,东洋制罐股份有限公司,1961年在综合研究所

设置了多层中空成型机以来，开发了附有纵向花纹的瓶制品（多色瓶），能看清瓶装液量多少的透明多层瓶，尤其是在1972年使高隔绝性的多层中空瓶实现了实用化。

在中空成型领域，直到多层化，首先所进行的都是同类型的树脂，例如，用共挤出法使着色材料和未着色材料组合起来的各种中空成型（多色瓶、视象瓶）。这是由于同种材料的热融着，比起异种材料来容易进行的缘故。

可是，同种材料必然会使成型品在获得高性能方面受到限制。因此，由异种树脂共挤出所作的多层化尝试是很早以前就开始进行的。可是由于各树脂流变性质的不同，相溶性不足等原因，造成热分解和成型性不好，尤其是层间的粘着力不足，固化后材料间又存在着收缩率差异等原因，会造成脱层剥离等各种问题。高隔绝性多层中空瓶就是在依次解决了这些问题之后被开发出来的。

多层中空瓶是多层中空成型的先驱，现在也走在多层中空成型的最前面，因此决定以多层中空瓶（特别是直接中空瓶）为中心来作一叙述。

2、机头

机头可以说是多层中空成型的心脏和大脑。挤出机或者中空成型机，用于单层方面，那几乎是没有问题的。但是，单层虽行却不能用于多层的。通常的多层中空成型机配置是，在一个机头上连接着数台

挤出机，然后挤出的型坯通过多个模具来中空成型的（图1）。

2.1 机头的构造

将在2台以上的挤出机中，各自混练塑化了的熔融树脂，

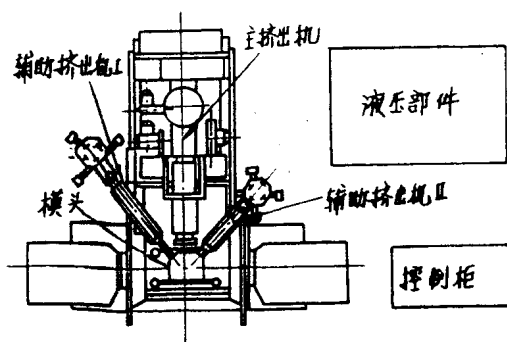


图1 多层中空成型机配置图例

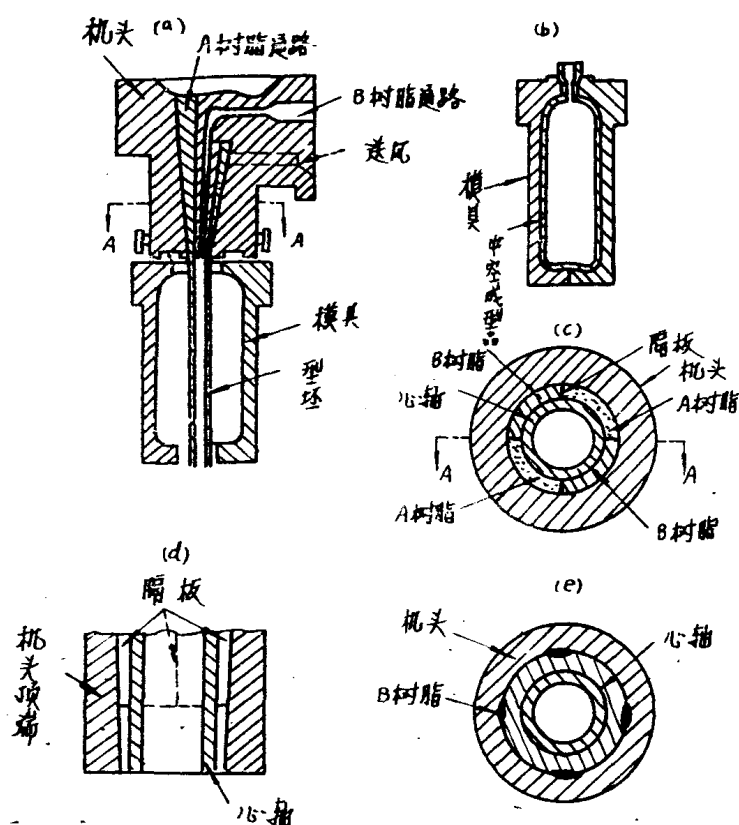


图2 在共挤出中空成型机中，制造附有花纹的瓶制品的机头构造

引入到一个机头之中，并使其在机头内或者机头外合流。例如图2就是附有纵向花纹瓶制品的机头。此外，由于材料和颜色的数量以及使其组合起来都只需增添树脂的通道就可以了，所以也有提出将机头分割，然后加以组合起来的建议。图3所示的即为多层用的机头例子。

在决定机头构造上须知的事项是，应将各树脂的加工温度和粘着点确定在什么位置上。此外，把握住树脂的流动特性也是十分重要的。

在大型的多层中空成型中，储存室这一方式也正在被设计出来（图4）。相当于在各层的机头的正上方，配置着同心的环状柱塞

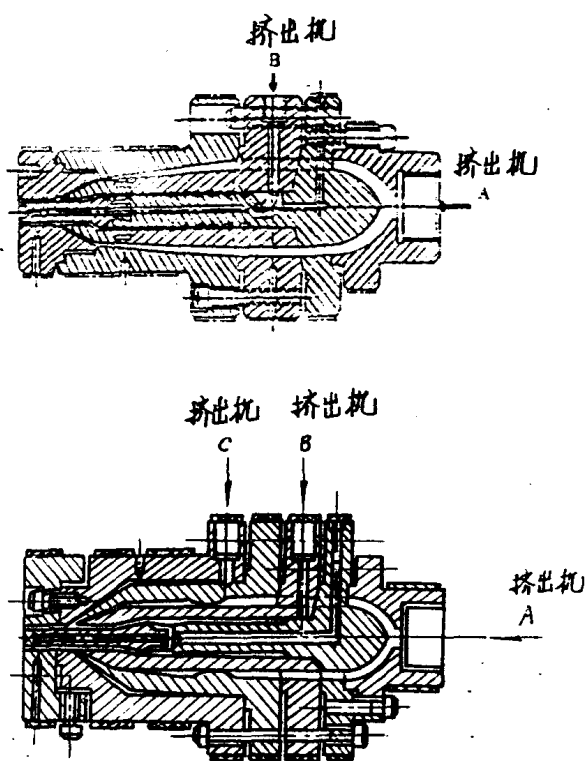


图3 多层机头 (上: 2层, 下: 3层)

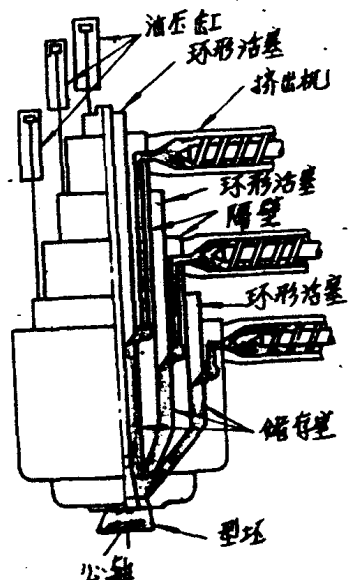


图4 储存室式的三种三层机头的原理图

(环状活塞), 其构造是, 将机头和储存室作成一体。据说采用此法在低压下能实现高速的型坯挤出。

2. 2 机头的设计

在机头的设计上, 把握住树脂的流动特性是十分重要的。为了预测流动状况, 必须预先进行有关的流量分布的计算, 压力降的计算, 确定有无流动不稳定现象的发生。此外, 通常如果产生物流的滞留, 则往往将会发生树脂的恶化, 所以确定滞留时间也是十分必要的。图5所示的即为考虑了这些问题之后的, 有关制作多层机头的程序图表。

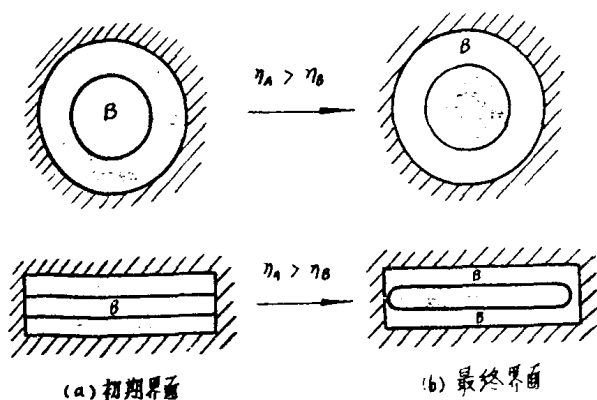


图6 皮芯和重叠三层的共挤出，其相临界面变化的模式图

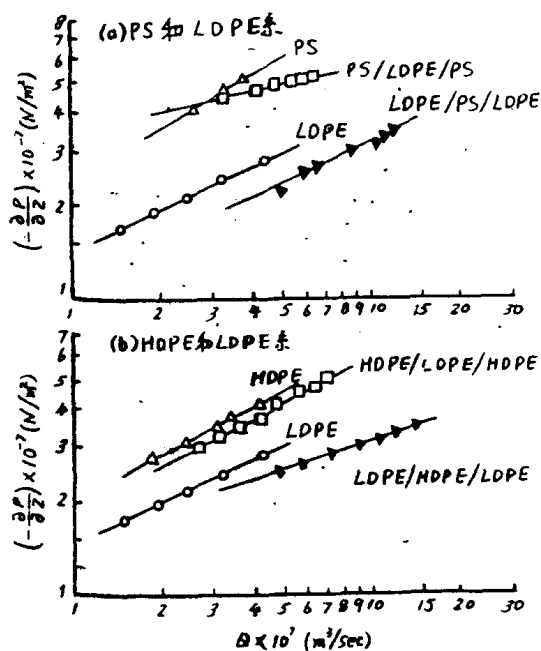


图7 在三层平膜共挤出中的流量和压力的梯度

由粘度不同的树脂所组成的多层流，在流动中，粘度低的树脂将会把高粘度的树脂包进去。即如图6所示，在粘度不同的二种树脂流中（A树脂的粘度 η_A ，B树脂的粘度 η_B ），无论是园管流还是平板流，不管最初的流层配置如何，流动后的最终状态是低粘度树脂将高粘度树脂包住了。

此外，在由不同粘度的树脂所组成的多层流中，有时显示出比表观粘性高的树脂还高，或者比表观粘性低的树脂还低的动态。图7所示的即为LDPE和PS，以及HDPE和LDPE其单独流及其组合的三层流的例子。

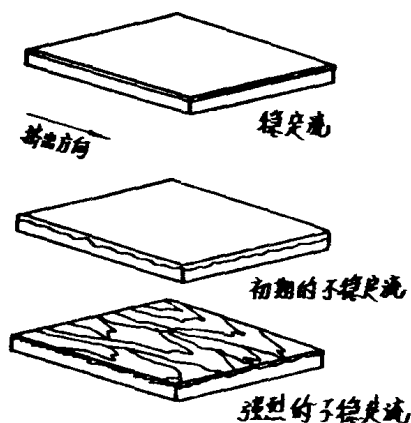


图8 2层薄膜的界面不稳定性模式图

在多层流中，如在某剪切应力之上时，往往会在层间产生波状起伏的这种折皱，这种现象称之为层间的不稳定现象（图8）。

众所周知，在通常的单层流中，熔融树脂和金属壁面之间发生剪断的起因，经常是由熔融裂痕所造成的。在该场合其临界剪断应力约为 $1,000,000 \text{ dyrre/cm}^2$ ，与此相反在多层流中被认为降到了 $500,000 \text{ dyrre/cm}^2$ 。这样，

根据多层流的临界剪断应力较低这一情况，多层机头特别是在其挤出口附近的形状必须给予充分的考虑。

由于这样的种种问题的存在，在中空成型中通常采取在机头内合流的方式，从合流点至机头挤出口，其流动距离尽可能短些就被挤出。

2.4 中空成型机头

从机头内连络通路至环状通路之间的扩幅部，常见的是将心轴作成半周的集流腔，或者是将称之心形的树脂流分割加宽后再合并的部份。但如前所述，在最近基于树脂的流变特性和容易恶化等原因，已经开始起设计扩幅部分。

在商业上5层、6层、7层这样多层的中空瓶制品正在出现，但这种机头仅能从一二个设备制造厂商那搞到手。即中空成型企业，通常自己开发机头而且几乎是不准公开的。但是大体上使用的是如前所示的那种构造的机头，或者是直角机头型的，或者是幅射型的。此外，即使是共挤出筒形或管形用的机头，想些办法应用在中空成型中也是

可能的。

3、挤出机及其它

在前面已有所叙述，如果选择的挤出机能适应所使用的各种树脂，那当然是好。但由于构成层的厚度是能随挤出量而变化的，所以选定的挤出机也必须具有适应这些要求的能力。

树脂从挤出机至机头之间，层的构成如是对称结构时，则经常使用的是分配器（图9）。例如，树脂A和树脂B，以ABA的配列方式挤出时，使树脂A通过分配器，分支为二个。这样，挤出机的数目并未增加，却能增加层的数量。

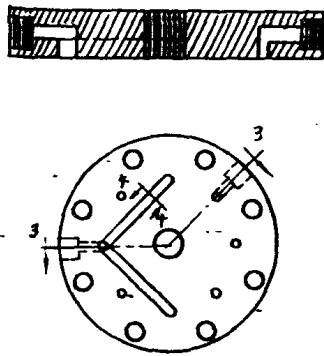


图9 分配器

此外，同样地从挤出机至机头之间依靠插入的换流器，也能改变层的配列顺序。例如，能够实现内层和外层的树脂交换。即不改变挤出机的配列而能实现层配列的变化。

4、附属品

在单层中空成型装置中所使用的型坯程序设计器，型坯长度控制

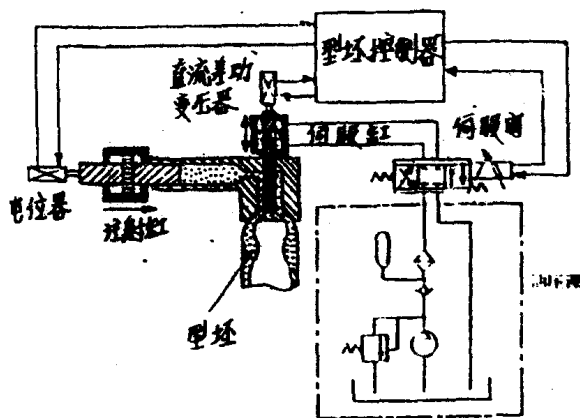


图10 型坯控制系统构成图（间歇挤出中空成型的场合）

装置等，在多层中仍然可以照旧使用。

根据型坯程序设计器，按照制定的程序表的模式，在型坯的成型中，机头、模芯的间隙可自动进行改变来控制型坯的壁厚分布

(图10)。使用这种方式可以防止在不需要的地方，发生壁厚过厚的情况，因此可以期望节减材料费，降低成本费用。

此外，所谓型坯长度控制装置，即是由光电管来检测型坯到达所定长度的时间，与所设定的周期时间的偏差作出比较，然后相应变化挤出机的电机回转数。根据这种情况，在夹紧封合造成废边残料的这一阶段，可以把挤出控制在最小的场合。

5、直接多层中空瓶

5.1 作成多层的理由

如已阐述的那样，多层中空瓶主要用作食品容器，而且正处在兴隆畅销时代。这些瓶制品主要是将乙烯—乙烯醇的共聚体(EVOH)作为中间层，而内外层为聚烯烃。EVOH在热塑性树脂中，其气体的隔绝性是最高的，为了最大限度发挥这种性能，所以制成多层的。也就是将高气体隔绝性但又是透湿性很大的亲水性树脂EVOH和不具有气体隔绝性但低透湿性的亲油性树脂的聚烯烃，在适应环境上为了最大

表1. 各种塑料瓶的氧气透过量
(37℃)

容器材料	氧气透过量 (cc/cm ² ·24h atm)	容量 cc	重量 (g)
LDPE	平均 1,200	300	12
HDPE	平均 480	200	23
HDPE	平均 730	200	18
无拉伸PE	平均 560	200	11
拉伸PE	平均 200	300	22
多层A	平均 110	300	12
多层B	平均 45	300	12
EVO	平均 30	450	23
多层C	平均 21	450	23
EVO	平均 16	280	12
多层D	平均 7	280	12
多层E	平均 3	280	12

注) 本表的相互比较是必须考虑容量、重量的。不同条件时，是不能直接比较的。
多层A至多层E是作气体隔绝变化的初试品。
氧气透过量测定是在瓶内RH为100%，瓶外RH为20%，温度为37℃时测定的，所以是考虑了实际使用条件的方法。

限度发挥它们各自的特性，所以采取多层结构是必要的。

在蛋黄酱上，自1932年改换成多层瓶以来，已经拥有20多年的实际业绩，关于其许良的保存性能，已发表为不少了。附带说一下，各种塑料瓶的气体隔绝性如表1所示，这就很易明白多层瓶的优异性能了。

5.2 层间粘着性

异种材料共挤出中的粘着性，

是因材料的组合不同而不同的(表2), 对方的树脂如果没有相溶性, 那就为了能粘着必需想些办法。如果在层间产生脱离的话, 不仅作为容器的商品价值将失去, 而且由于剥离, 独立的隔绝层因振动、落下等原因, 将会被破坏, 这是造成隔绝性下降的缘故。有时尽管没有产生

表2 共挤出各原材料间的粘着性

素材的组合	接 着 性
离子型树脂/尼龙	非常良好
LDPE/HDPE	非常良好
LDPE/LDPE	非常良好
EVA/HDPE	非常良好
EVA/LDPE	非常良好
离子型树脂/LDPE	非常良好
EVA/PVC/EVA	非常良好
离子型树脂/PP	良 好
EVA/PP	良 好
PE/PP	良 好
EVA/尼龙	良 次
离子型树脂/聚脂/离子型树脂	良 次
PE/离子型树脂	良 次
离子型树脂/EVDC/离子型树脂	良 次
PE/甲基戊烯聚合物/PE	良 次
EVA/AN聚合物/EVA	良 次
PE/尼龙	非常劣次
PP/PS	非常劣次

隔绝层的破坏, 但空气能够进入到由于剥离而产生的层间的间隙之中, 这样也将使隔绝层失去其功能了。

为了使非相溶性的异种材料粘着:

1) 可以采取至少将具有热融着性的树脂混掺到一方层中去的方法。

2) 可以采取溶融挤出法,

将粘着剂介于到各层的边界面上去的方法。

作为第一种方法是采取了把隔绝性材料和在内外层使用的材料(聚烯烃系)相混掺的方法。

在图11中所表示的是, 使用了高化式熔化点测定器, 其熔化指数(MI)测定为 0.3 dg/min , 2.1 dg/min 的LDPE(密度都为 0.922 g/cc)以及乙烯含有量为30mol%的EVOH在 230°C 时合成的流动曲线。从该图中, 提供测定的EVOH流动曲线和二种LDPE流动线比较之后, 可以认定其是牛顿流动型的, 以及熔化指数MI小的LDPE很清楚是一种非牛顿流动。用这样的流动曲线, 来计算剪切应力为 $2 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ 的各树脂在园管内流动的速度分布图, 如图12所示。

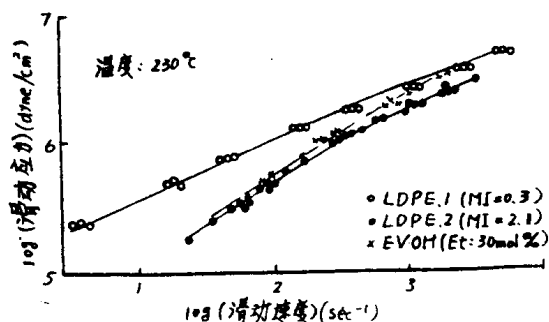


图 11 MI 不同的二种 LDPE 和 EVOH 各熔融体的合成流动曲线

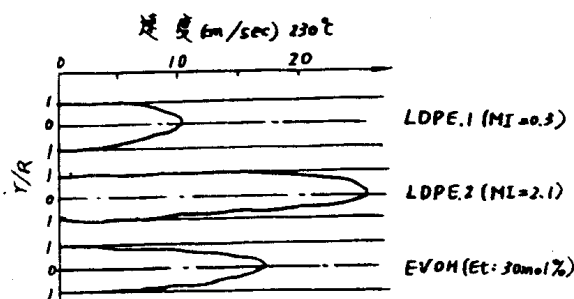


图 12 MI 不同的二种 LDPE 和 EVOH 各熔融体在园管内 (半径 R) 流动的速度分布图

其次, 在备置有接合器的, 以 LDPE 的剪切速度为: 500 Sec 所设计的挤出机上 (内装等距不等深阶梯型螺杆), 在温度 230°C 的条件下, 挤出熔化指数 MI 为 0.3 dg/min 的 LDPE 以及前面所述过的混合比为 70/30 (重量比) 的 EVOH 时, 观察其塑料流的断面, 清楚地反映了 EVOH 和 LDPE 在接合器内其流动状况是呈同心园那样的层流。此外, 在此接合器的头部安装有十字形机头, 当中空成型椭圆形瓶制品时, 在靠近壁厚方向的中央部分, 大都配位着 EVOH, 而在两端部分大都是 LDPE。

这些现象与「多层流的流动现象」的解释是吻合一致的, 在多层中空成型领域中, 目前正在利用着这种现象。

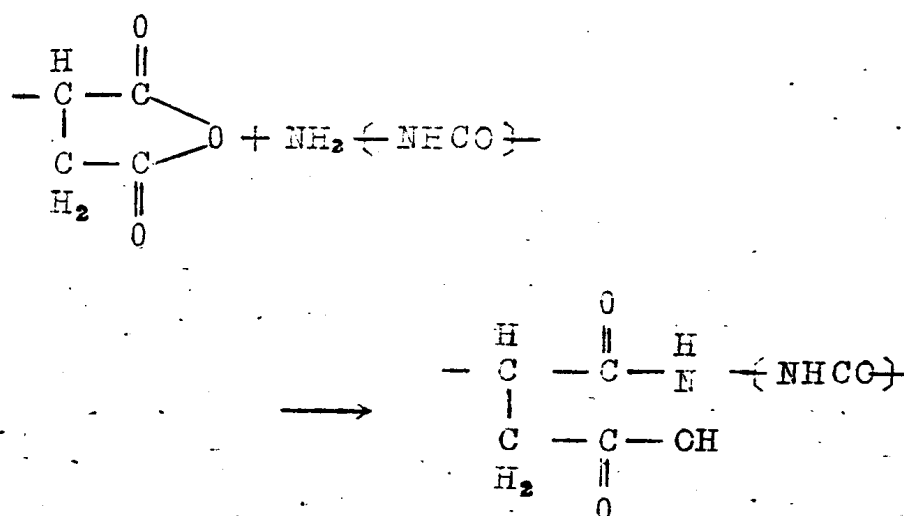
Yama Kawa 报道了这样一个情况, 即用干涉显微镜观察 LDPE 和 EVA (乙烯—醋酸乙烯酯共聚物) 等的热融着面的界面附近的状况, 在界面附近存在着分界层和这些树脂的混合层。

根据这一事实, 在这样的非相熔性的混合物的一侧或者两侧, 当

用共挤出法设置 LDPE 的单独层时，在和混合物层接触的界面，会形成同种树脂的混合层，这样层间的粘着性就能得到提高。

在第二种方法中，作为粘着剂一般较多使用的是以无水马来酸来变性的聚烯烃。

埃迪他们所进行的不是 EVCH—聚烯烃系，而是在尼龙 6—PP 系中，添加接枝无水马来酸的 PP，并对该三种成分的混合物作了其特性的描述，提出如下的反应式。



即共聚物中的无水马来酸和尼龙 6 末端氨基是依靠机械化学反应而化合的。

根据这一点，在 EVCH 的羟基和共聚物中的无水马来酸之间，只要发生稍微的反应就可预测发生化学结合。

当然，聚烯烃和无水马来酸变性聚烯烃是相溶性的，由于容易粘着，无水马来酸变性聚烯烃成了良好的粘着剂。

多层瓶具有代表性的层构成，如图 13 所示。其中，把接枝一定量的丙烯酸，马来酸（95% 马来酸，残剩为无水物）以及无水马来酸（95% 无水物，残剩为马来酸）的 HDPE 介于在 2 种 3 层构成的分界面中，在这种场合（内外层为 HDPE），用坦锡伦测定其粘合强度时，

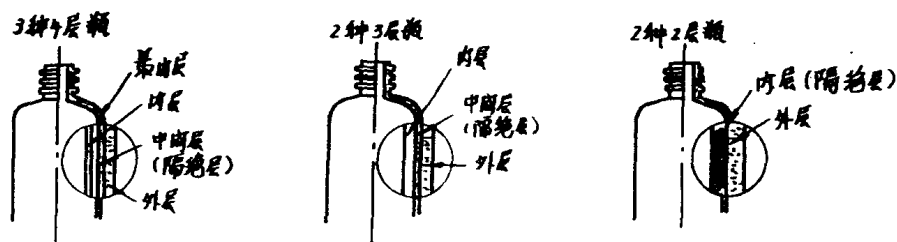


图13 多层瓶的层结构例2

其结果如表3所示。从表中可知，接枝马来酸无水物的聚烯烃，作为粘着剂是合适的。

表3 HDPE共聚酸单体的种类和各层间的剥离强度

酸 单 量 体	各层间的剥离强度 (90°C) (kg/cm)	
	外层/中间层	中间层/内层
丙烯酸	0.03 ~ 0.05	0.02 ~ 0.08
95% 马来酸	0.46 ~ 0.59	0.42 ~ 0.51
95% 无水马来酸	> 1.00	> 1.00

注) 变性度都为1.3 (IR吸光度比)

使用坦锡伦 (温度21.5°C速度50mm/min, 抽样数:

各10)

5.3 瓶底部的粘着性

由中空成型法制成的塑料瓶，一般称之截坯法，其沿直径方向较长的结合部处在瓶的底部。这是由于用模具挟住两端开口的管状型坯来成型的缘故。

在这个截坯口部份，一当发生粘着不良，就会与瓶内载装物的泄漏这一致命问题联系起来。因此，在通常的熔融挤出制成的多层瓶中，由于异种树脂层的存在，往往会发生内层彼此间的热融着问题。此外，

更严重的是，即使上述的问题不发生，但用以往的模具，则截坯口的接合仅仅只是在最内层，而这一部分并不存在着隔绝层。即结果是，隔绝性低下，而且不能得到可靠的粘着强度。因此现在使用有特殊截坯口部分的模具（图14），多层瓶截坯口的封合，是采取每一层都彼此面粘着的方式，因而防止了上述的那种情况。

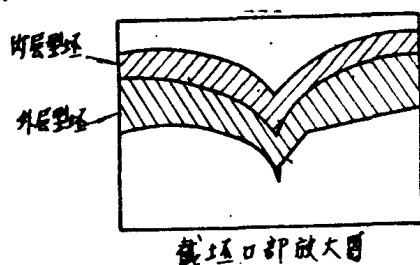
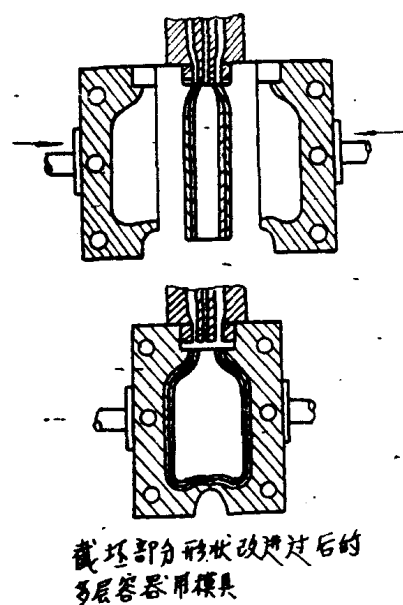


图14 多层容器用的模具

这样一来，对多层容器所要求的隔绝性，耐冲击性等的物理的，机械的性质可以得到充分的发挥。

6、拉伸多层中空瓶制品

拉伸多层中空瓶，目前在市场上尚未充分销售，但作为用于辣酱油的PP和EVCH的多层瓶，在数年前就已上市了。这是以BOB工

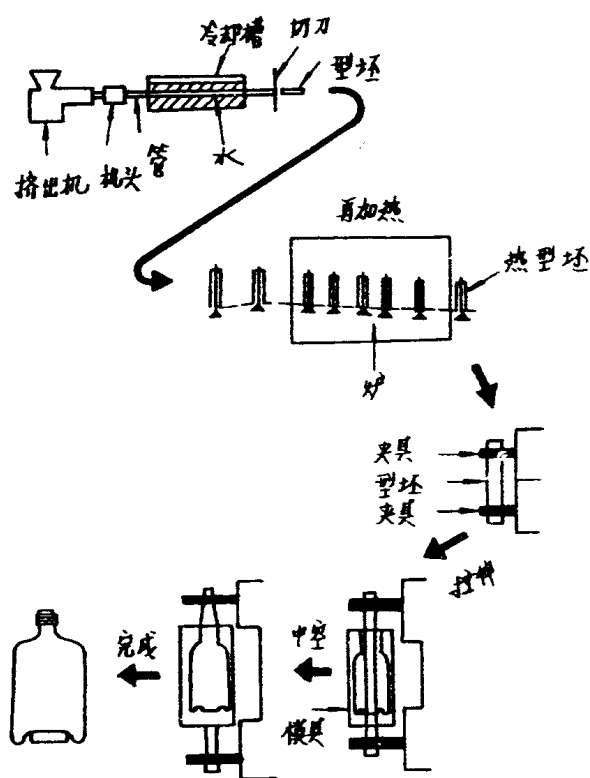


图 15 BCB 成型工艺流程

艺流程成型的。

用 BCB 工艺流程生产瓶制品，如图 15 所示。将挤出冷却后切成一定长的管子在加热炉中再次加热。这个热型坯从炉中取出之后，夹着拉伸型坯的两端，一边沿管轴方向等速拉伸，一边移送至模具外。把挟住着的拉伸型坯放到旋转排列的模具里，然后中空成型及后整修。

作为工艺流程，多层和单层在机械装置方面，没有

根本性的差异。但是在材料上，粘着剂和 PP 及 EVCH 的确切选择是十分重要的。即，层间的粘着，截坯口的粘着，由于是拉伸成型，所以更作为重要的问题而出现。就其结论而言，在层间的粘着问题上，必须是马来酸无水物接枝聚烯烃，而马来酸接枝聚烯烃没有什么效果。此外，在截坯口部的粘着上，也已了解清楚粘着部的分子取向起着很大的影响。但是这种拉伸成型，在增加透明性，在增加强度或者气体隔绝性这样的物理性能上的改良是显而易见的。此外，也有利于重量的减少，可以说，今后再次问世于市场的可能性是很大的。

关于 PET 和隔绝性树脂等的多层情况，最近也寄予很大的关心。其中有根据 BCB 工艺流程生产多层瓶那样，首先挤出多层管，然后将该管按所定的长度切断，并将其端部成型的这种作成预塑型坯的方

法和依靠共注射成型来作成多层预塑型坯的方法。总之，可以说是今后值得注意的技术。

表4所示的是现在所知的各工艺流程。

结 束 语

塑料制品，在近20年间取得了很大的进展，作为容器的各性能要求已逐渐地具备了，已能广泛地问世于市场了。当然，塑料材料种

表4 商业生产用多层中空成型工艺流程

工 艺 流 程		容器的类型	公 司 名
挤出	Ferris Wheel 中空成型	无拉伸	东洋制罐集团
	1米,1工位中空成型 1米,2工位中空成型	无拉伸	Bekum. Kautex. Montedison
	共挤出拉伸中空成型	拉 伸	Deacon Plastic Machinery 东洋制罐集团 Corpoplast 挤出型坯
注射	共注射拉伸中空成型	拉 伸	日精ASB

类的丰富是一个极大的理由。但是为了能廉价地提供容器，就不可能单独使用具有高性能的高价树脂。而且，具有高性能的树脂，并不是在所有方面都是高性能的，在其它方面，总也难免有着较次的性能。因此，为了补偿这种较次的性能，以及要减低成本，这就是开始设想多层中空成型的原因所在。

现在对塑料制品高性能的要求，正在愈发提高，今后作为回答这一要求的最有力的手段，无疑多层中空成型将越来越成为注目的领域。