



計畫名稱：纖維強化杜塞型聚氨基甲酸酯改質環氧樹脂拉擠成型複合材料之研究

計畫編號：NSC 90-2216-E-034-004

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：陳景祥 執行機構及單位名稱：中國文化大學化工系

E'mail：ylm@ms12.hinet.net

一、中文摘要

本研究計畫旨在探討玻璃纖維強化杜塞型聚氨基甲酸酯改質環氧樹脂(epoxy/blocked PU)拉擠成型複合材料加工製程之研究。利用杜塞型聚氨基甲酸酯改質環氧樹脂之預聚合物來進行拉擠成型加工，藉樹脂變數之調整來控制預聚合物之分子量與黏度，在將杜塞型聚氨基甲酸酯改質環氧樹脂之預聚合物經特別設計之拉擠成型設備，利用玻璃纖維強化杜塞型聚氨基甲酸酯改質環氧樹脂為系統，藉助高分子反應動力學及複合材料測試方法，配合各種儀器及電子計算機模擬，多方面探討以尋求最適當之樹脂配方與加工條件，製作優異之高分子複合材料。

關鍵詞：拉擠成型、杜塞型聚氨基甲酸酯、環氧樹脂、複合材料、加工可行性、加工參數。

Abstract

This project investigates a proprietary process developed to manufacture pultruded glass fiber reinforced blocked polyurethane modified epoxy resin (epoxy/blocked PU) composites. To utilize blocked polyurethane modified epoxy prepolymer as matrices for pultrusion, controlling the molecular weight, viscosity of blocked polyurethane modified epoxy prepolymer and through the self-designed pultrusion facility. The blocked polyurethane modified epoxy prepolymer were used directly and polymerized in the pultrusion die. It provides a new concept for *in-situ* pultrusion. To study the process feasibility of utilizing blocked polyurethane modified epoxy resin as polymeric matrix to

fabricate pultruded glass fiber composites, and to study the processing parameters by polymer kinetic analysis and mechanical properties of composites.

Keywords: Pultrusion, epoxy, blocked polyurethane, composite, process feasibility, processing parameters

二、緣由與目的

複合材料拉擠成型法為一自動化連續式加工程序，此法係用連續性補強纖維經樹脂浸漬後，由拉引機拉引入成型之模具，再硬化而成。常用之高分子基材以不飽和樹脂、酚醛樹脂、環氧樹脂為主；而纖維補強材料則可使用玻璃纖維、碳纖維、克維拉纖維等。由於複合材料拉擠成型法為連續式的生產，其成品因纖維強化塑膠而取代了部份金屬，因此促成複合材料之需求而加速成長。自1940年代萌芽發展，第一篇專利於1951年獲准；爾後經過40多年的改進及發展，至今每年拉擠成型製品約有17~20%的成長率；其製品廣泛地應用在耐腐蝕材料、電氣產品、運動休閒器材、運輸器材、建材和航空太空等方面。

拉擠成型法可使用各種纖維和樹脂配合以進行加工，但目前這種加工法所使用的材料系統，主要皆以玻璃纖維強化不飽和聚酯、玻璃纖維強化環氧樹脂、碳纖維強化環氧樹脂、纖維強化酚醛樹脂等。通用型複合材料以纖維強化聚酯樹脂為主，高性能複合材料以纖維強化環氧樹脂為主，但纖維強化環氧樹脂拉擠成型高性能製品雖然具有良好之機械性質，但缺乏韌性(即抵抗破壞之能力)，因此，有許多不期望的特性都因其脆性材料而出現，尤其是受基材所控制

的破壞模式，如剝層或基材破壞，則在相當低的應力作用下即發生。而聚氨基甲酸酯具有優異之韌性(耐衝擊性)，是改質環氧樹脂之良好材料，因此若能利用聚氨基甲酸酯改質環氧樹脂來製作拉擠成型複合材料，將使拉擠成型加工法之研究，朝向更寬廣的材料進行。

因此本研究將以玻璃纖維強化杜塞型聚氨基甲酸酯改質環氧樹脂(epoxy/blocked PU)之拉擠成型複合材料為系統。探討加工參數對拉擠成型製品機械性質與物理性質之影響，以尋求最適當之聚氨基甲酸酯改質環氧樹脂加工變數及條件。並測試其各種拉擠成型製品之機械性質和物理性質，以製造廉價、高性能(耐溫、耐腐蝕、耐摩耗、高強度等)之拉擠成型複合材料。

三、結果與討論

1. 加工變數之探討

(1) 模具溫度(Die temperature)

拉擠成型過程中，為了讓樹脂在模具中短時間固化成形，必需提高反應溫度。圖1和圖2為在不同加工模具溫度下對拉擠成型複合材料之抗折強度(Flexural strength)與溶脹比值(Swelling ratio)的影響。由圖1顯示模具溫度越高，則機械性質越佳，在240°C時可達到最佳之抗折強度；然而太高的溫度(250°C)將導致複合材料產生劣化現象而降低其機械性質。要了解樹脂在加工過程中其硬化程度，可以利用溶脹比值來檢測。若複合材料於加工製程中硬化較完全，則其溶脹比值較小；硬化不完全，則溶脹比值較大，由圖2得知隨著模具溫度的提高，溶脹比值隨之下降。圖1與圖2對照，可發現越低之溶脹比值，其抗折強度愈佳，顯示硬化越完全，機械性質越優異，是故溶脹比值可作為樹脂硬化程度之重要指標。綜合上述，本研究之玻璃纖維強化blocked PU改質Epoxy拉擠成型系統，適當之模具溫度為220~240°C。

(2) 拉擠速度(Pulling rate)

拉擠速度實際為拉擠成型之生產速度，其對成形品的品質影響極大。拉擠速度越大，則每部機器單位時間之產量越大；所以獲得性質優異之產品，其最大拉擠速度是加工製程所追求之最大目標。圖3與圖4為不同拉擠速度下對拉擠成型複合材料之抗折強度及溶脹比值的影響；由圖3明顯得知拉速越慢，其複合材料機械性質越好；然而隨著拉速增快，機械性質隨之下降。對照圖4，顯示拉速越慢，則溶脹比值越低，即硬化越完全。所以吾人可明瞭拉速越慢，樹脂停留在模具的時間越久，硬化反應越完全；而當拉速加快時則樹脂停留在模具的時間很短，使得反應不完全。拉擠速度過高時，除了物性下降之外，亦可能因高拉速使得材料與模壁之摩擦力增大，使成品表面粗糙；若拉速再提高則會使模壁樹脂固化而模心樹脂來不及固化，造成成品表面黏附模壁而嚴重破壞成品表面。同時因樹脂離開模具時尚未固化成形，易使成品翹曲變形。綜合以上論述，本研究之玻璃纖維強化blocked PU改質epoxy拉擠成型系統，適宜之拉擠速度為20~60 cm/min。

(3) 填充劑(Filler)的影響

塑膠本身具有容易改質之特性，加上填充劑可使用的種類繁多，使塑膠工業之發展與用途日益擴大。在拉擠成型加工中加入填充劑，主要目的為：減少拉擠成型品翹曲現象、降低收縮率、防止樹脂在加工製程中過度膨脹或收縮、提高產品性質和改善成品表面與降低成本。

本研究所採用之填充劑為碳酸鈣(CaCO₃)與高嶺土(Kaolin)，其目的在於增加成品之物理性質及改善表面性質。由成品可明顯發現，未加入填充劑之成品其表面較為粗糙；加入填充劑者則較為光滑平整。圖5及圖6為兩種填充劑在不同含量對成品的抗折強度及抗折模數的影響。由圖中可知，碳酸鈣(Calcium

carbonate) 與高嶺土 (Kaolin) 皆可提高成品之性質，且同在加入 9 phr 時，成品性質可提高至最佳。加入更高含量時，使得樹脂黏度上升，導致樹脂含浸不良，成品物性下降；且過高的填充劑含量會使成品收縮率小，增高在模具中之阻力，而容易造成塞模。綜合以上論述，本研究之玻璃纖維強化 blocked PU 改質 epoxy 拉擠成型系統，適宜之填充劑種類與含量分別為碳酸鈣與 9 phr。

2. Blocked PU 含量之影響

圖 7 為不同 blocked PU 含量下對拉擠成型複合材料之抗折強度的影響。由圖中可得知其抗折強度隨著 blocked PU 的增加而減少，此現象是由於 epoxy 之分子鏈為硬鏈節 (rigid segment)，而 blocked PU 為軟鏈節 (soft segment)；所以 blocked PU 分子鏈增加時，軟鏈節分子鏈密度變大，而漸漸展現其高韌性之特性，使得增加 blocked PU 之含量，會降低複合材料之抗折強度及模數。

杜塞型聚胺基甲酸酯其高韌性之性質是用來改質環氧樹脂的目的之一。圖 8 為不同 blocked PU 含量下對拉擠成型複合材料之耐衝擊強度的影響。由圖中明顯看出其改質結果，隨著 blocked PU 含量的增加，其耐衝擊強度越好。從圖 9 為不同 blocked PU 含量下對拉擠成型複合材料之溶脹比值的影響，由圖中可看出 blocked PU 加入越多，複合材料之溶脹比值越高；原因是 blocked PU 影響 epoxy 的硬化反應，使其硬化反應速率降低，造成加入愈多 blocked PU，則複合材料硬化愈不完全，溶脹比值越高。

四、成果自評

1. 本計畫預期完成之工作項目和預期具體成果皆達成，因此達成預期目標。
2. 研究成果之學術性佳，將在 SCI 之國際知名期刊及國際 ICCE 研討會中發表。
3. 本研究屬於應用研究類，具有相當的實用性，可申請專利，可推廣至工業界

使用，以提升我國複合材料加工技術。

4. 本計畫製造高性能及高附加價值之高分子複合材料，以提供國內相關產業使用，以提昇產業在國際市場之競爭力。
5. 本計畫訓練碩士以上之研究生，以提供研究機構和工業界之人才需求。

五、參考文獻

1. M. Colangelo and M. H. Native, *Plastics Technology*, **29**, 49 (August 1983).
2. C. H. Chen and C. C. M. Ma, *J. Applied Polymer Science*, **46**, 949 (1992).
3. J. Martin and J. E. Sumerak, *38th Annu. Conf., RP/C, SPI*, 6-F (1983).
4. R. A. Florentine, *37th Annu. Conf., RP/C, SPI*, 10-A (1982).
5. S. Hiraishi, S. Karino, and Y. Ishida, *37th Annu. Conf., RP/C, SPI*, 10-E (1982).
6. S. M. Moschiar, M. M. Reboledo, J. M. Kenny and A. Vazquez, *Polymer Composites*, **17**, 850 (1996).
7. C. C. M. Ma, H. D. Wu, Y. F. Su, M. S. Lee and Y. D. Wu, *Composites Part A*, **28A**, 895 (1997).
8. H. D. Wu, M. S. Lee, Y. D. Wu, Y. F. Su and C. C. M. Ma, *J. Applied Polymer Science*, **62**, 227 (1996).
9. K. H. Hsieh and J. L. Han, *J. Polym Sci. Phys*, **28**, 623 (1990).

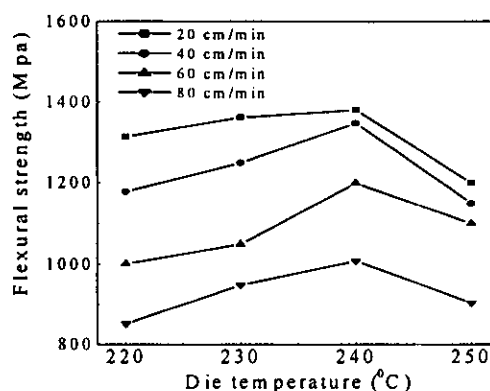


Fig. 1. Flexural strength of pultruded glass fiber reinforced epoxy/blocked PU (90/10 wt%) composites versus die temperatures.

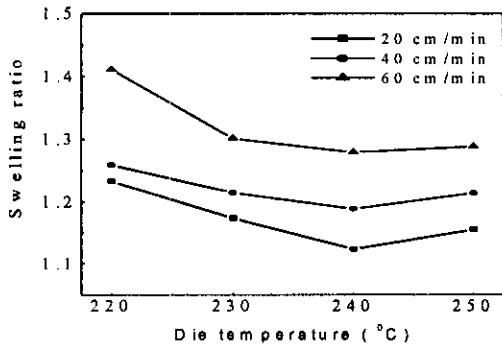


Fig.2. Swelling ratio of pultruded glass fiber reinforced epoxy/blocked PU (90/10 wt%) composites versus die temperatures.

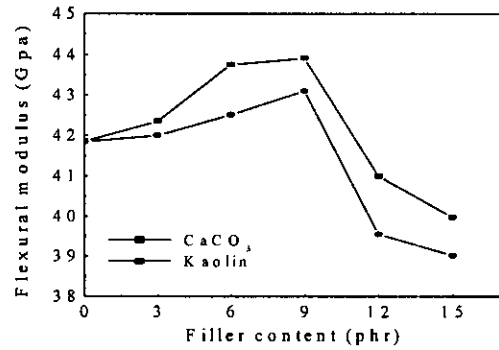


Fig.6. Flexural modulus of pultruded glass fiber reinforced epoxy/blocked PU (90/10 wt%) composites versus filler contents.

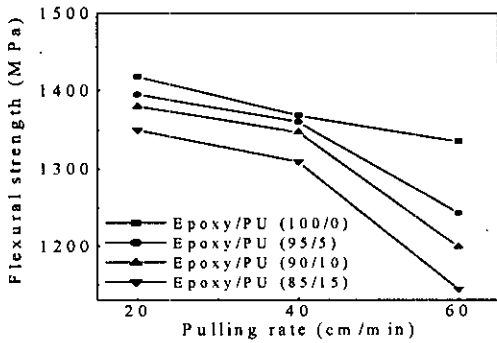


Fig.3. Flexural strength of pultruded glass fiber reinforced epoxy/blocked PU composites versus pulling rates.

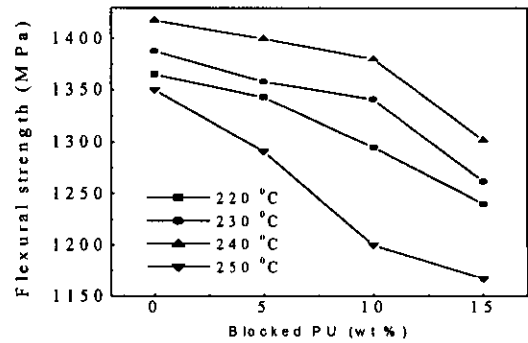


Fig.7. Flexural strength of pultruded glass fiber reinforced epoxy/blocked PU composites versus blocked PU contents.

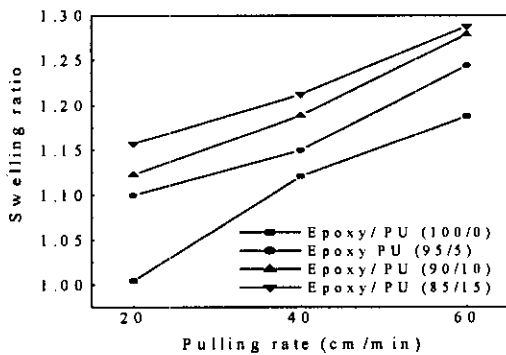


Fig.4. Swelling ratio of pultruded glass fiber reinforced epoxy/blocked PU composites versus pulling rates.

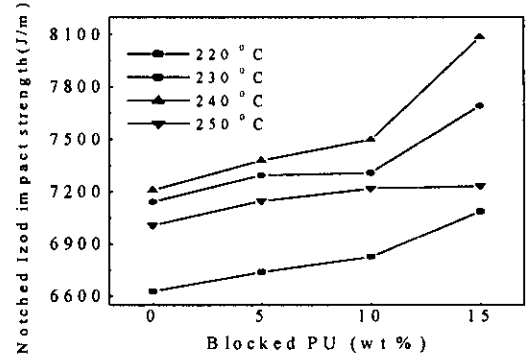


Fig.8. Notched Izod impact strength of pultruded glass fiber reinforced epoxy/blocked PU composites versus blocked PU contents.

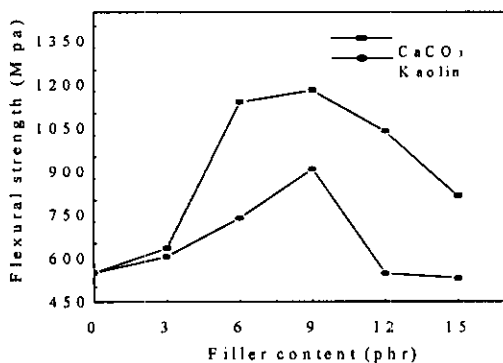


Fig.5. Flexural strength of pultruded glass fiber reinforced epoxy/blocked PU (90/10 wt%) composites versus filler contents.

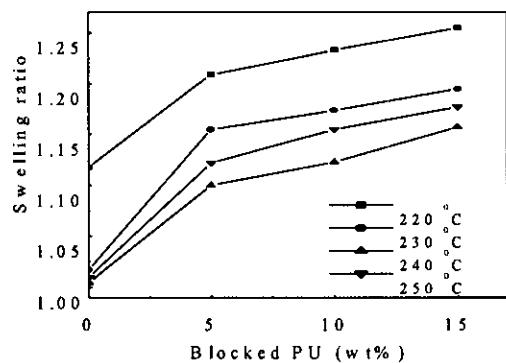


Fig.9. Swelling ratio of pultruded glass fiber reinforced epoxy/blocked PU composites versus blocked PU contents.