

芳纶Ⅲ纤维及其复合材料制品研究进展

侯 晓¹, 张 炜¹, 王风德², 王路仙³, 王 斌⁴

(1. 中国航天科技集团公司第四研究院, 陕西 西安 710025)

(2. 中蓝晨光化工研究院有限公司, 四川 成都 610041)

(3. 中国航天科技集团公司第四研究院 41 所, 陕西 西安 710025)

(4. 中国航天科技集团公司第四研究院 43 所, 陕西 西安 710025)



侯 晓

摘 要: 介绍了国产芳纶Ⅲ纤维的制作过程、力学性能和表面状态, 复合材料性能采用 NOL 环、单向板及其复合材料容器进行试验。结果表明, 芳纶Ⅲ纤维复合材料压力容器性能水平已达到国外同类纤维性能水平。芳纶Ⅲ纤维复合材料可以应用于高性能的航天产品, 是我国目前可以开展工程应用的最高水平的国产纤维复合材料。

关键词: 芳纶Ⅲ纤维; 复合材料; 制品性能

中图分类号: TQ342⁺.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)12-0059-04

Development of Aramid Fiber III Reinforcement and Its Composite Products

HOU Xiao¹, ZHANG Wei¹, WANG Fengde², WANG Luxian³, WANG Bin⁴

(1. The 4th Academy of CASC, Xi'an 710025, China)

(2. Research Institute of Chemical Industry, China Blue-star Company, Chengdu 610041, China)

(3. The 41st Institute of the 4th Academy of CASC, Xi'an 710025, China)

(4. The 43rd Research Institute of the 4th Academy of CASC, Xi'an 710025, China)

Abstract: Manufacturing process, mechanical properties and surface properties of homemade Fanglun III fiber are introduced. Using Fanglun III fiber and epoxy resin system, the properties of NOL ring, unidirectional laminate and fiber wound composite vessel were studied. The results show that the performance of Fanglun III fiber wound composite vessel is comparable with that in advanced countries. Fanglun III fiber composite will be largely applied in aerospace industry relying on its uniquely special properties, and the fiber composite developed is of the highest level among homemade products for engineering application in China at present.

Key words: Fanglun III fiber; composites; product properties

1 前 言

芳纶一般指芳香族聚酰胺纤维, 其比强度、比模量优于高强度玻璃纤维, 作为航天航空用复合材料的增强材料具有明显的优势。目前, 许多国家的固体火箭发动机壳体都使用了芳纶纤维, 同时其还被大量地用于制造飞机的部件, 如发动机舱、中央发动机整流罩、机翼与机身整流罩等^[1]。

1966 年美国杜邦公司首先研制出了 Kevlar 芳纶纤维, 1971 年实现了工业化生产; 俄罗斯 20 世纪 80 年代初在 Kevlar 芳纶纤维的基础上, 引入了芳杂环结构, 研

制出了一种各项性能远高于 Kevlar 纤维的 APMOC 芳纶纤维; 我国于 20 世纪 80 年代初研制出近似于 Kevlar 结构的芳纶 I 纤维(命名为芳纶 14)、芳纶 II 纤维(命名为芳纶 1414)^[1], 但各项性能与 Kevlar 49 相比还有一定差距。芳纶 III 纤维是我国中蓝晨光化工研究院(以下简称晨光院)近期自主研制的三元共聚纤维, 类似于俄罗斯的 APMOC 纤维, 性能明显优于 Kevlar 49^[2-6]。晨光院于 1998~2002 年陆续完成芳纶 III 纤维的小试、中试研究工作, 解决了中试聚合和纺丝的关键技术, 2004 年开始 5 t/a 高性能芳纶 III 纤维装置建设, 目前已基本实现工业化生产。

中国航天科技集团第四研究院一直用国产芳纶纤维进行复合材料应用研究工作, 晨光院芳纶 III 纤维经过连续 12 个批次(每批次重量大于 100 kg)的性能研究, 其复

丝拉伸强度达 4 200 MPa 以上, 拉伸模量达到 130 GPa 以上, 伸长率达到 3.2% ~ 4.1%; ϕ 1 400 mm 容器效率 (pV/Wc) ≥ 30 km, 超过 kevlar 纤维、达到俄罗斯 APMOC 水平。表明芳纶 III 纤维具备在工程上应用条件, 是国内具备工程应用的最高性能水平的纤维。

2 芳纶 III 纤维

2.1 芳纶 III 纤维制作过程与结构特点

芳纶 III 树脂是采用第三单体 (M3) 部分取代对苯二胺 (PPDA) 与对苯二甲酰氯 (TPC) 进行低温溶液缩聚反应制备的三元共聚物, 该反应是在强极性溶剂 DMAC 和助溶剂 LiCl 存在下进行的。芳纶 III 树脂原液经过纺丝、热处理制得芳纶 III 纤维, 其生产工艺流程见图 1。

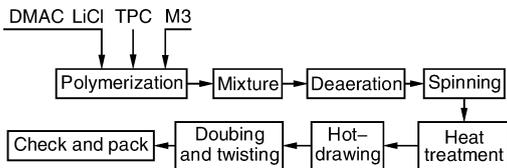


图 1 芳纶 III 纤维的生产工艺流程

Fig. 1 Produce processing of Fanglun III fiber

芳纶 III 纤维的高结晶、高取向的超分子结构, 是其具有高强高模性能的重要原因。芳纶 III 纤维取向结构的形成是在纺丝和热处理过程中分步形成的, 即经纺丝拉伸后, 原丝具备了相当的取向度, 但分散性较大, 再经热处理后趋向一致。芳纶 III 纤维大分子链在经历高温热处理后规整化排列形成结晶, 结晶单元沿应力场形成取向, 芳纶 III 纤维结晶度达 63.8%, 直接导致其弹性模量的提高。

2.2 芳纶 III 纤维性能

拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率在纤维浸胶状态下按照 GJB348-87 芳纶复丝拉伸性能测试方法·浸胶法标准测试, 试验在标准环境 (温度 25 °C 左右, 相对湿度 50% \pm 5%) 下进行。

芳纶 III 纤维的杂环结构使其比普通对位芳纶 II 具有更高的强度和模量, 与其它几种芳纶纤维的性能对比见表 1。

表 1 芳纶 III 与其它几种芳纶纤维的性能指标对比

Table 1 Performance comparison of Fanglun III and other type aramid fibers

Performance index	Fanglun I	Fanglun II	Fanglun III	Kevlar 49
Density/g · cm ⁻³	1.43	1.43	1.45	1.45
Tensile strength/GPa	2.7	3.0	4.5	3.3 ~ 3.6
Tensile module/GPa	176	103	130	134
Elongation at break/%	1.45	2.7	3.2 ~ 4.1	2.5

2.3 芳纶 III 纤维表面状态

根据复合材料的界面理论, 纤维与树脂基体之间的粘接质量直接影响着复合材料的性能, 同时也决定了载荷能否顺利在纤维和树脂间传递, 纤维能否发挥出其承担力学载荷的能力。界面粘接的好坏与纤维表面的状态直接相关。

采用扫描电子显微镜 (SEM) 研究了纤维的表面形态, 见图 2, 结果表明芳纶 III 纤维表面缺陷较多。用原子力显微镜 (AFM) 研究了芳纶 III 纤维的表面状态, 见图 3, 可以看出芳纶 III 纤维表面缺陷较多, 既有沟槽、又有积瘤等。研究还表明, 芳纶 III 纤维表面极性基团含量少, 表面能偏低。

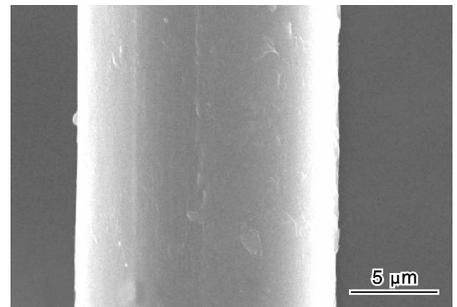


图 2 芳纶 III 纤维的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of Fanglun III fiber

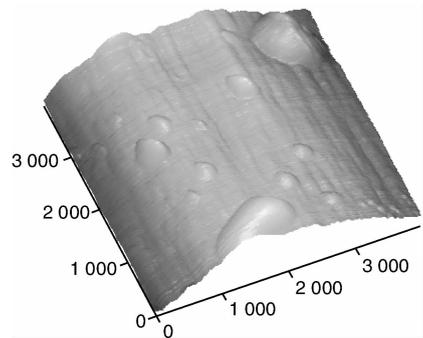


图 3 芳纶 III 纤维的 AFM 照片

Fig. 3 AFM image of Fanglun III fiber

3 芳纶 III 复合材料研究

3.1 预浸胶带成型

目前, 纤维缠绕复合材料制品采用的成型工艺有预浸法和湿法 2 种。预浸法缠绕成型工艺要求首先将纤维浸渍树脂胶液制成预浸胶带, 再用预浸胶带按设计要求缠绕成所要求的制品, 然后固化成型。影响预浸胶带性能的工艺因素很多, 如烘纱时间、退纱张力、排纱及导纱装置、浸胶时间、浸胶速度、胶液浓度、烘干温度、烘干时间、收卷张力、环境温湿度等。

按照 GB6057 预浸胶带拉伸强度试验方法测试了芳纶 III 纤维预浸胶带的断裂强力, 580 tex, 2 团纱预浸胶带断裂强力分布在 3 059 ~ 3 731 N 之间。根据纤维浸胶前、后质量的变化, 计算预浸胶带的含胶量, 经实测含胶量分布在 33.5% ~ 34.5% 之间较为合理。预浸胶带经过一定温度、时间烘烤后, 根据去除挥发性物质前、后的质量变化, 计算出预浸胶带的挥发份含量。采用芳纶 III 纤维制备预浸胶带, 经实测缠绕试验壳体的预浸胶带的挥发份含量分布在 1.2% ~ 1.7% 之间较为合理。

3.2 复合材料力学性能

NOL 环是一种单向纤维增强复合材料, 是综合考虑复合材料性能的环形试验件, 通过 NOL 环性能试验可判定纤维与树脂配方的界面浸润性、粘接性及在受力状态传递应力的能力。NOL 环直径 $\phi 150$ mm, 试件宽度 6 ± 0.2 mm, 试件厚度 1.5 ± 0.1 mm。通过径向拉伸实验可以测出材料的拉伸强度; 通过径向截取弦长 18 ~ 21 mm 的弧型试件, 用短梁法可测试材料的剪切强度, 试验按 GB1461 - 88 标准进行。芳纶 III 纤维干法环氧树脂配方体系制作的 NOL 环拉伸强度达到 2 210 ~ 2 330 MPa, 剪切强度达到 47.5 ~ 51.4 MPa。

按照 GB3354 - 82 测试复合材料板型件, 0° 方向拉伸强度达到 1 812 ~ 1 930 MPa、拉伸模量达到 81.1 ~ 84.0 GPa, 90° 方向拉伸强度达到 9.4 ~ 10.9 MPa、拉伸模量达到 3.2 ~ 4.0 GPa。

4 芳纶 III 纤维压力容器研究

4.1 $\phi 150$ mm 压力容器

在 NOL 环制作的基础上, 对用预浸法制作的芳纶 III/环氧树脂基复合材料 $\phi 150$ mm 压力容器(连续 6 个批次的纤维、共计 18 个容器)进行了研究, 探索了缠绕张力、胶带含胶量等工艺参数的合理性, 获得了最好的容器综合性能(见图 4), 其容器特性系数 ≥ 38 km。



图 4 芳纶 III 纤维 $\phi 150$ mm 容器爆破形貌

Fig. 4 Failure mode of $\phi 150$ mm Fanglun III fiber composite vessel after hydroburst test

4.2 $\phi 480$ mm 压力容器

在 $\phi 150$ mm 容器工艺考核的基础上, 通过对芳纶 III 纤维 $\phi 480$ mm 容器缠绕成型工艺的研究, 成功探索

了芳纶 III 纤维预浸胶带制备、缠绕、固化工艺参数。 $\phi 480$ mm 容器(连续 3 个批次的纤维、共计 9 个容器)特性系数达到 33.1 ~ 33.9 km(见图 5)。

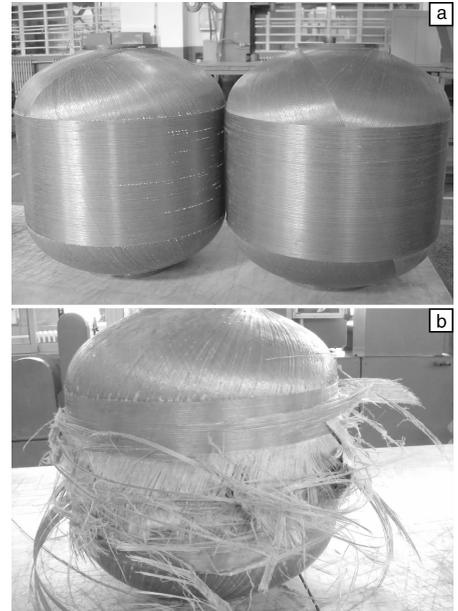


图 5 芳纶 III 纤维 $\phi 480$ mm 容器水压爆破前后形貌
Fig. 5 Photographs of $\phi 480$ mm Fanglun III fiber composite vessel before and after hydroburst test

4.3 大尺寸芳纶 III 纤维压力容器

选取芳纶 III 纤维股纱线密度 580 tex, 2 团纱预浸法制作了直径分别为 $\phi 1 400$ mm, $\phi 2 000$ mm 的压力容器, 通过水压爆破试验, 获得芳纶 III 纤维 $\phi 1 400$ mm 容器特性系数 ≥ 30.0 km, 纤维强度转换率 ≥ 0.64 ; $\phi 2 000$ mm 容器特性系数 ≥ 29.0 km, 纤维强度转换率 ≥ 0.60 ; 表明芳纶 III 纤维复合材料压力容器的性能水平与国外同类纤维的水平相当。不同芳纶纤维系列压力容器特性系数比较见表 2。

表 2 不同芳纶纤维容器特性系数比较(km)

Table 2 Comparison of composite vessel performance factors between different aramid fibers(km)

Diameter/mm	Fanglun II	Kevlar 49	APMOC	Fanglun III
$\phi 150$	25.0 ~ 27.0	27.7 ~ 30.0	38.0 ~ 39.6	38.2 ~ 39.8
$\phi 480$	-	23.0 ~ 25.0	32.6 ~ 34.0	33.1 ~ 33.9
$\phi 1 400$	-	22.0 ~ 24.0	28.2 ~ 29.0	30.0 ~ 30.6
$\phi 2 000$	-	-	28.8 ~ 30.0	29.0 ~ 30.2

5 结 语

国产芳纶 III 纤维及其复合材料制品工艺已逐步走向成熟, 我国已经完全掌握了高性能芳纶纤维及其复合材

料应用技术。

(1) 连续 12 个批次芳纶 III 纤维 (每批次重量大于 100 kg) 的性能测试结果表明, 纤维产品一致性好, 5 t/a 高性能芳纶 III 纤维装置运行正常, 可以生产出合格的芳纶 III 纤维。

(2) 通过在复合材料制品上的应用研究表明, 芳纶 III 纤维性能稳定, 达到国外同类纤维水平。

(3) 芳纶 III 纤维表面光滑、活性基团偏少, 造成芳纶 III 纤维与环氧树脂之间的浸润性较差, 还需进一步加强芳纶 III 纤维复合材料工艺性能研究。

(4) 高性能芳纶 III 纤维若在航空、航天复合材料领域内大量应用, 将为我国取得重大的社会和经济效益。

参考文献 References

[1] Yu Yane(余艳娥), Tan Yanjun(谭艳君). 新型高性能纤维——芳纶[J]. *Hi-Tech Fiber & Application*(高科技纤维与应用), 2004, 29(5): 37-39.

- [2] Peng Tao(彭涛), Guo Linghong(郭灵虹), Fu Xu(傅旭), *et al.* 样品倾斜的 X-射线衍射法分析芳纶 III 纤维径向结构[J]. *Fiber Research*(合成纤维), 2005(6): 21-24.
- [3] Liu Qingbei(刘庆备), Mei Lichao(梅李超), Sun Youde(孙友德). 超级芳纶 III 的特性简介[J]. *Hi-Tech Fiber & Application*(高科技纤维与应用), 2008, 33(5): 7-10.
- [4] Liu Qingbei(刘庆备), Mei Lichao(梅李超), Chai Xinping(柴新平). 影响芳纶 III 复合性能主要因素的探讨[J]. *Hi-Tech Fiber & Application*(高科技纤维与应用), 2009, 34(4): 22-23.
- [5] Zhou Yuxi(周玉玺), Zeng Jinfang(曾金芳), Wang Bin(王斌). 芳纶 III 与 Kevlar-49 纤维组成、结构与力学性能的对比如[J]. *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺), 2007(3): 71-73.
- [6] Wang Bin(王斌), Cui Hong(崔红), Zhou Yuxi(周玉玺), *et al.* 新型国产芳纶 III 纤维的性能实验研究[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*(固体火箭技术), 2006, 29(5): 377-379.

“涂层导体制备技术发展趋势论坛”在西安召开

2010 年 12 月 21 日, “涂层导体制备技术发展趋势论坛”在西安经开区经发会馆隆重举行。本次论坛由中国材料研究学会超导材料技术委员会与西安经济技术开发区管委会联合主办, 西北有色金属研究院、西部超导材料科技有限公司承办, 《中国材料进展》杂志社协办, 是我国涂层导体制备技术的一次高水平的盛会。

论坛开幕式由西部超导材料科技有限公司副总经理刘向宏教授主持, 出席本次论坛的有中国材料研究学会名誉理事长、中国工程院院士周廉, 中国科学院院士甘子钊, 国家科技部高科技中心副主任刘燕美, 科技部高科技中心材料处副处长蒋志君, 陕西省科技厅副厅长邱义路, 西安经济技术开发区党工委书记、管委会主任郭学民, 863 计划新材料领域专家组组长、中科院化学所研究员徐坚, 863 计划新材料领域专家组成员、重庆大学刘庆教授, 973 超导项目首席科学家、中科院物理所闻海虎教授以及来自清华大学、中科院物理所、中科院电工所、北京有色金属研究总院、电子科技大学、西南交通大学、上海交通大学、上海大学、北京工业大学、西北有色金属研究院等单位的专家和西安经开区管委会、西安经开区新材料产业联盟的多名代表。

论坛开幕式上, 周廉院士发表重要讲话, 他分析了超导材料目前的研究现状以及未来的发展趋势, 认为二代超导材料的研究是当今国际上非常重要的材料应用研究课题, 希望与会专家对超导材料的涂层超导制备技术进行综合评价, 更好地解决理论研究和应用之间存在的技术难点, 同时应注重软实力的提高, 把基础研究与应用相结合, 为国家 973、863 计划提供一定的借鉴作用。

开幕式后, 与会专家学者对中国超导事业的研究方向进行了热烈的讨论并形成相关决议和意见。本次论坛聚集了超导材料研究领域的知名专家, 为超导材料工作者的交流搭建了大平台, 更为促进超导材料深层次、多方位的快速发展起到积极的推动作用。

(本刊通讯员)

