

风电叶片 VIMP 用环氧树脂体系流变性能研究*

孙付宇^{1,2} 李 慧^{1,2} 张彦飞^{1,2} 赵贵哲^{1,2} 杜瑞奎^{1,2} 刘亚青^{1,2} 李永彦³

(1. 中北大学山西省高分子复合材料工程技术研究中心,太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院,太原 030051;
3. 晋西工业集团有限责任公司技术部,太原 030027)

摘要 对两种风机叶片真空导入模塑(VIMP)工艺用环氧树脂体系的流变性能进行了研究,在黏度实验的基础上,依据双阿累尼乌斯方程建立了与实验数据较为吻合的流变模型。结果表明,两种树脂体系的黏度变化略有差异,在 25~55℃ 的范围内,其黏度都低于 500 mPa·s,且低黏度保持时间大于 30 min,符合风机叶片 VIMP 工艺对树脂低黏度的要求。所建立的黏度模型,可有效预测和模拟树脂体系在不同工艺条件下的黏度行为。

关键词 环氧树脂 流变性 黏度 模型

风力发电具有资源再生、容量巨大、无污染和综合治理成本较低等优点。作为全球最具活力和发展潜力的可再生能源之一,风电产业一直受到世界各国的广泛关注,经过 20 多年的发展,风力发电成本已下降超过了 90%,其规模经济性日益明显,因而近年来该产业也一直在迅速扩张。2009 年,中国风电机组新增装机容量达到 1300 万 kW,增长率达到 106.4%,在全球新增市场份额中占 34.7%,排名世界第一位,成为世界上新增装机速度较快的国家之一^[1-2]。

风电叶片是风电设备的关键部件,其制造成本占风机总成本的 15%~20%。目前大型复合材料风电叶片的成型多采用真空导入模塑(VIMP)工艺,因其具有低成本、环保和适合于大尺寸复合材料构件整体成型等优点而获得广泛应用。其工艺原理是在单面刚性模具上以柔性真空袋膜包覆、密封纤维增强材料,真空负压下排除模腔中的气体,利用树脂的流动、渗透实现树脂对纤维及其织物的浸渍,并固化成型复合材料构件^[3-5]。VIMP 工艺的成功应用要以专用低黏度树脂体系为基础,特别是树脂的流变行为应具有工艺所要求的低黏度平台特性,即树脂体系在注入模腔时应有一个保持一定时间的低黏度平台以保证树脂充模过程的顺利进行和树脂/纤维的彻底浸润。VIMP 成型工艺要求树脂体系的黏度一般为 100~800 mPa·s,此外,为了满足大尺寸复合材料构件的成型要求和保证树脂能够充分浸渍纤维增强材料,树脂的低黏度保持时间应大于 30 min,即形成 VIMP 工艺所需的树脂低黏度平台特性。VIMP 工艺常用的基体树脂有乙烯基树脂、不饱和聚酯树脂及环氧树脂^[6-9]。

材料国产化是我国风电叶片制造企业必须面对

的,也是非常紧迫的问题之一。笔者对上纬(SW)和佳发(JF)两种国产环氧树脂体系的固化特性与化学流变特性进行了系统研究,建立和对比其修正双阿累尼乌斯流变模型和工程黏度模型,并依据所建立的流变模型分别预测不同工艺条件下树脂的低黏度平台工艺窗口和凝胶点后的黏度变化规律,以期优化 VIMP 工艺参数和保证产品质量提供依据。

1 实验部分

1.1 原材料

SW 环氧树脂:2511-A,固化剂 2511-B,上纬(天津)风电材料有限公司;

JF 环氧树脂:JL236,固化剂 JH239,常熟佳发化学有限责任公司。

1.2 仪器及设备

旋转黏度计:NDJ-79 型,上海昌吉地质仪器有限公司;

电子节能控温仪:ZNHW 型,河南予华仪器有限公司。

1.3 试样制备

将环氧树脂与固化剂按 100:30 的质量比混合,充分搅拌,然后于真空烘箱中抽去搅拌时产生的气泡。

1.4 性能测试

(1)采用旋转黏度计测量树脂体系在升温状态下的黏度变化,测试标准为 GB/T 22314-2008;

(2)凝胶时间按 GB/T 12007.7-1989 测试;

(3)根据树脂体系的动态黏度分析,选取适当的温度点测量恒温状态下的黏度。

* 山西省科技创新计划项目(2009101004)

收稿日期:2011-04-11

2 结果与讨论

2.1 动态黏度特性

两种树脂体系的动态黏度曲线见图 1。

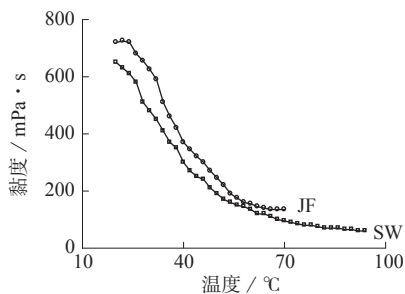
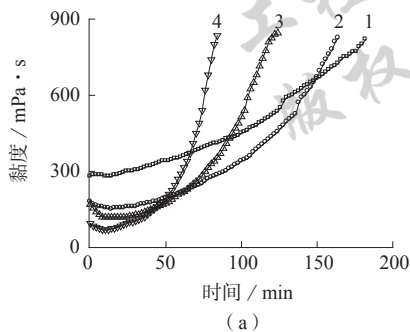


图 1 两种树脂体系的动态黏度曲线

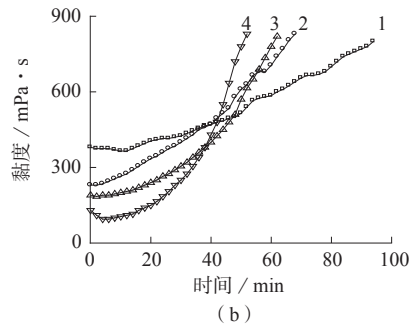
由图 1 可知,两种树脂体系黏度随温度变化的趋势基本一致,随着温度的升高,黏度呈现明显下降趋势。在 25~70℃ 范围内,两种树脂体系的黏度都小于 500 mPa·s,符合风机叶片 VIMP 工艺对树脂黏度的要求,并且 SW 树脂体系保持低黏度的温度范围更宽一些。

2.2 等温黏度特性

分别选取 25、35、45、55℃ 为等温测试点,测试树脂体系在恒温条件下的黏度曲线,如图 2 所示。



(a)



(b)

1—25℃; 2—35℃; 3—45℃; 4—55℃

a—SW; b—JF

图 2 两种树脂体系的等温黏度曲线

从图 2 可以看出,两种树脂体系的等温黏度曲线的变化趋势基本相同,黏度均随时间的增加非线性上升,前期随时间增加黏度增大较缓慢,达到凝胶点后黏度开始迅速上升;温度升高,初始阶段的黏度

降低,黏度升高的速率加快,到达凝胶点的时间缩短。

2.3 树脂体系的流变模型

热固性树脂的黏度受温度和固化度影响,随着温度上升,自由体积增加,有利于分子链运动,使树脂的流动性增加,黏度降低;同时温度升高会加快树脂反应,使固化度增加,阻碍分子链运动,导致树脂流动性降低,黏度升高。这二者的综合影响可由式(1)表达^[10-12]:

$$\eta_t/\eta_0 = \exp(nt) \quad (1)$$

式中: η_t ——为 t 时刻的黏度;

η_0 ——起始时刻的黏度;

n ——模型参数。

η_0 和 n 均符合阿累尼乌斯关系:

$$\eta_0 = k_1 \exp(k_2/T) \quad (2)$$

$$n = k_3 \exp(k_4/T) \quad (3)$$

为了确定初始黏度 η_0 的模型参数 k_1 、 k_2 ,并预测出所有温度下的初始黏度,可将式(2)作如下变换:

$$\ln \eta_0 = \ln k_1 + k_2/T \quad (4)$$

以实验数据作 $\ln \eta_0 - 1/T$ 曲线,如图 3 所示。

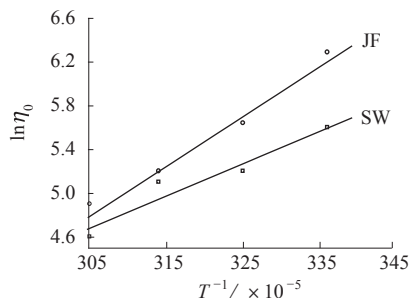


图 3 $\ln \eta_0 - 1/T$ 关系曲线

由图 3 可以看出, $\ln \eta_0$ 与 $1/T$ 的线性关系比较好,这说明实验值与理论模型相符合,由 $\ln \eta_0$ 对 $1/T$ 进行线性分析可得表 1 曲线方程。

表 1 $\ln \eta_0 - 1/T$ 曲线方程

树脂体系	曲线方程
SW	$\ln \eta_0 = 2952/T - 4.32$
JF	$\ln \eta_0 = 4557/T - 9.11$

由表 1 可以得到两种树脂体系初始黏度模型参数 k_1 、 k_2 值,于是得两种树脂初始黏度模型方程,见表 2。

表 2 树脂初始黏度模型方程

树脂体系	模型方程
SW	$\eta_0 = 13.3 \times 10^{-3} \exp(2952/T)$
JF	$\eta_0 = 0.11 \times 10^{-3} \exp(4557/T)$

为了求解 k_3 、 k_4 ,将 η_t/η_0 定义为修正黏度,将图 2 的等温黏度曲线中的黏度除以初始黏度,并对时间作图,结果如图 4 所示。

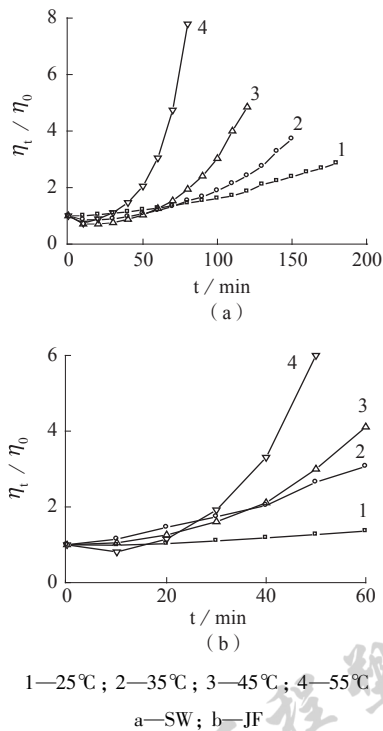


图 4 两种树脂体系的等温修正黏度曲线
对图 4 的修正黏度曲线采用式(1)进行非线性最小方差拟合,求得等温温度下的模型参数 n ,见表 3。

温度/℃	n	
	SW	JF
25	0.0056	0.00458
35	0.00815	0.0189
45	0.01148	0.02192
55	0.02318	0.0327

由图 4 可知,修正黏度模型可以较好地模拟两种树脂体系的等温黏度-时间曲线。为了求得式(3)中的 k_3 、 k_4 值,将 $\ln n$ 对温度 $1/T$ 作图,结果如图 5 所示。

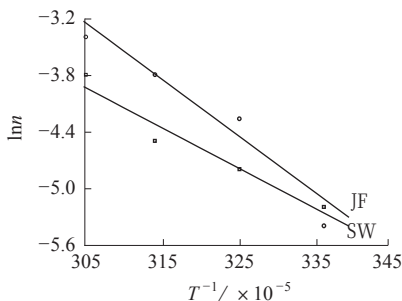


图 5 $\ln n$ 对 $-1/T$ 关系曲线

由图 5 可知, $\ln n$ 和 $1/T$ 的线性关系比较好,说明了修正黏度模型的有效性。将表 3 中的数据通过线性拟合,求得参数 k_3 、 k_4 ,结果见表 4。

表 4 $\ln n - 1/T$ 线性方程	
树脂体系	线性方程
SW	$\ln n = 9.12 - 428/T$
JF	$\ln n = 15.1 - 602/T$

为验证黏度模型有效性,作不同温度下的模型曲线,并与实验值(图 4)比较,其结果如图 6 所示。

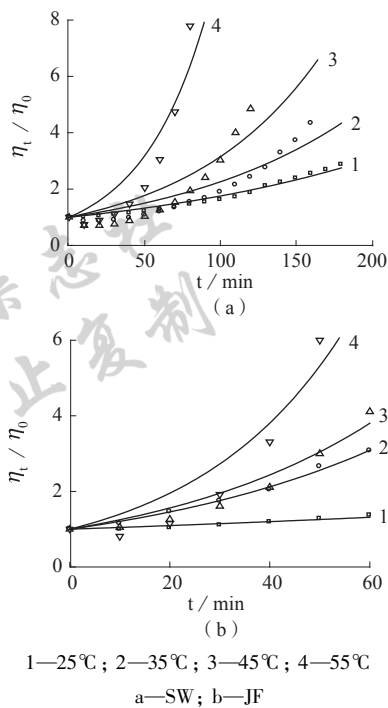


图 6 树脂体系的黏度模型曲线
由图 6 可以看出,模型曲线与实验值吻合较好,这说明基于双阿累尼乌斯方程建立的黏度模型可以用来预测两种树脂体系工艺温度窗口内的化学流变行为。通过以上数据可得到两种树脂体系黏度计算数学模型,结果见表 5。

树脂体系	数学模型
SW	$\eta_t = 13.3 \times 10^{-3} \exp(2952/T) \exp[\exp(9.12 - 428/T)t]$
JF	$\eta_t = 0.11 \times 10^{-3} \exp(4557/T) \exp[\exp(15.1 - 602/T)t]$

3 结论

(1)两种树脂体系在 45 ~ 55℃ 的范围内,黏度都保持在 100 ~ 300 mPa · s,且低黏度保持时间大于 30 min;四个测试温度点(25、35、45、55℃)的等温黏度-时间曲线表明,随温度升高,黏度-时间曲线的斜率增大,固化速率加快。SW 环氧树脂体系的工作范围更宽,JF 环氧树脂体系的固化速率较

快。

(2)SW 和 JF 环氧树脂体系的流变特性可用双阿累尼乌斯方程进行描述,所建立的树脂化学流变模型与实验结果具有良好的一致性。通过该模型可以较好地预测两种树脂体系的黏度特性,为高性能复合材料 VIMP 工艺参数优化及实施提供一定的科学依据。

参考文献

- [1] 赵伟超,宁荣昌,郭延强.风电叶片用环氧树脂固化体系的研究[J].中国胶粘剂,2010,19(2):1-3.
- [2] 张定金.国内风电叶片产业发展对化工产业的需求分析[J].化工新型材料,2010,38(9):1-4.
- [3] Brouwer W D, Van Herpt E C F C, Labordus M. Vacuum injection moulding for large structural applications[J]. Composites Part A,2003,34:551-558.
- [4] 杨金水,肖加余,曾竟成,等.真空导入模塑工艺树脂流动规律研究[J].宇航材料工艺,2007(5):22-26.

- [5] Summerscales J, Searle T J. Low-pressure (vacuum infusion) techniques for moulding large composite structures[J]. Journal of Materials: Design and Applications,2005,17:45-58.
- [6] 李新华,祝颖丹,王继辉,等.VIMP 成型工艺用不饱和聚酯树脂的研究[J].武汉理工大学学报,2002,24(8):1-4.
- [7] Correia N C, Robitaille F, Long A C. Analysis of the vacuum infusion moulding process: I. Analytical formulation[J]. Composites Part A,2005,36:1645-1656.
- [8] 杨金水,肖加余,曾竟成,等.复合材料风电叶片专用树脂体系流变特性[J].武汉理工大学学报,2009,31(21):125-128.
- [9] 刘卓峰,肖加余,曾竟成,等.低粘度环氧树脂 VIMP 工艺性能研究[J].国防科技大学学报,2008,30(5):20-24.
- [10] 陈淳,苏玉堂.热固性树脂的化学流变性[J].玻璃钢/复合材料,2005(4):31-35.
- [11] 钟翔屿,洪义强,包建文,等.氰酸酯树脂体系的流变特性研究[J].玻璃钢/复合材料,2006(4):38-40.
- [12] 尹昌平,肖加余,曾竟成,等.E-44 环氧树脂体系流变特性研究[J].宇航材料工艺,2008(5):67-70.

STUDY ON RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF EPOXY SYSTEM FOR VIMP WIND BLADES

Sun Fuyu^{1,2}, Li Hui^{1,2}, Zhang Yanfei^{1,2}, Zhao Guizhe^{1,2}, Du Ruikui^{1,2}, Liu Yaqing^{1,2}, Li Yongyan³

(1. Polymer Composites Engineering Research Center, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Department of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

3. Jinxi Machinery Industries Group Corporation Technical center, Taiyuan 030027, China)

ABSTRACT The rheological behavior of two kinds of epoxy resin for wind blade vacuum infusion molding process(VIMP) was studied with viscosity experiments. A rheological model based on the dual-Arrhenius equation was established and it was used to simulate the rheological behavior of the resin. The model prediction determined from the dual-Arrhenius equation was in good agreement with experimental data. The results showed that the viscosity change with temperature had some different between them, the viscosity was lower than the 500 mPa · s range from 25℃ to 55℃, and the low viscosity maintaining time was more than 30 min, satisfying with the necessary of wind turbine blade VIMP. Viscosity model was established, which could effectively predict and simulate resin systems under different conditions in the viscosity behavior.

KEYWORDS epoxy resin, rheological, viscosity, model

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名 _____ 单位 _____ 邮政编码 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》_____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码:250031