



## 基于聚氨酯树脂及环氧树脂的拉挤工艺简介

### **Introduction to Pultrusion by PU&Epoxy Resin**

Michael Connolly\*,

Huntsman International LLC

张悦凡 博士

Huntsman Chemistry R&D Center(Shanghai)Co., Ltd

陈红燕 博士

吴华峰 博士

Huntsman Advance Materials Technology Research (Shanghai)Co.,Ltd

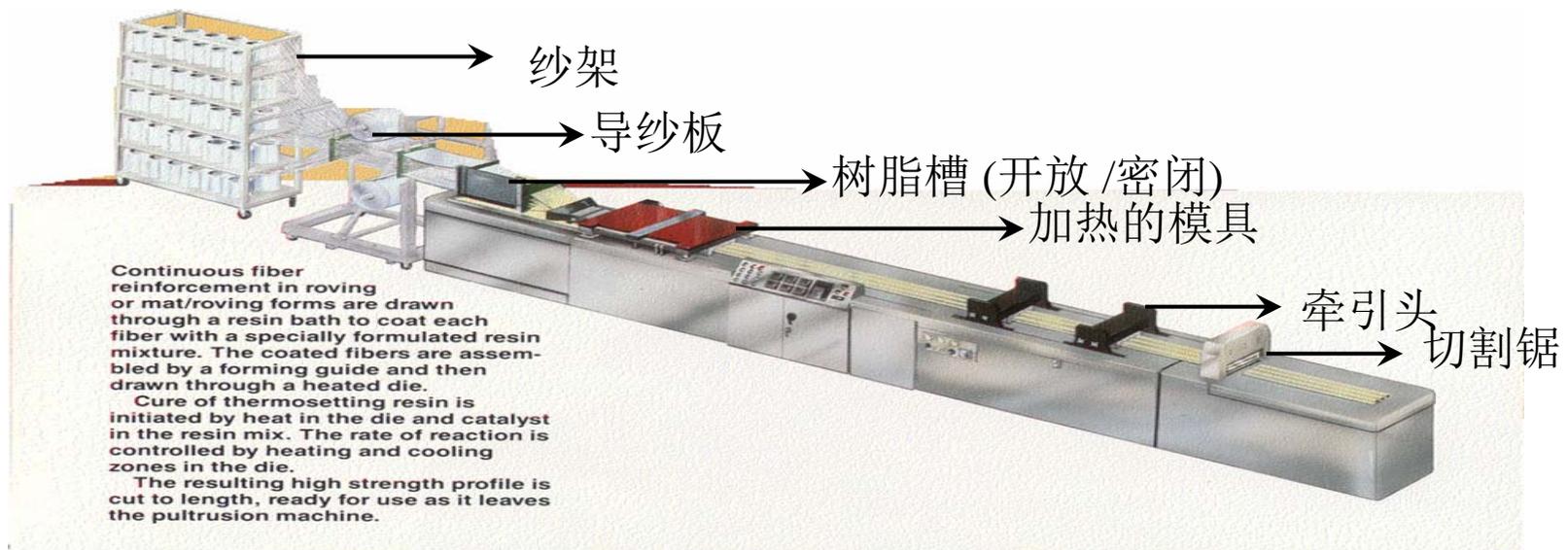
## 内容:

---

- 拉挤工艺的简介
- 物性测试
- 不同树脂的物性比较
- 聚氨酯拉挤产品的应用
- 环氧拉挤产品案例介绍
- 总结

## 拉挤工艺简介

自动的连续的过程，通过拉着被树脂浸润的增强材料通过加热的模具来生产带一定横截面的复合材料的工艺。

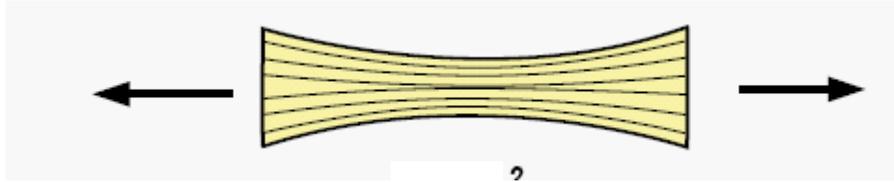


## 物性测试标准

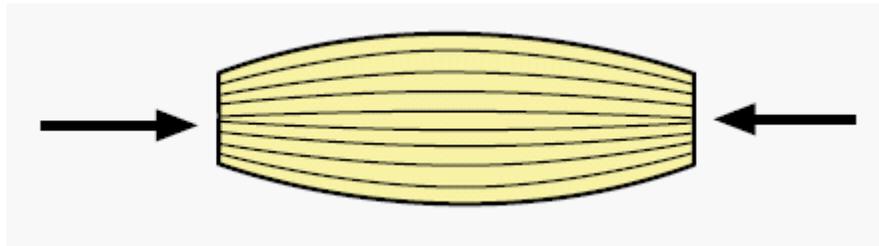
---

- 弯曲强度 Flexural – ASTM D638
- 拉升强度 Tensile – ASTM D790
- 密度 Density – ASTM 792
- 落锤冲击实验 Dynatup Impact – ASTM D3763
- 缺口冲击实验 Notched IZOD Impact – ASTM D256
- 玻纤含量 Glass Content – ASTM D2584
- 硬度 Shore D Hardness – ASTM 2240
- 吸水性 Water Absorption – ASTM D570
- 磨耗 Taber Abrasion – ASTM D4060
- 搭接剪切强度 Lap Shear – ASTM D5868
- 支撑强度 Bearing Strength – ASTM D953
- 螺钉拉拔强度 Screw Pull-Out – ASTM C1037

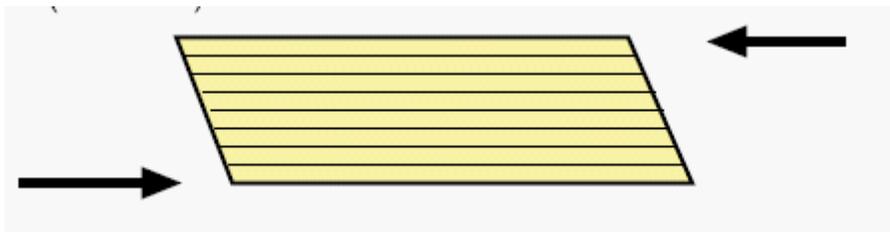
## 不同测试方式下的力学性能



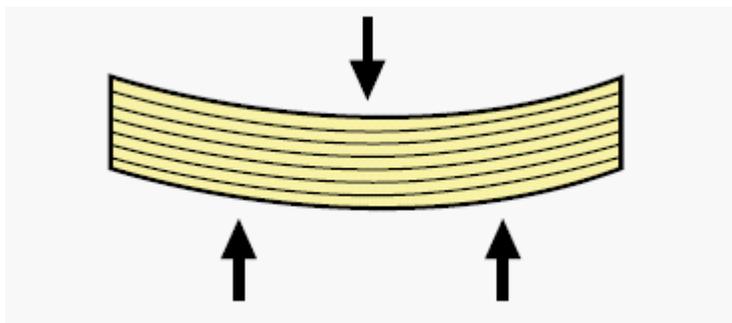
拉伸性能取决于玻纤的强度



压缩性能取决于玻纤和树脂的界面及树脂的刚度

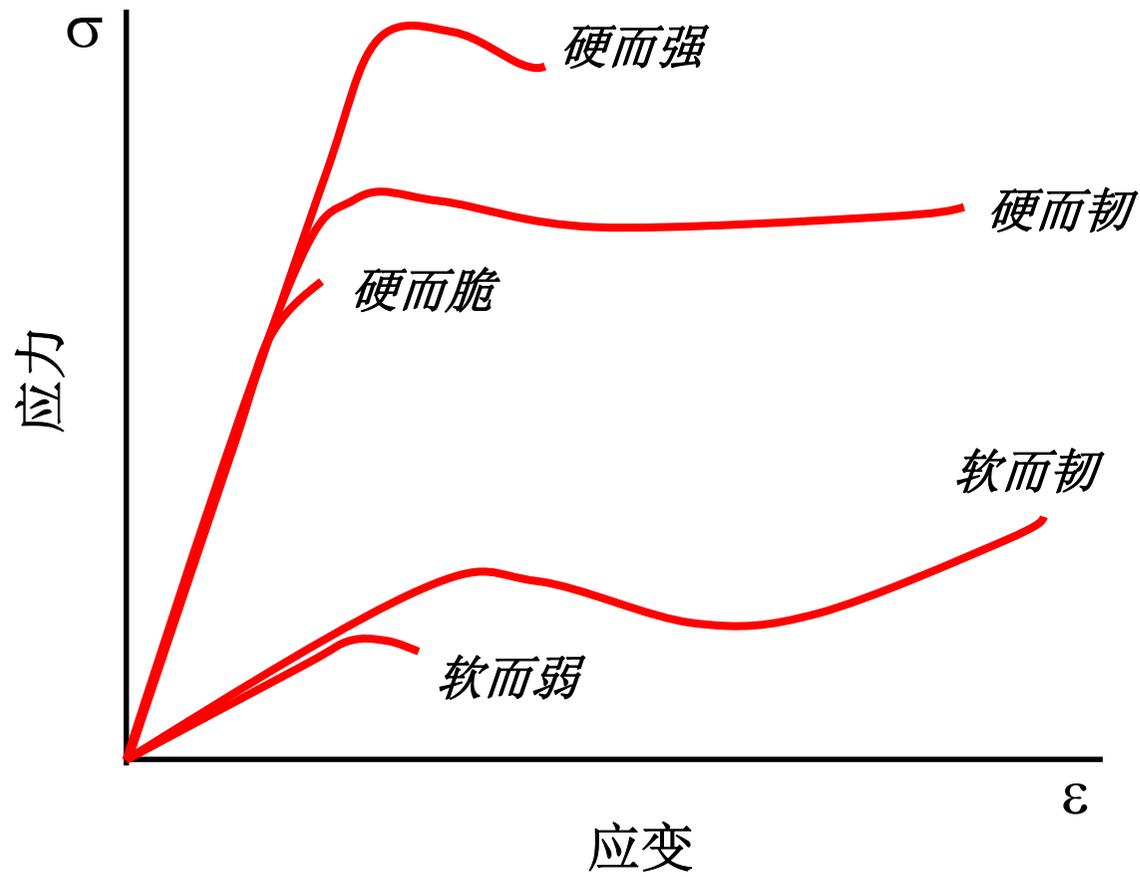


剪切性能取决于树脂的机械性能，优异的界面强度是必须的



弯曲性能取决于拉伸，压缩 和剪切的综合

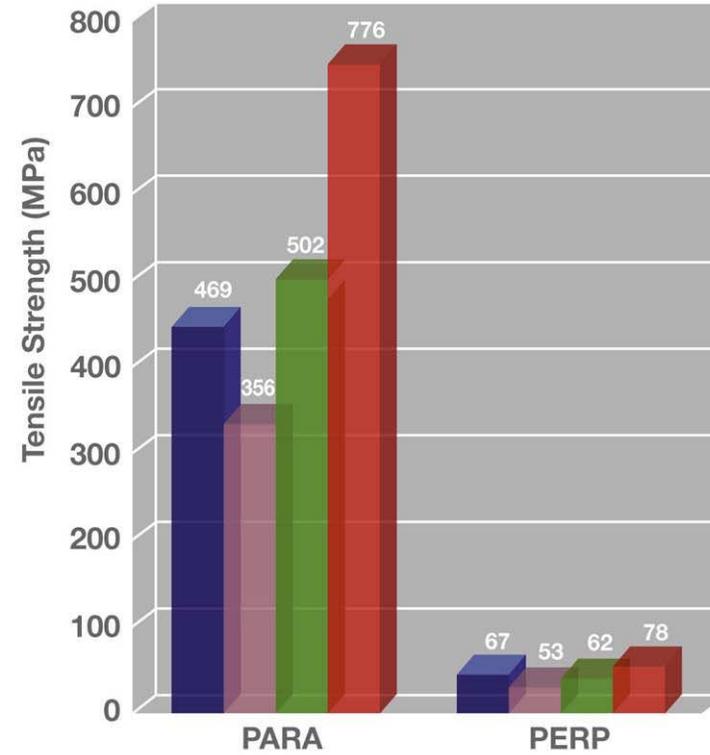
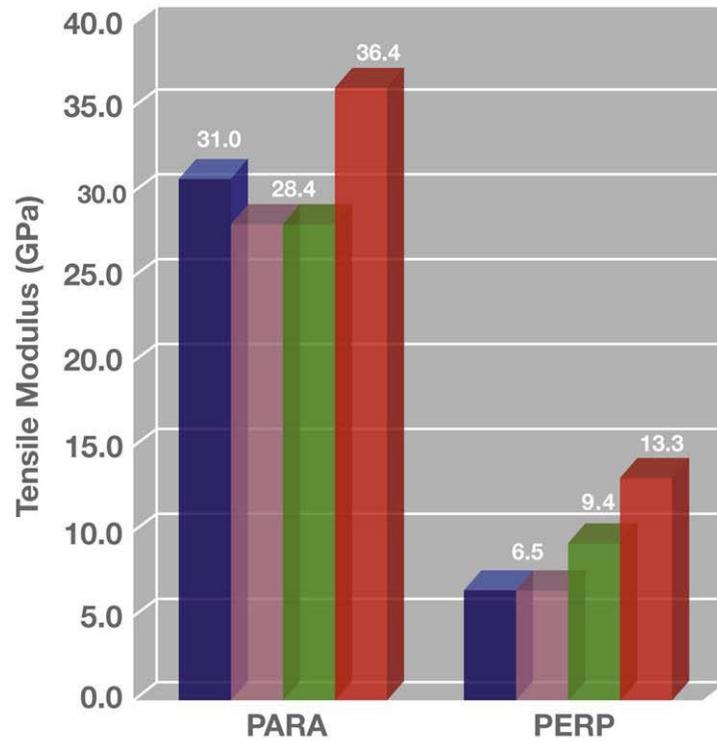
# 应力应变曲线的解释



## 不同树脂的优缺点

树脂	优点	不足
不饱和树脂	操作简便 价格便宜	中等的强度 苯乙烯挥发严重 熟化时收缩大 耐候性及耐化学性一般
乙烯基酯	较高的力学性能及较好的耐化学性耐候性	需后熟化 苯乙烯含量高 价格较不饱和树脂高 熟化时收缩大
环氧树脂	理想的力学性能及热性能 耐水性能好 可工作时间较长 可在湿热的环境下工作 在熟化时收缩小	价格贵 操作较困难 固化剂有腐蚀性
酚醛树脂	<b>Tg</b> 高 防火好 耐腐蚀	操作困难 树脂中有很高的空孔 非常脆
聚氨酯树脂	强度高 韧性好 冲击强度高 耐磨	可操作时间短 对水敏感 需要两组分的注料机 市场对聚氨酯树脂比较陌生

# 拉伸实验

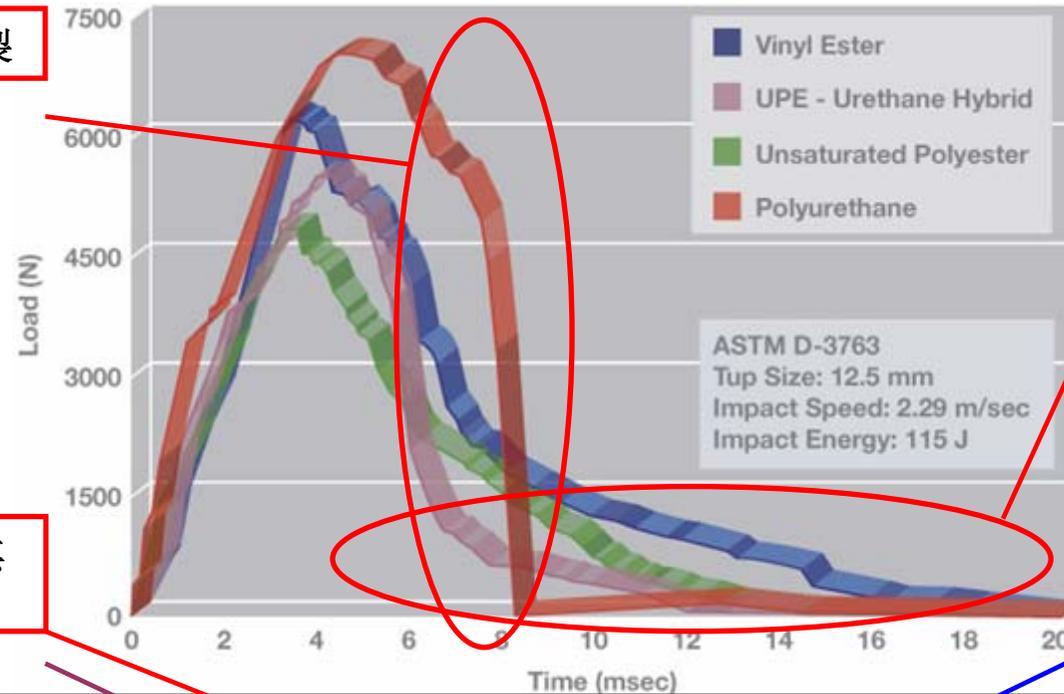


■ Vinyl Ester (VE)      ■ UPE - Urethane Hybrid  
■ Unsaturated Polyester (UPE)      ■ Polyurethane

- 聚氨酯树脂性能更好（优异的浸润/坚韧的树脂本体）

## 落锤冲击实验

裂痕的发展导致断裂



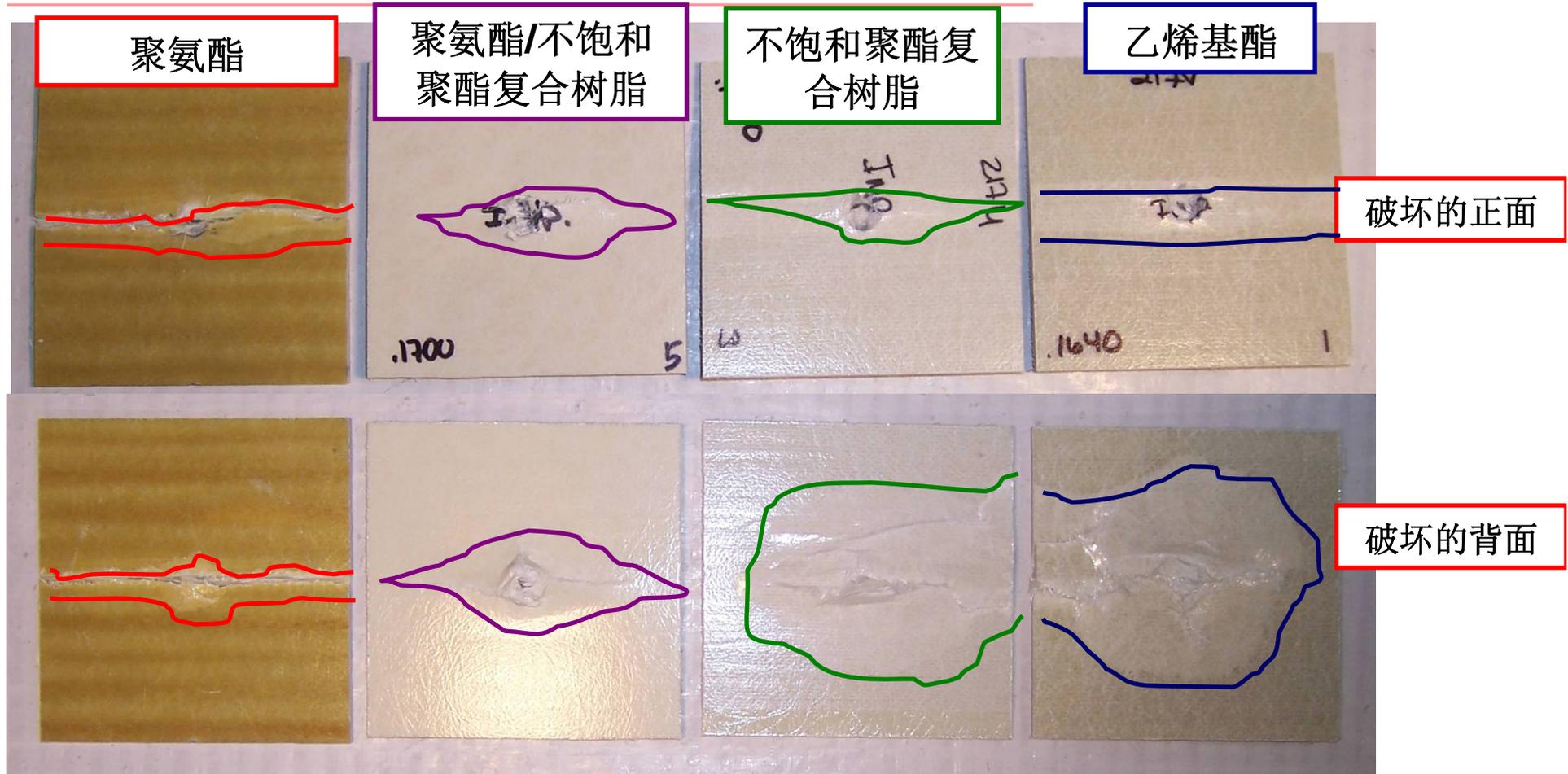
树脂与增强材料的分离导致破坏

薄的聚氨酯比厚的其他树脂强度高

聚氨酯破坏需更多的能量

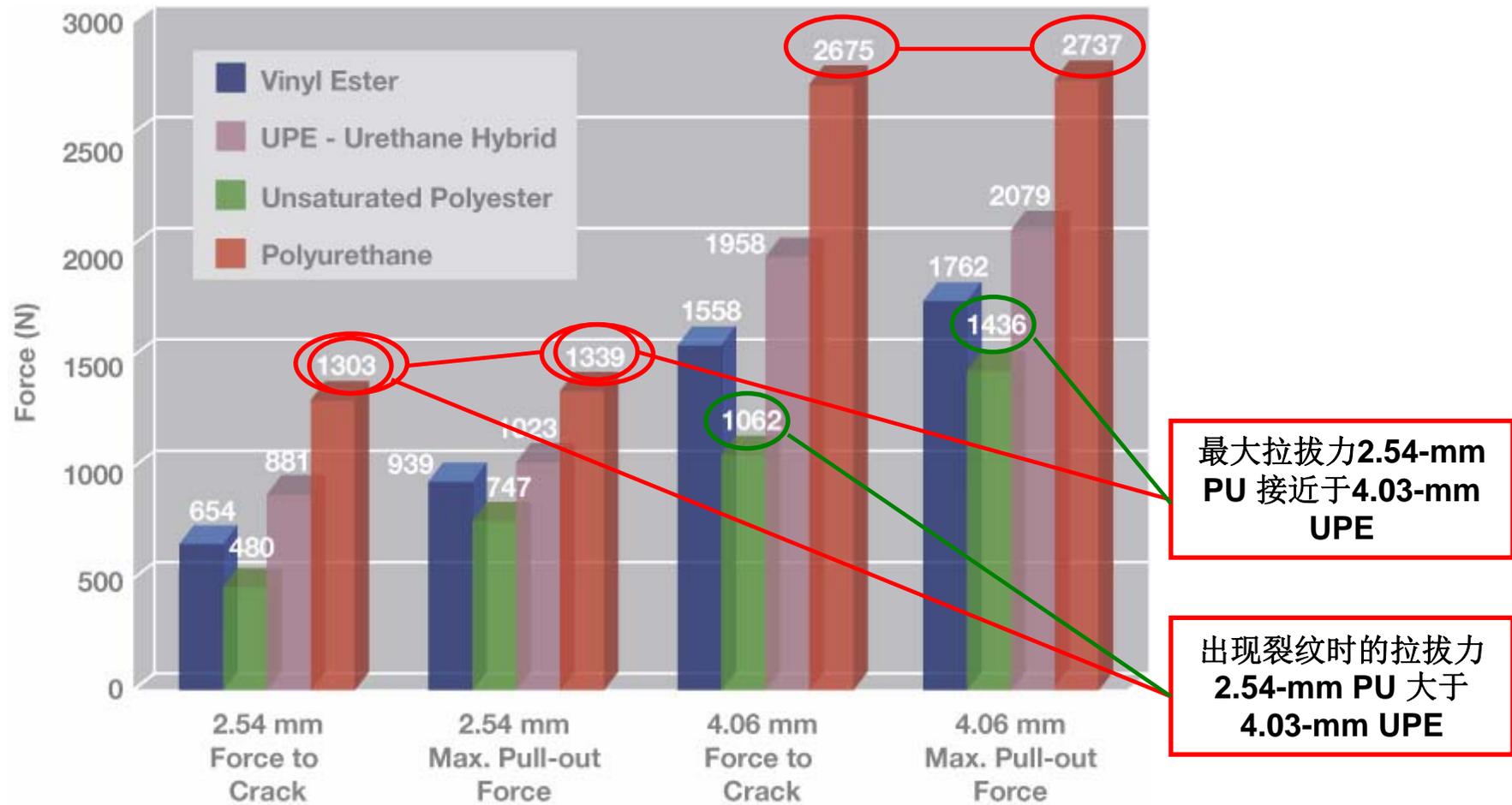
RESIN	Vinyl Ester		Unsaturated Polyester		UPE-Urethane Hybrid			Polyurethane		
Thickness (mm)	2.54	4.06	2.54	4.06	2.54	3.175	4.06	2.54	3.175	4.06
# of CFM (300 g/m <sup>2</sup> )	2	3	2	3	2	2	3	2	2	3
Max Load (N)	3260	6553	3047	4910	3496	4295	5603	4088	5108	7209
Energy to Max Load (J)	18.2	25.9	11.4	20.7	18.8	23.5	31.9	24.8	28.2	46.5
Total Energy (J)	29.3	73.2	27.7	53.1	32.0	35.5	53.6	38.4	51.2	75.8

# 落锤冲击实验



- 聚氨酯的破坏固定在局部
- 其他产品显示了树脂与增强材料的分离

# 螺钉拉拔实验

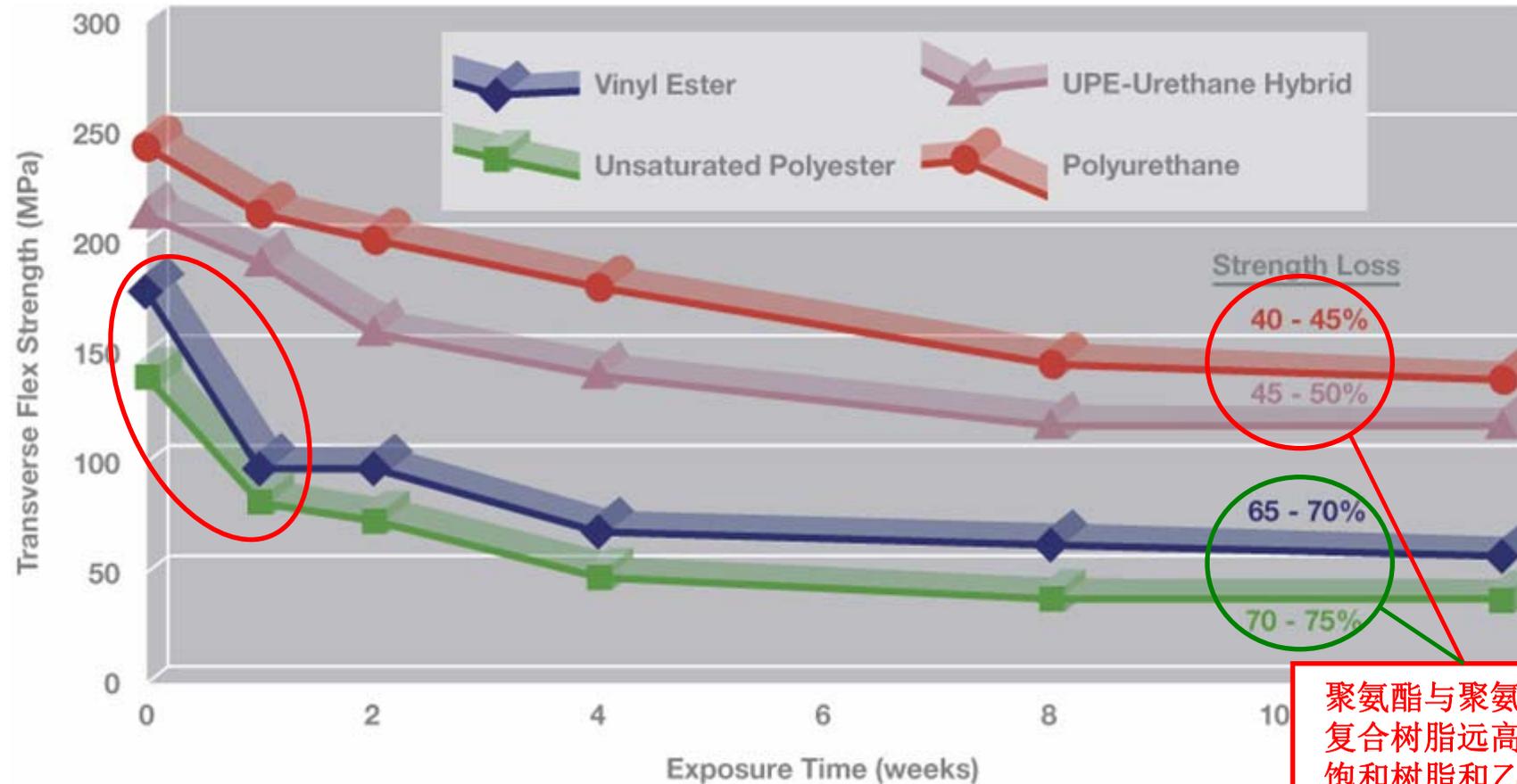


最大拉拔力2.54-mm PU 接近于4.03-mm UPE

出现裂纹时的拉拔力 2.54-mm PU 大于 4.03-mm UPE

- 聚氨酯拉拔强度比其他树脂高30-80%
- 在最大拉拔力之前聚氨酯无裂纹出现

## 耐盐酸实验

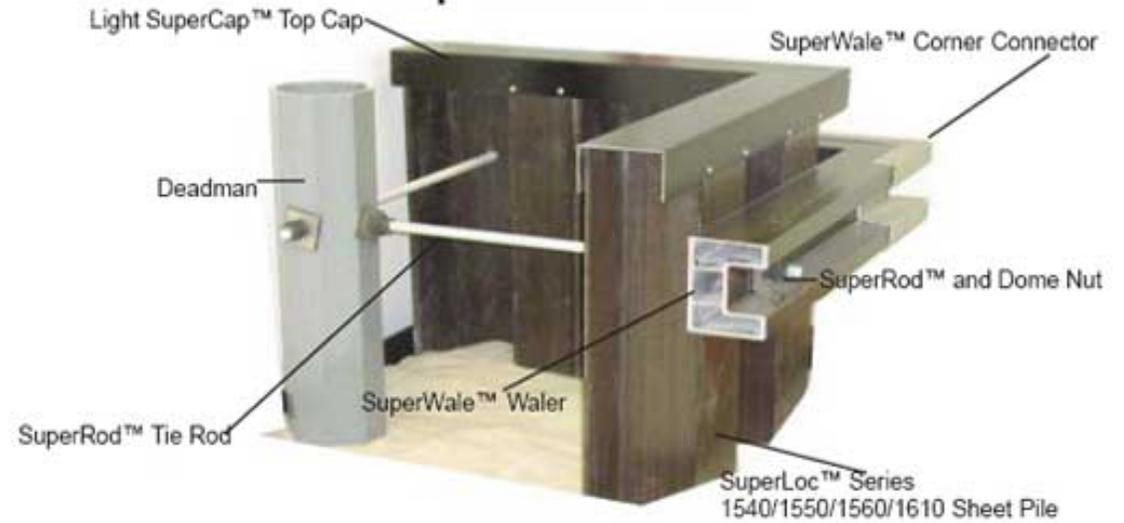


聚氨酯与聚氨酯的复合树脂远高于不饱和树脂和乙烯基树脂

- UPE和VE树脂呈现初期快速的强度损失
- PU和PU复合树脂的强度呈现逐次降低的现象

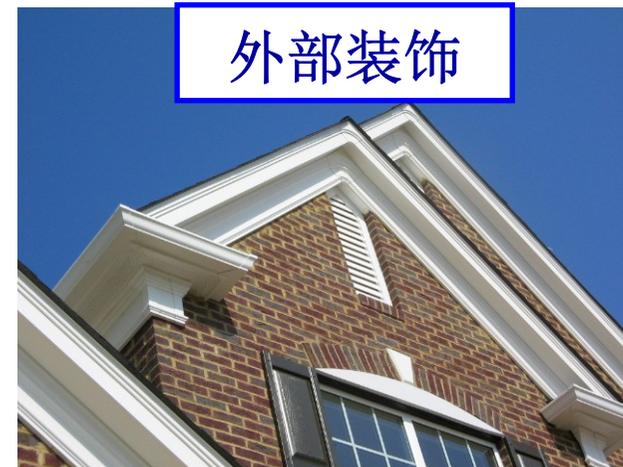
## 拉挤型材的运用

### SuperLoc™ Composite Sheet Piling System Component Profile

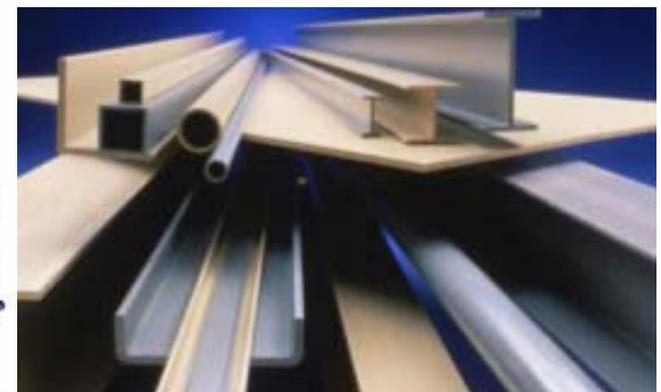
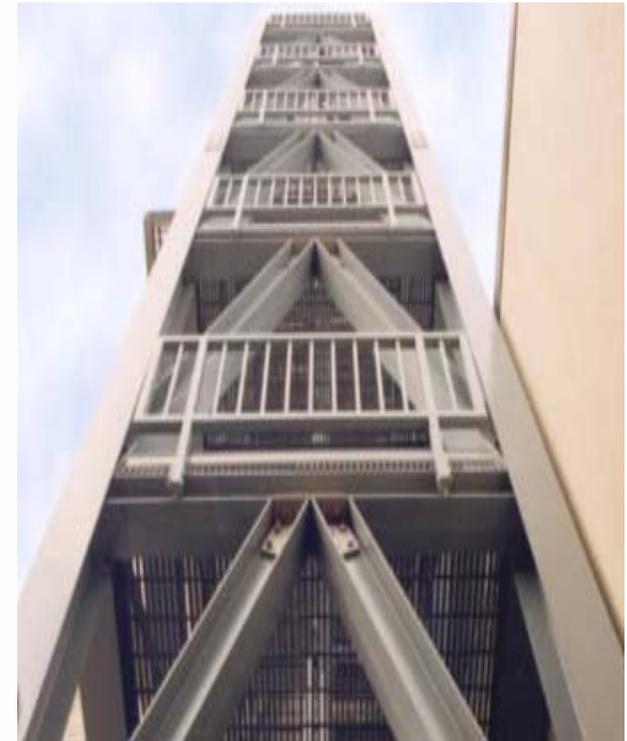
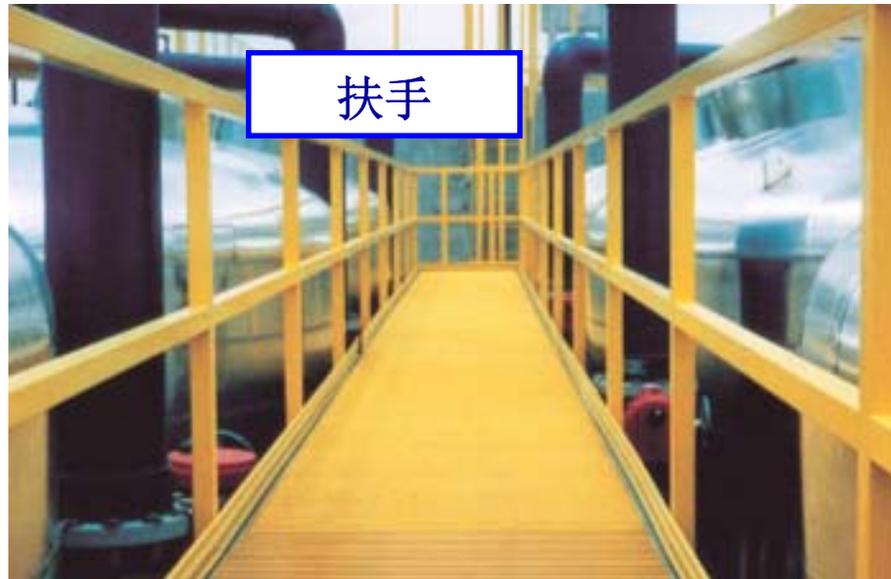
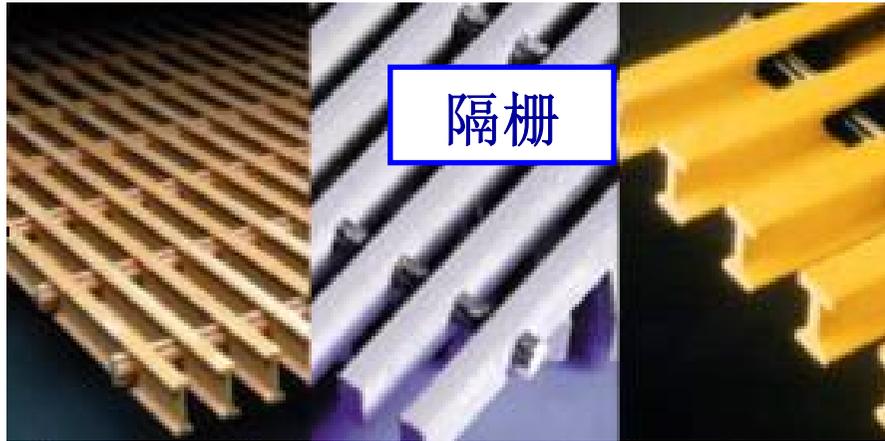


防波堤

## 拉挤型材的运用



# 拉挤型材的 运用

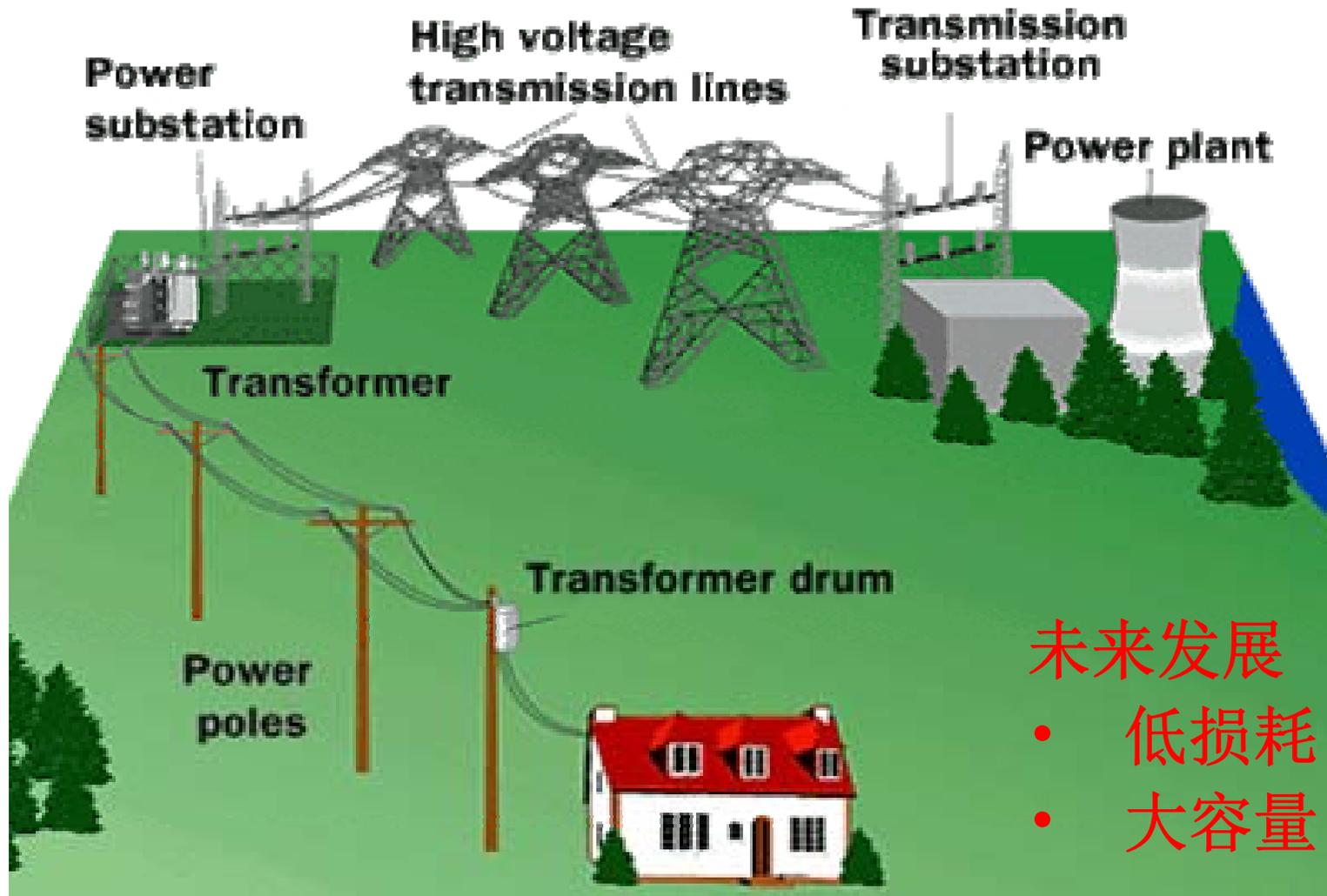


A thick, vertical red bar is positioned on the left side of the slide, extending from the top of the text area to the bottom.

# 碳纤维复合芯铝导线 (ACCC) 解决方案—环氧树脂 拉挤成型

**Araldite<sup>®</sup> CY 5198 / Aradur<sup>®</sup> HY 5198**

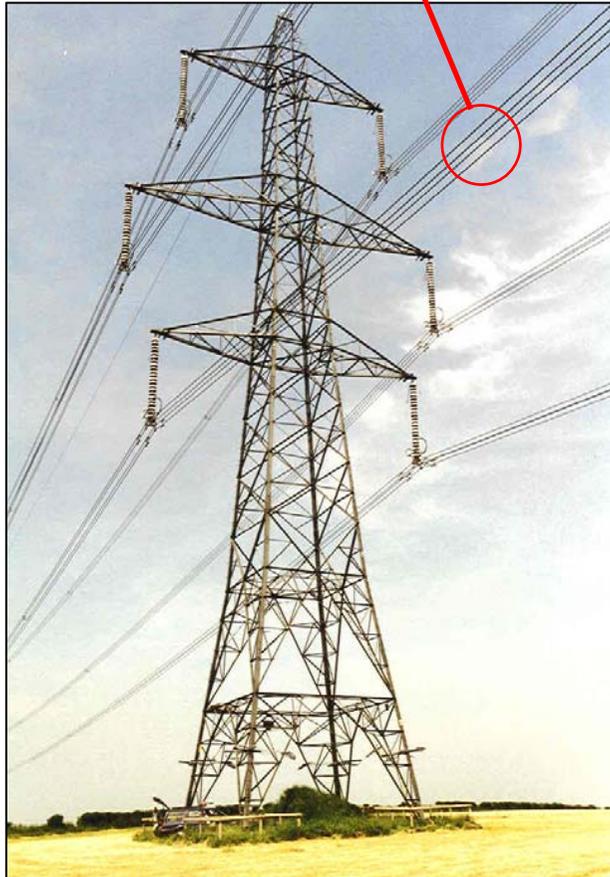
# 电力输送和分配



- 未来发展
- 低损耗
  - 大容量

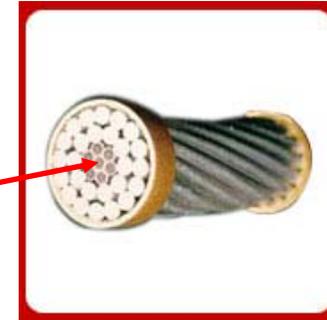
# 电缆类型

## 输电电缆



传统电缆：钢芯铝导线  
(ACSR)

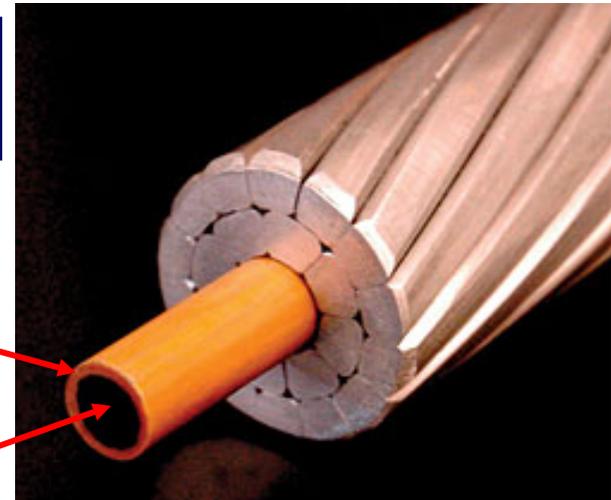
钢芯



新型电缆：碳纤维复合芯铝导线  
(ACCC)

玻璃纤维/高性能环氧树脂

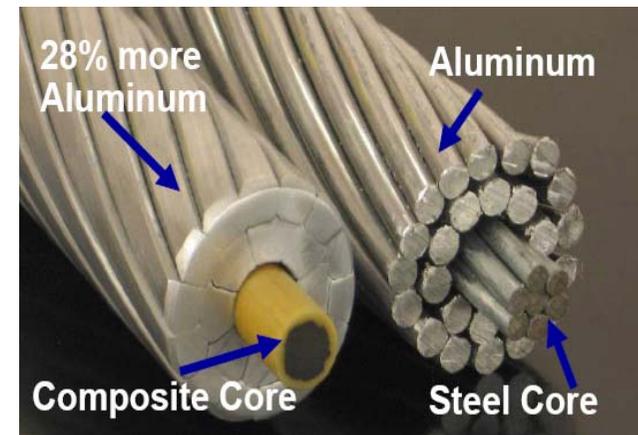
碳纤维/高性能环氧树脂



## 碳纤维复合芯铝导线的优点

1. 芯棒重量轻, 强度高, 对于相同直径电缆, 复合材料芯可承载多**28%**的铝导线, 以提供更大的载流容量。
2. 芯棒耐热温度高, 可提供更高电缆工作温度, 减少电力传输中的损耗。
3. 芯棒热膨胀系数小, 可减少电缆**50%**的垂挂问题, 增强地面的安全性。
4. 芯棒材质可消除电缆芯电偶腐蚀, 提高电缆的使用寿命。
5. 减少建设高压电线塔的数目。
6. 减少建设和保养费用。
7. 减少资源的消耗。
8. 最终降低成本,

构建安全, 环保, 高效节约型输电网络。



# 碳纤维复合芯结构组成

## 纤维

- 碳纤维(芯层):
  - 力学机械性能
  - 低密度
  - 热膨胀
- 玻璃纤维(外层):
  - 柔韧性
  - 绝缘性

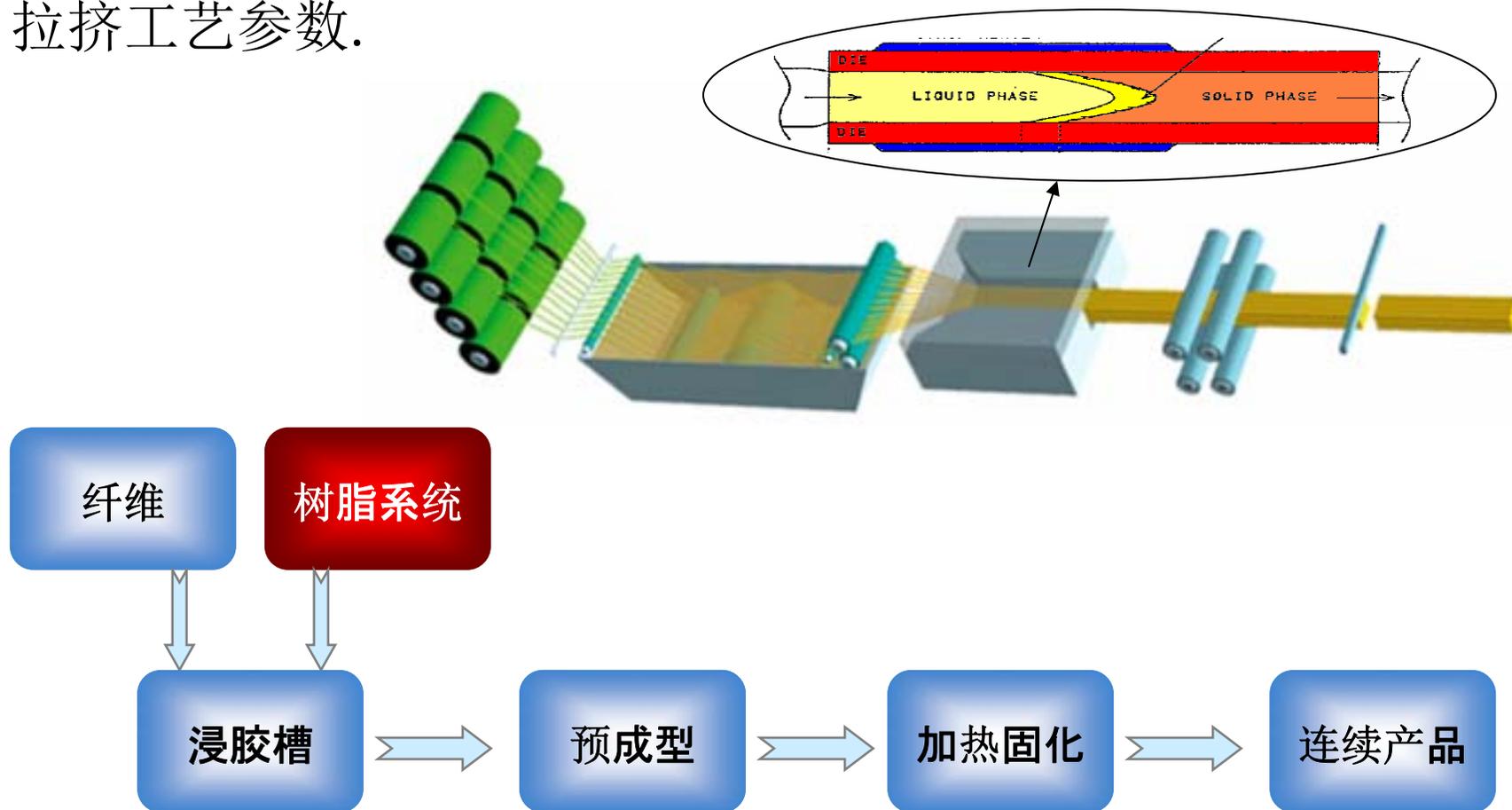
## 高性能环氧树脂

- 工艺性能
- 耐热性能
- 粘结性能
- 柔韧性能
- 绝缘性能
- 耐侯性能
- 低密度
- 热膨胀性能
- 抗压性能

## 复合芯棒制造工艺 - 拉挤成型

ACCC 核心技术是芯棒的制造，技术的关键：

- 高温韧性环氧树脂配方；
- 拉挤工艺参数。



# 复合芯棒主要性能要求



测试项目	目标值 (1B 级*)	测试方法
1. Appearance	Shiny surface	目视
2. Tensile strength	≥ 2100 MPa	试样有效拉伸长度不小于70D。，拉伸速度：1-6mm/min；仲裁速度：2mm/min
3. Radial Compression load	≥30KN	截取长度为100mm的复合芯棒，以1mm/min速度平稳加载至30kN，
4. Tg by DMA(storage modulus value)	≥190℃ (TA Q800)	3-point bending clamps; ramp temperature: from 30C to 300C at 5C/min; Frequency: 1HZ; constant amplitude: 50um;
5. Winding properties	No crack with 55D	取长度不少于200D的复合芯棒试件，在55D直径的筒体上以不大于3r/min的卷绕速度卷绕1圈，保持1分钟，其表层不开裂、不起皮。
6. Torsion properties (360° C )	No breakage With 170D	完成卷绕试验后，截取经卷绕试验的170D长度复合芯棒，一端固定在试验设备固定钳口中，另一端固定在试验设备活动钳口中，活动钳口加载40kg砝码，试样以不大于2r/min的扭转速度在导轮上做角度不小于360°的扭转，保持2分钟,再将芯线展直，其表层应不开裂，然后测试试样的抗拉强度。
7. Residual TS after winding and torsion	≥ 2100 MPa	试样有效拉伸长度不小于70D。，拉伸速度：1-6mm/min；仲裁速度：2mm/min
8. Thermal resistance of tensile strength	Residual tensile strength ≥ 1995MPa	复合芯棒应在160C烘箱内静置400小时，并在160C的试验箱内静置1小时后在高温下测试抗拉强度。
9. UV resistance properties	No sticky;	按GB/T 16422.3—1997第3部分 荧光紫外灯的规定进行，紫外波长340nm，强度0.76W/m2，采用曝露方式1，其中每循环辐照暴露时间为4小时。复合芯棒曝露1008小时后，目测表面质量
10. Salty spray test	No corrosion	按标准GB/T 10125—1997规定的方法进行:35C±2C; PH:6.5-7.2 for 240h

注: \* 依据2011年12月GB草稿

## Araldite® CY/ Aradur® HY 5198 产品特性

- 双组份低粘度树脂
- 良好的粘接性能
- 优良的工艺性能
  - 拉挤速度快
  - 固化时间短
  - 操作窗口宽
  - 设备兼容性好
  - 产品性能稳定
- 与相应的纤维配合制成芯棒具备
  - 优异的热力学性能
    - $T_g$  高
    - 耐候性强
    - 抗老化性能优异
  - 优良的机械性能
    - 拉伸强度高
    - 柔韧性高
    - 抗压性能高

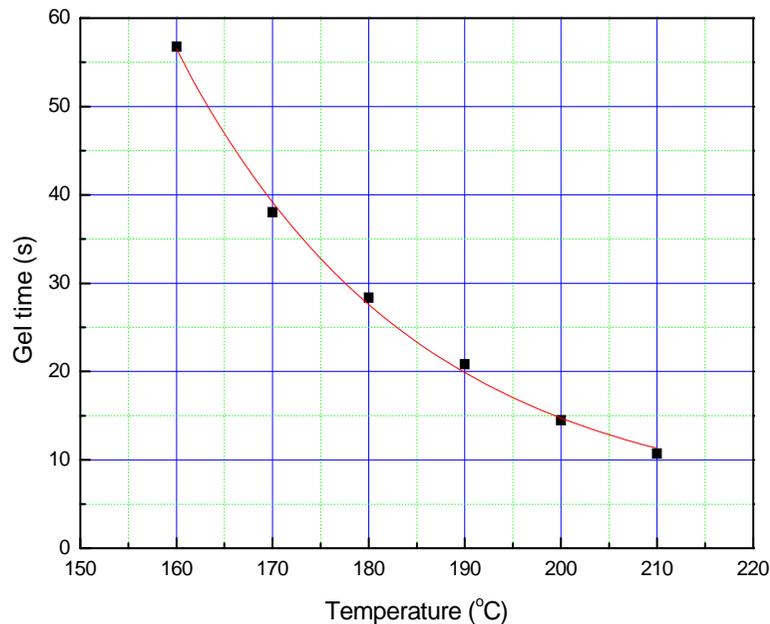
## Araldite® CY/ Aradur® HY 5198 产品特性

树脂 配方		Araldite CY & Aradur HY 5198			
客户(部分)		客户1	客户2	客户3	客户4
测试项目(芯棒)	目标值 (1 B)				
0. Pultrusion speed	Customer require.	0.8m/min	0.6m/min	0.8m/min	N/A
1. Appearance	Shiny surface	光滑	光滑	光滑	光滑
2. Tensile strength	≥ 2100 MPa	2470	2200	2055 *	2378
3. Radial Compression load	≥30KN	35.95	32-35	35.50	32.5
4. Tg by DMA (storage modulus value)	≥190℃	196	197	194	201
5. Winding properties	No crack with 55D	通过	通过	通过	通过
6. Torsion properties (360 ° C)	No crack	通过	通过	通过	通过
7. Residual TS after winding and torsion	≥ 2100 MPa	2350	2150	-	2443
8. Thermal resistance of tensile strength	≥ 1995 MPa	2360	2090	-	2335
9. UV resistance properties	No sticky;	-	No sticky	-	No sticky
10. Salty spray test	No corrosion	No corrosion	No corrosion	No corrosion	No corrosion

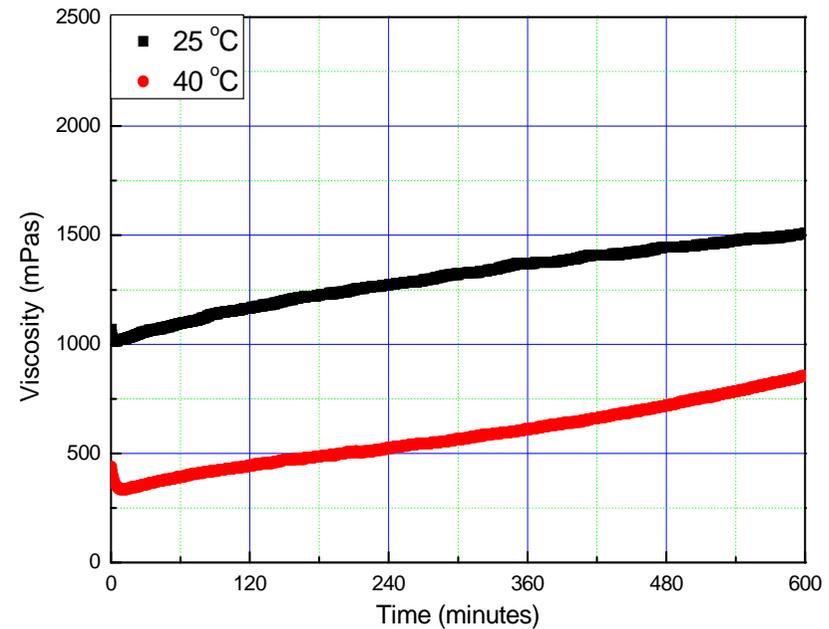
注: \* 使用低强度国产碳纤维;

## Araldite® CY/ Aradur® HY 5198 技术指标

- 粘度变化及固化参数
  - 初始粘度: 600 – 1000 mPas (25 °C)
  - 25 °C & 40 °C下粘度倍增时间  $\geq 10$ 小时



凝胶曲线



粘度增长曲线

# Araldite® CY/ Aradur® HY 5198 技术指标

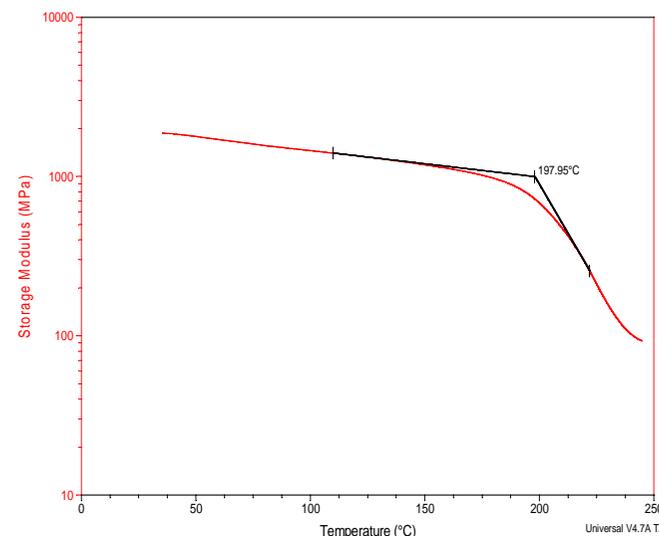
- 热力学和机械性能指标（纯树脂）

Test Item		Test Method	Specification range	Unit
Tg by DMA (Point of storage modulus)		ASTM D7028	195-210	°C
Tensile property	strength	ISO 527	35 - 45	MPa
	elongation		2 - 3 %	%
	modulus		2000 - 2400	Mpa
Flexural property	strength	ISO 178	65-75	MPa
	elongation		3.8-5	%
	modulus		1900-2300	Mpa
Compression property	strength	ISO 604	170-210	MPa
	elongation		25-35	%
	modulus		1700-2100	Mpa

树脂固化条件:

100 °C x 1h

200 °C x 2h



DMA curves for Tg test

- 复合芯棒主要性能小结：
  - 拉挤速度： $\geq 80$  cm/min;
  - 拉伸强度： $\geq 2100$  MPa;
  - 径向压缩：32 KN-36 KN;
  - $T_g$  (DMA)：194 - 200 °C;
  - 卷绕性能 (55 D)：不开裂
  - 扭转 (170 D)：不开裂
  - 剩余拉伸强度 (卷绕扭转后)： $\geq 2100$  MPa
  - 抗老化实验 (紫外, 盐雾, 高温)：通过

## 总结

---

- 基于聚氨酯和环氧树脂，由拉挤工艺制成的复合材料的用途越来越广泛。
- 与常用的树脂相比，聚氨酯树脂体现了优异的力学性能和耐候性。
- 环氧树脂成功的运用于输电行业。
- 亨斯迈可为客户提供基于聚氨酯树脂及环氧树脂的各种解决方案。

***Thank you for your attention***

**谢谢!**