

# 提高芳纶纤维强度转化率的研究

张淑慧 张 炜 曾金芳

(陕西非金属材料工艺研究所,西安 710025)

**文 摘** 从树脂基体、纤维表面处理、缠绕张力、树脂含量四个方面,研究了提高芳纶纤维强度转化率的方法。结果表明:基体性能对纤维强度转化率影响较大;表面处理可以改善界面性能;缠绕张力及树脂含量最佳取值范围则需通过实验确定。

**关键词** 芳纶纤维,固体火箭发动机,纤维增强复合材料,表面处理,强度转化率

## Improvement on Percentage Translation of Aramid Fiber Strength

Zhang Shuhui Zhang Wei Zeng Jinfang

(Shaanxi Institute of Non-metallic Material and Technology, Xi'an 710025)

**Abstract** Improvement of percentage translation of aramid fiber strength is investigated in detail on resin matrix, surface treatment of fiber, winding tension and resin content. It is indicated that resin matrix has a great influence on the percentage translation of fiber and interface performance can be improved through surface treatment of fibre, while, optimal value of winding tension and resin content should be determined through experiments.

**Key words** Aramid fiber, Solid rocket motor, Fiber reinforced composite material, Surface treatment, Translation of fiber strength

### 1 前言

芳纶纤维应用于固体火箭发动机(SRM)壳体,能大幅度提高容器特性系数( $\frac{PV}{W_c}$ ),减轻发动机消耗质量,提高发动机质量比。20世纪60年代美国杜邦公司率先进行芳纶纤维研制工作,70年代将开发的Kevlar纤维广泛应用于战略导弹MX和 triaxial C4第一、二、三级发动机,潘兴战术导弹以及惯性顶级SRM1。80年代,前苏联研制出强度和模量都比Kevlar49纤维分别高出38%和20%的新一代F-12芳纶纤维,并成功应用于SS-24、SS-25铁路和公路机动洲际导弹的各级发动机复合材料壳体,性能接近美国先进碳纤维复合材料壳体水平<sup>[1]</sup>。

F-12纤维是目前报道中已大规模工业化生产的力学性能最好的芳纶纤维<sup>[2,3]</sup>。但由于该纤维具有高度各向异性,横向强度及模量很低<sup>[4]</sup>,其复合材料在拉伸载荷下,纤维易出现微纤化破坏。大型壳体缠绕应用中,芳纶纤维强度转化率比玻璃纤维和碳纤维低很多。据文献[3]报道,玻璃纤维强度转化率为85%~95%,碳纤维为75%~95%,芳纶纤维强度转化率低于80%。由于纤维强度转化率对复合材料缠绕壳体性能影响很大,当壳体状态设计和纤维材料确定后,要制备高性能复合材料壳体,就必须最大限度提高纤维强度转化率。

### 2 芳纶纤维强度转化率主要影响因素

#### 2.1 树脂基体

收稿日期:2003-03-03;修回日期:2003-06-02

张淑慧,1973年出生,硕士研究生,主要从事高性能聚合物基复合材料的研究工作

树脂基体在复合材料制品中起传递载荷和均衡载荷的作用。若要提高复合材料综合性能,除采用高性能增强纤维外,必须使用与之相适应的树脂基体。树脂基体性能的改善,是提高芳纶纤维在复合材料发动机壳体中强度转化率的重要环节。

国内外学者在树脂基体的选择及其对压力容器性能影响方面进行了大量研究<sup>[5~10]</sup>。N. A. Nunnford<sup>[11]</sup>研究了树脂基体刚性对直径为 146 mm,由 Kevlar-49(T969 型)纤维制造的容器性能的影响,结果见表 1。由表 1 可知,使用柔性环氧树脂,可提高高压容器中 Kevlar-49(T969 型)纤维强度转化率。原因是由于柔性树脂系统具有较高的韧塑性,能吸收部分破坏能量,阻止破坏的蔓延和扩展。

表 1 基体性能对 146 mm Kevlar-49(T969 型)容器性能的影响

Tab.1 Influence of matrix properties on Kevlar-49(T969) vessel( 146 mm) performance

基体类型	预浸纱的拉伸	容器的环向	纤维强度
	强度/ GPa	应力/ GPa	转化率/ %
刚性环氧树脂	3.79	2.51	66
柔性环氧树脂	3.79	2.99	79

另外,不同芳纶纤维对基体树脂要求也不同。例如,T969 型 Kevlar-49 纤维,选用柔性树脂有利于该纤维强度转化率提高(可达 68%);而 T981 型 Kevlar-49 纤维,选用刚性树脂基体有利于该纤维强度转化率的提高(可达 86%<sup>[12]</sup>)。

## 2.2 芳纶纤维表面处理

纤维与基体之间必须具有适当的粘结性能,过强或过弱,都直接影响复合材料压力容器中纤维强度转化率。

由于芳纶纤维本身结构特点,决定了其表面情

表 2 表面处理对 150 mm F-12/4304 容器性能的影响

Tab.2 Influence of fiber surface treatment on F-12/4304 vessel ( 150 mm) performance

纤维状态	爆破压力	纤维发挥强度	$\frac{PV}{W_c}$ / km	纤维强度转化率	爆破部位
	/MPa	/MPa		/ %	
未处理	21.83	2 699.65	32.77	63.2	筒身段
偶联剂处理	22.67	2 802.73	34.33	65.63	筒身段

## 2.3 缠绕张力

缠绕过程中,需要施加一定的缠绕张力,目的

性较强,与树脂基体之间粘接性差,因此可通过纤维表面处理,改善界面粘结性能。纤维表面处理的结果是在纤维表面产生某种活性基团或刻蚀纤维表面,增加纤维表面张力,提高纤维与树脂基体浸润性,获得适当粘结性能界面,达到提高纤维强度转化率的目的。

芳纶纤维表面处理主要有以下几种方法。

(1)偶联剂法化学改性。刘文会等人<sup>[13]</sup>采用 KH550 硅烷偶联剂,研究了 F-12 纤维偶联处理对缠绕容器性能的影响(表 2)。试验表明:a.偶联剂在 F-12 纤维与环氧树脂基体之间起到化学偶联作用,纤维与基体之间的粘结得到有效改善;b.处理后的 F-12 纤维表面能增加,树脂对纤维的浸润性提高;c.纤维表面含氧量、含氮量提高,极性官能团增多,纤维与基体的反应程度增大,界面剪切强度提高,容器的爆破压力和纤维强度转化率也得到提高。

(2)物理方法改性(如低温冷等离子体法)。将芳纶纤维置于氩气、氮气等气体的冷等离子气氛中,通过改变界面所处的湿、热及应力环境等,改善纤维表面状态,提高粘结强度和纤维强度转化率。王斌等人<sup>[14]</sup>采用先进长丝连续空气冷等离子体处理技术,初步研究了不同处理工艺参数对 F-12/环氧复合材料层间剪切性能的影响。研究结果表明,处理后的 F-12 纤维,NOL 环层间剪切性能有所提高,但等离子体刻蚀纤维过度,使纤维拉伸强度损失较大。因此要达到改善纤维表面状态又不降低纤维拉伸强度,处理工艺难度较大。

(3)聚合物涂层改性。芳纶纤维浸胶之前,事先进进行聚合物涂层处理,目的是通过改善纤维/树脂界面性能,提高纤维强度转化率。该法可以使剪切性能得到较大幅度提高,对其它性能无不利影响,并且设备简单,可实现连续化生产。

是:(1)使纤维具有一定的预紧力;(2)减少孔隙率,获得致密复合材料;(3)载荷作用下,复合材料中纤

维同时受力。缠绕张力对复合材料性能有重要影响。

缠绕张力与纤维本身特性有关,国内学者对此进行了研究。雷海锋<sup>[15]</sup>研究了缠绕张力对 150 mm Kevlar—49/4303 容器性能的影响,结果见表 3。

表 3 缠绕张力对 150 mm Kevlar—49/4303 容器性能影响  
Tab.3 Influence of winding tension on Kevlar-49/4303 vessel(150 mm) performance

试验发数	股纱强力百分数 / %	$\frac{PV}{W_c}$	
		x/km	Cv/ %
3	3.3	20.97	5.09
3	4.6	28.17	5.07
3	5.0	29.20	2.24
3	6.0	28.37	5.00
3	7.0	26.47	7.43
3	9.0	26.82	1.50

从表 3 可以看出,张力对 Kevlar—49/4303 复合材料容器性能影响较大,缠绕张力取值范围在纤维股纱强力的 5%~6% 之间,所缠容器性能较高,取纤维股纱强力的 5% 时,容器性能达到最佳。

#### 2.4 树脂含量

复合材料中树脂含量是影响纤维强度转化率的重要因素。研究基体最佳含量以及如何使胶液分布均匀、稳定,是工艺研究必须解决的重要问题。

从容器特性系数表达式可看出,在  $V$  一定时,提高  $P$  值和降低  $W_c$  值都可获得较高的容器效率。提高树脂含量到一定范围内可使纤维强度发挥较高,但却增加了  $W_c$  值;降低树脂含量可以使  $W_c$  值下降,但却使纤维强度发挥受到影响。

杨建奎<sup>[16]</sup>研究了树脂含量对 F—12/4304 150 mm 容器性能的影响,试验结果见表 4。

从表 4 可以看出,树脂含量为 61% 时,容器特性系数为 23.1 km,纤维转化率达到 70.67%;树脂含量为 34% 时,容器特性系数为 40.22 km,纤维转化率达到 72.91%。因此,在充分发挥纤维强度情况下,尽可能降低树脂含量对容器效率有利。研究还表明,芳纶复合材料剪切性能随树脂含量的增加而提高,但以提高树脂含量获得较高的层间剪切强度,必然要以损失复合材料拉伸强度为代价,因此只能综合容器结构和性能确定树脂含量范围,提高纤

维强度转化率。

表 4 树脂含量对 150 mm F—12/4304 容器性能的影响

Tab.4 Influence of resin content on F-12/4304 pressure vessel(150 mm) performance

树脂含量/ % (质量分数)	爆破压力 / MPa	$\frac{PV}{W_c}$ / km	发挥强度 / GPa	纤维强度 转化率/ %
61	25.2	23.1	3.11	70.67
57	25.0	25.2	3.08	70.11
55	24.6	28.9	3.04	68.99
53	24.4	26.8	3.01	68.43
49	24.6	29.1	3.04	68.99
47	25.6	31.5	3.16	71.79
41	22.2	31.96	2.86	65.06
40	23.6	31.91	2.91	66.18
39	24.0	33.94	2.96	67.30
38	24.0	33.65	2.98	67.68
37	25.0	37.21	3.08	70.10
36	24.6	36.05	3.05	69.37
35	24.2	35.46	3.01	68.24
34	26.0	40.22	3.21	72.91
33	24.2	37.43	3.99	67.86

### 3 结论

(1) 基体性能对纤维强度转化率影响较大,不同种类的芳纶纤维对基体性能要求亦不同。若要提高复合材料综合性能,研制高性能芳纶纤维的同时,基体增强增韧是提高纤维强度转化率有效途径之一。

(2) 偶联处理可以提高芳纶纤维的强度转化率,有效改善纤维与基体之间的粘结,提高界面剪切强度。

(3) 缠绕张力对纤维强度转化率有显著影响,不同种类的芳纶纤维对缠绕张力的要求也不同。Kevlar—49/4303 复合材料容器,缠绕张力取值范围在纤维股纱强力的 5%~6% 之间,容器性能较高;取纤维股纱强力的 5% 时,容器性能达到最佳。F—12/4304 复合材料容器,实施高张力缠绕,容器性能有明显提高;但是,缠绕张力过大,会造成树脂含量不均匀,孔隙率增大,使芳纶纤维复合材料剪切性能下降,最终导致较低的纤维强度转化率。

(4) F—12 纤维横向模量小,在受外力条件下,易发生微纤化破坏,影响纤维强度转化率的提高。较理想的解决方法之一是根据复合材料的使用要求,设计界面层,刚性界面是提高纤维强度转化率的途径之一。

#### 参考文献

1 林德春. 复合材料进展. 北京: 航空工业出版社,

1994:1

2 Saycles D C. Anticipated interceptor propulsion technology advancement by the late 1990's. AIAA 92-1723

3 赵克熙. 原苏联芳纶复合材料研究进展及其在固体火箭发动机壳体上的应用. 宇航材料工艺, 1995; 25(5): 8

4 曾金芳. F12/ 环氧复合材料力学性能研究. 宇航材料工艺, 1999; 29(2): 24

5 Chiao T T et al. Performance of filament-wound vessels from an organic fiber in several epoxy matrixes. In: Proceeding 7th national SAMPE technology conference, Oct. 14 ~ 16, 1975

6 Chiao T T. Aramid fiber and composite. Lawrence Livermore laboratory. UCRL-80400 12. 21, 1977

7 Chiao T T et al. Filament-wound kevlar 49/ epoxy pressure vessels. NASA N74-22533

8 Chiao T T et al. High-performance vessels from an aramatic polyamide fiber/ epoxy NASA CR-134 506, 1973

9 王佰亚, 方东红. 高性能环氧树脂配方研究. 固体火

箭技术, 1997; 20(1): 62

10 王斌, 杨建奎, 张翔, 程皓. 芳纶纤维湿法缠绕容器研究进展. 宇航材料工艺, 1999; 22(4): 52

11 Mumford N A et al. Matrix/fiber interface effects on kevlar pressure vessel performance. AIAA-82-1069

12 鱼水. 航天用改性芳酰胺纤维. 国外固体火箭技术, 1986; (4): 77

13 刘文会, 丘哲明, 杨建奎. 偶联剂处理 APMOC 纤维应用研究. 固体火箭发动机复合材料工艺, 1995; (1): 12

14 王斌, 丘哲明, 杨建奎, 李洪国. 空气冷等离子体对 APMOC 纤维表面处理初探. 固体火箭发动机复合材料工艺, 1995; (1): 20

15 雷海锋. 有机纤维复合材料工艺研究——缠绕张力研究(之二). 固体火箭推进, 1987; (2): 20

16 杨建奎. F-12 纤维预浸成型工艺研究. 宇航材料工艺, 2000; 30(6): 14

(编辑 马晓艳)

(上接第 24 页)

力支架的主要负载形式而言, 以 3<sup>#</sup> 桁架结构承载性能最好, 4<sup>#</sup> 桁架结构承载性能次之。

#### 4 结论

借助于 Ansys 7.0 软件, 采用有限元方法对某航天器发动机推力支架的桁架结构进行的优化设计表明: (1) 在承受大载荷时, 推力支架的下端框直径为 1.5 m 时, 上端板外接圆直径为 0.85 m, 高度为 0.8 m 较为合适; (2) 空间桁架结构采用 16 根管件, 以正八边形交错排列的结构形式 3<sup>#</sup> 桁架结构承载性能最好。

#### 参考文献

1 陈精一, 蔡国中. 电脑辅助工程分析 ANSYS 使用指南. 北京: 中国铁道出版社, 2001: 216 ~ 218

2 Mjrtahed Masoud, Carlin Jeffrey T. Failure analysis of a 'J' bracket. American Society of Mechanical Engineers (Paper). ASME, Fairfield, NJ, USA, 1998: 1 ~ 5

3 Fahy Martin, Tiernan Stephen. Finite element analysis of ISO tank containers. Journal of Materials Processing Technology, 2001; 119(1 ~ 3): 293 ~ 298

4 任怀宇, 史晓红, 张家琪. 导弹仪器支架有限元分析. 导弹与航天运载技术, 2000; (5): 11 ~ 16

5 薛继军, 许爱荣, 赵志丽等. 钻井机架有限元模态分析. 石油矿场机械, 2001; 30(6): 44 ~ 46

(编辑 李洪泉)