

芳纶 与 Kevlar-49纤维组成、结构与力学性能的对比

周玉玺 曾金芳 王 斌

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

摘 要 通过红外光谱和元素分析对芳纶 和 Kevlar-49纤维的进行对比研究得出,芳纶 纤维中存在含氮的芳杂环结构,并结合 X射线衍射方法分析芳纶 和 Kevlar-49纤维的晶体结构,其中芳纶 纤维的结晶度为 30.44%,明显低于 Kevlar-49。芳纶 力学性能优于 Kevlar-49,其拉伸强度、弹性模量和断裂延伸率分别为 4 250 MPa、139 MPa和 3.2%。

关键词 芳纶 纤维, Kevlar-49纤维,结构,力学性能

Comparison of Aramid Fibre's Component, Structure and Mechanical Properties With Kevlar-49 Fibre

Zhou Yuxi Zeng Jinfang Wang Bin

(Xi'an Aerospace Composite Materials Institute, Xi'an 710025)

Abstract A comparison study of Aramid with F-12 fibre's component is carried out by IR and elements analysis, and it is found that aryl heterocyclic exists in Aramid fibre. According to wide-angle X-ray diffraction analysis of the difference of crystallite structure, the crystallinity of Aramid fibre of 30.44% is obtained, which is evidently lesser than that of Kevlar-49. The mechanical properties of Aramid is better than those of Kevlar-49. Its tensile strength, modulus and elongation at rupture are 4 250 MPa, 139 MPa and 3.2% respectively.

Key words Aramid fibre, Kevlar-49 fibre, Structure, Mechanical property

1 前言

芳纶纤维具有高强度、高模量、耐高温、耐化学腐蚀等优异性能^[1]。我国从 20 世纪 80 年代起先后开展了对芳纶 和芳纶 的研制,但一直处于小试到中试的水平。芳纶 纤维是国内近年来研制成功的一种三元共聚芳纶纤维,本文针对其与 Kevlar-49 纤维在组成、结构和力学性能上的差异,初步探讨纤维结构与性能之间的关系。

2 实验

2.1 红外光谱和元素分析

将芳纶 和 Kevlar-49 纤维在索式提取器中回流清洗 3 h 后剪碎,分别用美国 PE2000 型傅里叶红外光谱仪和德国 elementar 公司的 vario EL ,进行红外光谱分析和元素分析。

2.2 X射线衍射分析

(1)用剪刀将芳纶 和 Kevlar-49 纤维剪碎,然后将纤维粉末压入 X射线衍射仪的标准铝质样品架内,用于纤维结晶度和微晶尺寸的测定。

(2)将芳纶 和 Kevlar-49 纤维均匀紧密的平铺在载玻片上,并用胶带固定后用于纤维取向度的测定。

(3)用日本的 XRD-7000 衍射仪, CuK 射线, 波长 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 电压 40 kV, 电流 30 mA。

2.3 X射线衍射法测定纤维结晶度、微晶尺寸和取向度的原理^[2-3]

(1)结晶度:按照聚合物的两相模型,纤维是由晶区与非晶区组成的。结晶度则是表征聚合物材料中结晶与非晶含量的直观数值。本实验采用图解分

收稿日期:2006-06-12;修回日期:2006-09-11

作者简介:周玉玺,1981 年出生,硕士,主要从事芳纶 纤维微观结构的研究与表征工作

峰法,利用 Mdi Jade 软件对 X 射线衍射曲线进行多重峰分离,通过结晶峰面积之和除以总面积得到结晶度。

(2)微晶尺寸:按照 Sherrer 方程求得:

$$L_{hkl} = \frac{K}{\cos \theta}$$

式中, L_{hkl} 为垂直于 (hkl) 晶面的微晶尺寸, λ 为入射 X 射线的波长, θ 为布拉格角, $\Delta 2\theta$ 为纯衍射线增宽。微晶尺寸分析同样在 Mdi Jade 软件上进行,并扣除了仪器增宽(采用岛津公司的标准 Si 样品)。

(3)取向度:将平铺有纤维载玻片插入旋转样品台中,扫描得到 $2 - \theta$ 曲线(图 1),然后将 2θ 停在该扫描曲线的最大值处进行方位角扫描,得到 $\omega - \theta$ 曲线。取向度按下式计算得出:

$$= \frac{360^\circ - w_i}{360^\circ} \times 100\%$$

式中, w_i 为所有峰的半高宽之和,完全取向时 $w_i = 0^\circ$; $\omega = 100\%$; 无规则取向时, $w_i = 360^\circ$; $\omega = 0$ 。

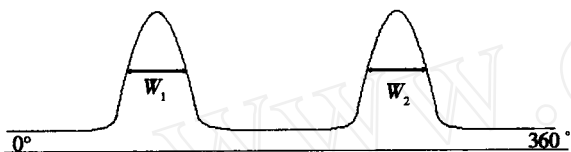


图 1 纤维的方位角扫描示意图
Fig 1 Azimuthal intensity of fiber

2.4 纤维的力学性能测试

芳纶和 Kevlar-49 纤维性能按 GJB 348—87 标准,在英国的 Instron 4505 型万能试验机上测定。

3 结果与讨论

3.1 两种纤维的组成结构^[4]

图 2 是两种纤维的红外谱图,可以看出两种纤维的红外谱图非常相似。它们在 $3400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 都有一个较尖锐的吸收峰,它是酰胺键的 N—H 的伸缩振动吸收峰。在 1650 cm^{-1} 附近有酰胺键的伸缩振动吸收峰(酰胺 I 谱带);在 1550 cm^{-1} 附近 C—N 的伸缩和 N—H 弯曲偶合振动(酰胺 II 谱带);在 1270 cm^{-1} 附近的 C—N 伸缩和 N—H 弯曲偶合振动(酰胺 III 谱带),这些说明两种纤维中均有酰胺基团。

两种纤维在苯环取代区都有相应的吸收峰,如 838 和 696 cm^{-1} 附近的吸收峰都可以证明两纤维中苯环结构的存在。两种纤维在 $3300 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 都没有 C—H 伸缩振动吸收峰,这表明两种纤维分子结构中均没有 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 等饱和碳键。因此,两种纤维均为全芳香族聚酰胺。

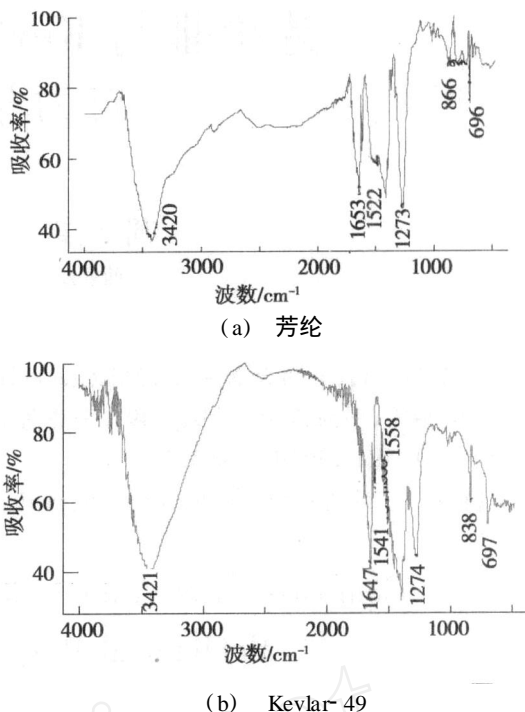


图 2 两种芳纶纤维的红外谱图

Fig 2 IR of two Aramid fibres

从两种纤维元素分析的结果中可以看出(表 1),芳纶纤维中 N 元素的含量要高于 Kevlar-49 纤维,可见芳纶纤维中 N 元素并不像 Kevlar-49 纤维只来自酰胺基团,考虑到芳纶的全芳香族聚酰胺结构,在芳纶结构中存在含氮的芳杂环结构。

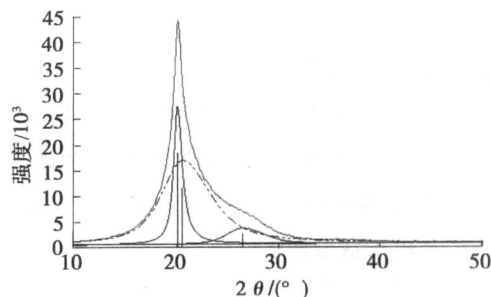
表 1 两种纤维的元素分析结果

Tab 1 Elements content of two fibers

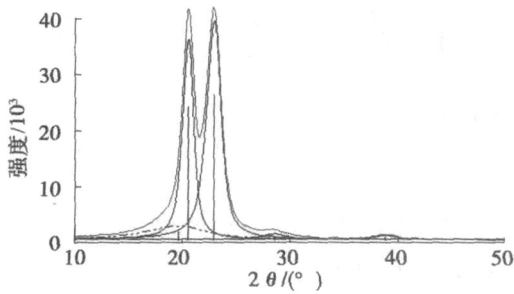
纤维	元素质量分数 / %			
	C	H	N	O
Kevlar-49	68.22	3.926	11.31	16.54
芳纶	70.50	3.495	14.62	11.39

3.2 两种纤维的 X 射线衍射结果

图 3 是两种纤维的 X 射线衍射图,利用图解峰后可以看出:芳纶有两个结晶峰, Kevlar-49 有四个结晶峰。图 4 是芳纶 ($2\theta = 20.2^\circ$) 和 Kevlar-49 ($2\theta = 20.7^\circ$) 的方位角扫描曲线。



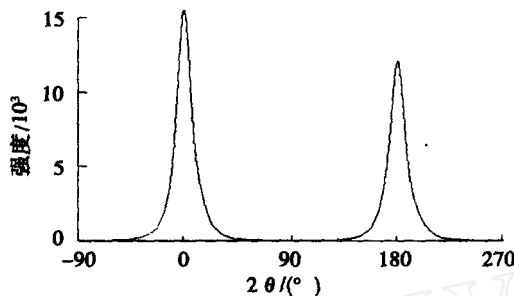
(a) 芳纶



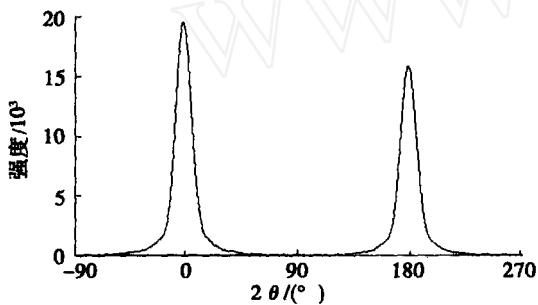
(b) Kevlar-49

图 3 芳纶纤维的 X 射线衍射图

Fig 3 XRD of Aramid fibre



(a) 芳纶



(b) Kevlar-49

图 4 芳纶纤维方位角扫描曲线

Fig 4 Azimuthal intensity of Aramid fibre

两种纤维的具体晶体结构参数见表 2。

表 2 两种纤维的晶体参数

Tab 2 Crystal of two fibers

纤维	结晶度 / %	晶区取向度 / %	结晶峰 $2\theta / (^\circ)$	微晶尺寸 / nm
Kevlar-49	88.36	90.1	20.7	680
芳纶	30.44	90.8	20.2	820

从表 2 中可以看出 Kevlar-49 的结晶度要明显高于芳纶,说明芳纶的结晶结构较差。但是芳纶的晶区取向度却略高于 Kevlar-49,这些结构差异主要是由芳纶和 Kevlar-49 间化学结构的不同造成的。

3.3 纤维的力学性能

宇航材料工艺 2007 年 第 3 期

通过对比芳纶与 Kevlar-49 纤维复丝的力学性能 (见表 3),可以看出芳纶纤维复丝的拉伸强度、弹性模量和断裂延伸率较 Kevlar-49 纤维分别高出了 19.8%、4% 和 45%。

表 3 两种纤维的力学性能

Tab 3 Mechanical properties of two fibers

纤维	拉伸强度 / MPa	弹性模量 / GPa	断裂延伸率 / %
芳纶	4230	139	3.2
Kevlar-49	3530	133	2.2

3.4 芳纶纤维结构与性能的关系

芳纶在 Kevlar-49 纤维结构的基础上引入的含氮芳杂环降低了其分子链结构的规整性和刚度,减缓了其在纺丝溶液中结晶结构的形成,有利于其在纤维成纤和热处理过程中沿最高取向方向进行进一步的构型调整,并在最大程度上形成接近于轴向一维有序的结构^[5-6]。芳纶分子结构中较 Kevlar-49 有更多的分子链承受拉伸负荷,使其力学性能优于 Kevlar-49 纤维。

4 结论

(1) 芳纶与 Kevlar-49 都是全芳香族聚酰胺结构,其分子结构中存在含氮的芳杂环。

(2) 芳纶的结晶度为 30.44%,明显低于 Kevlar-49,而其晶区取向度要高于 Kevlar-49。

(3) 芳纶纤维的拉伸强度、弹性模量和断裂延伸率较 Kevlar-49 分别高出了 19.8%、4% 和 45%。

(4) 芳纶较 Kevlar-49 独有的含氮芳杂环结构特点导致其分子链中有更多的分子链承受拉伸负荷,使其力学性能优于 Kevlar-49。

参考文献

- 李同起,王成扬. 芳纶的制备、微观结构与测试方法. 合成纤维工业, 2002; (4): 31~41
- 莫志深,张宏放主编. 晶态聚合物和 X 射线衍射. 北京: 科学出版社, 2003: 198~200
- 焦立平. 用 X 射线正交透射法测定碳纤维成原丝的取向度. 化工科技, 2005; 13(2): 46~48
- 宁永成编. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学. 北京: 科学出版社, 2005: 329~332
- Perepelkin E K, Machalaba N. Recent achievements in structure ordering and control of properties of para-aramide fibres. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A, 2000; (353): 275~286
- 黄献聪,张建春. 俄罗斯高强度高模芳香族聚酰胺纤维的现状与发展趋势. 高科技纤维与应用, 2002; (2): 14~20

编辑 吴坚)