

PBO纤维的合成及表面改性研究进展

王 飞, 黄 英, 苏 武

(西北工业大学 理学院应用化学系, 陕西 西安 710072)

摘 要: 本文介绍了聚对苯撑苯并双噁唑 (PBO) 纤维的合成方法和目前常见的 PBO 纤维的表面改性方法, 如化学试剂处理、偶联剂处理、等离子体处理、辐射处理、电晕处理、酶处理等表面改性技术的研究进展。

关键词: PBO 纤维; 合成; 表面改性

中图分类号: TQ 342.73 **文献标识码:** A

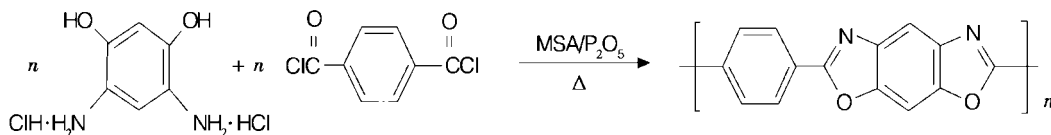
PBO 是顺式聚对苯撑苯并双噁唑 (Poly-p-phenylene benzobisthoxazole) 的简称, 是一种溶致型液晶芳香族杂环聚合物。PBO 纤维可作为新一代先进复合材料的增强体, 具有非常优异的力学性能和耐高温性能, 它的比强度和比模量是目前所能制备的所有纤维中最高的。由于 PBO 聚合物分子链是刚棒状直链结构, 加上生产过程采用的是液晶纺丝工艺, 会使聚合物分子链在纤维轴方向上高度取向和紧密堆积。这种结构在赋予 PBO 纤维上述优异性能的同时, 也导致纤维表面非常光滑且活性低, 与树脂基体不能良好地浸润, 以致使 PBO 纤维与树脂基体结合的界面粘接性能差^[1]。PBO 纤维具有比芳纶纤维更高的比强度、比模量, 同时还具有超常的耐热性和阻燃性, 被视为新一代的超级纤维, 备受航空航天领域的广泛关注。

目前由 Toyobo 公司生产的具有 5.8 GPa 抗拉强度, 270 GPa 模量以及 650 °C 热分解温度的 Zylon-HM 型纤维^[2], 其特性粘数为 2.5 L/g, 相对分子质量 101000^[3], 在火焰中不燃烧、不收缩, 耐热性和难燃性高于其它任何一种有机纤维。主要用于耐热产业纺织品和纤维增强材料。

1 PBO 纤维的合成方法

1.1 中间相聚合法

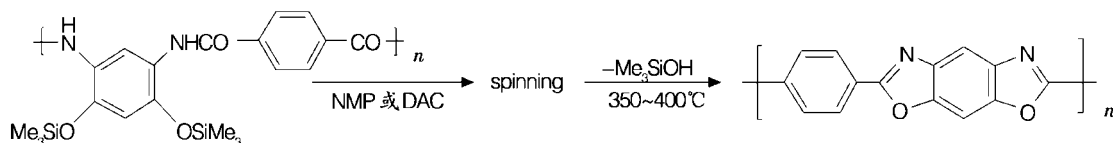
此法采用甲磺酸为溶剂和缩聚剂, 加入 40%~45% 的 P_2O_5 , 用 4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐和对苯二甲酰氯为原料进行聚合, 将反应时间从 100h 缩短到 10h, 而且效率提高了很多, 是一种可实际应用的方法, 反应路线如下^[4]



1.2 三甲基硅烷基化法

此法采用 4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐与

三甲基硅氨烷为原料反应得中间体, 再与对苯二甲酰氯进行加热, 反应路线如下^[5]



收稿日期: 2008-10-31

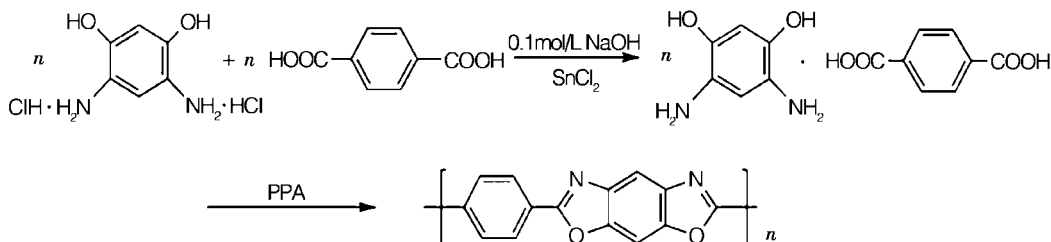
作者简介: 王飞, 1985年生, 男, 硕士研究生, 邮箱 wfl75@163.com。

通讯作者: 黄英, 邮箱 yingh@nwpu.edu.cn

1.3 单体成盐法

此法是将两种单体 4,6-二氨基间苯二酚和对苯二甲酸反应成盐,然后再进行聚合。虽然该法能避免脱氯化氢的过程、缩短反应时间,保

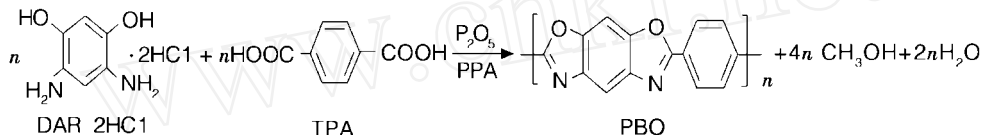
证两单体 DADHB 和 TA 等当量比聚合,但此盐易氧化,难操作和储存,不适合工业化,反应路线如下^[6~8]:



1.4 多聚磷酸法

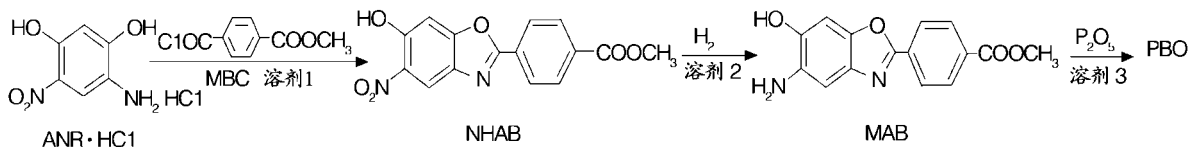
目前 PBO 纤维的合成大多采用此方法,是由 4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐与对苯二甲酸以多磷酸 (PPA) 为溶剂, P_2O_5 为脱水剂进行溶液缩聚而得, PPA 既是溶剂,也是缩聚催化剂;但是此方

法中较难的一步是 4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐的制备,而 PBO 树脂的生产目前唯有采用含有二元缩聚活性基团的 AA 型单体 4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐 (DAR·2HCl) 和 BB 型单体对苯二甲酸 (TPA) 进行缩聚,反应路线如下^[9~10]:



金宁人^[11]合成了一种应用于 PBO 树脂产业化及其性能优化的自缩聚 AB 型 PBO 新单体 2-(对甲氧羰基苯基)-5-氨基-6-羟基苯并噁唑 (MAB) 进而通过缩聚反应获得 PBO。这种制备的 AB 型 PBO 的新单体 MAB: 2-(对甲氧羰基苯基)-5-氨基-6-羟基苯并噁唑,纯度达 98.88%、

总收率 71.14%,具有原料制备简便易得、加氢条件缓和、单体稳定性优异等特点。MAB 缩聚反应制备 PBO 树脂的新路线,已在实验室中成功且方便地得到实施,制得树脂的特性粘数接近 1.0 L/g,缩聚产率达 98.47%,缩聚时间减至 18 h。反应路线如下^[12]:



2 PBO 纤维的表面处理

PBO 纤维表面光滑且活性低,不易与树脂浸润,致使纤维与树脂基体结合的界面性能差,界面剪切强度低^[13~14]。差的界面粘结不能较好地进行的力的传递而影响复合材料综合性能的发挥,限制了 PBO 纤维在先进复合材料领域中的应用。因此,对 PBO 纤维进行表面改性是十分必要的。以下介绍常见的表面改性方法。

2.1 偶联剂处理

偶联剂处理的优点在于不损伤纤维本身的力学性能且有较好的界面改性效果。但由于 PBO 纤维常被应用于高温领域,对偶联剂的耐热

性能提出了更高的要求。西安交通大学等^[15~16]通过使用不同的硅氧烷类偶联剂对 PBO 纤维进行涂覆,改性后的纤维与树脂基体间的界面剪切强度可以提高 60% 左右。偶联剂处理法对 PBO 纤维有较为显著的界面改性效果,不同的偶联剂对 PBO 纤维界面剪切强度均有不同程度的提高,提高的幅度取决于偶联剂端基 R 的极性和反应活性。

2.2 等离子体处理

等离子体处理的优点在于反应易控制于纤维的表面,对本体的损伤不大,而且对表面极端惰性的高聚物有明显的改性效果。Dow 化学公司^[17~18]通过氧等离子体处理 PBO 纤维,纤维和树脂基体间剪切强度可以提高到原来的 2 倍左

右。华南理工大学研究了氢气、氧气、空气等不同气氛等离子体处理 PBO 纤维的效果。研究表明氢气等离子体的处理效果最好。氢等离子体刻蚀了纤维的皮层,增大了纤维的比表面积,可以将纤维树脂间的单丝拔出强度提高 50%。但是改性效果存在随时间增大而退化的现象。该退化效应的原因可能是由于表面经等离子体处理形成的极性基团,随分子链的热运动旋转从表面转入本体,因此出现退化。该退化效应的大小和材料的分子链结构相关。分子链中有大基团、交联以及刚性链者退化效应较不明显。等离子技术与接枝改性或偶联技术结合能改善退化,有效地保留等离子体处理的效果。华南理工大学将偶联剂涂覆与氢气等离子体处理两种方法结合,对 PBO 纤维进行表面处理,图 1 所示为等离子体处理前后的 PBO 纤维。实验结果表明,处理后纤维和树脂基体间剪切强度可以提高到原来的 2 倍,纤维本身的力学强度为未处理纤维的 90%,而且明显降低了单纯等离子处理存在的退化效应,取得比单纯偶联剂处理更好的改性效果。

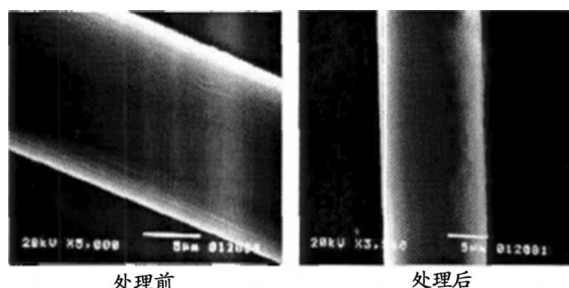


图 1 PBO 纤维在氧离子体处理前后的 SEM 图

2.3 辐射处理

辐射处理的优点在于可实现批量处理,但可能对于纤维本身的物化性能造成较大的影响。黄玉东等^[19]通过在 PBO 纤维表面涂敷反应性单体,利用高能射线辐射技术对 PBO 纤维表面进行接枝处理,以改善 PBO 纤维与环氧树脂基体的界面粘结性能。实验结果表明: PBO 纤维经辐照后结晶结构有序化程度降低,使得纤维与树脂的作用面积增大,物理吸附作用增强,并可在纤维表面引入活性基团。改性后复合材料的界面粘结性能提高 40% 以上。石佩玉等人^[20]也通过电子束辐射改性 PRO 纤维,纤维和橡胶基体间的界面剪切强度可提高 41%。张春华等^[21]通过纤

维浸润试验、NOL 环层间剪切试验和扫描电子显微镜 (SEM) 分析发现, PBO 纤维经 γ -射线辐照表面改性处理前后对纤维浸润性能及纤维/环氧树脂界面性能具有一定的影响。将试验结果与化学交联和等离子氧处理的结果进行了比较(见表 1)。结果表明, γ -射线辐照对 PBO 纤维表面的改性效果最好。经过辐照接枝改性的 PBO 纤维与环氧基体的 NOL 环层间剪切强度 (LSS) 从 10.2 MPa 提高到 23.1 MPa, 提高幅度 130%。未改性 PBO 纤维表面上基本没有树脂基体粘附, 而经辐照改性 PBO 纤维表面上呈现明显的块状树脂基体粘附, 说明了辐照改性后的 PBO 纤维表面与树脂基体之间存在着化学键的连接。

表 1 不同改性方法处理的 PBO 纤维和环氧树脂基体的 LSS

	LSS/MPa	提高幅度 /%
未处理	10.2	60
化学交联	16.1	67
等离子体	17.0	
γ -射线辐照	23.1	130

2.4 化学试剂处理

强质子酸如甲基磺酸、多聚磷酸等因为可以使 PBO 分子链中的杂原子质子化,降低分子间的相互吸引力,减少分子间的相互作用能^[22],所以可以溶解刻蚀 PBO 纤维表面层,甚至可使其暴露出微纤,从而增加纤维表面的粗糙程度,达到改善纤维与树脂间的界面结合的目的。但是用强氧化性的强酸处理纤维会导致纤维力学强度降低,因此在提高纤维与树脂界面强度的同时,减少纤维本身力学性能的下降是酸处理法的关键所在,一般选用弱氧化性的强质子酸处理。

欧洲专利^[23]报道,采用 SO_3 作为磺化剂,分别在气体氛围或 SO_3 的卤代烷溶液中对 PBO 纤维表面进行磺化改性。通过在纤维表面引入磺酸基团以增加纤维表面极性,可以改善纤维的润湿性能,使得 PBO 与环氧树脂界面间的剪切强度增加 74%。该专利是通过控制反应温度,以降低三氧化硫的反应活性,使纤维适度磺化,在较少损伤纤维的情况下获得较好的处理结果。吴国梅等人^[24]的研究表明,甲基磺酸和氢氧化钠处理 PBO 纤维,可以有效提高 PBO 纤维的表面活化能。也有采用多聚磷酸的特殊混合溶液处理

PBO纤维,处理后的 PBO 纤维表面皮层溶胀溶解,芯层出现少量原纤化现象,粗糙度增加。PBO 纤维表面与水的接触角降低为 56 度,润湿性能改善。纤维与环氧树脂间的单丝拔出强度提高 54%。该方法通过选择溶剂,降低多聚磷酸的浓度,可以有效减少纤维本身的损伤,并取得明显的表面改性的效果。

2.5 电晕处理法

Lei^[25]等人以电晕处理的 PBO 纤维进行平面编织成型,并与环氧树脂制成薄层复合材料进行测试。复合材料的强度和模量无明显提高。So^[26]等人采用电晕处理 PBO 纤维,单纤维拔出试验表明纤维和基体材料的界面剪切强度稍微增加。中国航天集团第四十三研究所^[27]用电晕处理 PBO 纤维,进行了 PBO 纤维/环氧树脂复合材料干法、湿法缠绕成形的 NOL 环性能试验分析,发现随电晕处理的电压变化,NOL 环的剪切强度变化不大。初步结果也证明了电晕处理对于改善 PBO 纤维与树脂基体间的界面性能效果不明显。

2.6 共聚改性

DOW 公司的研究者^[28]提出在纺丝原料加工前加入特定的化合物,生成主链上带有活性官能团的 PBO 的共聚物(如通过末端反应使其带有苯并环丁烯基团的分子),再经过纺丝,得到成品纤维,这种共聚改性后的 PBO 纤维与树脂基体的界面剪切强度比没有改性的 PBO 纤维高。改性后的 PBO 分子链两端都带有苯并环丁烯基团。

部分环丁烯基团分布在纤维表面,能和树脂基体的分子反应,改善了纤维与树脂的界面剪切强度。实验结果表明,添加一定量的共聚物,不仅使复合材料的界面强度提高了 75%,而且对纤维的力学性能没有损害。但随着共聚物比例的上升,纤维的强度明显下降,这可能是因为共聚 PBO 的相对分子质量普遍小于原来的 PBO 相对分子质量,导致纤维强度下降。

2.7 酶处理

生物酶抛光整理的效果具有持久性,这一点和其他化学整理不同。化学整理也可以改善纤维的柔软性和起毛起球性能,但随着使用和洗涤,化学制剂会逐渐减少,处理效果就会逐渐消失。而生物抛光整理的纤维却能经受洗涤,从而使织物保持持久的光洁表面。一般常用来处理大分子纤维。纤维素纤维经过生物酶作用后,纤维被减量,纤维素大分子被剥蚀,纤维结晶度、聚合度下降,刚度降低、纤维柔软,纤维摩擦系数增大,从而达到改善纤维表面结构和性能的效果。Wang^[30]用山葵中提取出来的过氧化氢酶并加入过氧化氢作为催化剂和氧化剂来处理 PBO 纤维,如图 2 所示,图 2a)为未处理的 PBO 纤维,图 2b)为在反应温度 35、反应时间 3h、酶浓度 3mg、溶剂为丁二醇条件下酶处理过的 PBO 纤维,图 2c)为在反应温度 40、反应时间 4h、酶浓度 2mg、溶剂为丁二醇条件下酶处理过的 PBO 纤维,可以看出经过酶处理后,PBO 纤维的表面发生了变化,而且在 30、24%的酶浓度下处理 4 小时的效果最好。

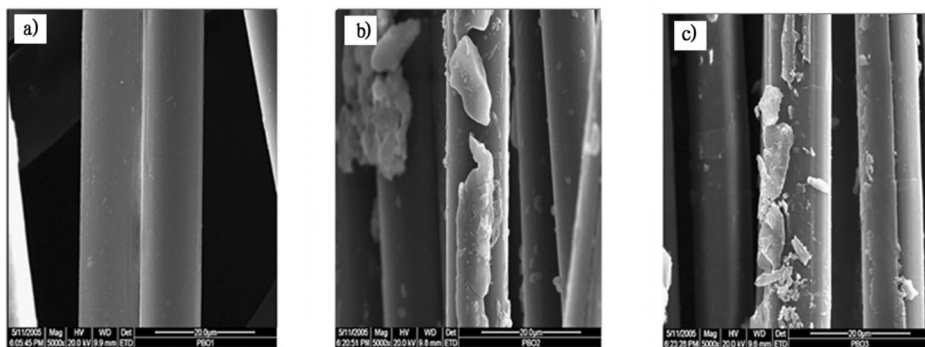


图 2 PBO 纤维在酶处理前后的 SEM 图

3 结束语

PBO 纤维是科研领域一种成功的产物,其优

异的性能注定了广阔而美好的应用前景。PBO 纤维在许多领域已有了应用,如 NASA 选用 PBO 纤维制造新型的压力容器;还有应用 PBO 纤维作为飞行器蒙皮,中间加入加强板或蜂窝材料,

所形成的“三明治”结构可大幅度减轻质量;已有体育用品公司开发出全 PBO 纤维增强复合材料的运动自行车轮辐和网球拍;利用其优异的抗冲击性能,使它应用于防弹材料,使装甲轻型化;NASA 也在研究 PBO 纤维与其它纤维的混杂纤维复合材料,将应用于太空飞行器以抵御太空中小陨石的撞击;PBO 纤维优秀的阻燃性使其成为替代石棉的优秀阻燃材料,可用于制造防火服等保护性装备。目前由于其高成本,PBO 纤维主要应用于航天航空和军事上。当前的问题是如何降低成本、提高性能和扩展应用领域。这就需要不断深入的研究设计,以优化合成工艺,提高纺丝工艺水平,加强纤维表面的化学修饰与整体改性,PBO 纤维在 21 世纪将有更加广泛的应用前景。未来 PBO 纤维的研究将主要集中于以下几个方面:探索更高分子质量的 PBO 合成技术,从而更大的改善其强度及模量、耐热性、可燃性;PBO 纤维超细化或纳米化将大大提高 PBO 的性能,同时 PBO 高分子高级结构和尺度与纤维性能的关系研究也将成为未来研究的重点;使其能与其他材料更好的相容,加强 PBO 与其他材料的复合研究,如 PBO 对橡胶材料的改性,碳纳米管 / PBO 复合材料的研究等。

参考文献:

- [1] Zylon Department Toyobo Co., Ltd. PBO Fiber - ZYLON [Z]. Brochure from Toyobo Co., Ltd.
- [2] Kitagawa T, Murase H, Yabuki K. Morphological study on poly(p-phenylenebenzobisoxazole) (PBO) fiber [J]. J Polym Sci, Part B, Polym Phys, 1998, 36(1): 39 ~ 48.
- [3] Kitagawa T, Murase H, Yabuki K. Morphological study on poly(p-phenylenebenzobisoxazole) (PBO) fiber [J]. J Polym Sci, Part B, Polym Phys, 1998, 36(1): 39 ~ 48.
- [4] Harris W J, Hwang W F, Lysenko Z. EP 388803, 1990 - 09 ~ 261.
- [5] Yoshio I, Kazuo I, Masawaki K. Macromol Chem & Phys, 2000, 201 (17): 2251 ~ 22561.
- [6] Hotta K, Kubota F. EP: 1108709, 2001 - 06-20.
- [7] Kubota F, Fukushima M. JP 11-181093, 1999-07-061.
- [8] 张春燕,史子兴,冷维,等.上海交通大学学报, 2003, 37 (5): 646 ~ 6491.
- [9] Hotta Kiyoshi, Kubota Fuyuhiko, Araki Yoshio *et al*. Method for production of polybenzazole [P]. USP 5 919 890, 1999 - 07 ~ 06.
- [10] Koyama Makiko, Kubota Fuyuhiko. 4, 6-Diaminoresorcinol-containing composition, polybenzobisoxazole afforded using the same molded form of the polybenzobisoxazole and stabilization of 4, 6-diaminoresorcinol during its storage [P]. JP 2000 - 38371, 2000 - 02 ~ 08.
- [11] 金宁人,张燕峰,胡建民,等. AB 型 PBO 的新单体合成与聚合反应研究 [J]. 化工学报, 2006, 57 (6): 1474 ~ 14811.
- [12] Daviesrj, Montemmas, Riekelc, *et al*. Single fiber deformation studies of poly (p-phenylene benzobisoxazole) fibers [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36: 3079 ~ 3087.
- [13] Youngrj, Angpp. Relationship between structure and mechanical properties in high modulus poly (2, 5 (6) benzoxazole) (ABPBO) fibers [J]. Polymer, 1992, 33: 975 - 981.
- [14] Soop, Minks, Jaerl. Relationship between surface characteristics and interlaminar shear strength of oxyfluorinated carbon fibers in a composite system [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 268: 127 ~ 132.
- [15] 刘新东,丘哲明,王斌,等. PBO 纤维表面分析与表面偶联剂处理. [J] 固体火箭技术, 2002, 25 (2): 70 ~ 73.
- [16] Rosenberg S, Quadererq Jr Sen, *et al*. USP: 1994.
- [17] So Y. H., SenA, KimP, *et al*. Molecular composite fibers from rigid rod polymers and thermoset resin matrixes [J]. Polym Sci A: Polym Chem, 1995, 33 (17): 2893 ~ 2899.
- [18] So Y. H., Heeschen J P, Bell B, *et al*. Poly(p-phenylenebenzobisoxazole) fiber with Polyphenylene sulfide pendent groups [J]. Polym Sci A: Polym Chem, 1995, 33 (1): 159 ~ 164.
- [19] 黄玉东. PBO 超级纤维研究进展及其表面处理 [J]. 高科技纤维与应用, 2001, 26 (1): 11 ~ 16.
- [20] 石佩玉,邢文瀚. 以电子束照射聚苯并恶唑纤维表面性质之研究 [J]. 华冈纺织期刊 (台湾), 1999, 9 (2): 128 ~ 134.
- [21] 张春华,栾世林,王世威,等. 辐照改性 PBO 纤维 / 环氧树脂界面性能 [J]. 纤维复合材料, 2003, 4: 3.
- [22] Tooru Kitagawa, Hirokiase, buki, morphological study on Poly(p-phenylenebenzobisoxazole) (PBO) fiber [J], J polymer Sci Pat B: Polym. Phys, 1998, 36 (1): 39 ~ 48.
- [23] Nowak Robert M, Wales William E. Process to improve adhesion of PBO and BPT fibers in a matrix resin [P]. Eur DatA PPI, EPO 500 046, 1992.
- [24] 吴国梅. 21 世纪超高性能之 PBO 高分子纤维材料

- [3]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(3): 15 ~ 18
- [25] Lei S Y, Young R J. Deformation of PBO epoxy plain weave fabric laminate followed using raman spectroscopy[J]. Composites: Part A, 2001, 32(3): 499 ~ 509.
- [26] So C L, Young R J. Interracial failure in poly(P-phenylene benzobisoxazole) (PBO) epoxy Single fibre pull-out specimens [J]. Composites: Part A 2001, 32(3): 445 ~ 455.
- [27] 王百亚,任鹏刚,杨建奎. PBO 纤维复合材料探索研究 [J]. 固体火箭技术, 2001, 24(4): 66 ~ 71.
- [28] SoY H. rigid-rod polymers with enhanced lateral interactions [J]. Poly Sci, 2000, 25(1): 137 ~ 135.
- [29] 周文龙. 酶在纺织中的应用 [M]. 北京:中国纺织工业出版社, 2002
- [30] Wang Jieliang, Liang Guozheng, Zhao Wen, *et al* Enzymatic surface modification of PBO fibres [J]. Surface and Coatings Technology, 2007(201): 4800 ~ 4804

Progress in Synthesis and Surface Modification of PBO Fiber

WANG Fei, HUANG Ying, SU Wu

(Department of Applied Chemistry, School of Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Synthesis of poly-p-phenylene benzobisoxazole (PBO) fiber is introduced and the research progress in surface modification technology of the PBO fiber including chemical treatment, treatment with coupling agent, plasma treatment, radiation treatment, corona discharge treatment and enzyme treatment is reviewed

Keyword: PBO fiber; Synthesize; Treatment with coupling agent

(编辑:段玉琴)

(上接第 70 页)

- [2] 钱九红. 航空航天用新型钛合金的研究发展及应用 [J]. 稀有金属, 2000, 24(3): 218
- [3] 戚玉敏,崔春翔,等. 生物医用 - 钛合金 [J]. 河北工业大学学报, 2003(6).
- [4] Kim Y J, Chung H. In-situ formation of titanium carbide in titanium powder compacts by gas-solid reaction [J]. Composites, 2001, A32(5): 731 ~ 738
- [5] 周洪强,陈志强. 钛及钛合金粉末的制备现状 [J]. 稀有金属快报, 2005, 24(12): 11 ~ 16

Ship Ti Alloy and Ti Alloy Powder Metallurgy Technology

XU Lu-jie, CHENG De-bin

(Navy Representatives of PLA in Henan Diesel Engine Industry Co LTD, Luoyang 471039, China)

Abstract: Application of Ti alloy in ships and the methods of Ti alloy making are introduced with the emphasis on Ti alloy powder metallurgy technology and the existing problems

Keywords: Ti alloy; Metallurgy; Ship

(编辑:全识俊)