

研究进展

PBO 纤维性能及表面改性的研究进展

李芝华^{1,2}, 李慧^{1,2}, 刘夏清³, 邹德华³, 牛捷³, 刘兰兰³, 李稳³

(1.中南大学, 长沙 410083; 2.有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083;

3.国网湖南省电力公司带电作业中心, 长沙 410000)

摘要: **目的** 综述聚对苯撑苯并二噻(PBO)纤维的性能及其表面改性方法的研究进展。**方法** 从 PBO 纤维的力学性能、热稳定性、化学稳定性及光稳定性等方面进行简单说明; 从化学表面刻蚀、共聚改性、偶联剂处理、等离子体处理、辐射处理及生物载体处理等对 PBO 纤维表面改性方法进行阐述。**结果** PBO 纤维性能优异, 但纤维表面化学惰性极强, 必须对其进行表面改性; 各种改性方法各有优缺点。**结论** 目前的 PBO 纤维表面改性方法仍然存在较多的不足, 有待发现一种环保且高效的改性方法。

关键词: 聚对苯撑苯并二噻纤维; 物理性能; 表面改性

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)19-0146-06

Research Progress of PBO Fiber Properties and Surface Modification

LI Zhi-hua^{1,2}, LI Hui^{1,2}, LIU Xia-qing³, ZOU De-hua³, NIU Jie³, LIU Lan-lan³, LI Wen³

(1. Central South University, Changsha 410083, China; 2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering Ministry of Education, Changsha 410083, China; 3. Live Working Center of State Grid Hunan Electric Power Company, Changsha 410000, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the research progress of the properties and surface modification method of poly-p-phenylene benzobisthiazole fiber (PBO fiber). The mechanical property, thermal stability, chemical stability and light stability of PBO fiber, etc. were briefly introduced. The surface modification method of PBO fiber was elaborated in such aspects as chemical surface etching, coupling treatment, plasma treatment, radiation treatment and biological carrier treatment. The properties of PBO fibers were excellent, but the surface of PBO fiber needed to be modified because of its extremely strong chemical inertia. Various kinds of modification methods had their respective advantages and disadvantages. Currently, the surface modification method of PBO fiber still has many shortcomings. An environmentally-friendly and efficient modification method is required be found.

KEY WORDS: poly-p-phenylene benzobisthiazole fiber; physical property; surface modification

聚对苯撑苯并二噻(PBO)纤维是近年来出现的一种具有优异力学性能、耐热性能和阻燃性的有机纤维, 其特点为高强度、高模量、低密度^[1]。作为一种轻质高强、耐高温、耐腐蚀的纤维, PBO 纤维在特殊或极端环境下可用作包装捆扎带。随着环保意识

的增强, 木材包装材料的应用将会逐渐淡出人们的视线, 高技术纤维及其轻质高性能复合材料开始引起众多研究者的关注, 而 PBO 纤维及其复合材料作为复合材料中综合性能优异的一种新颖高技术新材料, 在包装材料, 尤其是某些高档包装材料的应

收稿日期: 2016-01-26

基金项目: 湖南省重点科技计划 (2015GK3042)

作者简介: 李芝华 (1963—), 男, 湖南邵阳人, 中南大学教授、博导, 主要研究方向为功能高分子材料、复合材料等。

用方面有着诱人的发展前景。PBO 纤维表面极为光滑，物理化学惰性极强，因而 PBO 纤维增强复合材料的层间剪切强度很低，从而影响了复合材料综合性能的发挥并限制了 PBO 纤维的应用^[2]。对 PBO 纤维进行表面改性是目前研究热点之一。

1 PBO 纤维结构

PBO 纤维是一种杂环聚合物，PBO 分子单元间直链连接，结构中除了 C—C 键能够自由旋转，其他的都是几乎不能自由旋转的结构；此外，结构中的苯环的大 π 键也提高了恶唑环的稳定性。PBO 分子链中苯环和二噁唑环均处于同一平面上，且位于分子链的轴线上，分子链间紧密堆积，空间位阻较小，分子链刚性非常强。

PBO 纤维是由刚性功能单元组成的棒状高分子，在 PBO 纤维的广角 X 射线散射图中，其小角区有较为强烈的散射，这表明了 PBO 纤维芯部在沿纤维轴向存在长条状的微孔，皮层则没有。利用分子轨道计算法则可以发现当 PBO 纤维中苯环和杂环共平面时，分子结构能量最低；在 PBO 纤维广角 X 射线衍射图中，赤道处晶面的散射明显地反映出 PBO 纤维分子链沿其分子轴向形成高度取向的有序结构，使得 PBO 纤维分子紧密地堆积，从而具有较高的结晶度和取向度^[3-4]。

在电子显微技术和 X 射线衍射技术下，Kitagawa 等人^[5-6]观测到 PBO 纤维的组织结构，并提出了 PBO-AS 纤维的模型，见图 1。PBO 纤维

直径一般为 10~15 nm，呈皮芯结构，内部由原纤组成，极易原纤化。

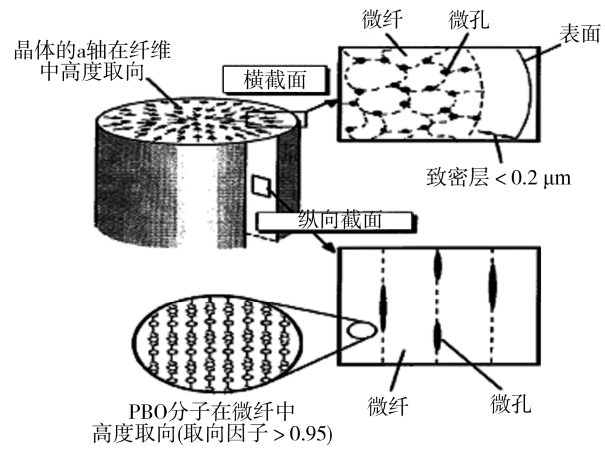


图 1 PBO-AS 纤维的结构模型
Fig.1 Structure Model of PBO Fiber

2 PBO 纤维的性能

2.1 力学性能

PBO 纤维的强度和模量都非常高，与其他纤维相比，PBO 纤维具有优异的力学性能，比较结果见表 1^[2,7-8]。PBO 纤维拉伸强度可达 5.8 GPa，而拉伸模量可达 280~380 GPa^[9-10]。PBO 纤维分子具有很强的共价键作用力，但分子间力较弱，当受到大的外力作用时，分子链间很容易发生相互滑移；分子链间的滑移首先发生在无序区，随着应力的增大逐渐传递到整个纤维中，从而造成纤维断裂。

表 1 PBO 纤维与其他纤维物理性能的比较
Tab.1 Comparison of properties between PBO and other fibers

种类	断裂强度/GPa	模量/GPa	密度/(g·cm ⁻³)	伸长率/%	极限氧指数/%	熔点/℃	吸湿率/%
PBO 纤维	5.8	280	1.56	2.5	68	650	0.6
芳纶	3.6	109	1.45	2.4	29	550	4.5
轻质芳纶	2.7	17	1.38	22	—	400	4.5
碳纤维	2.05	230	1.76	1.5	—	677	0.05
钢纤维	3.0	200	7.80	1.4	—	1515	0
超高相对分子质量聚乙烯	2.7	110	0.97	3.5	16.5	150	0

PBO 纤维的抗压性能较差，抗压强度只有 0.2~0.4 GPa，相比较其拉伸强度相差甚远，这是因为 PBO 纤维晶粒的各向异性使得其轴向压缩性能远不如拉伸性能，这样 PBO 纤维微纤结构在压应力的作用下，很容易产生纠结带使纤维弯曲^[10]。

PBO 纤维的耐冲击性能也十分优异，在受到冲击时 PBO 纤维可以原纤化从而吸收大量的冲击能。一般 PBO 纤维复合材料的最大冲击载荷可达 3.5 kN，能量吸收可达 20 J，均强于芳纶和碳纤维；在相同条件下，T300 碳纤维复合材料和高模芳纶复

合材料的最大冲击载荷分别为 1 和 1.3 kN, 高模芳纶复合材料能量吸收略大于碳纤维, 约为 5 J^[10]。

PBO 纤维所具有的优异性能使其应用范围广泛, 尤其在 PBO 纤维树脂基增强复合材料方面。PBO 纤维树脂基增强复合材料强度高, 密度小, 并且随着近年来人们对环保问题的日益重视, PBO 纤维树脂基增强复合材料在取代木材和金属方面的应用也得到了进一步推广。例如, PBO 纤维树脂基增强复合材料已被大量用作各种塑料和混凝土等的补强材料、纤维光缆的受拉件和光缆的保护膜、绳索和缆绳等高拉力材料, 以及包装材料方面的板材及捆扎带等。

2.2 其他性能

PBO 纤维是迄今为止耐热性能最好的有机纤维, 热分解温度高达 650 °C。PBO 纤维上的芳香主链和刚性分子链节高度有序的排列是纤维高热分解温度的主要影响因素, 加上 PBO 纤维主链上杂环的存在, PBO 纤维可在 300 °C 下长期使用。实验证明在 300 °C 下空气气氛中处理 200 h 后 PBO 纤维仍有 50% 的强度和 90% 的模量保持率^[10]。另外, PBO 的极限氧指数为 68, 也是有机纤维中的最高值。PBO 纤维优异的热稳定性使得其在隔热服、防火服、高温防切割手套和飞机发动机旋片等多重领域有较大的应用。

PBO 纤维化学性能也较稳定, 一般在有机溶剂及碱中都是很稳定的, 但能溶解于 100% 的浓硫酸、甲基磺酸、氯磺酸等^[11]。PBO 纤维有很强的荧光发散能力, 通过对苯并噁唑环的耐紫外光稳定性的研究, 发现噁唑环对紫外光比较敏感, 长时间在紫外光下照射会发生降解, 一般受紫外光照射时间越长, PBO 纤维强度下降得越快^[12]。

3 PBO 纤维的表面改性

3.1 表面化学蚀刻

PBO 纤维可溶解于 100% 的浓硫酸、甲基磺酸、氯磺酸等, 经这些强质子酸表面蚀刻后, PBO 纤维上的部分原纤可从主干上剥离或者脱落, 形成分丝状的形貌, 使得纤维的比表面积有了显著提高, 从而提高了其与树脂间的界面粘结强度。在使用该方法对纤维表面进行改性时, 需要严格掌控纤维的

处理条件, 如酸溶液浓度、处理时间等, 否则会对纤维造成严重的损伤^[11]。

Song^[13]等用质量分数为 60% 的甲基磺酸溶液和浓硝酸在 80 °C 下对 PBO 纤维进行表面处理, 实验结果表明酸处理能够改善 PBO 纤维与环氧树脂基体的粘接强度。此外, 有专利以 SO₃ 作为磺化剂, 在 SO₃ 的卤代烷溶液或气体氛围中对 PBO 纤维表面进行磺化改性, 也可获得一定的改性效果。使用质量分数为 25% 的硫酸溶液对 PBO 纤维进行不同时间的浸泡处理, 可以发现随着浸泡时间的延长, PBO 纤维的界面剪切强度也会逐渐增大, 但纤维的强力会大幅度下降。另外, 通过体积比为 1 : 1 的多聚磷酸和乙醇溶液两者协同作用对 PBO 纤维表面的改性也具有明显作用, 复合材料界面粘结强度可提高 55%^[14]。

3.2 共聚改性

共聚改性是在 PBO 纤维的聚合过程中, 加入带有活性基团的化合物, 并与 PBO 分子链发生共聚反应, 从而在 PBO 纤维的分子主链上引入活性基团, 但是共聚成分的引入会降低纤维本身的强度。经共聚改性后的 PBO 纤维与树脂基体的界面剪切强度比没有改性的 PBO 纤维高。此外, 因共聚改性所造成的纤维强度损失可通过控制聚合反应来降低^[15—18]。

Yalvac^[19]等将一定量的苯并环丁烯二酮(BCB)添加到 PBO 纺丝原液中, 在 PBO 共聚物的主链结构中引入 BCB 官能团, 并纺丝成型。实验结果显示, 经共聚改性后的 PBO 纤维的界面剪切强度得到提高。当 PBO 纤维中含有 18% 的 BCB 结构时其界面剪切强度相比于未处理试样增长了 74%。

3.3 偶联剂处理

用偶联剂对 PBO 纤维进行涂层处理后, 即可对纤维的表面进行改性。偶联剂端基 R 的极性与反应活性是影响偶联剂改性 PBO 纤维的主要因素。经表面改性后, 纤维界面粘接强度在化学键合作用和物理浸润的共同作用下能得到提高, 其中化学键合起主要作用^[20—21]。这种涂覆法不会损伤纤维本身的力学性能, 而且具有较好的界面改性效果, 但是对涂层物质的要求较高。

王斌^[22]等采用 5 种不同硅烷偶联剂, 分别为 A1100, A187, A174, KH590 以及南大-42, 对 PBO

纤维进行表面改性处理。实验发现当各偶联剂的质量分数相同时,经 A187 偶联剂处理后的 PBO 纤维表面改性效果最佳,其与树脂间界面剪切强度提高了 61.3%。A187 偶联剂端基带有环氧基,相比于其他偶联剂所带的氨基、巯基以及甲基丙酸基等,环氧基的反应活性加大,更易与树脂亲和、反应;偶联剂质量分数对 PBO 纤维改性效果有较大的影响,当 A187 偶联剂质量分数为 5% 时, PBO 纤维与树脂间的剪切强度达到最大值。

3.4 等离子体处理

等离子体改性 PBO 纤维表面是利用反应性等离子体处理 PBO 纤维,从而提高纤维和树脂基体间的剪切强度。也有研究者采用非反应性气体进行实验,并取得了一定的效果。因该方法易控制,对纤维强度损伤较小且具有较为明显的改性效果等优点,等离子体处理 PBO 纤维是目前较为常见的方法,但很难达到批量生产的要求。

Liu^[23]等分别使用空气和氧气作为处理气氛,处理时间为 12 s。实验结果显示,经 30 W/m³ 的空气等离子体处理后的 PBO 纤维和双马来酰亚胺(BMI)树脂之间的层间剪切强度最高,可达 57.1 MPa;经相同条件的氧气等离子体处理后的 PBO/BMI 复合材料之间的层间剪切强度仅为 51.2 MPa。PBO 纤维的表面极性和反应性经等离子处理得到了提高,此外表面粗糙度也有了一定的改变。

王乾^[24]在介质阻挡放电(DBD)等离子体实验中的结果表明,DBD 等离子体接枝改性在纤维表面引入极性基团后,增大了纤维的表面自由能,改善了 PBO 纤维与塑性聚芳醚砜酮(PPEsk)树脂粘结性能以及 PPEsk 树脂对 PBO 纤维的浸润性能,DBD 等离子体中的高能粒子可以在 PBO 纤维表面分子中苯撑结构引入自由基活性点,并引发环氧树脂(DGEBA)分子中的环氧基开环,进而两者间发生接枝聚合反应,使得 DGEBA 以化学键合的形式接枝聚合到 PBO 纤维表面。

3.5 辐射处理

辐射处理是采用 X-ray, T-ray 和紫外光等高能射线,对 PBO 纤维表面进行活化处理,而处理后的纤维无放射性。由于这些射线粒子能量高、穿透力强,能够在 PBO 纤维内部引发活性点,并与其

周围的介质发生反应,从而使 PBO 纤维表面产生活性基团。辐射处理对 PBO 纤维本体产生一定的负面影响,尤其是在力学性能方面^[25]。

李钟一^[26]等的实验中 γ 射线的辐照量为 30 kGy,辐照时间为 18 h,改性后 PBO 纤维单丝拔出强度可达 9.8 MPa,而拉伸强度的下降率仅为 5.4%。此外,采用电晕处理的方法,可以在 PBO 表面引入活性较大的极性基团,从而改善 PBO 纤维的表面惰性。Young^[27]等对比了分别经电晕处理和热处理后的 PBO 纤维复合材料的界面剪切强度,发现经电晕处理后的 PBO 纤维界面剪切强度明显高于热处理后的 PBO 纤维。

3.6 生物载体处理

生物载体处理方法是生物酶作用于纤维表面,该方法具有传统改性方法所没有的优点,如反应条件温和、反应时间短以及对纤维原有的力学性能影响小等。目前生物载体处理主要运用于天然聚合物和纤维的表面改性,在 PBO 纤维这方面的研究比较稀少。Wang^[28]等通过提取自山葵中的一种过氧化酶和过氧化氢同时作用于 PBO 纤维表面,发现改性后的纤维表面的粗糙程度远高于未处理的纤维,同时纤维的亲水性也得到了极大的提高。

3.7 表面改性技术的发展

随着绿色科技的发展以及人类环保意识的提高,PBO 纤维的表面改性技术也逐渐走向环保以及低能耗的道路。最初,研究人员采用酸对 PBO 纤维进行表面改性处理,尽管有一定的改性效果,但是纤维的强力受到了严重的损伤。辐射处理也对 PBO 纤维的力学性能有影响。后来逐步发展到采用偶联剂涂层及等离子体处理等方法,但是,前者对偶联剂的性能要求极高,后者则在批量生产上受到了限制。目前,生物载体以及超临界流体处理等方法也开始逐步受到重视,为的就是寻求一种既不损伤纤维本身性能,同时具有环保性、低消耗以及高效性的改性处理方法。尽管目前研究人员仍将 PBO 纤维改性的研究重点放在辐射处理及等离子体处理等方面,但这 2 种改性方法仍然存在一定的缺陷,兼具环保、低耗以及高效的改性方法还未出现,在研究人员的努力下,PBO 纤维改性技术一定能够得到改善。

4 结 语

PBO 纤维综合性能是其他高性能纤维无法比拟的,在复合材料中有着较大的应用,PBO 纤维复合材料(如板材)在包装材料的应用具有极好的发展前景,但 PBO 纤维的强表面惰性以及不易和其他树脂等材料粘着等缺点制约了它的应用及发展。随着表面改性技术研究的不断深入以及新的改性介质及方法的出现,经表面改性后的 PBO 纤维与基体间的界面粘接性能得到提高的同时,纤维本身的性能不受或受微弱影响的这一想法可以得以实现,PBO 纤维真正广泛被生产和应用时代也会到来。

参考文献:

- [1] KITAGAWA T, MURASE H, YABUKI K. Morphological Study on Poly-p-phenylene Benzobisthiazole (PBO) Fiber[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 1998, 36(1): 39—48.
- [2] ZHANG Y, MA X A, CAI P N. Study on Properties and Application of PBO Fiber[J]. China Textile Science, 2013(3): 53—57.
- [3] WU C C, TSAY P Y, CHENG H Y, et al. Polarized Luminescence and Absorption of Highly Oriented, Fully Conjugated, Heterocyclic Aromatic Rigid-Rod Polymer Poly-p-phenylene Benzobisoxazole[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(2): 417—423.
- [4] WANG S F, GUO P Y, WU P P, et al. Supramolecular Regulation of Photophysical Properties and Electron Paramagnetic Resonance Studies of Novel Rod-Coil Ordered Copolymers Based on Poly (p-phenylene benzobisoxazole)[J]. Macromolecules, 2004, 37(10): 3815—3822.
- [5] KITAGAWA T, YABUKI K. A Relationship between the Stress Distribution and the Peak Profile Broadening of Meridional X-ray Diffraction from Poly-p-phenylene Benzobisoxazole (PBO) Fiber[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2000, 38(22): 2937—2942.
- [6] KITAGAWA T, YABUKI K, YOUNG R J. An Investigation into the Relationship between Processing, Structure, and Properties for High-modulus PBO Fibers: Hysteresis of Stress-induced Raman Band Shifts and Peak Broadening, and Skin-core Structure[J]. Journal of Macromolecular Science Part B, 2002, 41(1): 61—76.
- [7] 吴国梅. 21 世纪超高性能之 PBO 高分子纤维材料[J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(3): 15—18.
WU Guo-mei. PBO Fiber: 21 Century of Ultra-high Performance Polymer Fiber Material[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2002, 27(3): 15—18.
- [8] 西鹏, 高晶, 李文刚, 等. 高技术纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
XI Peng, GAO Jing, LI Wen-gang, et al. High-tech Fiber[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [9] SHI G, JU S, HUANG C F, et al. Tensile Strength of Surface Treated PBO Fiber[J]. Materials Science Forum, 2015(8): 662—668.
- [10] KUROKI T, TANAKA Y, HOKUDOH T, et al. Heat Resistance Properties of Poly(p-phenylene-2, 6-benzobisoxazole) Fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997(5): 1031—1036.
- [11] DENNY L R, GOLDFARB I J, SOLOSKI E J. Thermal Stability of Rigid-Rod Polymers[J]. Mrs Online Proceeding Library, 1989, 13(4): 395—399.
- [12] 徐晓辉, 刘小云, 傅倩, 等. 聚对苯撑苯并二噁(PBO)纤维的环境老化及防老化研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2008, 33(1): 31—37.
XU Xiao-hui, LIU Xiao-yun, FU Qian, et al. Environmental Aging and Aging Research Advances of Poly-p-phenylene Benzobisthiazole Fiber(PBO Fiber)[J]. Tech Fiber & Application, 2008, 33(1): 31—37.
- [13] SONG B, MENG L H, HUANG Y D. Preparation and Characterization of (POSS/TiO₂) Multi-coatings Based on PBO Fiber Surface for Improvement of UV Resistance[J]. Fibers and Polymers, 2013, 14(3): 375—381.
- [14] 罗果, 王宜, 胡健. 多聚磷酸改性 PBO 纤维的研究[J]. 合成纤维工业, 2004, 27(6): 28—30.
LUO Guo, WANG Yi, HU Jian. Polyphosphate Modified PBO Fibers[J]. Synthetic Fiber Industry, 2004, 27(6): 28—30.
- [15] LI X, HUANG Y D, CAO H L, et al. Investigation of MWNTs/PBO Anocomposite Polymerization Mechanism with Model Compound[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(2): 893—898.
- [16] ZHOU C J, ZHUANG Q X, HAN Z W. In Situ Preparation and Continuous Fiber Spinning of Poly (P-phenylene Benzobisoxazole) Composites with Oligo-hydroxyamide-functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes[J]. Polymer, 2008, 49(10): 2520—2530.
- [17] LUO K Q, JIN J H, LI G. Improvement of Surface Wetting Properties of Poly(P-phenylene Benzoxazole) by Incorporation of Ionic Groups[J]. Materials Science and Engineering, 2006(1): 59—63.
- [18] DAVIES R, BURGHAMMER M, RIEKEL C. Modeling Structural Disorder within Single Poly(P-phenylenebenzobisoxazole) Fibers Using a Submicrometer Synchrotron Beam[J]. Macromolecules, 2005, 38(8): 3364—3370.
- [19] YALVAC S, JAKUBOWSKI J J, SO Y H, et al. Improved Interfacial Adhesion via Chemical Coupling of Cis-polybenzobisoxazole Fiber-polymer Systems[J]. Polymer, 1996(7): 4657—4659.
- [20] SO Y H. Rigid Polymers with Enhanced Lateral Interactions[J]. Surface & Coatings, 2000(1): 48—50.

- [21] 张英东. PBO 纤维表面改性技术研究进展[J]. 合成纤维工业, 2004, 27(3): 37—39.
ZHANG Ying-dong. Research Progress of Surface Modification Technology of PBO Fiber[J]. Synthetic Fiber Industry, 2004, 27(3): 37—39.
- [22] 王斌. 偶联剂对 PBO 纤维/树脂界面粘接性能的影响[J]. 西安交通大学学报, 2002, 36(9): 975—978.
WANG Bin. Effect of Coupling Agent on Interfacial Adhesion of PBO Fiber/epoxy Matrix Composites[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2002, 36(9): 975—978.
- [23] LIU Z, ZENG Q, CHEN P, et al. Comparison of Effects on PBO Fiber by Air and Oxygen Dielectric Barrier Discharge Plasma[J]. Vacuum, 2015, 12(1): 152—158.
- [24] 王乾. 介质阻挡放电等离子体处理对 PBO 纤维表面及其复合材料界面性能的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
WANG Qian. Dielectric Barrier Discharge Plasma Treatment on Surface of PBO Fiber and Interfacial Properties of Composite Materials[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [25] 马恒怡. 碳纤维 γ -射线辐照强化及其表面接枝改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2002.
MA Heng-yi. Carbon Fiber Reinforced γ -ray Irradiation and Surface Grafting Modification[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2002.
- [26] 李钟一, 鞠苏. PBO 纤维表面改性树脂基体界面性能研究[J]. 复合材料, 2015(2): 47—50.
LI Zhong-yi, JU Su. The Research of PBO Fiber Modification and Interfacial Properties of the Resin Matrix [J]. Composites, 2015(2): 47—50.
- [27] YOUNG R J. The Structure and Deformation Behavior of Poly(p-phenylene benzobisoxazole) Fibers[J]. Journal of Materials Science, 1990, 25(1): 127—136.
- [28] WANG J L, LIANG G Z, ZHAO W, et al. Enzymatic Surface Modification of PBO Fibers[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 20(1): 4800—4804.