

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.03.016

热处理工艺对 PBO 纤维拉伸性能影响

朱晓琳,钟蔚华,金子明,张鹏,魏忠仁,宫平,曲志敏

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要: 针对研究较少的聚对苯撑苯并双恶唑 (PBO) 纤维热处理工艺进行研究,通过控制热处理气氛、热处理温度、热处理停留时间和预加应力 4 个参数,对初纺丝 PBO (PBO-AS) 纤维的热处理工艺进行优化,得到拉伸性能大幅提高的 PBO-HM 纤维。利用电子织物强力仪对 PBO-HM 纤维的拉伸性能进行测试,发现热处理气氛为 N_2 时 PBO-HM 纤维的性能更为优异;热处理温度控制在 550°C 以下时,热处理温度越高,热处理后得到的 PBO-HM 纤维的拉伸弹性模量越高,但热处理停留时间延长会使拉伸强度降低;预加应力有助于 PBO-HM 纤维拉伸弹性模量的增加。经分析得出,最优热处理温度为 550°C ,热处理停留时间为 53.3 s,预加应力为 5.48 cN/dtex ,得到的 PBO-HM 的拉伸性能较优。

关键词: 聚对苯撑苯并双恶唑纤维;热处理;高模量;高强度

中图分类号: TQ342+.73 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)03-0073-05

Effect of Heat-Treatment Procedure on Tensile Properties of PBO Fiber by Means

Zhu Xiaolin, Zhong Weihua, Jin Ziming, Zhang Peng, Guo Zhongren, Gong Ping, Qu Zhimin

(China North Industries Group Corporation Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract : The heat treatment process of poly-p-phenylene benzobisthiazole (PBO) fibers was studied and optimized by controlling the parameters, such as heat treatment atmosphere, heat treatment temperature, heat treatment residence time and pre-stress. The tensile properties of PBO-AS fiber were greatly improved of PBO-HM fibers. The tensile strength of PBO-HM fibers were tested by electronic fabric strength meter. It can be found that PBO-HM fiber can have better properties when heat treatment atmosphere is N_2 . When the heat treatment temperature could be controlled below 550°C , the higher the heat treatment temperature is, the higher the modulus of PBO-HM fiber will present. But the elongation of heat treatment residence time decrease tensile strength of the PBO-HM fiber. Pre-stressing stress contributes to the increase of PBO-HM fiber tensile modulus of elasticity. The results show that the optimum heat treatment temperature can be 550°C , the heat treatment residence time is 53.3 s, the pre-stressing stress is 5.48 cN/dtex , the tensile property of PBO-HM will be more accepted.

Keywords : poly-p-phenylene benzobisthiazole fiber ; heat treatment ; high modulus ; high strength

聚对苯撑苯并双恶唑纤维简称 PBO 纤维,在使用多聚磷酸 (PPA) 作为溶剂和催化剂的条件下,利用对苯二甲酸 (TPA) 和 4,6-二氨基间苯二酚 (DAR) 聚合,之后经干喷-湿纺工艺纺制成初纺丝称为 PBO-AS 纤维。PBO 纤维是一种具有刚棒状结构的合成纤维,微纤维束高度趋向于纤维轴方向,因此经干喷-湿纺工艺得到的 PBO-AS 具有非常高的拉伸强度和拉伸弹性模量,分别为 5.8 GPa 和 180 GPa ,经热处理后,得到的高模型 (PBO-HM) 纤维的拉伸强度保持率较高,拉伸弹性模量增加至 280 GPa ^[1-4]。此外, PBO 纤维具有优异的阻燃性能,其极限氧指数为 68%。各类有机合成纤维之中, PBO 纤维的综合性能最为优异,因此也被称为“超级纤维”,图 1 为 PBO-HM 纤维,碳纤维, Kevlar 纤

维综合性能对比^[5]。

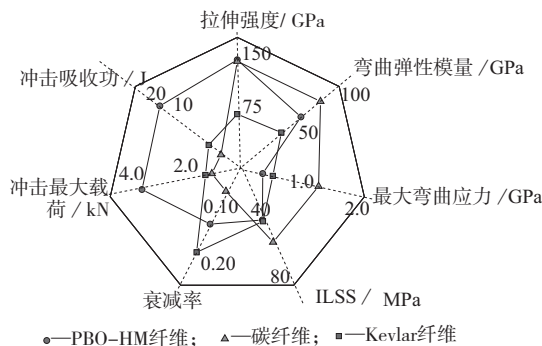


图 1 PBO-HM 纤维、碳纤维、Kevlar 纤维综合性能对比

联系人: 钟蔚华, 硕士, 研究员, 从事特种纤维的研究与开发以及纤维增强复合材料的研究

收稿日期: 2017-01-16

PBO-HM 纤维因其具有高强度和高模量,且具有优异的阻燃性能和耐热性能^[5],因此可被广泛应用于装甲防护、防弹衣、轻质结构材料等军用领域,可以广泛应用于高强轻质滑雪杆、阻燃毯、防割手套等民用领域^[6]。因此 PBO-HM 纤维拥有较大的应用潜力和 market 价值。目前,世界范围内仅有日本 Toyobo 公司可以商业化生产,产品目前有两种牌号:Zylon-AS 纤维和 Zylon-HM 纤维,产量约为 1 000 t/a,产品全部出口美国,对我国采取限售政策且相关工艺技术对我国严格保密^[7-11]。笔者针对研究较少的 PBO 热处理工艺技术进行探讨,重点研究 PBO 纤维热处理温度、热处理停留时间、热处理氛围和预加应力对其拉伸性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PBO-AS 纤维:Zylon-AS 纤维,1 100 dtex,日本 Toyobo 公司。

1.2 实验设备

PBO 纤维热处理试验装置:包含牵伸和张力的装置(包含导丝架),氮气预热装置,高温热定型箱体(包含导丝管)、卷绕机 4 个系统,自制;

电子织物强力仪:HD026D 型,南通宏大实验仪器有限公司。

1.3 实验方法

(1) 空气氛围中的热处理。

将 PBO-AS 纤维置于导丝架上,通过控制面板设定高温热定型箱体的温度为 400~600℃,温度间隔为 50℃,共 5 组温度。每次设定 N₂ 预热装置的温度低于热定型温度 20℃,便于控制导丝管内温度的均一性。待温度升至设定温度时,以 25 L/min 速度通入压缩空气,待温度显示稳定后,将 PBO-AS 纤维从导丝架依次缠绕至牵伸机上,之后穿丝通过导丝筒,缠绕至张力机上,最后通过卷绕机收卷 30 m 样品作为 PBO-HM 纤维样品待测。牵伸机和张力机的输入功率控制了纤维的行进速度和伸长率,即停留时间和预加应力,输入率依次设置为 50, 40, 30, 20, 10, 5 Hz,预加应力控制为 2% 的伸长,对应热处理时间分别为 32, 40, 53.3, 80, 160, 320 s,对应预加应力为 2.35 cN/dtex^[12]。

(2) 氮气氛围中的热处理。

将 PBO-AS 纤维置于导丝架上,通过控制面板设定高温热定型箱体的温度为 400~600℃,温度间隔为 50℃,共 5 组温度。每次设定 N₂ 预热箱的温

度低于热定型加热温度 20℃,便于控制导丝管内温度的均一性。待温度升至设定温度时,以 25 L/min 的速度通入高纯氮气,待温度显示稳定后,将 PBO-AS 纤维从导丝架依次缠绕至牵伸机上,之后穿丝通过导丝筒,缠绕至张力机上,最后通过卷绕机收卷 30 m 样品作为 PBO-HM 纤维样品待测。牵伸机和张力机的输入功率控制了纤维的行进速度和伸长率,即停留时间和预加应力,输入率依次设置为 50, 40, 30, 20, 10, 5 Hz,预加应力控制为 2% 的伸长,对应热处理时间分别为 32, 40, 53.3, 80, 160, 320 s,对应预加应力为 2.35 cN/dtex^[13]。

(3) 预加应力优化。

对试验 (1), (2) 中得到的 PBO-HM 纤维进行拉伸性能测试后,可以看出,热处理在 550℃ 时的拉伸性能最优。因此选择热处理氛围为氮气、热处理温度为 550℃,热处理时间为 32, 40, 53.3, 80, 160 s,通过控制张力机和牵伸机的功率差调节热处理预加应力为 2.35 cN/dtex (2% 伸长) 和 5.48 cN/dtex (4% 伸长),收卷 30 m 并对得到的 PBO-HM 纤维进行拉伸性能测试^[14]。

1.4 性能测试

拉伸性能按照 GB/T 19975-2005 测试。

2 结果与讨论

2.1 热处理氛围对 PBO 纤维拉伸性能的影响

表 1 为不同热处理条件下, PBO-HM 纤维的拉伸强度。PBO-AS 纤维的拉伸强度为 5.68 GPa,由表 1 可知,空气中热处理后得到的 PBO-HM 纤维的强度大部分都低于该值,氮气中热处理后得到的 PBO-HM 纤维的拉伸强度的保持率为 85% 以上。从表 1 中可以得到,在大多数情况下,相同热处理温度和停留时间时,空气氛围中热处理后得到的 PBO-HM 纤维的拉伸强度明显低于氮气氛围中热处理后得到的 PBO-HM 纤维。整体看,在热处理温度低于 600℃ 时,随热处理温度升高和热处理时间的延长,氮气氛围中得到的 PBO-HM 纤维的拉伸强度值存在波动但并不会因此明显降低,空气氛围中得到的 PBO-HM 纤维的拉伸强度则会逐渐降低。实验得到的 PBO-HM 纤维的拉伸强度有波动,该波动一方面是由于热处理工艺处于探索阶段,得到的 PBO-HM 纤维优异性能存在不连续性;另一方面是由于在对纤维进行测试时采用的是手动夹具,存在一定的定位误差,难以避免。因此可以发现,当热处理温度为 400, 450, 500℃ 时,热处理时

间不超过 53.3 s 时氮气氛围中得到的 PBO-HM 纤维拉伸强度相对更低。但当热处理时间大于 80 s 时,在任何温度下进行热处理,空气热处理氛围中得到的 PBO-HM 纤维的拉伸强度均明显低于氮气氛围中得到的 PBO-HM 纤维。当热处理温度升高至 550℃ 以上时,该对比更为明显,当停留时间均为 160 s 时,空气中热处理后得到的 PBO-HM 纤维拉伸强度是氮气中热处理后 PBO-HM 纤维拉伸强度的一半。

表 1 空气和氮气氛围中热处理后 PBO-HM 纤维拉伸强度 GPa

环境与 温度	热处理时间 /s					
	32	40	53.3	80	160	320
空气 400℃	5.69	5.67	5.66	5.47	5.42	5.19
氮气 400℃	5.35	5.08	5.67	5.76	5.75	5.64
空气 450℃	5.74	5.63	5.51	5.20	4.74	4.30
氮气 450℃	5.40	5.61	5.72	5.57	5.83	5.58
空气 500℃	5.63	5.09	5.02	4.90	3.82	3.55
氮气 500℃	5.65	5.53	5.62	5.43	5.46	5.46
空气 550℃	4.99	4.65	4.49	3.91	2.90	2.38
氮气 550℃	5.46	5.66	5.65	5.46	5.48	5.56
空气 600℃	拉伸强度过低舍弃不用					
氮气 600℃	5.38	5.52	5.19	4.86	4.39	3.96

表 2 为不同热处理条件下,得到的 PBO-HM 纤维的拉伸弹性模量。PBO-AS 纤维的拉伸弹性模量为 176.5 GPa,从表 2 可以看出,热处理温度和时间相同的条件下,氮气氛围中得到的 PBO-HM 纤维拉伸弹性模量更高,当热处理温度为 550℃,热处理时间为 160 s 时,空气氛围中热处理后, PBO-HM 纤维的拉伸弹性模量降至 171 GPa,比 PBO-AS 纤维的拉伸弹性模量更低。氮气氛围中热处理后,经该条件处理得到的 PBO-HM 纤维的拉伸弹性模量为 296.38 GPa,相对于 PBO-AS 纤维的拉伸弹性模量增长率为 67.9%。

表 2 空气和氮气氛围热处理后 PBO-HM 纤维拉伸弹性模量 GPa

环境与 温度	热处理时间 /s					
	32	40	53.3	80	160	320
空气 400℃	207.26	210.47	217.18	217.61	220.38	225.16
氮气 400℃	229.23	226.64	251.74	261.02	264.28	273.91
空气 450℃	217.91	220.68	223.74	217.76	210.61	208.32
氮气 450℃	246.80	235.51	244.46	246.55	266.00	282.11
空气 500℃	227.38	221.99	221.70	228.41	212.36	200.58
氮气 500℃	229.32	226.89	247.05	249.48	263.37	294.65
空气 550℃	214.11	222.72	233.22	225.49	171.00	143.89
氮气 550℃	246.30	247.39	266.97	302.27	296.38	311.97
空气 600℃	202.35	198.77	180.27	165.89	142.60	114.71
氮气 600℃	256.51	259.18	264.96	274.91	266.96	241.95

总体看,控制预加应力为 2.35 cN/dtex,在空气氛围中热处理时,热处理温度不超过 450℃ 时,得到的 PBO-HM 纤维的拉伸强度能够保持在 5.5 GPa

左右,当热处理温度高于 500℃ 后,空气氛围中热处理可能会导致纤维严重的氧化分解,使其拉伸强度大幅度下降。空气氛围中进行热处理时,拉伸弹性模量的增长规律为,450℃ 以下随热处理时间延长而升高,当温度高于 500℃ 低于 600℃ 时,随热处理时间延长先升高后降低。与之对比,在氮气氛围中热处理时,热处理温度可以升高至 600℃ 且其拉伸强度基本保持不变,但 600℃ 下热处理得到的 PBO-HM 纤维的拉伸弹性模量并不会持续升高。PBO-HM 纤维的热分解温度在 650℃,当温度较高且处于空气氛围中时, PBO-HM 纤维易氧化分解导致所得到的 PBO-HM 纤维的拉伸强度和拉伸弹性模量均大幅度降低。

2.2 热处理温度和停留时间对 PBO 纤维拉伸性能的影响

图 2 为氮气氛围中不同热处理温度和停留时间下的 PBO-HM 纤维的拉伸强度。其中热处理预加应力均为 2.35 cN/dtex。未进行热处理时 PBO-AS 纤维的拉伸强度约为 5.68 GPa,在热处理温度不超过 550℃ 时,热处理后得到的 PBO-HM 纤维的拉伸强度保持率均较高在 90% 以上。从图 2 可以发现,整体上的趋势是,热处理后 PBO-HM 纤维的拉伸强度随热处理温度升高停留时间延长而降低,当热处理温度为 600℃、热处理停留时间延长至 320 s 时, PBO-HM 纤维的拉伸强度保持率最低为 69%。当热处理温度为 450℃,停留时间为 160 s 时,得到的 PBO-HM 纤维的拉伸强度最高为 5.83 GPa。从图 2 可以看到,拉伸强度的降低是波动性的,这是由于本身纤维的测试过程存在较大的测试误差,波动性较大。整体趋势是,随热处理温度升高,当升到 600℃ 以下时,热处理停留时间延长, PBO-HM 纤维的拉伸强度降低。当热处理温度高至 600℃ 时,此时存在氨基的热降解,因此导致其拉伸强度有较大损失。

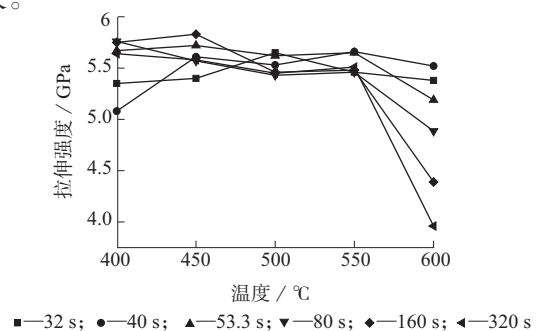


图 2 不同热处理温度和停留时间得到的 PBO-HM 纤维拉伸强度

图3为氮气氛围中不同热处理温度和时间下的PBO-HM纤维的拉伸弹性模量。其中热处理预加应力均控制为2.35 cN/dtex。未进行热处理时PBO-AS纤维的拉伸弹性模量为179.4 GPa。从图3可以看出,当热处理温度为550℃,热处理停留时间为320 s时,得到的PBO-HM纤维的拉伸弹性模量最高,约为311.97 GPa。但此时PBO-HM纤维的拉伸强度损失率高,因此该热处理条件并不能同时得到高强高模量纤维。当热处理温度为400℃,停留时间为32 s时,得到的PBO-HM纤维的拉伸弹性模量最低为229.23 GPa。整体看,随热处理温度升高、热处理停留时间延长,PBO-HM纤维的拉伸弹性模量呈现先增长后减小的趋势。尤其是当热处理温度高至600℃,停留时间延长至320 s时,其拉伸弹性模量降低较大。综合图2和图3可知,为了得到拉伸强度保持率较高同时拉伸弹性模量增长率较高的PBO-HM纤维,应选择的热处理条件为550℃,停留时间为53.3 s,预加应力为2.35 cN/dtex。在不考虑预加应力这一工艺参数的情况下,该条件下得到的PBO-HM纤维的强度为5.65 GPa,拉伸弹性模量为266.97 GPa。

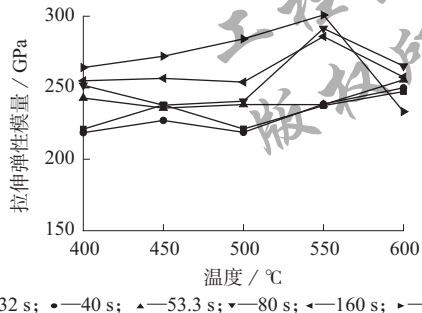


图3 不同热处理温度和停留时间得到PBO-HM纤维拉伸弹性模量

2.3 热处理预加应力对PBO纤维拉伸性能的影响

图4是预加应力分别为2.35 cN/dtex和5.48 cN/dtex时,经热处理之后PBO-HM纤维的拉伸强度。选择热处理条件为:热处理温度550℃,热处理时间为32,40,53.3,80,160 s。从图4可以看出,当预加应力增大时,PBO-HM纤维的拉伸强度略有下降,但整体保持率均高于90%。当预加应力为2.35 cN/dtex得到的PBO-HM纤维的拉伸强度最优为5.98 GPa。

图5是预加应力分别为2.35 cN/dtex和5.48 cN/dtex时,经热处理之后PBO-HM的拉伸弹性模量。从图5可以看出,当预加应力为2.35 cN/dtex时,PBO-HM纤维的拉伸弹性模量会随之增大,这

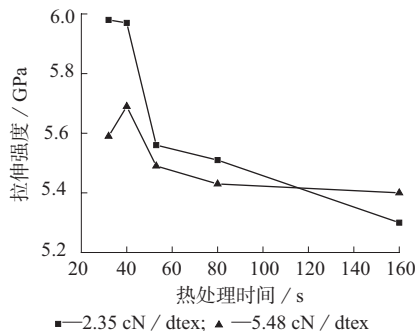


图4 不同预加应力下得到的PBO-HM纤维拉伸强度

可能是由于预加应力增大,导致PBO-HM纤维的取向排列更为规则,从而拉伸弹性模量有所提高。当热处理预加应力为5.48 cN/dtex,热处理时间为160 s时,得到的PBO-HM纤维的拉伸弹性模量最高,为289.57 GPa,但在该条件下得到的拉伸强度损失率相对较高。综合看,为了得到更高的拉伸弹性模量,热处理时预加应力优选为5.48 cN/dtex。

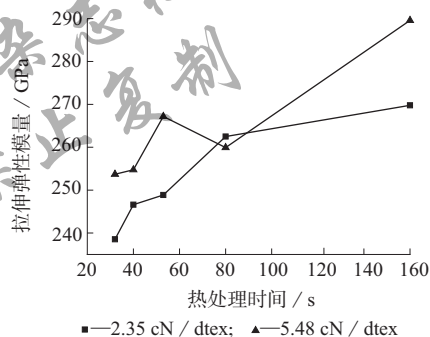


图5 不同预加应力下得到的PBO-HM纤维的拉伸弹性模量

3 结语

(1) 热处理温度为550℃时,得到的PBO-HM纤维的拉伸强度及拉伸弹性模量最优异,当温度高于550℃时,不论在何种氛围下拉伸强度均有所降低,氮气氛围中拉伸强度损失率更小。

(2) 温度升高、热处理时间延长理论上会引起PBO-HM纤维拉伸弹性模量的持续升高,但高于550℃后,停留时间延长会导致PBO-HM纤维拉伸弹性模量的损失。因此优选的热处理温度为550℃,停留时间为53.3 s。

(3) 综合考虑,为了得到拉伸强度保持率相对较高,同时拉伸弹性模量增长率较高的PBO-HM纤维,热处理氛围选为N₂氛围,热处理温度为550℃、停留时间为53.3 s、预加应力为5.48 cN/dtex。在该热处理工艺参数下,得到的PBO-HM纤维的拉伸强度保持率及拉伸弹性模量增长率均较高。

参考文献

- [1] 王静. 21世纪超级PBO纤维的性能及其应用探讨[J]. 现代纺织技术, 2010, 18(3): 57-60.

- Wang Jing. Study on properties and application of super PBO fiber in the 21 st century[J]. Modern Textile Technology, 2010, 18(3):57–60.
- [2] 汪家铭. 聚对苯撑苯并二恶唑纤维发展概况与应用前景 [J]. 高科技纤维与应用, 2009, 34(2):42–47.
- Wang Jiaming. Development survey and application prospect of poly-p-phenylene benzobisoxazole fiber [J]. High –Technology Fiber and Application, 2009, 34(2):42–47.
- [3] Sayre J R, McGinniss V, Tolbert C B, et al. PBO fibers with improved mechanical properties when exposed to high temperatures and high relative humidity:US, 9279214[P].2016-03-08.
- [4] 郭玲, 赵亮, 胡娟, 等. 国产 PBO 纤维研究现状及发展趋势 [J]. 高科技纤维与应用, 2014, 39(2):11–15.
- Guo Ling, Zhao Liang, Hu Juan, et al. Present status and development trend of domestic PBO fiber[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2014, 39 (2):11–15.
- [5] Kitagawa T, Yabuki K, Wright A C, et al. An investigation into the relationship between processing, structure and properties for high-modulus PBO fibres:part 3:analysis of fibre microstructure using transmission electron microscopy[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(18):6 467–6 474.
- [6] Vázquez-Santos M B, Martínez-Alonso A, Tascón J M D, et al. Nanostructure evolution in heat-treated porous carbons derived from PBO polymer[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 536(13):S464–S468.
- [7] 冉茂强, 范新年, 黄治川, 等. 热处理对 PBO 纤维性能的影响研究 [J]. 科技创新与应用, 2016, 1(1):122–123.
- Ran Maoqiang, Fan Xinnian, Huang Zhichuan, et al. Study on the effect of heat treatment on the properties of PBO fibers [J]. Science and Technology Innovation and Application, 2016, 1(1):122–123.
- [8] Mills M E, Teramoto Y, Faley T L, et al. Method for stable rapid spinning of a polybenzoxazole or polybenzothiazole fiber:US, 5385702[P].1995-01-31.
- [9] Sayre J R, McGinniss V, Tolbert C B, et al. PBO fibers with improved mechanical properties when exposed to high temperatures and high relative humidity:US, 9279214[P].2016-03-08.
- [10] 时代. 热处理对 PBO 纤维的结构和性能的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2013.
- Shi Dai. Effect of Heat Treatment on the Structure and Properties of PBO Fiber[D]. Harbin:Harbin University of Science and Technology, 2013.
- [11] Kitagawa T, Kiriyaama K, Shimizu Y. A novel random preferential orientation of the crystal a - axis along the radial direction confirmed on the poly - p - phenylenebenzobisoxazole (PBO) fiber made with a water[J]. Journal of the Society of Fiber Science and Technology, 2015, 71(7):224–231.
- [12] Tamargo-Martínez K, Villar-Rodil S, Paredes J I, et al. Thermal decomposition of poly(p-phenylene benzobisoxazole) fibres:monitoring the chemical and nanostructural changes by Raman spectroscopy and scanning probe microscopy[J]. Polymer Degradation & Stability, 2004, 86(2):263–268.
- [13] Cohen Y, Gartstein E, Arndt K F, et al. The effect of heat treatment on the microfibrillar network of poly(p-phenylene benzobisthiazole)[J]. Society of Plastics Engineers Inc, 1996, 36(10):1 355–1 359.
- [14] Kitagawa T, Sugihara H, Tsutsumi M. The Effect of non-aqueous coagulation in the structure of poly-p -phenylenebenzobisoxazole (PBO) fibers[J]. Fiber, 2015, 71(2):105–111.
- (上接第 30 页)
- Chengdu:Sichuan University, 2006.
- [24] 杨智韬, 殷小春, 瞿金平. 成型加工过程中聚合物的连续自增强 [J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2013, 41(6):140–146.
- Yang Zhitao, Yin Xiaochun, Qu Jinping. Continuous self –reinforcement of polymer during molding processing[J]. Journal of South China University of Technology :Natural Science Edition, 2013, 41(6):140–146.
- [25] 刘益, 吴世见, 申开智, 等. 聚烯烃材料的自增强研究及其现状 [J]. 中国塑料, 2001, 15(6):14–20.
- Liu Yi, Wu Shijian, Shen Kaizhi, et al. Self-reinforced polyolefine material and its present research situation[J]. China Plastics, 2001, 15(6):14–20.
- [26] 张杰. 聚合物熔体在振动场中注塑行为和试样性能与凝聚态结构的研究 [D]. 成都: 四川大学, 2002.
- Zhang Jie. Study of injection behavior of polymer melt and properties and morphology of specimen under vibration injection molding[D]. Chengdu:Sichuan University, 2002.
- [27] 瞿金平, 秦雪梅. 高分子材料成型加工过程的自增强 [J]. 广东化工, 2005(11):18–23.
- Qu Jinping, Qin Xuemei. The polymer self-reinforcement during molding processing[J]. Guangdong Chemical Industry, 2005(11):18–23.
- [28] Oksman K, Lindberg H. Interaction between wood and synthetic polymers[J]. Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 1995, 49(3):249–254.
- [29] Binsbergen F. Heterogeneous nucleation in the crystallization of polyolefins:Part 1.Chemical and physical nature of nucleating agents[J]. Polymer, 1970, 11(5):253–267.
- [30] Nakamura K, Nagai M, Kanamoto T, et al. Development of oriented structure and properties on drawing of poly(vinylidene fluoride) by solid-state coextrusion[J]. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics, 2001, 39(12):1 371–1 380.
- [31] Ichazo M, Albano C, Gonzalez J, et al. Polypropylene / wood flour composites:Treatments and properties[J]. Composite Structures, 2001, 54(2):207–214.