

# PBO合成、纺丝和性能的研究

林珩 庄启昕 李欣欣 吴平平 韩哲文

(华东理工大学材料科学与工程学院,上海 200237)

**文 摘** 以间苯二酚为原料,合成了单体 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐,在多聚磷酸介质中经溶液缩聚,制得高分子量的聚亚苯基苯并二噁唑(PBO),再由干喷湿纺工艺制备了 PBO 纤维,并对纤维成型工艺以及热处理条件进行了研究。结果表明,PBO 纤维的拉伸强度为 4.31 GPa,拉伸模量为 117.24 GPa,它是一种高性能的刚性溶致性液晶高分子材料。

**关键词** 聚亚苯基苯并二噁唑,溶致性液晶高分子,纤维成型工艺,力学性能

## Study on Synthesis, Spinning and Property of PBO

L in Heng Zhuang Q ixin Li Xinxin Wu Pingping Han Zhewen

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** PBO monomer, 4,6-diaminoresorcinol dihydrochloride salt is synthesized from resorcin. High molecular weight PBO is synthesized through condensation polymerization of above monomer in poly (phosphoric acid). PBO fiber is spun by dry-jet wet-spinning from PBO/PPA dope. The fiber formation method and heat-treatment condition are also provided. The tensile strength of PBO fiber is 4.31 GPa, the tensile modulus is 117.24 GPa. It is suggested that rigid lyotropic crystal liquid PBO is a new kind of high performance polymer material.

**Key words** Poly (p-phenylene-2,6-benzobisoxazole), Lyotropic liquid crystal polymer, Fiber formation method, Mechanical property

### 0 引言

聚亚苯基苯并二噁唑(PBO)的分子链是由苯环及芳杂环组成的高度共轭刚性棒状结构。由于 PBO 分子这种独特的共轭结构以及液晶性质,使其具备高强度、高模量、耐高温和环境稳定性,综合性能优于 Kevlar 纤维,是性能优异的高分子材料。在国外,PBO 纤维及复合材料已被广泛应用于航空、航天等领域,有极高的应用价值。此外,基于优异的耐热性及独特的光电性能,PBO 材料在耐热、光电、吸波及隐身与结构一体化材料中也占有一席之地<sup>[1~2]</sup>。

日本 Toyobo 公司与美国 Dow 化学公司联合于 1998 年首次推出商品名为 Zylon 的 PBO 纤维,其拉伸强度可达 5.8 GPa,拉伸模量可达 280 GPa,而密度只有 1.56 g/cm<sup>3</sup>,热分解温度高达 600<sup>[3~4]</sup>。本文合成了高分子量的 PBO,并在干喷湿纺设备上制备了 PBO 纤维,研究了后处理对结构与性能的影响。

### 1 实验

#### 1.1 单体合成

PBO 的聚合方法很多,其中最具代表性的是由 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐与对苯二甲酸在多

收稿日期:2005-08-30;修回日期:2005-11-25

基金项目:863 专项(2002AA305109)

作者简介:林珩,1979 年出生,博士,主要从事高分子材料合成及加工方面的研究工作

聚磷酸 (PPA) 介质中缩聚反应而得。而单体 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐是以对间苯二酚磺化法合成,其合成路线如图 1 所示。

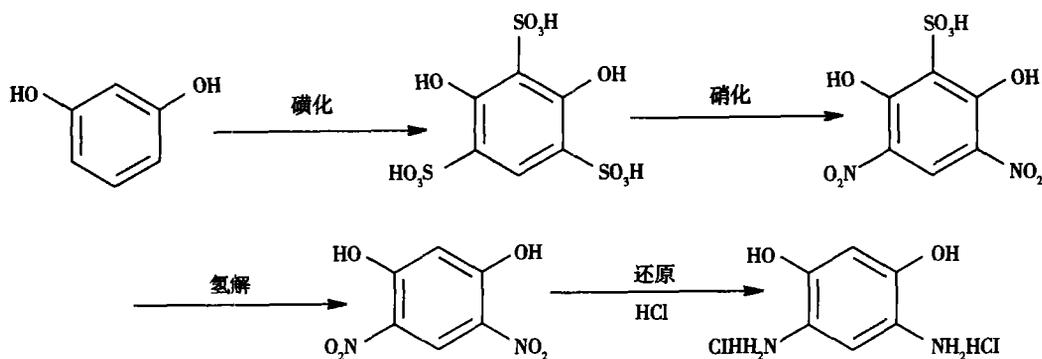


图 1 间苯二酚磺化法合成 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐

Fig 1 Synthesis of 4,6-diaminoresorcinol dihydrochloride salt

## 1.2 PBO 的合成以及纤维的制备

以 4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐与对苯二甲

酸反应制备 PBO 的聚合反应方程式如图 2 所示。

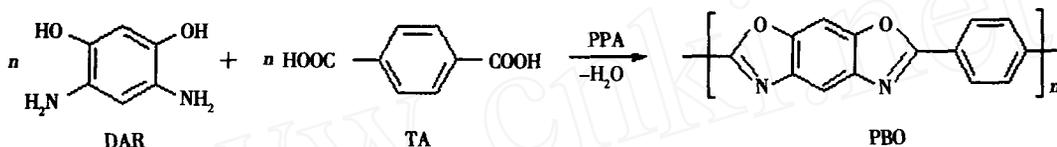


图 2 PBO 的聚合反应方程式

Fig 2 Polymerization of PBO

聚合是在 PPA 中进行,首先需将稳定单体氨基的氯化氢脱除,在完全脱除后,逐渐升温、搅拌,开始聚合,在反应中期便可观察到明显的搅拌乳光,表明聚合度已经达到一定程度,在剪切力作用下分子链取向而显示出溶致性液晶高分子特有的搅拌乳光现象;在聚合反应后期,由于体系黏度过大,将聚合物溶液转至双螺杆反应挤出机中进行后聚合,使聚合物的分子量继续增加,并且使聚合物溶液均匀化。PBO 聚合物溶液经双螺杆挤出,计量泵增压,再经多孔纺丝组件喷出,采用干喷湿纺技术,通过空气段拉伸、凝固浴、牵引、洗涤、收丝等获得纤维,再经避光流水静态不超过 48 h 漂洗,干燥后获得金黄色 PBO 原丝 (AS),再经 600 左右适当张力下热处理,获得高模丝 (HM)。

## 1.3 PBO 纤维力学性能测定

PBO 纤维直径使用江南光学仪器厂制造的 2XC 型光学显微镜测定,物镜放大倍数为 40。宇航材料工艺 2006 年 第 6 期

PBO 纤维断裂强度和断裂伸长率使用常州双固纺织仪器有限公司生产的 YG020 电子单纱强力机测定,夹持长度、拉伸速度均可自主调节,具体方法参照 GB 9997—88。

## 2 结果与讨论

### 2.1 成型工艺对 PBO 纤维力学性能的影响

采用单孔、8、30、60 等多孔纺丝设备进行纺丝工艺研究。单孔或少孔纺丝时,为连续不断进行纺丝操作,只能纺出较粗的丝维持不断的拉力,只有多孔才能纺出细丝。表 1 为 PBO 纤维直径对力学性能的影响。从表中可以看出,对于 PBO 纺丝成型工艺来说,双螺杆反应挤出机—计量泵体系显示出了突出的优点,能够提供强大的剪切力和混合作用,不仅提高了聚合物分子量,而且使得纺丝原液更加均匀,计量泵提供更大的出口压力,因此双螺杆反应挤出机—计量泵体系更有利于孔数更多、喷丝孔径更小的连续纺丝。另外,随着孔数的增加以及纤维直

径的减小,其力学性能显著提高。纤维直径越小,纺丝时纤维的拉伸比越大,纺丝液中的聚合物大分子链拉伸取向越充分,取向度越高,从而使得纤维的强度和模量明显提高。

表 1 PBO 纤维直径对力学性能的影响

Tab 1 Effect of diameter on mechanical properties of PBO fiber

体系	孔数	直径 / $\mu\text{m}$	拉伸强度 /GPa	拉伸模量 /GPa
纺丝罐	1	65.6	2.94	71.86
气压体系	8	57.6	3.30	83.46
双螺杆反应挤出机—计量泵体系	30	21.9	4.31	117.24

## 2.2 高温张力下热处理 PBO 纤维对结构的影响

PBO 纤维的力学性能主要取决于纤维的取向度,它反映了晶面法线与纤维轴向夹角的变化情况,取向度越高,这种变化越小,纤维的力学性能就越好。本文运用 X 射线衍射测定了热处理对纤维取向度的影响,对 PBO 纤维样品沿 (210) 德拜环进行 X 射线衍射扫描 (图 3)。

由以下取向度的经验公式即可计算出 PBO 纤维的取向度<sup>[5]</sup>:

$$f_x = \frac{180 - H}{180} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $H$  是沿德拜环扫描的 X 衍射峰的半高宽;完全取向时  $f_x = 100\%$ , 无规取向时  $f_x = 0$ 。

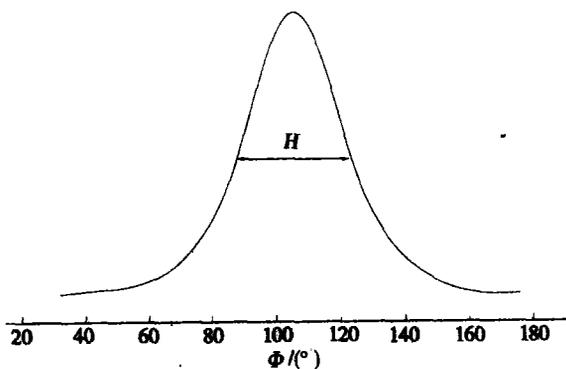


图 3 PBO 纤维 (210) 德拜环 X 射线衍射扫描曲线

Fig 3 X-ray diffraction curve of PBO fiber

表 2 为热处理前后 PBO 纤维取向度的对比。较之原丝的取向度,热处理后纤维取向度的提高说

明了热处理有助于 PBO 分子链的调整、松弛及滑动,进而提高了纤维有序度,其二维液晶结构也更趋于完善,这可能是热处理促使闭环反应完全,增长了共轭链,分子链的构象更呈直棒状,使分子链的排列更有序而且紧密的结果。随着热处理张力的增加,纤维的取向度变动不大。热处理后的纤维取向度虽有提高,但其增加的幅度并不显著,说明纤维的取向度基本上在纺丝时由气隙段的拉伸决定了,因此,气隙段的长度是影响纤维取向度的主要因素。

表 2 热处理对 PBO 纤维取向度的影响

Tab 2 Effect of heat-treatment on tropism of PBO fiber

样品	热处理温度 /	热处理时间 /s	热处理张力 /N	取向度 /%
AS	-	-	-	91.3
HM-1	600	15	1.6	92.9
HM-2	600	15	3.1	93.1

## 2.3 高温张力下热处理 PBO 纤维对力学性能的影响

PBO 纤维的热处理通常是在高温并保持一定张力下进行的,张力的存在不仅是热处理顺利进行所必须的,同时张力的存在也促使分子链沿着张力方向(即纤维方向)进行滑动、调整。随着张力的增大,分子链的滑动、调整愈加容易进行,使得纤维的强度有所增加,断裂伸长率减小并导致模量的增大。但太大的张力将会破坏纤维的内部结构,甚至拉断纤维。

实验考察了不同热处理条件对纤维力学性能的影响。表 3 为热处理时间对纤维力学性能的影响,温度 600, 张力 0.1 N。

表 3 热处理时间对 PBO 纤维力学性能的影响

Tab 3 Effect of heat-treatment time on mechanical properties of PBO fiber

热处理时间 /s	拉伸强度 /GPa	拉伸模量 /GPa
20	3.72	68.2
30	3.84	89.3
40	4.24	97.9

由表 3 可看出,随着热处理时间的延长,纤维强

度增大,模量增大。这是由于纤维在张力及高温下得到进一步的拉伸,使 PBO 分子链在轴方向上的取向排列更有序、更紧密、更规整,并且热处理消除了纤维分子间的内应力和凝固过程产生的孔隙,使纤维在轴向的取向度提高,强度增加,模量增大,降低纤维断裂伸长率<sup>[6]</sup>。

表 4 为不同热处理温度对纤维力学性能的影响。其中,热处理时间为 30 s,张力为 0.1 N。可以看出,热处理温度提高,纤维模量增加,但是炉温升高至 600 时,纤维结构遭到破坏(如热降解或解取向),从而导致纤维强度的降低。

表 4 热处理温度对 PBO 纤维力学性能的影响  
Tab 4 Effect of heat-treatment temperature on mechanical properties of PBO fiber

炉温 /	拉伸强度 /GPa	拉伸模量 /GPa
450	3.41	69.4
500	3.66	78.2
550	4.15	87.3
600	3.84	81.8

图 4 为不同热处理张力对纤维力学性能的影响。其热处理温度为 600,热处理时间为 20 s。随着热处理张力增大,纤维在轴向的取向排列更紧密有序,使 PBO 分子链的结构更规整,纤维的强度与模量明显增加。

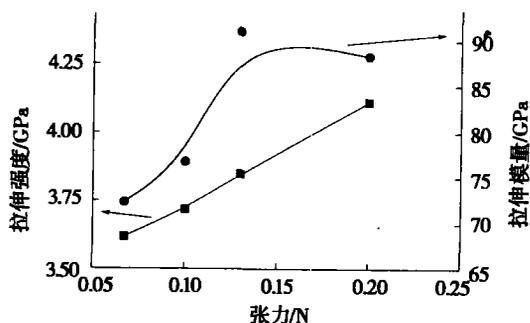


图 4 热处理张力对 PBO 纤维力学性能的影响

Fig 4 Effect of heat-treatment strain on mechanical properties of PBO fiber

综上所述,经过张力下的热处理,减少了 PBO 纤维的内应力和凝固过程中产生的孔隙,使 PBO 分子链在轴向的取向度提高,断裂伸长率减小,强度增大,模量增大;且热处理温度、时间、张力对纤维强度、模量提高均有明显的影响。另外,由于测试过程中,纤维在夹具中产生滑动,导致测试所得的断裂伸长率偏大,模量较文献报道有明显偏差。

### 3 结论

(1)双螺杆反应挤出机—计量泵纺丝体系更有利于多孔数、小喷丝孔径的连续纺丝,并且随着孔数的增加以及纤维直径的减小,其力学性能有显著提高,拉伸强度和模量分别可达到 4.31 GPa 和 117.24 GPa。

(2)通过高温张力下的热处理,使得纤维的取向度有所增加,并且纺丝过程中,气隙段的长度是影响纤维取向度的主要因素。

(3)热处理条件对纤维强度、模量均有明显的影响。在一定范围内,提高热处理温度、时间和张力,可以有效提高纤维的强度和模量。

### 参考文献

- 1 吴平平,冯东东,韩哲文. 超级纤维——PBO的进展. 中国科技成果, 2004; 16(1): 20
- 2 Hu X D, Jenkins S E, Min B G et al Rigid-rod polymer: synthesis, processing, simulation, structure and properties. *Macromol Mater Eng*, 2003; 288: 823
- 3 Zylon (PBO Fiber) Technical Information, Osaka: Toyobo Ltd, 2001
- 4 Wolfe J F. *Encyclopedia of polymer science and engineering* (vol 11). New York: John Wiley, 1988: 601
- 5 周贵恩,吴平平,韩哲文等. 聚亚苯基苯并二噁唑的 X射线衍射研究. *高分子学报*, 1990; (5): 520
- 6 吴平平,鄢鸣镝,黄海滨等. 热处理对溶致性液晶高分子 PBT 薄膜结构和性能的影响. *高分子学报*, 1990; (1): 81

(编辑 吴坚)