

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.11.029

聚氨酯反应注射成型技术及其在汽车工业中的应用

翟文,何金迎,甄建军,陈青香

(山东非金属材料研究所,济南 250031)

摘要: 主要介绍聚氨酯反应注射成型技术特点,并对几种不同的类型的聚氨酯反应注射成型技术进行介绍(包括增强反应注射成型工艺、结构反应注射成型工艺、长玻璃纤维增强聚氨酯反应注射成型工艺、聚氨酯反应注射成型互穿聚合物网络技术),并介绍了反应注射型聚氨酯材料在汽车工业轻量化方面中的应用发展。

关键词: 反应注射成型;聚氨酯;汽车轻量化

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)11-0127-05

Polyurethane Reaction Injection Molding Technology and Its Application in Automotive Industry

Zhai Wen, He Jinying, Zhen Jianjun, Chen Qingxiang

(Shandong Institute of Non-metallic Materials, Jinan 250031, China)

Abstract : The characteristics of polyurethane reaction injection molding technology was mainly introduced. Several different types of polyurethane injection molding techniques were introduced from aspects of reinforced reaction injection molding, structural reaction injection molding process, reaction injection molding process of long glass fiber reinforced polyurethane, reaction injection molding process of interpenetrating polymer network reinforced polyurethane technology. Application and development of reaction injection molding polyurethane material in light weight of automobile industry were introduced.

Keywords : reaction injection molding ; polyurethane ; lightweight automobile

反应注射成型技术(RIM)是一种反应和成型同时进行,可一步完成的聚合物加工新工艺^[1],具体工艺过程为通过计量将具有反应活性的两种或两种以上分子量不大的齐聚物液体组分,在一定温度下瞬间混合注入模具型腔,迅速发生反应,聚合物分子量剧增,生成具有新特性的高分子材料。与传统注射成型技术相比,RIM技术的活化反应是通过基体的激烈撞击混合完成,模具与单体组分的温度差别不大。RIM的主要特征包括液体输送、计量、冲击混合、快速反应和成型同时进行,全新的加工工艺更简单快捷。RIM加工技术具有能耗低、对模具强度要求较低、原料体系比较广泛(工艺适用于聚氨酯、聚脲、环氧树脂、尼龙、双环戊二烯、聚酯等材料),有利于制备大型、形状复杂以及薄壁制品,并且具有制品重复性好、外观质量好、表面图案清晰、支持模内涂装等优点^[2]。

目前 RIM 聚氨酯技术发展迅速,主要原料为各种异氰酸酯和低分子量的聚醚或聚酯多元醇以及一些助剂。汽车工业轻量化制件、机器外壳等大部分采用 RIM 聚氨酯技术,后来为了获得高模量的聚氨酯制品采用增强反应注射成型(RRIM)技术。

RIM 应用领域的比例目前仍以汽车的内、外饰件为主,约占 85%,以美国市场为例,消费比例见图 1 所示。对于聚氨酯 RIM 主要有两种材料。一种是密度范围在 800 ~ 1 200

kg/m³ 无泡孔或者气泡很少的聚氨酯材料,另一种是密度大于 200 kg/m³ 聚氨酯软泡或者硬泡材料。

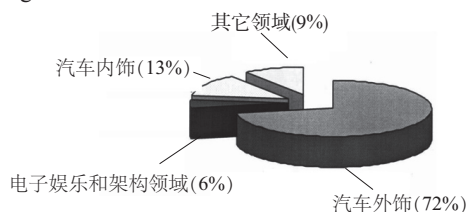


图 1 RIM 应用领域

1 反应注射成型技术的分类

RIM 技术是随汽车工业需求快速发展起来的新技术,但在使用过程中遇到了一些影响产品使用性能的一些问题,如耐热性能较差,不能适应汽车外涂装的要求;热膨胀系数大,在温度变化下,与钢铁基材的匹配性差。为了改进制件的缺点,在 RIM 技术的基础上又演变出了新的反应注射成型技术,进而 RIM 成型聚氨酯也有了相应的分类。

1.1 RRIM 聚氨酯

RRIM 是在 RIM 技术的基础上发展起来的,主要是在 RIM 的原液中加入增强填料。增强填料主要有玻璃纤维、碳纤维和 Kevlar 纤维,目前玻纤是最廉价,用量最多的填料。RRIM 聚氨酯与 RIM 聚氨酯材料相比,其弯曲强度、撕裂强

联系人:何金迎,工程师,主要从事聚合物改性研究

收稿日期:2015-08-29

度和压缩强度有明显提高、尺寸稳定性增强、耐热和耐化学性提高、硬度增大,但是材料的抗冲击性能有所下降,具体见表1。

表1 RRIM成型与RIM成型聚氨酯的性能比较

性能	低模量 RIM 聚氨酯	高模量 RIM 聚氨酯	RRIM 聚氨酯
密度 / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	960 ~ 1040	990 ~ 1040	1120 ~ 1220
邵氏硬度 D	50 ~ 55	65 ~ 70	69 ~ 76
拉伸强度 / MPa	17 ~ 24	29 ~ 35	>35
伸长率 / %	1175 ~ 340	75 ~ 105	17 ~ 20
弯曲模量 / MPa			
-29℃	410 ~ 550	1450 ~ 1800	200 ~ 2800
22 ~ 25℃	130 ~ 207	860 ~ 900	1400 ~ 2000
66 ~ 70℃	55 ~ 124	275 ~ 520	620 ~ 650
热下垂 / mm	7.5 ~ 13	7.5 ~ 13	2.5

RRIM与RIM生产流程基本一致,RRIM增加了填料预先加入原料预混合的过程。增强填料的加入,尤其是短切玻璃纤维,使原料的黏度急剧上升。必须重视增强填料的加入带来的各种问题,例如增强填料和原料之间的浸润性、分散性;传送过程的沉积、对设备的磨损和计量系统的影响。RRIM设备一般采用活塞计量输送原料不用高压泵,输送增强填料的管道部件采用耐磨材质,管道要求少用弯管接头,内壁光滑。RRIM聚氨酯材料因其性能比较优异,可以代替金属材料用于工程结构件,大大降低了成本。在汽车轻量化上应用广泛,比如汽车保险杠、门件、挡泥板(又称翼子板)和脚踏板或者商用车的大型结构部件等^[3](见图2~图5)。



图2 RRIM聚氨酯车身护板

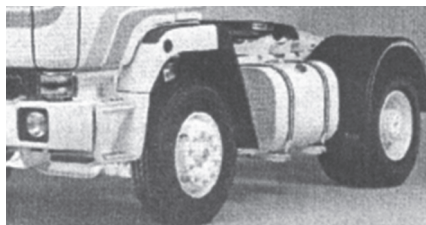


图3 RRIM聚氨酯挡泥板

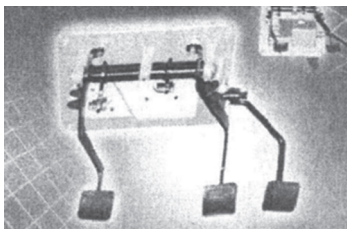


图4 RRIM成型斯太尔王脚踏板总成



图5 RRIM成型汽车保险杠

1.2 结构反应注射成型(SRIM)聚氨酯

由于增强填料的添加产生的计量、磨损等问题,使其种类和添加量都受到了很大限制,比如要求短切玻纤长度小于3 mm,添加量在6%之内;锤磨纤维加入量也不超过30%。为了解决这些问题,SRIM技术被开发出来。SRIM技术是先将纤维填料从纤维状制备成毡、网或其他形状预成型体,在模具中预加热,随后采用RIM注射工艺进行注射成型^[4]。SRIM技术所用增强填料一般是毡、网或布,使用最多的是连续玻纤毡。该技术可以大大提高增强填料的添加量,其添加量可以达到制件的65%,避免了将填料和原料混合导致计量、磨损等问题出现,其工作单元流程图见图6。

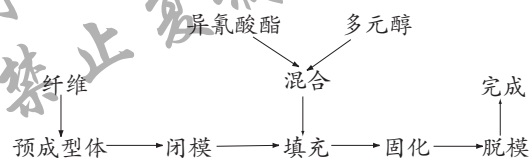


图6 SRIM技术的工作单元流程图

SRIM具有较低的锁模力,大大提高了生产效率,制得的聚氨酯制品的耐热性能、弯曲强度和冲击强度等力学性能显著提高,可制备性能优异的结构材料。目前在汽车行业的应用比较多,比如型腔、遮阳板、皮卡后车厢盖板、门内板等(见图7~图10)。

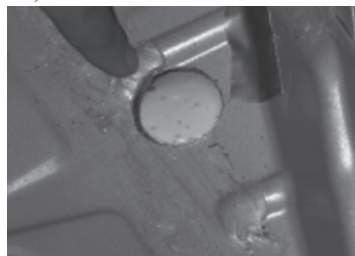


图7 注射在车身的加强泡沫

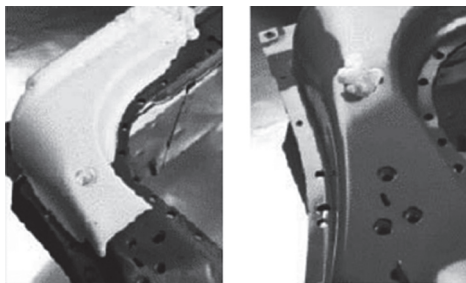


图8 型腔结构加强泡沫



图9 遮阳板



图10 皮卡后车厢盖



图11 汽车车顶模块



图12 后座盖



图13 牵引车引擎盖



图14 前格栅

1.3 长玻璃纤维增强聚氨酯反应注射成型工艺

20 世纪 90 年代长玻璃纤维增强反应注射成型 (LFI-RIM) 技术由德国 Krauss-Maffei 和意大利 Cannon-Technos 两家公司研发出来。它是在短纤维 RRIM 和 SRIM 的基础上研发的新型复合材料加工工艺^[5]。该技术主要针对大型薄壁复杂车辆内外饰件^[6]。国内外专家学者对反应增强工艺和设备做了大量研究^[7-14], 成果显著, 但是 LFI-RIM 聚氨酯工艺参数系统模型没有精确地建立^[15]。

LFI-RIM 聚氨酯是以 SRIM 聚氨酯为基础, 将长玻纤在高压浇注机混合头附近切割成 1.0~10 cm 左右, 并在混料腔内浸润、混合, 然后注射反应固化。与 SRIM 技术相比, LFI-RIM 工艺不需要在模具中铺设玻纤毡, 缩短了生产周期, 制品纤维含量调节更方便, 提高了生产效率^[16]。目前, 提供 LFI 成型的生产设备只有 Krauss Maffei 公司、Hennecke 公司和 Cannon 公司, 但其混合装置不尽相同。表 2 为采用 Huntaman 公司开发的专用聚氨酯原料体系 Fiberim 和 LFI-RIM 技术与采用传统的玻璃纤维网垫置入技术生产的低密度车门板的性能比较。由表 2 可见, 采用 LFI-RIM 工艺制得的聚氨酯制品随着玻纤添加量的增加, 其弯曲弹性模量及拉伸强度增加。

表 2 LFI-RIM 工艺与玻纤网置垫制得聚氨酯制品的对比

项目	不同玻纤含量 LFI-RIM 制品			不同玻纤含量 玻纤网置垫制品	
	19%	22%	28%	16%	23%
密度/(g·cm ⁻³)	0.63	0.65	0.63	0.62	0.66
弯曲弹性模量/MPa	1 646	2 050	3 324	1 605	2 176
拉伸强度/MPa	15	19	32	16	23

LFI-RIM 聚氨酯制品的力学性能和工艺性能优异, 主要用于汽车产品零部件的生产, 主要产品为车顶模块、牵引车引擎盖、后座盖、前格栅等(见图 11~图 14)。

1.4 聚氨酯反应注射成型互穿聚合物网络技术(RIM-IPN)

互穿聚合物网络(IPN)结构在材料中可以起到协同效

应, 进而可以对材料进行增韧或增强改性。反应注射成型互穿聚合物网络技术(RIM-IPN)主要是在聚氨酯反应体系中加入刚性的反应组分, 对材料起到内增强的作用。该技术对其他单体组分无影响, 不会产生象无机填料增强带来弊端, 其主要刚性组分可以是环氧树脂、不饱和聚酯树脂或乙烯基酯树脂, 与聚氨酯形成 IPN, 进而制备 RIM 制品。网络间的化学键效应对材料的力学性能具有很重要的影响。国外 RIM 技术发展比较迅速, 国内起步较晚, 具有很大的发展空间。Xu Lei 等^[17]合成出了 IPN 聚氨酯与聚甲基丙烯酸甲酯的 RIM-IPN 材料, 该 RIM-IPN 材料的力学性能得到较大提高。

2 RIM 设备

随着我国经济的快速发展, 我国聚氨酯工业也得到相应的发展, 聚氨酯 RIM 设备制造技术有了很大的提高。RIM 机械加工设备由问题居多的传统低压计量、混合装置发展到高压反应注射计量、混合、分配, 并带有自清洁装置, 这种设备更适合大规模工业化生产, 制品种类繁多, 目前聚氨

酯行业使用最多的就是这种 RIM 机。RIM 机将原料高压冲击混合,在模具中固化成型,国内也称之为高压机。高压机具有混合室空间小,高压混合(无机械搅拌)、自清洁、高压计量精度高、加工周期短(RIM 机可连接多个混合头)、温控精确、自动化程度高的优点^[18]。

RIM 机分为原料工作贮罐系统、计量系统、高低压动作切换系统、混合头系统、自动化控制系统等, RIM 机见图 15 所示。

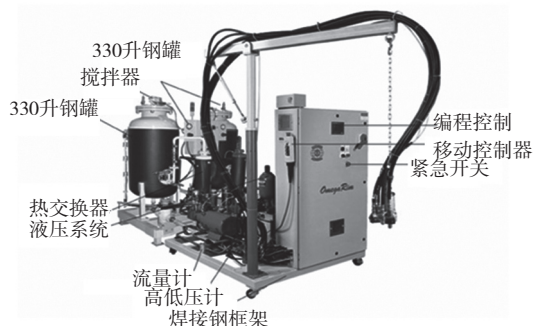


图 15 RIM 机

原料工作贮罐系统是预先对原料进行配料、分散、加热处理,然后输送到工作罐中,在工作罐中原料温度被精度控制,在循环和搅拌中分散均匀,循环和注射见图 16。

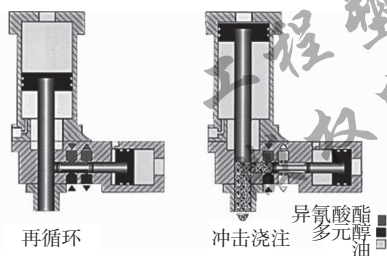


图 16 循环和注射

计量系统是高压机的核心部分,主要确保各组分计量的精确。高低压切换系统主要是为了减少能耗。混合注射系统采用冲击式混合头,混合头开关灵敏,混合效率高,也确保了混合质量。控制系统分为电子、电力、压力、温度等控制部分。

3 RIM 聚氨酯材料在汽车工业的应用与发展

目前,汽车工业发展迅速,汽车的轻量化、绿色环保和舒适安全,将成为汽车行业材料未来发展的方向。对于轿车和新能源汽车主要的发展方向就是轻量化,轻量化可以降低油耗和汽车尾气的排放,从而实现节能减排的目标^[19]。采用高强度、低密度的高分子材料,从而减轻车体的质量,汽车塑料化是实现汽车轻量化的重要途径和发展方向^[20-21]。

聚氨酯材料可塑性好、使用性强,是实现汽车轻量化和塑料化的重要材料。在汽车中,聚氨酯材料应用广泛,从车厢到外部件,从软质到硬质,从轻型到致密型,还有高强度玻纤增强制品。

RIM 技术是一种很有发展前途的聚氨酯制品工艺,聚氨酯在汽车中按其应用部位及应用方法可大上分为内饰件、外装件、车身其它部位应用,其中汽车内饰件包括软质泡沫塑料坐垫、靠垫、头枕、仪表板、自结皮泡沫塑料方向盘、车顶棚内衬、发动机罩及地垫、汽车车门内板等。外饰件包括侧护板和保险杠、导流板和扰流板、翼子板、脚踏板、汽车玻璃包边、空气滤清器、缓冲止位块等^[22-23]。

RIM 制品的质量只有钢的一半,是实现汽车轻量化的一个重要途径。RIM 聚氨酯工艺具有制品力学性能优异,产品设计自由和设备及模具成本低廉等特点。RIM 聚氨酯工艺用于汽车轻量化,在汽车外饰件中替代钢材具有非常大的作用。

4 结语

随着我国汽车工业水平的不断提高,环保、节能、自动化程度高的新一代聚氨酯加工技术越来越受到大家的关注,聚氨酯材料可以满足汽车工业对材料提出的各种要求,在未来几年内随着技术的进一步提高,聚氨酯材料将在汽车行业轻量化方面前景广阔。

参考文献

- [1] 朱吕民,等. 聚氨酯泡沫塑料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. Zhu Lvmin, et al. polyurethane foam plastics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [2] 董火成,等. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(1):29-33. Dong Huocheng, et al. Chemical Propellant and Polymer Materials, 2012, 10(1):29-33.
- [3] 韩宝乐,等. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(2):5-11. Han Baole, et al. Chemical Propellant and Polymer Materials, 2007, 5(2):5-11.
- [4] 唐红艳,等. 工程塑料应用, 2006, 34(5):72-74. Tang Hongyan, et al. Engineering Plastics Application, 2006, 34(5):72-74.
- [5] Chen Feng, et al. Fiber Reinforced Plastic Composites, 2010(5):71-77.
- [6] Du Junchao, et al. Chemical Properllants & Polymeric Materials, 2007, 5(1):52-55.
- [7] 陈丰,等. 机械工程材料, 2013, 37(12):54-59. Cheng Feng, et al. Materials for Mechanical Engineering, 2013, 37(12):54-59.
- [8] Santos R J, et al. Chemical Engineering Science, 2005, 60(8):2 381-2 398.
- [9] 陈丰,等. 材料科学与工艺, 2011, 19(3):37-42. Chen Feng, et al. Materials Science and Technology, 2011, 19(3):37-42.
- [10] Dong Jianhua, et al. Bullentin of National Science Foundation of China, 2003(1):12-13.
- [11] Marieta C, et al. Composites Science and Technology, 2005, 65(14):2 189-2 197.

- [12] 陈丰,等. 机床与液压,2012,40(7):81-83.
Chen Feng, et al. Machine Tool & Hydraulics, 2012, 40(7):81-83.
- [13] Youn J R. Polymer, 2005, 46(17):6 482-6 493.
- [14] Whitney J M, et al. Compos Mater, 2004(10):253-265.
- [15] Asrar J. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 47(2):289-293.
- [16] 南文焕. 汽车工艺与材料, 2012(6):36-39.
Nan Wenhuan. Automobile Technology & Material, 2012(6):36-39.
- [17] Xu Lei, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(24):8 216-8 222.
- [18] 张春锦,等. 现代塑料, 2012(8):38-40.
Zhang Chunjin, et al. Modern Plastics, 2012(8):38-40.
- [19] 郎利辉,等. 现代零部件, 2014(4):45-47.
Lang Lihui, et al. Modern Components, 2014(4):45-47.
- [20] 韩炎. 汽车技术, 2013(2):33-36.
Han Ying. Automobile Technology, 2013(2):33-36.
- [21] 董鹏,等. 上海涂料, 2014, 52(11):41-44.
Dong Peng, et al. Shanghai Coatings, 2014, 52(11):41-44.
- [22] 徐归德,等. 聚氨酯工业, 2006, 21(6):1-5.
Xu Guide, et al. Polyurethane Industry, 2006, 21(6):1-5.
- [23] 董火成,等. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(2):68-70.
Dong Huocheng, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2014, 12(2):68-70.

法国化工巨头嗅到了 3D 打印材料的商机

据市场研究机构 Smartech 最近发布的一份报告指出,预计到 2018 年,全球 3D 打印材料市场的收入预计将达到 25 亿美元,到 2022 年有望增至 68 亿美元。快速增长的市场规模,让一些大公司也嗅到了商机,从试水开始转向正式进军这一领域。

在不久前举办的欧洲模具展上,法国化工巨头阿科玛(Arkema)正式宣布将 3D 打印材料作为公司的六大重点研发领域之一,并发布了一系列 3D 打印材料,包括 Orgasol 聚酰胺粉末、Rilsan 精细粉末、Sartomer 丙烯酸树脂,特别是最新的热塑性 Kepstan 聚醚(PEKK)等级材料。同时,阿科玛宣布将投入更多的研发资源,以开发新的 3D 打印材料和解决方案。作为世界上最大的特种化学品和先进材料开发商之一,阿科玛以前也生产了一些 3D 打印材料,但只针对工业领域,供应材料数量也相当有限,大部分用于选择性激光烧结技术。

几个月前,阿科玛宣布将把其耐用 PEKK 材料的产量翻番,该材料主要用于碳纤维复合材料和 3D 打印应用。另外,该公司还将在其阿拉巴马州的工厂里再增加一套新的 PEKK 生产线。

(中塑在线)

市场经济下塑料包装呈现五项式发展

市场经济的发展,对日用品包装、化妆品包装、食品包装、家用电器包装都提出了更高的要求。塑料包装机械业随着包装塑料消费的发展逐步壮大,前景较好,国内与国外市场潜力巨大。

(1) 复合基材双向拉伸薄膜迅速发展。

目前来看,应引进高新技术设备,开发特种聚脂薄膜,通过多层共挤工艺技术,生产热封薄膜,占领保鲜食品、冷冻食品包装市场;同时引进适应生产热收缩薄膜技术,开发聚酯瓶标签用膜等。

(2) 高阻隔性、多功能性薄膜的生产技术不断发展。

原有的复合薄膜正在向更深层次发展,制袋、印刷技术上上了一个新台阶,加快了进入彩色革命的步伐。防伪包装膜正在日新月异发展,被称为软塑包装的常开之花。

(3) 多层共挤技术的发展,改变了功能性薄膜和容器的

产品结构,适应了市场需求。

随着环保的呼声日益高涨,如何在满足包装功能性前提下,尽量减少垃圾的产生量,从而呈现包装薄膜、包装容器向轻量化、薄壁化方向发展,以干法复合为主的高阻隔性薄膜,在生产过程中使用粘合剂、溶剂,易污染环境,而发展共挤包装薄膜,其工艺设备投资省、成本低、适应性强、操作方便。国际上共挤技术发展很快,有关资料表明,发达国家共挤包装薄膜占整个软塑包装材料的 40%,而我国仅占 6%,仍然以干法复合膜为主,两者比例不合理。

(4) 蔬果保鲜包装薄膜市场前景广阔。

我国是世界第一大果蔬生产和销售大国,然而有 30% 左右的水果在贮存、运输、销售过程中损失,其中包装不当是重要的原因。在竞争激烈的市场条件,包装的作用显得越来越重要。目前,聚乙烯薄膜和聚丙烯薄膜是新鲜水果蔬菜应用最广的包装材料。

(5) 塑料饮料瓶市场潜伏着诱人商机。

塑料包装容器应用市场广阔,其中饮料行业有着诱人的商机。碳酸饮料包装中 PET 瓶的应用比例占 57.4%,市场前景看好。聚丙烯透明包装瓶的开发是近几年国内外塑料包装的一个热点,其中高透明 PP 可广泛用于药品瓶等,其价格适宜,有着广阔的市场前景。

(慧聪塑料网)

三星觅新增长引擎,转攻汽车零件

面对中国智能手机的崛起,加上苹果品牌的夹击,韩国三星集团的智能手机销情正面临重大考验。有报道指出,三星将另觅业绩增长引擎,而目标是汽车行业。

根据韩国媒体报道,三星电子的零部件关系企业如 Samsung SDI、Samsung Electro-Mechanics、Samsung Display 都在第三季财报会议上表示,有意抢入汽车行业。其实 Samsung SDI 已经在中国西安建造了汽车电池工厂,该公司化学部门出售之后,获得款项可能会在欧洲打造新电池工厂。Samsung SDI 执行董事 Kim Ik-hyun 表示,2020 年前将投资 3 兆韩元,计划产量提升 10 倍。此外, Samsung Display 则打算抢攻车用资讯娱乐系统的 AMOLED 显示器。该公司面板已用于奥迪概念车 e-Tron 的车用资讯系统和仪表板。

(中国塑料橡胶)