

回转成型用塑料及设备、工艺研究进展

周文英^{1,2} 齐暑华¹ 李国新^{1,3} 寇静利² 杜泽强²

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072; 2. 航天 43 研究所, 西安 710025; 3. 西安建筑科技大学材料系, 西安 710055)

摘要 综述回转成型塑料、设备与工艺的研究进展。探讨了可用于回转成型的各类塑料,尤其是聚乙烯的研究开发情况。指出必须积极开发回转成型用塑料品种,扩大原料范围,降低成本,才能加快回转成型业发展。

关键词 回转成型 交联聚乙烯 线性低密度聚乙烯 (乙烯/三氟氯乙烯)共聚物 反应性液体聚合物

回转成型(又称滚塑成型)是一种适合中空制品生产的塑料成型工艺。无接缝塑料制品小到玩偶的眼睛,大至数百立方米的贮罐,以及不能用其它中空成型工艺生产的大型、复杂制品,均可采用回转成型工艺进行整体制造。由于所需的模具和设备原始投资较低,回转成型制品已取得了令人瞩目的增长。但是适合回转成型的塑料很少,自 1935 年出现回转成型设备后,直至 1946 年美国联合碳化物公司才推出适合于回转成型的液态聚氯乙烯(PVC),1961 年美国 USI 公司才开发出适合回转成型的聚乙烯(PE)细粉^[1]。并且直至目前仍然只有很少的塑料品种适合于回转成型,因而妨碍了回转成型业的迅速发展,致使其潜力至今未能得到充分发挥。笔者综述了目前国内外回转成型用塑料、设备和工艺的研究情况,以期对回转成型业的发展提供借鉴。

1 回转成型用塑料研究

理论上,所有热塑性树脂和某些热固性树脂均可用于回转成型,但实际上用于回转成型的原料仅有 PE[包括低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、交联聚乙烯(PE-X)]、PVC 和少量的尼龙、乙酸乙酯共聚物、(乙烯/丙烯酸丁酯)共聚物(EBA)、(乙烯/三氟氯乙烯)共聚物(E/CTFE)、聚碳酸酯(PC)、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)和不饱和聚酯(UP)等。现今 PE 占整个回转成型用原料的 90% 以上,其中 LLDPE 为主要品种^[1]。一些常见回转成型用原料及其性能见表 1。

表 1 部分回转成型用塑料性能

项 目	LLDPE	PP	PP/PE-1	PP/PE-2	EBA	PC	PVC
密度/g·cm ⁻³	0.932	0.900	0.900	0.900	0.924	1.200	
熔体流动速率/g·(10 min) ⁻¹	52.0	35.0	13.0	20.0	7.5	11.0	
零剪切粘度(190℃)/Pa·s	2961	503	2654	1639	3179	68000	4885
T _m /℃	122	160	164	165	98	149(T _g)	120(T _g)
结晶度/%	44.2	58.9	47.6	40.8	10.4		
拉伸强度/MPa	24.0	31.8	24.7	18.1	10.3	47.6	15.1
断裂伸长率/%	1271.5	14.6	19.3	35.4	998	47.8	51.8

1.1 回转成型用 PE 研究

PE 易于加工、成本低、耐化学药品性好,是回转成型的主要原料。PE 的性能对制品质量影响很大,通常熔体流动

速率 4 ~6 g/10 min、密度 0.92 ~0.94 g/cm³、粒度 100 ~500 μm、颗粒形状为圆柱体^[2]的 PE 才适合于回转成型工艺。

1.1.1 国外研究情况

茂金属引发合成的 PE 为回转成型提供了优质原料。E. Archer 等^[3]开发了三种规格的适合于回转成型工艺的茂金属 LLDPE,并研究了热参数、流变参数与聚合物结构及力学性能的关系,通过优化其加工参数、材料物理参数,发现制品性能优于 Ziegler-Natta 型 LLDPE。W. Xin 等^[4]比较了 PE 和茂金属 PE 在回转成型过程中的流变性 & 制品的力学性能,发现后者具有与前者相似的流变行为;在相同加工条件下,后者呈现出更高的韧性。

M. J. Olivera^[5]探讨了回转成型过程中 PE 结构与性能之间的关系,研究了抗氧化剂及加工条件对 PE 降解的影响。此外,因回转成型冷却速率相当缓慢,导致了回转成型 PE 具有独特的微结构。NOVA 化学公司用于回转成型的牌号为 RMs539 和 RMs244 的两种实验性 PE 已商品化。RMs539 是一种辛烯中密度聚乙烯(MDPE),MFR 为 5.2 g/10 min,密度 0.939 g/cm³,属于高流动品级,具有极宽的加工窗口和高韧性,可以模压复杂的部件,同时缩短加工周期和节能,其弹性模量达到 806 MPa;RMs244 是一种辛烯 HDPE,MFR 为 1.7g/10min,密度 0.944 g/cm³,属于超高刚性品级,同时也具有良好的韧性,可用于制造储油罐、原料处理容器、工业部件和船舶产品^[6]。国外目前回转成型常用的部分 LLDPE 性能见表 2。

1.1.2 国内研究情况

刘圣军等^[7]采用 LLDPE 7143(B)、LLDPE 7042(C)与 HDPE6070(A)共混获得了两种回转成型专用料,研究发现该专用料性能达到或接近美国回转成型专用料水平,试验结果如表 3。邱桂学等^[8]使用韧性好、刚性差的 LLDPE6220(a)和刚性大、韧性差的三种 HDPE 7006(b)、7006A(c)、7904(d)共混,当 a/b=7/3 ~6/4, a/c=7/3 ~6/4, a/d=7/3 时,共混物的综合性能已经达到或超过美国 LLDPE7150 的指标。由于分散相 HDPE 能引发大量银纹,并在相界面形成易于变形的活化层,导致 PE 共混物冲击强度提高。表 4 列出所制得专用料与美国 LLDPE7150 的性能比较。

表 2 国外回转成型常用的几种 LLDPE 树脂^[8]

公司名(国别)	商品名	牌号	MFR/g·(10 min) ⁻¹	密度/g·cm ⁻³
道化学(美国)	Dow lex	2440	4.0	0.935
		2476	2.5	0.935
		2401	6.0	0.935
		NG2432 E	3.8	0.939
		NG2429 E	4.0	0.935
		NG2429, 10E	4.0	0.935
埃克森(美国)	Escorene	LPX12	12	0.926
		LPX15	20	0.924
		LL8301	4-6	0.9335-0.9375
联合碳化物(美国)	G-Resin	GRSN7140	20	0.924
U.S. I(美国)	Microthene	MP732-16	2.5	0.934
		MP736-16		0.924
美孚(美国)	Mobil	MRA-015	5	0.934
		MRA-115	5	0.934
杜邦(加拿大)	Sclair	8504	9	0.939
CDF(法国)	Norsorex	PG0355	4	0.939
		RG0305	4	0.939
三菱化学(日本)	Novatec-LL	MS80P	4	0.936
		MS20P	4	0.922
		6100T	20	0.926
三菱油化(日本)	Yukalon-LL	6150T	20	0.926
		9150M	5	0.936
三菱石化(日本)	Ultzex	GA401	3	0.935
		3550R	4.5	0.935
住友化学(日本)	Sum ikathene	GA401	3	0.935

表 3 刘圣军等研制的回转成型专用料与美国专用料的性能比较

项 目	美国 专用料	A/B = 20 80	A/C = 35 65
密度/g·cm ⁻³	0.941	0.935	0.934
MFR/g·(10min) ⁻¹	4.65	4.73	3.07
拉伸强度/MPa	19.66	19.78	19.11
断裂伸长率/%	410	416	772
冲击强度/kJ·m ⁻²	42.57	43.39	75.33
邵氏硬度 D	56	56	55

表 4 邱桂学等研制的回转成型专用料与美国专用料的性能比较

共混配比	MFR/g· (10min) ⁻¹	拉伸强 度/MPa	断裂伸 长率/%	缺口冲击强 度/kJ·m ⁻²	弯曲强 度/MPa
a/b=7:3	4.1	16.0	496	41.9	18.3
a/b=6:4	4.3	20.6	525	41.9	17.8
a/c=7:3	3.8	22.2	595	43.1	16.8
a/c=6:4	4.0	20.0	449	37.6	19.0
a/d=7:3	2.3	14.4	485	40.2	15.9
美国 LLDPE7150	2.8	20.08	481	31.8	15.7

肖德凯^[9]开发出用于回转成型加工的 LLDPE/PA6 共混料。采用 PE-g-MAH 为增容剂来增强 PA6 与 LLDPE 之间的界面作用,增加两者之间的相容性,从而提高共混体系的综合力学性能。该共混体系充分利用了 PA6 的高刚性和 LLDPE 的高韧性这一互补作用,使共混料的弯曲强度、弯曲弹性模量及拉伸强度得到较大提高。加入质量分数 15% 的

PA6 可使共混体系的 MFR 满足回转成型的工艺要求,同时可以达到提高其综合力学性能的目的。该专用料可广泛应用于回转成型工艺来生产各种中空制品。

臧群传等^[10]开发出代号为 QLRM-1 的 PE 回转成型料,其指标达到美国联合碳化物公司回转成型料 DNDB 7148 的要求,且具有优良的低温冲击性能和抗环境应力开裂性,表 5 列出 QLRM-1 料与 DNDB7148 料的性能比较。

表 5 QLRM-1 料与 DNDB7148 料的性能对比

项 目	QLRM-1	DNDB7148
密度/g·cm ⁻³	0.935	0.932-0.936
MFR/g·(10min) ⁻¹	3.1	3.0-3.5
熔流比	28	≤30
拉伸屈服强度/MPa	16.2	≥14
脆化温度/℃	≤-79.1	≤-60
耐环境应力开裂/h	≥200	>1440

通常回转成型用 PE 的强度低,因此需增加制件壁厚,导致加工周期长,设计受限。为提高回转成型 PE 的力学性能,M. J. Murphy^[11]向 PE 中加入少量纳米有机粘土,显著提高了 PE 的力学性能,使加工周期缩短。

PE-X 具有网状结构而呈热固性,具有突出的耐磨性、耐应力开裂性及耐候性,低温韧性好,耐热性优良,软化点达 200℃,可在 140℃下长期使用。回转成型用 PE-X 可在成型过程中交联,形成网状结构,使制品具有优异的冲击强度、耐热蠕变性 & 低温韧性,良好的防渗透性及耐化学药品性。王

剑^[12]研究了 PE-X 的回转成型工艺。回转成型交联过程中, 将交联反应控制在回转成型过程的导热期和熔融期后, 以避免发生提前交联。此外, 对可交联 PE 研磨和形成必要的交联度对工艺影响很大。

1.2 其它回转成型用塑料研究

H. Y. Yeong^[13]研究了膨胀型 PS 的回转成型, 以微波作热源, 能得到性能相当稳定的制品。

PVC 在回转成型加工时塑化温度约为 270℃, 过高的炉温容易诱发 PVC 降解, 致使回转成型制品中出现气泡。在 PVC 粉料中添加低分子量的增塑剂, 则可得到外观类似皮革的软产品。

近年来, 反应性液体聚合物的回转成型愈来愈得到重视, 同粉末塑料相比较, 体系不仅有液体的流动性, 而且成型温度也相对低得多, 可省去冷却环节。然而, 对反应性液体聚合物的回转成型工艺的研究很有限, 同粉末塑料相比, 还有不少问题有待解决。E. Harkin-Jones 等^[14, 15]研究了尼龙嵌段共聚物(液体)在回转成型过程中的流动行为及成型温度对力学性能和尺寸稳定性的影响, 监控回转成型过程粘度变化情况, 通过优化加工条件, 制得了无缺陷、厚度均匀的厚壁制件。此外, 他们还研究、比较了尼龙 6、PVC 溶胶、聚氨酯三种液体聚合物的流动行为, 基于材料的壁厚分布和制品中气泡形成, 建立了制作无缺陷回转成型制品的标准, 探讨了模具形状与树脂粘度间关系, 提出了反映液体聚合物回转成型的粘度-时间-温度曲线。

E. Bianchin 等^[16]研究了聚氨酯整皮泡沫的回转成型工艺及其制品的力学性能。

美国 Ausimont 公司推出了一种适于回转成型的商品名为 HALAR 的 E/CTFE, 具有优良的耐腐蚀、耐磨损性能, 极低的渗透率, 可在低温至 149℃ 的温度范围内安全使用。还具有卓越的冲击性能, 可用作真空条件下化工设备及管道的防腐衬里^[17], 性能见表 6。

表 6 E/CTFE 的性能

项目	数据	项目	数据
拉伸强度/MPa	49.21	$T_g/^\circ\text{C}$	240
弯曲强度/MPa	49.20	脆裂温度/℃	< -76
断裂伸长率/%	200	结晶度/%	50
拉伸弹性模量/GPa	1.687	最高使用温度/℃	171
洛氏硬度(R)	93	应力破裂温度范围/℃	149~171

2 回转成型设备与工艺进展^[10, 18]

回转成型设备按加热方式可分为热箱加热式、直火加热式、夹套热介质循环加热式、熔盐抛洒加热式、红外线加热式和电加热式等多种。热箱加热式回转成型设备可控制温性及温度均匀性好, 可使用许多自动化控制技术, 实际应用越来越多。热箱加热式回转成型机常见机型是热箱加热 3 臂 4 工位和 4 臂 5 工位双轴旋转自由臂回转成型机, 热箱加热蚌”式双轴旋转回转成型机近几年在美国和加拿大发展较快。夹套热介质循环加热式回转成型机温控精确, 但模具费用很高, 大大降低了其实用性。

回转成型设备按模具旋转方式不同分为单轴旋转回转成型机、双轴旋转回转成型机和摇摆旋转回转成型机 3 种。双轴旋转回转成型机为后起之秀, 自动化控制水平高, 是未来回转成型机的发展方向。

回转成型设备按模具支撑臂的多少可分为单臂机、2 臂机、3 臂机、4 臂机和多臂机, 由于回转成型工艺必须有加料、加热、冷却和脱模四道工序, 工位多和模具支撑臂多的回转成型机相对能更好地利用热能, 节约时间, 提高生产效率。

随着回转成型新型专用料的不断开发, 回转成型模具的结构变得越来越考究, 成型机也得到重大改进, 微型控制器和压缩气体注入已成为目前新机型上常用的标准配置。如“Rotolg”技术能测量实际成型过程中模具内的塑料原料温度。此外, 将一台独立的摄像机和光源安装在模具内, 可观察到材料是如何烧结到模腔表面上的, 为分析和优化成型工艺提供了技术手段。

回转成型工艺条件对制件质量起着举足轻重的作用, 然而长期以来生产中单凭经验来确定塑料粉末颗粒的大小与形状、模具旋转速度、加热温度与时间及冷却时间等工艺参数带有很大的盲目性。20 世纪 90 年代后期, 世界各国纷纷开始了回转成型的计算机模拟与控制技术研究, 主要着眼于 PE 磨粉工艺控制、回转成型工艺控制及粉料和熔体的流动与热传导模拟等。目前比较成熟的软件有“Rotolg”、“Ro-heat”等, 其基本思想是在回转成型模具内不同位置上设置一系列长短不一的热电偶, 适时测量模腔内部各点的实际温度, 由计算机自动绘制模内塑料熔体的温度曲线, 并且对比依据流变理论所建立的熔体理想成型曲线自动地调整不同树脂、不同模具壁厚状况下的留炉期、冷却期和成型周期等工艺参数, 实施回转成型的在线控制。

3 结语

同其它加工方式相比, 适用回转成型的塑料依然很少, 研制开发新型回转成型塑料依旧是日后回转成型的主要研究方向之一。目前 LDPE 是回转成型主要原料, 开发新型 LDPE 及其它 PE 回转成型专用料, 改进其制品的力学及其它综合性能, 扩大其用途是日后回转成型 PE 的主要研究方向。此外, 研究开发其它类型回转成型塑料也刻不容缓。随着新型回转成型塑料的不断研制及回转成型设备及工艺的发展, 回转成型业将重新焕发生机。我国目前专用回转成型机发展迟缓, 回转成型用塑料开发也基本上处于空白状态, 要发展我国回转成型技术, 必须借鉴国外先进技术, 积极开发回转成型专用料, 扩大原料范围, 降低材料成本。

参考文献

1 刘国海, 等. 中国包装工业, 1999, 59(5): 29
2 刘茂先. 塑料, 1998, 27(6): 46
3 Archer E, et al. Journal of Cellular Plastics, 2003, 39(6): 487
4 Xin W, et al. Rubber and Composites, 2000, 29(7): 340
5 Oliveria M J. Proceedings of the 1996 54th Annual Technical Conference, Indianapolis: 1996.
6 林瑞华. 腐蚀与防护, 2000, 21(8): 362

- 7 刘圣军,等.塑料,2002,31(6):22
- 8 邱桂学,等.青岛化工学院学报,1996,17(1):51
- 9 肖德凯,等.工程塑料应用,2005,33(5):9
- 10 臧群传,等.中国塑料,1999,13(12):16
- 11 M J Murphy. 61st Annual Technical Conference ANTEC 2003, TN: 2003.
- 12 王剑,等.中国塑料,2000,14(1):52
- 13 Yeong H Y, et al. Journal of Materials Processing Technology, 1993,37(4):463
- 14 Harkin-Jones E, et al. Rubber and Composites Processing and Applications, 1995, 24(1):1
- 15 Harkin-Jones E, et al. Journal of Engineering Manufacture, 1996, 210(5):437
- 16 Bianchin E, et al. Polyurethanes World Congress, Nice:1991.
- 17 翁子懋.化工设备及管道,2000,37:50
- 18 李百顺.中国塑料,1999,13(4):45

DEVELOPMENT OF PLASTICS FOR ROTATIONAL MOLDING PROCESSING EQUIPMENT AND TECHNIQS

Zhou Wenying^{1,2}, Qi Shuhua¹, Li Guoxin^{1,3}, Kou Jingli², Du Zeqiang²

(1. Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. The 43rd Institute of Aerospace, Xi'an 710025, China; 3. College of material, Xian University of Arctecture & Technology, Xi'an 710055, China)

ABSTRACT The development of the plastics for rotational molding rotational molding machines and technics was reviewed. And the development of different kinds of plastics for rotational molding especially PE were discussed. It was pointed out that to expedite the development of the rotational molding industry, we had nothing but researching variety of plastics for rotational molding actively, enlarging the serviceable range of the material, and cutting down the producing cost.

KEYWORDS rotational molding, cross-linking PE, LLDPE, ECTFE, reactive liquid polymer

未来几年我国普通型塑机市场竞争将更趋激烈

由于目前塑料机械行业发展迅速,许多过去生产机床和军工产品的企业也开始生产塑料机械,再加上新兴的塑机个体、集体企业发展迅猛,使得未来几年内普通型塑机市场的竞争将加剧。据业界人士预测,未来我国塑机主要消费市场将呈如下趋势:注塑机在南方销量较大,并逐步向北方扩散;地膜机市场主要集中在山东、河北等缺水省份;压延机则集中在广东佛山一带,而且塑机用户正在迅速增长。

从塑机需求量分析,预计到2010年,国内塑机的年需求量将由现在的7.5万台增加到10万台。其中,注塑机约占35%,挤出机约占25%,中空成型机约占5%,其它塑机约占35%。中外合资企业在行业中数量虽然不多,但具有强大的竞争实力。目前,中外合资企业的总产值占30%以上。在塑机行业前10名企业中,中外合资企业就有五六家。(锐)

巴陵石化层析用聚酰胺树脂开发项目通过鉴定

由中国石化巴陵石化技术中心和中國石化聚酰胺技术开发中心共同承担的“层析用聚酰胺树脂的开发”项目,前不久通过中国石化集团公司科技部组织的鉴定。该项目的关键技术具有创新性,其产品性能指标达到国外同类产品先进水平。该工艺不产生新的污染物,符合环保要求。

层析用聚酰胺树脂是用聚酰胺切片制成的、有一定粒度规格的聚酰胺粉,可广泛用于天然植物有效成分提取,特别是对黄酮类、多酚类物质有很好的吸附效果,可用于葛根黄酮、银杏黄酮、竹叶黄酮、大豆黄酮、茶多酚、人参皂甙等天然植物的有效成分提取。

巴陵石化技术中心在国内率先开发出层析用聚酰胺的生产新技术,不仅符合天然植物有效成分提取工业绿色化发展的要求,而且进一步拓宽了聚酰胺树脂的应用领域。产品

经用户使用后反映良好。

(工网)

高弹性塑料油箱性能佳

欧洲软性容器制造领先企业——法国PRONAL公司,最近研制出用高弹性塑料材料制作的系列油箱,可用于制造飞机油箱。这是一种全硫化聚合物油箱,密封性能非常好,所用的新材料对燃油和燃油添加剂具有高度的耐化学性,强度非常好,比市场上现有的其它油箱质量都轻。

该系列油箱包括防撞击油箱,在飞机失事坠落时,这种油箱不会损坏;自动堵塞式油箱,当飞机上的燃料油箱被子弹击中时,可以避免发生泄漏。这些油箱可以作为商用或军用喷气式飞机的主燃料油箱使用,也可以作为副油箱使用。目前很多国家的空军都采用该公司生产的产品,世界第四大商用喷气式飞机制造商——EMBRAER公司也选择了PRONAL公司的产品。(周小文)

扬子PP无纹布新专用料通过验收

扬子石化开发生产的聚丙烯(PP)无纺布专用料S2040最近通过验收。

无纺布是一种不需要纺纱织布而形成的织物,将纺织短纤维或者长丝进行定向或随机撑列,形成纤网结构,然后采用机械、热粘或化学等方法加固而成。无纺布突破了传统纺织原理,具有工艺流程短、生产速度快、产量高、成本低等特点,在包装材料、土工布、农业资料、卫生、劳保、复合材料等领域得到了广泛应用。PP纤维是生产无纺布的主要原料之一。扬子石化开发并已在该公司塑料厂生产的PP无纺布专用料S2040,经专家对其相对密度、熔体流动速率、拉伸强度等一系列性能进行测试,并与国内外同类专用料的性能指标进行对比分析,证明其性能优于国内专用料,一些指标达到国外同类牌号先进水平。(姚耀富)