

PBO 聚合物及其纤维的研究进展

朱慧君, 金俊弘, 李 光, 江建明

(东华大学材料科学与工程学院, 上海 200051)

摘要: PBO 以其优异的力学性能、热稳定性和阻燃性而受到广泛关注。文中介绍了 PBO 聚合物的制备、纤维成型、结构和性能研究以及 PBO 改性进展。

关键词: 聚对苯撑苯并二恶唑; 聚合; 纤维; 结构与性能

中图分类号: TQ342⁺739

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2008)08-0018-04

聚对苯撑苯并二恶唑纤维(PBO)是目前有机合成纤维中,拉伸强度和模量最高,热稳定性最好的高性能纤维,其研究始于上世纪 60 年代。1994 年 DOW 在纤维成型方面与日本东洋纺公司合作进行了 PBO 纤维小试,1998 年 180 吨/年的 PBO 纤维生产线在东洋纺获得成功。PBO 纤维以“Zylon”为商品名推向市场,主要有三种型号:AS、HM、HM+型。

PBO 聚合物及其纤维加工技术,大都属于日本东洋纺公司和美国陶氏化学公司的专利范围,两国对其生产原料和核心生产技术严格保密,产品也禁售他国。国内最早由华东理工大学于上世纪 80 年代起对 PBO、聚 2,5-苯并恶

唑(ABPBO)及其共聚物进行了研究^[1~3],但纤维的制备始终未有突破。本课题组自 2000 年开始对 PBO 从单体的合成,聚合物制备、纺丝、性能进行了全面的研究,取得了显著的成果,实现了聚合纺丝成型一体化工艺^[4]。

本文即对 PBO 聚合物的制备、纤维成型、结构、性能研究进行总结,并对 PBO 改性进展进行介绍。

1 单体合成与聚合反应

PBO 是由 4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐(DAR)和对苯二甲酸(TA)或者其衍生物对苯二甲酰氯在多聚磷酸(PPA)中缩聚而成(Fig. 1)。

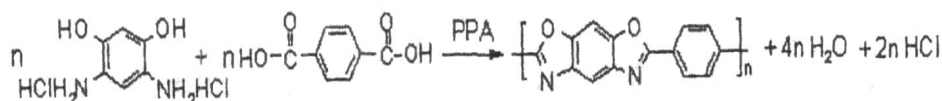


Fig. 1 Synthesis of PBO

DAR 最早的合成路线是由 Wolfe 提出^[5]以间苯二酚为原料,先乙酰化进行基团保护,再经硝化、还原得到(Fig. 2b)。此路线由于合成、纯化成本高昂,产率低,目前较少被采用。上世纪 80 年代中期,Lysenko 等^[6]从 1,2,3-三氯化苯出发,经硝化、取代、加氢还原得到了 DAR (Fig. 2a),相比 Wolfe 路线,该法硝化过程的选

择性更高,大大提高了产率,成本较低,产物纯度高,是目前国内外主要的生产路线。但是 1,2,3-三氯化苯毒性较大,1993 年 Morgen 等^[7]又提出了由间苯二酚与重氮苯钠盐在水中反应,然后加氢得到 DAR (Fig. 2c)的方法。此条路线避免了使用毒性大的原料,反应产生的苯胺又可以循环使用,且产物纯度高。此后 Ly-

收稿日期: 2007-02-01; 修订日期: 2007-09-05

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC)资助项目(50673017);教育部新世纪优秀人才计划资助项目(NCET-04-0417)

联系人: 李 光,主要从事高分子材料的功能化及高性能化、多组分聚合物体系的物理与化学和高性能纤维研究,

E-mail: lig@dhru.edu.cn

senko、拜尔公司、熊本行宏、德永健一、夏恩将、王幸宜也相继提出了新的合成方法^[8]。

对于聚合反应,除单体纯度是获得高分子量产物的关键因素外,TA 粒径、反应温度和时间、脱氯化氢工艺、溶剂 PPA 中 P_2O_5 含量都将影响反应的进行和产物的聚合度。本课题组对脱氯化氢工艺进行了深入研究,发明了加压脱除 HCl 的新工艺,大大缩短了聚合反应时间^[9]。张春燕^[10]研究了将 DAR 和 TA 制成

4,6-二氨基间苯二酚-对苯二甲酸盐(TA 盐)再进行缩聚的方法,省去了聚合阶段脱 HCl 的步骤。TA 在 PPA 中的溶解度非常低,减小 TA 的粒径有助于它在 PPA 中溶解和进行有效的聚合,一般需要控制 TA 的粒径在 $10\ \mu\text{m}$ 以下。So 等^[11]的研究工作显示,聚对苯酸酐可以在 PPA 中生成粒径小于 $2.4\ \mu\text{m}$ 的 TA 颗粒,有望广泛应用到 PBO 的合成中。

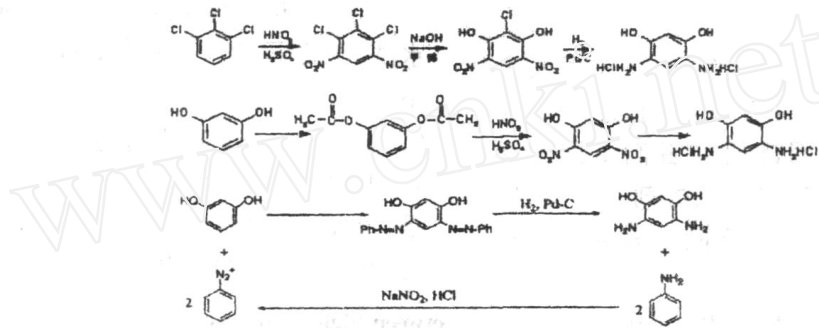


Fig. 2 Synthesis of DAR (a) by Wolfe, (b) by Lysenko, (c) by Morgen

DOW 化学公司的研究者对 PBO 的聚合机理进行了深入的研究,发现 PBO 低聚物是以 DAR 封端,在反应后期,溶解在 PPA 中的 TA 和 DAR 相当时,聚合物才得以两个单体封端。因此即使 TA 过量了 5 % 也不影响得到高分子量的 PBO 聚合物^[12]。另外,由 PBO 聚合反应机理可知,通过控制 TA 的投料量可以得到黏度相对较低,流动性较好的以 DAR 封端的 PBO 低聚物,然后在螺杆挤出机中添加 TA/PPA 浆料使聚合反应继续进行,最终得到高分子量的 PBO 纤维,如 Fig. 3 所示。结合本课题组发明的 HCl 脱除工艺可以使聚合反应周期大大缩短,为 PBO 国产工业化奠定了扎实的一步^[14]。

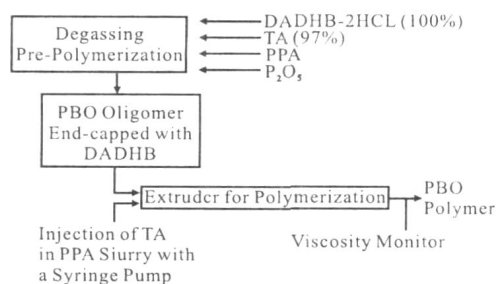


Fig. 3 Scheme of molecular weight control of PBO

2 PBO 的溶液性质

PBO 仅能溶解在少数强质子酸中,如甲基磺酸(MSA)、氯磺酸(CSA)、三氟乙酸(TFA)、多聚磷酸(PPA),并在一定浓度范围内呈液晶相。Cotts^[13]报道了 PBO 在 MSA 溶液中的 Mark-Houwink 方程如下:

$$[\eta] = 2.77 \times 10^{-7} M_w^{1.8}$$

由上述方程可知,在 条件下 PBO 在 MSA 中的 M-H 参数为 1.8,呈现刚性棒状链构象;相比理想柔性链 M-H 参数为 0.5,半刚性聚合物分子链为 1.0。PBO 在 100 % 硫酸中的临界质量分数曲线,温度为 70 °C 时,当 PBO 质量分数大于临界质量分数时(约 5.5 %),PBO/ H_2SO_4 溶液进入液晶态。国内外对 PBO 在强质子酸中的溶解机理进行了深入研究,普遍认为 PBO 分子链上的杂原子被质子化形成了聚电解质,分子链间的静电排斥降低了分子间的相互吸引力,从而导致了 PBO 分子链的溶解。Roitman^[14]对 PBO/MSA 溶液的导电性能研究发现,每个重复单元有两个杂原子被质子化,根据半经验分子轨道计算也验证了这一点,而且发现分子链质子化的次序为 N, N, O, O。

另外持续长度也能反映聚合物链的刚性。Zhang R^[15]曾报道了 PBO 的持续长度理论计算结果为 22 nm ~ 65 nm,但对 PBO 的链持续长度的理论计算仍然存在争议, Roitman 和 Wong 分别对 PBO/MSA 溶液的光散射研究发现其持续长度为 20 nm ~ 30 nm^[16]和 50 nm^[17]。PBO 的持续长度远大于其它刚性链聚合物的持续长度,如聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)为 10 nm ~ 17.5 nm^[17],聚(2,5-苯并噁唑)(ABPBO)为 5 nm ~ 9 nm,聚(2,5-苯并噻唑)(ABPBT)为 13 nm,由此说明 PBO 分子链高度刚性。

如前所述,PBO 只能溶解于少数强质子酸,而不能溶于一些常规有机溶剂,这限制了 PBO 的加工和应用。因此研究者们试图找到一种能使 PBO 溶解在其它有机溶剂中的方法。Jenekhe^[18]首先报道了用含不同路易斯酸的硝

基甲烷或硝基苯溶解 PBO 的方法。路易斯酸如 AlCl_3 、 BCl_3 、 GaCl_3 与 PBO 形成络合物,如同 PBO 链的质子化导致分子链排斥一样增大了 PBO 分子链的距离。但目前这样的溶液还无法像 PBO/PPA 那样直接纺得纤维。

3 PBO 纤维的成型、后处理及性能

PBO 纤维的纺丝技术采用的是干喷湿纺工艺,即由喷丝孔出来的溶液细流进入凝固浴如水之前,先进入空气层,在此区间细流被拉伸使大分子链取向,纤维经过凝固浴的时间大约为 30s,可得到含 PBO 聚合物 99% 的纤维,经水洗、干燥得到 PBO 初生纤维,即 AS-PBO (as spun)。初生纤维在氮气气氛中,一定的张力下 (1 g/d ~ 3 g/d) 于较高温度 (300 ~ 500) 处理 10 s ~ 30 s 可制得 HM-PBO (heat treat) 纤维,可使其结构进一步完善,由此进一步提高其力学性能。PBO 纤维的性能如 Tab. 1 所示。

Tab. 1 Properties comparison between high performance fibers

	Density (g/cm ³)	Tensile strength (GPa)	Tensile modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Moisure regain (%)	Decomposition temperature (°C)	LOI
Zylon AS	1.54	5.8	180	3.5	2	650	68
Zylon HM	1.56	5.8	270	2.5	0.6	650	68
Kevlar	1.47	3.4	185	2	3	550	30
Nomex	1.38	0.65	17	22	4.5	400	30 ~ 32
PIPD(M5)	1.7	3.5 ~ 4.5	330	2.5	4.5	500	< 50
Technora	1.39	3.4	71	4.5	3.5 ~ 5.0	500	25
Spectra	0.97	3.1	105	2.5		150	16
Vectran	1.4	2.85	65	3.3	< 0.1	400	< 30

4 PBO 及其纤维的结构与形态

PBO 是由全芳环组成的刚性棒状高分子,整个分子链呈共轭状态。分子链中无弱键存在,结构单元中仅苯撑基能绕着分子链方向旋转一定角度,PBO 的特殊分子结构决定了 PBO 具有高强度、高模量、耐高温的优良特性。

PBO 具有线性结构,Welsh 等人^[19]对 PBO 分子的构象能进行了理论计算,认为在构象能最低时,顺式和反式 PBO 结构单元中两个芳香环共平面, $\theta = 0^\circ$,该结果与模型化合物晶体中的构象完全相符。Fratini 等人^[20]利用 X 射线衍射法研究了 PBO 纤维分子的排列及结晶结构,单位晶胞为单斜晶系, $a = 1.1201$ nm, $b = 0.354$ nm, $c = 1.205$ nm, $\beta = 101.3$ 。Takahashi 等人^[21]也得到了其晶胞参数为 $a =$

0.5651 nm, $b = 0.357$ nm, $c = 0.603$ nm, $\beta = 101.4$ 。分子链沿 c 轴取向, b 为分子链平面之间的距离, a 为分子链侧面之间的距离。Martin 和 Thomas^[22]对单晶织构的研究也得到了同样的晶胞参数,单位晶胞中含两个重复单元,如 Fig. 4 所示。

Krause^[23]对 PBO 研究结果表明,PBO 纤维是由直径约 5 μm 的原纤丝束和约 0.2 μm 的圆形或带状微纤构成,热处理后结晶横向加宽明显,PBO 结晶呈现出三维有序,但只呈现出有限的长程有序性。Kitagawa^[24]在结合前人研究工作的基础上提出了 PBO 纤维的结构模型,对 PBO 纤维中的晶体尺寸、结晶取向、微纤、微孔以及其它精细结构做了详细的说明,如 Fig. 5 所示。

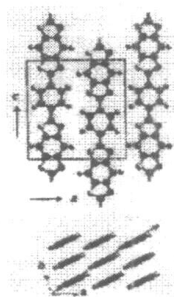


Fig.4 Structure model of PBO

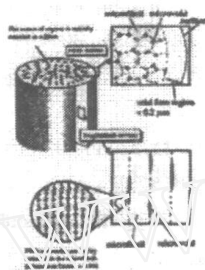


Fig.5 Structure model of PBO fiber

5 PBO 纤维改性技术

随着对 PBO 研究的深入,PBO 纤维的不足之处也逐渐被人们所认识。PBO 纤维的压缩强度低,仅为 0.2 GPa ~ 0.3 GPa,低于 Kevlar 纤维 0.4 GPa,目前有机纤维中压缩强度最高的 PIPD (M5) 其压缩强度达到 1.7 GPa^[25]。PBO 的压缩性能低,普遍认为是其缺乏强分子间作用力,而 PIPD 链其苯环上两个羟基的存在形成了分子间氢键从而获得了高压缩强度。美国空军 Wright-Patterson 实验室等对提高 PBO、PBZT、PBI 压缩强度进行了大量的研究,试图在大分子链上引入小分子侧基如甲基、乙基、苯甲基、间苯二甲基、卤素等^[26],通过分子间交联的方法来改善 PBO 的压缩性能。但这种方法并未使 PBO 的压缩强度产生明显的改善,反而使拉伸强度降低。另外还有在 PBZT 分子链上引入羟基^[27],引入苯硫基、聚苯硫基^[28,29]等方法,但未取得突破性进展。

PBO 纤维表面光滑惰性,表面自由能低,作为复合材料的增强纤维时与树脂间的界面粘接性能差、界面剪切强度低,限制了 PBO 在复合材料中的应用。鉴于此研究者们用不同方法对 PBO 表面进行了后处理,如采用甲基磺酸水溶液^[30],硅氧烷类偶联剂涂覆^[31],氩、氧等离子体^[32],氩气等离子体结合偶联剂技术^[33],电晕处理^[34],高能射线辐射接枝^[35]等处理方法,

使 PBO 纤维的表面性能提高了 34 %、46 %,界面剪切强度提高了 60 %、78 %,但同时也有破坏纤维力学性能的情况发生。本课题组在 PBO 纤维表面改性方面另辟蹊径,通过在大分子链上引入 1.5 % ~ 3.0 % 磺酸盐基团使 PBO 与树脂间的界面粘接性能提高了 20 % ~ 40 %^[36,37]。

另外也发现 PBO 纤维在高温高湿下不稳定,250 °C 饱和水蒸汽的条件下 50 h,其强度保持率不到 20 %^[38],同时高温下耐酸、碱性能也下降。尤其 PBO 纤维耐紫外稳定性差^[38],在紫外光下照射 100 h 其强度保持率仅为 50 % 左右,甚至低于 PPTA 的抗紫外能力。PBO 的紫外稳定性直接关系到 PBO 产品使用的安全性,所以改善 PBO 在不同环境中的稳定性尤其重要。目前国内外对其改善高温耐潮、耐酸碱,耐紫外老化性能的研究尚无任何报道。

参考文献:

- [1] 吴平平,曹兴祥,韩哲文,等. 材料科学进展,1989,3: 188.
WU P P, CAO X X, HAN Z W, *et al.* Materials Science Progress, 1989, 3: 188.
- [2] 周贵恩,吴平平,黄海滨,等. 高分子学报,1990,(5): 520.
ZHOU G E, WU P P, HUANG H B, *et al.* Acta Polymerica Sinica, 1990, (5): 520.
- [3] 韩哲文,陆志豹,石晓阳,等. 高分子学报,1997,(2): 141.
HAN Z W, LU Z B, SHI X Y, *et al.* Acta Polymerica Sinica, 1997, (2): 141.
- [4] 江建明,金俊弘,杨胜林,等. 材料研究学报,2006,20: 435.
JIANG J M, JIN J H, YANG S L, *et al.* Chinese Journal of Materials Research, 2006, 20: 435.
- [5] WOLFE J F, LOO B H. US, 4225700, 1980.
- [6] L YSENKO Z. US, 4766244, 1998.
- [7] MORGAN T A, NADER B S. WO, 9523130, 1995.
- [8] L YSENKO Z, PEWS R G. US, 5399768, 1995; 比勒,菲格,布兰克,等. CN, 1131661, 1996; 贝雷,菲格,布兰克,等. CN, 1219164, 1999; 熊本行宏,楠木昌彦,伊藤尚登,等. CN, 1276369, 2000; 德永建一,百鸟元人,铃木秀雄,等. CN, 1291181, 2001; 夏恩将,夏恩胜,岳岩,等. CN, 1569813, 2005; 王幸宜,刘战勇,韩哲文,等. CN, 1450050, 2003; 王幸宜,李到,金中豪. CN, 1762981, 2006.
- [9] 李光,江建明,金俊弘,等. CN, ZL02160543.2, 2006.
- [10] 张春燕,史子兴,冷维,等. 上海交通大学学报,2003,

- 37: 646.
- ZHANG C Y, SHI Z X, LENG W, *et al.* Journal of Shanghai Jiaotong University, 2003, 37: 646.
- [11] SO Y H. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1994, 32: 1899.
- [12] SO Y H, HEESCHEN J P, BELL B, *et al.* Macromol., 1998, 31: 5229.
- [13] COTTS D B, BERRY G C. Macromol., 1981, 14: 930.
- [14] ROITMAN D B, McALISTER J, MCADON M, *et al.* J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 1994, 32: 1157.
- [15] ZHANG R, MATTICE W L. Macromol., 1992, 25: 4937.
- [16] ROITMAN D B, WESSLING R A, McALISTER J. Macromol., 1993, 26: 5174.
- [17] WONG C P, OHNUMA H, BERRY G C. J. Polym. Sci. Polym. Symp., 1978, 65: 173.
- [18] JENEKHE S A, JOHNSON P O. Macromol., 1990, 23: 4419.
- [19] WELSH W J, BHAUMIK D, MARK J E. Macromol., 1981, 14: 947.
- [20] FRATINI A V, LENHART P G, HELMINIAK T E, *et al.* Polymer, 1989, 30: 431.
- [21] TAKAHASHI Y, SUL H. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2000, 38: 376.
- [22] MARTIN D C, THOMAS E L. Macromol., 1991, 24: 2450.
- [23] KRAUSE S J, HADDOCK T B. Polymer, 1988, 29: 364.
- [24] KITAGAWA T, ISHITOBI M, YABUKI K. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 1998, 36: 39.
- [25] LAMMER M, KLOP E A, NORTHOLT M G, *et al.* Polymer, 1998, 39: 5999.
- [26] HU X D, JENKINS S E, MIN B G, *et al.* Macromol. Mater. Eng., 2003, 288: 823.
- [27] TAN L S, ARNOLD F E, DANG T D, *et al.* Polymer, 1994, 35: 3091.
- [28] SO Y H, BELL B, HEESCHEN J P, *et al.* J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1995, 33: 159.
- [29] SWEENEY W J. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1992, 30: 1111.
- [30] WU G M, SHYNG Y T. Composites Part A, 2004, 35: 1291.
- [31] 王斌, 金志浩, 丘哲明, 等. 复合材料学报, 2003, 20: 101.
- WANG B, JIN Z H, QIU Z M, *et al.* Acta Materialiae Compositae Sinica, 2003, 20: 101.
- [32] 周雪松, 刘丹丹, 王宜, 等. 高分子材料科学与工程, 2005, 21: 185.
- ZHOU X S, LIU D D, WANG Y, *et al.* Polym. Mater. Sci. & Eng., 2005, 21: 185.
- [33] 刘丹丹, 王宜, 胡健, 等. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2006, 34: 10.
- LIU D D, WANG Y, HU J, *et al.* Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2006, 34: 10.
- [34] SO C L, YOUNG R J. Composites Part A, 2001, 32: 445.
- [35] 黄玉东. 高科技纤维与应用, 2001, 26: 11.
- HUANG Y D. Hi-Tech Fiber and Application, 2001, 26: 11.
- [36] LUO K Q, LI G, JIN J H, *et al.* J. Macromol. Sci. Part B: Phys., 2006, 45: 631.
- [37] LUO K Q, LI G, JIN J H, *et al.* J. Mater. Sci. Eng. Part B, 2006, 132: 59.
- [38] Toyobo Inc. (<http://www.toyobo.co.jp/e/seihin/kc/pbo/menu/framenen.htm>).

Development of Polybenzoxazole Polymer and Fiber

ZHU Hui-jun, JIN Jun-hong, LI Guang, JIANG Jian-ming

(College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China)

ABSTRACT: PBO had attracted attention in recent years due to their excellent mechanical properties, thermal stability and flame retardant. In this paper, recent studies on synthesis, processing, structure, properties and modification of PBO and fiber were reviewed.

Keywords: poly(p-phenylene benzobisoxazole); polymerization; fiber; structure and properties