复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 22 卷 第 3 期 6 月 2005 年
Vol. 22 No. 3 June 2005

文章编号: 1000-3851(2005)03-0040-05

一种水容器壳体湿法缠绕环氧树脂体系

李海东[1,2,*], 程凤梅[1], 周文英[3], 涂春潮[3]
(1. 长春工业大学 化学工程学院, 长春 130012; 2. 中国科学院 长春应用化学研究所, 长春 130022; 3. 西北工业大学 理学院应用化学系, 西安 710072)

摘 要: 研究开发了一种适合以聚乙烯塑料为内衬的水容器壳体湿法缠绕成型用新型环氧树脂复合体系。进行了粘度、力学性能、耐疲劳、爆破实验。结果表明, 改性环氧复合体系室温下粘度低(0.6～0.7 Pa·s), 凝胶期长(≥5 h), 可在较低温度下(60 ℃左右)凝胶、固化; 环氧浇注体强度较高, 韧性好; 环氧/玻纤湿法缠绕壳体具有力学性能优异、长期耐疲劳性好、爆破强度高、成本低等优点, 能够满足水处理容器湿法缠绕成型要求。

关键词: 环氧树脂; 聚乙烯内衬; 湿法缠绕; 低粘度; 爆破强度
中图分类号: TB332 **文献标识码**: A

EPOXY RESIN SYSTEM FOR THE PRESSURE VESSEL OF WATER TREATMENT WITH WET FIBER-WINDING

LI Haidong[1,2,*], CHENG Fengmei[1], ZHOU Wenying[3], TU Chunchao[3]
(1. Chemical Engineering Department, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;
2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;
3. Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710025, China)

Abstract: A new epoxy composite system was developed, being suitable for the case of inner pressure vessels with PE as inner liner for water treatment with wet fiber-winding. The examinations of viscosity, mechanical properties and blast were done. The results show that the modified epoxy composite system has longer gel time and lower viscosity at room temperature, and it can gel and cure at lower temperature. So the composite vessel has good mechanical properties and fatigue property, higher blast strength and lower cost, being capable of water treatment with wet fiber-winding.

Keywords: epoxy resins; PE inner; wet fiber-winding; lower viscosity; blast strength

水处理容器以聚乙烯塑料为内衬, 壳体采用不饱和聚酯或环氧/玻璃纤维湿法经纵、横向缠绕而成。不饱和聚酯/玻纤缠绕壳体力学强度、耐疲劳性均不如环氧/玻纤缠绕壳体, 后者目前占据水容器市场高端产品部分, 国外同类产品均用环氧湿法缠绕而成, 国内很少有适合 PE 内衬的低温环氧体系。环氧/玻纤缠绕壳体具有力学性能优异、耐腐蚀、长期耐疲劳性能好等优点, 这种复合结构内压容器能充分发挥树脂基体中连续纤维的高强特性, 纤维缠绕结构的方向强度比可根据具体结构要求而定, 从而可设计一种能充分发挥材料效率的结构[1]

环氧树脂是一种性能优异的热固性树脂, 其拉伸强度、压缩强度、弯曲强度、模量等较高, 且和玻璃纤维之间粘结性好, 树脂固化物无毒性, 耐化学腐蚀性好, 是复合材料重要基体树脂之一。作为水容器壳体缠绕树脂使用时, 除力学性能外, 须将体系粘度控制在一定范围内, 以利于纤维束浸润, 同时在室温下凝胶期应足够长, 从而保证缠绕成型工艺顺利进行。此外, 还要求固化温度低(温度超过 70 ℃会使 PE 内胆变形, 造成内衬和缠绕壳体间粘接层破坏), 固化速度较快。目前, 大多湿法环氧缠绕体系多在较高温下固化, 且成型周期长, 不适用于水容器。因此, 适合水容器缠绕的环氧体系应为中低温固化体系[2～4]。本文中在综合考虑树脂

收稿日期: 2004-06-17; **收修改稿日期**: 2004-12-07
基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划) (2002AA623181)
通讯作者: 李海东, 博士生, 副教授, 从事高分子材料改性等方面研究 E-mail: hdli@ciac.jl.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

低粘度、低温固化、长凝胶期、固化物力学、色泽要求等因素基础上开发了一种新型适于水容器壳体湿法缠绕成型用的韧性环氧体系。结果证明，同高温固化体系相比，具有成型温度低、周期短、制件内应力小、尺寸稳定性好、对设备要求不高、树脂固化物强度大、断裂韧性高、价格低等特点，尤其适合以 PE 为内衬的较大直径缠绕玻璃钢复合结构水容器。

1 实验部分

1.1 原材料及设备

环氧树脂：618、601；固化剂：WF-BT，东南化工研究所；增韧稀释剂：6360；增强材料：无碱玻璃纤维 EC 8.0 ×24 ×10。

粘度计：DNJ-1 型旋转粘度计，上海天平仪器厂；四维缠绕机(WSEIV-127 型)、NOL 环缠绕机、水压设备、爆破设备：原航天 43 所制造；电子万能试验机：DDS-S-10 日本岛津公司。

1.2 试样制备

浇铸体制备：按照设计配方将环氧 618、601、固化剂 WF-BT、稀释增韧剂 6360 混合，搅拌均匀，抽真空、脱气泡、静置。将配好的胶液缓慢浇入模具内，然后缓慢升温至 60 ℃固化 5 h，升温速度为 2 ℃/min。固化完毕，冷却至室温。开模取样，加工成试样。

NOL 环复合材料制备：按浇铸体配方配制胶液，将无碱玻璃纤维 EDR-120-T910 浸胶，按照 GB 2578 - 81 缠绕 NOL 环，在烘箱中 60 ℃固化 5 h。然后冷却、取样、加工，进行测试分析。

1.3 测试

树脂浇铸体拉伸、压缩和弯曲性能按照 GB 2568 - 81、GB 2569 - 81、GB 2570 - 80 测试；纤维缠绕玻璃钢环形试样拉伸、剪切、弯曲性能按照 GB 1457 - 71、GB 1461 - 78、GB 1460 - 78 测试；水压爆破试验按照 GB 6058 - 85 进行单循环水压爆破；固化度采用溶剂萃取法测定；粘度采用 DNJ-1 型旋转粘度计测试。

2 结果与讨论

2.1 环氧胶基体配方设计

2.1.1 环氧及增韧剂、稀释剂选择

环氧树脂：按照低毒、力学和热学综合性能优良、来源广泛、价格低廉原则选择，优先选用 618、601 环氧树脂。

增韧剂、稀释剂：水容器使用时不断受到波动的内压力冲击，缠绕层必须具有较高的冲击强度才能保证长期使用而不受冲击破坏，因此，需要提高基体环氧树脂固化物的韧性。本文中选用 6360 作为增韧剂。6360 属于三官能度液体低分子环氧树脂，粘度低，兼具稀释作用。因分子结构中含有醚键和柔性链节，与环氧 618、601 混合物固化后，在网络链结构中增加了柔性链节，改变了交联网络结构。因此，通过改变环氧固化物交联网络结构提高了固化物韧性和冲击强度[5~7]。此外，6360 自身还是一种低粘度活性稀释剂。因此，选用 6360 作为增韧剂、稀释剂。

2.1.2 固化剂选择

适宜湿法缠绕工艺的环氧固化剂室温下最好是液态，这样可以有效地降低体系粘度，利于缠绕操作。由于酸酐类固化剂固化温度过高(100 ℃以上)不适合以 PE 为内衬水容器缠绕；液体胺类固化剂适宜湿法缠绕工艺的也不多，常用的液体胺类固化剂，如 EDA、DTA、DAA、593、T-31、IPDA、MDA、三亚已基四胺等要么粘度高、毒性大，要么固化温度高，固化物脆性大，要么价格高或者凝胶时间太短导致体系常温下粘度增加很快。有的液体胺固化剂如上海树脂厂的 5618 和 5784，虽粘度低，低温固化，但固化物颜色不符合设计要求(规定为金黄色)。因此，以上固化剂均不适合水容器湿法缠绕工艺使用。适合水容器缠绕的液态固化剂要求室温下和环氧难反应，这样会有足够长的凝胶期以保证缠绕正常进行，而在中低温下加热则能凝胶、固化[8]。根据以上要求，试验了 15 种固化剂，最后确定催化型固化剂 WF-BT，它是用 PU 经化学结构交联增韧改性的催化型液体固化剂，固化环氧后，在固化物网络中引入柔性链节，在不损失刚性的同时提高了固化物韧性。该液态固化剂粘度很低，气味小，呈淡黄色，毒性低，无溶剂，35 ℃下与环氧树脂很难反应，50～65 ℃数小时即可固化，反应平稳，不产生放热高峰，固化 5 h 后，经测定固化度达 85 %。而且固化物颜色满足设计要求。但是 WF-BT 固化环氧后，表干效果不佳，有些发粘。当加入小于 5.0 %的低分子量聚酰胺 651 配合使用，表干效果很好。

经实验研究出改性环氧树脂基体配方见表 1。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　水容器湿法缠绕环氧树脂配方

Table 1　Epoxy for water treatment with wet fiber-winding

No.	618、601/ g	WF-BT/ g	6360/ g
1	100	8	
2	100	12	8
3	90	15	15
4	100	15	

2.2　环氧树脂固化物力学性能

将表 1 树脂配方浇铸体试样进行力学性能测试，测试结果见表 2。

上述四个配方浇铸体力学性能测试，发现固化剂 WF-BT 用量对树脂固化物力学性能影响并不显著，因为它属于催化型固化剂，反应时与环氧官能团间并无严格的比例关系。当用量为 15 %时，再加入 15 份增韧稀释剂 6360 后，可获得较佳力学性能。固化物断裂延伸率和冲击强度分别增加了 25 %和 38 %，可见加入 6360 后树脂韧性提高。此外，拉伸强度、弯曲强度均有所提高，而拉伸模量、压缩强度有所下降。因为稀释剂 6360 是脂肪簇三环氧树脂化合物，加入到环氧 618、601 中后与环氧均匀混合，共同固化，形成了类似互穿网络状结构，使固化物网络结构中分布着多个含醚键的柔性链节，固化后交联密度下降，断裂韧性明显提高，固化物拉伸强度、弯曲强度均有所改善。根据上述不同试样的力学性能测试，优先选择 No. 3 作为湿法缠绕配方。

2.3　湿法缠绕配方粘度及其使用稳定性

对湿法缠绕而言，树脂粘度必须控制在一定范围内，易于玻璃纤维浸润。若缠绕过程中粘度升高过快，则玻纤难以浸润，树脂易夹带气泡，空隙率及树脂含量增大，最终影响缠绕层力学性能。因此，控制树脂体系粘度变化很重要[9]。本文中探讨了 20 ℃下环氧-固化剂体系粘度随时间变化情况见图 1。由图 1 可见，树脂体系初始粘度为 0. 6 Pa ·s，8 h 后升高到 1. 88 Pa ·s，增加了 1. 26 Pa ·s，在前 5 h 内粘度上升并不明显，说明该树脂体系中固化剂和环氧反应活性很低，在20 ℃下有效使用期很长，完全适用于湿法缠绕使用。

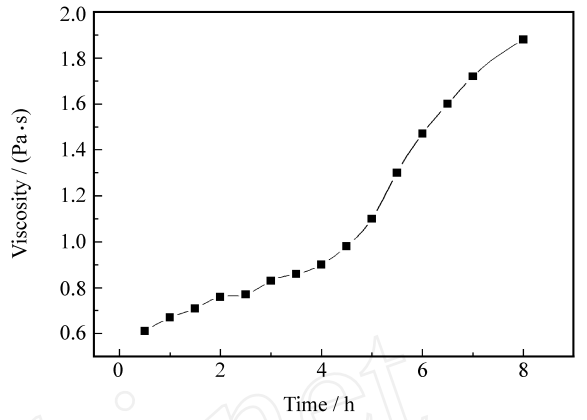

图 1　20 ℃粘度与时间关系图

Fig. 1　Relation of viscosity to time of the epoxy system at 20 ℃

2.4　环氧树脂体系固化度

固化反应是整个缠绕工艺过程中的关键部分，固化条件对复合材料的诸多性能有重要影响。固化条件主要由固化剂的性能决定，结合 WF-BT 固化剂自身性能，分别在 50 ℃、60 ℃、65 ℃下固化，测试固化度来确定适宜的固化工艺。由图 2 可见，在 60 ℃下固化 6 h 后，树脂固化度达 85 %，满足力学性能要求。

2.5　NOL 环复合材料力学性能

NOL 是一种单向纤维缠绕成型的复合材料环形试验件，它既能考核浸胶缠绕工艺参数实施情况，又能判定纤维/ 树脂基体界面之间的浸润性及粘结性，还能反映复合材料受到剪切及拉伸破坏时传递应力的能力，能为纤维缠绕压力容器提供最基础的工艺参数。将 No. 3 配方按照标准制作 NOL 环，湿法缠绕制作的玻纤增强改性环氧树脂的 NOL 环力学性能测试见表 3。可见，NOL 环复合材料平均拉伸强度和剪切强度、弯曲强度分别为 1109 MPa、37 MPa、1260 MPa。说明改性树脂基体胶液对玻璃纤维浸润性良好，基体与纤维之间界面粘结性较好，能很好地传递应力，更好地发挥玻璃纤维高比模量、高比强度的特性。

表 2　环氧树脂配方浇铸体力学性能

Table 2　Mechanical properties of epoxy cast

No.	Tensile strength/ MPa	Tensile modulus/ GPa	Breaking extension rate / %	Impact strength/ (kJ ·m^{-2})	Bending strength/ MPa	Bending modulus/ GPa	Compression strength/ MPa	Compression modulus / GPa
1	67. 8	2. 7	3. 0	18	114	2. 88	97	1. 28
2	76. 2	3. 1	3. 6	26	120	3. 29	102	1. 32
3	77. 7	2. 6	4. 5	36	126	3. 07	80	0. 99
4	68. 5	2. 4	2. 8	17	104	3. 12	114	1. 45

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

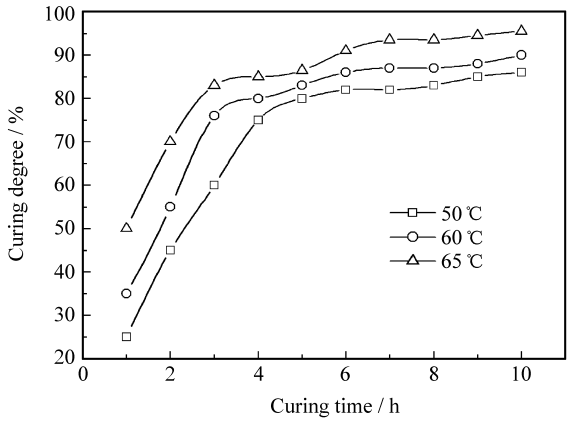

图 2 No. 3 树脂体系固化度与固化时间关系

Fig. 2 Curing degree of No. 3 epoxy system at different temperatures

表 3 单向 NOL 环力学性能

Table 3 Mechanical properties of modified epoxy/ glass fiber composites

No.	Tensile strength/ MPa	Tensile modulus/ GPa	Shear strength/ MPa	Bend modulus/ MPa
1	1100	52	34	1240
2	1120	61	40	1280
3	1108	55	37	1260
Average value	1109	56	37	1260

2.6 耐疲劳、爆破试验

水容器正常使用压力为 0.6 MPa，按照水容器产品制作规范在 WSEIV-127 型四维缠绕机上缠绕了两个 1054 型水容器，固化后进行水压耐疲劳试验和水压爆破试验。

2.6.1 水压疲劳实验

在 1.0 MPa 水压下水容器筒身段薄壁缠绕壳体未出现环向树脂开裂现象，证明树脂韧性好，抗开裂能力较强。在 0～0.6 MPa 循环水压下进行疲劳实验，水容器在承受疲劳次数达 5 万次疲劳实验，一切完好无损，并在实际应用中得到验证。

2.6.2 爆破实验

取两个 1054 型水容器进行水压爆破试验，爆破性能见表 4，爆破图片见图 3 所示。

表 4 水处理容器爆破试验结果

Table 4 Blast experimental results of water treatment pressure vessel

No.	1	2	Average value
Design blast pressure/ MPa	4.2	4.2	4.2
Blast pressure/ MPa	4.5	5.0	4.75
The strength conversion rate of cyclic fiber/ %	78.2	81.3	79.8
Blast place	Low section of vessel		

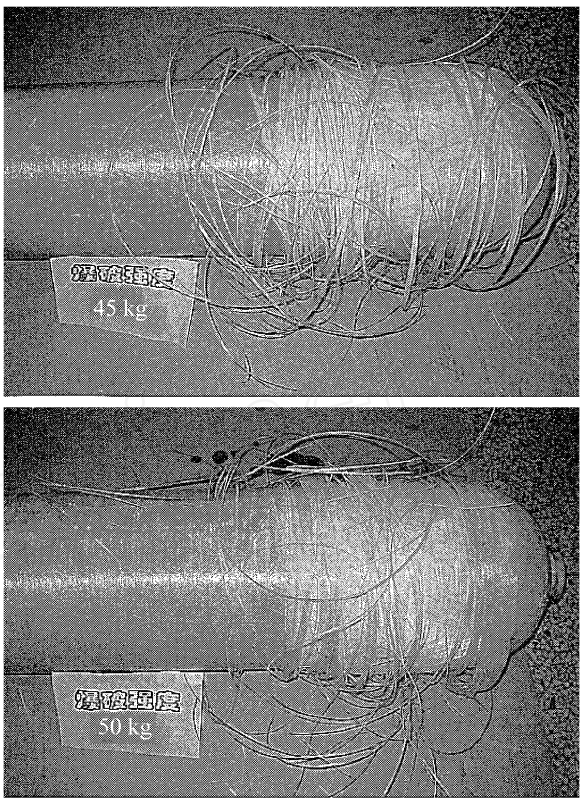

图 3 水处理容器爆破实验结果局部照片

Fig. 3 Photos of blast results of water treatment pressure vessel

由表 4 可见，由该环氧树脂基体湿法缠绕的水容器，压力试验结果重现性较好，爆破强度高，纤维强度转化率平均值为 79.8 %。其原因为树脂基体自身韧性较好，以及采用湿法缠绕减少了纤维间的磨损，使纤维强度转化率得以较充分发挥[10,11]。此外，该树脂对纤维浸润性好，二者之间界面粘结性好，所以纤维强度转化率较高。

3 结 论

研究开发的以 PE 塑料为内衬湿法缠绕水容器壳体用改性环氧树脂体系在常温下粘度低，适用期长，凝胶、固化温度较低，浇铸体力学性能及 NOL 力学性能优异。由于该树脂韧性较好，与玻纤界面粘结强度高，玻璃纤维强度转化率较高，所制得的水处理容器爆破强度高，耐疲劳性能好。此外，相对于目前使用的其它类型湿法缠绕环氧配方成本较低。试验表明，该改性环氧树脂基体完全满足水处理容器湿法缠绕成型要求。

参考文献：

[1] Rosato D V, Grove C S. 纤维缠绕玻璃钢[M]. 北京：建筑

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

工业出版社, 1975.
Rosato D V, Grove C S. Glass-steel of Fiber-Winding [M]. Beijing: Building Industry Publishing Company, 1975.

[2] 陈 平, 刘胜平. 环氧树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
Chen Ping, Liu Shengping. Epoxy Resins [M]. Beijing: Chemistry Industry Publishing Company, 1999.

[3] 王 斌, 谢瑞广, 丘哲明. 一种湿法缠绕用中温固化环氧树脂体系[J]. 化学与粘合, 2003(6): 271.
Wang Bin, Xie Ruiguang, Qiu Zheming. A system of epoxy resins solidified middle temperature with wet-winding [J]. *Chemistry and Adhesion*, 2003(6): 271.

[4] Urbaczewski-Espuche E, Gerard F F, Pascault J P, *et al*. Toughness improvement of an epoxy/anhydride matrix influence on processing and fatigue properties of unidirectional glass-fiber composites [J]. *J Appl Polym Sci*, 1993, 47(6): 991 - 1002

[5] 王 伟. 环氧树脂固化技术及其固化剂研究进展[J]. 热固性树脂, 2001, 16(3): 29 - 33.
Wang Wei. The research development of curing technology and curing agents for epoxy resin [J]. *Thermosetting Resin*, 2001, 16(3): 29 - 33.

[6] 周文英, 李海东, 谷宏治. 水处理容器湿法缠绕用环氧树脂体系[J]. 纤维复合材料, 2004, 21(1): 15 - 17.
Zhou Wenying, Li Haidong, Gu Hongzhi. Epoxy resin system for pressure vessels for water treatment with wet filament winding [J]. *Fiber Composites*, 2004, 21(1): 15 - 17.

[7] Wei J, Hawley M C, Delong J D. Comparison of microwave and thermal cure of epoxy resins [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1993, 33(17): 1132 - 1140.

[8] Davalos Julio F, Zipfel Michael G, Qiao Pizhong. *et al*. Feasibility study of prototype GFRP-reinforced wood railroad crosstie [J]. *J Composites for Construction*, 1999, 3(2): 92 - 100.

[9] 周文英, 李文泉, 李 睿. 水处理容器缠绕不饱和聚酯体系研究 [J]. 热固性树脂, 2002, 17(5): 25 - 27.
Zhou Wenying, Li Wenquan, Li Rui. Study on UPR system used in wound vessel for water treatment [J]. *Thermosetting Resin*, 2002, 17(5): 25 - 27.

[10] 陈 平, 蹇锡高, 陈 辉. 碳纤维复合材料发动机壳体用韧性环氧树脂基体研究[J]. 复合材料学报, 2002, 19(2): 24 - 26.
Chen Ping, Jian Xigao, Chen Hui. Study of toughened epoxy resin matrix for carbon fiber composite motor case [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2002, 19(2): 24 - 26.

[11] Fu B, Hawley M C. Comparative study of continuous-power and pulsed-power microwave curing of epoxy resins [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2000, 40(10): 2133 - 2143.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net