

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.03.031

PBO 纤维复合材料的研究及进展

刘夏清¹, 邹德华¹, 牛捷¹, 刘兰兰¹, 李稳¹, 李芝华^{2,3}, 李慧^{2,3}

(1. 国网湖南省电力公司带电作业中心, 长沙 410000; 2. 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083;

3. 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 聚对苯撑苯并二恶唑 (PBO) 纤维表面化学惰性较强, 应用方面受到了较大的限制。PBO 纤维经表面改性后可与其它化合物形成复合材料, 如 PBO 树脂基增强复合材料以及 PBO 纤维纳米复合材料等, PBO 纤维复合材料凭借优异的力学及化学性能在各领域都获得了较大的应用及发展。介绍了 PBO 树脂基增强复合材料和 PBO 纤维纳米复合材料的应用及发展。近些年, PBO 纤维复合材料已经逐步取代传统的金属材料。但是目前 PBO 纤维复合材料仍有较大的研究空间, 其开发对于航空、航天和国防等高新技术领域材料及产品更新换代具有重要意义。

关键词: 聚对苯撑苯并二恶唑纤维; 复合材料; 树脂; 应用; 纳米材料

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)03-0138-04

Research and Development of PBO Fiber Composites

Liu Xiaqing¹, Zou Dehua¹, Niu Jie¹, Liu Lanlan¹, Li Wen¹, Li Zhihua^{2,3}, Li Hui^{2,3}

(1. State Grid Corporation and Electric Power Center of Hunan, Changsha 410000, China;

2. Central South University, Materials Science and Engineering, Changsha 410083, China;

3. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering Ministry of Education, Changsha 410083, China)

Abstract: The surface of poly-p-phenylene benzobisthiazole (PBO) fiber is modified, and forms composite materials after reacting with other materials, such as PBO resin matrix and PBO fiber nano-composites. In recent years, PBO fiber composite material was applied and developed because of its excellent properties. The PBO fiber and composite materials was introduced. The application and development of the PBO resin matrix and PBO fiber nano-composites was introduced. The development of PBO fiber composite materials is important for the hi-tech materials in the area of aerospace, aviation and national defense and the update of materials products. Besides, in order to explore the environmentally-friendly materials, high performance composite materials of PBO fiber are the focus of attention of researchers and replaces some traditional materials. So, the PBO resin matrix and PBO fiber nano-composites have a lager space research.

Keywords: poly-p-phenylene benzobisthiazole fiber; composite; resin; application; nanomaterials

聚对苯撑苯并二恶唑 (PBO) 纤维是目前合成纤维中在力学性能、热稳定性能、尺寸稳定性及化学稳定性等方面综合性能最佳的纤维, 被称为“21 世纪的超级纤维”。PBO 纤维最初是由美国斯坦福大学研制成功, 而后日本获得其专利权并进行工业化生产^[1]。PBO 纤维复合材料在多个领域都有着较为广泛的应用, 尤其在航空航天方面及高新技术领域。但由于 PBO 纤维表面光滑, 化学惰性极强, 严重制约了 PBO 纤维及其复合材料的发展。为解决这一问题, 目前研究人员对 PBO 纤维增强复合材料以及纳米复合材料等方面做了大量的研究。

1 纤维的结构、性能及其改性

1.1 结构与性能

PBO 纤维具有刚性棒状结构, 其杂环中的苯环含有大 π 键, PBO 分子结构十分稳定; 此外, PBO 分子结构的 C—

C 键能够自由旋转, 而其它结构都基本不能自由旋转。在 PBO 分子链中, 结构中的苯环和二噁唑环均处于同一平面上, 且位于分子链的轴线上。PBO 整个分子结构中, 链间紧密堆积, 空间位阻较小, 共轭程度较大, 分子链刚性很强^[1-3]。

PBO 纤维具有高强度、高模量、低密度的特点, 纤维强度与模量是合成纤维之最, 最大拉伸强度可达 5.8 GPa, 而拉伸弹性模量可达 280 ~ 380 GPa^[4-5]; PBO 纤维也是迄今耐热性能最好的有机纤维, 可在 300℃ 下长期使用^[6]; PBO 纤维的耐化学药品性也十分稳定, 不溶于一般有机溶剂及碱溶液, 但能溶解于 100% 的浓硫酸、甲基磺酸、氯磺酸等^[7]。但 PBO 纤维的压缩性能较差, 压缩强度只有 0.2 ~ 0.4 GPa^[4-5];

联系人: 李芝华, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为功能高分子材料、复合材料等

收稿日期: 2016-12-30

此外,由于PBO纤维表面光滑,基本不含活性基团,呈现出很强的化学惰性,与树脂基体的粘结性能非常差,这一缺点为发展PBO纤维复合材料的最大阻碍^[8]。

1.2 表面改性

PBO纤维具有优异的力学性能和化学性能,但因PBO纤维表面活性低,与基体复合材料层间剪切强度低,严重制约了PBO纤维复合材料的发展。为获取高性能的复合材料,需要对其表面改性,这可改善PBO纤维与树脂基体的粘结强度,从而提高其复合材料的层间剪切强度。

目前,PBO纤维表面改性的主要方法有表面化学蚀刻、共聚改性、偶联剂处理、等离子体处理、电晕处理、辐射处理、超临界流体以及生物载体等。研究表明,酸对PBO纤维进行表面改性处理,尽管有一定的改性效果,但是纤维的强力会受到较为严重的损伤,且损伤很难控制^[6];同样辐射处理也对PBO纤维的力学性能有影响。相比于化学表面刻蚀和辐射处理,偶联剂涂层及等离子体处理等方法对PBO纤维的力学性能影响较小,但偶联剂涂覆对偶联剂的性能要求极高,等离子体处理则在批量生产上受到了限制^[7-9]。目前,生物载体以及超临界流体处理等绿色方法也开始逐步受到重视,这些方法对纤维的力学性能基本没有影响,但是在表面改性效果方面仍有颇大的提升空间。

随着绿色科技的发展以及人类环保意识的提高,PBO纤维的表面改性技术也逐渐走向环保以及低能耗的道路。尽管目前研究人员仍将PBO纤维改性的研究重点放在辐射处理及等离子体处理等方面,但由于这两种改性方法仍然存在一定的缺陷,而这样一种兼具环保、低耗以及高效的改性方法还在研究当中。

2 树脂基增强复合材料

复合材料即是两种或两种以上的不同化学组分或不同性能的材料,它主要依靠不同的组分来分散和承担载荷。PBO纤维可作为复合材料中的连续相,充当基体材料的作用,而其在不同用途的复合材料中的作用是不同的。选择合适的树脂基体对PBO纤维复合材料非常重要,因为在复合材料中PBO纤维通过树脂基体形成一个整体,并使之具有完整的结构,同时树脂将载荷均匀地传递给PBO纤维,只有纤维与树脂匹配,才能充分发挥复合材料的综合性能。因此,树脂基体性能的好坏对提高PBO复合材料的综合性能至关重要。

在制备PBO复合材料时能够用作复合材料基体的树脂种类很多,选择时不仅要考虑复合材料制品的性能要求,还要考虑其拉伸性能、界面粘结、弯曲性能和压缩以及成本等因素。通常用树脂基增强的PBO纤维复合材料具有力学性能和隔热等优异性能,这几十年来在许多领域得到了广泛应

用,尤其在航空航天领域^[10-12]。

2.1 环氧树脂基复合材料

环氧树脂(EP)具有热稳定性、耐化学腐蚀性以及尺寸稳定性等特点,使其成为目前聚合物基复合材料中较为普遍使用的树脂基体。环氧树脂强度和硬度都较高,与增强体的粘结力强,反应时基本没有低分子物挥发。

陈艳等^[13]采用EP作为PBO纤维树脂基增强复合材料的树脂基体。实验表明,经表面改性处理后的PBO纤维,与EP的粘结强度得到了提高,但PBO纤维本身的拉伸强度受到了损伤,有一定的下降;当采用胺类固化剂后,EP/PBO纤维复合材料的层间剪切强度比未处理前可提高47%。王飞等^[14]对EP/PBO复合材料进行了一定的研究。实验表明,其中采用EP与4,4'-二胺基二苯甲烷(DDS)混合形成的复合材料的剪切强度最高。当控制预浸胶带的含胶量为35%~37%时,实验所制备的EP/PBO复合材料的剪切强度达26.28~29.32 MPa。

2.2 聚芳醚砜酮(PPEsk)树脂基复合材料

Sun Bolei等^[15]则对PBO纤维增强含二氮杂萘酮联苯结构的聚芳醚砜酮(PPEsk)树脂基复合材料(PPEsk/PBO)做了较多的研究。实验结果表明,当其它处理条件相同时,经氧气等离子体处理15 min后的PBO纤维增强PPEsk树脂基复合材料界面的粘结强度最高,界面性能提高幅度最大,其层间剪切强度达到了47.67 MPa,PBO纤维复合材料的界面粘结性能得到了明显改善。

此外,Zhang Xiangyi等^[16]将空气作为介质对PBO纤维及PPEsk/PBO复合材料界面进行了等离子体处理。实验中分别以处理时间和放电功率密度为实验变量,探究空气介质阻挡放电等离子体对PPEsk/PBO复合材料界面的影响效果。实验发现,当处理时间为10 s,放电功率密度41.4 W/cm³时,PPEsk/PBO复合材料所获得的力学性能最好,层间剪切强度最大。

2.3 其它树脂基复合材料

酚醛树脂具有较高的力学强度,良好的绝缘性,耐热、耐腐蚀,在增强材料方面也是一种较好的树脂基体的选择。刘丹丹等^[17]制备了酚醛树脂/PBO纤维单向复合材料,并对该复合材料的各项力学性能进行了表征。实验结果所得酚醛树脂/PBO纤维单向复合材料的层间剪切强度为21.25 MPa,弯曲弹性模量为50.11 GPa以及弯曲强度为439.53 MPa。

宫平等^[18]对PBO纤维复合材料抗弹性能进行了研究,选择了聚乙烯(PE)膜、乙烯-乙酸乙烯酯(EVAC)胶膜、聚氨酯胶及乙烯基酯树脂等作为PBO纤维的树脂基体。实验结果发现,当树脂基体为聚氨酯胶时,结构强度最佳,但抗弹

性能较低;而EVAC胶膜结构性能和抗弹性能均较好。Liu Zhe等^[19]研究了氧气介质阻挡放电(DBD)等离子体对双马来酰亚胺(BMI)/PBO复合材料界面的影响。实验显示,随着氧气DBD等离子体放电时间的延长,层间剪切强度表现为先增大后减小的趋势;当放电时间为24 s时,BMI/PBO复合材料的层间剪切强度增加幅度高达41.2%。

3 纤维纳米复合材料

3.1 PBO/纳米二氧化钛(TiO₂)复合材料

纳米TiO₂具有表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应等,其高的比表面积以及高密度表面晶格缺陷使其具有高的表面能。纳米TiO₂凭借其稳定的化学性质、无毒、成本低等优点得到了较为广泛的应用^[20-23]。纳米TiO₂具有很好的散射紫外线能力,而PBO纤维的抗紫外性能较差,在日光尤其是紫外光的照射下,纤维强度下降得较快。理论上纳米TiO₂可在纤维表面形成一层包覆层,使紫外光不能直接作用于PBO纤维表面,从而PBO复合材料的光稳定性可得到一定的提高。

Song Bo等^[24-25]利用溶液-凝胶法在PBO纤维表面上涂覆纳米TiO₂,实验结果显示涂覆后,PBO纤维光稳定性得到了一定改善,但提高幅度不到10%,效果很不明显。诸多实验皆表明了纳米TiO₂涂层技术目前不完善,采用纳米粒子涂覆改善PBO纤维的光稳定性仍有一定难度,需要克服的困难较多,如纳米粒子在纤维上很难达到全覆盖效果;此外,纳米粒子的涂层厚度也会影响PBO纤维光稳定性的改善效果。

3.2 PBO/碳纳米管(CNTs)复合材料

CNTs具有密度低、高长径比以及优异的力学性能的特点。碳纳米管一般分两种:多壁碳纳米管(MWCNTs)和单壁碳纳米管(SWCNTs),在复合材料增强体、催化剂载体等领域有着广泛的应用前景^[26-28]。

在多聚磷酸(PPA)体系中,K. Satish等^[29]利用原位聚合的方法制备了PBO/SWCNTs复合材料,其拉伸性能及热稳定性皆优于原PBO纤维。Li Yanwei等^[30]将接枝处理后的SWCNTs和PBO单体小分子进行脱HCl原位聚合反应,得到了SWCNT I-III & PBO 3种复合纤维,与原PBO纤维进行比较后,发现SWCNTs是以一种共聚状态分散在PBO基体中,且添加SWCNT I-III的PBO纤维的浸润性有显著提高。李金焕等^[31]通过在PBO/CNTs复合材料方面的研究,发现PBO/CNTs复合材料的热稳定性能基本没有改变,材料的拉伸强度与同样条件下合成的PBO纤维相比也提高了40%~70%。另外,在实际中用PBO/CNTs复合材料制备的高压储氧气瓶和高压储氢气瓶的强度有了较大的提高,但质量却减少了。

3.3 其它PBO复合材料

粘土是一类特殊的层状硅酸盐,具有天然的纳米结构,一般比较容易与无机或有机物结合得到插层型复合材料。日本于20世纪80年代末首次制备了Nylon/粘土的纳米复合材料,随后研究者开始对其它聚合物/粘土纳米复合材料进行实验。H. S. Lien-chun等^[32]通过离子交换反应将钠基蒙脱土与十二烷基铵盐进行反应并制成有机粘土,然后与PBO复合得到PBO/粘土复合材料。当粘土质量分数为7%时,PBO/粘土复合材料膜的热膨胀系数要比纯PBO膜高21%;此外,在一定范围内,PBO/粘土复合材料的玻璃化转变温度会随着复合材料中有机粘土的量的增加而有所增大,热分解温度的变化也存在这种趋势。

4 结语

复合材料在当今社会已经逐步取代金属材料,而PBO纤维作为高比强度、高比模量的一种新型结构的增强材料,在复合材料应用上有很大的潜力。但PBO纤维复合材料的层间的粘结强度低,这是目前研究者比较关注的问题,只有较好地解决了这个难题,相信凭借着PBO纤维复合材料的优异性能,其将得到更多的应用及发展。另外,纳米技术逐渐引起人们的关注,纳米复合材料的研究开发也成为新的热点。以纳米改性纤维,可使纤维的表面发生较大的改变,从而使之具有新的性能,在克服传统材料刚性与韧性难以相容的矛盾的同时,大大提高了材料的综合性能。

参考文献

- [1] Kitagawa T, et al. Polym Sci: Part B, 1998, 36(1):39-48.
- [2] Wu C C, et al. Journal of Applied Physics, 2004, 95(2):417-423.
- [3] Wang S F, et al. Macromolecules, 2004, 37(10):3 815-3 822
- [4] 倪礼忠,等. 聚合物基复合材料[M]. 上海:华东理工大学出版社, 2010.
Ni Lizhong, et al. Polymer matrix composites[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2010.
- [5] Liu D, et al. Applied Surface Science, 2011, 257(23):10 239-10 245.
- [6] 吴谦,等. 辽宁化工, 2013, 42(11):1 323-1 324.
Wu Qian, et al. Liaoning Chemical Industry, 2013, 42(11):1 323-1 324.
- [7] 金俊弘,等. 高分子通报, 2013(10):60-70.
Jin Junhong, et al. Polymer Bulletin, 2013(10):60-70.
- [8] 石刚等. 合成纤维, 2013, 42(8):1-6.
Shi Gang, et al. Synthetic Fiber, 2013, 42(8):1-6.
- [9] Yan H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(9): 1 020-1 026.
- [10] Liu Z, et al. Vacuum, 2015, 12(1):152-158.
- [11] 王乾. 介质阻挡放电等离子体处理对PBO纤维表面及其复合材料界面性能的影响[D]. 大连:大连理工大学, 2011.
Wang Qian. Effect of dielectric barrier discharge plasma treatment

- on interface properties of PBO fiber surface and its composites[D]. Dalian :Dalian University of Technology, 2011.
- [12] 梁宁纳,等. 工程塑料应用,2015,43(6):50-54.
Liang Ningna, et al. Engineering Plastics Applications, 2015, 43(6):50-54.
- [13] 陈艳,等. 工程塑料应用,2006,34(1):23-25.
Chen Yan, et al. Engineering Plastics Applications, 2006, 34(1):23-25.
- [14] 王飞,等. 工程塑料应用,2010,38(2):9-12.
Wang Fei, et al. Engineering Plastics Applications, 2010, 38(2):9-12.
- [15] Sun Baolei, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(1) : 71-77.
- [16] Zhang Xiangyi, et al. Applied Surface Science, 2013, 266 : 110-117.
- [17] 刘丹丹,等. 工程塑料应用,2011,39(10):111-114.
Liu Dandan, et al. Engineering Plastics Applications, 2011, 39(10):111-114.
- [18] 宫平,等. 工程塑料应用,2013,41(4):21-24.
Gong Ping, et al. Engineering Plastics Applications, 2013, 41(4):21-24.
- [19] Liu Zhe, et al. RSC Advances, 2014, 4:3 893-3 899.
- [20] Chen X B, et al. Science, 2011, 331(6 018):746-750.
- [21] Ajayan P M, et al. Science, 1994, 265(5 176): 1 212-1 214.
- [22] Liu Z, et al. Vacuum, 2013, 92:13-19.
- [23] Qian J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(4):2 990-2 995.
- [24] Song Bo, et al. Applied Surface Science, 2012, 258(24):10 154-10 159.
- [25] Song B, et al. Fibers and Polymers, 2013, 14(3):375-381.
- [26] 徐亚娟,等. 化工新型材料, 2011, 39(7):104-106.
Xu yajuan, et al. New Chemical Materials, 2011, 39(7):104-106.
- [27] Singh P, et al. Chemical Society Reviews, 2009, 38(8):2 214-2 230.
- [28] Byrne M T, et al. Advanced Materials, 2010, 22(15):1 672-1 688.
- [29] Satish K, et al. Macromolecules, 2002, 35(24):9 039-9 043.
- [30] Li Yanwei, et al. Applied Surface Science, 2013, 266: 306-312.
- [31] 李金焕,等. 复合材料学报, 2004, 21 (5) : 62-67.
Li Jinhuan, et al. Journal of Composites, 2004, 21 (5) : 62-67.
- [32] Lien-chun H S, et al. Polymer, 2002, 43(15):4 097-4 103.
- Chen Minjie, Tian Guohua, Zhang Yong, et al. Effect of silicon dioxide on crystallization and melting behavior of isotactic and copolymerized polypropylene[J]. China Plastics, 2005(10): 30-34.
- [15] Ding Weidan, Kuboki T, Wong Anson, et al. Rheology, thermal properties, and foaming behavior of high D-content polylactic acid/cellulose nanofiber composites[J]. Rsc Advances, 2015, 5(111):91 544-91 557.
- [16] Najafi N, Heuzey M C, Carreau P J, et al. Rheological and foaming behavior of linear and branched polylactides[J]. Rheologica Acta, 2014, 53(10):779-790.

(上接 120 页)

- [12] Qian Tingting, Li Jinhong, Min Xin, et al. Polyethylene glycol / mesoporous calcium silicate shape-stabilized composite phase change material: Preparation, characterization, and adjustable thermal property[J]. Energy, 2015, 82:333-340.
- [13] Ricard H, Lourdes F, Jordi P. Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s[J]. Journal of Polymer Science:Part A Polymer Chemistry, 2002, 40(23):4 141-4 157.
- [14] 陈民杰, 田国华, 张勇, 等. 二氧化硅对等规聚丙烯和共聚聚丙烯结晶和熔融行为的影响 [J]. 中国塑料, 2005(10):30-34.

Armaceil 将在我国投资聚酯泡沫生产线

Armaceil 旗下 Arma FORM® 品牌基于可持续的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 芯材, 具有高性能、高性价比等优势, 目前在比利时 (Thimister-Clermont) 和加拿大 (Brampton) 都有生产。此外, 我国第 4 条 PET 泡沫生产线预计将在 2018 年年底投入运行。

在过去 5 年中, Armaceil 通过 Sino Composite 有限公司服务于我国市场。负责 PET 泡沫销售和营销的总经理说, 与 Sino Composite 成为战略合作伙伴, 为他们提供了巨大的机会, 加强了他们在我国的存在感, 并支持他们在新市场中探索新的应用。目前, 他们通过各种供应渠道销售 Arma FORM® 产品。

PET 泡沫管理总监说, 随着我国对轻质复合材料解决方案的需求持续增长, 他们认为这种产能扩张是确保他们的客户继续使用他们的聚酯泡沫产品积极和必要的步骤。新的

生产线是他们全球供应链优化过程中的一个重要步骤, 它将使他们能够以我国复合材料市场所要求的成本效益和供应灵活性提供独特的材料。

(工程塑料网)

宝洁公司将推出再生塑料制成的洗发水瓶

宝洁公司宣布正与苏伊士环境集团公司合作, 共同研发一种洗发水瓶, 该瓶中含有高达 25% 的再生海滩塑料。

宝洁公司在瑞士的达沃斯世界经济论坛上宣布, 将推出限量版海飞丝品牌的洗发水。该塑料瓶将于 2017 年夏季在法国的家乐福超市限量出售。计划到 2018 年底, 在欧洲市场销售 10 亿瓶由 25% 再生海滩塑料制成的洗发水瓶。

宝洁公司称, 2018 年的大目标是生产大量由再生塑料制成的覆盖型容器。公司副总裁在一次新闻发布会上表示, 这代表欧洲市场中 90% 的护发产品的瓶子都将由再生塑料制成。这大概需要 2 600 t 再生塑料, 大约是 8 架满载的 747 喷气式飞机的质量。

(工程塑料网)