

PBO 纤维及其复合材料工艺性能研究

王百亚 杨建奎 方东红

(陕西非金属材料工艺研究所, 西安 710025)

文 摘 介绍了 PBO 纤维的结构特点及部分物理性能,研究了影响 PBO 纤维 NOL 环干法缠绕成型的几种主要工艺参数,对干法及湿法两种成型方法的 150 mm 压力容器性能进行了试验研究,对其破坏界面进行了电镜分析。结果表明:干法缠绕成型的 150 mm 压力容器的 PV/W 值最高可达 47.55 km,湿法缠绕成型的可以达到 60.42 km。

关键词 PBO 纤维,复合材料,缠绕成型

Study of Technological Performance of PBO Fiber and Its Composite Materials

Wang Baiya Yang Jiankui Fang Donghong

(Shaanxi Research Institute of Non-metal Materials Technology, Xi'an 710025)

Abstract Structure and partial physical properties of PBO fiber are introduced, and several main parameters affecting the pre-preg filament winding technique of NOL rings are studied. The performance of 150 mm pressure vessel made by pre-preg filament and wet-method are tested and by means of SEM micrographs, their fracture cross-sections are analyzed. Experimental results show that PV/W values of the 150 mm pressure vessel by pre-preg and wet-method are 47.55 km and 60.42 km respectively.

Key words PBO fiber, Composite material, Filament winding

1 前言

聚对苯撑苯并双恶唑(PBO)是20世纪末开发出来的一种超级纤维,原是美国空军作为飞机用结构材料而着手研究的产品^[1],随后美国道化学公司

进行了工业性开发,并授权日本东洋纺公司生产出了纤维,其商品名为 Zylon。PBO 是一种含杂环的苯氮聚合物,它是采用二氨基间苯二酚和对苯二甲酸,在多磷酸中聚合制得,如图 1 所示。



图 1 PBO 的聚合路线

Fig. 1 Polymerizing route of PBO

收稿日期:2003-10-31;修回日期:2004-04-05

王百亚,1965 年出生,高级工程师,主要从事复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2004 年 第 5 期

Zylon 是将上述的聚合液采用干湿法进行纺丝制造而成的。该纤维具有刚性极强的线形伸直链结构,其分子中的苯环和氮杂环是共面的,且处在分子链的轴线上,其分子的结构单元中除了一个能自由旋转的 C—C 键外,几乎全都不能自由旋转,这使得 PBO 纤维具有优异的力学及热学性能,拉伸强度、弹性模量约为对位芳纶的二倍,尤其是由于分子链的刚直性,比对位芳纶的耐热性约高 100^[2],具有极好的耐热性。采用动态弹性测定装置测定的弹性模量表明,Zylon - HM 即便在 400^{°C},弹性模量值还为室温下的 70%;实验测试的强度随温度变化的关系图线显示,随着温度的升高,强度直线下降,但是,即使温度升到 500^{°C}时,强度值仍能保持室温下的 40%,作为有机纤维,能达到这样程度的耐热性是惊人的^[3]。另外,在尺寸热稳定性方面,虽然 Zylon 具有热磁滞效应,没有收缩(热收缩),同其他持有伸长链结构的超级纤维一样,所具有的负线膨胀系数由于温度上升而收缩,但是对于像对位芳纶那样的吸湿,尺寸也没有变化;因此热和水分对其尺寸稳定性的影响也极小,所以在张力构件的应用领域中被有效利用;在耐药品性方面,Zylon 几乎对所有的有机溶剂和碱都是稳定的,其强度几乎没有变化^[4]。

中科院北京化学所、中国纺织科学院、华东理工大学和北京化工大学先后在实验室进行了 PBO 纤维的探索研究工作,得到了拉伸强度为 2.8 GPa、拉伸模量为 300 GPa、空气中分解温度达 600^{°C}的 PBO 纤维,但这与世界先进水平相距太远。据文献[5]表明:PBO 纤维拉伸强度已达到 7.0 GPa、弹性模量达 300 GPa~400 GPa。在固体火箭发动机方面,美国布伦斯维克(Bruswick)公司采用拉伸强度为 5.5 GPa 级的 PBO 纤维进行缠绕容器的综合研究,共缠绕六台内径为 250 mm 的球形高压容器,实测平均爆破压强为 91 MPa,纤维发挥强度为 4.73 GPa,纤维强度转化率为 86%,复合材料特性系数(PV/W)值为 65.2 km。我国未见有关 PBO 纤维复合材料应用方面的研究报道,本文主要介绍 PBO 纤维复合材料的研究结果。

2 实验

2.1 原材料

PBO 纤维(Zylon - AS 型),日本东洋纺公司生产。

树脂基体,干法配方 43G1,湿法配方 43S2,陕西非金属材料工艺研究所研制。

选用的 Zylon - AS PBO 纤维,外观呈金黄色、有光泽,束纱表面无明显毛刺。采用 GB—348—87 标准对纤维进行复丝性能检测,结果见表 1。树脂基体采用本所自行研制的干法配方 43G1 及湿法配方 43S2,其浇注体性能见表 2。

表 1 PBO 纤维复丝性能(实测)

Tab. 1 Mechanical properties of PBO fiber

样品编号	拉伸强度 / MPa	拉伸模量 / GPa	伸长率 / %
1#	5 320	174	3.5
2#	5 280	172	3.4
平均	5 300	173	3.45

表 2 树脂浇注体性能

Tab. 2 Mechanical properties of resin formulas

配方	拉伸强度 / MPa	拉伸模量 / GPa	伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	马丁耐热 温度/
43G1	103.1	3.79	5.94	151.2	142
43S2	112.0	3.90	5.04	181.2	130

2.2 试验内容

研究内容有:PBO 纤维物理性能、树脂基体配方体系、NOL 环性能、工艺参数确定、150 mm 压力容器性能、微观性能研究等。

2.3 测试标准

GB348—87《芳纶复丝拉伸性能测试方法.浸胶法》;

GB/T2568—1995《树脂浇注体拉伸性能试验方法》;

GB/T2570—1995《树脂浇注体弯曲性能试验方法》;

GB1458—88《纤维缠绕增强塑料环形试样拉伸试验方法》;

GB1461—88《纤维缠绕增强塑料环形试样剪切试验方法》。

3 结果与讨论

3.1 PBO 纤维性能

3.1.1 PBO 纤维微观形貌

用扫描电镜,从 PBO 纤维微观形貌中可以看出,PBO 纤维呈现为均匀的棒状圆柱形,表面很光滑。据文献[6]报道,PBO 纤维的高性能来自于苯环和苯杂环组成的刚棒状分子结构,以及分子链在液晶态、纺丝时形成的高取向有序结构。

3.1.2 PBO 纤维物理性能

对 PBO 纤维部分物理性能进行了测试,其结果见表 3。

表 3 PBO 纤维的部分物理性能

Tab.3 Partial physical properties of PBO fiber

项目	密度 /g·cm ⁻³	线密度 /g·m ⁻¹	束丝纤维 /根数	水分含量 /%	单丝直径 /μm
实测值	1.503	0.1115	400~500	1.9	12.8
文献[6]	1.54	-	-	2.0	-

从表 3 中可以看出,纤维在储存过程中有一定程度的吸水,在使用前应该进行烘干处理,以除去水分。因为纤维中的水分不仅会降低纤维本身的强度,还会影响纤维与基体的粘合强度,从而使复合材料制品的强度和耐老化性能降低^[7]。

3.2 NOL 环性能

由于 NOL 环既能考核缠绕工艺参数的实施,又能判定纤维/树脂基体的浸润性、粘接性及在受力状态下传递应力的能力^[8],故采用 43G1 及 43S2 两种配方,按照常规方法分别进行 NOL 环干法及湿法缠绕成型试验。

3.2.1 NOL 环干法缠绕成型

(1) 含胶量对 NOL 环剪切强度的影响

在拉伸试验中,树脂起次要的承力作用,材料的拉伸强度主要由纤维提供,纤维借助树脂的保护,能保持较高的强度^[9]。因此,NOL 环试样在承受拉伸载荷时,纤维起主要作用,由于纤维的拉伸强度大大高于基体,因而在一定含胶量范围内,基体越少,NOL 环拉伸强度就越高;对剪切强度来说:含胶量太少,不能有效浸透 NOL 环中的纤维,导致 NOL 环制品中孔隙率高,层间粘接不牢,则层间剪切强度也不高。压力容器受内压作用时,层与层之间的剪切作用是很关键的,太低的层间剪切强度有可能导致容

器低压爆破。因此,进行 NOL 环试验时,改变预浸胶带的含胶量,进行剪切强度随含胶量的变化研究,结果见图 2。从图 2 可看出,初始剪切强度随含胶量的增加呈现上升趋势,且当含胶量为 35% 时,剪切强度最高。

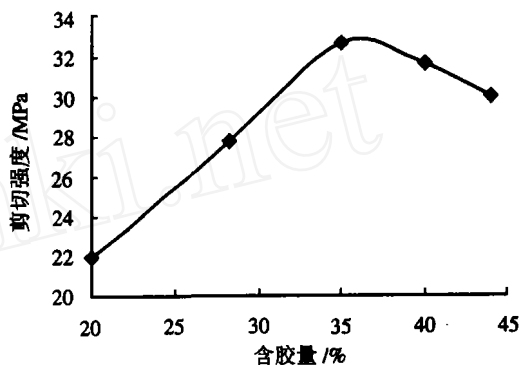


图 2 NOL 环剪切强度随含胶量的变化曲线

Fig. 2 Shearing strength of NOL rings with resin percent

(2) 缠绕张力对 NOL 环剪切强度的影响

复合材料成型工艺参数中,缠绕张力对壳体的性能有很大影响:缠绕张力太小,纤维取向不好,制品内孔隙率高,产品性能低;缠绕张力过大,可能使芯模塌陷,既给缠绕成型造成困难,也降低了缠绕壳体的整体性能,而且,不同种类纤维所取的缠绕张力也不相同。NOL 环剪切强度随缠绕张力的变化曲线见图 3。从图 3 中可以看出,当缠绕张力取股纱强力的 4% 左右时,NOL 环的层间剪切强度最高。

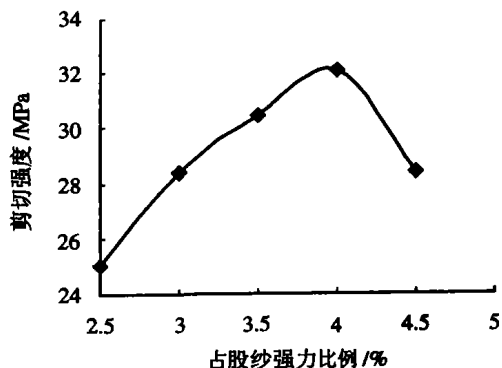


图 3 NOL 环剪切强度随缠绕张力的变化曲线

Fig. 3 Shearing strength of NOL rings with winding tensions

(3) 固化工艺对 NOL 环性能的影响

在固化过程中,树脂由原来的线形链状分子结构变成三维体型分子结构,树脂系统和纤维增强材料形成复合材料产品。固化工艺是复合材料应用研究中的关键技术之一,它直接影响复合材料制品的孔隙率、内外层含胶量及其力学性能。相同质量的缠绕制品,实施的固化工艺条件不同,产品性能相差很大。经过研究试验,确定出 NOL 环的固化工艺为阶梯式的,温度点为 60、95、120、150。

控制预浸胶带的含胶量为 35% 左右,缠绕张力为股纱强力的 4% 左右,采用此固化工艺,进行了 NOL 环性能试验,制得的 NOL 环,从外观上看,内外表面光滑,不起毛。结果见表 4。

表 4 干法缠绕成型的 NOL 环力学性能

Tab.4 Mechanical properties of pre-preg filament wound NOL rings

样品编号	剪切强度 /MPa	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	纤维强度转化率/ %
1#	31.6	1 820	121	75.2
2#	29.4	2 520	142	78.2
3#	35.4	2 380	111	80.7
4#	30.4	2 420	128	80.5
5#	34.6	2 450	114	75.0
平均	32.3	2 318	123.2	77.9

3.2.2 NOL 环湿法缠绕成型

湿法缠绕具有生产周期短、生产效率高、纤维磨损程度小、制品孔隙率低的优点,因此,对于 PBO 纤维也进行了 NOL 环湿法成型试验,结果见表 5。

表 5 湿法缠绕的 NOL 环力学性能

Tab.5 Mechanical properties of wet method filament wound NOL rings

样品编号	剪切强度 /MPa	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	纤维强度转化率/ %
1#	15.7	2 740	153	78.5
2#	17.4	2 980	168	80.3
3#	16.6	3 080	175	83.0
4#	17.6	3 010	177	81.1
5#	20.1	2 950	165	79.5
平均	17.5	2 952	167.6	80.5

可以看出,相对于干法缠绕成型来说,湿法缠绕

NOL 环的剪切强度很低,而拉伸强度较高。从其分子结构上分析可知,PBO 纤维与环氧树脂之间没有活性基团反应,浸胶后不能形成镶嵌结构,导致树脂与纤维之间的界面性能不好。干法缠绕成型工艺,使用的是预反应到“B”阶段的含有溶剂的胶液,粘度较小,容易浸透纤维,浸渍后再经过一定温度的烘烤,使得胶带表面的树脂进一步预固化,因而内层胶液向外迁移相对较少,有利于控制制品的质量;而湿法缠绕则不同,湿法配方体系中没有溶剂,相对于干法配方体系的粘度大得多,不易浸透纤维,再加上缠绕时有一定的张力,内层的胶液在缠绕张力的作用下被挤出,向外迁移,浮在 NOL 环的外表面,导致内层贫胶,起毛现象严重,层间粘接性能不好,层间剪切强度较低;同时由于 NOL 环中纤维体积分数的相对增加而拉伸强度增大。

3.3 PBO 纤维 150 mm 压力容器性能

从 NOL 环试验中,可以初步得到浸胶、缠绕及固化的工艺参数,根据这些参数设计压力容器,进行压力容器性能试验,来检验复合材料成型的可能性,进一步完善各种工艺参数。

3.3.1 干法缠绕

制作压力容器,要保证纤维连续并均匀地布满芯模表面,除了选择合适的缠绕线型和带宽外,还要研究应力平衡系数,即纵向纤维应力与环向纤维应力的比值。不同基体、不同纤维以及不同的缠绕线型,其容器所选取的应力平衡系数也不相同。通过复合材料力学计算,确定选取一定的应力平衡系数,按照前面 NOL 环确定的工艺参数,采用纵环向“交叉”铺层方式进行设计。共进行了三发容器试验^[10],试验结果见表 6,缠绕成型及爆破后的容器照片见图 4、图 5。

表 6 PBO 纤维干法缠绕 150 mm 压力容器试验数据

Tab.6 Test data of pre-preg filament wound 150 mm pressure vessels

样品编号	爆破压强 /MPa	发挥强度 /MPa	纤维强度转化率/ %	$\frac{L}{WC}$ / km	爆破形式
1#	28.4	4 078.5	76.95	40.77	筒身
2#	27	4 293	81.0	47.55	筒身
3#	26	4 134	78.0	46.83	筒身局部

从表 6 可知:第二发容器综合性能较好。表中 1# 容器缠绕时所用的预浸胶带含胶量较高,致使容器特性系数 PV/W 值较低,其中 3# 容器在浸胶过程中,浸胶机发生故障,造成胶带质量不好,含胶量不均匀,故而爆破发生在筒身局部。从照片上看,3# 容器筒身呈灯笼状,除了胶带质量不好外,还可能由于容器设计时应力平衡系数取值偏小,从而导致纵向纤维应力富余,而环向纤维应力不足。因此可以肯定,若是压力容器设计参数更加合理,使得纵环向纤维同时发生作用,那么容器爆破强度会更高。但是也应考虑到,150 mm 压力容器由于结构的限制,壳体较薄,得出的制品内外层含胶量较为均匀,性能较为稳定,若是缠绕较厚的制品,则可能会有胶液迁移现象,从而导致复合材料制品性能有所下降。



图 4 干法缠绕成型 150 mm 压力容器
Fig. 4 Photograph of pre-preg filament wound 150 mm pressure vessel



图 5 爆破后干法缠绕 150 mm 压力容器
Fig. 5 Photograph of bombed pre-preg filament wound 150 mm pressure vessel

3.3.2 湿法缠绕

虽然 PBO 纤维湿法缠绕 NOL 环的剪切强度较低,考虑到 NOL 环剪切试样较厚(约 3.0 mm),内层胶液外迁现象相对严重,而常规湿法缠绕成型的 150 mm 压力容器,筒身段壁厚仅为 1.5 mm,内外层含胶量相差不会很悬殊;而且根据复合材料力学知识可知:压力容器在受内压作用时,纤维的受力情况很复杂,不仅要受层间剪切应力作用,同时还要受到拉伸应力的作用。因此,采用 43S2 配方,应用六维缠绕机尝试进行了一发湿法缠绕成型 150 mm 压力容器试验,试验结果见表 7,爆破后的照片见图 6。

表 7 PBO 纤维湿法缠绕 150 mm 压力容器试验结果

Tab. 7 Test result of wet-method filament wound 150 mm pressure vessel				
爆破压强 /MPa	发挥强度 /MPa	纤维强度 转化率/ %	$\frac{PV}{W}$ / km	爆破形式
30.5	4 850	91.5	60.42	筒身局部



图 6 爆破后的湿法缠绕 150 mm 压力容器照片
Fig. 6 Photograph of bombed wet-method filament wound 150 mm pressure vessel

从表 7 中可以看出,湿法缠绕的 PBO 纤维 150 mm 压力容器的 PV/W 值高达 60.42 km,纤维强度转化率高达 91.5%,而爆破前用称重法估算的容器的平均含胶量仅为 25.6%,此种现象可以解释如下:湿法缠绕时,由于胶液迁移现象严重,致使容器中纤维体积分数增加,由于纤维的拉伸强度比基体大得多,因而导致 150 mm 压力容器的爆破压强

很高。但是,这种压力容器中基体含量太低,很难实际应用。

3.4 PBO 纤维/环氧基体界面微观性能分析

分别对干法及湿法缠绕的 150 mm 压力容器破坏后的残片进行了电镜分析,见图 7、图 8。

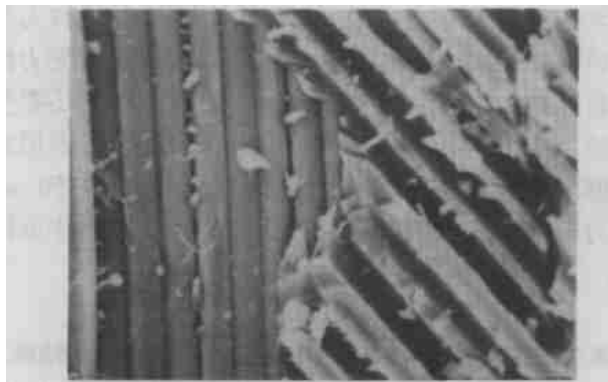


图 7 干法缠绕 150 mm 压力容器电镜照片

Fig. 7 SEM micrograph of pre-preg filament wound 150 mm pressure vessel

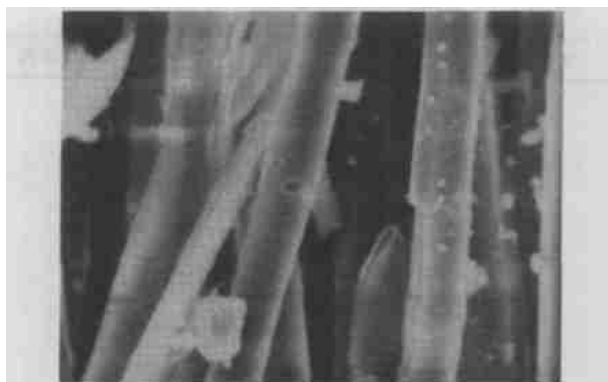


图 8 湿法缠绕 150 mm 压力容器电镜照片

Fig. 8 SEM micrograph of wet-method filament wound 150 mm pressure vessel

图 7 及图 8 的电镜照片显示,容器内层的纤维表面树脂极少,而且树脂与纤维各自分离,并不是互相融合在一起,看不到纤维外面均匀地包覆着树脂的现象;而且无论是干法还是湿法缠绕的容器,在筒身部分破坏的纤维表面上树脂都极少。因此,可以肯定不论是干法缠绕还是湿法缠绕,都远远没有发挥出 PBO 纤维的高强特性来。在实际使用时最好对纤维进行表面处理以改善其表面惰性,使纤维表面粗糙,提高表面自由能,增加纤维表面极性官能团数量,从而提高纤维与树脂基体

的界面粘接强度。据文献[11]报道,美国道化学公司采用活性等离子体处理方法在实验室对 PBO 纤维进行表面处理,其中氧等离子处理使界面剪切强度提高 71.3%;还采用共聚方法,在分子链中引入特殊官能团,使纤维与树脂之间形成化学键,共聚使 IFSS 提高了 73.4%;但是目前仅处于实验室研究阶段,尚未实际应用。

4 结论

通过测试 PBO 纤维的复丝性能、纤维的部分物理性能,使用 NOL 环力学性能试验,对影响复合材料成型的几种主要工艺参数如缠绕张力、预浸带含胶量及固化工艺等进行了重点研究;分别进行了干法及湿法缠绕 150 mm 压力容器性能试验。结果表明:采用干法缠绕成型工艺,其 PV/W 值最高可达 47.55 km;采用湿法缠绕成型工艺,其 PV/W 值可达 60.42 km。

参考文献

- 1 罗益峰. 东洋纺系统工厂巡礼. 高科技纤维与应用, 1999;(4):42
- 2 开发中的芳香族多环聚合物纤维. 特种纤维与复合材料, 1995;(6):2
- 3 王曙中等. 新一代高性能纤维. 高科技纤维与应用, 1997;(9,10):2
- 4 黑木忠雄, 矢吹和之. PBO 纤维“サイロン”的基本物性和应用. 高科技纤维与应用, 1998;(10):36
- 5 张德雄等. 21 世纪初固体火箭发动机材料展望和发展对策. 见:四院科技委材料与工艺专业组 99 学术年会论文集, 1999:3
- 6 Wu W, Hung C H, Effects of chemical treatments on high performance poly(p-phenylene) benzobisoxazole fibers. In: Proceedings of the 12th int. conf. comp. mat., France, 1999
- 7 肖翠蓉. 复合材料工艺. 长沙:国防科技大学出版社, 1986:43
- 8 王晓洁, 张炜, 谢群炜. 热塑性树脂改性环氧基体配方研究. 宇航材料工艺, 1999;29(2):21
- 9 宋焕成. 聚合物基复合材料. 北京:国防工业出版社, 1981:293
- 10 王百亚, 任鹏刚, 杨建奎. PBO 纤维复合材料探索研究. 固体火箭技术, 2001;(4):66
- 11 Yalvac S, Jakubowski J J. Improved interfacial adhesion via chemical coupling of cis-PBO fiber-polymer systems. Polymer, 1996;37(20):4 657~4 659

(编辑 李洪泉)

宇航材料工艺 2004 年 第 5 期