

聚对苯二甲酰对苯二胺及其共聚体纤维的成型新技术

尤秀兰, 刘兆峰

(东华大学化学纤维研究所, 上海 200051)

摘要:聚对苯二甲酰对苯二胺纤维(芳纶 1414)是经液晶溶液于喷-湿纺制得的高强、高模纤维, 是当前最重要的高科技纤维。随着全球对芳纶需求量的增加及市场竞争的日益加剧, 各国芳纶的生产厂家和研究单位都在不断地开发新工艺、新品种, 以赋予聚对苯二甲酰对苯二胺纤维更优异的性能和尽可能地降低生产成本。本文综述了近年来芳纶生产的新工艺和具有各种特殊功能的新品种并简单介绍了该纤维的结构性能及发展方向。

关键词:聚对苯二甲酰对苯二胺纤维; 芳香聚酰胺纤维; 芳纶 1414; 对位芳酰胺纤维

引言

聚对苯二甲酰对苯二胺(*p*-Phenylene terephthalamid, PPTA)纤维, 我国称为芳纶 1414 或芳纶 II, 其分子结构上的酰胺基团被芳环分离且与苯环形成 π 共轭效应, 内旋转位能相当高, 分子链节呈平面刚性伸直链, 使其具有极高的拉伸强度(仅次于玻璃纤维、石墨纤维和聚苯并咪唑纤维)和优异的耐热性和韧性, 同时它还有良好的耐强碱性、耐有机溶剂和耐漂白性能以及抗虫蛀和霉变, 因此, 尽管开发聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的初衷是用于航天, 但现已广泛用于消费纺织品和产业用纺织品^[1~5], 并成为目前世界高科技纤维中发展最快的品种, 近几年, 杜邦在英国的子公司扩产 2500 吨/年, 荷兰的帝人-Twaron 公司扩产 7500 吨/年, 在帝人本部的 Technora 纤维也扩产 600 吨/年, 使帝人公司的对位芳纶的年生产能力达 2.05 万吨, 预计全球对位芳酰胺纤维的需求量以每年 10% 的速度增长, 到 2005 年世界需求量达 5.0 万吨/年^[6,7]。

正是全球对对芳酰胺纤维的需求及市场竞争的日益加剧, 迫使各国不断开发新工艺、新技术, 从而赋予 PPTA 纤维更加优异的性能或使生产 PPTA 的成本尽可能降低。以下主要介绍国内外新近出现的有关 PPTA 纤维成型的新工艺和新技术。

1 PPTA 纤维的成型原理及结构性能

1.1 PPTA 纤维的成型原理

PPTA 不溶解于有机溶剂, 但可溶解于硫酸。PPTA/ H_2SO_4 溶液体系中, 质量分数为 0.20 的溶液在 80℃ 下从固相向向列型液晶相转移, 到 140℃ 时各向同性溶液相转移^[8], 因此, PPTA 的液晶纺丝喷丝板的温度必须控制在 80~100℃, 而且为了使液晶分子链通过拉伸流动沿纤维轴向取向, 必须具有足够大的纺丝速度。要满足这两个要求, 采用在喷丝板与凝固浴之间设置空气层的干湿法纺丝最为有利, 如图 1 所示。因为凝固浴的凝固剂(水)温度希望控制得较低(0~4℃), 以利于 PPTA

作者简介:尤秀兰(1972—), 女, 在读博士研究生, 主要研究方向为高性能高分子材料的合成及应用。

大分子取向状态的保留和凝固期间纤维内部孔洞的减少^[1],空气层的存在允许高温原液和低温凝固浴的独立控制,可以使得水温与纺丝温度之间保持较大的温差,同时也有利于提高纺丝速度。利用这一工艺可制造出强度和初始模量比传统纺丝纤维高 2~4 倍的纤维。

干湿法纺丝中聚合物分子取向机理如图 2 所示。各向异性的液晶溶液从喷丝板的细孔中挤出时,由于细孔中的剪切,液晶区在流动的方向上取向,因溶液的粘弹性,细孔中出口处液晶区的取向略有散乱,然而这种散乱在空气间隔层随纺丝张力引起的长丝变细而迅速恢复正常。变细的长丝保持高取向分子结构被凝固,从而形成高结晶、高取向性的纤维结构^[9],使纤维具有优良的物理机械性能^[10],而不需要对其进行后拉伸。

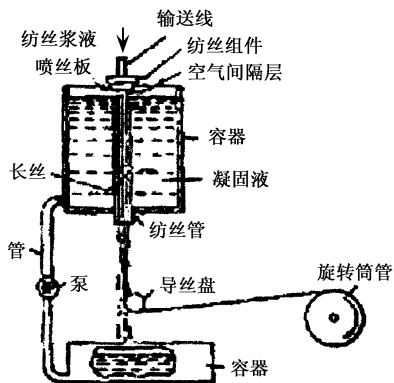


图 1 干湿法纺丝工艺

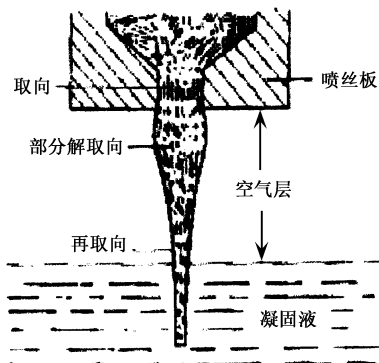


图 2 干湿法纺丝过程中的分子取向模型

1.2 PPTA 纤维的结构性能

图 3 为 PPTA 纤维的结构示意图^[11],可以看出,由于分子链内相邻共轭基团间的相互作用,使酰胺基和对苯二甲基能在一个平面内稳定地共存,由氢键联结的聚酰胺分子平行堆砌成片状微晶,相邻的氢键平面由范德华力结合在一起,这样氢键平面象最紧密堆砌的金属晶格一样起着滑移面的作用,使之易于剪切和拉伸流动取向而形成液晶。

对 PPTA 纤维结构模型的提出,具有代表性的主要有褶片层结构和皮-芯层结构模型,研究人员都认为纤维有表皮层存在,通过原子力显微镜 (AFM) 和反相气相色谱 (IGC) 的观察,发现了 PPTA 晶体的斑点较少且分布比较均匀、基本在矩形网络上^[12~17],而 Graham 等^[18]则采用表面力显微镜 (IFM) 通过测量 PPTA 纤维的纳米级力学性能,分别测得皮层和芯层的模量为 13.4GPa 和 60.2GPa,有效地证明了 PPTA 纤维皮-芯层结构的存在。

为了适应不同用途的需求,美国杜邦公司和荷兰阿克苏公司分别开发了不同的 PPTA 品种,目前,已工业化生产的 PPTA 纤维的主要种类及性能如表 1 所示^[19]。

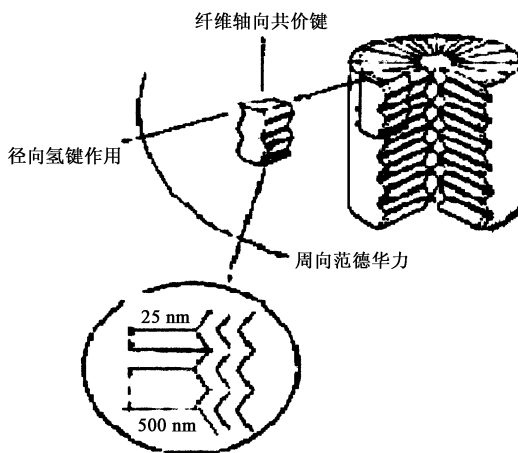


图 3 聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的结构

表 1 聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的性能

PPTA 纤维种类	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	拉伸强度/GPa	拉伸模量/GPa	伸长率/%	LOI	耐热性/%	耐碱性/%	耐酸性/%	吸湿率/%
Kevlar29	1.44	2.9	71.8	3.6	29	75 ^{*3}		10	7.0 ^{*4}
Kevlar49	1.45	2.8	199	2.4	29	75 ^{*3}		10	4.5 ^{*4}
Kevlar119	1.44	3.1	54.7	4.4	29				7.8
Kevlar129	1.44	3.4	96.6	3.3	29				6.5
Kevlar149	1.47	2.3	144	1.5	29				1.5
Twaron 标准型	1.44	2.8	80	3.3	29	90 ^{*1}			7.0
Twaron 高模量型	1.45	2.8	125	2.0	29	90 ^{*1}			3.5
Technora	1.39	3.4	72	4.6	25	75 ^{*2}	84	9	3

1—200℃, 48h; 2—200℃, 1000h; 3—200℃, 100h; 4—55%相对湿度(RH), 23℃。

2 制备 PPTA 纤维的新工艺、新技术

目前,对 PPTA 纤维的研究,基本上是以满足现实需要而开展的技术革新研究,包括提高生产效率、降低成本,进一步提高纤维的强度、模量,提高纤维与基体间的粘接性及改善其服用性等。

2.1 聚合反应溶液直接纺丝制备 PPTA 共聚体纤维技术

PPTA 纤维的制备一般是采用二步法,即首先在极性溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中经低温溶液缩聚反应制备 PPTA 聚合体,再将聚合体溶于浓硫酸中配成液晶纺丝浆液,采用干喷-湿纺法制成 PPTA 纤维,由于该工艺流程长,成本较高,故近年来人们一直在探索如何由聚合反应溶液直接纺丝法制备 PPTA 纤维,即改善聚合体在聚合反应溶剂中的溶解性能,而其溶解性能的提高只有通过对聚合物进行改性,如共聚、取代等。

在聚合体系中引入第三单体,使得的改性 PPTA 聚合体能够溶于聚合反应溶剂,而使反应溶液能够直接纺丝,但往往不能形成液晶溶液,可在纺丝过程中,对原纤经高温高倍拉伸,使其分子链伸直,分子结构比较致密,而使纤维具有较高的强度和很优异的耐化学试剂性能,特别是耐酸、碱性。如日本帝人公司用 3,4'-二氨基二苯醚作为第三单体进行缩聚反应制备了 Technora,制备过程如图 4 所示^[20]。

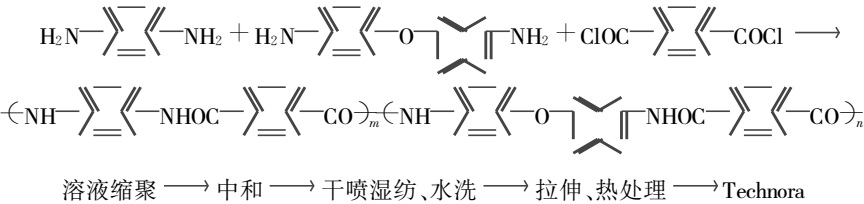


图 4 制备 PPTA 共聚物 Technora 纤维的工艺过程

制得 Technora 的分子结构中引入了第三成分含二苯醚键的二胺,虽然相对于 PPTA 分子结构的线性有所降低,但它的单元结构能以阶梯状排列,也能充分发挥其刚性分子链的特性,PPTA 及 Technora 的分子链的结构如图 5 所示^[19]。由于 Technora 经过高温(约 500℃)、高倍率(约 10 倍率)热拉伸,使其相对于其他对位芳纶,表现出最高的强度和拉断伸长率(如表 1)^[21]。

前苏联则采用含咪唑环或噻唑环的二胺单体和对苯二胺、对苯二甲酰氯三元单体在酰胺系的

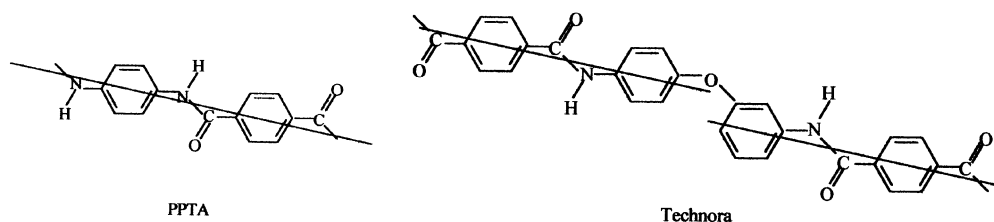


图 5 PPTA 和 Technora 的分子结构模型

极性溶剂中,经低温溶液缩聚、聚合溶液直接纺丝制备了 Amos、SVM 等纤维^[22~24],强度达 5.0~5.5GPa,模量达 130~140GPa,可与高性能碳纤维 T800H 相媲美,因此,杂环基团的引入使 PPTA 纤维的强度和弹性模量提高了一个新的水平。但由于杂环二胺单体合成技术难度较大,成本较高,至今杂环芳纶仍没有形成规模效应,目前只应用于航天器材和高性能复合材料等领域。

德国 Hoechst 公司采用由聚合物溶液直接纺丝生产出的新型对位芳纶纤维,在机械性能方面可与 PPTA 纤维相媲美,而且比重比 PPTA 小,特别是耐酸碱性能远优于 PPTA^[25,26],但具体结构不详。

我国研究人员将 4,4'-二氨基二苯醚作为第三单体引入聚合反应体系,制备得到特性粘度大于 4.0dl/g 的改性 PPTA 聚合溶液,作为纺丝溶液可放置几个月不降解^[27]。

2.2 高强度、高模量的 PPTA 及其共聚体纤维的制备技术

PPTA 纤维的理论强度为 30GPa,理论模量为 182GPa,而且前它的强度实际达到 3GPa,模量最高达到 173GPa,可以看出纤维的模量和理论值相当接近了,而纤维的强度只有理论值的 1/10,差距很大,说明 PPTA 纤维的高层次结构仍存在影响拉伸强度的缺陷^[1]。因此,通过对 PPTA 浓硫酸液晶纺丝溶液干喷-湿纺的纺丝工艺进行优化,或对得到的 PPTA 初生纤维进一步进行浸渍、张力下热处理等,可使 PPTA 纤维的结晶度和结晶取向程度提高,结构更加完善。在热拉伸过程中,纤维接触处产生的轻微熔融而引起纤维刚性增大间接地表明了结构变化可保持或增大断裂强度^[28],细微裂缝的超分子结构可以瞬间软化而消除的事实也证明了提高 PPTA 强度和模量的可行性^[29]。近年来,杜邦、阿克苏等公司仍在为提高 PPTA 纤维的强度而努力。

杜邦公司将 PPTA 浆液挤出后,通过具有微细毛细孔的喷丝板及在高张力下纺丝,来提高 PPTA 纤维的取向度,而得到高强度的 PPTA 长丝^[30]。杜邦-东丽公司则将含 19.5% 的 PPTA 液晶纺丝溶液,采用孔径为 0.05mm 的喷丝头,纺丝进入空气速度为 320m/min,凝固浴中的凝固液数量与纤维每小时通过凝固浴的数量之比为 800 的凝固浴处理,经洗涤得到纤维的单丝旦数为 1.0,强度为 31.1g/dl,模量为 934g/dl,伸长率为 3.36% 的高强高模的 PPTA 纤维^[31]。阿克苏公司将 PPTA 混有冷冻压缩的硫酸,加热固化的混合物,在伴有混合作用的捏合机下将所制的浆液加压通过纺丝孔,所制成的纤维与通过挤压纺丝浆压所获得的纤维相比,具有超机械性能^[32];该公司还通过用浓硫酸(含部分发烟硫酸)在 70~99℃ 下处理 PPTA 纤维 0.5~8h,使有 0.05%~0.2% 的硫结合到 PPTA 的芳核上,得到模量为 119GPa 的高模量 PPTA 纤维^[33]。朝鲜研究人员^[35,36]则将 PPTA 纺丝并凝固、水洗并中和后,在 100~350℃,张力 4~12g/dl 热处理,用 N-羟基丁酰亚胺、芳基亚磷酸盐和/或二环己碳化二亚胺溶解在丙酮、甲醇、DMSO、氯仿、DMF 和/或水中形成的一种浸渍剂浸渍,再在 300~650℃,张力 0.5~4g/dl 条件下热处理得到高弹性高模量的 PPTA 纤维;Mathur 等还通过聚合物渗透改进 PPTAz 纤维的机械强度,并认为渗透技术极有前途^[37,38]。

由此可见,科研人员基本是从完善 PPTA 结晶及提高结晶取向程度,尽可能地减少 PPTA 结构

的缺陷等方面进行考虑,改善纺丝及后处理的工艺条件,来提高 PPTA 纤维的强度、模量,但 PPTA 纤维的实际强度和理论强度间的较大差距,也反映了目前有关纤维结构缺陷理论可能还有许多不完善的地方。

2.3 功能化 PPTA 纤维的制备技术

2.3.1 具有粘合性能的 PPTA 纤维的制备技术 纤维增强是将高强、高模量的纤维以取向状态分散在延展性基体材料中,要求纤维和基体表面粘合牢固,使施加的外力均匀地分散在每一单纤上,纤维的存在弥合了基体中的裂纹,使基体材料的裂纹在外力下不能进一步扩展,增强复合材料的韧性。而 PPTA 纤维刚直的高分子链本来就具有高度结晶性,因此其表面无活性,无法期待它与基体之间产生高粘附强度,因此必须对 PPTA 纤维进行表面活化处理或在其表面接上活性反应基团,改善基体对纤维的浸润性,才能使 PPTA 较好地发挥其高强、高模作用。

阿克苏公司在该方面做了很多工作,为了提高 PPTA 纤维的内表面对橡胶的粘附性及改善 PPTA 纤维与树脂之间的粘接力,对 PPTA 纤维进行低温等离子体处理而使其活化^[39],通过高频离子电镀在 PPTA 纤维的表面形成一尼龙薄膜,不致引起老化变质,在改性后的 PPTA 纤维表面涂敷用于尼龙纤维的间苯二酚-甲醛胶乳粘附剂;并开发出一种新的粘合剂配方,PPTA 纤维用该粘合剂只需一浴活化处理,生产过程对环境的污染较轻,并且他们针对胶管市场的需求开发了 Twaron 1014,针对运输带和轮胎的不同需求开发了 Twaron 1015 和 Twaron 1016 三个牌号的粘合活化 PPTA 纤维^[40]。该公司^[41]还通过在纤维上施加含有可溶的预吸收材料的水溶液生产出了具有超吸收能力涂层的 PPTA 纤维,溶胀值 ≥ 60 ,具有吸收和保留水份的亲水性,可用作通讯光缆的水封强力薄膜。帝人公司^[42,43]将 PPTA 用含 0.1%~20% 异氰酸酯基团与含活化氢的官能团反应的 Sn 和/或 Mo 化合物催化剂的混合物处理,处理剂含量达 0.3%~3% 制得对氨基甲酸酯聚合物粘合性能改善的 PPTA 纤维。

其他研究人员也对该方面进行了一些研究,如 Abdel-Bary^[44]等采用 γ -射线对 PPTA 纤维接枝处理后用于增强丁苯橡胶;Degachi Takao^[45]等则将 PPTA 纤维用聚氯乙烯共聚体乳化剂,然后用橡胶乳化剂或甲醛-间苯二酚共聚体含 5%~15% (相对树脂百分含量) 嵌段异氰酸或乙撑亚胺化合物处理后用于橡胶增强;将 PPTA 纤维在 70℃ DMF 溶剂中处理 10min 后,水洗、烘干,所获取的纤维在间苯二酚/甲醛蜡和苯乙烯/丁二烯共聚橡胶蜡(摩尔比 1/2)的水溶液中,在 240℃ 下热处理制成的 PPTA 纤维也可用于橡胶增强材料^[46]。Ishihara^[47]等则报道了在高温时用环氧化合物处理 PPTA 纤维,能提高纤维对树脂粘附力。

随着具有粘合性能的 PPTA 纤维的开发,使 PPTA 纤维能愈来愈广泛地应用于各类复合材料领域并能充分发挥其高强、高模、耐高温等优点。

2.3.2 细旦、中空 PPTA 纤维的制备技术 PPTA 的耐热性接近于无机纤维,具有柔软性,不会弯曲而折断,也不会因受热而变脆,和普通纤维一样可以纺纱织布,做成各种纺织制品。而纤维越细,手感越柔软,为了提高 PPTA 纤维的服用性,开发了细旦、中空 PPTA 纤维。

Werff 等^[48,49]则通过研究聚合物浓度、拉伸倍率和喷丝板孔径对 PPTA 纤维线密度和机械性能的影响,发现缩小喷丝板孔径并以最大拉伸倍率拉伸 PPTA 纤维可获得较低的线密度,而改善纤维的线性、线圈和机械性能,并制得了线密度低于 1.0 dtex 的 PPTA 长丝。阿克苏公司也在干喷期间,将纤维的拉伸结合聚合物被挤出时所通过的毛细管直径,制得线密度 $d \geq 300 \text{ dtex}$,单丝旦数 $\leq 0.8 \text{ dtex}$,模量 $G > 2.5 \text{ GPa}$ 的低的线密度 PPTA 纤维^[50]。朝鲜研究人员则采取添加氯化钙和碘化钾到聚合溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮中,通过低温溶液聚合反应制得的 PPTA 聚合体溶解在 99.6% 硫酸中,挤

出聚合物以 80m/min 速度通过喷丝板,拉伸、水洗、卷绕,得到可以制作良好手感和柔软性的服装的 PPTA 细旦纤维^[51]。将低温溶液缩聚产物 PPTA 溶解在硫酸、氯磺酸或氟磺酸中制成纺丝浆液,挤出浆液通过中空喷丝板,喂入惰性气体或凝固液中,将纺制得的纤维通过凝固浴、卷取、水洗、干燥得到高强度、弹性的中空 PPTA 纤维^[52]。

Srinivasan^[53]用静电纺丝法制得了直径从 40nm 到几百 nm 的直径非常小的 PPTA 纤维,该纤维截面为圆形,有双折射且在高于 400℃下是稳定的,并且通过初生纤维和热处理纤维得到的电子衍射图形显示子午和赤道反射,证明了子午有序。

细旦、中空 PPTA 纤维改善了该纤维的服用性能,而且在相同体积下它的重量更轻,使其更有利于在防护服等领域的应用发展。

2.3.3 易染、耐光、耐气候 PPTA 纤维的制备技术 PPTA 纤维刚直的高分子链就具有高度结晶性,表面无活性基团,使其染色性能较差,色彩不够丰富,只有对其进行表面处理,使其表面活化或接枝上能够与染料或颜料结合性能较好的基团,而提高其染色性。

Chakyu^[54]等采用氧化剂和 NaSO₄ 及含任意磺酸酯化化合物的表面活性剂水溶液处理 PPTA 纤维,获得的 PPTA 纤维抗张强度保持率 $\geq 65\%$,曝露在碳弧光下的纤维颜色与未曝露的纤维颜色之差异 $\Delta E^* ab \leq 12$,纤维颜色评级为 3,这种纤维一般用于制备织物、非织造布、毡和纸。住友化学将纺丝液纺丝时纤维在凝固浴中固化,当纤维仍被水膨化时用染料或颜料溶液处理,染色的纤维再进行干燥,制得耐光耐洗、易染的 PPTA 纤维^[55]。杜邦-东丽公司将特性粘度大于 5 的聚对苯二甲酰对苯二胺浆液,纺丝进入空气,凝固液处理,水洗、干燥、卷曲、切断制成单丝旦数 3~5.5,结晶大小在[110]面方向为 3~5nm 的短纤维。其强度 23.0g/dl,模量 565g/dl,含水率 60%,纤维用含 0.1% A·Y·TGLL、2.0%KA·R·GL、8.0T·B·TBLM(对纤维)的染液在 130℃染色 30min,所呈现的上色率 L 值为 46.5。据说用该纤维经机械法纺纱制成针织手套,具有柔软度 665mg,并有良好的抗切割性^[56,57]。

杜邦-东丽公司^[58]采用含有 $\geq 15\%$ H₂O 的含叔胺基团和/或季铵基团的有机化合物的水溶液(pH6~10)热处理得到耐光性能较好的 PPTA 纤维。朝鲜研究人员则将 PPTA 与尿素或碘化物溶液混合,然后干燥、洗涤、再干燥,制得具有良好耐气候性的 PPTA 纤维^[59]。

2.3.4 其它新型功能化 PPTA 纤维的制备技术 由于 PPTA 纤维优异的综合性能,使其应用领域愈来愈广泛,规格、品种也越来越丰富,除上述用于复合材料及服用 PPTA 纤维外,还出现了导电、绝缘 PPTA 纤维,阻燃 PPTA 纤维,PPTA 综丝等等。

杜邦公司采用碘化的 PPTA 纤维作芯制成了镀银的导电 PPTA 纤维,它由连续银外层和一个渗透区组成,其间由分散的碘化 PPTA 母体和金属银料组成^[60]。该公司还用低离子含量的液晶溶液制取了有绝缘性的 PPTA 纤维,制备工艺如下:含有 PPTA 的溶液经纺丝进入水浴,用 10%的 NaOH 水溶液在 10℃下中和处理 15s,在 110℃下干燥 15s,用水在 20℃下处理 1h,在 400℃下热处理 30s,使纤维的钠离子含量为 0.023%,水含量为 2.0%。用此纤维制成非织造网,经压延及用环氧树脂浸渍制成印刷线路板,其初始电阻为 $2 \times 10^{12} \Omega$,在 60℃温度及 95%的相对湿度下放置 1000h 后,电阻值仍为 $2 \times 10^{12} \Omega$ ^[61]。

住友化学^[62]采用混合成形法,即纺丝、经凝固液固化 PPTA 纤维,尚处于含水的膨胀状态时,用含溴含磷的阻燃剂的水溶液或分散液接触,随后进行干燥,得到阻燃的 PPTA 纤维;旭化成^[63]则将纺得的 PPTA 纤维,浸渍入 50℃含 10%脂环磷酸盐的溶液中 30min 并烘干,制成纤维的强度 23.9g/dl,初始模量为 341g/dl,伸长为 4.5%,限氧指数为 43 的阻燃 PPTA 纤维。

帝人公司将 3,4'-二氨基醚/对苯二胺/对苯二甲酰组成的共聚物的 NMP 浆液用干喷法纺入凝固浴中形成的纤维经洗涤,在 350℃拉伸 3.0:1 和 520℃拉伸 3.5:1 和以 200m/min 卷绕成筒,得到细度 20.0dl,抗张强度 23.0g/dl,起始模量 705g/dl,断裂伸长 3.0%和扁平度为 1.5 的 PPTA 共聚物综丝^[64]。

3 结束语

PPTA 纤维不仅是国防建设和航天工业的战略材料,而且与许多行业的现代化直接或间接有关,是目前发展速度最快的品种。新工艺新技术的开发是不断提高产品性能,使之向 PPTA 纤维的理论强度和模量接近的重要措施,也是不断开发多样化品种及提高生产效率、降低成本的需要;而开发的研究成果则有利于 PPTA 纤维向着低成本、高性能、功能化方向发展,如果能使部分新的研究成果转化为生产力,就有可能带来极大的市场价值和经济效益,并且能够进一步推动 PPTA 纤维的应用。

就我国目前情况而言,芳纶 1414 完全依赖进口,而随着我国国防军工和国民经济的发展,对高性能芳纶需求量会愈来愈大,国际价格却不断上涨,一到关键时刻某些国家还会以战略为由对其进行封锁,因此我们必须努力突破 PPTA 纤维工业化过程中尚存在的技术问题及原料、设备配套问题,使我国的 PPTA 纤维早日实现工业化。

参考文献:

[1] 王曙中,王庆瑞,刘兆峰.高技术纤维概论.上海:中国纺织大学出版社,1999,329.

[2] 阿达纳 S 编.产业用纺织品手册.北京:中国纺织出版社,2000,39.

[3] Architecture and construction. High Performance Textile, 1999(8);5.

[4] Phillips J. America's Textile Industries, 2000,29(12);37.

[5] Mac B. Fibers & Textiles in Eastern Europe, 2000,8(2),12.

[6] 罗益锋.化工新型材料,2001,29(9);1.

[7] 钟晓.化工新型材料,2001,29(9);63.

[8] 周晓沧,肖建宇.新合成纤维材料及其制造.北京:中国纺织出版社,1998,115.

[9] 周晓沧,邓灿华,张林,译.最新纺丝技术.[日]纤维学会编.内部交流,1993,150.

[10] 管宝琼,许登堡.合成纤维,1990,19(5);41.

[11] Tsimpris J C W, Wartalski. Rubber World, 2001,(4);35.

[12] 李同起,王成杨.合成纤维工业.2002,25(4);31.

[13] Montes M, Miguel A, Paredes J I, et al. Macromolecules, 2002,35(13);5085.

[14] Robuillat S. Polymer, 1999,40(26);7341.

[15] Davis H. Textile Research Journal, 2000,70(11);945.

[16] Rap Y. Polymer, 2001,42(13);5925.

[17] Kasturiya N. Man-made Textiles in India, 1997,(1),10.

[18] Grabam J F, Mocagee C, Warren O L, et al. Polymer, 2000,41(4);716.

[19] 高田忠彦.高科技纤维与应用,1998,23(6);40.

[20] Takashi N. SEN'I GAKKAISHI, 2000,56(8);11.

[21] 帝人公司.JP,4-49571,1992.

[22] Egorov E. A. Physical Solid State, 1999,41(5);777.

[23] Kiyaoğlu Y. N. Fiber Chemistry, 1999,31(5);208.

- [24] Volokhina A. V. *Fiber Chemistry*, 2000, 32(4); 230.
- [25] 作者特种合成纤维简报. 1992, (190—1); 2.
- [26] Hoechst. EP, 522418, 1995.
- [27] 刑晓东, 丁健, 李杨, 等. 合成树脂及塑料, 1999, 16(6); 11.
- [28] Egorov E. A. *Physical Solid State*, 1999, 41(5); 777.
- [29] Kiya-Oglu V. N. *Fiber Chemistry*, 1999, 31(5); 208.
- [30] 杜邦. WO, 9818964, 1998.
- [31] 杜邦-东丽. JP, 11-189916, 1999.
- [32] Akzo. WO, 9634732, 1996.
- [33] Akzo. WO, 9739094, 1997.
- [34] Kolon. KR(韩国专利), 9513487, 1995.
- [35] Kolon. KR(韩国专利), 9600789, 1996.
- [36] Kolon. KR(韩国专利), 9611902, 1996.
- [37] Mathur A. *Journal of Material Science*, 1996, 31(5), 1265.
- [38] Mathur A. *Textile Research Journal*, 1996, 66(4), 201.
- [39] Takata, Tadahiko. *Plastic Engineering*, 1998, 43, 251.
- [40] 高称意. 产业用纺织品, 2000, 18(2); 40.
- [41] Akzo. WO, 9910591, 1999.
- [42] 帝人. JP, 8-120564, 1996.
- [43] 帝人. JP, 8-127966, 1996.
- [44] Abdel-Bary E U, El-Nesr E M, Helaly F M. *Polymers for Advanced Technologies*, 1997, 8(3); 140.
- [45] Degachi T. JP, 11-323738, 1999.
- [46] Kolon. KR(韩国专利), 95074140, 1995.
- [47] Ishihara S P. *Annual Meeting Adhesive Society*, 1999, 22nd, 152.
- [48] Werff H V. *Textile Industry of India*, 1998, 37(1), 23.
- [49] Werff H V. *International Man-made Fiber Congress*, 1996, 20.
- [50] Akzo. EP, 823499, 1998.
- [51] Kolon. KRP(韩国专利), 9513488, 1995.
- [52] Kolon. KRP(韩国专利), 9513489, 1995.
- [53] Srinivasan G. *Polymer International*, 1996, 36(2), 195.
- [54] Chakyu S. JP, 11-241272, 1999.
- [55] 住友化学. JP, 7-258980, 1995.
- [56] 杜邦-东丽. JP, 12-144526, 2000.
- [57] 杜邦-东丽. JP, 9-217727, 1997.
- [58] 杜邦-东丽. JP, 13-172864, 2001.
- [59] Kolon. KRP(韩国专利), 9613197, 1996.
- [60] 杜邦. USP 5549972, 1996.
- [61] 杜邦. WO, 9913140, 1997.
- [62] 住友化学. JP, 7-197317, 1995.
- [63] 旭化成. JP, 5-230711, 1993.
- [64] 帝人. JP, 9-310223, 1997.

Recent Progress on Fibers of Poly (*p*-phenylene terephthalamid) and its Copolymer

YOU Xiu-lan, LIU Zhao-feng

(*Institute of Chemical Fiber, East China University, Shanghai 200051, China*)

Abstract: *p*-Phenylene terephthalamid (PPTA) fiber is a kind of high tenacity and high modulus fiber, which is produced by dry-wet spinning through liquid crystal solution and is the most important high-tech fiber currently. New technique and varieties of PPTA fiber have been developing by the factories and institutes of the same field to make it better properties and reduce the cost as low as possible with the increasing demand of PPTA fiber and market competition. In this paper, the new technologies and varieties having different special function of the PPTA fiber are reviewed and the structure, property and developing prospect of PPTA fiber are introduced in brief.

Key words: Poly (*p*-Phenylene terephthalamid) fiber; Aramid fiber; Aromatic polyamide fiber

(上接第 64 页)

- [47] Heroguez V, Gnanou Y, Fontanille M. *Macromolecules*, 1997, 30 (17): 4791.
- [48] 何卫东, 梁万里, 王智宇. *高分子学报*, 2002, 5: 587.
- [49] Mecereyes D, Stevens R, Nguyen C, et al. *Synthetic Metals*, 2002, 126: 173.
- [50] Cirpan A, Alkan S, Toppare L, et al. *Eur Polym J*, 2001, 37: 2225.
- [51] Yagci Y, Canga I. *Eur Polym J*, 2002, 38: 695.
- [52] Nagase Y, Mori S, Egawa M, et al. *Makromol Chem-Rapid Commun*, 1990, 11(4): 185.
- [53] Yamazaki H, Ihara M, Kinoshita A, et al. *Kobunshi Ronbunshu*, 2000, 57 (10): 685.
- [54] Kobayashi S, Uyama H, Namekawa S. *Macromolecules*, 1998, 31 (17): 5655.
- [55] Cordova A, Iversen T, Hult K. *Polymer*, 1999, 40 (24): 6709.

Preparation Methods of Macromonomers

LI Lin-feng, LIU Qun-feng, HE Wei-dong

(*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

Abstract: Besides the common macromonomers containing $C=C$ double bond as the end group, there are other macromonomers such as the undergoing ring-opening polymerization, oxidation polymerization and methanesis ring-opening polymerization. The synthesis methods of macromonomers are introduced in this review.

Key words: Macromonomers; Living polymerization; Preparation