

PBO 纤维的合成及其微观结构

李 霞, 黄玉东*, 矫灵艳

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘要:聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)纤维是一种高强度、高模量、高热稳定性、高耐化学腐蚀性的新型纤维。着重介绍了 PBO 纤维的合成工艺、纺丝工艺;并对 PBO 的微观结构形态和表征方法进行了综合评述。

关键词:PBO 纤维; 制备; 微观结构; 表征方法

聚对苯撑苯并双噁唑 Poly(*p*-phenylene-2,6-benzoxazole)最初是由美国空军材料实验室于上个世纪 70 年代作为一种耐高温性能的材料进行开发的,但是一直受到合成工艺的限制,不能合成大分子量的 PBO 聚合物,其优越的性能也难以体现出来。直到 80 年代中期,由 DOW 化学公司开发出了一种新的单体合成、聚合及纺丝技术,1991 年又与东洋纺织公司开始联合研究开发 PBO 纤维,并于 1995 年,由东洋纺织公司在 DOW 化学公司的专利许可下开始了试生产,1998 年 10 月开始商业化生产,注册商标为 Zylon。近几年推出的 AS 高强型纤维,其拉伸强度为 5.8GPa,拉伸模量为 180GPa;在 AS 型拉伸强度不变的基础上,对纤维进行热处理得到 HM 高模量型纤维,其拉伸模量提高到了 280GPa;Kitagawa 等^[1]开发的 HM+超高模量纤维,其拉伸模量达到了 360GPa,使得 PBO 纤维在性能上又得到了进一步的提高。不同的科研工作者用不同的方法计算出 PBO 的理论模量是不同的,David^[2]计算得 511GPa,Tashiro^[3]计算为 460GPa,Adams 等^[4]用 AM1 计算出的孤立分子的理论拉伸模量值为 730GPa。

在性能上,PBO 纤维的强度及弹性模量约为对位芳纶纤维的 2 倍,现有的商业 PBO 纤维的模量超过了钢材,作为直链高分子,被认为具有极限弹性模量;PBO 纤维从室温加热到 400℃,其抗张模量仅从 230GPa 线性的下降到 190GPa;PBO 有异常高的抗点燃性,其极限氧指数(LOI)为 68,在有机纤维之中表现出最高值,在燃烧中,热释放速率低,产生一氧化碳、氰化氢等有毒气体的非常少^[5]。其分子链的刚直性使得热分解温度比对位芳纶约高出 100℃,500℃热处理 60s 后纤维的强度是原有强度的 90%,这种纤维有望取代石棉^[6];PBO 的热膨胀系数仅为 $-3.0 \times 10^{-6} \sim 6.4 \times 10^{-6}$ 。PBO 耐化学腐蚀性良好,除强酸外不溶于任何有机溶剂。

由于这些优异的性能,PBO 自问世以来就被认为是航空航天先进结构复合材料中的新一代超级纤维^[7,8]。本文基于大量文献对 PBO 的合成、结构以及表征方法作了较详细的概述。

1 PBO 的合成及纤维的制备

1.1 4,6-二氨基-1,3 间苯二酚盐酸盐单体合成

4,6-二氨基-1,3 间苯二酚盐酸盐(DADHB)是制备 PBO 纤维的单体,但它容易氧化,难以保存。

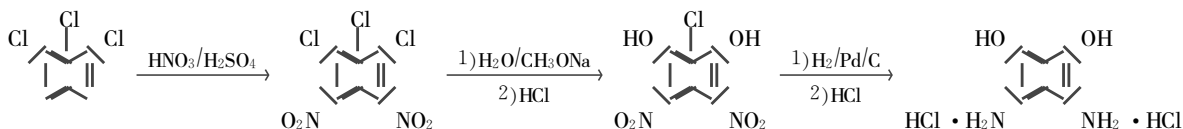
作者简介:李霞,女(1977 年—),哈尔滨工业大学应用化学系博士研究生,主要从事 PBO 纤维的单体和聚合物的合成研究。E-mail:lx101806@sohu.com

* 通讯联系人

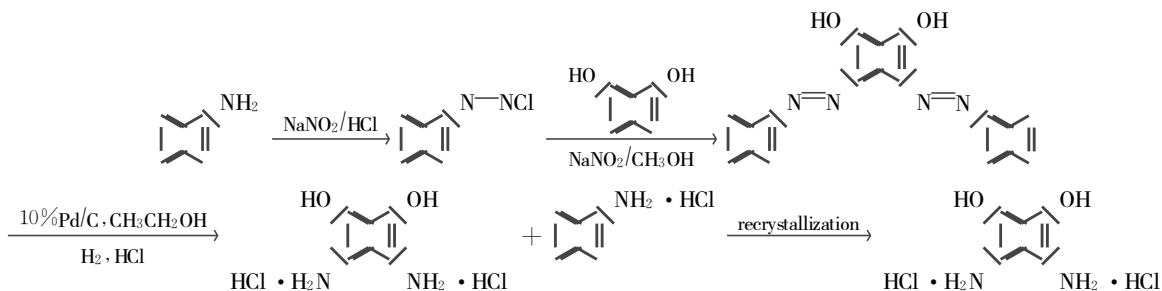
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

主要用间苯二酚^[9,10]作为原料来合成 DADHB, 由于在硝化过程中会产生多种副产物, 如 2-硝基和 4-硝基两种单硝基化物, 2, 4-二硝基化物以及 2, 4, 6-三硝基化物, 增大了纯化工作的难度(多次重结晶分析提纯), 缺点是成本高、产率低, 不适合工业化。

DOW 化学公司的 Lysenko^[11]改进了合成路线, 从三氯苯出发来制备 DADHB, 这样在硝化前后对 2-位进行了保护。其合成路线如下图所示。此反应要经过三步。首先是硝化亲电反应, 其次是水解亲核反应, 最后为催化氢化, 这样得到了 4, 6-二氨基-1, 3 间苯二酚盐酸盐(一般为 80% 的产率), 加入盐酸和氯化亚锡进行重结晶提纯后, 密封保存。此方法的优点是成本低、反应产率高、产物的纯度高, 在国外已实现了工业化, 在我国也有很好的工业前景。经研究发现, 此合成路线硝化和水解的产率比较高, 催化氢化是影响最终产率的关键步骤。



由于 1, 2, 3-三氯苯毒性和价格因素, DOW 化学公司在 1993 年开发了一条新的合成路线^[12]。先将苯胺制成氯化重氮, 然后与间苯二酚反应生成中间体, 经过氢化催化制得 4, 6-二氨基-1, 3 间苯二酚盐酸盐, 再经过重结晶除去苯胺得到高纯度的 PBO 单体。反应式如下。本路线的优点是避免了使用毒性很大的三氯苯, 苯胺可以进行循环利用, 得到了高纯度的 PBO 单体。

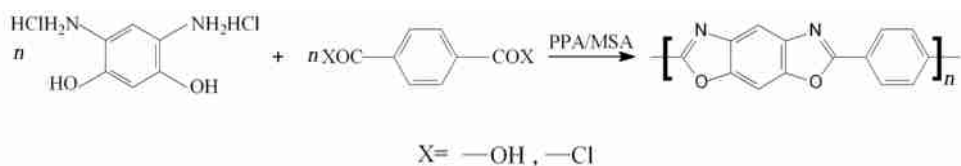


还有 Nader^[13]发明的间苯二酚磺化氯化法等许多合成方法。有关 PBO 单体—4, 6-二氨基-1, 3 间苯二酚盐酸盐的发明专利很多, 其主要目的是合成高纯度的单体, 并且减少有毒物质的使用和生成, 以利于工业化生产。

李金焕等^[14]采用 1, 2, 3-三氯苯为初始原料, 改进了催化氢化的条件, 解决了无机盐污染问题, 制备出高纯度的 4, 6-二氨基-1, 3 间苯二酚盐酸盐。

1.2 PBO 合成与纺丝

PBO 聚合物是 TA 与 DADHB 两种单体在多聚磷酸(PPA)、甲磺酸(MSA)或是其混合物中的缩聚产物^[15]。对 PBT 纤维的研究表明^[16], 仅用 MSA 作为溶剂会使纤维强度比使用 PPA 作为溶剂时要低, 这主要是因为前者在纤维内部会形成很大的空隙, 所以一般采用 PPA、PPA/MSA 作为溶剂。Sybert 等^[17]用对苯二甲酰氯(TPC)代替 TA 生成 PBO 聚合物。此法优点是反应速度快, 聚合时间短, 但是 TPC 易于吸潮, 在反应过程中易于升华。其合成路线如下式所示。



DOW 化学公司的 So^[18] 为了避免采用 TA、TPC 聚合时的不利因素又推出了用对三氯甲苯取代 TA、TPC, 优点是无需微化处理, 不易吸湿, 在缩聚时不产生水分子, 不用在反应过程中补加 P₂O₅。

合成过程中缩聚反应分两步进行^[19,20]。第一步为 DADHB 单体脱除氯化氢活化过程, 这个过程要求尽可能的快速彻底, P₂O₅ 所起的作用是溶解 DADHB 和保护活化的单体不被氧化。Wolfe^[21] 研究表明在这个阶段 PPA 中的 P₂O₅ 浓度在 62% 为最佳, 低浓度的 PPA 溶液粘度小有利于 HCl 的排除, 并且在较低温度下进行。第二步为二胺与二酸单体间的缩合脱水过程。So 等对反应机理的研究表明 TA 在 PPA 溶液中的溶解度非常小(在 85%(wt)PPA 中, 100℃ 和 140℃ 每克 PPA 溶解的 TA 分别为 190μg 和 590μg), DADHB 单体的转化率始终高于 TA 单体的转化率。导致在聚合过程中不像通常的 A-A+B-B 分步聚合反应那样以两种单体封端, 而在此聚合反应中只有 DADHB 单体封端。为了得到高分子量 PBO 聚合物要采取的措施为: 在聚合过程中不断的补加 P₂O₅ 使其浓度在 83.5%(wt)~84%(wt); 提高 TA 单体和 DADHB 单体摩尔比, 使得 TA 单体过量 5% 左右。在这步反应中 P₂O₅ 起到溶剂和脱水剂的作用。

PBO 的纺丝与芳纶类似^[15,22,23], 采用液晶相浓溶液的干喷湿纺法。由于 PBO 聚合物浓度大于形成溶致液晶聚合物临界浓度聚合时, 聚合物链增长到一定长度就形成液晶, 分子链之间结合不再受平移、旋转扩散等控制, 分子量在聚合溶液形成液晶后迅速增加, 低剪切力下液晶溶液粘度的降低大于一般高分子溶液, 液晶内流动单元更加容易取向。所以采用液晶纺丝, 即是指液晶状态下溶液的纺丝。纺丝原液的配制可直接用单体在溶剂中缩聚得到的聚合物溶液或是将 PBO 聚合物溶于 PPA 中制成浓度在 15%(wt)~20%(wt) 之间的纺丝原液, 然后在 90℃~200℃ 的温度下进行干喷湿纺, 采用拉伸比在 15~20, 就能实现分子链沿应力及纤维长轴方向高度取向; 经过 5mm~250mm 空气层后, 到达低温凝固水浴, 分子取向结构被保留下来, 再经过水洗、干燥以及对初生丝在 300~650℃ 进行热牵伸处理, 以定型微纤结构和消除微纤之间的孔隙, 提高纤维的模量。纺丝工艺直接影响纤维结构和性能, 所以对于纺丝设备, 快速干燥, 优化后处理等问题还有待解决。

为了合成分子量高的 PBO, 一般可以采取下列措施:

(1) 选用高纯度单体, 并严格保证两种单体的摩尔比; (2) 选用小颗粒 TA, 最好小于 10μm; (3) 尽可能完全的脱出 DADHB 上的氯化氢, 因为未脱出的氯化氢会钝化氨基的反应活性, 使其难以参加缩聚反应; (4) 加入 TA 前应控制 PPA 中 P₂O₅ 的含量, 以使溶液粘度低从而有利于氯化氢的脱出; 加入 TA 后, 需进一步补充 P₂O₅, 以有利于缩聚副产物水的吸收, 同时也有利于缩聚反应的完全进行。

2 PBO 纤维的结构

PBO 纤维的高性能是与它本身特殊的结构分不开的, Farmer 等^[24] 利用半经验分子轨道计算方法 MNDO、AM1 对 PBO 的构象特性进行研究, 发现 PBO(顺、反两种构象) 苯环和咪唑环两者几乎与链轴共面, 是左右对称的刚棒状分子结构, 这种结构是能量最低的一种形式。由于使用了液晶纺丝

技术,刚棒状PBO大分子在纤维中易于获得高取向及高规整度的二维和三维有序结构。因此对PBO分子结构的研究具有重要意义。

2.1 PBO 晶体结构

Fratini等^[25]利用X射线衍射法研究了PBO分子的排列及晶格结构,晶胞参数 $a=1.120\text{nm}$, $b=0.354\text{nm}$, $c=1.205\text{nm}$, $\gamma=101.3^\circ$ 分子链沿 c 轴取向, a 为分子链侧面间的距离, b 轴长度大致是相邻分子链间的垂直距离,认为晶胞中PBO不完全共面,平均扭转角为 13° 。Krause^[26]和他的合作者利用中子衍射和X射线衍射技术对PBO晶体结构进行了深入的研究,认为PBO的分子结构是两个分子链穿过一个单斜晶系晶胞,在单元结构中其平面构象的晶格参数为 $a=0.565\text{nm}$, $b=0.358\text{nm}$, $c=1.174\text{nm}$, $\gamma=102.5^\circ$,参数 a 是Fratini等所报告的一半,主要是因为不能观察到奇数层线上的衍射点。Yasuhiro^[27]研究的晶胞参数和Krause基本相同。Tashio等^[28]在对X射线衍射数据进行计算机模拟的基础上研究了PBO结晶结构及排列位错,根据衍射图确定的晶胞参数 $a=1.115\text{nm}$, $b=0.360\text{nm}$, $c=1.213\text{nm}$, $\gamma=100^\circ$ 与Fratini提出了晶胞参数非常接近,属 $P_{11a}-C_s^2$ 空间群,沿层线的漫散射表明晶格排列存在无序性,计算机模拟过程中采用了相邻链沿 $1\bar{1}0$ 面移动 $+C/4$ 或者 $-C/4$ (C 是纤维的同一周期)高度,而且这些层面沿 b 轴在 c 轴方向上是随机排列的。这种无序性可能和噻唑环中的氧原子和氮原子位置的自由交换或链平面的翻转排列有关。

2.2 PBO 纤维的模型结构

Kitagawa等^[29]利用X-ray衍射技术对AS纤维进行研究之后提出了皮芯层结构模型^[12],认为PBO纤维是由直径约为 $10\sim 50\text{nm}$ 的微原纤组成。在干燥前,微原纤之间含有许多毛细管状的微孔,这些微孔通过微原纤之间的裂纹或空隙彼此连接在一起。在纤维表面存在有 $0.2\mu\text{m}$ 厚的不含微孔的皮层区域(用染色样品的TEM照片可以观察到)。原微纤是由沿着纤维轴高度取向的扩展PBO分子链构成的,AS型纤维的Hermann的取向因子超过了0.95,HM高模量型纤维的取向因子高达0.99,其晶胞 a 轴存在择优取向,并沿纤维横截面的半径方向排列。

3 PBO 纤维的结构测试方法

纤维的形态和微观结构通常用纤维成像进行研究,透射电镜,扫描电镜,光电子、原子力显微镜和X射线散射^[30~32]研究纤维的晶相、无定形相和缺陷和层间结构和分子取向。根据X射线散射的强度图形可以推出单个晶胞结构、分子取向和微孔的多少。Ran等^[33]用广角X射线对PBO/PPA纺丝的溶液进行研究表明,挤出的PBO/PPA溶液体系在凝固前具有溶致双轴向列有序性,PBO聚合物在凝固浴中立即形成不同的向列有序,当凝固时间超过 30min 这种结构完全消失,高度取向的PBO晶体形成。Bai^[34,35]用广角和小角X射线散射沿高性能纤维轴进行测试,表明PBO是单轴取向,一定浓度的PBO溶液中PBO显示出向列液晶相,但是由于没有规律的局部取向有序,导致晶相堆积无规律,还进一步说明PBO分子沿 a 轴和 b 轴共线和共面的。不同于PBT纤维原纤和热处理的纤维的小角散射呈现出四点发射图,这种现象是沿纤维轴密度出现了周期性的变化,热处理后的纤维产生了与纤维轴有一定角度的片状有序结构。Krause^[36]对原纤和热处理的PBO纤维用扫描电镜进行了研究,发现两种PBO纤维都表现出有限的延展性纤维结构,纤维束和微纤的横断面有圆形、无规则形状、带状。比较大的纤维束的直径为 $5\sim 10\mu\text{m}$,微纤本身比较细,直径只有 $0.2\sim 2\mu\text{m}$ 并且呈现出弯曲、扭曲、卷曲。同时透射镜的亮场图显示出微纤表面的几何形状和扫描电镜相似,并且能观察到原纤的直径大于热处理的纤维,这是由于在热处理过程中的纤维失去了一些延展性。

两种 PBO 纤维在边界和横断面显示出弯曲,导致压缩应力沿纤维轴的方向。而透射电镜暗场图能测定晶粒的尺寸。原纤的晶粒沿轴向直径是 5.2nm,横向直径 5.4nm,热处理后分别为 5.7nm 和 10.6nm,晶粒增大。原纤的晶体堆积有时和纤维轴成一定角度而热处理的纤维的晶体的堆积是延纤维轴的方向。这就说明两种纤维存在有限长程有序。但这种堆积在 PBT 中不能观察到。Kitagawa^[29]同样用透射电镜暗场图和扫描电镜研究热处理后的 PBO 纤维得出的结论和 Krause 的结论一样。

拉曼光谱分析技术用于研究纤维的微观结构和性能,Kitagawa^[37~39]用拉曼光谱对 PBO 纤维进行研究表明,拉曼光谱带迁移越大,分子取向程度越高,拓宽程度越小结构越均一。通过纤维的拉伸、压缩形变引起的拉曼带迁移、拓宽现象说明分子基本结构决定了纤维的压缩强度。

由于一定浓度 PBO 聚合物在特定温度下是液晶态。所以可以用偏光显微镜测试 PBO 液晶态^[40];用 DSC/DTA 研究有关相变和玻璃化转变^[36];核磁共振(NMR)和元素分析测定 PBO 的化学成分和它的结构^[41];用于把干涉图转变成为易于识别的光谱图的傅立叶变换红外分光技术^[42]等等。

当然,仅用一两种分析测试手段或方法,来对 PBO 纤维的结构和形态等问题进行研究是不够的,必须应用各种分析方法的优点,从不同的角度对其进行认识。同时还要借鉴其他高性能纤维(PPTA、碳纤维等)的成熟的测试方法也是十分必要的。

4 结束语

PBO 纤维的应用^[43~45]可分为利用它的强度,弹性模量可以作为光纤张力构件和橡胶补强,高性能横梁外壳,桥梁的缆索,当然也可以应用于体育领域的网球拍、滑雪柄和弓弦以及服装等;利用它的热特性,可以用作耐热垫材料、消防服等;当然在宇航方面和防弹制品中也有广泛的应用前景。

虽然 PBO 纤维在日本已经实现了产业化,但是价格昂贵,仍然需要降低成本,提高性能和拓宽它的应用领域:(1)优化单体 DADHB 合成工艺提高纯度和产率,降低成本实现实用化;(2)对 PBO 聚合方式,纺丝工艺的研究来提高聚合物分子量,减少纤维内部缺陷,缩小 PBO 现有的性能和理论性能的差距;(3)对 PBO 化学改性,来增强分子链间的相互作用从而改变它的压缩性能,拓宽它的应用领域;(4)对 PBO 纤维表面改性,提高它与树脂基体的粘结性能。

参考文献:

- [1] Kitagawa T, Ishitobi M. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2000, 38(12): 1605.
- [2] Marfin D C. Macromolecules, 1992, (25): 5171.
- [3] Tashiro K, Kobayashi M. Macromolecules, 1991, 24: 3706.
- [4] Adams W W, Dudis D S, Weirschke S G, et al. 8th International conference: the plastics and rubber institute, Churchill college: Cambridge UK, 1991.
- [5] Kim P K, Pierini P, Wessling R. J Fire Sci, 1993, (11): 296.
- [6] Kuroki T, Tanaka Y, Hokudoh T, Yabuki K. J App Polym Sci, 1997, 65: 1031.
- [7] Tsou L, Hara S M. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2000, (38): 1377.
- [8] So Y H, Zaleski J M, Murllick C, et al. Macromolecules, 1996, (29): 2783.
- [9] Nader B S. USP, 5410083, 1995.
- [10] Morgen T A. USP, 5453542, 1995.
- [11] Lysenko Z. USP, 4766244, 1988.
- [12] Morgan T A, Nader B S. WO, 9523130, 1995.
- [13] Nader B S, Midland M. USP, 5962740, 1999.

- [14] 李金焕, 黄玉东, 等. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(7): 886.
- [15] Wolfe J F, Arnold F E. *Macromolecules*, 1981, 14(4): 909.
- [16] 黄美荣, 李新贵, 等. 合成纤维工业, 1999, 22(3): 33.
- [17] Sybert J R, Sybert P D, Wolfe J F. *USP*; 4772678, 1988.
- [18] So Y H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35(11): 2143.
- [19] So Y H. *Prog Poly*, 2000, (25): 137.
- [20] So Y H, Heeschen J P, Bell B, et al. *Macromolecules*, 1998, (31): 5229.
- [21] Wolfe J F. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1989, (31): 83.
- [22] Choe W E, Kim S N. *Macromolecules*, 1981, (14): 920.
- [23] Chau C C. Method for spinning a polybenzazole fiber. *USP*, 5 296 185, 1994.
- [24] Famer B L, Dudis D S, Adams W W. *Polymer*, 1990, 31(9): 1637.
- [25] Fatini A V, Adama W W. *Am Cryst Assoc Abs*, 1985(13): 72.
- [26] Krause S J, Haddock T B, Vezie D L. *Polymer*, 1988, 29(8): 1354.
- [27] Takahashi Y. *Macromolecules*, 1999, 32: 4010.
- [28] Tashiro K, Yoshino J. *Macromolecules*, 1998, 31(16): 5430.
- [29] Kitagawa T, Muras H, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Phy*, 1998, 36(1): 39.
- [30] Radler M J, Landes B G, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Phy*, 1994(32): 2567.
- [31] Tashiro K, Hama H, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Phy*, 2001(39): 1296.
- [32] Yong S J, Day R J, Zakikhani M. *J Mater Sci*, 1990(25): 127.
- [33] Ran S F, Burger C, Fang D F, et al. *Macromolecules*, 2002(35): 433~439.
- [34] Bai S J, Price G E. *Polymers*, 1992, 10(33): 2136.
- [35] Bai S J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phy*, 1994, (32): 2575.
- [36] Krause S J, Haddock T B, Vezie D L. *Polymer*, 1988, 8(29): 1354.
- [37] Kitagawa T, Yabuki K. *J Polym Sci, Part B: Polym Phy*, 2002, 2(38): 2901.
- [38] Kitagawa T, Tashiro K, Yabuki K. *J Polym Sci, Part B: Polym Phy*, 2002, 13(40): 1269.
- [39] Kitagawa T, Tashiro K, Yabuki K. *J Polym Sci, Part B: Polym Phy*, 2002, 13(40): 1281.
- [40] Kitagawa T, Yabuki K. *J Appl Polym Sci*, 2001(80): 1030.
- [41] Serge B, Flambard X, Revel B. *Euro Polym J*, 2002(38): 1645.
- [42] Hunsaker M E. *Polymer*, 1992, 10(33): 2128.
- [43] 黑目中雄, 矢吹和之. 高科技纤维与应用, 1998, 5(23): 36.
- [44] 黄玉东. 高科技纤维与应用, 2001, 1(26): 11.
- [45] 金宁人, 黄银华, 王学杰. 浙江工业大学学报, 2003, 1(31): 82.

Synthesis and Microstructure of PBO Fiber

LI Xia, HUANG Yu-dong^{*}, JIAO Ling-yan

(Harbin Institute of Technology, Department of Applied Chemistry, Harbin 150001, China)

Abstract: Poly(*p*-phenylene-2,6-benzoxazole)(PBO) is rigid-rod polymers with excellent thermal stability and solvent resistance. Fibers prepared from PBO have remarkable tensile strength and modulus. The synthesis of method PBO fiber are introduced and microstructures and determination methods are reviewed in detail.

Key words: PBO fiber; Synthesis; Microstructure; Characterization