

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.01.007

# 聚氧化乙烯挤出吹塑成型研究

郝喜海, 阳家菊, 文舒

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 为能获得性能良好的PEO水溶性薄膜, 采用直接对PEO挤出吹塑、先造粒再吹塑与改性后造粒再吹塑等方法进行了研制, 并针对改性剂(如增塑剂、稳定剂)的选择与改性剂配比量的选择进行了探讨。选用甘油为增塑剂、乙二醇为稳定剂, 并设置了PEO与增塑剂、稳定剂的质量之比分别为18:1:1, 8:1:1, 6:1:1, 7:1:1.2的4组实验进行对比研究。随着增塑剂甘油添加质量分数的增加, PEO的熔融温度降低; 稳定剂乙二醇的加入增加了PEO的热稳定性, 有效阻止了实验过程中的氧化现象。最后确定了吹塑与造粒的工艺路线与工艺条件, 找出了改性前后PEO的最佳造粒温度与最佳吹塑温度, 改性前造粒机机头位置至膜口位置的最佳温度分别为120, 122, 125, 129℃; 而改性剂用量不同, 最佳吹塑温度也不同, 且随改性剂用量的增加而减小。改性前后吹塑出的制品均出现黏度小的现象, 在以后的研究中需加入增加黏度的改性剂。

**关键词:** PEO 薄膜; 挤出吹塑; 造粒; 改性剂

中图分类号: TQ323.5

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2015)01-0035-05

## Research on PEO's Extrusion-Blown Molding

Hao Xihai, Yang Jiaju, Wen Shu

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** In order to produce the high performance PEO water-soluble film, the methods were researched by adopting direct PEO extrusion-blown molding, blow molding after granulation, and modified, granulated and then blow-molding. The choice of modifier such as plasticizer and stabilizer and the proportion of different modifiers were discussed. Experimental comparative study was conducted under the condition of the plasticizer being glycerol, stabilizer being ethylene glycol, the proportion of PEO and plasticizer, stabilizer being 18:1:1, 8:1:1, 6:1:1, 7:1:1.2 respectively. With the increase of plasticizer content of glycerol, the melting temperature of PEO is decreased. Stabilizer ethylene glycol increased the thermal stability of PEO, which effectively prevented the oxidation in the process of experiment. The process routes and process conditions of blow molding and granulating were determined. The optimal granulation temperature and blow molding temperature before and after modified PEO were found. The optimal granulation temperatures before modified were 120, 122, 125 and 129℃ in the location from the nose to membrane mouth position. Different modifier dosage would change the optimal blow-molding temperature accordingly and the temperature decreased with an increase of modifier. The products all indicated insufficient viscosity, therefore the modifier to increase viscosity should be added in future research.

**Key words:** PEO film; extrusion-blown molding; granulation; modifier

收稿日期: 2014-09-10

作者简介: 郝喜海(1962-), 男, 吉林东丰人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事包装材料与包装机械方面的教学与研究,

E-mail: 562808345@qq.com

通信作者: 阳家菊(1989-), 女, 重庆巫溪人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为包装材料学,

E-mail: xiaouyangjiaju@163.com

## 1 研究背景

聚氧化乙烯 (polyethylene oxide, PEO) 也称聚环氧乙烷, 是一种半结晶性、热塑性的水溶性聚合物。该聚合物的形态随分子量的大小而不同: 当其分子量为 200~20 000 时, 呈黏性液态或蜡状固态, 常被称为聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG); 当其分子量为  $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$  时, 呈白色可流动粉末状, 被称为聚氧化乙烯, 其分子结构式为  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  [1]。

国内外对于 PEO 的研究已经有多年的历史, 最先由德国的 I. G. Farbenindustrie 公司于 1929 年合成了 PEO [2]; 其后, 美国联合碳化物公司 (Union Carbide Corporation, UCC) 于 1958 年率先在工业上制得了相对分子量为百万以上的高聚物, 并且以商品名“POLYOX”进行销售; 日本明成化学工业株式会社于 1961 年成功制得了高分子量的 PEO, 商品名为“ALKOX”; 日本制铁化学工业株式会社于 1966 年开始工业化生产 PEO, 且以“PEO”为商品名: 这是目前世界上三大主要生产 PEO 的公司 [3-5]。

我国对 PEO 的研究相对较晚, 20 世纪 70 年代中期, 无锡化工研究所率先展开相关研究; 20 世纪 80 年代中期, 上海化工研究院开始研制烷基锌铝催化体系, 成功开发出一整套 PEO 工业生产技术 [6]。

高分子量 PEO 具有一些独特的物理性质和化学性质, 主要表现为: 1) 具有完全的水溶性; 2) 具有良好的化学稳定性, 既耐酸耐碱, 又耐细菌侵蚀, 不会腐败, 在大气中不易吸湿; 3) 柔软性和热塑性好, 易加工成型; 4) 具有絮凝作用; 5) 与其它树脂的相容性好 [7]。PEO 具备的这些优异性能, 使得其应用前景较为广阔, 在许多行业, 如医药、造纸、纺织等和其它一些精细化学品上均有应用。另外, PEO 具有较好的延伸性, 当温度高于其熔点时便可加工成各种形状或薄膜。PEO 薄膜为水溶性薄膜, 在生产过程中, 无需添加离子型活性剂, 无毒, 可用于包装, 而且其水溶性非常好, 有利于环境保护。随着与世界经济贸易的接轨, 为减少生态环境的恶化, 开发出各种性能的 PEO 膜用材料具有十分重要的意义。但目前国内外对 PEO 挤出吹塑薄膜方面的研究较少, 因此, 本文拟对其挤出吹塑成型工艺进行研究, 以期对 PEO 薄膜的应用提供理论参考依据。

## 2 实验部分

### 2.1 原料与设备

本实验所需要的主要原料与主要设备分别见表 1 和表 2。

表 1 实验原料

Table 1 Experimental materials

原料	级别	生产厂家
PEO (500 万)	工业级	广州市利厚贸易有限公司
甘油 (丙三醇)	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
乙二醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

表 2 实验设备与仪器

Table 2 The experimental equipment and instrument

仪器名称	型号	生产厂家
挤出造粒机	KE 系列	德国 Brabender 公司
塑料切粒机	SQ-80	哈尔滨特种塑料制品有限公司
塑料吹膜机	SJ-55	佛山市顺德区今明塑料机械有限公司
鼓风机	SC-1500	广州市普同实验分析仪器有限公司

### 2.2 造粒与吹塑

#### 2.2.1 工艺路线与工艺条件

对于 PEO 粉料造粒, 将 PEO 直接加入造粒机料斗中挤出造粒便可; 对改性 PEO 造粒则需要先将 PEO 与改性剂均匀混合, 然后干燥一段时间再进行造粒。不同原料配比的改性 PEO, 其造粒工艺路线相同。具体的造粒工艺路线如图 1 所示。

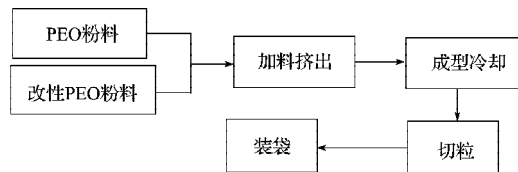


图 1 造粒工艺路线图

Fig. 1 Granulation technology roadmap

无论是对粉料吹塑还是对造粒完成的料粒吹塑, 其吹膜工艺路线一样, 为先将料加入料斗, 经挤出吹胀再定型, 即可得制品, 具体工艺路线见图 2。

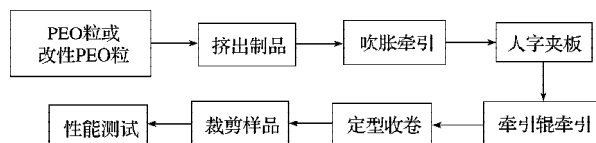


图 2 吹膜工艺路线图

Fig. 2 Film blowing technology roadmap

实验的工艺条件主要包括造粒机的加工温度、挤出速度, 吹膜机的加工温度、螺杆转速与主机牵引速度。

#### 2.2.2 实验方法

- 1) 设置好挤出吹塑机的温度, 直接对 PEO 粉料进行挤出吹塑;
- 2) 先将 PEO 粉料挤出造粒, 造完粒再对其进行吹塑;
- 3) 选择合适的改性剂与改性剂配比, 将改性 PEO 进行造粒并吹塑。

### 2.3 PEO的改性

本实验对PEO进行改性,是为了改善PEO的成型加工性能,赋予PEO良好的塑性、机械性能。

聚合物改性方法较多,主要有化学改性、共混改性、填充改性、复合增强和高分子材料的表面改性<sup>[8]</sup>。本实验选用共混改性,主要是因为共混改性与其他改性方法相比,其周期短,投资少,见效快,且操作简单,易工业化生产。

PEO可以和增塑剂、稳定剂一起制得可溶性薄膜<sup>[6]</sup>,因此选择的改性剂为增塑剂与稳定剂。

#### 2.3.1 增塑剂的选择

增塑剂可与树脂均匀混合,大多数增塑剂与树脂混合时不发生化学反应而本身保持不变,但能降低物料的玻璃化温度和塑料成型加工时的熔体黏度,提高树脂熔融状态下的流动性和制品的柔软性;少数增塑剂与树脂混合时虽发生化学反应,但能长期保留在塑料制品中,并能改变树脂的某些物理性质。本实验选用甘油作为增塑剂,因为甘油的热稳定性较好,熔点较低,沸点较高,低挥发,且不易分解,具有高温润滑性,塑化效率较高,且不与PEO相溶,作为助剂不会改变PEO的性能。PEO和多元醇类增塑剂均含有羟基,相对于其他增塑剂,二者的相容性较好。同时,甘油只含碳、氢、氧元素,无毒,有利于环保<sup>[9-10]</sup>。

#### 2.3.2 稳定剂的选择

无论是PEO固体还是PEO水溶液,随着放置时间的延长,分子量都会有所下降。这是因为PEO分子链上存在大量醚键,很容易受到氧的攻击而被氧化降解。高温加工时,氧化降解会使熔体黏度随着时间的延长而迅速下降。要抑制PEO氧化降解的速度,可加入一些稳定剂,如丁基化羟基甲苯、质量分数为5%~10%的无水异丙醇、乙二醇、乙醇等,这些物质都可以减慢PEO的氧化降解速度<sup>[11]</sup>。稳定剂可以减慢反应,保持化学平衡,降低表面张力,防止光、热分解或氧化分解等。本实验选用乙二醇作为稳定剂,因其为无色透明液体,与PEO有良好的相容性与分散性。再者,乙二醇为小分子,与PEO分子中都含有羟基基团,加入后能良好地分散在PEO分子中,削弱了PEO分子间的作用力,能够有效防止光热分解和氧化分解<sup>[9]</sup>。

#### 2.3.3 PEO与改性剂的配比

改性PEO首先要确定改性剂的用量与配比,参照《高分子材料改性技术》<sup>[8]</sup>,本实验选择如下4种配比方案:

1) 方案1。PEO、甘油、乙二醇三者的质量之比为

18:1:1,即两种改性剂的添加质量分数均为5%;

2) 方案2。PEO、甘油、乙二醇三者的质量之比为8:1:1,即两种改性剂的添加质量分数均为10%;

3) 方案3。PEO、甘油、乙二醇三者的质量之比为6:1:1,即两种改性剂的添加质量分数均为12.5%;

4) 方案4。PEO、甘油、乙二醇三者的质量之比为7:1:1.2,即甘油的添加质量分数为11%,乙二醇的添加质量分数为13%。

将原料与试剂按比例称取后进行共混,并装入烧杯,搅拌均匀,干燥后放入干净且干燥的容器或者塑料袋中备用。

## 3 结果与分析

### 3.1 PEO直接吹膜实验结果与分析

本实验首先对PEO原料进行直接吹塑研究。PEO直接吹膜实验过程中,单螺杆挤出吹膜机的主机速度为4.0 r/min,牵引速度为2.5 m/min。实验所得单螺杆挤出吹膜机加工温度与结果见表3,表3中的4个区依次是吹膜机的机头至模口位置,机头为1区,模口位置为4区。

表3 单螺杆挤出吹膜机加工温度与结果分析

Table 3 The processing temperature and result analysis of single screw extrusion-blown film machine

组别	温 度 /℃				结 果
	1 区	2 区	3 区	4 区	
①	70	70	75	75	制品中带有大量未完全熔融的PEO颗粒,制品没有黏性
②	75	80	85	85	制品中依然有未完全熔融的PEO粉末颗粒,挤出制品没有黏度
③	95	100	110	110	制品中未熔融颗粒明显减少,几乎无粉末状PEO,但制品黏度低
④	120	120	125	130	无未完全熔融PEO颗粒,制品吹胀时一吹即破,黏度低,塑性差
⑤	145	145	150	152	制品出现“烧焦”现象,并伴随有刺激性气味

由于PEO的熔点为65~67℃,故将初始加工温度设定较低,见方案组①。在所有实验过程中,设定温度后要预热一段时间再进行实验,以保证温度的精确性。吹出的制品带有未完全熔融的PEO颗粒,说明温度较低,需要升高温度以使PEO完全熔融再进行薄膜吹塑。当温度升高到方案组③时,挤出制品的黏度低,不能进行吹塑,说明此温度不适宜,需继续升温。到方案组⑤的温度时,制品已经出现发黄的现象,说明温度已经超过PEO的最佳吹塑温度。以上实验结果表明:直接对PEO粉末吹膜不能成功,故考虑先对它进行造粒后再进行吹膜研究。

颗粒状树脂与粉末状树脂相比,在成型加工中具有以下优点:

1) 过细的粉末料在吹塑成型过程中,堆积密度较小,烧结时气孔较大,使得成型后的材料性能不好,而颗粒状树脂堆积密度较大,加工成型性好,且成型后的材料性能优于粉末料;

2) 粉末料容易散入空气中,而颗粒料对挤出机和生产环境均无污染;

3) 颗粒料进料比粉末料进料容易;

4) 粉末料中若加入增塑剂、稳定剂等助剂对材料进行改性,人工搅拌后在吹塑机螺杆中并不能充分混合均匀,而通过造粒可以均匀混合以保证实验的精确性<sup>[12]</sup>。

### 3.2 PEO 造粒并吹膜实验结果与分析

PEO 造粒并吹膜实验过程中,单螺杆挤出造粒机的转速为 40 r/min。实验所得单螺杆挤出造粒机加工温度与结果见表 4,表中的 1~4 区分别为造粒机机头位置至膜口位置的温度。

表 4 单螺杆挤出造粒机加工温度与现象

Table 4 The processing temperature and phenomenon of single screw extruder granulator

组别	温 度/℃				现 象
	1 区	2 区	3 区	4 区	
①	95	99	100	105	挤出的 PEO 为白色,表面伴随少量 PEO 粉末
②	120	122	125	129	白色,未出现白色粉末,表面光滑,人为拉伸塑性较好
③	130	134	136	139	偏黄,表面光滑,塑性好
④	140	143	149	150	发黄现象严重,甚至变黑

实验过程中发现,PEO 造粒加工的温度可以在较大的范围内变化。设定温度在组别①~②间,挤出的 PEO 均为白色,且表面光滑,对刚挤出的 PEO 进行人为拉伸,其弹性较大,黏度较好。温度继续升高至③时,挤出的 PEO 出现发黄现象,表明造粒加工温度不适宜。因此最后选定造粒的最佳温度为第②组加工温度,即造粒机机头位置至膜口位置的温度分别为 120, 122, 125, 129 ℃。

接下来对造好的 PEO 粒进行吹膜研究,在该实验过程中,挤出吹膜机的转速为 4.0 r/min,牵引速度为 2.8 m/min。实验所得 PEO 粒挤出吹膜加工温度与现象见表 5。对造好的 PEO 粒进行吹膜研究时,首先设定初始温度,由于是对造粒后的 PEO 粒进行吹膜,故温度设定要比造粒时稍高。实验过程中发现,温度过低时,制品的黏度小,塑性差,不能成型。将温度升高后,材料的黏度与塑性有所提高,但仍不能成型。到第④组温度时,制品发黄变黑,说明温

度已超过吹膜的最佳温度,若继续升温,挤出的制品无法成型。

表 5 PEO 粒挤出吹膜加工温度与现象

Table 5 The PEO grain extrusion-blown film processing temperature and phenomenon

组别	温 度/℃				现 象
	1 区	2 区	3 区	4 区	
①	90	95	98	100	制品黏度低,塑性差,不能成型
②	110	112	116	120	制品黏度低,不能成型
③	125	126	130	135	黏度低,塑性差,撕裂现象明显,不能成型
④	150	156	160	162	制品发黄,黏度小

由上述实验结果可知,无论是直接对 PEO 原料吹塑还是先对 PEO 造粒再吹塑,都无法将 PEO 吹塑成型,因此,在对 PEO 进行吹塑研究前,需要对其进行改性处理。

### 3.3 改性 PEO 造粒实验

加入 PEO 中的改性剂的配比量不同,造粒所用的温度也不同,经实验研究,改性 PEO 的最佳造粒温度如表 6 所示。

表 6 改性 PEO 最佳造粒温度

Table 6 The optimal granulation temperature of modified PEO

方案	温 度/℃			
	1 区	2 区	3 区	4 区
1	105	120	120	130
2	100	115	115	120
3	105	107	110	115
4	103	105	110	115

由表 6 可知,随着改性剂用量的增加,挤出温度随之降低,也就是说甘油的加入降低了 PEO 的熔融温度。将最佳温度下挤出的 PEO 切粒并装好,以用于吹膜实验。

### 3.4 改性 PEO 吹膜实验结果与分析

将造好粒的改性 PEO 进行吹膜实验,吹膜时的温度应比造粒温度稍高,以便 PEO 粒完全熔融。实验过程中,挤出吹膜机的主机速度为 4.10 r/min,牵引速度为 2.47 m/min。具体的吹膜加工温度和实验现象见表 7。

作为改性后的 PEO,挤出吹塑的制品与改性前挤出吹塑出的 PEO 相比,其性能各方面均有所改善,黏度与塑性均有所增加,在不进行吹胀时不会撕裂开,制品表面也较之前光滑。从表 7 所示实验现象中可看出:方案 2 吹塑出的制品性能比方案 1 好,方案 3 与方案 2 相比,制品性能较好,如拉伸强度有所减小,断裂伸长率增大。方案 4 中 2 种改性配比量不同,稳定剂乙二醇比增塑剂甘油的加入量多,与其它 3 种

方案相比,差别不大。

**表7 改性PEO吹膜加工温度与现象**  
**Table 7 Modified PEO blown film processing temperature and the phenomenon**

方案	温 度/℃				现 象	
	1区	2区	3区	4区		
1	①	115	125	125	135	制品发白, 撕裂强度大, 弹性小, 黏度低
	②	130	140	140	140	制品为白色, 不能吹胀, 塑性低
	③	145	150	155	160	发黄, 厚度大, 不能吹胀, 黏度小
2	①	110	120	120	125	制品易裂开, 塑性较差, 黏度较小
	②	120	128	130	135	制品可被吹胀, 吹胀比约为1, 吹出的制品厚度大, 透明度差
	③	130	135	139	145	与上组温度相比, 制品较黄, 厚度较厚, 黏度与塑性较差
3	①	105	110	110	115	制品发白, 黏度小, 表面撕裂明显
	②	118	124	126	128	塑性低, 吹胀比小, 厚度大, 易撕裂
	③	129	135	135	145	制品变黄, 撕裂强度大
4	①	105	106	110	115	制品易裂开, 塑性差, 撕裂明显
	②	115	120	125	129	吹胀比小, 厚度大, 透明度差
	③	130	135	137	145	变黄, 塑性差

## 4 结论

1) 比较改性前后的两个吹塑结果可知, 改性后的PEO吹塑出的制品性能较改性前有所改善, 甘油的加入降低了PEO的熔融温度, 乙二醇的加入增加了PEO的热稳定性能。

2) 比较改性剂用量的4个方案可知, 随着改性剂用量的增加, 挤出吹塑的温度有所下降, 说明随着增塑剂的增加, 树脂的熔融温度降低; 而通过观察实验现象可得知, 稳定剂在一定范围内对挤出吹塑实验影响不大。

3) 所有加工温度下, 吹出的PEO制品都存在黏度较差的现象。因此, 在以后的研究中, 可加入增加黏度的助剂以改善PEO的黏度。

### 参考文献:

- [1] 张亨. 聚氧化乙烯的应用开发[J]. 江苏化工, 2000, 28(11): 25-27.  
 Zhang Heng. The Application and Development of PEO[J]. Jiangsu Chemical Industry, 2000, 28(11): 25-27.
- [2] 孙桂香, 罗勇, 陆平晔. 聚氧化乙烯催化剂研究进展[J]. 高分子通报, 2012(9): 49-55.  
 Sun Guixiang, Luo Yong, Lu Pingye. The Review of the Catalyst System of Poly(Ethylene Oxide)[J]. Polymer

- Bulletin, 2012(9): 49-55.
- [3] 周祥兴. 水溶性薄膜[J]. 中国包装工业, 2002(5): 23-25.  
 Zhou Xiangxing. Water-Soluble Film[J]. China Packaging Industry, 2002(5): 23-25.
- [4] 严瑞暄. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 245-305.  
 Yan Ruixuan. Water-Soluble Polymer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 245-305.
- [5] 孟建. 高分子量聚氧化乙烯的制备[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.  
 Meng Jian. Preparation of High Molecular Weight Poly(Ethylene Oxide)[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [6] 杜艳芬, 韩卿. 聚环氧乙烷的合成及应用[J]. 西南造纸, 2003(1): 23-26.  
 Du Yanfen, Han Qing. The Synthesis and Application of PEO[J]. Southwest Pulp and Paper, 2003(1): 23-26.
- [7] 胡志斌, 谢来苏. PEO特性及其在造纸中的应用[J]. 天津造纸, 2000(1): 31-34.  
 Hu Zhibin, Xie Laisu. The Properties and Application of PEO in Paper Making Industry[J]. Tianjin Paper Making, 2000(1): 31-34.
- [8] 王琛, 严玉蓉. 高分子材料改性技术[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2007: 10-65.  
 Wang Chen, Yan Yurong. Modification Technology of Polymer Materials[M]. Beijing: China Textile Press, 2007: 10-65.
- [9] 周祥兴. 中外塑料改性助剂速查手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009: 109-174.  
 Zhou Xiangxing. Chinese and Foreign Plastic Modified Additives Handbook[M]. Beijing: China Machine Press, 2009: 109-174.
- [10] 陈来鹏. 聚乙烯醇吹塑薄膜的研究[D]. 太原: 中北大学, 2006.  
 Chen Laipeng. Study of PVA Blow Molding Film[D]. Taiyuan: North University of China, 2006.
- [11] 崔凤霞, 郭春梅, 王开林, 等. 聚氧化乙烯(PEO)的合成及应用[J]. 精细石油化工, 1999(6): 41-44.  
 Cui Fengxia, Guo Chunmei, Wang Kailin, et al. The Synthesis and Application of Poly(Ethylene Oxide)(PEO)[J]. Speciality Petrochemicals Industry, 1999(6): 41-44.
- [12] 汪多仁. 聚氧化乙烯的合成与应用[J]. 上海造纸, 2001, 32(1): 45-46.  
 Wang Duoren. The Synthesis and Application of PEO[J]. Shanghai Paper Making, 2001, 32(1): 45-46.

(责任编辑: 廖友媛)