

芳纶的合成与改性

金 钊¹, 刘一寰¹, 胡 欣^{2*}, 朱 宁^{1*}, 郭 凯¹

(1. 南京工业大学生物与制药工程学院 材料化学工程国家重点实验室, 南京 211800;

2. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 211800)

摘要:芳纶具有优异的力学性能、良好的耐化学腐蚀性和耐磨性, 在军工、航天、运动器材以及防护用具等领域具有广泛应用。然而, 芳纶的传统合成工艺放热剧烈, 溶剂毒性强, 材料的溶解性和加工性欠佳, 限制了芳纶的制备与应用。本文总结了近年来正戊烷缩聚法、非水悬浮缩聚法、离子液体法和微通道反应器法等芳纶合成的系列新方法, 与此同时还介绍了芳纶改性研究的新进展, 包括功能单体共聚以及发展生物基芳纶等, 期待本文对芳纶研究和产业发展提供借鉴。

关键词:芳纶; 合成; 改性; 构效关系

引言

20 世纪 30 年代, 世界上第一种合成纤维, 聚酰胺 66(商品名为尼龙 Nylon), 诞生于杜邦公司, 用于制造降落伞、轮胎和服饰等, 成为高分子科学和工业发展史中一个非常重要的里程碑。随后在 20 世纪 60 年代, 杜邦公司将脂肪族单体更改为芳香族化合物, 成功开发了性能更加优异的芳纶^[1], 表现出良好的耐磨性、耐热性、高强度模量、耐化学腐蚀性等优点^[2], 广泛应用于军工、航天、运动器材以及防护用品等领域^[3,4]。

商品化芳纶主要包括芳纶 1414(商品名 Kevlar)以及 1313(商品名为 Nomex)两个品种, 本文主要讨论芳纶 1414。目前, 芳纶在合成方法与性能调控两个方面面临挑战^[5], 例如, 单体对苯二胺和对苯二甲酰氯反应剧烈放热, *N*-甲基吡咯烷酮等溶剂具有较大毒性, 芳纶的结构(苯环的刚性、苯环与酰胺键的 π 键共轭、氢键和高结晶度)在赋予芳纶杰出力学性能的同时, 也带来了溶解性较差和加工性欠佳等问题^[6,7]。

近年来, 国内外学者在芳纶(PPTA)的合成与改性方面开展了系列工作, 取得了良好的研究进展。本文主要介绍正戊烷缩聚法、非水悬浮缩聚法、离子液体法、微通道反应器法等合成方法, 以及通过功能单体共聚和发展生物基芳纶等改性策略, 希望能够为芳纶研究和产业发展提供借鉴。

1 芳纶的合成

1.1 传统合成方法

杜邦公司最初采用的是低温溶液缩聚法合成芳纶 PPTA(见图 1)^[8], 以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)或六甲基磷酰三胺(HMPA)为溶剂, 在低温的间歇式反应釜中进行对苯二胺(PPD)和对苯二甲酰氯(TPC)的缩聚反应^[9,10]。虽然该法沿用至今, 但是反应剧烈放热问题尚未解决, NMP 等溶剂存在较大毒性, 影响了生产工艺的安全性和环保性。Morgan 等^[11]报道了界面缩聚法, 在液-液两相的界面处发生缩聚反应, 可以便捷地分离产物, 但是无法连续生产, 尚未实现工业化。杜邦公司探索了气相聚合法^[12,13], 在充满惰性气体的管式反应器中进行高温对苯二胺和对苯二甲酰氯气相缩聚反应, 反应速度极快, 但在高温气相下对苯二甲酰氯具有一定爆炸性风险, 难以实现产业化。近年来,

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2022. 03. 002

收稿: 2021-02-02; 修回: 2021-08-25;

作者简介: 金钊(1997-), 男, 硕士研究生, 主要从事微流场技术研究;

* 通讯联系人: 胡欣, E-mail: xinhu@njtech. edu. cn; 朱宁, E-mail: ningzhu@njtech. edu. cn.

学术界致力于探索更加高效的散热方法以及更加安全环保的溶剂,取得了良好的研究进展。

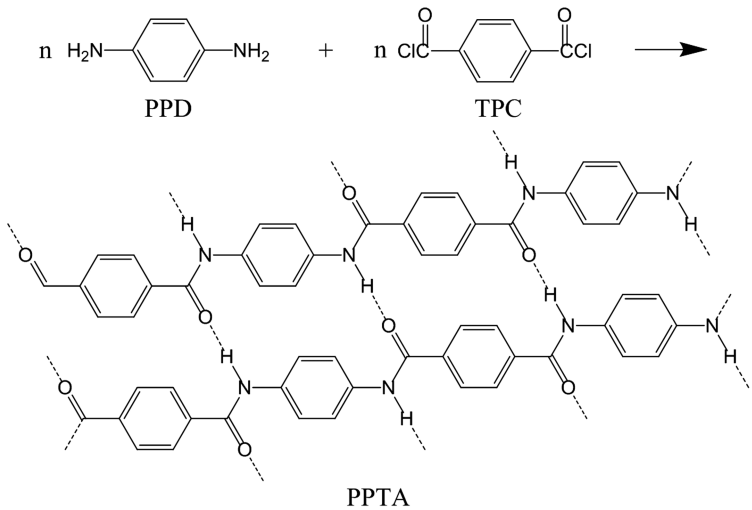


图 1 对苯二胺与对苯二甲酰氯合成芳纶(PPTA)

Figure 1 Synthesis of poly-*p*-phenylene terephthamide (PPTA) from *p*-phenylenediamine and terephthaloyl chloride

1.2 正戊烷缩聚法

开发高效散热媒介和方式是应对强放热反应的有效手段。PPTA 合成反应放热剧烈,反应温度过高会导致 PPD 氧化,不仅会破坏单体摩尔比,还会增加副反应的风险,降低芳纶的品质,因此及时除去反应热对于 PPTA 的制备非常重要。传统外循环冰浴换热装置简单方便,但是水的传热效率不够高,反应器内部热交换管的数量受到限制,容易造成局部散热不均从而产生安全隐患^[14,15]。

相变散热法是一种在反应釜中加入非反应性低沸点物质,利用相变挥发快速降低反应温度的散热方式。Zhang 等^[16]通过在反应体系中加入正戊烷,实现了快速降低反应体系温度,提高产物芳纶性能(见图 2)。不同于传统冰水浴外部循环散热,正戊烷的直接加入,使得反应溶液的散热面积显著增加。在分批次加入对苯二甲酰氯后,反应出现剧烈的放热现象。由于正戊烷的低沸点性质,其挥发可带走大量的反应热,有效降低了反应温度(见图 3)。高效的散热效率,延长了产物的凝胶时间,大大降低了芳纶制备过程中的能耗,节约了成本。另外,正戊烷的加入还有助于提高聚合物的粘度。相同条件下,冰水浴中产物黏度为 5.1dL/g~6.5dL/g,而正戊烷缩聚法所得芳纶的黏度为 6.2dL/g~7.3dL/g,但正戊烷在挥发后并未回收利用,也会造成一定的成本损失。

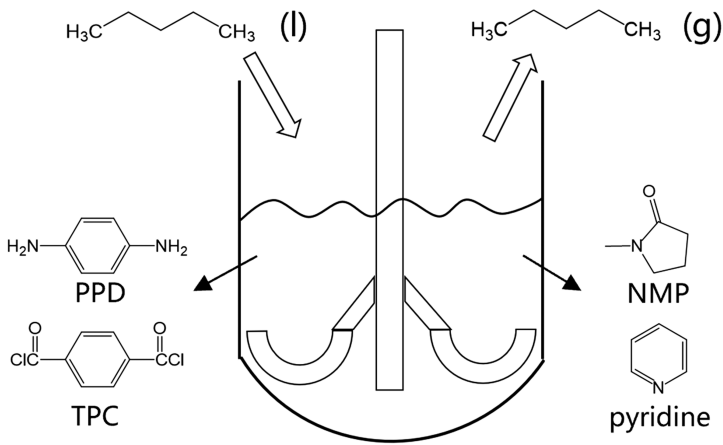


图 2 正戊烷在 PPTA 合成过程中相变散热

Figure 2 Phase change heat dissipation of *n*-pentane during PPTA synthesis

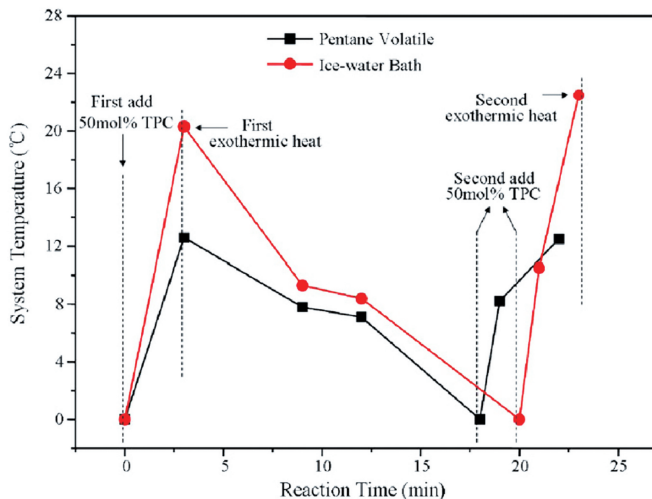


图 3 正戊烷相变散热和冰水浴外循环反应温度随时间的变化^[16]

Figure 3 The change of reaction temperature with time under the phase change heat dissipation of *n*-pentane and the external circulation of ice-water bath^[16]

1.3 非水悬浮缩聚法

悬浮聚合是一种重要的聚合方法,在解决反应放热问题方面具有优势^[17]。悬浮聚合是一种单体以液滴状态悬浮于水中进行聚合的方法^[18]。其散热方法主要是通过机械搅拌将添加分散剂的悬浮液进行均匀分散,使得两相接触的比表面积显著增加,实现高效的散热。悬浮缩聚法所得的产物易分离,后处理工序较为简单^[19]。悬浮液聚合已经被广泛应用于聚氯乙烯与聚苯乙烯的生产^[20,21]。

非水悬浮法不同于悬浮聚合法,其通常采用无水的液-液两相体系,从而避免部分单体与水产生副反应。Wang 等^[22]利用非水悬浮聚合法制备芳纶,以 NMP-CaCl₂ 溶液作为分散相,惰性液体石蜡作为连续相实现了反应温度的精确控制,避免体系过热引起的副反应。TPC 与吡啶在石蜡中,PPD 在液滴中。在这种两相体系中,NMP-CaCl₂ 液滴被液体石蜡包围,使其无需除水除氧即可达到远离空气中的水和氧的效果。随着反应的进行,反应生成的 HCl 可从 NMP-CaCl₂ 液滴扩散到液体石蜡中,并快速被吡啶分子吸收,促进缩聚反应的进行。在低温溶液缩聚法中,温度由 0℃ 升高至 15℃ 时,产品质量迅速下降。但在非水悬浮缩聚法中,反应物仅占整个系统的一部分,两相的接触面积较大,可实现快速吸收反应热,从而精确控制反应温度。最终在 NMP/石蜡相比 100/100,反应时间 30min,搅拌速率 10000r/min,CaCl₂ 浓度 6%(wt),单体浓度 0.4mol/L,温度 0℃ 时,可获得最大比对数粘度为 2.67dL/g 的 PPTA。但反应后期产物粘度增大,无法实现有效搅拌,进一步提高产品质量仍有待解决。

1.4 离子液体法

离子液体(ILs)是由有机阳离子与有机或无机阴离子组成的低熔点溶剂^[23],具有化学稳定性、热稳定性和高离子电导率等特性,被认为是比传统溶剂更安全、环保的溶剂^[24],在化学和工业的许多领域中被广泛关注^[25,26]。N-甲基吡咯烷酮(NMP)是芳纶合成中最常用的溶剂,但具有生理毒性^[27]。离子液体有望在芳纶合成中替代 NMP,使芳纶合成过程更加绿色化。

Dewilde 等^[28]在离子液体中成功合成了对位芳纶,减少了对 N-甲基吡咯烷酮的依赖性(见图 4)。将三颈烧瓶中的离子液体进行无水处理(100℃),顺序加入 3.35mol% 对苯二胺及 3.35mol% 的对苯二甲酰氯(熔融态),并在 0℃ 进行低温缩聚。在传统溶剂 NMP-CaCl₂ 中,氯离子可阻止聚合物链增长过程中产生的聚集现象,从而增大芳纶的溶解度,这意味着含有氯离子的 ILs 适合作为芳纶合成的溶剂。反应进行 10min 后,传统溶剂 NMP/5.5%(wt) CaCl₂ 中合成的 PPTA 粘度为 2.01dL/g。在相同条件下,在离子液体[C₈MIM][Cl]中合成的 PPTA 粘度为 2.08dL/g。最终反应混合物出现了凝胶态,证明了

$[\text{C}_8\text{MIM}][\text{Cl}]$ 离子液体可替代 NMP 成为合成 PPTA 的新型溶剂。但由于离子液体不易挥发且具有较高的热稳定性,在清洗与干燥后可能会产生一定的残留。

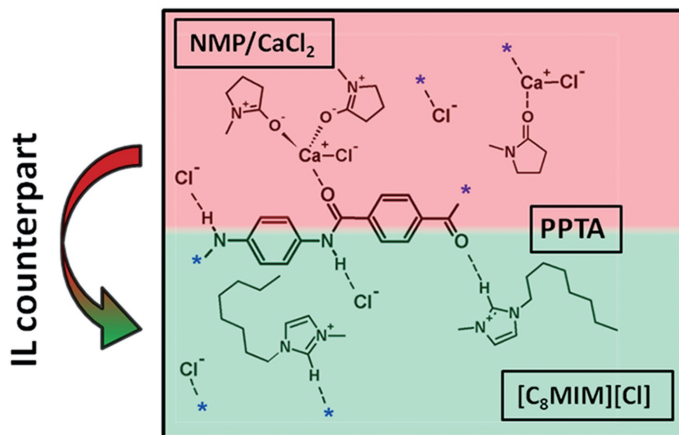


图 4 离子液体中合成芳纶^[28]

Figure 4 Synthetic aramid in ionic liquid^[28]

1.5 微通道反应器合成法

微通道反应器是一种内部尺寸在毫米、微米级的连续流反应器,具有精确控制进料以及较高的比表面积等优势,可实现物料的快速混合与反应快速传热^[29]。近年来,微通道反应器技术连续化生产在有机合成、聚合等领域有了广泛的应用^[30~33]。在聚合反应中,许多过程具有快速的反应动力学和高放热的特征,链增长过程可以在几秒钟甚至更短的时间内完成^[34]。对于这些现象,间歇反应器中的传热和传质速率较低,导致反应器内部出现明显的温度和浓度梯度,从而引起较宽的分子量分布。微通道反应器在实现快速传热的同时,可以精确控制聚合物分子量和聚合产物结构^[35~37]。除此之外,微通道反应器在微波强化反应过程^[38]、纳米颗粒制备^[39,40]、生物医药合成^[41]以及绿色有机催化^[42,43]等方面有了广泛的应用。本课题组在微通道反应器领域也开展了相关的工作^[44~47]。

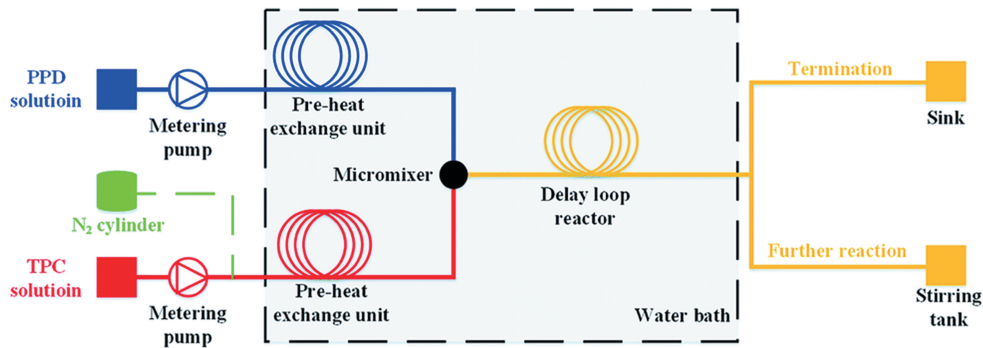
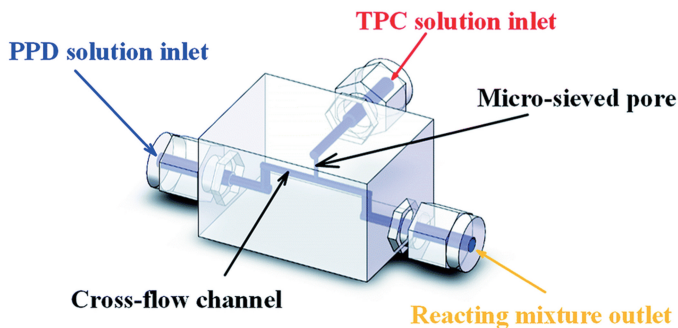
芳纶(PPTA)的预聚具有快速的反应动力学,低温溶液缩聚法无法实现快速散热。Wang 等^[48]利用不锈钢材质的微反应器($d=2\text{mm}$)开发了室温下连续流芳纶预聚过程,实现了反应的快速散热,得到比对数粘度为 1.56dL/g 的 PPTA 预聚物(见图 5)。以无水 CaCl_2 为助溶剂, N -甲基吡咯烷酮为溶剂,对苯二胺与对苯二甲酰氯被分别溶解在两股溶液中。通过两股进料使反应液在微筛混合器中混合(见图 6),并在微通道反应器中快速反应合成 PPTA 预聚物。反应过程中会产生抑制反应的 HCl ,通过在体系中引入氮气,实现流体的充分扰动,进而除去反应产生的 HCl ,促进反应正向进行。之后他们又尝试引入氨气来消耗反应过程中产生的 HCl ^[49]。为了获得更高粘度的 PPTA,将预聚物加入反应釜继续搅拌 30min ,最终获得了比对数粘度为 2.48dL/g 的 PPTA。同时,微通道反应器仍存在问题。随着聚合物链的增长,反应混合物的粘度增加,造成流动阻力增加,无法实现高聚物的合成。

2 芳纶的改性

2.1 共聚合成

PPTA 中苯环的刚性、苯环与酰胺键的 π 键共轭、氢键和高结晶度^[50],在赋予材料杰出力学性能的同时^[51],也带来了溶解性较差和加工性欠佳等问题^[52]。通过在芳纶主链中引入功能单体,或者以生物基呋喃环替代苯环,可以调控芳纶的溶解性和加工性,但是也会引起力学性能的下降,需要系统研究芳纶改性结构与材料性能之间的构效关系^[53]。

Zhou 等^[54]以对苯二胺(PPD)、对苯二甲酰氯(TPC)以及邻(间三苯基)对苯二甲酰氯(TPH1-COCl)

图 5 在微通道反应器中合成芳纶^[48]Figure 5 Synthesis of aramid fiber in a microchannel reactor^[48]图 6 微筛混合器的结构和外观^[48]Figure 6 The structure and appearance of the microsieve mixer^[48]

为单体共聚,制备了溶解度高、热稳定性好的改性芳纶(见图 7)。当 TPH1-COCl 含量为 100 时($x = 100$),通过在 15°C 下反应 0.5h,后加热至 60°C 反应 4h,获得了 $M_n = 81000\text{g/mol}$, $M_w/M_n = 1.16$ 的共聚产物。产物具有良好的热稳定性,热失重 5% 时,温度为 489°C 。庞大的基团增加了聚合物链之间的距离,从而明显提高了芳香族聚酰胺的溶解度。TPH1-COCl 与 PPD 的比例对其溶解度也有很大影响。TPH1-COCl 占酰氯的含量 x 值越低,聚合物的溶解度越差。测定了共聚产物的溶解性能: $\text{NMP-LiCl} > \text{DMF-LiCl} > \text{NMP} > \text{DMSO} > \text{DMF} \approx \text{DMAc}$, 并且它们不溶于甲苯、THF 和 CH_3Cl 等溶剂。这种共聚产物与 PPTA 甚至一些其它改性芳纶相比,聚合物的溶解度得到了极大的提高。

Wang 等^[55]采用 Claisen 重排法制备改性芳纶,并显著提高其溶解性。以对苯二胺、对苯二甲酰氯和 2,5-双(烯丙氧基)对苯二甲酰氯为原料,先在 -10°C 反应 20min,随后室温反应至产物凝固,得到 APPTA- x 共聚物。最后在 190°C 下反应 6h,进行 Claisen 重排反应(见图 8),将产物 APPTA- x 转化为目标共聚物 CRPPTA- x (x 为含烯丙氧基结构单元的摩尔分数),获得了 $M_n = 31000\text{g/mol}$ 的共聚产物。结果显示,重排产物 CRPPTA-60、75、90 和 100 极大地增加了其在间甲基苯酚、DMF、DMAc、DMSO 和 NMP 中的溶解度。将共聚物(CRPPTA- x)的 NMP 溶液对芳纶纤维进行上浆,可以有效提高纤维的界面剪切强度(IFSS)(见图 9),并在 0.5% (wt) (CRPPTA-60 在 NMP 中的质量分数)时达到最大值。同时,上浆过多使上浆剂分子发生团聚,导致纤维表面出现缺陷。CRPPTA-60 定型的芳纶纤维比初始芳纶纤维材料的 IFSS 增加了 19%,这证明该共聚物在涂层性能方面具有优势。

Song 等^[56]以对苯二甲酰氯(TPC)和一系列芳香族二胺(2,2-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)、4,4-二氨基二苯砜(DDS))为单体共聚合成了改性芳纶,从而制备出高性能的聚酰胺薄膜(见图 10)。在 $0^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ 下,将 TPC 和二胺在 DMAc 中进行等摩尔比聚合,所得产物的比対数粘度为 $0.98\text{dL/g} \sim 1.01\text{dL/g}$

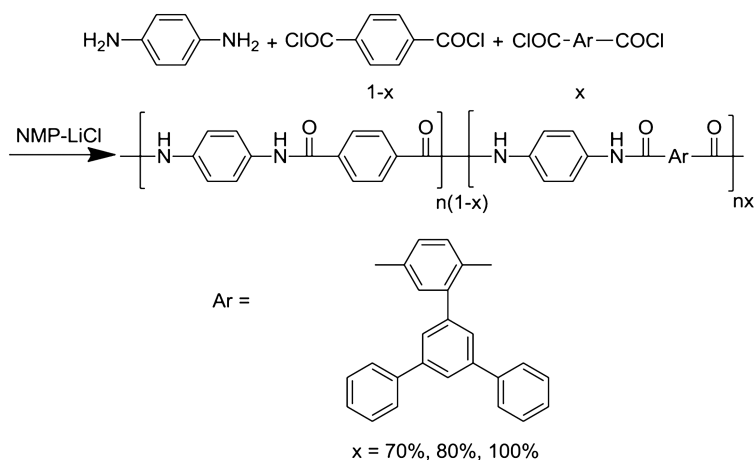


图 7 对苯二胺、对苯二甲酰氯与邻(间三苯基)对苯二甲酰氯(TPH1-COCl)共聚物的合成^[54]

Figure 7 Synthesis of copolymer of PPD, TPC and TPH1-COCl^[54]

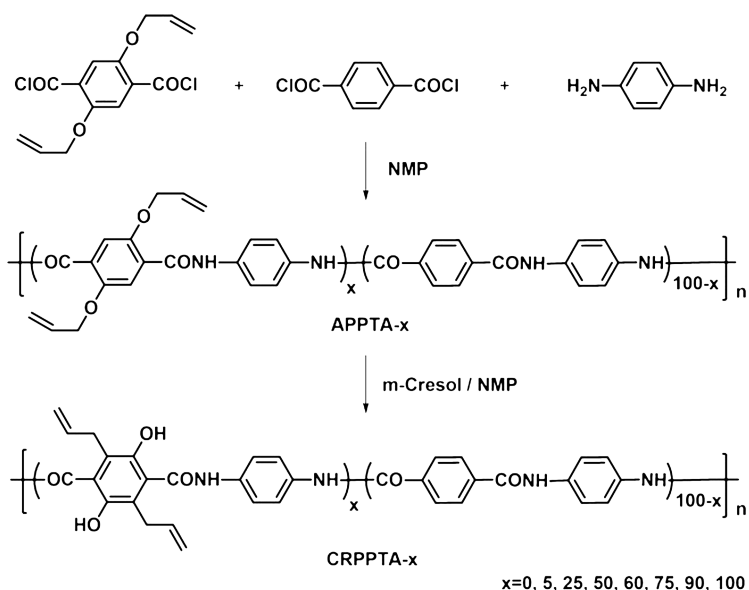


图 8 APPTA-x 共聚物的合成和 Claisen 重排反应^[55]

Figure 8 Synthesis and Claisen rearrangement reaction of APPTA-x copolymers^[55]

之间。该聚合产物在 DMF、DMAc、NMP 和 DMSO 中均有良好的溶解性能,且不溶于 THF、CHCl₃、丙酮等溶剂。采用无机机械拉伸的溶液浇铸法制备了具有良好光学透明性和尺寸稳定性的聚酰胺薄膜。薄膜具有较高的耐热性,玻璃化温度(T_g)为 342℃~399℃。拉伸模量和强度分别达到 5.38GPa 和 195.4MPa,获得了良好的力学性能。薄膜呈无色透明,截止波长为 355nm~365nm。结果表明,这种改性芳纶是制备高性能无色聚合物薄膜的良好选择。

2.2 生物基芳纶

对苯二胺和对苯二甲酰氯依赖于化石能源,开发以可再生生物质为起始原料的生物基材料,是生物化工学科重要的发展方向之一,对于解决能源危机和环境问题具有重要意义^[57~59]。5-羟甲基糠醛(5-HMF)是一种重要的生物基化学品^[60],可进一步制备生物基平台化合物 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)^[61],FDCA 中的呋喃环具有一定的芳香性,已被用于制备聚酰胺和聚酯等。

Luo 等^[62]制备了一系列在有机溶剂中具有良好溶解性的生物基芳纶,包括 PPF、PMF、POF、PSF 和

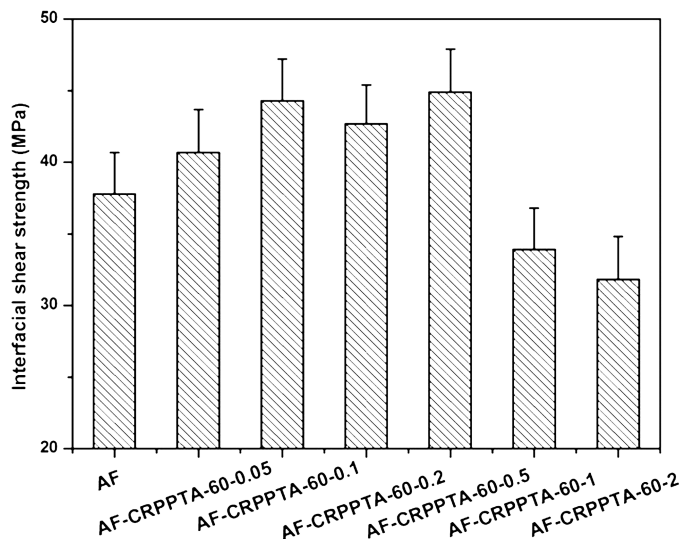


图 9 不同浓度下 CRPPTA-60 定形的芳纶纤维的界面剪切强度^[55]

Figure 9 Interfacial shear strength (IFSS) of the aramid fibers sized by CRPPTA-60 at various concentrations^[55]

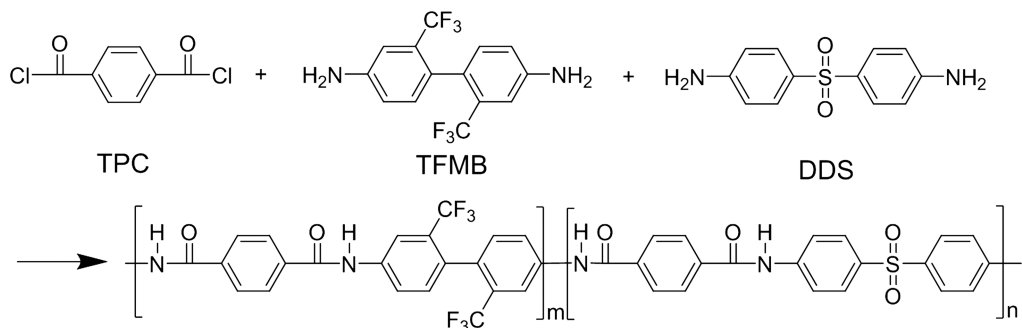


图 10 对苯二甲酰氯(TPC)、2,2-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)和 4,4'-二氨基二苯砜(DDS)共聚物的合成

Figure 10 Synthesis of copolymer of TPC, TFMB and DDS

PCF(见图 11)。在 130℃下反应 4h,获得了较高分子量的 PPF($M_n=64000\text{g/mol}$)。呋喃环破坏了酰胺基团之间的氢键,使得 PPF 在添加 LiCl 和加热的情况下才具有良好的溶解性,而其它四种聚酰胺在 NMP、DMAc、DMSO 和 DMF 中可实现较好的溶解。其中,PPF 表现出最好的性能,玻璃化转变温度为 302.4℃,初始分解温度为 394.5℃,杨氏模量为 1635MPa,拉伸强度为 94.77MPa,断裂伸长率为 9.13%。

Fontoura 等^[63]使用对苯二胺(PPD)和 FDCA 合成了生物基芳纶(见图 12),探究了不同溶剂(NMP、DMAc)对产物性能的影响。通过加入 LiCl、TPP、等物质的量的 PPD 与 FDCA,在 130℃下反应 8h,合成了比对数粘度为 0.8dL/g 的生物基芳纶。缩聚过程会受到溶剂与聚合物官能团特定的相互作用的影响。使用 DMAc 合成的聚酰胺比使用 NMP 合成的聚酰胺具有更高的热稳定性和活化能。同时,与 NMP 相比,DMAc 具有更低的空间位阻和更高的自由度,在 DMAc 溶剂中得到的产物具有更高的氢键浓度,形成更明确的结晶结构。因此,DMAc 被认为是一种可以合成更高分子量聚合物的溶剂。此外,DMAc 具有比 NMP 更高的介电常数(DMAc:38.85,NMP:32.55),这有利于产物溶解,进而促进晶体的形成。

3 结语

芳纶具有优异的力学性能、良好的耐化学腐蚀性和耐磨性,开发之初是面向军工和航空航天领域,现

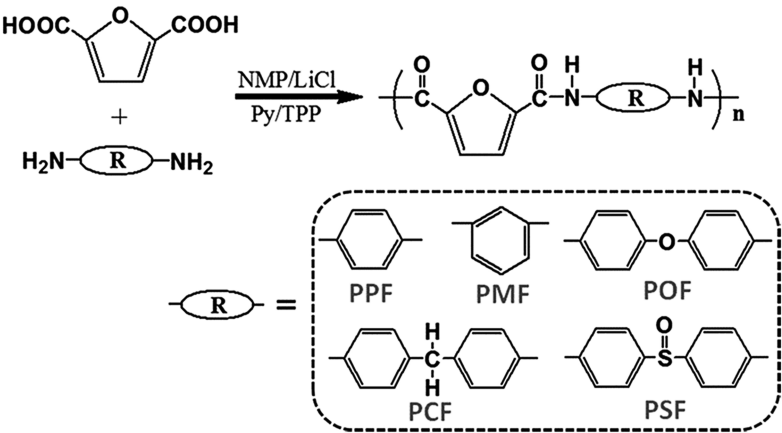


图 11 生物基芳纶(PPF、PMF、POF、PSF 和 PCF)的合成^[62]

Figure 11 Synthesis of bio-based aramid (PPF, PMF, POF, PSF and PCF)^[62]

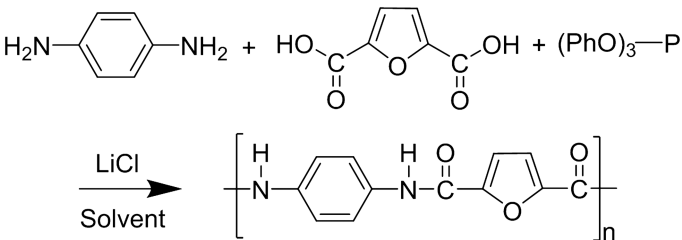


图 12 对苯二胺(PPD)与呋喃二甲酸(FDCA)合成生物基芳纶

Figure 12 Synthesis of bio-based aramid fiber with PPD and FDCA

已逐渐向民用的各个方向拓展。针对芳纶合成和性能存在的挑战,学术界进行了有益的探索,先后发展了正戊烷缩聚法、非水悬浮缩聚法、离子液体法、微反应器合成法等新的合成方法,能够一定程度解决反应剧烈放热和溶剂毒性问题,探索了芳纶的改性方法,通过功能单体共聚与设计生物基芳纶可以初步调控材料的性能。展望未来,还有诸多问题亟待解决,(1)发展面向工业生产的芳纶合成新方法,满足经济性、安全性和环保性,降低产品价格等要求;(2)探索芳纶新的结构设计,深入研究构效关系,在尽量保持芳纶力学性能的同时提高其它性能,提升芳纶品质,进一步拓展下游应用。

参考文献:

[1] Stephanie L K, Wayne R S. US, 3063966, 1962-11-13.
[2] 李明专,王君,鲁圣军,王彩红. 高分子通报, 2018,1:62~73.
[3] 张明,唐旭东,陈晓婷. 合成技术及应用, 2008, 23(2): 36~39.
[4] 曲荣君,李莎莎,贾欣桦,孙昌梅,纪春暖,张盈,马千里,李春霞. 高分子通报, 2017, 5: 36~45.
[5] García J M, García F C, Serna F, José L. Prog Polym Sci, 2010, 35(5): 623~686.
[6] Pittayavinai P, Thanawan S, Amornsakchai T. Polym Test, 2017, 64: 109~116.
[7] Deng T, Zhang G, Dai F, Zhang F. Text Res J, 2017, 87(7): 799~806.
[8] Blades H. US, 3869429, 1975-3-4.
[9] 俞波. 合成技术及应用, 2005, 2: 22~28.
[10] Li N, Zhang X K, Yu J R, Wang Y, Zhu J, Hu Z M. Chin J Polym Sci, 2019, 37(3):227~234.
[11] Morgan P W. J Soc Dyers Colour, 1965, 10(3):259.
[12] Du Pont. US, 4009153, 1977-2-22.
[13] Hearle J W S. High-Performance Fibres. USA: Wood-head Publishing Ltd, 2001: 310~318.
[14] Higashi F, Taguchi Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1980, 18(9): 2875~2877.

- [15] Knijnenberg A, Bos J, Dingemans T J. *Polymer*, 2010, 51(9): 1887~1897.
- [16] Zhang T, Luo G H, Wei F, Lu Y Y, Qian W Z, Tuo X L. *Chin Chem Lett*, 2011, 22: 1379~1382.
- [17] Jasinski F, Zetterlund P B, Braun A M, Cherntob A. *Prog Polym Sci*, 2018, 84:47~88.
- [18] Gurnani P, Perrier S. *Prog Polym Sci*, 2020, 102: 101209.
- [19] Gurgen S, Kushan M C, Li W H. *Prog Polym Sci*, 2017, 75: 48~72.
- [20] Yang Q C, Xia Y Z, Zhang D, Wang X N, Oliver S, Chen X N, Shi S X, Lei L. *Polym Test*, 2020, 90: 106691.
- [21] Dastbaz Z, Dana S N, Ashrafizadeh S N. *RSC Adv*, 2021, 11(29): 17547~17557.
- [22] Wang P J, Wang K, Zhang J S, Luo G S. *Chinese J Polym Sci*, 2015, 33: 564~575.
- [23] Clarke C J, Tu W C, Levers O, Brohl A, Hallett J P. *Chem Rev*, 2018, 118(2): 747~800.
- [24] Zhang S Y, Zhuang Q, Zhang M, Wang H, Gao Z M, Sun J K, Yuan J Y. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(6): 1726~1755.
- [25] Yang Q W, Zhang Z Q, Sun X G, Hu Y S, Xing H B, Dai S. *Chem Soc Rev*, 2018, 47(6): 2020~2064.
- [26] Dewilde S, Winters J, Dehaen W, Binnemans K. *Macromolecules*, 2017, 50(8):3089~3100.
- [27] Ulrich N, Bury D, Koch H M, Ruther M, Weber T, Kafferlein H U, Weiss T, Bruning T, Kolossa-Gehring M. *Int Arch Occup Environ Health*, 2018, 91(8): 1073~1082.
- [28] Dewilde S, Vander Hoogerstraete T, Dehaen W, Binnemans K. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 6(1): 1362~1369.
- [29] Zhu N, Hu X, Fang Z, Guo K. *Prog Polym Sci*, 2021, 117: 101397.
- [30] 骆广生, 王凯, 王佩坚, 吕阳成. *化工学报*, 2014, 65(7): 2563~2573.
- [31] 何涛, 马小波, 徐志宏, 王周玉. *化学进展*, 2016, 28(6): 829~838.
- [32] Shi X, Liu S, Duanmu C, Shang M, Qiu M, Shen C. *Chem Eng J*, 2021, 420: 129976.
- [33] Xu W, Su Y, Shang M, Lu X, Lu Q. *Chem Eng J*, 2020, 397: 125361.
- [34] 屠迎锋. *高分子学报*, 2019, 50(11):1146~1155.
- [35] Huang W, Zhu N, Liu Y, Wang J, Zhong J, Sun Q, Sun T, Hu X, Fang Z, Guo K. *Chem Eng J*, 2019, 356: 592~597.
- [36] Liu Y, Zhu N, Hu X, Huang W, Wu J, Bin X, Qiu J, Duan J, Fang Z, Guo K. *Chem Eng Sci*, 2020, 211:115290.
- [37] Zhu N, Huang W, Hu X, Liu Y, Fang Z, Guo K. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39(8): 1700807.
- [38] He W, Fang Z, Zhang K, Tu T, Lv N, Qiu C, Guo K. *Chem Eng J*, 2018, 331: 161~168.
- [39] Kim D H, Jeong J H, Woo H C, Kim M H. *Chem Eng J*, 2021, 420: 127628.
- [40] Sui J, Yan J, Liu D, Wang K, Luo G. *Small*, 2020, 16(15): 1902828.
- [41] Xie Y, Huang G, Wang Y, Yan Z, Wang X, Huang J. *Chem Eng J*, 2020, 387: 124178.
- [42] Zhang H, Shang M, Song Y, Su Y. *AIChE J*, 2019, 65(4):1245~1255.
- [43] Yao Z, Xu X, Dong Y, Liu X, Yuan B, Wang K. *Chem Eng Sci*, 2020, 228: 115892.
- [44] Hua J, Guo S, Yang Z, Fang Z, Guo K. *Org Process Res Dev*, 2017, 21(10): 1633~1637.
- [45] Zhou Y, He W, Fang Z, Guo K. *Chemistry Select*, 2018, 3(47): 13530~13533.
- [46] Fang Z, Yang Y, Gu J, Yang Z, Dai F, Zheng H, He W, Liu C, Zhu N, Guo K. *React Chem Eng*, 2019, 4(5): 919~926.
- [47] He W, Zhu G, Gao Y, Wu H, Fang Z, Guo K. *Chem Eng J*, 2020, 380: 122532.
- [48] Wang P, Wang K, Zhang J, Luo G. *RSC Adv*, 2015, 5(79): 64055~64064.
- [49] Wang P, Zhang J, Wang K, Luo G. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(22): 6310~6316.
- [50] Zhang B, Jia L H, Tian M, Ning N Y, Zhang L Q, Wang W C. *Eur Polym J*, 2021, 147:110352.
- [51] 黄正强, 崔喆, 张鹤鸣, 付鹏, 赵清香, 刘民英. *生物工程学报*, 2016, 32(6): 761~774.
- [52] Priyanka P, Dixit A, Mali H S. *Iran Polym J*, 2019, 28(7): 621.
- [53] Luo K J, Wang Y, Yu J R. *Mater Sci Forum*, 2017, 898: 2174~2180.
- [54] Zhou S, Zhang M, Wang R, Ping J, Zhang X, Zhao N, Xu J, Shen Z, Fan X. *Polymer*, 2017, 109: 49~57.
- [55] Wang W, Qi X, Guan Y, Zhang F, Zhang J, Yan C, Zhu Y, Wan X. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2016, 54(13): 2050~2059.
- [56] Song G, Wang X, Chen C. *High Perform Polym*, 2020, 32(8): 945~952.
- [57] Zhu Y, Romain C, Williams C K. *Nature*, 2016, 540(7633): 354~362.
- [58] 杨越, 刘琪英, 蔡炽柳, 谈金, 王铁军, 马隆龙. *化学进展*, 2016, 28(2/3): 363~374.
- [59] Sousa A F, Vilela C, Fonseca A C, Matos M, Freire C S R, Gruter G J M, Coelho J F J, Silvestre A J D. *Polym Chem*, 2015, 6(33): 5961~5983.
- [60] Huang W J, Hu X, Zhai J L, Zhu N, Guo K. *Mater Today Sustain*, 2020, 10: 100049.
- [61] 王军, 张春鹏, 欧阳平凯. *化工进展*, 2008, 27(5): 702~707.

- [62] Luo K, Wang Y, Yu J. RSC Adv, 2016, 6(90): 87013~87020.
- [63] Fontoura C M, Pistor V, Mauler R S. Polimeros, 2019, 29(2):e20190019.

Synthesis and Modification of Aramid

JIN Zhao¹, LIU Yi-huan¹, HU Xin^{2*}, ZHU Ning^{1*}, GUO Kai¹

(1. College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

Abstract: Aramid shows excellent mechanical properties, good chemical resistance, and high abrasion resistance, with broad applications in military, aerospace, sports, and protective equipment. However, great challenges remain for aramid, including huge exothermal reaction, utility of toxic solvent, poor solubility and processability, which limit the manufacturing and applications. This article summarizes recent progress in synthesis of aramid, such as *n*-pentane as phase change coolant, non-aqueous suspension polycondensation, ionic liquid as solvent, and using microreactor. Moreover, copolymerization of functional monomer and synthesis of bio-based aramid are discussed for the modification of aramid. This highlight would provide guidance for the research and development of aramid.

Key words: Aramid; Synthesis; Modification; Structure-property relationship