

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.12.022

# 不同储存条件下PBO纤维的性能稳定性

范新年<sup>1,2,3</sup>, 黄治川<sup>1</sup>, 陈恽咨<sup>1,2</sup>, 冉茂强<sup>1</sup>, 许伟<sup>1,2</sup>, 谢毅<sup>3</sup>, 刘荣刚<sup>4</sup>

(1. 中蓝晨光化工有限公司, 成都 610042; 2. 高技术有机纤维四川省重点实验室, 成都 610042;

3. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610045; 4. 山东非金属材料研究所, 济南 250031)

**摘要:**为系统评估并对比国产与进口聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维在不同储存条件下的性能稳定性,考察了国产的PBO-AS和PBO-HM纤维以及国外生产的Zylon-AS和Zylon-HM纤维在避光、光照、不同溶剂介质及温度条件下的性能变化,重点分析纤维拉伸强度这一关键力学指标的改变规律。在研究方法上,选取上述四种PBO纤维作为实验对象,采用控制变量法系统研究不同环境因素[包括避光条件、紫外光照条件、不同化学溶剂(如酸、碱及盐溶液)环境以及高低温等]对其性能的影响。测试过程中,主要利用纤维拉伸强度的变化来量化材料的稳定性,并通过对比分析,揭示不同纤维在相同条件下的性能演变规律及其内在机理。结果表明,PBO纤维的稳定性受环境因素影响显著,且在不同类型纤维间呈现规律性差异。在光照及酸性环境中,所有测试样品均表现出明显的性能劣化,其中国产PBO-AS与进口Zylon-AS、国产PBO-HM与进口Zylon-HM纤维的变化趋势基本一致。进一步分析表明,光照和酸性条件会引发PBO大分子主链中噁唑环的断裂,从而导致纤维力学性能急剧下降。在高温环境下,由于热效应促进了PBO分子的降解反应,纤维性能同样出现显著降低;而在避光及低温条件下,纤维的力学性能则保持相对稳定。通过对比AS型与HM型纤维的性能表现发现,PBO-HM和Zylon-HM纤维在室温碱性溶液和盐溶液中均表现出更优异的稳定性,其性能衰减速率明显低于相应的AS型纤维。这一差异主要归因于HM纤维经过特殊致密化处理,结晶度更高,具有更致密的表面结构,从而有效延缓了纤维的降解过程。横向对比国产与进口纤维的性能表现可以看出,在相同类型下,进口Zylon纤维的稳定性整体优于对应的国产PBO纤维,分析表明这与进口纤维更完善的成型工艺和更优异的表面处理技术密切相关,揭示了国产纤维在制备工艺方面仍需进一步提升的方向。

**关键词:** PBO纤维; 储存稳定性; 耐溶剂性能; 耐光性; 微观结构

**中图分类号:** TQ342.73 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)12-0166-10

## Performance stability of PBO fibers under different storage conditions

FAN Xinnian<sup>1,2,3</sup>, HUANG Zhichuan<sup>1</sup>, CHEN Yizi<sup>1,2</sup>, RAN Maoqiang<sup>1</sup>, XU Wei<sup>1,2</sup>, XIE Yi<sup>3</sup>, LIU Ronggang<sup>4</sup>

(1. China BlueStar Chengrand Chemical Co., Ltd., Chengdu 610042, China; 2. High-Tech Organic Fibers Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 610042, China; 3. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610045, China;

4. Shandong Institute of Nonmetallic Materials, Jinan 250031, China)

**Abstract :** In order to systematically evaluate and compare the stability performance of domestic and imported poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) fibers under different environmental conditions, the performance changes of domestic PBO-AS and PBO-HM fibers, and Zylon-AS and Zylon-HM fibers from abroad were investigated under the conditions of avoiding light, light, different solvent media and temperature. The change law of the key mechanical index of fiber tensile strength was analyzed, so as to provide theoretical basis and data support for the process optimization and application range expansion of domestic PBO fibers. In terms of methodology, the four types of PBO fibers mentioned above were selected as experimental subjects. A controlled variable approach was employed to systematically investigate the influence of different environmental factors on their performance. Experimental conditions included darkness, UV light exposure, various chemical solvents (such as acidic, alkaline, and salt solu-

**基金项目:** 新材料重大专项项目(2024ZD0602500)

**通信作者:** 范新年, 硕士研究生, 教授级高工, 主要从事PBO纤维、杂环芳纶等特种有机纤维的合成及制备技术的研究

**收稿日期:** 2025-09-26

**引用格式:** 范新年, 黄治川, 陈恽咨, 等. 不同储存条件下PBO纤维的性能稳定性[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(12): 166–175.

FAN Xinnian, HUANG Zhichuan, CHEN Yizi, et al. Performance stability of PBO fibers under different storage conditions[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(12): 166–175.

tions), and high and low temperatures, among other aging and treatment settings. Throughout the testing process, changes in tensile strength were primarily used to quantify material stability. Comparative analysis was conducted to reveal the performance evolution patterns and underlying mechanisms of different fibers under identical conditions. The experimental results indicate that the stability of PBO fibers is significantly influenced by environmental factors, with regular variations observed among different fiber types. Under light exposure and acidic conditions, all tested samples exhibit notable performance degradation, with domestic PBO-AS and imported Zylon-AS, as well as domestic PBO-HM and imported Zylon-HM fibers, showing generally consistent trends. Further analysis reveals that light and acidic conditions induce cleavage of the oxazole rings in the PBO macromolecular backbone, leading to a sharp decline in the mechanical properties of the fibers. In high-temperature environments, the thermal effect promotes molecular degradation of PBO, similarly resulting in a significant reduction in fiber performance. In contrast, under dark and low-temperature conditions, the mechanical properties of the fibers remain relatively stable. A comparison between AS-type and HM-type fibers shows that both PBO-HM and Zylon-HM fibers exhibit superior stability in alkaline and salt solutions at room temperature, with significantly slower performance degradation rates than their AS-type counterparts. This difference is primarily attributed to the special densification treatment of HM fibers, which results in higher crystallinity and a denser surface structure, effectively delaying the degradation process. A horizontal comparison between domestic and imported fibers reveals that, for the same fiber type, imported Zylon fibers generally demonstrate better overall stability than domestic PBO fibers. Analysis suggests that this is closely related to the more advanced forming processes and superior surface treatment technologies of the imported fibers, highlighting areas for further improvement in the manufacturing processes of domestic fibers.

**Keywords :** PBO fiber ; storage stability ; solvent resistance ; light resistance ; microstructure

聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维具有高强度、高模量、耐高温和高阻燃性能<sup>[1-2]</sup>,有“纤维之王”的美誉,广泛用于航空、航天、防护、电子等领域<sup>[3-5]</sup>。PBO纤维是美国斯坦福大学通过分子结构设计和研究发现的<sup>[6]</sup>,由DOW化学公司开发出高纯度单体并聚合而成,日本东洋纺株式会社购买DOW化学公司的专利并于1998年首先实现产业化,商品名为Zylon纤维,年产300 t<sup>[7]</sup>。国内一些研究单位从20世纪90年代年开始进行PBO的相关研究<sup>[8-10]</sup>,近几年取得较大进展,实现PBO纤维工程化批量制备,制得的纤维力学性能与Zylon纤维相当<sup>[8,11]</sup>。虽然PBO纤维具有诸多优异性能,但也存在一些缺点,如储存过程中,受到光照射等情况下纤维力学性能降低的问题<sup>[1,9,12]</sup>,特别是在有些环境中降解的问题一直是限制PBO纤维应用和发展的关键,也是人们关注和研究的热点<sup>[1-2,9,13]</sup>。目前PBO纤维在不同环境下稳定性问题的研究大多数停留在PBO纤维光照下耐光性能方面<sup>[1,11]</sup>,其他环境(如黑暗室温中<sup>[10]</sup>、高低温状态下<sup>[5]</sup>和不同溶液中<sup>[2,7]</sup>)中的稳定性问题鲜有探讨,而在纤维应用和复合材料设计中,纤维性能及其在不同环境中稳定性数据是重要的参数,在这里选择国内生产的CG-PBO-AS和CG-PBO-HM纤维以及日本东洋纺株式会社生产的Zylon-AS和Zylon-HM纤维<sup>[8,12]</sup>,考察了它们的基本特性和在不同外界条件下力学性能稳定性,为应用和研究提

供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

Zylon-AS (高强型)纤维:拉伸强度为37 cN/dtex,模量950 cN/dtex,日本东洋纺株式会社(华东理工大学提供);

Zylon-HM (高模型)纤维:拉伸强度为37cN/dtex,模量为1 400 cN/dtex,日本东洋纺株式会社(华东理工大学提供);

CG-PBO-AS (高强型)纤维:拉伸强度为37cN/dtex,模量950 cN/dtex,成都中蓝晨光化工有限公司;

CG-PBO-HM (高模型)纤维:拉伸强度37cN/dtex,模量1 400 cN/dtex,成都中蓝晨光化工有限公司;

浓硫酸:质量浓度95%~98%,成都市科隆化学品有限公司;

NaOH:质量浓度96%,成都长联化工试剂有限公司;

NaCl:分析纯,纯度99.5%,成都市科隆化学品有限公司;

去离子水:pH为7.3,成都中蓝晨光化工有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

低温实验箱;TL-02-73-FH, -73~190 °C,成都

易华天宇试验设备有限责任公司;

高温实验箱:GZX-9246MBE,常温~300℃,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;

电子显微镜测试:XSP-2C,总放大倍数为40~1 600倍,上海民仪电子有限公司双目生物显微镜;

万能材料试验机:Instron4302,最大力为10 kN,美国英斯特朗公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):INSPECT F50,加速电压为20 kV,荷兰FEI公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet Magna IR 560,美国Nicolet公司;

热重(TG)分析仪:Q500,温度范围室温~1 000℃,美国TA公司;

紫外老化试验箱:BUV2100C,广州合成材料研究院有限公司;

氙灯老化试验箱:Xi3000+,分辨率≤3 nm,美国亚太拉斯公司。

### 1.3 测试与表征

(1)形貌特征采用FESEM进行测试,加速电压20 kV。

(2)力学性能采用万能拉伸试验机,按照ASTM D885/D885M-25测试纤维的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率,测试时纤维的加捻系数、测试的预张力均按方法中的要求执行。

(3)热性能采用热分析仪进行测试,分别在空气和氮气氛围下进行测试,温度范围40~800℃,升温速率为10℃/min。

(4)PBO纤维在黑暗条件下保存的稳定性考察。

取Zylon-AS纤维、Zylon-HM纤维、CG-PBO-AS纤维、CG-PBO-HM各1 000 g缠绕在纸筒上,装入黑色塑料袋中,不封口,保存在四川省成都新津工业园区车间库房内,距离岷江大约5 km,全年室内平均气温16.4℃,最热月7月平均气温25.6℃,最冷月1月平均气温5.7℃,极端高温为36.6℃,极端低温为1.6℃,库房空气湿度为40%~80%。测试周期为2022年3月20日-2024年3月20日,间隔一定天数后取样测试纤维的干纱力学性能。

(5)PBO纤维在高低温环境中的稳定性考察。

将Zylon-AS纤维、Zylon-HM纤维、CG-PBO-AS纤维和CG-PBO-HM纤维卷绕在50 cm×35 cm的不锈钢丝筒上,取样测试纤维性能。然后把鼓风

烘箱加热到250℃后,在鼓风条件下,将缠绕纤维的不锈钢丝筒竖直放入烘箱中,纤维不接触烘箱内壁。每隔一定时间,取出丝筒取样测试纤维的干纱力学性能。

将Zylon-AS纤维、Zylon-HM纤维、CG-PBO-AS和CG-PBO-HM纤维分别置于-50℃和-70℃的低温实验箱中,在2 h或5 h后,取样按照ASTM D885/D885M-25测定干纱的拉伸性能。

(6)PBO纤维在酸、碱和盐溶液中性能稳定性考察

选取质量分数60%的浓硫酸溶液为酸溶液的代表,将PBO纤维分别浸泡于60%浓硫酸溶液,每间隔一定时间取出,吸干表面的水分,在80℃的真空烘箱中烘干,按照ASTM D885/D885M-25测定干纱的拉伸性能。

选取质量分数20%的NaOH溶液为碱溶液代表,盐溶液选择含质量分数3%的NaCl溶液(pH为7.5~8.0,海水中NaCl浓度为3.1%<sup>[16]</sup>)为代表,重复上述试验,分别考察几种PBO纤维在碱溶液、盐溶液中的稳定性。

PBO纤维在水中的稳定性则选取去离子水作浸泡液,水温选择常温和80℃下,浸泡一段时间,取出吸干,重复上述实验,在80℃的真空烘箱中烘干,按照ASTM D885/D885M-25测定干纱的拉伸性能,考察PBO纤维在水中的稳定性。

(7)PBO纤维在光照下的稳定性考察。

为了考察PBO纤维在光照过程中的稳定性,选择了紫外光和氙灯作为光源,考察了四种PBO纤维在紫外光和氙灯照射下的性能稳定性情况,如图1所示,并通过FTIR仪考察光照后纤维结构的变化过程。



图1 PBO纤维的光稳定性试验

Fig. 1 Light stability experiment of PBO fibers

PBO纤维在紫外光下的稳定性考察:将PBO纤维缠绕在50 mm×150 mm的样品架上,置于紫外老化箱中,紫外灯的波长为340 nm,辐照强度1 W/m<sup>2</sup>,功率为50 W,温度为50℃下,按照一定的时间间

隔,取样按照 ASTM D885/D885M-25 测定干纱的拉伸性能。

PBO 纤维耐氙灯稳定性的考察:将选取的 PBO 纤维缠绕在 50 mm×100 mm 的铁框上,置于氙灯老化箱内,氙灯波长为 300~420 nm,功率为 50 W/m<sup>2</sup>,灯管功率为 4 500 W,纤维距光源的距离约为 25 mm,温度为 70 °C 下,相对湿度为 50%。按照一定的时间间隔,取样按照 ASTM D885/D885M-25 测定干纱的拉伸性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PBO 纤维的基本性能

国产的 PBO-AS 和 PBO-HM 纤维以及日本东洋纺株式会社生产的 Zylon-AS 和 Zylon-HM 纤维的表面形貌特征 SEM 照片如图 2 所示。不同纤维的单丝直径、力学性能和热分解温度测试数据列于表 1。

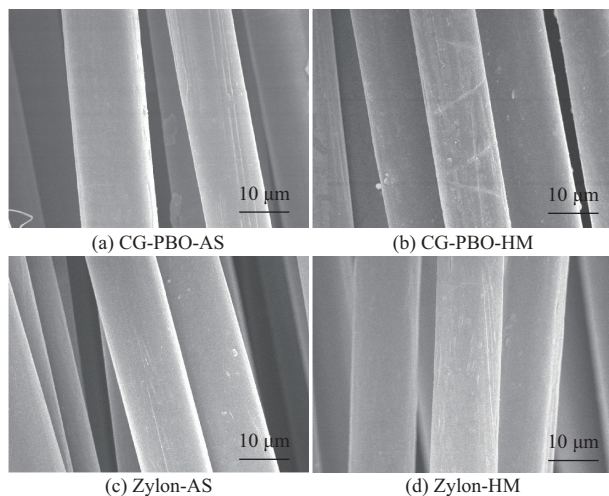


图2 4种PBO纤维表面形貌的SEM照片

Fig. 2 SEM photos of surface morphology of four kinds of PBO fibers

从表 1 数据可以看出,两种不同来源的 PBO 纤维的断裂拉伸强度相差较小,但国产 PBO-AS 纤维的拉伸弹性模量比 Zylon-AS 的拉伸弹性模量略低,而国产 PBO-HM 纤维的拉伸弹性模量比 Zylon-HM 的拉伸弹性模量略高,这是因为国产 PBO-AS 纤维在纺丝过程中拉伸倍数较低,纤维的取向度和结晶度也略低,纤维的拉伸弹性模量偏低;而 PBO-HM

是在热处理时张力较大,纤维的结晶度更大,表现出纤维的拉伸弹性模量更高。国产 PBO 纤维单丝直径在 12.8~16.7 μm 之间,平均直径为 14.6 μm,而东洋纺株式会社生产的 Zylon 纤维单丝直径为 10.7~13.6 μm,平均直径为 12.2 μm,从单丝直径上也看得出国产 PBO 纤维的纺丝工艺有进一步优化空间。并且从图 2 可以看出,国产的 CG-PBO-AS 和 CG-PBO-HM 纤维的表面均有沟槽,而 Zylon-AS 和 Zylon-HM 纤维表面更光滑、沟槽较少,说明国产 PBO 纤维在成型过程中还是存在较多瑕疵,这与国产 PBO 纤维的纺丝组件设计、纤维成型工艺有关,纺丝组件在设计时物料分配均匀性有待进一步提高。国产 PBO 纤维和东洋纺的 Zylon 纤维在氮气氛围或在空气氛围中的热分解温度相近,差异较小。

### 2.2 PBO 纤维在室温下储存的稳定性

PBO 纤维在室温下避光保存的时间间隔和断裂拉伸强度数据见表 2。由表 2 可知,PBO 纤维随储存时间的增加,拉伸强度下降,在储存的开始 30 d 内,纤维拉伸强度下降得较快,随后趋于平缓。PBO 纤维的两种类型中,AS 型纤维拉伸性能下降得更快,储存 30 d 后 CG-PBO-AS 的拉伸强度下降 6.5%,Zylon-AS 的下降 5.9%;储存 94 d 后 CG-PBO-AS 的拉伸强度下降 12.1%,Zylon-AS 的下降 10.6%;储存 360 d 后 CG-PBO-AS 的拉伸强度下降 18.0%,Zylon-AS 的下降 15.3%,并有不断下降的趋势;储存 730 d 时纤维拉伸强度下降超过 20%,如 CG-PBO-AS 下降 22.1%,Zylon-AS 下降 20.5%。两种来源的 PBO-AS 纤维,Zylon-AS 纤维和 CG-PBO-AS 纤维保存两年后拉伸强度下降大于 20%,已经失去了 PBO 纤维高强度的优势,并且在使用过程中如果不能解决这个问题,会造成复合材料或制品的性能大幅衰减,严重影响 PBO 纤维的使用。

相对来说,HM 纤维更耐储存一些,随储存时间延长,PBO-HM 纤维拉伸性能略有下降:储存 30 d 后,CG-PBO-HM 纤维的拉伸强度下降 0.63%,Zylon-HM 纤维的拉伸强度下降 0.39%;储存 94 d 后

表1 4种PBO纤维的单丝直径、力学性能和热分解温度数据

Tab. 1 Monofilament diameter, mechanical properties, and thermal decomposition temperature data of four kinds of PBO fibers

| Samples   | Diameter/μm | Tensile strength/(cN·dtex <sup>-1</sup> ) | Tensile elastic modulus/(cN·dtex <sup>-1</sup> ) | Elongation at break/% | Thermal decomposition temperature (N <sub>2</sub> )/°C | Thermal decomposition temperature (Air)/°C |
|-----------|-------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| CG-PBO-AS | 12.8~16.7   | 37.04                                     | 1 034.9                                          | 3.9                   | 673                                                    | 631                                        |
| Zylon-AS  | 11.2~13.6   | 36.34                                     | 1 147.5                                          | 3.5                   | 668                                                    | 617                                        |
| CG-PBO-HM | 13.0~16.0   | 36.22                                     | 1 555.9                                          | 2.6                   | 663                                                    | 624                                        |
| Zylon-HM  | 10.7~13.2   | 36.31                                     | 1 489.1                                          | 2.5                   | 661                                                    | 622                                        |

表2 4种PBO纤维拉伸强度随储存时间的变化  
Tab. 2 Variation of tensile strength of four kinds of PBO fibers with storage time

| Storage time/<br>d | Tensile strength/(cN·dtex <sup>-1</sup> ) |           |          |          |
|--------------------|-------------------------------------------|-----------|----------|----------|
|                    | CG-PBO-AS                                 | CG-PBO-HM | Zylon-AS | Zylon-HM |
| 0                  | 37.04                                     | 36.22     | 36.34    | 36.31    |
| 30                 | 34.65                                     | 35.99     | 34.21    | 36.17    |
| 62                 | 33.39                                     | 35.68     | 33.65    | 35.94    |
| 94                 | 32.56                                     | 35.53     | 32.49    | 35.69    |
| 183                | 31.87                                     | 34.96     | 31.89    | 34.87    |
| 360                | 30.39                                     | 34.51     | 30.78    | 34.63    |
| 561                | 29.65                                     | 33.97     | 29.87    | 34.22    |
| 730                | 28.89                                     | 33.51     | 28.91    | 33.94    |

CG-PBO-HM纤维的拉伸强度下降1.9%, Zylon-HM纤维的拉伸强度下降1.7%; 储存360 d后PBO-HM纤维的拉伸强度下降仍小于5%, CG-PBO-HM下降了4.7%, Zylon-HM下降了4.6%, 储存730 d后PBO-HM纤维的拉伸强度下降仍小于10%, 如CG-PBO-HM下降7.5%, Zylon-HM下降6.4%。从这里可以看出PBO-HM纤维性能更稳定, 在常温下更耐储存, 储存两年仍保持高性能纤维的特点, 在复合材料设计时更有优势。可能的原因是PBO-HM纤维经高温热处理后, 原纤空隙中的水分子汽化后除去, 同时热处理使纤维结构更完善, 结晶度更高, 表层更致密<sup>[12,17-18]</sup>, 外面的水分不易进入纤维中, PBO大分子因缺少水分阻断了噁唑环的开环反应, 所以储存过程中, HM纤维更稳定。

两种不同来源的PBO纤维也存在一定差别, 如在储存过程中CG-PBO-AS的拉伸强度比Zylon-AS拉伸强度下降更快, 相同的储存时间, CG-PBO-AS的拉伸强度降低更多; CG-PBO-HM纤维的储存稳定性也比Zylon-HM纤维差。从SEM图看, Zylon-AS纤维和Zylon-HM纤维表面较光滑, 而CG-PBO-AS纤维和CG-PBO-HM纤维表面较粗糙, 有明显的沟壑存在, 暴露在空气氛围中, 水分子更容易通过表面CG-PBO-AS纤维和CG-PBO-HM纤维表面沟壑渗透到纤维内部, 导致水解速度加快, 表现出力学性能降低。但不管是Zylon-AS还是CG-PBO-AS纤维, 储存时间超过六个月纤维性能下降将近15%, 几乎失去了高强度的特性, 因此如果是利用纤维的高强度的特性, 建议PBO-AS纤维或Zylon-AS保存期最好控制在六个月内, PBO-HM纤维或Zylon-HM保存期最好控制在两年内, 越短越好。

### 2.3 PBO纤维在高低温下性能的稳定

4种PBO纤维的拉伸强度测试结果如图3a所

示, 拉伸强度保持率如图3b所示。由图3a和图3b可知, 在250 °C空气氛围的老化过程中, 随着老化时间的延长, PBO纤维的拉伸强度都有下降的趋势。

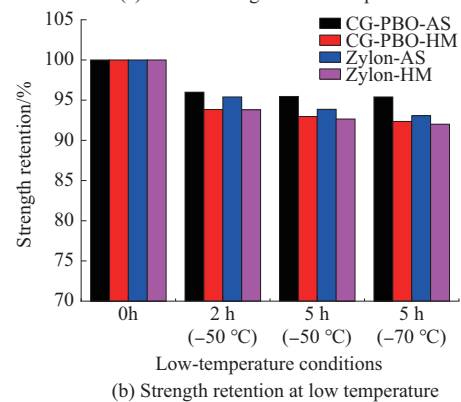
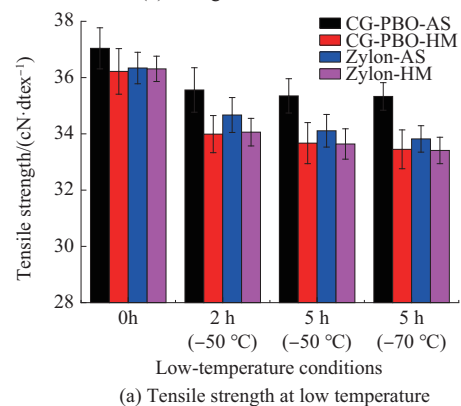
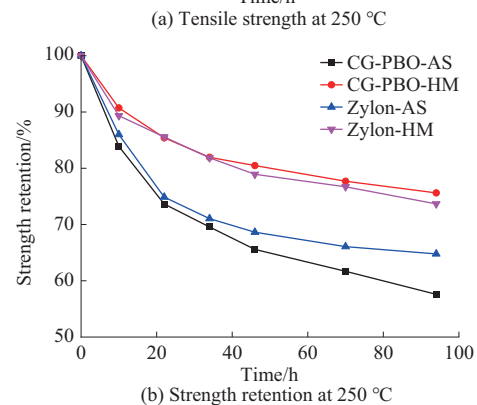
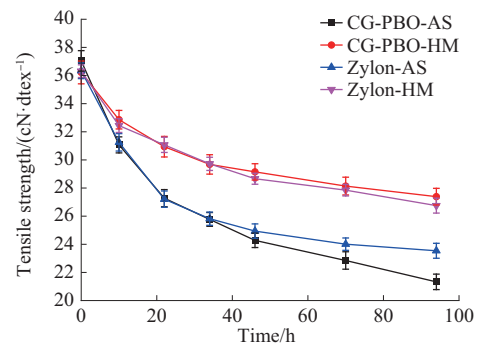


图3 高低温下4种PBO纤维拉伸强度随时间的变化

Fig. 3 Variation of tensile strength of four kinds of PBO fibers with time under high and low temperature conditions

在老化初期,尤其是0~10 h,纤维拉伸强度损失较快,损失速率较大。从两类纤维来看,AS型比HM型的损失更快。PBO-AS型纤维的老化速度比PBO-HM快;96 h后的拉伸强度保持率,Zylon-AS为64.77%,Zylon-HM为74.14%,CG-PBO-AS为56.82%,CG-PBO-HM为69.02%,可见AS型的拉伸强度保持率普遍比HM型低。随着老化时间的进一步延长,纤维的强度损失速率逐渐降低;尤其是48 h以后,纤维拉伸强度损失速率相对平缓;Zylon纤维和CG-PBO纤维相比,两者间有一定差别,CG-PBO-AS比Zylon-AS的拉伸强度低7.95%,CG-PBO-HM比Zylon-HM拉伸强度低5.12%。受热后拉伸强度降低的原因是PBO纤维在空气氛围中受热,氧气作为引发剂,显著降低分解活化能,引发分子链发生无规断链<sup>[9]</sup>,PBO纤维的热分解是一个无规引发的单阶段过程,分解并非从分子链的特定末端开始,而是可以在整个聚合物主链的任意薄弱点被随机引发,在受热初期,PBO分子链中薄弱环节较多,表现出前期热分解速度较快,AS纤维与HM纤维相比,HM纤维已经经过高温热处理,分子链中的薄弱环节较AS纤维更少,故热分解速率更慢,拉伸强度更高,Zylon纤维和CG-PBO纤维相比,Zylon纤维比CG-PBO纤维纺丝成型更完善,分子中薄弱环节更少,所以受热后拉伸强度保持率更高。

4种PBO低温老化后拉伸性能测试结果如图3c所示,以低温老化前的强度为基准,拉伸强度保持率如图3d所示。由图3c和图3d可知,4种PBO纤维的耐低温性能较好,-50℃和-70℃下老化5 h后,拉伸强度保持率均大于90%。将4种PBO纤维分别在-50℃和-70℃下老化,5 h后CG-PBO-AS的拉伸强度保持率均约为95%,Zylon-AS拉伸强度保持率为93.86%和93.07%;CG-PBO-HM的拉伸强度保持率分别为92.96%和92.35%,Zylon-HM分别为92.65%和92.01%,与CG-PBO-HM基本持平。

CG-PBO-AS低温下的拉伸强度保持率比Zylon-AS明显要高;CG-PBO-HM与Zylon-HM基本等同。具体原因可能与纤维的结晶度有关,PBO纤维是高结晶聚合物,在本文研究的4种纤维中,CG-PBO-AS的结晶度最低,在低温下,晶区与非晶区之间的热收缩系数不同,可能导致内部应力增大,在相界面处可能产生应力集中导致原纤化,从而导致纤维在低温环境中拉伸强度降低。

## 2.4 PBO纤维在不同溶液中的稳定性

4种PBO纤维经酸溶液浸泡后的拉伸强度数据如图4a所示。以未处理的纤维测试数据为基准,其拉伸强度保持率如图4b所示。由图4a和图4b可知,在质量分数60%浓硫酸中,4种PBO纤维的拉伸强度急剧下降,说明PBO纤维的耐酸性极差。特别是在酸老化初期,4种纤维的拉伸强度急剧下降,50 h后下降速度逐渐放缓。这是因为在酸性环境中,PBO纤维分子链中可能存在因聚合不完全而形成的邻羟基酰胺结构(即开环的苯并噁唑)。这些部位的化学稳定性远不如完整的苯并噁唑环,在酸催化条件下会优先发生水解断链,成为降解的起点。同时,PBO纤维分子中的噁唑环在酸性环境中也容易断开,噁唑环断开后,PBO大分子的对称性破坏,转化为酰胺类大分子,纤维的性能急剧下降,随着酸的作用的进一步增强,酰胺键进一步断开,聚合物的分子量也会降低,纤维的力学性能进一步降低。这种特性是由于PBO大分子自身的结构决定的,因此,在强酸性环境中,PBO纤维在初期就发生快速降解,拉伸强度急剧下降。结果表明,CG-PBO纤维与Zylon纤维的耐酸老化行为基本一致,耐酸性基本一致。

4种PBO纤维经碱溶液浸泡后的拉伸强度数据如图4c所示。以未处理的纤维测试数据为基准,其拉伸强度保持率如图4d所示。由图4c和图4d可知,4种PBO纤维在碱溶液中力学性能下降较酸溶液中更慢,说明PBO纤维的耐碱性优于耐酸性。在碱液中浸泡70 h,4种PBO纤维的拉伸强度保持率仍大于92%;浸泡达426 h时,AS纤维的拉伸强度保持率≥80%,HM纤维的拉伸强度保持率≥83.28%。PBO纤维在碱溶液中老化行为表现出明显的阶段性:第一阶段,70 h以前强度损失速率较快;第二阶段,70 h之后强度损失速率明显降低。第一个阶段是由于纤维分子链中可能存在因聚合不完全而未完全闭环的酰胺结构,少量的酰胺键在碱性溶液中快速降解断链,导致纤维的力学性能大幅下降。第二阶段是由于纤维中的PBO大分子噁唑环在碱的作用下,发生水解断开,噁唑环断开后大分子中形成间位酰胺键相连的结构,酰胺键就成了大分子中的薄弱环节,导致纤维的力学性能进一步下降。HM纤维的耐碱性优于AS纤维,CG-PBO-HM和Zylon-HM纤维的拉伸强度保持率在实验过程中始

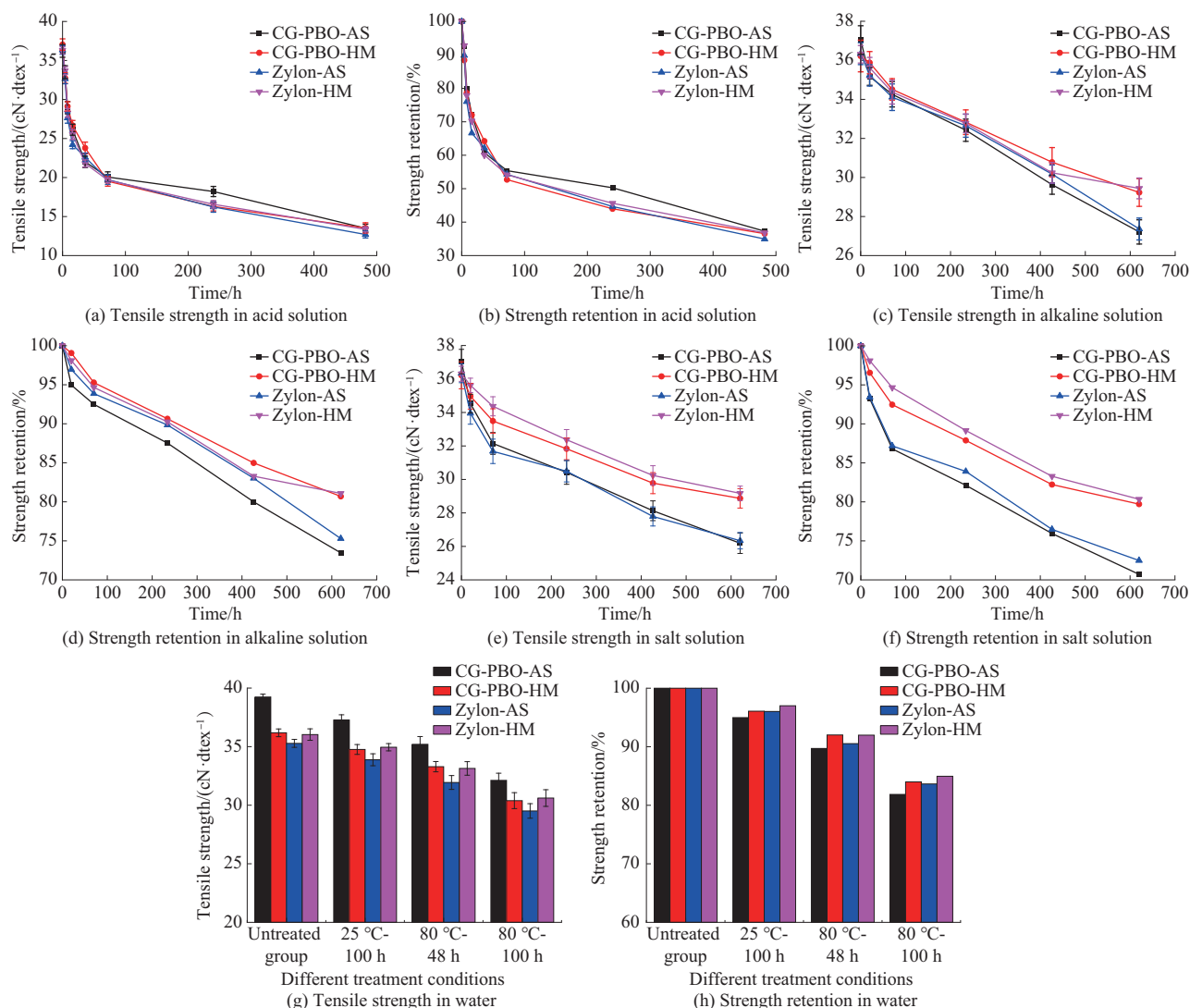


图4 4种PBO纤维在不同溶液中的稳定性考察

Fig. 4 Stability of four kinds of PBO fibers in different solution

终高于CG-PBO-AS及Zylon-AS纤维。原因是HM纤维结晶度和晶粒尺寸均比AS纤维大,结晶区分子链排列紧密、规整,分子间作用力强,化学试剂难以渗入和反应。而非晶区分子链堆叠松散,存在大量空隙,为碱液的渗透和攻击提供了通道。纤维的碱性降解主要发生在非晶区。因此,HM纤维的耐碱性优于AS纤维。在耐碱性方面,国产纤维CG-PBO略低于东洋纺的Zylon纤维,但两者基本上处于同一水平。

4种PBO纤维经盐溶液浸泡后拉伸强度数据如图4e所示。以未处理的纤维测试数据为基准,其拉伸强度保持率如图4f所示。由图4e和图4f可知,PBO纤维在pH为7.5~8.0的NaCl溶液中的稳定性十分优异,在盐水中浸泡20h时,4种PBO纤维的拉伸强度保持率仍 $\geq 90\%$ ,其中Zylon-HM纤维的拉伸

强度保持率约98%;在盐水中浸泡70h时,4种PBO纤维的拉伸强度保持率仍 $\geq 85\%$ ,其中Zylon-HM纤维的拉伸强度保持率约94%。PBO纤维在盐溶液中拉伸强度降低的原因可能是PBO纤维在制备过程中使用的多聚磷酸(PPA),在纺丝过程中残留在纤维的微细空隙中,这些残留的酸性物质在水解后会持续催化苯并噁唑环的水解开环反应<sup>[20]</sup>,导致纤维拉伸强度降低。HM纤维的耐盐溶液优于AS纤维,620h后,HM纤维的拉伸强度保持率平均比AS纤维高8%。原因可能是HM纤维结晶度和晶粒尺寸均比AS纤维大,结晶区分子链排列紧密、规整,分子间作用力强,化学试剂难以渗入和反应。而非晶区分子链堆叠松散,存在大量空隙,为盐溶液的渗透和PPA水解提供了通道。因此,HM纤维的耐盐溶液性能优于AS纤维。在耐盐溶液方面,CG-PBO

略低于 Zylon,但两者基本上处于同一水平,差异原因可能是国产纤维制备过程中,纤维表面产生的沟壑和原纤化结构较 Zylon 纤维更多,也可能是纤维内部的残酸含量更多,待后续进一步研究证明。质量分数 3% 的 NaCl 溶液与海水浓度相近,因此 PBO 纤维耐高浓度的海水性能与耐盐溶液的性能相当,说明 PBO 纤维具有良好的耐海水性能。

将 4 种 PBO 纤维置于去离子水中浸泡,去离子水的温度设置为常温(25 °C)和 80 °C,每隔一段时间,取样真空烘干,测定干纱的拉伸性能,拉伸强度数据如图 4g 所示,以未处理的纤维为基准,其拉伸强度保持率如图 4h 所示。由图 4g 和图 4h 可知,AS 纤维在常温下的去离子水中的强度保持率较高,100 h 后,拉伸强度损失为 4%~5%。在 80 °C 的去离子水中,AS 纤维的拉伸强度损失明显,100 h 后强度损失 16%~18%。与 PBO 纤维湿热老化机理一致,在水分子的长时间攻击下,PBO 分子链中的苯并噁唑环会发生开环反应,导致分子链断裂,残留在纤维微小空隙或原纤之间含磷物质在潮湿环境中会催化 PBO 聚合物水解反应<sup>[20]</sup>。温度升高会增加水分子在 PBO 纤维中的扩散系数和饱和渗透量<sup>[21]</sup>。这意味着更多的水分子能更快地进入纤维内部,不仅作用于表面,还能深入晶区边界等关键部位,加剧整体结构的破坏,同时温度升高会加快水解反应的速率,导致纤维在高温水环境中强度急剧下降。整体来看,CG-PBO 与 Zylon 在去离子水中的强度保持率处于同一水平。

## 2.5 PBO 纤维耐光稳定性考察

**PBO 纤维在紫外光下的稳定性:**将 PBO 纤维置于波长为 340 nm 的紫外光(UV)下,辐照强度为 1 W/m<sup>2</sup>,温度为 50 °C 下,纤维与光源之间的距离为 25 mm。间隔一定的时间取样测定纤维的拉伸性能,拉伸强度数据如图 5a 所示。以紫外老化前的强度为基准,其拉伸强度保持率如图 5b 所示。由图 5a 和图 5b 可知,PBO 纤维对紫外光非常敏感。在紫外老化初期,PBO 纤维快速老化,纤维的强度迅速降低;AS 型纤维的下降速率明显比 HM 型的更快。24 h 后,HM 的拉伸强度损失率约 10%,AS 型的拉伸强度损失率约 20%。随着老化时间的延长,纤维拉伸强度损失速率逐渐降低。试验过程中,AS 纤维的拉伸强度保持率曲线位于 HM 纤维的下方,168 h 以后 AS 纤维的拉伸强度保持率曲线与 HM 基本趋

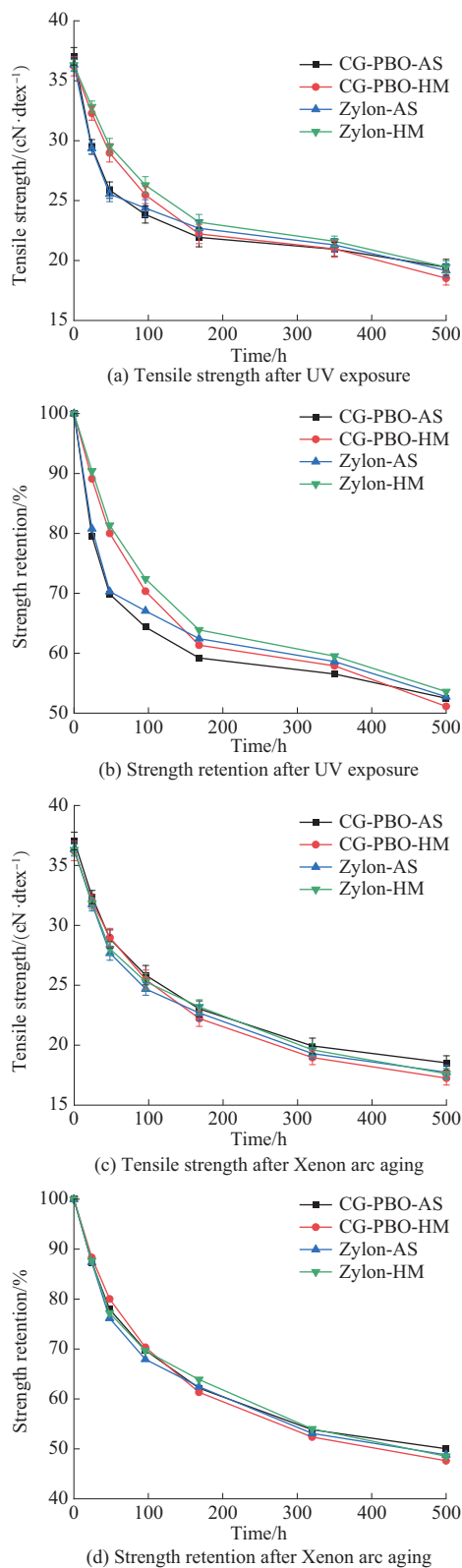


图5 在光照下4种PBO纤维拉伸强度的变化

Fig. 5 Change in tensile strength of four kinds PBO fibers during light exposure

同,500 h后,CG-PBO-AS的拉伸强度损失约48%,CG-PBO-HM的拉伸强度损失约49%;Zylon-AS的

拉伸强度损失为约47%, Zylon-HM的约为46%;综上所述,紫外老化过程中, Zylon纤维的拉伸强度保持率略高于CG-PBO纤维。

由于纤维经受紫外老化后,薄弱环节增多,纤维的力学性能离散性表现出明显的上升,给测量结果的精确度带来不可忽视的影响。但是,从整个老化过程来看,辐照初期, AS纤维耐紫外老化性能不如HM纤维, 随时间延长, 最终拉伸强度保持率相当, 可认为AS纤维和HM纤维紫外光老化行为基本一致, Zylon纤维耐紫外光性能略高于国产CG-PBO纤维。

PBO分子的苯环-噁唑环-苯环构成连续的共轭大 $\pi$ 键, 这个庞大的共轭体系决定了其紫外吸收特性。PBO纤维在紫外-可见光区有一个非常强的宽吸收带。当入射紫外光的波长恰好落在PBO的特征吸收峰范围内时, 就发生了“共振吸收”, PBO分子链中的共轭 $\pi$ 电子系统吸收一个紫外光子从基态跃迁到激发态, 激发态的能量可能集中在分子链的特定部位(如噁唑环的C—O和C—N键), 当能量超过键能时, 就会导致该化学键的均裂, 产生自由基, 产生的PBO·自由基会迅速与空气中的氧气反应, 生成过氧自由基<sup>[22]</sup>, 进而夺取其他PBO分子链上的氢, 形成氢过氧化物。氢过氧化物很不稳定, 容易分解产生新的自由基, 从而引发链式反应, 导致分子主链的断裂, 从而导致纤维在紫外光辐照下强度大幅降低。PBO纤维中非晶区链段活动更自由, 光降解反应优先发生在非晶区, 所以在辐照初期, AS纤维和HM纤维强度均快速降低, 并且AS纤维结晶度较HM纤维更低, 所以AS纤维的降解比HM纤维更快。随着辐照时间的延长, 紫外光降解蔓延至PBO分子排列更紧密的结晶区, 在结晶区, 空气中氧气渗透速率更慢, 故紫外光降解速率更慢, 纤维表现出的强度降低速率减缓。Zylon纤维耐紫外光性能略高于国产CG-PBO纤维原因可能在于Zylon纤维表面油剂含有紫外吸收剂成分。

将PBO纤维置于波长为300~420 nm的氙灯下, 辐照强度为0.8 W/m<sup>2</sup>, 温度为70℃下。按照一定的时间间隔, 取样测定干纱的拉伸性能, 测试PBO纤维在氙灯下的稳定性。拉伸强度数据如图5c所示。以氙灯老化前的强度为基准, 其强度保持率如图5d所示。

由图5c和图5d可知, 氙灯辐照前期纤维的拉伸强度保持率迅速降低, 经历48 h辐照后, 4种纤维强

度均降低20%以上; 100 h以后强度降低速率放缓; 500 h后, CG-PBO-AS的拉伸强度损失约50%, CG-PBO-HM的拉伸强度损失约52%; Zylon-AS和Zylon-HM的拉伸强度损失均约为51%。较PBO纤维在紫外光老化情况下拉伸强度损失率更高。

氙灯对PBO纤维的老化机理与紫外光机理一致, 并且氙灯的灯光包含的波长范围更广, 包括紫外光和可见光, 在其协同作用下, 导致PBO纤维老化更严重。从整个老化过程来看, 可认为AS纤维和HM纤维耐氙灯老化性能基本相当, CG-PBO与Zylon纤维的光老化行为基本一致。建议国产PBO纤维制造商通过表面油剂改性增加其耐光性, 建议PBO纤维用户在储存和使用过程中尽量避光避氧。

### 3 结论

(1) 国产PBO-AS, PBO-HM纤维和日本东洋纺株式会社生产的Zylon-AS, Zylon-HM纤维在避光保存、光照下、酸性溶液、碱性溶液、盐溶液和高低温下具有相似的变化趋势。从力学性能稳定性看, Zylon纤维比国产PBO纤维均表现出更好的稳定性, HM型纤维均表现出更优异的耐光、耐溶剂和储存稳定性。

(2) 在室温条件下保存, CG-PBO-HM和Zylon-HM纤维均具有较好的稳定性, 纤维的力学性能随保存时间延长, 下降非常缓慢, 保存两年强度降低小于10%, 依然保持高力学性能的特征。

(2) 4种PBO纤维在高低温下基本稳定, 其中AS型纤维在高温环境中的力学性能较HM型纤维下降较快, HM纤维耐温性能更优, 而在低温环境下AS纤维拉伸强度保持率更高。

(3) 在酸性环境下, PBO纤维的力学性能急剧下降, 而在碱性环境和去离子水中PBO纤维的性能下降缓慢, 在去离子水中, 升高温度会导致PBO纤维强度下降。

(4) 在紫外光和氙灯照射下, PBO-AS与Zylon-AS, PBO-HM和Zylon-HM力学性能表现出相同的衰减趋势, 光照会导致PBO大分子断开, 纤维力学性能急剧降低, 建议PBO纤维避光避氧存放和使用。

### 参考文献

- [1] SO Y H. Photodegradation mechanism and stabilization of polyphenylene oxide and rigid-rod polymers[J]. Polymer International, 2010, 55(2): 127–138.
- [2] WANG J, LIU R, ZHAO X, et al. Compressive properties and struc-

- tural evolution of PBO fibers studied by synchrotron radiation[J]. Carbon, 2022, 196:471–480.
- [3] WANG Y, LIU H, LI J. Polybenzoxazole fibers: A review of properties and applications[J]. Fibers and Polymers, 2017, 18(1):1–12.
- [4] LIU B, ZHANG Y, WU J, et al. Recent advances in the development of high-performance polybenzoxazole fibers[J]. Advanced Fiber Materials, 2022, 4(5):987–1 004.
- [5] 何业茂, 焦亚男, 周庆, 等. 弹道防护用先进复合材料弹道响应的研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(5):1 371–1 387.
- HE Yemao, JIAO Yanan, ZHOU Qing, et al. Research progress on ballistic response of advanced composite materials for ballistic protection[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(5):1 371–1 387.
- [6] CHEN X, YANG S, ZHOU P, et al. Effect of thermal aging on the mechanical properties and microstructure of PBO fibers[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(25):14 145–14 160.
- [7] 陈平, 刘胜平. 高性能纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 245–250.
- CHEN Ping, LIU Shengping. High-performance fibers[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 245–250. 王伟, 李曼, 张俊, 等. PBO纤维在不同酸碱环境中的老化行为及机理研究[J]. 复合材料学报, 2024, 41(1):1–10.
- [8] WANG Wei, LI Man, ZHANG Jun, et al. Aging behavior and mechanism of PBO fibers in different acid and alkaline environments[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1):1–10.
- [9] 李明, 赵岩, 王欣. 国产PBO纤维结构与性能的对比研究[J]. 高分子学报, 2023(5):789–798.
- LI Ming, ZHAO Yan, WANG Xin. Comparative study on the structure and properties of domestic PBO fibers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2023(5):789–798.
- [10] 张梦媛, 刘克杰, 王鸣义. 聚对苯撑苯并二噁唑纤维制备技术与应用研究进展[J]. 合成纤维工业, 2023, 46(4):66–72.
- ZHANG Mengyuan, LIU Kejie, WANG Mingyi. Research progress in preparation technology and application of poly(p-phenylene benzobisoxazole) fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2023, 46(4):66–72.
- [11] KITAGAWA T, YABUKI K, YOUNG R J. An investigation into the relationship between processing, structure and properties for high-modulus PBO fibres. Part 1. Raman spectroscopy[J]. Polymer, 2001, 42(5):2 101–2 112.
- [12] 白金旺, 张殿波, 钟蔚华, 等. 耐紫外老化PBO纤维改性技术研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(3):52–57.
- BAI Jinwang, ZHANG Dianbo, ZHONG Weihua, et al. Research progress on modification technology for UV aging resistant PBO fibers[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(3):52–57.
- [13] WEEDON G C, BENNER C L, KUMPF R J, et al. Method for improving the environmental stability of polybenzoxazole fibers: US, 6232376 B1[P]. 2001-05-15.
- [14] 孙静, 王勇, 李华. PBO纤维的紫外加速老化寿命预测模型[J]. 材料研究学报, 2022, 36(8):561–568.
- SUN Jing, WANG Yong, LI Hua, et al. Life prediction model for PBO fibers under UV accelerated aging[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2022, 36(8):561–568.
- [15] XU L, HU Z, LIU Get al. Comparative study on the thermal stability of AS and HM-type PBO fibers[J]. Textile Research Journal, 2021, 91(21-22):2 559–2 571.
- [16] 冯士, 李凤岐, 李少菁. 海洋科学导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999.
- FENG S Z, LI F Q, LI S J. Introduction to Marine Science[M]. Beijing: Higher Education Press, 1999.
- [17] KUROKI T, TANAKA Y, HOKUDOH T, et al. Heat resistance properties of poly(p-phenylene-2, 6-benzobisoxazole) fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 65(5):1 031–1 036.
- [18] 刘梦茹, 张强, 李静, 等. 热处理温度对PBO纤维结构与性能的影响[J]. 材料导报, 2022, 36(10):211–216.
- LIU Mengru, ZHANG Qiang, LI Jing, et al. Effect of heat treatment temperature on the structure and properties of PBO fibers[J]. Materials Reports, 2022, 36(10):211–216.
- [19] 张敏, 唐来安, 庄启昕, 等. 聚亚苯基苯并二噁唑的热分解行为[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2006(1):60–64.
- ZHANG Min, TANG Laian, ZHUANG Qixin, et al. Thermal decomposition behavior of polyphenylene benzoxazole[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2006(1): 60–64.
- [20] KANBARGI N, HU W G, LESSER A J. Degradation mechanism of poly(p-phenylene-2, 6-benzobisoxazole) fibers by <sup>31</sup>P solid-state NMR[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 136: 131–138.
- [21] 宋波, 傅倩, 刘小云, 等. 环境因素对PBO纤维老化的影响和储存寿命预测[J]. 材料研究学报, 2010, 24(5):487–492.
- SONG Bo, FU Qian, LIU Xiaoyun, et al. Effect of environmental factors on the aging behavior of PBO fibers and the storage life prediction[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2010, 24(5): 487–492.
- [22] 李会学, 王晓峰, 李志锋, 等. 2-苯基苯并噁唑的光解反应[J]. 物理化学学报, 2012, 28(5):1 094–1 100.
- LI Huixue, WANG Xiaofeng, LI Zhifeng, et al. Photolysis of 2-phenylbenzoxazole[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28(5): 1 094–1 100.