

# 多聚磷酸/乙酸体系结合偶联剂对 PBO 纤维表面改性的研究

刘丹丹 周雪松 赵耀明 罗果 胡健 宁平

华南理工大学, 广州五山, 510640

**关键词:** PBO 纤维 多聚磷酸 (PPA) 偶联剂 界面剪切强度 (IFSS)

聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)纤维是一种新型高强度、高模量的增强纤维材料,并且具有优异的耐热性能<sup>[1-3]</sup>。但 PBO 分子规则有序的取向结构使得纤维表面非常光滑,纤维表面极性也很小,这使纤维不易与树脂浸润,导致纤维与树脂基体结合的界面性能差,界面剪切强度低,严重地制约了它在高性能复合材料中的应用。因此需要对 PBO 纤维表面进行改性,使纤维表面粗糙,提高表面自由能,增加纤维表面极性官能团数量,从而提高纤维与树脂基体的界面剪切强度,这已经成为制作 PBO 纤维增强树脂基复合材料的关键技术。本文采用 PPA/乙酸体系结合偶联剂处理的方法对 PBO 纤维表面进行化学改性。

## 试验部分

PBO 纤维 (Zylon-AS) 用无水乙醇清洗后干燥后备用。纤维在 50% 的多聚磷酸 PPA/乙酸溶液 (方法 A) 或 25% 的多聚磷酸 PPA/乙酸溶液 (方法 B) 处理一定的时间后先后用弱碱和蒸馏水洗净后干燥。对比方法 A 和方法 B 将得到的最佳处理效果的 PBO 纤维再与硅烷偶联剂 A-187 (德国 DUGUESSA 公司) 进行反应 (方法 C), 其中 A-187 的浓度为 2%, 处理时间为 10min。将环氧树脂和聚酰胺 650 固化剂, 溶于无水乙醇里, 然后滴在 PBO 单纤维上使其固化, 并根据实验要求进行裁切, 单纤维埋入树脂的深度控制在 1mm 左右。用纤维电子强力仪 YG001A 测试 PBO 纤维的单丝强度以及 PBO 纤维与环氧树脂的 IFSS。根据液滴形状法<sup>[4-5]</sup>用 OCA 15 表面接触角测定仪 (德国 Dataphysics 公司) 测试 PBO 纤维与水的浸润性。用 D/max-III A 全自动 X 射线衍射仪 (日本理学公司) 对纤维的结晶度变化进行分析。用 LEOP1530 型扫描电子显微镜 (德国 LEO 公司) 观测处理前后纤维表面微观破坏的形貌。用 ESCA750 型 X 射线光电子能谱仪 (日本岛津公司) 对 PBO 纤维的表面进行元素分析。用 TGA2050 热重分析仪 (美国 TA Instruments 公司) 对纤维进行热重分析。

## 结果与讨论

表 1 方法 A 和方法 B 处理 PBO 纤维单丝强度和 IFSS

Table 1 The fiber strength and IFSS of PBO fiber treated By A and B

|              | 原丝   | 方法 A |      |      |      | 方法 B |      |      |      |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 处理时间 (min)   |      | 1    | 3    | 5    | 7    | 6    | 8    | 10   | 14   |
| IFSS (MPa)   | 7.48 | 7.78 | 9.74 | 9.19 | 7.91 | 7.63 | 8.90 | 8.45 | 7.70 |
| IFSS 的提高 (%) | 0    | 4    | 30   | 23   | 6    | 2    | 19   | 13   | 3    |
| 单丝强度 (GPa)   | 5.67 | 5.59 | 5.49 | 5.07 | 4.85 | 5.04 | 5.03 | 4.94 | 4.68 |

从表 1 可以看出使用方法 A 和 B 处理 PBO 纤维时, 随着处理时间的增加, PBO 纤维的强度逐渐下降。纤维/树脂复合材料的 IFSS 随时间的增加出现先增大后减小的趋势。方法 A 处理后, IFSS 在 3min 时达到最大, 约为 9.74MPa, 提高幅度为 30%; 方法 B 处理后, IFSS 在 8min 时达到最大, 约为 8.90MPa, 提高幅

度为 19%。

从图 1 - 图 3 可以计算出 PBO 原纤的结晶度为 56.4% ,方法 A 处理 3mi n 后的 PBO 纤维结晶度为 56.1% ,与原纤相比下降不大,方法 B 处理 8mi n 后的 PBO 纤维结晶度下降到 26.8% ,可能是由于其处理时间较长 ,对 PBO 纤维的结构有一定的影响 ,故其结晶度下降得比较大。

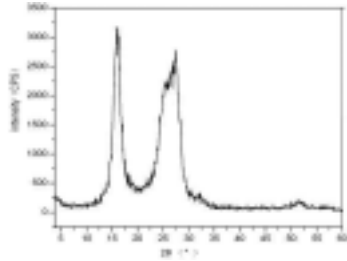


图 1 PBO 原纤 X 射线衍射  
Fig1 X-ray diffraction of untreated PBO fiber

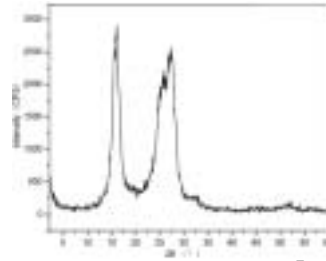


图 2 经 A 处理的 PBO 的 X 射线衍射  
Fig 2 X-ray diffraction of PBO fiber treated by A , 3mi n

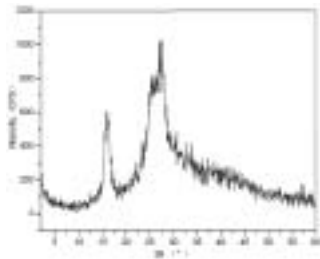


图 3 经 B 处理的 PBO 的 X 射线衍射  
Fig 3 X-ray diffraction of PBO fiber treated by B , 8mi n

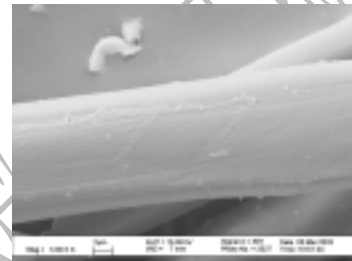


图 4 PBO 原丝的 SEM  
Fig4 SEM of untreated PBO fiber

为了进一步研究处理后 PBO 纤维表面的元素组成 ,我们进行了 XPS 测试。将乙醇洗涤后原丝的各元素含量与理论值相比发现纤维表面 O 原子的含量略高于本体元素含量 ,而 N 原子则略有降低 ,这表明 PBO 纤维具有皮芯结构 ,O 元素向表面迁移 ,含氧官能团主要集中在纤维外表。处理后纤维表面中 N 元素含量有了明显的降低 ,O 元素含量也有一定程度的降低 ,而 C 元素含量有所增加 ,这可能是由于多聚磷酸对 PBO 纤维具有润胀作用 ,表面 PBO 分子链发生松动 ,极性基团向内翻转 ,而导致极性基团上的 N、O 元素含量降低。

表 2 经处理后的 PBO 纤维表面元素变化

Table 2 Change of element content on fiber surface after treated

|               | C    | O    | N    | O/C   | N/C   |
|---------------|------|------|------|-------|-------|
| 理论值           | 73.7 | 14.0 | 12.3 | 0.190 | 0.167 |
| 乙醇洗后的原丝       | 73.7 | 17.4 | 7.4  | 0.236 | 0.100 |
| 方法 A 处理 3mi n | 82.9 | 12.9 | 4.2  | 0.155 | 0.051 |

由上述试验得知 PPA/乙酸体系的最佳条件是用方法 A 将 PBO 纤维处理 3mi n。

将经最佳条件处理的纤维再经过偶联剂处理也就是用方法 C 进行处理后 ,其单丝拔出强度达到 10.85MPa ,提高的百分比达到 45% ,单丝强度也下降的不多 ,为 4.95GPa。根据液滴形状法测试 PBO 纤维与水的浸润性时发现水滴只能附在 PBO 原纤上 ,纤维与水的接触角大于 90° ,方法 A 和 B 分别处理 3mi n 和 8mi n 后 ,纤维对水的接触角分别为 52.4°和 57.6° 。经改性后 PBO 纤维的亲水性有了明显

的改善。如果将 PBO 纤维用方法 C 处理其接触角可以下降到  $42.8^\circ$ ，其亲水性得到了进一步的改善。

从图 4 - 图 7 可以发现室温下方法 A 处理 3min 后的纤维，表面的皮层被溶解，出现层状离解现象，纤维的皮层部分已被除去，而有一部分则还包附在纤维表面。在室温下方法 B 处理 8min 后，纤维的皮层已被除去，纤维表面某些部位有明显的刻痕，但纤维整体来说显的比较光滑。而经方法 C 处理的纤维则几乎被偶联剂完全包覆，偶联剂在纤维表面分布很好，这可能是由于 PPA 乙酸对纤维均匀润胀的结果。

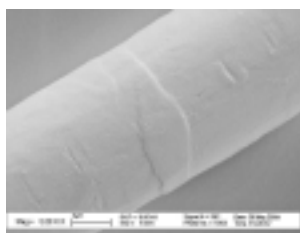


图 5 经方法 A, 3min 的 PBO 的 SEM  
Fig 5 SEM of PBO fiber treated by A, 3min

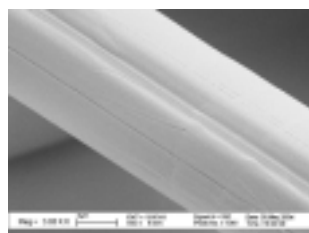


图 6 经方法 B, 8min 的 PBO 的 SEM  
Fig 6 SEM of PBO fiber treated by B, 8min

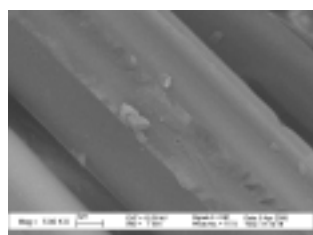


图 7 经方法 C 处理的 PBO 的 SEM  
Fig7 SEM of PBO fiber treated by C



图 8 原纤的 TGA  
Fig 8 TGA of untreated PBO fiber

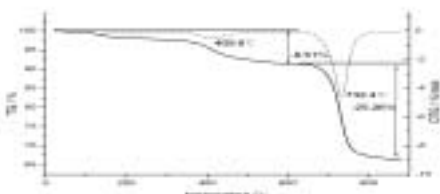


图 9 2%偶联剂处理 10min 的 PBO 纤维的 TGA  
Fig 9 TGA of PBO fiber treated by 2% coupling agent for 10 min

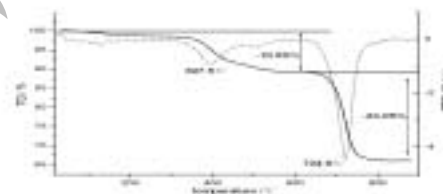


图 10 经方法 C 处理的 PBO 的 TGA  
Fig 10 TGA of PBO fiber treated by C

从图 8 - 图 10 中我们可以看出，原纤的热分解温度为  $724.7^\circ\text{C}$ ，浓度为 2% 偶联剂处理 10min 的 PBO 纤维，附在纤维表面的偶联剂的量为 8.51%，偶联剂在  $410^\circ\text{C}$  左右开始分解，而 PBO 则在  $732.4^\circ\text{C}$  左右分解。PPA/乙酸处理后偶联的纤维表面偶联剂附着量分别为 10.85%，热分解温度分别为  $724.6^\circ\text{C}$ 。先经过 PPA 乙酸溶液处理后偶联剂的附着量有一定的提高。

### 结论

经方法 A 处理 3min 和 B 处理 8min 后，IFSS 比原纤分别提高了 30% 和 19%，接触角分别下降到  $52.4^\circ$  和  $57.6^\circ$ ，纤维的结晶度从 56.4% 分别下降到 56.1% 和 26.8%。经方法 C 处理后 IFSS 可提高 45%，纤维接触角也有明显的下降 ( $42.8^\circ$ )，亲水性大大提高。用方法 C 处理后纤维表面偶联剂的涂覆量比单独使用偶联剂处

---

理时要大。所以多聚磷酸/乙酸结合偶联剂对 PBO 纤维具有较为理想的改性效果。

#### 参考文献

- [1] 王斌, 金志浩, 丘哲明等, PBO 纤维的基本性能实验研究[J], 西安交通大学学报, 2001, 35(11): 1189-1192.
- [2] 夏延致, 蔡明正等, 新一代高技术纤维-PBO 纤维[J], 青岛大学学报. 2002, 15(4): 21-23
- [3] Zylon(PBO fiber) Technical Information(2001), Toyobo CO.Ltd
- [4] 王宜, 胡健等, 液滴形状法测量纤维接触角的研究[J], 合成纤维工业, 2004, 27(2): 12 - 14
- [5] B. J. Carroll; The Accurate Measurement of Contact Angle, Phase Contact Areas, Drop Volume, and Laplace Excess Pressure in Drop-on-Fiber Systems; Journal of Colloid and Interface Science, 1976, 57(3): 488-495

### **Surface Modification of PBO Fibers by Polyphosphoric acid/Acetic acid Combined with Coupling Agents**

Liu Dandan, Zhou Xuesong, Zhao Yaoming, Luo Guo, Hu Jian, Ning Ping

South China University of Technology, Guangzhou, 510640, China

**Abstract:** Poly(1,4-phenylene-cis-benzobisoxazole)(PBO) fibers have a potential application as reinforcement fibers to advanced composites for they have excellent mechanical properties, such as specific stiffness and specific strength, companied by equally impressive thermal properties. But the poor interfacial adhesion of PBO fibers which is generally the result of the inert surface and the relatively smooth surface of the fibers confines its applications. Therefore, the surface modification aims at enhancing the stress transferring effect is very important. In this paper, the modification of PBO fiber by polyphosphoric acid/acetic acid combined with coupling agents was studied. The interfacial shearing strength (IFSS) of PBO fibers/resin was measured by using the single fiber pull-out test. The surface composition and the morphology of PBO fibers were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Scanning electron microscopy (SEM) respectively. Furthermore, the improvement of the wettability was confirmed by the droplet profile analysis method. The results showed that the IFSS of PBO fibers/epoxy resin was improved by 45% if the PBO fibers were treated by method C.

**Keywords:** PBO fiber Polyphosphoric acid (PPA) Coupling agent

Interfacial shear strength (IFSS)