

结构反应注射成型技术及其研究进展

唐红艳 王继辉

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要 介绍结构反应注射成型 (SRIM) 技术的材料体系和工艺特点, 对 SRIM 技术的国内外最新研究情况进行概述, 讨论了 SRIM 技术的发展——可变纤维注入 (VFI) 技术, 并比较了典型 VFI 制品与传统 SRIM 制品的性能。结果表明, 对于低密度制品, 两者相当; 但对于高密度制品, VFI 技术则显示出更好的性能。

关键词 结构反应注射成型 聚氨酯 可变纤维注入

结构反应注射成型 (Structural Reaction Injection Molding, 简称 SRIM) 技术是建立在树脂反应注射成型 (RIM) 技术基础上的一种新型成型工艺^[1,2], 它不仅保持了 RIM 工艺的优点, 显著提高了聚合物材料的热稳定性能, 而且还大幅度提高了材料的力学性能, 使之成为高强度、高模量和高热稳定性的优异材料而用作结构件。通常承受高载荷的部件多采用 SRIM 技术成型。

自 20 世纪 80 年代中期以来, SRIM 技术在国外得到迅速的发展和应用^[3], 尤其是在汽车工业中有着良好的应用前景。而我国在这方面的起步很晚, 技术也较落后, 随着全球化进程的加速, 我国汽车工业面临着巨大的挑战, 因此开发性能优良的 SRIM 复合材料具有极其重要的理论与应用价值。

1 SRIM 技术

SRIM 技术是指将增强长纤维制成毡、网或其它形状, 在聚合物单体反应注射之前将其预置在模具内, 然后闭模, 再利用高压计量泵提供的高压冲击将两种单体物料在混合头内混合均匀, 在一定温度条件下注射到模具内固化成型为制品的工艺。

(1) 材料体系

SRIM 技术的增强材料形式一般有毡、网或布之分, 其中毡片形式使用最多, 一般有玻璃纤维毡和碳纤维毡、尼龙毡及不锈钢纤维毡等, 而使用最多的是连续长玻璃纤维毡。

SRIM 技术的反应物料 (化学体系) 在连续长玻璃纤维毡上的流动速率遵循达西规律^[4], 即:

$$v = -k \cdot \rho / \eta \cdot \nabla \phi$$

式中: v ——物料流动速率;

k ——物料渗透率;

ρ ——物料密度;

η ——物料粘度;

$\nabla \phi$ ——物料动力梯度。

所以反应物料必须具有低粘度、高活性的特性, 而且要求碰撞混合后物料粘度在一段时间内很低, 以便体系能快速铺匀及浸润增强材料, 然后又要求迅速凝胶固化成型。

由于聚氨酯类聚合物的化学多样性, SRIM 技术一直将聚氨酯作为主要的基础聚合物。

(2) 工艺特点

SRIM 技术要求反应物料能快速充满模具型腔, 快速铺匀及浸润增强材料, 然后快速固化。其工艺流程如图 1 所示, 整个工艺分为两步: ①将编织成毡、网或布等形式的增强纤维预成型体置于模具内; ②闭模, 注射树脂, 固化 (及后固化), 脱模。

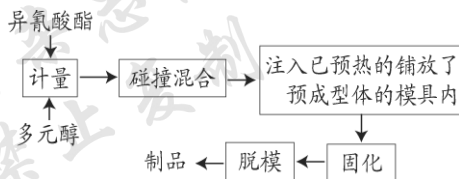


图 1 SRIM 工艺流程图

预成型体体系^[5]是 SRIM 技术的核心之一。采用意大利 Cannon-Technos 公司在 20 世纪 90 年代初期开发的 P4 系统 (可编程电动预成型工艺) 可以大幅度降低成本。所谓 P4 系统是指用机器人把玻璃纤维喷射在一屏板上形成预成型体, 然后取出、放置到模具内, 把树脂注入模具型腔内浸润预成型体, 固化成复合材料部件。这种工艺不需修剪预成型体, 所以成本更低。

目前, 美国 Meridian 公司改进了 P4 系统, 即采用一种新的被美国 Owens Corning 公司称为可预成型粗纱的玻璃纤维增强和固体“纤维粘合剂”体系。该“纤维粘合剂”是一种涂覆在载体玻璃纤维上的预催化热固性聚酯。加热时该聚酯首先熔融在其周围的玻璃纤维上, 然后固化。粗纱含有质量分数为 5% 的粘合剂。据拜耳公司的 Pat Depalma 介绍说, 此种“纤维粘合剂”解决了以前用水性乳液粘合剂在 SRIM 预成型工艺中所遇到的问题, 因为乳液粘合剂非常凌乱, 很难操作, 其浸润的结果也不够均匀。拜耳公司的 Symosko 补充说, 预成型件的件重波动范围远小于 10%, 而用传统 P4 工艺制成的预成型件的件重波动范围为 20%。

碰撞混合是 SRIM 技术的核心, 碰撞混合引发聚合。碰撞混合在混合头内进行。混合质量可由雷诺系数 R_e 描述, 高质量的混合需要足够高的 R_e 。在聚氨酯体系中 R_e 的临界值为 300^[6]。

充模过程^[6]也是 SRIM 中的关键步骤之一。树脂必须在很短的时间内完成充模、充分浸润每 1 根纤维,同时必须避免空气的裹入,因为空气导致的缺陷会大幅降低复合材料的力学性能。树脂对纤维的不完全浸润也会显著降低增强效果。所以 SRIM 工艺中对充模时的流体分析十分重要,通过充模分析可以指导模具设计,确定合适的原料配方、纤维排列及成型工艺条件。

2 SRIM 技术的研究进展

最近,荷兰壳牌国际化学公司成功开发了 SRIM 技术用的环氧树脂系列,牌号为 Epikote 6008/6511。据介绍,这种环氧树脂低温性能优越,在 80℃时的粘度仅为 0.06 Pa·s,在 120℃成型温度下仅需 3 min 即可制成一个玻璃钢制品。目前,该公司已将这种环氧树脂基复合材料制品用于英国 Warwick 大学的地下建筑工程结构件,所成型的 2 件制品取代了原来的 27 个金属部件,减重 48%,降低制品成本 23%。

国外 SRIM 技术的应用已经由最初用作保险杠发展到如今的全尺寸皮卡车厢和车尾门,如美国通用汽车公司提供的 Protec 型长度 6.5 m 的复合材料车厢和车尾门系统,作为全尺寸 Chevrolet Silverado 皮卡车的选配。与传统的采用热压成型塑料衬里的钢制车厢完全不同,整个 Protec 车厢单元是用复合材料制成的。单件式的车厢和车尾门内侧也用 50% 长玻璃纤维增强聚氨酯采用 SRIM 技术制造。

传统的 SRIM 技术是先将玻璃纤维铺放于模具型腔,然后再注入液态树脂。这种工艺的缺点一是需要预制玻璃纤维毡及铺放工序;二是玻璃纤维的添加量有限。其原因是在增加玻璃纤维用量的同时,使树脂的流动性变差,且小气泡会被包裹在体系中。近年来,聚氨酯设备制造商们为了寻求克服这种限制性的可行性技术,开发了可变纤维注入(Variable fiber injection,简称 VFI)技术。

VFI 技术由德国 Krauss-Maffei 公司与意大利 Cannon-Technos 公司在 20 世纪 90 年代开发^[7],其重要特征是 L 形混合头的引入。纤维粗纱被输入切碎机,切成分散的短纤维,同时进入混料腔,然后与聚氨酯一起注入模具后固化成型。具体的工艺流程如图 2 所示。

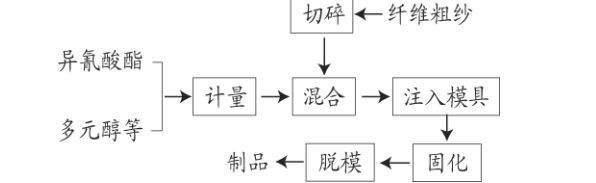


图 2 VFI 技术的工艺流程图

目前已经或正在尝试采用 VFI 技术生产的部件有汽车门板、坐垫托盘、保险杠、遮阳板、行李托盘、轻型货车箱板等。表 1 和表 2 分别是典型的低密度和高密度 VFI 制品与传统 SRIM 制品的性能比较^[8]。由表 1 和表 2 可以看到,采用 VFI 技术生产的低密度制品的性能与传统的 SRIM 制品相当;而采用 VFI 技术生产的高密度制品较之 SRIM 制品则显示出更好的性能。

表 1 低密度 VFI 车门板与传统低密度 SRIM 车门板的性能比较

项目	VFI 车门板 ¹⁾			传统 SRIM 车门板 ²⁾	
玻璃纤维质量分数/%	19	22	28	16	23
密度/kg·m ⁻³	630	650	630	620	660
弯曲弹性模量/MPa	1 646	2 050	3 324	1 605	2 176
拉伸强度/MPa	15	19	37	16	23

注:1) 玻璃纤维增强,玻璃纤维长度为 50 mm;

2) 玻璃纤维毡增强。

表 2 高密度 VFI 制品与传统高密度 SRIM 制品的性能比较

项目	VFI 制品 ¹⁾		传统 SRIM 制品 ²⁾
玻璃纤维质量分数/%	38	55	38
密度/kg·m ⁻³	1 300	1 600	1 200
弯曲弹性模量/MPa	6 780	9 650	4 600
拉伸强度/MPa	98	209	85

注:1) 玻璃纤维增强,玻璃纤维质量分数为 38%时玻璃纤维长度分别为 12.5、25.0 mm(两者质量比为 2:4);玻璃纤维质量分数为 55%时玻璃纤维长度为 25 mm;

2) 玻璃纤维毡增强。

VFI 技术的一个优点是,通过调节纤维切碎机可以控制纤维的长度、密集程度和纤维粗纱的数量,从而控制纤维在整个制品中的分布。

该技术的另一大优点是成本大幅降低。据估计,纤维粗纱成本比用于传统 SRIM 技术的玻璃纤维毡低 60%;由于减少了将玻璃纤维铺放入模具内的工序,成本也相应降低;在注入树脂/玻璃纤维混合物时,由于控制精确,可减少废料。这些综合因素使得整个生产成本降低,这是该技术的主要优势。

VFI 技术正在飞速发展中,今后这项技术将会在汽车部件制造业发挥越来越重要的作用,为设计者提供更多的选择。

3 结语

国外对 SRIM 技术的研究已较为成熟,但是相关技术资料比较有限。而我国在这方面的工作起步很晚,技术也较落后,仅有零星综述性的文献报道。因此急需对 SRIM 技术进行全面的基础研究与应用研究,以促进 SRIM 技术早日在我国汽车工业乃至各工业领域得到广泛应用,同时也为我国建成汽车工业强国提供坚实的技术支撑。

参考文献

1 Wilkinson T C. J Elast Plast, 1986(2): 128
2 Bruce C. Modern Plast, 1988(9): 141
3 王士才,等. 塑料科技,1997(3): 22
4 Alberino L M. J Appl Polym Sci, 1979, 23: 2 719
5 Mateen A. Reinforced Plastics, 1991, 35(4): 38
6 Macosko C W. RIM: Fundamental of Reaction Injection Molding. New York: Hanser Publisher, 1989.
7 Taverna M, et al. Inter Wet Polyurethane Co-Injection Technology. In: Society of the Plastics Industry, Polyurethanes EXPO 98. Texas: Dallas, 1998.
8 Rothacker A, et al. Structural RIM: Steps to Automation. In: Society of the Plastics Industry, Polyurethanes EXPO 96. Nevada: Las Vegas, 1996.

SUMMARIZATION AND RESEARCH PROGRESS ON STRUCTURAL REACTION INJECTION MOLDING

Tang Hongyan, Wang Jihui

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

ABSTRACT The material systems and characteristics of structural reaction injection molding (SRIM) are discussed. The latest research of SRIM is presented. The progress of SRIM—variable fiber injection (VFI) technique is discussed, and the properties of typical VFI products are compared with those of traditional SRIM products. The results show that the properties of low density products which are manufactured by VFI and SRIM are equivalent, but high density products which are manufactured by VFI can display excellent properties.

KEYWORDS structural reaction injection molding, polyurethane, variable fiber injection

全自动塑料吹瓶机填补国内空白

长期以来国内吹瓶设备依赖进口,致使目前业内中小企业基本处于原始手工吹瓶的历史将被改写。从沧州市三庆工贸公司研制的全自动旋转式塑料吹瓶机最近通过有关部门鉴定,获得三项国家专利,已为太子奶、小洋人等大型食品企业使用,并实现出口。中空吹塑瓶广泛被奶饮料、冷食、医药保健品、化妆品等行业使用,但多年来国内只能简单生产手工合模器,多数中小企业吹瓶处于原始生产状态,手工夹料、合模、吹瓶、开模、取瓶,需要大量的熟练工人,费用高、产量小,合格率低。一些大型企业花一百多万元进口的注吹型吹瓶机因模具费用昂贵,一般用于大规模生产且规格较少变化的制品,不能适应国内用瓶规格变化的需求。

三庆工贸公司历经两年研制的自动旋转式塑料吹瓶机具有我国特色,它能将电动、气动、机械传动等有机组合,具有性能先进、简捷实用、操作简单、价格低廉等特点。据用户反映,这种设备与过去手工合模器生产相比,以生产 100 mL 棒棒冰”瓶为例,一台机器仅用一名普通操作工,可减少 4

人;班产达 2.3 万个,增加 1.3 万个;产品合格率达 98% 以上。此外在节约原料、客户满意度、职工劳动强度、质量等方面都有突出变化,整体经济效益比过去手工吹瓶翻了一番。

全自动塑料吹瓶机的研制成功并实现批量生产是近年来国内包装机械设备的一个突破,这种设备加上挤出机组的价格仅为进口设备的 1/20,而且适宜瓶型变化,有利于普及推广,使国内包装吹瓶生产尽快迈入机械化。(塑料网)

奥发明多层塑料管一步法工艺

最近,奥地利 Agru 公司、GS-Tech 公司及 Puhl 公司联合发明一步法生产多层塑料管的专利工艺,大大简化了多层塑料管的制作过程。

据称,这种新工艺的发明成功,使公司可以与那些低劳动力成本国家的多层塑料管生产商进行竞争。

Agru 公司称,这种新工艺的发明成功,使公司可以与那些低劳动力成本国家的多层塑料管生产商进行竞争。这三家奥地利公司在该项目上已花费了 10 个月时间。

(塑机网)

关于举办“第四届工程塑料应用技术培训班”的通知

随着塑料材料在各领域的广泛应用,塑料的应用新技术、新工艺、新设计推陈出新,为了满足企业在市场竞争中,领先掌握行业发展动向和技术难点,提高企业的市场竞争力,中国工程塑料工业协会和中国工程塑料网(<http://www.engplast.cn>)在前三届培训班的基础上,继续举办“第四届工程塑料应用技术培训班”。针对目前企业在塑料材料应用过程中对材料物性需求的差异,本期培训班聘请有实践经验的专家讲授工程塑料应用技术,并特别安排现场观摩和交流,学员可带问题到现场咨询。

一、培训对象

1. 塑料材料及塑料制品技术、生产主管
2. 科研开发生产人员
3. 市场销售、质量管理人员

二、时间地点

时间: 2006 年 6 月 5 日 ~ 6 月 8 日, 6 月 4 日全天报道
地点: 南京市龙盘路 161 号南林大厦

三、授课内容

1. 塑料材料的性能及选用
主讲: 教授级高级工程师 唐伟家
2. 汽车用塑料树脂、汽车部件及加工成型
主讲: 教授级高级工程师 朱之培
3. 塑料加工工艺设计及实例
主讲: 实验师 工程师 郑式光
4. 注塑技术及提高产品质量的方法
主讲: 教授级高级工程师 戴伟民

四、观摩交流

联系方式: 电话: 025 - 85400014 李红建
传真: 025 - 85401883
E-mail: lhj@engplast.cn
地址: 南京市龙蟠路 173 号 818 室
邮编: 210042

欲知详情请登陆: <http://train.engplast.cn>