

計畫名稱：玻璃纖維強化尿素甲醛樹脂拉擠成型複合材料之研究

計畫編號：NSC 89-2216-E-034-002

執行期限：88年8月1日至89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

本研究旨在探討以尿素甲醛單體與硬化劑(NH_4Cl)合成適合拉擠成型加工用之尿素甲醛預聚合物之變數，及加工變數對拉擠成型複合材料機械性質之影響，以尋找最適當之拉擠成型加工變數和條件。其加工變數包括模具溫度、拉擠速度、後硬化溫度與時間及填充劑種類與含量等。結果顯示拉擠成型複合材料機械性質隨模具溫度之增加而增加，隨拉速之增加而減少。由 DSC 圖和機械性質測定可得最佳模具溫度為 $180\sim 220^\circ\text{C}$ 。最適當的拉擠速度為 $20\sim 80\text{ cm/min}$ ，而以 20 cm/min 為較佳拉速。將成品做後硬化處理可以改善成品之機械性質，最佳後硬化溫度及時間為 120°C 和 1 小時。適量加入 10 phr 填充劑(高嶺土)，有助於改善成品表面及機械性質。

關鍵詞：拉擠成型、尿素甲醛、玻璃纖維、加工變數、機械性質、複合材料。

Abstract

A feasibility study on the pultrusion of a glass fiber reinforced urea-formaldehyde (UF) has been conducted using proprietary method. The urea-formaldehyde prepolymer synthesized was prepared from blends of urea-formaldehyde monomer and curing agent (NH_4Cl). The effects of the processing parameters (die temperature, pulling rate, postcure temperature and time, filler type and content) on the mechanical properties of pultruded UF composites has been studied. The optimum die temperature was determined from DSC diagram and mechanical properties tests. It was found that the mechanical properties increased

with increasing die temperature, and with decreasing pulling rate. The optimum die temperature and pulling rate were determined $180\sim 220^\circ\text{C}$ and $20\sim 80\text{ cm/min}$, respectively. The mechanical properties increase at a suitable postcure temperature and time. The optimum postcure temperature and time were 120°C and 1h. The mechanical properties reached a maximum value at 10 phr kaolin, and then decreased.

Keywords: pultrusion, urea-formaldehyde; glass fiber; processing parameters, mechanical properties, composite.

二、緣由與目的

複合材料拉擠成型法(Pultrusion)為一自動化連續式加工程序，此法係利用連續性補強纖維經樹脂含浸槽浸漬後，由拉引機拉引入成型之模具，再硬化而成。此種加工法早在 1940 年代即已萌芽發展，而後經過多年的改進和發展，到如今每年拉擠成型製品約有 20% 的成長率；其製品廣泛地用在耐腐蝕材料、電氣與電機產品、化學工程設備、運動休閒器材、運輸工具、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，大部分皆以纖維強化不飽和聚酯、纖維強化環氧樹脂、纖維強化酚醛樹脂等熱固性樹脂為主；然而科技迅速的發展，材料的使用日新月異，使得拉擠成型加工法之研究，朝向更寬廣的材料進行。

本實驗選用尿素甲醛(Urea-formaldehyde)樹脂為基材，係因尿素甲醛與酚醛樹脂同屬胺基樹脂，其具有質硬、機械強度佳、電氣性佳、耐熱性高、價格

便宜和耐磨性佳等優點，加入玻璃纖維後可大為增加其機械性質、熱性質和耐疲勞性，反應性也相當高，國內有生產，來源充沛，因此適合拉擠成型加工，可製作出高強度、高性能之高分子複合材料。因此，本研究目的將針對玻璃纖維強化尿素甲醛拉擠成型做一探討，合成適合拉擠成型用之尿素甲醛預聚合物，並尋求最適當之尿素甲醛拉擠成型加工變數及條件，探討加工參數對拉擠成型製品物理性質之影響。

三、結果與討論

1. 樹脂配方之合成研究

尿素甲醛樹脂單體之黏度(25°C)只有 80~200 mPa.s，因此不適合使用在拉擠成型加工上，所以必需將單體合成(增黏)為尿素甲醛預聚合物(Prepolymer)，以得到較適合拉擠成型加工的黏度。因此，為了得到適當的含浸槽樹脂黏度，我們須先行合成預聚合物；另一方面也必需力求產品在合成過程中不受污染，以便得到乾淨的預聚合物。綜合上述要求，於是採用塊狀聚合法(Bulk polymerization)來合成。

尿素甲醛樹脂預聚合物，係以尿素甲醛樹脂單體加入硬化劑氯化胺(NH_4Cl)反應而成，而硬化劑的含量約佔尿素甲醛樹脂單體之 0.1~0.175 phr，而以 0.15 phr 為較佳。硬化劑的含量由 0.1~0.175 phr，其 pH 值為 6~4.8。當加入 0.175 phr 時，預聚合至所需的黏度；雖然僅需約 45 分鐘，但因反應太快，往往有反應過度的現象(超過所需之預聚合的黏度)，而加入 0.1 phr 時，雖然預聚合的黏度較容易控制，但所需的時間約 3.5~4 小時，較不符合經濟效益。圖 1 是增黏尿素甲醛樹脂預聚合物時，於不同聚合溫度之合成結果。在合成的過程中，其聚合溫度在 60°C~75°C 之間，待黏度約上升至 160~200 cps 左右，即可將反應器迅速放入冰浴中急速冷卻 30 分鐘。30 分鐘後，預聚合物之溫度降到約 15~20°C，黏度則約為 950~1350 cps；當將反應器從冰浴中取出置於室溫下一段時間後，

預聚合物溫度上升至 20~30°C 的室溫時，黏度則為 800~1200 cps 左右。由圖中可知，當預聚合溫度為 75°C 時，其預聚合的時間約為 1 小時左右，但因反應至所需之預聚合黏度時，其黏度不易控制；而當預聚合溫度為 60°C 時，雖其黏度較容易控制，但預聚合時間約需 3.5~4 小時，較不符合經濟效益，所以預聚合溫度以 65~70°C 較適當，而以 70°C 較佳。

2. 加工變數

(1) 模具溫度

在拉擠成型過程中，為了使得樹脂能在模具中短時間固化成形，必適當的提高反應溫度，因此在找尋模具溫度(反應溫度)時，就需要特別注意。而適當拉擠成型模具的溫度可以從動態掃描(DSC)來決定。圖 2 為尿素甲醛(UF)預聚合物以 DSC，於 10°C/min 掃描速度下之圖，由圖可以看出在溫度 165°C 左右時，反應物開始有顯著(吸熱)的反應發生，而在 187.78°C 時吸熱值達到最高峰，因此整個曲線與基線(Baseline)所圍的面積即為反應熱，此反應熱為 670.7J/g。圖 3 為尿素甲醛預聚合物利用 DSC 動態掃描(10°C/min)所算出之轉化率與溫度之關係。由圖中顯示，當溫度為 190°C 以上時，樹脂的轉化率才能達到 70% 以上，如此樹脂才能硬化成型，因此模具溫度應大於 190°C。

圖 4 為在不同的加工模具溫度下對拉擠成型複合材料之抗折強度的影響。從圖中可以看出模具溫度越高，機械性質愈佳，這是因加工模具溫度愈高，複合材料硬化愈完全，因此，本研究之模具溫度以 180~220°C 範圍最為適宜。

(2) 拉擠速度

圖 5 和圖 6 為在不同拉速下，玻璃纖維補強 UF 樹脂之抗折強度與抗折模數變化情形。由上二圖可知，當拉擠速度愈慢時，樹脂停留在模具的時間愈久，因此反應愈完全；而當拉速加快時則樹脂停留在

模具的時間很短，使得樹脂反應不完全。當拉擠速度過高時，除了物性下降以外，亦可能因高拉速造成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之表面。同時因樹脂離開模具時尚未固化成形，易使產品翹曲變形。依據本研究之加工實驗，最適當之拉擠速度為 20~80 cm/min。

(3) 後硬化溫度與時間

尿素甲醛(UF)樹脂之拉擠成型中，由於聚合時間短暫及成型品之溫度較實際的模溫為低，所以產品並未達到完全聚合狀態，因此為了提高生產速度及產品品質，可視需要選擇性的將拉擠成型品再予以後硬化處理，方能使尿素甲醛樹脂之拉擠成型製品得到最佳的性質。

圖 7 為 GF/UF 在不同後硬化溫度及後硬化時間對抗折強度的影響。結果顯示當後硬化溫度為 120°C 時，成品所得之抗折強度和抗折模數性質較佳。一般而言，當後硬化溫度越低而進行後硬化處理時，產品的性質緩慢的增加。就本實驗言後硬化時間 0.5~1.5 小時左右可獲得較佳的效果。若以 120°C 為後硬化溫度時，成品品質提高的時間較短，並且提高的程度比在 100°C 大的多，其可在 1 小時左右達到最佳效果，其後因玻璃態高分子材料本身處於不平衡狀態，會產生時間性的結構回復，並伴隨著體積與烱鬆弛而有老化現象發生，使得成品品質開始下降。當硬化溫度提高至 140°C 時，成品品質在 0.5 小時得到最佳效果，但在 0.5 小時後成品有老化現象發生。因此，當後硬化溫度設定為 120°C、後硬化時間為 1 小時，可得最佳之抗折強度及抗折模數

(4) 填充劑

在拉擠成型過程中加入填充劑主要目的為減少拉擠成型品翹曲現象；提高產品特性和改善成品表面；和降低成本。

圖 8 為不同種類填充劑含量對抗折強度的關係。由圖可以看出添加填充劑可增加其強度。其中高嶺土(Kaolin)含量大約 10 phr 時，可得到最佳的性質，當填充劑含量超過 10 phr 時，物性有下降的趨勢。而滑石粉(Talc)、雲母(Mica)其含量約在 5 phr 時，可得到最佳的性質，但 5 phr 後，其性質便下降。另碳酸鈣(CaCO₃) 其含量約在 3 phr 時，可得到最佳的性質，但 3 phr 後，其性質便下降。

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，因此研究達成預期目標。
2. 本研究之學術性佳，將在國際知名期刊 JAPS 發表二篇和國際 ICCE/7 研討會發表一篇(July 2-8, 2000)。
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. Y. R. Chachad etc, *Composites Part A*, 27A, 201 (1996).
2. C. C. M. Ma and C. H. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 819 (1992).
3. W. S. Wang, master's thesis, Chinese Culture University, ROC (1996).
4. B. G. Cho and S. P. McCarthy, *Polym. Comp.*, 17, 673 (1996).
5. H. Ishida and G. Rotter, *43rd Annu. Conf., RP/C, SPI*, 6-A (1988).
6. C. H. Chen and W. S. Wang, *Polym. Comp.*, 19, 423 (1998).
7. R. I. Werner and Z. F. Kusibab, *38th Annu. Conf., RP/C, SPI*, 6-G (1983).
8. H. D. Wu etc., *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 227 (1996).
9. Y. A. Jajima and D. G. Crozier, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 491 (1988).

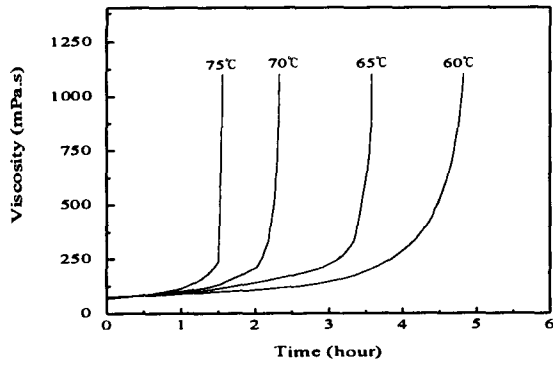


Figure 1. Viscosity of synthesized UF prepolymer vs. various temperatures .

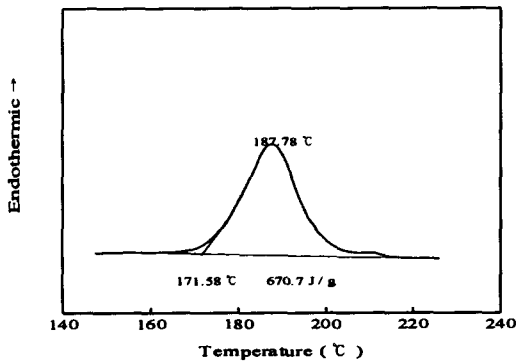


Figure 2. DSC thermograms of UF prepolymer by dynamic scanning at 10 °C/min .

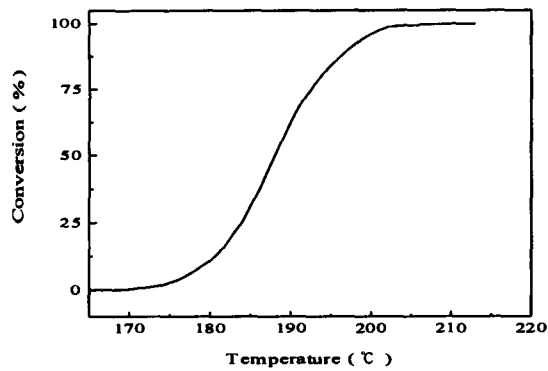


Figure 3. Conversion vs. temperature of UF prepolymer from dynamic DSC study.

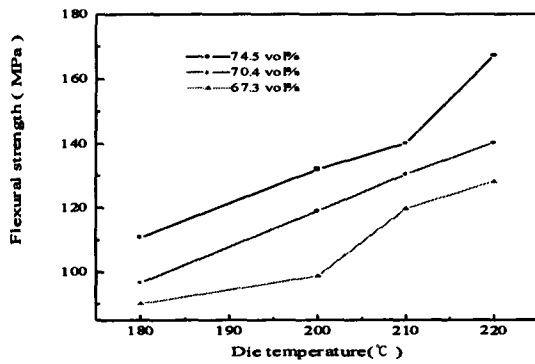


Figure 4. Flexural strength of pultruded glass fiber reinforced UF composites vs. die temperature at various fiber contents with same pulling rate (20 cm/min).

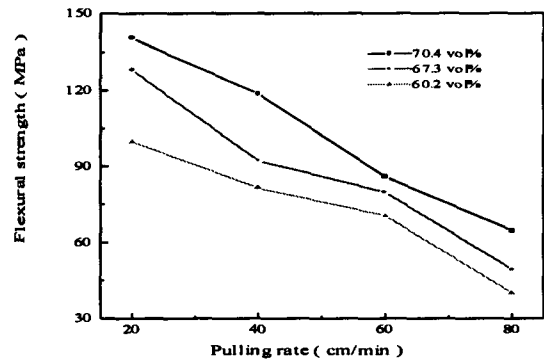


Figure 5. Flexural strength of pultruded glass fiber reinforced UF composites vs. pulling rate at various fiber contents with the same die temperature (220 °C).

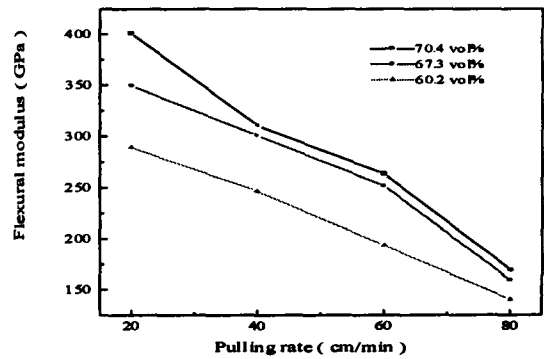


Figure 6. Flexural modulus of pultruded glass fiber reinforced UF composites vs. pulling rate at various fiber content and the same die temperature (220 °C).

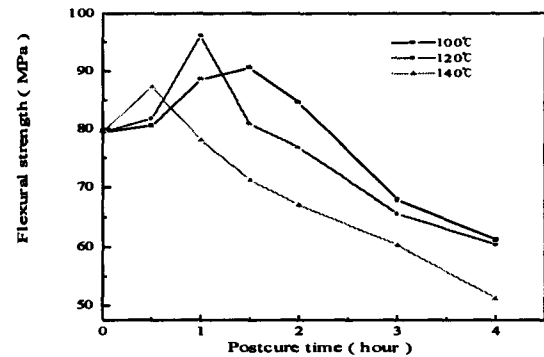


Figure 7. Flexural strength of pultruded glass fiber reinforced UF composites vs. postcure time at various postcure temperatures.

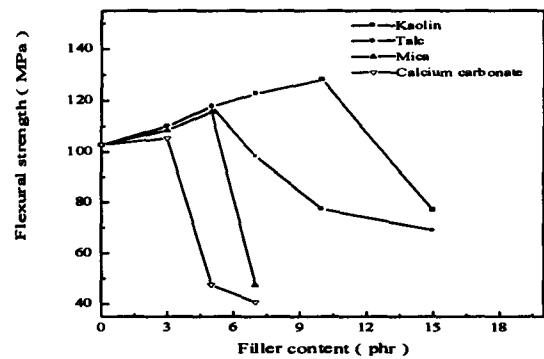


Figure 8. Flexural strength of pultruded glass fiber reinforced UF composites (210 °C ,40 cm/min,70.4 vol%) vs. filler content at various filler types.