

PBO 纤维界面粘接性能的改善

傅倩¹ 王凤德² 刘小云¹ 庄启昕¹ 韩哲文¹

(1 华东理工大学材料科学与工程学院,上海 200237)

(2 中蓝晨光化工研究院,成都 610041)

文摘 综述了 PBO 纤维表面改性方法,如:表面化学蚀刻、共聚改性、偶联剂处理,等离子体处理、电晕处理和辐射处理等方面的研究进展。

关键词 PBO 纤维,粘接性能,表面改性

Improvement of Interfacial Adhesion of PBO Fiber

Fu Qian¹ Wang Fengde² Liu Xiaoyun¹ Zhuang Qixun¹ Han Zhenwen¹

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

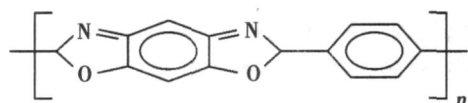
(2 Chenguang Research Institute of Chemical Industry, China National Blue Star Co., Chengdu 610041)

Abstract This paper reviews the related surface treatment technologies research progress, such as PBO fiber chemical etching, copolymerization, coupling agent, plasma processing, corona treatment and radiation treatment

Key words PBO fiber, Adhesion property, Surface modification

1 概述

聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维由美国空军材料实验室研制开发,因其耐高温性能比 Kevlar 纤维优越而用于飞行器结构材料。1995 年日本东洋纺公司购买了美国 DOW 公司的专利权并开始中试生产,将其商品名定为“Zylon”。经过 10 多年的开发研究,目前 PBO 纤维的拉伸强度可达到 7 GPa,拉伸模量高达 300~400 GPa。PBO 纤维是目前最耐高温的有机纤维材料,被视为航空、航天领域中先进结构复合材料的新一代纤维^[1-3]。PBO 的分子结构为:



由于 PBO 分子链的刚直性,其纤维具有优异的力学性能、卓越的耐热性和异常高的抗燃性,其强度及弹性模量约为对位芳纶纤维的 2 倍,其极限氧指数(LOI)为 68,热分解温度比对位芳纶高约 100,在 500 下 60 s 后,仍保留原强度的 90%,这使 PBO 纤维有望取代石棉用于耐高温护垫材料领域^[4]。PBO 耐化学腐蚀性好,除强酸外几乎不溶于任何有机溶剂,具有良好的环境稳定性。PBO 纤维表面光滑并

且缺少活性基团,这种表面化学和结构特性决定了其与树脂基体的粘结很差,将 PBO 纤维与环氧树脂直接复合时,其复合材料的层间剪切强度仅为 23~27 MPa,弯曲强度只有 384 MPa, PBO 纤维的高强特性不能充分发挥。C. L. So 等^[5]在研究中发现,在复合材料承受应力时,由于所受压力的增加而导致缺陷区的产生和发展,这种发展起始于纤维和基体树脂界面处的剥离。所以,纤维和基体树脂界面粘接性能差是 PBO 纤维增强复合材料的薄弱点。因此,改善 PBO 纤维表面性质及其与树脂基体之间界面的研究是 PBO 纤维复合材料的重点研究方向^[6]。

2 PBO 纤维的表面处理技术

通过适当的表面处理,使纤维表面形成易与基体树脂产生化学键的官能团,或者使树脂与纤维间的有效接触面积增大,从而达到强化界面的目的。Katia Tamargo - Martinez 等^[7]用己烷、丙酮、乙醇清洗 PBO 纤维表面,发现清洗后对烷烃的吸收能大幅度提高,乙醇清洗的纤维能够保留 PBO 纤维的基本特征。

PBO 纤维表面处理技术目前主要有:表面化学蚀刻、共聚改性、偶联剂处理,等离子体处理、电晕处理和辐射处理等方法。

收稿日期:2007-07-12;修回日期:2007-08-10

基金项目:中国博士后科学基金资助(20060400626)

作者简介:傅倩,1983年生,博士研究生,主要从事高性能材料改性的研究。E-mail: fuqian444@163.com

2.1 表面化学刻蚀

强质子酸如甲基磺酸、多聚磷酸等可以使 PBO 分子链中的氮原子质子化,降低分子间的相互吸引力,减少分子间的相互作用能^[8],从而促进其溶解。可以用强质子酸刻蚀 PBO 纤维皮层,使其露出微纤,增加纤维表面粗糙度,改善纤维与树脂间界面的结合。强酸处理会降低纤维的力学性能。

罗果等^[9]采用多聚磷酸及其乙醇溶液(体积分数比 1:1)对 PBO 纤维进行表面处理,发现处理后的纤维表面润湿性能提高,结晶度轻微降低,对纤维结晶结构没有太大的破坏。处理 5 min 后纤维表面有部分皮层溶胀脱落,纤维与树脂的界面粘结强度提高 55% 左右。周雪松等^[10]采用化学蚀刻与溶胀法结合对 PBO 纤维进行表面处理,纤维经 KMnO_4 硫酸溶液蚀刻后,表面极性增加。其后用多聚磷酸乙醇溶液进一步溶胀使纤维比表面积增大,增大纤维与树脂之间的接触界面,可明显改善纤维表面对水的浸润性。研究发现用该法处理以后,纤维表面对水的接触角从原丝的 90° 下降到 55.5°;同时纤维表层发生部分脱落、溶胀,增大了纤维与树脂的接触界面,使层间剪切强度值较原丝提高了 55%。黄玉东等^[11]用苯磺酸处理 PBO 表面,发现处理后纤维保持了其原拉伸强度的 95%~98%,接触角显著降低从而在复合过程中可获得更好的粘结性,总表面自由能增加了 60~62 mJ/m^2 ,纤维的层间剪切强度值增加到 40 MPa。陈艳等^[12]用质量浓度为 70% 的甲基磺酸(MSA)溶液对 PBO 纤维表面进行处理,发现 PBO 纤维与环氧树脂基体的粘结强度有所提高,但同时 PBO 纤维的拉伸性能降低。对 PBO 纤维处理 2 h 后,以胺类固化剂固化的环氧/PBO 纤维复合材料的层间剪切强度比处理前提高 41%,以酸酐固化剂固化的环氧/PBO 纤维复合材料的层间剪切强度比处理前提高 48%。

顾媛娟等^[13]用生物酶对 PBO 纤维进行改性,将纤维完全浸入生物酶有机改性溶液中,加双氧水进行反应。表面处理后的纤维与乙二醇的接触角由 79.7° 降到 62.0°;拉伸强度稍有提高。较之传统的改性方法,该方法的优点在于其反应条件温和、反应时间较短、不损伤纤维原有的热学和力学性能。

2.2 共聚改性

Y. H. So 等^[14]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 纤维与树脂基体的层间剪切强度比没有改性的高。如分子链两端都带有苯并环丁烯基团的改性 PBO 纤维,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,改善纤维与树脂的层间剪切强度。实验结果表明,添加一定量的共聚物,不仅使复

合材料的层间剪切强度提高了 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,纤维的强度会明显下降,这可能是因为共聚 PBO 的相对分子质量分数不高,导致纤维强度下降。

2.3 偶联剂处理

化学偶联法是在纤维表面涂覆一层偶联剂,增大纤维表面极性,或由于偶联剂分子中含有与基体树脂结构相似的基团,从而增强纤维与树脂基体之间的作用力来获得良好的界面结合。S. Yalvac 等^[15]研究了化学偶联法对 PBO 纤维界面粘结性能的影响,在不牺牲纤维的其他性能的前提下,用微键测试方法得到的界面粘结性能可增加 75%。

丘哲明等^[16]研究了 5 种偶联剂对 PBO 纤维树脂复合材料界面粘结性能的影响,结果表明,纤维经偶联剂处理后,与树脂基体间的相容性和化学反应活性得到改善,界面的粘接强度的提高幅度与偶联剂的极性、化学结构及质量分数均有关,最高可达 61.3%。偶联剂处理对 PBO 纤维的拉伸性能影响很小。使用偶联剂 KH550、KH560、KH570、KH590 对 PBO 纤维进行表面处理^[17],发现 KH560 对界面性能改善最明显。研究还发现,偶联剂的质量分数对界面性能影响较大,当 KH560 的质量分数为 5% 时,单丝拔出强度最高,为 12.84 MPa,比处理前提高 59%。

硅烷偶联剂可以提高 PBO 纤维单丝拔出强度,对此,丘哲明等^[17]初步分析其作用机理:(1) PBO 纤维分子一端带有羧基,偶联剂分子 RSiX_3 中的 X 基经水解后能生成羟基,可与羧基发生缩合反应,偶联剂另一端 R 基与环氧树脂中的环氧基反应,这样偶联剂把纤维与树脂通过化学键连接起来,提高了单丝拔出强度;(2)从表面能与浸润的观点看,经偶联剂处理后,纤维表面自由能和浸润活化能下降,特别是浸润活化能下降尤为显著。纤维表面极性较强的基团与偶联剂中的羟基缩合形成了极性较低的醚键,纤维表面为偶联剂中的 R 基覆盖,从而使得纤维表面的极性下降,导致纤维表面能的降低,这样可以减少纤维界面区的缺陷。

偶联剂处理的优点在于不损伤纤维的力学性能且有较好的界面改性效果,由于 PBO 纤维常应用于高温领域,对偶联剂的耐热性能提出了更高的要求。

2.4 等离子体处理

等离子体处理可以使聚合物产生活性基团,由于反应发生在纤维表面,对本体的损伤不大。引入极性基团可改善表面的润湿性和与其他材料的粘结性,对表面极端惰性的高聚物有明显的改性效果。但高聚物表面经冷等离子体改性后,其效果会随时间的推迟而减退,即退化效应。

S. Rosenberg 和 Y. H. So 等^[18~20]利用氧等离子体处理 PBO 纤维,纤维和树脂层间剪切强度可以提高到原来

的 2 倍左右,研究发现影响等离子体处理效果的两个主要因素是处理时间和处理功率。黄玉东等^[21~22]发现,在等离子体两个处理参数中,处理时间对等离子体处理效果影响更明显,对层间剪切强度作用更显著。等离子体接枝后纤维表面引入了活性基团,纤维浸润性改善,在 100 W、10 min 接枝条件下层间剪切强度提高了 75%。空气冷等离子体处理最佳处理参数是 170 W / 10 min,层间剪切强度可提高 64.7%。

在使用氩气、氧气、空气等不同气氛等离子体处理 PBO 纤维时,氩气等离子体的处理效果最好,单丝拔出强度提高 50%,但有退化效应。H. Yasuda^[23]认为,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。申力军等^[24]发现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,交联以及刚性链的时候,退化效应不明显。

由于退化效应的存在,如何改善退化和有效的保留等离子体处理的效果是等离子体处理法要解决的关键。刘丹丹等^[25]将偶联剂涂覆与氩气等离子体处理两种方法结合,对 PBO 纤维进行表面处理,实验结果表明,PBO 纤维经改性后,其表面亲水性和与环氧树脂的界面剪切强度都有了很大的提高。在偶联剂质量分数为 2% 时,氩气等离子体处理条件为 30 W / 2 min 和 50 Pa 时,PBO 纤维与水的接触角从原丝的 $> 90^\circ$ 下降到 54.5° ;相应的层间剪切强度提高了 78%,达到 10.44 MPa,改性后 PBO 纤维与环氧树脂的层间剪切强度的衰减效应不明显,与水的浸润性也不随时间的延长而退化。

2.5 电晕处理

电晕处理常用于聚乙烯、聚丙烯薄膜及纤维等材料的表面改性^[26~27],具有可连续生产、易调控、无污染等优点。电晕处理时,在高速粒子的轰击下,纤维表面高分子键断裂,在材料表面产生了许多不同的自由基及不饱和中心,这些浅表面的自由基和不饱和中心与表面吸附的空气中的水发生反应,从而在纤维表面形成胺基、酰胺基、羰基及羟基等极性基团,使纤维表面活化。

电晕处理后,PBO 纤维表面引入了活性极性基团,这对提高纤维的表面浸润性和界面粘接强度起到了重要作用。金志浩等^[28]采用电晕法对 PBO 纤维表面进行了改性,在处理电压为 15 kV,处理速度为 6~8 m/s 时,纤维与环氧树脂的层间剪切强度可提高 25.6%。

S. Y. Lei 等人^[29]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,其强度和模量无明显提高。C. L. So 等人^[30]采用电晕处理 PBO 纤维,单纤维拔出试验表明纤维和基体树脂的层间剪切强度稍微增加。

宇航材料工艺 2008 年 第 1 期

电晕处理对改善 PBO 纤维与树脂基体间的界面性能效果不明显。这可能与纤维的“皮芯”结构有关,Chau 等^[31]认为纤维皮层由 $0.8 \mu\text{m}$ 致密微纤组成,由于其结构致密,在电晕处理时纤维皮层聚合物不容易被激活,导致效果不明显。

2.6 辐射处理

射线能量高、穿透力强,辐射处理 PBO 纤维不但可以激活纤维皮层聚合物,还可以激活接枝体化合物,产生各种能级的活性中间体,这些活性中间体接枝到纤维表面,与纤维表面实现化学联接。由于接枝链分子上含有可与环氧树脂进行交联反应的官能团,有利于树脂的浸润和交联。

一般认为,射线辐照改性 PBO 纤维表面,主要发生两方面变化:(1)辐照使纤维表面产生了新的化学结构,如环氧基、羟基、羧基等,致使纤维表面 O/C 比明显增大,当纤维与环氧树脂基体制成复合材料时,接枝到纤维表面的环氧树脂分子使两相形成了较好的界面层,改善了界面粘结状况;(2)辐照处理改变了纤维表面形貌,使原本光滑的纤维表面变得凹凸不平,在形成界面时,有较大的机械连接作用力。此外,射线辐照后晶体结构发生变化,微晶尺寸变小,晶粒数增加,纤维和环氧树脂基体的接触面积加大,这既利于树脂的物理吸附,也利于化学键合的产生,所以两方面共同作用结果使界面粘结状况得到改善。

王天慧等^[32]研究了射线辐照对 PBO 纤维与环氧树脂复合材料界面性能的影响,探索了辐照剂量、剂量率以及介质和纤维涂层对层间剪切强度的影响。在环氧-丙酮溶液中,起初随着辐照剂量的增加,PBO 纤维/环氧树脂复合材料层间剪切强度值逐渐增大,当辐照剂量为 10 kGy 时,改性效果最为显著,层间剪切强度值提高了 40.4%。黄玉东等^[33]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。结果表明,通过产生含 O、Cl、N 的活泼极性基团和使纤维表面活化,在 30 kGy 射线辐照处理下,纤维表面 O 的质量分数由 15.84% 增加到 19.33%,Cl 的质量分数由 0 增加到 0.66%,总的表面自由能和纤维极性组分分别增加了 14.5% 和 73.4%,从而有效地改善 PBO 纤维的表面化学惰性和表面光滑性。用射线辐照 PBO 纤维^[34],使纤维表面的氨基和羧基可以与环氧基发生化学反应,辐照后 PBO 纤维与环氧树脂的浸润性和界面粘接强度都有很大提高。经过辐照接枝改性的 PBO 纤维与环氧基体的 NOL 环层间剪切强度从 10.2 MPa 提高到 23.1 MPa,提高 130%。

3 结语

在 PBO 纤维的各种表面改性方法中,表面化学刻蚀法工艺简单,改性效果好,但会导致纤维的力学

强度降低。生物酶法表面处理粘接性能提高有限,但由于其反应条件温和不损伤纤维原有的热学和力学性能,具有一定的发展前景。共聚法通过引入可与环氧有强相互作用的基团,可大幅提高复合材料的界面强度,但共聚成分的引入会降低纤维本身强度。化学偶联法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。等离子处理法对表面极端惰性的高聚物有明显的改性效果,但其存在退化效应。而电晕处理对于改善 PBO 纤维与树脂基体间的界面性能效果不够明显。辐射处理法对 PBO 纤维表面的改性效果良好并可实现批量处理,但对纤维的力学性能影响较大。

由于其广阔的应用前景,PBO 纤维界面粘接性能的改性研究近几年来发展非常迅速,也取得了一定的进展。但改善 PBO 纤维界面粘接性能的各种方法均有其优点和缺点,需要综合使用才能达到最佳的处理效果。发展一种既不过分降低纤维力学性能而又能充分提高纤维表界面粘接性能的技术,仍是进一步的研究重点。

参考文献

- 1 Wolfe J F, Loo B H, Arnold F E et al Synthesis and thermal properties of para-aromatic polymers with 2, 6 - benzobistiazole units in the main chain. *Macromol*, 1981; 14 (4): 915 ~ 920
- 2 Park J M, Kim D S, Kim S R. Improvement of interfacial adhesion and nondestructive damage evaluation for plasma-treated PBO and kevlar fibers/epoxy composites using micromechanical techniques and surface wettability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003; 264 (4): 431 ~ 445
- 3 Li R H, Huang Y D, Long J et al Air cold plasma modification on PBO fiber surface. *Acta Material Composite Sinica*, 2003; 20 (3): 102 ~ 107
- 4 Kumki T, Tanaka Y, Hokudoh T et al. *J App. Polym. Sci*, 1997; 65: 1 031
- 5 So C L, Bennett J A, Sirichaisit J et al Compressive behaviour of rigid rod polymer fibers and their adhesion to composite matrixes. *Plastics, Rubber and Composites*, 2003; 32: 199 ~ 205
- 6 王斌,金志浩. PBO 纤维缠绕复合材料的初步应用研究. *航空材料学报*, 2003; (4): 35 ~ 38
- 7 Katia T M, Silvia V R. Surface characterization of PBO fibers. *Macromolecules*, 2003; 36: 8 662 ~ 8 672
- 8 Kitagawa T, Hinokiasse, Kazuyuki et al Morphological study on poly(p-phenylene nebenzobisoxazole) (PBO) fiber. *Polymer Sci : Part B: Polym. Phys*, 1998; 36 (1): 39 ~ 48
- 9 罗果,王宜. 多聚磷酸改性 PBO 纤维的研究. *合成纤维工业*, 2004; (6): 28 ~ 30
- 10 周雪松,刘丹丹. 提高 PBO 纤维 环氧树脂复合材料界面结合的研究. *化学研究与应用*, 2005; (5): 607 ~ 610
- 11 Wu G M, Huang Y T. Surface modification and interfacial adhesion of rigid rod PBO fibre by methanesulfonic acid treatment. *Composites: Part A*, 2004; 35: 1 291 ~ 1 300
- 12 陈艳,郑志才等. 环氧树脂 /PBO 纤维复合材料性能研究. *工程塑料应用*, 2006; 34 (1): 23 ~ 25

13 顾媛娟,梁国正,王结良等. 一种对苯撑苯并双噁唑纤维表面改性的方法. 中国专利, 200510061965. 2

14 So Y H. Rigid rod polymers with enhanced lateral interactions. *Prog Poly. Sci*, 2000; 25 (1): 137 ~ 139

15 Yalvac S, Jakubowski J, So Y H. Improved interfacial adhesion via chemical coupling of cis-polybenzobisoxazole fiber-polymer systems. *Polymer*, 1996; 37 (20): 4 657 ~ 4 659

16 王斌,金志浩,丘哲明. 偶联剂对 PBO 纤维 树脂界面粘接性能的影响. *西安交通大学学报*, 2002; (9): 975 ~ 977

17 刘新东,丘哲明,王斌等. PBO 纤维表面分析与表面偶联剂处理. *固体火箭技术*, 2002; 25 (2): 70 ~ 73

18 Rosenberg S, Quaderer G, Jr Sen et al Method for rapid spinning of a polybenzazole fiber US patent, US 5 294 390, 1994

19 So Y H, Sen A, Kim P et al Molecular composite fibers from rigid rod polymers and thermoset resin matrixes. *Polym Sci A: Polym. Chem.*, 1995; 33 (17): 2 893 ~ 2 899

20 So Y H, Heeschen J P, Bel B et al Poly (p-phenylenebenzobisoxazole) fiber with polyphenylene sulfide pendent groups. *Polym. Sci A: Polym. Chem.*, 1995; 33 (1): 159 ~ 164

21 李瑞华,曹海琳等. PBO 纤维表面等离子体接枝改性研究. *材料科学与工艺*, 2003; 11(4): 396

22 李瑞华,黄玉东. PBO 纤维表面空气冷等离子体改性. *复合材料学报*, 2003; (6): 102 ~ 107

23 Yasuda H, Shama A K, Yasuda T. Effect of orientation and mobility of polymer molecules at surface on contact angle and its hysteresis. *Polym. Sci, Polym. Chem.*, 1981; 19 (9): 1 285 ~ 1 291

24 胡宝荣,申力军,孙慕瑾. 聚合物表面冷离子处理效果推后效应的研究——退化效应与聚合物结构关系. *化学与粘合*, 1990; 31(1): 22 ~ 24

25 刘丹丹,王宜,胡健. PBO 纤维表面等离子改性及界面性能. *华南理工大学学报*, 2006; (3): 10 ~ 14

26 Andreopoulos A G, Tarantili P A. Review on various treatments of UHMPE fibers. *Elastomers and Plastics*, 1998; 30 (2): 118 ~ 133

27 李志君. 高性能 UHMW PE 纤维及其在天线罩的应用前景. *高科技纤维与应用*, 2000; 25 (4): 24 ~ 28

28 王斌,金志浩. 电晕处理对高性能 PBO 纤维的表面性能及其界面粘接性能的影响. *复合材料学报*, 2003; (8): 101 ~ 106

29 Lei S Y, Young R J. Deformation of PBO/epoxy plain weave fabric laminae followed using raman spectroscopy. *Composites: Part A*, 2001; 32 (3): 499 ~ 509

30 So C L, Young R J. Interracial failure in Poly (p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) /epoxy single fibre pull-out specimens. *Composites: Part A*, 2001; 32 (3): 445 ~ 455

31 Chau C C, Blackson J, In J. Kink bands and shear deformation in polybenzobisoxazole fibres. *Polymer*, 1995; 36 (13): 2 511 ~ 2 515

32 王天慧. 射线辐照对 PBO 纤维及其复合材料界面性能的影响. 哈尔滨工业大学硕士论文, 2000: 26 ~ 39

33 Zhang C H, Huang Y D. Surface analysis of γ -ray irradiation modified PBO fiber. *Materials Chemistry and Physics*, 2005; 92: 245 ~ 250

34 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. *纤维复合材料*, 2003; (4): 3 ~ 5

(编辑 吴坚)