

# F - 12纤维的湿热老化及拉伸性能

董进辉 阳建红 石增强 李海斌 郭明映

(第二炮兵工程学院,西安 710025)

**文 摘** 通过湿热老化研究了 F - 12纤维在 60、80 相对湿度 90%环境条件下的吸湿行为,并研究了此条件下拉伸强度、断裂伸长率以及弹性模量随老化时间的变化规律。结果表明: F - 12纤维的吸湿行为符合 Bagley和 Long提出的两阶段吸湿模型;拉伸强度、断裂伸长率以及弹性模量在老化过程中并非呈持续下降趋势,而是起伏波动的,弹性模量与拉伸强度总体上有相同的波动规律;湿热老化中温度对拉伸强度影响较为明显,拉伸强度随着温度升高而降低,但温度对模量、断裂伸长率变化的影响规律不明显。

**关键词** F - 12纤维, 湿热老化, 拉伸性能

## Hygrothermal Aging and Tensile Properties for F - 12 Fiber

Dong Jinhui Yang Jianhong Shi Zengqiang Li Haibin Guo Mingying

(The Second Artillery Engineer College, Xi 'an 710025)

**Abstract** The behavior of moisture absorption of F - 12 fiber was investigated through the hygrothermal aging test at 60 , 80 and 90% r h, and the change of tensile strength, elongation at break and elastic modulus of F - 12 fiber with aging time were also investigated at this environment condition. The result shows that, the behavior of moisture absorption follows the two-stage diffusion model, tensile strength, elongation at break and elastic modulus are not decreasing constantly during the aging progress, instead of waving, and the waving law of elastic modulus is the same as that of tensile strength on the whole, the effect of temperature on tensile strength is obvious during the aging progress, the tensile strength decreases with temperature increasing, however, the temperature does not obviously influence elastic modulus and elongation at break.

**Key words** F - 12 fiber, Hygrothermal aging, Tensile properties

### 1 引言

芳纶以其高强度、高模量和耐高温特性广泛应用于航空、航天、汽车、防护服、运动器材等方面。目前芳纶纤维湿热方面的研究,对以其为增强体的复合材料湿热老化研究的比较多,认为复合材料湿热老化是由界面和树脂基体的湿热老化造成的<sup>[1~4]</sup>。湿气的渗透,破坏树脂与纤维间的物理黏附点和化学键,使基体的传递作用降低;水分子扩散进入树脂基体的孔隙和裂纹等,引起裂纹的扩展,使树脂基体老化以及基体与纤维由于塑化、溶胀线胀系数不匹配而产生的界面脱粘与开裂等。这些研究往往忽视了纤维在湿热环境下的性能影响。

F - 12纤维由 PPTA 与 CBM 两种结构以一定比例混合抽丝而得到的一种过渡结构,结构上不同于 PPTA,含有氮杂环,是一种三元共聚纤维<sup>[5~6]</sup>。F - 12芳纶纤维比碳纤维、硼纤维、玻璃纤维及碳化硅等吸湿性都大,故对其进行吸湿性的研究,更具有特殊

意义。本文主要研究 F - 12纤维在 60、80 条件下相对湿度 90%老化时的吸水规律和拉伸断裂强度、模量及断后伸长率变化,并分析引起变化的原因。

### 2 实验

#### 2.1 材料

F - 12纤维由西安航天复合材料研究所提供。

#### 2.2 仪器

湿热老化实验采用重庆万达仪器有限公司生产的湿热老化箱;拉伸实验所用实验机为新三思 CMT5205型电子拉力机。

#### 2.3 湿热老化实验

(1)纤维预处理:截取 7束长约 160 mm 的 F - 12纤维束放入 60 烘箱,烘至恒重(约需 24 h),称重后放入干燥器内备用。

(2)湿热老化实验:置于老化实验箱中,温湿条件控制在 60、90%和 80、90%两种条件下,按 0、72、168、500、1 000、1 500、2 000、2 500 h 进行取样并

收稿日期:2008 - 04 - 08;修回日期:2008 - 04 - 23

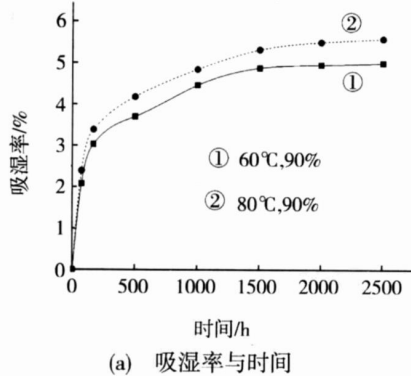
作者简介:董进辉,1983年出生,硕士研究生,主要从事飞行器故障诊断分析工作。E - mail: djhcxh2008@163. com

称重。

### 2.4 性能测试

从经过湿热老化后的纤维束中随机抽取单丝,有效测试跨距为 50 mm。按 ASTM D3379《高模量单丝材料拉伸强度和杨氏模量标准测试方法》在 CMT5205型电子拉力机上进行 F-12 纤维单丝拉伸强度测试,拉伸速率取 10 mm/min,拉伸强力精确到 1 mN,每组实验保证 50 个有效拉伸试样。

### 3 结果与讨论



### 3.1 F-12 纤维的吸湿行为

纤维的吸湿受到温度、相对湿度以及纤维本身结构松弛的影响,吸湿率是表征吸湿行为的一个重要参数。

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\%$$

式中,  $M_t$ 、 $W_t$  分别为纤维试样  $t$  时刻的吸湿率和质量,  $W_0$  为纤维试样老化实验前干燥后的恒重。F-12 纤维吸湿率与时间及时间平方根的关系见图 1。

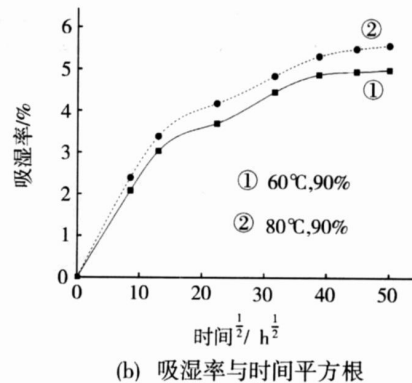


图 1 F-12 纤维吸湿率与时间及时间平方根的关系

Fig 1 Water content vs hydrothermal aging time and its square root of F-12 fiber

从图 1(a)可知:(1)比较 60 和 80 的两条曲线,高温条件下的纤维吸湿率比相对较低温度下的要高 0.5% 左右,老化 2500 h 后纤维的吸湿率分别为 4.98% 和 5.57%,这说明高温有加速水分扩散,提高纤维的平衡吸湿率的作用;(2)在湿热老化初期,F-12 纤维的吸湿率随时间的增加吸湿很快,随后吸湿逐渐减缓,吸湿量随着时间的延长而增加,最后达到动态平衡。从图 1(b)中可以看出,在吸湿初期的 168 h 内吸湿量与时间的平方根成近似的线性关系。可见吸湿初期符合 Fick 第二定律,但后期偏离 Fick 第二定律。结合图 1(a)的第二条结论,F-12 纤维的吸湿行为符合 Bagley 和 Long 提出的两阶段吸湿模型<sup>[7]</sup>,同时也说明 F-12 纤维松弛速度远小于吸湿的扩散速度。

### 3.2 湿热对 F-12 纤维拉伸性能的影响

#### 3.2.1 拉伸强度

F-12 纤维老化过程中的单丝拉伸强度变化以及强度保留率与老化时间的关系如图 2 所示。由图 2 可知:(1)F-12 纤维在 60、80 相对湿度 90% 整个湿热老化过程中,拉伸强度有起伏,在老化后期也不是持续下降,仍有小波动;(2)温度(60、80)不改变强度变化趋势,只改变强度变化大小。80 比 60 老化强度均低,表明湿热老化中的温度越高,拉伸强度越低。结果表明:纤维在老化初期的 168 h 强度不断下降,但在 500 h 时纤维的强度显著上升,在 60 条件下老化 500 h 后的拉伸强度甚至比未老化宇航材料工艺 2008 年 第 4 期

的纤维强度还要高,80 条件下强度也恢复到 99.4%。然后强度又下降,1000 h 后变化的速度减缓,纤维强度上下波动幅度很小,趋于平缓。80 条件下尤为明显。

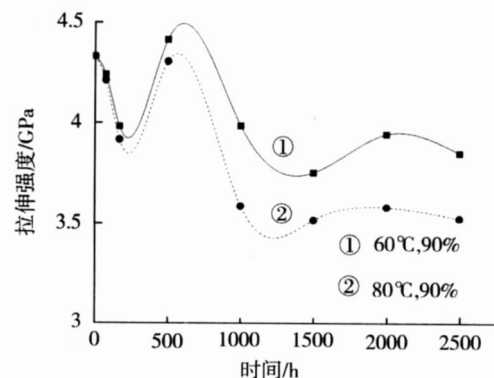


图 2 F-12 纤维单丝拉伸强度与时间的关系

Fig 2 Tensile strength vs hydrothermal aging time of F-12 fiber filament

从整体上来看长时间的湿热作用,F-12 纤维的强度随老化时间呈现明显的下降趋势。这表明温度、湿度对 F-12 纤维的拉伸性能影响主要是减弱作用。但在较短时间老化后强度变化的反常行为,认为还应该考虑 F-12 纤维的内应力的作用。文献[8~9]报道 F-12 纤维结晶度不高,而模量、强度较其他芳纶纤维都大的原因在于纤维纺丝或后热处理过程中分子链沿拉伸方向高度取向,并最大程度的形成接近于一维有序的结构。也正是这种拉伸作用,使得纤

维内部存在较大的内应力,而且这种拉伸作用越大,内应力就越大,F-12纤维热收缩性较大就是最好的证明。赵稼祥<sup>[10]</sup>测得F-12纤维在60、80的线胀系数分别为-2.3%、-1.4%。这种热收缩性是由于内应力松弛造成的<sup>[11]</sup>,纤维大分子内残留的内应力,当纤维遇到干热或湿热作用时,会改变原来大分子间的结晶和取向状态,原来排列有序的链段变得松弛,并发生链折叠、重结晶现象,使纤维产生不可逆收缩。F-12纤维的湿热老化是湿、热和内应力松弛三者共同作用的结果。F-12纤维松弛速度远小于吸湿的扩散速度,使得纤维强度在168h前后变化分成两个阶段。

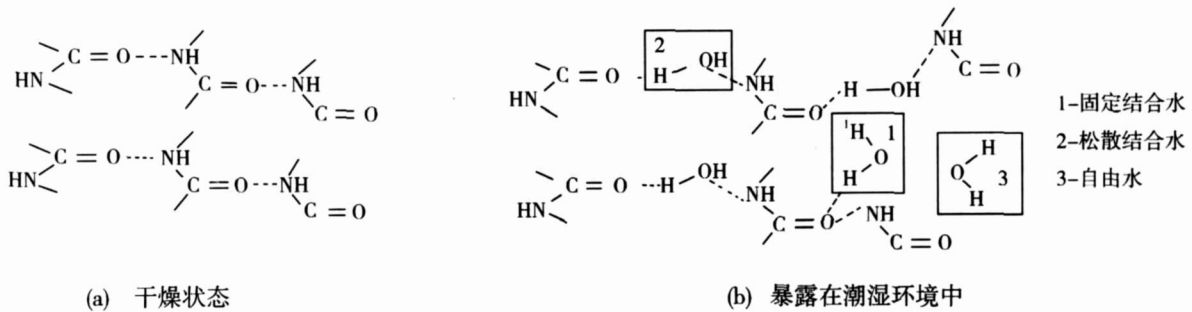


图3 Puffr和Sebenda的Nylon吸水机理

Fig 3 Mechanism of water sorption in Nylon as proposed by Puffr and Sebenda

由于松弛作用加剧,松弛的结果使得非晶区分子链活动性增强,并发生链折叠、重结晶现象,使得这部分分子链一维有序的结构遭到一定的破坏。链活动性增强以及链折叠使得发生物理交联的可能性增大。这种交联的作用使得纤维的强度有大幅度提升,而断裂伸长率下降。这可能就是在500h强度上升的主要原因。随着老化时间的延长,分子链进一步松弛、水解以及溶胀等共同作用使得纤维脆化,强度下降。轻微的波动在实验的误差范围之内。

### 3.2.2 断裂伸长率

图4为F-12纤维在湿热条件下的断裂伸长率随时间的变化曲线。

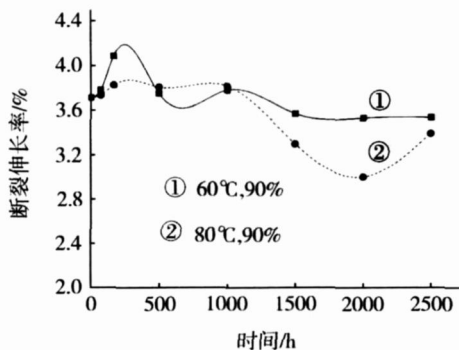


图4 F-12纤维断裂伸长率与时间的关系

Fig 4 Elongation at break vs. hygrothermal aging time of F-12 fiber

可以看出,断裂伸长率变化随着老化时间的增加先略有增加,后在波动中下降,最后趋于稳定。60的曲线这个规律尤为明显。断裂伸长率的变化进一步说明了F-12纤维性能变化的两阶段。在湿热老化前期,由于水分子主要是以弱键接的形式存在,起了增塑剂的作用。后期吸入的水主要是以自由水的形式存在,占据高分子中的“小孔”,使F-12纤维分子自由体积减小,起到反增塑的作用。而且随老化时间的增加,纤维逐渐脆化,老化后期80的脆化尤为明显,断裂伸长率最大时下降了约20%。

### 3.2.3 弹性模量

F-12纤维弹性模量与时间的关系见图5。

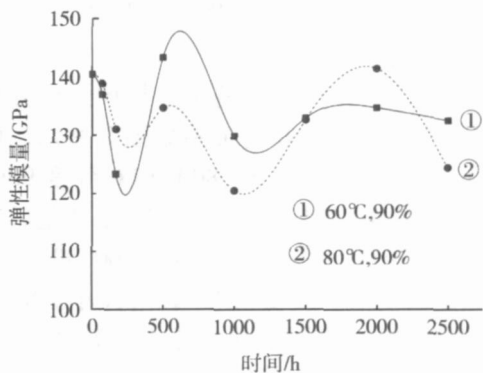


图5 F-12纤维弹性模量与时间的关系

Fig 5 Elastic modulus vs. hygrothermal aging time of F-12 fiber

可以看出, F - 12纤维的模量随湿热老化时间的变化规律不明显,起伏波动较大,而且温度对模量的影响规律不如强度明显。两条曲线变化规律基本相同,同增同减,说明同拉伸强度一样,温度并不改变模量变化的趋势,只改变变化的大小。

图 6为 60、80 时模量、强度保留率与时间的关系。可见模量与强度变化规律基本相同,只是存在变化大小上的差异,60 时的曲线尤为明显。模量的变

化同样也反映了 F - 12纤维性能变化的两阶段,与强度的解释相同。变化大小上的差异以及 80 后期模量大大幅度增加从纤维本体上还有待进一步研究。我们只给出表面上的解释:根据前面的分析,老化过程使纤维先增塑,后变脆。拉伸过程中应力、应变的变化幅度(参考强度和断裂伸长率的变化幅度)不同,从而使 F - 12纤维模量与强度存在变化大小上的差异以及 80 后期模量大大幅度增加。

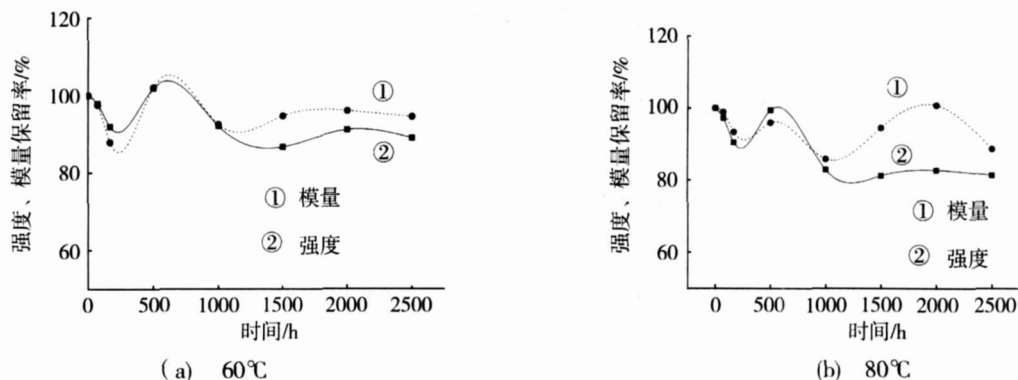


图 6 60、80 时 F - 12纤维强度、模量保留率曲线

Fig 6 Curves of tensile strength vs elastic modulus at 60 and 80

#### 4 结论

(1) F - 12纤维在 60、80 相对湿度 90%环境条件下吸湿初期(168 h内)的吸湿率与时间的平方根呈近似的线性关系,符合 Fick第二定律,后期偏离了 Fick第二定律。整个长时间的吸湿行为符合 Bagley 和 Long提出的两阶段吸湿模型。

(2)拉伸强度、断裂伸长率以及弹性模量在老化过程中并非呈持续下降趋势,而是有起伏波动,弹性模量与拉伸强度总体上有相同的波动规律。

(3) F - 12纤维的湿热老化是湿、热和内应力松弛三者共同作用的结果。F - 12纤维松弛速度远小于吸湿的扩散速度,使得纤维强度在 168 h前后变化分成两个阶段。前一个阶段主要是吸湿作用在纤维中形成“水分子桥”破坏了氢键,后一个阶段主要是松弛、水解以及溶胀使纤维脆化。中间在 500 h左右强度回升可能是由于松弛的结果使得非晶区分子链活动性增强,发生链折叠、重结晶,使得这部分分子链发生物理交联的结果。

(4)湿热老化中温度对拉伸强度变化的影响较为明显,温度越高拉伸强度越低,但温度对模量、断裂伸长率变化的影响规律不明显。

#### 参考文献

1 周春华,刘威等. CF/BMR - 15 复合材料界面的湿热

稳定性研究. 复合材料学报, 1997; 14(4): 132 ~ 137

2 管国阳,矫桂琼,潘文革. 湿热环境下复合材料的混合型层间断裂特性研究. 复合材料学报, 2004; 21(2): 83 ~ 86

3 过梅丽等. 航空航天结构复合材料湿热老化机理的研究. 宇航材料工艺, 2002; 32(4): 51 ~ 54

4 笪有仙,淳海江. 芳纶纤维吸湿行为的研究. 复合材料学报, 1996; 13(4): 12 ~ 14

5 于春茂,于国柱,魏月贞等. AFMOC - 纤维组成结构与结晶的研究. 合成纤维工业, 2000; 23(1): 45 ~ 48

6 龙军. AFMOC - 纤维的结构分析及其表面冷等离子体改性的研究. 哈尔滨工业大学工学博士学位论文, 1992

7 Bao Lirong. Moisture absorption and hygrothermal aging in a bismaleimide resin and its carbon fiber composite. PhD Dissertation, Univ. of Michigan, 2001

8 周玉玺,曾金芳,王斌等. 芳纶纤维拉伸性能的实验研究. 化工新型材料, 2006; 34(11): 48 ~ 49

9 周玉玺,曾金芳,王斌. 杂环芳纶纤维及其表面改性. 纤维复合材料, 2006; (2): 51 ~ 54

10 赵稼祥. 苏联芳纶纤维 AFMOC 和 CBM 性能的测试分析研究. 纤维复合材料, 1990; (4): 1 ~ 9

11 潘志娟. 纤维材料近代测试技术. 北京:中国纺织出版社, 2005: 270 ~ 271

12 张继华,詹茂盛,段跃新等. 几种特种纤维的热水老化及性能研究. 航空材料学报, 2004; 24(2): 15 ~ 21

13 Tung L B. Sorption/transport of water vapor in nylon6,6 film. Journal of Applied Polymer Science, 1999; 71(2): 197 ~ 206

(编辑 李洪泉)