

聚合物反应注射成型

陈竹生

(北京大学化学系, 北京)

提要 本文简要地介绍了反应注射成型 (RIM) 的发展, RIM的化学体系, RIM过程和制品的成型, RIM过程的主要特点及RIM聚氨酯的主要组分。

关键词 反应注射成型、注射成型、聚合物加工、聚氨酯、聚脲

反应注射成型, 简称 RIM(Reaction Injection Molding), 是直接由低粘度的单体或低聚体, 快速生产复杂塑料部件的一种崭新的成型方法。和传统的热塑性注射成型 (TIM) 不同, RIM是单体在模具中聚合而形成固体聚合物, 而TIM是聚合物在模具中冷却才成型。其它反应成型加工方法, 如单体浇铸成型、热固性塑料的注射成型, 虽然也是在形成部件的形状后完成聚合反应。而在RIM中, 单体和模具的温度没有很大的不同, 而是靠单体激烈撞击混合来活化反应。和各种聚合物加工方法相比 RIM 制品最节能, RIM是目前聚合物加工领域中引人注目的新方向。

已有不少文献报道了RIM设备、模具设计、加工经济性指标的分析、碰撞混合固化动力学、RIM聚氨酯组分、结构和性能的关系及增强RIM(RRIM)的一些基本问题^[1~8]。本文仅就RIM的有关问题作一简要介绍。

RIM的发展

RIM的发展是从聚氨酯浇铸弹性体工艺发展而来的。1950年用低压注射到流动旋转混合器的方法, 生产了聚氨酯弹性体和泡沫。1969年, Harrie^[9]首先报道了高压碰撞混合法生产聚氨酯泡沫。1971年 Pahl, Schlüter

报道了第一个具有可自洁再循环操作混合头的RIM设备, 主要用来生产聚氨酯硬皮泡沫塑料。美国轿车工业对塑料部件的需求, 如小轿车的仪表板、车尾等需要软性聚氨酯材料, 开始了RIM真正的发展。RIM是生产这些大型部件最经济的方法, 并在1974年投入生产。在美国RIM的产量从1974年的2000吨增至1978年的17000吨。1979年出现玻璃纤维增强的RIM聚氨酯产品, 并应用到汽车的挡泥板、车身、车头格子镶板、车门、引擎罩盖等。1985年美国RIM制品的产量超过4万吨以上, 600台以上RIM设备。目前RIM制品的应用仍然集中在汽车的内部部件上, 但在汽车外部部件、傢具、机房设备、建筑业、娱乐设备等的用量也在增多。表1列出了1987年美国RIM市场的情况^[10]。估计今后RIM制品会以每年20%的增长率增长。欧洲和亚洲RIM制品的产量约和美国相等, 在欧洲RIM制品在傢具和有关设备的消耗量高于汽车塑料部件的用量。

95%以上的RIM制品是聚氨酯和聚脲氨酯。尼龙6的RIM生产出现于1983年。1985年开始了聚二环戊二烯和 acrylamate 体系的RIM生产。环氧树脂、不饱和聚酯和酚类RIM材料的工作也有文献报道。表2总结了这些不同RIM化学体系及加工参数^[4]。

表 1 1987年美国RIM市场情况

用 途	消耗量 10 ³ 吨
汽车仪表板	36.9
汽车其他用途(挡泥板, 车头格子镶板 内装饰, 窗框架, 扶手, 方向盘)	6.3
啤酒桶	5.5
娱乐设备(如摩托雪橇)	2.6
农业用	1.3
家具	1.0
电子工业	0.7
油田	0.7
其它(如建筑业)	4.9
	59.9

表 2 RIM化学体系及加工参数

RIM 化学体系	温度(°C)		绝 热 温 升 °C	脱 模 时 间 秒
	开始	壁		
聚氨酯	40	70	130	45
聚脲	40	60	110	30
尼龙6	90	135	50	90
聚二环戊二烯	25	60	170	30
聚酯(苯乙烯-不饱和聚 酯)	25	120		60
acrylate	25	100		60
环氧树脂	60	120		60

RIM过程和制品成型

RIM可分为八个操作单元,如图1所示。补充槽(1)是用来贮存和混合各种原始组分,并可保持调节槽(2)的液面水平。低压再循环系统控制反应物的温度和分散程

度,并用来注射惰性气体,补偿由于成型固化阶段所引起的体积收缩。第三个操作单元是高压计量系统,把反应料液以合适的流动速度送到混合头。从混合碰撞室(4),反应混合物以小于5秒的时间注入到模具(5)中。在模具中反应物固化(6),聚合反应达到可脱模时(7)所必须的固化强度。最后的操作单元由各种完成步骤所组成,包括溢料边的修整,辅助固化、清洁、喷漆等。

RIM制品的成型是由化学反应来完成,所以必须固化到可以从模具中脱出的程度。制品的固化可以化学交联或相分离的方式,参加化学交联反应物的官能团须大于2。如表2所列的RIM体系,环氧树脂和苯乙烯-不饱和聚酯主要是以交联形式成型。为达到完全的转化,反应温度必须控制在网状聚合物玻璃化温度 T_g 以上。在反应结束时,在模具中的材料为橡胶态。如果制品没有足够的模量和强度,须增加循环时间,使得制品冷却到 T_g 以下。

在RIM聚氨酯体系中,结构的发展主要经硬段相和软段相微区的相分离。尼龙6在聚合过程中,形成了结晶微区,在图2中尼龙6聚合反应进程中第二段温度的升高就是由于放出了结晶热。对于混合活化体系(见下面讨论),用料液混合的方法,就可能使这种相分离体系活化,因为这种体系的组分

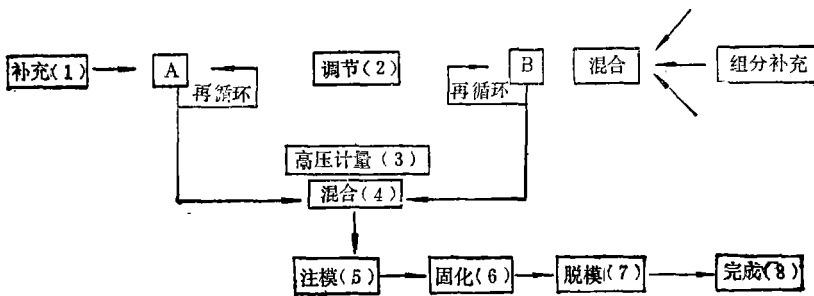


图 1 RIM过程的八个操作单元

常置于接近聚合作用的温度，它们能进行相分离或结晶。对交联体系可用热活化或混合活化的方法。控制相分离是RIM聚合物成型的关键所在。

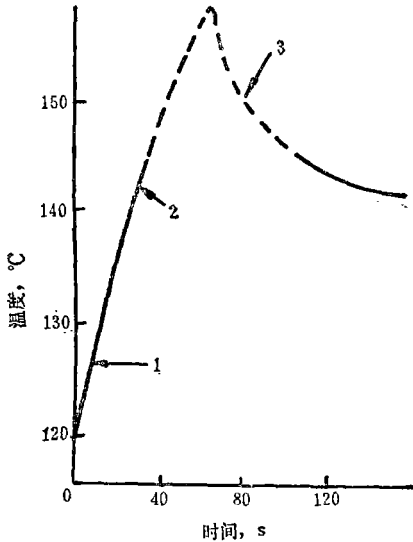


图 2 尼龙6 RIM过程中温度的升高
(1) 注模; (2) 反应放热; (3) 结晶放热

RIM循环中，典型的流变性质变化如图3所示。在开始时由于激烈撞击混合和快速的注射，料液粘度很低。在注射时，料液混合物应完全凝胶化，模量迅速升高。使用阻聚剂，延迟反应使料液迅速转化之前，注满模具。

在RIM聚合过程中，由于有大量化学键生成，发生了显著的体积收缩（体积收缩百分数对聚氨酯为5%，尼龙6为10%，苯乙烯-不饱和聚氨酯为20%）。为了生产没有沟纹的RIM制品，须克服由于聚合作用所产生的体积收缩。文献曾报道把少量发泡剂用在聚氨酯和尼龙6RIM操作中。通常把氮气注射到反应物中，在放热时温度升高，氮气从溶液中逸出。

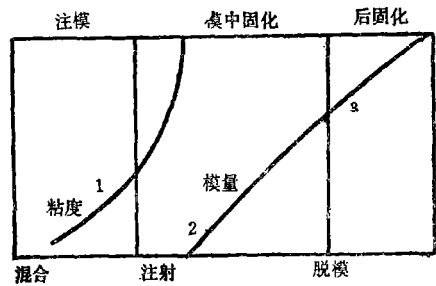


图3 RIM循环中粘度和模量的变化
(1) 低粘度流体; (2) 凝胶化; (3) 模量升高

RIM过程的特点

RIM过程的第一个特点是流动反应物，低粘度，用泵加料及料液的循环都相对容易，传热较好，模具注射压力很低（这是RIM的一个突出优点），这正是RIM所以能迅速增长的主要理由。料液粘度低，能用相对小的计量设备，制造较大的部件。已用RIM制造出50公斤重的大型塑料部件及内部形状复杂的部件。粘液的低粘度和注射时低压力，使得模具重量减轻，造价降低，并可生产增强RIM制品。在RIM中是靠气体膨胀来填充模具，而不象TIM那样靠高压。这意味着锁模力较小，特别对大型部件就大大降低了成本费用。如表3所示，RIM反应物温度比TIM低，意味能量消耗的费用低。

表 3 RIM和TIM的比较

	RIM	TIM
反应物温度	40°C	200°C
模具温度	70°C	50°C
材料粘度	0.1—1Pa·s	10 ² —10 ³ Pa·s
注射压力	10MPa	100MPa
锁模力(1米 ² 表面)	50吨	3000吨

RIM聚合物是由低粘度的反应物在模具中成型，就有可能用RIM生产一些特殊材料，如聚脲。聚脲中由于氢键太强，在达到熔点之前已发生化学降解，不可能象热塑性

聚合物用熔融热流动的方法成型，可用RIM生产聚脲制品^[11]。聚二环戊二烯是在无氧无水条件下形成的交联聚合物，RIM也是制造聚二环戊二烯的唯一方法^[12]。

RIM过程的第二个特点是快速聚合反应。和传统的TIM相比，RIM需在3分钟内，在模具中聚合，在制品从模具内移出前转化率大于90%，制品要有足够高的分子量或形成网状结构。若固化不完全，在脱模后的处理中制品易变形。为达到这样的快速转化，反应应是放热的，具有高活化能。一旦活化，这些反应基本上是自催化反应，反应的组分之一可作为自催化剂。由于聚合物的导热性很差，快速放热反应的缺点之一是可能存在很大的温度梯度。RIM制品中心的温度会超过模具壁温100℃以上，所以RIM材料必须在很宽的温度范围内是稳定的。RIM反应的另一个要求是反应中没有副产物，如缩合反应中的水，除非它可以很快在体系中被吸收，如用一种填料或作为发泡剂以补偿由聚合作用所引起体积收缩。

有两种方法可用来活化反应：一种方法是将操作温度时有很高活性的两组分或多组分迅速混合(混合活化)；另一种方法是从热的模具壁传递热量给反应物(热活化)。当然没有任何一个体系是单独以某一种机理进行的，这种分类主要为了强调RIM化学体系反应机理的不同。在40~50℃，异氰酸酯和多元醇有很高的活性，在这个温度时，它们激烈地撞击混合。模具壁温通常控制在60~80℃(接近温和温度)。RIM环氧树脂的成型是在40~70℃进行混合，但直到它们和较热的模具接触时(100~150℃)才开始发生反应。表2中已总结这些RIM材料的加工参数。

图4比较了聚氨酯和聚苯乙烯-不饱和聚酯固化过程，模具中心温度随时间的变化。在混合活性很高的聚氨酯各组分时，温度迅速升高，然后随反应的完成温度下降，

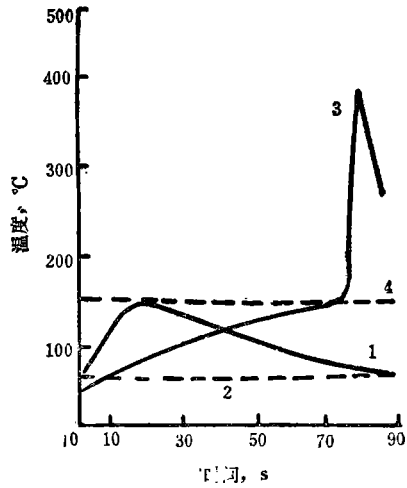


图4 聚氨酯和不饱和聚酯固化过程中心温度的比较(模具厚度5mm, 聚氨酯体系初温 $T_0=55^\circ\text{C}$, 壁温 $T_w=60^\circ\text{C}$, 不饱和聚酯体系, $T_0=55^\circ\text{C}$; $T_w=150^\circ\text{C}$)

- (1) 聚氨酯中心温度; (2) 聚氨酯壁温;
- (3) 不饱和聚酯中心温度; (4) 不饱和聚酯壁温

由模具壁把制品冷却下来。苯乙烯-不饱和聚酯体系进行热活化，以热传导方式把料液加热到接近模壁的壁温，反应的进行几乎是爆炸性的完成反应。

对混合活化的体系，制品的固化是里到外，由于反应放热在内部产生热量，快速反应传递到模具壁。图5画出了转化率情况，在20秒时，模具中心(虚线)转化率达95%，此时温度升至最高点(图4)；但在78秒后，在模具壁处的转化率仅有70%(见箭头所指)。对热活化体系，固化过程的方向恰好相反，固化是从表面到中心(图6)，经60秒，在模具中心温度还没有达到130℃，树脂表面没有达到150℃时，在模具内没有发生反应。当阻聚剂消耗完后，反应迅速进行，仅经过8秒就完成了反应(70~78秒，固化过程是从壁到中心这个方向完成的)。

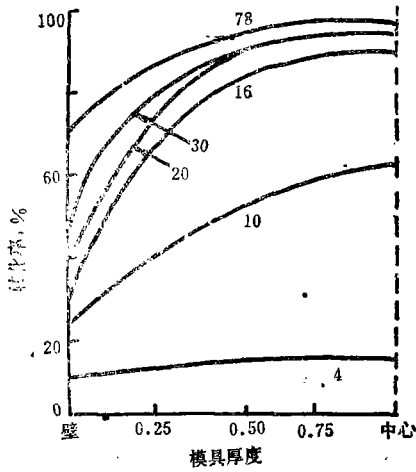


图 5 混合活化体系在不同反应时间的转化率

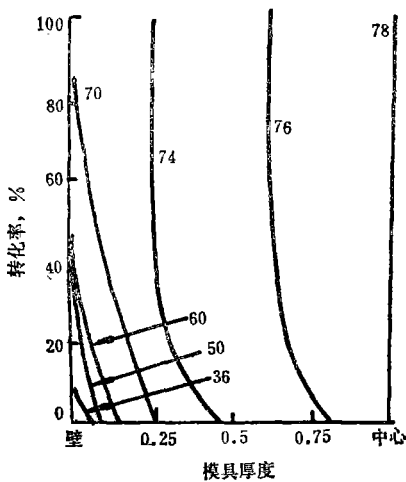


图 6 热活化不饱和聚酯体系在不同反应时间的转化率

RIM 聚氨酯的主要组分

目前95%以上的RIM制品是聚氨酯和聚脲。下面主要阐明RIM聚氨酯的三个主要组分：二异氰酸酯，低聚物，扩链剂。

1. 二异氰酸酯 最主要的RIM组分，通常用4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)。由于甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的毒性和制品的

低温性能差，一般选用MDI较好。脂肪族异氰酸酯，如六次甲基二异氰酸酯有较好的光学稳定性，但反应活性差，价格较贵。

MDI的纯度可达到98%以上，杂质是2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和MDI二聚体。MDI熔点是42℃，纯MDI甚至在固态时也能慢慢生成二聚体，二聚体不能溶解在MDI单体中。通常并不用纯MDI，而使用液化MDI。一种方法是把85%摩尔的MDI和15%摩尔MDI的uretonimines (MDI的环三聚体)混合，形成了一种熔点低于15℃的液体，在RIM的操作中就较方便。在这种液体中，二聚体的形成速度较慢，也能溶解在uretonimines中。另一种取得液态MDI的方法是将过量60%的MDI和低分子量的三醇反应，如乙二醇，称为改性MDI预聚物，官能团为2。纯MDI也可用加MDI低聚体的方法液化，得聚MDI。聚MDI价格较低，主要用在硬聚氨酯泡沫的生产。由于其中的支化结构，所生成聚合物有较高程度交联，硬段和软段区的相分离困难。

用各种方法处理所得到的液态改性MDI，基本上保持了芳香族异氰酸酯的活性，但由于MDI环三聚体，聚MDI等结构的不同，使所得聚氨酯硬段有所不同，在最终产品性能上就各异。

2. 低聚体 有各种低聚体 (如聚酯、聚醚、聚丁二烯) 可作为聚氨酯弹性体的软段。最近RIM的软段几乎都是环氧丙烷 (PPO, polypropyleneoxide)。PPO价格较低，分子量可从200~6000，官能团可从1~4，在聚氨酯泡沫中得到广泛应用。PPO玻璃化温度为-60℃，所得聚氨酯有极好的低温性能。和聚丁二烯或聚异戊二烯相比，当分子量相同时，PPO粘度低，这对于RIM的碰撞混合是很重要的。PPO和聚环氧乙烷相比，吸水性要小，和聚四氢呋喃或聚己内酯相比，价格低。PPO比聚酯有较好的水解稳定性，但氧化稳定性稍差。PPO的主要问

题是末端基为仲羟基, 仲羟基的反应活性对RIM来说太慢。为提高PPO与异氰酸酯反应活性, 常在制备PPO结束时, 再加入少量环氧乙烷继续聚合, 以提高聚醚中伯羟基的含量。典型商业上用的低聚物, 含15~30%的环氧乙烷和70~85%的伯羟基^[13]。这种环氧乙烷封端的三羟基聚环氧丙烷(官能团2.3~2.7, 分子量5000~6000)是目前RIM中使用的主要低聚体。

为增加低聚体反应活性的另一种方法是用二胺来代替仲羟基。其中一条路线是在900℃和200大气压下, 在镍-铜氧化物催化剂存在时, 使PPO和氨及氢气反应, 得到胺端基聚环氧丙烷PPO-NH₂。PPO-NH₂和异氰酸酯的反应很快。

3. 扩链剂 扩链剂的不同使RIM聚氨酯的性质有很大的不同。早期用1,4-丁二醇(BDO)。乙二醇也用作扩链剂, 其价格便宜, 所得聚氨酯使用温度稍高于BDO。还有很多其它扩链剂, 但商业上应用较成功的为2,4(占80%)和2,6(占20%)-3,5二乙基甲苯二胺(DETDA)。对位胺基的活性比邻位胺基活性低, 当邻位胺基和一个异氰酸酯聚合后, 对位胺基的活性将进一步降低。2,6-DETDA中第一个胺基反应后, 第二个胺基反应活性降低3倍之多。

在RIM中, DETDA已代替乙二醇作为主

要扩链剂。其它在RIM中已使用的芳香族二胺有3,3',5,5'-四异丙基-4,4'-二胺基苯甲烷和1,3,5-三乙基-2,6-二胺基苯。

致谢 本文得到美国明尼苏达大学 C. M. Macosko 教授的帮助, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Becker, W. E., Ed. "Reaction Injection Molding." Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [2] Kresta, J. E., Ed. "Reaction Injection Molding." Am. Chem. Soc. Symp. Series 270, D. C. Washington., 1985.
- [3] 陈竹生, 塑料工业, 1986, 5, 14.
- [4] Macosko, C. W., *Plast. Eng.*, 1983, 39, 21~26.
- [5] Lee, L. J., *Rubber Chem. Tech.*, 1980, 53, 542.
- [6] Allport, D. C., Barker, C., Chapman, J. F., "developments in polyurethane block copolymer systems for reaction injection molding," in "Developments in Block Copolymers-1," Goodman, I., Ed., Applied Science: London, 1982.
- [7] Chen, Z. S., Yang, W. P., and Macosko, C. W., *Rubber Chem. Tech.*, 1988, 61, 86.
- [8] Willkomm, W. R., Chem, Z. S., Macosko, C. W., Cobran, D. A., and Thomas E. L., *Polym. Eng. Sci.*, 1988, 28(14), 888.
- [9] Harreis, J., *Kunststoffe*. 1969, 59, 398~402.
- [10] Macosko, C. W., "RIM Fundamentals", Elsevier Science Publishing Co. Inc., New York, 1988.
- [11] Dominguez, R. J. G., *J. Cellular Plast.*, 1984, 20, 433.
- [12] Geer, R. P., "Polydicyclopentadiene: a new RIM thermoset," Proc. Nat. Tech. Conf., Soc. Plast. Eng., Detroit, 1983, 104.
- [13] Camargo, R. E., Macosko, C. W., and Tirrell, M., *Rubber Chem. Tech.*, 1983, 56, 774.

Polymer Reaction Injection Molding

Chen Zhusheng

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

Summary Reaction injection molding, commonly called RIM, is a method for rapid production of complex plastic parts directly from low viscosity monomers or oligomers. In this paper, the development of RIM, RIM chemical systems, RIM process and forming RIM parts, characteristics of RIM process and RIM polyurethanes formulations are discussed.

Key words Reaction injection molding, Injection molding, Polymer processing, Polyurethane, Polyurea