

高模聚对苯撑苯并二噁唑复丝纤维拉伸性能测试方法

夏菲 丁剑峰 李欣欣

(1 华东理工大学材料科学与工程学院, 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)

文 摘 参照相关的纤维力学性能测试标准, 对高模型 HM-PBO 复丝纤维的拉伸性能测试方法进行系统研究。结果表明: 夹持型夹具和陶瓷材质夹具体适用于 PBO 干纱复丝拉伸性能测试; 捻系数对 PBO 拉伸性能影响比较大, 最佳捻系数为 8; 同时发现加捻会影响纤维的取向度; 在一定范围内拉伸速率的增加会使得纤维断裂强度增加; 而在测试范围内的预加张力对 PBO 纤维拉伸性能影响不大; 夹持长度越长, 由横梁测得的拉伸形变越接近真实值。

关键词 聚对苯撑苯并二噁唑纤维, 干纱, 拉伸性能, 夹持器械

中图分类号: V257

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2020.06.013

Test Method of The Tensile Properties of HM-PBO Multifilament Fiber

XIA Fei DING Jianfeng LI Xinxin

(Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of the Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract According to the relevant testing standards of fiber mechanical properties, the testing method of tensile properties of high model PBO bundle fiber was studied systematically. The results show that the clamping fixture and ceramic material fixture body are suitable for the tensile test of PBO dry yarn. The twist coefficient has a great influence on the tensile properties of PBO, and the optimum value is 8. It is found that twisting will affect the orientation degree of fiber. The increase of the stretching speed will increase the fracture strength of the fiber. The pre-tension has little influence on the tensile properties of the PBO fiber within the testing range. The longer the clamping length is, the closer tensile deformation measured by the crossbeam is to the real value.

Key words Poly-p-phenylene benzobisoxazole, Dry yarn, Tensile properties, Clamping device

0 引言

聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维具有超高强度和模量、低密度、耐高温等诸多优异性能,是目前综合性能最优异的有机增强纤维材料^[1]。PBO纤维最早由日本东洋纺实现工业化生产,商品名为Zylon,包括原丝(Zylon-AS)和高模丝(Zylon-HM)两个系列。国内华东理工大学和中蓝晨光化工有限公司联合,率先实现了国产高性能PBO纤维的工程化制备^[2]。PBO纤维优异的性能决定它在航天航空、军工、民用等领域有着广阔的应用基础和发展空间。

作为新一代“超级纤维”,PBO纤维性能特别是力学性能的准确测定非常重要。PBO纤维具有超高的拉伸强度和模量,传统的纤维拉伸性能测试方法不能适用。目前,针对PBO纤维拉伸性能测试的研究,主要集中在对单丝的拉伸测试或用浸胶法来测

试纱线的拉伸性能,对干纱复丝的拉伸性能的系统性研究工作比较少。张振龙^[3]等人用环氧类树脂基体测试了PBO纤维浸胶束的力学性能,拉伸强度为36.5 cN/dtex, NOL环层间剪切强度为0.08 cN/dtex。冉茂强^[4]等人研究了中蓝晨光化工有限公司生产的热处理PBO纤维复丝拉伸性能的最优化条件为捻系数为12,标距120 mm,拉伸速率20 mm/min,预加张力为断裂载荷的1%,此时强度极值为29.2 cN/dtex。车辙^[5]等人发现50~100 mm/min的拉伸速率较适用于芳纶和PBO纤维单丝,PBO单丝拉伸速率在50 mm/min时单丝断裂强度极值为42.56 cN/dtex。

对PBO干纱复丝的力学性能测试主要存在以下几个难点:(1)PBO纤维强度高,但表面光滑,难以夹持,特别是对大丝束的高模纤维(HM-PBO),表面更加光滑易滑脱,造成测试失效;(2)PBO纤维的压缩

收稿日期:2020-04-07

第一作者简介:夏菲,1993年出生,硕士,研究方向为高性能纤维材料。E-mail:18101817780@163.com

强度较低,纤维切向承力作用小易损伤,测试时夹持处受到压力作用容易微纤化而破坏;(3)PBO纤维大应力小应变,高模PBO纤维的拉伸强度达到37.2 cN/dtex,模量达到1 795 cN/dtex,受力应变约在2.3%左右,要求测试器械对拉伸形变的灵敏度高,才能准确得到纤维的应变率和模量;(4)缺少相关测试标准,事实上,PBO纤维具有超高强度,经过验证发现目前已有的纤维测试标准对PBO纤维并不完全适用。因此,有必要通过对PBO纤维的拉伸性能测试进行系统研究,从而推出适宜的专门测试方法。

本文以高模Zylon-HM干纱复丝为主要研究对象,对PBO复丝的拉伸性能展开系统研究。分析纤维测试的夹具以及夹具体对拉伸性能的影响,同时研究捻系数、拉伸速率、预加张力和夹持长度对纤维强力、模量和伸长率的影响,得到PBO纤维的拉伸性能的最优化的工艺参数。

1 实验

1.1 原材料

Zylon-HM,1 617 dtex,日本东洋纺公司;国产AS-PBO纤维,1 094 dtex,中蓝晨光化工有限公司;国产HM-PBO纤维,1 100 dtex,中蓝晨光化工有限公司。

1.2 仪器和设备

万能拉力机,Zwick-020,上海兹韦克机械设备

有限公司。配备高精度传感器,能满足一级精度,以及高精度的引伸计装备,能满足0.5级精度,分辨率为0.02 μm ,并对拉伸过程中传感器等器件的变形在测试软件中做了机械间隙修正。

纱线加捻机,YG155A,常州市第一纺织设备有限公司。X射线多晶衍射仪,D/max-2550 PC,日本Rigaku公司。扫描电子显微镜,S-3400 N,日本日立公司。

1.3 试验方法

因为暂时没有PBO纤维力学性能的专门测试标准,因此,测试方法综合参考ASTM D885和GB/T 19975—2005以及芳纶纤维的测试标准进行力学性能测试。初始测试条件为:夹持长度250 mm,拉伸速率125 mm/min,预加张力0.5 cN/dtex,标距100 mm。所有测试均在恒温恒湿标准实验室条件下进行,且试样在该环境下存放超过7 d。所有试样测量至少10个有效值取平均值。

2 结果与讨论

2.1 夹具和夹具体的选择

目前,对于超高强度纤维的拉伸测试常用夹具是夹持型夹具或是缠绕型夹具。参照ASTM D885标准,使用两种夹具分别测试国产AS-PBO、HM-PBO,Zylon-HM长丝的拉伸性能,结果如表1所示。

表1 不同夹具类型对纤维拉伸性能的影响
Tab. 1 Effect of clamps on fiber tensile properties

纤维种类	夹具类型	纤度 /dtex	拉伸强度 /cN.(dtex) ⁻¹	断裂伸长率/% ¹⁾		拉伸模量 /cN.dtex ⁻¹
				横梁	引伸计	
AS-PBO	缠绕型	1 094	33.32	3.60	-	1 051.90
AS-PBO	夹持型	1 094	33.49	3.56	3.43	1 053.10
HM-PBO	缠绕型	1 100	31.07	2.10	-	1 522.70
HM-PBO	夹持型	1 100	31.95	2.03	1.91	1 605.90
ZYLON-HM	缠绕型	1 617	33.89	2.58	-	1 442.70
ZYLON-HM	夹持型	1 617	35.40	2.50	2.33	1 667.20

注:1)在断裂伸长率测试中,夹持型同时采用了横梁测试法和引伸计测试法。

由表1可知,对于AS-PBO纤维,两种测试夹具所测得的拉伸强度、模量数据差别不大。但对于高模型HM纤维,特别是大纤度的纤维,两种夹具所测得的拉伸性能数据有比较大的差距,其中模量数据最大差距可达15.6%。同时,在测试过程中发现,使用缠绕型夹具时,高模型PBO纤维易滑动,纤维丝梯次拉断,此时缠绕型夹具已经不再适用。这是由于高模型PBO纤维经过高温热处理,表面更为光滑,需要的夹持力更高,也更难以夹持。因此,夹持型夹具

更利于纤维强力的发挥,更能准确反映纤维的力学性能。

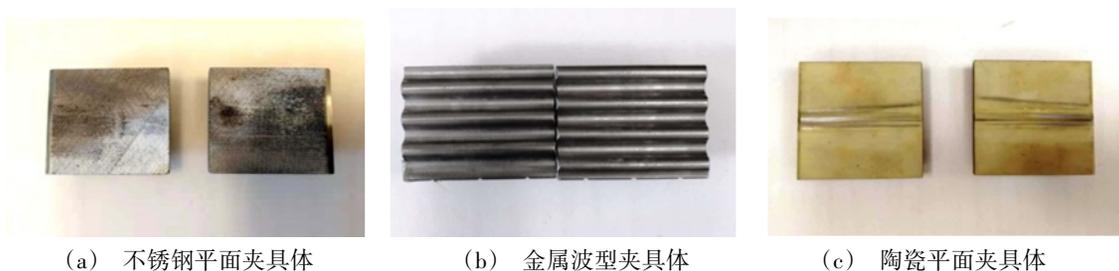
对于断裂伸长率的测试有两种方法:一种是由横梁测量得到,通过总伸长相对于总的测试长度得到的伸长率,这是常规材料力学性能测试常用的;另一种由引伸计测量得到,即测试标距部分的伸长相对于标距长度的百分数。从表1纤维的断裂伸长率数据可以看出,横梁测试得到的伸长率均明显高于引伸计测试得到的数值。这是因为横梁测量得到的

位移可能包括纤维在夹口处的滑动、夹持器械的变形和振动,而引伸计可以有效避免以上缺陷,所测位移仅为两个刀口间试样的伸长。所以高强、高模、低断裂伸长率的纤维的拉伸性能测试需要配备高精度的引伸计装置。

夹具体的材质和形貌对测试也有较大影响。图1为不同类型的夹具体图片,图2为对应的三种典型的断裂形式。图1(a)是常用的不锈钢平面夹具体,研究发现,测试时发生打滑,无法得到有效的拉伸强度数据,对应的断面形貌如图2(a)所示,看不到明显断裂位置,但是纤维强度已经松弛为最高强度的80%,纤维已经失效;图1(b)不锈钢波型夹具体,波型夹持面增加摩擦力增大接触面积,是一种很有效

的夹具体,但对PBO纤维测试时发现纤维断裂发生在夹口处,这是因为夹口处接触点面积较小,压强过大,易对纤维束造成损伤,对应的断面形貌如图2(b)所示,可以明显看到纤维发生了梯次断裂,纤维在夹口位置被损伤后,在外部拉力作用下快速被撕裂;图1(c)是陶瓷面的平面夹具体,是目前市面上硬度最高的夹面材料之一,同时又具有较大的摩擦力,研究发现拉伸过程纤维断裂位置在中间部位,且成股有效断裂,其断裂形貌如图2(c)所示,断口整齐,且断裂位置在中间。

根据上述分析可知,配备高精度引伸计的夹持型夹具,陶瓷材质夹具体更适用于PBO纤维的测试。



(a) 不锈钢平面夹具体

(b) 金属波型夹具体

(c) 陶瓷平面夹具体

图1 各种类型夹具体图片

Fig. 1 Various types of clips



(a) 打滑样品

(b) 夹口损伤样品

(c) 有效断裂样品

图2 三种典型断裂形式

Fig. 2 Three typical fracture forms

2.2 捻系数对纤维束拉伸性能的影响

加捻可以增加PBO纤维单丝间的轴向作用力^[6],有效避免纤维干纱复丝逐根断裂的情况。对于线密度不同的复纱,最优捻度的选取可以根据捻系数 T_c 来估计:

$$T_c = 0.392n\sqrt{T} \quad (1)$$

式中, n 为纤维单位长度的捻数, T 为纤维的线密度。

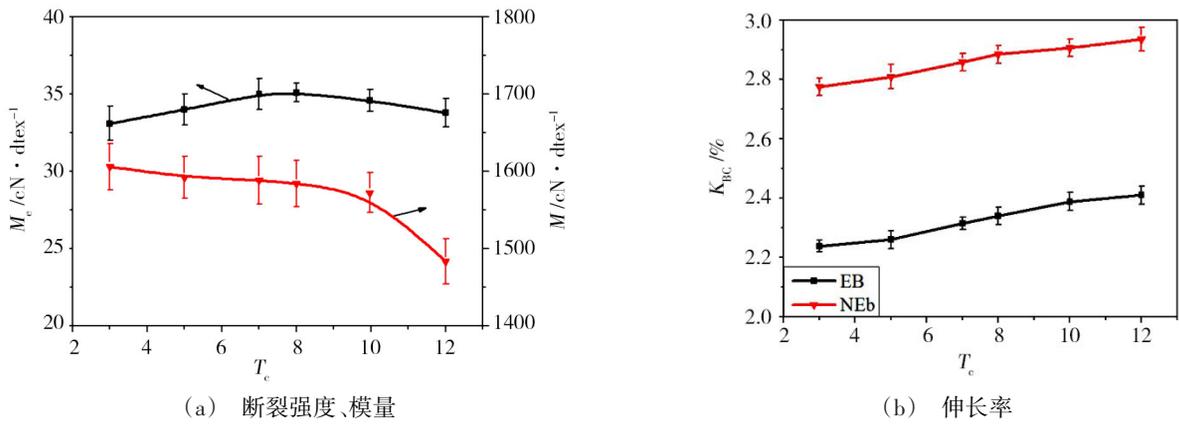
2.2.1 捻系数对纤维强度、模量和伸长率的影响

由图3(a)可知,PBO干纱复丝断裂强度随着捻系数的增加先增大后减小。强度峰值对应的捻系数为8。模量随着捻系数的增加呈现逐渐下降的趋势,捻系数高于10时,模量快速下降。由图3(b)发现断裂伸长率随着捻系数的增加而增大。捻系数从3增加到12,引伸计得到的平均断裂伸长率(EB)从

2.23%增大到2.41%,横梁得到的断裂伸长率(NEB)从2.77%增大到2.94%。

加捻使纤维产生预应力,外层纤维承受张力的同时对内层纤维产生向心压力,增加了纤维间的滑动阻力和紧密度^[7]。捻度较小时单丝间相互作用很小不能达到成股断裂的效果,承力效果差即出现不同时断裂的情况。当复丝捻度超过一定值后,轴向分力减小且PBO纤维横向强度小,复丝中纤维单丝受到过大的扭曲力会产生损伤,复丝强度随之下落^[8]。因此,PBO纤维存在强度极值。PBO纤维经液晶纺丝,分子链高度取向,加捻破坏了其规整结构,模量降低。

综合考虑捻系数对纤维的拉伸强度、模量和伸长率的影响,捻系数 T_c 选择8比较合适。



注:标距100 mm;拉伸速率125 mm/min;夹持长度250 mm;预加张力0.5 cN/dtex。

图3 捻系数对纤维断裂强度、模量、伸长率的影响

Fig. 3 Effect of T_c on breaking strength, modulus and elongation

2.2.2 捻系数对纤维取向度的影响

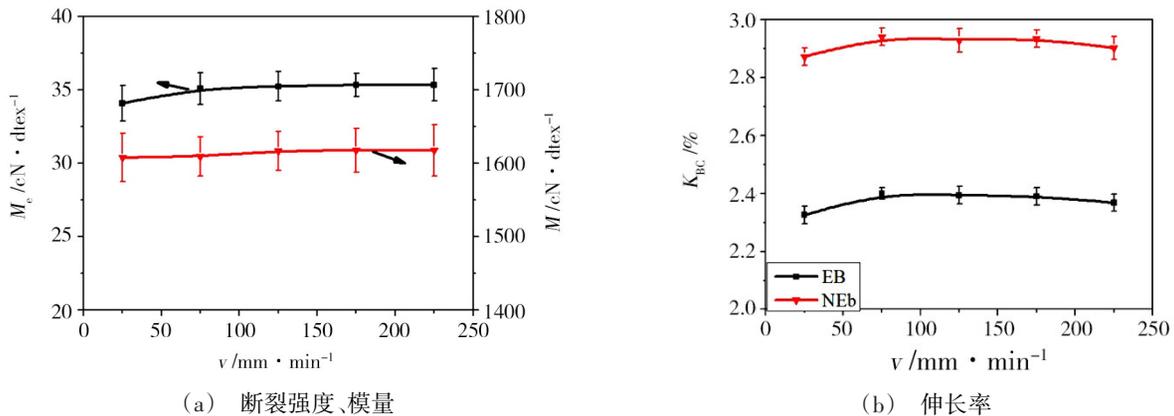
取向度表征的是纤维内大分子链主轴与纤维轴向的平行程度,取向度越高,大分子排列越平行,在拉伸过程中受力的大分子链数越多,纤维的断裂强度越高。对未加捻($T_c=0$)、适度加捻($T_c=8$)、过度加捻纤维丝束($T_c=12$)拉伸断裂样品的取向度进行分析。取向度根据公式(2)计算得到。

$$y = \frac{360 - \sum H_i}{360} \quad (2)$$

式中, H_i 为第*i*峰的半高峰宽。

由图4和表2可见,PBO纤维原样的取向度为95.9%, T_c 为12时,取向度为95%,随着捻系数增加,纤维的取向度缓慢下降。这是因为经过加捻的纤维丝与纤维轴向发生扭转,再经拉伸作用可以改变纤维分子内部的取向状态^[9],破坏了纤维内部的规整结构。这验证了2.2中述及随着捻系数的增加拉伸模量逐渐降低是因为取向度降低的结论。事实上,捻度过大不仅会对纤维造成损伤,而且会降低纤维轴向强度发挥的有效率,所以应避免对纤维干纱复丝的过度加捻。

2.3 拉伸速率的影响



注:标距100 mm;捻系数为8;夹持长度250 mm;预加张力0.5 cN/dtex。

图5 拉伸速率对纤维断裂强度、模量和伸长率的影响

Fig. 5 Effect of tensile speed on fiber breaking strength, modulus and elongation

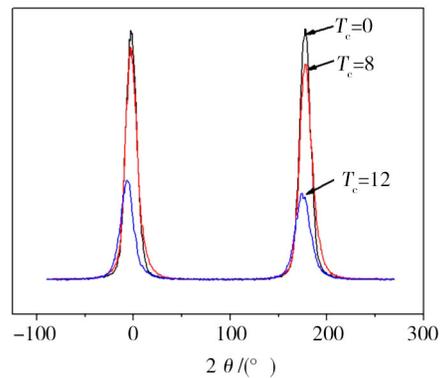


图4 X射线衍射强度曲线

Fig. 4 X-ray diffraction intensity curves

表2 不同捻系数复丝取向度

Tab. 2 Different twisting degree of wire orientation

T_c	$F/\%$
0	95.9
8	95.4
12	95.0

图5为拉伸速率对PBO纤维拉伸性能的影响。

可以看出:随着拉伸速率的增加,纤维拉伸强度逐渐增大,当速率达到 120 mm/min 后强度变化趋于缓和。模量和伸长率随着拉伸速率的提高有一个增加的趋势。这和冉茂强^[4]等人的研究结果相似。

图6为不同拉伸速率下纤维断裂的形貌,可以看到在 25 mm/min 低速拉伸时纤维断口不整齐,成抽丝状,当拉伸速率在 175 mm/min 时,断面变得规整,纤维断口仍具有颈缩和尖细的端部形状,但轴向劈裂加剧。这

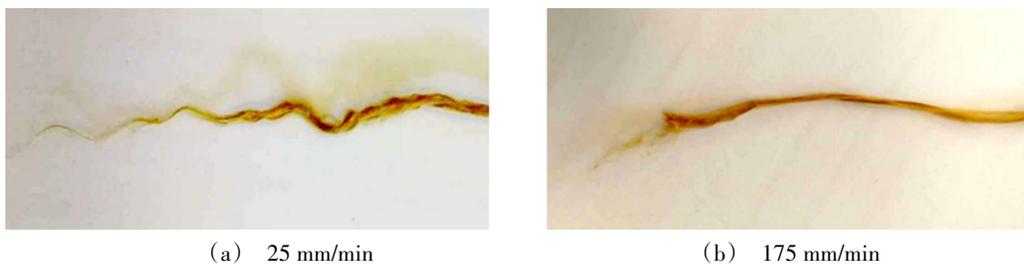


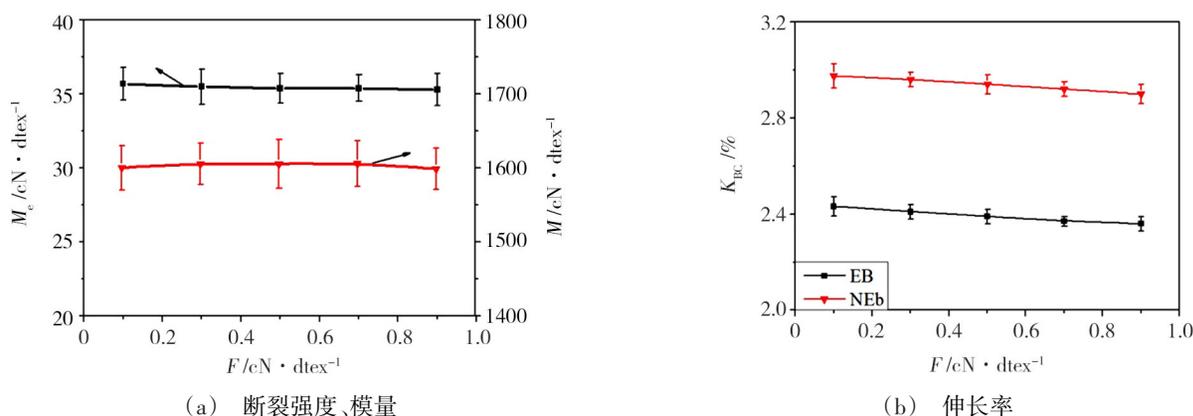
图6 不同拉伸速率下纤维断口形貌

Fig. 6 Fiber fracture morphology at different tensile speeds

综合以上分析,拉伸速率测试条件选择 120~250 mm/min 的范围都是比较合适的。

2.4 预加张力

图7为预加张力的对PBO纤维拉伸性能的影响。



注:标距 100 mm;捻系数为 8;拉伸速率 175 mm/min;夹持长度 250 mm。

图7 预加张力对断裂强度、模量和伸长率的影响

Fig. 7 Effect of pre-tension on fiber breaking strength, modulus and elongation

预加张力是施加在纤维上使纤维从卷曲状态伸展而不至伸长的力。预加张力的大小影响纤维伸长率的测定,过大会使纤维伸长,甚至会对纤维造成损伤,过小纤维束未伸直。在测试开始时将试样伸直及单丝间的相对滑动被视为试样伸长,伸长率偏大。

为准确测得纤维的拉伸性能预加张力不宜过大,测试条件选择 0.1~0.2 cN/dtex 为宜。

2.5 夹持长度

由图8可以看到,在测试的夹持长度范围内(150~300 mm),PBO纤维强度和模量变化不大。这

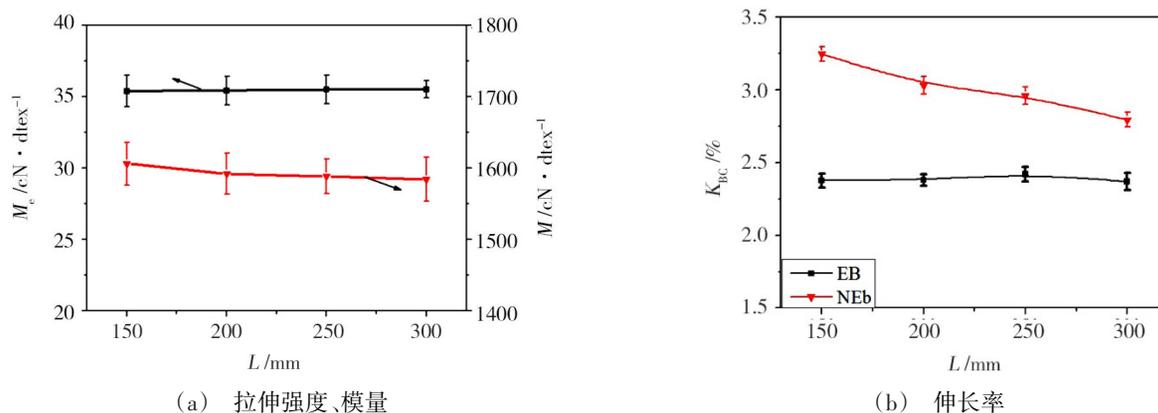
是因为拉伸速率比较小,断裂主要由化学键的断裂、分子间作用力的滑脱引起^[10],随着拉伸速率的提高,细小的裂纹来不及生长^[11],断裂主要由化学键的破坏引起,这一特征更有利于材料吸收能量。PBO纤维本身非塑性纤维材料,拉伸性能对拉伸速率的敏感性比较低,所以当拉伸速率足够大时强度、模量、伸长率变化均不明显。

随着预加张力由 0.1 cN/dtex 增加到 0.9 cN/dtex (约为纤维断裂强度的 0.3%—2.5%),可以看到,断裂强度稍有降低,伸长率也有所减小,而模量却几乎没有变化。

表明在优化的纺丝条件下,纤维弱节比较少,纤维的强度主要有共价键和主链堆积密度决定^[12],在比较大的拉伸速率下夹持长度对断裂强度的影响不明显。

同时可以看到,测试长度越长由横梁得到的伸长率越接近引伸计得到的伸长率,将有限的测量误差分散在更大的测试长度范围内。因此若测试条件有限,没有配备引伸计装置,可通过增加试样夹持长度来降低横梁测试的伸长率的误差。

综合以上因素,最后选择测试长度为 150~250 mm。



注:标距100 mm;捻系数为8;拉伸速率175 mm/min;预加张力0.1 cN/dtex。

图8 夹持长度对拉伸强度、模量和伸长率的影响

Fig. 8 Effect clamping length on breaking strength, modulus and elongation

3 结论

(1)采用陶瓷夹具体的夹持型夹具适合于高模HM-PBO纤维的拉伸性能测试,同时需要配备高精度的引伸计。

(2)HM-PBO纤维的优化测试条件是:捻系数为8,拉伸速率为120~250 mm/min,预加张力为0.1~0.2 cN/dtex,夹持长度为150~250 mm。可以保证纤维强度更好地发挥,可以准确测量纤维的拉伸性能。

(3)加捻会影响PBO纤维取向度,这也说明PBO纤维使用过程中要避免过度折叠、弯曲。

参考文献

[1] HOWARTER J A, LIU M, MCDONOUGH W G, et al. Nanostructural evidence of mechanical aging and performance loss in ballistic fibers [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2017(55):1711-1717.

[2] 李文彬,李欣欣,张先梅,等. 国产高性能PBO纤维的常温等离子表面改性[J]. *固体火箭技术*, 2013(5):687-691.

LI W, LI X, ZHANG X, et al. Room temperature plasma surface modification of domestic high-performance PBO fiber [J]. *Solid Rocket Technology*, 2013(5):687-691.

[3] 张振龙,李冬梅,于洋. PBO纤维基本力学性能试验研究[J]. *纤维复合材料*, 2009(4):9-11.

ZHANG Z, LI D, YU Y. Experimental research on basic mechanical properties of PBO fiber [J]. *Fiber Composite*, 2009(4):9-11.

[4] 冉茂强,付兴伟,许伟,等. PBO纤维拉伸性能测试的影响因素探讨[J]. *合成纤维工业*, 2016,39(2):70-73.

RAN M, FU X, XU W, et al. Discussion on influencing factors of PBO fiber tensile test [J]. *Synthetic Fiber Industry*, 2016,39(2):70-73.

[5] 车辙,李敏,李庆辉,等. PBO和芳纶纤维单丝拉伸性能影响因素分析[J]. *宇航材料工艺*, 2018,48(6):93-97.

CHE Z, LI M, LI Q, et al. Analysis of factors influencing

PBO and aramid fiber monofilament tensile properties [J]. *Aerospace Materials Technology*, 2018,48(6):93-97.

[6] TAKAHIRO M. A study on the effect of twist numbers on the tensile characteristics of carbon fiber multifilament [J]. *Fiber*, 2015,71(8):264-271.

[7] 关洪涛,李辅安,程勇. 加捻对T800碳纤维拉伸性能的影响[J]. *纤维复合材料*, 2011(3):30-33.

GUAN H, LI F, CHENG Y. Effect of twisting on the tensile properties of T800 carbon fiber [J]. *Fiber Composite*, 2011(3):30-33.

[8] 王健. 加捻对涤纶长丝强伸性能影响的定量分析[J]. *化纤与纺织技术*, 2005(3):19-25.

WANG J. Quantitative analysis of the effect of twisting on the strength and elongation of polyester filament [J]. *Chemical Fiber and Textile Technology*, 2005(3):19-25.

[9] 郑争旗,王晓敏. 乙烯焦油沥青的调制及其熔融纺丝[J]. *合成纤维*, 2014(11):21-26.

ZHENG Z, WANG X. Modulation of ethylene tar pitch and its melt spinning [J]. *Synthetic Fiber*, 2014(11):21-26.

[10] 熊杰,施楣梧. 高应变率下芳纶纤维力学性能的研究[J]. *纺织学报*, 2000,21(6):7-10.

XIONG J, SHI M. Study on mechanical properties of aramid fiber under high strain rate [J]. *Journal of Textiles*, 2000,21(6):7-10.

[11] 竺铝涛,孙宝忠. 高应变率下玄武岩纤维和芳纶纤维的拉伸断裂性能[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2011,37(5):565-569.

ZHU L, SUN B. Tensile fracture properties of basalt fiber and aramid fiber under high strain rate [J]. *Journal of Donghua University (Natural Science Edition)*, 2011,37(5):565-569.

[12] 林珩,庄启昕,李欣欣,等. PBO合成、纺丝和性能的研究[J]. *宇航材料工艺*, 2006,36(6):35-38.

LIN Y, ZHUANG Q, LI X, et al. Study on synthesis, spinning and properties of PBO [J]. *Aerospace Materials Technology*, 2006,36(6):35-38.