

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.05.029

聚对苯撑苯并双噁唑研究进展

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

(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘要: 本文系统综述了聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)这一高性能聚合物的主要合成路线、反应机理、动力学研究及最新改性和应用进展。首先,介绍了用于PBO聚合反应的脱氯化氢法(包括对苯二甲酸路线与对苯二甲酰氯路线)、AB型单体聚合法、TD络合盐法、三甲基硅烷保护法等多种制备方法,分析了各方法在单体可获得性、工艺可控性、产物分子量及工业化可行性方面的优势与局限。进而,概述了以多聚磷酸为介质的非均相逐步聚合机理及其动力学研究进展,总结了反应速率受单体溶解与高分子链段扩散控制的特点。此外,聚焦PBO材料的性能优化,系统归纳了通过化学共聚和表面改性等策略,以提升其抗紫外老化、抗压缩及界面黏结等性能的最新进展。总结了PBO的应用拓展,重点介绍了其在透波复合材料、多功能气凝胶/薄膜等新兴领域的前沿探索。最后,基于全文分析指出未来发展方向:工艺上的绿色化与连续化、性能上的功能化与精准调控、应用上的多功能集成与规模化,以突破瓶颈,实现PBO从“超级纤维”到“先进工程材料”的全面升级。

关键词: 聚对苯撑苯并双噁唑(PBO); 聚合; 制备方法; 发展

中图分类号: TQ311 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)05-0241-10

Research progress of poly(p-phenylene benzobisoxazole)

LIU Wei, ZHANG Dianbo, LIANG Chen, XIAO Zuoxu, GUO Cheng, LIU Zongfa, MENG Zhaorui, DAI Yong, PENG Xianyu, BAI Jinwang, LIU Qun, ZHONG Weihua

(Shandong Institute of Non-metallic Materials, Jinan 250031, China)

Abstract: The primary synthetic routes, reaction mechanisms, kinetic studies, and recent advances of modification and application of the high-performance polymer poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) were systematically reviewed. First, various preparation methods for the polymerization of PBO were introduced, including dehydrochlorination methods (utilizing terephthalic acid route or terephthaloyl chloride route), AB-type monomer polymerization approaches, TD complex salt methods, and trimethylsilyl protection strategies. The advantages and limitations of these methods in terms of monomer accessibility, process controllability, achievable molecular weights, and industrial feasibility were analyzed. Subsequently, the research progress on the mechanism and kinetic of heterogeneous step-growth polymerization using polyphosphoric acid as medium were reviewed, and the characteristics of reaction rate controlled by monomer dissolution and polymer chain segment diffusion were summarized. Furthermore, focusing on the performance optimization of PBO materials, the recent advances in enhancing properties such as UV resistance, compression resistance, and interfacial adhesion through strategies including chemical copolymerization and surface modification were systematically summarized. The expansion of PBO applications was also discussed, with a focus on its cutting-edge exploration in emerging areas such as radar-transparent composites and multifunctional aerogels/films. Finally, based on a comprehensive analysis, future development directions are proposed, which including greener and continuous manufacturing process, functionalization and precise control of properties, and multifunctional integration and large-scale production for application, aiming to overcome current limitations and achieve a full transition of PBO from a super fiber to an advanced engineering material.

Keywords: poly(p-phenylene benzodioxazole) (PBO); polymerization; preparation method; development

基金项目: 新材料重大专项项目(2024ZD0602500)

通信作者: 钟蔚华, 硕士, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为高性能纤维及其复合材料

收稿日期: 2026-03-18

引用格式: 刘薇, 张殿波, 梁晨, 等. 聚对苯撑苯并双噁唑研究进展[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(5): 241-250.

LIU Wei, ZHANG Dianbo, LIANG Chen, et al. Research progress of poly(p-phenylene benzobisoxazole)[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(5): 241-250.

聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)是一类主链由苯环和苯并噁唑环交替组成的全芳香族杂环刚性棒状高分子,其分子结构如图1所示。PBO分子链近乎完美的直线型结构和极强的分子间作用力,赋予了材料超高的比强度、比模量、优异的热稳定性及化学惰性,由其制备的纤维被誉为“21世纪的超级纤维”。自20世纪60年代问世以来,PBO一直是高性能聚合物领域的研究热点之一。

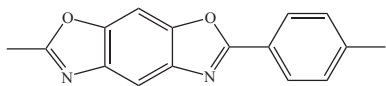


图1 聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)结构

Fig. 1 Structure of poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO)

PBO的研究工作最早由美国空军材料实验室启动,1964年美国杜邦公司对PBO进行了公开报道。陶氏化学公司获得了PBO相关专利的早期实施权,并开展了工业化生产应用的相关探索^[1]。1990年,日本东洋纺株式会社购入该项专利技术,成功开发出商品名为Zylon的PBO纤维。相较于其他有机纤维,Zylon在多项性能指标上均表现突出,其拉伸强度高达5.8 GPa,拉伸弹性模量达300 GPa,两项约为芳纶纤维的两倍;此外,其耐热性与阻燃性亦居有机纤维之首,热分解温度可达650℃,极限氧指数为68%^[2-3]。

本综述旨在系统梳理PBO的各类制备方法,深入分析各方法的反应原理与工艺特点,总结近年来在新型聚合路线、聚合反应机理研究、性能改性及应用拓展方面的最新进展,并对PBO未来发展方向进行展望,以期对PBO材料的深入研究与应用提供参考。

1 PBO的制备方法

PBO是液晶芳香族聚苯唑类材料中的典型代表,其合成工艺伴随着聚苯唑类聚合物研究的不断深入而逐步发展成熟。过去三十年间,研究人员围绕PBO聚合工艺开展了广泛而深入的探索。依据起始单体的不同,PBO的制备途径主要可归纳为以下几种。

1.1 脱HCl法

在PBO的制备方法中,脱HCl法应用最为广泛,其命名源于单体4,6-二氨基间苯二酚(DADHB)需脱除HCl方能获得反应活性。该方法通常以多聚磷酸(PPA)或甲磺酸(MSA)作为反应介质,DADHB经脱HCl过程转化为4,6-二氨基间苯二酚(DAR),随后与对苯二甲酸(TPA)或对苯二甲酰氯(TPC)发生缩聚反应,最终生成PBO。由此脱HCl法还可细分为两种方法:TPA法和TPC法。图2为脱HCl法中的

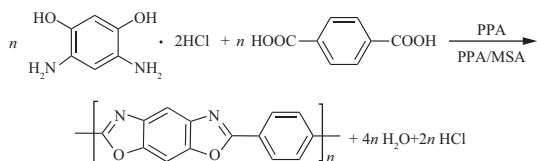


图2 DADHB与TPA共缩聚制备PBO

Fig. 2 Preparation of PBO through co-polycondensation of with DADHB and TPA

TPA法化学反应方程式。

PBO聚合过程对单体纯度要求较高,其中关键中间体DAR的制备尤为关键。余晓龙^[4]开发了一条以间苯二酚为起始原料的合成路线,通过傅克酰化、腈化及贝克曼重排三步反应制得DAR,总收率达到17.0%,并经重结晶纯化获得高纯度DAR·2HCl单体。以此单体与TPA进行缩聚反应,所得PBO的黏均分子量为 3.6×10^4 g/mol,验证了该合成路径的可行性。王叔超等^[5]以1,2,3-三氯苯为起始原料,经硝化、水解、还原三步反应制备了高纯度DADHB,脱除HCl后生成DAR单体,并以该单体与TPA在PPA介质中缩聚制备PBO纤维。该路线为DAR单体的工业化制备提供了一种新的可选原料路径。该路线以1,2,3-三氯苯作为起始原料具有原料可获得性好的优势,但三步反应的总收率和最终单体纯度(尤其是对残留氯的控制)对PBO分子量的影响尚需更多数据支撑。与余晓龙^[4]以间苯二酚为原料的路线(总收率17.0%)相比,两条路线在经济性和环保性方面的系统比较也有待开展。

1.1.1 TPA法

梁晨等^[6]对TPA法反应路径进行了详细阐述:将等物质的量的DADHB、TPA与适量 P_2O_5 共同加入盛有PPA的反应器中,其中PPA兼具溶剂与催化功能;体系经加热搅拌使DADHB脱除HCl而活化;采用100~180℃的程序升温制度,最终制得高分子量PBO。在研究中观察到反应中期体系出现明显的搅拌乳光现象,这标志着聚合度已提升至一定水平,分子链在剪切力作用下发生取向,呈现出溶致性液晶高分子特有的光学特征。

崔天放等^[7]研究表明,DADHB含有羟基和氨基,非常容易氧化,因此反应要在惰性气体保护下进行。最终 P_2O_5 的质量分数是能否得到高分子量PBO的关键,通过补加 P_2O_5 控制最终 P_2O_5 质量分数在82.5%~84%内可保证PPA不被水解为对聚合无效的组分。该研究首次提出了分批次加 P_2O_5 的方法,此操作能防止因一次性加入量过多而发生的爆聚现象。

反应中HCl气体的产生不仅会降低反应釜有效容积,而且会裹挟粉料粘附到搅拌桨进而影响反应单体比例。Jiang等^[8]发现加压能有效控制HCl气泡产生的速度和数量,并能减少脱气时间。该研究结论表明加压能促进脱HCl速率,但其尚未被进一步验证。另外,研究表明温度控制对聚合反应也有较大影响,聚合初期温度过高,容易导致爆聚而使聚合物分子量分布过宽;另外初期反应过快,HCl脱除速率也快,容易使物料溢出反应容器,因此需设置程序升温。

Ali等^[9]和Li等^[10]针对PBO合成过程中存在的聚合效率低、分子量难以提升等关键问题开展了系统性研究,明确揭示了TPA在PPA中溶解性能差是制约反应进程的核心因素。该研究证实,TPA溶解性不足不仅会显著降低聚合反应速率,还会加剧双单体实际配比与理论值的偏差,直接导致聚合物聚合度偏低,难以获得高性能高分子量PBO产物。

为突破这一技术瓶颈,研究团队提出通过微细化处理将TPA粒径控制在10 μm以内,有效改善其在反应体系中的分散均匀性。

在此基础上,Zhang等^[11]进一步采用分段控量投料工艺:反应初期仅加入少量TPA,待体系生成以DADHB封端的低聚物后,再分次补加TPA/PPA悬浊液;当TPA最终投加量略高于DADHB且过量比例控制在5%以内时,成功制得特性黏度达37.5 dL/g的PBO,实现了对产物分子量的精准调控。该研究从原料物性优化和投料工艺改进双维度方面解决了PBO合成的关键难题,提出的技术方案兼具科学性与可操作性,有效填补了实验室制备向工程化转化的技术缺口。其研究结论与优化策略具备重要的理论参考价值 and 工程指导意义,相关技术已成功应用于PBO纤维的工业化生产,为推动PBO材料规模化制备与性能提升提供了切实可行的技术路径。

TPA法合成路线具有反应机制清晰、工艺稳定性好等优势,能够制得满足纺丝需求的聚合物产物,同时可通过调节单体投料比例实现对PBO分子量的有效调控。其不足之处在于,对TPA单体的粒径分布要求极为严格,且反应过程对无水无氧条件以及设备的分散与剪切能力均提出了较高要求。

1.1.2 TPC法

为克服TPA法在PBO聚合过程中存在的若干问题,TPC被用于替代TPA作为反应单体,与DAR在PPA或PPA/MSA混合介质中进行溶液缩聚,以制备高分子量PBO。

陈凤贵等^[12]对该方法的具体实施过程进行了阐述:将TPC与DAR在PPA或PPA/MSA混合体系中搅拌混合,采用100~160 °C的程序升温制度进行聚合反应,最终获得高分子量PBO产物。该路线的反应机理在于,TPC首先与PPA反应生成中间体——多聚磷对苯二甲酸二酐,该中间体进一步与DADHB发生聚合反应,生成PBO(如图3所示)。该研究证明了此种反应路径可行,但对于聚合单体转化率等未详细阐述,尚未进行系统研究。另外,陈凤贵等^[12]将合成的4,6-二异丙氧基-1,3-二氨基苯单体与TPC按照1:1的物质的量比,在含有少量氯化钙的*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中,于-10 °C的低温玻璃反应釜中进行缩聚反应。该反应利用苯环上氨基与酰氯的缩合反应,制得异丙氧基官能化的聚芳酰胺(PBO前驱体)。反应完成后,通过沉淀、水洗和干燥,即可得到前驱体聚合物产物,产率约为96%。

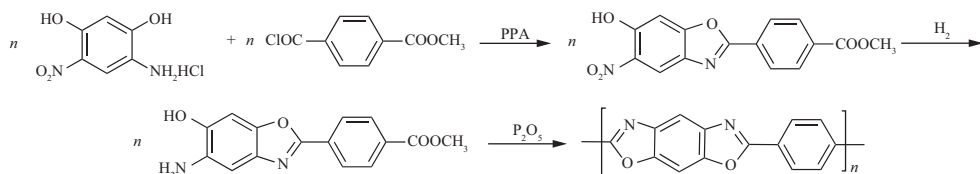


图4 AB型单体聚合制备PBO

Fig. 4 Preparation of PBO via AB-type monomer polymerization

近年来,为缩短PBO聚合周期并降低能耗,研究人员尝试在聚合体系中引入催化剂。Zhang等^[13]系统考察了咪唑类

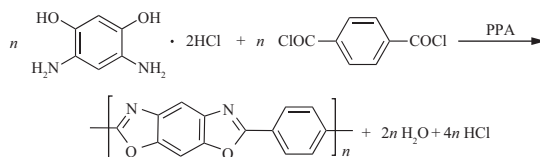


图3 DADHB与TPC共缩聚制备PBO

Fig. 3 Polymerizing PBO with DADHB and TPC

除用于纤维制备的PBO外,近年来含氟单体共聚制备低介电PBO薄膜材料亦成为研究热点之一。何嘉华^[13]以2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(6FAP)作为含氟单体,与TPC或间苯二甲酰氯(IPC)在PPA体系中聚合,成功制备出一系列PBO薄膜材料。其中,PBO-1(6FAP与TPC等物质的量比)薄膜的拉伸强度达146.8 MPa,在1 GHz频率下介电常数低至2.847,10 GHz时进一步降至2.749,同时展现出优异的CO₂/CH₄气体选择透过性能,在5G天线罩材料及沼气分离膜等领域具有良好的应用前景。该研究在传统TPC方法的基础上,引入含氟单体,制造了低介电PBO薄膜材料,为PBO材料改性方法提供了重要启示。

除上述研究中总结的优势外,与TPA法相比,TPC法大大减弱了TPA粒径对聚合过程的影响。但该体系亦存在不足,TPC单体获取难度较大、成本偏高、具有一定毒性,且易吸湿水解;同时由于分子中氯原子的存在,反应过程中脱除HCl耗时较长,产生的HCl气体量较大、酸性较强,对反应设备的耐腐蚀性能提出了更高要求。

1.2 AB型单体聚合法

为进一步提升PBO的分子量,金宁人等^[14]研究了以4,6-二硝基间苯二酚(DNR)为起始单体的合成路线:先选择性还原DNR,制得4-氨基-6硝基间苯二酚盐酸盐(ANR.HCl),进而与对甲氧羰基苯甲酰氯(MBC)进行缩环反应,获得2-(对甲氧羰基苯基)-5-硝基-6-羟基苯并噁唑(NHAB),再催化加氢合成AB型PBO新单体2-(对甲氧羰基苯基)-5-氨基-6-羟基苯并噁唑(MAB),最后自缩聚反应制备PBO。具体合成路线如图4所示。该研究首次提出了复合型单体的思路,并成功聚合得到PBO,特性黏度超过10 dL/g,缩聚反应产率达97.3%,且聚合时间缩短至15 h。以DNR为基准计算,PBO树脂的总收率已达到64%。该路线在聚合路径方面开辟了新思路,整体经济性甚至与基于单体DAR·2HCl的共缩聚工艺相当。因此,该方法有望推动PBO产业化进程,形成一项易于实施且具备自主知识产权的新技术。

衍生物在AB型PBO单体聚合过程中的催化性能,发现4,5-二甲基-2-苯基-1H-咪唑(Cat-2)与2-甲基-1H-苯并咪唑(Cat-

3)可显著提升聚合速率,在相同反应时间内获得特性黏度更高的聚合物产物,其催化机理可能与 N -酰基咪唑中间体的形成及酰基转移反应的促进有关。该研究虽然证实了咪唑衍生物对AB型PBO单体的聚合具有明显的催化加速效果,但其催化机理(N -酰基咪唑中间体的形成)仍主要基于推理,缺乏直接的动力学和光谱学证据。此外,催化剂用量对PBO聚合物纯度、颜色及力学性能的长期影响也尚未被系统报道。

AB型单体聚合法合成路线具有以下优势:AB型单体相较于DAR在空气中表现出更好的稳定性,抗氧化能力较强;相较于DAR+TPC体系所需的二元缩合环化过程,反应步骤减少50%;在PPA介质中进行聚合时,反应生成的水量较少,使 P_2O_5 用量降低一半,提高聚合效率;此外,由于两反应基团

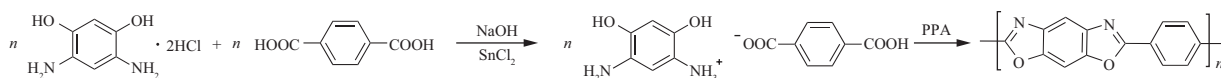


图5 TD络合盐法制备PBO

Fig. 5 Preparation of PBO via TD complex salt

张春燕等^[17]详细描述了该方法的典型操作流程:即在氮气氛围下,将TPA溶于NaOH溶液配制成碱金属盐水溶液;同时将DAR盐酸盐溶于水中,并加入少量 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 作为抗氧化剂。在氮气保护下,将TPA碱金属盐水溶液滴加到预热至70℃的DAR盐酸盐水溶液中,反应生成白色TPA-DAR络合盐沉淀;继续升温至90℃并保温20~40 min,经水洗、抽滤后获得白色粉末状TD络合盐;将TD络合盐作为单体加入PPA中,补加适量 P_2O_5 ,在80~160℃程序升温条件下聚合,即可制得PBO。余晓龙^[4]也采用了类似的成盐策略,将 $DAR \cdot 2HCl$ 与PTA在NaOH水溶液中反应生成 $DAR \cdot PTA$ 络合盐,再于PPA中升温聚合,有效保证了单体的等物质的量比反应,产物收率达79.9%。与张春燕等^[16]的研究相比,余晓龙^[4]在聚合收率方面有所提升,但该数值仍不够高,大量单体的存在严重影响聚合物的应用性能。

张春燕等^[17]研究表明,反应过程中TPA碱金属盐水溶液的浓度(通常控制在0.4~1.2 mol/L)不仅影响反应速率,还决定着TD盐的平均粒径,而适宜PBO聚合的TD盐粒径范围为10~500 μm。DAR盐酸盐的投加量应略高于TPA(过量物质的量比不超过5%),所得TD络合盐具有较高的聚合活性,有利于获得高分子量PBO。

林宏等^[18]研究发现,TD盐制备过程中温度宜控制在90~100℃,既能保证反应活性,又可避免因温度过高导致DAR热分解。两溶液混合时间应控制在2 h以内,并及时抽滤至较低含水量,随后在温度不高于100℃条件下烘干并密封保存,以防止TD盐氧化变质而纯度下降(表现为着色)。Gao等^[19]进一步指出,TD盐的纯度和白度需严格控制,若在制备或储存过程中发生氧化,成品PBO的特性黏度将显著降低,因此该方法对制备条件与储存环境要求较高。以上研究成果,从多方面考察了TD络合盐法反应路径的工艺条件,并给出了详细的工艺参数,但关于该路径的工程化实验尚未见

严格保持物质的量比1:1的化学计量比,有利于获得高分子量的PBO。不足之处是,目前AB型单体的合成路径普遍存在反应步骤繁琐、生产成本偏高等问题;在原料还原过程中,AB型单体的纯度难以保证;此外,聚合反应过程中易出现聚合物团聚现象,影响产物的均匀性。

1.3 TD络合盐法

针对PPA中DAR单体易氧化、TPA易升华导致单体计量比失衡等问题,Hotta等^[16]首次在传统TPA法基础上开发出一种新型PBO聚合方法——4,6-二氨基间苯二酚-对苯二甲酸络合盐(TD络合盐)聚合法。该路线首先使TPA与NaOH反应生成钠盐,再与DADHB反应制得TD络合盐,随后以TD络合盐为单体进行自缩聚反应,最终获得高分子量聚合物,反应路线如图5所示。

报道。

TD络合盐法合成路线具有以下优势:聚合过程简便,省去了脱除HCl气体的步骤,降低了对设备的腐蚀性要求;聚合周期较短;单体成盐后确保了缩聚反应中两基团的等物质的量比,同时改善了TPA的溶解性,易于获得高分子量PBO。其不足之处在于:TD络合盐的制备工序繁琐、工作量大,且该盐对氧化敏感,对单体的储存环境要求苛刻,反应条件控制难度较高,因而难以适用于工业化大规模生产。

1.4 三甲基硅烷保护法

由于PBO关键单体DAR化学性质活泼、易被氧化,氧化后部分活性官能团发生转化,在与TPA缩聚时会导致聚合物链端封端,阻碍分子量的进一步增长,从而对PBO的分子量产生显著影响。为克服DAR易氧化的问题,Imai等^[20]提出采用三甲基硅烷对DAR进行保护,首先合成中间体—— N,N,O,O -均四(三甲基硅烷)-4,6-二氨基-1,3-苯二酚。该中间体在 N -甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中与TPC于0℃条件下反应,随后在250℃下环化并脱除三甲基硅烷,最终得到PBO(如图6所示)。

史纪友等^[21]对三甲基硅烷保护法进行了系统总结,该法利用DAR与三甲基硅烷反应生成可溶性中间体,可在有机溶剂中预成型后再经热环化处理,为PBO制品的形状加工提供了新思路。史纪友等^[21]亦指出,预聚体可溶于有机溶剂的特性使其具备先成型后固化的加工优势。该聚合路径的研究为PBO材料加工提供了重要启示,但在加工过程中,材料的性能稳定性有待进一步考察。

三甲基硅烷保护法的主要优势在于:预聚体可先加工成所需形状,再经加热环化制得不溶不熔的PBO制品,有利于对产物结构进行调控。不足之处是,该路线引入了中间体步骤,延长了反应流程,增加了生产成本,且易导致环化反应不完全,同时伴随副产物的生成。

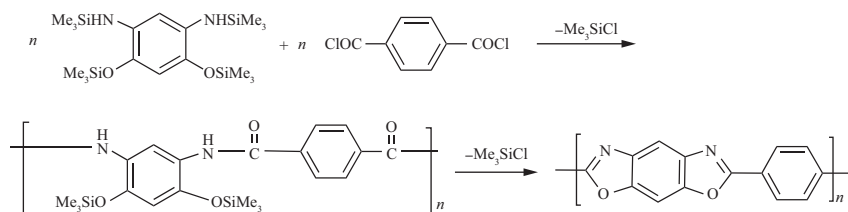


图6 三甲基硅烷保护法制备PBO

Fig. 6 Preparation of PBO via TMS-DAR protection method

1.5 DAR磷酸盐法

为应对DAR盐酸盐易氧化及聚合前期需脱除HCl的工艺难题,胡建民^[22]开发了以DAR磷酸盐替代盐酸盐的合成路线。该方法在制备PBO时省去了脱除HCl气体的步骤,反应机制与DAR盐酸盐体系一致,以TPA为例,其反应过程如图7所示。

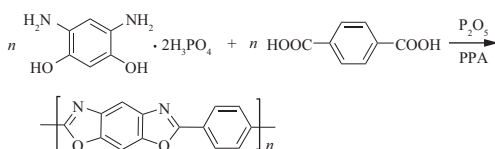


图7 DAR磷酸盐法制备PBO

Fig. 7 Preparation of PBO via DAR·2H₃PO₄

田欣等^[23]对该方法的具体操作进行了详细描述:将DAR磷酸盐与PPA加入反应容器中,同时添加少量氯化亚锡作为抗氧化剂,在氮气保护下加入等当量的TPA,采用100~180℃程序升温,最终制得PBO。与传统方法相比,该方法在绿色环保方面具有显著优势,但在聚合转化率等方面尚未有详细报道。

DAR磷酸盐法的优势在于:DAR磷酸盐在储存及称量过程中不易发生氧化;聚合过程中省去了脱除HCl的步骤,有效提升了反应速率,并降低了对设备的要求;与DAR盐酸盐体系相比,采用磷酸盐可避免氯离子在聚合物中的残留,从而消除其对产物光稳定性的不利影响。该方法的主要局限在于,磷酸盐存在多种形态,难以精确控制参与反应的单体配比,导致单体纯度难以保证,因而不易获得高分子量的PBO。

1.6 对羟基苯甲酸酯法

为进一步优化PBO的制备工艺,研究发现,以对苯二甲酸酯为原料,经特定反应路径亦可制得PBO,其反应过程如图8所示。

杜艳欣^[24]对该方法的具体操作进行了阐述:以对羟基苯甲酸酯为起始原料,在混酸作用下于室温反应获得中间体,

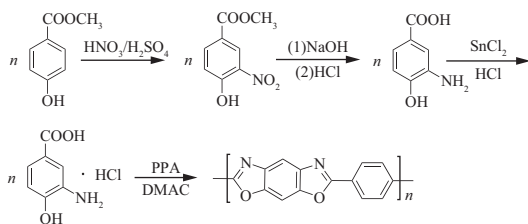


图8 对羟基苯甲酸酯法制备PBO

Fig. 8 Preparation of PBO via Paraben

随后以PPA为反应介质,添加二甲基乙酰胺进行缩聚反应,最终得到PBO。袁江等^[25]则采用对羟基苯甲酸甲酯为原料,经混酸处理于室温反应生成中间体,然后在碱性条件下反应,将所得粗产物用酸中和得到4-羟基-3-氨基苯甲酸盐,经二氧化锡溶液自缩聚获得高纯度单体3-氨基-4-羟基苯甲酸盐,最后在PPA介质中借助二甲基乙酰胺溶剂缩聚制得高分子量PBO。后者的研究,更加系统地考察了该反应路径的工艺,但仍缺少较全面的工艺指导参数。

对羟基苯甲酸酯法的优点在于原料来源广泛、反应条件温和、聚合周期短、产物收率较高,但其不足之处在于中间步骤控制难度较大,对产物纯度有一定影响。

1.7 中间相聚合法

中间相聚合法,也称为“液晶单体聚合”或“直接液晶聚合”,是指在聚合反应过程中,单体或低聚物在反应介质中原位形成液晶相并持续进行聚合的方法。其核心原理在于,当PBO聚合进行到一定程度(通常聚合度达到5~10)时,所形成的刚性棒状低聚物分子在特定浓度的强酸溶剂(如MSA等)中,会自发地、高度有序地排列,形成向列型液晶相。聚合反应正是在这种有序的液晶状态下继续进行直至完成。

So^[26]研究发现,以MSA作为溶剂和缩聚剂,控制P₂O₅在体系中的质量分数为40%~45%,以DAR和TPC为反应单体进行缩聚反应,反应周期可由100 h大幅缩短至10 h,其反应路线如图9所示。

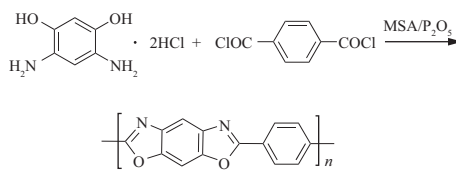


图9 中间相聚合制备PBO

Fig. 9 Preparation of PBO via intermediate phase polymerization

中间相聚合法与传统“溶液缩聚法”或“沉淀缩聚法”有着本质区别。传统方法是先聚合、后成纤,将聚合物溶解或沉积后再加工成液晶溶液进行纺丝。而中间相聚合法是边聚合、边形成液晶,可直接纺丝,是“聚合-液晶-纺丝”的一体化过程。

该方法的优势在于,相较于传统TPC法,产物收率显著提升。但不足之处在于,MSA腐蚀性较强,对反应容器和操作安全性带来更多的隐患;另外,反应过程中脱除HCl时发泡现象较为严重,对反应设备的耐压性能与密封性提出了较

高要求。

1.8 方法总结

PBO的制备方法研究始终围绕几个核心矛盾展开:单体稳定性与反应活性、化学计量精度与工艺可控性、高分子量目标与过程经济性。对上述8种PBO的聚合方法进行系统归纳和横向比较,得出以下结论。

(1)从工业化成熟度看,脱HCl法(TPA法)仍是目前最成熟、应用最广泛的PBO合成路线,尤其适用于纺丝级高分子量PBO的制备,但该方法对原料粒径、反应环境及设备工艺的高要求也限制了其成本的进一步降低。

(2)AB型单体聚合法和TD络合盐法在解决单体氧化和严格化学计量比方面具有优势,尤其AB型单体法通过分子设计实现了两种单体物质的量比1:1的精准缩合,更容易获得高分子量PBO。然而,二者的共同问题是前驱体制备复杂、纯化困难,工业化放大难度较大。

(3)TPC法和中间相聚合法通过改善单体溶解性或改变反应介质,显著提高了聚合速率,缩短了反应时间。但TPC的成本与腐蚀性问题、中间相法的设备苛刻要求仍是主要

瓶颈。

(4)三甲基硅烷保护法提供了独特的“先成型后环化”思路,为PBO的直接成型加工开辟了可能,但其冗长的合成路线和高成本更适用于对形态有特殊要求的制品,而非通用纤维生产。

(5)DAR磷酸盐法和对羟基苯甲酸酯法提出了替代性单体思路,旨在改善单体稳定性或采用更廉价的原料。然而,目前这些方法在单体纯度控制、聚合物分子量等方面仍面临挑战,尚未达到主流方法制备PBO的性能水平。

2 PBO聚合反应机理及动力学

2.1 反应机理

So^[26]对PPA介质中TPA与DADHB形成苯并噁唑环的反应机理进行了深入研究(如图10所示)。其反应历程为:TPA的羧基首先与PPA的羟基结合形成混合酸酐(TAA);DADHB在PPA中的羟基部分转化为磷酸酯,其游离羟基与混合酸酐反应生成2-氨基苯甲酸酯;随后经快速酰基转移形成(2-羟基苯基)苯甲酰苯胺,并在酸催化下进一步闭环生成苯并噁唑环。

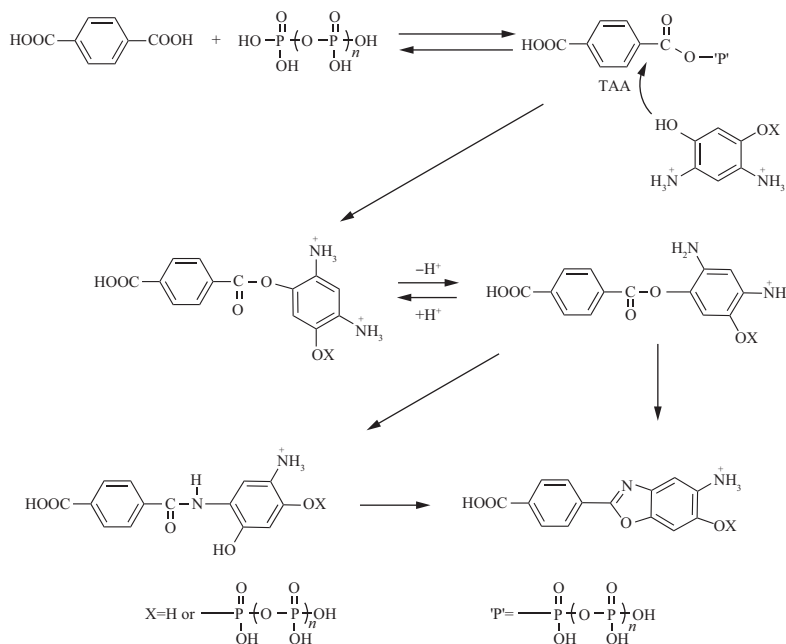


图10 PBO的聚合机理

Fig. 10 Polymerization mechanism of PBO

基于TPA在PPA中溶解度极低的特性,研究者进一步提出了PBO非均相逐步聚合的详细机理。由于TPA在PPA中的溶解性极差,反应体系中溶解态TPA的浓度始终维持在其饱和水平。DADHB与溶解态TPA反应生成二聚体后,其端基为羧基,该羧基优先与PPA反应形成混合酸酐,而非直接与TPA反应;该混合酸酐再与另一分子DADHB反应生成三聚体。此过程持续进行,直至体系中未反应的DADHB端基浓度降至与溶解态TPA浓度相当的水平。这一研究成果,合理解释了PBO聚合过程中仅能检测到DADHB封端低聚物的现象,以及即使TPA过量仍可获得高分子量PBO的原因。

2.2 反应动力学

周承俊等^[27]对PBO预聚合阶段的反应动力学进行了系统研究。结果表明,在聚合反应初期,尽管聚合物特性黏度较低,但由于TPA在PPA中的溶解度极低(140℃时仅为0.006 g/g),该阶段分子链增长速率缓慢,主要以形成氨基苯酚封端的低聚物为主。随着反应进行,TPA逐渐溶解于PPA中,与DAR单体反应生成三聚体等低聚物;当体系温度逐步升高并出现搅拌乳光现象时,单体转化率已超过95%,此后反应进入低聚物进一步聚合的阶段。

李霞等^[28]研究发现,在聚合前期,由于特性黏度较低,其

随反应时间的变化符合二级缩聚反应规律,此时反应主要涉及TPA的继续溶解及其与氨基苯酚封端低聚物之间的反应,该阶段以化学反应动力学控制为主;当聚合物特性黏度升高至一定程度后,分子量增长趋于平缓,偏离二级反应曲线,表明反应转变为以高分子链段扩散控制为主。

据此,PBO的非均相逐步缩聚反应可划分为三个阶段:溶解控制阶段(低聚物形成)、化学反应动力学控制阶段(预聚合)以及高分子链段扩散控制阶段(后聚合)。其中预聚合阶段的起始可通过搅拌乳光现象的出现进行判断。通过对预聚合阶段进行动力学实验,测得PBO聚合反应中官能团的反应动力学参数:指前因子为 $5.06 \times 10^{10} \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$,反应活化能为 51.9 kJ/mol 。

田欣等^[23]也对PBO预聚合阶段的反应动力学进行了系统研究,发现反应温度对分子量增长具有显著影响。在 130°C 条件下,数均聚合度增长较为缓慢,但反应程度迅速达到0.98,表明绝大多数单体转化为低聚物; 140°C 时,单体和低聚物反应速率较快,反应12 h后可形成中高分子量($>40\,000$)的PBO; 150°C 下反应12 h,则可获得高分子量($>55\,000$)的PBO产物。通过Arrhenius公式计算得到反应活化能为 43.4 kJ/mol 。TPA在PPA中的溶解度极低(140°C 时每10 g PPA仅溶解0.006 g TPA),且随着体系黏度增大分子扩散速率减缓,该研究验证了PBO聚合反应速率主要受控于TPA的溶解过程及官能团的扩散速率,而非官能团自身的反应活性。而对于如何利用TPA的溶解特性控制分子量,研究尚未进行系统考察。

Gao等^[19]针对PBO缩聚反应受扩散控制的特点,提出了流动加速缩聚策略。研究发现,通过改变搅拌速率提升混合效率,可显著加速聚合反应。该研究为PBO聚合工艺从间歇式向连续化过渡提供了理论依据。该研究首次从流体力学角度定量分析了混合效率对PBO聚合速率的影响,为工业化连续聚合装置的设计提供了重要参数。但该研究主要基于实验室规模的搅拌反应器,尚未验证在双螺杆挤出机等工业化设备中的适用性,且未系统考察流场对聚合物分子量分布的影响。

3 PBO的制备技术发展趋势

要实现PBO制备技术的进一步突破,需从多维度协同推进。在聚合机理层面,可通过调控反应条件优化反应速率、单体转化率及产物稳定性,并借助单体配比调整实现对聚合物分子量的有效调控。在工艺装备层面,预聚合反应釜的搅拌形式需兼具良好的分散性能与适宜的剪切力;鉴于PBO导热系数较低,传质效率不佳时釜壁与釜心温差较大,会对预聚反应产生显著影响,故需充分考虑传质传热问题;后聚合阶段则需借助双螺杆挤出机提供较高剪切力以促进分子量增长。在环境控制层面,如何保障单体及中间产物的稳定性、避免氧化反应,是亟待解决的关键问题。

崔天放等^[7]、宋元军等^[29]通过系统实验确定了PBO聚合的优化工艺条件:聚合反应在减压及氮气保护下进行,聚合

温度范围为 $100\sim 180^\circ\text{C}$,最终PPA中 P_2O_5 质量分数控制在 $82\%\sim 84\%$,TPA粒径小于 $10\,\mu\text{m}$ 。在此条件下制得的PBO特性黏度达 25.4 dL/g ,在氮气氛围中5%热失重温度为 540°C ,热降解温度达 650°C ,展现出优异的热稳定性,所得纤维经热处理后拉伸弹性模量可达 $240\sim 300 \text{ GPa}$ 。上述研究为PBO纤维工程化制备技术发展提供了指导。

Guan等^[30]报道了一种基于 Cu_2O 纳米颗粒催化的PBO绿色合成新路线。该催化剂在串联反应中展现出高催化活性,所制备的PBO相比商业PBO具有更优异的抗水解稳定性,可应用于多种热-力学场景。该方法的核心创新在于利用纳米催化剂实现了温和条件下的苯并噁唑环闭合,产物抗水解性能的提升可归因于催化反应对环化完整度的改善。与传统方法相比,该方法避免了传统PPA介质的高黏度和强腐蚀性问题,为PBO的绿色合成开辟了新途径。然而,纳米催化剂的回收与重复使用问题、催化聚合产物的分子量上限以及规模化放大的经济性尚需进一步评估。

Zhou等^[31]提出了通过酶促Kolbe-Schmitt反应固定 CO_2 生物合成2-羟基对苯二甲酸(DHTA)的策略。DHTA是羟基改性PBO(DHPBO)纤维的关键单体,该研究将生物合成与 CO_2 固定相结合,为PBO单体的绿色制备开辟了全新方向。该研究的创新性在于将合成生物学引入PBO单体制造领域,具有碳中和潜力。但目前DHTA的生物合成产率仍远低于化学合成路线,距离工业化生产尚有较大差距。此外,生物合成DHTA的纯度是否能满足PBO聚合对单体纯度的严格要求,也需要进一步验证。

4 PBO的改性发展趋势

近年来,PBO纤维改性技术取得显著进展,主要围绕提升抗压缩性能、改善表面惰性及增强抗紫外老化能力等方面展开,旨在进一步拓展其在先进复合材料领域的应用范围。PBO纤维的改性方法,包括低温等离子体处理、酸碱处理、偶联剂处理、辐射处理及共聚改性等。

Jang等^[32]通过原位聚合的方式,将改性多面体低聚倍半硅氧烷(m-POSS)引入到PBO基体中,制备了PBO纳米复合纤维,其压缩强度相比纯PBO纤维提高了 $19\%\sim 54\%$,而且有效延缓了PBO纤维的紫外老化。但改性POSS的合成步骤较多,可能增加生产成本和操作难度,且该文献对交联机制的详细解释不足,对于m-POSS如何具体参与PBO链间的交联,以及交联点的化学结构等未提供机理分析。Wang等^[33]通过原位共聚的方式,将2,6-萘二甲酸(NDCA)引入到PBO分子链中,改善了PBO纤维的抗紫外老化性能。但该文献未探究改性对纤维拉伸强度等性能的影响,另外对于萘基团在分子层面的具体防护机制(例如能量转移、自由基清除等),并未进行更深入的探讨。

Li等^[34]以2,5-二羟基对苯二甲酸替代TPA作为单体,并引入均苯酸作为第三单体,设计合成了一种具有网状结构的新型PBO纤维。该纤维因网状交联结构的引入而在某些性能方面展现出差异化特征。该研究为PBO材料形态的多样

化提供了思路,但网状结构的引入必然牺牲PBO分子链的刚性和取向能力,对纤维的拉伸强度和模量的影响需要进一步详细表征和讨论。上述这些改性研究为弥补PBO纤维的性能短板、拓展其应用领域提供了重要思路。

孟进方^[35]设计制备具有紫外光吸收功能的苯并噁嗪树脂,并利用接枝性涂覆技术和层层组装技术在PBO纤维表面制备抗紫外老化涂层,其中层层组装技术还结合了硅烷偶联剂和纳米 TiO_2 ,以协同提升PBO纤维的耐紫外老化性能和界面结合能力。白金旺等^[36]通过在PBO纤维表面涂覆聚多巴胺(PDA)分子链的方法,合成了耐紫外PBO-PDA改性纤维。PDA自身结构中含有大量酚羟基及氨基等活性基团,可有效吸收紫外线,从而阻隔紫外光对PBO纤维内部的破坏。南润昇^[37]通过上浆处理的方式,在PBO纤维表面引入一种金属有机框架材料(MOFs)UiO-66。UiO-66纳米晶体能够牢固黏附在PBO纤维表面形成天然屏障,并利用其自身良好的紫外线吸收和屏蔽能力,显著改善PBO纤维的耐紫外线老化性能。孟进方^[35]的方案结合了有机和无机材料的优点,通过多层结构实现了紫外吸收和屏蔽的协同效应,同时兼顾了界面性能的提升,思路较为全面。白金旺等^[36]的PDA改性方法具有操作简便、条件温和、环保等优势,且PDA本身具有多功能性(如吸附性能),拓展了PBO纤维的应用范围。南润昇^[37]引入MOFs材料UiO-66是比较新颖的尝试,UiO-66具有高稳定性、高比表面积和良好的紫外吸收能力,引入UiO-66可为PBO纤维的改性提供新的思路。

Fan等^[38]开发了一种管道式热处理与电晕放电联合改性方法,该方法具有工业化应用潜力,可同时改善PBO纤维表面活性和抗老化性能。Hao等^[39]通过热诱导表面处理在PBO纤维上构建了热氧化PBO“硬铠甲”层,显著提升了纤维的抗紫外性能。Fan等^[38]的管道式联合处理法克服了传统实验室改性方法难以工业化的瓶颈,但连续处理过程中参数的均匀性控制(如等离子体功率分布、加热均匀性)仍是工程化的关键挑战。Hao等^[39]的热氧化“硬铠甲”策略巧妙利用了PBO自身的氧化产物作为保护层,避免了外源材料引入可能导致的界面不相容问题,但热处理温度窗口较窄,过高温度可能导致纤维本体力学性能退化。

Tang等^[42]通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合合成了一种含苯并噁唑结构的无规共聚物,用于PBO纤维表面涂层改性,该策略利用与PBO结构相似的苯并噁唑单元增强涂层-纤维间的相容性。蒋磊等^[40]采用KH550改性水性聚氨酯作为上浆剂处理酸化PBO纤维,有效改善了PBO纤维/环氧树脂复合材料的界面性能。Ling等^[41]开发了一种基于碳纳米球涂层的环保水性上浆策略,成功避免了传统有机溶剂的使用。Chen等^[42]利用细颗粒结构的聚苯胺作为界面增强剂,通过构建功能性涂层提高了PBO纤维/环氧树脂的界面黏附力。涂层法改性的核心优势在于非破坏性和可放大性,但涂层的耐久性(尤其在湿热环境和长期力学载荷下)仍是制约其实际应用的关键问题。水性上浆策略(如Ling等^[41]的

碳纳米球涂层)从环保角度具有明显优势,但水性体系的涂覆效率和涂层均匀性与溶剂型体系相比仍有差距。

近年来,计算化学方法在PBO研究中的应用日益深入。Yang等^[43]运用分子动力学模拟系统比较了对位芳纶聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)、聚对苯甲酰胺(PBIA)、PBIA-PPTA共聚物和PBO晶体的力学性能与失效机制,为理解PBO晶体层面的性能提供了原子尺度的洞见。Tao等^[44]则将密度泛函理论(DFT)计算与机器学习高通量筛选相结合,从降解机理出发,系统评估了提高PBO抗紫外光老化性能的策略。计算化学在PBO研究中的应用已从早期的单纯性能预测发展为理性设计工具。分子动力学模拟(MD)能够提供实验难以获取的分子尺度信息(如链间相互作用、应力传递路径等),但其准确性高度依赖于力场参数的选取,目前适用于PBO的专用力场仍不够完善。DFT+高通量筛选的研究范式(如Tao等^[44]的工作)为新型抗紫外PBO的分子设计提供了高效途径,但从计算预测到实验验证再到工程应用的完整闭环尚未打通。

5 PBO的应用

目前,PBO最主要的应用方向是纤维,通过纺丝工艺可获得兼具高强度、高模量及优异耐热性的高性能PBO纤维。要制备满足纺丝要求的PBO溶液不仅需要达到一定的聚合度,其可纺性亦须符合纺丝工艺要求。在PBO纤维制备技术中,干喷湿纺液晶纺丝工艺最为成熟,通常以PPA为溶剂,使纺丝液经喷丝孔挤出后穿过空气层进行拉伸取向,再经凝固浴成形,可获得高强度、高模量的PBO纤维;而静电纺丝法则适用于制备纳米级PBO纤维,但其工业化规模生产仍面临诸多挑战^[20]。

陶渊达等^[1]指出,PBO纤维在航空航天、国防军工、弹道防护及民用工业等领域均得到广泛应用。在航天领域,PBO纤维用于火星探测车的抗冲击保护层;在军事领域,PBO纤维可用于结构/隐身一体化材料,在8~12 GHz频段反射率达-8~-15 dB;在弹道防护领域,仅3.3 mm厚的PBO纤维片材即可满足NIJ IIA标准的防弹性能要求。国内航天科技集团与中蓝晨光合作,已开展PBO纤维在容器缠绕成型中的应用研究,其容器特性系数远高于碳纤维与芳纶。

近年来,PBO纤维在5G/6G通信及航空航天透波材料领域的应用研究发展迅速。He等^[45]通过原位缠结链和离子交联策略,制备了兼具超低介电常数和高界面性能的PBO透波复合材料,适用于5G通信和天线罩应用。Lin等^[46]制备了聚倍半硅氧烷-PBO透波复合纸,其具有优异的力学性能和抗紫外老化性能,介电常数低至2.08。Gao等^[47]设计合成了氟/苯并噁唑环改性双马来酰亚胺树脂,用于增强PBO纸基材料的透波性能。在透波层压复合材料方面,Liu等^[48]以含氟液晶化合物改性氰酸酯为基体,PBO纤维为增强材料制备透波层压复合材料,同时实现了优异的力学性能和阻燃性能。

PBO在透波领域的应用是近年来增长最快的方向之一,

其低介电常数(2.0~2.8)和低介电损耗(介电损耗角正切小于0.01)使其成为替代传统玻璃纤维的理想选择。然而,目前PBO透波复合材料研究大多集中于室温下的介电性能表征,对高温高湿等实际服役环境下的介电性能稳定性关注不足。此外,PBO纤维固有的抗紫外性能差和界面惰性问题在透波应用中同样存在,如何在不增加介电损耗的前提下解决这些问题,是该方向面临的核心挑战。

在气凝胶方面,Bo等^[49]实现了PBO纳米纤维气凝胶的可控组装,该气凝胶兼具隔热和电磁屏蔽功能。Dai等^[50]报道了高性能PBO纤维气凝胶,通过高度取向结构实现了轻质、高强、高韧的力学性能组合。Peng等^[51]制备了超轻刚性PBO纳米纤维气凝胶,其展现出优异的电磁波吸收性能。最新研究中,PBO纳米纤维气凝胶还被拓展至建筑节能^[52]和电化学电容器^[53]等新兴领域。在柔性电子方面,Yu等^[54]制备了基于PBO纳米纤维和羧基化碳纳米管的柔性多功能气凝胶薄膜,并将其应用于可穿戴电子设备。PBO纳米纤维气凝胶代表了PBO材料从传统纤维形态向多元化产品形态转变的重要趋势。与传统PBO纤维相比,纳米纤维气凝胶在比表面积、多功能集成方面具有显著优势,但也面临制备效率低、成本高、力学性能与块体材料差距大等问题。特别是PBO纳米纤维的制备目前主要依赖化学剥离或静电纺丝-热转化路线^[55],规模化制备方法仍需突破。

6 结语与展望

PBO作为战略性新材料,其国产化与高性能化已取得长足进步。然而,在制备工艺、性能优化及应用拓展方面仍面临挑战。未来研究应重点关注以下三个方面。

(1)绿色化工艺:进一步开发低毒、低腐蚀性的新型溶剂体系,探索更高效、环境友好的聚合方法,以降低生产成本并减少环境污染。

(2)精准结构控制与高性能化:结合计算化学和人工智能等先进手段,指导单体设计和聚合过程控制,从分子层面解决PBO抗紫外性能差、界面结合力不足等固有缺陷,实现材料性能的定制化和最大化。

(3)多功能集成与应用拓展:推动PBO在柔性电子、极端环境隔热、生物医用材料等新兴领域的深度开发和规模化应用,探索PBO与其他材料的复合化,以发挥其独特的性能优势。

总之,PBO材料的研究与发展是一个多学科交叉的复杂系统工程。通过加强基础理论研究、创新制备工艺、拓展应用领域,并结合人工智能、大数据等前沿技术,PBO有望克服现有瓶颈,实现从“超级纤维”向“多功能先进材料”的全面升级,为人类社会的可持续发展贡献更大力量。

参考文献

- [1] 陶渊达.聚对苯撑苯并二噁唑纤维的降解机理及抗紫外改性的理论研究[D].上海:东华大学,2025.
TAO Yuanda. Theoretical investigation on the degradation mechanism and UV resistance modification of poly(P-phenylene benzo-

- thiazole) fiber[D]. Shanghai:Donghua University,2025.
- [2] TANG L, et al. Polymer Composites,2025,46(8):6 793–6 812.
- [3] LI L, et al. High Voltage,2026,11(2):564–576.
- [4] 余晓龙.聚对苯撑苯并二噁唑的合成及可行性研究[D].长春:吉林大学,2016.
YU Xiaolong. Synthesis and feasibility study of poly(p-phenylenebenzobisoxazole)[D]. Changchun:Jilin University,2016.
- [5] 王叔超,等.化纤与纺织技术,2024,53(4):22–24.
WANG Shuchao, et al. Chemical Fiber & Textile Technology,2024,53(4):22–24.
- [6] 梁晨,等.工程塑料应用,2025,53(6):57–64.
LIANG Chen, et al. Engineering Plastics Application,2025,53(6):57–64.
- [7] 崔天放,等.精细化工,2007,24(4):321–323.
CUI Tianfang, et al. Fine Chemicals,2007,24(4):321–323.
- [8] JIANG J M, et al. Journal of Applied Polymer Science,2008,109(5):3 133–3 139.
- [9] ALI M A, et al. Journal of Polymer Research,2017,24(12). DOI:10.1007/s10965-017-1362-9.
- [10] LI X L, et al. Polymers for Advanced Technologies,2018,29(6):1 727–1 732.
- [11] ZHANG D B, et al. Journal of Physics:Conference Series,2023,2460(1). DOI:10.1088/1742-6596/2460/1/012081.
- [12] 陈凤贵,等.兵工学报,2019,40(9):1 911–1 917.
CHEN Fenggui, et al. Acta Armamentarii,2019,40(9):1 911–1 917.
- [13] 何嘉华.聚苯并噁嗪及聚苯并噁唑材料的合成与性能表征[D].天津:天津科技大学,2022.
HE Jiahua. Synthesis and characterization of polybenzoxazine and polybenzoxazole materials[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology,2022.
- [14] 金宁人,等.化工学报,2006,57(6):1 474–1 481.
JIN Ningren, et al. CIESC Journal,2006,57(6):1 474–1 481.
- [15] ZHANG Q L, et al. Polymer Engineering & Science,2026,66(5):3 721–3 738.
- [16] HOTTA K, et al. US20010014756[P]. 2001-08-16.
- [17] 张春燕,等.上海交通大学学报,2003,37(5):646–649.
ZHANG Chunyan, et al. Journal of Shanghai Jiao Tong University,2003,37(5):646–649.
- [18] 林宏,等.高分子材料科学与工程,2009,25(4):32–35.
LIN Hong, et al. Polymer Materials Science & Engineering,2009,25(4):32–35.
- [19] GAO Z C, et al. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification,2022,176. DOI:10.1016/j.cep.2022.108972.
- [20] IMAI Y, et al. Macromolecular Chemistry and Physics,2000,201(17):2 251–2 256.
- [21] 史纪友,等.合成纤维工业,2017,40(3):56–62.
SHI Jiyou, et al. China Synthetic Fiber Industry,2017,40(3):56–62.

- [22] 胡建民. PBO新单体合成研究及其树脂制备新方法探索[D]. 杭州:浙江工业大学,2004.
HU Jianmin. Study on synthesis of novel PBO monomers and exploration of new resin preparation methods[J]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2004.
- [23] 田欣,等. 化工新型材料,2012,40(11):88–90,101.
TIAN Xin, et al. New Chemical Materials, 2012, 40(11): 88–90,101.
- [24] 杜艳欣. 现代纺织技术,2007,15(3):53–57.
DU Yanxin. Advanced Textile Technology, 2007, 15(3):53–57.
- [25] 袁江,等. 化工时刊,2003,17(8):4–8.
YUAN Jiang, et al. Chemical Industry Times, 2003, 17(8):4–8.
- [26] SO Y H. Accounts of Chemical Research, 2001, 34(9):753–758.
- [27] 周承俊,等. 功能高分子学报,2007,19-20(2):167–171,192.
ZHOU Chengjun, et al. Journal of Functional Polymers, 2007, 19-20(2): 167-171, 192.
- [28] 李霞,等. 高分子通报,2004,17(4):102–107.
LI Xia, et al. Polymer Bulletin, 2004, 17(4):102–107.
- [29] 宋元军,等. 固体火箭技术,2006,29(5):367–371.
SONG Yuanjun, et al. Journal of Solid Rocket Technology, 2006, 29(5):367–371.
- [30] GUAN H Q, et al. Nanoscale, 2022, 14(16):6 162–6 170.
- [31] ZHOU Y L, et al. Biotechnology for Biofuels and Bioproducts, 2023, 16(1). DOI:10.1186/s13068-023-02413-0.
- [32] JANG Y W, et al. Fibers and Polymers, 2017, 18(3):575–581.
- [33] WANG Q W, et al. Fibers and Polymers, 2015, 16(1):1–7.
- [34] LI J Q, et al. Preparation of a novel fiber from 2, 5-dihydroxyterephthalic acid[C/OL]//Ninth International Conference on Mechanical Engineering, Materials, and Automation Technology (MMEAT 2023). SPIE, 2023: 1280112-1–1280112-8 [2026-01-23]. <https://doi.org/10.1117/12.3007177>.
- [35] 孟进方. 苯并噁嗪树脂改性PBO纤维及其性能研究[D]. 成都:西南石油大学,2020.
MENG Jinfang. Research on benzoxazine resin modified PBO fiber and its properties[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2020.
- [36] 白金旺,等. 工程塑料应用,2024,52(1):23–31.
BAI Jinwang, et al. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 23–31.
- [37] 南润昇. 耐紫外线PBO纤维的结构设计与性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.
NAN Runsheng. Research on structure design and properties of UV resistant PBO fiber[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [38] FAN X N, et al. ACS Omega, 2023, 8(1):1 567–1 576.
- [39] HAO M Y, et al. Polymer Degradation and Stability, 2022, 199. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.109896.
- [40] 蒋磊,等. 材料工程,2024,52(4):155–163.
JIANG Lei, et al. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(4): 155–163.
- [41] LING R, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2023, 41(2): 306–314.
- [42] CHEN Y, et al. Materials Today Communications, 2023, 35. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106066.
- [43] YANG H L, et al. The Journal of Chemical Physics, 2023, 159 (22). DOI:10.1063/5.0175010.
- [44] TAO Y D, et al. The Journal of Physical Chemistry C, 2025, 129 (26):12 014–12 023.
- [45] HE J Q, et al. Polymer Composites, 2025, 46(S3):S462–S475.
- [46] LIN Y H, et al. Advanced Fiber Materials, 2023, 5(6):2 114–2 126.
- [47] GAO Y F, et al. Journal of Materials Science, 2025, 60(6):2 848–2 862.
- [48] LIU Z, et al. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 152:16–29.
- [49] BO X Y, et al. Materials Today Chemistry, 2024, 36. DOI: 10.1016/j.mtchem.2024.101967.
- [50] DAI Q X, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17 (27):39 552–39 560.
- [51] PENG Y M, et al. Journal of Materials Science & Technology, 2025, 211:320–329.
- [52] TANG L, et al. Construction and Building Materials, 2026, 508. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2026.145129.
- [53] ZHANG Y J, et al. Fibers and Polymers, 2025, 26(7):2 769–2 777.
- [54] YU S, et al. Electrochimica Acta, 2023, 441. DOI:10.1016/j.elect-acta.2022.141802.
- [55] XU X Y, et al. Journal of Physics:Conference Series, 2023, 2460 (1). DOI:10.1088/1742-6596/2460/1/012093.