

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.01.004

表面构建聚多巴胺制备抗紫外线 PBO 纤维

白金旺, 张殿波, 钟蔚华, 梁晨, 陈湘栋, 刘群, 刘薇, 孟昭瑞, 刘宗法, 郭程, 代勇, 肖作旭, 彭宪宇, 辛建平
(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要: 基于聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)纤维分子链中噁唑五元环不稳定, 紫外光辐射下噁唑环发生开环, 大分子发生断裂, 导致力学性能急剧下降的问题, 通过 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。采用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、广角 X 射线散射等分析手段研究了表面涂覆对 PBO 纤维表面形貌、超分子结构、微纳结构及抗紫外老化性能影响。结果表明: 经过 288 h 紫外光辐射, PBO 纤维分子链中产生酰胺基团, 结晶峰的位置较老化前相对向右移动, 结晶区的微小晶体发生相对滑移, 结晶度、晶面取向度降低, 结晶区出现解取向, 原纤间微孔的直径、长度增大, 纤维表面出现多条平行排列细长条纹, 纤维力学强度急剧下降; 而改性 PBO-PDA 纤维氮气氛围下热分解温度为 693.6 °C, 仍具有良好的热分解稳定性, 经紫外老化 288 h 后的 PBO-PDA 纤维具有较好抗紫外线能力, 表层 PDA 分子链可有效阻隔紫外光对内部 PBO 纤维的破坏, 纤维结晶度改变较小, 纤维内部微孔直径长度增大幅度较小, 分子结构没有额外基团产生, 拉伸强度仍为 1.55 GPa, 拉伸强度保留率为 37.26%。

关键词: PBO 纤维; 表面涂覆; 结晶结构; 抗紫外老化性能

中图分类号: TQ342⁺.73 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)01-0023-09

Preparation of UV-resistant PBO fibers by surface-building polydopamine

BAI Jinwang, ZHANG Dianbo, ZHONG Weihua, LIANG Chen, CHEN Xiangdong, LIU Qun, LIU Wei, MENG Zhaorui,
LIU Zongfa, GUO Cheng, DAI Yong, XIAO Zuoxu, PENG Xianyu, XIN Jianping
(Institute 53, China North Industries Group, Jinan 250031, China)

Abstract : Based on the unstable five-membered ring of oxazole in the molecular chain of poly (p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) fibers, the oxazole ring opens and the macromolecule breaks under UV radiation, which leads to a drastic decrease in the mechanical properties, UV-resistant PBO-PDA-modified fibers were synthesized by the method of polydopamine(PDA) molecular chain coating on the surface of PBO fibers. The influence of surface coating on the apparent morphology, supramolecular structure, micro-nanostructure, and UV aging resistance of PBO fibers was investigated using scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, wide-angle X-ray scattering, and other analytical methods. The results show that after 288 h of UV radiation, amide groups are generated in the molecular chain of PBO fiber, the position of the crystallization peak move relatively to the right compared with that before aging, the tiny crystals in the crystalline region slip relatively, the degree of crystallinity, the degree of crystal face orientation decrease, the crystalline region appear to be de-orientation, the original inter-fiber pore diameter and length increase, the surface of the fiber appear to have many parallel aligned elongated stripes, and the mechanical strength of the fiber decrease dramatically. Modified PBO-PDA fiber, nitrogen atmosphere thermal decomposition temperature of 693.6 °C, still has a good thermal decomposition stability, the UV aging of 288 h after the PBO-PDA fiber has a better UV resistance, the surface layer of the PDA molecular chain can effectively block the destruction of UV light on the internal PBO fibers, the fiber crystallinity change is small, the diameter and length of the microporous fibers within the increase in size of a small amount, the molecular structure has no additional groups generated, the tensile strength remains 1.55 GPa, and the tensile strength retention rate is 37.26%.

Keywords : PBO fiber ; surface coating ; crystalline structure ; UV aging resistance

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2019JZZY020201)

通信作者: 张殿波, 副研究员, 主要从事高性能纤维合成研究工作

收稿日期: 2023-11-05

引用格式: 白金旺, 张殿波, 钟蔚华, 等. 表面构建聚多巴胺制备抗紫外线 PBO 纤维[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(1): 23-31.

BAI Jinwang, ZHANG Dianbo, ZHONG Weihua, et al. Preparation of UV-resistant PBO fibers by surface-building polydopamine[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 23-31.

聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)纤维具有较高的力学强度、耐热性能、化学稳定性和阻燃性能,是复合材料的理想增强体,在航天航空、武器装备和高端民用等领域有广泛的应用^[1-3]。美中不足的是PBO纤维在紫外光辐射下力学强度急剧下降。根据Toyobo提供的报告,PBO高强(AS)纤维和高模(HM)纤维在自然光下暴露6个月或在氙光耐候仪中暴露500 h后,强度都损失了65%^[4]。Said等^[5]研究四种商用高性能纤维的耐紫外老化性能,将其放置于放射波长为340 nm紫外线的氙气灯下,老化144 h后PBO纤维拉伸强度下降最为严重,拉伸强度保留率不足20%。

为改善PBO纤维的抗紫外能力,国内外研究人员研发了诸多PBO纤维改性方法,主要有化学共聚法和表面涂覆法两大类。化学共聚法是在PBO合成过程中加入第三组分,如2,5-二羟基对苯二甲酸^[6]、2,6-萘二甲酸^[7]、 α -氨基酞菁铜^[8-9]、笼型倍半硅氧烷^[10]等;表面涂覆法是在纤维表面负载其他介质,如纳米 SiO_2 ^[11]、 TiO_2 ^[12-15]、 ZnO ^[16-17]、氨基端萘酰亚胺^[18]、聚多巴胺(PDA)^[19-21]等。其中,受到自然界中贻贝分泌黏附蛋白仿生结构启发,人工合成了黑色素PDA,具有合成条件温和、可附着于任何结构复杂器件的特点,且对环境无污染,其自身结构中含有的大量酚羟基及氨基等活性基团可吸收紫外线,因此利用PDA改善PBO纤维的抗紫外老化性能是近几年的一大研究热点。

为研究PDA对PBO纤维结晶结构及抗紫外老化性能的影响,笔者通过表面涂覆方式合成PBO-PDA改性纤维;通过场发射扫描电子显微镜(FESEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征研究改性纤维及紫外老化对纤维的表面形貌和分子结构的影响;通过广角X射线衍射(WAXD)测试、小角X射线散射(SAXS)测试研究紫外老化前后纤维内部超分子结构与微纳结构,通过力学强度测试研究紫外老化对改性PBO纤维耐紫外老化性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

PBO纤维(AS型):纤度1670T,日本东洋纺公司;

盐酸多巴胺($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$):98%,阿拉丁试剂有限公司;

三(羟甲基)氨基甲烷(Tris):纯度>99.9%,中国

国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

荧光紫外试验箱:QUV/spray,美国Q-Lab公司;

FESEM:GEMINI 300,德国ZEISS公司;

FTIR仪:Nicolet IS50,美国Thermo Scientific公司;

同步热分析仪:STA 449,德国耐驰仪器制造有限公司;

WAXD仪、SAXS仪:上海同步辐射光源中心(SSRF),BL16B线站;

电子单纤维强力仪:YG005N,南通宏大实验仪器有限公司。

1.3 实验样品的制备

为去除PBO纤维表面油剂与杂质,实验开始前,将适量PBO纤维放入索氏提取器中,以丙酮为溶剂抽提48 h,每24 h更换一次溶剂。除油剂后的PBO纤维先后用水和乙醇洗涤三次,并在100 °C的真空烘箱中干燥12 h,即可得到PBO纤维。

取适量PBO纤维完全浸没于2 g/L盐酸多巴胺,使用PH计实时监测盐酸多巴胺溶液的pH值,进一步加入1.2 g/L的Tris溶液将pH缓冲至8.5,放置于摇床中振荡反应24 h,反应结束后用去离子水洗涤并在真空下干燥得到PBO-PDA纤维。

1.4 测试与表征

采用FESEM观察PBO纤维表面形貌:将PBO纤维剪成1 cm长的短纤维黏于导电胶上,真空喷金处理70 s,加速电压为20 kV条件下观察纤维的表面形貌及表面元素含量。

FTIR表征:扫描范围400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} 。

热重(TG)分析:采用同步热分析仪,升温速率10 °C/min,温度范围40 °C~800 °C。

WAXD测试:将PBO纤维样品平行排列固定在试样架上,垂直于X射线方向放置。利用Mar CCD 165成像板收集WAXD数据并进行定量分析。入射X射线波长0.123 98 nm。采用X-polar软件对WAXD二维图扣除空气背景散射后进行数据处理。纤维结晶度($W_{c,x}$)由式(1)计算得出^[22]:

$$W_{c,x} = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\% \quad (1)$$

I_c 为结晶峰的面积; I_a 为非晶峰的面积。

纤维晶面取向度(π)按式(2)计算^[23]得出:

$$\pi = \frac{180^\circ - H}{180^\circ} \times 100\% \quad (2)$$

式中: H 为方位角扫描谱峰半峰宽, ($^\circ$)。

SAXS测试:将PBO纤维样品平行排列固定在试样架上,垂直于X射线方向放置。利用Mar CCD 165成像板收集SAXS数据并进行定量分析。入射X射线波长0.123 98 nm。采用X-polar软件对SAXS二维图扣除空气背景散射后进行数据处理。纤维内原纤或微孔的径向尺寸符合Gunier公式^[24],由式(3)计算得出:

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{q^2 R^2}{5}\right), q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (3)$$

式中: $I(q)$ 为沿着径向积分强度; q 为散射矢量; 2θ 为散射角; λ 为X射线入射波长。 R 为纤维内部的微孔或原纤半径。对扣除空气背景的SAXS二维图上,沿径向方向进行扇形积分,以 $\ln(I)$ 对 q^2 作图,对公式(3)两侧取对数,得到拟合直线斜率计算得出微孔半径 R 。

纤维内部散射体长度(L)及取向偏离程度(B_ψ)由式(4)计算得出^[25]:

$$sB_{\text{obs}} = \frac{1}{L} + sB_\psi, s = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \quad (4)$$

式中: s 为散射矢量; B_{obs} 为每条方位角扫描曲线的半高宽所占角宽度(弧度表示); 2θ 为散射角; λ 为X射线入射波长。对扣除空气背景的SAXS二维图沿径向平行于轴向进行切线扫描并积分,获得一系列不同散射矢量 s 对应的方位角扫描曲线,并计算每条方位角扫描曲线的半高宽所占角宽度 B_{obs} ,采用公式(4)对角宽度(B_{obs})和每个方位角对应的散射矢量 s 进行线性拟合,根据拟合直线斜率和截距计算纤维内部散射体的长度 L 及取向偏离程度(B_ψ)。

紫外光辐射实验:将干燥的PBO纤维均匀平铺在试样架上,试样架平行于紫外灯管放置在紫外灯箱内,辐射强度1 100 W/m²,箱内温度60 ℃,湿度60%,纤维距灯管10 cm,老化时间为0~288 h,每隔48 h取出少量的PBO纤维立即放入干净密封袋中,以备后续测试表征。

力学性能测试:采用电子单纤维强力仪对PBO纤维进行拉伸强度测试,夹持长度20 mm,拉伸速度10 mm/min,每组试样测30个数据,并求其平均值。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

紫外老化前后PBO及PBO-PDA纤维的表面形貌如图1所示,图1a中未老化PBO纤维表面光滑平整。图1b为PBO-PDA纤维的表面形貌,PBO表层变得粗糙不平,且局部出现大小不一不规则颗粒,说明纤维表面存在多巴胺分子自聚合形成的聚多巴胺,较大的分子链结构团聚为颗粒,PDA分子链成功负载于PBO纤维。经过紫外光辐射288 h后,PBO纤维表面出现一些斑点和细长条纹(图1c),表面形貌不规整,表层受到损伤;相比于老化前的PBO-PDA纤维,紫外老化288 h PBO-PDA纤维表层局部PDA包覆层发生脱落且出现裂纹,裸露PBO纤维表层仅出现斑点和细小条纹(图1d),纤维本体损伤较小,说明PBO纤维表面的PDA分子链对紫外光有屏蔽或吸收作用^[26],内部PBO纤维损伤减小。

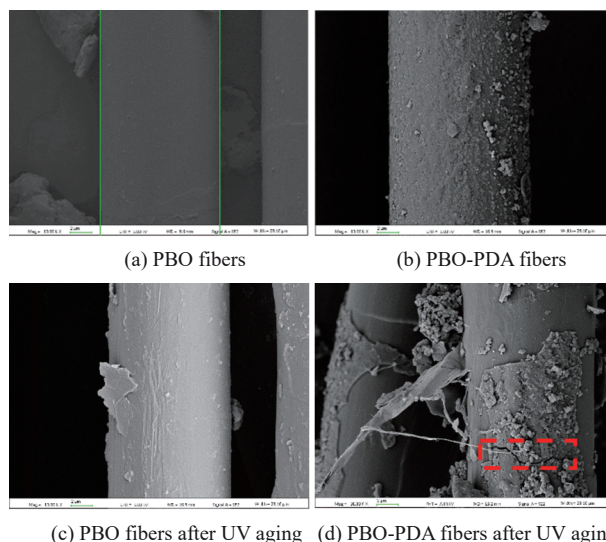


图1 紫外老化前后PBO及PBO-PDA纤维的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of PBO and PBO-PDA fibers before and after UV aging

2.2 FTIR 光谱

图2为紫外老化前后PBO和PBO-PDA纤维FTIR的谱图,PBO纤维和PBO-PDA纤维吸收峰位置基本一致,1 613 cm⁻¹和1 050 cm⁻¹处的吸收峰分别对应于噁唑环的C=N和C—O—C键拉伸振动。在1 500 cm⁻¹和3 058 cm⁻¹处吸收峰对应于苯环的不饱和C=C键拉伸振动^[27]。而图2b中PBO-PDA纤维在3 183 cm⁻¹处出现了新吸收峰,且在3 000~3 400 cm⁻¹处宽峰对应于PDA中邻苯二酚的—OH与NH₂的拉伸振动^[20-21],证明PDA成功负载于PBO纤维,与SEM得出结论相一致。经过288 h紫外老

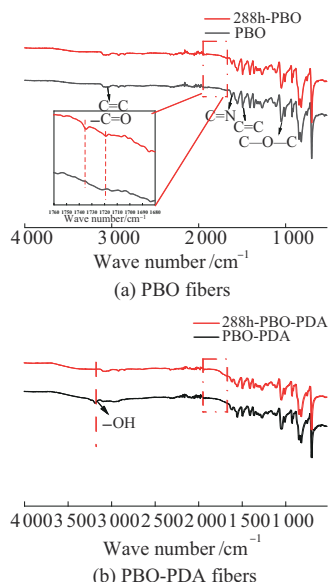


图2 紫外老化前后PBO和PBO-PDA纤维FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PBO and PBO-PDA fibers before and after UV aging

化后,PBO纤维在 1718 cm^{-1} 与 1734 cm^{-1} 出现两处额外特征峰,见图2a局部放大图所示,可能是由于PBO分子中噁唑环紫外辐射下发生了开环断裂,形成 $\text{C}=\text{O}$ 键。紫外光辐射前后PBO-PDA纤维谱图吸收峰基本一致,相同位置处无额外吸收峰的产生,说明PDA分子链可阻止紫外光辐射进一步渗透内部PBO纤维,大分子链结构没有发生断裂产生新的化学基团。

2.3 WAXD测试

PBO及PBO-PDA纤维的WAXD二维散射图如图3所示。所有PBO纤维的径向出现对称衍射斑点、轴向出现了对称布拉格衍射弧(hkl),说明纤维内部存在三维有序的结晶结构。沿着径向出现左右对称三组衍射斑点,分别对应于(200),(010)和($\bar{2}10$)晶面,沿着轴向出现多条衍射条纹分别对应(001),(003),(004)和(005)晶面^[28-29]。紫外老化288 h后的PBO-PDA纤维WAXD二维图直观上并无明显变化,径向、轴向以及各个象限的衍射弧仍清晰可见,而紫外老化后PBO纤维径向衍射弧相对较弱且宽度较小,衍射强度减小,结合SEM测试中紫外老化后PBO纤维表面出现细长条纹与斑点,说明紫外光辐射下PBO纤维表层结晶区晶体结构破坏更大,宏观表现为力学性能降低。

图4为PBO及PBO-PDA纤维一维XRD图,可见PBO及PBO-PDA纤维一维图都出现了三个特征衍射峰, 2θ 分别为 16° , 25° , 27° ,分别对应(200)、

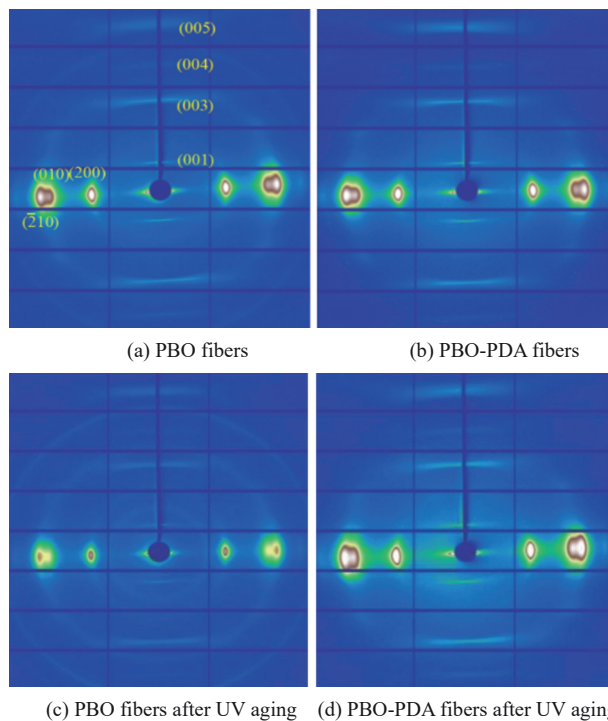


图3 PBO及PBO-PDA纤维的WAXD二维散射图

Fig. 3 WAXD 2D scattering diagrams of PBO and PBO-PDA fibers

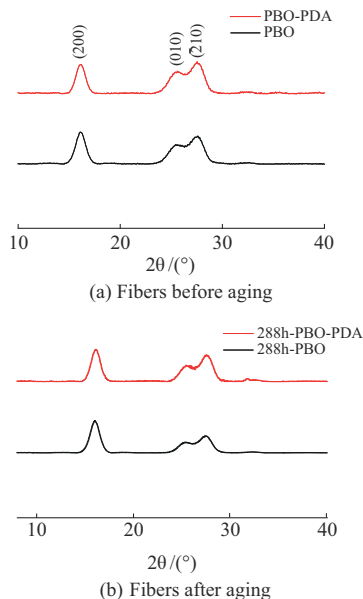


图4 紫外老化前后PBO及PBO-PDA纤维一维XRD图

Fig. 4 One-dimensional XRD plots of PBO and PBO-PDA fibers before and after UV aging

(010)和($\bar{2}10$)晶面。相比于未老化前PBO纤维,紫外老化后PBO纤维衍射峰强度相对减弱,宽度有所增加,说明紫外光辐射破坏了PBO纤维物理结构,导致PBO纤维表层分子堆砌规整度降低^[6]。进一步分峰处理计算积分面积得出PBO及PBO-PDA纤维的结晶参数见表1,紫外老化288 h后PBO及PBO-

PDA纤维的衍射峰的位置相对右移,可能紫外光辐射导致纤维内部微晶滑移且PBO纤维结晶度由73.86%降低到65.81%,降低了8.05%,宏观表现为力学性能急剧降低。PBO-PDA结晶度由73.42%降低至72.83%,降低幅度为0.59%,说明紫外光辐射下PBO-PDA相比于PBO分子链断裂程度减小,表面分子排列有序程度破坏更小。表2为PBO及PBO-PDA纤维主要晶面取向度参数,紫外老化后PBO纤维的(200)晶面取向度由94.878%降低至93.508%,降低幅度较大,而PBO-PDA晶面取向度由94.625%降低至93.796%,说明紫外光辐射下PBO纤维表层结晶区发生解取向,计算结果与上述二维WAX分析结论相一致。

表1 PBO及PBO-PDA纤维的结晶参数

Tab. 1 Crystallization parameters of PBO and PBO-PDA fibers

Samples	2θ				Crystallinity/%
	(200)	(010)	(210)	(400)	
PBO	16.008	25.500	27.562	32.148	73.86
288 h-PBO	16.041	25.642	27.707	32.266	65.81
PBO-PDA	16.106	25.135	27.350	32.239	73.42
288h-PBO-PDA	16.145	25.679	27.637	32.277	72.83

表2 PBO及PBO-PDA纤维主要晶面取向度参数

Tab. 2 Main crystallographic orientation parameters of PBO and PBO-PDA fibers

Samples	Orientation/%		
	(200)	(010)	(210)
PBO	94.878	94.126	94.333
288 h-PBO	93.508	93.017	93.257
PBO-PDA	94.625	94.064	94.893
288 h-PBO-PDA	93.796	93.629	93.754

2.4 SAXS测试

图5为紫外老化前后PBO和PBO-PDA纤维的SAXS图。PBO纤维径向出现细长的条纹状散射图案,散射强度较强,该散射一般来说是由纤维内部沿纤维轴高度取向的微孔或原纤引起的^[30],说明PBO纤维内部分子取向度较高。从图5可见,紫外老化288 h后,PBO纤维沿径向呈现菱形散射,散射强度降低,纤维内部取向程度降低,而紫外老化后PBO-PDA纤维出现同样菱形散射,散射弧度弥散,PBO-PDA纤维内部取向程度同样有所降低。根据Kitagawa等^[28]文献报道,PBO纤维SAXS图中径向条纹状散射主要是由纤维内部微孔造成的。对图5散射图在径向做 $-5^\circ \sim 5^\circ$ 积分,根据公式(3)所述,用Guinier方程计算纤维内部微孔直径,结果如图6所示。经过紫外老化288 h后,PBO纤维内部原纤间

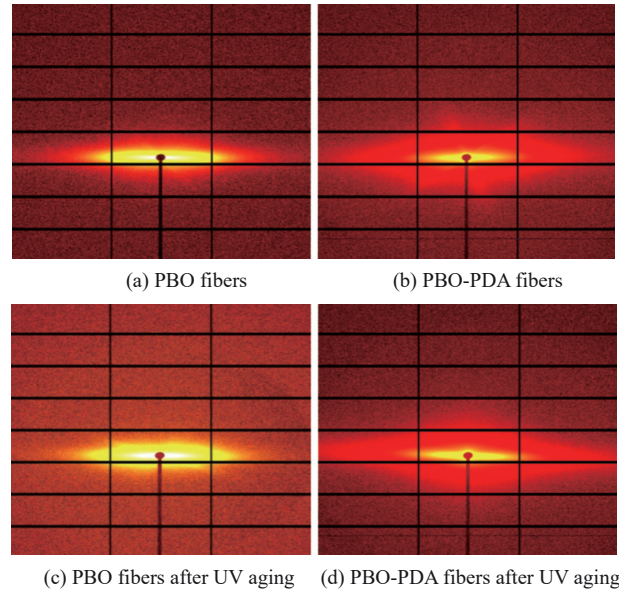


图5 紫外老化前后PBO和PBO-PDA纤维的SAXS二维散射图

Fig. 5 SAXS 2D scattering patterns of PBO and PBO-PDA fibers before and after UV aging

细小微孔径向直径由27.252 Å增大到28.520 Å,PBO-PDA纤维内微孔径向直径由27.996 Å增大到28.828 Å,说明紫外老化后PBO纤维发生物理结构变化,微孔直径增大,对纤维力学性能降低产生一

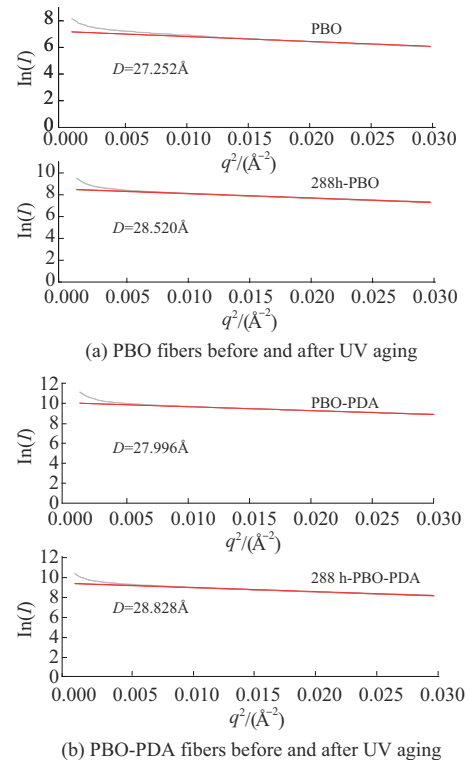


图6 紫外老化前后PBO及PBO-PDA纤维沿径向散射强度Guinier曲线

Fig. 6 Guinier curves of scattering intensity along the radial direction for PBO and PBO-PDA fibers before and after UV aging

定不利影响,紫外老化后 PBO-PDA 纤维内微孔增长较小,纤维内部微纤束堆积紧密,纤维结构完整程度较高。

为进一步计算 PBO 纤维内部微孔长度的变化,对紫外老化前后 PBO 及 PBO-PDA 纤维的 SAXS 图进行不同半径(r)方位角扫描,得图 7 曲线。单独取扫描半径 $r=32$ 的 PBO 纤维方位角扫描曲线分别进行 Gaussian 拟合和 Lorentzian 拟合(图 8),发现 PBO 纤维的数据曲线更符合 Lorentzian 分布,根据拟合结果计算其 B_{obs} 值。然后利用 Cauchy-Cauchy 公式(公式 4)进行计算,用 $B_{\text{obs}} * s$ 对 s 作图(Ruland 图),其

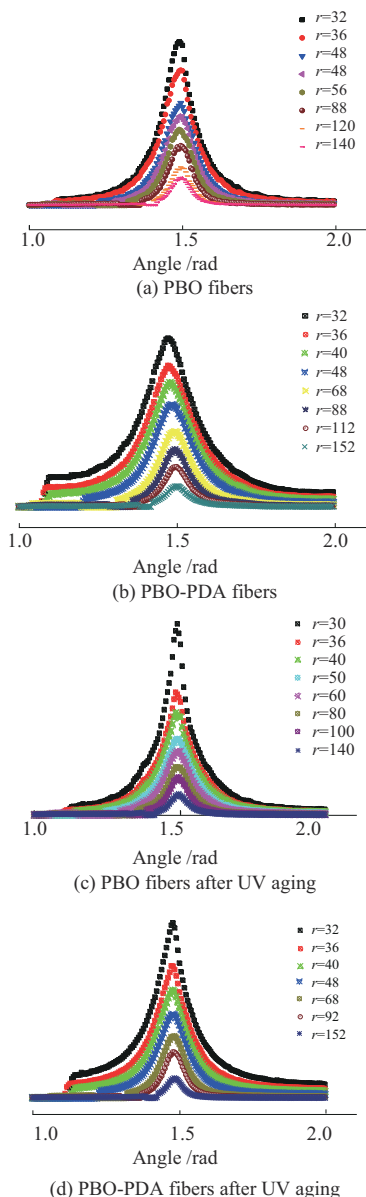


图7 紫外老化前后 PBO 及 PBO-PDA 纤维径向散射强度方位角扫描曲线
Fig. 7 Azimuthal scanning curves of radial scattering intensity of PBO and PBO-PDA fibers before and after UV aging

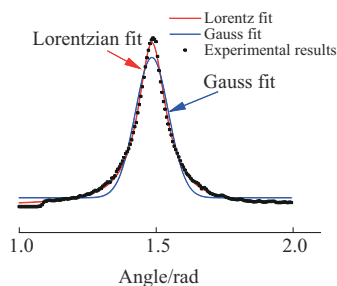


图8 PBO 纤维的典型方位角扫描曲线拟合图(扫描半径 $r=32$)
Fig. 8 Typical azimuthal scanning curve fit for PBO fibers (scanning radius $r=32$)

截距倒数即为微孔长度(L),计算结果如图 9 所示。

由图 9 可知,经过紫外老化 288 h 后, PBO 纤维

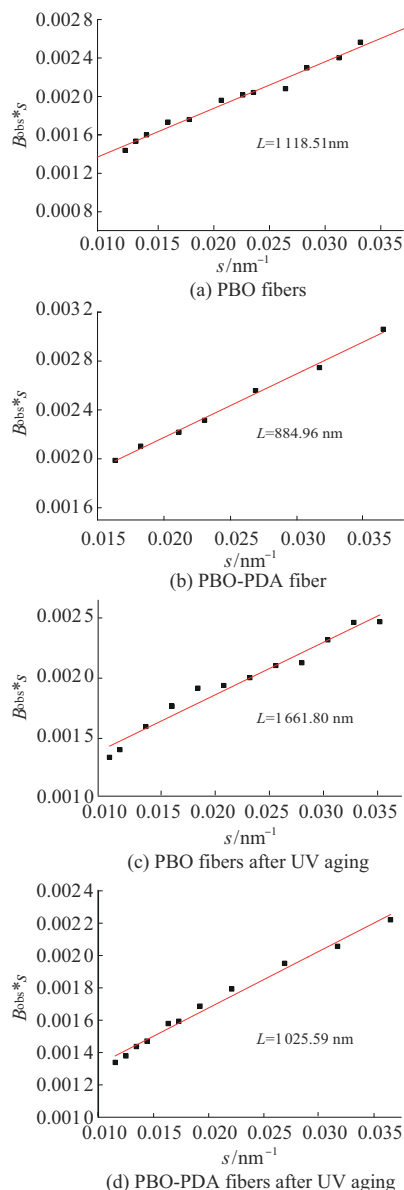


图9 紫外老化前后 PBO 及 PBO-PDA 纤维的 Ruland 图
Fig. 9 Ruland plots of PBO and PBO-PDA fibers before and after UV aging

内部微孔长度由1 118.51 nm增长到1 661.80 nm,而PBO-PDA纤维内部微孔长度由884.96 nm增长到1 025.59 nm,说明紫外老化中PBO纤维内部聚集态结构发生破坏,纤维内微孔束间隙增大,导致纤维本征性能降低,而PBO-PDA纤维内微孔间隙增长较小,间接证明PBO-PDA纤维具有优异的紫外光耐受性。

2.5 热稳定性

为研究表面涂覆对PBO纤维的热稳定性的影响,得到PBO和PBO-PDA纤维的TG曲线,如图10所示。由图可知,PBO纤维和PBO-PDA纤维仍具有优异的热稳定性。计算得出表3的TG数据,氮气氛围下PBO纤维的热分解温度可达699.7 °C,PBO-PDA纤维的热分解温度可达696.3 °C,当温度升温至600 °C,PBO纤维失重率为4.5%,这一阶段主要是由于纤维中水分以及残余溶剂的去除导致质量减少,而在600 °C到800 °C之间29.6%的质量损失是由于部分苯环和噁唑环发生热分解开环。温度达到800 °C,PBO与PBO-PDA残余碳含量分别达到65.9%和66.0%,失重量相差不大,说明PDA分子链包覆PBO纤维并未造成纤维本体结构的变化,仍维持PBO纤维的良好的热分解性能。

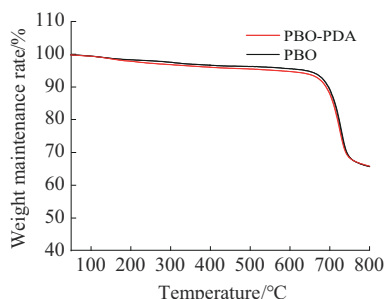


图10 PBO和PBO-PDA纤维的TG曲线

Fig. 10 Thermogravimetric curves of PBO and PBO-PDA fibers

表3 PBO及PBO-PDA纤维的TG数据

Tab. 3 TG data of PBO and PBO-PDA fibers

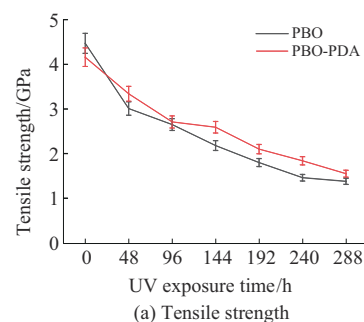
Fiber	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{10\%}/^\circ\text{C}$	$R_{W-600^\circ\text{C}}/\%$	$R_w/\%$
PBO	699.7	639.2	697.7	95.5	65.9
PBO-PDA	696.3	565.2	691.2	94.7	66.0

Note: T_d is thermal degradation temperature; $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ are temperature of 5%, 10% of the sample weight; $R_{W-600^\circ\text{C}}$ is residual weight of the sample at 600 °C; R_w is residual weight of the sample at 800 °C.

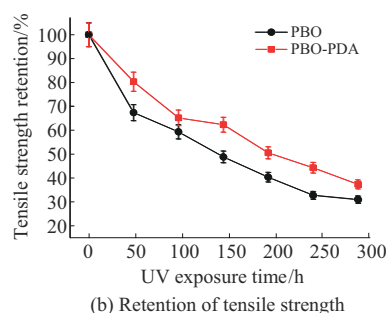
2.6 力学性能

通过不同紫外老化时间下拉伸强度和拉伸强度保留率的变化评估PBO-PDA纤维抗紫外老化性能,见图11所示。由图11a可知,随着紫外加速老化

时间的延长,PBO与PBO-PDA纤维拉伸强度持续下降的趋势。PBO纤维初始拉伸强度为4.47 GPa,而表面涂覆的PBO-PDA纤维初始拉伸强度为4.15 GPa,初始纤维强度不同的原因是PBO-PDA在碱性环境下表层长时间负载强度损失有所降低。Krause等^[31]认为PBO纤维是由直径为5 μm的微纤束和0.2 μm的圆或带状细微纤构成的皮-芯结构,皮层的结晶程度和取向度高于芯层。紫外光辐射导致表面皮层损伤,力学强度急剧降低。紫外老化288 h后,PBO纤维拉伸强度由4.47 GPa降低到1.38 GPa;PBO-PDA纤维拉伸强度由4.15 GPa降低到1.55 GPa。PBO-PDA纤维拉伸强度下降的原因主要是纤维表面防护层老化脱落,裸露出内层PBO纤维受紫外光辐射而皮层出现斑点、细长条纹等损伤,拉伸强度降低。由图11b可知,在紫外老化时间0~144 h,PBO纤维拉伸强度保留率降低至48.77%,紫外辐射对PBO纤维的性能破坏程度极大,PBO-PDA纤维拉伸强度保留率降低至62.37%,导致PBO-PDA纤维强度下降的原因是纤维表面防护层老化脱落,裸露皮层出现缺陷如斑点、条纹等,纤维强度下降;当紫外光辐射时间达到288 h,PBO拉伸强度保留率为30.87%,PBO-PDA纤维拉伸强度保留率为37.26%。这一阶段纤维强度下降的原因则是,纤维芯层中噁唑环在紫外光辐射下发生光降解



(a) Tensile strength



(b) Retention of tensile strength

图11 PBO和PBO-PDA纤维紫外老化性能对比

Fig. 11 Comparison of UV aging properties of PBO and PBO-PDA fibers

开环而导致大分子链断裂,纤维内微晶发生滑移^[32],晶体结构遭到破坏,相对分子质量下降。相比于PBO,PBO-PDA纤维拉伸强度保留率提高了6.39%,说明PBO-PDA纤维具有一定抗紫外老化性能,提高PBO纤维使用寿命。

3 结论

(1) SEM、FTIR 结构测试表面 PDA 成功吸附 PBO 纤维表层得到 PBO-PDA 纤维,紫外老化 288 h 后,PBO 纤维于 $1\ 718\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\ 734\text{ cm}^{-1}$ 出现两处额外特征峰,即分子链结构光降解产生 —C=O 基团,而 PBO-PDA 纤维无额外分子结构及官能团的吸收峰,表面涂覆对 PBO 纤维有着紫外防护效果。

(2) WAXD 测试表明 PBO 与 PBO-PDA 纤维内部存在三维有序的结晶结构。相比于 PBO-PDA,紫外老化 288 h 后 PBO 纤维结晶度和晶面取向度的降低更多,紫外光辐射导致纤维内部微晶滑移,表层分子堆砌规整度降低;由 SAXS 测试可知,紫外老化后 PBO 纤维内部分子链发生光降解,聚集态结构破坏,原纤间微孔孔径、长度增大,而 PBO-PDA 纤维内部原纤间隙较小,纤维结构较完整。

(3) TG 分析表明改性 PBO-PDA 纤维仍维持 PBO 纤维的良好的热分解性能;力学性能测试可知,相比于 PBO,改性后 PBO-PDA 纤维初始强度为 4.15 GPa,紫外辐射 288 h 后 PBO-PDA 拉伸强度为 1.55 GPa,拉伸强度保留率为 37.26%,PBO-PDA 纤维具有一定抗紫外老化性能。

参考文献

- [1] SHAO Q, LU F, YU L, et al. Facile immobilization of graphene nanosheets onto PBO fibers via MOF-mediated coagulation strategy: Multifunctional interface with self-healing and ultraviolet-resistance performance[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 587: 661–671.
- [2] 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.
- [3] LIU Z, SONG B, WANG T, et al. Significant improved interfacial properties of PBO fibers composites by in-situ constructing rigid dendritic polymers on fiber surface[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 512. DOI:10.1016/j.apsusc.2020.145719.
- [4] WALSH P, HU X, CUNNIFF P, et al. Environmental effects on poly-p-phenylene benzobisoxazole fibers. I. Mechanisms of degradation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 102(4):3 517–3 525.
- [5] SAID M A, DINGWALL B, GUPTA A, et al. Investigation of ultra violet (UV) resistance for high strength fibers[J]. *Advances in Space Research*, 2006, 37(11):2 052–2 058.
- [6] ZHANG T, JIN J, YANG S, et al. UV accelerated aging and aging resistance of dihydroxy poly(p-phenylene benzobisoxazole) fibers [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(5):743–747.
- [7] WANG Q W, YOON K H, MIN B G. Chemical and physical modification of poly(p-phenylene benzobisoxazole) polymers for improving properties of the PBO fibers. I. ultraviolet-ageing resistance of PBO fibers with naphthalene moiety in polymer chain[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(1):1–7.
- [8] 王伟平.采用 α -TDMACuPc 改性 PBO 纤维及其耐紫外老化性能的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.
WANG Weiping. Modification and uv-resistant properties researching of PBO fibers with α -TDMACuPc[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [9] LI J, WANG W, ZHAO L, et al. In situ synthesis of PBO- α -(amino phthalocyanine copper) composite fiber with excellent UV-resistance and tensile strength[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(48). DOI:10.1002/app.46870.
- [10] 程浩. POSS 改性 PBO 复合纤维的制备及其性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
CHENG Hao. Preparation and properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane modified poly-p-phenylene-benzobisoxazole composite fibers[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [11] HU Zexu, LI Lili, SUN Bin, et al. Effect of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanoparticles on the mechanical and UV-resistance properties of polyphenylene sulfide fibers[J]. *Progress in Natural Science:Materials International*, 2015, 25(4):310–315.
- [12] DONG L, SHI M, XU S, et al. Surface construction of fluorinated TiO_2 nanotube networks to develop uvioresistant superhydrophobic aramid fabric[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(38):22 578–22 585.
- [13] LIU J, LIU X, WANG D, et al. An important factor affecting the UV aging resistance of PBO fiber foped with nano- TiO_2 : The number of amorphous regions[J]. *Polymers (Basel)*, 2019, 11(5). DOI:10.3390/polym11050869.
- [14] ZHU P, LIU B, BAO L. Preparation of a sub-100 nm-thick polyetherimide coating layer with nano- TiO_2 particles on poly(p-phenylene benzobisoxazole) fiber surface[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(47):1–10.
- [15] WANG B, DUAN Y, ZHANG J. Titanium dioxide nanoparticles-coated aramid fiber showing enhanced interfacial strength and UV resistance properties[J]. *Materials & Design*, 2016. DOI:10.1016/j.matdes.2016.04.085.
- [16] ZHANG C H, HUANG Y D, YUAN W J, et al. UV aging resistance properties of PBO fiber coated with nano-ZnO hybrid sizing [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. DOI: 10.1002/app.33461.
- [17] PATTERSON B A, SODANO H A. Enhanced interfacial strength

- and UV shielding of aramid fiber composites through ZnO nanoparticle sizing[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(49): 33 963–33 971.
- [18] LU K, GE X, WEI Z, 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.
- [19] 陈凤贵, 张明忠, 陈林飞, 等. 聚多巴胺修饰聚对苯撑苯并双噁唑纤维增强其抗老化性与功能性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(5):153–160.
- CHEN Fenggui, ZHANG Mingzhong, CHEN Linfei, et al. Anti-ultraviolet aging property and functionality enhancement of poly (p-phenylene benzobisoxazole) fiber coated with polydopamine [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(5): 153–159.
- [20] CHEN L, LI Z, WU G, 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.
- [21] CHEN L, DU Y, HUANG Y, et al. Hierarchical poly(p-phenylene benzobisoxazole)/graphene oxide reinforcement with multifunctional and biomimetic middle layer[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 88. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.05.017.
- [22] 王亚静. 基于广角x射线衍射的双组分纤维结晶度和取向度的研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- WANG Yajing. Orientation and crystallinity of bi-component fibres determined by wide angle X-ray diffraction(WAXD) [D]. Shanghai: Donghua University, 2010.
- [23] 莫志深, 张宏放, 张吉东. 晶态聚合物结构和X射线衍射[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- MO Zhishen, ZHANG Hongfang, ZHANG Jidong. Crystalline polymer structure and X-ray diffraction[M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [24] GUINIER A, FOURNET G, WALKER C B, et al. Small-angle scattering of X-rays[J]. *Journal de Physique Appliquée*, 1956, 9 (8):38–39.
- [25] RULAND W J J O P S P S. Small -angle scattering studies on carbonized cellulose fibers[J]. *Journal of Polymer Science Polymer Symposia*, 2010, 28(1):143–151.
- [26] DAIRONG Y, CHENG L. Bio-Inspired polydopamine-mediated Zr-MOF fabrics for solar photothermal-driven instantaneous detoxification of chemical warfare agent simulants[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(16):18 437–18 445.
- [27] TANG L, TANG Y, ZHANG J, et al. High-strength superhydrophobic double-layered PBO nanofiber polytetrafluoroethylene nanocomposite paper for high-performance wave-transparent applications[J]. *Science Bulletin*, 2022, 67(21):2 196–2 207.
- [28] KITAGAWA T, FUNAKI K. Morphological studies of poly-p-phenylene benzobisoxazole (PBO) fibers on the process that determines the direction of the crystal a-axis along the radius direction during the formation of fiber structures[J]. *Polymer*, 2016, 82. DOI:10.1016/j.polymer.2015.11.034.
- [29] KITAGAWA T, ABE Y, KIRIYAMA K. A novel composite poly-p-phenylenebenzobisoxazole (PBO) fiber including molecularly-dispersed copper phthalocyanine in the structure[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B*, 2016, 55(8): 774–792.
- [30] RAN S, FANG D, ZONG X, et al. Structural changes during deformation of Kevlar fibers via on-line synchrotron SAXS/WAXD techniques[J]. *Polymer*, 2001, 42(4):1 601–1 612.
- [31] KRAUSE S J, HADDOCK T B, VEZIE D L, et al. Morphology and properties of rigid-rod poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) and stiff-chain poly(2, 5(6)-benzoxazole) (ABPBO) fibres [J]. *Polymer*, 1988, 29(8):1 354–1 364.
- [32] 宋波, 傅倩, 刘小云, 等. PBO纤维的紫外光老化及防老化研究 [J]. *固体火箭技术*, 2011, 34(3):378–392.
- SONG Bo, FU Qian, LIU Xiaoyun, et al. Study on the photolysis and stabilization of PBO fiber[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2011, 34(3):378–392.