PBO 纤维自然老化与加速老化的相关性研究[®]

应灵慧 汪益龙 刘小云 庄启昕 韩哲文

(华东理工大学 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室 ,上海 200237)

摘要: 研究了 PBO 纤维在户外自然暴晒实验中纤维强度和分子量的变化规律,发现 PBO 纤维在暴晒初期纤维强度下降较快,但随着老化时间的延长,纤维强度下降趋势逐渐变缓。此外,文章还对比研究了人工加速老化过程中纤维强度的下降规律,并以强度保持率为参照标准,分别从老化时间和总辐照能量两方面比较了 2 种老化实验的相关性和加速因子。研究发现,基于老化时间作为参照时,在老化的不同阶段,加速因子的变化较大;而基于总辐照能量作为参照时,在纤维强度降低到原始强度的 64% 之前,可较好地利用人工加速老化实验结果来预测其在户外环境下的老化失效行为。

关键词: PBO 纤维; 光降解; 自然老化; 相关性

中图分类号: V258+.3 文献标识码: A 文章编号: 1006-2793(2013) 01-0107-06

DOI: 10.7673/j. issn. 1006-2793. 2013. 01. 021

Correlation between accelerated aging and natural aging of PBO fiber

YING Ling-hui , WANG Yi-long , LIU Xiao-yun , ZHUANG Qi-xin , HAN Zhe-wen (The Ministry of Education Key Laboratory of Special Functional Polymer Materials and Related Technology , East China University of Science and Technology , Shanghai 200237 , China)

Abstract: The change law of tensile strength and intrinsic viscosity of PBO fiber during natural exposure was studied. The results show that the strength of PBO fiber declines fast in the beginning of exposure, and then the trend of decline becomes slow. The correlation between natural exposure and accelerated aging for PBO fiber was also investigated in terms of aging time and irradiation accumulation using strength of fiber as reference standard. It is found that the accelerating factor based on aging time changed greatly at different stages of aging, while the accelerating factor based on irradiance accumulation almost unchanged till the strength of PBO fiber decline to the 64% of its originally strength. So this method can be used to predict the failure behavior of PBO fiber in the natural environment.

Key words: PBO fiber; photolysis; natural weather aging; correlation

0 引言

聚对亚苯基苯并二噁唑(PBO)是一种直线型聚芳杂环刚性棒状液晶聚合物分子,可通过液晶纺丝技术制得高度取向的高性能纤维,在纤维中PBO分子沿轴向高度取向。具有出色的机械性能、热性能和耐化学性能,其纤维的拉伸强度及拉伸模量约为对位芳纶纤维的2倍,广泛用于航空、航天以及防弹、防爆等领域的先进结构复合材料中[1-6]。

2003 年 美国一名身穿 PBO 纤维制成的防弹衣的

警察中弹身亡,其主要原因就是 PBO 纤维在遇热、光照和潮湿环境下的性能下降速度比原先预想要快^[5]。国内最近几年随着 PBO 纤维产业化研究的进展,对 PBO 纤维老化失效的研究也日益重视。目前,国内外对 PBO 纤维老化方面的研究有热老化、湿热老化、光老化等^[10-12],大多采用人工加速老化的方式进行,对于自然气候条件下老化和使用寿命评估方面的报道较少。自然条件下老化,更能反映材料的真实使用情况,准确评价材料在实际环境下的性能衰退和使用寿命,

① 收稿日期: 2012-06-15; 修回日期: 2012-09-17。

基金项目: 国家自然科学基金(50703010;50973028)

作者简介: 应灵慧(1987一) 男 硕士生 研究方向为高性能纤维材料。

通讯联系人: 刘小云。E-mail: liuxiaoyun@ ecust. edu. cn

但实验时间相对较长;而人工加速老化所需要的时间短,且可重复性好,但与材料的实际环境下老化存在一定偏差。

本文分别采用户外自然暴晒实验及人工加速老化实验,研究了 PBO 纤维的老化失效现象,寻找两者的相关性,以便能通过人工加速老化实验来预测 PBO 纤维在户外自然环境中的使用寿命。

1 实验

1.1 试样材料和实验方法

- (1) 试样: PBO 纤维,初始强度为 5.8 GPa,日本东洋纺公司。
- (2) 户外自然暴晒实验: 依据 ISO877—1976, 暴晒地点为上海市南部, 暴晒场地开阔, 周围无遮挡, 样品架方向朝南, 实验持续36个月。
- (3) 人工加速实验: 依据 GB/T 16422.2—1999 在 氙灯气候老化实验箱(型号 SN-500 ,上海林频科技有

限公司) 中进行 ,辐照波长 $280 \sim 800$ nm ,辐照强度 $1\ 100\ \text{W/m}^2$,黑板温度 $54\ ^{\circ}\text{C}$ 相对湿度 65%。湿热老化在恒温恒湿箱(型号 DHS-100 ,上海林频科技有限公司) 中进行。

1.2 大气环境数据

户外自然暴晒实验总计为 36 个月 期间的环境气候数据见表 1(上海市气象局提供)。

1.3 分析与测试

(1)纤维拉伸强度测试

采用常州双固纺织仪器有限公司生产的 YG020B型电子单纱强力仪,夹持长度 20 mm,拉伸速度 10 mm/min。取 30 个有效数据的平均值。

(2) ATR-FTIR 测试

采用美国热电公司生产的 Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪。扫描电子显微镜(SEM)采用 JEOL公司的 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜。

表 1 户外暴晒实验期间上海大气环境数据

Table 1 Atmosphere data during natural weather aging test

					8				
月份	平均 温度/℃	相对 湿度/%	日照 时间/h	总辐照量/ (MJ/m²)	月份	平均 温度/℃	相对 湿度/%	日照 时间/h	总辐照量/ (MJ/m²)
2008/8	28.4	75	165.6	510.70	2010/2	7.5	74	103.5	245.72
2008/9	25.7	75	146.1	432.47	2010/3	9.3	70	117.0	332.64
2008/10	20.7	74	101.6	315.21	2010/4	12.8	69	122.6	407.94
2008/11	13.2	71	107.5	236.67	2010/5	20.8	67	154.1	517.78
2008/12	7.5	65	154.8	261.86	2010/6	23.8	75	95.6	433.09
2009/1	3.8	68	108.0	260.14	2010/7	28.9	73	129.6	465.18
2009/2	8.9	79	32.9	163.92	2010/8	30.7	68	205.2	532.49
2009/3	10.6	70	103.0	348.77	2010/9	26.2	72	148.7	393.44
2009/4	16.3	65	191.0	542.99	2010/10	19.2	66	121.6	328.96
2009/5	21.9	59	228.0	643.31	2010/11	14.0	62	147.3	285.22
2009/6	26.2	72	149.0	464.96	2010/12	7.9	59	173.1	278.50
2009/7	28.8	71	190.3	508.71	2011/1	1.5	61	122.9	250.46
2009/8	27.9	79	121.5	404.39	2011/2	6.0	69	112.7	273.77
2009/9	25.0	75	116.4	357.02	2011/3	9.3	56	185.6	453.81
2009/10	21.3	63	208.9	420.09	2011/4	16.0	61	191.1	529.78
2009/11	12.1	75	91.0	206.83	2011/5	21.6	62	182.5	544.52
2009/12	6.4	68	140.9	250.66	2011/6	24.3	80	85.3	363.84
2010/1	5.3	69	143.7	267.11	2011/7	30.0	71	147.0	505.76

(3) 分子量测定

采用特性粘度法 将 6 mg PBO 纤维溶解在 25 ml 甲基磺酸(MSA) 中 配成 PBO/MSA 溶液。然后 使用乌氏粘度计在氩气保护下进行测试。乌氏粘度计型号为 MC 0.8~0.9 mm ,上海青浦前明玻璃仪器厂。测

试采用稀释外推法,先测溶剂的流出时间,再测定 PBO/MSA 溶液的流出时间,接着分别 4 次移入 5 ml 溶剂逐次稀释,得到不同浓度的 PBO/MSA 溶液,分别测其流出时间。

PBO 的特性粘度通过 Huggins 方程进行关联:

$$\eta_{\rm sp}/C = [\eta] + k[\eta]^2 C$$

式中 $\eta_{\rm sp} = (t/t_0) - 1$; $[\eta]$ 为特性粘度; t_0 为溶剂的流出时间; t 为 PBO 溶液的流出时间; C 为 PBO 的浓度 $g/{\rm dl}$ 。

测定不同浓度 C 时的 η_{sp}/C ; 然后 将其对 C 作图 得一直线 ,外推至 Y 轴上的截距 ,即为特性粘度。

2 结果与讨论

2.1 PBO 纤维自然气候老化实验

图 1 是 PBO 纤维在户外自然暴晒老化的强度保持率。由图 1 可见 ,PBO 纤维在暴晒的第 1 个月 ,纤维强度下降非常快 ,强度仅为纤维原始强度的 65%; 此后 ,纤维强度下降的趋势开始减缓 ,在第 10 个月时 ,PBO 纤维强度为原始强度的 48% 左右; 在第 36 月时 ,纤维强度为其原始强度的 40%。实验结果表明 ,PBO 纤维在自然条件下老化时 ,并没有出现老化加速效应 ,而是在前几个月老化速率非常快; 之后 ,性能降低速率呈现减缓趋势。

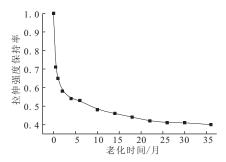


图 1 PBO 纤维户外自然老化强度保持率

Fig. 1 Tensile strength retention curve for PBO fibers in natural weather aging

高分子材料的老化过程中,可能伴随着分子链断裂等化学变化过程,而分子量与分子链断链直接关联。因此,对 PBO 纤维在户外老化实验中分子量的变化进行了测试。PBO 纤维特性粘度和老化时间的关系如图 2 所示。由图 2 可看出,PBO 纤维户外暴晒老化的前 2 个月,分子量下降迅速 2 个月后趋于平缓。这个结果,与强度保持率测试结果的趋势是一致的,说明户外暴晒中伴随着分子链的断裂。

图 3 是户外老化不同阶段的纤维表面形态。从图 3 看出 ,PBO 表面光滑 ,老化 10 d 后 ,表面平行于纤维 轴方向即出现细长的缺陷条纹 ,且开始变得粗糙 ,表明纤维表面开始出现损伤。2 个月后 ,纤维表面的缺陷和粗糙度都已较明显。4 个月后 ,纤维表面的缺陷条纹变大 ,且数量变多。14 个月后 ,纤维表面缺陷变得很深 ,出现了剥落的现象。PBO 纤维表层为厚度约

0.2 μm的致密层 对 PBO 纤维的强度起关键性作用 , 表层的破坏导致纤维强度的迅速下降。

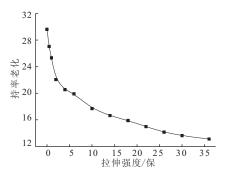


图 2 PBO 纤维户外老化过程中特性粘度变化曲线 Fig. 2 Intrinsic viscosity curve for PBO fibers aged in natural weatherg

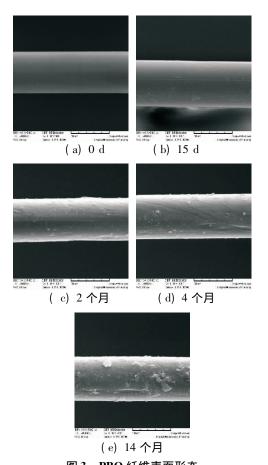


图 3 PBO 纤维表面形态

Fig. 3 Surface micrographs of PBO fiber aged in natural weathe

图 4 是户外老化不同老化时间的红外光谱。可发现,归属于苯并噁唑环的 1 056 cm⁻¹处吸收峰强度下降,而 1 690 cm⁻¹出现了新的吸收峰。这一新吸收峰对应于氨基相连的 C=O 键伸缩振动峰,表明 PBO 在发生了噁唑环开环等化学变化。该吸收峰强度随老化时间逐渐增加,14 个月后已非常明显。

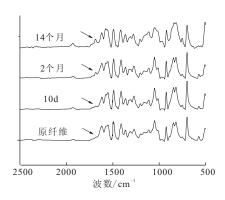


图 4 PBO 纤维户外老化不同时间的红外光谱 Fig. 4 ATR-FTIR spectra for PBO fibers aged in natural weather for different times

2.2 PBO 纤维室内加速老化和户外自然老化相关性分析

2.2.1 以老化时间为基础比较相关性

以老化时间作为基础,来对比户外老化和人工加速老化的相关性,是一种常用方法。以拉伸强度为指标,对 PBO 纤维室内加速老化和户外自然老化进行相关性分析。图 5 为室内加速老化的强度保持率曲线,对曲线进行拟合,得到拟合方程:

Y = 0.950 lexp(-X/304.4415) + 0.0169(1)其中 Y 为强度保持率; X 为老化时间 h $R^2 = 0.99$,显示拟合吻合度很高。

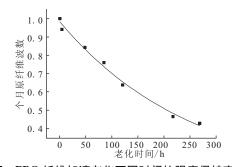


图 5 PBO 纤维加速老化不同时间的强度保持率曲线

Fig. 5 Tensile strength retention curve for PBO fibers during accelerated aging

同样,对图1户外老化强度保持率进行拟合:

 $Y = 0.176 \ 0 \exp(-X/0.006 \ 1) +$

 $0.176 1 \exp(-X/0.381 4) +$

 $0.3185 9 \exp(-X/10.4214) + 0.3291$ (2) 其中 X 的单位为月。 $R^2 = 0.99$ 拟合吻合度很高。

这样 利用拟合式(1)和式(2),可计算出在老化期间 PBO 纤维强度保持率下降到同一个值时,户外自然老化和人工加速老化所分别需的时间,以及计算加速因子(SAF)。为保证时间单位的统一,把式(1)和式

(2) 中的老化时间换算成以天为单位计算,所得结果列干表2。

表 2 户外老化与人工老化的对应关系

Table 2 Correlation between natural weathe aging and accelerated aging of PBO fiber

拉伸强度	老化印	SAF	
保持率	户外老化	人工老化	SAF
0.89	3.6	1.02	3.5
0.83	5.61	2	2.8
0.71	9.63	4	2.4
0.61	45.6	6	7.6
0.52	150	8	19
0.45	306	10.2	30

从拟合结果来看 在 PBO 纤维强度保持率为 89% 时 ,户外自然老化时间为 3.6 d ,而室内加速老化只需 1.02 d ,加速倍率为 3.5 倍。随时间的延长 ,这一倍率不断加大。如户外自然老化 306 d 时 ,PBO 纤维强度都下降了 55% ,室内加速老化实验的加速倍率上升到了 30。从图 6 可见 ,以老化时间作为参照的加速因子的波动非常大 ,从最初的 3.5 倍一直下降到第 4 天的 2.4 倍 ,变化幅度高达 30%。第 4 天以后 ,加速倍率又急剧飙升。这主要是由于人工加速老化过程中 ,辐照度、温度和湿度都是恒定的;在户外自然环境中老化时 ,气候条件的变化非常大。因此 ,笼统的以老化时间为基础来计算老化加速因子 具有一定的先天局限性。

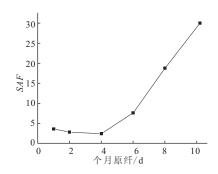


图 6 加速老化实验中加速因子与老化时间的关系

Fig. 6 Change of SAF value during accelerated aging

2.2.2 以总辐照能量为基础比较相关性

地球表面接受太阳辐射的强度随气候、地理位置和季节而变化,正因为如此,近几年发展出了以总辐照量作为基础的方法^[13],该法主要适用于对辐照敏感的纤维的老化过程。PBO 纤维的热稳定性和环境稳定性都很好,但紫外光稳定性欠佳,正适合以总辐照量作为基础的评价方法,可避免户外老化中辐射强度随环

境因素变化的影响。

图 7 为不同辐照度下 PBO 纤维户外自然老化与 室内加速老化强度保持率对比。

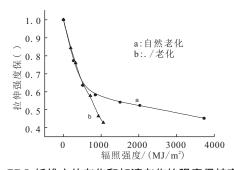


图 7 PBO 纤维户外老化和加速老化的强度保持率曲线 Fig. 7 Tensile strength retention curve for PBO fibers during photoaging

分别对户外自然老化和室内加速老化的强度保持 率曲线进行拟合,得到拟合方程。

(1)人工加速老化

 $Y = 0.854 \text{ } 6 \exp(-X/972.908 2) + 0.152 5 (3)$ 式中 Y 为强度保持率; X 为累积辐照量 MJ/m^2 。

 $R^2 = 0.99$ 显示拟合吻合度很高

(2) 户外自然老化

$$Y = 0.239 \ 0 \exp(-X/410.547 \ 2) + 0.239 \ 1 \exp(-X/410.547 \ 5) + 0.523 \ 4$$
(4)

 $R^2 = 1$,显示拟合吻合度很高。

在相同的强度保持率下,分别求得户外自然老化 所需的累积辐照量和室内加速老化所需的累积辐照 量,将所得结果列于表3。

表 3 户外老化与人工老化的对应关系
Table 3 Correlation between natural weather agin

Table 3 Correlation between natural weather aging and accelerated aging of PBO fiber

拉伸强度	累积辐照量	SAF		
保持率	户外老化	人工老化	SAF	
0.90	113.62	107.40	0.94	
0.80	229.63	254.07	1.10	
0.70	373.49	397.93	0.93	
0.64	505.10	504.18	1	
0.55	1 352.28	753.34	1.80	
0.50	2 645.11	845.49	3.13	

从加速因子数据可看出 在实验初期 ,户外与人工加速老化在相同的累积辐照量下 ,对 PBO 纤维强度下降的影响程度基本上相同 ,这一趋势一直维持到纤维强度下降到原始强度的约 64%。

图 8 中 横虚线为加速因子为 1 的直线。可见 在累积总辐照量达到 $505~MJ/m^2$ 之前 ,户外老化和自然老化对纤维强度的影响大体上是等效的 ,可利用加速老化实验结果来预测户外老化失效行为。

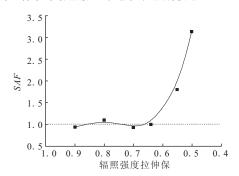


图 8 PBO 纤维不同强度保持率下加速因子的变化曲线 Fig. 8 The change of SAF value at the same tensile strength

rate during accelerated aging

随着辐照的延长 2 种老化条件下的强度保持率的相关性逐渐变弱。如室内加速老化中能量累积值为753.34 MJ/m² 时 其效果相当于户外自然老化累积辐照量为1352.28 MJ/m² 时 加速倍率达到1.8 倍。造成这种现象的原因 是老化过程中影响因素除光外 还有温度、湿度等因素。所以 仅用辐照量来推导户外自然老化与室内加速老化的相关性也不够。室内加速老化中温度湿度都恒定 ,而户外自然老化中环境温度和湿度是变化的。

湿度对 PBO 纤维老化的影响如图 9 所示。从图 9 中可看出在温度一定的情况下,湿度越高,PBO 纤维老化速率越快。

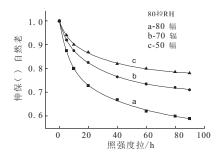


图 9 相对湿度对 PBO 纤维老化强度保持率的影响 (80 $^{\circ}$ C) Fig. 9 Effect of humidity on the tensile strength retention of PBO fiber aging at 80 $^{\circ}$ C

温度对 PBO 纤维老化的影响如图 10 所示。从图 10 中可看出 在湿度一定的情况下 温度越高 ,PBO 纤维老化速率越快。结合图 9 可知 ,降低湿度和温度会延缓 PBO 纤维在老化过程中强度的下降速度 ,这与此前的研究一致^[14]。

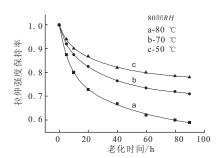


图 10 温度对 PBO 纤维老化强度保持率的影响 (80 % RH)

Fig. 10 Effect of temperature on the tensile strength retention of PBO fiber aging at 80% RH

这也是为什么在后期加速因子出现大幅波动的原因。本次户外老化实验开始于 2008 年 8 月 此时上海的环境条件与人工加速老化相比 温度较低 但湿度较高。温度低会减缓纤维的老化速度 但湿度大会加速纤维的老化速度 两者影响的互相抵消 才导致了如此好的等同效应。之后 随着实验进入秋冬季 环境温度和湿度都降低 而加速老化实验中温度湿度是恒定的。所以 人工加速老化和户外老化也就逐渐出现了偏差。因此 在利用人工加速老化实验数据来预测材料在户外自然条件中的失效时间时 需考虑的问题是复杂和多方面的。

3 结论

- (1) 户外自然老化实验中 发现 PBO 纤维强度先快速下降 然后趋于平缓。PBO 纤维在此过程中出现了分子断链等化学结构的变化 导致分子量下降 纤维皮层破坏和纤维强度降低。
- (2) 以老化时间为基础对 ,户外自然老化和室内加速老化进行关联 ,发现加速因子的波动较大 ,关联的可靠性较差。
- (3) 以总辐照能量为基础,对户外自然老化和室内加速老化进行关联,发现在辐照初期,加速因子的波动较小,加速倍率接近1。这一趋势一直延续到纤维强度下降到原始强度的64%时;之后,两者之间的偏差逐渐变大。
- (4) 以总辐照能量为基础,在累积总辐照量达到505 MJ/m²之前,能利用加速老化实验结果来大体准确预测PBO 纤维在户外环境下的老化失效行为。这对预评估PBO 纤维在户外条件下的使用过程有重要意义。

参考文献:

[1] 王峰 宋元军 黄玉东 等. PBO/SWNT 复合纤维的合成和与性能[J]. 固体火箭术 2009 32(1): 109-113.

— 112 —

- [2] Zhang Tao ,Jin Jun-hong ,Yang Sheng-lin ,et al. Synthesis and characterization of fluorinated PBO with high thermal stability and low dielectric constant [J]. Journal of Macromo– lecular Science , Part B: Physics 2009 48(6):1114-124.
- [3] Wang Qian ,Chen Ping ,Jia Cai-xia ,et al. Improvement of PBO fiber surface and PBO/PPESK composite interface properties with air DBD plasma treatment [J]. Surface and Interface Analysis 2011 44(5):548-553.
- [4] Xu Xiao-hui ,Liu Xiao-yun ,Zhuang Qi-xin ,et al. Rigid-rod polybenzoxazoles containing perylene bisimide: synthesis , structures and photophysical properties [J]. Journal of Applied Polymer Science 2010 ,116: 455-460.
- [5] 樊黎红 钱军 刘小云 等. 纳米 TiO₂ 涂覆法改善 PBO 纤维/环氧树脂界面剪切强度 [J]. 固体火箭技术 2010 33 (4): 472-476.
- [6] Chen Xiao-jun, Liu Xiao-yun, Qian Jun, et al. Shear flow behaviors of the spinning dope of poly(p-phenylene benzobisoxazole) fiber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110: 1899-1904.
- [7] Park J M Kim D S Kim S R. Improvement of interfacial adhesion and nondestructive damage evaluation for plasma-treated PBO and Kevlar fibers/epoxy composites using micromechanical techniques and surface wetability [J]. Journal of Colloid and Interface Science 2003 264(4): 431.
- [8] Zhang Chun-hua ,Huang Yu-dong ,Yuan Wen-jing , et al. UV aging resistance properties of PBO fiber coated with Nano-ZnO hybrid sizing [J]. Journal of Applied Polymer Science 2011 ,120: 2468-2476.
- [10] Lin Hong Huang Yu-dong Wang Feng. Thermal stability of poly(p-phenylenebenzobisoxazole) fibres [J]. Iranian Polymer Journal, 2008, 17(11):853-859.
- [11] Joannie Chin ,Amanda Forster ,Cyril Clerici ,et al. Temperature and humidity aging of poly(p-phenylene-2 ,6-benzo-bisoxazole) fibers: Chemical and physical characterization
 [J]. Polymer Degradation and Stability , 2007 , 92: 1234–1246 .
- [12] 宋波 刘小云 傅倩 等. PBO 纤维的紫外光老化[J]. 固体火箭技术 2011 34(3): 378-383.
- [13] Azuma Y ,Takeda H ,Watanabe S ,et al. Outdoor and accelerated weathering tests for polypropylene and polypropylene/talc composites: A comparative study of their weathering behavior [J]. Polymer Degradation and Stability 2009, 94: 2267-2274.