

酸性卫生间清洗剂对塑料瓶的选择性

卢志敏

(广州市浪奇实业股份有限公司, 广东 广州 510627)



摘要: 通过比较聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)三种材料的理化性能指标,对用于酸性卫生间清洗剂的三种材料及其共混材料的包装瓶进行包材适用性测试。测试包括了包装瓶的跌落测试、高温测试及长期贮存的堆压测试,并对HDPE/LDPE(90:10)塑料瓶、HDPE塑料瓶及市售稳定产品的包装瓶进行示差扫描量热分析。结果表明,PET塑料瓶不适宜用于装置酸性卫生间清洗剂,HDPE瓶和HDPE共混PP瓶能通过部分测试,当HDPE与LDPE质量比为90:10混时,能够通过所有测试。

关键词: 聚乙烯;聚丙烯;聚对苯二甲酸乙二醇酯;酸性卫生间清洗剂

中图分类号: TQ322.2

文献标志码: A

引文格式: 卢志敏. 酸性卫生间清洗剂对塑料瓶的选择性[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(1): 156-160.

LU Zhimin. Selectivity of Acid Toilet Cleaner on Plastic Bottles[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(1): 156-160.

目前,用于洗涤剂包装的塑料瓶一般有聚乙烯(PE)塑料瓶、聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料瓶。常规的液体洗涤剂/化妆品产品,如洗洁精、洗衣液、洗手液、沐浴液等产品,基本为表面活性剂体系,pH值一般在5~9范围内,不会对包装瓶产生化学作用,在长期贮存的情况下包装瓶一般不会发生变形、爆裂等现象,对包装材料并没有太严格的选择性。但卫生间清洗剂一般为强酸性体系,只有少量的表面活性剂。通过对市面上卫生间清洗剂长期的考察及对公司自有产品的观察,发现普遍存在包装瓶变形的现象。通过研究不同材质的塑料瓶的性能,为酸性卫生间清洗剂包装瓶材料的应用和开发提供基础数据。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

酸性卫生间清洗剂,其主要原料为异构十碳醇聚氧乙烯醚(XP-80,工业品,巴斯夫)、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO7,工业品,中海壳牌)、浓盐酸(工业品)、浓硫酸(工业品)、高密度聚乙烯(HDPE,中海壳牌 5021D)、低密度聚乙烯(LDPE,中海壳牌 2426H)、聚丙烯(PP,韩国SK R520Y)。

差示扫描量热仪(德国耐驰,DSC200PC),分析天平(梅特勒-托利多,ME 204),电子天平。

收稿日期: 2021-09-22

作者简介: 卢志敏(1980-),广东省东莞人,硕士研究生,高级工程师,主要研究方向为日用化学品配方开发及性能研究

1.2 测试方法

1.2.1 跌落试验

往标称净含量为 600 g 的包装瓶中注入 600 g 的水,从 80 cm 高处垂直自由下落,着地后观察包装瓶的外观有无爆裂、破损或变形。每种配方的包装瓶的测试个数为 20 个,不允许有破裂。

1.2.2 高温试验

往标称净含量为 600 g 的包装瓶中注入 60 g 的酸性卫生间清洗剂,置于 60 ± 5 °C 下 72 h。观察试验后包装瓶的外观有无爆裂、破损或变形。每种配方的包装瓶的测试个数为 20 个,若有 70% 以上并无爆裂、破损或变形,外观不变,则认为该配方包装瓶通过该项测试。

1.2.3 堆压试验

往标称净含量为 600 g 的包装瓶中注入 600 g 的酸性卫生间清洗剂,装箱并于室温下堆压。堆压高度为 5 层,时间为 3 个月。堆压试验结束后,拆开最低一层包装箱,观察包装瓶外观,有无变形、歪头或爆裂现象。如有歪头或爆裂现象,则该配方包装瓶

不通过测试,但可以允许包装瓶有极轻微的变形,但变形比例不超过 20%。

1.2.4 示差扫描量热分析

准确称量干净干燥的试样 (10 ± 0.2) mg, 先将其置于铝制坩锅,然后置于样品池,在氮气氛围下进行升温,设定升温速率为 5 °C/min,测试温度为 28~200 °C。待测试完成后,数据导出并保存。

2 结果与讨论

2.1 原料选择

根据合成的单体和合成工艺的不同,可以生产出众多的适应不同环境使用的塑料制品。广泛用于中空包装材料(瓶)的主要原料有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),其中聚乙烯分为高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)等,以上材料的理化性能指标列于表 1^[1]。

表 1 原料的主要理化指标
Table 1 Main physical and chemical indexes of different materials

性能	LDPE	HDPE	PP	PET
密度/(g·cm ⁻³)	0.91~0.925	0.94~0.965	0.89~0.91	1.35~1.40
透明性	半透明、透明	半透明、透明	半透明	透明
水蒸气透过性	低	很低	很低	中
透 O ₂ 性	很高	高	高	低
CO ₂ 透过性	很高	高	中、高	低
耐酸性	好、很好	可以、很好	可以、很好	可以、好
耐醇性	可以、很好	好	好	好
耐碱性	好、很好	好、很好	很好	不好、可以
耐矿物油	好	可以	可以	好
耐溶剂性	不好、可以	不好、好	坏、好	好
耐热性	可以	可以、好	好	坏、可以
耐寒性	很好	很好	坏、可以	好
耐太阳光	可以	可以	可以、好	好
韧性	低	中	中、高	中、高
耐冲击性	极好	好、很好	坏、好	好、极好
典型应用	洗洁精、漂白粉、牛奶、巧克力、糖浆、工业洗涤剂、药品、化妆品、糖浆、橘子			
	化妆品、日用品、药品	克力、糖浆、工业洗涤剂、粉末、药品、化妆品、润滑油、食品	汁、洗涤剂、牙膏、香波	碳酸饮料、牙膏、液体、食用油、药品、化妆品

在实际生产中,由于低密度聚乙烯(LDPE)和线型低密度聚乙烯(LLDPE)的质材较软,单独使用不能吹塑成型,只能作为薄膜使用,但适量加入其他材料可共混吹塑成型。聚丙烯(PP)因为质材较硬,吹塑成型需要较高的加工条件。聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为对苯二甲酸和乙二醇的缩聚物,在酸或碱的环境下有水解的趋势,在光照的条件下该趋势还会更明显。实验室小试的卫生间清洗剂样品用PET瓶贮存一段时间后,大部分瓶身出现发白破裂现象。因此,PET包装瓶不能用于盛强酸性的卫生间清洗剂。

2.2 性能测试

2.2.1 高密度聚乙烯(HDPE)共混低密度聚乙烯(LDPE)

由于LDPE的耐酸性比HDPE略胜一筹,但由于LDPE质地偏软,加入量过多会给吹塑成型过程

造成困难,瓶的手感也会较软,受压受热容易变形。跌落试验是模拟物流过程中的极端状态,高温试验是模拟贮存过程中的极端状态,堆压试验反映了常规的贮存情况,这三个测试都对实际应用有指导性作用,而且都需要通过才能进入大生产的应用。调整LDPE的比例和包装瓶的质量,进行跌落试验、高温试验和堆压试验,测试结果分别列于表2和表3。

表2 HDPE/LDPE共混测试结果(瓶重61g)

Table 2 Testing result of HDPE and LDPE mixtures (bottle weight 61g)

HDPE/LDPE混合比例	跌落试验通过率/%	高温试验通过率/%	堆压试验
100:0	100	75	严重变形
90:10	75	75	外形完好不变
80:20	75	65	均无破裂
70:30	75	65	断颈和歪头

表3 HDPE/LDPE共混测试结果(瓶重66g)

Table 3 Testing result of HDPE and LDPE mixtures (bottle weight 66g)

HDPE/LDPE混合比例	跌落试验通过率/%	高温试验通过率/%	堆压试验结果
100:0	100	75	严重变形
90:10	75	75	
80:20	75	65	外形完好不变,均无破裂、断颈和歪头
70:30	75	60	

由表2和表3可知:无论瓶重为61g或66g,加入少量的LDPE可明显改善堆压后的包装瓶的外形,表明瓶重对跌落试验、高温试验以及堆压试验的结果影响不大;随着LDPE用量的增加,瓶身高温试验通过率下降,其原因可能为LDPE的耐高温性能比HDPE差,且在酸和表面活性剂的共同作用下高温性能进一步下降。但在成型加工过程中发现,按照常规HDPE瓶的生产工艺条件,瓶肩和瓶口稍有批峰。批峰的产生可能是工艺方面的问题,也有可能是模具方面的问题。温度过高,塑料的粘度低、流动性过大,熔体突入模具配合间隙的能力愈强,就会导致批峰的产生,可通过降低吹塑压力、降低料体温

度、降低料体的流动速度,从而使塑料流动性降低,减少批峰的产生。另一方面,由于模具缺陷或机台锁模力不足,产生张开力大于锁模力时,模具胀开,使塑料溢出,造成批峰,通过改进模具也可以在很大程度上解决批峰的问题。

2.2.2 高密度聚乙烯(HDPE)共混聚丙烯(PP)

观察厂家提供的聚丙烯塑料瓶发现,聚丙烯塑料瓶质地硬,长期存放酸性卫生间清洗剂并不发生变形,但单螺杆挤出机难以进行纯聚丙烯塑料瓶的生产,而且聚丙烯成本较高。为了适应生产条件和控制成本,以及测试聚丙烯的性能,在高密度聚乙烯里共混10%的聚丙烯,测试结果列于表4。

表4 HDPE/PP共混测试结果

Table 4 Testing result of HDPE and PP mixture

HDPE/PP混合比例	跌落试验通过率/%	高温试验通过率/%	堆压试验结果
90:10	100	10	外形完好不变,均无破裂、断颈和歪头

由表 4 可知:高密度聚乙烯共混少量聚丙烯也可以明显改善堆压后的包装瓶的外形,而且在成型加工过程中不会产生批峰,连接口较平滑;但该配方包装瓶的高温试验通过率低,可能由于加入了聚丙烯,使塑料瓶硬度增加,在高温和酸的作用下瓶底容易破裂。

2.2.3 高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和聚丙烯三元共混

高密度聚乙烯分别与低密度聚乙烯或聚丙烯共混均能够明显改善堆压后的包装瓶的外观,但低密度聚乙烯和聚丙烯各有优缺点。为了糅合三者的性能,希望塑料瓶既有一定的硬度,又有一定的柔韧性,将高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和聚丙烯进行三

元共混,结果列于表 5。

在成型加工过程中,塑料瓶并没出现批峰,接口也较平滑。但从表 5 可以发现,在包装瓶堆压后的外形方面,试验结果与预期猜测的差距很大,其原因可能为三种原料均为非极性分子材料,分子间作用力较小,而且试验中的混料采取人工混料的方式,导致三种原料并没有混合均匀,造成微观的相分离。原料混合的种类超过两种时,若将所有原料在低温下高速研磨,混合均匀,或者采取预混造粒,得到粒度比较小的颗粒,然后再进行进一步的高速搅拌混合,吹塑成型,各种原料就可能较容易达到分子间的均匀混合。

表 5 HDPE/LDPE/PP 三元共混测试结果

Table 5 Testing result of HDPE, LDPE and PP mixture

HDPE/LDPE/PP	跌落试验通过率/%	高温试验通过率/%	堆压试验结果
80:10:10	95	70	出现不同程度的较严重变形,变形严重的包装瓶还在瓶肩处出现破裂

2.2.4 填充料的影响

对于热塑性塑料加入填充料的目的主要是降低成本,常用的填料主要为天然矿物及工业废渣等,此外还有木粉和果壳粉等有机填料及废热固性塑料粉等。多数无机填料,特别是粒径大的填料加入会明显降低产品的力学性能。在当前塑料价格节节上涨的情况下,包装成本也大幅上扬,加入填充料无疑是

一个降低包装成本的简单方法。由于酸性卫生间清洗剂的配方的特殊性,对塑料瓶的力学性能具有较高的要求,如果加入填充料不当,会令产品外观发生严重变形。在几个塑料瓶的配方基础上,加入 20% 的碳酸钙填充料,考察填充料对塑料瓶性能的影响,其结果列于表 6。

表 6 填充料对包装瓶性能的影响

Table 6 Influence of filling on bottles

塑料瓶配方	跌落试验 通过率/%	高温试验 通过率/%	堆压试验
20% 填充料+10% 低密 PE+高密 PE	100	90	均有不同程度的严重变形,但均无爆裂、掉头和歪颈现象
20% 填充料+10% PP+高密 PE	100	85	
20% 填充料+高密 PE	100	20	

由表 6 可知,包装瓶混入填充料后,会严重影响堆压后的产品外观,包装瓶出现明显的变形。这是因为在填充料使用不当时,填充料就会成为材料中的应力集中点,导致材料性能的下降。因此,当进行新配方酸性卫生间清洗剂的生产时,要对其包装瓶使用的填充料进行充分的试验,以保证产品质量。

2.2.5 示差扫描量热分析

为了进一步比较通过前期堆压试验、跌落试验及堆压试验的 HDPE/LDPE (90:10) 塑料瓶及 HDPE 塑料瓶的热力学数据,分别对 HDPE 塑料瓶(LNHDPE)和 HDPE/LDPE 塑料瓶(LNMPE)及市售存放 1 年不变形的塑料瓶(MKPE)产品进行示

差扫描量热法(DSC)分析,结果如图1所示.

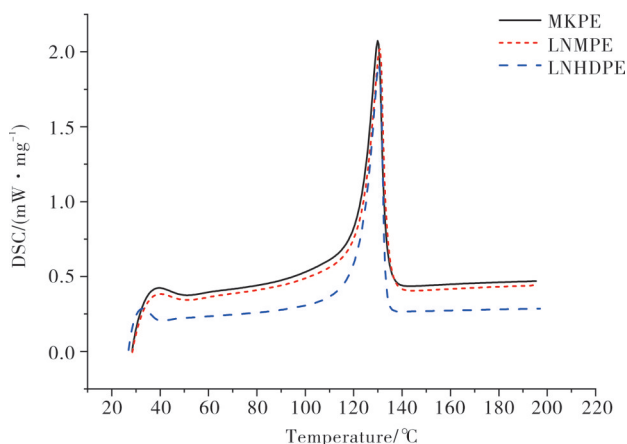


图1 塑料瓶的DSC曲线图

Fig. 1 DSC figure of bottles

从图1可见,市售不变形塑料瓶(MKPE)产品的热分析曲线与HDPE/LDPE(90:10)塑料瓶(LNMPE)的曲线基本重合,尤其在熔点范围内峰形基本相同,虽然HDPE塑料瓶(LNHDPE)的熔点与上述两者相同,但峰形明显比MKPE和LNMPE

的窄.由此可以估计,市售不变形产品的塑料瓶(MKPE)为HDPE/LDPE塑料瓶(LNMPE).

3 结论

酸性卫生间清洗剂对塑料包装瓶有严格的选择性,除了要进行常规的跌落试验外,还需要进行高温试验以及堆压试验.

PET瓶易爆裂,纯HDPE瓶能通过跌落试验和高温试验,但堆压试验容易变形. HDPE和PP共混瓶均可通过跌落试验和堆压试验,但高温试验不通过. HDPE和LDPE及PP共混瓶跌落试验均合格,但高温试验和堆压试验均不通过. 瓶子添加填充料后,堆压试验中均出现不同程度的变形. HDPE和LDPE按一定比例共混所制得的瓶可以通过跌落试验、高温试验及堆压试验的测试.

参考文献:

- [1] 周祥兴,任显城.塑料包装材料成型及应用技术[M].北京:化学工业出版社,2003.

Selectivity of Acid Toilet Cleaner on Plastic Bottles

LU Zhimin

(Lonkey Industrial Co., Ltd., Guangzhou 510627, China)

Abstract: Compared the main physical and chemical indexes of polyethylene(PE), polypropylene(PP), and polyethylene terephthalate(PET), the suitability tests of the above three materials and their mixtures bottles were done on the acidic toilet cleaner, the tests including falling test, high-temperature test, and long-time storing test, and the DSC of mixture of HDPE and LDPE bottle, HDPE bottle and stable market bottle was also done. The results showed that PET bottle was not suitable to use for acidic toilet cleaner, and HDPE bottle and HDPE mixed PP bottle could pass some tests, and 90% percent of HDPE mixed with 10% percent LDPE could pass all the tests.

Key words: polyethylene(PE); polypropylene(PP); polyethylene terephthalate(PET); acidic toilet cleaner