

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.06.013

冷却方式对滚塑制品结晶性能和力学性能的影响

温原¹,毛宪朋¹,丁学宁²

(1. 浙江瑞堂塑料科技有限公司, 浙江宁波 315323; 2. 大连环球矿产股份有限公司, 辽宁大连 116600)

摘要:采用不同冷却方式(水冷、风冷、自然冷和保温冷),对滚塑级线型低密度聚乙烯的结晶性能和力学性能进行了研究。结果表明,滚塑加工的冷却过程符合牛顿冷却定律,冷却系数和结晶度有着良好的线性关系,并从非等温结晶动力学理论中推导出符合牛顿冷却定律的结晶动力学方程;同时发现,结晶度和材料的拉伸强度、弯曲及冲击性能有着良好的线性关系,这为滚塑加工过程中,通过控制冷却系数,精确控制制品的力学性能提供了理论基础和实验案例。

关键词:滚塑;牛顿冷却定律;冷却系数;结晶度;力学性能;线性回归方程

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)06-0066-04

Influence to Crystalline Property and Mechanical Property of Rotomolding Product by Cooling Method

Wen Yuan¹, Mao Xianpeng¹, Ding Xuening²

(1. Zhejiang Rotoun Plastic Technology Co. Ltd., Ningbo 315323, China; 2. Dalian Huanqiu Minerals Co. Ltd., Dalian 116600, China)

Abstract : Using different cooling methods, including water cooling, air cooling, natural cooling and insulation cooling, a research was made on crystalline properties and mechanical properties of rotomolding grade linear low density polyethylene. The result show that the cooling process of rotomolding producing conforms to Newton cooling law, the cooling coefficient has well linear relation with crystallinity, and from non-isothermal crystallization kinetics theory a crystallization kinetics equation is deduced, which conforms to Newton cooling law. Moreover, it is found that, crystallinity has well linear relation with material's tensile strength, bending and impact properties. This study provides a theoretical basis and experiment case for rotomolding process that through controlling the cooling coefficient, the product's mechanical properties can be precisely controlled.

Keywords : rotomolding ; Newton cooling law ; cooling coefficient ; crystallinity ; mechanical property ; equation of linear regression

在滚塑成型工艺中,塑料熔体依靠重力流动,没有压力辅助,其在成型的同时经历熔融和冷却过程,可控的参数较少,这使得滚塑制品的性能对成型工艺更为敏感。在冷却过程中,热量从模具内部依次通过材料、模具传导到模具外部,为单向自然传递,在冷却过程中可控的参数仅有冷却方式和冷却时间^[1]。这种粗放的工艺控制过程,引起滚塑制品的力学性能变动大,质量稳定性差,因此,深入研究冷却方式对滚塑制品性能的影响规律,寻找精确控制制品性能的方法,有着重要的意义。

不同的冷却方式会造成材料的冷却速率有差异,冷却速率影响到材料的结晶过程,从而使结晶度、片晶厚度有所不同,进而影响到材料的各项性能^[2]。对于同一材料同一加工工艺而言,结晶度是造成制品力学性能变动的根本原因^[3]。如果能建立工艺参数和材料结晶度之间的联系,也就为间接控制

材料的力学性能创造了条件。

苑东兴等^[4]研究了冷却速率对齐鲁石化生产的线型低密度聚乙烯(PE-LLD) 7149U性能的影响,但其数据是通过注塑和模压方式进行的,注塑和模压方式均为有压加工,压力也同时会对材料性能造成影响,而滚塑为无压加工,因此该结果不能完全代表滚塑加工过程。P. Ramkumar等^[5]研究了冷却过程对滚塑制品的断裂韧性的影响,结果发现,快速冷却的方法有利于提高滚塑产品的断裂韧性。但其文献没有指出对其它力学性能的影响。笔者使用滚塑成型工艺,在其它加工条件不变的情况下,测量了不同冷却方式下的冷却系数,并对相应制品的结晶情况、密度和常规力学性能进行了测定,分析了不同冷却方式下滚塑制品各项指标的变化规律并建立了相互联系。

联系人:温原,高级工程师,主要从事滚塑专用料的研究

收稿日期:2017-03-24

1 实验部分

1.1 主要原材料

滚塑级 PE-LLD 粉料: LLD871P, 浙江瑞堂塑料科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

烘箱式滚塑机: BF-1000 型, 浙江本凡机械有限公司;

模内无线测温仪: W-4 型, 温岭旭日滚塑科技有限公司;

电子万能试验机: WDT-W 型, 承德精密仪器制造有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XC-22ZD 型, 承德精密仪器制造有限公司;

密度天平: JA2003 J 型, 上海越平科学仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC-100 型, 宁波瑾瑞仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 PE-LLD 粉料按预定用量投入边长为 30 cm 的正方体滚塑机模具中, 在模具内部安置测温仪探头, 用以测量材料的温度, 按表 1 的工艺对 PE-LLD 粉料进行滚塑加工, 其中冷却速度的高低顺序为: 水冷>风冷>自然冷>保温冷。将滚塑成型的制品按照 GB/T 11997-2008 中 4.4 的要求, 通过机加工方式加工成标准试样。试样在温度为 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, 湿度为 $(50 \pm 10)\%$ 的环境下进行状态调节 40 h 后待测。

表 1 滚塑加工工艺

项 目	冷却方式			
	水冷	风冷	自然冷	保温冷
炉温 / $^\circ\text{C}$	270	270	270	270
材料最高温度 / $^\circ\text{C}$	215	215	215	215
大臂转速 / $(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	4	4	4	4
轴转速 / $(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	5	5	5	5
加热时间 / min	30	30	30	30
冷却时间 / min	2	25	90	270
冷却过程	出炉后将模具放入 32 $^\circ\text{C}$ 水中进行冷却	出炉后在 25 $^\circ\text{C}$ 环境中风冷	出炉后在 32 $^\circ\text{C}$ 环境中自然冷却	出炉后在 32 $^\circ\text{C}$ 环境中加热进行保温冷却
脱模温度 / $^\circ\text{C}$	37.0	40.0	40.0	41.9

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率 50 mm/min, 试样选用 1B 型。

弯曲性能按照 GB/T 9341-2000 测试, 试验速度 10 mm/min, 试样宽度 10 mm, 跨厚比 16:1。

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测

试, 试样宽度 10 mm, 缺口为 A 型。

密度按 GB/T 1033.1-2008 测试, 选取冲击后的断裂试样, 采用浸渍法。

参照 GB/T 19466.3-2004 进行 DSC 测试, 得出熔融焓 ΔH_m 和熔融峰温度 T_{pm} , 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 起始温度 90°C , 终止温度 140°C 。按式 (1)~式 (3) 计算试样的结晶度 X_c , 晶体结构长周期 $L^{[6]}$, 晶片厚度 $L_c^{[7]}$ 。

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \quad (1)$$

$$L \approx L_c / X_c \quad (2)$$

$$L_c = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f} \times \frac{T_{mo}}{T_{mo} - T_{pm}} \quad (3)$$

式中: ΔH_m^0 ——结晶度为 100% 的聚乙烯熔融吸收的热焓, 取 $287.3 \text{ J/g}^{[8]}$;

σ_e ——晶片表面自由能 (聚乙烯为 $9 \times 10^{-6} \text{ J/cm}^2$);

ΔH_f ——每单位体积的熔融热, 取 280 J/cm^3 ;

T_{mo} ——平衡熔融温度, 取 414.6 K 。

2 结果与讨论

2.1 不同冷却方式下的冷却系数

从牛顿冷却定律的积分式可知^[9]:

$$\ln\left(\frac{T-C}{T_0-C}\right) = kt \quad (4)$$

式中: T ——物体温度, $^\circ\text{C}$;

T_0 ——物体初始温度, $^\circ\text{C}$;

C ——环境温度, $^\circ\text{C}$;

k ——冷却系数, $^\circ\text{C}/\text{min}$;

t ——冷却时间, min。

在 4 种不同冷却方式下, 选取 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 的数据, 以 t 对 $\ln[(T-C)/(T_0-C)]$ 作图, 得到的相关参数见表 2, 由最小二乘法得出回归曲线, 设置截距为 0, 曲线斜率为冷却系数 k 。可以看出, 得到的冷却系数 k 值有较好的线性, 随着冷却速度的降低, 冷却系数绝对值逐渐下降, 其相关系数 R^2 均大于 0.96, 这说明试验选取的 4 种冷却方式, 其冷却规律均符合牛顿冷却定律。

表 2 不同冷却方式下的试验参数和 k 值

冷却方式	$T_0 / ^\circ\text{C}$	$C / ^\circ\text{C}$	$k / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
水冷	215	23	-1.388 74	0.971 9
风冷	152	25	-0.098 54	0.974 1
自然冷	145	32	-0.038 92	0.967 1
保温冷	154	35	-0.012 65	0.996 2

2.2 DSC 实验结果

从 DSC 实验得出的数据见表 3。由表 3 可以

看出,随着冷却速度的减缓,材料的结晶过程逐步完善,结晶度和片晶厚度逐渐增加,从而引起外推熔融起始温度、熔融峰温度,外推熔融终止温度均向高温方向偏移。这个结果符合常规的聚乙烯结晶动力学过程^[10]。

表3 冷却方式对DSC实验结果的影响

冷却方式	$T_{\text{cim}}^{1)}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{pm}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{efm}}^{2)}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{m}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_{\text{c}}/\%$	熔程 ^{3)/} $^{\circ}\text{C}$	L_{c}/nm	L/nm
水冷	123.6	130.5	134.5	134.3	46.75	10.9	24.3	52.1
风冷	123.8	132.0	136.1	158.6	55.22	12.3	28.2	51.1
自然冷	124.5	132.4	137.5	163.4	56.86	13.0	29.5	51.8
保温冷	125.5	133.2	138.2	171.9	59.83	12.7	32.3	54.0

注:1) T_{cim} 为外推熔融起始温度;2) T_{efm} 为外推熔融终止温度;3)熔程= $T_{\text{efm}}-T_{\text{cim}}$ 。

T. Ozawa^[11]给出了一种处理高聚物的非等温结晶动力学的方法,被业内广泛应用。在推导过程中,Ozawa默认冷却速率 a 为正的常数, $dT/dt=a$,则其推导结果为如下方程:

$$1 - X_{\text{c}} = \exp[-P(T)/a^n] \quad (5)$$

式(6)中的 n 为Ozawa指数, $n = m+2$ (m 是Avrami指数),牛顿冷却定律的微分式为:

$$dT/dt = k(T - C) \quad (6)$$

将式(6)引入推导过程,取代 a ,式(5)变为:

$$1 - X_{\text{c}} = \exp[-P'(T)/|k|^n] \quad (7)$$

式(7)中 $P'(T)$ 是冷却函数,与成核方式、成核速率、晶核的生长速率等因素有关,是温度的函数,其表达式如下:

$$P'(T) = g \int_{T_0}^T N_{\text{c}}(\theta) [R_{\text{c}}(T) - R_{\text{c}}(\theta)]^{n-2} V(\theta) / (T - C) d\theta$$

$$N_{\text{c}}(\theta) = \int_{T_0}^{\theta} U(T) / (T - C) dT$$

$$R_{\text{c}}(\theta) = \int_{T_0}^{\theta} V(T) / (T - C) dT$$

上式中, $U(T)$, $V(T)$ 分别是在牛顿冷却定律下的成核速率和晶核生长的线速率, T_0 为结晶的起始温度, g 是形状因子,是与结晶体形态有关的常数。

将(7)式取两次对数得:

$$\ln[-\ln(1 - X_{\text{c}})] = \ln P'(T) - n \ln |k| \quad (8)$$

从式(8)可知,以 $\ln[-\ln(1 - X_{\text{c}})]$ 和 $\ln |k|$ 作图可得一直线,从斜率可得 n ,截距可得 $P'(T)$ 。采用表2和表3的数据,由最小二乘法得出回归曲线,关系式为式(9), $R^2=0.9893$ 。可以看出,数据显示有良好的线性关系。

$$\ln[-\ln(1 - X_{\text{c}})] = -0.0789 \ln |k| - 0.426 \quad (9)$$

从简单的计算可知,当 X_{c} 在44%~80%内时, X_{c} 和 $\ln[-\ln(1 - X_{\text{c}})]$ 之间有良好的线性关系, $R^2=0.9999$,当 X_{c} 的范围扩大到30%~80%时, $R^2=0.9981$,因此,当冷却系数函数 $\ln |k|$ 和 $\ln[-\ln(1 - X_{\text{c}})]$ 有着良好的线性关系时,也就间接和结晶度 X_{c} 建立了线性关系,这为通过冷却工艺的调整,精确控制塑料的结晶度,进而控制制品的力学性能提供了理论依据和实践可能。在笔者实验案例中,结晶度 X_{c} 和冷却系数 k 之间的线性回归方程为式(10),其 $R^2=0.9911$ 。

$$X_{\text{c}} = -0.0279 \ln |k| + 0.4797 \quad (10)$$

2.3 冷却方式对力学性能的影响

不同冷却方式下材料的密度和力学性能见表4。由表4可以看出,随着冷却速度的降低,制品的密度和强度、刚性等逐渐增大,韧性逐渐减小。这和其他文献的研究结果类似^[2,4]。

表4 不同冷却方式下材料的密度和力学性能

冷却方式	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	强度和刚性			韧性	
		$\delta_{\text{y}}/\text{MPa}$	$\delta_{\text{IM}}/\text{MPa}$	E_{t}/MPa	$\epsilon_{\text{IB}}/\%$	$\alpha_{\text{IN}}/(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2})$
水冷	0.936	15.8	17.0	525	730	9.8
风冷	0.937	18.0	21.2	702	710	6.6
自然冷	0.939	18.9	23.9	725	590	5.9
保温冷	0.941	19.8	24.4	757	410	5.3

注: ρ 为密度; δ_{y} 为拉伸屈服应力; δ_{IM} 为弯曲强度; E_{t} 为弯曲弹性模量; ϵ_{IB} 为断裂标称应变; α_{IN} 为悬臂梁缺口冲击强度。

在滚塑加工中,水冷和保温冷是最极端的两种冷却方式,代表了在实际生产中冷却系数可调整的极限范围。在实验得到的冷却系数范围内,使用最小二乘法进行计算,发现材料的结晶度和拉伸屈服应力、弯曲强度、弯曲弹性模量、悬臂梁缺口冲击强度具有良好的线性关系,和密度、断裂标称应变没有线性关系,但密度和断裂标称应变之间有着较好的线性关系,各线性回归方程见表5。

表5 各性能与结晶度之间的线性回归方程

性能	线性回归方程	R^2
拉伸屈服应力	$\delta_{\text{y}}=30.371X_{\text{c}}+1.5227$	0.9869
弯曲强度	$\delta_{\text{IM}}=58.97X_{\text{c}}-10.611$	0.9636
弯曲弹性模量	$E_{\text{t}}=1837.5X_{\text{c}}-327.21$	0.9833
悬臂梁缺口冲击强度	$\alpha_{\text{IN}}=-35.553X_{\text{c}}+26.334$	0.9899
断裂标称应变与密度	$\epsilon_{\text{IB}}=-650.85\rho+616.76$	0.9642

由于结晶度这一中间指标的线性传递,在滚塑加工的冷却过程中,通过调整冷却方式,可以直接控制滚塑制品的各项力学性能,这为滚塑制品生产厂家根据制品应用情况控制产品质量提供了有效的工艺手段。在生产如防撞桶、隔离墩、洗地机、运输容器等具有防撞、防跌落功能的产品时,对韧性要求较

高,可以采用快速冷却的方式提高韧性。在生产如托盘、包装箱、压力容器等具有承压、承重功能的产品时,对刚性要求较高,可以采用慢速冷却的方式来提高刚性。

3 结论

(1) 滚塑加工的冷却过程符合牛顿冷却定律,随着冷却系数的降低,即冷却速度的降低,滚塑制品的结晶度和片晶厚度升高,熔融峰向高温方向偏移。制品的密度和刚性升高,韧性下降。

(2) 在实验的冷却系数范围内,冷却系数和结晶度呈良好的线性关系。结晶度与材料的拉伸强度、弯曲和冲击性能也呈良好的线性关系。因此,通过冷却方式的调整,精确控制滚塑制品的各项力学性能成为可能。

(3) 制品的密度及断裂标称应变与结晶度均没有线性关系,但密度与断裂标称应变之间呈良好的线性关系。

参考文献

- [1] 比尔 G L. 旋转模塑——设计、材料、模具及工艺 [M]. 北京:化学工业出版社,2005.
Bill G L. Design, material, mould and techniques of rotational molding [M]. Beijing:Chemical Industry Press,2005.
- [2] 金雪峰,王琪,郭岳. 冷却速率对聚乙烯管材专用料力学性能的影响 [J]. 高分子材料和科学工程,2008,24(6):83-87.
Jin Xuefeng, Wang Qi, Guo Yue. Effect of cooling rate on mechanical properties of polyethylene pipe[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2008,24(6):83-87.
- [3] 符若文,李谷,冯开才. 高分子物理 [M]. 北京:化学工业出版社,2012:51.
Fu Ruowen, Li Gu, Feng Kaicai. Polymer physics[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2012:51.
- [4] 苑东兴,刘少成,张超,等. 冷却速率对齐鲁滚塑树脂结构和性能的影响 [J]. 齐鲁石油化工,2012,40(4):282-286.
Yuan Dongxing, Liu Shaocheng, Zhang Chao, et al. The effect of cooling rate on the structure and properties of plastic resin Qilu[J]. Qilu Petrochemical Technology,2012,40(4):282-286.
- [5] Ramkumar P, Kulkarni D, Chaudhari V. Effect of cooling medium on fracture toughness of rotomoulded product[J]. Applied Mechanics & Materials,2016,852:85-90.
- [6] Pawlak A. Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene[J]. Polymer,2007,48:1397-1409.
- [7] 殷敬华,莫志深. 现代高分子物理学 [M]. 北京:科学出版社,2001:528.
Yin Jinghua, Mo Zhishen. Modern polymer physics[M]. Beijing:Science Press,2001:528.
- [8] 张乾. 聚乙烯结晶度测定及结晶机理的研究 [D]. 西安:西北工业大学,2003:26.
Zhang Qian. Study on the measurement of crystallinity and crystallization mechanism for different polyethylene[D]. Xi'an:Northwestern Polytechnical University,2003:26.
- [9] 刘志华,刘瑞金. 牛顿冷却定律的冷却规律研究 [J]. 山东理工大学学报,2005,19(6):23-27.
Liu Zhihua, Liu Ruijin. Cooling law of Newton's law of cooling[J]. Journal of Shandong University of Technology,2005,19(6):23-27.
- [10] 胡跃鑫,韩向艳. 辛烯共聚聚乙烯树脂非等温结晶动力学 [J]. 中国塑料,2015,29(6):34-38.
Hu Yuexin, Han Xiangyan. Nonisothermal crystallization kinetics of copolymer of polyethylene and polypropylene[J]. China Plastics,2015,29(6):34-38.
- [11] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. Polymer,1971,12:150-158.
- [8] Wang Na, Xu Gang, Wu Yuhu, et al. The influence of expandable graphite on double-layered microcapsules in intumescent flame-retardant natural rubber composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2016,123(2):1239-1251.
- [9] Shih Y F, Wang Y T, Jeng R J, et al. Expandable graphite systems for phosphorus-containing unsaturated polyesters. I. Enhanced thermal properties and flame retardancy[J]. Polymer degradation and stability,2004,86(2):339-348.
- [10] Pang Xiuyan, Tian Yu, Zhai Zhixiao, et al. Preparation of expandable graphite intercalated by sulfuric acid and sodium silicate and its flame retardancy application for ethylene vinyl acetate copolymer[J]. Asian Journal of Chemistry,2014,26(14):4297-4302.

(上接第45页)

- [5] 张永胜,祖立武,兰天宇,等. 阻燃可发性聚苯乙烯研究进展 [J]. 广东化工,2014(9):87-88.
Zhang Yongsheng, Zu Liwu, Lan Tianyu, et al. The research progress of flame retardant polystyrene[J]. Guangdong Chemical Industry,2014(9):87-88.
- [6] Sekisui Plastics Co. Ltd.. Expandable polystyrene resin particles and process for producing same:WO,2010/113874A1[P]. 2010-10-07.
- [7] Mochane M J, Luyt A S. The effect of expanded graphite on the flammability and thermal conductivity properties of phase change material based on PP/wax blends[J]. Polymer Bulletin,2015,72(9):2263-2283.