

芳纶的老化性能

陈超峰, 兰江, 徐长刚, 王凤德, 彭涛
(中蓝晨光化工研究设计院有限公司, 四川 成都 610041)

摘要: 介绍了芳纶的类型及国产杂环芳纶——STARAMID F-3 的品种及规格, 并以 4 种典型的芳纶——Kevlar[®] 49、STARAMID F-368、APMOC 和 PABI 为代表, 研究了结构对纤维结晶性能及力学性能的影响, 重点研究了 Kevlar[®] 49、STARAMID F-368、APMOC 的热氧老化、湿热老化及日光老化性能, 并详细探讨了影响老化性能的因素。

关键词: 芳纶; 杂环结构; 热氧老化; 湿热老化; 日光老化

中图分类号: TQ342.7

文献标志码: A

文章编号: 1001-7054 (2013) 12-0001-06

对位芳纶具有轻质、高强、高模、耐高温、耐磨、抗冲击、蠕变小等优点, 在航空航天、水陆交通、抗弹防爆、消防救灾、电子光缆、桥梁建筑、体育休闲等领域有重要应用。对位芳纶既是国防军工领域不可或缺的战略材料, 也是民用领域倍受青睐的高科技产品, 对国民经济发展具有举足轻重的作用, 其研制、生产及应用水平在一定程度上反映了一个国家的科技实力。

对位芳纶是对位芳香族聚酰胺类纤维的简称, 其代表产品主要有芳纶 II 和芳纶 III^[1]。芳纶 II 主要是指聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 纤维, 国内也称芳纶 1414, 是对位芳纶中最主要的品种, 目前市售代表产品主要有美国杜邦公司 Kevlar[®] 系列、日本帝人公司 Twaron[®] 系列、韩国可隆公司 Heracron[®] 和晓星公司 Alkex[®]、俄罗斯 Terlon[®] 及我国中蓝晨光 STARAMID F-2 系列。芳纶 III 主要是指含有杂环结构的三元共聚型芳香族聚酰胺纤维, 代表产品主要有俄罗斯的 APMOC (即 Armos[®])、Rusar[®] 纤维^[2] 以及我国中蓝晨光的 STARAMID F-3 系列芳纶。除上述纤维外, 对位芳纶还包括含杂环结构的二元共聚芳纶和不含杂环结构的三元共

聚型芳纶, 代表产品分别有俄罗斯的 SVM[®] (PABI 纤维) 和日本帝人公司的 Technora[®] 系列芳纶。上述芳纶中, 含杂环结构的三元共聚型芳纶具有最好的综合性能, 尤其是力学性能大大高于二元共聚型对位芳纶, 如 STARAMID F-368 纤维 (15 tex, 拉伸强度 ≥ 4.5 GPa) 的强度较高强型 Kevlar[®] 纤维 (Kevlar[®] 129, 拉伸强度 3.3 GPa) 高出 36 % 以上。

STARAMID F-3 系列杂环芳纶是中蓝晨光化工研究设计院有限公司于近几年自主开发成功的, 具有系列自主知识产权, 已申请发明专利十余项, 授权十项, 现已推出三种型号和多种规格的产品, 具体见表 1。

表 1 STARAMID F-3 系列芳纶性能

产品 型号	规格/tex	束丝断裂强 度/(cN·dtex ⁻¹)	浸胶丝拉伸 强度/MPa	浸胶丝拉 伸模量/GPa	浸胶丝断裂 延伸率/%
F-318	75、150、 600	23~26	3 600~4 200	115~140	≥ 3.0
	100、600	23~26	3 600~4 200	130~155	≥ 2.6
F-358	100	≥ 28	$\geq 4 500$	≥ 150	2.8~3.3
	600	≥ 26	$\geq 4 200$	≥ 145	2.8~3.3
F-368	14	≥ 26	$\geq 4 400$	≥ 130	2.6~3.3
	23	≥ 26	$\geq 4 400$	≥ 130	2.6~3.3
	75	≥ 28	$\geq 4 500$	≥ 130	3.2~3.8
	150	≥ 28	$\geq 4 500$	≥ 130	3.2~3.8
	600	≥ 26	$\geq 4 200$	≥ 125	3.2~3.8

注: 浸胶丝性能是采用 GJB348—1987 的方法测得的, 600 tex 为合股纱。

STARAMID F-3 系列杂环芳纶是新兴产品, 目

收稿日期: 2013-07-31 修回日期: 2013-12-03

作者简介: 陈超峰 (1980—), 男, 汉族, 高级工程师, 博士, 长期从事芳纶研发、产业化及其应用开发工作。

前主要用于航空航天领域,其应用开发还在持续进行,应用领域也将不断拓展。对位芳纶的应用最初都是以芳纶Ⅱ为基础进行应用试验和应用评价,尽管芳纶Ⅲ具有比芳纶Ⅱ更高的力学性能,但其针对不同的应用领域需要进行替代研究试验,以确保芳纶Ⅲ的各项性能满足应用需求。大多数应用领域除了对芳纶的力学性能、耐热性能等有要求外,还对其老化性能有要求,以保证芳纶制品在环境中的使用寿命,为此需要对芳纶Ⅲ的老化性能进行系统研究。

基于此,本试验选取具有代表性的芳纶产品——Kevlar® 49、STARAMID F-368、APMOC 进行老化性能研究,包括热氧老化、湿热老化和日光老化,并对结果进行了详细的分析对比。

1 试验部分

1.1 材料

Kevlar® 49 (以下简称 K49),市售东丽杜邦公司 1 650 dtex 产品。APMOC 由国内航天某单位提供,为 100 tex×6 股的复丝样品,抽取其中单股进行后续测试分析。PABI 纤维、STARAMID F-368 (以下简称 F-368) 纤维由中蓝晨光化工研究设计院有限公司自制,都采用低温溶液缩聚反应并经湿法纺丝技术制备。上述 4 种芳纶的结构式如图 1 所示, F-368 和 APMOC 可看做是 PPTA [对苯二甲

(PPDA) + 对苯二甲酰氯 (TPC)] 和 PABI [2- (4-氨基苯基) -5-氨基苯并咪唑 (M3) + TPC] 的嵌段共聚物。

1.2 测试方法

力学性能测试采用美特斯 CMT6503 型测试仪,夹持间距 170 mm,拉伸速度 25.4 mm/min,单向拉伸,其它参考 ASTM D 885-2007 的方法测试。平行测试 5 根,求算术平均值。

结晶度分析采用荷兰 Philips X'pert 衍射仪,光源为 CuK_α (λ=0.154 06 nm),测试电压为 40 kV,电流为 40 mA,将纤维剪碎测试,结果用 JADE 5.0 软件分峰拟合计算结晶度。

1.3 试验过程

(1) 热氧老化试验是将纤维缠在直径 10 cm 左右的玻璃瓶上,置入普通鼓风烘箱中,在 220 ℃ 下老化不同时间,取出测其力学性能并分析不同老化时间下的性能保持率。

(2) 湿热老化试验是在湿热老化箱中进行,在温度 70 ℃、湿度 85 % 的条件下老化不同时间,取出立即测其力学性能并分析不同老化时间下的性能保持率,力学性能测试采用 Instron 5967 型强力仪。

(3) 日光老化试验是在成都新津进行,时间为 2012 年 5 月至 2012 年 11 月,具体方法为:将纤维稀疏的缠绕在方形纱架 (边长约 40 cm) 上,放置于太阳能照射到的户外,老化不同时间 (不淋

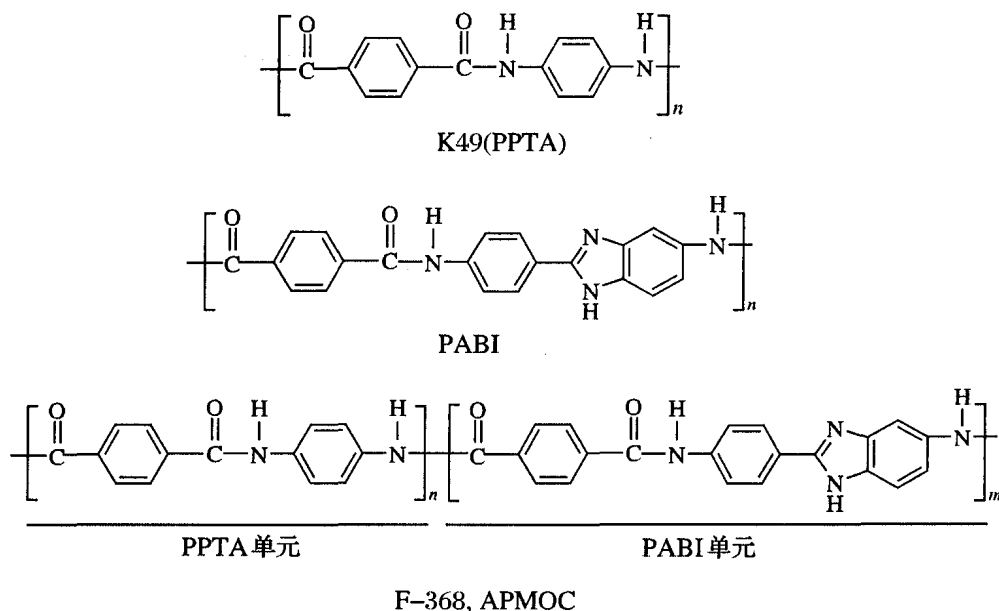


图 1 4 种芳纶的化学结构式

雨), 测其力学性能并分析不同老化时间下的性能保持率。

2 结果与讨论

2.1 结晶性能

4种芳纶的X射线衍射(XRD)曲线如图2所示, 结晶度列于表2中。可以看出: K49和F-368有明显的结晶峰, 而APMOC和PABI呈典型的无定形态。K49由于刚直链PPTA分子的结构规整, 堆砌整齐, XRD曲线上呈现3个明显的结晶峰, $2\theta=20.37^\circ$ 、 22.78° 和 28.67° 分别对应于(110)、(200)和(211)晶面, 呈现较为完整的六方晶系^[3], 结晶度高达77.42%。F-368的XRD曲线上只有 $2\theta=20^\circ$ 左右的单峰, 呈单轴取向结晶, 结晶度为44.47%。PABI杂环含量最高, 呈无定形态; APMOC杂环含量也较高, 且成形工艺特殊^[4], 导致呈无定形态。

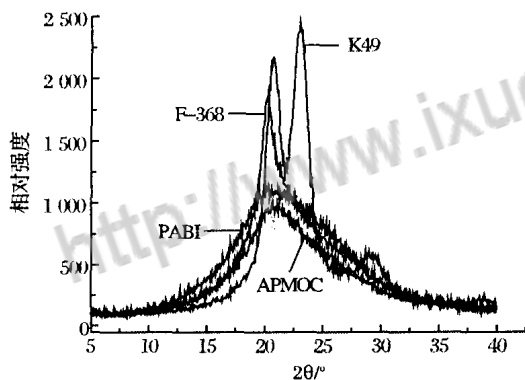


图2 4种芳纶的XRD曲线

表2 4种芳纶的力学性能及结晶度

样品	纤度/tex	断裂强度/ (cN·dtex ⁻¹)	弹性模量/ (cN·dtex ⁻¹)	断裂伸长 率/%	结晶度/%
K49	167	19.1	700.8	2.8	77.42
F-368	149	32.0	845.5	4.2	44.47
APMOC	100	30.5	843.5	4.5	0
PABI	97	31.4	745.1	5.0	0

2.2 力学性能

K49、F-368、APMOC和PABI的力—位移曲线如图3所示, 可以看出含杂环结构的F-368、APMOC和PABI的力—位移曲线分为三个阶段: 第一阶段应该是虎克弹性区, 纤维表现出高模量、小形变的弹性行为, 对应的伸长在1~3 mm范围内, 是由分子的键长、键角的变化引起的; 第二阶

段开始出现塑性形变, 主要是非晶区分子间出现滑移, 分子链沿轴向拉伸取向, 分子链被逐渐拉直^[5]; 第三阶段为晶区分子的滑移导致晶型转变、破坏, 直至拉断, 因此第三阶段的斜率较第一阶段还大。K49相对于杂环芳纶来说, 分子结构规整, 分子间作用力强, 结晶度高, 聚集态结构均一, 因此K49的力—位移曲线宏观上只有一个弹性阶段。

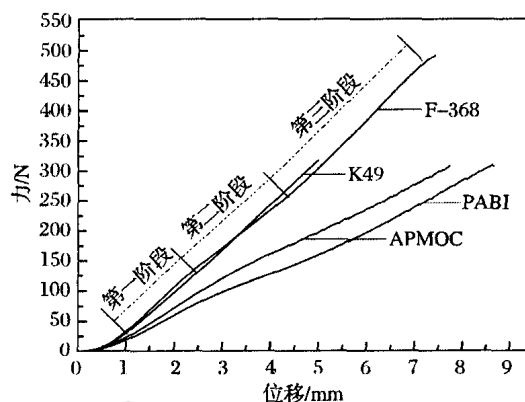


图3 4种芳纶的力—位移曲线

和力—位移曲线对应的拉伸曲线和力学性能分别如图4和表2所示, 可以看出杂环芳纶F-368、APMOC和PABI的强度和模量大大优于K49的, 其中F-368的强度和模量达到32 cN/dtex和845.5 cN/dtex, 较K49分别高出67.5%和20.3%。力学性能的大幅度提高有两方面的原因: 一是杂环结构引入, 提高了聚合物的溶解性能, 使其在低温缩聚时在保证聚合物不析出的前提下获得较高的分子质量^[6]; 另一方面, 虽然杂环结构的引入降低了分子结构规整性和分子间作用力, 使其不能成为有序的三维结构, 但在后续纺丝拉伸和热处理时, 都能使分子沿轴向获得最大取向, 从而提高拉伸强度和拉伸模量; 而PPTA的液晶体系, 在干喷湿纺的工艺步骤中, 在空气层由于自身的有序性而发生取向、结晶, 快速结晶阻碍了进一步取向的进行, 导致不易获得最大程度的取向^[7-9]。

2.3 老化性能

由于PABI纤维是自制的试验品, 不具有代表性, 因此未做老化性能分析。

2.3.1 热氧老化

K49、F-368和APMOC在220℃下经热氧老化后的强度和模量变化分别如图5和图6所示。由图5可以看出: 随着热氧老化的进行, 3种芳纶的

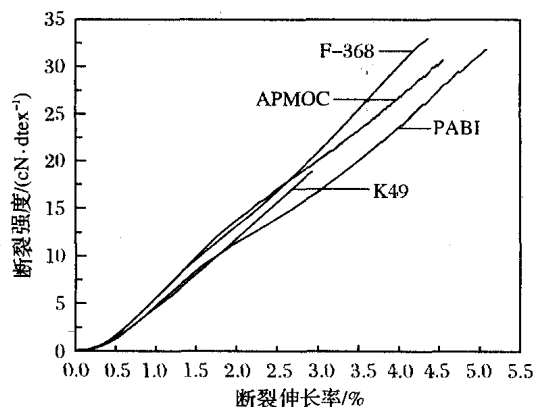


图4 4种芳纶的拉伸曲线

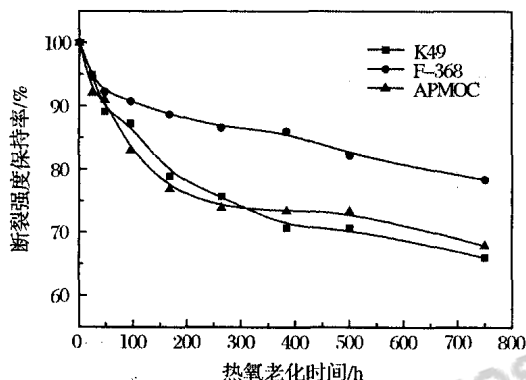


图5 3种芳纶在220 °C下热氧老化的断裂强度变化曲线

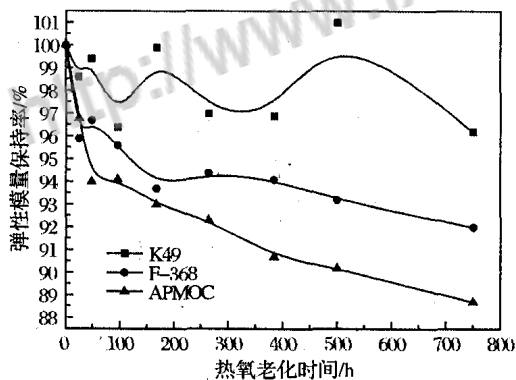


图6 3种芳纶在220 °C下热氧老化的弹性模量变化曲线

强度逐渐降低,杂环芳纶F-368的强度保持率高于K49,在220 °C下750 h仍能达到80 %以上,说明杂环芳纶的耐热氧老化性能较好;APMOC和K49的强度保持率接近,这主要是因为APMOC的结晶度较低,聚集态结构不致密导致热氧化彻底。图6则显示了和图5不一样的结果,可以看出:K49的模量保持率波动较大,变化规律不明显,这除了和结构本身有关外,也可能和纤维本身的性能稳定性有关,其中K49的模量保持率最高,应该和其结晶度较高有关;F-368和APMOC的模量随着热氧

老化的进行逐渐降低,至750 h时的模量保持率分别为92 %和88.5 %。F-368的模量保持率高于APMOC的也证明了结晶度高有利于纤维抗热氧老化能力的提高。

综合来看,芳纶的强度对热氧老化较其模量敏感,随着热氧老化的进行,强度保持率比模量保持率下降得快。

2.3.2 湿热老化

K49、F-368和APMOC经不同时间湿热老化后的强度和模量变化分别如图7和图8所示。从图7可以看出:K49和F-368随着老化时间的延长,强度保持稳定,老化120 d时仍有95 %以上;而APMOC随着老化的进行,强度逐渐降低,强度保持率至120 d时只有85 %左右。湿热老化是在70 °C下进行的,相对于芳纶的分解温度(500 °C以上)来说,此温度不足以使芳纶降解,但在湿态(湿度85 %)条件下,温度加速了水分子在纤维中的扩散,加大了水解反应的程度^[10]。K49和F-368结晶度高,结构致密,水分子在其中的扩散较难,而APMOC完全是无定形态,结构松散,水分子扩散较快,最终导致APMOC耐湿热老化性能低于K49和F-368。图8显示3种芳纶的模量随湿热老化时间的变化不明显,但整体来说结晶度高的K49和F-368的模量保持率较无定形的APMOC的高,3种芳纶的湿热老化120 d时的模量保持率都在95 %以上。

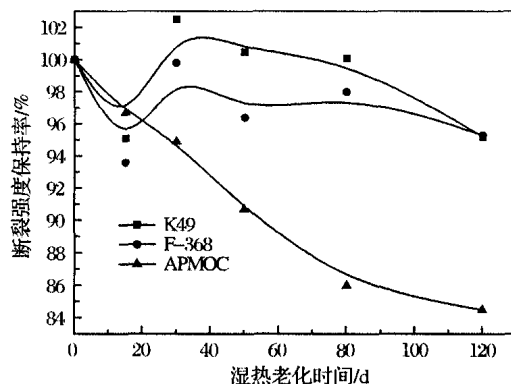


图7 K49、F-368和APMOC在湿热条件下的断裂强度保持率曲线

为了进一步模拟使用环境,将经过湿热老化试验的芳纶在高温下进行测试(拉力机在高温箱中进行),结果如图9和图10所示。可以看出:在老化15 d和80 d时,150 °C和室温测试的结果差异较大,湿热老化15 d的K49、F-368和APMOC在

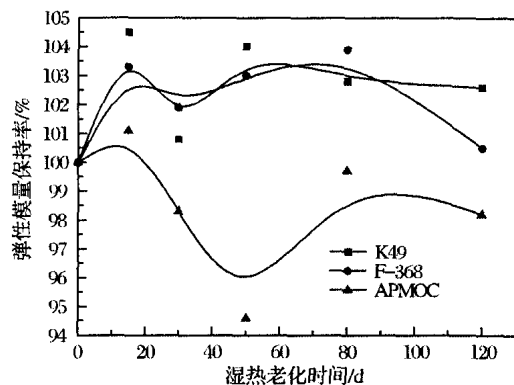


图8 K49、F-368和APMOC在湿热条件下的弹性模量保持率曲线

150℃下测得的强度较室温测得的分别下降29.9%、17.7%和41.3%，差别较大，这可能与水分扩散快慢有关。3种芳纶湿热老化80 d的高温强度下降率都在36%左右，差别不大，说明此时水分在几种样品中都已扩散充分。总之经湿热老化后的芳纶在150℃下测得的强度较室温测试结果下降较多，在应用时要加以考虑。

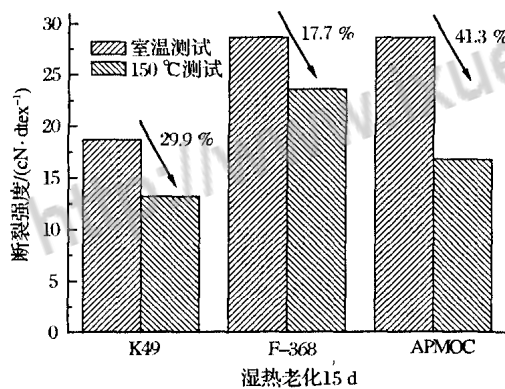


图9 K49、F-368和APMOC在湿热老化15 d后的室温及高温强度对比

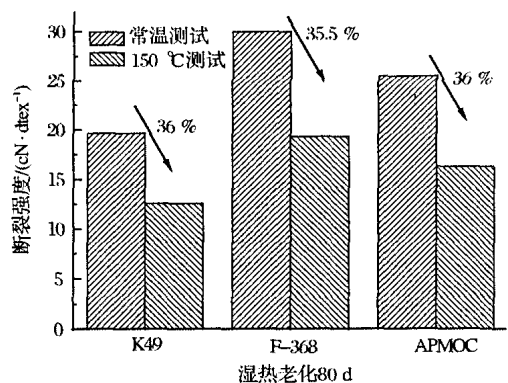


图10 K49、F-368和APMOC在湿热老化80 d后的室温及高温强度对比

2.3.3 日光老化

芳纶的抗紫外性能一直是其应用的不利因素，为了进一步模拟材料在使用环境中的性能情况，进行了耐日光老化研究。K49、F-368、APMOC的日光老化性能如图11和图12所示。从图11可以看出：随着日光老化时间的进行，3种芳纶的强度下降明显，强度保持率下降较快。在日光条件下老化的强度保持率顺序为K49>F-368>APMOC，K49的耐日光老化性能最好，至老化1000 h时的强度保持率在82%左右；F-368为70%左右，说明杂环结构的引入不利于纤维抗日光老化。图12也显示出3种芳纶随日光老化的进行模量逐渐下降的趋势，但下降速度较强度损失慢，其中K49在老化1000 h时的模量保持率在99%左右，下降不明显；F-368老化1000 h时的模量保持率在95%左右，APMOC在94%左右。因此，杂环芳纶不适宜长时间在日照环境中暴露使用，必须使用的话则需要对杂环芳纶进行抗紫外等特殊处理，以保证材料长时间使用的可靠性。

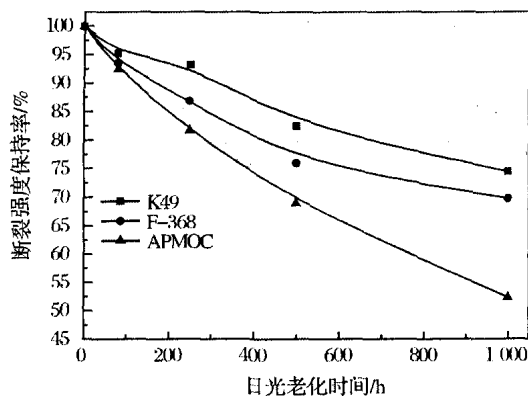


图11 3种芳纶在日光老化下的断裂强度保持率变化曲线

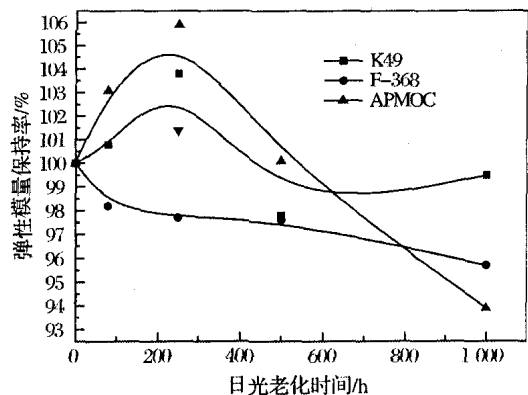


图12 3种芳纶在日光老化下的弹性模量保持率变化曲线

3 结语

(1) 杂环结构的引入,破坏了PPTA分子结构的规整性,降低了纤维的结晶度,K49的结晶度最高,为77.42%,F-368为44.47%,APMOC和PABI为无定形态。

(2) 力学性能分析说明杂环结构的引入大幅度提高了纤维的断裂强度和弹性模量,F-368的断裂强度和弹性模量达到32 cN/dtex和845.5 cN/dtex,较K49分别高出67.5%和20.3%。

(3) 随着热氧老化的进行,芳纶的强度较模量下降速度更快,F-368在220℃下热氧老化800h的断裂强度保持率和弹性模量保持率分别为80%和92%。

(4) 结晶度较高的K49和F-368经湿热老化后的强度和模量变化不明显,经120d湿热老化后二者的断裂强度和弹性模量保持率都在95%以上,此外芳纶经湿热老化后的高温强度较常温降低更多,老化80d时降低36%左右。

(5) 杂环结构的引入降低了芳纶的抗日光老化能力,老化条件下3种芳纶的强度保持率顺序为K49>F-368>APMOC,F-368日光老化1000h时的断裂强度和弹性模量保持率分别为70%和95%左右。

参考文献

- [1] 刘克杰,杨琴,朱华兰,等.有机特种纤维介绍(一)[J].合成纤维,2013,42(1):25-29.
- [2] 沈春萍.新型纤维材料及其制品在体育用品中的应用[J].合成纤维,2011,40(10):11-14.
- [3] 王凤德,陈超峰,彭涛,韩哲文.苯并咪唑杂环改性芳纶的结构与性能[J].固体火箭技术,2012,35(4):536-540.
- [4] N N Machalaba, N N Kuryleva, L V Okhlobystina, et al. Tver' fibers of the Armos type: Manufacture and properties[J]. Fiber Chemistry, 2000, 32(5):319-324.
- [5] 彭涛,蔡仁钦,王凤德,等.成型过程中的芳纶Ⅲ纤维聚集态结构衍变[J].固体火箭技术,2010,33(2):209-213.
- [6] N N Machalaba, K E Perepelkin. Heterocyclic aramid fibers production principles, properties and application [J]. Journal of Industrial Textiles, 2002, 31(3):189-204.
- [7] K E Perepelkin, N N Matchalaba, G A. Budnitski. Armos—the Russian high-performance fiber: Comparison of other p-aramid fiber Types[J]. Chemical Fibers International, 1999, 49(3):211-214.
- [8] J W S Hearle. High-performance fibres [M]. America: Woodhead Publishing Ltd, 2000.
- [9] H H Yang. Kevlar aramid fiber[M]. New York: Wiley, 1993:4-5.
- [10] 石增强,阳建红,郭明映,等.湿热老化对APMOC纤维拉伸性能的影响[J].材料科学与工程学报,2009,27(1):62-64.

Aging Properties of Aramid Fibers

CHEN Chao-feng, LAN Jiang, XU Chang-gang, WANG Feng-de, PENG-Tao

(China Bluestar Chengrand Chemical Co. Ltd., Chengdu 610041, Sichuan, China)

Abstract: The assortment of aramid fibers and the specification of one kind of domestic aramid fiber, STARAMID F-3 were introduced firstly. The effect of structure on crystallization and mechanical properties of four typical aramid fibers——Kevlar[®] 49, STARAMID F-368, APMOC and PABI were studied. Meanwhile, their aging properties including thermal oxidative aging, hydrothermal aging, daylight aging were investigated in detail and the results were discussed accordingly.

Key words: aramide fiber, heterocyclic structure, thermal oxidative aging, hydrothermal aging, daylight aging

《合成纤维》2014年栏目全新改版,欢迎业内作者踊跃投稿!

稿件请投 <http://hcxw.shtexcloud.com>

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

- [1. 芳纶49纤维在建筑上的应用分析](#)
- [2. 热空气老化对芳纶/橡胶复合体系粘合性的影响研究](#)
- [3. 芳纶的热光老化降解研究](#)
- [4. 芳纶-14浸胶复丝的光老化性能](#)
- [5. 溶致液晶聚对苯二甲酰对苯二胺的合成及性能](#)
- [6. 芳纶帘线/橡胶粘合体系粘合老化性能的研究](#)
- [7. 湿热老化对杂环芳纶拉伸性能影响研究](#)
- [8. 芳纶的老化降解研究](#)
- [9. 热氧老化对芳纶Ⅲ纤维结构与性能的影响](#)
- [10. 芳纶的老化性能](#)