

PBO和芳纶纤维单丝拉伸性能影响因素分析

车 轍 李 敏 李庆辉 韩建超 张佐光

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 空天材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

文 摘 使用等速拉伸试验仪测试了进口和国产聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维、芳纶纤维的单丝力学性能,探究了不同制样条件、测试条件对有机纤维单丝拉伸性能的影响,影响因素包括拉伸速率、试样标距、纤维含湿率以及热老化温度。结果表明:试样标距由5 mm增至60 mm,4种纤维的Weibull统计强度均逐渐减小;随着拉伸速率由5 mm/min增至200 mm/min,4种纤维的Weibull强度均表现出先增大后减小的变化规律;随着吸湿率增加,进口PBO和芳纶纤维强度逐渐下降;随着老化温度升高,纤维的单丝拉伸强度下降,进口PBO和芳纶纤维在300 ℃热处理40 h后强度分别下降39.1%和51.6%。

关键词 PBO纤维,芳纶纤维,单丝测试,拉伸性能,Weibull分布

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2018.06.017

Analysis of Factors Affecting Tensile Properties of PBO and Aramid Fiber Monofilament

CHE Zhe LI Min LI Qinghui HAN Jianchao ZHANG Zuoguang

(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract The mechanical properties of monofilament of imports and domestic poly-phenylene benzodiazole (PBO) fiber, and aramid fiber were measured by constant velocity tensile tester. The effects of different preparation conditions and test conditions on the tensile properties of organic filaments were investigated. The main factors included loading rate, gauge length, fiber moisture absorption and thermal aging temperature. The results show that the tensile strengths of the four fibers calculated by Weibull statistical method decrease gradually with the gauge length increasing from 5 mm to 60 mm. With the loading rate increasing from 5 mm/min to 200 mm/min, the tensile strengths of the four kinds of fibers show first increase and then decrease trend of changes. With the increase in moisture absorption, the strengths of imported PBO fiber and aramid fiber both decrease gradually. As the accelerated aging temperature increases, the imported PBO fiber and aramid fiber show reduced tensile strength, which decrease by 39.1% and 51.6% respectively after heat treatment at 300 ℃ for 40 h.

Key words PBO fiber, Aramid fiber, Monofilament test, Tensile properties, Weibull distribution

0 引言

随着科技日新月异,对复合材料的需求量越来越大,有机纤维是复合材料中一个重要的组成部分,同时也得到了企业和研究人员的广泛关注。在众多高性能纤维中聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维^[1]和芳纶纤维由于其出色的理化性能^[2]被研究人员广泛关注。其中PBO纤维比强度比模量高,同时还具有耐高温和阻燃的特性,被誉为是21世纪的超级纤维^[3]。同样质轻高强的芳纶纤维,具有不易熔化和阻燃的优异特性。测试有机纤维的拉伸性能是研究有机纤维的关键一环。目前,关于有机纤维的测试标

准多种多样,不同测试标准得出的结果存在一定的差异,这就使得企业与用户难以对纤维的拉伸性能做统一的评判与考量。

本文参考不同的纤维单丝测试标准,总结其中的不同点,并结合衬垫用有机纤维复合材料的需求,将影响因素分为方法因素和环境因素两大类,探讨了拉伸速率、测试标距、含湿率及热老化等因素^[4]对测定PBO和芳纶纤维拉伸强度和模量的影响。通过一系列试验获得有机纤维拉伸性能的基础数据,为今后的进一步研究提供实验基础。

收稿日期:2018-04-18

第一作者简介:车轍,1995年出生,本科,研究方向为高分子及复合材料。E-mail:chezhe1995@sina.com

通信作者:李敏,1975年出生,教授,博士生导师,研究方向为先进树脂基复合材料。E-mail:leemy@buaa.edu.cn

1 实验

1.1 材料

PBO纤维包括日本东洋纺的Zylon-HM纤维和中国蓝星生产的高模型PBO纤维(标记为D-PBO-HM)。芳纶纤维包括美国杜邦公司生产的Kevlar纤维和中国蓝星生产的F-218纤维,以上纤维的物理性能如表1所示。实验中所用树脂为环氧树脂E-44(中国石化),固化剂为GC129a(天津达森材料科技有限公司)。

表1 纤维的物理性能

Tab.1 Physical properties of organic fiber

type	diameter/ μm	tex/ $\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$	density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Zylon-HM	17.47	102.3	1.562
D-PBO-HM	17.80	109.3	1.562
Kevlar	12.11	88.9	1.453
F-218	11.80	44.4	1.438

1.2 纤维单丝拉伸性能测试方法

使用Instron 3344等速拉伸试验机,参照GJB993—1990^[5]依次改变拉伸速率、试样标距、纤维含湿率、热老化温度等条件,测定纤维单丝的力学性能。

1.2.1 试样制备

在标准测试中,制备单丝的试样装置如图1所示,试样装置的材料是具有一定硬度的纸张,刻出如图1所示的狭缝,狭缝的长度为 $(25\pm 0.5)\text{mm}$,试样装置的总长度和狭缝的宽度依据所使用的等速拉伸试验机夹头尺寸而定。图1中A点为点胶处,B点为胶带黏贴处。

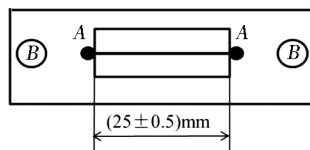


图1 试样与纸框黏结示意图

Fig. 1 Bonding diagram of sample with window card

从待测试样中随机取长度为5 cm的纤维束,用镊子在不损伤纤维表面的情况下从纤维束中分离出单根纤维。将分离出的单根纤维沿纸框的中心轴线放好,并用胶带在B点进行暂时固定。

将环氧树脂E-44与固化剂GC129a按照质量比100:34配置胶黏剂。将固定好的纤维单丝用胶黏剂进行点胶,点胶位置在试样装置的狭缝两侧的中轴线上(图1中A点),保证两个点胶位置相距25 mm,保证胶黏剂与试样充分浸润,常温下需要固化12 h。为了得到准确的数据,在上述操作过程中不能损伤试样表面,保证拉伸长度为25 mm,试样在狭缝中不能出现弯曲状态并且位于纸框的中心轴线上。

1.2.2 拉伸试验

将试样装入试验机的夹头,夹头夹持试样的位置不能与胶黏剂点胶位置重合,否则会造成单丝表面损伤和打滑现象。调整试样的位置,使单丝和夹头的加载轴线对齐,并且调整夹头的夹持力保证试样不会打滑。试样装置固定好后,用尖头小剪刀将纸框两侧剪断,过程中剪刀不能损伤单丝。

在单丝拉伸测试的标准试验中,拉伸速率为5 mm/min,为保证单丝在拉伸前不会出现松弛现象,预加载荷设定为0.005 N。每组测试需要至少40个有效数据。单丝拉伸测试可得到拉伸强度、表观弹性模量和断裂伸长率的数据。文中弹性模量数据均经过修正计算,即制备纤维单丝长度为5、10、25、40、60 mm的待测试样各40根,分别将试样拉伸至断裂,做出负荷伸长曲线,计算每个负荷伸长曲线中相应的 ΔL 和 ΔP 。分别计算5、10、25、40、60 mm长度 $\Delta L/\Delta P$ 的平均值。然后依据线性回归分析方法,计算得到拉伸弹性模量的修正系数K。

1.3 各影响因素的测试条件

1.3.1 拉伸速率

对进口和国产PBO、进口和国产芳纶纤维分别进行以拉伸速率为变量的拉伸性能测试。拉伸速率的参数设置^[6]分别为5、50、100、150、200 mm/min,并且对4种纤维在不同拉伸速率下得到的数据进行Weibull分布统计。

1.3.2 试样标距

以试样标距为变量^[7],分别在5、10、25、40、60 mm条件下,对上述4种纤维分别进行拉伸性能测试,并对其拉伸强度进行Weibull分布统计。

1.3.3 含湿率

采用进口PBO(Zylon-HM)和芳纶纤维(Kevlar),分别在10%、50%、90%三种湿度条件下测试了纤维单丝的拉伸性能,进而考察其变化规律。参照GB/T 9914.1—2013^[8]测定纤维含湿率并绘制纤维含湿率曲线,如图2所示。

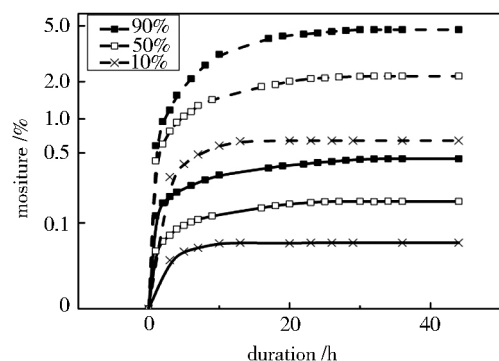


图2 两种纤维的吸湿曲线(虚线为芳纶,实线为PBO)

Fig.2 The moisture adsorption curves of two kinds of organic fiber(in which the dot for Kevlar and the solid for Zylon-HM)

可以看出,随着环境湿度增加,两种纤维的吸水率均增加。相同条件下PBO纤维的吸水率明显低于芳纶纤维。参考纤维的吸湿试验,为了让每组纤维试样均能达到饱和吸湿,在后面的力学测试中统一规定纤维的吸湿处理时间为48 h。

1.3.4 热老化温度

参照 GB/T 6505—2008^[9] 分别对进口 PBO (Zylon-HM) 和芳纶纤维(Kevlar)进行热老化处理,热处理温度分别为 100、200、300 °C,热处理时长为 40 h。进而考察其纤维单丝拉伸性能的变化规律。

2 Weibull 统计模型

Weibull 统计模型在可靠性工程中被广泛应用,适用于产品的磨损累计失效的分布形式。由于它可以利用概率值很容易地推断出它的分布参数,被广泛应用于各种寿命试验的数据处理。

在 PBO 与芳纶纤维力学性能测试后,通过 Weibull 数学统计方法^[10]分析纤维的单丝拉伸强度、模量及其离散性。Weibull 统计模型的密度函数为式(1),研究中常采用作图拟合的方法,对其密度函数在(0,+∞)范围内积分可得到其概率函数为式(2),具体如下:

$$f(\sigma_f; \eta, \beta) = \frac{\beta}{\eta} \left(\frac{\sigma_f}{\eta}\right)^{\beta-1} \exp\left[-\left(\frac{\sigma_f}{\eta}\right)^\beta\right] \quad (1)$$

$$F(\sigma_f) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma_f}{\eta}\right)^\beta\right] \quad (2)$$

式中, $F(\sigma_f)$ 表示在应力小于或等于 σ_f 时的破坏概率; β 为形状参数,反映一个实验组中纤维单丝拉伸强度的离散性; η 为位置参数,其数值代表在该组实验条件下,由 Weibull 数学统计方法得出的纤维单丝理论强度。移项后对方程两侧取双对数,得到:

$$\ln\ln\left\{1/[1 - F(\sigma_f)]\right\} = \beta\ln\sigma_f - \beta\ln\eta \quad (3)$$

通过 $\ln\ln\left\{1/[1 - F(\sigma_f)]\right\}$ 对 $\ln\sigma_f$ 作图后进行线性拟合,如果线性相关性强,则认为强度数据符合 Weibull 分布模型,根据所得直线的斜率和截距可求出 β 和 η ;反之,则认为强度分布特性不符合 Weibull 分布模型^[11]。

3 结果及分析

纤维单丝拉伸性能的影响因素包括测试条件和环境因素两大类,其中测试条件主要考虑拉伸速率和试样标距,环境因素主要考虑纤维含湿率和热老化温度。

3.1 拉伸速率的影响

进口和国产 PBO 经过统计得到的形状参数 β 和线性相关系数 R 如表 2 所示。其中线性相关系数 R 均大于 0.91,认为两种 PBO 纤维在 5 种不同的拉伸速率下均符合 Weibull 统计,所得位置参数 η 即为其

Weibull 统计强度。如图 3 所示,随着拉伸速率增大,两种 PBO 纤维的 Weibull 统计强度均呈现非单调趋势,在较低拉伸速率时,两种 PBO 纤维的统计强度均随拉伸速率增加而逐渐增大;当拉伸速率过大时,两种 PBO 纤维的统计强度均出现下降趋势。在整个拉伸速率的变化过程中,进口 PBO 纤维在 50 mm/min 处出现强度最大值为 6.639 GPa。而国产 PBO 纤维在 100 mm/min 处出现强度最大值为 7.199 GPa。并且国产 PBO 纤维的单丝拉伸强度随拉伸速率的变化幅度较大,其形状参数 β 值较大,说明国产 PBO 纤维的强度离散性较小,对拉伸速率的敏感性较高。

表 2 PBO 纤维 Weibull 强度分布参数
Tab.2 Parameter of Weibull distribution of PBO fiber

velocity/ mm·min ⁻¹	Zylon-HM			D-PBO-HM		
	β	R	η	β	R	η
5	6.60	0.92	6303	11.23	0.91	6250
50	8.71	0.92	6639	11.67	0.96	6748
100	7.25	0.96	6375	8.88	0.97	7199
150	8.25	0.95	6346	8.78	0.91	6778
200	8.41	0.97	6271	8.37	0.95	6516

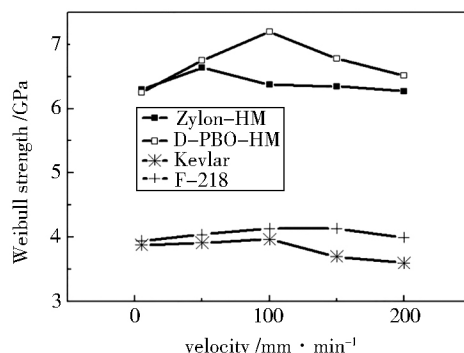


图 3 4 种纤维的 Weibull 强度随拉伸速率变化
Fig.3 The plots of Weibull strengths versus the tensile velocity for four types of organic fiber

进口和国产芳纶的 Weibull 统计所得的线性相关系数均大于 0.91,即两种芳纶纤维在不同拉伸速率下也均符合 Weibull 分布规律。随着拉伸速率从 5 mm/min 增加到 200 mm/min,两种芳纶纤维的统计强度均出现先增大后降低的现象,其最大值均出现在 100 mm/min 处,相应地进口芳纶的 Weibull 强度为 3.965 GPa,国产芳纶为 4.133 GPa。并且进口芳纶纤维的单丝拉伸强度随加载速率的继续增加而明显下降,说明其拉伸速率敏感性高于国产芳纶。

综合上述两种纤维的拉伸强度随加载速率的变化规律可知,在单丝拉伸测试过程中加载速率对测试结果有影响,在实验范围内过低或过高的拉伸速率均倾向于测得较低的拉伸强度,一般而言宜采用的拉伸速率为 50~100 mm/min。

3.2 试样标距的影响

进口和国产PBO纤维在不同标距下测得的拉伸性能均符合Weibull分布统计规律。国产PBO的形状参数 β 普遍大于进口,说明在不同试样标距下,国产PBO的拉伸强度离散性较小,这与前述拉伸速率条件下的分析结果相一致。将两种PBO的Weibull强度与标距作图对比,如图4所示。随着试样标距增加,两种PBO纤维的拉伸强度均呈现下降趋势。

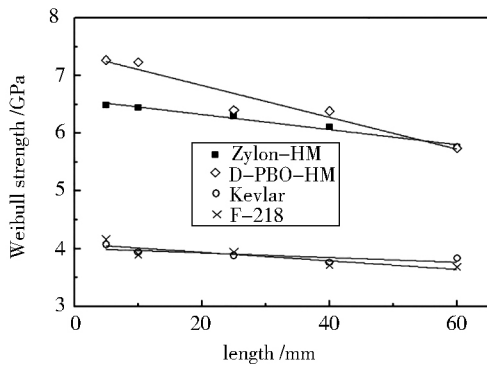


图4 4种纤维的Weibull强度随试样标距的变化
Fig.4 The plots of Weibull Strength versus the gauge length for four types of organic fiber

由于纤维本体存在孔隙等缺陷,当试样标距越长时,测试段内的缺陷含量就越多,出现致命缺陷的概率就越大,致使强度下降。两种PBO纤维随着试样标距增加而强度下降,表明两种纤维对缺陷均表现出一定程度的敏感性。其中国产PBO纤维的强度下降速率较快,进口PBO纤维的强度下降速率较缓和,由此可推断国产PBO纤维中的缺陷概率略高于进口。如图5所示,两种PBO纤维表面均能看见明显的沟槽,以及空洞和凸起等结构缺陷,其中进口PBO纤维表面的沟槽较显著,凸起的颗粒较多,但国产PBO纤维表面可见较多的空洞缺陷,这解释了图4中的变化规律。

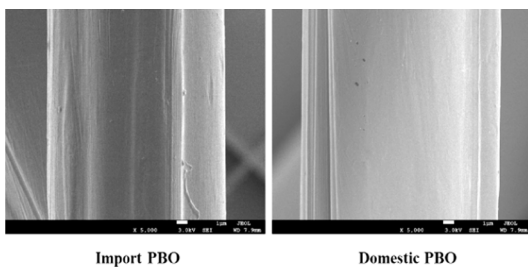


图5 两种PBO纤维的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of two types of PBO fiber

同样,在不同试样标距下测得的进口芳纶和国产芳纶数据均符合Weibull分布统计规律。如图4所示,两种纤维的单丝统计强度均随标距增加而下降,说明芳纶纤维同样对缺陷表现出一定程度的敏感性。但芳纶纤维的下降幅度明显小于PBO纤维,说明芳纶的拉伸性能对缺陷敏感性较低。进口芳纶纤

维和国产芳纶纤维的表面形貌如图6所示,可见进口芳纶表面较为光滑,只有局部出现凸起和凹陷;而国产芳纶表面较为粗糙,沟槽数量较多。

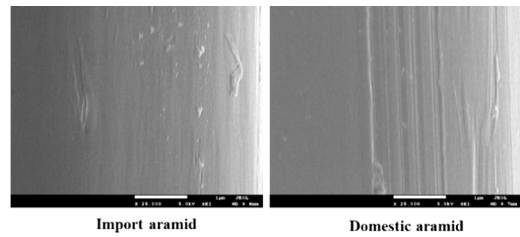


图6 两种芳纶纤维的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of two types of aramid fiber

3.3 含湿率的影响

对吸湿后纤维进行单丝拉伸测试,进口PBO纤维在不同大气湿度下的拉伸性能如图7所示。在10% RH、50% RH、90% RH三种相对湿度条件下PBO纤维的含湿率由0.06%增至0.17%和0.44%,相应地其纤维单丝拉伸强度由5776 MPa依次下降,降幅分别为11.03%和11.96%。同时,PBO纤维的拉伸模量则呈现出先增大后减小的趋势,这可能与水分子吸胀引起的纤维结构变化有关^[12]。

同时,图7中进口芳纶纤维在不同大气湿度下的拉伸强度呈现了与进口PBO纤维相同的变化趋势。随着芳纶纤维的含湿率由0.65%增至2.20%和4.72%时,其单丝拉伸强度由3706 MPa分别下降了3.51%和6.31%。由此可见,虽然芳纶纤维的吸水率高于PBO纤维,但其单丝拉伸强度的下降却相对降低。同时,不同含湿率下芳纶纤维的单丝拉伸模量变化不明显。由此可知,在纤维单丝测试规范中,PBO纤维的拉伸性能对潮湿环境较敏感,需要进行严格规定。相对而言,潮湿条件对芳纶纤维拉伸性能的影响较不显著^[13]。

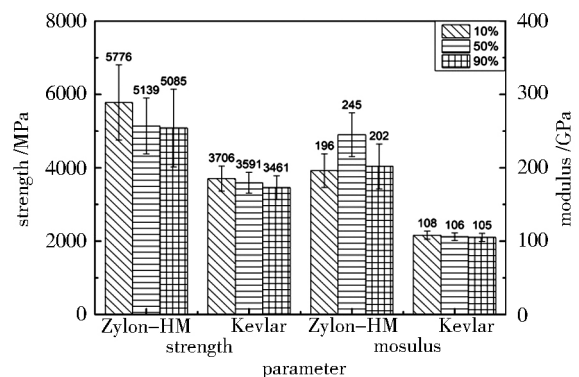
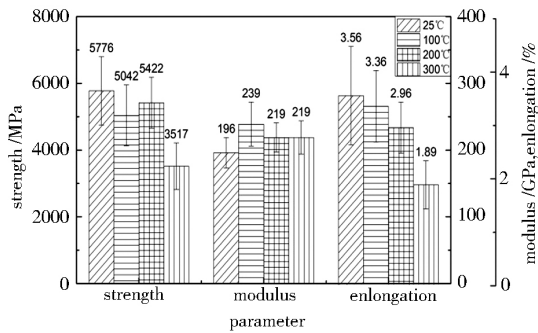


图7 不同环境湿度吸湿后两种纤维的单丝拉伸性能
Fig.7 The tensile properties of two organic fibers after moisture absorption under different humidity

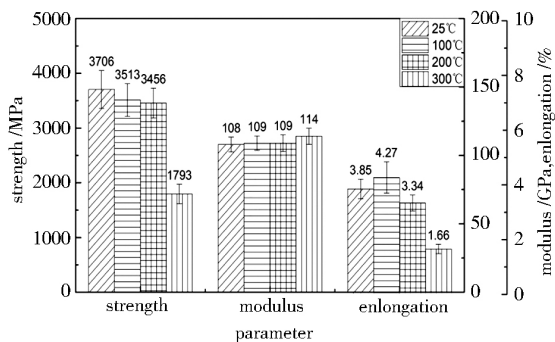
3.4 热老化温度的影响

如图8(a)所示,进口PBO纤维的拉伸强度基本随热老化温度升高而下降,其中100℃热处理后,纤

维强度下降 12.72%;200 ℃处理后纤维强度下降幅度较小,为 6.13%;300 ℃热处理后纤维强度下降幅度达到 39.1%。经过热处理后,进口 PBO 的拉伸模量上升,在 100 ℃下拉伸模量出现最大值,为 239 GPa。随着热处理温度的上升,纤维的断裂伸长率依次下降,由 25 ℃时的 3.56% 下降至 300 ℃时的 1.89%。



(a) Zylon-HM 纤维



(b) Kevlar 纤维

图 8 经过不同温度热老化处理后纤维的拉伸性能

Fig.8 The tensile properties of two organic fibers after thermal treatment under different temperatures

进口芳纶纤维经过不同温度热处理后的拉伸性能如图 8(b)所示。可以看出,芳纶纤维的拉伸强度随热老化温度升高而下降,其拉伸模量变化不大,断裂伸长率呈现出下降趋势。总体而言,在热处理温度不超过 200 ℃条件下,其拉伸性能变化不大^[14]。300 ℃热处理 40 h 造成芳纶纤维的拉伸强度下降 51.6%,弹性模量上升 5.56%,断裂伸长率由初始的 3.85% 下降至 1.66%。实验过程中发现,随着热处理温度升高,芳纶纤维的颜色由室温下的黄色逐渐变为褐色,这也表明纤维单丝出现了少部分的碳化^[15]。在 300 ℃热处理后芳纶纤维的颜色变化最为明显,表明纤维碳化的比例较高,与拉伸强度大幅度下降的现象相符合。

4 结论

(1)拉伸速率对 4 种纤维拉伸强度的影响均表现出先增大后减小的非单调变化趋势,50~100 mm/min

的加载速率较适合于 PBO 和芳纶纤维的单丝拉伸测试;(2)4 种纤维的 Weibull 统计强度均随试样标距增加而线性下降。其中芳纶纤维的拉伸强度随标距变化较不敏感,国产 PBO 纤维的下降幅度最大;(3)随着吸湿率增加,两类纤维的拉伸强度均下降,并且进口 PBO 纤维的吸水率小于相同条件下进口芳纶纤维的吸水率,但 PBO 纤维的强度下降幅度明显大于芳纶纤维;(4)在 100~200 ℃的热处理条件下,进口芳纶纤维的拉伸性能变化不大,但在 300 ℃热处理下,其强度和断裂延伸率明显下降,这与其发生碳化有关。在实验范围内,进口 PBO 纤维的强度和断裂延伸率随温度升高而下降明显。

参考文献

- [1] 马春杰,宁荣昌.PBO 纤维的研究及进展[J].高科技纤维与应用,2004,29(3):46-51.
- [2] 孔海娟,张蕊,周建军.芳纶纤维的研究现状与进展[J].中国材料进展,2013,(11):676-684.
- [3] 张华鹏,张建春,王善元.超高性能 PBO 纤维 Zylon 的结构、力学性能及其应用[J].产业用纺织品,2001,2(125):38-41.
- [4] 冉茂强,付兴伟,许伟.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.
- [5] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会.GJB 993-1990 芳纶纤维拉伸性能试验方法—不浸胶法[S].北京:中国标准出版社,1990.
- [6] OU Y, ZHU D, HUANG M, et al.The effects of gage length and strain rate on tensile behavior of Kevlar[®] 29 single filament and yarn[J].Journal of Composite Materials, 2017, 51(1): 109-123.
- [7] NAITO K, YANG J M, TANAKA Y, et al.The effect of gauge length on tensile strength and Weibull modulus of polyacrylonitrile (PAN) - and pitch-based carbon fibers [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(2): 632-642.
- [8] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会.GB/T 6505-2008 化学纤维长丝热收缩率试验方法[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [9] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会.GB/T 6505-2008 化学纤维长丝热收缩率试验方法[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [10] 吴琪琳,潘鼎.碳纤维强度的 Weibull 分析理论[J].高科技纤维与应用,1999,6(24):41-44.
- [11] 王明超,张佐光,孙志杰,李敏.玄武岩纤维丝束强度的 Weibull 和 Gauss 分布统计分析[J].复合材料学报,2008, 3(25): 104-107.
- [12] 王斌,金志浩,刘爱华,等.吸湿对 PBO 纤维复合材料性能的影响[C].全国复合材料学术会议.2004.
- [13] 阳建红,董进辉,李海斌,等.F-12 纤维的吸湿行为[J].复合材料学报,2009,26(3):84-89.
- [14] 承建军,张敏,刘子涛等.热处理对 PBO 纤维分子链结构和性能的影响[J].固体火箭技术,2007(4):353-357.
- [15] 顾灏.热处理对国产芳纶纤维微观结构和力学性能的影响[D].东华大学,2016.