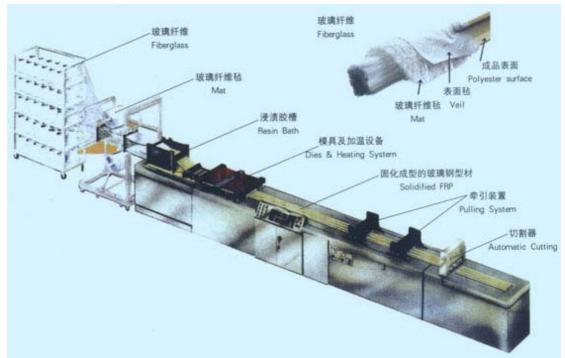
我国玻璃钢拉挤成型工艺、产品应用及现状

一、概述

拉挤成型工艺是将浸透胶液的连续无捻粗纱、毡、带或布等增强材料,在牵引力的作用下,通过模具加热挤拉成型、固化,连续不断地生产长度不限的玻璃钢型材。



2008年,拉挤成型工艺用不饱和聚酯树脂消费量 4万吨,过氧化物消费量约为 600吨。

拉挤成型工艺是玻璃钢成型工艺中的一种特殊工艺,适于生产各种断面形状的玻璃钢型材,如棒、管、实体型材(工字形、槽形、方形型材)和空腹型材等。其优点是:

- 1、生产过程连续进行,制品质量稳定,重复性好;
- 2、增强材料含量可根据要求进行调整,产品强度高;
- 3、能够调整制品的纵向强度和横向强度,满足不同的使用要求;
- 4、能够生产截面形状复杂的制品,满足特殊场合使用的要求;
- 5、制品具有良好的整体性,原材料的利用率高;
- 6、设备的投资费用低。

二、拉挤工艺用原材料

1、树脂基体

在拉挤工艺中,应用最多的是不饱和聚酯树脂,还有环氧树脂、乙烯基树脂、热固性甲基丙烯酸树脂、改性酚醛树脂、阻燃性树脂等。

(1)不饱和聚酯树脂

用作拉挤的基本上是邻苯和间苯型。间苯型树脂有较好的力学性能、坚韧性、耐热性和 耐腐蚀性能。目前国内使用的较多的是邻苯型,因其价格较间苯型有优势,但质量因生产厂 家不同差距较大,使用时要根据不同的产品慎重选择。

(2)乙烯基树脂乙烯基树脂具有较好的综合性能,可提高耐化学性能和耐水解稳定性。

(3)环氧树脂

环氧树脂和不饱和聚酯树脂、酚醛树脂相比,具有优良的力学性能、高介电性能、耐表面漏电、耐电弧,是优良绝缘材料。

(4)酚醛树脂

它是最早的一类热固性树脂。具有突出的瞬时耐高温烧蚀性能,目前酚醛树脂已成功应 用在拉挤成型工艺中。

2、增强材料

拉挤工艺用的增强材料主要是玻璃纤维及其制品,如无捻粗纱、玻璃纤维毡等。为了满足制品的特殊性能要求,可用芳纶纤维、碳纤维、超高分子量聚乙烯纤维及玄武岩纤维等。

用于拉挤工艺的玻璃纤维主要有无碱、中碱和高强玻璃纤维。 玻璃纤维制品的品种有:

①无捻粗纱

无捻粗纱有并股纱和直接纱,线密度为 1100 (1200) 号到 4400 (4800) 号。要求:成带性好;退解性好;张力均匀;线密度均匀;浸透性好。

②玻璃纤维毡片

短切毡要求:面积质量均匀;短切原丝、粘 c 结剂分布均匀;适中的干毡强度;优良浸透性。用于强度要求不太高的制品。

连续毡增强效果较短切毡好。要求同上。

表面毡起到表面修饰作用和耐酸性。

缝合毡不含粘结剂,浸透性能好,价格较低。

- ③玻璃纤维缝编织物可以增加制品的抗张强度及抗弯强度;减轻制品的重量;制品表面平整光滑。
 - ④组合玻璃纤维增强材料,可调整制品的横向和纵向强度。

(2)碳纤维

多用于要求强度高、重量轻的制品,一般与乙烯基和环氧树脂配用。

3、辅助材料

(1) 引发剂

引发剂的特性通常用活性氧含量、临界温度、半衰期来表示。

目前常用的引发剂有:

MEKP(过氧化甲乙酮)

TBPB(过氧化苯甲酸叔丁酯)/TRIGONOX C

BPO(过氧化苯甲酰) PERKADOX CH-50, PERKADOX CH-50L

TBPO(过氧化异辛酸叔丁酯)/TRIGONOX 21S

BPPD(过氧化二碳酸二苯氧乙基酯)

PERKADOX 16[过氧化二碳酸双(4—叔丁基环已酯]

实际应用中很少有用单组分的,通常都是双组分或三组分按不同的临界温度搭配使用。

(2) 环氧树脂固化剂

常用的有酸酐类、叔胺、咪唑类固化剂。

(3) 着色剂

拉挤中的着色剂一般以颜料糊的形式出现。

(4)填料

填料可以降低制品的收缩率,提高制品的尺寸稳定性、表面光洁度、平滑性以及平光性或无光性等;有效的调节树脂粘度;可满足不同性能要求,提高耐磨性、改善导电性及导热性等,大多数填料能提高材料冲击强度及压缩强度,但不能提高拉伸强度;可提高颜料的着色效果;某些填料具有极好的光稳定性和耐化学腐蚀性;可降低成本。

选择填料的粒度最好要有个梯度,以达到最佳,的使用效果。现在也有对填料进行表面

处理来加大用量。

(5) 脱模剂

脱模剂具有极低的表面自由能,能均匀浸湿模具表面,达到脱模效果。优良的脱模效果 是保证拉挤成型工艺顺利进行的主要条件。

早期的拉挤成型工艺是用外脱模剂,常用的有硅油等。但用量很大且制品表面质量不理想,现已采用内脱模剂。

内脱模剂是将其直接加入到树脂中,在一定加工温度条件下,从树脂基体渗出扩散到固 化制品表面,在模具和制品之间形成一层隔离膜,起到脱模作用。

内脱模剂一般有磷酸酯、卵磷酸、硬脂酸盐类、三乙醇胺油等。其中以硬脂酸锌的脱模效果较好。在拉挤生产中,人们通常更愿意使用在常温下为液体状的内脱模剂。目前市售的内脱模剂多为伯胺、仲胺和有机磷酸酯与酯肪酸的共聚体的混合物。

(6)其它

在拉挤生产中还须根据制品的特殊要求和工艺需要添加一些其它辅助材料,大致有:

偶联剂——可以增加增强材料与树脂之间粘合强度,提高玻璃钢的性能,改善界面状态, 有利于制品的耐老化、耐应力及电绝缘性能。常用的有硅烷偶联剂。

阻聚剂——在夏天的生产中胶料常会发生自聚,可以适当添加,以延长适用期。常用的阻聚剂有: a-甲基苯乙烯、对苯二酚、叔丁基邻苯二酚。

增韧剂——具有降低玻璃钢脆性和提高玻璃钢抗冲击性能。常用的增韧剂有苯乙烯类、 聚烯烃类和苯二甲酸酯类。一般用于环氧树脂的拉挤生产中。

稀释剂——可以降低树脂粘度,改善树脂对增强材料、填料等的浸润性;控制固化时的反应热;延长树脂固化体系的适用期;填料用量增加,降低成本。不饱和聚酯用的稀释剂主要是苯乙烯、a-甲基苯乙烯、甲基丙烯酸单体等。酚醛树脂用稀释剂主要是酒精、丙酮等溶剂。环氧树脂用稀释剂有邻苯二甲酸二丁酯、含有环氧基团的低分子化合物等。

抗氧剂——能抑制或减缓高分子材料自动氧化反应速度。主要有二芳基仲胺、对苯二胺、 酮胺、醛胺、单酚、烷基化多酚及硫代双酚等。

光稳定剂——能够抑制或减弱光降解作用,提高聚合物和复合材料耐光性能的物质,由于大多数光稳定剂都吸收紫外光,所以习惯上把这类物质称为紫外线吸收剂。主要有水杨酸酯类、二苯甲酮类、苯并三唑类、受阻胺类及有机镍络合物等。

热稳定剂——能防止和减少聚合物在加工和使用过程中受热而发生降解或交联,延长玻璃钢使用寿命。常用的有盐基类、脂肪酸皂类、有机锡化合物、复合型热稳定剂。

阻燃剂——能阻止聚合物材料引燃或抑制火焰传插。最常用的和最重要的是阻燃剂是磷、 溴、氯、锑和铝的化合物。

三、拉挤工艺用设备

1、送纱及送毡装置

送纱装置主要是放置生产所必须的玻璃纤维粗纱纱团纱架。结构一般很紧凑,这样可以减少占地面积。大小取决于纱团的数目,而纱团的数目又取决于制品的尺寸。一般要求稳固、换纱方便、导纱自如、无任何障碍,并能组合使用。有框式和梳式两种形式,可按装脚轮,便于移动。

送毡装置主要是安放在用的各种毡材并能顺利准确地导出的材料架。在送进过程中,不必给毡材增加张力。毡材在通常情况下一般不浸胶,而是直接送入模具。

2、浸胶装置

浸胶装置由树脂槽、导向辊、压辊、分纱栅板、挤胶辊等组成。槽内配以导纱压纱辊, 树脂槽的前后要形成一定的角度,使粗纱在进出树脂槽时的弯曲角度不至于太大而增加张 力。为了能调节树脂的温度,树脂槽一般还设有加热装置,这对于环氧树脂的拉挤尤为重要。

3、预成型装置

预成型装置是根据制品品种的要求使浸透了树脂的增强材料逐步除去多余的树脂,排除 气泡,将产品所需的纱和毡合理地、准确地组合在一起,确保它们的相对位置并使其形状渐 缩并接近于成型模的进口形状。然后再进入模具,进行成型固化。预成型装置没有固定的模 式,要根据产品的形状和要求及操作习惯来设计。

4、成型模具

成型模具是拉挤成型技术的重要工具,成型模具横截面面积与产品横截面面积之比一般 应大于或等于 10,以保证模具有足够的强度和刚度,加热后热量分布均匀和稳定。成型模 具的长度是根据成型过程中牵引速度和树脂凝胶固化速度决定,以保证制品拉出时达到脱模 固化程度。一般采用钢镀铬,模腔表面要光洁,耐磨,以减少拉挤成型中的摩擦阻力和提高 模具的使用寿命。

5、牵引设备

牵引机是拉挤成型工艺中的主机,它必须具备夹持与牵引两大功能,夹持力、牵引力、牵引速度均需可调。牵引机有履带式和液压式两大类。履带式牵引机的特点是运动平稳、速度变化量小、结构简单,适用于生产有对称面的型材、棒、管等。另一种是液压牵引机,具有体积紧凑、惯性小,能在很大的范围内实现无级调速、运动平稳,与电气、压缩空气相配合,可以实现多种自动化,用于玻璃钢制品拉挤是非常合适的。

6,切割装置

一般采用标准的圆盘锯式人造金刚石锯片,有手动切割和自动切割。自动切割机可以为拉挤生产的自动化提供保障,效率更高。

四 辅助设备

1、配料工具

为保证拉挤生产连续而稳定的进行,胶料的配制应当准确,尽量做到所配胶料的一致性。 配料工具的选择和配制显得很重要。但在有些生产厂家对此缺乏充分的认识,配料时很随意, 使生产过程不稳定,制品质量波动很大。

2、搅拌设备

搅拌机是拉挤生产线主要辅助设备之一。液压升降式搅拌机可以满足拉挤工艺配制胶料的需要。目前在很多小型的拉挤生产厂家在配制胶料中对搅拌的重要性认识不足,导致胶料分散不均,制品质量的稳定性很难保证。

3、切毡机

拉挤生产中的玻璃纤维毡片要根据具体制品的需要裁剪成规定宽度的尺寸,通常采用切毡机和裁毡机来满足生产需要。切毡机是裁切各种纤维毡的专用设备,是拉挤生产线辅助设备之一。可以完成不同毡卷量、不同毡宽的切割需求,操作简便,切毡外表整齐,精确。五、工艺及控制

1、拉挤工艺

拉挤成型工艺过程是由送纱、浸胶、预成型、固化定型、牵引、切断等工序组成。无捻粗纱从纱架引出后,经过导纱装置进入树脂槽浸透树脂胶液,然后进入预成型模,将多余树脂和气泡排出,再进入成型模凝胶、固化。固化后的制品由牵引机连续不断地从模具拉出,最后由切断机定长切断。

拉挤成型工艺中除立式和卧式机组外,尚有弯曲形制品拉挤成型工艺,反应注射拉挤工艺等。增强热塑性塑料拉挤工艺在最近几年也取得了一定的突破。最近美国道化学公司采用聚氨酯与玻纤经过拉挤制成强度、韧性、抗损伤性能均很优良的型材。其拉挤速度可达到热固性塑料拉挤速度的 10 倍。

2、工艺控制

拉挤成型工艺控制的参数主要包括成型温度、固化时间、牵引张力及牵引速度等。

(1)成型温度

在拉挤成型过程中, 材料在穿越模具时发生的变化是最关键的。

玻璃纤维浸胶后通过加热的金属模具,一般将连续拉挤过程分为预热区、胶凝区和固化区。在模具上使用加热板或加热套来加热。树脂在加热过程中,温度逐渐升高,粘度降低。通过预热区后,树脂体系开始胶凝、固化,在固化区内产品受热继续固化,以保证出模时有足够的固化度。

模具的加热条件是根据树脂体系来确定的。以聚酯树脂配方为例,一般来讲,模具温度 应大于树脂的放热峰值,温度上限为树脂的降解温度。温度、胶凝时间、拉速应当匹配。预 热区温度可以较低,胶凝区与固化区温度相似。温度分布应使产品固化放热峰出现在模具中 部靠前,胶凝固化分离点应控制在模具中部。温度梯度不宜过大。

(2)拉挤速度的确定

拉挤模具的长度一般为 0.6-1.2m。在一定的温度条件下,树脂体系的胶凝时间对工艺参数速度的确定是非常重要的。一般的说,选择拉挤速度要充分考虑使产品在模具中部胶凝固化,也即脱离点在中部并尽量靠前。如果拉挤速度过快、制品固化不良或者不能固化,直接影响到产品质量;如果拉挤速度过慢,型材在模中停留时间过长,制品固化过度,并且降低生产效率。

拉挤工艺在启动时,速度应放慢,然后逐渐提高到正常拉挤速度。一般拉挤速度为 500 — 1300mm/min。现代拉挤技术的发展方向之一就是高速化。

(3) 牵引力

牵引力是保证制品顺利出模的关键,牵引力的大小由产品与模具之间的界面上的剪切应力来确定。在模具中剪切力是随拉速的变化而变化的。

模具入口处的剪切应力与模具壁附近树脂的粘滞阻力相一致。通过升温,在模具预热区内,树脂粘度随温度升高而降低,剪切力也开始下降。初始峰值的变化由树脂粘性流体的性质决定。另外,填料含量和模具入口温度也对初始剪切力影响很大。

由于树脂固化反应,它的粘度增加而产生第2个剪切应力峰。该值对应于树脂与模具壁面的脱离点,并与拉速关系很大,当牵引速度增加时,这个点的剪切力大大减小。

最后,第3区域也即模具出口处,出现连续的剪切应力,这是由于在固化区中与模具壁摩擦引起的,这个摩擦力较小。

牵引力在工艺控制中很重要。成型中若想使制品表面光洁,要求产品在脱离点的剪切应力较小,并且尽早脱离模具。牵引力的变化反应了产品在模具中的反应状态,它与许多因素,如:纤维含量、制品的几何形状与尺寸、脱模剂、温度、拉速等有关系。

(4)各拉挤工艺变量的相关性

热参数、拉速、牵引力三个工艺参数中,热参数是由树脂系统的特性来确定的,是拉挤工艺中应 当解决的首要因素。拉挤速度确定的原则是在给定的模内温度下的胶凝时间,保证制品在模具中部胶凝、固化。牵引力的制约因素较多,如:它与模具温度关系很大,并受到拉挤速度的控制。拉速的增加直接影响到剪切应力的第二个峰值,即脱离点处的剪切应力;脱模剂的影响也是不容忽视的因素。

为了提高生产效率,一般尽可能提高拉速。这样可降低模具剪切应力,以及制品表面质量。对于较厚的制品,应选择较低拉速或使用较长的模具,增加模具温度,其目的在于使产品能较好地固化,从而提高制品的性能。

为了降低牵引力,使产品顺利脱模,采用良好的脱模剂是十分必要的,有时这在成型工 艺中起到决定性的作用。

六、产品应用

拉挤玻璃钢的应用范围究竟有多大,这是人们关心的一个问题。据统计拉挤玻璃钢可以在国民经济各个产业部门中都有应用。大致有以下几个方面:

a、电气市场

这是拉挤玻璃钢应用最早的个市场,目前成功开发应用的产品有: 电缆桥架、梯架、支架、绝缘梯、变压器隔离棒、电机槽楔、路灯柱、电铁第三轨护板、光纤电缆芯材等。在这个市场中还有许多值得我们进一步开发的产品。

b、化工、防腐市场

化工防腐是拉挤玻璃钢的一大用户,成功应用的有:玻璃钢抽油杆、冷却塔支架、海上采油设备平台、行走格栅、楼梯扶手及支架、各种化学腐蚀环境下的结构支架、水处理厂盖板等。c、消费娱乐市场

这是一个潜力巨大的市场,目前开发应用的有:钓鱼竿、帐篷杆、雨伞骨架、旗杆、工 具手柄、灯柱、栏杆、扶手、楼梯、无线电天线、游艇码头、园林工具及附件。

d、建筑市场

在建筑市场拉挤玻璃钢己渗入传统材料的市场,如:门窗、混凝土模板、脚手架、楼梯扶手、房屋隔间墙板、筋材、装饰材料等。值得注意的是筋材和装饰材料将有很大的上升空间。

e、道路交通市场

成功应用的有: 高速公路两侧隔离栏、道路标志牌、人行天桥、隔音壁、冷藏车构件等。

f、农村市场

畜圈、禽舍用围墙栅、温室框架、支撑构件、藤棚、输水槽等。农村是一个潜在的大市场,但因为价格因素制约了其开发的空间。

- 1、拉挤行业的现状我国的拉挤工业在近年来发展很快,由于投资小上马快,呈现普遍开花现象,但规模都不是很大。国内拉挤厂大致分为:
 - (1)国外引进设备和技术的原始厂。
 - (2)由原始厂的从业人员在取得拉挤经验和销售渠道而自立门户的创业者。
 - (3)由用户转为制造的自产自销者。
 - (4)因手上有订单而开始购买设备与技术的创业者。

这样的状况形成目前大都数拉挤厂家都专注于一个市场、一种产品、一种工艺,甚至只对一个用户。他们对自己掌握的技术和用户严守秘密,其结果是没有足够的人员或时间来试验新材料的开发,更谈不上市场的开发。

正是由于拉挤生产线上马快,导致很多厂家是在低水平上的重复。由于国内市场的开发力度不足,很多产品都是销往国外,而订单大都掌握在国外的代理商手里,形成一块蛋糕大家抢,势必自家打起价格战,乐坏了代理商。

2、拉挤现状的担忧

目前国内拉挤制品很多已形成系列,例如槽型、角型、工字型、方管、矩形管、圆管、圆棒等,但各生产厂家的规格尺寸,尤其是力学性能指标各生产厂差距较大,造成用户在设计和使用上的不方便。更易使劣质产品混入市场,产生质量事故,造成不良影响。

由于市场的竞争,制品的赢利空间越来越小,这样价低质差的原辅材料便迎合了某些生产厂家,直接后果是产品质量下降,最后形成一个怪圈,面多了加水,水多了加面。这样不利于拉挤工业的发展。