

吹塑成型技术

(一)

李 丽

马 红

姜旭良

陈友江

马继伟

罗天韵

译

校

机械工业部塑料机械科技情报网
大连橡胶塑料机械研究所

编者 的话

由《プラスチックエージ》连载的“吹塑成型技术”讲座的前三讲译文曾在《塑料机械通讯》中连载过，但因篇幅受限，时间拖延太长，影响了资料的新颖性，也不便于资料的保存，故现改为专辑的形式，将全部译文分册编出，望读者周知。

1、吹塑成型技术的发展概况

(1)、吹塑成型技术的历史

自从人类在地球上开始生活以来，在保存作为其生活的食粮，如食物和水等方面进行了不断的努力。为此，容器成了必需品。从很早时期起，人们就想出利用陶器、木刻物及纺织品等做成容器来使用。玻璃也是在古时被发现的。它经过人工吹制成玻璃制品后，做容器使用，这就是初始的吹塑成型技术。

这种吹塑成型技术经过漫长的历史以后，于1851年出现过天然高分子树脂吹塑成型的资料记载。接着，1880年又出现过赛璐珞吹塑成型的记载。其方法，就是将预备成型的赛璐珞管放在金属模具里加热软化而吹塑成型。1910年至1925年间，人们把这种用赛璐珞制成的玩具，认为是由吹塑热成型法而制成的。现代的吹塑成型开始于1935年。由Enoch Fergern和William Koptike一起开发的吹塑制品加工工艺方法。这一方法于1937年卖给Hartford Empire公司。成立了作为开发公司的Plax公司。后来，在第二次世界大战中的1942年，由英国ICI公司研制的高压法聚乙烯机械设备被制造并开始生产。吹塑成型技术作为工业加工方法也被广泛地普及起来。1955年，随着高密度聚乙烯开始生产，这种工艺方法也适合于作为该树脂的加工方法。并得到很快的发展，甚至连其它的树脂也被应用到成型法之中，经过不断地改良，以至延续到今天。

(2)、塑料产业与吹塑成型工业

日本的塑料产业是从1940年生产聚乙烯而发展起来的。1955

年各公司推进石油化学联合企业的计划，从生产烯烃类的塑料中迅速发展起来。1982年的各种热塑性树脂的生产量实际达到了 $560 \times 10^4 \text{ t}$ 。

这些由各种树脂经过加工成型，制成各种成品而被采用，其生产状况如表1所示。吹塑成型容器占总量的2.7%。吹塑成型制品使用的塑料主要有：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、涤纶、聚苯乙烯以及其它树脂。这些原料的需要量如表2所示。从包装材料的角度来看，塑料吹塑制品约占总量的1.3%，约为 $20 \times 10^4 \text{ t}$ 。

表1 1982年各种塑料制品的生产量

制 品	生产量(t)
薄 膜	954,436
片 材	261,130
板 材	123,843
合成皮革	159,449
管接头	471,593
机械器具零件	516,033
日用杂货	257,057
吹塑成型容器	107,463
其它容器	58,799
建 材	288,873

续表1

制 品	生产量 (t)
发泡制品	275,981
增强制品	89,674
其 它	306,648
合 计	3,908,509

表2 1982年吹塑成型容器的需要量

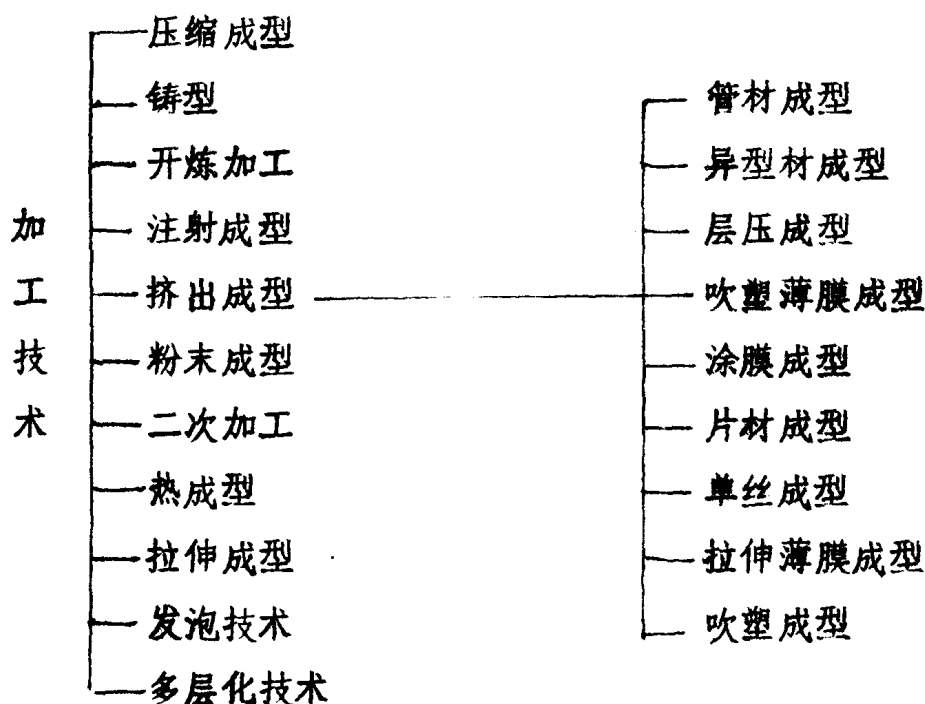
树 脂	需要量 (t)
聚氯乙烯	19,300
聚乙烯	145,700
聚丙烯	19,500
涤纶	20,000
合 计	204,500

(3)、吹塑成型技术的特点

吹塑成型技术是制造吹塑制品的加工技术，把塑料加工技术进行分类如表3所示。吹塑成型技术的特点是利用挤出设备，制成定型制品的加工技术。利用挤出设备将塑料熔融物挤出成型再将这些熔融物使用金属模具加工成中空制品。对于同类物质也可以进行粉末成型。但与粉末成型相比较，吹塑成型更适合于大量生产，由于能够使用分子量大的树脂，从而能生产出强度更大的制品。用注射、挤出、铸型等各种成型方法制成中空制品，必须经过两个以上的半成品进行粘着后才能制成成型品，而用吹塑成型方法，则只需要一次工艺便能完成。另外，由于使用

的金属模具是单面型而不是双面型。故对壁厚精度，表面处理以及尺寸精度方面算，一次就可以达到要求。

表3 塑料加工技术的分类



四、吹塑成型技术的发展

自吹塑技术开发以来，使用的材料范围逐渐扩大，如今，还正在进行着工程塑料的吹塑成型。在生产技术方面，性能有显著的提高，也不断向高速加工方向发展，同时也向自动化方向发展。容积为1 L，循环时间只需1.5 S的高速加工机器已被研制出来，随着高分子量聚乙烯的开发，以及大型成型技术开发，容积为1600 L的大型成型制品已研制出来。一方面，以壁厚均匀，提高尺寸精度作为目标已在吹塑成型技术中得到改善，另一方面从注吹技术向拉吹技术发展，不但使物料性能得到改善，而且也能开发象新材料涤纶那样的原材料制成

的吹塑品。吹塑制品增加了高强度、高刚性、透明性的新性能。也可以开发新的要求。并且，多层挤出技术的出现，开始向多层吹塑技术发展，也向多层双向拉伸吹塑技术发展，不断地向功能化、高性能化方向努力。今后，要在材料方面进一步努力的同时，要开发材料的复合化这样的新项目，并且也要向大型化发展。对拉伸吹塑技术等也要向中型化、大型化方向发展。同时也发展利用表面处理技术及电镀技术，使它成为价值较高的吹塑成型制品。为了便于参考，将最近吹塑成型制品的材料以及各种加工技术的使用情况列入表4。

II、各种材料的成型技术及应用

聚乙烯（一）

袖谷武 清水徹男

1、聚乙烯的种类和特性

1.1 聚乙烯的种类

1.1.1 低密度聚乙烯

聚乙烯吹塑成型分类及物理特性如表5所示。

低密度聚乙烯（简称LDPE），通常是在聚合压力为1500—3500kgf/cm²的超高压下，通过原子团的聚合反应，采用热压釜等加工方法而制造出来的密度在0.935g/cm³以下的聚乙烯（简称PE）。如图1（a）所示那样，它具有长链分支多的复杂的分子结构，它与后述的高密度聚乙烯（HDPE）或线型低密度聚乙烯（LLDPE）等线型聚乙烯相比，显示出各种不同的特性。即长链分支多的低密度聚乙烯，熔融弹性大，在吹塑成型时的型坯膨胀或拉延特性等方面，显示出较为理想的特性。一方面，因为低密度聚乙烯在固体状态下是柔软的，并且具有良好的透明性，所以经常用来制作挤压容器，但是它的耐环境应力龟裂性和低温冲击强度不太理想。而乙烯和醋酸乙烯的聚合物—EVA，则具有非常优越的耐环境应力龟裂性和低温冲击强度，可弥补聚乙烯在这方面的不足，常用来制作管材、泵类、蛇形管及轮胎等。预计今后将会有更多更为柔软的EVA出现，以代替过去的软质聚氯乙烯或橡胶。

表5 聚乙烯吹塑成型分类及物理特性

项 目	单 位	低密度聚乙烯		E V A 高密度聚乙烯			
		M12	M40	V141	E704	E703	E903
MI 熔融 指 数	g/cm^3 10 min	0.5	5.0	0.3	0.3	0.3	0.3
密 度	g/cm^3	0.920	0.921	0.929	0.953	0.956	0.950
屈 服 强 度	kgf/cm^2	100	110	90		290	270
破断延 伸 率	%	650	650	760	>800	>800	>800
弯 曲 刚 性	kgf/cm^2	1750	1650	1600	8000	9100	6500
抗拉耐 冲击强度	$\text{kgf}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$	310	100	560	180	220	580
熔 融 张 力	gf	12	5	11	8	9	25
用 途		细颈 瓶	薄壁 容器	挤压管 材等	小型容器 洗涤剂容器	中型容器 灯油罐	大型 容器



(a) LDPE 低密度聚乙烯

(b) L - L D P E 线型低密度聚乙烯

(c) H D P E 高密度聚乙烯

图1 各种聚乙烯的分子结构

1.1.2 高密度聚乙烯

近来，由于催化剂和加工工艺的不断发展，高密度聚乙烯的质量设计进一步深化。在吹塑成型领域，高刚性，高耐环境应力龟裂性和高速挤出性能等方面得以改善。树脂的性质是由分子量、分子量分布、分支的种类或组织分布等的一次结构所决定的。但是，高活性催化剂具有促使聚乙烯分子量分布变窄的倾向。关于分子量分布和组成分布的控制，关于催化剂及加工工艺等方面曾有过经验。例如，为了使分子量分布变宽，采用两种类型的迁移金属或载流子金属的催化方法，用多级聚合工艺方法，将高分子量成分与低分子量成分加以混合等。此外，过去曾采用分子量、分子量分布、分支度来控制其物理性能，什么样的分子量成分，得到什么样的分支。作为质量设计的因素，考虑了组成分布而导入了低聚物的分支的分布或分散，依此来提高其耐环境应力龟裂性和冲击强度。其方法与分子量分布控制法一样，即采用催化剂，加工方法及混合方法。表6列举了组成分布对改善耐环境应力龟裂性的效果。

表6 分支分布对耐环境应力龟裂性的影响

试料	极 限 粘 度	密 度	分支度 (a)	分支度 (b)	比 率 (b/a)	耐环境应力龟裂性 F50 (h)
1	2.10	0.938	4.6	4.2	0.91	365
2	2.15	0.943	10.5	0.8	0.08	52

注：a、未抽出试剂

b、由沸騰环己烷抽出残渣

1.1.3 线型低密度聚乙烯

高压法低密度聚乙烯具有长链分支的结构，线型低密度聚乙烯则是在线型的主链上具有短链分支结构的聚乙烯，而高密度聚乙烯同样是低聚物呈分支结构。聚乙烯的密度是由分支的量和种类来调节的，而分支种类的不同，对聚乙烯的熔融状态特别是固体结构产生很大影响，因而支链是决定线型低密度聚乙烯性质的重要因素。例如图2所示那样，具有低聚物长链分支的 α （链）烯烃，冲击强度大幅度提高，并且耐环境应力龟裂性也同样得以提高（如图3）。

线型低密度聚乙烯与过去的低密度聚乙烯相比，在同一密度下，具有刚性高、耐环境应力龟裂性好的特点。但在熔融物理性能方面，在高脆断速度下外表粘度高，熔融弹性小，吹塑成型性能差。为了获得优异的机械特性，今后对于树脂的改良及成形方法等的进一步探讨是必要的。

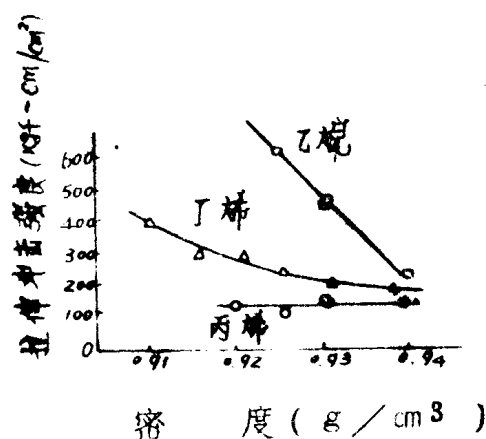


图2 低聚物对拉伸冲击强度的影响

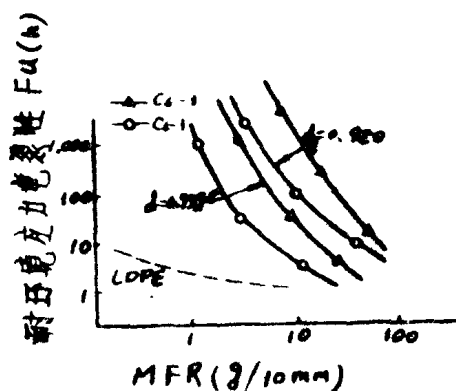


图3 低聚物对耐环境应力龟裂性的影响

1.1.4 高分子聚乙烯

一般吹塑成型用的市场上的HDPE，平均分子量为15—20万左右。而大型吹塑成型所使用的HDPE材料，有平均分子量为30—50万左右的HMWPE。关于HMWPE的特性已有过详细介绍。如图4所示，由于分子量大，熔融张力变大，因而几乎没有型坯的拉延衰减现象，从而使大型制品的成型成为可能。此外，它具有良好的耐冲击性、耐环境应力龟裂性及耐蠕变性等机械特性，所以特别适宜作为充填液体的大型容器的成型材料。另外，体现分子量显著效果的耐磨损性能，也成为HMWPE的优良特性之一。

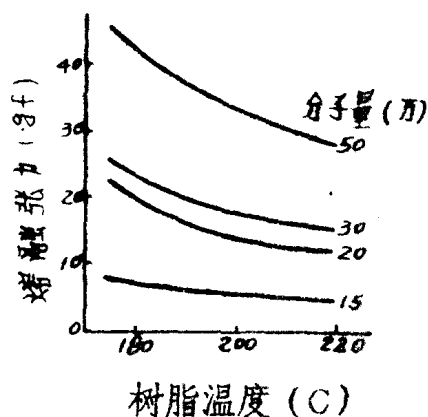


图4 熔融张力与树脂温度的关系

1. 2、吹塑成型用聚乙烯必须具备的条件

1、2.1 加工性

吹塑成型的基本方法，是将挤出的熔融型坯导入模具内，再吹入空气，使之成型的。但是在这个过程中，可能会发生夹断部的粘合不良，壁厚不均匀，成型品表面粗糙等故障。产生这些故障的原因，多半是由于挤出机、模具或成型条件不适当等引起的，但是由于树脂的熔融特性即成型性方面的因素也不少。一般在吹塑成型中，树脂的成型性是重要因素（尽管小型高速吹塑成型和大型吹塑成型时未必一致），诸如临界脆断速度、膨胀率、熔融张力、拉延衰减性能等等。在这些因素中，拉延衰减性能虽然在小型高速成型时不起很大作用，但是在大型吹塑成型时由于型坯重量大而成为重要因素。在小型高速成型时，临界脆断速度是不可忽视的，在大型吹塑成型时，为了防止拉延衰减，快速挤出型坯是必要的，故临界脆断速度不能忽视。临界脆断速度是因树脂而异的，如图 5 所示那样，平均分子量越小或分子量越宽，脆断速度越大。

膨胀率指的是熔融物从模具挤出时的膨胀现象。熔融弹性增大、压力增高、膨胀率变大。但如后述那样，具有长链分支的聚乙烯在低脆断速度下熔融弹性大，同时对脆断速度的依赖性小。因为熔融弹性大、熔融弹力也大，所以拉延衰减的产生变得困难。虽然熔融弹力随分子量的增大而增大，但临界脆断速度不宜下降。

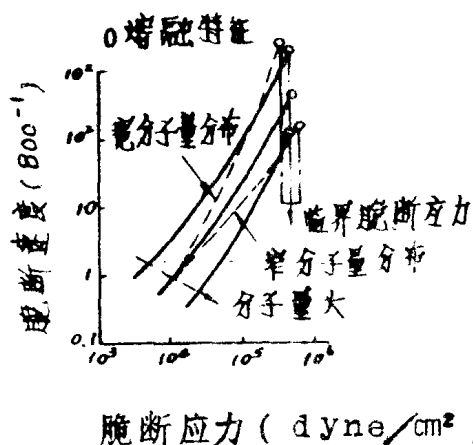


图5 分子量及分子量分布对临界
脆断应力及临界脆断速度的影响

1.2.2 固体物理性能

树脂的固体物理性能大体上是由其平均分子量、分子量分布、分支结构及添加剂等所决定的。吹塑成型时所必须具备的固体物理性能如下所述。

(1)、冲击强度

吹塑成型制品重要的是要具有大的落下冲击强度等的冲击强度。聚乙烯的冲击强度，一般是随其分子量的增加而增大的。但是如图6所示，分子量变宽时，冲击强度下降，所以在流动性和熔融弹性等的各性能之间适当加以平衡是必要的。另外，冲击强度与因冷却速度等的影响而产生的结晶程度和结晶大小有关，因此冷却周期变长是不理想的。

(2)、刚性

树脂的刚性与成型制品的刚度或压曲强度有直接关系。提高树脂的刚性是降低成型制品厚度的重要途径。由于树脂的刚性大体和其结晶程度相关，因此树脂密度高，刚性变高，相反，密度低时柔软性和挤压性能好。

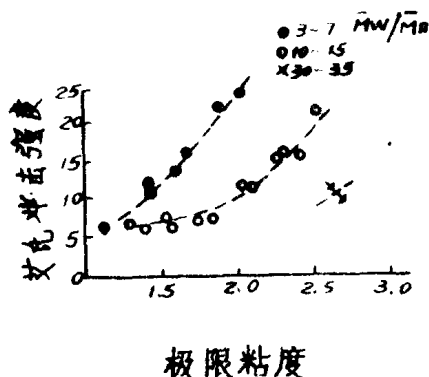


图6 聚乙烯的艾氏冲击强度

(3)、耐环境应力龟裂性 (ESCR)

在某种环境介质中，在此通常的破断应力低得多的低应力下发生龟裂的现象，这种龟裂叫做环境应力龟裂 (ESCR)。在界面活性剂或酒精中，会加速龟裂现象。

分子量越大、密度越低，耐环境应力龟裂性能越高（参见图3）。高密度聚乙烯在刚度和硬度方面是良好的，而在耐环境应力龟裂性或耐冲击性能方面是不够理想的。但是，最近由于采取增长 α 链的烯烃低聚物的共聚物，控制了分支的分布。在下降耐环境应力龟裂性的情况下，取得了高刚性化的效果。

(4)、耐大气腐蚀性

吹塑成型制品几乎是用完一次就扔掉，另外，由于聚乙烯的分子量具有较大的梯度范围，所以在使用中很少发生问题。但是，大型吹塑成型制品往往使用多次，所以耐大气腐蚀性是必要的。然而，即使

在这种情况下，只要在聚乙烯中添加2—3%的炭黑，几乎就不会发生问题。

(5)、耐药品性

聚乙烯是一种具有优异的抗化学药品性能的塑料原料，特别是高密度聚乙烯，除了一部分有机溶剂和强酸之外，即使作为容器来使用几乎不会发生问题。

(6)、渗透性

聚乙烯对氧、氮等气体和有机溶剂的阻挡性差，因此要求具有防渗透性能时，采用尼龙、涤纶等多层复合的方法比单独增加壁厚更为有效。另外，用氟气或亚硫酸气体对容器内表面进行处理，也可提高防气体渗透的性能。

1、3、材料的发展动向

1、3、1 混合材料

为了改善聚乙烯吹塑成型制品的耐气体渗透性和耐液体渗透性，已开始采用多层吹塑成型及进行各种耐渗透性方法的研究。采用聚乙烯吹塑成型制作汽车油箱，是被人们所期望的，并且有着广阔的市场，但是汽油的渗透性是个问题，在技术上和价格上也不十分理想。最近，Dupont公司提出的新的方法，被认为是大幅度改善汽油渗透性的比较简单的方法而引起了人们的注目，其要点：是在聚烯烃中加入聚酰胺或涤纶等和聚乙烯不相溶的短合型聚合物，以及作为相溶剂的少量的香芹酮酸变性聚烯烃相混合而挤出成型中空容器。这时，在挤出物中，聚酰胺或涤纶呈0.5—10 μ 的层状，分布是重要的，而均匀分散时效果并不理想，且强度也显著下降。专利的记述中，没有详细说明挤出不均匀层状聚酰胺或涤纶的条件，但如果得到在专利中所记载的效