

三维编织芳纶纤维增强尼龙复合材料性能研究^{*}

张宗强 王玉林 万怡灶 贾志刚 李 建

(天津大学材料学院,天津 300072)

摘要 研究了纤维体积比对三维编织芳纶纤维增强尼龙(简称 K_{3D}/PA) 复合材料力学性能的影响。同时,研究了 γ 射线辐照处理对 K_{3D}/PA 的影响。研究发现,随着芳纶纤维体积比的增大, K_{3D}/PA 的力学性能提高;芳纶纤维经 γ 射线辐照处理后,表面含氧量有所提高,并出现新的官能团。纤维经表面处理后, K_{3D}/PA 的弯曲强度、弯曲弹性模量及剪切强度均比未处理的高,但冲击强度较低。

关键词 三维编织 芳纶纤维 尼龙

尼龙是一种重要的热塑性工程塑料,具有优异的性能,但对温度、水分较为敏感,随温度、湿度的增大,其力学性能将降低(冲击性能将提高^[1]),尺寸稳定性受到影响。为了克服这些缺点,早在 20 世纪 70 年代,人们就采用玻璃纤维、碳纤维及芳纶纤维进行增强以改善其性能^[2~4]。芳纶纤维由于具有高比强度、高比模量及良好的耐冲击性和耐热性等优点而被广泛应用,美国仅用于航空、航天工业复合材料的 Kevlar-49 年产量就超过了 1 万 t^[5]。同时,三维编织复合材料由于其异型件一次编织成型,纤维贯穿材料的三个方向形成三维整体网状结构,所以克服了传统复合材料沿纤维横向的刚度和强度性能较差、层间剪切强度低、易分层且冲击韧性和损伤容限水平都很低等弱点。正是基于这些优点,三维编织芳纶纤维增强尼龙(K_{3D}/PA) 复合材料将拥有广阔的发展前景。但由于 Kevlar 纤维分子链刚直、结晶性高、表面活性不高、分子间氢键较弱、横向强度低、纤维易微纤化等原因导致其复合材料的层间剪切强度较低,影响了复合材料综合性能的发挥,必须对其进行改性处理。其中, γ 射线可以作用于纤维表面及内部,并且可在常温下进行处理,条件简便,可连续生产。笔者研究了 K_{3D}/PA 的力学性能,并利用 γ 射线辐照处理 Kevlar 纤维,同时对处理效果进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

芳纶纤维: Kevlar-49, 密度 1.44 g/cm^3 , 拉伸强度 3.262 GPa , 拉伸弹性模量 102 GPa , 上海合成纤维研究所;

单体: 己内酰胺(CL), 工业纯, 石家庄化纤有限责任公司;

催化剂: 氢氧化钠(NaOH), 分析纯, 天津市森

昌工贸有限公司森昌试剂厂;

活化剂: 甲苯二异氰酸酯(TDI), 分析纯, 上海化学试剂站中心化工厂。

1.2 设备与仪器

电热干燥箱: FN202-A 型, 长沙仪器仪表厂;

旋片真空泵: 2XZ 型, 临海市精工真空设备厂;

拉力试验机: LJ-5000 型, 重庆川仪四厂;

简支梁摆杆式冲击试验机: UT/10/40 型, 浙江意远机械设备有限公司;

分析天平: TG328A 型, 上海天平仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): XL30ESEM 型, 荷兰 PHILIPS 公司;

X 射线光电子能谱仪(XPS): PHI1600 型, 美国 PHI 公司。

1.3 纤维表面处理及复合材料制备工艺

Kevlar 纤维表面处理工艺为使用常规的丙酮清洗处理、烘干, 以减少表面附着物、提高表面质量; 将经过丙酮清洗的芳纶纤维置于 O_2 环境中, 以 ^{60}Co 为放射源辐照处理; 处理完后, 再用丙酮清洗、烘干。

由于尼龙单体或预聚体具有较低且可调的粘度^[6], 因此笔者采用液态原位缩聚法制备 K_{3D}/PA 复合材料。具体的制备工艺为: 将三维编织纤维铺入模具后充分预热; 在三口瓶中熔融己内酰胺单体, 并于 120°C 真空脱水 5 min ; 加入 NaOH, 在一定温度下继续真空处理 15 min , 加入活化剂, 充分搅拌后迅速注入模具; 一定温度下保温 30 min , 冷却、脱模。

1.4 力学性能测试

弯曲强度、弯曲弹性模量参照 GB/T 9341-1988, 试样尺寸为 $60\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 在拉力试

^{*} 天津市科技计划重大攻关项目(013111711)、天津市自然科学基金资助项目(013604211)

收稿日期: 2003-01-16

验机上进行;冲击强度参照 GB/T 1043 - 1993 在冲击试验机上进行测试,试样尺寸为 60 mm ×12 mm ×2 mm,为无缺口小试样,跨距 50 mm。所有数据均为 3 ~5 次试验的平均值;剪切强度采用自制剪切模具进行测试,试验方法与 Kettunen^[7] 相似。

1.5 微观分析

为研究表面处理对芳纶纤维表面状态及其复合材料界面性能的影响,在扫描电子显微镜(SEM)下对 K_{3D} /PA 两种复合材料断口进行观察。同时,为研究辐照处理对纤维表面化学状态的影响,采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对纤维处理前后表面元素含量及官能团的变化进行分析,测试条件为 MgK α 射线,功率为 450 W,真空度为 1 ×10⁻⁶ ~1 ×10⁻⁷ Pa,分析面积为 0.8 mm²。

2 结果与讨论

2.1 纤维体积比对复合材料力学性能的影响

不同纤维体积比的 K_{3D} /PA 的力学性能如表 1 所示。

表 1 K_{3D} /PA 复合材料的力学性能

项目	纤维体积分数 /%		
	30	35	40
弯曲强度 /MPa	204.6	226.1	243.3
弯曲弹性模量 /GPa	15.1	16.8	18.7
冲击强度 /kJ · m ⁻²	126.7	144.6	154.5
剪切强度 /MPa	160.3	178.4	208.2

由表 1 可知, K_{3D} /PA 的弯曲强度、弯曲弹性模量、冲击强度及剪切强度均随纤维体积比的提高而提高。

三维编织复合材料在某一方向上(以 x 方向为例)的混合定律^[6]为:

$$\sigma_{cx} = \sigma_f \cdot V_{fx} + \sigma_m \cdot V_m$$
 (1)

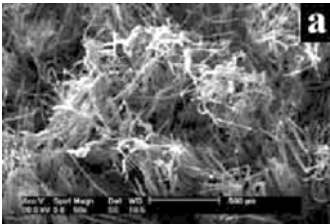
$$E_{cx} = E_f \cdot V_{fx} + E_m \cdot V_m$$

式中: σ_{cx} ——复合材料在 x 方向上的弯曲强度;
 E_{cx} ——复合材料在 x 方向上的弯曲弹性模量;
 σ_f ——纤维拉伸强度;
 σ_m ——纤维拉伸弹性模量;
 E_f ——基体弯曲强度;
 E_m ——基体弯曲弹性模量;
 V_{fx} ——沿 x 方向的纤维体积分数;
 V_m ——基体体积分数。

由式(1)可知,在纤维及基体力学性能一定的情况下, K_{3D} /PA 的弯曲强度与弯曲弹性模量主要取

决于纤维体积分数,随着芳纶纤维体积比在某一向向上的增大, K_{3D} /PA 在该方向上的弯曲强度与模量提高。复合材料在剪切作用下的受力状态较为复杂,受到剪切应力后,纤维首先承受横向剪切应力,随后发生弯折变形,且有可能继续承受拉伸作用。由于芳纶纤维断裂伸长率高,属韧性结构,所以芳纶纤维复合材料的剪切强度较高。随着纤维体积比的增大,更多的纤维能够有效地抵抗剪切应力,剪切强度随纤维体积比的增大而提高。芳纶纤维复合材料最突出的特点就是具有优异的冲击性能,随着纤维体积比的增大, K_{3D} /PA 的冲击性能提高。

图 1 为 K_{3D} /PA 冲击断口的 SEM 形貌(纤维表面未处理)。通过对断口的 SEM 分析发现, K_{3D} /PA 的断口为不规则的塑性变形,断口处纤维拔出很长,纤维呈絮状,几乎无完整断面(如图 1a);由图 1b 可以清晰地看到芳纶纤维的延性断裂过程,纤维末端呈针状,说明材料在冲击破坏过程中,纤维从基体中拔出后仍可以继续承受应力直至最终断裂。由于纤维的延性破坏,使得材料在弯曲破坏时弯曲挠度很大,试样在变形极其严重情况下仍未完全断裂,只是产生不可恢复的形变。



(a)



(b)

a—放大 50 倍; b—放大 800 倍

图 1 K_{3D} /PA 冲击断口的 SEM 形貌

2.2 纤维表面处理对复合材料性能影响

(1) 辐照处理对纤维表面状态的影响

为研究辐照处理对纤维表面状态的影响,分别对处理前后的芳纶纤维进行了 XPS 和 SEM 分析。表 2 是芳纶纤维处理前后表面元素含量的变化。

由表 2 可知,处理后的芳纶纤维表面含氧量有所增加。

表 2 芳纶纤维处理前后表面元素含量的变化

元素	处理前的含量/%	辐照处理后的含量/%
C	50.6	52.1
O	34.2	41.3
N	15.1	6.5

为研究辐照处理对芳纶纤维表面化学状态的影响,对 C_{1s} 峰进行了分峰处理,以确定芳纶纤维在处理前后表面官能团的变化,结果如图 2 所示。

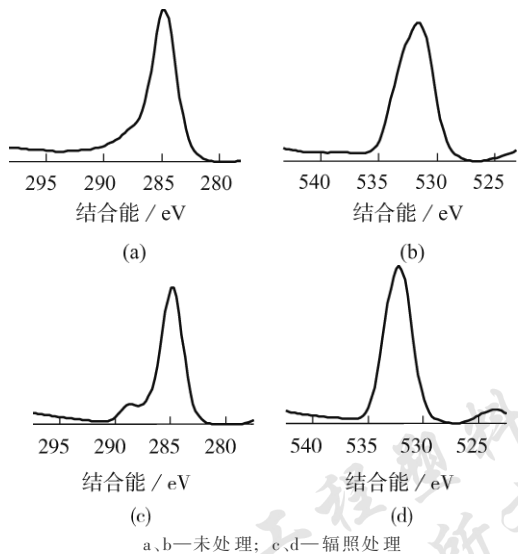


图 2 辐照处理前后芳纶纤维的分峰处理

从图 2 可以看出,经 γ 射线辐照处理的芳纶纤维在 C—O 所对应的电子位移(289 eV)处出现新的峰,即出现新的官能团 C—O。含氧官能团的增加有利于改善纤维与树脂基体的浸润性,从而提高复合材料的力学性能。有研究^[9,10]表明,辐照处理主要引起聚合物分子发生交联反应和降解反应,并且两个反应总是同时存在。随着辐照剂量的升高,应力键断裂带来结晶度提高的同时,辐照交联反应的程度不断加强。

图 3 为芳纶纤维表面辐照处理前后的 SEM 形貌。由图 3 可看出,辐照后芳纶纤维表面微观形态发生明显变化,粗糙度有所增加。说明经辐照处理后,芳纶纤维发生了辐照交联反应,使微纤之间产生了化学键,作用力增强,纤维本身结构更加致密,不易微纤化,横向强度增大,这有利于提高 K_{3D}/PA 的弯曲强度及剪切强度。

(2) 纤维表面辐照处理对复合材料力学性能的影响

表 3 列出了纤维表面辐照处理对 K_{3D}/PA 力学性能的影响。由表 3 可知,处理后 K_{3D}/PA 的弯曲强度与弯曲弹性模量比未处理的有所提高,这是由

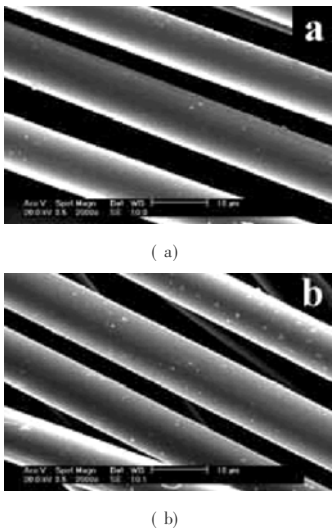


图 3 芳纶纤维表面辐照处理前后的 SEM 形貌
a—辐照处理; b—未处理

表 3 表面辐照处理对 K_{3D}/PA(体积比为 30/70) 力学性能的影响

项目	未处理	γ 射线辐照处理
弯曲强度/MPa	243.3	304.9
弯曲弹性模量/GPa	13.6	15.1
冲击强度/kJ·m ⁻²	126.7	90.2
剪切强度/MPa	160.3	163.1

于纤维表面经 γ 射线辐照处理后活性提高,与树脂基体的浸润性有所改善,提高了界面强度,因此纤维在受到弯曲作用力时能有效地承受载荷,从而提高复合材料的弯曲强度与弯曲弹性模量。辐照处理后 K_{3D}/PA 的剪切强度较未处理稍有提高,但其冲击强度则降低,这一点可从图 4 得以解释。

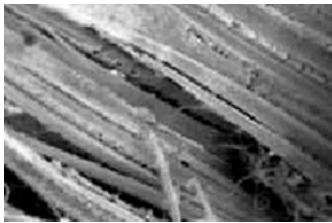


图 4 纤维表面辐照处理后 K_{3D}/PA 断口形貌的 SEM 照片

对比图 4、图 1b 看出,处理前后的复合材料断口有明显差别,处理后纤维有块状树脂粘结,且相当牢固,而未处理纤维没有粘结现象,这表明处理后纤维表面活性增强,与树脂结合良好,提高了界面强度,从而提高了复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量及剪切强度。但界面强度过高意味着纤维拔出困难,复合材料受到冲击时能量不易扩散,其冲击强度反而有所降低。

3 结论

(1) 随芳纶纤维体积分数的增大, K_{3D}/PA 的弯

曲强度、弯曲弹性模量及剪切强度提高。

(2) 芳纶纤维经 γ 射线辐照处理后, 表面含氧量有所提高, 并出现新的官能团, 纤维表面活性增大; 纤维经表面处理后, K_{30}/PA 的弯曲强度、弯曲弹性模量及剪切强度均比未处理的高, 但冲击强度有所降低。

参考文献

- 1 王有槐, 王新华, 朱培. 铸型尼龙实用技术. 北京: 中国石化出版社, 1994. 2
- 2 任紫菊, 宁荣昌. 碳纤维增强 MC 尼龙的研究. 复合材料学报, 2000, 17(2): 16
- 3 王有槐. 聚酰胺工程塑料的发展. 工程塑料应用, 1993, 21(2): 52

- 4 马晓光, 刘越. 先进复合材料用高性能纤维发展概述. 合成纤维, 2001, 30(2): 21
- 5 贺泓, 朱鹤孙, 孙慕瑾. 芳纶纤维的表面改性. 复合材料学报, 1990, 7(3): 17
- 6 何春霞. 三维 Kevlar/尼龙复合材料力学性能的研究. 宇航材料工艺, 1996, 26(4): 20
- 7 Kettunen J, Makela E A, Miettinen H, et al. Mechanical properties and strength retention of carbon fibre-reinforced liquid crystalline polymer (LCP/CF) composite: An experimental study on rabbits. Bio-materials, 1998, 19(14): 1219
- 8 邱军, 张志谦. 芳纶 APMOC 纤维辐照处理研究. 合成纤维, 2000, 30(1): 25
- 9 邱军, 张志谦. γ 射线辐照对芳纶纤维结构的影响. 纤维复合材料, 2000, 17(3): 21

STUDY ON THE PROPERTY OF 3-D BRAIDED KEVLAR FIBER REINFORCED NYLON COMPOSITES

Zhang Zongqiang, Wang Yulin, Wan Yizao, Jia Zhigang, Li Jian

(School of Material Science and Engineering of Tianjin University, Tianjin 300072, China)

ABSTRACT The influence of fiber volume fraction on the mechanical properties of K_{30}/PA and the effect of Kevlar fiber surface treatment by γ -ray on K_{30}/PA were studied. The result shows that the mechanical property of K_{30}/PA increases with the increase of Kevlar fiber volume fraction, the content of oxygen on Kevlar fibers treated by γ -ray increases, and the flexural strength, the flexural modulus and the shear strength of K_{30}/PA treated by γ -ray are higher, but the impact strength is lower.

KEYWORDS 3D-braiding, Kevlar fiber, nylon

航空百年学术论坛之航空复合材料技术专题论坛征文通知

1903 年 12 月 17 日 10 时 36 分, 莱特兄弟首次实现了人类历史上激动人心的载人动力飞行。飞天梦成真, 今朝满百年。

航空是人类智慧的结晶。航空百年可以说是人类百年科技进步的缩影。为此, 中国航空学会在 2003 年将举办航空百年学术论坛。航空复合材料技术专题论坛是其中一个分论坛。该论坛由山东复合材料学会与中国航空学会复合材料专业分会共同承办。

材料是人类进步的物质基础, 也是航空发展的基石。百年来, 飞机结构从木材、帆布结构发展到以铝合金为代表的轻金属结构和先进复合材料结构。复合材料航空应用至今已有 40 余载, 在航空百年中占有重要地位, 举办航空复合材料技术专题论坛很有意义。

1 **论坛主题** 我国航空复合材料需求、发展与应用。

2 征文范围

- (1) 航空复合材料技术的战略地位和发展趋势;
- (2) 航空复合材料技术在材料、工艺、设计、测试等方面的新成果、新进展;
- (3) 功能(特别是透波功能、吸波功能)复合材料的最新发展及其应用;
- (4) 航空复合材料低成本技术研究应用进展;
- (5) 用纳米技术提高航空复合材料性能和功能的最新研究成果;
- (6) 复合材料其它方面的最新研发成果。

3 征文要求

- (1) 内容新颖, 主题明确, 反映近期研究成果;
- (2) 不接受已投送在其它会议或国内外期刊上已经录用或发表的论文;
- (3) 文责自负, 论文内容不得涉及保密问题;
- (4) 论文限 5000 字以内;
- (5) 论文打印排版格式请参照《工程塑料应用》杂志。请提供稿件的电子版(软盘或 E-mail)及一份打印稿(包括图表);
- (6) 不退稿件, 请作者自留底稿;
- (7) 论文截稿日期为 2003 年 8 月 30 日。

编委会将在作者提供的论文原稿基础上, 编排印刷《论文集》, 部分优秀论文将在《工程塑料应用》上发表。

4 **论坛日程** 论坛会期 3 天, 2003 年 10 月中旬在山东举行。会议通知另发。

5 论文接收与有关事宜联系人

应征论文请尽快寄至或发 E-mail 至《工程塑料应用》杂志社, 请注明论坛应征论文。

联系人: 张振 电话: 0531-5947355, 5816706-801
传真: 0531-5947355

通讯地址: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031 E-mail: master@engplastics.net

山东复合材料学会
中国航空学会复合材料专业分会