

# PBO 纤维表面改性处理的研究进展

杨超杰, 吴喜娜, 魏浩, 王国军\*

(哈尔滨工程大学 青岛创新发展基地, 山东 青岛 266000)

**摘要:** 聚对苯撑苯并二噁唑 (PBO) 纤维因其比强度高、比模量高、耐热性好、阻燃性好以及优异的介电性能, 现已在安全防护、建筑汽车等领域得到广泛应用。由于 PBO 纤维表面光滑、化学惰性, 导致其与基体树脂界面结合差, 进一步影响复合材料的整体性能, 这大大限制了 PBO 纤维优异综合性能的发挥, 所以对 PBO 纤维表面进行改性处理显得尤为重要。介绍了近年来国内外针对 PBO 纤维不同表面改性方法及对应复合材料性能改善程度的研究进展, 从 PBO 纤维改性方法的分类入手, 阐述了各种方法的基本原理。通过对这些处理方法的比较, 阐述了国内 PBO 纤维表面改性的研究进展, 指出了国内外在 PBO 纤维表面改性处理上的差距, 为未来的发展方向提供了参考。PBO 纤维表面改性方法包括化学刻蚀法、等离子体处理、表面涂层法、化学接枝法、紫外刻蚀法、上浆剂处理等。各种改性技术各有利弊, 在选择改性方法时, 应考虑达到工艺快捷有效、经济环保和无损纤维性能等指标。未来, 在 PBO 纤维表面改性的处理方法领域, 将逐步向绿色环保的上浆剂处理方向发展。

**关键词:** 聚对苯撑苯并二噁唑纤维; 表面改性; 界面; 复合材料

**中图分类号:** TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)01-0048-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.01.004

## Research Progress on Surface Modification of PBO Fiber

YANG Chaojie, WU Xina, WEI Hao, WANG Guojun\*

(Qingdao Innovation and Development Base, Harbin Engineering University, Shandong Qingdao 266000, China)

**ABSTRACT:** PBO fiber has become the ultimate choice in many fields because of its high specific strength, high specific modulus, good heat resistance, good flame retardant and excellent dielectric properties, and has been widely used in aerospace, national defense weapons, safety protection, construction and automobile fields. Because the surface of PBO fiber is smooth and chemically inert, the interface between PBO fiber and matrix resin is poor, which further affects the overall performance of the composite material, and greatly limits the play of the excellent comprehensive performance of PBO fiber, so it is particularly important to modify the surface of PBO fiber. In this paper, the research progress of different surface modification methods of PBO fibers and the improvement of composite properties in recent years were reviewed. Surface modification was mainly made to change the chemical composition and structure of the surface, improve the number of polar groups and reactive groups; change the surface morphology, improve the roughness and specific surface area; increase the surface free energy and improve the surface wettability. All the above modification effects must minimize the negative effects on the bulk properties of fibers. Finally, it was pointed out that the current surface treatment methods of PBO fibers were still insufficient, and it was necessary

收稿日期: 2022-12-15; 修订日期: 2023-04-03

Received: 2022-12-15; Revised: 2023-04-03

引文格式: 杨超杰, 吴喜娜, 魏浩, 等. PBO 纤维表面改性处理的研究进展[J]. 表面技术, 2024, 53(1): 48-55.

YANG Chaojie, WU Xina, WEI Hao, et al. Research Progress on Surface Modification of PBO Fiber[J]. Surface Technology, 2024, 53(1): 48-55.

\*通信作者 (Corresponding author)

and urgent to find a green and efficient modification method. In recent years, with the development of fiber surface modification technology, PBO fiber modification methods have been fully developed, and the corresponding application fields have been expanded. In this paper, the different surface modification methods of PBO fiber and the improvement of the properties of composite materials were introduced. Starting from the classification of PBO fiber modification methods, the basic principles of each method were expounded, and the advantages and disadvantages of each method and the scope of application were clarified. Based on six modification methods, the surface modification methods of PBO fiber at home and abroad were investigated. By comparing these treatment methods, the research progress of PBO fiber surface modification at home and abroad was confirmed, the gap between domestic and foreign PBO fiber surface modification treatment was clear, and the future development direction was pointed out. PBO fiber surface modification methods include chemical etching, plasma treatment, surface coating, chemical grafting, ultraviolet etching, and sizing agent treatment. Each modification technology has its own advantages and disadvantages. When selecting a modification method, it is required to consider the fast and effective process, economic and environmental protection and non-destructive fiber properties. The surface treatment method of sizing agent can meet the above requirements. In recent years, the introduction of active nanoparticles such as graphene oxide, carbon nanotubes and silica into sizing agents to improve interface adhesion has become a research focus. The prepared nanocomposites not only have stronger interface, but also show many attractive functions, such as photothermal conversion, interface self-healing, etc. In addition, as a non-damaging method, surface sizing is an ideal method to achieve uniform UV shielding or light absorption ability on the surface of PBO fiber, which can effectively reduce UV intensity and block UV irradiation. In the future, in surface modification treatment of PBO fiber, the direction of environmental protection sizing agent treatment will be gradually developed.

**KEY WORDS:** poly(p-phenylene-2,6-benzoxazole) fiber; surface modification; interface; composite materials

聚对苯撑苯并二噁唑 (PBO) 纤维因其优异的性能,特别是突出的力学性能、热稳定性、低密度,成为一种很有前途的增强先进复合材料的有机纤维之王<sup>[1]</sup>。高模量 PBO 纤维的密度仅为 1.56 g/cm<sup>3</sup>,拉伸强度高达 5.8 GPa,模量高达 280 GPa,极限氧指数 (LOI) 为 68,最高分解温度为 650 ℃。PBO 纤维还具有优异的耐化学介质性,仅溶于 100%浓硫酸、甲基磺酸、氯磺酸、多聚磷酸等。PBO 纤维复合材料的最大冲击载荷和能量吸收均高于芳纶和碳纤维。PBO 纤维在洗脱湿时尺寸变化小,耐磨性优良。因此,PBO 纤维被誉为 21 世纪的超级纤维。各种纤维性能见表 1。

作为刚性芳杂环高分子的 PBO 纤维,其超高强度和超高模量归因于它高度的取向结构,见图 1。PBO 纤维分子链中的苯环和噁唑环是共平面的,分子链之间可以紧密堆积,这是空间位阻效应和共轭效应的结果。进一步,PBO 分子链各结构成分间产生更强的共轭效应,导致其表现出很大的刚性。因此,PBO 大分子呈现出伸直链构象和取向有序性,且分子链紧密堆砌,这些结构上的特点给予了 PBO 纤维杰出的力学性能和耐热性能。但是,高度取向结构在赋予 PBO 纤维突出力学性能的同时,也附带了诸如表面结合力差、润湿性差等方面的缺点<sup>[3-7]</sup>。

表 1 各种纤维的性能<sup>[2]</sup>  
Tab.1 Properties of various fibers<sup>[2]</sup>

Fibers	Density/ (g·m <sup>-3</sup> )	Tensile strength/GPa	Tensile modulus/GPa	Elongation at break/%	Decomposition temperature/℃	LOI/%	Moisture regain/%
AS Zylon	1.54	5.8	180	3.5	650	68	2
HM Zylon	1.56	5.8	280	2.5	650	68	0.6
PIPD	1.7	3.5	330	2.5	500	>50	4.5
Kevlar-49	1.44	3.6	130	2.8	550	28	4.5
Nomex 450	1.38	0.65	17	22	400	32	4.5
Technora	1.39	3.4	71	4.5	500	25	3.5
Spectra 1000	0.97	3.1	105	2.5	150	16	—
steel	7.8	2.8	200	1.4	—	—	—
Carbon fiber(T800)	1.80	5.6	300	1.4	—	—	—
PBI	1.40	0.4	5.6	30	550	41	15
Vectran	1.4	2.85	65	3.3	400	>30	<0.1

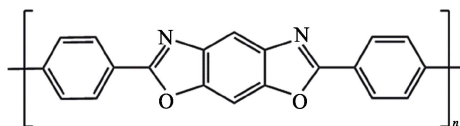


图 1 PBO 纤维分子结构  
Fig.1 Molecular structure diagram of PBO fiber

PBO 纤维表面光滑和化学惰性的性质影响了基体树脂的黏接性和浸润性,从而相应的复合材料常因树脂含量太低导致层间剪切强度和压缩强度等受限。PBO 纤维与树脂基体之间的弱界面阻碍了载荷的有效转移,严重削弱了复合材料的力学性能,制约了 PBO 纤维在先进复合材料领域的应用。因此研究人员对如何增强 PBO 纤维与树脂基体的界面附着力成为关注的重点。

## 1 表面改性

PBO 纤维表面改性的手段主要有:改变表面化学成分和结构,提高极性基团和活性反应基团的数量;改变表面形貌,提高粗糙度和比表面积;增大纤维表面自由能,改善表面浸润性。以上所有改性效果都必须尽可能减小其对纤维本体性能带来的负面影响。目前,PBO 纤维表面处理的方法主要有化学刻蚀法、等离子体处理、化学接枝处理、表面涂层、上浆剂处理、辐照处理、化学涂层法、酶处理等。原理是改变 PBO 纤维结构,用极性基团来增强其与聚合物基体的界面结合强度。

### 1.1 化学刻蚀法

化学刻蚀主要是利用氧化气体、酸、碱等化学物质对 PBO 纤维表面进行氧化刻蚀。纤维表面与反应介质接触后,在一定的条件下发生化学反应,使表面的化学组成或微观结构发生相应的变化。PBO 纤维改性方法中,化学刻蚀法可形成化学键,大大改善纤维与树脂的界面结合,研究人员通常采用酸蚀刻。例如 Hu 等<sup>[8]</sup>利用硫酸和氯乙酸蚀刻了 PBO 纤维,然后通过微波辐照将金属-有机框架材料接枝到 PBO 纤维上。虽然复合材料的界面剪切强度(IFSS)略有提高,但 PBO 纤维的拉伸强度从 4.9 GPa 急剧下降到 2.4 GPa。纤维表面改性过程中,强酸或强碱的使用可能会导致纤维皮层结构的破坏,从而引起纤维拉伸强度损失。因此,在提高 PBO 纤维与树脂基体之间界面结合强度的同时,应当考虑纤维本身力学性能下降的问题。此外,该方法存在处理工艺复杂、处理程度难以控制以及废液回收后处理等问题。因此,探索一种在不牺牲 PBO 纤维原始优越性能的情况下有效修饰 PBO 纤维的替代方法仍然是一个巨大的挑战。化学蚀刻和等离子体处理通常会降低其力学性能<sup>[9-10]</sup>。

### 1.2 等离子体处理

等离子体表面改性具有多项优点,其中包括作用深度仅限于材料表层,不会对材料本身造成破坏;同时,通过调节处理气氛,可以实现反应的多样化。此外,该技术还具有节能、节水和环境友好等特点。因此被广泛地应用于纤维表面改性及复合材料界面改性等领域。射频等离子体反应器必须被泵送到高真空水平,等离子体处理需要特殊的气体介质,纤维不能连续处理。与射频等离子体处理相比,大气空气等离子体处理在工程应用方面更具效率和实用性。它可以在开放的环境下工作,并允许在线处理,无需真空系统。因此,大气空气等离子体处理已成为近年来聚合物表面改性的主要途径。

大气空气等离子体处理在等离子纤维表面引入了一些极性或含氧基团,通过等离子体蚀刻和氧化反应增强了表面粗糙度,改变了 PBO 纤维的表面形态。等离子体处理也改善了 PBO/环氧复合材料的界面黏附性,但对 PBO 纤维束的拉伸性能影响不大。

Zhang 等<sup>[11]</sup>报道了氧等离子体处理功率为 200 W、处理压力为 30 Pa、等离子体处理时间为 15 min 时,PBO 纤维复合材料的 ILSS 强度从 32.7 MPa 增加到 47.7 MPa。经大气空气等离子体处理(功率为 300 W、处理速度为 6 m/min)后,PBO/环氧树脂复合材料的 ILSS 值提高到 40.0 MPa。由此可见,处理纤维表面的效果与气氛的选择密切相关。若使用活性气体氧气,氧气会被电离产生多种粒子,包括电子、离子、自由基和激发态分子等。自由基非常活跃,容易与等离子体中的活性物质发生化学反应,从而在材料表面生成含氧官能团。如果自由基的浓度很大,彼此之间也会发生交联反应,形成交联层。同时,强烈的溅射刻蚀作用也会改变聚合物表面的形貌,增加其表面的粗糙度。

目前,等离子体法已成为 PBO 纤维表面处理的一种重要方法,并取得了显著进展。然而,该方法仍存在一些不足之处,例如表面处理效果不够持久,表面功能化程度和反应活性仍较低,表面粗糙度通常为微米级别。

### 1.3 表面涂层法

表面涂层因不损害 PBO 纤维<sup>[12-13]</sup>的结构而引起研究者的注意。近年来,研究人员采用物理或化学方法设计和制备异质膜<sup>[14]</sup>,以功能化 PBO 纤维,显著提高了其表面活性和粗糙度。表面涂层利用聚合物的黏性黏附在基体<sup>[15-16]</sup>的表面上,具有条件温和、能耗低、操作简单等优点,应用于金属片、硅片、PBO 纤维等惰性材料<sup>[17-18]</sup>。

Tang 等<sup>[9,19]</sup>研究中,P(S-co-BCB-co-MMA)是用苯乙烯、4-乙烯基苯并环丁烯(BCB)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)通过 RAFT-MMA 的聚合方式合成

的。通过交联并在 PBO 纤维 (PBO@P 纤维) 表面形成均匀的共聚物膜, 有效地提高了 PBO@P 纤维的表面活性。之后将 2,2-bis(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷 (AHHFP) 接枝到 PBO@P-GMA 纤维上, 引入氟元素, 得到 6F-PBO@PGMA 纤维。得到的复合材料的抗弯强度和层间剪切强度 (ILSS) 比原始 PBO 纤维增强的层压复合材料分别高出 701.5 MPa 和 46.4 MPa, 分别提高了 19.3% 和 12.9%。同时, 得到的透波层压复合材料也具有最低的复合介电常数, 在 X 波段具有较宽的高透波率面积 ( $|T|^2 > 93.5\%$ , 厚度 0~2.10 mm)。

Tang 等<sup>[20]</sup>在进一步研究中, 采用化学共沉淀法制备了掺钙二氧化铈 ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}$ ) 纳米颗粒, 并设计制备了用于 PBO 纤维表面功能化的新型  $\text{Ce}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.8}/\text{P}(\text{S-co-BCB-co-MMA})$  有机-无机杂化涂层。当纳米颗粒 (约 50 nm) 的质量分数为 0.6% 时, 纤维与改性双酚 A 氰酸酯树脂呈现最好的界面结合强度。单纤维拉出强度达到最大值 (4.6 MPa), 比原始 PBO 纤维 (3.1 MPa) 高出 48.4%, 同时, 紫外照射 288 h 后, 拉伸强度从 1.4 GPa (原始 PBO 纤维) 提高到 4.1 GPa。

Tang 等<sup>[21]</sup>在 PBO 纤维表面涂覆聚多巴胺 (PDA), KH-560 接枝到 PBO 纤维上。f-PBO 纤维/m-BADCy 微复合材料的单纤维拉出强度从 3.2 MPa (PBO 纤维/BADCy) 提高到 4.0 MPa。相比于 PBO 纤维/BADCy 复合材料 (ILSS 35.4 MPa 和抗弯强度 582.0 MPa), f-PBO 纤维/m-BADCy 复合材料的 ILSS 和抗弯强度分别提高到 49.5 MPa 和 652.2 MPa, 分别增加了 39.8% 和 12.1%。与 PBO 纤维/BADCy 复合材料 ( $\varepsilon$  为 3.06 和  $\tan\delta$  为  $7.4 \times 10^{-3}$ ) 相比, f-PBO 纤维/m-BADCy 复合材料的  $\varepsilon$  和  $\tan\delta$  分别下降到 2.86 和  $5.7 \times 10^{-3}$ , 分别下降了 6.5% 和 23.0%。

这种改性方法通过引入第三共聚物, 改善了 PBO 分子的网络结构。不幸的是, 由于合成工艺复杂、纳米颗粒分散性差、纤维与基体界面结合力弱等不可克服的缺点, 限制了上述策略的广泛应用。

## 1.4 化学接枝法

化学接枝技术是指通过化学方法在纤维表面接枝小分子、聚合物层、纳米粒子等的处理方法。化学接枝处理可以在纤维表面选择性地接枝各种物质, 引入具有某种功能性质的官能团, 使纤维表面产生新的化学结构和元素组成, 从而获得有利于纤维复合材料的界面结构。采用该处理方法可以有效提高复合材料的界面黏结强度、弯曲强度及冲击强度等力学性能。虽然在过去的几十年里, 将碳纳米管嫁接到纤维, 特别是碳纤维上取得了很大的进展, 但对 PBO 纤维的研究还很少。

Lv 等<sup>[22]</sup>将三聚氰胺 (MEL) 和碳纳米管 (CNTs)

接枝到 PBO 纤维表面, 获得 PBO-MEL-CNTs 纤维。MEL 和碳纳米管通过分子间范德华力和机械连锁, 有效地提高了 PBO-MEL-CNTs 纤维/环氧树脂的界面黏合强度。PBO-MEL-CNTs 纤维/环氧树脂复合材料的 ILSS 值提高了 180.4%。

Liu 等<sup>[23]</sup>将六水合硝酸锌 ( $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、2-甲基咪唑 (2-MI) 和 DA 合成的 PDA 杂交 ZIF-8 (PDA\*ZIF-8) 膜在 PBO 纤维上均匀生长, 得到 PBO@PDA\*ZIF-8 纤维。然后, 以 PBO@PDA\*ZIF-8 纤维作为增强纤维, 以双酚 A 二氰酸酯 (BADCy) 为基体, 通过高温成形制备 PBO@PDA\*ZIF-8 纤维/BADCy 复合材料。复合材料的层间剪切强度 (ILSS) 和抗弯强度分别为 45.3 和 656.3 MPa, 比 PBO 纤维/BADCy 复合材料 (587.4 和 36.7 MPa) 分别提高了 23.4% 和 11.7%, 1 MHz 时的介电常数和介电损耗值分别为 2.76 和 0.004 6, 均低于 PBO 光纤/BADCy (3.06 和 0.006)。

Song 等<sup>[24]</sup>将碳纳米管高密度地均匀地接枝在 PBO 纤维上, 导致了界面载荷的有效转移, 消除了应力集中, 提高了复合材料的结构稳定性。具有大量活性基团的碳纳米管接枝可以提高 PBO 纤维与环氧树脂的表面润湿性和界面相互作用。结果表明, 与原始复合材料相比, 改性复合材料 (PBO-CNT-3) 的 IFSS 值和 ILSS 值分别提高了 103.09% 和 62.73%, 冲击强度高达 103.76 kJ/m<sup>2</sup> (增加了 56.24%)。该课题组<sup>[25]</sup>也首创过通过分层 (LBL) 方法在 PBO 纤维表面构建了具有刚性-柔性过渡结构的梳状聚合物界面。与原有的 PBO 纤维复合材料相比, 由于梳状聚合物界面的 LBL 构建, 显著提高了界面结构的界面黏附性和稳定性。在改性纤维 (PBO-P3) 复合材料中, IFSS 值和 ILSS 值分别提高了 76.30% 和 39.31%。

Chen 等<sup>[26]</sup>以 3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 为桥接剂, 成功地将氧化石墨烯片接枝到 PBO 纤维上, 实现一种新的分层强化。与未经处理的杂交纤维相比, 所得杂交纤维 (PBO-APTMS-GO) 的表面粗糙度 ( $R_a$ ) 和润湿性明显提高; IFSS 值显著提高, 振幅增加了 61.6%。同时, 接枝过程并没有导致 TS 的明显下降。此外, PBO-APTMS-GO 及其复合材料的 AO 侵蚀性优于未处理材料。

纳米颗粒的化学接枝和包覆因能够接枝特定的纳米颗粒、成本低、不需要长期高温加热、效果显著而受到广泛关注。但需要注意的是, PBO 纤维表面具有化学惰性, 活性基团数量较少, 需要进行预氧化处理, 在表面形成羧基等官能团, 才能与含有活性官能团的聚合物发生接枝反应。由于 PBO 纤维表面活性反应位点分布不均匀, 在表面实现均匀的接枝反应相对困难。因此, 未来的研究重点是在纤维表面实现有序、可控的接枝, 使接枝官能团或纳米颗粒均匀、规律地分散。此外, 由于纤维要达到接枝效果需要一系

列复杂的化学修饰, 这种处理方法难以工业化。

## 1.5 紫外刻蚀法

紫外刻蚀法 (UV) 是一种利用紫外光照射材料表面, 使其发生化学反应, 从而改变表面性质的方法。紫外刻蚀技术操作简单, 生产效率高, 对加工周边区域的热损伤小, 已受到广泛关注<sup>[27-30]</sup>。其原理是用高能紫外光子 (C—N 键和 C—O 键很容易吸收高能的紫外光子), 产生化学和物理反应。

Zhu 等<sup>[31]</sup>应用紫外刻蚀法在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 薄膜表面形成微米级的孔隙。结果表明, 波长小于 320 nm 的紫外光谱大大提高了 PET 薄膜的轨迹蚀刻率。Carbaugh 等<sup>[32]</sup>在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中加入紫外光引发剂, 研究其紫外刻蚀机理。当刺激剂量为 15% (质量分数) 时, 改性 PMMA 在 365 nm 紫外辐射下的蚀刻效果最佳。

Tang 等<sup>[33]</sup>把 PBO 纤维经无规共聚物 P (S-co-BCB-co-MMA) 膜和紫外刻蚀 (UV-PBO@P 纤维) 作为增强体, 双酚 AF/金刚烷胺改性双酚 A 氰酸酯 (AEAF-co-BADCy) 树脂作为聚合基体, 然后制备 UV-PBO@P 纤维/AEAF-co-BADCy 透波层压复合材料。当 P (S-co-BCB-co-MMA) 膜厚度为 62.3 nm、紫外刻蚀时间为 96 h 时, UV-PBO@P 纤维与 AEAF-co-BADCy 树脂的界面相容性最好, 相应的透波层压复合材料具有最佳的综合性能。刻蚀后复合材料的层间剪切强度 (ILSS) 和弯曲强度分别为 50.2 MPa 和 745.6 MPa, 比原始 PBO 纤维/AEAF-co-BADCy 透波层压复合材料分别提高了 27.4% 和 21.6%。复合材料具有较低的复合介电常数和  $\tan\delta$ , X 波段对应的  $|T|^2$  为 88.9%~94.2%。高频结构模拟 (HFSS) 结果表明, 复合材料的雷达体在 X 波段显示出较高的  $|T|^2$  (89.1%~93.1%), 接近理论计算值。

综上处理中, 紫外刻蚀法对 PBO 纤维表面处理的效果主要表现为增加表面能、改善表面形貌、提高化学反应性和增强表面亲水性。然而该方法的处理效果受到多种因素的影响, 包括光照强度、药品浓度和处理时间等, 因此处理效果不稳定。此外, 处理过程可能会对纤维表面造成损伤, 从而影响其性能。因此, 在进行紫外刻蚀法处理 PBO 纤维表面时, 必须谨慎操作, 以避免对纤维表面造成不必要的损伤。

紫外辐照处理是一种无需催化剂、可在室温下引发化学反应的方法, 其处理过程不受待处理材料物理状态的限制, 可实现批量处理, 适用于工业化生产, 且产品性能稳定可靠。然而, 紫外刻蚀法需要使用专业的紫外光刻机和化学药品, 并需要专业人员进行操作, 因此成本较高。此外, 处理 PBO 纤维表面所需的时间较长, 一般需要几个小时到几天不等, 这可能会影响生产效率。这些因素在实际应用中需要充分考虑。

## 1.6 上浆剂处理

上浆剂处理是纤维表面处理很有前途的物理方

法之一, 因为操作简单、条件温和, 对纤维固有强度的损害较小<sup>[34-36]</sup>。纤维与树脂基体之间形成了新的界面层, 提高了复合材料的整体性能。近年来, 将活性纳米颗粒 (如氧化石墨烯<sup>[37-38]</sup>、碳纳米管<sup>[39-40]</sup>和二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>)<sup>[41]</sup>) 引入上浆剂以改善界面黏附已成为研究热点。所制备的纳米复合材料不仅具有更强的界面, 而且还显示出许多迷人的功能, 如光热转换、界面自愈合等<sup>[42-50]</sup>。然而, 纳米颗粒的聚集损害了界面增强的效果, 成为一个不可忽视的问题。目前的研究表明, 用硅烷偶联剂对无机纳米颗粒进行修饰可以提高其与上浆剂的相容性, 从而在纤维上实现均匀分散<sup>[41, 51-52]</sup>。此外, 为了提高界面相容性, 纤维上浆前通常被氧化预处理。然而, 有机 PBO 纤维在恶劣的氧化预处理过程中比 CF 更容易被降解。因此, 由于缺乏合适的活化方法, 界面相容性较差, 极大地限制了上浆剂处理在 PBO 纤维上的应用<sup>[13, 53]</sup>。

Wu 等<sup>[54]</sup>设计了 2,6-bis (2-羟基-4-氨基苯基) 苯并比噁唑 (HABO) 作为界面增容剂, 在界面层中加入了一个类似于 PBO 纤维的结构, 选择二氧化硅作为纳米增强材料, 并用 (3-氨基丙基) 三甲氧基硅烷 (APTMS) 进行改性, 在环氧树脂上浆剂中获得良好的分散性。随后, 将含有 APTMS 改性二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) 和 HABO 的上浆剂浸入 PBO 纤维上。PBO 纤维的润湿性、表面粗糙度和与树脂基体的相容性均有显著提高, 相应的复合材料的界面剪切强度和层间剪切强度分别提高了 88.4% 和 40.4%, 而且 PBO 纤维优异的力学性能和热性能没有受到损害。说明引入氨基功能化二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) 的纳米强化材料和 2,6-苯 (对苯苯并比噁唑) 的界面增容剂到 PBO 纤维上之后, SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> 和 HABO 均匀分散在环氧树脂上浆剂中, 形成活性界面层。

另外, 表面上浆处理作为一种无损伤的方法, 是在 PBO 纤维表面实现均匀的紫外线屏蔽或光吸收能力的理想方法, 可有效降低紫外线强度, 阻断紫外线照射<sup>[55]</sup>。一些化合物包含着色基 (C=N)、助色基 (—NH<sub>2</sub>)、循环共轭结构等内在结构, 如酞亚胺<sup>[56]</sup>可以选择性地吸收紫外线能量或转化为热能或波长较短的电磁波, 其中酞酰亚胺 (NDI) 由于萘环的多环共轭结构 (C=N) 和氨基官能团, 表现出更好的紫外线吸收。但大多数常见的 NDIs 难以溶解或难以成膜, 这严重限制了其作为纤维上浆剂的适用性。Lu 等<sup>[57]</sup>合成了易溶解、易成膜的氨基端酞酰亚胺 (NDI), 并作为 PBO 纤维的上浆剂。与原始 PBO 纤维相比, NDI-PBO 纤维的表面化学活性和粗糙度都有所提高, 其环氧树脂基复合材料的层间剪切强度最大提升了 23.72%。NDI-PBO 纤维的抗拉强度、固有黏度 ( $[\eta]$ ) 和直径具有较好的保留能力, 并通过 NDI-PBO 纤维上几乎不可见的宏观缺陷验证了增强的抗紫外线老化能力。PBO 纤维的紫外老化抗性和界

面黏附的协同增强归因于 NDI 层的晶体和分子结构, 以及 NDI 活性基团之间较强的化学键。NDI 结构特有的酰亚胺基团  $O=C-N$  结构, 引入了可参与环氧树脂固化反应的活性氨基基团, 有利于复合材料界面性能的改善。

上浆剂可以在 PBO 纤维表面形成一层保护膜, 不仅可以赋予 PBO 纤维以活性基团, 增加纤维表面的反应活性, 提高 PBO 纤维与树脂基体的界面相容性, 还可以有效提高 PBO 纤维的耐化学性、稳定性, 使其不易受到外界环境的影响而发生变化。上浆剂处理需要使用化学药剂, 可能会对环境造成污染, 同时也会增加生产成本。上浆剂处理的效果不稳定, 可能会因为工艺参数的变化而导致纤维性能的不同程度变化。因此, 虽然上浆剂处理可以改善 PBO 纤维的性能, 但其缺点也需要被认真考虑。在实际应用中, 需要根据具体情况选择合适的表面改性技术, 以达到最佳的效果。

## 2 结语

PBO 纤维作为迄今为止综合性能最好的有机纤维, 具有强度高、模量高、耐热性好、介电性能出众的优点, 在各个行业都有着很大的施展空间。通过表面改性技术可以改善 PBO 纤维表面光滑、化学惰性的不足, 扬长避短, 充分地利用 PBO 纤维的超强性能。各种改性技术各有利弊, 在选择改性方法时, 应考虑达到工艺快捷有效、经济环保和无损纤维性能等指标。对不同改性方法的优选, 应该依据 PBO 纤维增强的基体树脂类型、PBO 增强树脂基复合材料的关键性能要求而确定, 有时还要考虑加工效率、废气废液污染及处理、生产成本等因素的影响, 需要综合考量选择最合适的 PBO 纤维表面改性处理方法。

### 参考文献:

- [1] 乔咏梅, 陈立新, 吴大云, 等. PBO 纤维表面改性方法的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2006(6): 20-24.  
QIAO Y M, CHEN L X, WU D Y, et al. Study on Surface Modification of Pbo Fiber[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2006(6): 20-24.
- [2] CHAE H G, KUMAR S. Rigid-Rod Polymeric Fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(1): 791-802.
- [3] KITAGAWA T, YABUKI K, YOUNG R J. An Investigation into the Relationship between Processing, Structure and Properties for High-Modulus PBO Fibres. Part 1. Raman Band Shifts and Broadening in Tension and Compression[J]. Polymer, 2001, 42(5): 2101-2112.
- [4] 黄友河, 詹怀宇, 周雪松. PBO 纤维原纤化方法的研究[J]. 合成纤维工业, 2005, 28(5): 17-19.
- [5] HUANG Y H, ZHAN H Y, ZHOU X S. Methods of PBO Fiber Fibrillation[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2005, 28(5): 17-19.
- [6] 黄玉东. PBO 超级纤维研究进展及其表面处理[J]. 高科技纤维与应用, 2001, 26(1): 11-16.  
HUANG Y D. PBO Super Fiber and Its Surface Treatment[J]. Hi-tech Fiber & Application, 2001, 26(1): 11-16.
- [7] 江晓玲. PBO 纤维水洗及热处理工艺研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.  
JIANG X L. Washing and Heat Treatment Processes of High Performance PBO Fibers[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [8] 时代. 热处理对 PBO 纤维的结构和性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2013.  
SHI D. Effect of Heat-Treatment on the Structure and Performance of PBO Fibers[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2013.
- [9] HU Z, LU F, LIU Y Y, et al. Construction of Anti-Ultraviolet "Shielding Clothes" on Poly(P-Phenylene Benzobisoxazole) Fibers: Metal Organic Framework-Mediated Absorption Strategy[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2020, 102: 4521.
- [10] TANG L, ZHANG J L, GU J W. Random Copolymer Membrane Coated PBO Fibers with Significantly Improved Interfacial Adhesion for PBO Fibers/Cyanate Ester Composites[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2021, 34(2): 659-668.
- [11] TANG L, ZHANG J L, TANG Y S, et al. Polymer Matrix Wave-Transparent Composites: A Review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 75: 225-251.
- [12] ZHANG C S, LI C Y, WANG B Y, et al. Effects of Atmospheric Air Plasma Treatment on Interfacial Properties of PBO Fiber Reinforced Composites[J]. Applied Surface Science, 2013, 276: 190-197.
- [13] DAI Y, MENG C B, CHENG Z, et al. Nondestructive Modification of Aramid Fiber Based on Selective Reaction of External Cross-Linker to Improve Interfacial Shear Strength and Compressive Strength[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 119: 217-224.
- [14] QIAN J, WU J L, LIU X Y, et al. Improvement of Interfacial Shear Strengths of Polybenzobisoxazole Fiber/Epoxy Resin Composite by N-TiO<sub>2</sub> Coating[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(4): 2990-2995.
- [15] RANI S D, RAMACHANDRAN R, SHEET S, et al. NiMoO<sub>4</sub> Nanoparticles Decorated Carbon Nanofiber Membranes for the Flexible and High Performance Glucose Sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 312: 127886.
- [16] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings[J]. Science, 2007, 318(5849): 426-430.
- [17] RYU D Y, SHIN K, DROCKENMULLER E, et al. A Generalized Approach to the Modification of Solid



- Surfaces[J]. Science, 2005, 308(5719): 236-239.
- [17] LAI X X, GUO R H, XIAO H Y, et al. Flexible Conductive Copper/Reduced Graphene Oxide Coated PBO Fibers Modified with Poly(Dopamine)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 788: 1169-1176.
- [18] LIU M J, WANG Z Y, LIU P, et al. Supramolecular Silicone Coating Capable of Strong Substrate Bonding, Readily Damage Healing, and Easy Oil Sliding[J]. Science Advances, 2019, 5(11): eaaw5643.
- [19] TANG L, YANG Z Y, TANG Y S, et al. Facile Functionalization Strategy of PBO Fibres for Synchronous Improving the Mechanical and Wave-Transparent Properties of the PBO Fibres/Cyanate Ester Laminated Composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 150: 106622.
- [20] TANG L, FAN X L, TANG Y S, et al. Calcia-Doped Ceria Hybrid Coating Functionalized PBO Fibers with Excellent UV Resistance and Improved Interfacial Compatibility with Cyanate Ester Resins[J]. Applied Surface Science, 2021, 569: 151124.
- [21] [21] TANG Y S, DONG W C, TANG L, et al. Fabrication and Investigations on the Polydopamine/KH-560 Functionalized PBO Fibers/Cyanate Ester Wave-Transparent Composites[J]. Composites Communications, 2018, 8: 36-41.
- [22] LV J W, WANG B, MA Q, et al. Interfacially Enhancement of PBO/Epoxy Composites by Grafting MWCNTS onto PBO Surface through Melamine as Molecular Bridge[J]. Materials Research Express, 2018, 5(6): 065006.
- [23] LIU Z, FAN X L, HAN M Y, et al. Significantly Improved Interfacial Properties and Wave-Transparent Performance of PBO Fibers/Cyanate Esters Laminated Composites via Introducing a Polydopamine/ZIF-8 Hybrid Membrane[J]. Composites Science and Technology, 2022, 223: 109426.
- [24] SONG B, LIU Z D, WANG T T, et al. Grafting of CNTS Onto the Surface of PBO Fibers at High-Density for Enhancing Interfacial Adhesion, Mechanical Properties and Stability of Composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 598: 113-125.
- [25] SONG B, LIU Z D, PAN D, et al. Layer-by-Layer Constructing Interface with Rigid-Flexible Transition Structure for Improving Interfacial Adhesion of PBO Fiber Composites[J]. Composites Communications, 2020, 22: 100466.
- [26] CHEN L, WEI F, LIU L, et al. Grafting of Silane and Graphene Oxide Onto PBO Fibers: Multifunctional Interphase for Fiber/Polymer Matrix Composites with Simultaneously Improved Interfacial and Atomic Oxygen Resistant Properties[J]. Composites Science and Technology, 2015, 106: 32-38.
- [27] CAO D Z, LIU R, XIAO H D, et al. Photoluminescence Properties of Etched GaN-Based LEDs *via* UV-Assisted Electrochemical Etching[J]. Materials Letters, 2017, 209: 555-557.
- [28] LIU F, WANG M, WANG X, et al. Fabrication and Application of Nanoporous Polymer Ion-Track Membranes[J]. Nanotechnology, 2019, 30(5): 052001.
- [29] LAMBERT A, ASOKAN M, ISSAC G, et al. Thin-Film UV-Vis Spectroscopy as a Chemically-Sensitive Monitoring Tool for Copper Etching Bath[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 51: 44-48.
- [30] WU M C, LIN C H, LIN T H, et al. Ultrasensitive Detection of Volatile Organic Compounds by a Freestanding Aligned Ag/CdSe-CdS/PMMA Texture with Double-Side UV-Ozone Treatment[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(37): 34454-34462.
- [31] ZHU Z, MAEKAWA Y, KOSHIKAWA H, et al. Role of UV Light Illumination and DMF Soaking in Production of PET Ion Track Membranes[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004, 217(3): 449-456.
- [32] CARBAUGH D J, PANDYA S G, WRIGHT J T, et al. Enhancing the Dry Etch Resistance of Polymethyl Methacrylate Patterned with Electron Beam Lithography[J]. Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2017, 35(4): 041602.
- [33] TANG L, ZHANG J L, WU C L, et al. UV Etched Random Copolymer Membrane Coated PBO Fibers/Cyanate Ester Wave-Transparent Laminated Composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 212: 108680.
- [34] MA L C, ZHU Y Y, FENG P F, et al. Reinforcing Carbon Fiber Epoxy Composites with Triazine Derivatives Functionalized Graphene Oxide Modified Sizing Agent[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 176: 107078.
- [35] WU Z J, CUI H Y, CHEN L, et al. Interfacially Reinforced Unsaturated Polyester Carbon Fiber Composites with a Vinyl Ester-Carbon Nanotubes Sizing Agent[J]. Composites Science and Technology, 2018, 164: 195-203.
- [36] WU Z J, LI L, GUO N, et al. Effect of a Vinyl Ester-Carbon Nanotubes Sizing Agent on Interfacial Properties of Carbon Fibers Reinforced Unsaturated Polyester Composites[J]. Composites Science & Technology, 2019, 23: 698.
- [37] QIN W Z, VAUTARD F, DRZAL L T, et al. Mechanical and Electrical Properties of Carbon Fiber Composites with Incorporation of Graphene Nanoplatelets at the Fiber-Matrix Interphase[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 69: 335-341.
- [38] ZHANG X Q, FAN X Y, YAN C, et al. Interfacial Microstructure and Properties of Carbon Fiber Composites Modified with Graphene Oxide[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(3): 1543-1552.
- [39] GODARA A, GORBATIKH L, KALINKA G, et al. Interfacial Shear Strength of a Glass Fiber/Epoxy Bonding in Composites Modified with Carbon Nanotubes[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(9): 1346-1352.
- [40] KAMAE T, DRZAL L T. Carbon Fiber/Epoxy Composite Property Enhancement through Incorporation of Carbon

- Nanotubes at the Fiber-Matrix Interphase-Part I: The Development of Carbon Nanotube Coated Carbon Fibers and the Evaluation of Their Adhesion[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(9): 1569-1577.
- [41] QIN W Z, VAUTARD F, ASKELAND P, et al. Modifying the Carbon Fiber-Epoxy Matrix Interphase with Silicon Dioxide Nanoparticles[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(4): 2457-2465.
- [42] GUO Y Q, XU G J, YANG X T, et al. Significantly Enhanced and Precisely Modeled Thermal Conductivity in Polyimide Nanocomposites with Chemically Modified Graphene *via in Situ* Polymerization and Electrospinning-Hot Press Technology[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(12): 3004-3015.
- [43] HOU P K, LI R, LI Q F, et al. Novel Superhydrophobic Cement-Based Materials Achieved by Construction of Hierarchical Surface Structure with FAS/SiO<sub>2</sub> Hybrid Nanocomposites[J]. *ES Materials & Manufacturing*, 2018, 485: 6589.
- [44] WANG J, SHI Z C, WANG X, et al. Enhancing Dielectric Performance of Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites via Controlled Distribution of Carbon Nanotubes and Barium Titanate Nanoparticles[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 220(21): 1900273.
- [45] LI T, GAO Y, ZHENG K, et al. Achieving Better Greenhouse Effect than Glass: Visibly Transparent and Low Emissivity Metal-Polymer Hybrid Metamaterials[J]. *ES Energy & Environment*, 2019, 58: 3586.
- [46] SUN L, SHI Z C, WANG H L, et al. Ultrahigh Discharge Efficiency and Improved Energy Density in Rationally Designed Bilayer Polyetherimide-BaTiO<sub>3</sub>/P(VDF-HFP) Composites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(11): 5750-5757.
- [47] SI W Y, SUN J Y, HE X X, et al. Enhancing Thermal Conductivity *via* Conductive Network Conversion from High to Low Thermal Dissipation in Polydimethylsiloxane Composites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(10): 3463-3475.
- [48] SUN K, WANG L Y, WANG Z X, et al. Flexible Silver Nanowire/Carbon Fiber Felt Metacomposites with Weakly Negative Permittivity Behavior[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2020, 22(9): 5114-5122.
- [49] WANG Z Y, SUN K, XIE P T, et al. Design and Analysis of Negative Permittivity Behaviors in Barium Titanate/Nickel Metacomposites[J]. *Acta Materialia*, 2020, 185: 412-419.
- [50] YU L, LU F, HUANG X H, et al. Facile Interface Design Strategy for Improving the Uvioresistant and Self-Healing Properties of Poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) Fibers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(42): 39292-39303.
- [51] HE M, QI P F, XU P, et al. Establishing a Phthalocyanine-Based Crosslinking Interphase Enhances the Interfacial Performances of Carbon Fiber/Epoxy Composites at Elevated Temperatures[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 173: 24-32.
- [52] WU Q, ZHAO R Y, LIU Q L, et al. Simultaneous Improvement of Interfacial Strength and Toughness between Carbon Fiber and Epoxy by Introducing Amino Functionalized ZrO<sub>2</sub> on Fiber Surface[J]. *Materials & Design*, 2018, 149: 15-24.
- [53] SONG B, MENG L H, HUANG Y D. Preparation and Characterization of (POSS/TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> Multi-Coatings Based on PBO Fiber Surface for Improvement of UV Resistance[J]. *Fibers and Polymers*, 2013, 14(3): 375-381.
- [54] WU S H, LI C C, YU Z H, et al. Nondestructive Strategy to Effectively Enhance the Interfacial Adhesion of PBO/Epoxy Composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(40): 45383-45393.
- [55] CHEN L, HU Z, LIU L, et al. A Facile Method to Prepare Multifunctional PBO Fibers: Simultaneously Enhanced Interfacial Properties and UV Resistance[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(46): 24664-24670.
- [56] VENKATALAXMI A, PADMAVATHI B S, AMARANATH T. A General Solution of Unsteady Stokes Equations[J]. *Fluid Dynamics Research*, 2004, 35(3): 229-236.
- [57] LU K Y, GE X, WEI Z H, 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): 2122-2134.