

聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的热老化行为与机理研究*

周运安¹ 姜 锋² 李 鑫^{2**} 王荣民¹

(¹ 西北师范大学化学化工学院 甘肃省高分子材料重点实验室 兰州 730070)

(² 中国纺织科学研究院 生物源纤维制造技术国家重点实验室 北京 100025)

摘 要 在250~400℃空气中对自由状态下对位芳纶进行等温热老化处理,采用万能材料试验机、红外光谱法、广角X射线衍射法、声速法和特性黏数法表征了老化过程中力学性能和结构的变化.结果表明,在老化初期,由于分子链的解取向,强度随时间快速下降;随后的热分解使强度随老化时间继续降低,符合二级反应动力学模型,其热老化表观活化能为32.4 kJ/mol.老化样品的强度随温度升高显著下降,但高于350℃时热交联反应变得明显,同时结晶度增大和结晶结构完善,使强度的损失速率减小.老化样品的模量随老化温度的升高而增大,低于350℃时,非晶态分子链的解取向占优,模量较未热老化样品低;升高至350℃时,结晶结构完善占优,表现在第二类晶格畸变参数降低、表观微晶尺寸增大,特别是微晶横向融合使 a, b 轴方向尺寸显著增大,模量明显高于未老化样品.

关键词 对位芳纶, 热老化, 力学性能, 结晶, 取向

对位芳纶即聚对苯二甲酰对苯二胺纤维,具有高强高模、耐高温、耐化学腐蚀等优良特性,是近代三大高性能纤维之一.对位芳纶广泛用于军工、航空航天、工业增强等特殊领域,需具有优良的稳定性和环境适应性,因此其耐老化性能备受人们关注^[1~5].但对位芳纶热老化行为的研究中,老化温度通常在250℃以下,对老化过程中的结构变化以及对老化行为的结构本质还缺乏深入的研究.然而随着应用范围的延伸,对位芳纶逐渐在高温领域崭露头角,Kevlar纤维已应用于消防服面料和防火缝纫线,实际应用温度超过常规研究的250℃温度范围.此外对位芳纶的热老化活化能只是在一定的温度范围内满足阿伦尼乌斯方程,高温区域的热老化活化能不能由低温阶段简单外推获得.

本文在250~400℃温度范围内考察了热老化动力学,表征了老化后的化学结构和凝聚态结构的变化,探讨了纤维老化过程强度与模量变化的结构本质.在更高温度下研究对位芳纶的老化行为,不仅对其在极端条件下的应用有更明确的指导作用,同时也对理解热老化机理,以及凝聚态结构的物理图像提供了帮助.

1 实验部分

1.1 纤维热老化样品的制备

选取杜邦公司牌号为Kevlar964c、线密度为3140 dtex的对位芳纶样品,置于马弗炉中,在自由状态下进行热处理.处理温度为250、300、350和400℃,处理时间为5、10、20、30和40 min.

1.2 测试与表征

采用美国INSTRON公司Instron5500型万能材料试验机测定样品的强度和模量.按照ASTM D885确定样品加捻数为60捻/m.测试在250 mm的夹持长度和125 mm/min拉伸速率下进行.模量计算采用的应变范围为0.1%~1.0%^[6].每个样品测试5次,结果取平均值.测试的环境温度为 (25 ± 1) ℃,湿度为 (65 ± 5) %.

样品结晶结构的测试在帕纳科公司X'Pert Pro MPD X-射线仪上完成.测试电压40 kV,阳极电流40 mA, Cu靶, $K\alpha$ 线波长0.1541 nm.采用透射方式对样品分别进行赤道线和子午线扫描;在赤道线扫描最强衍射峰 $2\theta = 22.8^\circ$ (对应200晶面)处进行方位角扫描.衍射数据经空气散射、偏正、角因子、吸收等校正后用于结构参数计算^[7].

采用通常的赤道线结晶度来表征样品的结晶度^[1,7].在 2θ 为 $10^\circ \sim 35^\circ$ 对样品进行赤道线扫

* 2009-11-17 收稿, 2009-12-21 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: lixin@cta.com.cn

描,选取 Pseudo Voigt 函数对衍射数据进行分峰拟合,结晶峰包括 110、200 和 211 晶面,无定形衍射峰位置为 $2\theta = 21^\circ$ ^[8],按照下式计算出结晶度 X :

$$X = \frac{A - A_a}{A} \times 100\% \quad (1)$$

其中 A 为无定形与晶形峰衍射峰面积的总和, A_a 为无定形的衍射峰面积。

对样品进行子午线扫描,采用 Gaussian 函数拟合分峰,采用 Scherrer 公式计算各晶面的表观微晶尺寸。根据 002、004 和 006 面衍射峰数据拟合计算 Hosemann^[9] 第二类晶格畸变参数 $g_{\parallel}$:

$$ACS_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

$$g_{\parallel} = \left[\frac{d}{360\lambda} \right]^{1/2} \left[\frac{\Delta(\beta \cos \theta)}{\Delta h^2} \right]^{1/2} \quad (3)$$

其中 ACS_{hkl} 为对应 hkl 晶面的表观晶粒尺寸, λ 为 0.1541 nm, θ 为布拉格角, β 是以弧度表示的衍射峰半高宽,峰型因子 K 为 0.89, h 为衍射级数, d 为沿 c 轴方向即纤维轴方向的晶胞参数 1.29 nm。采用 002、004 和 006 晶面衍射峰数据,将 $\beta \cos \theta$ 对 h^2 作图,线性拟合后获得斜率 $\Delta(\beta \cos \theta)/\Delta h^2$ 代入(3)式中计算 $g_{\parallel}$ 。

沿纤维轴方向的晶区取向 π 由 $2\theta = 22.8^\circ$ (对应 200 晶面)处方位角扫描数据获得:

$$\pi = \frac{180^\circ - H}{180^\circ} \times 100\% \quad (4)$$

其中 H 为方位角扫描衍射峰的半峰宽,以角度表示。

红外光谱测试由美国 Nicolet 公司 Impact400D 傅里叶变换红外光谱仪完成,样品经剪碎后压片。

采用 SSY-1 型声速仪测试样品声速,每个样品测试 3 次,结果取平均值。样品整体取向 F :

$$F = \left[1 - \left(\frac{c_u}{c_o} \right)^2 \right] \times 100\% \quad (5)$$

其中 c_o 为试样取向方向的声速值, c_u 为未取向试样的声速值。无规取向对位芳纶的声速值选用文献值 1.57 km/s^[10]。

样品于 110℃ 干燥 5 h 后,溶于 98% 的浓硫酸配成 0.05 g/dL 的溶液,在 30℃ 的恒温水槽中用乌氏黏度计测试样品的比黏度,根据文献^[11] 计算出样品特性黏数。

2 结果与讨论

2.1 样品热老化后的强度与模量

不同温度下,样品老化初期强度下降都较快,此后随时间的延长强度缓慢降低。以老化 5 min 后强度的降低值占整个过程强度下降值的比例计,250℃ 时降低 44%,300℃ 以后降低幅度超过 70%。相同老化时间,样品的强度随着老化温度升高而降低。但温度高于 350℃ 时,随温度升高强度的损失速率明显减小,如图 1 所示。

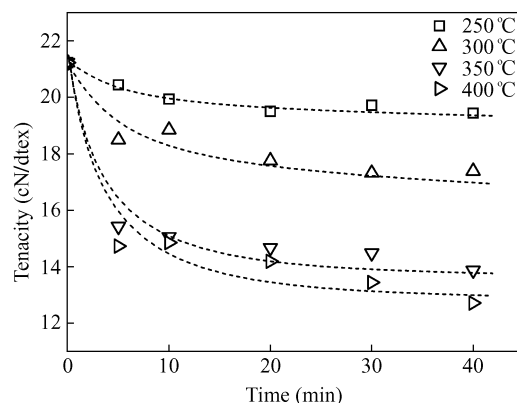


Fig. 1 The change of tenacity with thermal ageing time at different temperatures

以强度的倒数 $1/\sigma$ 对老化时间 t 作图,发现 $1/\sigma$ 随 t 线性增加,强度随时间的变化可用二级反应速率方程来描述^[2,3]:

$$d\sigma(t)/dt = -k_o\sigma(t)^2$$

其中 k_o 为老化速率常数,满足 Arrhenius 公式。将 $\ln k_o$ 对 $1/T$ 做图,求得样品热氧老化表观活化能为 32.4 kJ/mol,如图 2 所示。这与文献报道的 42.0 ~ 57.8 kJ/mol^[2~4] 有所不同,主要是因为热老化活化能不仅与测试时温度范围、湿度、含氧量有关,也与样品的结构、形态和应力状态有关。如不同方式编织的芳纶布,其热老化活化能也不同,打结与未打结 Kevlar29 样品的活化能相差约 16 kJ/mol。

如图 3 所示,老化温度升高老化后样品模量随之增加。其中 250℃ 和 300℃ 老化样品模量略低于未老化样品(图中虚线对应的纵坐标值);高于 300℃,模量高于未老化样品,并随着老化时间延长而增加。

2.2 样品老化后的结构

热老化后,随着温度的升高,样品颜色逐渐从亮黄色向深棕色转变,且 350℃ 后颜色变化显著。

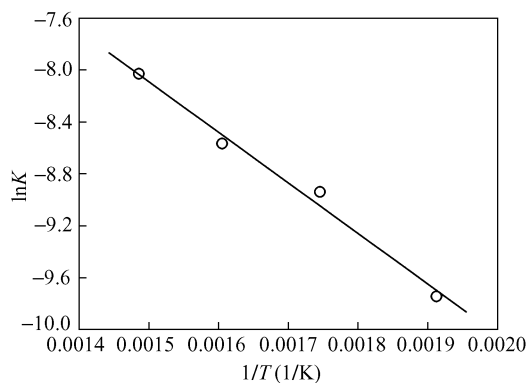


Fig. 2 The Arrhenius plot of ageing sample and the linear fitting line

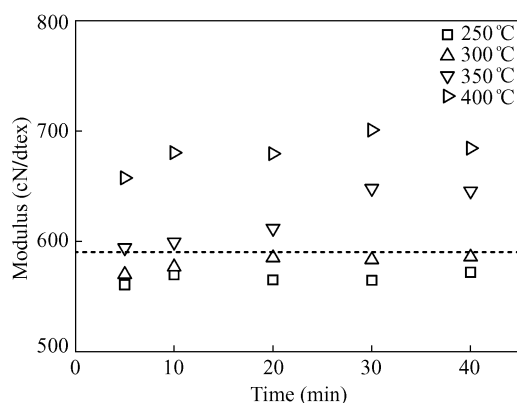


Fig. 3 The change of modulus with thermal ageing time at different temperatures

Short dash line is modulus of the as-received sample

在热氧条件下,样品会发生降解、交联、分解等化学反应.图4为400℃时纤维的恒温热失重曲线.升温初始阶段(4.5 min),纤维快速失重约1.5%,400℃恒温直至实验结束失重不到0.3%.对位芳纶气相裂解色谱质谱联用分析结果表明在300~500℃间主要检出物为水和痕量的二氧化碳^[12].因此初期的快速失重是纤维中游离水、物理吸附水及分子中结晶水被脱除所致.400℃继续恒温纤维质量基本不变,可见400℃热老化时不足以使纤维分子链裂解成小分子而失重.图5是未处理样品和400℃老化40 min样品的红外谱图,显示了老化前后主要吸收峰的位置及强度均未发生明显变化,表明热氧老化过程中,没有显著生成新的基团.

250℃热老化,随着时间的延长老化样品特性黏数基本不变.高于250℃,老化样品特性黏数随处理时间先降后升,350℃老化20 min,溶解时有微量不溶物出现.400℃老化后也有类似情况,且不

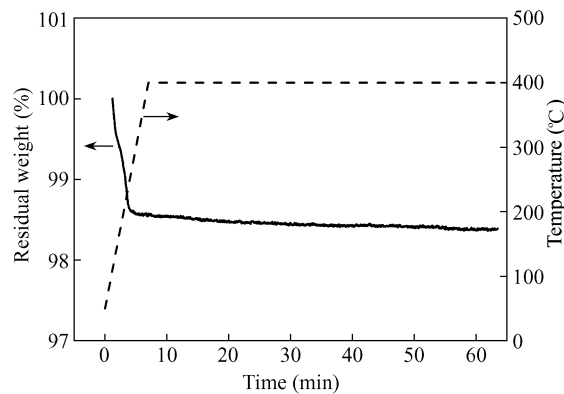


Fig. 4 The thermogravimetric isotherms of sample at 400℃

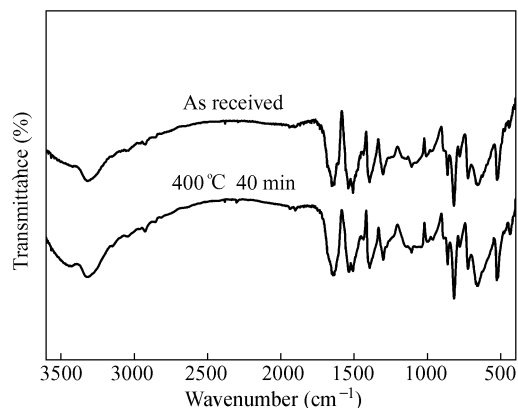


Fig. 5 The FTIR of the as-received and the thermal aged sample at 400℃ for 40 min

溶物随老化时间增加,如表1所示.老化初期特性黏数的降低表明热老化过程中有分子链热氧降解发生.随后特性黏数增加及不溶物的出现是样品受热发生交联反应的结果.芳纶的电子自旋能谱显示370℃有自由基存在说明交联反应可能发生^[13].Downing^[14]报道了芳纶在350~530℃之间发生了交联反应.老化温度低于350℃时,降解和交联对特性黏数的影响并不明显;350℃以后,对位芳纶出现不同程度的降解和交联,老化初期以分子链断链降解为主,随后交联反应占主导,且随着温度和时间增加交联度逐渐增大.降解会促使样品强度的下降,而明显热交联反应的发生,使强度的下降速率在350℃后减缓.

样品热老化后,晶区取向都较未老化样品略有降低,但在250~400℃范围内,晶区取向基本恒定,与温度无关;整体取向随老化温度升高单调下降,说明整体取向的降低主要是非晶分子链解取向所致.老化5 min和40 min后,样品的晶区取向和整体取向相近,如表2所示,表明热老化过程

中,解取向是一个快过程.整体取向随温度和时间
的变化与强度的变化趋势一致,说明老化初期强
度的快速下降是分子链解取向的结果.

Table 1 The intrinsic viscosity and dissolution feature of the thermal aged sample

t (min)	Intrinsic viscosity (dL/g)			
	250℃	300℃	350℃	400℃
As received	7.22			
5	7.20	7.21	6.99	7.08
10	7.23	7.08	7.78	Slight insoluble
20	7.25	7.11	Slight insoluble	Part insoluble
30	7.26	7.25	Slight insoluble	Part insoluble
40	7.27	7.20	Slight insoluble	Part insoluble

Table 2 The orientation of thermal aged sample

T (℃)	Crystalline		Overall	
	orientation (%)		orientation (%)	
	5 min	40 min	5 min	40 min
As received	91.2		95.3	
250℃	90.7	90.6	93.9	94.0
300℃	90.9	90.8	92.1	91.8
350℃	90.4	90.7	90.1	89.8
400℃	90.6	90.8	89.4	89.5

与强度不同的是,老化样品模量随老化温度
升高而增加,这主要与晶区结构的改变有关.不同
温度下 5 min 和 40 min 老化样品,沿 a 、 b 轴方向
(赤道线方向)的 110、200 晶面表观微晶尺寸随
着老化温度升高、时间延长而增加,而沿 c 轴方向
(纤维轴方向)002 晶面表观微晶尺寸变化并不明
显,如表 3 所示.

Table 3 The apparent crystallite size of thermal aged sample

T (℃)	ACS ₁₁₀ (nm)		ACS ₂₀₀ (nm)		ACS ₀₀₂ (nm)	
	5 min	40 min	5 min	40 min	5 min	40 min
As received	4.8		4.2		53.5	
250℃	5.8	6.0	4.6	4.7	55.3	54.0
300℃	6.4	6.8	4.7	4.9	57.3	54.2
350℃	7.1	7.5	5.0	5.4	55.0	56.9
400℃	8.0	8.2	5.6	5.8	57.8	57.8

沿不同方向微晶尺寸增长速度并不相同, a 、 b
轴微晶尺寸增加最大为 70%,而 c 轴方向的微晶
尺寸只是略有增加.这是因为对位芳纶中,分子链
沿纤维轴方向排列,垂直于纤维轴方向微晶之间
非晶分子链通过一定的构象调整便可规整的排入
晶格,使微晶横向融合,微晶尺寸显著增大.沿纤
维轴方向的晶区间的非晶态分子链受晶区的束
缚,在实验温度下很难排入晶格.

如表 4 所示,随着老化温度升高、时间延长,
样品的结晶度增大、 $g_{\parallel}$ 减小.第二类晶格畸变是
由相邻分子链的不完整堆砌引起的,微晶的排列
表现为短程有序长程无序的特征. $g_{\parallel}$ 越小,表明
微晶排列越规整.自由热老化后,样品表观微晶尺
寸的增加,结晶度增大和 $g_{\parallel}$ 降低都表明了晶区完
善程度的增加.

Table 4 The crystallinity and $g_{\parallel}$ of thermal aged sample

T (℃)	Crystallinity (%)		$g_{\parallel}$ (%)	
	5 min	40 min	5 min	40 min
As received	76		2.2	
250℃	77	79	2.06	2.07
300℃	77	80	1.99	1.97
350℃	78	82	1.94	1.89
400℃	82	82	1.86	1.88

解取向和晶区结构完善对样品的模量产生相
反的影响.老化样品模量增加同结晶完善有关,第
二类晶格畸变参数降低、结晶度增大有利于模量
提高^[7,15].老化温度小于 350℃,由于解取向占
优,因此老化样品模量小于未老化时的模量.随着
老化温度升高,结晶度增加超过 5%,晶区结构完
善占优,使模量高于未老化样品.结晶度提高可增
强聚合物的耐热稳定性^[16],350℃ 老化后样品结
晶度的迅速增加,也是使强度随老化温度升高而
下降速率减小的重要因素.

3 结论

在等温热老化的初期,芳纶的强度快速降低,
下降幅度大,5 min 时强度下降值超过整个过程
(40 min)的一半,这种现象随处理温度升高变得
更加明显,温度高于 350℃,所占比例大于 70%.
这主要是由于分子的解取向所致.在随后的老化
过程中,强度随时间的损失规律符合二级反应动
力学规律,计算出活化能为 32.4 kJ/mol,此时强
度的变化主要是由于分子链发生了断裂,表现为
特性黏数的降低.

随着老化温度的升高和时间的延长,在降解
的同时伴随有交联的发生.高于 350℃ 后强度的
损失速率明显减小,主要原因是高于 350℃ 时,样
品中分子发生了交联反应.样品结晶度的迅速增
加,也是使强度随老化温度升高而下降速率减小
的重要因素.

在老化过程中,微晶之间的非晶态分子链发
生解取向,结晶结构进一步完善.低于 350℃ 老化

时,分子解取向显著,使模量较未老化的样品低; 二类晶格畸变参数减小,使模量增大,并高于未处理样品.
随温度升高,结晶结构完善程度增大,表现为微晶
横向融合使 a , b 轴方向的微晶尺寸显著增大、第

REFERENCES

- 1 Yang H H. Kevlar Aramid Fiber. New York: John Wiley & Sons, 1993. Chapter 1 ~ 3
- 2 Auerbach I. J Appl Polym Sci, 1989, 37: 2213 ~ 222
- 3 Hall W R, Knoff W F. J Eng Fib Fab, 2008, 3(4): 15 ~ 22
- 4 Mead J W, Mead K E, Auerbach I, Ericksen R H. Ind Eng Chem Res Dev, 1992, 21: 158 ~ 163
- 5 Jain A, Vijayan K. High Performance Polymer, 2003, 15: 105 ~ 129
- 6 Jiang Feng(姜锋), Zhou Yunan(周运安), Li Xin(李鑫), Wu Liheng(吴立衡). Hi-Tech Fiber&Application(高科技纤维与应用), 2009, 34(3): 17 ~ 20
- 7 Rao Y, Waddon A J, Farris R J. Polymer, 2001, 42: 5937 ~ 5946
- 8 Zhang H P, Zhang J C, Chen J Y, Hao X M, Wang XY, Feng X X, Guo Y H. Polym Degrad Stab, 2006, 91: 2761 ~ 2767
- 9 Hosemann R, Wilke W. Macromol Chem, 1968, 118: 230 ~ 249
- 10 Qian Xianhuo(钱咸或), Wu Qingji(吴清基), Ruan Maodi(阮毛娣). Technical Textile(产业用纺织品), 1985, (6): 28 ~ 31
- 11 Zhang Q C, Steven Y L, Warner B. J Polym Sci: Part B Polym Phys, 1994, 32: 2207 ~ 2220
- 12 Brown J R, Power A J. Polym Degrad Stab, 1982, 4: 379 ~ 392
- 13 Brown J R, Hodgeman D K C. Polymer, 1982, 23: 365 ~ 368
- 14 Downing J W, Jr, Newell J A. J Appl Polym Sci, 2004, 91: 417 ~ 424
- 15 Hindeleh A H, Abdo Sh N. Polym Commu, 1989, 30: 184 ~ 186
- 16 Zhong Shiyun(钟世云), Xu Qianwei(许乾慰), Wang Gongshan(王公善). Polymer Degradation and Stabilization(聚合物降解与稳定化). 1st ed (第一版), Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002: 22

THERMAL AGEING BEHAVIOR OF POLY(*p*-PHENYLENE TEREPHTHALAMIDE) FIBER

ZHOU Yun'an¹, JIANG Feng², LI Xin², WANG Rongmin¹

(¹ College of Chemistry and chemical Engineering, Northwest Normal University, Key Laboratory
Molecular Materials of Gansu Province, Lanzhou 730070)

(² China Textile Academy, State Key Laboratory of Biobased Fiber Manufacture Technology, Beijing 100025)

Abstract Poly(*p*-phenylene terephthalamide) fibers were treated in the range of 250 ~ 400°C under free-end in air. Their mechanical properties and structure parameters were characterized by mechanical testing, Fourier transfer infrared spectroscopy, wide angle X-ray diffraction, sonic velocimetry and viscosimetry. It was found that the tenacity of aged samples decreased rapidly at the early stage of ageing due to the disorientation of molecular chains. Then, thermal degradation made the tenacity to keep on decreasing with time, which was consistent with the second-order kinetics equation with apparent activation energy of 32.4 kJ/mol. With the increase of ageing temperature, an obvious decrease in tenacity was found. However, the tenacity decreasing rate slowed down above 350°C, which could be related to the occurrence of slight cross-linking, the increasing of crystallinity and the perfection of the crystallites. The modulus of aged sample was lower than that of untreated sample, since the disorientation of molecular chains in amorphous region was dominant below 350°C. The modulus of aged sample increased above 350°C because of more perfect crystallization structure, which was indicated by the smaller distortion of second kind lattice, g_H , and larger value of a , b axis due to the combination of adjacent crystallites.

Keywords Poly(*p*-phenylene terephthalamide), Thermal ageing, Mechanical property, Crystalline, Orientation