

·成果简介·

我国反应注射成型研究新进展

应圣康 罗宁

(华东理工大学, 上海 200237)

【关键词】 反应注射成型, 反应动力学, 相分离, 聚氨酯脲, 互穿聚合物网络

材料、能源、信息是当代科学技术的三大支柱。高分子材料是材料科学领域的后起之秀, 现已获得广泛的应用, 并具有广阔的发展前景。传统的高分子材料制造工艺, 一般首先需要经历单体聚合成为高聚物, 再通过特殊的成型手段将高聚物加工成为特定形状制品的过程。注射成型是高聚物的主要成型手段之一, 传统的注射成型是将颗粒状的高聚物粒料通过加热熔融注射到模具中, 再冷却制作成特定形状的制品, 其工艺过程一般不涉及聚合反应。反应注射成型(RIM)技术是当前高分子材料加工领域的一种前沿技术, 在RIM过程中, 液体反应性组分(单体)经过高速撞击混合后注入模具, 随即在模具中发生固化反应, 此时体系的粘度急剧升高, 通常混合后的2—3秒钟, 液体组分即反应成为固体。这样, 完成一个从单体到制品的循环过程仅需1—2分钟。因此, 一台小小的RIM机同时担当了聚合反应器和高聚物加工设备的角色, 生产效率很高。与传统的注射成型技术相比, RIM技术还具有加工温度低、注射压力低、锁模力低和能耗很低的特点。从材料研究的角度来看, RIM材料通常是多组分多相聚合物材料。换言之, 在RIM过程的短短数秒到数十秒时间里, 除了化学反应以外, 还伴随有快速相分离、氢键化等多种因素影响RIM材料的结构和形态发展, 体系十分复杂。

鉴于在RIM过程中反应速度快、反应体系复杂、涉及多学科理论和技术难题的状况, “八五”期间, 国家自然科学基金会组织了重点项目“反应注射成型基础研究”, 由华东理工大学应圣康教授主持, 联合高分子化学、物理及化学工程等学科的专家学者, 系统地开展工作。该项目主要研究80年代中后期出现的, 以芳香二元胺作为扩链剂的聚醚型聚氨酯脲RIM材料和聚氨酯/不饱和聚酯互穿聚合物网络RIM材料。研究目标集中在快速反应过程与聚合物微相分离过程等方面, 围绕傅立叶变换红外光谱(FTIR)研究方法和在线检测RIM过程中材料的化学和物理结构的变化, 开展了大量工作。研究的突出难度在于: 这是在高粘度条件下完成的快速聚合反应。项目开展之初, 国际上有关高粘度条件下的快速聚合反应和上述RIM材料体系的化学和结构与性能关系等方面的研究报道还是十分有限的。

针对研究工作的复杂性和难度, 项目组专家们细致地分析明确了各子课题的中心内容、责任、相互关系及影响项目进度的关键问题。组织了20余次专题研讨会, 沟通了研究人员

* 国家自然科学基金重点项目。

本文于1997年3月3日收到。

的学术思想，加强了协调与合作，从而有效地推进了项目的进程。经过4年的研究，于1996年2月6日，完成了预定的全部研究任务并通过了专家验收。取得的主要成果有：

(1) 制造了国内第一台便携式RIM机，并在世界上首创地将FTIR仪与该机器相连接，实现了在线检测聚氨酯脲和聚氨酯/不饱和聚酯互穿聚合物网络的RIM过程，在线检测速度达到了每张谱图只需 0.58 ± 0.01 秒；考察了它们的化学反应动力学和一些结构变化信息。此外，还实现了RIM聚氨酯脲快速反应系统中流变行为的在线检测，并进行了反应流变学研究。

“工欲善其事，必先利其器”。1993年以前，国际上拥有便携式RIM机的研究机构寥寥无几，国内是空白。RIM机的制造在国外被认为是一项高技术的工作，它的高压循环管线和混合头不允许一丝泄漏，否则，高反应活性的物料很快就会在机器内部固化，而发生事故。项目组克服了重重困难，在自制的“七五”实验室规模共杆式RIM机的基础上，经过一年的努力，于1992年底制造成功了便携式RIM机，在国际RIM领域的先进研究和开发工作中处于非常有利的地位。

FTIR仪是该项目的核心研究手段。从FTIR谱图上可以同时得到化学反应(NCO等基团的浓度变化)和物理变化(氢键)的信息。当代FTIR技术已经达到实时分辨的水平。虽然，国外新型的FTIR仪要实现数秒钟内的在线检测已非罕事，但是在线研究高粘度条件下的快速聚合反应，仍然是一个难题，当时只有美国Minnesota State大学和Case Western大学曾经用FTIR仪对聚氨酯和Nylon-6的RIM聚合做过极为有限的研究工作。从1991年3月开始，项目组研究人员通过近两年的探索，在我们实验室的FTIR仪上达到了记录每张谱图用 0.58 ± 0.01 秒的快扫描速度，并对联机实验用的在线取样池进行了多次的模拟实验和改进，最终选择了单反射取样池的设计，使研究工作取得成功(图1)。《J. Polym. Sci.: Part B. Phys. Ed.》(1995)在评价本项目组有关FTIR在线研究聚氨酯脲的RIM的论文时认为：“尽管实验技术(注：指FTIR技术)不是独创的，但用这个技术在线研究这个材料(注：指RIM聚氨酯脲)是首创性的”。

(2) 发展了RIM理论，并在此理论指导下成功地制备了力学性能较佳的RIM材料。

(a) 对聚氨酯脲体系的氢键作了系统归属，并关联相分离和硬段结晶，将FTIR光谱发展成为分析RIM聚氨酯脲结构的有力手段。运用差谱技术，首次识别出氨酯羰基与脲NH之间的氢键化谱带，可以用于直接反映氨酯键与脲键之间的氢键相互作用。通过设计一种液体聚脲模型化合物和一系列可以形成微晶的聚脲硬段模型化合物，将FTIR谱图中脲羰基的多重谱带归属于从游离到长程有序的几个不同结构的氢键化状况，获得了脲氢键性质的新认识，为RIM聚氨酯脲快速相分离研究和RIM材料的性能优化研究提供了理论基础。

(b) 结合反应动力学分析指出，提高氨酯生成速度强化微相分离和形成小尺度硬段微区，是制备力学性能较优的聚氨酯脲弹性体的重要措施。脲键对氨酯生成反应动力学的影响是聚氨酯脲反应动力学研究的一个基本问题，但长期以来人们对此认识模糊。项目组通过设计合成液体聚脲化合物，克服了研究的难点，指出无论有机锡催化剂存在与否，脲键对氨酯的生成均具有催化作用，但是不影响二级反应动力学级数。有机锡催化剂主要影响RIM聚氨酯脲体系中形成氨酯的速度，在有机锡催化剂浓度高(2.5%)时，氨酯形成的速度与形成脲的速度相当。动力学条件的改变，影响聚氨酯脲的硬段序列结构，两步法导致较长的硬段平均序列长度和较宽的序列长度分布。用FTIR仪在线跟踪聚氨酯脲的RIM过程，并结

合相分离的考察,指出催化剂浓度提高,增加氨基酯生成速度,强化了微相分离,形成了小尺度的硬段微区,可以制备具有透明外观、力学性能较优的聚氨酯脲弹性体。

(c)指出在RIM聚氨酯/乙烯基酯树脂互穿聚合物网络的形成过程中,聚氨酯和乙烯基酯树脂这两个网络的生成动力学均呈现反常现象,它们与互穿聚合物网络形成时的形态发展,即网络间的相分离过程密切相关。该研究结果澄清了国际上在研究聚氨酯/乙烯基酯树脂互穿聚合物网络时,用所谓“笼效应”来解释所观察到的反常动力学现象的含糊概念。

与此同时,首次研究了这类互穿聚合物网络材料中网络间的化学键效应,指出与“理想的”互穿聚合物网络(即网络间仅存在物理互穿)相比,对于由RIM过程快速形成的聚氨酯/乙烯基酯树脂互穿聚合物网络而言,网络间的化学键连接导致较复杂的结构形态,使材料的力学性能变差;而对于一般由机械搅拌、在较慢速度下形成的互穿聚合物网络,网络间存在的化学键连接有助于提高材料的力学性能。《J. Appl. Polym. Sci.》(1996)在评价这些研究成果时说:“迄今为止,研究多相高聚物的结构性能关系的文章较多,但对形成过程中的微观形态发展的研究几乎没有,所以这类文章无疑应予发表”。

(d)明确指出,在A, B物料界面上有化学反应诱导的自发湍流,其原因在于初始生成物造成的界面张力不均匀。

(3)本项目执行期间,课题组成员在国际学术期刊上发表论文46篇,其中在国外学术刊物上发表13篇,在国际学术会议论文专集上发表论文10篇;国际会议报告论文6篇。现已有2篇论文被科学引文索引(SCI)收录,10篇论文被工程索引(EI)收录。通过这项研究还培养了一批高素质的青年学者,5名博士生和9名硕士生在课题研究中得到实际的科研训练。

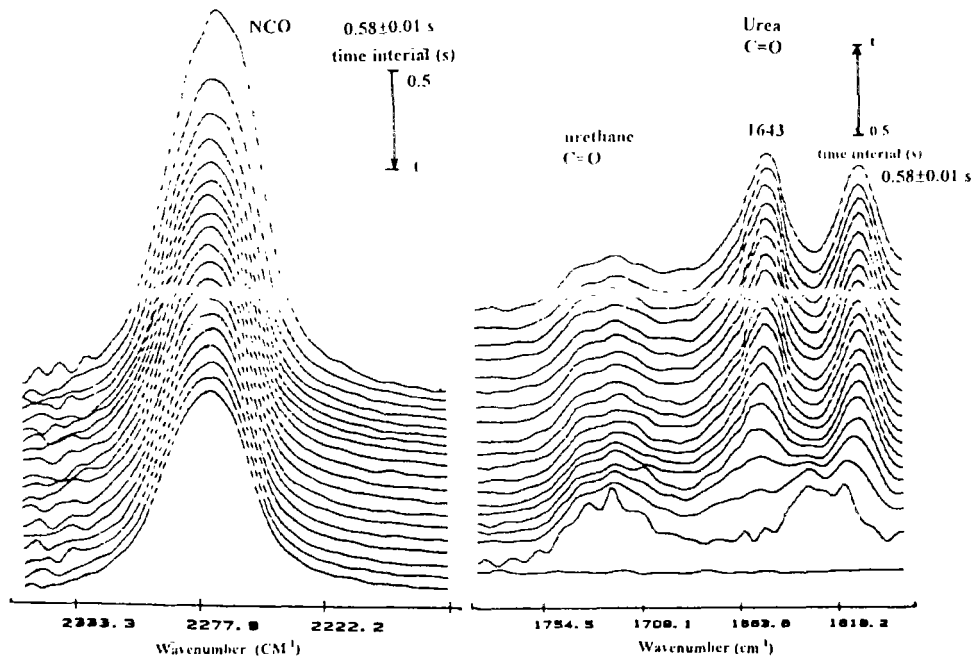


图1 在线 FTIR 仪记录的聚氨酯脲 RIM 反应动力学谱图

NEW DEVELOPMENT OF STUDY ON REACTION INJECTION MOLDING IN CHINA

Ying Shengkang Luo Ning

(East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Key words reaction injection molding, reaction kinetics, phase separation, poly(urethane urea), interpenetrating polymer network

· 资 料 ·

受国家自然科学基金资助 1996 年发表 论文最多的 20 所高等院校名单

单位名称	论文数(篇)
清华大学	446
北京大学	293
中国科技大学	289
南京大学	281
华中理工大学	280
浙江大学	260
南开大学	250
武汉大学	220
上海交通大学	204
北京师范大学	199
复旦大学	193
天津大学	181
四川联合大学	175
西安交通大学	173
中山大学	173
吉林大学	167
北京医科大学	166
东南大学	158
厦门大学	150
大连理工大学	141

注：凡论文未标注受国家自然科学基金资助的，均不在此统计之内。

(中国科技信息研究所信息分析中心 供稿)