

# 高强高模 PVA 纤维的研究现状及在防弹复合材料中的应用

周国泰 施楣梧

徐 闻

(总后军需装备研究所)

(四川大学高分子研究所)

**【摘要】** 高强高模 PVA 纤维具有断裂比功大、易于粘接、价格低廉、易于国产化等优点,与芳纶混用制备防弹复合材料可在降低成本的基础上获得良好的防弹效果。本文在论述高强高模 PVA 纤维发展状况的基础上,分析测试了典型高强高模 PVA 纤维的抗冲击性能,进行了 PVA/芳纶混杂复合防弹靶板的试制实验。

**关键词:** 高强力高模量纤维 聚乙烯醇纤维 防弹材料 研究 应用

**中图分类号:** TS102.528

## 一、高强高模 PVA 纤维的研究现状

我国是世界上 PVA 产量最高的国家,有石油乙炔法、电石乙炔法与天然气乙炔法三种生产工艺路线,13 套醋酸乙烯生产装置,1996 年实际生产能力达 32.5 万吨。目前全世界 PVA 及其缩甲醛纤维(维纶)的生产能力约 35 万吨,其中日本、中国、朝鲜三国的生产能力占全球生产能力的 96%。我国有 14 个维纶生产厂,生产能力曾达到 16.5 万吨/年。由于在染色性能和尺寸稳定性方面的缺陷、以及涤纶等服用性能更加优良的合成纤维的大量生产,维纶已很少在服装面料中使用。1996 年的 PVA 及维纶纤维生产能力下降到 8.9 万吨、产量为 4.6 万吨,并向水溶性 PVA 纤维、水泥增强用高强高模 PVA 纤维等产业用纤维发展。

根据 PVA 大分子主链键能的理论计算,PVA 纤维在理想结构状态下的极限强度可达 208cN/dtex、极限模量可达 1988cN/dtex。目前商品纤维的最高强度达 21.1cN/dtex(日本クラレ公司的“K-Ⅰ”纤维),仅为理论极限值的 10%左右;最高模量约 600cN/dtex,为理论极限值的 30%。实验室纤维试制样品的最高强力和模量达 39cN/dtex 和 900cN/dtex,为理论极限值的 15%和 50%。国内目前生产的高强

PVA 纤维多采用湿法加硼工艺、用 DP1750 的 PVA 原料,强度可达 12cN/dtex 左右,主要用作水泥增强纤维。采用干湿法或凝胶纺丝方法,用分子量较大、分子量分布较窄的 PVA 原料,小试曾得到 20cN/dtex 左右的强度。

## 二、高强高模 PVA 纤维的典型纺丝方法

### 1. 湿法加硼纺丝

硼、铜、钛、钡等化合物在适当条件下能与 PVA 形成交联、产生凝胶化,并抑制纺丝过程中大分子的结晶,利于高倍热拉伸。湿法加硼纺丝是在 PVA 溶液中加入硼酸,形成均匀纺丝液,通过喷丝孔进入碱性凝固液中时丝条出现凝胶化,通过湿拉伸—酸中和—湿热拉伸—水洗,解除交联结构后,进行高倍热拉伸热定型,得到高取向和高结晶的高强高模 PVA 纤维。60 年代末由日本仓敷公司发明、80 年代末实现工业化的湿法加硼纺丝工艺可使 PVA 纤维的强度达到 9.3cN/dtex。目前采用 DP2500 的 PVA 制得的商品纤维的强度和模量多在 12cN/dtex 和 400cN/dtex 以下。提高 PVA 的聚合度至 3000~7000、在凝固浴中精心控制其双向扩散、相分离和凝固过程,可使纤维强度达 15~18cN/dtex、模量达 400~500cN/dtex。

### 2. 干湿法纺丝

是高温纺丝与低温凝固相结合的一种纺丝方法。纺丝液从喷嘴孔喷出后通过数毫米~数十毫米的空气(或惰性气体)层,进入温度较低的(-20~5℃)凝固浴,形成均匀的冻胶态初生纤维。该法采用提高纺丝液温度的方法来降低高聚合度 PVA (DP≥4000) 的溶液粘度,以使溶液有较好的流变性和可纺性;降温后由大分子间的范德华力形成交联,得到伸展链结构的分子间交联的冻胶。日本クラレ公司用干湿法纺丝可生产强度 16~20cN/dtex、模量 450~550cN/dtex 的 PVA 纤维(DP4000~7000)。

3. 凝胶纺丝

凝胶是高分子链之间以化学键形成交联结构的溶胀体。凝胶纺丝法是将超高分子量的 PVA 在一定温度下以大量溶剂配成纺丝原液,经冷却浴冷却为凝胶体丝条的一种纺丝工艺。凝胶纺丝过程中基本上不发生传质过程,一般通过热甬道中的超拉伸和后处理使溶剂和聚合物分离。该法目前仍处于试验阶段。在实验室中以凝胶纺丝法获得的 PVA 纤维的强度和模量达到最高水平;强度 38.7cN/dtex、模量 915cN/dtex。

4. 各种纺丝方法对应的纤维性能

高强高模 PVA 纤维的典型纺丝方法及对应的纤维性能如表 1 所示。

表 1 高强高模 PVA 纤维的纺丝方法及对应的纤维性能

年代	PVA 聚合度	纺丝方法	纤维强度 (cN/dtex)	纤维模量 (cN/dtex)	技术成熟程度
20 年代至今	<2000	湿法纺丝	5~8	150~250	大工业生产
70 年代至今	≤2500	含硼湿法纺丝	9~11	300~400	小工业生产
80 年代至今	3000~7000	含硼湿法纺丝	15~18	400~500	小批量生产
80 年代末至今	4000~7000	干湿法纺丝	16~20	450~550	小批量生产
80 年代末至今	4000~18000	凝胶纺丝	18~23	450~600	试验阶段
90 年代至今	5000~50000	干湿法纺丝	20~30	500~620	试验阶段

表 2 从近年来有关制取高强高模 PVA 纤维的专利文献归纳了几种典型纺丝方法在实验室条件下所能得到的强度和模量值。由此也可看出,制造高强高模 PVA 纤维的必要条件包括 PVA 的高聚合度、高醇解度、凝胶(冻胶)

化、高倍拉伸和热处理。

表 2 专利文献所载典型纺丝方法得到的 PVA 强度和模量值

纺丝方法	PVA 聚合度	强度 (cN/dtex)	模量 (cN/dtex)	
湿法加硼	1490	13.4	352.2	
	1780	13.3	—	
	干湿法	1200	10.2	234
		1800	13.7	—
		3500	17.0	370.9
		4000	17.3	392.9
凝胶纺丝	5000	21.2	454.7	
	7000	26.7	547.2	
	2100	16.1	354.8	
	3500	19.0	462.5	
	4600	22.9	405.1	
	15000	38.7	915	

三、高强高模 PVA 纤维性能测试分析

作为防弹复合材料的增强纤维,应主要考核其抗冲击性能。以日本クラレ公司的 7901 型 PVA 纤维为例,测得抗冲击性能如表 3 所示(CEAST 冲击试验机,摆锤质量 2.18kg,摆锤长度 0.374m,动能 7.5J,理论冲击速度 3.70m/s,采样频率 500kHz)。表中损耗功为达到最大冲击力时纤维吸收的能量,总损耗功为纤维在整个受冲击过程中吸收的总能量。可知

PVA 织物样条的抗冲强度低于 Kevlar 织物样条、总损耗功接近;而 PVA 丝束则优于 Kevlar 织物,这意味着 PVA 纤维具有较强的吸收冲击能量能力。

表 3 7901 型 PVA 纤维的抗冲击性能

	7901 丝束	7901 织物	Kevlar 织物
抗冲强度 (cN/dtex)	6.30	4.53	8.16
损耗功 (mJ/tex)	1.142	0.538	0.769
总损耗功 (mJ/tex)	1.763	1.452	1.472

另有资料报道:在 200℃ 以下,干热处理对 PVA 纤维的强伸性能影响较小,而大于 80℃ 时的湿热处理则对纤维的强伸性能有较大的影响。但热压加工可避免湿热条件。

#### 四、PVA/芳纶混杂复合防弹靶板的试制

防弹靶板的研制是军用防弹头盔研制的前期实验工作。自一战期间法国步兵率先装备钢盔以来,军用头盔经历了从钢盔到纤维增强复合材料头盔的发展过程。钢盔价格低廉,但重量较重,防弹、隔热性能和隐蔽性能差,佩戴不舒适,有二次破片伤人的危险。纤维增强复合非金属材料头盔中主要有尼龙头盔、玻璃纤维头盔、芳纶(Kevlar、Twaron 等)头盔、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)头盔等。尼龙头盔适合低速、大块破片的防护,总体防弹性能不高。玻纤头盔造价低、自重高、防弹性能差。Kevlar 头盔的特点是防弹能力强、重量轻,但价格较高。UHMWPE 纤维密度小,强度和模量均高于 Kevlar 纤维,是目前力学性能最佳的纤维,但价格高、复合粘结技术难度大。

综合上述各种高强高模纤维的物理性能、价格因素和国产化程度及可能性,如采用芳纶纤维和 PVA 纤维混用的方式,则可在降低成本的同时达到良好的防弹效果。

7901 型 PVA 纤维和芳纶纤维混用的防弹靶板弹击试验结果如表 4 所示。靶板采用 50T 平板硫化机 140℃ 热压成型,粘合剂采用以 PVB 为主的热塑性粘合剂。实弹射击试验采用 54 式手枪、51 式 7.62×25mm 铅芯弹、5m 距离法向射击。标准破片射击试验测得的 V50 值如表 5 所示。

当 Kevlar 纤维和 PVA 纤维以适当的方式复合制成防弹靶板时,利于 PVA 纤维冲击损

耗功大的特点,利用两种纤维的性能差异,使得在子弹高速冲击下更易产生纤维间的分层和纤维与基质间的剥离,有助于消耗子弹的能量、获得较高的防弹能力。由表 4、表 5 可知,在采用适当的 PVA/芳纶复合方式,用 40% 左右的 PVA 纤维取代芳纶,仍可达到良好的、具有实用意义的防弹效果。

表 4 靶板实弹射击试验结果

纤维中芳纶含量 (%)	含胶量 (%)	面密度 (kg/m <sup>2</sup> )	弹速 (m/s)	弹击结果
0	16.1	9.4	386.0	防住
23.5	16.7	9.1	420.0	防住
27.3	12.7	9.2	449.0	防住
50.8	14.9	9.2	474.7	防住
100	14.0	9.1	480	防住

表 5 靶板标准破片射击试验结果

纤维中芳纶含量 (%)	面密度 (kg/m <sup>2</sup> )	V <sub>50</sub> 值 (m/s)
28.7	8.9	581.9
49.8	9.1	627.4
100	9.1	645

#### 五、结 论

尽管高强高模 PVA 纤维的强伸性能尚不如 Kevlar、UHMWPE 等的纤维,但断裂比功大、粘接性能好,价格低廉,可部分取代 Kevlar 等纤维而成为防弹复合材料中的一个重要组分。我国基本具备高强高模 PVA 纤维的国产化基础,发展高强高模 PVA 用于防弹复合材料及其他工业用途,有良好的应用前景。

#### 参 考 资 料

- [1] Hiroshi Fujiwara, J. Appl. Polym. Sci., Vol137, No. 4/5, L403(1989).
- [2] 《维纶通讯》,1991. No. 2, P. 1~12.
- [3] 《国外纺织技术》,1997. No. 9, P. 6~9.
- [4] 《维纶通讯》1996, No. 4, P. 1~6.