复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 3 期 6 月 2009 年
Vol. 26 No. 3 June 2009

文章编号：1000-3851(2009)03-0078-06

羟基基团对 PBO 纤维表面性能及界面粘结性能的影响

胡大勇，张 涛，金俊弘，杨胜林，李 光*

（东华大学 纤维材料改性国家重点实验室，上海 201620）

摘 要： 以 2，5-二羟基对苯二甲酸(DHTA)为改性单体，采用化学共聚改性的方法，合成了大分子链上含有羟基基团的聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)与 DHTA 的共聚物(DHPBO)，并通过液晶纺丝技术得到了 DHPBO 纤维。利用 FTIR、接触角等分析手段对其化学结构和纤维表面性能进行了表征，并通过微脱粘实验和 SEM 评价了 DHPBO 纤维与环氧树脂基体的界面剪切强度。结果表明：50 mol%DHTA 的加入使水在 PBO 纤维表面的接触角由 71.4°减小到 50.7°，乙醇在 PBO 纤维表面的接触角由 37.2°减小到 27.4°；当 DHTA 含量为 20 mol%时，DHPBO 纤维的表面自由能增加到 43.96 mJ/m^2，比 PBO 纤维提高了 23.83%。当 DHTA 含量为 10 mol%时，DHPBO 纤维与环氧树脂的界面剪切强度为 18.87 MPa，比 PBO 纤维与环氧树脂的界面剪切强度提高了 92.55%。

关键词： 羟基基团；DHPBO 纤维；接触角；表面性能；界面剪切强度

中图分类号： TB332；O633.5 **文献标志码：** A

Effect of hydroxyl polar groups on the surface and the interfacial adhesion properties of PBO fiber

HU Dayong, ZHANG Tao, JIN Junhong, YANG Shenglin, LI Guang*

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The modified poly(p-phenylene benzoxazole)(PBO) containing polar hydroxyl groups in macromolecular chains was obtained by copolymerization from 1, 3-diamino-4, 6-dihydroxybenzenedihydrochloride (DAR) and terephthalic acid (TPA) in poly(phosphoric acid) (PPA) solvent, with addition of certain amounts of 2, 5-dihydroxyterephthalic acid (DHTA) to replace TPA. The obtained DHPBO-PPA dope was directly spun into fibers via a dry-jet wet-spinning process. The resultant polymers were characterized mainly by means of FTIR, dynamic contact angle analysis, etc. The interfacial shear strength (IFSS) was determined by the microbond pull-out test. The surface morphologies of the pull-out PBO and DHPBO fibers were observed by scanning electron microscopy. With the incorporation of 50 mol% hydroxyl polar groups, the contact angle on PBO fiber for water decreases from 71.4° to 50.7°, and the contact angle for ethanol decreases from 37.2° to 27.4°. The surface free energy of DHPBO (20% mol content of DHTA) fiber increases to 43.96 mJ/m^2, which is 23.83% higher than that of PBO fiber. The IFSS between DHPBO (10% mol content of DHTA) fibers and epoxy resin is 18.87 MPa, which is 92.55% higher than that of PBO fibers.

Keywords: hydroxyl polar groups; DHPBO fiber; contact angle; surface property; interfacial shear strength (IFSS)

聚对苯撑苯并二噁唑 Poly(p-phenylene benzobisoxazole)(PBO)纤维是一种具有优异力学性能、耐热性能以及阻燃性能的有机高性能纤维[1]。这些优异性能源于其大分子链结构，即由苯环和芳杂环组成的刚棒状分子结构，以及其溶致性液晶结构。采用液晶态纺丝可获得分子链沿纤维轴高度取向的有序结构。但同时人们也注意到 PBO 分子链结构中的双噁唑环受苯环大 π 键影响，形成高度共轭体系，使 PBO 纤维表现出高度的化学惰性[2]。当其作为复合材料的增强纤维时，与基体树脂的结合力差。因此，通过对 PBO 纤维进行表面处理，以期改善 PBO 纤维与树脂的界面剪切强度(IFSS)。如：用甲磺酸和等离子体处理 PBO 纤维[3-7]，使其 IFSS 分别提高 22%和 28.8%；王斌等利用电晕处理 PBO 纤维，使其 IFSS 提高25.6%[8]；利用偶联剂处理[9-10]的方法也能使 PBO 纤维/环氧

收稿日期： 2008-06-30；**收修改稿日期：** 2008-11-07
基金项目： 国家自然科学基金(50673017)；上海市重点学科建设项目(B603)
通讯作者： 李 光，教授，主要从事化纤及高分子材料的功能化和高性能纤维材料的研究 E-mail: lig@dhu.edu.cn

树脂的 IFSS 得到提高。但这些处理均是基于纤维成型后的后处理，对纤维的力学性能有损伤。

本文中采用化学改性的方法，先合成出 2，5－二羟基对苯二甲酸(DHTA)，通过共聚的方法在 PBO 大分子链上引入羟基基团(—OH)，制备了一系列大分子链上含有羟基基团的 DHPBO 共聚物。利用傅里叶红外(FTIR)、动态接触角、单丝拔出实验和扫描电镜(SEM)等分析手段对 DHPBO 共聚物的化学结构及其纤维表面性能进行了分析和表征。

1 实验部分

1.1 PBO、DHPBO 聚合物的制备及纤维成型

以 4，6－二氨基间苯二酚盐酸盐(DAR)和对苯二甲酸(TPA)为单体(摩尔比为 1∶1)，以多聚磷酸(PPA)为溶剂，按照文献[11]的方法聚合得到 PBO 聚合物。用部分 2，5－二羟基对苯二甲酸(DHTA)代替部分 TPA 与 DAR 共聚，得到 DHTA 摩尔含量不等的 DHPBO 共聚物(DHPBO－5%、DHPBO－10%、DHPBO－20%、DHPBO－50%)，其化学反应方程式如图 1 所示。

将聚合得到的 PBO/PPA、DHPBO/PPA 液晶溶液通过螺杆挤出机进一步反应并挤出，经干喷湿纺成型得到 PBO 和 DHPBO 的纤维，经水洗，在 100℃真空干燥后用于分析测试。

1.2 微脱粘试验

将环氧树脂 618、固化剂 593、丙酮按照 10∶3∶2(质量比)的比例来调配胶液，将树脂胶液滴在绷紧的纤维上，在 80℃和 120℃分别固化 3 h，制备纤维被环氧树脂微球包埋的试样。脱粘试验在 XQ－1 单纤维强度仪上进行，选择下降速度为 1 mm/min。

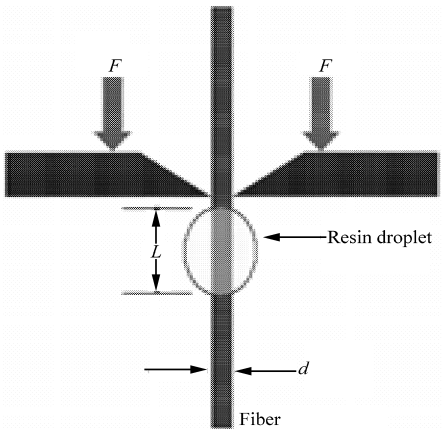

图 2 微脱粘试验示意图

Fig. 2 Schematic drawing of microbond test

微球脱粘示意图如图 2 所示，用上夹头将纤维上端固定，树脂小球位于下夹头下方，下夹头距离控制在 50 μm，以保证纤维能通过而微球不能通过。

当纤维与树脂小球之间发生剥离时，负荷显示达到最大值，这时记录的数据为脱粘力 F。根据脱粘力可计算出界面剪切强度

$$\tau = \frac{F}{\pi d L} \tag{1}$$

式中：F 为脱粘力；d 为纤维直径；L 为纤维包埋长度。d、L 用 B×51 型偏光显微镜(日本奥林巴斯株式会社产品)测得。各样品的制备及测试均在同一时间及相同条件下进行。

1.3 纤维的分析与测试

采用 KBr 压片法，将 PBO 及 DHPBO 纤维在 Nicolet 20sx B 型傅里叶变换红外光谱仪上进行测试。用 XQ－1 型单纤维强度仪测试纤维的力学性能，夹距 20 cm，拉伸速度 10 mm/min，每组样品测试 20 次，取平均值。采用 OCA 40 动态接触角

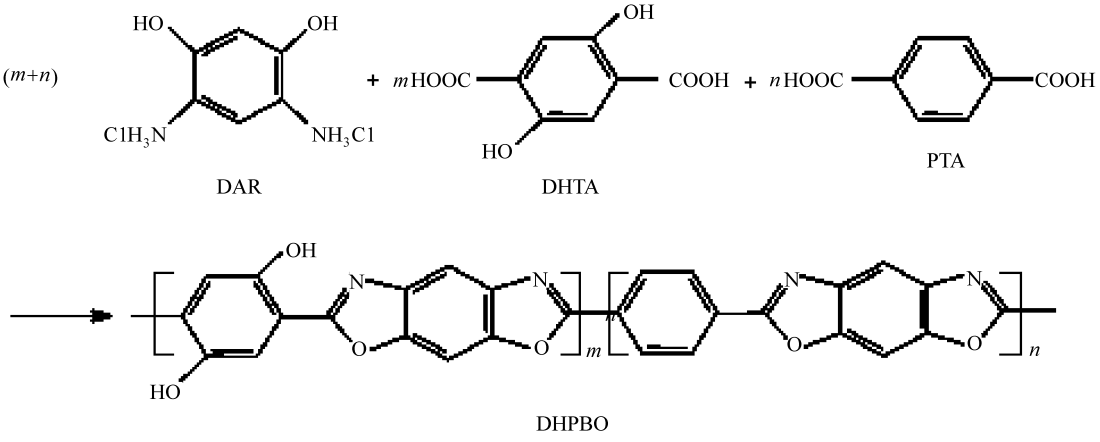

图 1 化学反应方程式

Fig. 1 Chemical reaction formula

分析仪，直接测定了水和乙醇在 PBO 和 DHPBO 纤维表面的接触角，并根据 Young 方程及其调和方程[12-13]，计算了 PBO、DHPBO 纤维的表面自由能、极性分量和非极性分量。采用 S-3000N 型扫描电子显微镜观察经过微脱粘实验后的 PBO、DHPBO 纤维表面的环氧树脂的残留形貌。

2　结果与讨论

2.1　PBO 及 DHPBO 纤维的化学组成

PBO、DHPBO 纤维的红外光谱如图 3 所示。从图中可以发现，在 2700 cm^{-1} 以前，二者的红外光谱几乎是相同的。其中，1628、1578、1493 cm^{-1} 为苯环上 C—C 的伸缩振动吸收峰；1409、1115、1056 cm^{-1} 为苯环上 C—C 的骨架振动；1009、1056 cm^{-1} 为═C—O—C—的吸收峰；850、703 cm^{-1} 为苯环上 C—H 键的弯曲振动峰。所不同的是 DHPBO 在 3116 cm^{-1} 处有个很明显的吸收峰，该峰对应于苯环上羟基(AR—OH)的吸收峰，说明羟基基团已成功引入到聚合物大分子链上。

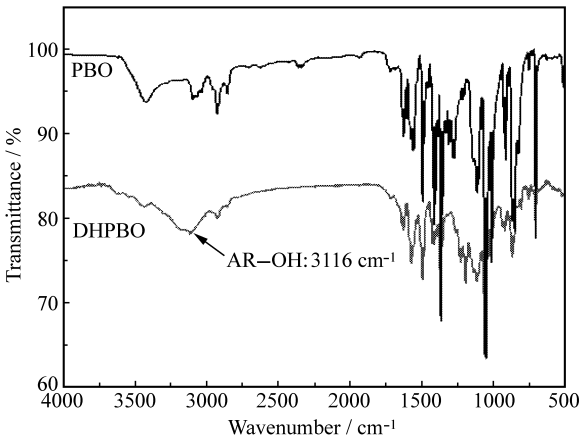

图 3　PBO 和 DHPBO 的红外光谱图

Fig. 3　FTIR spectra of PBO and DHPBO

2.2　DHPBO 纤维的力学性能

PBO 纤维和 DHPBO 纤维的力学性能如表 1 所示。从表中可以看出，加入 10 mol% DHTA 后 DHPBO 纤维的拉伸强度和模量与 PBO 纤维相比虽稍有减小，但仍具有优良的拉伸断裂强度和模量。当 DHTA 的含量超过 10 mol%时，DHPBO 纤维的力学性能下降明显，在 50 mol% DHTA 含量时，聚合体系已难以成纤。一方面是由于 DHTA 含量高时聚合体系黏度增大，难以获得高聚合度的产物；另一方面 DHTA 高含量时对纤维结晶度和取向度的影响更为明显：两者都使力学性能下降。

表 1　PBO 和 DHPBO(不同 DHTA 摩尔含量)纤维的力学性能

Table 1　Mechanics properties of PBO and DHPBO fibers with different mole fractions of DHTA

Sample	Tensile strength/GPa	Tensile modulus/GPa	Elongation at break/%
PBO	5.52	172.39	3.60
DHPBO-5%	5.24	171.61	3.30
DHPBO-10%	5.05	143.48	3.27
DHPBO-20%	4.45	106.23	3.35

2.3　PBO、DHPBO 纤维的表面性能

表 2 为水和乙醇在 PBO、DHPBO 纤维表面上的接触角。可以看出，水和乙醇在 DHPBO 纤维表面的接触角均小于其在 PBO 纤维表面的接触角，并且随着 DHPBO 纤维中羟基含量的增加，DHPBO 纤维与水和乙醇的接触角呈现明显的下降趋势。例如，PBO 纤维对水和乙醇的接触角分别为 71.4°和 37.2°，而 DHPBO-20%纤维对水和乙醇的接触角分别为 59.8°和 27.8°，分别下降了16.3%和 25.2%。这表明羟基基团的引入使得 DHPBO 纤维对水和乙醇的浸润性明显提高。

图 4 为水和乙醇在 PBO 和 DHPBO 纤维表面上的浸润过程。可以看出，水和乙醇在 DHPBO 纤维表面的浸润速度明显大于其在 PBO 纤维表面的浸润速度。当以水为测试液时，液滴在纤维表面上浸润基本结束所需时间从 1300 ms 缩短到了 650 ms，为原来浸润时间的一半；当以乙醇为测试液时，液滴在纤维表面上浸润基本结束所需时间从 360 ms 缩短到了 240 ms。实验结果与对 PBO 和 DHPBO 接触角的测试结果相吻合，进一步说明在 PBO 大分子链上引入羟基基团，对改善 PBO 纤维的表面润湿性能具有显著效果。

表 2　PBO、DHPBO 纤维的接触角

Table 2　Contact angle (at t=0 ms) of PBO and DHPBO fiber to water and to ethanol　(°)

Samples	PBO	DHPBO-5%	DHPBO-10%	DHPBO-20%	DHPBO-50%
Water	71.4	66.0	61.2	59.8	50.7
Ethanol	37.2	38.2	32.6	27.8	27.4

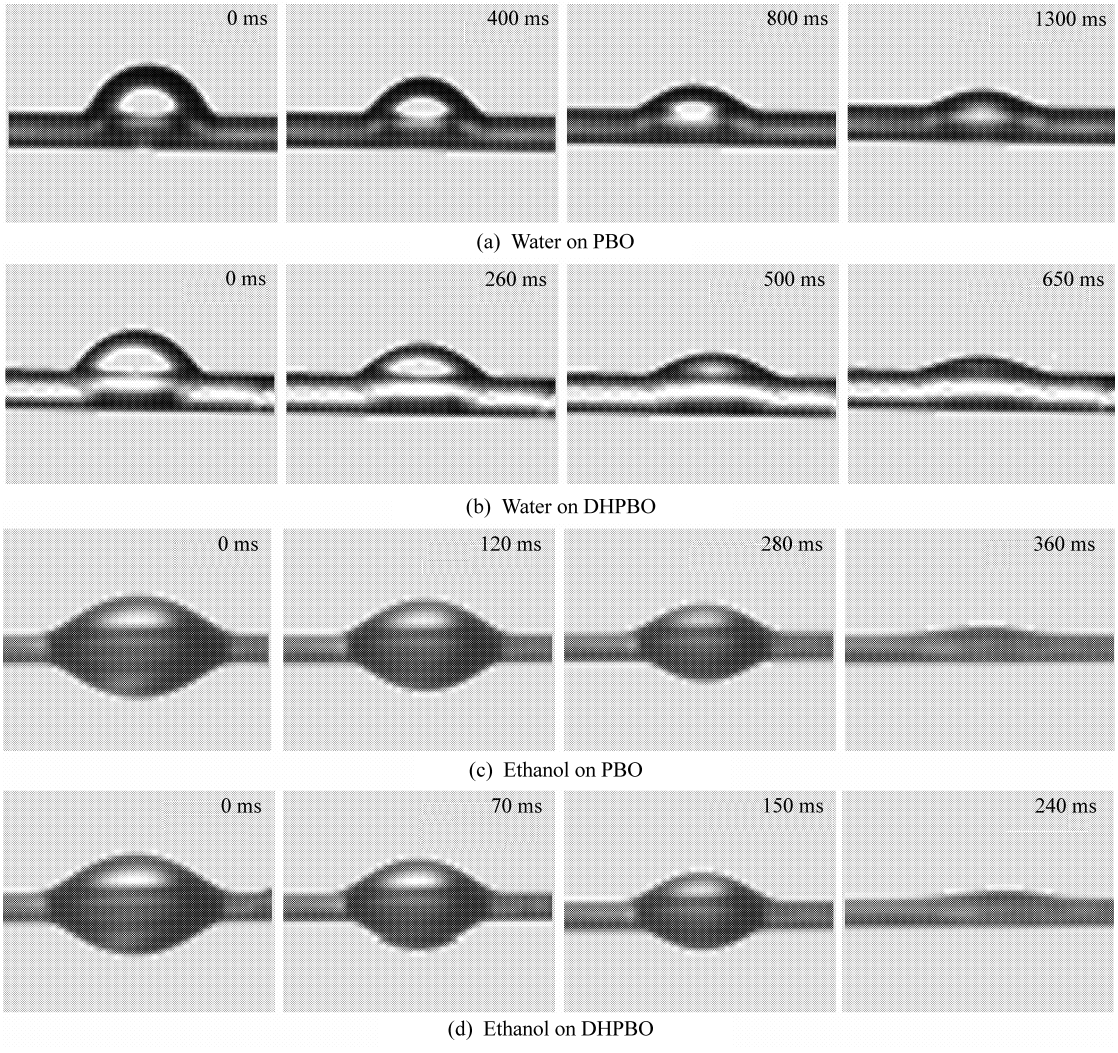

图 4　水和乙醇在 PBO 和 DHPBO－50%纤维表面的浸润过程

Fig. 4　Wetting process of water and ethanol on PBO and DHPBO－50% fiber

表 3 为根据水和乙醇在 PBO、DHPBO 纤维表面接触角大小，结合 Young 方程及其调和方程[12-13]计算得到的 PBO、DHPBO 纤维的表面自由能。从表中的数据可以看出，DHPBO 纤维的表面自由能明显大于 PBO 纤维，并且随着 DHPBO 纤维中羟基摩尔含量的增加，其表面自由能呈现明显递增趋势。例如，PBO 纤维总的表面自由能为 35.50 mJ/m^2，而 DHPBO－20%纤维总的表面自由能为 43.96 mJ/m^2，相对增加了 23.83%。这表明羟基基团引入到 DHPBO 大分子链后，显著增加了其表面极性，从而提高了 DHPBO 纤维的表面自由能。

表 3　PBO、DHPBO 纤维的表面自由能

Table 3　Calculated surface free energy components of PBO and DHPBO　mJ·m^{-2}

	PBO	DHPBO－10%	DHPBO－20%	DHPBO－50%
σ	35.50	42.89	43.96	50.25
σ_d	9.00	14.67	15.40	15.31
σ_p	26.50	28.22	28.56	34.93

2.4　PBO、DHPBO 纤维/环氧树脂的界面粘结性能

PBO、DHPBO 纤维与环氧树脂的 IFSS 列于表 4。从表中可以看出，在 PBO 大分子链上引入羟基基团以后，IFSS 明显提高，并且随着 DHPBO 聚合物中羟基基团摩尔含量的增加，IFSS 表现出先增大后减小的趋势。例如，DHPBO－10%纤维的 IFSS 达到 18.87 MPa，相对于 PBO 纤维增加了 92.55%，

表 4　PBO、DHPBO 纤维与环氧树脂的 IFSS

Table 4　IFSS of the PBO and DHPBO fiber/epoxy resin

Sample	PBO	DHPBO－5%	DHPBO－10%	DHPBO－20%	DHPBO－50%
IFSS/ MPa	9.80	16.83	18.87	17.43	15.32
Relative increment to PBO fiber /%	—	71.73	92.55	77.85	56.33

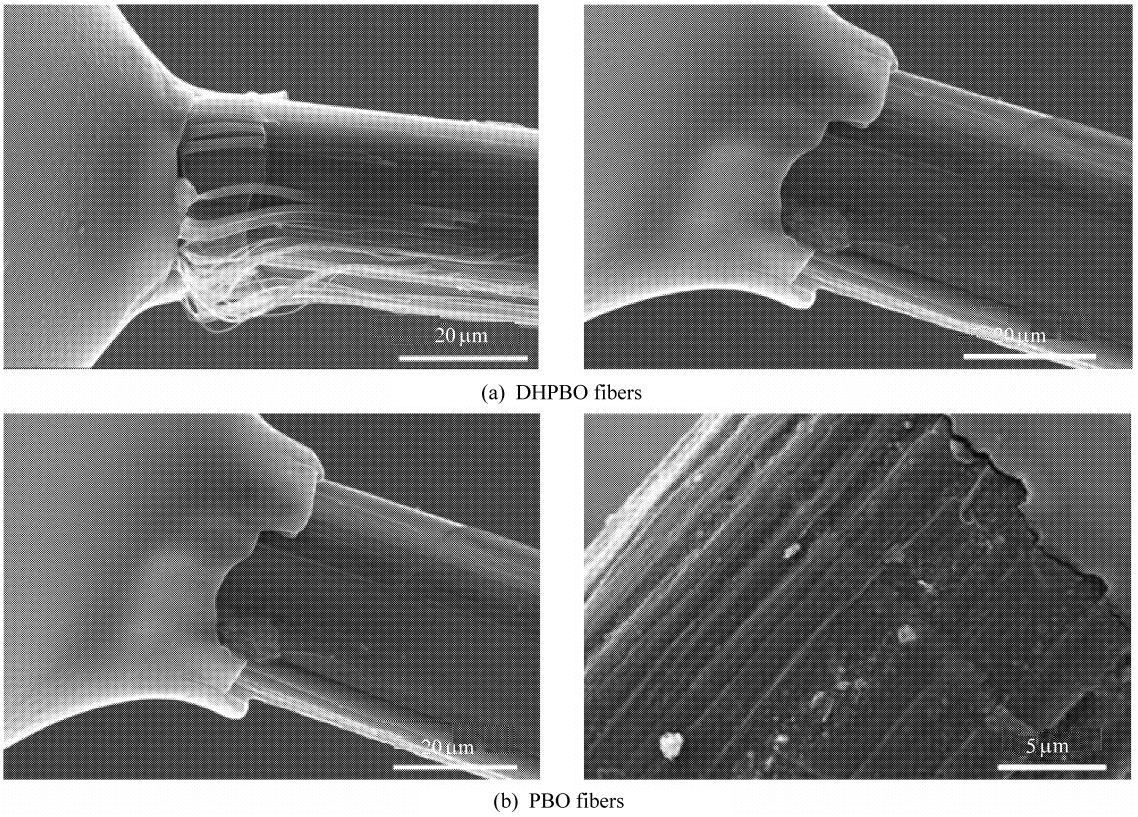

图 5　微脱粘后 DHPBO 及 PBO 纤维的表面形貌

Fig. 5　SEM micrographs of the pull-out DHPBO and PBO fibers

而 DHPBO－50%纤维的 IFSS 又降到 15.32 MPa。出现这种现象也许与 DHPBO 纤维的拉伸断裂强度在高羟基含量时下降有关，即可能微球未完全剥离时纤维即被拉断。总的来说，相对于 PBO 纤维，DHPBO 纤维都表现出了优异的界面剪切强度。

2.5　微脱粘试验后的纤维表面形貌

对微脱粘实验后的纤维表面进行 SEM 观察，如图 5 所示。从图中可以看出：DHPBO 纤维从环氧树脂基体脱出后，纤维表面黏附有比较多的环氧树脂且纤维表面有微小破坏；而 PBO 纤维从环氧树脂基体脱出后，界面分离明显，纤维表面几乎无环氧树脂残留。这说明羟基基团的引入显著提高了纤维的表面活性，从而增加了纤维与基体材料之间的界面粘结性能，使复合材料由原来的界面破坏变为基体的部分破坏[13]。

3　结　论

(1) 以 DHTA 代替部分 TPA 与 DAR 进行共聚获得了大分子链上含有羟基的改性 PBO 聚合物，并通过液晶纺丝制得 DHPBO 纤维。DHPBO 纤维在 DHTA 含量为 10%(摩尔含量) 时仍具有优良的力学性能。

(2) 羟基基团引入 PBO 大分子链后，DHPBO 纤维对水和乙醇的接触角均随 DHTA 含量的增加而下降。含 50 mol% DHTA 时，纤维对水和乙醇的接触角分别由 PBO 纤维的 71.4°和 37.2°减小到 59.8°和 27.8°。纤维的表面自由能随 DHTA 含量的增加而增大，这表明羟基基团的引入，提高了

PBO 纤维的浸润性能。

（3）DHPBO 纤维与环氧树脂的界面粘结性能明显改善，界面剪切强度明显增大，其破坏形式由原来的界面破坏变成复合材料基体的部分破坏。

参考文献：

[1] Wolfe J F, Arnold F E. Synthesis and thermal properties of para-aromatic polymers with 2, 6-benzobisoxazole units in the main chain [J]. Macromolecules, 1981, 14: 909-915.

[2] 黄友河，詹怀宇，周雪松，等. PBO 纤维化学法表面改性的研究[J]. 中国造纸学报，2005，20(2)：23-26.
Huang Youhe, Zhan Huaiyu, Zhou Xuesong, et al. Chemical modification of the surface of PBO fibers [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2005, 20(2): 23-26.

[3] Wu G M, Shyng Y T. Surface modification and interfacial adhesion of rigid rod PBO fiber by methanesulfonic acid treatment [J]. Composites Part A, 2004, 35: 1291-1300.

[4] Wu G M. Oxygen plasma treatment of high performance fibers for composites [J]. Mater Chem Phys, 2004, 85(1): 81-87.

[5] 李瑞华，黄玉东，龙　军，等. PBO 纤维表面空气冷等离子体改性[J]. 复合材料学报，2003，20(3)：102-106.
Li Ruihua, Huang Yudong, Long Jun, et al. Air cold plasma modification on PBO fiber surface [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(3): 102-106.

[6] 周雪松，刘丹丹，王　宜，等. 氩气低温等离子体处理对 PBO 纤维的表面改性[J]. 高分子材料科学与工程，2005，21(2)：185-188.
Zhou Xuesong, Liu Dandan, Wang Yi, et al. Study on the surface modification of PBO fiber by the technology of Ar low-temperature plasma [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(2): 185-188.

[7] 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 and surface wettability [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 264: 431-445.

[8] 王　斌，金志浩，丘哲明，等. 电晕处理对高性能 PBO 纤维的表面性能及其界面粘结性能的影响[J]. 复合材料学报，2003，20(4)：101-106.
Wang Bin, Jin Zhihao, Qiu Zheming, et al. Effect of corona treatment on the surface and interfacial adhesion properties of high performance poly(p-phenylene benzoxazole)(PBO) fiber [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(4): 101-106.

[9] 王　斌，金志浩，丘哲明，等. 偶联剂对 PBO 纤维/树脂界面粘结性能的影响[J]. 西安交通大学学报，2002，36(9)：975-978.
Wang Bin, Jin Zhihao, Qiu Zheming, et al. Effect of coupling agent on interfacial adhesion of poly(p-phenylene benzoxazole) fiber/epoxy matrix composites[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2002, 36(9): 975-978.

[10] 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.
Liu Xindong, Qiu Zheming, Wang Bin, et al. The surface analysis and surface treatment of PBO fiber [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2002, 25(2): 70-73.

[11] 金俊弘，李　光，江建明. 聚苯撑苯并二噁唑(PBO)的合成[J]. 东华大学学报：自然科学版，2002，28(6)：125-128.
Jin Junhong, Li Guang, Jiang Jianming. Synthesis of poly(p-phenylene benzoxaozle) (PBO) [J]. Journal of Donghua University: Natural Science Edition, 2002, 28(6): 125-128.

[12] 何　慧，沈家瑞. 用接触角法测量聚合物共混体系的表面性能[J]. 合成材料老化与应用，2002(1)：1-3.
He Hui, Shen Jiarui. Measurement of surface properties of polymer blends by using contact angle methods [J]. Synthetic Materials and Application, 2002(1): 1-3.

[13] 金俊弘，罗开清，江建明，等. 离子基团对 PBO 纤维的表面性能及其界面粘结性能的影响[J]. 复合材料学报，2006，23(6)：69-74.
Jin Junhong, Luo Kaiqing, Jiang Jianming, et al. Effect of ionic groups on the surface and the interfacial adhesion properties of poly(p-phenylene benzoxazole) (PBO) fiber [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(6): 69-74.