

## Prepregs based on epoxy resin as a repair material for wind turbine blades

# Prepregi na bazie żywicy epoksydowej jako materiał naprawczy do łopat elektrowni wiatrowych

DOI: 10.15199/62.2021.4.7

*Epoxy resin prepregs were stored for 9–90 days at room temp. and then studied for reactivity as well as thermal and mech. properties. Reactivity changes were obsd. by DSC anal. and viscosity changes during dynamic tests. Crosslinked laminates were also obtained after the same storage times. Thermal and mech. properties were detd. by DMA and static tensile tests, resp. Adhesion was detd. by in-house field test by using 6 prepreg layers. The reactivity decreased during the storage, esp. between 13. and 23. days but without any significant effect on thermal resistance and mech. strength.*

**Przedstawiono wyniki badań wpływu procesu starzenia (przechowywania) na reaktywność oraz właściwości termiczne i mechaniczne prepregów na bazie żywic epoksydowych. Stwierdzono, że w czasie przechowywania w temperaturze pokojowej reaktywność maleje, zwłaszcza pomiędzy 13. a 23. dniem składowania, bez wpływu na wytrzymałość mechaniczną i termiczną uzyskanych laminatów. Ponadto nie zaobserwowano obniżenia adhezji do wybranego podłoża. Opracowane materiały stanowią alternatywę dla obecnie stosowanych materiałów naprawczych do łopat elektrowni wiatrowych.**

Najczęściej do napraw łopat elektrowni wiatrowych używane są dwuskładnikowe mieszaniny żywic reaktywnych, w tym epoksy-

dowych. Jako systemy sieciujące żywicy epoksydowych używane są głównie aminy pierwszo- i drugorzędowe oraz poliaminy<sup>1)</sup>. Użycie tych systemów wpływa na długi czas napraw (kilka godzin dla pojedynczej łatki materiału), szczególnie przy niskich temperaturach otoczenia. Warunki pogodowe utrudniają lub ograniczają prace naprawcze, znacznie wpływając na długość sezonu naprawczego. Opisywane ograniczenia stanowiły motywację do prowadzenia badań nad systemami mniej zależnymi od warunków atmosferycznych. Jedną z alternatyw opracowała firma Gurit<sup>2)</sup>, wprowadzając system sieciowany promieniowaniem UV w zakresie temp. 5–30°C przez 90 s. System ten wymaga jednak zakupu drogiego promiennika UV.

Innym rozwiązaniem jest użycie materiałów preimpregnowanych tzw. prepregów. Prepreg to półprodukt do wytwarzania kompozytów polimerowych wzmocnionych najczęściej włóknami węglowymi lub szklanymi. Jako spoiwo polimerowe do wytwarzania prepregów stosowane są zwykle żywice epoksydowe lub ich mieszaniny. Do innych matryc polimerowych wykorzystywanych do otrzymywania prepregów zaliczyć można nienasycone żywice poliestrowe (w tym winyloestrowe) i żywice fenolowo-formaldehydowe. Prepregi układane są w formach i ogrzewane do utwardzenia w autoklawach, pod workiem próżniowym lub w prasach. Prepreg zawiera już odpowiednie do wytworzenia wyrobu zawartości włókien wzmocniających i żywicy. Żywica jest na tyle usieciowana, że pozwala na łatwe operowanie materiałem, układanie go w formie i magazynowanie. Jest to tzw. stan B (*B-stage*) materiału polimerowego i z reguły wymaga magazynowania prepregu w obniżonych temperaturach (zazwyczaj –18°C, nie dłużej niż przez 12 miesięcy)<sup>1, 3, 4)</sup>. Magazynowanie w ujemnych temperaturach jest trudne do realizacji w warunkach polowych, dlatego opracowano system epoksydowy możliwy do przechowywania w tem-



Dr inż. Ryszard PILAWKA w roku 1998 ukończył studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (obecnie Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie). W 2004 r. uzyskał stopień doktora na Wydziale Inżynierii Chemicznej tej samej uczelni. Obecnie pracuje w firmie New Era Materials Sp. z o.o. w miejscowości Modlniczka. Specjalność – technologia polimerów.

\* Autor do korespondencji:

New Era Materials Sp. z o.o., ul. Komandosów 1/7, 32-085 Modlniczka, tel.: +48 507-650-490, e-mail: ryszard.pilawka@neweramaterials.com



Mgr inż. Małgorzata OSIEWICZ-POWĘŻKA w roku 2016 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki. Obecnie jest specjalistą ds. Badań i Rozwoju R&D w firmie New Era Materials. Specjalność – technologia chemiczna.

temperaturze pokojowej<sup>5,6</sup>). Wymaga on jednak sieciowania w podwyższonej temperaturze. Umożliwia to rozwiązanie firmy Structrepair GmbH, wyposażone jednocześnie w koc grzewczy oraz system próżniowy (czas utwardzania do 25 min)<sup>7</sup>.

## Część doświadczalna

### Materiały

Testowano materiał preimpregnowany o nazwie handlowej STR4016 (tkanina szklana biaxial 430 g/m, orientacja włókien 45/45; masowy udział żywicy 48%±2%).

### Metodyka badań

Zmiany w reaktywności określono metodą różnicowej mikrokalorymetrii skaningowej DSC (DSC 204 F1 Phoenix Netzsch). Stosowano szybkość ogrzewania próbki 10°C/min, atmosferę azotu i zakres temp. 0–200°C. Wyznaczono entalpię ( $\Delta H$ ) i temperaturę maksymalną piku sieciowania ( $T_p$ ). Ponadto sieciowanie określano poprzez śledzenie zmian lepkości względem temperatury z wykorzystaniem reometru naprężeniowego (MCR 702 TwinDrive, Anton Paar). Stosowano szybkość ogrzewania 10°C/min, układ pomiarowy płytka-płytką, odległość pomiędzy płytkami wynosiła 1 mm, a średnica płytek 15 mm. Z krzywych wyznaczono lepkość minimalną  $\eta_{min}$  i punkt żelowania  $T_G$ .

Laminaty do badań odporności termicznej i mechanicznej otrzymano poprzez sieciowanie 5 warstw prepregu w temp. 120°C przez 7 min, w prasie półkowej pod ciśnieniem 6 bar. Wytrzymałość na rozciąganie wyznaczono za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej (Instron, model 5982). Badania wykonano zgodnie z normą<sup>8</sup> w dwóch kierunkach 0 i 45° ułożenia materiału preimpregnowanego (prepregu), z prędkością 2 mm/min. W ramach testów wyznaczono wytrzymałość na rozciąganie oraz moduł Younga.

Temperaturę zeszklenia oznaczono metodą dynamicznej analizy mechanicznej DMA (Artemis 242 E/1/G, Netzsch). Szybkość ogrzewania wynosiła 3°C/min, amplituda 15  $\mu$ m, częstotliwość 1 Hz, zakres temp. 0–200°C, stosowano układ pomiarowy *dual cantilever*.

Test adhezji przeprowadzono w próbie połowej, stosując podstawową jednostkę sieciującą firmy Structrepair GmbH, 6 warstw prepregu i laminat epoksydowy jako podłoże. Program sieciowania obejmował następujące etapy: a) 20–60°C (1 min), b) 60°C (4 min), c) 60–80°C (3 min), d) 80–125°C (3 min), e) 120°C (15 min).

Badania wykonano po 9, 13, 23, 36, 64 i 90 dniach przechowywania próbek w temperaturze pokojowej.

### Omówienie wyników

Zaobserwowane zmiany zachodzące podczas przechowywania materiałów w temperaturze pokojowej, określone poprzez badanie efektu energetycznego utwardzania oraz zmian lepkości podano w tabeli 1. Najbardziej zauważalne zmiany reaktywności w czasie dla materiału preimpregno-

Table 1. Progress of reactivity changes during storage at room temperature

Tabela 1. Przebieg zmian reaktywności materiału podczas składowania w temperaturze pokojowej

Czas przechowywania, dni	DSC		Reometr	
	$\Delta H$ , J/g	$T_p$ , °C	$\eta_{min}$ , Pa·s	$T_G$ , °C
1	186,8	126,2	55,3	114,3
9	179,7	127,7	133,0	110,9
13	163,4	122,5	308,5	107,6
23	148,1	120,5	4207,0	103,9
36	138,3	120,8	4071,8	105,4
64	146,6	121,5	4991,5	105,2
90	145,6	120,1	5478,5	103,3

wanego zaobserwowano pomiędzy 13. a 23. dniem przechowywania. Entalpia procesu sieciowania zmalała w tym czasie o ok. 30 J/g, a temperatura piku procesu egzotermicznego zmalała o prawie 7°C, po czym następowała stabilizacja materiału. Największy wzrost wartości lepkości minimalnej także obserwowano pomiędzy 13. a 23. dniem składowania. W tym okresie punkt żelowania obniżył się o prawie 4°C. Po ok. 3 tygodniach nastąpiła stabilizacja materiału preimpregnowanego.

Uzyskane duże wartości lepkości minimalnej mogły niekorzystnie wpływać na przydatność prepregu z uwagi na obniżenie wytrzymałości mechanicznej i termicznej otrzymanych materiałów (laminatów).

W tabeli 2 zestawiono wyniki odporności termicznej ( $T_g$ ) i wytrzymałości na rozciąganie w kierunku 0 i 45° dla tkaniny szklanej biaxial 45/45 o gramaturze 430 g/m<sup>2</sup>. Zmiany temperatury zeszklenia obserwowano pomiędzy 12. i 23. oraz 64. i 90. dniem przechowywania materiałów preimpregnowanych. Wartości wytrzymałości na rozciąganie mieściły się w zakresie 320–360 MPa dla kierunku wzmocnienia 0° oraz w zakresie 163–177 MPa dla orientacji prepregu 45°.

Table 2. Thermal properties  $T_g$  (DMA) and mechanical properties (tensile strength) of crosslinked laminates after prepreg storage at room temperature

Tabela 2. Właściwości termiczne  $T_g$  (DMA) i mechaniczne (rozciąganie) oraz moduł Younga laminatów sieciowanych po przechowywaniu w temperaturze pokojowej

Czas przechowywania, dni	DMA	0°		45°C	
	$T_g$ , °C	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Moduł Younga, GPa	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Moduł Younga, GPa
1	122,5	361±14	22,85±0,25	175±9	11,52±0,63
9	121,5	353±12	21,76±0,24	170±8	10,78±0,57
13	120,0	351±14	22,93±0,27	171±9	11,36±0,59
23	117,2	340±5	23,00±0,48	163±7	10,31±0,26
36	117,3	323±9	20,04±0,78	171±2	9,29±0,13
64	117,5	328±7	20,70±0,51	177±4	9,71±0,15
90	114,3	321±9	22,61±0,62	168±6	9,92±0,31

Wartości modułu Younga zawierały się w przedziałach 20–23 GPa (0°) i 9–11 GPa (45°). Nie obserwowano znacznych różnic pomiędzy tymi parametrami uzyskanymi po utwardzeniu materiałów sieciowanych po 13 i 23 dniach przechowywania pomimo zmian w reaktywności i wyraźnego wzrostu lepkości minimalnej podczas procesu sieciowania określanego przez krzywe reologiczne. Opisywane spostrzeżenia potwierdziły także wyniki badań połowych (rysunek). Podczas testu połowego zaobserwowano, że usunięcie sklejonnych warstw prepregów wymagało użycia dużej siły fizycznej, zniszczeniu ulegały miejsca, w jakich zostało użyte narzędzie, ale nie obserwowano odrywania się warstw laminatu od siebie.



Mgr inż. Hanna HANKUS w roku 2020 ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Od 2018 r. pracuje w firmie New Era Materials w dziale Badań i Rozwoju, a od 2020 roku jako młodszy inżynier jakości. Specjalność – biomateriały i kompozyty.

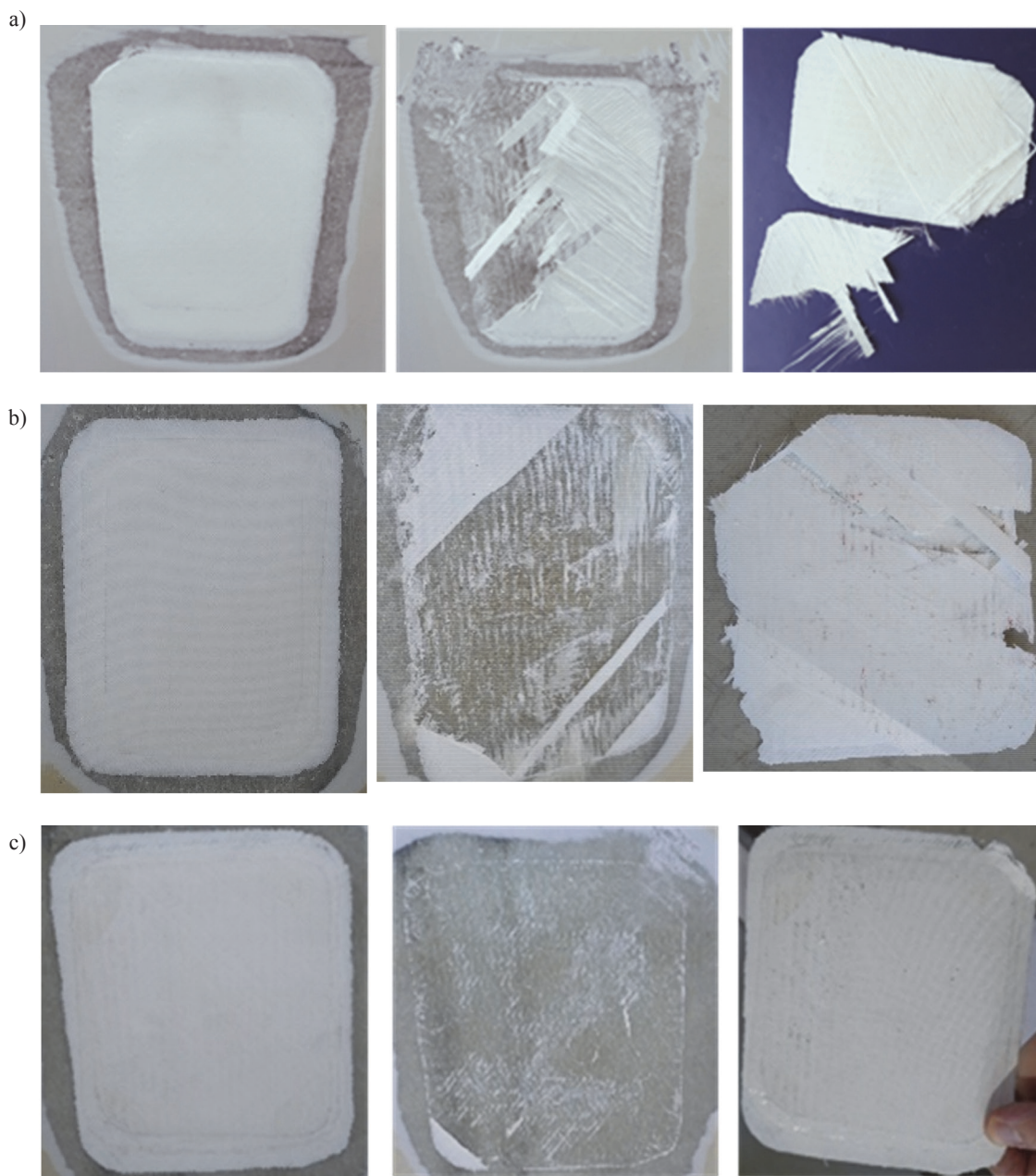


Figure. Results of field test after storage at room temperature for: a) 9 b) 23 and c) 90 days

Rysunek. Wyniki testu polowego po czasie składowania w temperaturze pokojowej po: a) 9, b) 23 i c) 90 dniach

## Podsumowanie

Materiały preimpregnowane odznaczają się długim czasem życia w temperaturze pokojowej. Po 3 tygodniach przechowywania obserwuje się stabilizację materiału. Czas przechowywania nie wpływa znacząco na wytrzymałość termiczną i mechaniczną usieciowanych laminatów. Dodatkowo nie obserwuje się zmniejszenia adhezji do podłoża.

Prezentowane materiały stanowią alternatywę dla oferowanych na rynku systemów naprawczych dla łopat elektrowni wiatrowych. Zastosowanie jednostki sieciującej firmy Structrepair GmbH powoduje znaczne skrócenie czasu naprawy z uwagi na krótki czas sieciowania prepregu, z jednoczesnym wydłużeniem możliwości ich przeprowadzania w czasie niekorzystnych warunków atmosferycznych.

Badania przeprowadzono w ramach Projektu: *Demonstracja autorskiej technologii wytwarzania komponentów i elementów kompozytowych A.S.SET; Poddziałania 1.1.2. „Prace B+R związane*

*z wytworzeniem instalacji pilotażowej/demonstracyjnej” w ramach I Osi priorytetowej: „Wsparcie prowadzenia prac B+R przez przedsiębiorstwa” Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, 2014–2020 finansowanego przez NCBiR.*

Otrzymano: 16-02-2021

## LITERATURA

- [1] J.-P. Pascault, R.J.J. Williams, *Epoxy Polymers. New materials and innovations*, Wiley-VCH Verlag, 2010.
- [2] <https://www.gurit.com/Our-Business/Composite-Materials/Other/RENUVO-Multi-Purpose-System>.
- [3] P. Jakubczak, J. Bieniaś, K. Dragan, *Przetwórstwo Tworzyw* 2012, nr 3, 205.
- [4] R. Pilawka, K. Gorący, *Przetwórstwo Tworzyw* 2013, nr 4, 39.
- [5] R. Pilawka, H. Mąka, *Przem. Chem.* 2012, **91**, nr 1, 100.
- [6] H. Mąka, R. Pilawka, *Przetwórstwo Tworzyw* 2018, nr 3, 22.
- [7] <https://structrepair.de/process>.
- [8] PN-EN ISO 527-4:2000, *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Warunki badań kompozytów tworzywowych izotropowych i ortotropowych wzmocnionych włóknami.*