

計畫名稱：熱塑性拉擠成型預浸材之製備及其在三明治結構之應用

計畫編號：NSC 89-2216-E-034-009

執行期限：89 年 8 月 1 日至 90 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

本研究主旨在探討以熱塑性聚苯乙烯(PS)為基材之熱塑性拉擠成型預浸材之製備及其在三明治結構上之應用。首先探討 PS 預聚合物之合成條件，利用此預聚合物來進行拉擠成型加工製作熱塑性預浸材，藉樹脂變數之調整來控制預聚合物之分子量與黏度，在將預聚合物經特別設計之拉擠成型設備，及利用玻璃纖維強化 PS 樹脂為系統，藉助複合材料測試方法及各種儀器配合，多方面探討以尋求最適當之樹脂配方與加工變數條件，以製作優異之熱塑性預浸材。其次為將熱塑性樹脂拉擠成型預浸材埋於發泡板、平板材或蜂巢結構之上下表層，製成三明治結構材。

關鍵詞：拉擠成型、熱塑性聚苯乙烯、預浸材、三明治結構。

Abstract

This project investigates a proprietary pultruded process developed to manufacture thermoplastic polystyrene (PS) prepregs and its application for sandwich structure. To study the synthesis variables of PS prepolymer, and utilize this prepolymer as matrices to manufacture thermoplastic pultruded PS prepregs, controlling the molecular weight, viscosity of prepolymer and through the self-designed pultrusion facility. The 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 PS as polymeric matrix to fabricate pultruded glass fiber prepregs, and to study the processing parameters by mechanical properties of PS prepregs.

Meanwhile, combining the TPS prepregs and foam plate, plane plate or honeycombed structure to manufacture the sandwich structure.

Keywords: pultrusion, thermoplastic polystyrene; prepreg; sandwich structure.

二、緣由與目的

近年來傳統複合材料產業急遽轉變，隨著產業技術升級；而半自動化至自動化之 BMC、SMC、拉擠、纏繞成型加工技術以趨向成熟，且由於台灣現今的環保意志抬頭，所以在樹脂基材之選用也導向環保性可回收之熱可塑性的材料發展。

三明治結構材係將纖維預浸材即發泡材及蜂巢結構板加壓加熱複合而成。因其將較具抗拉抗折物性之補強材貼合於一發泡材、平板材或蜂巢結構之上下表皮層之三明治結構，就如同一工字梁結構，因此其具有高強度、高剛性且質輕之特性，可作為結構材使用。然而傳統熱固性三明治結構，是將熱固性預浸材及發泡材、平板材或蜂巢板，以接著劑接著方式共硬化而成，但因其預浸材為熱固性，所以有著材料保存期限短、廢料無法回收及無法二次成形（再成形）加工等缺點。因此若能利用熱塑性預浸材來製作三明治結構材，便能克服熱固性三明治結構材之缺點。一般而言，熱塑性預浸材來製造方法有滾壓成型、纏繞成型、積層、熱成型和拉擠成型等方法，而拉擠成型乃是各種加工法中最優良之方法，因其有高纖維含量，高強度、原料損失量少、生產速度快、成品品質穩定、成品長度大小不受限制、耐化學性佳等優點。

因此本研究以連續式拉擠成型法生產，以 E-glass 玻璃纖維作為補強材，聚苯

乙烯(PS)為基材，生產較具抗拉、抗折物性之熱塑性連續纖維預浸材，在將此預浸材埋於發泡體、平板材或蜂巢板之上下表層，形成三明治結構高剛性板材。探討熱塑性 PS 預聚合物合成之變數，以黏度計(Brookfield Viscometer)、IR 測量其黏度及轉化率，以得到最適合拉擠成型加工之預聚合物。尋求在拉擠成型製作預浸材過程中最適宜之加工參數。將熱塑性樹脂拉擠成型預浸材埋於發泡板、平板材或蜂巢結構之上下表層，製成三明治結構，尋求其加工變數。

三、結果與討論

1. 樹脂配方之合成研究

圖 1 為以 2 phr 起始劑(BPO)在不同的溫度下合成苯乙烯預聚合物之結果，由圖可知反應溫度為 80 時為佳。在合成的過程中，合成溫度約在 70 ~85 之間，待黏度約上升至 0.15~0.20 Pa.s 左右，即可將反應器迅速放入冰浴中急速冷卻 1 小時左右。一小時後，預聚合物之溫度降到約 15~20 ，黏度則約為 0.70~1.10 Pa.s；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 的室溫時，黏度則升至 0.80~1.20 Pa.s 左右。在合成時，反應溫度的控制須特別注意，當合成溫度設定為 85~90 時，黏度的控制相當不容易，常會有過反應的現象發生；而當反應溫度設定為 75 時，合成至 0.15~0.20 Pa.s 的時間約為四小時，雖然容易控制黏度變化，但因反應時間太長而不合經濟效益。因此由上述結果得知合成之溫度為 80~85 時，起始劑含量 2.0phr 為最適宜，既可適當的控制黏度變化，又符合經濟效益。

2. 拉擠成型製作預浸材加工變數之探討

(1) 模具溫度(Die temperature)

在拉擠成型過程中，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 2 為 PS 預聚合物 10 /min 動態掃描之 DSC 圖，由圖可知在溫度 75 時，

反應物開始有反應發生，而在 139.58 時放熱值達到最高峰，在整個曲線與基線(Baseline)所圍的面積即為反應熱，此反應熱為 302.32J/g。圖 3 為 PS 預聚合物在不同的升溫過程中，溫度對轉化率的關係圖，由圖中可看出在 175 時，轉化率可達 90.4%以上，因此根據 DSC 所得的結果可將模溫設定在 140~180 左右。

圖 4 與圖 5 為預浸材在不同的模溫及拉速下所得之抗張強度與抗折強度的影響。從圖中可以看出加工溫度太高或太低皆不能應用於 PS 樹脂拉擠成型。當溫度愈高時，機械性質愈佳；但當溫度高於 170 時，則會在拉擠成型加工時使材料產生膨脹，PS 樹脂會因高溫而導致使其快速揮發，若此時的拉速過慢時更會因 PS 樹脂的裂解及玻纖的受熱膨脹過大，當預浸材出模具後因玻纖冷卻後收縮使的預浸材的分裂無法成型，且降低機械性質及表面粗糙。當溫度太低時無法讓 PS 樹脂反應到一定的程度，所得的預浸材無法硬化，甚至纖維與纖維間無法連接而導致成品性質的降低。

由以上之論述，本研究之 PS 拉擠成型系統，模具溫度以 140 ~160 範圍最為適宜。

(2) 拉擠速度(Pulling speed)

拉擠速度實際為拉擠成型之生產速度，其對成形品品質影響極大。當拉擠速度愈大，則每部機器單位時間之產量愈大，故獲得合格產品之最大拉擠速度為吾人追求之最大目標。

本實驗以不同的拉擠速度來研究拉速對物性的影響。圖 4 與圖 5 為預浸材在不同的模溫及拉數下所得之抗張強度與抗折強度的變化情形。實驗結果顯示當拉速愈慢時，樹脂停留在模具的時間愈久，因此反應愈完全，但此現象只出現在模具溫度在 140 ~160 。但是當模溫大於 170 時，因反應溫度過高，當拉速愈慢時而使樹脂產生裂解而降低機械性質，所以當拉速增加時所得的預浸材之機械性質反而變佳。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 20~60 cm/min。

3. 三明治結構之製備

本實驗以 PS 為基材 E-glass 為補強材自製的熱塑性 PS 預浸材，基材作為傳達負荷及提供延展性及韌性的角色；而纖維則為分擔主要的外加荷重。長纖維的複合材料來說，有單方向及多方向強化的區別。同樣的纖維含量之下單一方向能得到最大的強度及剛性；二方向(平面)強化，則強度及剛性，大約只有單方向的一半。另外單方向能更有效的排列，而得到較大的纖維含量。

以最佳性質條件下所製成的預浸材做為三明治結構的補強材，由於所使用的材料均為 PS 熱塑性材料，所以層與層之間的接著不需要額外的加入接著劑，由於均為 PS 系列的材料所以不需考慮其層與層間樹脂的相容性，故假設其層與層有良好的接著。

圖 6 和圖 7 為製作之三明治板固定壓力下(100 psi)，在不同的模溫及熱壓時間下所得之抗折強度與抗折模數的變化情形，由於 PS 的 T_g 點在 100 左右，故熱壓溫度選擇在 80 ~120 且對不同(30 min、45 min、60 min)的熱壓時間，由圖上結果得知當溫度在 80 ~100 時其熱壓性質跟隨著熱壓溫度、時間的增加而增加，因為當溫度達到此範圍時亦達到 PS 的 T_g 點，所以此時的預浸材與 PS 板間的分子達到鍊轉移的狀況，使得預浸材與 PS 板層間有良好的接著，所以當模溫在 100、熱壓時間在 60 min 時所得的機械性質較佳。但當溫度在 120 時，由於模溫已超越 PS 的 T_g 點，反而使的樹脂因溫度太高而開始產生裂解，所以當熱壓時間越短時有較好的機械性質；反之，當熱壓時間

的增加，樹脂的裂解程度更加嚴重，使得預浸材上的樹脂嚴重的裂解，反而造成預浸材與 PS 板間的接著變差，時其機械性質降低。所以製作三明治結構材之最佳模溫和壓時間分別為 100 和 60 min。

表 1 為 PS 板與三明治板在 100 psi, 100, 60 min 條件下所得之機械性質比較情形，由表可看出在未加工前的 PS 板之各種性質都非常的低，在以預浸材補強後的試片其機械性質均大幅的提升。

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.本研究成果之學術性佳，將在國際知名期刊 JAPS 及國際 ICCE 研討會發表。
- 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.H. G. Allen, *Analysis and Design of Structural Sandwich Panels*, Pergamon, Oxford, p.50 (1969).
- 2.E. S. Hsiue and J. A. Gregor, 29th National Society for the Advancement of Material and Process Engineering Symposium, **29**, 459 (1984).
- 3.M. Colangelo and M. H. Native, *Plastics Technology*, **29**, 49 (August 1983).
- 4.C. H. Chen and C. C. M. Ma, *J. Applied Polymer Science*, **46**, 949 (1992).
- 5.J. Martin and J. E. Sumerak, 38th Annu. Conf., *RP/C, SPI*, 6-F (1983).
- 6.R. A. Florentine, 37th Annu. Conf., *RP/C, SPI*, 10-A (1982).
- 7.R. A. Florention, 37th Annu. Conf., *RP/C, SPI*, 6-C (1983).
- 8.W. Michaeli and D. Jurss, *Composites part A*, **27A**, 3, (1996).

Table 1. PS 板與其三明治結構性質比較

Properties	Unit	PS 板	三明治結構
Tensile strength	MPa	19.2	450
Tensile modulus	Gpa	0.2	4.4
Flexural strength	MPa	21.7	346.6
Flexural modulus	GPa	2.0	21.6
Notched Izod impact strength	J/m	14.7	646.4

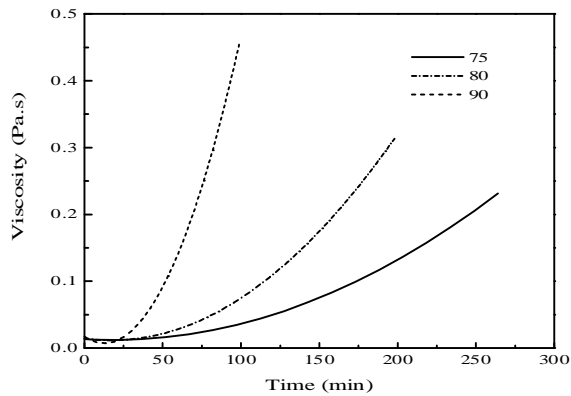


Fig. 1. Viscosity versus time of synthesized styrene prepolymer at various temperatures.

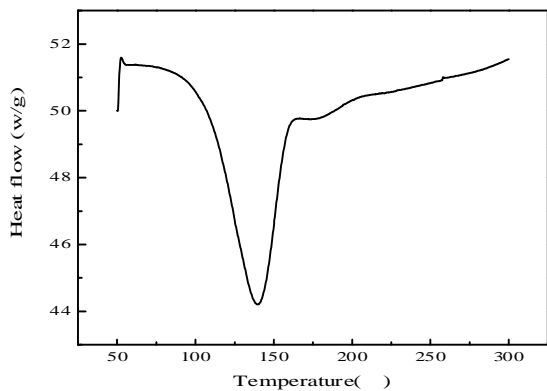


Fig. 2. DSC thermograms of styrene prepolymer by dynamic scanning at 10 /min.

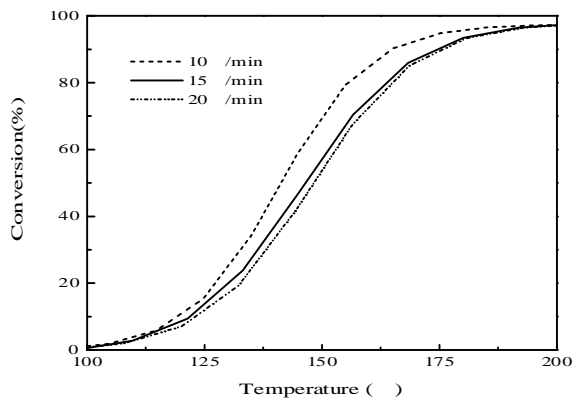


Fig. 3. Conversion various temperatures of styrene prepolymer at various scanning rates.

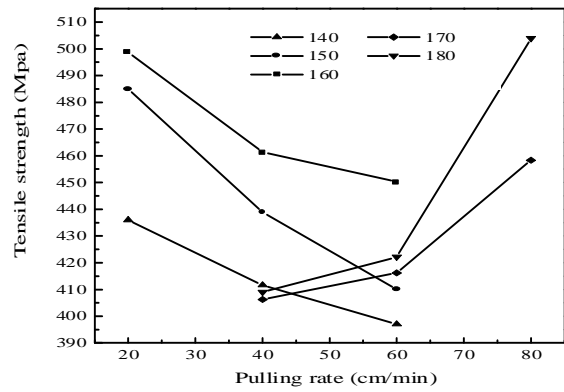


Fig. 4. Tensile strength of pultruded glass fiber reinforced PS prepreps versus pulling rate at various die temperatures.

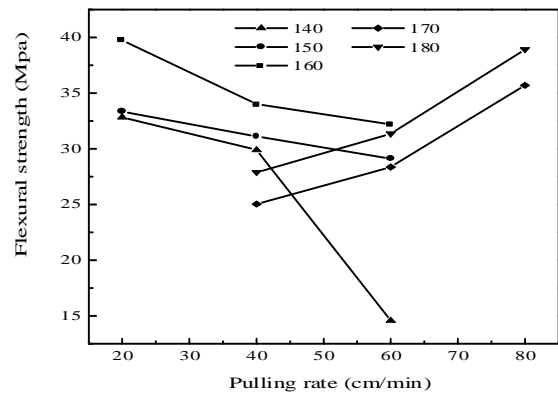


Fig. 5. Flexural strength of pultruded glass fiber reinforced PS prepreps versus pulling rate at various die temperatures.

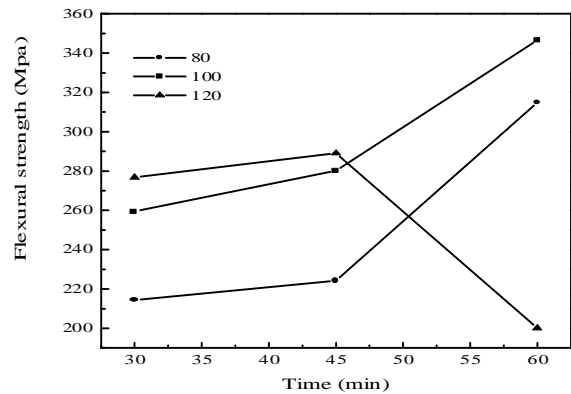


Fig. 6. Flexural strength of sandwich columns versus time at various compression molding temperatures.

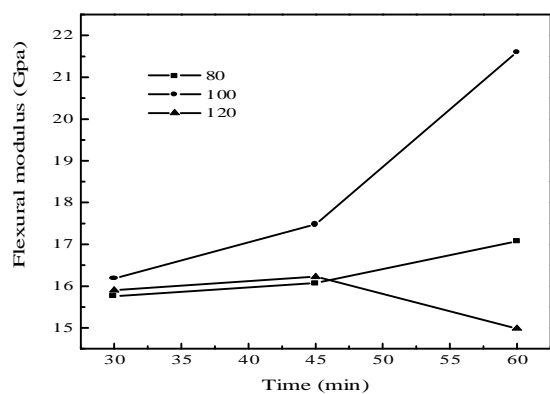


Fig. 7. Flexural modulus of sandwich columns versus time at various compression molding temperatures.