

# 纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶制备及其对 PBO 纤维抗紫外光老化的影响

邱峻

(盐城工学院 材料学院, 江苏 盐城 224051)

**摘要:**制备了特定配比的 TiO<sub>2</sub> 溶胶, 并把 TiO<sub>2</sub> 溶胶应用到 PBO 纤维表面形成抗老化 TiO<sub>2</sub> 涂层; 使用紫外灯连续照射 PBO 纤维, 从宏观力学性能和微观结构两个角度研究 TiO<sub>2</sub> 涂层对缓解 PBO 纤维紫外老化速度的作用。

**关键词:**PBO 纤维; 纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶; 紫外光; 老化

**中图分类号:**TQ342.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2009)01-0035-05

PBO 是聚对苯撑苯并二噁唑 Poly(p-phenylene-2,6-benzoxazole) 的简称, 是一种溶致性液晶高分子, 其由苯环及芳杂环组成的高度共轭的刚性棒状分子链结构, 使其制成的纤维具有高强、高模、优异的热氧稳定性等性能, 其物理化学性能完全超过了迄今在高性能纤维领域中处于领先地位的对位芳纶凯夫拉纤维, 其强度、模量为凯夫拉纤维的两倍并兼有间位芳纶的耐热阻燃性能, 成为目前综合性能最为优异的高性能高分子纤维, 被誉为“纤维之王”, 在国防军事、航空航天、民用高科技领域具有广阔的应用前景<sup>[1,2]</sup>。在具有一系列优越性能的同时, PBO 纤维性能还存在不足之处。PBO 纤维是一种光敏感的高分子聚合物材料, 在使用过程中会因受到紫外光辐照的作用而发生光氧化老化, 引起大分子的降解, 使 PBO 纤维的力学性能发生变化, 影响材料的耐久使用。因此, 需要对其进行耐紫外光的研究, 缓解其紫外老化过程。目前, 国内这方面的研究还未见报道, 国外的研究也很少。溶胶-凝胶技术可以提高材料的抗紫外性能, 特定配比的 TiO<sub>2</sub> 溶胶对 350 nm 以下的紫外光吸收很强, 对 350 ~ 400 nm 紫外光波段的吸收可达到 75%, 紫外线屏蔽效果较好, 透明度也较高<sup>[3]</sup>。本文制备了特定配比的 TiO<sub>2</sub> 溶胶, 并把 TiO<sub>2</sub> 溶胶应用到 PBO 纤维表面形成抗老化 TiO<sub>2</sub> 涂层; 使用主波为 280 ~ 340 nm 的紫外灯连续照射 PBO 纤维, 从宏观拉伸性能和微观结构两个角度研究 TiO<sub>2</sub> 涂层对缓解

PBO 纤维材料的紫外光老化速度的作用。

## 1 实验

### 1.1 化学试剂及实验仪器

化学试剂:

钛酸四丁酯 (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>), 98.0%, 化学纯 CR, 国药集团化学试剂有限公司

醋酸 (CH<sub>3</sub>COOH), 99.5%, 分析纯 AR, 上海化学试剂有限公司

盐酸 (HCl), 36 ~ 38%, 化学纯 CR, 平湖化工试剂厂

实验仪器:

PHSJ-4A 型 PH 计 上海雷磁仪器厂

XMTM 数显温控仪 浙江余姚市远东数控仪器厂

582-1 型磁力搅拌器 上海志威电器有限公司

TB90-D 型强力电动搅拌器 上海标本模型厂

PB602-N 电子天平 MettlerOtleo 公司

HH-521-6 电热恒温水浴锅 上海跃进医疗器械厂

超声波振荡器 上海志威电器有限公司

400 W 紫外灯 (主波 280 ~ 340 nm) 上海华纶灯泡厂

### 1.2 TiO<sub>2</sub> 水溶胶的制备

分别取一定量钛酸丁酯 (TTB) 和冰乙酸

收稿日期: 2009-01-08

作者简介: 邱峻 (1971-), 女, 江苏建湖人, 讲师, 硕士, 主要研究方向为高性能纤维, 塑料改性。

(HAc),用磁力搅拌器搅拌均匀后,将得到的黄色透明混合溶液滴加到盐酸溶液中。在室温下磁力搅拌后,于 50 ℃ 水浴中电动搅拌几十分钟后取出静置,即得到透明或半透明的 TiO<sub>2</sub> 水溶胶。在此过程中,制胶配比 TTB:HAc:HCl:H<sub>2</sub>O 为 1:4:0.15:166,将制得的水溶胶在室温下陈化 7 天。

### 1.3 PBO 纤维表面涂层工艺

实验所选用的纤维材料是自制的,经测试,其纤度为 2.87 dtex,断裂强度和伸长率分别为 28.31cN/dtex 和 3.5%,拉伸模量为 681.9cN/dtex。首先用丙酮反复溶洗 PBO 纤维,以除去 PBO 纤维样品表面的油剂及粘附物,然后浸入室温陈化后的溶胶中,采用超声浸渍技术<sup>[4]</sup>,以提高 TiO<sub>2</sub> 溶胶对 PBO 纤维的浸润性。超声振荡 15 min 后将纤维取出,室温晾干后,在烘箱中于 80 ℃ 下干燥 30 min,使溶剂挥发,形成 TiO<sub>2</sub> 涂层。

### 1.4 PBO 纤维紫外光老化加速试验

搭建了一台简易的人工加速老化测试仪,使用 400 W 紫外灯作为光源,纤维样品与紫外灯的距离为 20 cm,按照一定的间隔时间取出试样,测定样品纤维的力学性能。

### 1.5 分析与测试

在室温下采用 XQ-1 纤维强伸度仪(上海利浦应用科学技术研究所制造),测试单纤维的拉伸性能。其中,各参数的选择和设置为:上下夹头标距 20 mm,夹头拉伸下降速度 10 mm/min,实验过程中环境温度为 (20 ± 2) ℃,相对湿度为 (65 ± 5)%。

用 SJM-5600 型(JEOL 日本电子株式会社)扫描电子显微镜(SEM)观察 PBO 纤维老化前后的表面形貌和结构,并用其进行表面元素成分分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 涂层对 PBO 纤维光老化的影响

为表征 TiO<sub>2</sub> 涂层对 PBO 纤维光老化的影响,分别测定了未涂层纤维和涂层纤维的力学性能。图 1、图 2、图 3 分别为随紫外光老化时间的延长,PBO 纤维的强度、模量、断裂伸长率的变化图。

图 1 为紫外光老化后 PBO 纤维的强度变化图。从图 1 中可看到未涂层 PBO 原样在老化初始阶段强度下降幅度很大,随后趋于缓慢;涂层 PBO 纤维紫外光老化后强度虽也有一定的损失,但是经紫外光辐照 48 h,其强度的保留率为 75.8%左右,保留率下降的幅度要小于未涂层

PBO 纤维;紫外光照射 96 h 后,涂层 PBO 纤维的强度的保留率仍能维持在 58.7%,而未涂层 PBO 的则已经下降到 36.5%;紫外光老化 192 h 时,PBO 原样强度保留率只有 12.2%,而 TiO<sub>2</sub> 涂层 PBO 纤维的强度保留率还有 41.8%。由此可知,加速老化相同时间后 TiO<sub>2</sub> 涂层 PBO 纤维的强度要高于未涂层纤维的强度,这种趋势随着老化时间的延长而逐渐明显。

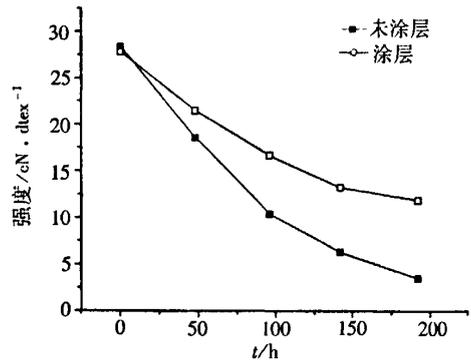


图 1 未涂层和涂层 PBO 纤维随紫外光老化时间延长强度变化图

Fig.1 Strength change of uncoated and coated PBO fiber with UV irradiation time extending

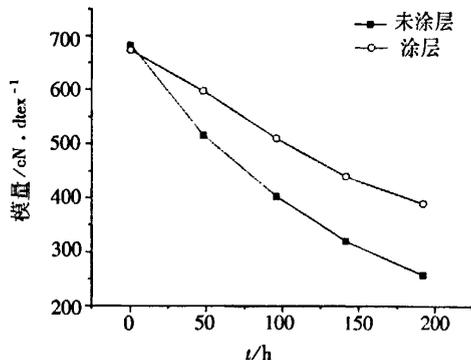


图 2 未涂层和涂层 PBO 纤维随紫外光老化时间延长模量变化图

Fig.2 Modulus change of uncoated and coated PBO fiber with UV irradiation time extending

图 2 为紫外光老化后 PBO 纤维的模量变化图。涂层 PBO 纤维紫外光老化后模量虽也有一定的损失,但是经紫外光辐照 48 h,其模量的保留率为 87.6%左右,保留率下降的幅度要小于未涂层 PBO 纤维;紫外光照射 96 h 后,涂层 PBO 纤维的模量的保留率仍能维持在 74.8%,而未涂层

PBO 的则已经下降到 59.1% ; 紫外光老化 192 h 时, PBO 原样模量保留率只有 37.8% , 而 TiO<sub>2</sub> 涂层 PBO 纤维的模量保留率还有 57.1% 。 由此可知, 加速老化相同时间后 TiO<sub>2</sub> 涂层 PBO 纤维的模量要高于未涂层纤维的模量, 这种趋势随着老化时间的延长而逐渐明显。

图 3 为紫外光老化后 PBO 纤维的断裂伸长率变化图。从图 3 可以看出, 老化期间涂层 PBO 纤维断裂伸长率下降的程度明显慢于未涂层的 PBO 样品, 经紫外光照射 48 h 和 96 h 后, 涂层样品断裂伸长率的保留率分别为 85.7% 和 77.1% , 而未涂层的 PBO 纤维只有 80% 和 65.7% ; 192 h 后未涂层 PBO 纤维断裂伸长率的保留率只有 45.7% 时, 而涂层 PBO 纤维断裂伸长率的保留率仍有 65.7% 。

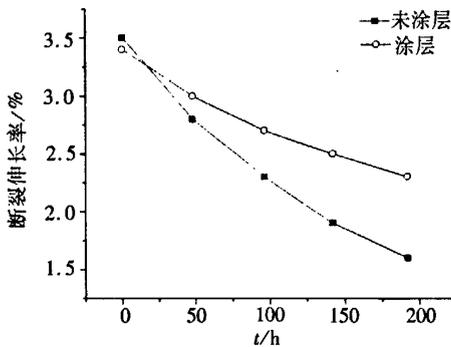


图 3 未涂层和涂层 PBO 纤维随紫外光老化时间延长断裂伸长率变化图

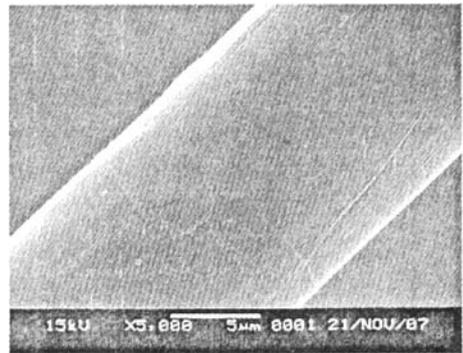
Fig. 3 Elongation at break change of uncoated and coated PBO fiber with UV irradiation time extending

以上结果表明, 在紫外光老化期间, 没有涂层的 PBO 纤维力学性能大幅度下降, 老化现象显著; 这可能是在紫外光的照射下, PBO 分子中的苯并噁唑环的 C-O 键发生断裂, 产生自由基, 在光和氧的作用下, 与 PBO 分子反应, 使 PBO 分子降解, 导致纤维的表层断裂, 表层的断裂会蔓延至纤维内部, 从而导致 PBO 纤维力学性能的下降<sup>[5]</sup>。而 TiO<sub>2</sub> 涂层对紫外光辐照后纤维的强度、模量、断裂伸长率的保留有很大的贡献, 减缓了 PBO 纤维力学性能的下降, 这说明溶胶在纤维

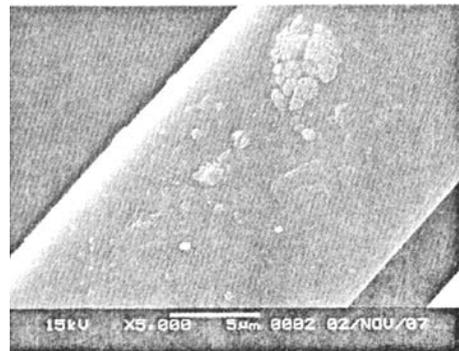
表面形成的 TiO<sub>2</sub> 涂层能够屏蔽大量的紫外光, 从而较好地阻止了 PBO 分子中的苯并噁唑环的 C-O 键吸收紫外光能量而断裂, 减缓了纤维的光老化速度。

### 2.2 PBO 纤维表面微观形貌的观察

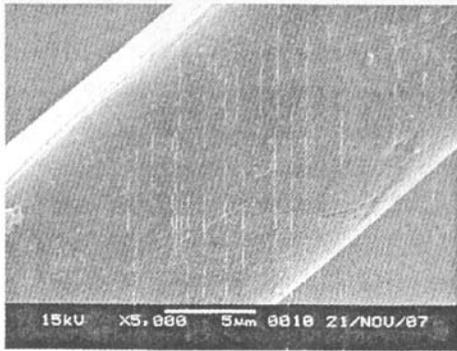
用扫描电镜 (SEM) 观察未涂层和涂层 PBO 纤维经相同老化时间后的表面形貌和结构, 电镜照片如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 未经涂层处理的 PBO 纤维表面比较光滑, 紫外光老化 48 h 以后纤维表面变得粗糙; 老化 96 h 小时后纤维表面出现了很多微小的刻蚀坑, 并有开裂现象; 老化 144 h 后, 未涂层 PBO 纤维表面出现很多较深的断裂面, 部分纤维已经沿断裂面发生断裂。而同样老化 48 h 的 TiO<sub>2</sub> 涂层纤维表面没有未涂层纤维表面粗糙; 老化 96 h 小时后, 纤维表面没有开裂现象; 老化到 144 h, 涂层纤维表面有刻蚀痕, 但仍然没有出现明显的断裂面。因此, TiO<sub>2</sub> 涂层对纤维起到了一定的光老化防护作用。



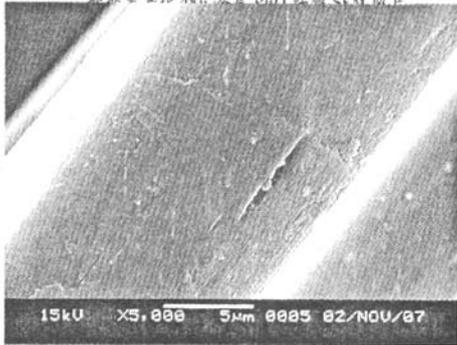
未经紫外光老化的未涂层 PBO 纤维的 SEM 照片



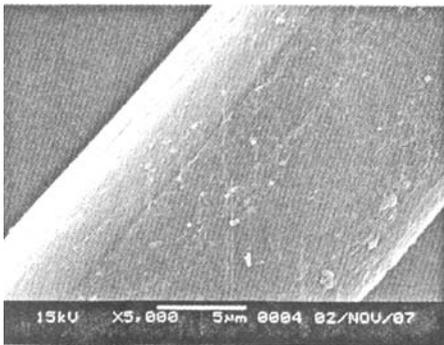
紫外光老化 48h 未涂层 PBO 纤维 SEM 照片



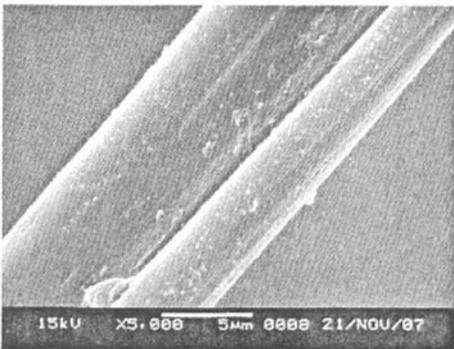
紫外光老化 96h 未涂层 PBO 纤维 SEM 照片



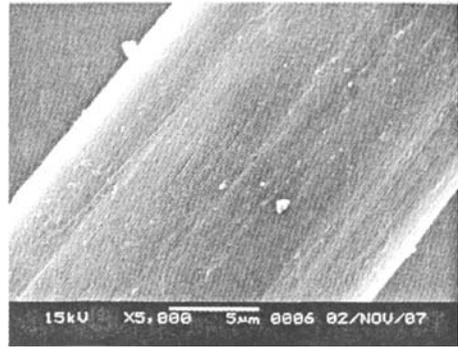
紫外光老化 142h 未涂层 PBO 纤维 SEM 照片



紫外光老化 96h 涂层 PBO 纤维 SEM 照片



紫外光老化 142h 涂层 PBO 纤维 SEM 照片



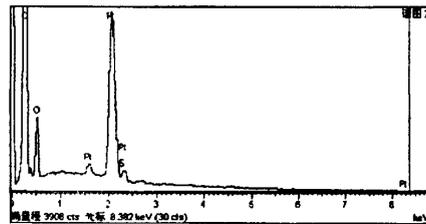
紫外光老化 142h 涂层 PBO 纤维 SEM 照片

图 4 未涂层 PBO 纤维和涂层 PBO 纤维经紫外光加速老化后的 SEM 照片

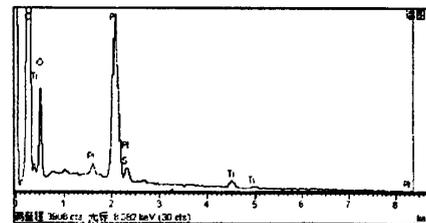
Fig.4 SEM photographs of uncoated and coated PBO fiber after UV irradiation

### 2.3 涂层前后 PBO 纤维表面元素分析

用扫描电镜对未涂层和涂层的 PBO 纤维进行表面元素分析,见图 5。



未涂层 PBO 纤维表面元素分析图



涂层 PBO 纤维表面元素分析图

图 5 扫描电镜对未涂层和涂层 PBO 纤维表面元素分析图

Fig.5 Surface element analysis of uncoated and coated PBO fiber using SEM

从图 5 中可以看出,未涂层 PBO 纤维表面没有 Ti 元素存在,而经过  $TiO_2$  水溶胶涂覆的 PBO 纤维表面明显有 Ti 元素存在,同时, O 元素含量增加了。这说明  $TiO_2$  已涂覆在 PBO 纤维的表

面,并有效地减缓了纤维的紫外光老化速度。

### 3 结论

(1)在紫外光加速老化期间,未涂层 PBO 纤维的紫外光老化现象显著,纤维的力学性能下降明显,而涂层后紫外光对 PBO 纤维力学性能的影响减弱,紫外光老化速度减缓。紫外光照射 96 h 后,涂层 PBO 纤维的强度、模量、断裂伸长率的保留率仍能维持在 58.7%、74.8% 和 77.1%,而未涂层 PBO 纤维的则已经下降到 36.5%、59.1% 和 65.7%。紫外光老化 192 h 后,未涂层 PBO 纤维

的强度、模量、断裂伸长率分别下降到 12.2%、37.8% 和 45.7%,而涂层 PBO 纤维的各项力学性能保留率仍能维持 41.8%、57.1% 和 65.7%。

(2)通过 SEM 表面观察,可看到未涂层 PBO 纤维表面经紫外光老化后存在明显的刻蚀坑和沟槽,纤维表面变得相当粗糙;随老化时间延长,纤维表面出现明显的开裂和断裂面。而老化相同时间的 TiO<sub>2</sub> 涂层 PBO 纤维的表面远没有未涂层纤维的表面粗糙,并且没有开裂和断裂现象。

(3)通过表面元素分析可知,经涂层的 PBO 纤维表面明显有 Ti 元素存在。

### 参考文献:

- [1] Kitagawa T, Murase H, Yabuki K. Morphological Study on Poly - P - phenylene benzobisoxazole(PBO) fiber[J]. Jpolym Sci:Part B,1998,36(1):39-48.
- [2] 夏延致,秦明正,纪全,等.新一代高技术纤维 - PBO 纤维[J].青岛大学学报,2002,15(4):21-24.
- [3] 班燕,丁辛,邢彦军. TiO<sub>2</sub> 纳米溶胶的制备及其在缓解芳纶紫外光老化中的应用研究[D].上海:东华大学,2005.
- [4] 刘丽,张翔,黄玉东.超声作用对芳纶纤维表面性质的影响[J].复合材料学报,2003,20(2):35-39.
- [5] Holmes G A, Rice K, Snyder C R. Review Ballistic fibers: A review of the thermal, ultraviolet and hydrolytic stability of the benzoxazole ring[J]. Journal of Materials Science, 2006,41(13):4 105-4 116.

## Preparation of TiO<sub>2</sub> Nanosol and its Effect on Decelerating UV - Photodegradation of PBO Fiber

QIU Jun

(Material Engineering College Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

**Abstract:** PBO fiber is the most excellent high performance fiber and is called "the king of fiber". But it is a kind of photosensitive material and is prone to degrade under UV radiation, which results in the changes of the fiber's mechanical properties, finally affects the using of the material. In this paper, the TiO<sub>2</sub> sol is prepared at a special proportion. The PBO fiber is coated by the TiO<sub>2</sub> sol. The effect of TiO<sub>2</sub> coating on the deceleration of UV - photo degradation of PBO fiber is studied from two points of view: mechanical properties and micro structure.

**Keywords:** PBO fiber; TiO<sub>2</sub> nanosol; UV - photo degradation

(责任编辑:范大和;校对:张英健)