

旋转模塑过程中 PVC 溶胶物理凝胶化转变的有限元分析*

王 菲¹ 姚卫国² 乔从德³ 贾玉玺^{1**}

(¹ 山东大学材料科学与工程学院 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室 济南 250061)

(² 吉林大学材料科学与工程学院 长春 130022)

(³ 山东轻工业学院材料科学与工程学院 济南 250353)

摘 要 采用有限元法,数值模拟了成型过程中镍制模具和 PVC 材料的非稳态温度场,进而得到了 PVC 材料结构参数的时间演变和空间分布规律,再由结构-性能关系获得了 PVC 材料的溶胶黏度及其演变特点,在此基础上比较分析了不同增塑剂对 PVC 材料物理凝胶化转变过程的影响.结果表明,由于热阻不同,靠近模具壁的 PVC 溶胶升温速率较大,首先发生凝胶化转变;加热过程中,PVC 材料的黏度首先降低至最小值,凝胶化转变开始后,PVC 树脂和增塑剂之间的相互作用增强,材料黏度迅速升高;不同增塑剂对材料结构参数和溶胶黏度的演变规律有着不同影响.

关键词 PVC 溶胶,物理凝胶化,旋转模塑,有限元法,溶胶黏度

PVC 溶胶是指 PVC 树脂颗粒悬浮在连续相(增塑剂)中而形成的糊状分散悬浮液^[1].这种增塑糊的成本较低,易于用在自动计量和自动加料的大批量生产过程中,如采用旋转模塑成型工艺生产球类和中空玩具等^[2].

PVC 溶胶在加工过程中的凝胶化和熔融特征一直是人们关注的焦点^[1, 3~6].PVC 溶胶的凝胶化转变可以看作 PVC 树脂颗粒和增塑剂的悬浮液受热升温逐渐变为弹性体的过程^[4].具体来说,当在室温下具有良好稳定性的 PVC 溶胶受热时,增塑剂逐渐扩散进入树脂颗粒内部而使其溶胀、体积变大,同时在树脂颗粒之间的增塑剂的量不断减少,进而逐渐形成一个干燥、凝聚的体系,这就是 PVC 溶胶的物理凝胶化过程.继续受热,PVC 树脂中的微晶开始熔化,聚合物和增塑剂逐渐熔融成为均匀的体系,在冷却降温之后材料表现出良好的弹性^[5, 6].在上述增塑的 PVC 材料体系中形成了物理凝胶结构,该结构由随机交联的柔韧 PVC 大分子网络组成,PVC 中的微晶扮演了物理交联点的角色^[4, 7~10].

PVC 溶胶的凝胶化和熔融是其旋转模塑成型中的关键过程,在凝胶化转变初期的材料黏度演变特点对控制制品厚度的均匀性具有重要意

义.Li 等认为在凝胶的许多实际应用中控制凝胶化转变过程是有必要的,为达到更好的调控效果,要求对凝胶化转变过程的理解达到定量水平^[11].Kwak 利用小角光散射技术对 PVC 溶胶的凝胶化和熔融行为进行了定量的实时监测^[12].Boudhani 等对 PVC 溶胶的物理凝胶化转变过程进行了流变学研究,提出了凝胶化转变动力学理论^[5, 13].Marcilla 等通过流变学实验和理论分析,提出了 PVC 溶胶在凝胶化和熔融过程中黏度和模量变化的理论模型^[1, 14, 15].由于上述的凝胶化转变是非均匀、非稳态、多区域、强耦合的非线性复杂过程,故该方面的理论分析和有限元模拟难度大,进展小,有待强化.

1 PVC 溶胶的凝胶化转变模型

Marcilla 等认为 PVC 溶胶在凝胶化过程初期的黏度演变依赖于不连续相(PVC 颗粒)的体积分数、连续相(增塑剂)的分子量和温度的变化;考虑 PVC 颗粒在增塑剂中的溶解作用、增塑剂对 PVC 的溶胀以及温度的影响,提出了 PVC 溶胶的物理凝胶化模型,模型的计算结果得到了实验数据的验证^[15].其中,材料体系黏度的计算式为:

$$\eta = K_v (M_w)^n e^{\frac{E_{av}}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})} f \quad (1)$$

* 2012-03-26 收稿,2012-04-26 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2012CB821505)和山东省自然科学基金(基金号 JQ201016)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:jia_yuxi@sdu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12081

式中, η 表示 PVC 溶胶的黏度, K_v 是反映连续相平均分子量和温度对黏度影响的常数, M_w 表示连续相的平均分子量, n 表示黏度模型的指数, E_{av} 表示温度对黏度影响的活化能, R 表示摩尔气体常数, T 表示热力学温度, T_0 表示参考温度 (350 K), f 表示固体体积分数对黏度的影响因子.

式(1)的 K_v 、 M_w 和 f 可分别表示为式(2)、式(3)和式(4):

$$K_v = \frac{\eta_r(310.15\text{ K})}{(M_{\text{plasticizer}})^n e^{E_{av}/310.15R} f(310.15\text{ K})} \quad (2)$$

式中, $M_{\text{plasticizer}}$ 表示增塑剂的分子量, $f(310.15\text{ K})$ 表示初始温度为 310.15 K 时的固体体积分数, $\eta_r(310.15\text{ K})$ 表示 310.15 K 时的相对黏度.

$$M_w = M_{\text{PVC}} w_{\text{PVC}}^c + M_{\text{plasticizer}} w_{\text{plasticizer}}^c \quad (3)$$

式中, M_{PVC} 表示 PVC 树脂的分子量, 模型中用到的 PVC 树脂的分子量是 101600; w_{PVC}^c 和 $w_{\text{plasticizer}}^c$ 分别表示连续相中 PVC 和增塑剂的质量分数, 并随着 PVC 颗粒在增塑剂中的溶解而不断变化.

$$f = (1 - \varphi/\varphi_s)^{-n_f} \quad (4)$$

式中, φ 表示固体体积分数, φ_s 为最大固体体积

分数, 对于球形颗粒为 0.65; n_f 为方程(4)的指数. 这里假设固体体积分数可由质量分数近似代替, 相应的 φ_s 认为等于 1, 此外还需要求解 PVC 颗粒在增塑剂中溶解的质量 m_{PVC}^c 和增塑剂进入 PVC 颗粒使其溶胀的质量 $m_{\text{plasticizer}}^d$. 初始状态时的 PVC 树脂为 100 g, 增塑剂为 65 g; m_{PVC}^c 和 $m_{\text{plasticizer}}^d$ 的计算式分别表示为式(5)和式(6):

$$m_{\text{PVC}}^c = \int_0^t K_d e^{-\frac{E_{ad}}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})} dt \quad (5)$$

$$m_{\text{plasticizer}}^d = \int_0^t K_s e^{-\frac{E_{as}}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})} dt \quad (6)$$

式中, K_d 和 K_s 分别表示 PVC 颗粒溶解和溶胀过程的动力学常数, E_{ad} 和 E_{as} 分别表示溶解和溶胀过程的活化能.

在本文中溶胶的增塑剂分别为邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和邻苯二甲酸二异壬酯(DINP), PVC 树脂相同. PVC 溶胶的凝胶化模型用到的参数如表 1 所列.

Table 1 Parameters of the gelation model from literature^[15]

Plasticizer	n	n_f	E_{av} (kJ/mol)	K_d (g/s)	E_{ad} (kJ/mol)	K_s (g/s)	E_{as} (kJ/mol)	$M_{\text{plasticizer}}$ (g/mol)
DMP	1.85	1.00	3.79	257	476	24.7	350	194
DBP			19.12	2.91	279	9.10	210	278
DOP			21.00	0.0460	240	0.160	200	390
DINP			31.66	0.0351	230	0.141	50	417

2 温度场的控制方程和初边值条件

通常旋转模塑模具和塑料制品的厚度都是均匀的, 单轴或双轴旋转的模具在加热炉内均匀受热, 因而可以沿模具厚度方向建立镍制模具和 PVC 材料的一维非稳态温度场控制方程^[16, 17].

镍制模具的温度场控制方程为:

$$\rho_m c_{pm} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k_m \nabla T) \quad (7)$$

式中, ρ_m , c_{pm} 和 k_m 分别表示模具的密度、常压比热容和热导率.

PVC 溶胶的温度场控制方程为:

$$\rho_p c_{pp} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k_p \nabla T) \quad (8)$$

式中, ρ_p , c_{pp} 和 k_p 分别表示 PVC 溶胶的密度、常压比热容和热导率.

本文中模具的初始温度 $T_{m,0}$ 和 PVC 溶胶的

初始温度 $T_{p,0}$ 均设定为 310.15 K.

在加热炉内模具受到热空气的对流加热作用, 可以认为模具和加热炉内的热空气的传热边界条件为第三类热边界条件:

$$-k_m \frac{\partial T}{\partial r} = h_{ex} \cdot (T - T_{ex}) \quad (9)$$

式中, h_{ex} 表示模具和加热炉内热空气的对流换热系数, T_{ex} 表示加热炉内热空气的温度, r 表示热传导方向的距离.

在模具和 PVC 溶胶的界面上, 热边界条件可表示为:

$$-k_m \frac{\partial T_m}{\partial r} = -k_p \frac{\partial T_p}{\partial r} \quad (10)$$

式中, T_m 和 T_p 分别表示界面上模具和 PVC 溶胶的温度.

PVC 溶胶的制品形状和尺寸多变, 制品内腔包含的空气通常与外界不发生对流. 为了简化传

热过程,假定PVC溶胶内侧与其包含的空气不发生热交换,即假定PVC溶胶内侧为绝热边界.体系温度的控制可由 h_{ex} 和 T_{ex} 的相应调整实现.

旋转模塑工艺用电镀镍模具的厚度大约为

2.0 mm,PVC制品理想的壁厚为1.5~10.1 mm,加热炉内热空气的温度 T_{ex} 和模具-热空气的对流换热系数 h_{ex} 根据实际的工艺条件有所不同.

本文传热模型用到的重要参数如表2所列.

Table 2 Parameters of the heat transfer model^[2, 18, 19]

	T_{ex} (K)	h_{ex} (W/(m ² ·K))	ρ (kg/m ³)	c_p (J/(kg·K))	k (W/(m·K))	Thickness (mm)
Mold	573.15	26	9050	443.71	62	2
Plastisol			1200	1800	0.167	3

3 有限元模拟方法与步骤

利用有限元模拟软件COMSOL Multiphysics数值模拟镍制模具和PVC溶胶的非稳态温度场,进而得到PVC溶胶结构参数 $m_{\text{PVC}}^{\text{c}}$ 和 $m_{\text{plasticizer}}^{\text{d}}$ 等的时间演变和空间分布规律,再由材料结构-性能关系获得PVC材料的溶胶黏度及其演变特点^[20, 21].在实际工艺中通常把材料停止流动的状态作为凝胶点,相应的材料相对黏度的对数约为7^[15], M_{w} 和 f 在凝胶点时的值如表3所列,这时即可停止有限元模拟.具体的有限元模拟流程如图1所示.

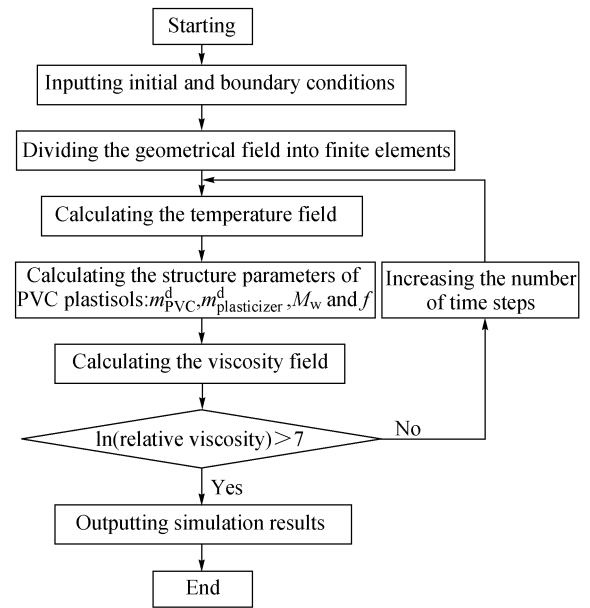


Fig. 1 Flow chart of the finite element simulation

Table 3 The values of M_{w} and f at gelation point for different PVC materials

	DMP	DBP	DOP	DINP
M_{w}	7500	12000	24000	58000
f	2.4	3.9	3.5	1.6

4 模拟结果与讨论

4.1 材料温度场的空间分布与时间演变
为了表述方便,把PVC溶胶看作由与模壁不同距离处的各溶胶层组成(距模壁较远的为溶胶内层).各PVC材料层的温度随时间变化曲线如图2所示.可见,各层温度均随时间延长而升高,这是因为材料不断受到模具的加热作用;在同一时刻,各层材料的温度是不同的,越靠近模具表面,温度越高,并且材料内层之间的温度差要比外层之间的温度差小.这是因为PVC材料的热导率小,距模壁越远传热的阻力越大,升温速率也越小^[22].上述模拟结果与文献^[18]中图1的温度场的特点基本相同.

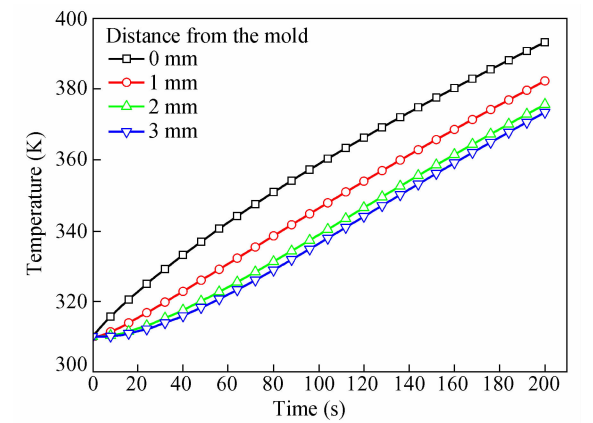


Fig. 2 Temperature profiles at different distances from the mold for PVC plastisols

由于镍制模具的厚度很小并且热导率远大于PVC材料的,可以近似认为在模具内没有传热阻力,整个模具的温度始终保持均匀,仅随时间变化.有限元模拟结果也显示这种差别很小,在200 s时模具的最大温差仅0.11 K,整个模具的温度-时间曲线可认为与图2中0 mm处PVC材料的曲线一致.

4.2 材料结构参数场的空间分布与时间演变

4 种 PVC 材料的结构参数 m_{PVC}^c 和 $m_{\text{plasticizer}}^d$ 的时间演变和空间分布规律分别示于图 3 和图 4. 可以看出, 在开始一段时间内, 由于材料尚未发生凝胶化转变, PVC 树脂和增塑剂之间的相互作用较弱, 因而 m_{PVC}^c 和 $m_{\text{plasticizer}}^d$ 的值很小, 几乎为 0; 随着时间增加, 材料的温度逐渐升高, m_{PVC}^c 和 $m_{\text{plasticizer}}^d$ 逐渐增大. 不同增塑剂对 PVC 材料结构参数的变化规律有着不同影响, 发生凝胶化转变所需要的时间从小到大依次为 DMP, DBP, DOP 和

DINP. 本文采用的增塑剂均属于单体型增塑剂中的邻苯二甲酸酯类, 可以认为它们和 PVC 树脂之间的相互作用是相同的, 因此对凝胶化转变的不同影响主要是因为增塑剂的分子量(链长)不同造成的^[15], 分子量越小, 凝胶化转变发生得越早. 另外, 不同层的 PVC 材料发生凝胶化转变的时间不同, 越靠近模具侧发生得越早, 这是因为外层 PVC 材料的升温较快、温度较高, 达到凝胶化转变温度需要的时间较短.

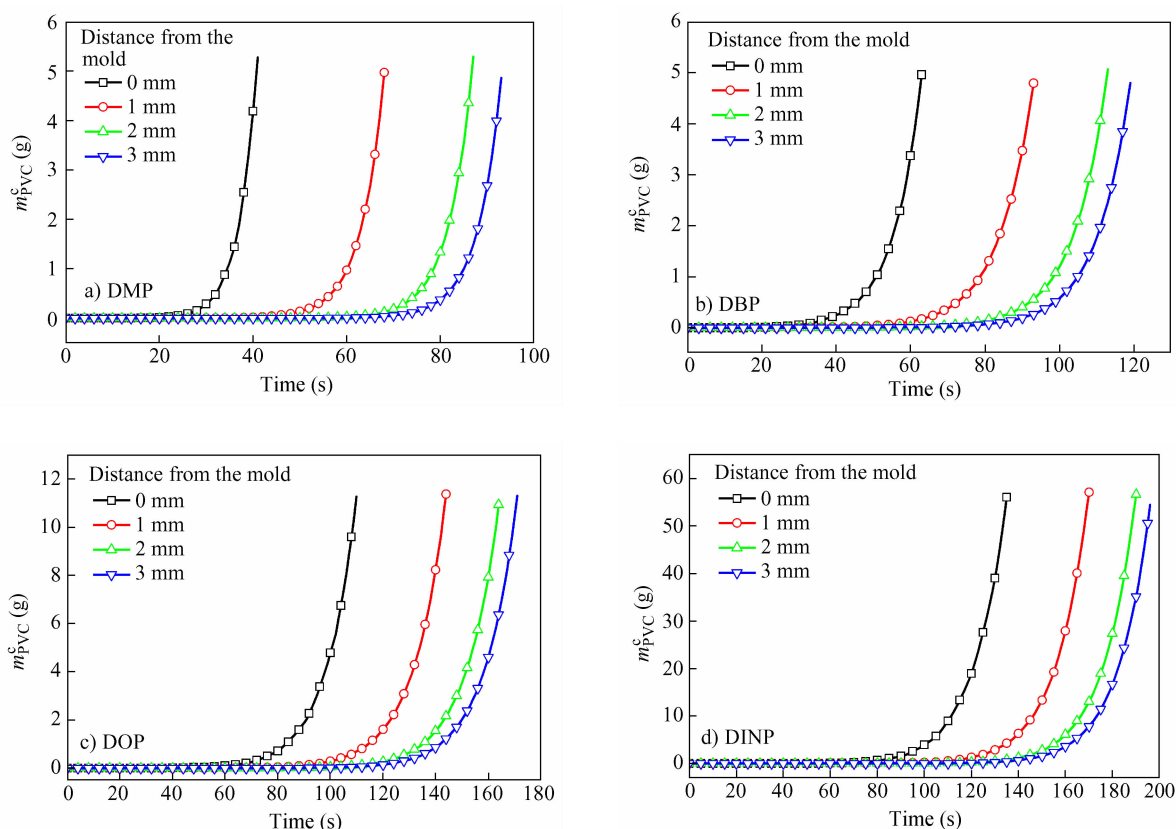


Fig. 3 Curves of PVC mass in the continuous phase versus time at different distances from the mold for plastisols with DMP, DBP, DOP and DINP

4.3 溶胶黏度的空间分布与时间演变

4 种 PVC 材料溶胶黏度的分布与变化情况如图 5 所示. 可以看出, 在开始阶段各 PVC 材料层的黏度均逐渐降低至最小值; 在后期随着时间延长、温度升高, 黏度逐渐变大. 这是因为在开始阶段材料的温度较低, 尚未达到凝胶化转变所需的温度, 但温度的升高会降低增塑剂本身的黏度, 从而使整个材料的黏度逐渐变小; 随着时间延长, 材料的温度达到凝胶化转变温度, PVC 树脂和增塑

剂之间开始发生相互作用, 微观表现为 PVC 在增塑剂中的溶解作用和增塑剂对 PVC 的溶胀作用的增强, 宏观表现为材料黏度的迅速升高, 达到凝胶点时黏度变得无穷大, 材料无法流动. 模拟结果与 PVC 溶胶在受热过程中典型的黏度变化特点相同, 如文献^[15]中图 4 和文献^[16]中图 2 的黏度变化. 从图中还可以看出, 不同种类增塑剂和不同 PVC 材料层的黏度演变规律有较大的差别, 这是由上述的材料结构的不同演变特点导致的.

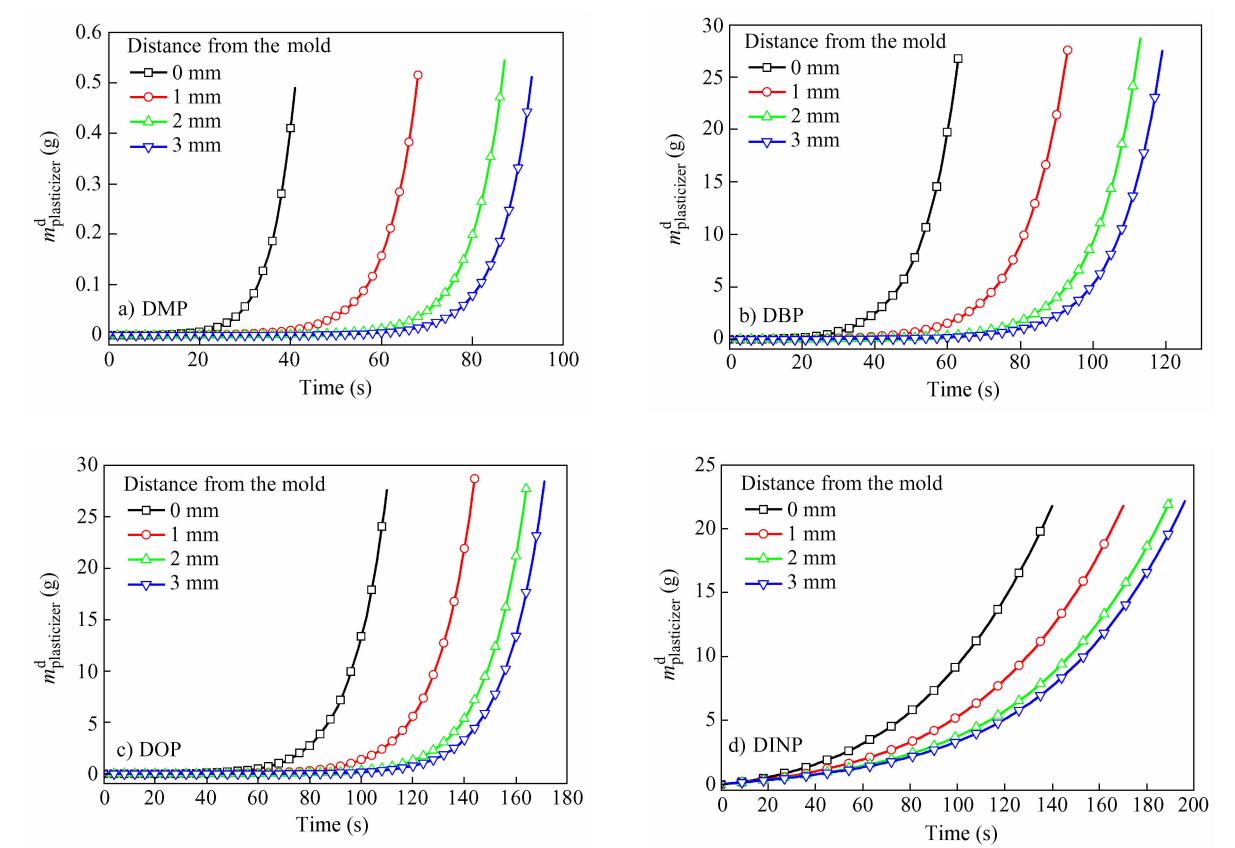


Fig. 4 Curves of plasticizer mass in the discrete phase versus time at different distances from the mold for plastisols with DMP, DBP, DOP and DINP

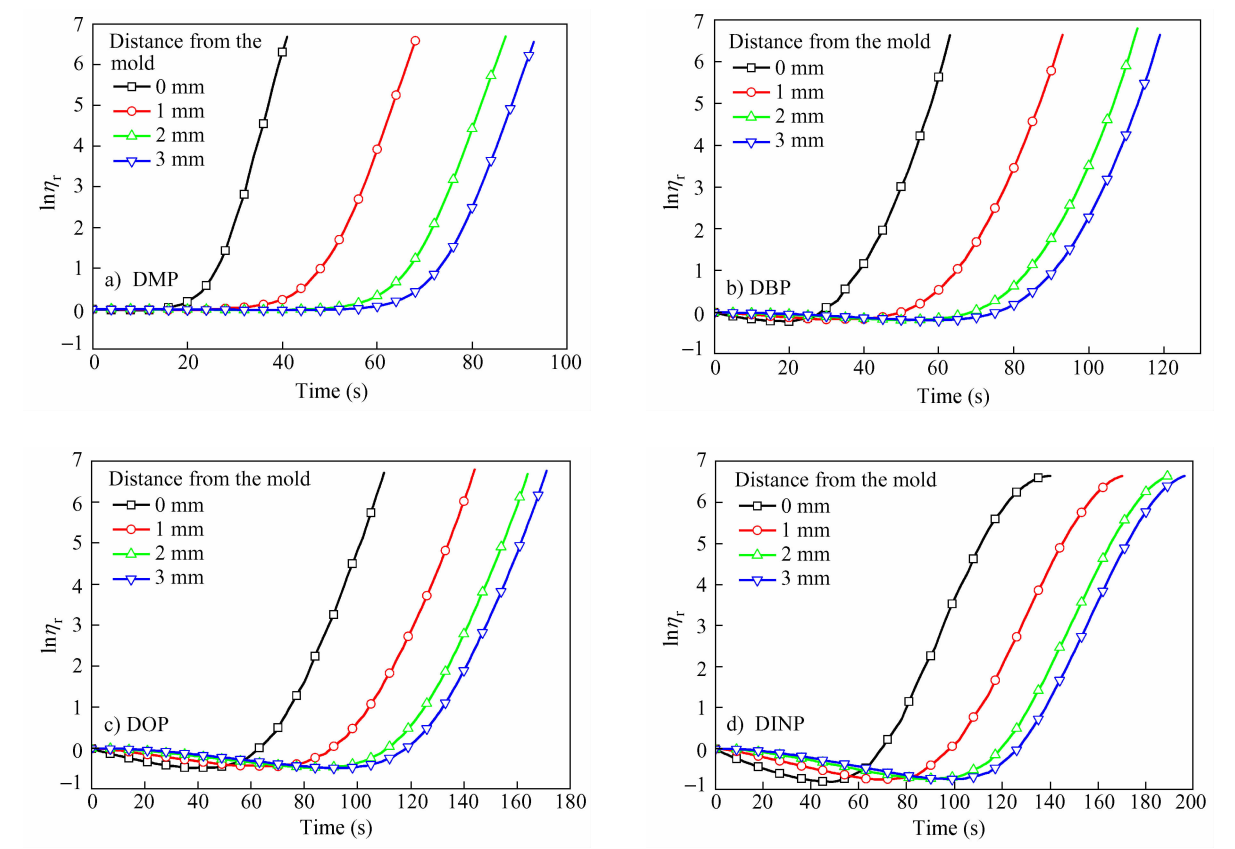


Fig. 5 Curves of logarithm relative viscosity, $\ln \eta_r$, versus time at different distances from the mold for plastisols with DMP, DBP, DOP and DINP

5 结论

在受热过程的开始阶段,PVC 树脂和增塑剂之间的相互作用较弱,PVC 颗粒在增塑剂中溶解的质量和增塑剂进入 PVC 颗粒使其溶胀的质量等材料结构参数值很小,同时增塑剂受热而使其

黏度降低,致使整个材料体系的黏度逐渐变小.在温度上升到一定值后,PVC 溶胶发生凝胶化转变,微观表现为 PVC 在增塑剂中的溶解作用和增塑剂对 PVC 的溶胀作用的增强,宏观表现为材料体系黏度的迅速升高.不同增塑剂对于 PVC 溶胶的凝胶化转变过程有不同影响.

REFERENCES

1 Marcilla A ,Garcia J C. Eur Polym J,1997,33:357 ~ 363

2 Beall G L. Rotational Molding: Design, Materials, Tooling and Processing. 1st ed. Translated by Ma Xiuqing. Beijing: Chemical Industry Press , 2004. 3 ~ 47, 117

3 Persico P, Ambrogi V, Acierno D, Carfagna C. J Vinyl Additive Technol, 2009, 15: 139 ~ 146

4 Lopez J, Balart R, Jimenez A. J Appl Polym Sci, 2004, 91: 538 ~ 544

5 Boudhani H, Laine C, Fulchiron R, Cassagnau P. Rheol Acta, 2007, 46: 825 ~ 838

6 Nakajima N, Ward D W. J Appl Polym Sci, 1983, 28: 807 ~ 822

7 Aoki Y, Hirayama K, Kikuchi K, Sugimoto M, Koyama K. Rheologica Acta, 2010, 49: 1071 ~ 1076

8 Sugimoto M, Hida H, Taniguchi T, Koyama K, Aoki Y. Rheologica Acta, 2007, 46: 957 ~ 964

9 Lǔ Ruihua(吕瑞华), Zhou Changlin(周昌林), Lei Jingxin(雷景新), Li Qiman(李启满). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2008, 29: 1050 ~ 1055

10 Zou J J, Su L, You F, Chen G S, Guo S Y. J Appl Polym Sci, 2011, 121: 1725 ~ 1733

11 Li R J, McCoy B J, Diemer R B. J Colloid Interface Sci, 2005, 291: 375 ~ 387

12 Kwak S Y. Polym Eng Sci, 1995, 35: 1106 ~ 1112

13 Boudhani H, Fulchiron R, Cassagnau P. Rheologica Acta, 2009, 48: 135 ~ 149

14 Marcilla A, Garcia J C. Eur Polym J, 1998, 34: 1341 ~ 1348

15 Marcilla A, Garcia J C, Ruiz R, Sanchez S, Vargas C, Pita L, Beltran M I. Int Polym Processing, 2005, 20: 47 ~ 54

16 Mendizabal E, Candia J M, Gonzalez-Alvarez V, Jasso-Gastinel C F, Cruz L. J Vinyl Technol, 1994, 16: 91 ~ 95

17 Greco A, Maffezzoli A, Vlachopoulos J. Adv Polym Technol, 2003, 22: 271 ~ 279

18 Poppe A C. J Vinyl Technol, 1987, 9: 191 ~ 196

19 Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry. 13th ed. Translated by Shang J F, Cao S J, Xin W M, Shang J F, Cao S J, Xin W M, Zheng F Y, Lu X M, Lin C Q. Beijing: Science Press, 1991. 9 ~ 36

20 Chen X L, Jia Y X, Sun S, Feng L G, An L J. Polymer, 2009, 50: 6186 ~ 6191

21 Jia Y X, Sun S, Liu L L, Xue S X, Zhao G Q. Polymer, 2003, 44: 319 ~ 326

22 Feng Ligang(冯立刚), Jia Yuxi(贾玉玺), Chen Xiliang(陈希亮), An Lijia(安立佳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (6): 529 ~ 536

FINITE ELEMENT ANALYSIS OF THE PHYSICAL GELATION PROCESS
OF PVC PLASTISOL DURING ROTATIONAL MOLDING

Fei Wang¹, Wei-guo Yao², Cong-de Qiao³, Yu-xi Jia¹

(¹ Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution & Processing of Materials (Ministry of Education),
School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061)

(² School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022)

(³ School of Materials Science and Engineering, Shandong Polytechnic University, Jinan 250353)

Abstract The physical gelation of PVC plastisol is an important procedure in rotational molding processes, at the early stage of which the variation characteristics of plastisol viscosity determine its distribution on the mold surface, then affect the quality of products. On the basis of the unsteady temperature fields of the nickel mould and PVC material simulated by finite element method, the evolution and distribution of PVC material structures are calculated according to a theoretical model fitting well with experimental results, and then the plastisol viscosity and its evolution characteristics are obtained by the material structure-performance relationship. Hence the effect of different plasticizers on the physical gelation process of PVC materials is compared and analyzed. The results show the that PVC plastisol close to a mold surface, gets faster heating rate and earlier gel transition because of its smaller heat resistance. During the heating process, the viscosity of the PVC material is first reduced to a minimum, then increases rapidly due to the start of the gel transition. The micro mechanism of the gelation process is that the solution of PVC in the plasticizer and the swelling of PVC particles by the plasticizer are both strengthened, while the macro picture is a sharp increase in viscosity which makes the material stop flowing. Different plasticizers have different impacts on the evolution of material structure and plastisol viscosity, which is mainly due to their different lengths of chains. For the rotational molding process, the PVC thickness distribution depends on three important factors appeared during the physical gelation process of PVC plastisol: the minimum viscosity determined by the plastisol, the rate of the gelation process and the gelation temperature.

Keywords PVC plastisol, Physical gelation, Rotational molding, Finite element method, Plastisol viscosity