复合材料学报 第23卷 第6期 12月 2006年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 23 No. 6 December 2006

文章编号: 1000-3851(2006)06-0069-06

离子基团对 PBO 纤维的表面性能及其界面粘结性能的影响

金俊弘, 罗开清, 江建明, 杨胜林, 李 光*
(东华大学 纤维材料改性国家重点实验室 上海 200051)

摘 要: PBO 作为增强纤维存在与环氧树脂基体界面粘结性能差的问题。通过在聚合过程中添加少量 5-磺酸钠-间苯二甲酸部分替代对苯二甲酸与 4, 6-二氨基间苯二酚盐酸盐进行共聚, 合成了大分子链上含有离子基团的 SPBO 共聚物, 并制得 SPBO 初生纤维。通过接触角测试和 XPS 研究了纤维的表面性能, 通过微脱粘实验和 SEM 评价了纤维与环氧树脂基体的界面粘结性能。结果表明: 与 PBO 纤维相比, SPBO 纤维表面浸润性能提高, 表面含氮、氧量均增加, 与环氧树脂的界面剪切强度从 8.2 MPa 提高到 10.1 MPa, 提高了 23%。

关键词: 离子基团; SPBO 纤维; 表面性能; 界面剪切强度
中图分类号: O0631.1 **文献标识码**: A

Effect of ionic groups on the surface and the interfacial adhesion properties of poly(p-phenylene benzoxazole) (PBO) fiber

JIN Junhong, LUO Kaiqing, JIANG Jianming, YANG Shenglin, LI Guang*
(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: The modified poly(p-phenylene benzoxazole) (PBO) containing ionic groups in polymer chains (sulfonated poly p-phenylene benzoxazole, SPBO) was obtained by copolymerization from 1, 3-diamino-4, 6-dihydroxybenzenedihydrochloride (DAR) and terephthalic acid (TPA), with addition of certain amounts of 5-sulfoisophthalic acid monosodium salt in replace of TPA, in polyphosphoric acid. The SPBO fiber was obtained for the first time through a dry-jet wet-spinning technique. After incorporation of ionic groups into PBO macromolecular chains, the wetting properties of PBO fiber are improved. The contact angles of water and ethanol on PBO fiber surface decrease from 71.4° and 37.2° to 66.3° and 30.6° respectively. And the surface free energy of SPBO fiber increases to 38.9 mJ·m^{-2}, which is 9.6% higher than that of PBO fiber. XPS analysis shows that the surface nitrogen-to-carbon ratio is increased from 0.0157 to 0.0471 and oxygen-to-carbon ratio is increased from 0.2331 to 0.3070, and the ionization energy (or binding energy) of C_{1s} and O_{1s} decreases. The interfacial shear strength (IFSS) was determined by the microbond pull out test. The introduction of ionic groups leads to a 23% increase in IFSS from 8.2 MPa for PBO/epoxy to 10.1 MPa for SPBO/epoxy. In addition, the surface morphology of the pull-outed PBO and SPBO fibers was observed by scanning electron microscopy. It is found that the failure mode changed from fiber/matrix interface adhesive failure to partly cohesive failure mode.

Keywords: ionic groups; SPBO fiber; surface property; interfacial shear strength

聚苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维具有高比强度、高比模量、耐高温及阻燃特性, 它被认为是新型先进复合材料的优良增强纤维。由于 PBO 纤维表面光滑, 不含极性基团, 与树脂基体粘结强度较差, 界面剪切强度低, 这将限制其作为增强纤维在复合材料领域的广泛应用。提高 PBO 纤维与树脂基体的粘结性能已成为这一领域的研究重点。目前已尝试多种对 PBO 纤维表面改性的方法, 如用甲基磺酸和电晕处理 PBO 纤维[1,2], 使其界面剪切强度(IFSS)分别提高了 22%和 28.8%。利用偶联剂、

收稿日期: 2006-01-16; **收修改稿日期**: 2006-05-19
基金项目: 新世纪优秀人才支持计划(NCET-04-0417)
通讯作者: 李 光, 教授, 主要从事化纤及高分子材料的功能化、高性能纤维材料研究 E-mail: lig@dhu.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

电晕处理[3,4]以及等离子体处理方法[5-7]均可使PBO纤维/环氧树脂界面剪切强度得到提高。

本文中通过在PBO大分子链上引入离子基团，探讨了极性离子基团对其表面性能的影响。通过在聚合过程中添加少量5-磺酸钠-间苯二甲酸代替部分对苯二甲酸与4，6-二氨基间苯二酚盐酸盐进行共聚，合成了SPBO聚合物，并纺制了SPBO初生纤维。研究了PBO和SPBO纤维表面性能及其与环氧树脂的界面粘结性能。

1　实验部分

1.1　PBO、SPBO纤维的制备

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，按文献[8]的方法聚合得到PBO聚合物(特性黏度为28.44 dL/g)；添加一定量的5-磺酸钠-间苯二甲酸(SIPA)，使各单体的摩尔比为DAR∶TPA∶SIPA = 1.000∶0.985∶0.015，以同样的方法聚合制得磺酸基团含量为1.5 %(摩尔含量)的SPBO(特性黏度为17.44 dL/g)，PBO及SPBO的化学结构单元如图1所示。

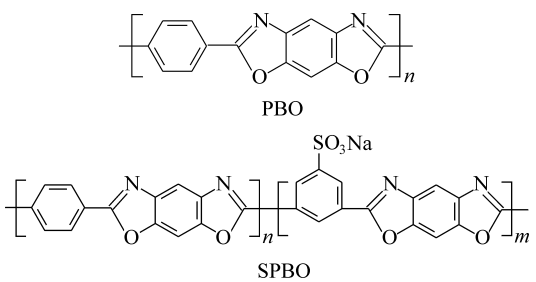

图1　PBO、SPBO聚合物的化学结构

Fig.1　Chemical structure of PBO and SPBO

将聚合的PBO/PPA、SPBO/PPA液晶溶液通过螺杆挤出机进一步反应并挤出、干喷湿纺成型得到PBO纤维(拉伸强度为4.37 GPa)和SPBO纤维(拉伸强度为2.65 GPa)。纺丝工艺为：螺杆三区温度分别为160、170、180 ℃，挤出压力维持在12 MPa左右，所用喷丝板为18孔，喷丝孔直径为0.3 mm，喷丝孔距凝固浴的距离为5～30 cm，凝固浴为10 wt %稀磷酸，卷绕速度为60 m/min。将卷绕得到的纤维再用水清洗，干燥后得到金黄色的PBO、SPBO纤维。

1.2　红外光谱分析

在Nicolet 20sx B型傅立叶变换红外光谱仪上，使用KBr压片法对所得产物进行测试。

1.3　接触角及表面自由能的测定

采用OCA40型接触角测定仪，直接测定水和乙醇在PBO、SPBO纤维表面上的接触角，根据Young方程及其调和方程[9]，计算PBO、SPBO纤维的表面自由能、极性分量和非极性分量

$$\sigma_s = \sigma_{ls} + \sigma_l \cos\theta \qquad (1)$$

式中：σ_l为与液体的饱和蒸气成平衡时液体的表面张力(或表面自由能)；σ_s为与该液体的饱和蒸气成平衡时固体的表面自由能；σ_{ls}为固液之间的界面张力。当固体与液体之间同时存在着分散力和极性力的相互作用时，则固体的表面自由能σ可表示为

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p \qquad (2)$$

其中：极性分量σ^p包括偶极和氢键的相互作用，其值的大小受表面极性因素的影响；非极性分量σ^d包括非极性分子之间的相互作用，通常受密度的影响。为了测定σ^p和σ^d两个分量，需要两个已知σ_l^d和σ_l^p的参比液。测此两种液体在固体表面上的接触角，分别将液体的表面自由能和接触角的数据代入下列调和方程：

$$\sigma_{ls} = \sigma_s + \sigma_l - \frac{4\sigma_l^d\sigma_s^d}{\sigma_l^d + \sigma_s^d} - \frac{4\sigma_l^p\sigma_s^p}{\sigma_l^p + \sigma_s^p} \qquad (3)$$

通过一定的计算程序即可计算出结果，从而得到PBO、SPBO纤维的表面自由能σ和极性及非极性分量σ^p、σ^d。本实验中选用水和乙醇作为参比液，其表面自由能参数如表1所示。

表1　水和乙醇的表面自由能

Table 1　The surface free energy of water and alcohol

Contact medium	Surface free energy/ (mJ·m^{-2})		
	σ	σ^d	σ^p
Ethanol	23.7	19.3	4.4
Water	72.1	19.9	52.2

1.4　XPS

使用Microlab 310F型X射线光电子能谱仪；测试条件为Mg靶，阳极电压15 kV，真空度为133 ×10^{-8} Pa。实验取得的XPS图谱采用高斯函数进行非线性最小二乘曲线拟合，用微机进行图谱解析。

1.5　微脱粘试验

以环氧树脂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

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

维被环氧树脂微球包埋的试样。脱粘试验在单纤维强力试验机上进行，选择下降速度为 1 mm/min。微球脱粘示意图如图 2，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。

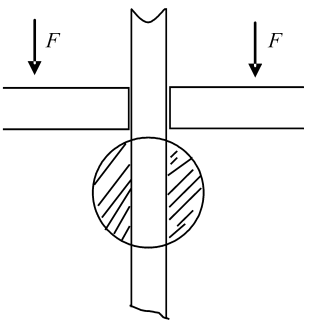

图 2　微脱粘试验示意图

Fig. 2　Schematic drawing of microbond test

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

$$\tau = \frac{F}{\pi dl} \tag{4}$$

式中：F 为脱粘力；d 为纤维直径；l 为纤维包埋长度。

1.6　纤维表面 SEM 观察

利用 SEM (Joel Jsm-5600LV) 观察了经过微脱粘测试后的 PBO、SPBO 纤维表面的环氧树脂残留情况。

2　结果与讨论

2.1　PBO、SPBO 的红外光谱分析

比较 SPBO 和 PBO 的红外光谱(图 3)，可以发现二者的谱图几乎完全一致。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 键的面外弯曲振动峰。所不同的是 SPBO 在 625 cm^{-1} 处有个很明显的吸收峰，该峰对应于 C—S 键的吸收峰，说明离子基团已成功引入到聚合物大分子链上。

2.2　PBO、SPBO 纤维的表面浸润性能

测定水和乙醇在 PBO、SPBO 纤维表面上的接触角，每个样品测 3 次，取平均值，将结果列于表 2 中。从表 2 中数据可以看出，水和乙醇在 SPBO 纤维表面的接触角均小于在 PBO 纤维表面上的接触角，表明 SPBO 纤维对水和乙醇的浸润性明显提高。

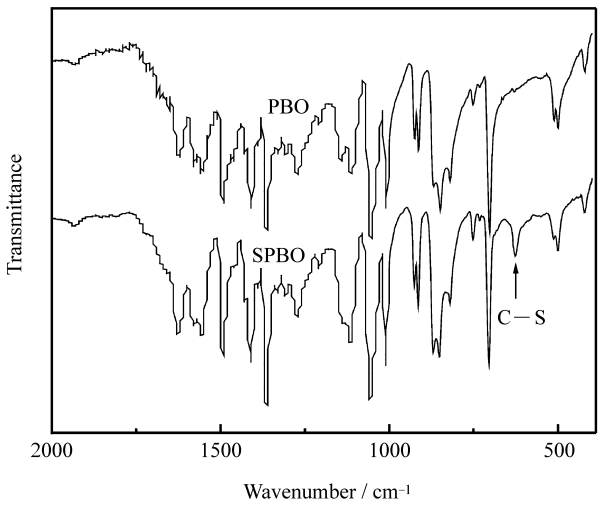

图 3　SPBO 和 PBO 的红外光谱图

Fig. 3　FTIR spectrum of SPBO and PBO

表 2　PBO、SPBO 纤维的接触角

Table 2　The measured contact angles of PBO and SPBO fibers

Sample	Contact angle/ (°)	
	Water	Ethanol
PBO	71.4	37.2
SPBO	66.3	30.6

固体表面一般可分为高能表面和低能表面两类，由于高分子材料的表面自由能一般都低于 0.1 J/m^2，所以高分子材料属于低能表面。调和方程即式(3)尤其适合低能表面体系，结合式(1)、式(2)及测得的接触角数据可以计算出以水和乙醇作为参比液的 PBO、SPBO 纤维的表面自由能、极性分量和非极性分量。表 3 给出了计算结果，从表中可以看出 SPBO 具有比 PBO 高的表面自由能，从 35.5 mJ/m^2 增加到 38.9 mJ/m^2，且极性分量 σ^p

表 3　PBO、SPBO 纤维的表面自由能

Table 3　The calculated surface free energy for PBO and SPBO fibers

Sample	Surface free energy/ (mJ·m^{-2})		
	σ	σ^d	σ^p
PBO	35.5	9.03	26.46
SPBO	38.9	9.70	29.24

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

增加的程度大于非极性分量 σ^d。这可归因于离子基团($NaSO_3^-$)引入大分子主链之后，使纤维表面极性基团增加，提高了纤维的表面自由能，从而使 SPBO 纤维显示出了较好的浸润性能。

2.3　PBO、SPBO 纤维表面的化学组成

使用 XPS 测定了 PBO、SPBO 纤维表面的化学组成，各元素的含量变化如表 4 所示。与 PBO 纤维相比，SPBO 纤维表面上 O、N 元素含量都明显提高，且 N 元素含量增幅较大。可见，离子基团($NaSO_3^-$)引入大分子主链之后，纤维表面化学组成发生了一些变化，这与 SPBO 纤维表面自由能的提高一致。另外，纤维表面的 O/C、N/C 比例与利用分子结构式计算的理论比例(0.142)相差较大，这与 PBO 纤维的"皮芯"结构有关，PBO 纤维的组成从皮层到芯部呈一定的梯度变化。Chau 等[10]认为 PBO 纤维皮层由 0.8 μm 致密微纤组成，是 PBO 从浆液到凝固及拉伸形成纤维过程的结果。

表 4　PBO、SPBO 纤维表面化学组成

Table 4　The surface element composition of PBO and SPBO fibers

Sample	Atomic fraction/ %			Atomic ratio	
	C	O	N	O/C	N/C
PBO	80.075	18.667	1.258	0.2331	0.0157
SPBO	73.849	22.671	3.480	0.3070	0.0471

此外，还比较了 PBO、SPBO 的 C_{1s} 和 O_{1s} 光电子能谱(图 4)。对于 PBO 的 C_{1s} 和 O_{1s} 主峰而言，SPBO 的 C_{1s} 和 O_{1s} 主峰均产生了不同程度的结合能位移，且 C_{1s} 和 O_{1s} 的结合能均减小。可以归结为离子基团的存在，可能会改变原来处于电中性的共轭 π 电子云体系，从而使一些原子的结合能发生变化，由此会引发纤维表面的活化。

2.4　PBO、SPBO 纤维/环氧树脂的界面粘结性能

微脱粘法测量纤维/树脂的界面剪切强度已经是被公认的一种简单可行的方法。图 5 是微脱粘试验时的脱粘力 F 与纤维包埋面积的关系。可以看出，由微脱粘试验得到的数据具有较大的离散性，这可能是因为纤维表面存在缺陷，同时纤维直径和包埋长度的变化也会对它们有影响。尽管如此，SPBO 纤维的脱粘力仍然明显大于 PBO 纤维，通过计算可以得到 PBO 纤维的界面剪切强度为 8.2 MPa，而 SPBO 纤维的界面剪切强度达到了 10.1 MPa，增加了 23 %。这是由于离子基团的存在增加了纤维表面的活性基团，提高了纤维表面的浸润性，能被环氧树脂更好地浸润，从而提高了界面粘结性能。尽管所得结果并不真正代表复合材料中的局部应力状态，但它还是给界面性能提供了有效的预测。

2.5　复合材料破坏形貌的 SEM 观察

对微脱粘实验后的纤维表面进行 SEM 观察，如图 6 所示。可以看出，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；而 SPBO 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。这说明 SPBO 纤维与环氧树脂之间的粘结性能得到了提高，由原来的复合材料界面破坏变为复合

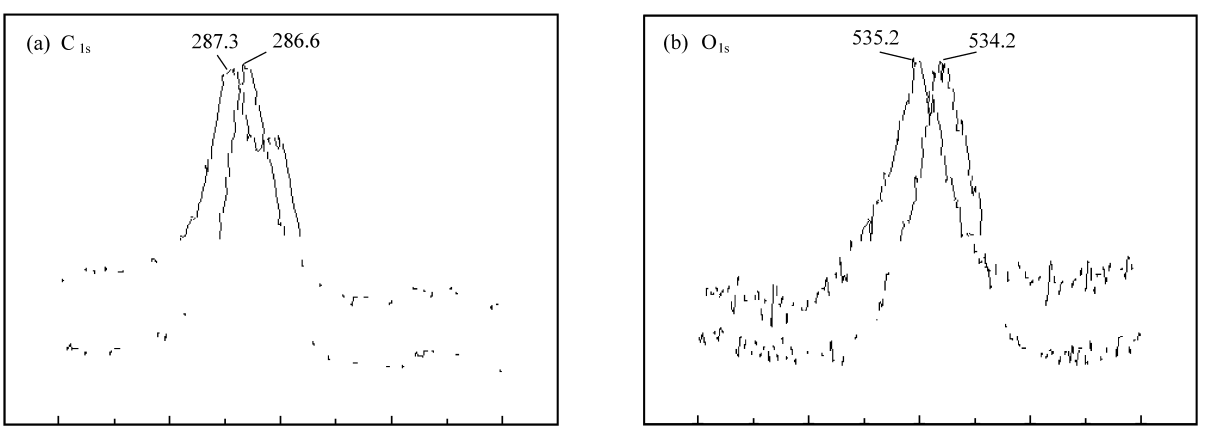

图 4　PBO、SPBO 纤维的光电子能谱

Fig. 4　XPS spectra of PBO and SPBO fibers

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

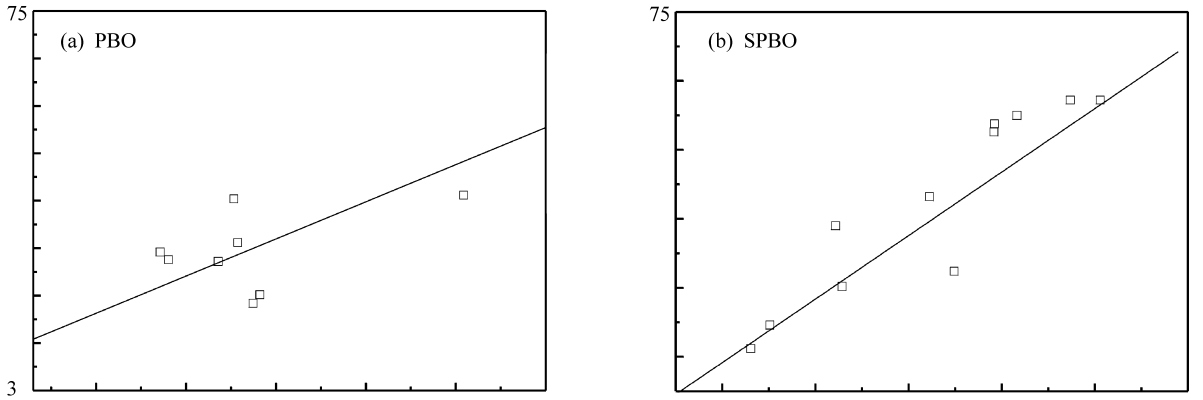

图 5 纤维/环氧树脂脱粘力与纤维包埋面积之间的关系

Fig. 5 Plots of pull-out force vs embedded area for PBO fibers/epoxy and SPBO fibers/epoxy composites

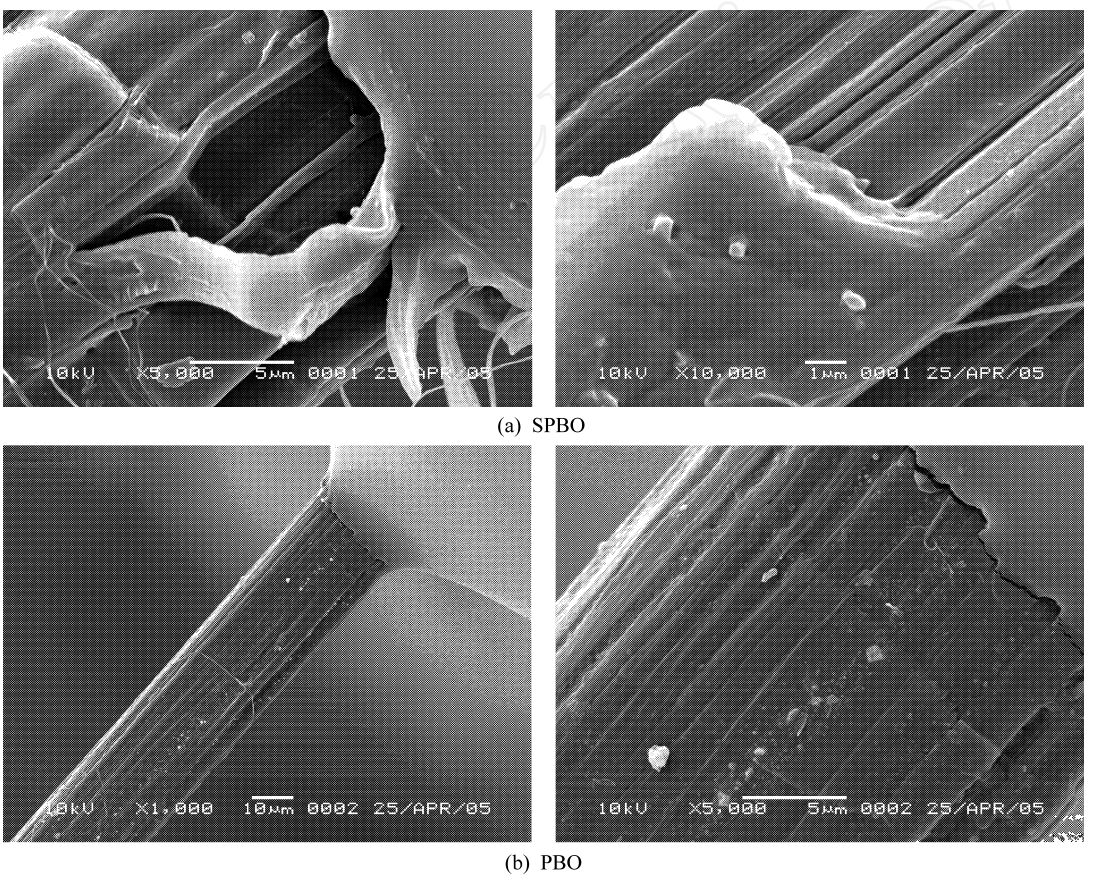

图 6 微脱粘实验后纤维表面的 SEM 图像

Fig. 6 SEM micrographs of the pull-outed SPBO and PBO fibers

材料基体的部分破坏。这种破坏方式的变化可以归结为离子基团的引入对界面粘结性能的贡献。

3 结 论

(1) 通过在 PBO 大分子链上引入离子基团的方法，首次合成了含有极性离子基团的 SPBO 聚合物，通过液晶纺丝制得了强度为 16.9 cN/dtex 的 SPBO 纤维。

(2) 离子基团($NaSO_3^-$)引入 PBO 大分子主链之后，SPBO 纤维对水和乙醇的接触角分别由

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

PBO 纤维的 71.4°和 37.2°减小到了 66.3°和 30.6°，纤维的表面自由能亦从 PBO 纤维的 35.5 mJ/m^2 增加到了 38.9 mJ/m^2，且极性分量增加的程度大于非极性分量。通过引入离子基团，使 PBO 纤维的浸润性能得到了改善。

(3) 微脱粘测试表明，SPBO 纤维与环氧树脂的界面剪切强度较 PBO/环氧树脂增加了 23%，达到了 10.1 MPa。复合材料破坏形貌的 SEM 分析显示纤维界面粘结性能明显改善，由原来界面破坏变成复合材料基体的部分破坏。

参考文献：

[1] 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.

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

[3] 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.

[4] 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.

[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] 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.

[9] 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.

[10] Chau C C, Blackson J. Kink bands and shear deformation in polybenzobisoxazole fibres [J]. Polymer, 1995, 36(13): 2511 - 2515.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net