

# 离子基团对 PBO 纤维/环氧树脂界面粘结性能的影响

罗开清 金俊弘 杨胜林 李光 江建明

东华大学纤维改性国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 上海, 200051

PBO 纤维具有高比强度、高比模量、耐高温及阻燃特性, 它被认为是新型先进复合材料的优良增强纤维。因此, 其表面性能及其与环氧树脂基体的界面粘结性能受到了普遍关注。由于 PBO 纤维表面光滑, 不含极性基团, 与树脂基体粘结强度较差, 界面剪切强度低, 这将限制其作为增强纤维在复合材料领域的广泛应用。提高 PBO 纤维与树脂基体的粘结性能已成为这一领域的研究重点, 目前已尝试了多种对 PBO 纤维进行表面处理的方法, 如等离子体改性, 电晕处理, 化学偶联<sup>[1-5]</sup>等, 以期改善界面粘结性能。

本文的目的是直接聚合得到大分子链上含有极性基团的纤维。通过在聚合过程中添加少量 5-磺酸钠-间苯二甲酸代替部分对苯二甲酸与 4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐进行共聚, 首次合成了 SPBO 聚合物并纺制了 SPBO 初生纤维, 研究了 PBO 和 SPBO 纤维与环氧树脂的界面粘结性能。

## 1. 实验

以 DAR 和对苯二甲酸 (TPA) 为单体, 以多聚磷酸 (PPA) 为溶剂, 通过 Wolf 报道的方法<sup>[6]</sup>聚合得到 PBO 聚合物, 添加少量 5-磺酸钠-间苯二甲酸以同样的方法聚合制得 SPBO。将聚合得到的 PBO/PPA、SPBO/PPA 溶致性液晶通过螺杆挤出机进一步反应并挤出、干喷湿纺成型得到 PBO、SPBO 纤维。

以 618#环氧树脂、593#固化剂、丙酮按照 10:3:2 的比例来调配胶液, 将树脂胶液滴在绷紧的纤维上, 在 80 和 120 分别固化 3 个小时, 制备纤维被环氧树脂微球包埋的试样。脱粘试验在单纤维强力试验机上进行, 选择下降速度为 1mm/min。微球脱粘示意图如图 1, 用上夹头将纤维上端固定, 树脂小球位于下夹头下方, 下夹头距离控制在 50 $\mu$ m, 以保证纤维能通过而微球不能通过。当纤维与树脂小球之间发生剥离时, 负荷显示达到最大值, 这时记录的数据为脱粘力  $F$ 。

根据脱粘力可计算出界面剪切强度,  $\tau = \frac{F}{\pi dl}$ , 式中  $F$  为脱粘力,  $d$  为纤维直径,  $l$  为纤维包埋长度。

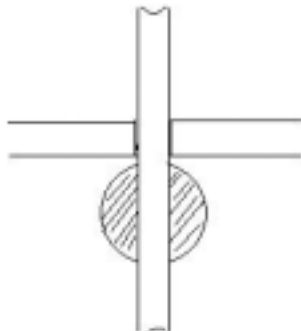


Fig1. Schematic drawing of microbond test

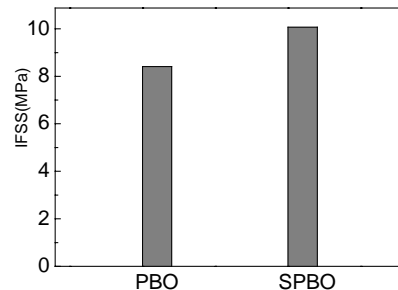


Fig2. The effect of ionic groups on the interfacial shear strength interfacial

利用 SEM (Joel Jsm-5600LV) 观察了经过微脱粘测试后的 PBO、SPBO 纤维表面的环氧树脂残留情况。



---

通过对微脱粘试验后的纤维表面进行 SEM 观察, 如 Fig 6、7 所示。可以看出 PBO 纤维从环氧树脂基体脱出后, 界面分离明显, 纤维表面环氧树脂残留较少, 而 SPBO 纤维从环氧树脂基体脱出后, 纤维表面粘结有比较多的环氧树脂且纤维表面有微小破坏, 这说明 SPBO 纤维/环氧树脂之间的粘结性能得到了提高, 由原来的复合材料界面破坏变为复合材料基体的破坏, 这种破坏方式的变化可以归结为离子基团的引入增加了纤维表面的极性基团, 增强了界面之间的化学键合作用。

#### 参考文献

- [1] V. Cech, R. Prikryl, R. Balkova, etc. *Composites A*, 2002,33:1367.
- [2] H. Xu, Z. Hu, S. Wu, *Mater. Chem. Phys.* 2003, 80: 278.
- [3] Wang. Bin, Jin Zhihao, Qiu Zheming, *J. Xi'an Jiaotong University*, 2002, 36(9):975.
- [4] Wang. Bin, Jin Zhihao, Qiu Zheming, *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2003, 20(4):101.
- [5] G. M. Wu, *Mater Chem Phys*, 2004, 85:81.
- [6] Y H So, J P Heeschen, B Bell. *Macromolecules*, 1998, 31(6):5229.

### **Effect of ionic groups on the interfacial adhesion properties between poly(p-phenylene benzoxazole) (PBO) fiber and epoxy matrix**

Luo Kaiqing Jin Junhong Yang Shenglin Li Guang Jiang Jianming  
State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,  
Donghua University, Shanghai, 200051

**Abstract:** In this study, modified PBO containing ionic groups in polymer chains (SPBO) was obtained by copolymerization from 1, 3-diamino-4, 6-dihydroxybenzenedihydrochloride (DAR) and terephthalic acid (TPA), with addition of certain amounts of 5-sulfoisophthalic acid monosodium salt in replace of TPA, in polyphosphoric acid. Fiber spinning was done through a dry-jet wet-spinning technique. The SPBO fiber was obtained for the first time. The interfacial shear strength (IFSS) was determined by a microbond fiber pull-out test. The results showed that the interfacial shear strength was improved by 23% through the incorporation of small amounts of 5-sulfoisophthalic acid monosodium salt. In addition, the surface morphology of the pull-outed PBO and SPBO fibers were observed by scanning electron microscopy, it could be found that the failure mode changed from fiber/matrix interface adhesive failure to partly cohesive failure mode.

**Keywords:** Ionic groups, SPBO fiber, Pull-out test, Interfacial shear strength

---

# 离子基团对 PBO 纤维/环氧树脂界面粘结性能的影响

罗开清 金俊弘 杨胜林 李光 江建明

东华大学纤维改性国家重点实验室, 上海, 200051

**关键词:** 离子基团 SPBO 纤维 微脱粘 界面剪切强度

PBO 纤维具有高比强度、高比模量、耐高温及阻燃特性, 它被认为是新型先进复合材料的优良增强纤维。因此, 其表面性能及其与环氧树脂基体的界面粘结性能受到了普遍关注。由于 PBO 纤维表面光滑, 不含极性基团, 与树脂基体粘结强度差, 界面剪切强度低, 这将限制其作为增强纤维在复合材料领域的广泛应用。提高 PBO 纤维与树脂基体的粘结性能已成为这一领域的研究重点, 目前报道的方法是对 PBO 纤维进行表面处理, 如等离子体改性, 电晕处理, 化学偶联等。我们通过在聚合过程中以少量 5-磺酸钠-间苯二甲酸代替部分对苯二甲酸与 4, 6-二氨基间苯二酚盐酸盐进行共聚的方法, 首次合成了共聚 SPBO 初生纤维, 与 PBO 纤维相比, 较大程度的提高了其表面自由能和极性官能团数量, 从而提高了纤维与环氧树脂的界面粘结强度, 结果发现其与环氧树脂的界面剪切强度从 8.2MPa 提高到 10.1MPa, 提高了 23%, 改性的 SPBO 纤维对于制备具有优良界面性能的先进复合材料, 拓展复合材料的应用领域具有重要意义。

2005年全图网