

# 芳纶纸基复合材料研究进展及关键技术

陆赵情 张美云 王志杰 吴养育 代攀

(陕西科技大学陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 西安 712081)

**文 摘** 论述了芳纶纸基复合材料的国内外研究发展状况,主要成分芳纶短切纤维和芳纶沉析纤维的结构、特点及其合成工艺,介绍了芳纶纸基复合材料在航天航空领域的应用情况,并就其开发过程中所涉及的关键技术进行了分析总结。

**关键词** 芳纶纸,复合材料,组成,性能,用途

## Progress and Technological Key of High Performance Aramid Paper Reinforced Composites

Lu Zhaoqing Zhang Meiyun Wang Zhijie Wu Yangyu Dai Pan

(Shaanxi Province Key Laboratory of Papemaking Technology and Special Paper Development,  
Shannxi University of Science and Technology, Xi'an 712081)

**Abstract** Aramid paper materials is one of the most top-grade insulating materials at present, which is able to bear high temperature and is the special chemical fiber paper with the fastest developing speed in the world. Meantime, it is also the important basic material in the field such as aviation and aerospace. In this paper, the form and properties of the aramid fiber are described.

**Key words** Aramid paper, Composite material, Composition, Performance, Application

### 1 引言

芳纶纸基复合材料(以下全文简称芳纶纸)是制造飞机雷达罩的理想材料。使用芳纶纤维纸制造的蜂窝材料,可大幅度提高飞机构件刚度、减轻质量并可满足透波性能等特种功能要求<sup>[1]</sup>。

采用芳纶纤维及它与吸波性能优异的碳纤维、宽频透波性能优良的石英纤维等无机纤维混杂制作纸基材料,可以实现结构轻质化的要求<sup>[2~7]</sup>。

### 2 国内外研究现状和发展趋势

#### 2.1 国外研究现状和发展趋势

芳纶纸制备技术,目前只有美国杜邦公司和日本帝人公司等少数企业能生产<sup>[6,8~10]</sup>。美国杜邦公司早在20世纪60年代末就开发出Nomex芳纶纸<sup>[11]</sup>,Nomex芳纶纸410的典型力学性能见表1<sup>[2~3]</sup>,典型电气性能见表2。由于该材料具有较高的强度和模量,被广泛用于飞机雷达罩、侧翼、进气口、机窗以及舱门等轻质次受力结构部件中。

收稿日期:2006-03-13;修回日期:2006-04-24

基金项目:“十五”科技攻关项目(2001BA319C);陕西科技大学自然科学基金(zx04-02)

作者简介:陆赵情,1979年出生,博士研究生,主要从事纸基复合材料的研究工作

表 1 杜邦公司 Nomex 芳纶纸 410 的典型力学性能<sup>[12-13]</sup>

Tab 1 Mechanical capability of aramid paper 410

定量 /g · m <sup>-2</sup>	厚度 /mm	抗张强度 /N · cm <sup>-1</sup>		伸长率 /%		撕裂度 /N	
		纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向
41	0.06	43	18	11	8	0.7	1.6
64	0.08	70	34	11	9	1.2	2.3
115	0.13	140	70	16	13	2.4	5.1
173	0.18	228	114	19	15	3.6	7.1
248	0.26	306	149	20	16	5.1	9.9
309	0.31	385	201	23	19	6.5	12.3

表 2 杜邦公司 Nomex 芳纶纸 410 的典型电气特性参数

Tab 2 Dielectric capability of aramid paper 410

定量 /g · m <sup>-2</sup>	厚度 /mm	耐压强度 /kV · mm <sup>-1</sup>	相对介电常数 (60 Hz)	介电损耗角正切 (60 Hz)
41	0.06	17	1.6	0.004
64	0.08	21	1.6	0.005
115	0.13	25	2.4	0.006
173	0.18	33	2.7	0.006
248	0.26	31	2.7	0.006
309	0.31	33	2.9	0.007

进入 90 年代后,随着战争格局向信息化的演变,各种新型雷达、先进探测器以及精确制导武器的问世,对军用飞行器构成了极为严重的威胁。提高武器的精确制导并有效地躲避敌方雷达的探测,提高飞行器的生存力和战斗力,对于战争的胜负具有决定性作用。而隐身技术中的关键之一便是结构材料的隐身。由于芳纶纸质轻、宽频透波性好、高强、高模,国外大多采用以芳纶纸为芯材的蜂窝结构复合材料来制作隐身材料,并且在新型飞行器上已经得到广泛的应用,如 B-2 轰炸机的机翼蒙皮就采用了此类材料<sup>[14-15]</sup>。

## 2.2 国内研究现状和发展趋势

以前的蜂窝结构芯材主要以玻璃布或铝为原料。由于芳纶纸具有优异的特性,使之在航空航天技术中得到广泛应用,进而部分取代了玻璃布或铝材蜂窝结构芯材。北京航空材料研究院于 1981 年开始芳纶纸蜂窝结构芯材的研制,并引进了先进的蜂窝结构芯材关键加工设备,使芳纶纸蜂窝结构芯材国产化,已应用于生产众多军机和正在研制的新型战机中。但是真正用作航空航天蜂窝结构芯材的芳纶纸在国内基本上是空白。

我国自 70 年代以来,对芳纶纸开展了大量研制工作。直到 20 世纪末,国内的芳纶纤维、浆粕质量仍难以满足抄造蜂窝复合结构用芳纶纸的要求。通过近三个五年计划对芳纶纸的攻关,在制造工艺和产品性能上有了很大提高,积累了一定经验,能满足

强度要求不高领域的使用要求。

近年来,国内中蓝晨光化工研究院以及东华大学等单位开展了芳纶纤维的开发及研制工作,但只停留在实验室阶段,离形成产业化产品还有相当遥远的距离。同时国内相关企业,如山东烟台氨纶股份有限公司与广东新会艳彩公司等一些纺织企业积极开展芳纶纤维的生产研究工作,特别是烟台氨纶公司另辟蹊径,在国家的大力支持下,于 2001 年花巨资引进国外先进技术,该公司年产 500 t 的芳纶 1313 产业化工程已经于 2004 年顺利投产,成为我国最大的芳纶纤维生产基地。

陕西科技大学在烟台氨纶股份有限公司完成国家“十五”科技攻关项目“芳纶 1313 纤维产业化技术开发”的基础上,与其共同承担该项目的子项目“芳纶 1313 纤维造纸技术研究及产品开发”,现已顺利完成中试工作,在抄纸和热压两个关键技术上取得了很大进展,完全能满足绝缘用芳纶纸的技术要求。

## 3 芳纶纸组成及生产工艺

芳纶纸由两种形态纤维经湿法抄纸工艺成纸,经热压工艺后成型,两种纤维分别为:短切纤维和沉析纤维。

短切纤维由连续长丝切成的短段纤维。每根都具有相同形状和近似尺寸<sup>[7,16]</sup>。其直径约 0.01 mm,长度约 6.3 mm。以纵横交错紊乱散布于纸页中,起着增强作用,使纸具有较高机械强度和抗撕性

能。

沉析纤维采用特殊方法制成,是不规则的类似植物纤维纸浆形成的微段<sup>[7,16]</sup>。长 1~7 mm,长宽比为 50~1 000,形如撕碎的薄膜条带或拉断的乱丝。它可单独成纸,赋予纸页以纸的通性。两种纤维的电镜图见图 1。

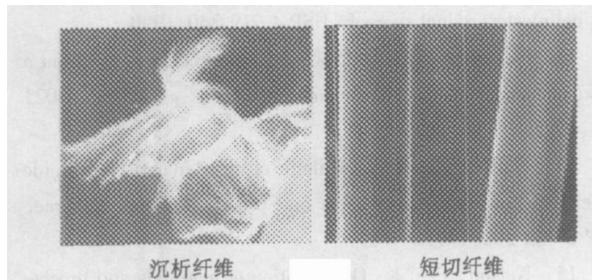


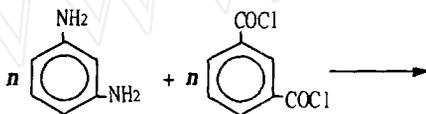
图 1 沉析纤维和短切纤维的外形 1 000 ×

Fig 1 Photos of fibril and floc

芳纶短切纤维常用芳纶树脂经干喷湿纺<sup>[5]</sup>而成,而沉析纤维用芳纶树脂经沉析机沉析而成。

### 3.1 间苯二甲酰氯

间苯二甲酰氯是无色或微黄色结晶,熔点 43~44,沸点 276,相对密度 1.388(73),遇水和醇分解,溶于乙醚等有机溶剂。其制法常用氯化亚砷法,以间苯二甲酸与氯化亚砷反应制得,其反应简式为:



## 4 开发芳纶纸关键技术

### 4.1 纤维表面处理技术

芳纶纸在成纸过程中芳纶纤维之间的结合较差,可对纤维进行等离子体改性来增大接触界面,提高纤维之间物理嵌合力。

### 4.2 纤维在水介质中的分散技术

芳纶纤维对水的润湿性较差,使其在水相中的分散比较困难。此外,为得到高强度的芳纶纸,芳纶短切纤维必须具有足够的长度,但纤维加长在水介质中更易于絮聚,给材料抄造成形带来更大的困难。为解决这些相互制约的技术要求,可以通过对纤维表面进行适当的低温等离子体处理,以及选择高效的分散助剂和适当的水溶性高分子聚合物,提高纤维对水的浸润性以及降低水相体系的表面张力,改善纤维在水相中的絮聚情况。

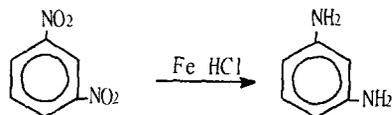
### 4.3 纸页成形技术

芳纶纤维纸页成型的优劣是本课题研究的关



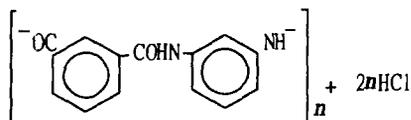
### 3.2 间苯二胺

间苯二胺是白色针状结晶,熔点 65,沸点 285,相对密度 1.139(20),溶于水、酒精、氯仿、丙酮、微溶于醚。其制法常用间二硝基苯铁粉还原法,以铁粉和盐酸将间二硝基苯还原制得,其反应简式为:



### 3.3 芳纶 1313聚合物的缩聚

芳纶 1313的聚合常用界面缩聚法,将间苯二胺溶于含有少量醇接收剂(三乙胺或碳酸钠)的水中,成为水相;另将间苯二甲酰氯溶于四氢呋喃中,成为有机相;然后在室温下将两相剧烈搅拌,于是缩聚反应就在接触界面上发生,只要几分钟,反应即可完成;将反应产物过滤、洗涤、干燥,即得所需聚合物。缩聚的反应式为:



键,成型工艺及装备必须满足该特种长纤维的成纸均匀度、纵横向分布、z向结构等一系列技术指标要求。

### 4.4 热压成形技术

芳纶纸成形之后,纤维之间的结合力很小,材料中的缺陷较多。因此,成形的芳纶纸还必须经过热压使芳纶沉析纤维熔融将芳纶短切纤维粘结在一起,减少纤维之间的空隙,提高纤维之间的结合力才有可能得到高强度的芳纶纸。而在相同的热压工艺条件下,芳纶纤维、芳纶沉析纤维的配比以及纤维几何形状均会影响到最终芳纶纸的物理力学性能。如何根据短切纤维与沉析纤维的组成和纤维的几何形状,确定适当的热压工艺以获得综合性能优良的芳纶纸成为该项研究中的一个关键技术。

## 5 结束语

目前,我国宇航材料用纤维纸全部依赖进口。芳纶纸技术含量高,产品附加值大,课题组在纤维改

性、纸页湿法成形、热压成型等多项关键技术已经取得突破。

### 参考文献

- 1 Jianzhong, Tian Nomex paper t-411 impregnated with adhesive varnish and its application Insulating Materials, 1998; (9): 27
- 2 Jain, Vijayan A, Kalyani Thermally induced structural changes in Nomex fibres Bulletin of Materials Science, 2002; (25): 341 ~ 346
- 3 Villar-Rodil S Studies on pyrolysis of Nomex polyaramid fibers Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001; 58 ~ 59, 105 ~ 115
- 4 陆赵情,张美云.聚芳酰胺纤维纸的研制开发.中华纸业, 2004; (12): 34 ~ 37
- 5 Sullivan, William J. Thin resin-saturable aromatic polyamide paper and process for making same USP 4 992 141, 1991
- 6 Forsten, Herman Hans, Khan et al Flame barrier compositions and their use US P 6 312 561, 2001
- 7 Hesler, Lee James Molded aramid sheets US P 5 998 309, 1999
- 8 Oki, Yasuyuki, Koike et al Heat resistant catalyst sheet and process for producing same USP 6 465 389, 2002
- 9 Hartzler, Jon David Electrically-conductive para-aramid pulp. USP 6 436 236, 2002
- 10 Yamabayashi, Toshiharu, Asagi et al Aromatic polyamide pulp and its production process US P 5 759 348, 1998
- 11 Haines, Dina M, Schuler et al Dispersible aramid pulp. USP 5 171 402, 2002
- 12 Gerber, Milton Method and apparatus for fiberizing and cellulosic product thereof USP 4 919 340, 1990
- 13 Sweeny, Wilfred Process for producing paper from a poly(paraphenylene terephthalamide) fibrous gel USP 5 021 123, 1991
- 14 Hollberg, Peter J, Huette et al Aromatic polyamide paper with thickened edge areas and process for making same USP 5 028 300, 1991
- 15 Nelson, Paul K Optimization of materials and processes on co-cured composite honey comb panels International Sample Technical Conference, 1997: 97
- 16 Hentschel, Robert A. A. Nomex aramid papers endash properties and use TAPPI, 1975; (10): 189

(编辑 任涛)

(上接第 4 页)

- 24 黄剑锋,李贺军,邓飞等.一种微波水热电沉积制备涂层或薄膜的方法及其装置.国家发明专利,专利申请号: 200510096086.3
- 25 Brandle C D, Valentino A J, Berkstresser G W et al Czochralski growth of rare-earth orthosilicates ( $\text{Ln}_2\text{SiO}_5$ ). J. Crystal Growth, 1986; 79(1~3): 308
- 26 Melcher C L, Peterson C A, Schweitzer J S Czochralski growth of rare earth oxyorthosilicate single crystals J. Crystal Growth, 1993; 128(1-4): 1 001
- 27 Zhang S, Wang S, Shen X et al Czochralski growth of rare-earth orthosilicates- $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  single crystals. J. Crystal Growth, 1999; 197(4): 901 ~ 904
- 28 Gonzalez-Ortega J A, Tejada E M, Perea N et al White light emission from rare earth activated yttrium silicate nanocrystalline powders and thin films. Optical Materials, 2005; 27(7): 1 221 ~ 1 227
- 29 Zhang W, Xie P, Duan C et al Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}$ . Chem. Phys Lett, 1998; 292(1): 133
- 30 Ouyang X, Kitai A H, Siegle R. Rare-earth-doped transparent yttrium silicate thin film phosphors for color displays. Thin Solid Films, 1995; 254(1~2): 268
- 31 Lin J, Su Q, Zhang H et al Crystal structure dependence of the luminescence of rare earth ions ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) in  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ . Mater Res Bull, 1996; 31(2): 189
- 32 Chambers J J, Parsons G N. Yttrium silicate formation on silicon: Effect of silicon preoxidation and nitridation on interface reaction kinetics. Appl Phys Lett, 2000; 77(15): 2 385 ~ 2 389

(编辑 任涛)