

专·论·与·综·述

芳纶Ⅱ的新动向

罗益锋

(北京合成纤维实验厂, 北京, 100025)

提要 本文论述了芳纶Ⅱ及其共聚纤维的发展近况及最新动向, 介绍了近期在研究方向方面的某些变化、品种的多样化、新工艺、新技术和新市场开发方面的动向等。

关键词 芳香族聚酰胺、芳酰胺纤维、聚对苯二甲酰对苯二胺

前言

芳纶系芳香族聚酰胺纤维的俗称, 根据1974年美国联邦贸易委员会关于芳酰胺(Aramid)类纤维的定义, 是指成纤性聚合物所制得的纤维是一种长链的合成聚酰胺, 其中至少85%的酰胺($-\text{CO}-\text{NH}-$)键直接与两个芳香环相连接^[1]。本文主要论述其中最具有发展前景的聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)纤维, 这种纤维在1982年全国芳纶工作会议上被命名为“芳纶Ⅱ”, 是由对苯二胺和对苯二甲酰氯经低温溶液缩聚制得高对数比浓粘度(一般为5~7)的树脂后, 以浓硫酸为溶剂进行干喷-湿纺而制得高强度、高模量纤维。与它相应的由对氨基苯甲酸一种单体所制得的芳酰胺纤维, 称作“芳纶Ⅰ”。

目前世界芳纶Ⅱ产品正进入大规模发展的前夜, 美国杜邦公司在本国拥有2.1万t/a的生产能力(商品名Kevlar), 在英国有2100t/a的生产线, 第二期工程将扩大至7000t/a; 在日本则与东丽公司合资, 成立了杜邦-东丽Kevlar公司, 计划于1990年底建成2500t/a的生产厂, 第二期工程将再建同样规模的生产线。荷兰阿克苏公司是杜邦的主要竞争对手, 两家的专利争执竟长达

10年之久, 于1989年才达成和解协议, 目前其生产能力为2000t/a, 计划于1990和1995年分别扩大到5000和1万t/a的规模(商品名Twaron), 同时于1989年与日本住友化学公司合资成立日本芳酰胺公司, 正兴建年产2000t的生产厂。日本帝人公司则靠自己的技术开发了三元共聚的芳酰胺类纤维Technora, 目前生产能力为500t/a, 准备扩建至1500t/a的规模。此外, 日本旭化成、南朝鲜Kolon公司、苏联和我国均在开发之中。

这种纤维的竞争如此之激烈, 主要是因为它和碳纤维一样有上百种用途, 是当今最重要的高技术纤维, 不但是国防建设和航天



罗益锋 52岁。1964年毕业于北京大学化学系高分子专业, 现任北京合成纤维实验厂高级工程师(技术委员会副主任)国家芳纶专家组副组长、全国人大代表。曾在全国性学术会议和专业工作会议上发

表论文50篇, 在专业刊物发表的综述文章和译文等70多篇。曾获国家科技进步三等奖1项、化工部科技进步二等奖2项、部及市级科技情报成果二、三等奖共8项。先后被评为北京市劳模和特等劳模、全国化学工业劳模、全国优秀科技工作者、国家级有突出贡献的科技专家和全国劳模、并两次获全国五一劳动奖章。

* t/a为吨/年。

工业的战略材料,而且与许多行业的现代化直接或间接有关。据杜邦公司预测^[2],未来Kevlar类纤维的发展前景,将超过当年尼龙66纤维对合成纤维工业和人类社会的贡献,可见它是一种有重要影响的新技术革命的新材料。以下重点介绍最近国外各公司发展芳纶Ⅱ的新动向,其中包括市场开发和技术等方面的重要动向。

一、由发现主导型向 市场主导型转变

这是杜邦最近的新动向。所谓发现主导型研究,是指其主要目标纯属科学进步,这类研究往往带有很大风险,但一旦研究成功即可能带来很大的市场价值和经济效益。而市场主导型研究,基本上以满足现时需求而开展的技术革新等研究,它可解决基础科学领域中难以完全预测的问题。以火焰防护服为例,若将聚间苯二甲酰间苯二胺耐高温纤维与高强度高模量的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维相混合,就会产生意想不到的相乘效果,其中高度伸展的芳纶Ⅱ分子链即使在高温下也能保持分子的取向,且不收缩,到分解点之前仍会保持有用的强度,为此它在混纺制品中起到骨架的作用。而间位的芳酰胺纤维主要起绝热和在补强纤维间传递力的作用。为此,只要在间位芳酰胺纤维中混入5%的芳纶Ⅱ,其织物即使暴露于火焰中,强度和外观都不会受损,适用作消防服、赛车服、护林服和飞机座席的椅套等^[2]。

现杜邦公司正利用市场主导型的研究方法,努力使Kevlar的强度和刚性接近于其理论值,其中一种新产品的强度提高了20%,另一种新产品的模量提高了40%。

二、开发第二代芳纶Ⅱ 实现品种的差别化和多样化

这是杜邦公司为保持市场上的垄断地位而采取的发展战略。过去主要产品为Kevlar(用于各种橡胶制品)、Kevlar 29(用于缆绳和帆布)、Kevlar 49(用于复合材料和防弹服等)和浆粕(石棉代用品等),最近该公司进一步开发了以下7种新产品。

1. 超高模量型(Kevlar 149) 模量比Kevlar 49高25%,达到1130g/d(9944 CN/tex),强度18g/d(158.4 CN/tex),伸长度1.5%,据介绍现其强度可达到Kevlar 49的水平(193.6 CN/tex)。由它制成的复合材料之模量比采用Kevlar 49高40%,而吸湿性降低25~50%,特别适用于直升飞机和雷达天线罩等。

2. 超高强度型(KHT或Kevlar 129) 强度比Kevlar 29提高20%,达到26g/d(226.6 CN/tex),而且具有更高的韧性。主要用于火箭和导弹等发射领域。

3. 中模量型(Kevlar 68) 模量只有Kevlar 49的85~90%,即780g/d(6864 CN/tex)。最初用于光导纤维光缆的补强件,现在复合材料方面也开始应用,因为按每美元的模量比较,它比Kevlar 49在经济上合算。

4. 高强高伸型(Kevlar Hp) 强度和伸长比Kevlar 49高些,表面光滑,虽吸湿性比后者高,但在30℃水中浸泡50天后对性能并无影响。主要用于高性能体育用品及船舶等复合材料^[4]。

5. 改善对弹性体的粘合型(Kevlar Ha) 它不仅明显改进了对弹性体的粘合性,而且提高了耐化学腐蚀性及热稳定性,适用作汽车软管的补强材料。当软管中的纤维用量相同时,它的寿命比采用Kevlar者几乎高一倍,因此被推荐用于冷却水、供热系统、涡轮增压器、油冷却器、动力辅助驱动装置、空调系统及制动器的软管。当应用于汽车活塞室的软管时,可经受180℃的高温考验,从而提高了汽车的性能和可靠性^[5]。

6. 改进耐疲劳型(韧性Kevlar) 它目

前还处于试验阶段,主要目的是提高弯曲疲劳性能,对橡胶也有良好的粘合性,对以轮胎为主的橡胶工业有重要意义。

7. Kevcar有色丝(Kevlar 100) 它是通过原液着色方法制成的,有红、绿、藏青和黑等颜色。机械性能和耐燃性好,可耐切割、穿孔和耐磨,因此适于作各种防护服(如赛车服、赛马服和防弹服等)。

旭化成公司最近也发表了这方面的专利^[6],所用阳离子型染料仅占PPTA的1.0%,色牢度好,经200小时光照后,物性保持率在90%左右。可用作绳索、传送带、消防服、矿山作业服及塑料、橡胶的增强剂。

三、不断开发新工艺与新技术

目的是不断提高生产效率、降低成本和能耗、提高产品质量、发展新品种和扩大应用领域。其中较重要的有以下几方面的进展。

1. 高速纺丝技术 过去PPTA液晶溶液的干喷-湿纺速度约为150~300m/min,目前杜邦公司已提高到850m/min,而纤维性能基本上无影响,使生产效率提高3~4倍。这需要高超的溶解技术,方能制得优质的纺丝浆液,保证高速纺丝的顺利进行,同时还要解决纺丝设备和操作上的关键技术,包括引丝方法等。现专利上发表的已达到2000m/min的纺速。

2. 采用大孔数矩形喷丝板或环形组合式喷丝板 它可以在不提高纺速的情况下,提高单机的生产能力。例如,杜邦利用环形组合式喷丝板,单头就可同时纺出6、8、10或更多束的纤维,同样可使生产能力翻好几倍。旭化成则设计一种矩形喷丝板,孔的分布可分成几个区域,其效果相当于组合式喷丝板,其特点是纺出纤维的性能离散系数可以

减小,如单丝强度为28或29g/d(246.4或255.2CN/tex),标准偏差只有2.9或2.96%^[7]。

3. 革除高温热处理工程,直接纺出高模量纤维 这是近3年来的研究成果。过去制备相当于Kevlar 49的高模量,需要经过500~550℃的高温紧张热处理,生产效率低,能耗高。而今可通过采用超高分子量的PPTA树脂,并在纺丝过程采用固定梢等固定牵伸点的方法,就可直接制得高模量纤维。有关专利文献过去曾相继介绍过,我国有关单位也在开发中。

4. 与少量其它聚合物共混纺丝 这方面的改性工作多年来一直未间断过,改性的目的也是多方面的,如添加5%左右尼龙6,可改进溶解性及可纺性,并基本保持性能不变。最近,阿克苏公司将PPTA与5%左右由对苯二胺、对苯二甲酰氯和哌嗪、联苯胺和1,4-二氨基蒽醌制成的共聚合物共混,并进行湿法纺丝,可制得强度为226~238CN/tex、伸长率3.1~4.5%的纤维,若仅由PPTA纯纺只能获得强度为205~220CN/tex,伸长率2.8~3.7%的纤维^[8,9]。此外,也可与少许导电聚合物混纺,制得导电的PPTA纤维,用作电磁波屏蔽材料。

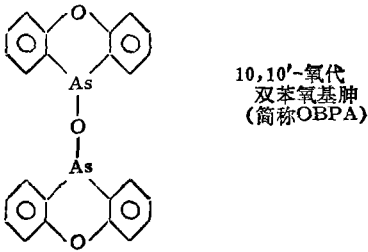
5. 加入各种添加剂,赋予新的功能或特性 添加剂的种类有多种多样,因用途而异,下面介绍近期的部分专利。

(1) 炭粉 平均粒径为10~50 μ m,添加量占PPTA的0.1~10%,可在保持高强度的情况下改进纤维的耐光性,如经200小时光照后,性能保持率约90%,若不加炭粉则强度保持率只有61~62%^[10]。

(2) 紫外光吸收剂 如添加瑞士汽巴嘉基公司生产的2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟苯基)-5-氯代苯并三唑(Tubin 326)、2-(3,5-二叔丁基-2-羟苯基)-5-氯代苯并三唑(Tubin 327)或2-乙氧基-2'-乙二酸双苯替苯胺(Tubin 312),光照后的PPTA纤维

的强度保持率各为87%、93%和91%，而未加紫外光吸收剂者，仅为70%^[11,12]。

(3) 防霉剂 如美国莫顿奇奥科尔公司生产的Durolacs 7603可用作PPTA纤维的防霉添加剂，是一种酚醚类的砷化物，结构式如下：

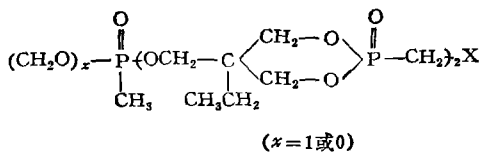


其抗菌、防霉效果好，使用安全，不会污染环境，耐热性高，不会影响纤维的色泽或透明度，机械性能也无影响^[13]。

(4) 阻燃添加剂 一般是添加磷或磷化物如 P_2O_5 ，就可达到阻燃的目的。

6. 表面处理 PPTA纤维的表面处理剂也有各种各样，用途也各不相同，以下仅列举近期发表的专利。

(1) 改进阻燃性等 旭化成用明成化工公司生产的K-19A磷化物（结构式如下），配成10%的水溶液，并与10%的三苯甲基磷酸酯的丙酮溶液一起，喷淋到PPTA初纺丝上，温度为50℃，干燥后其极限氧指数为43.0，普通PPTA纤维只有26。它同时还

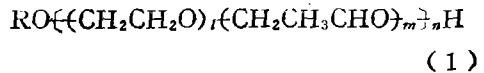


可改进抗静电性、润滑性、耐候性及粘性^[14]。

(2) 改进耐磨性和抗原纤化性 旭化成研究出将PPTA纤维初纺丝（含水≥50%）用10%尼龙66盐处理后，在300℃热处理，使

其上的附着量为5.4%，就可提高耐磨性，如将这种纤维用250r/min的刀片磨蚀1分钟后，强度保持率为89%，而未经上述处理时，只有64%^[15]。

(3) 改进毛丝、抱合性和耐磨性 旭化成公司各用下述两种主要油剂组分进行表面处理，均可达到上述目的^[16,17]。



式中，R为碳原子数为4~22的同一或不同烷基或链烯基；l、m、n为1以上的整数。



式中，R为同种或异种碳原子数为5以下的烷基或链烯基；n为1以上的整数。

(4) 改进耐疲劳性 日本桥石和帝人公司分别提出在芳酰胺帘子线浸胶热处理前，先将PPTA及其共聚纤维在有机溶剂（如DMSO）中浸渍处理（70℃10分钟），然后水洗、干燥、加捻和浸胶热处理，便可大大改进其压缩疲劳性^[18]。

(5) 改进粘合性 旭化成将纺出水洗后的PPTA纤维（含水420%），用改性的双酚A型环氧树脂（商标デナキセスト EM-103，日本ナガセ化成公司制）的水溶液处理，便可提高对树脂母体的粘合力，并改善原纤性能^[19]。

7. 功能团反应 在PPTA纤维中引入取代基有两种办法。一种是采用有取代基的单体（如苯环上含氯的单体）进行缩聚；另一种则在制成纤维后进行有限表面反应，引入各种功能团，如纽约高分子工艺大学研究PPTA纤维的表面硝化，硝化后进一步还原及表面磺化反应。发现某些功能团的引入可改进复合材料的层间剪切强度，但引入量过多时，纤维强度有适度损失。表面反应还可以取代酰胺基氮原子上的氢，以降低PPTA纤维的吸水性，提高复合材料的性能。

四、加强应用研究和 新市场的开拓

这是产品不断发展和扩大的关键, 近期美日正在大力开发的是PPTA短切纤维增强尼龙66、聚苯硫醚和双马来酰亚胺等。前者在1820MPa负荷下的热挠曲温度为254℃, 而增强前只有87.7℃, 增强后的耐磨性提高了4~8倍^[20]; 第二种复合材料具有优良的强度和耐久性, 突出的加工性能和相当好的耐磨性, 在磨擦面上几乎没有磨损, 比玻璃纤维增强尼龙的磨损率小40倍, 其热挠曲温度超过249℃^[21]; 第三种复合材料具有优良的高温机械性能、耐热老化性、低磨损性和低摩擦系数, 在无油的条件下, 即使在300℃其摩擦系数也只有0.20~0.40, 主要用于汽车和办公室自动化机器中^[22]。

杜邦-东丽Kevlar公司现正致力于全方位的用途开拓, 但主要目标是面向船舶工业, 包括用作商业渔船, 它起动快, 到达渔场的时间可以缩短, 强度高, 耐水流性好^[23]。日本芳酰胺公司则以面向汽车工业的轮胎帘子线和石棉代用品为中心开展销售, 1989年预计仅应用于住友橡胶工业公司的帘子线将达到5成的比率, 今后应用于汽车刹车片和离合器的比率则将占首位^[23]。帝人的Technora纤维最近已应用于世界最大的矿石搬运传送带, 宽为1.8m, 长1500

m, 由横滨橡胶公司制作。在混凝土补强材料方面, 开发了适合于混入以短切纤维、网格及代钢筋的三向织物等^[23]。日本熊谷组也开发了芳纶Ⅱ和碳纤维丝束浸渍环氧树脂(直径1cm)的代钢筋材料, 并制成了建筑用的格子架, 现已进入实用化研究阶段。鹿岛建设、有沢制作所和清水建设三公司也开发了类似的补强材料^[24]。

总之, 芳纶Ⅱ是大有希望的特种纤维品种。

参考文献

- [1] Preston, J., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1984, 3, 213.
- [2] David Tanner, 纤维学会志, 1989, 45(1), 36.
- [3] 化学工业日报(日), 1989, (16478), 4.
- [4] *New Materials World*, 1989, (6), 3.
- [5] Freitag, J., Domat/Schweiz, *Chemiefasern/Textilindustrie*, 1988, 38/90, (12), E129.
- [6] 特开平1-111014.
- [7] 特开昭63-235522.
- [8] EP, 315253.
- [9] 特开平1-168917.
- [10] 特开昭64-85316.
- [11] 特开昭63-145412.
- [12] 特开昭63-235521.
- [13] 特开昭63-249778.
- [14] 特开昭63-145410.
- [15] 特开昭64-85372.
- [16] 特开昭63-203874.
- [17] 特开昭63-203877.
- [18] 特开昭63-282374.
- [19] 特开昭64-85323.
- [20] *Materials Engineering*, 1988, 105(11)60.
- [21] *Materials Engineering*, 1988, 105(6)16.
- [22] 化学工业日报(日), 1989, (16514)4.
- [23] 化学工业日报(日), 1989, (16616)7.
- [24] 化学工业日报(日), 1989, (16514)8.

New Trends of Poly-p-phenylene Terephthalamide Fiber

Luo Yifeng

(Beijing Synthetic Fiber Experimental Factory, Beijing)

Summary The recent development and new trends of poly-p-phenylene terephthalamide and their copolymer fibers are reviewed with 23 references. Some changes in research tendency, recent progress in technology, and the development in fiber variety and new market are discussed.

Key words Aromatic polyamides, Aramid fiber, Poly-p-phenylene terephthalamide