

DOI: 10.19452/j.issn1007-5453.2017.08.074

PDA 功能化改性 PBO 纤维的结构与表面性能

党婧^{1,*}, 董文彩², 高丽红¹, 杨利¹, 顾军渭²

1. 航空工业第一飞机设计研究院, 陕西 西安 710089

2. 西北工业大学理学院, 陕西 西安 710072

摘要:采用聚多巴胺对聚对苯撑苯并二噁唑纤维进行表面功能化改性,借助傅里叶红外光谱 (FTIR)、X 射线光电子能谱 (XPS)、热失重分析 (TGA) 和扫描电镜 (SEM) 等手段对改性前后 PBO 纤维的结构进行表征,分析测试了改性前后 PBO 纤维和氰酸酯树脂之间的单丝拔出强度。结果表明,PDA 呈膜状包覆在 PBO 纤维表面,改性 PBO 纤维与氰酸酯树脂具有更佳的界面黏结强度。

关键词:聚对苯撑苯并二噁唑纤维;聚多巴胺;表面功能化;界面黏结强度

中图分类号: TQ342 文献标识码: A 文章编号: 1007-5453 (2017) 08-0074-05

聚对苯撑苯并二噁唑 (PBO) 纤维因其轻质 (1.56g/cm^3)、超优的介电性能 (ϵ 和 $\tan\delta$ 分别为 3 和 0.001),优异的力学性能 (拉伸强度达 5.8GPa,拉伸模量达 270GPa)、耐热性能 ($T_{\text{dmax}}=650^\circ\text{C}$)、耐化学介质性能和阻燃性能,被誉为“21 世纪的超级纤维”,在轻量 / 承载 / 透波一体化雷达天线罩用树脂基复合材料的制备方面具有广阔的应用前景^[1~3]。但是由于 PBO 纤维呈化学惰性,表面光滑,不易与树脂基体浸润,致使 PBO 纤维与树脂基体间黏结性能差,影响了增强体纤维优异性能的充分发挥,限制了其在空天复合材料的应用^[4~6]。

目前,常用的 PBO 纤维表面改性的方法有氧化改性处理技术^[7]、共聚改性处理技术^[8]、等离子处理技术^[9]、 γ 射线辐射处理技术^[10]和界面相引入处理技术^[11]等。本课题组前期采用硅烷偶联剂 (γ -(2,3 环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷 (KH-560) 和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550) 以及甲基磺酸 / 环氧 (POSS) 等对 PBO 纤维进行适宜的表面功能化改性处理。结果表明,改性 PBO 纤维表面亲水性

提高,纤维表面粗糙度增加,单丝拔出强度提高较大^[12~13]。但采用硅烷偶联剂改性容易损伤纤维且影响其耐热性^[14]。仿贻贝粘连蛋白的聚多巴胺 (PDA) 因其具有极强的黏附性,能在各种基质上自聚成膜,从而引入羟基基团^[15],一方面纤维表面的活性基团可以接枝其他活性物质;另一方面,通过在纤维表面引入活性基团,可以增强纤维与树脂基体之间的界面相容性。

本文采用聚多巴胺对 PBO 纤维表面进行功能化改性处理,并对改性前后 PBO 纤维的结构进行表征,对改性前后 PBO 纤维和氰酸酯树脂之间的单丝拔出强度 (界面黏结强度) 进行了分析测试。

1 试验部分

1.1 主要原料

试验的主要原料为:PBO 纤维,日本东洋纺公司,商品牌号为 ZylonTM;双酚 A 型氰酸酯 (BADCy),江苏省江市吴桥树脂厂;盐酸多巴胺 (98%),阿拉丁试剂有限公司;

收稿日期: 2017-04-01; 退修日期: 2017-05-15; 录用日期: 2017-06-15

* 通讯作者. Tel.: 029-88431657 E-mail: dangjing1985@163.com

基金项目: 航空科学基金 (2016ZF03010, 2015ZF53074)

引用格式: DANG Jing, DONG Wencai, GAO Lihong, et al. Functional modification of PBO fibers' structure and surface properties by PDA [J]. Aeronautical Science & Technology, 2017, 28 (08): 74-78. 党婧, 董文彩, 高丽红, 等. PDA 功能化改性 PBO 纤维的结构与表面性能 [J]. 航空科学技术, 2017, 28 (08): 74-78.

三(羟甲基)氨基甲烷(Tris, 99.9%),阿拉丁试剂有限公司;盐酸(HCl溶液),天津市永晟精细化工有限公司;改性BADCy(m-BADCy),实验室自行合成;蒸馏水,实验室自制。

1.2 PBO纤维的表面功能化改性

将PBO纤维放入无水乙醇中浸泡24h,蒸馏水冲洗后真空干燥24h,备用。配制浓度为1.2g/L的Tris缓冲液,盐酸溶液调节pH为8.5,将一定量的多巴胺加入配置好Tris缓冲液中,得到浓度为5g/L的多巴胺溶液。将上述PBO纤维浸入配制好的多巴胺溶液中,静置反应24h,用蒸馏水清洗多次后放入80℃烘箱中干燥24h,得PDA表面功能化改性PBO纤维(PDA-g-PBO)。

1.3 分析与表征

采用德国布鲁克公司Bruker Tensor 27型傅里叶红外光谱仪(FTIR)对试样进行分析表征;采用美国热电公司K-Alpha型X射线光电子能谱(XPS)探测改性前后PBO纤维表面的元素组成和电子结合能变化;使用德国耐驰公司STA 449F3型热失重仪对改性前后PBO纤维进行热失重分析(TGA);采用捷克TESCAN公司VEGA3-LMH型扫描电子显微镜(SEM)对PBO纤维表面形貌进行分析;使用莱州元茂仪器有限公司YM-06B型电子单纤维强力仪对PBO纤维/m-BADCy的微界面黏结性能(单丝拔出强度)进行测试,每种配方取30个试样。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图1为PBO纤维和PDA-g-PBO纤维的FTIR谱图。

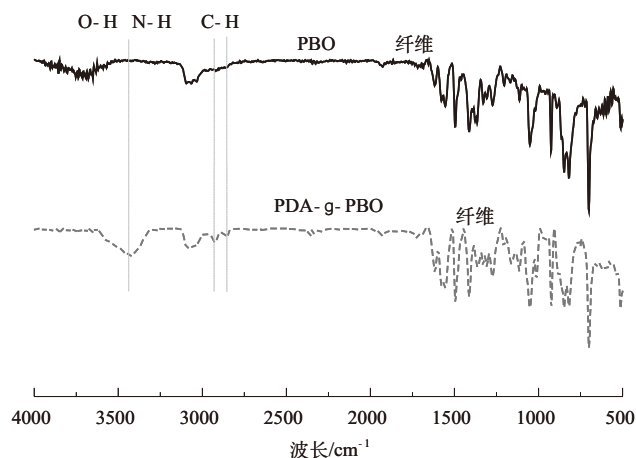


图1 PBO纤维和PDA-g-PBO纤维的FTIR谱图

Fig.1 FTIR spectra of PBO fibers and PDA-g-PBO fibers

从图1可以看出,1620 cm^{-1} 、1495 cm^{-1} 、3058 cm^{-1} 分别对应苯环的C=C、C-C和C-H的伸缩振动峰,1050 cm^{-1} 对应为噁唑环的C-O-C的振动吸收峰。与未改性PBO纤维相比,PDA-g-PBO纤维在3420 cm^{-1} 处出现了PDA中O-H、N-H的伸缩振动峰,2922 cm^{-1} 、2847 cm^{-1} 处也出现了PDA中C-H的伸缩振动峰,说明PDA成功地包覆在PBO纤维的表面。

2.2 XPS 分析

图2为PBO纤维和PDA-g-PBO纤维的XPS谱图。

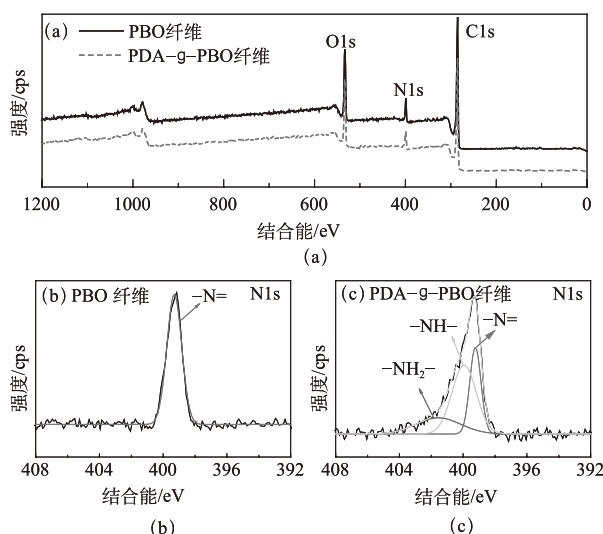


图2 PBO纤维和PDA-g-PBO纤维的XPS谱图

Fig.2 XPS spectra of PBO fibers and PDA-g-PBO fibers

从N1s拟合峰中可以看出,未改性PBO纤维(图2(b))仅在399 eV处观察到-N=特征峰,而PDA-g-PBO纤维(图2(c))在400 eV和401.5 eV呈现出两个新峰,分别归因于PDA的-NH和-NH₂,进一步证实了PDA存在于PBO纤维表面。

2.3 TGA 分析

图3为PBO纤维和PDA-g-PBO纤维的TGA曲线。

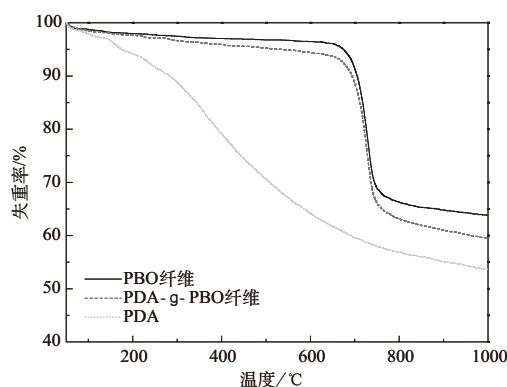


图3 PBO纤维和PDA-g-PBO纤维的TGA曲线

Fig.3 TGA curves of PBO fibers and PDA-g-PBO fibers

从图3可以看出,未改性PBO纤维在100℃前,失重率约为1.2%,主要是PBO表面吸附水的损失所致;1000℃时PBO纤维的失重率达36.3%,归因于PBO纤维在高温下的分解。相比未改性PBO纤维而言,PDA-g-PBO纤维的质量随着温度升高而减小趋势更加明显,1000℃时PBO纤维的失重率达40.6%。一方面归因于PBO纤维表面吸附水损失造成的,另一方面归因于PBO纤维表面PDA自身热稳定性较差(PDA的TGA曲线),在较高温度下发生氧化或热裂解。分析表明,PBO纤维表面存在PDA,质量分数为4.3%。

2.4 SEM分析

图4为PBO纤维和PDA-g-PBO纤维的SEM照片。

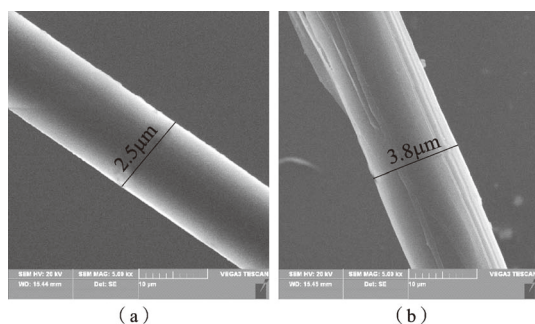


图4 PBO纤维和PDA-g-PBO纤维的SEM照片

Fig.4 SEM morphologies of PBO fibers and PDA-g-PBO fibers

从图4可以看出,未改性PBO纤维表面光滑。PDA的引入使PDA-g-PBO纤维表面变得相对粗糙,主要归因于PDA呈膜状包覆在PBO纤维表面;同时,经表面改性后,PDA-g-PBO纤维的直径有所增加,从未改性的12.5μm增加到改性的13.8μm。

2.5 界面黏结性能

图5为PBO纤维/m-BADCy和PDA-g-PBO纤维/m-BADCy的单丝拔出强度。

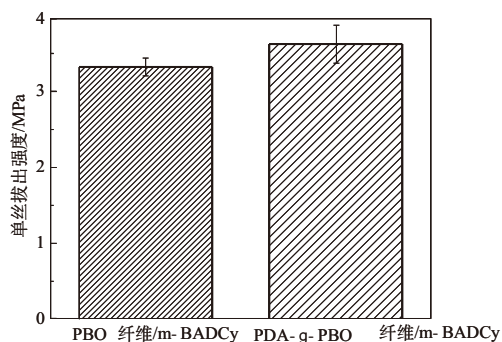


图5 PBO纤维/m-BADCy和PDA-g-PBO纤维/m-BADCy的单丝拔出强度

Fig.5 Single fiber pull-out strength of PBO fibers/m-BADCy and PDA-g-PBO fibers/m-BADCy

从图5可以看出,相比PBO纤维/m-BADCy而言,PDA-g-PBO纤维/m-BADCy的单丝拔出强度增大,从3.3MPa提升到3.6MPa。这是因为PDA-g-PBO纤维表面活性基团改善了PBO纤维的浸润性,增大了PDA-g-PBO纤维与m-BADCy树脂之间的界面相容性,提升了PDA-g-PBO纤维与m-BADCy树脂之间的界面黏结强度。

图6是PBO纤维/m-BADCy和PDA-g-PBO纤维/m-BADCy单丝拔出SEM照片。

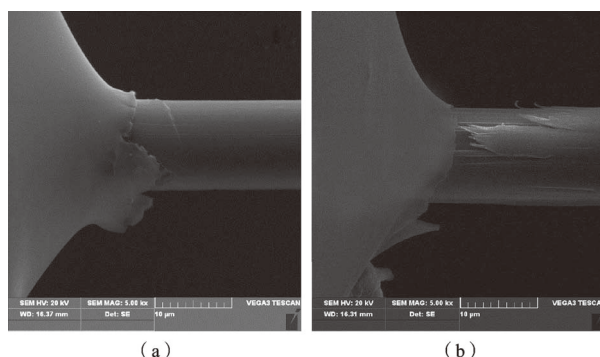


图6 PBO纤维/m-BADCy和PDA-g-PBO纤维/m-BADCy单丝拔出SEM照片

Fig.6 SEM morphologies of single fiber pull-out tests for PBO fibers/m-BADCy and PDA-g-PBO fibers/m-BADCy

从图6(a)可以看出,PBO/m-BADCy微复合材料单丝拔出试验后,PBO纤维上基本无m-BADCy残留。而6(b)可以看出,PDA-g-PBO纤维表面出现微纤,并且可明显观察到纤维表面膜被撕裂形貌,表明m-BADCy树脂与PDA-g-PBO纤维间具有更强的界面黏结强度。这是因为未改性PBO纤维与m-BADCy树脂仅靠简单的范德华力作用,界面易脱黏;PDA-g-PBO纤维表面引入活性基团,改善了纤维的浸润性,可能和m-BADCy树脂之间形成了新的结合层,增强了界面黏结强度。这种现象与单丝拔出强度变化趋势一致。

3 结论

FTIR和XPS分析表明,PDA成功包覆在PBO纤维表面;TG分析表明,PDA-g-PBO纤维表面存在一定量的PDA,其质量分数为4.3%左右;SEM分析表明,PDA-g-PBO纤维表面变得粗糙,直径从未改性的12.5μm增加到改性的13.8μm;单丝拔出结果表明,m-BADCy树脂与PDA-g-PBO纤维间具有更强的界面黏结强度。

在后期研究工作中,课题组将以改性PBO纤维为增强体双酚A氰酸酯树脂(BADCy)为基体,制备PBO纤维/

BADCy 树脂基透波复合材料,分析树脂基透波复合材料的界面性能、透波性能、热性能和力学性能等,探讨其结构制备原理和透波机理。

AST

参考文献

- [1] B SONG, L H MENG, Y D HUANG. Influence of plasma treatment time on plasma induced vapor phase grafting modification of PBO fiber surface [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 5505–5510.
- [2] L CHEN, Z HU, Z J WU, et al. POSS-bound ZnO nanowires as interphase for enhancing interfacial strength and hydrothermal aging resistance of PBO fiber/epoxy resin composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 96: 1–8.
- [3] Y J TAN, C N LIU, Q HUO, et al. Structure performance of UVA and UVB light irradiated poly-p-phenylenebenzobisoxazole fiber (PBO) [J]. *e-Polymers*, 2015, 15: 317–322.
- [4] J W GU, W C DONG, S XU, et al. Development of wave-transparent, light-weight composites combined with superior dielectric performance and desirable thermal stabilities [J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 144: 185–192.
- [5] Y GUAN, Y H MAO, D WEI, et al. Adsorption thermodynamics and kinetics of disperse dye on poly (p-phenylenebenzobisoxazole) fiber pretreated with polyphosphoric acid [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013, 30: 1810–1818.
- [6] L CHEN, Y Z DU, Y D HUANG, et al. Facile fabrication of hierarchically structured PBO-Ni (OH)₂/NiOOH fibers for enhancing interfacial strength in PBO fiber/epoxy resin composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 129: 86–92.
- [7] G M WU, Y T Shyng. Surface modification and interfacial adhesion of rigid rod PBO fibre by methanesulfonic acid treatment [J]. *Composites Part A, Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35: 1291–1300.
- [8] T ZHANG, D Y HU, J H JIN, et al. Improvement of surface wettability and interfacial adhesion ability of poly (p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) fiber by incorporation of 2, 5-dihydroxyterephthalic acid (DHTA) [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45: 302–307.
- [9] G M WU, Y T Shyng, S F KUNG, et al. Oxygen plasma processing and improved interfacial adhesion in PBO fiber reinforced epoxy composites [J]. *Vacuum*, 2009, 83: 271–274.
- [10] C H ZHANG, Y D HUANG, Y D ZHAO. Surface analysis of γ -ray irradiation modified PBO fiber [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92: 245–250.
- [11] L CHEN, L LIU, Y Z DU, et al. Processing and characterization of ZnO nanowire-grown PBO fibers with simultaneously enhanced interfacial and atomic oxygen resistance properties [J]. *RSC Advances*, 2014 (4): 59869–59876.
- [12] J W GU, J DANG, W C GENG. Surface modification of HMPBO fibers by silane coupling agent of KH-560 treatment assisted by ultrasonic vibration [J]. *Fibers and Polymers*, 2012, 13: 979–984.
- [13] J W GU, T BAI, J DANG, et al. Surface functionalization of HMPBO fibers with MSA/KH550/GlycidylEthyl POSS and improved interfacial adhesion [J]. *Polymer Composites*, 2014, 35: 611–616.
- [14] 袁文静. CNTs 辐照接枝改性 PBO 纤维及其复合材料界面性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
YUAN Wenjing. Study on CNTs irradiation grafting PBO fiber and composite interfacial properties [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010. (in Chinese)
- [15] 谭英, 谭帼馨, 宁成云, 等. 聚多巴胺修饰钛表面纳米载银及其抗菌和细胞相容性 [J]. *无机材料学报*, 2014 (12): 1320–1326.
TAN Ying, TAN Guoxin, NING Chengyun, et al. Bioinspired polydopamine functionalization of titanium surface for silver nanoparticles immobilization with antibacterial property [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014 (12) 1320–1326. (in Chinese)

(责任编辑 王潇一)

作者简介

党婧 (1985—) 女, 博士, 工程师。主要研究方向: 树脂基复合材料产品设计、制备和研发。

Tel: 029-88431657

E-mail: dangjing1985@163.com

董文彩 (1992—) 女, 硕士研究生。主要研究方向: 树脂基透波复合材料的设计制备。

高丽红 (1980—) 女, 硕士, 高级工程师。主要研究方向: 树脂基复合材料性能分析。

杨利 (1961—) 男, 硕士, 研究员。主要研究方向: 树脂基复合材料应用研究。

顾军渭 (1979—) 男, 博士, 教授。主要研究方向: 功能高分子复合材料和先进树脂基复合材料的结构 / 功能一体化设计、制备及加工研究。

Functional Modification of PBO Fibers' Structure and Surface Properties by PDA

DANG Jing^{1,*}, DONG Wencai², GAO Lihong¹, YANG Li¹, GU Junwei²

1. AVIC The First Aircraft Institute, Xi'an 710089, China

2. School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

Abstract: The polydopamine (PDA) was performed to functionalize the surface of poly (p-phenylene-2, 6-benzobisoxazole, PBO) fibers. The chemical compositions and surface morphologies of PBO fibers were characterized by fourier transform infrared (FTIR) , X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) , thermal gravimetric analyses (TGA) and scanning electron microscope (SEM) . And the single pull-out strength values of the PBO fibers/cyanate ester micro-composites were also tested. Results revealed that the PDA was successfully coated on the surface of PBO fibers as membrane, and the PDA functionalized PBO fibers presented better interfacial bonding strength with cyanate ester resins.

Key Words: PBO fibers; PDA; surface functionalization; interfacial bonding strength.

Received: 2017-04-01; **Revised:** 2017-05-15; **Accepted:** 2017-06-15

Foundation item: Aeronautical Science Fundntion of China (2016ZF03010, 2015ZF53074)

***Corresponding author. Tel.:** 029-88431657 **E-mail:** dangjing1985@163.com