

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.06.008

含氯共聚改性PBO纤维的制备及性能

梁晨, 张殿波, 钟蔚华, 刘薇, 刘群, 孟昭瑞, 肖作旭, 刘宗法, 郭程, 彭宪宇, 代勇, 白金旺, 陈湘栋

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要: 在紫外辐照作用下, 聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维结构中的噁唑环易开环, 致使纤维力学性能大幅损失, 且PBO分子链上缺乏极性基团, 不易与树脂有效结合黏附。为解决PBO纤维耐紫外老化性能差和界面结合性能低的问题, 使用原位化学共聚的方式合成含氯改性PBO聚合物, 并采用干喷湿纺工艺纺制2,5-二氯对苯二甲酸(TACl)-PBO改性纤维。研究了含氯单体TACl对PBO纤维分子结构、耐紫外老化性能以及与环氧树脂界面结合性能的影响。结果表明, PBO纤维的拉伸强度为34.5 cN/dtex, 添加物质的量分数为10%, 15%和20%的TACl后, 改性纤维的拉伸强度分别为30.8, 32.0, 28.7 cN/dtex。经过紫外辐照老化240 h后, PBO纤维结晶度下降10.1%, 拉伸强度保留率仅为31.4%, 而TACl物质的量分数为20%的TACl-PBO (20%TACl-PBO)纤维结晶度仅下降1.5%, 拉伸强度保留率仍为72.7%。在PBO大分子链上引入氯基团以后, 纤维的界面剪切强度(IFSS)明显提高, PBO纤维的IFSS仅为14.4 MPa, 而20%TACl-PBO纤维的IFSS达到25.2 MPa, 与PBO纤维相比提升了75%。以上结果表明, 制备的TACl-PBO纤维具有较好的耐紫外老化性能和界面结合性能。

关键词: 聚对苯撑苯并二噁唑纤维; 化学共聚; 耐紫外老化性能; 界面结合性能

中图分类号: TQ342+.73 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)06-0057-08

Preparation and properties of chlorine-containing copolymerized modified PBO fibers

LIANG Chen, ZHANG Dianbo, ZHONG Weihua, LIU Wei, LIU Qun, MENG Zhaorui, XIAO Zuoxu, LIU Zongfa,

GUO Cheng, PENG Xianyu, DAI Yong, BAI Jinwang, CHEN Xiangdong

(Institute 53 of China North Industries Group, Jinan 250031, China)

Abstract : Under UV irradiation, the oxazole ring in the structure of poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) fibers is prone to open, resulting in a substantial loss of fiber mechanical properties. The lack of polar groups on the molecular chain of PBO makes it difficult to bond with the resin effectively. To enhance the UV aging resistance and interfacial bonding properties of PBO fibers, chlorine-containing modified PBO polymers were synthesized via in situ chemical copolymerization and 2, 5-dichloroterephthalic acid (TACl)-PBO modified fibers were produced through the dry jet-wet spinning process. The effects of the chlorinated monomer TACl on the fibers' molecular structure, UV aging resistance, and interfacial bonding properties with epoxy resin were studied. The results indicate that the tensile strength of PBO fibers is 34.5 cN/dtex, while the strengths of modified fibers added by TACl with mole fraction of 10%, 15%, 20% are 30.8, 32.0, 28.7 cN/dtex, respectively. After 240 h UV aging, PBO fibers experience 10.1% decrease in crystallinity, and the tensile strength retention is only 31.4%. In contrast, the crystallinity of 20%TACl-PBO (TACl-PBO with TACl mole fraction of 20%) fibers decrease by just 1.5%, with the tensile strength retention of 72.7%. The introduction of chlorine groups in the PBO macromolecular chains significantly increases interfacial shear strength (IFSS) of the fiber, the IFSS of PBO fiber is only 14.4 MPa, while the IFSS of 20%TACl-PBO fiber is 25.2 MPa, which increases by 75% compared with that of PBO fibers. Overall, the prepared TACl-PBO fibers demonstrate better UV aging resistance and interfacial bonding properties.

Keywords : poly(p-phenylene benzobisoxazole) fiber ; chemical copolymerization ; UV aging resistance ; interfacial bonding property

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3707900), 山东省高等学校青创科技支持计划(2024KJH100)

通信作者: 钟蔚华, 研究员, 主要从事高性能纤维合成以及纤维增强复合材料研究工作

收稿日期: 2025-03-10

引用格式: 梁晨, 张殿波, 钟蔚华, 等. 含氯共聚改性PBO纤维的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(6): 57-64.

LIANG Chen, ZHANG Dianbo, ZHONG Weihua, et al. Preparation and properties of chlorine-containing copolymerized modified PBO fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(6): 57-64.

聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维具有出色的力学性能和化学稳定性以及优异的耐热与阻燃特性^[1],被广泛应用于安全防护、航空航天、体育及运输等多领域^[2-4]。但是PBO纤维的紫外光稳定性非常差^[5-6],暴露在340 nm紫外线下310 h后,拉伸强度保持率仅为44.17%^[7]。使用PBO纤维制备的防护制品常存在使用年限未到,性能即出现严重下降的情况^[8-9]。此外,PBO纤维具有光滑的表面,PBO分子链上缺乏极性基团^[10-11],这些特征使得PBO纤维与环氧树脂间的界面剪切强度(IFSS)仅为8.18 MPa^[12-13],层间纤维无法正向协同传递应力,不利于PBO纤维在复合材料中的应用。

近年来,研究人员常用表面改性以及化学共聚改性两大类改性方法,来同时改善PBO纤维的界面结合性和耐紫外老化性。表面改性是在已有PBO纤维基础上于纤维表面负载仿生多巴胺(PDA)-氧化石墨烯(GO)^[14]、PBO-SiO₂-GO^[15]、PDA-TiO₂^[16]、端氨基苯酐亚胺(NDI)^[17]、八铵化笼形倍半硅氧烷(POSS)/TiO₂^[18]等介质。化学共聚改性则主要是在合成阶段额外添加单羟基对苯二甲酸^[19]、2,5-二羟基对苯二甲酸^[20]等第三单体,纺制成共聚改性PBO纤维,达到同时提升PBO纤维的界面黏附性及光稳定性的效果。前者虽然耗时更短,但不适宜规模化生产。

2,5-二氯对苯二甲酸(TACl)在苯环的2位和5位上含有氯基团,形成两个碳氯单键。因碳氯单键解离能低于碳氧单键解离能^[21-24],将氯基团引入PBO分子链后,当纤维受到紫外辐照作用时,TACl结构中的碳氯单键会优先断裂消耗能量,进而减少PBO结构中噁唑环上碳氧单键的断键,降低紫外光对PBO纤维的损伤,对PBO纤维耐紫外老化性能提升起到了至关重要的作用。此外,氯基团的极性可以进一步提升纤维的界面黏附性,增加其与树脂之间的结合能力^[25-26]。笔者使用原位化学共聚的方式合成含氯改性PBO聚合物,并采用干喷湿纺工艺纺制改性TACl-PBO纤维。采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、力学性能测试及IFSS测试等多种分析手段,研究了引入含氯第三单体对PBO纤维的分子结构、耐紫外老化性能以及界面性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

4,6-二氨基间苯二酚盐酸(DAR·2HCl):纯度≥

99.59%,常州市阳光药业有限公司;

对苯二甲酸(TPA):粒径<10 nm,中国石化扬子石油化工有限公司;

TACl:纯度>98%,上海源叶生物科技有限公司;

二水合氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O):纯度>98%,国药集团化学试剂有限公司;

五氧化二磷(P₂O₅):纯度>98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

多聚磷酸(PPA):PPA中P₂O₅浓度为82%~86%,山东辉安化工有限公司;

618[®](E-51)环氧树脂:环氧值为0.43~0.48,南通星辰合成材料有限公司;

丙酮:纯度>98%,国药集团化学试剂有限公司;

三乙烯四胺:纯度>98%,国药集团化学试剂有限公司。

本实验中使用的所有化学物质均直接使用,未经进一步处理。

1.2 主要仪器及设备

聚合纺丝一体化设备:自主设计;

热台偏光显微镜:XPR-550C,上海蔡康光学仪器厂;

X射线光电子能谱(XPS)仪:ESCALAB Xi+,美国Thermo Scientific公司;

FTIR仪:iS50 FT-IR,美国Thermo Scientific公司;

XRD仪:EMPYREAN,荷兰帕纳科公司;

电子单纤维强力仪:YG005N,南通宏大实验仪器有限公司;

氙弧灯试验箱:Q-SUN Xe-3-HS,美国Q-Lab公司;

纤维界面性能测试仪:HM410,日本东荣株式会社。

1.3 实验样品的制备

1.3.1 原位共聚制备PBO及TACl-PBO聚合物

在40 L聚合釜中将1.627 kg的DAR·2HCl(7.6 mol)和1.263 kg的TPA(7.6 mol)混合在8.136 kg的PPA中。以14 g SnCl₂·2H₂O作为抗氧化剂,防止DAR·2HCl被氧化;以2.762 kg P₂O₅作为吸水剂,吸收反应过程中产生的水。反应全程在氮气氛围下进行,先低温搅拌,使各原料初步混合并进一步脱除盐酸盐中的氯化氢,随后在80, 100, 130, 150, 180 °C下分别反应4, 5, 6, 4, 22 h,最终得到暗黄色聚

合物溶液。按TACl代替TPA的物质的量分数,将获得的改性PBO共聚物命名为10%TACl-PBO, 15%TACl-PBO, 20%TACl-PBO。表1总结了PBO和TACl-PBO共聚物合成的配方。在所有聚合中,PPA中PBO的固体含量(质量分数)均保持为13.5%。TACl-PBO聚合物的反应方程式如图1所示。

表1 PBO和TACl-PBO共聚物的聚合配方

Tab. 1 Polymerization formula of PBO and TACl-PBO

Samples	DAR· 2HCl mass/kg	TPA mass/ kg	TACl mass/g	SnCl ₂ · 2H ₂ O mass/g	P ₂ O ₅ mass/ kg	PPA mass/ kg
PBO		1.263	0			
10%TACl-PBO		1.137	178.7			
15%TACl-PBO	1.627	1.074	268.1	14	2.762	8.136
20%TACl-PBO		1.011	357.5			

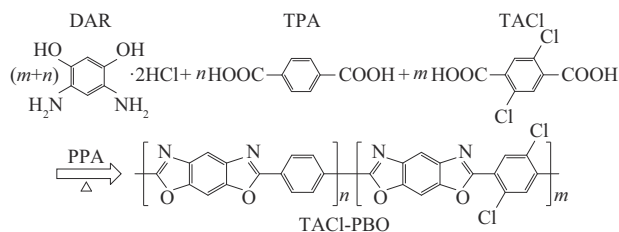


图1 含氯共聚PBO (TACl-PBO)的合成

Fig. 1 Synthesis of chlorine-containing copolymerized PBO (TACl-PBO)

1.3.2 PBO及TACl-PBO纤维的制备

PBO及TACl-PBO纤维是用干喷湿法纺丝工艺纺制的。纺丝所用组件为0.18 mm×0.36 mm,孔数160的喷丝板,纺丝泵规格2.4 cm³。上下阶机螺杆转速分别为20,22 r/min,热风甬道长度为25 cm,热风机与热风系统温度控制在90℃附近。凝固浴组成为30℃的质量分数5%磷酸/水溶液。纤维以50~80 m/min的速度在水洗机轴上缠绕并洗涤,随后在100℃的真空烘箱中干燥。

1.4 测试与表征

液晶形态观察:预聚反应结束后,从预聚取样口取少量保有一定温度的PBO聚合物/PPA溶液,将其置于载玻片与盖玻片之间;沿水平直线方向推碾盖玻片,使聚合物溶液内分子链沿应力方向取向排列;采用热台偏光显微镜,在150℃温度下,观察液晶分子受剪切作用后形成的液晶织构条纹。

XPS分析:采用XPS微探针进行测试,使用单色化Al靶,能量(*E*)为1 486.68 eV。

FTIR表征:采用FTIR仪对紫外辐照前后的PBO及其改性纤维进行衰减全反射红外(ATR-FTIR)

测试,扫描次数8次,扫描波长范围500~4 000 cm⁻¹。

XRD表征:使用XRD仪对紫外辐照前后的PBO及其改性PBO纤维进行测试,选用0.154 1 nm的Cu Kα射靶记录衍射图谱,测试电压为40 kV,扫描速度为0.1°/s,步宽为0.026 3°,测试电流为40 mA。

力学性能测试:参照GB/T 14337-2008,使用电子单纤维强力仪对紫外辐照前后的PBO纤维与改性PBO纤维进行拉伸强度测试;拉伸速度为10 mm/min,夹距设定为20 mm;每种纤维均测试30组数据,并计算平均拉伸强度值。

紫外老化试验:将干燥的PBO纤维均匀平铺在试样架上,试样架平行于灯管放置在氙弧灯试验箱内,灯距离样品距离为320 mm;采用340 nm的窄带辐射,辐照度为(0.51±0.02) W/(m²·nm);黑板温度为(63±3)℃,试验箱温度为(38±3)℃,相对湿度为50%±10%;老化时间为0~240 h,老化期间对PBO纤维进行102 min干燥/18 min喷淋的干湿循环,每隔48 h取出部分PBO纤维避光密封保存,用于后续测试表征。

IFSS测试^[27]:将干燥好的PBO及其改性PBO单纤维固定在长约5 cm的测试纸框上;使用618[#](E-51)环氧树脂、丙酮、三乙烯四胺固化剂按照50:3:5的质量比来调配环氧树脂胶液,将混合均匀的胶液用清孔针点在单丝上形成树脂微球;按照在100, 120, 150℃分别固化1,6,1 h的程序升温固化;采用微脱黏法测试IFSS,如图2所示。

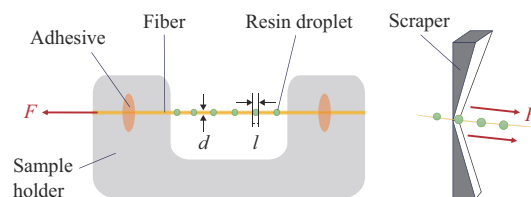


图2 微脱黏法示意图

Fig. 2 Illustration for microdebonding method

采用1 mm/min的夹具下降速度,在纤维界面性能测试仪上进行脱黏试验。记录纤维与环氧树脂微球剥离时最大显示负荷值,并根据式(1)^[28]计算IFSS值。

$$\tau = \frac{F}{\pi dl} \quad (1)$$

式中:*F*为脱黏应力,单位mN;*l*为被包埋PBO纤维长度,单位mm;*d*为被包埋PBO纤维直径,单位mm; τ 为IFSS,单位MPa。

2 结果与讨论

2.1 液晶形态观察

在TACI-PBO的聚合过程中,当共聚体系温度达到110℃时,可以观察到溶液内部在搅拌时出现了黄色荧光,该荧光即代表聚合物体系内形成溶致液晶。高分子液晶态各微区结构在受到剪切力前的取向各不一致。而受剪切力作用后,微区沿力方向取向排列,形成取向均一的结构。应力停止后,取向均一的结构倾向于恢复为各向异性的微区结构,进而形成如图3所示的锯齿状条带织构。将图3a与图3b、图3c、图3d对比可以发现,所有聚合物均能在剪切应力作用下呈现均匀条带织构纹样。这种均匀条纹织构的出现,代表着TACI-PBO聚合物具有较好的分子量。TACI-PBO刚性分子链可以在后续纺丝过程中沿流动方向平行排列,形成高度取向的向列型液晶结构。原本因热运动造成的局部取向混乱被抑制,织构趋向于均匀化,表现为更为清晰的单轴取向特征。这种取向均匀性是保证纤维轴向拉伸强度的基础。

2.2 XPS分析

PBO与TACI-PBO纤维的XPS全谱,以及纤维

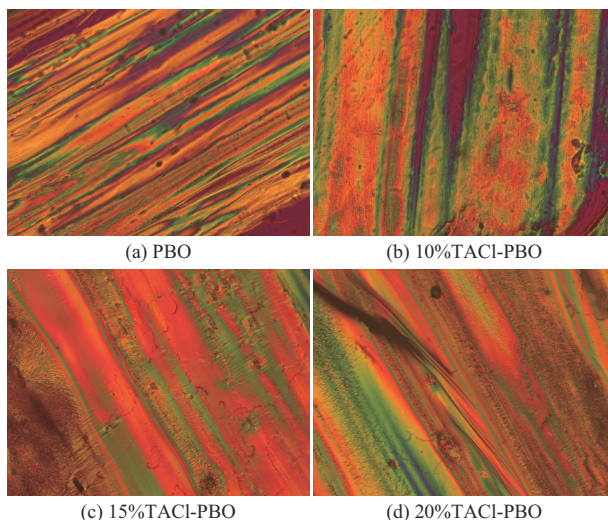


图3 150℃下PBO和TACI-PBO的代表性液晶形态

Fig. 3 Representative liquid crystal morphologies of PBO and TACI-PBO fibers at 150 °C

各元素的精细谱拟合曲线如图4所示。由图4a可见,和PBO纤维一样,TACI-PBO纤维均在284.8, 398.8, 533.8 eV处出现对应C1s, N1s, O1s的三种峰,但在200.7 eV附近,TACI-PBO纤维额外出现Cl2p对应峰。如图4b所示,对TACI-PBO纤维Cl2p光谱进一步分峰拟合发现,引入TACI的改性纤维

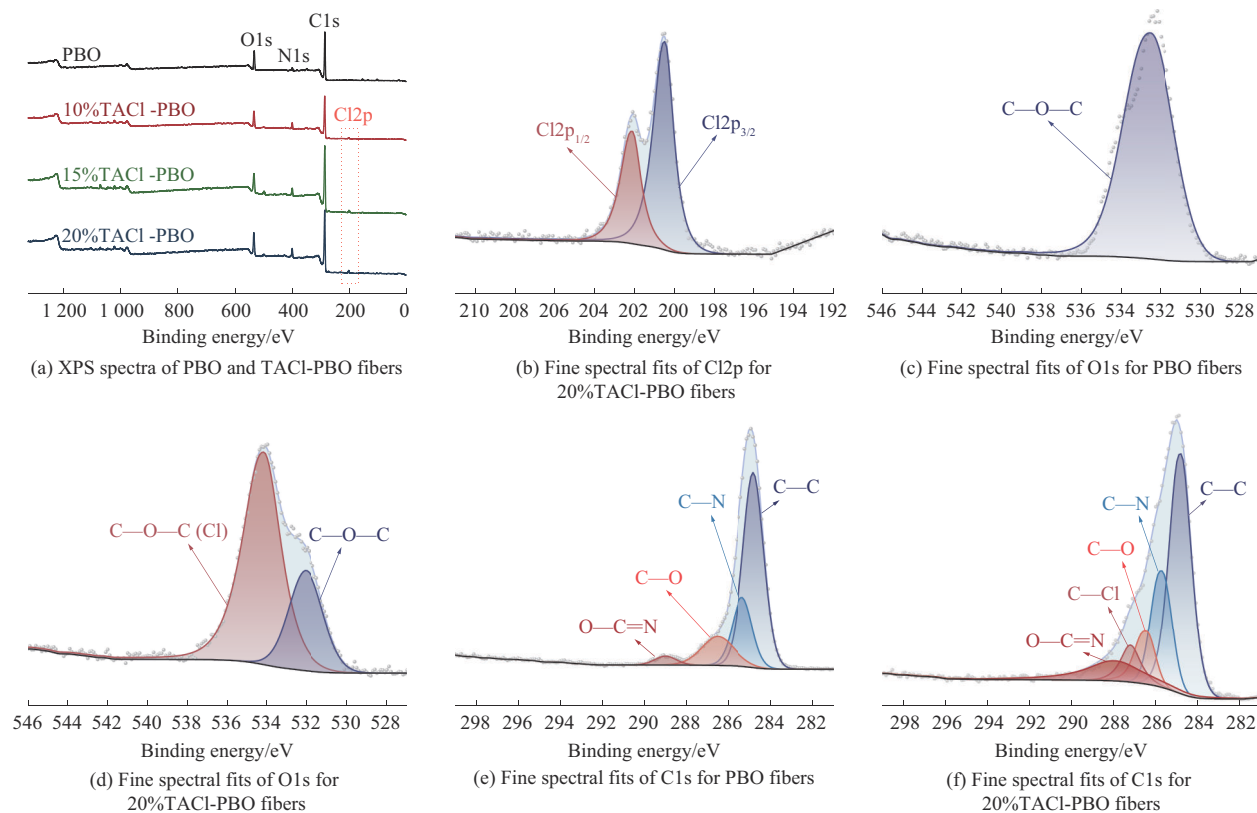


图4 PBO及TACI-PBO纤维的XPS能谱与精细谱图

Fig. 4 XPS energy spectra and fine spectra of PBO and TACI-PBO fibers

在 200.5 eV 处出现 $\text{Cl}2\text{p}_{3/2}$ 峰、在 202.1 eV 处出现 $\text{Cl}2\text{p}_{1/2}$ 峰,证明 Cl 元素成功引入 PBO 中。将图 4c 和图 4d 对比分析发现,PBO 纤维只在 532.5 eV 处出现一个对应 C—O—C 的单峰,而 TACl-PBO 纤维除在 532.1 eV 处出现对应 C—O—C 的特征峰外,还在 534.2 eV 处额外发现另一处峰。分析认为该峰出现的原因是 Cl 的强吸电子作用引发原 C—O—C 对应峰向高结合能方向偏移。对比图 4e 和图 4f 发现,PBO 纤维与 TACl-PBO 纤维的 $\text{C}1\text{s}$ 谱图中均在 284.8, 285.7, 286.6, 288.5 eV 结合能处分别出现对应 C—C, C—N, C—O, O—C=N 的峰,但 TACl-PBO 纤维的 $\text{C}1\text{s}$ 谱在 287.2 eV 结合能附近出现 C—Cl 代表峰,证明 Cl 基团已引入至 PBO 分子链内。通过计算 XPS 全谱图中各元素的峰面积,得到表 2 所示的不同 TACl 含量的 TACl-PBO 纤维元素含量。

表 2 不同 TACl 含量的 TACl-PBO 纤维元素含量

Tab. 2 Fiber element contents of TACl-PBO with different TACl contents

Samples	Element content/%				$w_{(\text{Cl/C})}/\%$
	C1s	O1s	N1s	Cl2p	
PBO	76.31	16.60	7.09		
10%TACl-PBO	76.96	14.35	7.87	0.82	1.07
15%TACl-PBO	77.99	13.71	7.05	1.25	1.60
20%TACl-PBO	77.32	13.43	7.62	1.63	2.10

Note: $w_{(\text{Cl/C})}$ is percentage of ratio of chlorine atom content to carbon atom content.

2.3 FTIR 分析

PBO 和 TACl-PBO 纤维的 ATR-FTIR 谱图如图 5 所示。由于 PBO 和 TACl-PBO 的相似化学结构,图 5 中 4 个纤维试样的谱图非常相似。其中, $1\,615\text{ cm}^{-1}$ 处为 C=N 吸收峰, $1\,410\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,113\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环上 C—C 的骨架振动峰。不同的是 TACl-PBO 在 $1\,386\text{ cm}^{-1}$ 处,额外出现了苯环上的 C—Cl 吸收峰,并且随着 TACl 物质的量分数的增加而增强。此外,在 $3\,070\text{ cm}^{-1}$ 附近有较明显的宽峰,该峰受 TACl-PBO 共聚物中氯原子对 C—H 键的伸缩振动频率的影响,使得 C—H 键的振动频率偏移,吸收峰变宽。上述均说明氯基团成功引入至 PBO 分子链上。

图 6 显示了 PBO 和 TACl-PBO 纤维紫外老化前后 ATR-FTIR 谱图。PBO 纤维经过 240 h 紫外老化后,在 $1\,677\text{ cm}^{-1}$ 附近发现紫外老化前没有的 C=O 吸收峰,对应于紫外光解后噁唑环 C—O 断键开环形成的羰基。相比之下,在 TACl-PBO 纤维紫外老化前后的谱图中未观察到相同的变化。值得一提

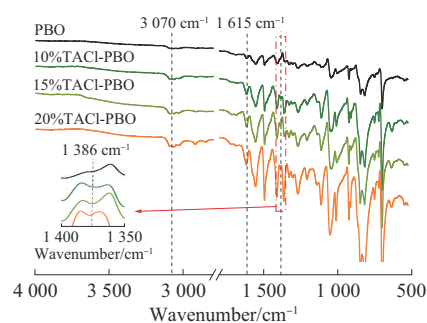


图 5 PBO 和 TACl-PBO 纤维 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of PBO and TACl-PBO fibers

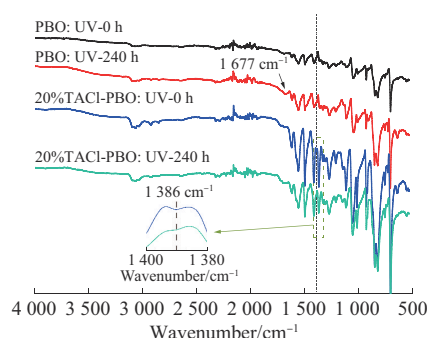


图 6 PBO 和 TACl-PBO 纤维紫外老化前后 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectra of PBO and TACl-PBO fibers before and after

UV aging

的是, $1\,386\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰在紫外光照射后,其峰强度减弱,证明 TACl-PBO 纤维在受到光老化后,C—Cl 键先断键消耗部分能量,进而减缓噁唑环开环的概率,达到耐紫外老化的效果。

2.4 XRD 分析

图 7 为 PBO 及 TACl-PBO 纤维 XRD 图,PBO 纤维主要有 4 个特征衍射峰, 2θ 分别为 16° , 25° , 27° 和 32° 处的峰分别对应于 (200), (010), $(\bar{2}10)$ 和 (400) 晶面。随着 TACl 单体含量的增加,TACl-PBO 纤维有且仅有两个特征衍射峰,衍射峰向左偏移至 15° 和 26° 分别对应于 (200) 和 $(\bar{2}10)$ 晶面。TACl-PBO 纤维结晶度相较于 PBO 纤维而言有所降低,说明引入氯

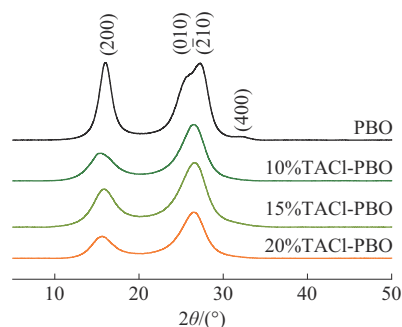


图 7 PBO 及 TACl-PBO 纤维 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of PBO and TACl-PBO fibers

基团会干扰分子链的紧密堆积,导致晶面间距增大。图8为PBO及TACI-PBO纤维紫外老化前后XRD图。紫外老化后PBO和TACI-PBO纤维衍射峰宽度增加,衍射峰强度相对减弱,可以看出紫外线辐射影响了PBO和TACI-PBO分子链的堆积,破坏了结晶的规律性。

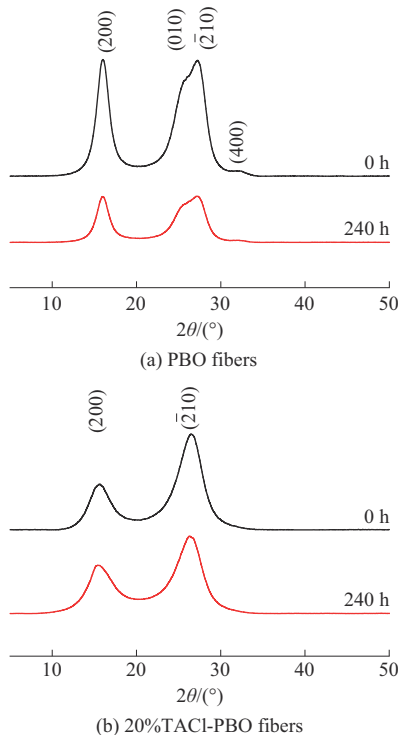


图8 PBO及TACI-PBO纤维紫外老化前后XRD图

Fig. 8 XRD patterns of PBO and TACI-PBO fibers before and after UV aging

对图7和图8进一步拟合计算,得到表3所示的PBO及TACI-PBO纤维紫外前后的结晶参数。随着TACI单体含量逐渐增加,结晶度呈现逐渐下降的趋势。但20%TACI-PBO纤维在紫外老化240 h前后,结晶度仅下降1.5%;而紫外老化240 h后的PBO纤维结晶度下降10.1%。说明TACI-PBO纤维相对于PBO纤维的耐紫外老化性能更好,TACI的引入可以

表3 PBO及TACI-PBO纤维的结晶参数

Tab. 3 Crystallization parameters of PBO and TACI-PBO fibers

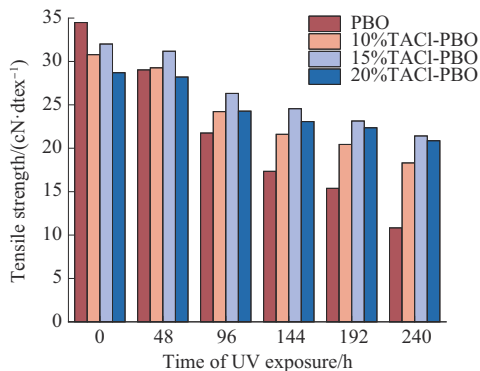
Samples	2θ/(°)				Crystallinity/%
	(200)	(010)	(210)	(400)	
PBO	16.002	25.260	27.272	32.220	74.76
10%TACI-PBO	15.528	—	26.451	—	71.40
15%TACI-PBO	15.479	—	26.376	—	72.37
20%TACI-PBO	15.424	—	26.294	—	70.03
240 h-PBO	15.959	25.203	27.216	32.143	64.70
240 h-20%TACI-PBO	15.239	—	26.291	—	68.55

Note: 240 h represents the time of UV exposure is 240 h.

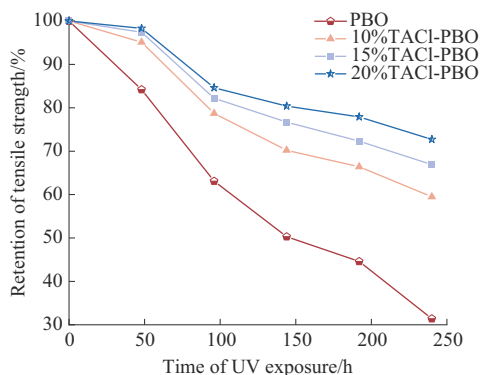
有效减缓紫外辐照后纤维结晶度的下降。

2.5 力学性能分析

图9为PBO及TACI-PBO纤维紫外辐照不同时间后的拉伸强度与拉伸强度保留率。未改性PBO纤维拉伸强度为34.5 cN/dtex,而添加物质的量分数10%,15%和20% TACI第三单体的改性纤维,其拉伸强度分别降至30.8,32.0,28.7 cN/dtex。上述结果表明,在PBO中引入含氯第三单体后,TACI-PBO改性纤维的拉伸强度较原始PBO纤维有所降低。当紫外辐照持续作用于纤维时,PBO及其改性纤维拉伸强度均呈现持续下降的趋势,但随着含氯第三单体含量的增加,改性PBO纤维的耐紫外老化性能得到显著改善。从图9b可以看出,PBO纤维紫外辐照240 h后的拉伸强度降至原始强度的31.4%;而20%TACI-PBO纤维在紫外线辐照240 h后的拉伸强度保留率仍为72.7%,其拉伸强度保留率较原始PBO纤维而言大幅提升。呈现此类结果的原因在于TACI结构中的碳氯键键能明显低于PBO结构中噁唑环上的碳氧单键键能。当TACI-PBO纤维受到



(a) Tensile strength of PBO and TACI-PBO fibers



(b) Retention of tensile strength of PBO and TACI-PBO fibers

图9 PBO及TACI-PBO纤维紫外辐照不同时间后的拉伸强度与拉伸强度保留率

Fig. 9 Tensile strength and retention of tensile strength of PBO and TACI-PBO fibers under UV irradiation for corresponding times

紫外光辐照时,部分能量将通过优先断裂碳氯单键的形式消耗掉,进而减少紫外线辐射能量对PBO纤维的损伤。

2.6 单丝 IFSS 分析

图 10 为 PBO 及 TACI-PBO 纤维与环氧树脂之间的 IFSS。由图 10 可知,将氯基团引入 PBO 分子链后,改性纤维的 IFSS 显著提高,并且其 IFSS 随着 TACI-PBO 中氯物质的量的增加而逐渐提高。PBO 纤维的 IFSS 仅为 14.4 MPa,而 20%TACI-PBO 纤维的 IFSS 可达 25.2 MPa,与 PBO 纤维相比提升了 75%。出现这种现象的原因是 TACI-PBO 纤维表面氯基团具有较高的极性,使其与树脂复合时能够被有效浸润结合^[29],在保有本体优异性能的同时,达到提高界面复合性能的效果。

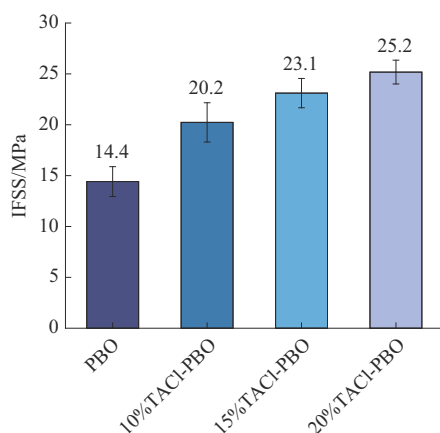


图 10 PBO 及 TACI-PBO 纤维与环氧树脂之间的 IFSS

Fig. 10 IFSS between PBO or TACI-PBO fibers and epoxy resin

3 结论

(1)使用原位化学共聚的方式合成含氯改性 PBO 聚合物,并采用干喷湿纺工艺纺制 TACI-PBO 改性纤维。TACI-PBO 纤维的 XPS 能谱和精细谱图表明 TACI-PBO 体系中成功引入 Cl 元素。相较于原始 PBO 纤维, TACI-PBO 纤维的 ATR-FTIR 谱图在 $1\ 386\text{ cm}^{-1}$ 附近额外出现 C—Cl 吸收峰,表明氯基团成功引入至 PBO 分子链上。

(2)PBO 纤维和 TACI-PBO 改性纤维的力学性能测试显示,原始 PBO 纤维的拉伸强度为 34.5 cN/dtex,而添加物质的量分数 10%,15% 和 20% TACI 第三单体的改性纤维,其拉伸强度分别降至 30.8,32.0,28.7 cN/dtex。这主要源于氯基团的空间位阻效应,影响了部分分子链间的相互堆叠。

(3)对比紫外老化 240 h 前后的 PBO 纤维和 TACI-PBO 改性纤维, XRD 测试结果表明,

20%TACI-PBO 纤维老化前后结晶度仅下降 1.5%,而 PBO 纤维老化后结晶度下降 10.1%。力学性能测试结果表明, PBO 纤维和 20%TACI-PBO 纤维经紫外辐照 240 h 后的拉伸强度保留率分别为 31.4% 和 72.7%,与 PBO 纤维相比, TACI-PBO 纤维的拉伸强度保留率大幅提高。这源于 TACI-PBO 纤维受到紫外光降解时,部分能量将通过优先断裂碳氯单键的形式消耗掉,进而减缓噁唑环上碳氧单键断裂开环,减少紫外线辐射能量对 PBO 纤维的损伤,达到耐紫外老化的效果。上述均证明 TACI-PBO 纤维具有良好的耐紫外老化性能。

(4)PBO 纤维和 TACI-PBO 纤维的 IFSS 测试结果表明, PBO 纤维的 IFSS 仅为 14.4 MPa,而 20%TACI-PBO 纤维的 IFSS 高达 25.2 MPa,与 PBO 纤维相比提升了 75%。氯基团的引入可以使 PBO 改性纤维与环氧树脂复合时被有效浸润,致使纤维 IFSS 值明显提高,证明 TACI-PBO 纤维具有良好的界面结合性能。

参考文献

- [1] 董彬,魏汝斌,王小伟,等.高性能有机纤维在防弹复合材料领域应用研究现状[J].复合材料科学与工程,2023(1):116-123.
DONG Bin, WEI Rubin, WANG Xiaowei, et al. Review of high performance organic fibers in ballistic composite fields[J]. Composites Science and Engineering, 2023(1):116-123.
- [2] BARSTUGAN R, BARSTUGAN M, OZAYTEKIN I. PBO/graphene added β -PVDF piezoelectric composite nanofiber production[J]. Composites Part B:Engineering, 2019, 158:141-148.
- [3] HAO M Y, HU Z, HUANG Y D, et al. Enhanced both in-plane and through-thickness thermal conductivity of carbon fiber/epoxy composites by fabricating high thermal conductive coaxial PAN/PBO carbon fibers[J]. Composites Part B:Engineering, 2022, 229. DOI:10.1016/j.compositesb.2021.109468.
- [4] SONG B, LIU Z D, CHEN L, et al. Enhancing interfacial adhesion and mechanical performance of PBO fibers composites through mussel-inspired molecular regulation of interphase structure[J]. Polymer Composites, 2022, 43(1):454-466.
- [5] 魏枫,裴勇,徐海兵,等.芳香族聚酰胺纤维抗紫外老化的研究进展[J].复合材料科学与工程,2022(6):115-121.
WEI Feng, PEI Yongyong, XU haibing, et al. Research progress on anti-ultraviolet aging of aromatic polyamide fibers[J]. Composites Science and Engineering, 2022(6):115-121.
- [6] 杨文良,彭涛,范新年,等.保存环境对 PBO 纤维结构与性能的影响[J].合成纤维,2023,52(9):21-24,48.
YANG Wenliang, PENG Tao, FAN Xinnian, et al. Effect of storage environment on structure and properties of PBO fiber[J]. Synthetic Fiber in China, 2023, 52(9):21-24,48.
- [7] JIN J H, LI G, YANG S L, et al. Effects of light stabilizer on the ultraviolet stability of poly-p-phenylenebenzobisoxazole (PBO) fibers[J]. Iranian Polymer Journal, 2012, 21(10):739-745.

- [8] HAO M Y, HU Z, ZHANG Y G, et al. Facile preparation of ultra-violet resistant “hard armors” on poly(p-phenylene benzobisoxazole) fibers through heat-induced surface treatment[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 199. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.109896.
- [9] JANG Y W, MIN B G, YOON K H. Enhancement in compressive strength and UV ageing-resistance of poly(p-phenylene benzobisoxazole) nanocomposite fiber containing modified polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Fibers and Polymers*, 2017, 18(3): 575–581.
- [10] 张岩, 徐兴亚, 郭雁, 等. 高性能纤维增强抗弹复合材料的研究与应用进展[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(8):190–196.
- ZHANG Yan, XU Xingya, GUO Yan, et al. Research and application progress of high performance fiber reinforced ballistic composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(8): 190–196.
- [11] 周子言, 翟文, 董彬, 等. 抗弹复合材料用高性能有机纤维、树脂及其匹配性研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(4): 181–187.
- ZHOU Ziyang, ZHAI Wen, DONG Bin, et al. Research progress in high-performance organic fibers, resins and their compatibility for bulletproof composite materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(4):181–187.
- [12] SONG B, LIU Z D, CHEN L, et al. Poly(p-phenylene benzobisoxazole) fiber/epoxy composites reinforced with carbon nanotubes and graphene oxide for enhanced interfacial adhesion and mechanical strength[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(11): 12 158–12 169.
- [13] ZENG J, KONG H, DU X, et al. Surface modification of PBO fibers with 2, 2-Bis (3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane in supercritical carbon dioxide for enhancing interfacial strength[J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 20. DOI:10.1016/j.mtchem.2021.100426.
- [14] CHEN L, DU Y Z, HUANG Y D, et al. Hierarchical poly(p-phenylene benzobisoxazole)/graphene oxide reinforcement with multifunctional and biomimic middle layer[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 88:123–130.
- [15] CHEN L, HU Z, LIU L, et al. A facile method to prepare multifunctional PBO fibers: Simultaneously enhanced interfacial properties and UV resistance[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(46): 24 664–24 670.
- [16] CHEN L, LI Z H, WU G S, et al. In situ growth of TiO₂ nanoparticles onto PBO fibers via a mussel-inspired strategy for enhancing interfacial properties and ultraviolet resistance[J]. *Polymer Composites*, 2021, 42(10):5 065–5 074.
- [17] LU K Y, GE X, WEI Z H, et al. Synergistically enhanced ultraviolet aging resistance and interfacial adhesion of poly (p-phenylene benzobisoxazole) fiber with soluble naphthalimide sizing[J]. *Polymer Composites*, 2021, 42(4):2 122–2 134.
- [18] SONG B, MENG L H, HUANG Y D. Preparation and characterization of (POSS/TiO₂)_n multi-coatings based on PBO fiber surface for improvement of UV resistance[J]. *Fibers and Polymers*, 2013, 14(3):375–381.
- [19] ZHANG J T, JIN N R, GAO J R. Superior comprehensive performance of a rigid-rod poly(hydroxy-p-phenylenebenzobisoxazole) fiber[J]. *Polymer*, 2018, 149:325–333.
- [20] 张涛, 胡大勇, 金俊弘, 等. 主链含羟基的芳杂环液晶共聚物聚对苯撑苯并二噁唑的合成及性能研究[J]. *化学学报*, 2009, 67(11):1 265–1 270.
- ZHANG Tao, HU Dayong, JIN Junhong, et al. Synthesis and properties of liquid crystalline poly(p-phenylene benzobisoxazole) copolymers containing hydroxyl groups in main chains[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(11):1 265–1 270.
- [21] AGWUPUYE J A, LOUIS H, ENUDI O C, et al. Theoretical insight into electronic and molecular properties of halogenated (F, Cl, Br) and hetero-atom (N, O, S) doped cyclooctane[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 275. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125239.
- [22] LUO S, SHI Z. Comment on “Computing accurate bond dissociation energies of emerging per- and polyfluoroalkyl substances: Achieving chemical accuracy using connectivity-based hierarchy schemes” [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 491. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2025.137900.
- [23] SHAO Y B, XU H S, YOU F Y, et al. Machine learning-based prediction of bond dissociation energies for metal-trifluoromethyl compounds[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2025. DOI:10.1002/cjoc.202500083.
- [24] XIA H, ZHANG W J, YANG Y S, et al. Degradation mechanism of tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) as an emerging contaminant in advanced oxidation processes: A DFT modelling approach[J]. *Chemosphere*, 2021, 273. DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.129674.
- [25] ZHANG Z Y, JIA X Z, LI C, et al. Simultaneously enhanced interfacial shear strength and tensile strength of heterocyclic aramid fiber by graphene oxide[J]. *Nano Research*, 2023, 16(10):12 286–12 293.
- [26] 梁晨, 张殿波, 刘薇, 等. 高性能芳杂环聚合物纤维制备技术研究进展[J]. *高分子通报*, 2024, 37(10):1 400–1 413.
- LIANG Chen, ZHANG Dianbo, LIU Wei, et al. Research progress in preparation of high performance aromatic heterocyclic polymer fibers[J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 37(10):1 400–1 413.
- [27] 郝梦圆. PBO高温结构转化、性能调控及其对碳纤维导热性能的改善[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- HAO Mengyuan. Study on structure and property transformation of PBO at high temperature treatment and its application in improving thermal conductivity of carbon fiber[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- [28] TANG L, HU Q Y, PAN X Y, et al. Surface modification of PBO fibers with random copolymer containing benzoxazole for improving surface activity, and enhancing interfacial bonding strength with cyanate ester resins[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, 8(1). DOI:10.1007/s42114-024-01119-7.
- [29] YUAN R, CHU Z, WU X L, et al. Surface modification of UHMWPE fibers with chlorination and polydopamine for enhancing the mechanical properties of composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(41). DOI:10.1002/app.52988.