



(10) 授权公告号 CN 113956612 B

(45) 授权公告日 2024.01.09

(21) 申请号 202111108885.3

C08K 3/22 (2006.01)

(22) 申请日 2021.09.22

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113956612 A

(56) 对比文件

CN 106749385 A, 2017.05.31

WO 2016163675 A1, 2016.10.13

US 2017210939 A1, 2017.07.27

(43) 申请公布日 2022.01.21

(73) 专利权人 山西宇德新材料科技有限公司

地址 042699 山西省临汾市浮山县天坛镇

浮山双新产业园区

审查员 赵然然

(72) 发明人 李刚 林文丹 黄必文 郑斯祥

邓辉尧 邱诗砚

(74) 专利代理机构 广州赤信知识产权代理事务

所(普通合伙) 44552

专利代理师 龚素琴

(51) Int. Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料

(57) 摘要

本发明提供一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料,以常见的双酚A型环氧树脂为主,复配硅烷化腰果酚改性环氧树脂和双酚酸环氧树脂,改善了手糊环氧树脂复合材料对纤维的浸润性,以及固化速度;同时,通过合理添加相应的活性稀释剂和助剂,使得手糊环氧树脂复合材料能够满足风电叶片手糊修补的应用要求,具有合适的施工粘度、防流挂性能好、操作环境要求低、良好的纤维浸润性、低的收缩固化率,以及固化后良好的韧性、力学性能、耐热性、耐磨损性等。

1. 一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料,其特征在于:包括A组分和B组分,所述A组分和B组分的重量比是100:20-30;

所述A组分包括以下重量份的原料:双酚A型环氧树脂 100份,硅烷化腰果酚改性环氧树脂 20-40份,双酚酸环氧树脂 5-10份,活性稀释剂 20-30份,硅烷偶联剂 2-4份,防流挂助剂 0.5-1份,填料 3-5份;溶剂 20-40份;

所述B组分包括以下重量份的原料:固化剂 10-30份,固化促进剂 2-5份,乙烯基醚化合物 3-5份,消泡剂 1-3份,溶剂 5-10份;

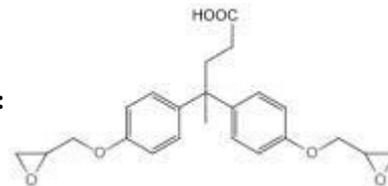
所述双酚A型环氧树脂具有300-350g/eq的环氧当量,粘度为5000-8000cps;

所述硅烷化腰果酚改性环氧树脂由腰果酚、环氧氯丙烷反应制备得到腰果酚缩水甘油醚后,再与硅烷偶联剂反应制备得到,其制备方法包括以下步骤:

(1) 按照重量比1:3-5称取腰果酚和环氧氯丙烷,加入季铵盐催化剂,用量为腰果酚质量的0.5-1%,通入干燥氮气,升温至100-120℃反应3-5h;反应结束后,降温至60-70℃,分批加入固体碱,用量是腰果酚质量的0.2-0.5倍,继续反应2-4h,反应结束后,静置分层,将有机相减压蒸馏,除去过量的环氧氯丙烷,得到腰果酚缩水甘油醚;

(2) 按照重量比1:0.8-1.2的比例称取步骤(1)制备得到的腰果酚缩水甘油醚和三乙氧基硅烷,混合均匀后,加入腰果酚缩水甘油醚质量的1-1.5倍的二甲苯,以及卡斯特催化剂,用量为腰果酚缩水甘油醚质量的0.005-0.008%,升温至100-120℃反应4-6h,反应结束后,降温至70-80℃,加入适量活性炭继续反应1-2h,反应结束后,冷却过滤,滤液减压蒸馏除去过量的三乙氧基硅烷,得到硅烷化腰果酚改性环氧树脂,所述硅烷化腰果酚改性环氧树脂具有560-800g/eq的环氧当量;

所述双酚酸环氧树脂具有式(II)的结构:



式(II)。

2. 根据权利要求1所述的一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料,其特征在于:所述季铵盐催化剂为苄基三乙基氯化铵、四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四丁基溴化铵中的至少一种;所述固体碱为氢氧化钠或氢氧化钾的至少一种;所述卡斯特催化剂为1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂(0)的二甲苯溶液,Pt含量为2%。

3. 根据权利要求1所述的一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料,其特征在于:所述活性稀释剂为二官能环氧化合物与单官能环氧化合物按照质量比3-6:1的混合物,所述二官能环氧化合物为丁二醇二缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、环己二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、二氧化环己烯乙烯、或二氧化双环戊二烯的至少一种;所述单官能环氧化合物为邻甲苯基缩水甘油醚、苄基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、辛基缩水甘油醚、C₁₀-C₁₄的烷基缩水甘油醚、呋喃甲醇缩水甘油醚的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料,其特征在于:所述防流挂助剂选自气相二氧化硅、氢化蓖麻油、聚酰胺蜡的一种;所述填料为纳米级填料,粒径为100-200nm,选自氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化钛、碳酸钙的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料,其特征在于:所述乙烯基醚化合物选自甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、环己烷二醇二乙烯基醚的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料,其特征在于:所述固化剂为酸酐类固化剂,选自六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、均苯四甲酸酐、偏苯三酸酐的至少一种;

所述促进剂为咪唑类固化促进剂,选自1-苄基-2-乙基咪唑、1-氨基乙基-2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2,4-二甲基咪唑的至少一种。

7. 权利要求1-6任一项所述的一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 按照重量比将填料和硅烷偶联剂混合,搅拌20-30min后,加入溶剂和活性稀释剂继续搅拌10-20min后,依次加入双酚A型环氧树脂、硅烷化腰果酚改性环氧树脂和双酚酸环氧树脂,升温至30-40℃搅拌10-20min后,加入防流挂助剂搅拌均匀,制备得到A组分;

(2) 按照重量比将固化剂、固化促进剂、乙烯基醚化合物和溶剂混合搅拌10-20min后,加入消泡剂搅拌均匀,制备得到B组分;

(3) 按照重量比将A组分和B组分混合均匀,即制备得到风电叶片用手糊环氧树脂复合材料。

一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料

技术领域

[0001] 本发明属于先进复合材料技术领域,具体涉及一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料。

背景技术

[0002] 风电叶片是风力发电机组的重要组成部分,主要用纤维增强的环氧树脂复合材料通过真空灌注成型工艺制成,由于风机叶片的外形巨大,铺层复杂,经常出现各种缺陷和损伤,不仅影响生产安全,还会造成经济损失。为此,需要在组件成型后进行粘结和补强,而补强通常采用手糊成型工艺。

[0003] 手糊成型工艺是采用手糊环氧树脂复合材料浸渍纤维编织层,并将其叠层铺设、施压贴合后,经加热固化的方法。但是,在具体施工过程中,普遍存在手糊树脂复合材料的防流挂性和纤维浸润性、气温变化;低温环境结晶性和施工便利性;固化速度和生产效率、气温变化等不能同时兼顾的缺陷。

[0004] 因此,研发一种粘度、防流挂性、浸润性、操作环境、固化后产品的韧性、耐热性、耐水性等综合性能优良的适合风电叶片用手糊环氧树脂复合材料成为该行业亟需解决的技术难点。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术的不足,本发明提供一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料,以常见的双酚A型环氧树脂为主,复配硅烷化腰果酚改性环氧树脂和双酚酸环氧树脂,改善了手糊环氧树脂复合材料对纤维的浸润性,以及固化速度;同时,通过合理添加相应的活性稀释剂和助剂,使得手糊环氧树脂复合材料能够满足风电叶片手糊修补的应用要求,具有合适的施工粘度、防流挂性能好、操作环境要求低、良好的纤维浸润性、低的收缩固化率,以及固化后良好的韧性、力学性能、耐热性、耐磨损性等。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用如下的技术方案,一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料,包括A组分和B组分,所述A组分和B组分的重量比是100:20-30;

[0007] 所述A组分包括以下重量份的原料:双酚A型环氧树脂100份,硅烷化腰果酚改性环氧树脂20-40份,双酚酸环氧树脂5-10份,活性稀释剂20-30份,硅烷偶联剂2-4份,防流挂助剂0.5-1份,填料3-5份;溶剂20-40份;

[0008] 所述B组分包括以下重量份的原料:固化剂10-30份,固化促进剂2-5份,乙烯基醚化合物3-5份,消泡剂1-3份,溶剂5-10份。

[0009] 所述双酚A型环氧树脂具有300-350g/eq的环氧当量,粘度为5000-8000cps;

[0010] 所述硅烷化腰果酚改性环氧树脂由腰果酚、环氧氯丙烷反应制备得到腰果酚缩水甘油醚后,再与硅烷偶联剂反应制备得到,其制备方法包括以下步骤:

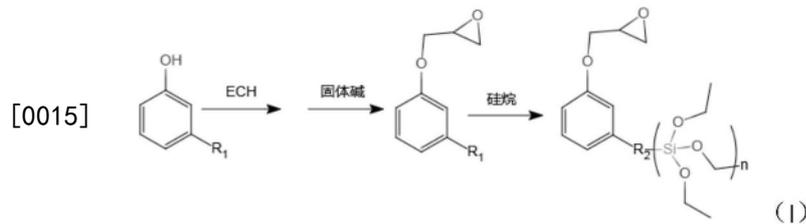
[0011] (1) 按照重量比1:3-5称取腰果酚和环氧氯丙烷,加入季铵盐催化剂,用量为腰果酚质量的0.5-1%,通入干燥氮气,升温至100-120℃反应3-5h;反应结束后,降温至60-70

℃,分批加入固体碱,用量是腰果酚质量的0.2-0.5倍,继续反应2-4h,反应结束后,静置分层,将有机相减压蒸馏,除去过量的环氧氯丙烷,得到腰果酚缩水甘油醚;

[0012] (2)按照重量比1:0.8-1.2的比例称取步骤(1)制备得到的腰果酚缩水甘油醚和三乙氧基硅烷,混合均匀后,加入腰果酚缩水甘油醚质量的1-1.5倍的二甲苯,以及卡斯特催化剂,用量为腰果酚缩水甘油醚质量的0.005-0.008%,升温至100-120℃反应4-6h,反应结束后,降温至70-80℃,加入适量活性炭继续反应1-2h,反应结束后,冷却过滤,滤液减压蒸馏除去过量的三乙氧基硅烷,得到硅烷化腰果酚改性环氧树脂,所述硅烷化腰果酚改性环氧树脂具有560-800g/eq的环氧当量。

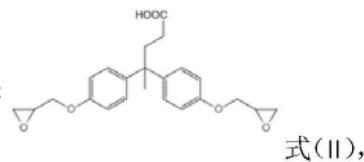
[0013] 所述季铵盐催化剂为苕基三乙基氯化铵、四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四丁基溴化铵中的至少一种;所述固体碱为氢氧化钠或氢氧化钾的至少一种;所述卡斯特催化剂为1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂(0)的二甲苯溶液,Pt含量为2%。

[0014] 所述硅烷化腰果酚改性环氧树脂的制备反应式如式(I)所示:



[0016] 其中, $R_1 = -C_{15}H_{31-2n}$, $R_2 = -C_{15}H_{31-n}$, $n=0-3$ 。

[0017] 所述双酚酸环氧树脂具有式(II)的结构:



220g/eq的环氧当量。

[0018] 所述活性稀释剂为二官能环氧化合物与单官能环氧化合物按照质量比3-6:1的混合物,所述二官能环氧化合物为丁二醇二缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、环己二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、二氧化环己烯乙烯、或二氧化双环戊二烯的至少一种;所述单官能环氧化合物为邻甲苯基缩水甘油醚、苕基缩水甘油醚、苕基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、辛基缩水甘油醚、 $C_{10}-C_{14}$ 的烷基缩水甘油醚、呋喃甲醇缩水甘油醚的至少一种。

[0019] 所述防流挂助剂选自气相二氧化硅、氢化蓖麻油、聚酰胺蜡的一种。

[0020] 所述填料为纳米级填料,粒径为100-200nm,选自氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化钛、碳酸钙的至少一种。

[0021] 所述乙烯基醚化合物选自甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、环己烷二甲醇二乙烯基醚、环己烷二醇二乙烯基醚的至少一种;

[0022] 所述固化剂为酸酐类固化剂,选自六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、均苯四甲酸酐、偏苯三酸酐的至少一种;

[0023] 所述促进剂为咪唑类固化促进剂,选自1-苄基-2-乙基咪唑、1-氨基乙基-2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2,4-二甲基咪唑的至少一种;

[0024] 所述溶剂选自醋酸丁酯、甲基异丁基酮、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚醋酸酯、二甲苯、异丙醇的至少一种。

[0025] 本发明的另一个目的在于提供一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0026] (1) 按照重量比将填料和硅烷偶联剂混合,搅拌20-30min后,加入溶剂和活性稀释剂继续搅拌10-20min后,依次加入双酚A型环氧树脂、硅烷化腰果酚改性环氧树脂和双酚酸环氧树脂,升温至30-40℃搅拌10-20min后,加入防流挂助剂搅拌均匀,制备得到A组分;

[0027] (2) 按照重量比将固化剂、固化促进剂、乙烯基醚化合物和溶剂混合搅拌10-20min后,加入消泡剂搅拌均匀,制备得到B组分;

[0028] (3) 按照重量比将A组分和B组分混合均匀,即制备得到风电叶片用手糊环氧树脂复合材料。

[0029] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0030] (1) 本发明提供一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料,以常见的双酚A型环氧树脂为主,复配硅烷化腰果酚改性环氧树脂和双酚酸环氧树脂,改善了手糊环氧树脂复合材料对纤维的浸润性以及固化速度同时,通过合理添加相应的活性稀释剂和助剂,使得手糊环氧树脂复合材料能够满足风电叶片手糊修补的应用要求,具有合适的施工粘度、防流挂性能好、操作环境要求低、良好的纤维浸润性、低的收缩固化率,以及固化后良好的韧性、力学性能、耐热性、耐磨损性等。

[0031] (2) 本发明选择硅烷化腰果酚改性环氧树脂作为复合材料的重要成分,通过腰果酚、环氧氯丙烷反应制备得到腰果酚缩水甘油醚后,再与硅烷偶联剂反应制备得到,利用腰果酚的长链烷基赋予风电叶片用手糊环氧树脂复合材料一定的韧性,同时,利用树脂链上的硅氧烷基团,赋予风电叶片用手糊环氧树脂复合材料一定的疏水性和反应性,提高复合材料对纤维的浸润性以及交联密度,改善复合材料的耐热性、力学性能、耐磨损性等。

[0032] (3) 本发明添加了双酚酸环氧树脂和乙烯基醚化合物,利用羧基与环氧基团的反应性,以及乙烯基的交联反应活性,控制风电叶片用手糊环氧树脂复合材料的固化性能,极大的扩展了复合材料的适用环境;同时,二者均是小分子有机化合物,能够改善环氧树脂基料的粘度、流动性,提高了复合材料的渗透性和浸润性,改善了与纤维之间的粘合力,提高了复合材料的力学性能。

[0033] (4) 本发明复配了本领域常用的防流挂助剂、填料、硅烷偶联剂、消泡剂等组分,优化了风电叶片用手糊环氧树脂复合材料的施工性能,所述复合材料的制备方法简单、安全高效,能够满足工业生产的需要。

具体实施方式

[0034] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为了进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。本发明所有原料,对其来源没有特别限制,在市场上购买的或按照本领域技术人员熟知的常规方法制备的即可。

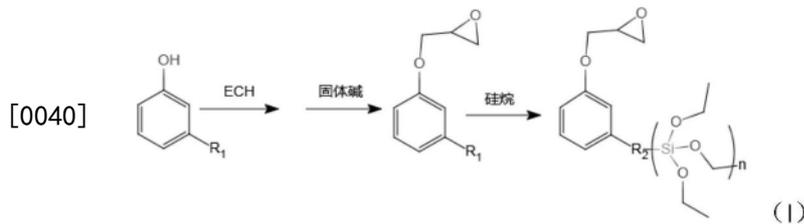
[0035] 制备例1

[0036] 本制备例采用以下方法制备硅烷化腰果酚改性环氧树脂I,包括以下步骤:

[0037] (1) 按照重量比1:5称取腰果酚和环氧氯丙烷,加入季铵盐催化剂苄基三乙基氯化铵,用量为腰果酚质量的1%,通入干燥氮气,升温至110℃反应5h;反应结束后,降温至60℃,分批加入固体碱氢氧化钠,用量是腰果酚质量的0.4倍,继续反应3h,反应结束后,静置分层,将有机相减压蒸馏,除去过量的环氧氯丙烷,得到腰果酚缩水甘油醚;

[0038] (2) 按照重量比1:0.9的比例称取步骤(1)制备得到的腰果酚缩水甘油醚和三乙氧基硅烷,混合均匀后,加入腰果酚缩水甘油醚质量的1.5倍的二甲苯,以及卡斯特催化剂,用量为腰果酚缩水甘油醚质量的0.008%,升温至120℃反应4h,反应结束后,降温至80℃,加入适量活性炭继续反应2h,反应结束后,冷却过滤,滤液减压蒸馏除去过量的三乙氧基硅烷,得到硅烷化腰果酚改性环氧树脂I,所述硅烷化腰果酚改性环氧树脂I具有720g/eq的环氧当量。

[0039] 所述硅烷化腰果酚改性环氧树脂I的制备反应式如式(I)所示:



[0041] 其中, $R_1 = -C_{15}H_{31-2n}$, $R_2 = -C_{15}H_{31-n}$, $n=0-3$ 。

[0042] 制备例2

[0043] 本制备例采用以下方法制备硅烷化腰果酚改性环氧树脂II,包括以下步骤:

[0044] (1) 按照重量比1:3称取腰果酚和环氧氯丙烷,加入季铵盐催化剂四丁基溴化铵,用量为腰果酚质量的0.7%,通入干燥氮气,升温至120℃反应3h;反应结束后,降温至65℃,分批加入固体碱氢氧化钾,用量是腰果酚质量的0.5倍,继续反应4h,反应结束后,静置分层,将有机相减压蒸馏,除去过量的环氧氯丙烷,得到腰果酚缩水甘油醚;

[0045] (2) 按照重量比1:1.1的比例称取步骤(1)制备得到的腰果酚缩水甘油醚和三乙氧基硅烷,混合均匀后,加入腰果酚缩水甘油醚质量的1.5倍的二甲苯,以及卡斯特催化剂,用量为腰果酚缩水甘油醚质量的0.006%,升温至110℃反应6h,反应结束后,降温至70℃,加入适量活性炭继续反应1.5h,反应结束后,冷却过滤,滤液减压蒸馏除去过量的三乙氧基硅烷,得到硅烷化腰果酚改性环氧树脂II,所述硅烷化腰果酚改性环氧树脂II具有650g/eq的环氧当量。

[0046] 实施例1

[0047] 一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料,包括A组分和B组分,所述A组分和B组分的重量比是100:20;

[0048] 所述A组分包括以下重量份的原料:双酚A型环氧树脂100份,硅烷化腰果酚改性环氧树脂I 30份,双酚酸环氧树脂8份,活性稀释剂25份,硅烷偶联剂2份,防流挂助剂1份,填料3份;溶剂40份;

[0049] 所述B组分包括以下重量份的原料:固化剂30份,固化促进剂5份,乙烯基醚化合物5份,消泡剂1份,溶剂5份。

[0050] 所述双酚A型环氧树脂具有320g/eq的环氧当量,粘度为6500cps;所述双酚酸环氧



以及220g/eq的环氧当量。

[0051] 所述活性稀释剂为二官能环氧化合物与单官能环氧化合物按照质量比3:1的混合物,所述二官能环氧化合物为丁二醇二缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚按照重量比1:1的混合物;所述单官能环氧化合物为邻甲苯基缩水甘油醚;所述防流挂助剂选自气相二氧化硅;所述填料为纳米级填料,粒径为150nm,选自氧化铝;所述乙烯基醚化合物选自甲基乙烯基醚;所述固化剂为酸酐类固化剂,选自六氢邻苯二甲酸酐;所述促进剂为咪唑类固化促进剂,选自2,4-二甲基咪唑的至少一种;所述溶剂选自醋酸丁酯;

[0052] 一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0053] (1) 按照重量比将填料和硅烷偶联剂混合,搅拌30min后,加入溶剂和活性稀释剂继续搅拌10min后,依次加入双酚A型环氧树脂、硅烷化腰果酚改性环氧树脂和双酚酸环氧树脂,升温至30℃搅拌20min后,加入防流挂助剂搅拌均匀,制备得到A组分;

[0054] (2) 按照重量比将固化剂、固化促进剂、乙烯基醚化合物和溶剂混合搅拌20min后,加入消泡剂搅拌均匀,制备得到B组分;

[0055] (3) 按照重量比将A组分和B组分混合均匀,即制备得到风电叶片用手糊环氧树脂复合材料。

[0056] 实施例2

[0057] 一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料,包括A组分和B组分,所述A组分和B组分的重量比是100:30;

[0058] 所述A组分包括以下重量份的原料:双酚A型环氧树脂100份,硅烷化腰果酚改性环氧树脂II 40份,双酚酸环氧树脂5份,活性稀释剂20份,硅烷偶联剂4份,防流挂助剂0.5份,填料5份;溶剂40份;

[0059] 所述B组分包括以下重量份的原料:固化剂20份,固化促进剂4份,乙烯基醚化合物3份,消泡剂2份,溶剂8份。

[0060] 所述双酚A型环氧树脂具有350g/eq的环氧当量,粘度为7200cps;所述双酚酸环氧



以及190g/eq的环氧当量。

[0061] 所述活性稀释剂为二官能环氧化合物与单官能环氧化合物按照质量比6:1的混合物,所述二官能环氧化合物为丁新戊二醇二缩水甘油醚、二氧化环己烯乙烯、二氧化双环戊二烯按照比例1:2:1的混合物;所述单官能环氧化合物为邻甲苯基缩水甘油醚、咪喃甲醇缩水甘油醚按照重量比例1:1的混合物;所述防流挂助剂选自氢化蓖麻油;所述填料为纳米级填料,粒径为200nm,选自碳酸钙;所述乙烯基醚化合物选自丙基乙烯基醚和环己烷二醇二乙烯基醚按照重量比1:1的混合物;所述固化剂为酸酐类固化剂,选自四氢邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐按照重量比1:2的混合物,所述促进剂为咪唑类固化促进剂,选自1-苄基-2-乙

基咪唑、2,4-二甲基咪唑按照重量比1:1的混合物;所述溶剂选自丙二醇甲醚醋酸酯。

[0062] 一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0063] (1) 按照重量比将填料和硅烷偶联剂混合,搅拌25min后,加入溶剂和活性稀释剂继续搅拌20min后,依次加入双酚A型环氧树脂、硅烷化腰果酚改性环氧树脂和双酚酸环氧树脂,升温至40℃搅拌10min后,加入防流挂助剂搅拌均匀,制备得到A组分;

[0064] (2) 按照重量比将固化剂、固化促进剂、乙烯基醚化合物和溶剂混合搅拌20min后,加入消泡剂搅拌均匀,制备得到B组分;

[0065] (3) 按照重量比将A组分和B组分混合均匀,即制备得到风电叶片用手糊环氧树脂复合材料。

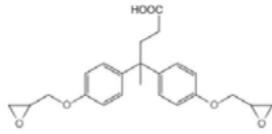
[0066] 实施例3

[0067] 一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料,包括A组分和B组分,所述A组分和B组分的重量比是100:25;

[0068] 所述A组分包括以下重量份的原料:双酚A型环氧树脂100份,硅烷化腰果酚改性环氧树脂I 20份,双酚酸环氧树脂8份,活性稀释剂20份,硅烷偶联剂4份,防流挂助剂0.8份,填料4份;溶剂30份;

[0069] 所述B组分包括以下重量份的原料:固化剂10份,固化促进剂5份,乙烯基醚化合物5份,消泡剂3份,溶剂10份。

[0070] 所述双酚A型环氧树脂具有330g/eq的环氧当量,粘度为6300cps;所述双酚酸环氧

树脂具有式(II)的结构:  以及200g/eq的环氧当量。

式(II),

[0071] 所述活性稀释剂为二官能环氧化合物与单官能环氧化合物按照质量比4:1的混合物,所述二官能环氧化合物为环己二醇二缩水甘油醚、二氧化环己烯乙烯按照重量比2:3的混合物;所述单官能环氧化合物为苯基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚按照重量比1:1的混合物;所述防流挂助剂选自聚酰胺蜡;所述填料为纳米级填料,粒径为180nm,选自氧化硅;所述乙烯基醚化合物选自丁二醇二乙烯基醚;所述固化剂为酸酐类固化剂,选自甲基四氢邻苯二甲酸酐;所述促进剂为咪唑类固化促进剂,选自1-氨基乙基-2-甲基咪唑;所述溶剂选自二甲苯。

[0072] 一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0073] (1) 按照重量比将填料和硅烷偶联剂混合,搅拌20min后,加入溶剂和活性稀释剂继续搅拌15min后,依次加入双酚A型环氧树脂、硅烷化腰果酚改性环氧树脂和双酚酸环氧树脂,升温至35℃搅拌15min后,加入防流挂助剂搅拌均匀,制备得到A组分;

[0074] (2) 按照重量比将固化剂、固化促进剂、乙烯基醚化合物和溶剂混合搅拌15min后,加入消泡剂搅拌均匀,制备得到B组分;

[0075] (3) 按照重量比将A组分和B组分混合均匀,即制备得到风电叶片用手糊环氧树脂复合材料。

[0076] 实施例4

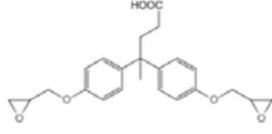
[0077] 一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料,包括A组分和B组分,所述A组分和B组分

的重量比是100:28;

[0078] 所述A组分包括以下重量份的原料:双酚A型环氧树脂100份,硅烷化腰果酚改性环氧树脂II 32份,双酚酸环氧树脂6份,活性稀释剂30份,硅烷偶联剂3份,防流挂助剂0.9份,填料4份;溶剂30份;

[0079] 所述B组分包括以下重量份的原料:固化剂15份,固化促进剂4份,乙烯基醚化合物3份,消泡剂1份,溶剂10份。

[0080] 所述双酚A型环氧树脂具有300g/eq的环氧当量,粘度为5800cps;所述双酚酸环氧

树脂具有式(II)的结构:  以及210g/eq的环氧当量。
式(II),

[0081] 所述活性稀释剂为二官能环氧化合物与单官能环氧化合物按照质量比6:1的混合物,所述二官能环氧化合物为丁二醇二缩水甘油醚;所述单官能环氧化合物为邻甲苯基缩水甘油醚;所述防流挂助剂选自氢化蓖麻油;所述填料为纳米级填料,粒径为130nm,选自氧化钛;所述乙烯基醚化合物选自丁二醇二乙烯基醚;所述固化剂为酸酐类固化剂,选自琥珀酸酐;所述促进剂为咪唑类固化促进剂,选自1-苄基-2-乙基咪唑;所述溶剂选异丙醇。

[0082] 一种风电叶片用手糊环氧树脂复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0083] (1) 按照重量比将填料和硅烷偶联剂混合,搅拌20min后,加入溶剂和活性稀释剂继续搅拌20min后,依次加入双酚A型环氧树脂、硅烷化腰果酚改性环氧树脂和双酚酸环氧树脂,升温至40℃搅拌10min后,加入防流挂助剂搅拌均匀,制备得到A组分;

[0084] (2) 按照重量比将固化剂、固化促进剂、乙烯基醚化合物和溶剂混合搅拌20min后,加入消泡剂搅拌均匀,制备得到B组分;

[0085] (3) 按照重量比将A组分和B组分混合均匀,即制备得到风电叶片用手糊环氧树脂复合材料。

[0086] 对比例1

[0087] 不添加硅烷化腰果酚改性环氧树脂II,双酚A型环氧树脂添加量为132份,其余组分和含量与实施例4完全相同。

[0088] 对比例2

[0089] 不添加双酚酸环氧树脂,双酚A型环氧树脂添加量为106份,其余组分和含量与实施例4完全相同。

[0090] 对比例3

[0091] 不添加乙烯基醚化合物,活性稀释剂的含量为33份,其余组分和含量与实施例4完全相同。

[0092] 对比例4

[0093] 不添加硅烷化腰果酚改性环氧树脂II,添加腰果酚缩水甘油醚32份,其余组分和含量与实施例4完全相同;所述腰果酚缩水甘油醚的制备方法,包括以下步骤:

[0094] (1) 按照重量比1:3称取腰果酚和环氧氯丙烷,加入季铵盐催化剂四丁基溴化铵,用量为腰果酚质量的0.7%,通入干燥氮气,升温至120℃反应3h;反应结束后,降温至65℃,分批加入固体碱氢氧化钾,用量是腰果酚质量的0.5倍,继续反应4h,反应结束后,静置分

层,将有机相减压蒸馏,除去过量的环氧氯丙烷,得到腰果酚缩水甘油醚。

[0095] 性能测试:

[0096] 1.粘度测试:测试25℃下的粘度,单位是cps;

[0097] 2.可操作时间测试:在30℃下,旋转粘度仪,200g手糊环氧树脂复合材料粘度增加到1000mPa.s所需的时间,单位为min;

[0098] 3.浸润接触角:利用接触角测量仪器测量,单位为°;

[0099] 4.抗冲击强度:依据GB/T2567-2008测试,采用EBC-4摆锤式冲击试验机进行测试;试样尺寸(75±2)mm×(10±0.2)mm×(7.5±0.2)mm,单位为MPa;

[0100] 5.层间剪切强度:将缠绕30圈的T300碳纤维在风电叶片用手糊环氧树脂复合材料中浸润20min后转移到模具中,开始加热,加热速率10℃/min,在140℃加压100Mpa,固化温度为180℃,固化时间为7h,即得碳纤维增强复合材料。模压件厚度约2mm左右,树脂含量约30%,将碳纤维增强复合材料在室温、高温(200℃)下处理48h后,测试其层间剪切强度,单位为MPa。

[0101] 实施例1-4和对比例1-4的测试结果见表1,

[0102] 表1

编号		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
粘度/cps		785	806	789	815
可操作时间/min		75	80	86	78
浸润接触角/°		38	35	39	37
抗冲击强度/MPa		27.3	26.8	27.1	26.9
层间剪切强度 /MPa	室温	95.2	105.2	111.6	109.2
	高温	80.8	89.1	91.8	93.9
编号		对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
粘度/cps		863	894	820	808
可操作时间/min		121	136	105	98
浸润接触角/°		56	40	38	45
抗冲击强度/MPa		17.6	29.3	21.8	22.3
层间剪切强度 /MPa	室温	86.3	90.1	106.3	98.4
	高温	65.1	63.5	85.6	70.3

[0103] [0104] 从表1的试验数据可以发现,本发明制备得到的风电叶片用手糊环氧树脂复合材料具有合适的施工粘度、防流挂性能好、操作环境要求低、良好的纤维浸润性,以及固化后良好的韧性、力学性能、耐热性,同时,通过对比例1-4可以看出,本发明通过添加硅烷化腰果酚改性环氧树脂、双酚酸环氧树脂和乙烯基醚化合物,对手糊环氧树脂复合材料的浸润性、层间剪切强度和韧性具有明显的改善。

[0105] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。