

改进型芳纶Ⅲ纤维及其复合材料性能

王斌¹ 王凤德² 张阳¹ 张承双¹ 袁海根¹

(1 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

(2 中蓝晨光化工研究设计院有限公司,成都 610041)

文 摘 以改进型芳纶Ⅲ纤维(F-3A)的研制及工程化应用为背景,开展了F-3A纤维及其复合材料性能研究,采用改进型环氧树脂体系与F-3A纤维复合进行了NOL环及其全尺寸复合材料缠绕构件试验考核。试验结果表明,F-3A纤维的力学性能优异,工艺性能稳定,能够满足复合材料结构工程应用要求。

关键词 改进型芳纶Ⅲ纤维,复合材料,构件,性能

中图分类号:TB332

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.03.009

Properties of Modified Domestic Polyaramid Fiber(F-3A) and F-3A/Epoxy Composites

WANG Bin¹ WANG Fengde² ZHANG Yang¹ ZHANG Chengshuang¹ YUAN Haigen¹

(1 Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

(2 China Blue-Star Chenguang Research & Design Institute Co. Ltd. of Chemical Industry, Chengdu 610041)

Abstract This paper is focused on the properties of modified domestic polyaramid fiber(F-3A) and F-3A fiber reinforced epoxy composites (F-3A/epoxy), which is studied on the background of preparation of F-3A fiber and application of F-3A/epoxy composite. The composite was prepared by F-3A fiber and a kind of new epoxy resin system, the properties of unidirectional NOL ring composite and full scale composite structures were studied. The results show that the mechanical properties and process performance of F-3A fiber are excellent, the fiber can be used as high performance reinforcements in advanced composite fields.

Key words Modified domestic polyaramid fiber(F-3A), Composite, Structures, Property

0 引言

芳纶(芳香族聚酰胺)纤维因表现出其优异性能在航空、航天、电子、建筑、交通等领域获得了广泛的应用^[1-6]。目前我国已成功攻克了新一代杂环芳纶纤维的相关关键技术^[7-8],为性能更高的芳纶纤维的国产化和规模化工程应用奠定了基础。随着工程应用要求的提高,对国产芳纶Ⅲ纤维(F-3)提出了更高的性能需求,改进型芳纶Ⅲ纤维(F-3A)就是在芳纶Ⅲ纤维性能的基础上提升性能得到的。本文针对多批次的F-3A纤维,进行了复丝性能实验,对比了其纤维的拉伸性能,同时还进行了单向复合材料试验和标准Φ480 mm和Φ2 000 mm复合材料构件的内压、轴压、外压试验考核,为其纤维性能的提高调整和工程化应用提供基础数据和指导作用。

1 实验

1.1 原材料

原材料为F-3纤维、F-3A纤维和各类环氧树脂体系。

1.2 纤维性能实验标准和设备

纤维拉伸性能(强度、模量、伸长率)试样的制作与测试分别按GJB348—87进行,力学性能试验在Instron 4505材料试验机完成。

1.3 单向复合材料性能测试

采用缠绕工艺将纤维与环氧树脂基体制作成型GB1461—2008、GB1458—2008复合材料试样,然后在Instron 4505材料试验机上测定其层间剪切强度(ILSS)和拉伸性能。

1.4 缩比构件及全尺寸构件的性能测试

收稿日期:2014-04-08

作者简介:王斌,1970年出生,研究员,主要从事高性能复合材料及其成型工艺研究。E-mail:e_wangbinbin@126.com

按相关缠绕成型工艺将纤维与环氧树脂配方复合,制作成缩比构件及全尺寸构件,然后按 QJ1392a—2005《固体火箭发动机燃烧室壳体内压试验方法》、QJ1412—88《固体火箭发动机燃烧室壳体轴压试验方法》、QJ1368—88《固体火箭发动机燃烧室壳体外压试验方法》在试验机上测定其内压、轴压和外压性能。

2 结果与分析

2.1 纤维性能

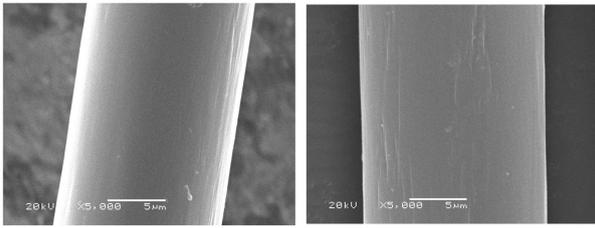
F-3A 纤维性能见表 1,其复丝性能如拉伸强度和弹性模量均高于 F-3 纤维,强度和模量分别在 4 400 MPa 和 149 GPa 以上,拉伸强度和拉伸模量分别高出 F-3 纤维 4.8% 和 16% 左右,但断裂延伸率较 F-3 纤维稍低一些。由此可见,F-3A 相比 F-3 在一定程度上提高了力学性能,属于一种高模量的芳纶 III 纤维。

表 1 不同批次的 F-3A 纤维性能比较

Tab. 1 Tensile properties of various numbers batches of F-3A fibers

纤维类型	批次	拉伸强度 /MPa	弹性模量 /GPa	伸长率 /%	强度变异 系数/%
F-3A	1#	4400	149	3.0	2.1
	2#	4463	152	3.0	2.3
	3#	4428	149	3.0	2.4
F-3	-	≥4200	≥125	≥3.2	≤5

图 1 是 F-3A 和 F-3 纤维的表面形貌比较,F-3A 纤维表面光滑,与 F-3 纤维接近,但仍有稍许差别,F-3A 纤维的表面比 F-3 纤维要更光滑些。



(a) F-3A (b) F-3

图 1 芳纶 III 纤维表面形貌比较

Fig. 1 SEM photographs of surface of F-3A and F-3 fibers

R04 环氧树脂体系与 F-3 纤维的匹配性较好,因此采用 R04 环氧树脂体系与 F-3A 纤维复合来对比考核 F-3A 纤维与树脂基体的相容性。制作了一批 NOL 环试样,测试其拉伸性能和层间剪切强度,具体数据见表 2。可看出,F-3A/环氧的 NOL 环拉伸性能与 F-3 纤维/环氧相当,但 F-3A/环氧的层间剪切强度较低,只有 38 ~ 41 MPa。因此,需对其表面进行改性,增加纤维表面极性官能团数量,提高纤维表面活性 and 纤维-树脂基体的界面粘接强度。

表 2 芳纶纤维/环氧的 NOL 环性能

Tab. 2 Properties of unidirectional aramid fibers composites

NOL 环	ILSS /MPa	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa
F-3A/R04	38 ~ 41	2000 ~ 2100	90 ~ 100
F-3/R04	46 ~ 50	1900 ~ 2200	85 ~ 90

2.2 上浆剂及配方的匹配性研究

采用空白、Z14、LZ-18 等不同表面上浆处理剂处理 3# 批次的 F-3A 纤维,分别制作了复合材料 NOL 环,测试其层间剪切强度(表 3),对 F-3A 纤维表面处理剂进行了筛选。NOL 环试验结果初步表明,适用于 F-3 纤维的 Z14 上浆处理剂并不适用于 F-3A 纤维,其 NOL 环的 ILSS 值仅有 40 MPa,而采用 LZ-18 上浆剂处理的 F-3A 纤维复合材料 NOL 环层间剪切强度相对优异,所以 F-3A 纤维最终选用 LZ-18 上浆剂进行处理。

表 3 F-3A 纤维/R04 体系的 NOL 环层间剪切强度

Tab. 3 Effects of sizing on ILSS of unidirectional F-3A fibres/R04 NOL ring composites

上浆剂	平均值/MPa	c_v /%
未处理	40.3	6.8
Z14	40.0	4.1
LZ-18	45.0	5.8

然后采用 LZ-18 上浆处理剂处理的 F-3A 纤维,分别浸渍 R04 配方、T-1、T-2 及 T-3 配方,缠绕了 NOL 环,进行剪切试验,结果见表 4。由表 4 可见,选用 LZ-18 上浆处理剂的 F-3A 纤维与 T-3 配方的 NOL 环 ILSS 最高,平均值达到了 51.9 MPa,略高于 F-3 纤维的水平,比 R04 配方的 ILSS 提高了 16.1%。

表 4 不同树脂配方体系的 F-3A 纤维 NOL 环层间剪切强度

Tab. 4 Effects of resin formula on ILSS of F-3A fibers reinforcement epoxy system NOL ring composites

树脂配方	平均值/MPa	c_v /%
R04	44.7	9.8
T-1	48.9	6.5
T-2	48.7	8.2
T-3	51.9	9.1

2.3 成型工艺适应性评价研究

为提高生产效率, $\Phi 480$ mm 以上缩比构件均采用多轴并股制作预浸胶带,对多轴并股纱预浸胶带的工艺性进行研究和评价。在 $\Phi 480$ mm 缩比构件的预浸胶带制作中发现:在同样的预浸渍条件下,F-3A 纤维预浸胶带含胶量比 F-3 纤维低 10%,无法满足

F-3A 纤维预浸胶带的技术指标要求。为了提高 F-3A 纤维预浸胶带的含胶量,在前面研究的基础上,对成带工艺参数进行了重新调整和优化,通过降低浸渍速度和提高收卷张力达到了预浸胶带的技术指标,优化结果见 5。

表 5 单轴纱和多轴并股纱工艺参数对比

Tab.5 Prepreg parameters of single spindle yarn and multi-spindle yarns

成型工艺	速度/ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	张力/ N	预浸胶带情况
单轴纱	8~10	15~20	合格
多轴并股纱	5~6	18~22	合格

在 F-3A 纤维 $\Phi 480$ mm 缩比构件研究期间发现

缠绕成型时存在纵向缠绕拉缝现象。分析认为:纱带在缠绕机纵向绕壁上的拐点较多,不利于纱带展开,出纱宽度达不到工艺要求的缠绕带距时,就会出现拉缝。为解决此问题,在导纱路线上多安装 3 个辊子,对直角拐点进行圆滑过渡,保证纱带经过多个导纱辊后带宽依然能够满足工艺要求,避免了拉缝现象。

研制初期缩比构件固化后外表面存在较多流胶和胶泡,严重影响产品外观质量。为了改善产品外观质量,避免外表面出现过多流胶和胶泡现象,对缩比构件缠绕结束后的停放时间和温度做了相应的调整优化,解决了缩比构件外观质量。 $\Phi 480$ mm 缩比构件固化工艺适应性改进前后的效果对比见图 2。

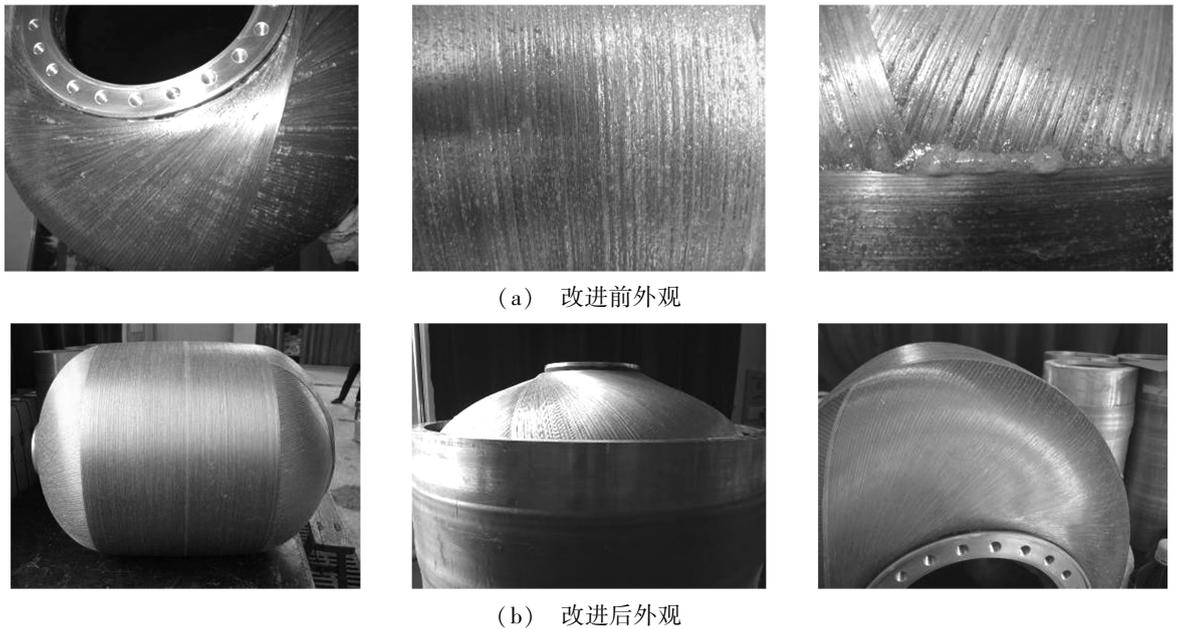


图 2 F-3A 纤维缩比构件固化工艺适应性改进前后壳体外观

Fig.2 Appearance of reduced scale component before and after modified curing parameters

采用标准 $\Phi 480$ mm 缩比构件对 F-3A 纤维性能进行了考核试验,进行工艺和设计扩大化研究。对 $\Phi 480$ mm 缩比构件进行了水压爆破试验、轴压和外压载荷试验。水压爆破试验共进行了 3 台,轴压性能考核试验共进行了 11 台,外压性能考核试验共进行了 4 台,试验结果见表 6。

表 6 F-3A 纤维 $\Phi 480$ mm 缩比构件内压、外载荷试验结果

Tab.6 Properties of reducedscale hydrodynamic pressure and extrinsic load of $\Phi 480$ mm structure component

项目	内压爆破压力 /MPa	轴压极限载荷 /kN	外压压力 /MPa
试验验证情况	11.3~12.0	600~749	0.9~1.0
F-3/R04	11.0~11.8	380~450	-

表 6 结果表明,根据 $\Phi 200$ mm 缩比件破坏机理

对 $\Phi 480$ mm 构件进行了改进设计, F-3A 纤维性能完全满足设计要求,在复合材料质量增加 10% 的情况下,承载能力提高约 57%。

2.4 全尺寸构件的性能试验考核

全尺寸典型结构件研制期间,曾出现过缠绕表面连续拉缝等影响外观质量等工艺问题,通过对缠绕程序进行了适应性改进后上述现象消失,改进后外观质量良好,达到了复合材料典型结构件外观质量验收的要求。此外,研制过程中还出现过树脂外迁问题,缠绕完成后筒段表面出现较多树脂微珠,影响到外气密层的粘贴,对外压试验造成影响。针对上述工艺问题,采取了增加外气密成型前典型结构件的预凝胶工艺措施,抑制胶液向外迁移,保证了外气密成型质量。

根据 $\Phi 480$ mm 缩比构件数据设计了复合材料全尺寸典型件,轴压试验达到了 $\geq 5\ 500$ kN 技术指标,宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 3 期

不破坏,比相同结构 APMOC/R04 承载能力提高 32.5%,试验数据见表 7。结果表明,在 $\Phi 480$ mm 缩比构件的基础上进行了改进设计,在构件质量略有增加的情况下,承载能力进一步提高了 32.5%,而且首次实现了大型复合材料全尺寸典型件轴向外载荷试验筒段失稳理想破坏模式,解决了后续全尺寸构件瓶颈技术问题。大型构件通过了力学和环境的考核,可满足对 F-3A 纤维的工程应用要求。

表 7 $\Phi 2\ 000$ mm 全尺寸典型件技术指标达到情况

Tab.7 Properties of fullscale hydrodynamic pressure and extrinsic load of $\Phi 2\ 000$ mm structure component

试验项目	试验验证情况	备注
内压爆破	达到,爆破压力 12.9 MPa,筒段最大环向应变 0.97%	破坏
纯轴压	$\geq 5\ 500$ kN	未破坏
纯弯曲	达到设计要求	未破坏
外压	达到设计要求	未破坏
组合载荷	达到设计要求,当量轴压 11 477 kN	破坏

3 结论

(1) F-3A 纤维强度平均值达到 4 400 MPa 以上,虽断裂延伸率较低,但取得了技术指标突破,性能稳定,基本满足工程化应用的要求。

(2) F-3A 纤维表面光滑,导致其与环氧树脂浸润性较差,ILSS 仅为 38 MPa 左右。

(3) 研制的上浆剂和树脂配方与 F-3A 纤维界面性能良好,提高了其 ILSS,达到 F-3 纤维的水平。

(4) F-3A 纤维复合材料全尺寸典型结构件承载能力高于 APMOC/R04 复合材料,为后续 F-3A 纤维替代应用奠定了坚实的基础。

参考文献

- [1] Mumford N A, Hopkins P C, Lloyd B A. Matrix/fiber interface effects on Kevlar 49 pressure vessel performance [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1983, 20(4): 399-400
- [2] Hites M H, Brewster M Q. Effects of Kevlar fibers on ammonium perchlorate propellant combustion [J]. Journal of Propulsion and Power, 1996, 12(3): 616-619
- [3] 雷海锋,杨建奎,张炜,等. 原苏联芳纶纤维性能及初步应用研究 [J]. 宇航材料工艺, 1994(6): 58-61
- [4] 赵克熙. 原苏联芳纶复合材料研究进展及其在固体发动机壳体上的应用 [J]. 宇航材料工艺, 1995(5): 8-19
- [5] 黄乃科,王曙中. 对位芳纶在防护纺织品中的应用和发展 [J]. 高科技纤维与应用, 2001, 26(1): 23-27
- [6] 王祖明,袁宝庆. 芳香族聚酰胺纤维生产技术与应用 [J]. 高科技纤维与应用, 2004, 29(5): 40-45
- [7] 孙友德,刘庆备. 俄罗斯杂环芳纶——概况与发展 (一) [J]. 高科技纤维与应用, 2004, 29(1): 8-10
- [8] 王斌,崔红,周玉玺,等. 新型国产芳纶 III 纤维的性能实验研究 [J]. 固体火箭技术, 2006, 29(5): 377-383

(编辑 李洪泉)

(上接第 20 页)

由表 5 可知,金属层内壁最高温度,算法 2 比算法 1 的计算值降低了 13.36 ~ 17.41℃,它与试验实测的温度更为接近。

由图 4 可知,随着时间的增长,理论计算的内壁温度与实测值的差距会越来越大,这也表明, PGE/Phenolic 在高焓、低热流和长时飞行热环境下的温度场计算考虑材料的动态热解是必要的。

5 结论

经对 PGE/Phenolic 在状态 I、II 的热环境下,按考虑动态热解与按纯热传导两种方法完成的温度场计算,并结合对比试验实测的温度,结果表明,对 PGE/Phenolic 考虑动态热解能有效修正温度场计算的精度,理论计算值与试验实测的温度值更为接近。考虑动态热解后, PGE/Phenolic 的表面最高温度计算值降低了 123.91 ~ 137.62℃;距表面深度 4 mm 处的最高温度计算值降低了 37.76 ~ 61.19℃;金属层

内壁最高温度降低了 13.36 ~ 17.41℃。

参考文献

- [1] 姜贵庆,刘连元. 高速气流传热与烧蚀热防护 [M]. 北京:国防工业出版社, 2003: 52-85
- [2] 王国雄,等. 弹头设计 [M]. 北京:宇航出版社, 1993: 537-544
- [3] QJ1138-87, 中华人民共和国航天工业部部标准 [M]. 硅基材料烧蚀-温度场计算方法, 1987: 1-5
- [4] 陈敏孙,江厚满,等. 玻璃酚醛/环氧树脂复合材料热分解动力学参数的确定 [J]. 强激光束与粒子束, 2010, 22(9): 135-138
- [5] 杨世铭,陶文铨. 传热学 [M]. 北京:高等教育出版社, 2006: 71-75
- [6] 陈博,万红,等. 重频激光作用下碳纤维/环氧树脂复合材料热损伤规律 [J]. 强激光束与粒子束, 2008, 20(4): 547-551

(编辑 吴坚)