



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1891423 B

(45) 授权公告日 2010.12.22

(21) 申请号 200610077482.6

CN 1332704 A, 2002.01.23, 全文.

(22) 申请日 2003.09.17

审查员 张晓艳

(30) 优先权数据

10/244,749 2002.09.17 US

(62) 分案原申请数据

03156994.3 2003.09.17

(73) 专利权人 三菱丽阳株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 山藤家嗣

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 李宓

(51) Int. Cl.

B29B 15/12(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1332704 A, 2002.01.23, 权利要求 1, 4、
说明书第 25 页倒数第一段, 说明书第 59 页表 4.

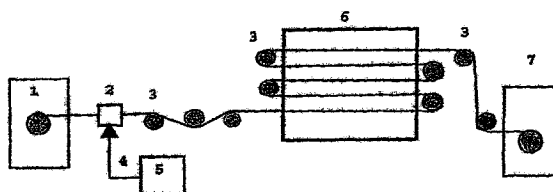
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

预浸渍丝束和 / 或预浸渍物的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种预浸渍丝束和 / 或预浸渍物的制造方法, 其包括: 将至少一种增强纤维与热固性树脂和含水的水性乳液接触, 以形成涂层纤维的步骤; 以及将水从所述涂层纤维中进行蒸发的步骤, 其中水性乳液中含有至少一种表面活性低聚物或聚合物, 并且相对于热固性树脂与表面活性低聚物或聚合物的总重量, 其含量为 4 重量%或以上。本发明还涉及一种预浸渍丝束和 / 或预浸渍物。



1. 一种预浸渍丝束和 / 或预浸渍物的制造方法,其包括:

将至少一种增强纤维与热固性树脂和含水的水性乳液接触,以形成涂层纤维的步骤;
以及

将所述水从所述涂层纤维中进行蒸发的步骤,

其中,水性乳液中含有至少一种表面活性低聚物或聚合物,并且相对于热固性树脂与表面活性低聚物或聚合物的总重量,其含量为 4 重量%~10 重量%。

2. 根据权利要求 1 所述的制造方法,其特征在于,所述至少一种表面活性低聚物或聚合物的数均分子量为 5,000 ~ 30,000。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制造方法,其中所述水性乳液为水溶液或水性乳浊液。

4. 根据权利要求 1 所述的制造方法,其中所述水性乳液中水含量为 90 重量%或以下。

5. 根据权利要求 2 所述的制造方法,其中所述水性乳液中水含量为 90 重量%或以下。

6. 根据权利要求 3 所述的制造方法,其中所述水性乳液中水含量为 90 重量%或以下。

7. 根据权利要求 1 所述的制造方法,其中所述水性乳液中水含量为 20 重量%或以下。

8. 根据权利要求 2 所述的制造方法,其中所述水性乳液中水含量为 20 重量%或以下。

9. 根据权利要求 3 所述的制造方法,其中所述水性乳液中水含量为 20 重量%或以下。

预浸渍丝束和 / 或预浸渍物的制造方法

[0001] 本发明为 2003 年 9 月 17 日递交的申请号为 03156994.3、发明名称为“复合材料压力容器或管状体以及复合材料中间体”的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及通过预浸渍丝束方法产生的复合材料压力容器、管状体和 / 或复合材料中间体,用于该过程的增强纤维和预浸渍丝束,以及制造和使用预浸渍丝束的方法。

背景技术

[0003] 近年来,复合材料模塑品越来越多地应用于 GNC(压缩天然气)储罐、供消防队员等使用的氧气呼吸瓶、染料电池以及近海岸管道和飞轮转子等的氢气储罐。这些物品通常是通过缠绕成型法生产的。

[0004] 缠绕成型法适用于生产圆柱体形的或球形的模塑品,由于该方法便于进行自动生产,因此其极具优势。该方法能够大大降低物品的重量,即,通过使用复合材料代替普通金属以降低物品的重量。

[0005] 通常,在缠绕成型法中,将增强纤维浸入含有低粘度树脂的浸渍浴中,然后,除去多余的树脂,将增强纤维在型心或模上缠绕,制造出压力容器或管状体。

[0006] 对于压力容器来说,为了防止其中储存的压缩液体或气体发生泄漏,通常会使用塑料的或金属的内衬,而将增强纤维沿着该内衬的外壳缠绕来增加内衬的强度。

[0007] 在“湿式”缠绕成型法中,没有用树脂浸渍过的增强纤维将用原位形成的树脂进行浸渍,以形成增强纤维。然后再将增强纤维缠绕在如上所述的内衬等的型心上。现在,这种湿式缠绕成型法仍然不失为一种主流的生产工艺。

[0008] 在缠绕成型法中,通常用到环氧树脂。为了便于浸渍,通常使用低粘度的树脂。在湿式缠绕成型法中,通常要对树脂组合物、固化剂或催化剂进行选择以便使固化反应在室温下逐步进行。

[0009] 上述的树脂对于小型模塑品的生产是有利的。然而,当生产大型复合材料结构时,由于需花费较长时间来完成缠绕等原因,故使用树脂并在其中进行室温下的固化就成为了一个问题。为了解决这种问题,有时使用所谓的“预浸渍丝束”。

[0010] 在预浸渍丝束中,通常选用潜在的固化剂或具有潜在固化性能的树脂组合物,其被储存于低温或室温下。由于潜在的固化性能,固化过程缓慢地进行,即使在室温下进行缠绕,也不会发生树脂的稠化。另外,由于预浸渍丝束树脂与湿法树脂相比通常具有相对较高的粘度,因此,预浸渍丝束树脂较少黏附在辊或导纱器上(guide)。即使预浸渍丝束黏附在辊或导纱器上,树脂也不会发生上述的稠化。因此,就可以最大限度地减少对除去溶剂或溶剂树脂的需要。这样,就能够高效、容易地生产出大型模塑品。

[0011] 压力容器能够引起众多注意的原因在于它们特别适用于储存和 / 或保存替代汽油的能源。原先,这些压力容器是用很重的金属材料制成。并且,当金属压力容器用于汽车时,操作费用昂贵,并且有用负荷有限。由于发现了使用复合材料压力容器可以在低重量下

实现高爆破压力,因此,开始使用全复合材料的或部分复合材料的压力容器。

[0012] 曾进行过不断的尝试来减轻压力容器的重量,其中最重要的要求之一是最大限度地增加所用的特定增强纤维的纤维强度体现率 (fiber strengthtranslation),但是所需的材料最需最小化。

[0013] 先前在生产复合材料压力容器中遇到的一个问题是:相对于增强纤维抗张强度(树脂浸渍纤维束抗张强度, strand tensile strength),压力容器的实际抗张强度(substantial tensile strength)(即,环向强度, hoop strength)降低。复合材料容器的一般性能标准是其显示出纤维强度(纤维强度体现率),而这种体现是在复合材料压力容器中,从增强纤维强度到环向纤维(hoop fiber)抗张强度的一种体现。纤维强度转化直接影响到设计重量强度和压力容器的材料费用。即使纤维强度体现率仅仅提高了几个百分点,从成本上考虑也是很有利的。出于此种原因,增加复合材料压力容器的环向纤维抗张强度是非常重要的。

[0014] 据 U. S. 5, 356, 499 报道,通过增强纤维增强的压力容器的环向纤维的爆破压力或由其计算得出的纤维强度体现率可通过将适量的表面活性剂加入到树脂组合物中而得以改善,并且所述树脂组合物的粘度事先通过化学方法加以调节。根据该专利,使用表面活性剂与不使用表面活性剂相比,显著地增加了纤维强度体现率,并且,爆破压力的变异系数(CV)也通过使用适量的表面活性剂,特别是使用预浸渍丝束而得到最大程度的减小。在该项技术中,室温固化剂和潜在固化剂的结合、用室温固化剂对树脂粘度的适当调节,以及添加小于约 1 重量%的表面活性剂都有利于改善复合材料压力容器的纤维强度体现率。但是,纤维强度体现率的程度最多可达到 90%,因此,仍存在进一步改进的空间。

发明内容

[0015] 由上可知,本发明的目的之一是解决上述提到的问题。

[0016] 本发明的另一目的是提供一种使用预浸渍丝束的复合材料压力容器或管状体,其中,环向纤维的纤维强度体现率得以改善。

[0017] 本发明的又一目的是提供一种使用预浸渍丝束的复合材料压力容器或管状体,其可以以生态友好的方式被制造出。

[0018] 这些目的以及其他的目的可通过本发明而达到。本发明的第一种实施方式提供一种复合材料压力容器或管状体,其包括:

[0019] 通过以下步骤获得的预浸渍丝束的缠绕体:

[0020] 至少将一种纤维与未固化的热固性树脂接触,以形成涂层纤维;

[0021] 将所述的涂层纤维围绕外壳、模、内衬或型心上进行缠绕;以及

[0022] 固化树脂;

[0023] 其中,所述未固化的热固性树脂包含至少一种表面活性的低聚物或聚合物。

[0024] 本发明的另一实施方式提供了一种预浸渍丝束和/或预浸渍物的制造方法,其包括:

[0025] 将至少一种增强纤维与热固性树脂和含水的水性乳液接触,以形成涂层纤维的步骤;以及

[0026] 将所述水从所述涂层纤维中进行蒸发的步骤,

[0027] 其中,水性乳液中含有至少一种表面活性低聚物或聚合物,并且相对于热固性树脂与表面活性低聚物或聚合物的总重量,其含量为 4 重量%~10 重量%。

[0028] 在上述预浸渍丝束和 / 或预浸渍物的制造方法中,所述至少一种表面活性低聚物或聚合物的数均分子量为 5,000 ~ 30,000。

[0029] 进而,在上述预浸渍丝束和 / 或预浸渍物的制造方法中,所述水性乳液为水溶液或水性乳浊液。

[0030] 进而,在上述预浸渍丝束和 / 或预浸渍物的制造方法中,所述水性乳液中水含量为 90 重量%或以下,优选为 20 重量%或以下。

[0031] 本发明的再一实施方式提供了用于生产预浸渍丝束和 / 或预浸渍物的方法,其包括:

[0032] 制造出至少一种增强纤维;

[0033] 将该增强纤维与热固性树脂和含水的溶液或水性乳液接触,以形成涂层纤维;以及

[0034] 将水从涂层纤维中蒸发出。

[0035] 本发明的另一实施方式提供了预浸渍丝束和 / 或预浸渍物,其包括至少一种纤维,至少一种热固性树脂,以及至少一种具有表面活性的低聚物或聚合物。

[0036] 本发明的又一实施方式提供了增强纤维,其包括纤维、至少一种热固性树脂以及至少一种具有表面活性的低聚物或聚合物。

[0037] 本发明的另一实施方式提供了压力容器或管状体,其包括上述增强纤维,该增强纤维与内壳或内衬接触。

附图说明

[0038] 下面,通过结合附图进行的详细说明可以对本发明以及其具有的许多优点有更深入的理解。图 1 示意性地显示了进行生产预浸渍丝束的优选方案。

[0039] 图中

[0040] 1 粗纱架

[0041] 2 树脂添加装置

[0042] 3 浸渍辊

[0043] 4 树脂供料管

[0044] 5 树脂槽

[0045] 6 烘箱

[0046] 7 绕丝机

具体实施方式

[0047] 本发明的各种目的、特征和附加优点将通过对下述的优选实施例的详细说明得到完全的理解。

[0048] 本发明涉及压力容器或管状体,在该压力容器或管状体中,增强纤维环绕压力容器或管状体缠绕形成环向的单层或多层,所述增强纤维相对于送出增强纤维抗张强度以高的获取速率(高的纤维强度体现率)显示出作为环向强度的抗张强度。更具体地说,本发

明涉及树脂、表面活性剂、复合材料强度、未固化的树脂粘度、树脂含量和其复合材料中间体,这些最适合于在使用预浸渍丝束生产复合材料压力容器或管状体时改善复合材料容器或管状体的强度,这实际上是改善复合材料容器或管状体内的纤维强度体现率。

[0049] 在本发明之前,生产预浸渍丝束的方法是使用有机溶剂降低热固性树脂的粘度;然后蒸发掉溶剂并干燥。近年来,考虑到由环境问题而引发的与溶剂相关的法规,以及由溶剂回收和溶剂回收设备的高成本和出于对由残留溶剂引起的复合材料产品缺陷的担心,无溶剂的方法开始被采用。

[0050] 在本发明中,使用表面活性的聚合物或低聚物,并且使用水作为稀释剂。

[0051] 在生产如图 1 所示的预浸渍丝束的优选方法中,将含有表面活性的聚合物或低聚物的树脂溶液装入树脂槽 5 中,并用计量泵将其供给增强纤维束。在纤维已通过树脂浸渍辊 3 而完全被树脂溶液浸渍后,在烘箱 6 中使水挥发。

[0052] 这里的树脂水溶液或乳化液中的水含量相对于溶液或乳化液重量,优选为 90 重量%或更少。并且,基于溶液或乳化液重量,上述水含量更优选为 50 重量%或更少,进一步优选为 40 重量%或更少,更进一步优选为 30 重量%或更少,最优选为 20 重量%或更少。这些范围包括所有的值和这些值之间的子范围,包括 89、80、75、61、60、59、55、51、47、45、42、38、35、25、18、15、10、9、5 和 2 重量%。

[0053] 和纤维接触或用于浸渍纤维的乳化液的粘度优选为 1 ~ 10,000cps,更优选为 10 ~ 1,000cps,进一步优选为 50 ~ 100cps。这些范围包括所有的值和这些值之间的子范围,包括 2、15、25、75、200、500、750、1,500、5,000、7,500 和 9,000cps。

[0054] 在控制增强纤维中的树脂量时,优选在各种重量下均使用计量泵来控制。另外,不同重量的树脂也可通过垫片或针形阀来控制其分布。通过垫片或针形阀用内嵌探测树脂含量进行的反馈控制也是优选的。最简单和最优选的方法是使用齿轮泵。将计量和控制方法相结合也是可能的。

[0055] 在控制树脂量的传统方法中,树脂通常是过度粘附的,然后再将过量的树脂挤出。与该种方法相反,恒定的供料方法使得控制对应于各重量的树脂的供给量变得容易,并且省去了挤出步骤,从而可降低损害纤维的可能性并提高生产效率,因此,优选使用恒定的供料方法。

[0056] 在树脂浸渍中,特别优选的是以恒量供给的树脂不断地粘附到纤维束上使浸渍进行。在优选的用于接触和浸渍树脂的设备中树脂被连续供给,并且流动的树脂优选为其中含有可被连续供给的树脂,所述的流动树脂使得与增强纤维束的接触更为有效,这特别体现在浸渍开始的阶段。

[0057] 增强纤维是由许多长丝组成。“浸渍”的含义应理解为所有的或几乎所有的长丝的各表面均被树脂或树脂乳液所润湿。在浸渍前,增强纤维的表面暴露在空气中或完全被空气所包围。可以认为,通过毛细作用或流过长丝束的树脂,未固化的树脂或树脂乳液完全替代了空气。长丝表面在浸渍后与树脂接触。

[0058] 当使用树脂乳液时,水分子在加热过程中蒸发,最终只有树脂或几乎只有树脂(含有少量的水蒸汽)与长丝表面接触。

[0059] 在树脂槽中,优选对表面活性聚合物或低聚物进行搅拌,更优选进行连续搅拌而使之不发生凝聚。

[0060] 对于在烘箱中使用的干燥方法,任何的方法均适用。但是优选那些可完全控制温度的方法。在具有温度控制的,空气、不活泼气体或活性气体沿着纤维供料方向逆向流动的方法由于是最简单和最稳定的而被优选采用。

[0061] 对干燥的时间没有特别的限制。但优选对随着温度上升的总暴露时间进行控制,以将挥发性成分(最优选为水分)控制在少于2重量%,更优选为少于1重量%。干燥温度优选为100~200℃(212~392°F),更优选为100~120℃(212~250°F),该范围包括所有的值和这些值之间的子范围,包括105、110、115、125、130、140、150、160、170、180、190和195℃。

[0062] 适合于复合材料压力容器或管状体的增强纤维可以是各种纤维,对此没有特别的限制。对于纤维的选择可参考其用途和性能而定。也可以使用纤维混合物。

[0063] 作为增强纤维,玻璃纤维是一种通用的和传统的增强纤维。但是,碳纤维、硼纤维、芳香尼龙纤维、聚酯、聚乙烯、尼龙(聚酰胺)、聚丙烯、E-玻璃、S-玻璃、碳质石墨和所谓PBO(聚亚苯基苯并双恶唑)纤维的有机聚合物纤维均是适用的。

[0064] 在湿式法中,低粘度的环氧树脂和液体胺固化剂、酸酐固化剂、咪唑固化剂或催化剂的组合是优选的。下面将详细描述优选的预浸渍丝束的树脂成分。

[0065] 具有热固性的树脂的优选例包括,环氧树脂、不饱和聚酯、乙烯酯类、双马来酰亚胺三嗪、氰酸酯、苯并恶唑和双马来酰亚胺。也可以组合使用这些树脂。从耐化学性和成本考虑,环氧树脂是最优选的。

[0066] 环氧树脂优选选自下列组中:环氧氯丙烷和含有至少一个羟基的化合物的反应产物、环氧化的甲酚酚醛清漆、环氧化的苯酚酚醛清漆;芳香羟基化合物和乙二醛的反应产物、缩水甘油基苯胺、缩水甘油基苯胺衍生物和双酚A酚醛清漆衍生物。也可以组合使用。

[0067] 更具体地,环氧树脂优选选自下列组中:4,4'-(亚异丙基二酚)、亚异丙基二酚双(2,6-二溴酚)、环氧化的甲酚酚醛清漆,双酚A酚醛清漆、四(4-羟基苯基)乙烷树脂的四缩水甘油基醚、4,4'-亚甲基双(N,N-缩水甘油基苯胺)和N,N-二缩水甘油基苯胺,其中的环氧化的甲酚酚醛清漆通过对利用酸催化剂对甲酚进行的树脂整理而得到的甲酚缩合物进行缩水甘油基化而形成。也可以组合使用。

[0068] 作为固化环氧树脂的固化剂,优选使用选自下列组中的芳香族胺固化剂:二胺二苯砜、二氨基二苯砜、苯二胺和其异构体;选自下列组中的固化剂:脂肪族胺固化剂、芳香族胺固化剂、酸酐固化剂、苯酚固化酸和路易斯酸;或选自下列组中的固化剂:双氰胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺和六亚甲基二胺。二氨基二苯砜和双氰胺是特别优选的固化剂。也可以组合使用。其它的固化剂也可选择性地使用以有助于调整预浸渍丝束的保存期限。

[0069] 环氧树脂的催化剂特别优选从下列组中选择:叔胺、路易斯酸、脲化合物和咪唑。也可以组合使用。具体地说,优选从包括下列化合物的组中选出:苄基二甲胺、吡啶、三乙胺、四甲基丁烷二胺、2-甲基咪唑、2-乙基甲基咪唑、BF₃MEA、苄基二甲基脲、3-苄基-1,1-二甲基脲、1,1'-4-(甲基-m-亚苯基)二(3,3'-二甲基)脲、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))、2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))乙基-S-三嗪、1-苄基-2-甲基咪唑和2-十七烷基咪唑。也可以组合使用。

[0070] 对于表面活性低聚物或聚合物来说,由于树脂,优选为环氧树脂通常不溶于水,因

此优选通过表面活性低聚物或聚合物而将其分散于水中。因此,用于环氧树脂的表面活性低聚物或聚合物和水具有亲合力应予与优选考虑。

[0071] 可用的表面活性剂有多种,特别对于在复合材料压力容器或管状体中使用环氧树脂的预浸渍丝束来说,具有合适的分子量的应予与优选考虑。

[0072] 优选的表面活性低聚物或聚合物的分子量至少为 5000,并且最多为 30000。当分子量小于 5000 时,很难获得稳定的热固性树脂乳液。当分子量超过 30000 时,很难对树脂进行混合。表面活性剂的分子量更优选为 5500 ~ 25000,进一步优选为 7500 ~ 20000,又进一步优选为 10000 ~ 17500,最优选为 12000 ~ 15000。

[0073] 除非另外指出,在此使用的分子量是指数均分子量。

[0074] 优选的表面活性低聚物或聚合物在其主链或侧链上具有一个或多个亲水原子或亲水基团。亲水原子或亲水基团的优选例子包括氧原子、氮原子、氨基、硝基、磺酸、磺酸盐、羟基、磺酰基、羧酸盐、羧酸、膦酸盐、磷酸盐、酯、醚等。也可以组合使用。最优选的是在主链上具有一个或多个氧原子。优选在表面活性低聚物或聚合物的重复单元中,至少 1/10 的相对于主链上的其它原子的原子是氧原子。更优选的是至少 2/10 的是氧原子,进一步优选为至少 4/10 的是氧原子。最优选为 6/10 的是氧原子。

[0075] 均聚物和共聚物均适合于作为表面活性低聚物或聚合物。嵌段共聚物、无规或统计共聚物以及接枝共聚物也都是优选的。

[0076] 部分的或所有的表面活性低聚物或聚合物都具有与环氧树脂的亲合性是优选的。在一种方法中,通过将环氧骨架,例如,双酚 A 骨架引入到主链中,则可以提高与环氧树脂而非与表面活性低聚物或聚合物的相容性。在这种情况下,优选环氧骨架的分子量为 300 或更大,更优选为 500 或更大,最优选为 700 或更大。

[0077] 优选的表面活性低聚物或聚合物是聚乙二醇或聚丙二醇与环氧树脂的反应产物。

[0078] 优选的表面活性低聚物或聚合物的例子可以通过使 2mol 的聚乙二醇与 1mol 的双酚 A 环氧树脂反应而产生。其中的双酚 A 环氧树脂的环氧当量是 468g/mol。

[0079] 基于树脂固体含量,优选的表面活性低聚物或聚合物的含量至少为 1 重量%,至多为 10 重量%,更优选的是至少为 2 重量%,至多为 10 重量%。这些范围包括所有的值和这些值之间的子范围,基于树脂固体含量,其包括 1.5、2.5、3、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9 和 9.5 重量%。

[0080] 当表面活性低聚物或聚合物的含量少于 1 重量%时,表面活化作用低,其对乳液的稳定产生不利的影响。另外,当含量大于 10 重量%时,水容易被吸收从而降低耐热性。

[0081] 优选的固化剂、催化剂或固化加速剂在室温下是粉末状。

[0082] 粉末的粒径优选为 20 μm 或更小,更优选为 10 μm 或更小。当粒径超过 20 μm 时,乳液或浆液中的稳定性差,容易发生沉淀。这些范围包括所有的值和这些值之间的子范围,包括 18、16、14、12、8、6、4、2 和 1 μm 或更小。

[0083] 下述的在复合材料压力容器中的预浸渍丝束的机械性能对于显示高纤维强度体现率来说是优选的。

[0084] 在按照 ASTM D 2344(在此引入作为参考)评价非直接取向层时,优选的层间剪切强度或 SBS(短梁剪切, short beam shear)至少为 8Ksi,最多为 18Ksi,并且,根据 ASTM D 790(在此引入作为参考)评价在 90° 方向(FS90)上的挠曲强度至少为 8Ksi,最多为

22Ksi。

[0085] Ksi 是压力的单位。Ksi 是千磅 (LB) 每平方英寸的缩写。1Ksi 等于 6.89Mpa。

[0086] 当 SBS (短梁剪切) 高于 18Ksi, 或 FS90 高于 22Ksi 时, 在增强纤维和树脂之间的粘附非常强, 显示出更小的抗张强度。为了获得复合材料的更高的抗张强度, 复合材料必须在长丝和树脂之间具备最佳的粘附。如果复合材料在长丝和树脂之间具备强的粘附, 则在相对较低的应力水平下, 局部的长丝的损害有可能导致严重的横向 (90°) 方向的损害。如果粘附是最适宜的, 则最初的损害可能在局部停止, 并且最适宜的粘附可以帮助在长丝之间转移应力。另一方面, 弱粘附也可能导致长丝间的低应力转移, 并且长丝间的应力将会极度不平衡。这可能会导致更低的抗张强度。这里应有一个适宜的粘附范围。特别是短梁剪切 (SBS) 和 90° 挠曲强度, 虽然它们不是评价粘附性的直接标准, 但是它们强烈依赖于粘附性能, 并与抗张强度体现率有关。

[0087] “环向状态”或“环向层”是指预浸渍丝束沿周边方向缠绕的一层或多层, 在这些层上将形成管状体或圆柱体。为了将预浸渍丝束紧密地缠绕在整个管状体的表面而不切断预浸渍丝束, 需要有一个相对于周边方向的小的缠绕角度, 该角度由预浸渍丝束的宽度决定。确切地说, 缠绕角度不垂直于周边方向。这被称为环向层。当缠绕完第一环向层后, 可使用相反的缠绕角度在第一层上缠绕第二环向层。这样, 可以适当地增加环向层数。“环向状态”是环向层或一些环向层的总称。缠绕的预浸渍丝束层可以被固化或硬化以作为复合材料物品使用。压力容器或管状体的固化复合材料将通过在压力容器或管状体内施加内压而试验其爆破强度。

[0088] 对于压力容器, 可能需要另外的螺旋状层, 这时, 预浸渍丝束位于相对于环向丝束方向 (周边方向) 的较高角度。螺旋状层的主要意图是缠绕或缠绕预浸渍丝束以覆盖压力容器的穹顶或球部。几乎所有的压力容器都具有环向层或螺旋层, 但一些压力容器仅具有环向层。但是, 复合材料压力容器应至少具有环向层。在爆破试验中压力容器的损坏是从容器的环向层开始的, 或者其被设计成损坏首先从环向层或环向状态开始。

[0089] 压力容器或管状体的环向强度的损坏特征可以被认为是在爆破试验中的抗张模型, 并且其抗张强度的获取速率对于定义压力容器或管状体的负荷能力是一个重要的因素。

[0090] “纤维强度体现率”被定义为抗张强度的获取速率, 即, 与在树脂浸渍纤维束试验中评价的抗张强度相比较, 纤维在实际中在环向状态下是如何体现其抗张强度的。最初的纤维具有固有抗张强度, 该固有抗张强度可按照 ASTM D2343 标准, 通过树脂浸渍纤维束强度试验测得。其被称为“绞合抗张强度”或“送出抗张强度”, 用 σ_{st} 表示。

[0091] 其大小由纤维供给商提供或通过 ASTM D2343 标准测量仪获得, 在此引用 ASTM D2343 的整个内容作为参考。

[0092] 在压力容器或管状体中, 被树脂涂布和 / 或浸渍的增强纤维在内衬上缠绕并固化。从内衬内部施加水压直到内衬和复合材料外壳爆破。在爆破时的压力被定为爆破压。施加到复合材料外壳的内衬表面的实际压力被定义为 P_{act} 。

[0093] $\sigma_{act} = R/t \cdot P_{act}$

[0094] 其中 σ 是爆破时的复合材料张应力, R 是复合材料外壳的内径, t 是复合材料外壳的厚度。

[0095] 实际纤维抗张强度定义如下：

$$[0096] \quad \sigma_f = \sigma_{act} / V_f$$

[0097] 其中：

[0098] σ_f : 爆破时的纤维抗张强度

[0099] V_f : 复合材料外壳中纤维体积比率

[0100] 纤维抗张强度体现率的定义如下：

$$[0101] \quad \text{抗张强度体现率} = \sigma_f / \sigma_{st} (\%)$$

[0102] 此外, 当 SBS (短梁剪切, short beam shear) 强度低于 8Ksi 时, 长丝间的应力转换减小较小, 这会在复合材料性能上产生问题。另外, 当 SBS 强度低于 8Ksi 时, 长丝间的应力转换没有显著的效果, 并且在长丝间的应力不平衡非常突出, 这又导致低的抗张强度体现率。

[0103] 根据 ASTM D 2290 (在此引入作为参考) 在 NOL 环形试验中, 优选将具有 300Ksi 或更高强度的预浸渍丝束用于复合材料压力容器或管状体。因此, 优选使用具有高强度的增强纤维。

[0104] 同样地, 在环形爆破试验中, 建议纤维强度体现率至少为 80%。这些力学性质对于使用预浸渍丝束来得到至少为 80% 的纤维强度体现率的复合材料压力容器来说是优选的。

[0105] 在此时使用的环形爆破试验是由 Mitsubishi Rayon 公司设计的。具体地, 在 JP11014379 中描述了环形爆破试验, 在此引入作为参考。这种方法的试验结果可通过从环的内部施加水压而为在实际管状体或压力容器中的预浸渍丝束如何体现出抗张强度体现提供标准, 所述压力容器还包括压力容器的环向部分。试样的形状是圆柱形, 其实际尺寸是内径为 500mm, 外径为 510mm, 圆柱长为 25mm, 试样是通过长丝缠绕方法从轴向圆柱部分开始, 以 0.1mm 的公差进行机械加工得到。试样应安装在与之相匹配的金属模中并且从其内侧施加水压。更具体地, 用于加压的液体通过位于试样内部的橡胶状管子注入, 实际上压力是施加在试样的内表面上直到试样被损坏或破裂。在试样的外表面上设置有应力计以用于记录应力和水压。环形爆破试验显示了与实际压力容器或管状体的爆破压相接近的爆破压力, 并且它的损坏被认为是抗张损坏模式。在另一方面, NOL 环形试验也显示了管状体的抗张损坏模式。而它们的区别在于施加力的方式不同。对于压力容器和管状体的环向强度, 环形爆破试验比 NOL 环形试验更为实用, 并且对于评价预浸渍丝束能力来说, 环形爆破试验比 NOL 环形试验更为有用。这里没有与环形爆破试验相对应的 ASTM 标准。

[0106] 预浸渍丝束的其它性质如树脂粘度和树脂含量应被优选考虑, 这是因为它们可能会在长丝缠绕过程中影响到复合材料压力容器或管状体的机械性能。

[0107] 优选的预浸渍丝束中的长丝的数目在 500 ~ 300,000 之间。如果长丝数目小于 500, 则丝束预浸渍的成本会很高。另外, 还需要许多卷轴来用于长丝的缠绕过程, 而这并不是所期望的。如果长丝数目大于 300000, 那么在预浸渍丝束间的两侧面张力差可能高于具有较小长丝数目的预浸渍丝束间的张力差, 这可能会导致抗张强度体现率的降低。这些范围包括所有的值和这些值之间的子范围, 包括 750、1000、1100、1500、2000、5000、10000、15000、20000、25000、50000、75000、85000、95000、99000、100000、150000、200000、250000、275000 以及 295000。

[0108] 预浸渍丝束的树脂粘度优选为在 75° F 时在 10000 ~ 1000000cps 之间。当树脂粘

度小于 10000cps 时,在卷轴上缠绕预浸渍丝束时会导致树脂渗出到表面。当树脂粘度高于 100000cps 时,在型心上缠绕预浸渍丝束时会导致在预浸渍丝束间形成孔隙,并且会降低纤维强度体现率。在 75° F 时这些范围包括所有的值和这些值之间的子范围,包括 12000、15000、25000、50000、100000、150000、500000、750000 以及 900000cps。

[0109] 预浸渍丝束的宽度优选为是一致的。标准偏差应调整到:优选为 0.01 英寸或更低,更加优选为 0.005 英寸或更低。这些范围包括所有的值和这些值之间的子范围,包括 0.009、0.007、0.006、0.004、0.003、0.002 和 0.001 英寸或更低。当预浸渍丝束的宽度间存在大的标准偏差时,在丝束之间或其平行部分之间会形成缝隙从而降低模塑粒子的一致性并且对缠绕纤维的纤维强度体现率产生不利的影响。

[0110] 预浸渍丝束的纤维体积含量优选为在 40 ~ 95% 之间,更加优选为在 65 ~ 75% 之间。这些范围包括所有的值和这些值之间的子范围,包括 51、55、57、59、61、63、67、69、71 和 73 重量%。当纤维体积含量低于 40% 时,在纤维层之间就会存在大量的树脂从而对纤维强度体现率产生不利的影响。同样地,就会导致大量的树脂渗出表面从而影响外观。

[0111] 术语“管状体”在这里通常指管道,例如近海岸的、地上的、地下的或水下的管道、管子、传输管道、储罐、圆柱形物体、圆形物体、旋转器、飞轮旋转器等。管状体可以具有一种或多种适当的贴附于轴、转动走梭板或纺锤的装置,或在其一端或两端具有边盘或连接或密封装置。术语“压力容器”在这里通常指用于贮藏、保存、携带和 / 或输送压缩液体、气体或其它流体、超临界流体、泡沫、粉末、浮质等的容器。压力容器可适当包含一种或多种缠绕纤维、树脂、内衬和外壳。压力容器可适当包括一种或多种塑料、金属和 / 或复合材料外壳和 / 或内衬或它们的任意组合。优选的,增强纤维是沿着内衬的外壳进行缠绕以增强压力容器的强度。压力容器还可适当包括一个或多个阀、阀固定装置、传递装置、边盘、螺纹、调节器、盖、安全阀、压力计和 / 或连接器的任意组合。

[0112] 实施例

[0113] 以上已对本发明进行了一般的描述,下面将结合具体实施例对本发明进行进一步详细说明,但所述内容并不构成对本发明的任何限制。

[0114] 实施例 1

[0115] 将 1mol 分子量为 7000 的聚乙二醇与 1mol 环氧当量为 188g 的二缩水甘油醚双酚 A 反应得到重均分子量约为 8,000 的共聚物。将 1kg 的该共聚物与 11kg 的 Shell 公司产的以 45/45/10 的比例混合的 EPON 828、EPON 1050 和 EPON 1001F 的环氧混合物混合,形成树脂混合物。该树脂混合物与 880g 的双氰胺和 440g 的 3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲均匀地混合。双氰胺和 -(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲的平均粒径为 10 μ m,形成了树脂混合物。

[0116] 将所得的树脂混合物在 70°C 下加热,并注入相同量的去离子水中,并保持在 70°C 以形成溶液。对该溶液以 1,500rpm 的速度进行搅拌。然后,将温度降低到 35°C 以形成乳液。加入的共聚物的量大约为 8 重量%。

[0117] 实施例 2

[0118] 使用图 1 所示的预浸渍丝束生产装置,利用实施例 1 中形成的乳液制造出预浸渍丝束。将乳液装入树脂槽 5 中,并维持在 35°C,并不断用搅拌器进行搅拌。将树脂乳液通过树脂供料管 4 用计量泵供给树脂浸渍装置。

[0119] 将由 12,000 根 Mitsubishi Rayon 公司生产的碳纤维 TR50S 长丝组成的绕线轴安装在粗纱架上。将碳纤维丝束供给至树脂浸渍装置并与由树脂槽提供的树脂接触。然后,纤维通过树脂浸渍辊被树脂浸渍,接着,水在烘箱 6 中被干燥。丝束是利用络丝机 7 进行缠绕。生产速率是 15m/min,树脂的重量含量是 30%。

[0120] 实施例 3

[0121] 将在实施例 2 中制得的预浸渍丝束沿单方向排列形成一单向的预浸渍体。将 12 层的预浸渍体进行层压,并在高压釜中在 275° F 下固化 2 小时,以形成单向层压品。

[0122] 由该单向层压品准备用于试验层间剪切强度 (SBS) 和 90° 抗张强度 (FS90) 的试验样品,根据 ASTM D2344 和 ASTM D790 (在此引入作为参考) 对 SBS 和 FS90 进行试验。

[0123] SBS 和 FS90 在 75° F 下分别为 15Ksi 和 16Ksi。

[0124] 实施例 4

[0125] 使用实施例 2 中制得的预浸渍丝束制备用于 NOL 环形试验的内径为 146mm,厚度为 1.50mm,宽度为 6.35mm 的试样。在 275° F 下固化 2 小时。

[0126] 根据 ASTM D2290 进行 NOL 环形爆破试验。

[0127] 环向抗张强度为 645Ksi,纤维强度体现率被计为 92.1%,且变异系数为 2.3%。

[0128] 实施例 5

[0129] 使用实施例 2 中制得的预浸渍丝束同样的进行环形爆破试验。

[0130] 使用特氟隆环 (5mm 厚,外径为 500mm) 作为型心,在其上缠绕形成环向。然后,所得产品在与实施例 4 相同的条件下进行固化,制得试验样品,其尺寸与前述样品的相同。

[0131] 从内部施加水压使环形爆破。此时,计算得到的纤维抗张强度为 670Ksi。抗张强度体现率为 95.7%,并且爆破压力的 CV (变异系数) 为 1.6%。

[0132] 对比例 1

[0133] 按照与实施例 2 相同的方法制得乳液,但与之不同的是在实施例 1 中的表面活性共聚物的量和水含量分别变为 0.5 重量%和 50 重量%。但是,乳液的稳定性仍然不好。

[0134] 相反,按照与实施例 2 相同的方法制得树脂混合物,但与之不同的是活性共聚物的含量变为 0.5 重量%。使用树脂混合物生产预浸渍丝束。树脂含量为 30 重量%。

[0135] 对比例 2

[0136] 按照与实施例 2 相同的方法制得乳液,但与之不同的是在实施例 1 中的表面活性共聚物的量和水含量分别变为 4 重量%和 50 重量%。

[0137] 按照与实施例 2 相同的条件制得预浸渍丝束。树脂含量为 30 重量%。

[0138] 对比例 3

[0139] 使用对比例 1 和 2 的预浸渍丝束进行与实施例 3-5 相同的试验。结果示于表 1 中。

[0140] 表 1

[0141]

预浸渍丝束		ILSS	FS90	NOL 环	环形爆破	
材料	表面活性剂的含量 (重量%)	Ksi	Ksi	Ksi	强度 (Ksi)	纤维强度 体现率 (%)
实施例 2	8.3	15	16	645	653	93.3
对比例 1	0.5	9	10	553	560	80.0
对比例 2	4.0	13	17	660	647	92.4

[0142] 实施例 6

[0143] 将实施例 2、对比例 1 或对比例 2 中的预浸渍丝束按照相同的制造试验样品的模式缠绕在直径为 6.4" 的铝制压力容器内衬上。然后,按照 ASTM D2585-65(在此引入作为参考)中所描述的方法进行瓶爆破试验。

[0144] 结果示于表 2。

[0145] 表 2

[0146]	预浸渍丝束		环形爆破	
	材料	表面活性剂的含量 (重量%)	强度 (Ksi)	纤维强度体现率 (%)
	实施例 2	8.3	678	96.9
	对比例 1	0.5	550	78.6
	对比例 2	4.0	666	95.1

[0147] 很显然,在上述技术的基础上可以对本发明做出各种变更。因此应理解在本专利权利要求的范围内,本发明可在说明书描述的范围以外加以实施。

图 1

