

填料对拉挤碳板工艺及横向拉伸性能影响的研究

殷娇娇 林凤森 李光友 李丰选

(威海光威复合材料股份有限公司,威海 264200)

摘 要 近年来,碳纤维复合材料在风电叶片中的应用越来越广泛,其中,拉挤碳板更成为风电叶片生产中的重要部件之一。主要研究了填料含量对环氧树脂黏度、凝胶时间等工艺性能的影响,以及填料含量对碳板横向拉伸力学性能的影响。结果表明:填料含量过高,树脂黏度大,纤维浸润性不佳;填料含量过低,树脂黏度小,填料填充作用不明显;并且过高或者过低的填料含量对碳板横向拉伸力学性能影响也比较明显,通过工艺实验确定了生产碳板(FVF%=60%)的最佳填料质量含量为 12%。

关键词 填料,拉挤碳板,工艺及横向拉伸性能

Study on the influence of filler on the process and transverse tensile property of pultrusion carbon plate

Yin Jiaojiao Lin Fengsen Li Guangyou Li Fengxuan

(Weihai Guangwei Composites Co.,Ltd., Weihai 264200)

Abstract In recent years, the application of carbon fiber composites in wind power blades is more and more extensive, in which pultruded carbon plate is one of the most important parts in the production of wind turbine blades. The influence of filler on the process and performance of pultrusion carbon plate was studied. The main research contents included the influence of different filler contents on the process performance of epoxy resin, gel time and so on, and the effect of different filler contents on the transverse tensile mechanical properties of carbon plate. The results showed that the filler content was too high, the resin viscosity was large, and the fiber wettability was poor. The filler content was too low, the resin viscosity was small, the filler filling effect was not obvious. And too high or too low content of filler all had a more obvious effect on the transverse tensile of carbon plate. Through the process test, the best filler content of 12% in the production of carbon plate(FVF%=60%) were determined.

Key words filler, pultrusion carbon plate, process and transverse tensile property

风力发电是把风的动能转化为电能。风是一种没有公害的能源,利用风力发电非常环保,且能够产生的电能非常巨大,因此越来越多的国家更加重视风力发电。风力发电所需要的装置,称作风力发电机组。这种风力发电机组,大体上可分风轮(包括尾舵)、发电机和铁塔三部分,大型风力发电站基本上没有尾舵,一般只有小型(包括家用型)才会拥有尾舵^[1-2]。

其中风轮是把风的动能转变为机械能的重要部件,它由两(或更多)只螺旋桨形的叶轮组成。当风吹向桨叶时,桨叶上产生气动力驱动风轮转动^[3-4]。桨叶材料要求强度高、质量轻,目前多用玻璃钢或其他复合材料(如碳纤维)来制造,笔者所述风电叶片主结构即为通过使用碳纤维增强材料与环氧树脂基

体拉挤成型制作得到的碳板。

随着科学技术的不断发展,拉挤成型正向着生产大型制品,改进产品外观质量和提高产品的横向强度方向发展,笔者提到的风电用拉挤碳板的生产就是采用拉挤成型工艺。拉挤成型工艺具有生产效率高、便于实现自动化、生产的制品稳定性高等优点,是当今世界风电用拉挤碳板生产的主要工艺之一^[5]。根据拉挤成型工艺特点,要求树脂具有较长的适用期、黏度低、加热反应速度快、易于浸透增强材料、固化收缩率低等特点^[6-7]。

填料作为一种复合材料填充剂,在复合材料生产中具有广泛应用,其主要作用有:降低成型的收缩率,提高成型制品的尺寸稳定性、表面光洁度和平滑性,同时也是树脂黏度的有效调节剂,在生产中可以

根据需要增减填料,从而达到改善工艺性的目的;另一方面填料的增容作用可以降低成本,提高产品的市场竞争力^[8]。

针对拉挤成型的工艺特点,本研究通过改变树脂配方中填料含量分析其对树脂黏度、凝胶时间等工艺参数的影响,并通过测试拉挤碳板横向拉伸性能数据,找到一个最佳的适合拉挤碳板批量稳定生产的填料含量。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

环氧树脂、固化剂,陶氏化学(中国)有限公司;碳纤维,台湾塑胶工业股份有限公司;A 填料,济南金盈化工有限公司。

拉挤机(履带式),南京诺尔泰复合材料设备制造有限公司;黏度计(DV1MRV 型),美国 BROOKFIELD 公司;凝胶时间测量仪(389 型),韩国 LABO TECH 公司;超声波无损探伤仪(OMNISX-PA1664PR 型),日本 OLYMPUS 公司;万能材料试验机(Instron 2382 型),美国 Instron 公司;恒温水浴锅(HH-6 型),上海宜昌仪器纱选厂。

1.2 样品制备

所制样品为纤维体积含量(FVF)为 60%的拉挤碳板。首先按照该碳板的树脂配方混合树脂,然后将混合好的树脂分成 3 份,分别加入质量分数为 8%、10%和 12%的 A 填料(注意混合前需要将环氧树脂充分预热,使其更好地与填料混合)。按拉挤碳板工艺要求准备规定数量的碳纤维,然后将准备好的碳纤维安放到纱架上;接着将碳纤维依次经过纱架、集纱板、分层纱板、预成型模具、成型模具等部分进行穿纱、引纱;在穿纱、引纱的同时将模具温度按照工艺要求设定好进行升温,当温度达到设定值后保温一段时间后将 A 填料含量为 8%、10%、12%的 3 种树脂分别倒入浸胶槽,进行拉挤工艺实验。

2 结果与讨论

2.1 A 填料含量对树脂黏度的影响

填料对树脂黏度有明显的影响,树脂黏度的大小对于拉挤成型的工艺性以及拉挤制品的某些性能具有非常重要的影响^[9],树脂黏度低,增强材料容易被浸润,生产得到的拉挤碳板出现干纱现象(即纤维未完全浸润)的几率就低,而树脂黏度过大,增强材料不易被浸润,生产时未被浸润的碳纤维在进入模具固化后仍表现为干纤维状态,有干纱存在的拉挤

碳板制品为不合格品,无法使用。

生产前,分别在 A 填料含量为 8%、10%和 12%的树脂中各随机取 5 个试样,测试前通过恒温水浴锅将树脂温度控制在 30~32℃,并在此温度下测试树脂黏度,结果见表 1。

表 1 不同 A 填料含量的树脂黏度 (mPa·s)

A 填料含量/%	1	2	3	4	5	平均值
8	865	738	899	863	750	823.0
10	1068	1070	1020	1088	1104	1070.0
12	1309	1296	1312	1280	1292	1297.8

由于 A 填料为颗粒较大的粉末状固体,与树脂混合后必然会对树脂黏度有一定影响,由表可见,在 8%~12%范围内,随着环氧树脂中 A 填料含量增加,环氧树脂的黏度逐渐增大,A 填料含量与树脂黏度在该范围内基本呈线性相关,并且呈正比增长。

考虑到拉挤成型得到的碳板不能有干纱等内在质量问题出现,后续将通过工艺实验确认 A 填料含量对拉挤碳板内在质量的影响。

2.2 A 填料含量对树脂凝胶时间的影响

填料含量对树脂凝胶时间的影响较小,凝胶时间也称胶凝时间,一般是指液态树脂或胶液在规定温度下由能流动的液态转变成固体凝胶所需的时间。由此可看出,其主要影响拉挤成型过程中的固化时间。

开始拉挤工艺实验前需要对树脂的凝胶时间进行测试,其在适宜的范围内(即 4~6min 之间)才能进行实验,分别在 A 填料含量为 8%、10%和 12%的树脂中随机取 3 组试样,在 120℃下测其凝胶时间,结果见表 2。

表 2 不同 A 填料含量的 120℃树脂凝胶时间 (s)

A 填料含量/%	1	2	3	平均值
8	295	306	293	298
10	303	296	310	303
12	309	281	301	297

由表可见,A 填料含量在 8%~12%范围内凝胶时间变化较小,差别在 2%以内,可看出,A 填料含量对环氧树脂的凝胶时间影响并不明显。

2.3 A 填料含量对树脂拉挤工艺性的影响

2.3.1 A 填料含量对树脂牵引力的影响

考察 A 填料含量对树脂牵引力的影响,结果见表 3。

表 3 A 填料含量对树脂牵引力的影响 (kN)

A 填料含量/%	1	2	3	平均值
8	8.8	9.9	6.9	8.53
10	11.0	11.8	12.0	11.6
12	14.8	13.4	12.9	13.7

由表可见,在 8%~10% 范围内,随着 A 填料含量的增加,拉挤机正常运行所需要的牵引力增加,其 A 填料含量与牵引力的关系基本呈线性相关,并呈正比例增长;但在此范围内,牵引机均运行正常,无打滑现象。还发现,相同填料含量的树脂在浸胶槽内黏度会逐渐增加,但牵引力在此过程中则变化较小。这是由于填料有填充作用,填料含量越多模腔被填充的越充分,所以导致牵引力增加。而相同填料含量的树脂即使在常温下黏度也有较大差别,但在模腔内高温下黏度变得差别不大,因此对牵引力影响不大。

从工艺角度考虑,A 填料含量过高,拉挤生产时牵引力较大,容易导致碳板在牵引机中打滑,影响牵引机以及模具的使用寿命,所以应尽量选择较低 A 填料含量为宜。上述实验中,在 8%、10% 和 12% 的 A 填料含量下,牵引力虽有一定程度增加,但牵引机均运行正常,这说明 A 填料含量没有超出正常范围,因此填料含量的选择还需要从多方面综合考虑确定。

2.3.2 A 填料含量对拉挤碳板表面质量的影响

观察不同 A 填料含量生产过程中拉挤碳板的状态,通过多次实验,发现填料含量过低生产得到的产品两侧边容易出现边缘缺失现象,即过低的 A 填料含量会导致碳纤维和树脂进入模具时,模具不能被有效填充,从而导致生产的拉挤碳板边缘缺失。A 填料含量对拉挤碳板表面质量的影响见图 1。

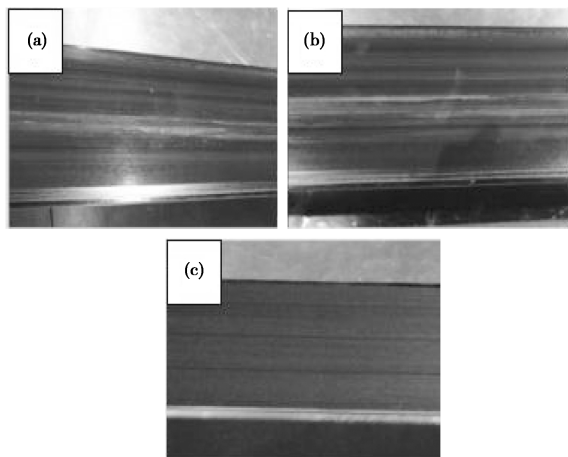


图 1 A 填料含量对拉挤碳板表面质量的影响

[(a)8%;(b)10%;(c)12%]

由图可见,过低 A 填料含量生产得到的拉挤碳板表面不光滑,有很多白色的条痕,且在生产过程中碳板两边会有树脂粉末从模具中带出,严重时即为边缘缺失,会影响拉挤碳板的表面质量。边缘缺失的拉挤碳板是不符合工艺以及质量要求的,故 A 填料含量的选择不可过低,从 8%、10% 和 12% 3 种填料含量的结果看,12% A 填料含量树脂生产的碳板表面质量最佳。

2.3.3 A 填料含量对拉挤碳板内部缺陷的影响

通过对 8%、10% 和 12% 3 种 A 填料含量树脂生产的碳板进行无损检测,来确定填料含量对碳板内部缺陷的影响,结果见图 2。

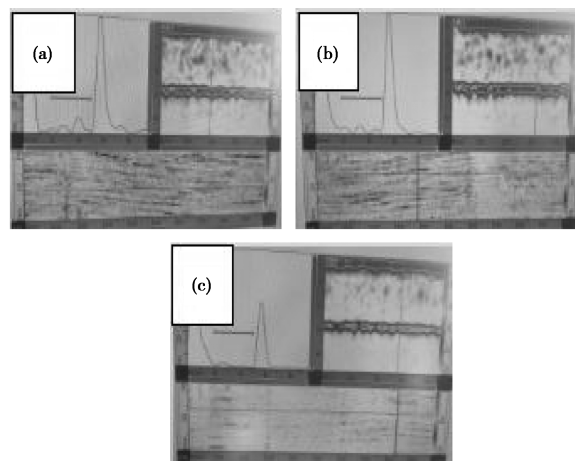


图 2 A 填料含量对拉挤碳板内部缺陷的影响

[(a)8%;(b)10%;(c)12%;]

由图可见,3 种填料含量树脂实验得到的拉挤碳板内部均无缺陷,符合工艺生产要求。

从生产实践看,A 填料含量越多则树脂黏度越大,当纤维进入胶槽浸胶时,较高黏度的树脂会影响纤维的浸润性,从而引起干纱等内部缺陷的发生。从拉挤生产的实践经验看,拉挤成型所用环氧树脂的黏度控制在 5000mPa·s 以下可以保证碳板拉挤的稳定生产,本次实验所选择的 3 种 A 填料含量所生产的拉挤碳板从无损检测结果看都没有出现干纱状况,所以这 3 种 A 填料含量均可以选择使用。

2.3.4 A 填料含量对拉挤碳板横向拉伸力学性能的影响

不仅要考虑 A 填料含量对拉挤工艺性的影响,更需要考虑得到的拉挤碳板力学性能是否符合要求。分别取 3 种 A 填料含量树脂生产的拉挤碳板进行横向拉伸力学性能测试,测试的标准为:ISO 527《塑料拉伸性能测试方法》,测试的实验环境为室温干态的大气环境,测试结果见表 4。

表4 不同A填料含量拉挤碳板横向拉伸力学性能数据

(MPa)

A 填料含量/%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
8	44.679	35.255	42.516	40.534	39.088	38.496	43.402	36.000	36.696	47.451	39.461
10	37.444	37.787	43.246	43.201	44.526	41.652	40.357	42.082	38.892	42.606	41.179
12	40.581	41.860	43.734	42.977	46.312	45.171	39.985	48.285	45.377	44.702	43.898

由表可见,在8%~12%范围内,随着A填料含量的增加,碳板的横向拉伸强度略有增加,说明填料含量对碳板的横向力学性能有一定影响。本次工艺实验所得的3组数据中就横向拉伸力学性能而言,A填料含量为12%的树脂所制拉挤碳板的平均横向拉伸强度最大,性能最佳。

3 结论

用3种不同填料含量的树脂进行碳板拉挤工艺实验,从实验结果看,在质量分数8%~12%范围内,环氧树脂黏度与A填料含量呈线性相关关系,且成正比例增长,而A填料含量对环氧树脂的凝胶时间并没有明显影响。综合8%、10%和12%3种A填料含量树脂对拉挤牵引力、碳板表面质量、内部缺陷和横向拉伸性能的实验和分析,12%A填料含量为最佳方案,实践也证明该填料配比的工艺稳定性可以满足长期稳定生产的要求。

参考文献

[1] Joosse P A, Van Delft D R V, Kensch Chr, Hahn F, et al. Eco-

nomie use of carbon fibres in large wind turbine blades[C]. Shanghai: 2000 Proc. of 19th ASME Wind Energy Symposium, 2000.

[2] 罗永康,李炜,胡红,等.碳纤维复合材料在风力发电机叶片中的应用[J].电网与清洁能源,2008,11(1):15-19.

[3] Elsevier B V. Materials news[J]. Reinforced Plastics, 2002, 12(1):16.

[4] 佚名.碳纤维复合材料在风力发电中的应用[C].杭州:2014全国高性能纤维及复合材料新技术应用与产业化推进研讨会, 2014.

[5] 李芝华,甘卫平.建材用碳纤维复合材料应用的新进展[J].纤维复合材料,1998,11(1):46-48.

[6] Youakim S A, Karbhari V M. An approach to determine long-term behavior of concrete members prestressed with FRP tendons[J]. Construction and Building Materials, 2007, 2(5): 1052-1060.

[7] Wang Xin, Wu Zhishen. Evaluation of FRP and hybrid FRP cables for super long-span cable-stayed bridges[J]. Composite Structures, 2010, 92(10): 2582-2590.

[8] 刘雄亚,谢怀勤.复合材料工艺及设备[M].武汉:武汉理工大学出版社,1993,253-262.

[9] 邱茂顺,单瑞俊,史有好,等.填料在碳纤维/环氧拉挤成型工艺中的应用研究[J].高科技纤维与应用,2015,4(2):42-52.

收稿日期:2017-11-22

(上接第253页)

[20] Peng F, Song H, Xiang J, et al. Study on the gas evolution and char structural change during pyrolysis of cotton stalk[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 97: 130-136.

[21] Widyawati M, Church T L, Florin N H, et al. Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide[J]. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36: 4800-4813.

[22] Yorgun S, Vural N, Demiral H. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 122: 189-194.

[23] Ding L, Zou B, Li Y, et al. The production of hydrochar-based hierarchical porous carbons for use as electrochemical supercapacitor electrode materials[J]. Colloids and Surfaces a-Physical Chemistry and Engineering Aspects, 2013, 423: 104-111.

[24] Gao Y, Zhang W, Yue Q, et al. Simple synthesis of hierarchical porous carbon from enteromorpha prolifera by a self-template method for supercapacitor electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2014, 270: 403-410.

[25] 仵梦阳,孙平,龚宁宁,等.碱处理对剑麻基活性炭电化学性能的影响[J].三峡大学学报(自然科学版),2013,35(2):108-112.

[26] He X, Li R, Qiu J, et al. Synthesis of mesoporous carbons for supercapacitors from coal tar pitch by coupling microwave-assisted KOH activation with a MgO template[J]. Carbon, 2012, 50(13): 4911-4921.

[27] Zhang W, Huang Z H, Guo Z, et al. Porous carbons prepared from deoiled asphalt and their electrochemical properties for supercapacitors[J]. Materials Letters, 2010, 64(17): 1868-1870.

[28] Wang K, Yan R, Zhao N, et al. Bio-inspired hollow activated carbon microtubes derived from willow catkins for supercapacitors with high volumetric performance[J]. Materials Letters, 2016, 174: 249-252.

[29] Olivares-Marin M, Fernandez-Gonzalez C, Macias-Garcia A, et al. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂[J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 5967-5971.

[30] Nakagawa Y, Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H₃PO₄ and ZnCl₂[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 103: 29-34.

[31] 吕盈盈.新型碳基介孔/微孔材料的合成及其在电化学领域的应用研究[D].上海:复旦大学,2013.

收稿日期:2017-12-11

修稿日期:2018-02-06