

聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的研究进展

庾新林*,李京龙,闫鸿琛,许 甲,罗 文,郭澄龙,孙力力

(清华大学化工系高分子研究所,北京 100084)

摘要:聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)纤维因其优异的性能而被广泛应用,而在我国却因种种原因至今没有实现批量稳定生产。本文从技术进展的角度,详细综述了 PPTA 纤维在低温缩聚、液晶纺丝及溶剂回收等各个环节的技术要求及特点,并讨论了目前 PPTA 纤维生产各个环节面临的技术挑战。最后,对细旦化 PPTA 纤维的研究进展进行了简单的总结,并对目前芳纶纳米纤维的相关研究进展进行了评述。

关键词:PPTA 纤维; 低温缩聚; 液晶纺丝; 溶剂回收; 纳米纤维

聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)纤维是一种高性能纤维,具有高强高模、耐高温、耐酸碱以及重量轻等优异性能,其比强度是钢丝的 5~6 倍,比模量为钢丝或玻璃纤维的 2~3 倍,韧性是钢丝的 2 倍,而重量仅为钢丝的 20%左右,因此在民用和国防领域都有广泛的应用^[1,2]。PPTA 纤维最早由美国的杜邦公司在上世纪 70 年代开始生产,随后荷兰的阿克苏公司也取得 PPTA 纤维生产的突破。但是由于其在航空航天及军事领域有重要的用途,所以在很长一段时间一直被西方作为战略物资管制对我国禁运,对其生产技术也是严格保密封锁,只有少量基础研究公开报道。我国自上世纪 70 年代开始进行 PPTA 纤维的研制,也取得许多显著进展,但是因为种种原因至今也没有完全取得技术突破。由此,国外几乎不再进行 PPTA 纤维的生产技术研究,目前的研究多集中在性能改进及应用上^[3~5],而国内却还在为 PPTA 纤维的基础生产技术进行大量的研究报道。尤其在近十年内国内相关的研究报道明显增多。而在这些众多的国内报道中,有关芳纶研究进展的综述已有数十篇^[6~12]。鉴于此,本文重点对 PPTA 纤维的技术进展进行综述,并根据作者研究团队自身的一些成果和体会进行技术分析,以期让读者能够了解 PPTA 纤维尤其是我国 PPTA 纤维的发展现状以及技术难题所在。

1 对位芳纶纤维简介

对位芳纶纤维主要种类有三种:(1)聚对苯甲酰胺纤维(国内简称芳纶 I),也称芳纶 14;(2)聚对苯二甲酰对苯二胺纤维(国内简称芳纶 II),也称芳纶 1414,即本文所述的 PPTA 纤维,是最主要的对位芳纶种类;(3)如果聚合物主链中包含三种结构单元,则称为芳纶 III,而且当某种结构单元为杂环结构时,一般称之为杂环芳纶。典型的对位芳纶结构式见图 1。

芳纶生产在技术路线上可以分为三种:一是杜邦和阿克苏的高分子液晶纺丝技术,纤维即使不经过热处理也能得到较高强度和模量;二是日本帝人公司独立开发的技术,在聚对苯二甲酰对苯二胺高分子中引入第三单体,如 3,4-二氨基二苯醚,不用液晶纺丝,但是必须经过高温处理和高倍牵伸才能得到高强高模纤维。上述两种技术产品的产量占整个对位芳纶市场的 95%以上;三是俄罗斯的杂环单体共聚芳纶技术,生产高强高模的芳纶,成本高,产量少。对于这三种工艺技术路线,二元缩聚型 PPTA 纤维占绝对的主导,而三元共缩聚的 Technora 和 Armos 产品具有优异的抗老化性能和高强度高模量,但是成本高,全球的产量每年只有几千吨,性价比较 PPTA 低,只能作为对位芳纶纤维的特殊品种。因此,本文以

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.09.012

收稿:2015-06-10;修回:2015-07-02;

基金项目:国家 973 项目(2011CB606102);

作者简介:庾新林,副研究员,主要从事高性能高分子材料的研究;

* 通讯联系人,E-mail: tuoxl@mail.tsinghua.edu.cn.

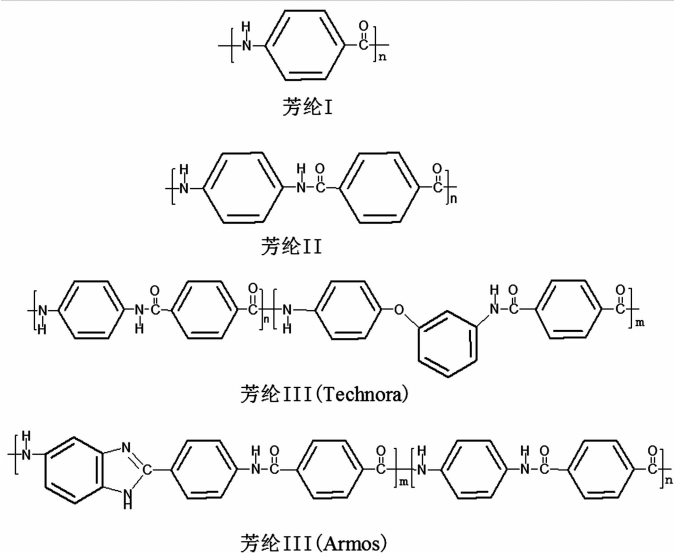


图 1 几种常见的对位芳纶结构式结构式

Figure 1 The chemical structures of the representative para-aramids

下只介绍 PPTA 纤维相关进展。

2 PPTA 纤维发展简史

2.1 国外 PPTA 纤维的发展历程

上世纪 60 年代,为了缓解汽油短缺,美国杜邦公司的 Kwolek 开始研发高强度纤维,用来生产重量轻且非常结实的轮胎。1972 年,杜邦公司成功实现 PPTA 纤维工业化生产,并将其商品名注册为 Kevlar。PPTA 纤维作为帘子线及复合材料显示出了非常优异的性能,杜邦公司生产 PPTA 纤维的产量不断增加,为其创造了巨大的利润。在杜邦公司进行 PPTA 纤维的实验室研究到实现工业化生产期间,荷兰阿克苏、日本帝人、前苏联、德国、英国等国家的一些企业和研究所也进行了 PPTA 纤维工业化的研究,但成功实现 PPTA 纤维工业化大批量生产的只有杜邦和阿克苏公司。阿克苏公司于 1987 年实现 PPTA 纤维批量生产,将其商品名注册为 Twaron。但是因为杜邦公司控告阿克苏公司侵犯其专利^[13],两家公司的争执长达 10 年之久。尽管阿克苏公司最终赢得官司,但是在与杜邦公司的专利战中元气大伤,于 2000 年将芳纶业务转让给了日本帝人公司。之后日本帝人公司进行了数次大规模的扩产,至 2009 年其产能达到 2.6 万吨/年^[12]。所以,现在杜邦公司与帝人公司的产量占世界 PPTA 纤维总产量的 95% 以上^[14]。韩国的科隆公司和晓星公司也在近年完成了 PPTA 纤维的工业化生产,其产量都在 1000 吨/年以上。

Kevlar 的发明是继 Nylon 之后,世界化纤发展史上的又一个重要里程碑,具有重要的意义。Kevlar 是世界上第一种采用干喷湿纺法生产出来的纤维,对于高分子液晶纺丝技术具有重要理论指导意义;它还拥有优异的性能,比如高强度、高模量、耐高温等;它使得合成纤维的应用领域大大拓展,开创了高性能纤维的新时代。

起初,杜邦公司的 Kevlar 产能为 500 吨/年,后扩产至 2000 吨/年,在随后的十几年时间内,Kevlar 产业获得了巨大的成功,逐渐成为杜邦公司的支柱产业。至 2009 年,杜邦公司的对位芳纶总产能约 2.9 万吨/年^[13],占据世界总量的 50% 以上。在扩大产量的同时,杜邦公司也不断地开发新产品,纤维性能不断提高,从最初的 Kevlar 29、Kevlar 49,到后来的 Kevlar 129、Kevlar 149,以及最新的 Kevlar AP 和 Kevlar KM2 等,总共有十几个牌号,而且每个牌号又细分为不同规格的产品。Twaron 纤维主要有标准

型和高模型两种。几种典型牌号的 PPTA 纤维物理性能见表 1^[15]。

表 1 几种典型牌号的 PPTA 纤维的物理性能
Table 1 The physical properties of the typical PPTA fibers

性能	Kevlar 29	Kevlar 49	Kevlar 149	Twaron(标准型)	Twaron(高模型)
密度(g/m ³)	1.44	1.45	1.48	1.44	1.45
拉伸强度(GPa)	2.8	2.8	2.4	2.8	2.8
拉伸模量(GPa)	58	120	165	80	125
伸长率(%)	4.0	2.5	1.3	3.3	2.0
200℃耐热性(%)	75a	75a		90b	90b

注:a,100h;b,48h。

2.2 国内 PPTA 纤维的发展历程

由于 PPTA 纤维在航空航天领域具有非常重要的应用,我国在上世纪 70 年代也开始了 PPTA 纤维的基础理论及工业生产研究,从分析国外样品的力学性能、纤维结构及化学组成入手,逐步进展到 PPTA 聚合和纺丝技术的研究。在上世纪 70、80 年代,我国都把芳纶 II 纤维的研制列入国家“六五”“七五”“八五”科技攻关项目。期间,中科院化学所、清华大学、中国纺织大学(东华大学)、上海合纤所、化工部晨光研究院等对 PPTA 的合成和纺丝做了大量的基础理论研究,得出的成果为工业化生产 PPTA 纤维提供了重要的原始参数。其中,清华大学化工系高分子研究所对 PPTA 的聚合^[16~21]、纺丝^[22~27]及共聚改性^[28~35]进行了大量的研究,也尝试进行了小规模的工业化生产,并得到了性能接近 Kevlar49 的长丝。但是由于资金短缺,我国当时整体工业水平低,生产 PPTA 需求的耐蚀性设备及高纯度单体均不能达到要求,因此未能在上世纪实现 PPTA 的工业化生产。随后在 90 年代后的十多年里,我国又尝试生产了俄罗斯杂环芳纶纤维,以致我国的 PPTA 纤维的研究和工业化生产几乎停滞。进入 21 世纪,随着我国对对位芳纶纤维需求量越来越大,一些企业又开始与高校及研究单位合作,一起进行 PPTA 纤维生产的攻关。在近些年我国也设立了多个国家级专项课题进行研究,比如科技部在 2011 年设立的 973 项目,对 PPTA 工业化中存在的科学问题进行系统研究。目前,国内尚在进行对位芳纶工业化研究的单位主要有烟台泰和新材、河北硅谷、苏州兆达、仪征化纤、中蓝晨光、山东万圣博等公司以及清华大学和东华大学等科研院校。但是到目前为止,仍未有一家公司能够大批量稳定生产高质量的 PPTA 纤维。国内建设的生产线虽然产能都在百吨、千吨级,但能够供应市场的合格长丝远远不能满足市场需求。

3 PPTA 树脂制备研究进展

3.1 PPTA 树脂制备方法

众所周知,PPTA 的合成一般采用高活性单体对苯二甲酰氯(TPC)和对苯二胺(PPD),经过缩聚反应得到,反应式如图 2 所示:

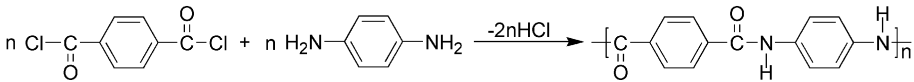


图 2 PPTA 的聚合反应式
Figure 2 Polycondensation of PPTA

而实现 PPTA 聚合的合成方法则有如下几种:

(1)低温溶液缩聚法 低温溶液缩聚法是指在低温条件下,以 TPC 和 PPD 为原料,在六甲基磷酰胺(HMPA)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc)等酰胺型非质子极性溶剂体系中,进行聚合反应生成 PPTA^[36,37]。这是唯一实现工业化生产的聚合方法。

(2)界面缩聚法 界面缩聚是将 PPD 溶解在水中(需要在水中加入少量碱性物质),将 TPC 溶解在与水不能互溶的有机溶剂(比如四氯化碳)中,将两种溶液缓慢混合,在界面处 PPD 与 TPC 反应生成聚合物膜。该方法有一定的理论意义,但是无法实现工业化生产^[38]。

(3)直接缩聚法 直接缩聚法采用对苯二甲酸(TPA)和 PPD 为单体,在酰胺溶剂-盐体系中进行聚合反应,同时需要加入亚磷酸三苯酯或氯化亚砷等作为活性剂^[39,40]。

(4)气相聚合法 在惰性气体环境下,将 TPC 和 PPD 加热气化,二者混合后进行气相缩聚反应,随着反应的进行,聚合物发生相转变逐渐沉积下来^[41]。

其它聚合方法还有酯交换法^[42]、固相缩聚法、微波辐射聚合法^[43,44]等。

低温溶液缩聚法是唯一实现工业化应用的 PPTA 聚合方法,其工艺流程如图 3 所示:

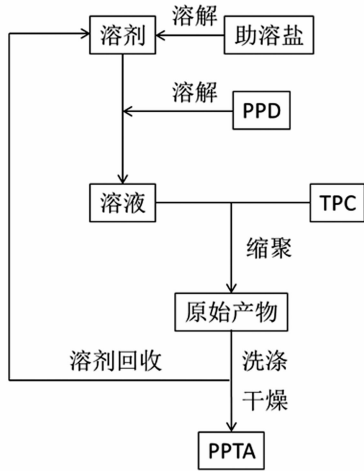


图 3 低温溶液缩聚法的工艺流程示意图

Figure 3 The schematic procedure of the low temperature solution polycondensation

3.2 PPTA 聚合的影响因素

TPC 与 PPD 的缩聚反应虽然原理简单,但由于单体活性高,反应速度很快,而且 PPTA 在溶剂中的溶解性随分子量的增长而逐渐降低,所以影响 PPTA 聚合的因素很多。主要的影响因素有:

(1)原料纯度 根据缩聚反应的原理,小分子单体必须有至少两个官能团,才能相互缩合形成高聚物。如果单体中含有单官能团的杂质,那么该杂质会成为封端剂,终止聚合物的链增长,对产物分子量的影响非常明显^[45]。TPC 和 PPD 活性都很高,TPC 中的酰氯基团容易与水发生反应而导致变质,储存过程中必须隔绝空气和水分;PPD 的氨基容易被氧化^[46],储存过程中也必须隔绝空气中的氧或其它氧化剂。

(2)溶剂体系 由于两种反应单体的活性较高,而产物 PPTA 很难溶于普通溶剂,所以选择使用酰胺型非质子极性溶剂,如六甲基磷酰胺(HMPA)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc)等^[47,48];还要加入助溶盐,如氯化钙、氯化锂等。助溶盐中的阳离子可与 NMP 的羰基络合,阴离子可与聚合物酰胺键上的氢原子结合,从而增加 PPTA 的溶解度^[49]。在所有可用的溶剂中,HMPA 对 PPTA 的溶解效果最好;而混合溶剂的效果要好于单一溶剂,并且混合溶剂中都包括 HMPA。但是研究发现,HMPA 不易回收,而且有致癌毒性,所以在工业生产中逐渐被放弃。现在使用的溶剂体系一般是 NMP 和氯化钙,在一定范围内,氯化钙的用量越大,聚合所得 PPTA 的分子量越高^[50]。

(3)水分含量 TPC 活性很高,极易与水反应而变质;而且,水分会破坏溶剂体系中溶剂分子与阳离子的络合作用,导致聚合物在溶剂体系中的溶解性变差,因此控制溶剂中的水分含量特别重要^[51]。在大多数文献报道中,一般要求控制溶剂中的水分含量低于 100ppm^[52]。

(4)单体比例 在缩聚反应中,为了提高聚合产物的分子量,理论上,应该保持两种单体的摩尔数相等,而且微小的比例偏差都会显著影响聚合物的分子量。在实际操作中,单体的纯度、计量的准确性、副反应等因素都会影响单体的摩尔比,因此应该注意这些方面的严格控制。对于 PPTA 的聚合,如果采用惰性气体(如氮气)保护,可以有效避免 PPD 被氧化,相对的,由于 TPC 更容易与体系中的成分(比如微量的水分)发生副反应而变质,所以在设计实验配方时,TPC 一般都会稍微过量^[53]。

(5)单体浓度 单体浓度升高,那么反应速率加快,聚合体系黏度变大,不利于扩散及混合,影响聚合物分子量的增长^[54];反之,单体浓度降低,生产效率降低,而且反应速率减慢,PPTA 分子量尚未达到要求就从溶剂中沉淀出来。因此,应该控制合适的单体浓度。

(6)酸吸收剂 TPC 与 PPD 反应会释放出氯化氢,不利于聚合反应的进行,因此可以加入酸吸收剂除去氯化氢,从而促进反应进行。最常用的酸吸收剂是吡啶或者吡啶衍生物^[55~57],还有液氨^[58]、氯化钙^[59,60]、路易斯碱^[61,62]等。但是,加入酸吸收剂会影响溶剂回收的难度和复杂性,而且也会增加生产成本。

(7)反应温度与时间 聚合反应开始阶段,要在低温下进行,使反应速率变慢,降低体系黏度,有利于单体和低聚物的扩散和混合;在反应后期,体系凝胶化,分子运动受限,需要升高反应温度以提高反应活性^[63]。凝胶化之后,反应体系接近固态,延长反应时间,有利于 PPTA 分子量的增大。

(8)加料方式 加料方式即各种原料以何种形式、在何时加入,比如 TPC 的状态(固体、溶液或熔体)和加入批次(一次加入或者分批多次加入)。研究表明,分批加入 TPC 有利于控制反应程度和体系黏度,能够得到较高分子量的 PPTA^[64]。但是,分批加入会增加设备的复杂性及精确计量的难度。

(9)搅拌与剪切 搅拌有利于反应物的扩散运动和均匀混合,随着体系黏度越来越大,提高剪切速率还可以使刚性的聚合物链取向一致,有利于活性反应基团的碰撞,从而提高 PPTA 的分子量^[65]。

3.3 PPTA 聚合工业化生产的关键要素

从以上影响因素的研究总结可以看出,PPTA 聚合的基础研究已经比较透彻,目前阻碍 PPTA 工业化生产的难点主要不在基础研究,而在于如何从设备和工艺上有效实现以上的技术要求。

3.3.1 加料方式 目前国内外生产 PPTA 树脂大都采用双螺杆连续聚合,连续聚合时,PPD 的加入方式比较一致,都是将其溶解在 NMP-CaCl₂ 混合溶剂中后经过严格计量加入到混合器中,在混合器中和 TPC 混合均匀后进入双螺杆中进行聚合反应。TPC 有三种加料方式,粉体、熔体和溶液(将对苯二甲酰氯溶解在 NMP 中)。酰氯的三种加料方式中,粉体由于连续稳定精确计量比较困难,聚合得到的 PPTA 分子量不稳定;以溶液方式进料由于 NMP 和 TPC 存在副反应而不能得到高分子量的 PPTA^[66]。因此 TPC 采用熔体进料的方式成为最合理选择。但是 TPC 熔体也有明显的缺点:温度高导致聚合散热问题更严重;保持熔体状态需要持续对 TPC 加热保温(90℃左右),而且高温 TPC 腐蚀性明显增强,对 TPC 储罐和管道的材质及加工要求更高。助溶盐 CaCl₂ 在小试和釜式聚合中的加料方式都不是问题,但是在连续聚合中尚没有一致认同的加入方式。目前提出的 CaCl₂ 加料方式有两种,一是将氯化钙直接溶解到 NMP 中。由于 CaCl₂ 极易吸水,所以采用这种方式加入必须将 CaCl₂ 高温干燥。但是如何保证在 CaCl₂ 干燥冷却过程中不吸潮是一个难题。而且氯化钙吸水后腐蚀性很强,对干燥储存设备都是考验;二是将氯化钙溶解在水中然后加入到 NMP,然后精馏脱水得到极低水含量的 NMP/CaCl₂ 溶液^[67]。该方法避免了 CaCl₂ 的干燥过程,但是需要增加精馏设备,而且如何稳定高效脱除体系中的水也是一个难题。

3.3.2 聚合设备 由于 PPTA 聚合中生成小分子 HCl,其对铁基金属腐蚀性较强,因此如何避免腐蚀是聚合设备的关键之一。避免或降低 HCl 的腐蚀有两种做法,一是采用特种合金来制备双螺杆筒体和元件。这种方法简单直接,但是制造成本较高。比如常用的哈氏合金能够降低 HCl 腐蚀,但是价格昂贵且硬度偏低,不利于双螺杆的长期连续使用。二是加入酸吸收剂来降低 HCl 的腐蚀性。但是无论加入何种酸吸收剂,都会增加溶剂回收的难度,进而对回收的成本以及回收的 NMP 质量产生影响。

PPTA 聚合设备的另一个关键是混合器的设计。PPTA 聚合要求 TPC 和 PPD 在尽可能短的时间

内能够混合到微观均匀,否则聚合体系一旦黏度上升将不可能得到高分子量的 PPTA。由于 TPC 熔点为 80℃ 以上,通常保持温度在 90℃ 左右,而 PPD/NMP 则保持在 0℃ 左右。此外,二者体积差异巨大,体积比达到 TPC 熔体:PPD 溶液=1:17 左右。因此,二者要达到均匀混合难度极大。杜邦公司的专利^[68,69]中曾详细介绍了利用 TPC 熔体与 PPD 连续聚合生产 PPTA 树脂的工艺与设备。其中介绍了一个对喷式混合器(如图 4a 所示)。该混合器除了结构复杂,难以加工外,在实现 TPC 和 PPD 连续均匀混合方面也存在诸多困难。这也为作者所在研究团队的实验所证实。国内也有多种混合器的设计报道^[70,71],但是对聚合连续性都有一定的影响。为此,本研究团队设计了一种基于比丘里原理的喷射混合器^[72](如图 4b 所示)。该混合器结构简单,效率很高,没有凝胶堵塞的隐患。可以实现稳定高效的连续混合。经过长期使用效果非常理想。

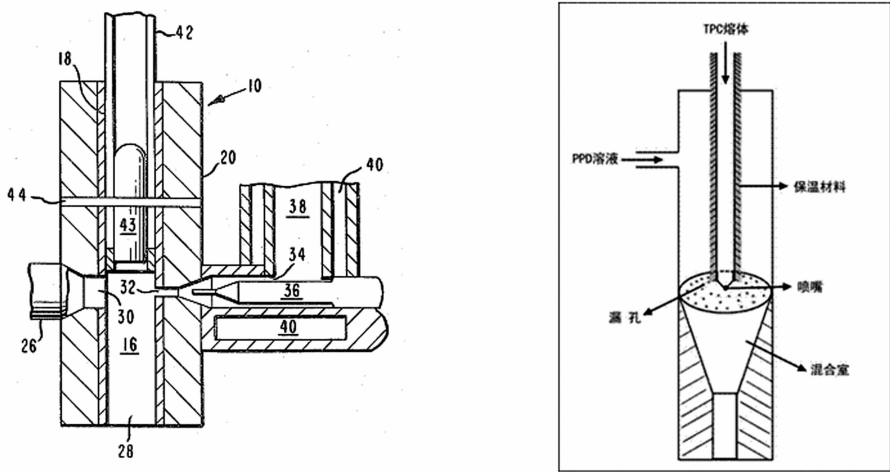


图 4 (a)杜邦公司设计的 TPC/PPD 混合器示意图(b)本团队设计的混合器示意图
Figure 4 The TPC/PPD mixer designed by (a) Dupont Company (b) our research team

3.3.3 PPTA 分子量的快速测定 在 PPTA 聚合的工业生产中,如何在短时间内得到 PPTA 分子量数据是 PPTA 稳定生产的一个关键,尤其是在规模生产的调试阶段。因为 PPTA 纺丝对于 PPTA 的分子量要求非常苛刻。太高和太低分子量的 PPTA 都不能用来纺丝。低分子量 PPTA 纺出的纤维力学性能不够,而高分子量的 PPTA 则难以溶解,或者溶液黏度太高导致纺丝困难。而影响聚合因素的调节都是以 PPTA 分子量为依据,因此,快速测定 PPTA 分子量具有重要的意义。

PPTA 刚性的分子结构导致其很难在通常的溶剂中溶解^[73],而只能溶解在极少数的强酸中。目前表征 PPTA 分子量的方法通常是黏度法。即将 PPTA 用浓硫酸溶解,然后用乌氏黏度计测定溶液黏度。这种方法缺点是 PPTA 溶解时间长,通常在 24h 以上,而且 PPTA 黏度越高溶解时间就越长。提高溶解温度可以适当缩短溶解时间,但是高温会引起 PPTA 的降解。至今有两种方法来提高 PPTA 溶解的速率。一是用混合溶剂溶解 PPTA^[74],这种方法缩短了溶解时间,对低分子量 PPTA 也有一定的准确度,但是不适用于高分子量 PPTA。二是碱溶法测定 PPTA 黏度。即以二甲基亚砜为溶剂,用氢化物与 PPTA 反应制备离子化 PPTA,使 PPTA 在二甲基亚砜溶剂中溶解。这种方法实验操作简单,溶解时间仅仅为浓硫酸溶解时间的十分之一,不仅适用于低分子量 PPTA,对高分子量 PPTA 也同样适用,但测量误差较大。本研究团队对混合溶剂法进行了深入的研究,筛选出合适的溶剂,并对测定的结果和硫酸法的结果进行了校准,目前测量精度可以达到 1% 以内,全程检测时间缩短为 5h 以内。

4 PPTA 纺丝研究进展

杜邦公司刚开始使用 PPTA 的各向同性溶液进行湿法纺丝,由于 PPTA 的浓度低,其生产效率低,

得到的 PPTA 纤维强度较低。后来杜邦公司的科学家发现 PPTA 能够在浓硫酸中形成液晶溶液,而且 Blades^[75]公开了利用高浓度的各向异性 PPTA 硫酸溶液进行干湿法纺制 PPTA 纤维后,PPTA 的纺丝方法才被正式确立。

4.1 PPTA/浓硫酸液晶溶液

前面提到,PPTA 是一种刚性链聚合物,分子链处于高度伸直的反式构象,而且存在着大量的酰胺键结构,相邻的分子链之间形成氢键,作用力非常强。这使得 PPTA 不能熔化成液体,也难以溶于通常的有机溶剂,只能溶解于某些无机强酸,如浓硫酸、氢氟酸、氯磺酸等。目前通用的做法是将 PPTA 溶解于浓硫酸中。由于 PPTA 是一种溶致液晶高分子,可以通过调整温度和 PPTA 在浓硫酸中的浓度使溶液形成向列相液晶态^[76]。

除了溶液的液晶态,PPTA/ H_2SO_4 溶液的黏度也是在纺丝过程中必须关注的。现在已经研究清楚,PPTA/ H_2SO_4 溶液的黏度随浓度呈现先上升、后下降再上升的变化规律^[77]。在低浓度范围内,PPTA 分子是无规则排列的,溶液为各向同性,随着溶液浓度的增大,溶液的黏度逐渐升高;当浓度到达临界值以后,PPTA 分子开始有序排列,溶液黏度会快速降低;浓度继续增大到第二个临界值,此时 PPTA 分子之间的作用力越来越大,溶液黏度也会随之升高。另外,在液晶区范围内,升高温度会使溶液黏度降低。因此,PPTA/ H_2SO_4 溶液中 PPTA 浓度、溶液黏度和温度,都对 PPTA 液晶纺丝有显著影响。

4.2 PPTA 液晶纺丝工艺

最初,杜邦的 Kwolek 博士使用各向同性的 PPTA/浓硫酸溶液研究湿法纺丝,得到的纤维强度比较低。随着 PPTA 液晶性能的发现和研究的深入,杜邦公司在室温条件下使用浓度为 10% 的 PPTA/浓硫酸液晶溶液进行湿法纺丝,得到的纤维强度和模量有了明显的提高。

后来,Blades 根据 Morgan 和 Kwolek 等的液晶理论,发明了干喷湿纺法,也被称为 Blades 纺丝法,如图 5a 所示。这是一种更加适用于液晶溶液的纺丝方法,其主要工艺为^[78]:采用高温(80~90℃)、高浓度(16%~20%)的 PPTA/浓硫酸液晶浆液,在比较高的剪切力作用下,以干喷方式将液晶浆液高速喷出,该液流首先经过一段较薄的气体层,然后进入低温凝固浴并通过纺丝管,在重力的作用下,凝固液沿着纺丝管向下流动,而张力作用使浆液液流凝固成丝。经过水洗、干燥以及后续的热处理,就能得到纤维。

为了实现高速纺丝,减少凝固浴对丝束的冲击,有许多对凝固浴系统改进的研究报道^[79,80]。其中,杜邦公司发明了一种液流加速器,如图 5b 所示。该加速器通过液流喷射将凝固浴加速,从而尽可能减少凝固浴流速和纺速的差距,降低凝固浴对丝束的破坏效应。在这种加速器的帮助下,目前杜邦公司的 kevlar 纺速可以达到 800m/min,而韩国晓星公司纺速据传更高达 1200m/min。

液晶纺丝的意义在于,液晶浆液、拉伸处理和低温冻结使得分子链处于取向度很高的伸直链状态,有利于成型过程中大分子的紧密堆积,减少纤维缺陷,有效地发挥了分子间较强的作用力,从而生产出具有很高机械性能的纤维。干喷湿纺法巧妙地结合了干法和湿法的特点,而且,处于流动状态的液晶浆液在喷头位置可以承受很大的拉伸,因而可以大大提高纺丝的成型速度,也能更好地控制纤维的聚集结构^[76]。

4.3 PPTA 纺丝的影响因素

在 PPTA 的液晶纺丝过程中,除 PPTA 的相对分子质量、纺丝浆液浓度、浆液温度、拉伸比等诸多因素会影响纤维力学性能外,溶解于浓硫酸中的 PPTA 会不可避免地发生降解,因此,尽可能地降低 PPTA 的降解是 PPTA 纺丝工序中的一个关键问题。影响 PPTA 降解的因素如下:

(1)硫酸浓度的影响 如果硫酸浓度低于 100%,其中含有的水分首先不利于 PPTA 的溶解,而且水分子和电离产生的自由离子会使 PPTA 分子发生分解,导致相对分子质量降低;而如果硫酸浓度高于 100%,其中存在具有强氧化性的游离态三氧化硫,它会导致 PPTA 分子链断裂,同样使 PPTA 相对分子质量降低^[81,82];

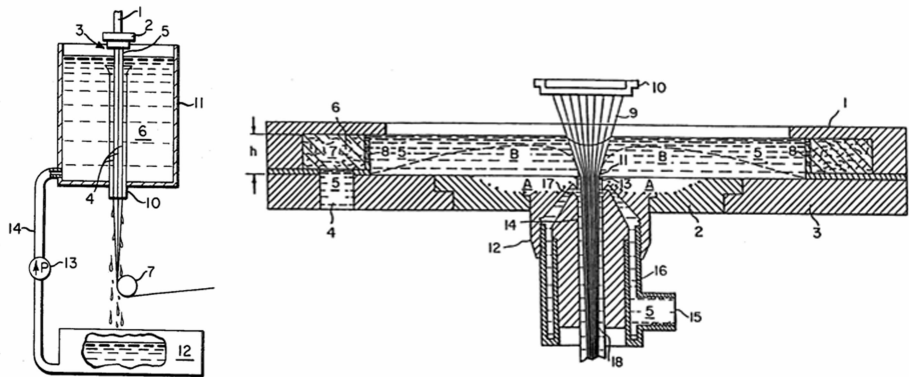


图 5 (a)干喷湿纺示意图;(b)加速器结构示意图

Figure 5 The schematic diagrams of (a) dry-jet wet spinning; (b) the coagulating bath utilizing a high mass, jetted, flow of coagulating liquid

(2)PPTA 浓度的影响 研究表明^[83],随着 PPTA 浓度的提高,PPTA 降解变慢,稳定性提高。这是因为,PPTA 与硫酸体系产生的相互作用是其降解的主要原因,PPTA 的质量分数增大,则硫酸的质量分数减小,硫酸的破坏作用变弱;另一方面,PPTA 的质量分数增大,液晶相占的比例也增大,其中的 PPTA 分子链紧密地整齐排列,降低了分子链断裂的概率,使得热稳定性提高。

其它方面如 PPTA 树脂的分子量、树脂中残留的 CaCl_2 和 NMP 等杂质、溶解温度、剪切作用等因素都会影响 PPTA 的降解,而且,随着分子量提高、杂质含量增大、温度升高、剪切作用增强,PPTA 的热稳定性会降低,降解速度变快^[84,85]。

4.4 PPTA 纺丝工业化的技术难点

(1)纺丝浆液的配制 配制合格的纺丝浆液是纺丝的前提和基础。在具体的配制 PPTA 纺丝浆液的工艺中,PPTA 需要经过和硫酸的混合、溶解、过滤、脱泡等许多步骤。对于 PPTA 和浓硫酸混合的方法,尽管 PPTA 可以被浓硫酸溶解尽人皆知,但是最优的混合方法却并不明晰。从公开的报道看,PPTA 与浓硫酸混合主要有两种方法,一是 PPTA 与浓硫酸分别计量后直接加入双螺杆中混合,然后在双螺杆剪切和加热条件下溶解。该方法简单可控,计量方便,便于连续操作。但缺点是 PPTA 需要严格干燥,否则 PPTA 会严重降解或形成凝胶;二是先将浓硫酸冷冻至凝胶状,破碎后和 PPTA 粉料混合,然后再逐步升温。随着浓硫酸的溶解逐渐将 PPTA 颗粒浸润并溶解,最终形成均匀的液晶浆液。该方法可以最大限度地降低 PPTA 的降解并减少凝胶的产生,但缺点是操作繁琐,难以连续计量,生产稳定性是个难题。

对于 PPTA 在浓硫酸中的溶解,目前广泛认可的方法是在双螺杆中溶解^[86]。但是如何确保双螺杆将 PPTA 溶解均匀而不发生明显的降解,则对双螺杆的设计和加工工艺提出了严苛的要求。其次,PPTA 的硫酸溶液是高黏度的非牛顿流体,只有在强力剪切的条件下才能实现高效率的脱泡。尽管利用真空长时间也可以实现 PPTA 纺丝液的脱泡,但是近些年利用双螺杆的强力剪切特性来脱泡逐渐成为主流。也就是说,在双螺杆挤出机中,要能够完成 PPTA 与硫酸的混合、溶解及脱泡,还要保证 PPTA 不严重降解,同时双螺杆挤出机本身不会被硫酸溶液腐蚀,这对于双螺杆挤出机的材质选择、元件设计和加工以及排列组合顺序都是严峻的挑战。

(2)干喷湿纺 如前所述,目前对于干喷湿纺的原理已经为大家广泛接受和理解,但是如何确定干喷湿纺最优的工艺条件是一个难题。除了喷丝速率、卷绕速率(牵伸比)、空气层高度、凝固浴条件(浓度、温度、流速)等众多参数外,喷丝板的设计也是一个重要的影响因素。包括喷丝板材质、喷丝孔形状设计、孔数、孔间距等。这些因素都会影响纺丝的质量,甚至会成为纺丝成败和丝束质量的主要影响因素。此外,尽管有杜邦公司设计的加速器原理作为参考,但是如何设计和纺丝工艺最匹配的纺丝加速设备并不是一

件容易的事情。

5 PPTA 的沉析洗涤和溶剂回收研究进展

5.1 PPTA 的沉析洗涤

PPTA 聚合完成后,需要将 PPTA 与溶剂等其它组分彻底分离。由于 PPTA 聚合体系中的 NMP, CaCl_2 以及生成的 HCl 均能溶解在水中,因此用水将 PPTA 树脂从聚合体系中沉析出来就成了工业生产中的首选,并利用水的洗涤作用将树脂中的杂质彻底清洗干净,即所谓的沉析洗涤过程^[87]。此外还有先利用有机溶剂沉析,然后再用水洗涤 PPTA 树脂的方法^[88,89]。利用水沉析 PPTA 的优点是方法简单,操作方便,生产成本较低。利用有机溶剂沉析 PPTA 的优点是避免引入水,降低或省去后续聚合前除水的工序,缺点是生产环境较差,对沉析设备的要求高。目前用水沉析洗涤 PPTA 树脂是主流的方法。

5.2 溶剂回收

在利用水沉析洗涤 PPTA 聚合物后得到的水溶液中含有 NMP、 CaCl_2 、HCl,以及少量低聚物,从这些混合物中回收 NMP 一方面可以大幅降低生产成本,同时也是环境保护的基本要求。这种体系下回收 NMP 主要有两种方法:(1)将洗涤液中和后,在除去 CaCl_2 或者不除去 CaCl_2 的情况下脱水,然后分离出 NMP;(2)利用萃取剂将洗涤液中的 NMP 萃取出来,然后将得到的萃取相蒸发除去萃取剂,最后对剩下的 NMP 进行精制以回收 NMP。国外关于溶剂回收的文献报道非常少,这里主要介绍国内利用水洗涤 PPTA 聚合物后的溶剂回收方法。

王永根^[90]先利用 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或者 CaCO_3 中和洗涤液中的 HCl,然后在绝对压强 3.0~5.0kPa,釜温为 70~90℃ 的情况下减压蒸馏脱水,然后将脱水后的 NMP- CaCl_2 溶液在绝对压强 0.1~1.0kPa,温度 150~200℃ 的情况下强行将 NMP 蒸馏出来,脱除 CaCl_2 ,然后再将蒸馏出来的 NMP 在绝对压强 0.1~1.0kPa,温度 70~130℃ 的情况下精制。按照该方法回收的 NMP 回收效率在 91% 以上,NMP 含水量在 100ppm 以下,能够满足聚合要求。尤秀兰等^[91,92]为了解决 NMP 与 CaCl_2 难分离的问题提出了采用二级薄膜蒸发器脱除 NMP 中的 CaCl_2 ,该方法适合工业化连续操作。张浩等^[93]也采用了类似的方法,只不过对蒸发器做了一定改进。

苟梁武^[94]为了解决 NMP 与盐一起精馏时盐容易析出堵塞管道,使设备不能连续运转的问题,设计了全新的精馏塔系统,能够有效缓解堵塞问题,而且 NMP 回收效率高,虽然该体系中的盐为聚苯硫醚生产中生成的 NaCl,但对 PPTA 聚合用溶剂回收同样具有指导意义。

李磊等^[95]利用氯仿萃取洗涤液,得到的萃取相利用常压精馏塔在塔釜温度为 70~150℃ 时将 NMP 蒸出,然后将 NMP 粗品送入减压精馏塔精制,塔釜温度为 100~150℃,塔釜压力为 -70kPa 至 -100kPa,萃余相通过气提的方式回收其中的水分进行 PPTA 的重复洗涤,得到的 CaCl_2 能够重新用于聚合。江志荣^[96]、王典新^[97]也都采用了类似的方法。

由于使用的萃取剂需要被蒸发,需要消耗大量热量,Lee 等^[98]选用了比 NMP 沸点更高的有机溶剂来萃取 NMP 水溶液,这样萃取剂就不用被蒸发,能够减少 PPTA 纤维生产过程中的能耗。但是该方法极易造成萃取剂的变质和污染。

5.3 PPTA 沉析洗涤及溶剂回收工业化生产的难点

用水沉析洗涤 PPTA 聚合物虽然方法简单,但是从生产全流程来考虑,该工序的要求实际非常高,甚至是非常苛刻的。因为 PPTA 聚合物洗涤时如果用水量太大会导致随后的溶剂回收出现严重的问题,比如萃取剂用量过大,能耗严重。而用水量太小,会导致 PPTA 聚合物洗涤不干净,这又会严重影响纺丝的质量。目前常用的洗涤设备是连续逆流洗涤机。该设备虽然操作简单,自动化操作,但是在用水量尽可能少的前提下将 PPTA 洗涤干净,还是需要在设备的设计及运行工艺参数上进行深入的研究。

对于 NMP 的两种回收方法,都各自存在显著的缺点。直接精馏(蒸馏)法最显著的问题是 NMP 与

CaCl_2 难分离,当 NMP 逐渐被蒸出时, CaCl_2 的浓度不断升高,直至体系呈浆糊状, CaCl_2 的析出会堵塞管道,设备安全隐患大。而且 NMP 在有 CaCl_2 存在时沸点会大幅升高,即使在减压的条件下也难以将 NMP 全部蒸出,升高温度虽然可以加强 NMP 的分离,但是高温下 NMP 易分解,导致 NMP 回收效率降低。而利用萃取法回收 NMP 时,需要大量使用低沸点的萃取剂。而且经过萃取后得到的 CaCl_2 水溶液需进行气提以回收其中残留的萃取剂,否则将产生大量的工业废水,环保压力非常大。另外,使用氯仿作为萃取剂时,由于氯仿易分解,生成的 HCl 对设备腐蚀性很大,需加入酸吸收剂来缓解 HCl 的腐蚀^[99]。但是酸吸收剂的加入会使分离回收更加复杂;如果加碱中和,一来在非水介质中中和效果不佳,二来氯仿在碱高温催化作用下更容易分解。文献中也有采取电渗析等方法先除盐后分离回收的报道,但是电渗析除盐效果不佳,而且析出的盐会堵塞分离膜,难以实现工业化连续生产。

为此,本研究团队开发了一个新的溶剂回收方案^[100]。即通过萃取剂直接萃取聚合后物料中的溶剂,然后再分离溶剂和萃取剂,这样可以免去水的加入,而且萃取剂用量可以明显减少。但是该方法不利于去除反应产生的 HCl ,将其用于工业生产还需要改进完善。

通过以上介绍可以看出,对位芳纶纤维经过 40 多年的发展,在相关基础理论及关键技术原理上已经比较清楚,但是芳纶纤维的生产流程长,需要经过聚合-洗涤-回收及纺丝等多个工序,而每个工序又由多个相互影响的子工序组成,尤其是聚合和回收是一个循环的流程,相互影响,任何一个环节出现问题都会导致整个生产线停工,所以要想实现芳纶纤维稳定连续的规模化生产,就必须有一个系统的设计方案,而且要彻底解决每一个环节的出现的问题,比如设备的设计及稳定运行的问题,工艺参数与设备的匹配问题等。

此外,在芳纶纤维的生产设计方案中,对外界环境的影响必须给予充分的重视。比如环境湿度的影响。湿度除对聚合会产生严重影响外,还会对 NMP 精馏脱水, CaCl_2 干燥,浓硫酸浓度,PPTA 干燥等诸多方面产生显著的影响。这些细节的影响必须在设计阶段就有全面的考虑和必要的应对措施。否则,许多看似无关紧要的因素都有可能生产不稳定,甚至导致生产失败。

6 细旦化 PPTA 纤维研究的进展

目前商品化的 PPTA 纤维直径都在微米或几十微米,而生产更细的 PPTA 纤维将大大扩展芳纶纤维的用途。随着 PPTA 纤维细旦化,纤维表面积会大幅增加,这会大幅提高纤维与其它材料的复合性能;细旦化的 PPTA 纤维也会更柔软,在防护能力相近的情况下由其制成的防护服会更贴身,穿着更舒服。因此,在芳纶长丝之外,还有几种更细的 PPTA 纤维得到深入研究并商品化。而近些年随着纳米技术的发展,对纳米和亚微米尺度的 PPTA 纤维的制备方法的研究也已开始有人涉及,并表现出潜在的巨大应用价值。

6.1 PPTA 浆粕

PPTA 浆粕(PPTA-pulp)是 PPTA 纤维问世后推出的一种差异化产品,其具有与 PPTA 相同的化学结构,因此也保留了 PPTA 纤维如耐热、耐磨等绝大部分优良的性能,但由于其成型工艺与 PPTA 长丝不同,因此又具备一些区别于 PPTA 长丝的结构性能特点^[101]。与 PPTA 长丝相比,PPTA 浆粕表面毛羽丰富,微纤丛生,纤维表面相当粗糙,并且沿轴向劈裂,转变为原纤化程度很高的原纤丝。这使得 PPTA 浆粕的比表面积达到 $7\sim 11\text{m}^2/\text{g}$,是长丝的十倍以上。浆粕纤维的直径和长度呈一定的分布,平均长度为 $2\sim 4\text{mm}$,长径比为 $60\sim 120$ ^[102]。此外,PPTA 浆粕表面的氨基含量是 PPTA 长纤的十倍以上,能够在浆粕表面和酰胺类的复合树脂基体之间形成氢键,具有很好的亲和性,从而增强其与基体的复合效果^[103,104]。

PPTA 浆粕一般是 PPTA 纤维经过原纤化处理后得到。原纤化过程分为皮层剥落、逐步剥离、纵向劈裂和进一步解离四个阶段^[105],产生的原纤丝的尺寸从几十纳米到几百纳米不等。由于通过 PPTA 长

丝来生产浆粕的方法生产流程长,数十年来一直有研究尝试用其它更简单的方法生产 PPTA 浆粕,比如液晶纺丝切割法^[106]、低温溶液直接缩聚法^[107,108]、半连续法^[109]等,但是这些方法因为各自存在的缺点至今没有能够实现工业化生产。

6.2 PPTA 沉析纤维

沉析纤维(fibrid)外形上既像纤维又像薄膜,表面粗糙,形态柔顺,厚度为一至几个微米,长度从几十微米到数毫米不等^[110]。PPTA 沉析纤维是在强烈搅拌的 PPTA/H₂SO₄ 稀溶液中加入大量凝固剂,或者是将稀溶液注入到高速搅拌的凝固浴中沉析而成。随着剪切速率,聚合物浓度以及凝固浴的性质改变,其厚度、长度、粘合性能等将发生改变^[111]。目前 PPTA 沉析纤维多用于造纸工业。研究表明,PPTA 沉析纤维添加到芳纶纸或复合材料中可显著提高纸张及复合材料的强度和撕裂性能,另外还能够改善电绝缘性、化学稳定性和耐辐射性等。

日本的 Mitsui 等^[112]用自制的 PPTA 沉析纤维制备了云母纸,并测试了沉析纤维和云母纸的热性能、介电强度等,这种云母纸可以显著改善热电阻并具有较好的耐反复弯曲性,尤其适用于高电压的旋转电机的绝缘系统。Zhang 等^[113]运用扫描电子显微镜和原子力显微镜观察 PPTA 沉析纤维的形貌,并测定了沉析纤维之间以及沉析纤维和 PPTA 纤维之间的粘附力。结果显示,沉析纤维之间的粘附力远大于沉析纤维与 PPTA 纤维之间的粘附力,这解释了沉析纤维良好的黏合性是赋予芳纶纸优异机械性能的关键。

与间位芳纶相比,对位芳纶溶解性差,因此研究对位芳纶沉析纤维的文章要少很多。尤秀兰等^[102]提出了一种新的制备方法,即通过将 PPTA 的浓硫酸溶液直接注入高速搅拌的丙三醇或丙三醇/水组成的凝固液中得到。研究了沉析过程中的工艺参数的影响,对成型机理做了初步探讨。结果表明,PPTA 沉析纤维的最终长度受到剪切速率、凝固浴的扩散速率、液滴的初始尺寸、浆液与凝固液黏度比等因素的影响。

而帝人公司的专利^[110]则提出一种特殊的制备工艺,即通过往低温缩聚溶液中添加沉淀剂直接沉析而得到纤维,类似于工业上间位芳纶沉析纤维的生产方法。具体方法是首先低温缩聚合成 PPTA 纺丝原液,其中聚合物浓度为 2~6% (wt),再使用已知的制造间位芳纶沉析纤维的传统方法将上述纺丝原液沉析转化为 PPTA 沉析纤维。

以对位芳纶纤维为原料制备的对位芳纶纸基材料,具有质量轻、强度高、韧性大、耐高温以及绝缘性好的特性,在蜂窝结构材料、高精度过滤材料及高温绝热材料等领域得到了广泛应用^[114]。对位芳纶纸基材料是指将对位芳纶短切纤维和对位芳纶浆粕纤维或对位芳纶沉析纤维按照造纸湿法成型的原理抄造成纸,再经过热压成型制得的复合材料。目前,国内对于 PPTA 浆粕纤维研究较多,而对 PPTA 沉析纤维这种新型化学纤维的性能研究报道较少^[115]。在芳纶纸基材料中,对位芳纶沉析纤维作为填充物和粘结纤维,在高温高压的热压过程中塑性形变,粘结自身和对位芳纶短切纤维,共同形成类似钢筋混凝土的结构,从而赋予纸基机械结构和整体强度^[116]。

6.3 PPTA 纳米纤维

对 PPTA 纳米纤维的研究报道是近几年的事情。综合公开报道,目前制备 PPTA 纳米纤维的方法有三种。

6.3.1 化学解离法 Kotov^[117]首先提出了通过添加强碱 KOH,在二甲基亚砷溶液中将 PPTA 纤维解离成纳米尺度的纤维。这种方法制备 PPTA 纳米纤维的优点是纤维尺寸可控,分布均匀。而且因为化学反应将 PPTA 酰胺键上的氢夺走,所以纤维表面带有负电荷。用层层静电吸附自组装的方法可以将这种纳米纤维制备成力学性能优异的纳米薄膜。其中 PPTA 纳米纤维和聚氧乙烯(PEO)自组装薄膜已经被证明在锂离子电池隔膜领域有巨大的潜在应用价值。其中 PEO 作为离子导通介质可以大幅提高隔膜的电导率^[118],而 PPTA 纳米纤维网络可以抑制 PEO 的结晶,同时 PPTA 纤维优异的力学性能可以避免锂盐形成的枝晶刺穿薄膜^[119]。因此 PPTA 纳米纤维和 PEO 自组装膜具有高模量、高离子传导率、优

异的柔韧性和热稳定性等一系列优良性能,有望解决目前锂离子电池用烯烃隔膜容易着火的缺点。如果将这种纳米纤维与石墨烯共沉淀,则可以得到力学和热稳定性性能优异的薄膜复合材料^[120]。将这种 PPTA 纳米纤维功能化的石墨烯作为增强材料加入到 PMMA 中,可以显著提高其力学性能和抗紫外老化性能。化学解离法制备 PPTA 纳米纤维的缺点是化学反应时间长,且只能在低浓度条件下反应,效率低下。

6.3.2 静电纺丝法 静电纺丝法是近些年制备聚合物纳米纤维或薄膜常用的方法。将聚合物溶液或熔体在静电作用下进行喷射拉伸而获得纳米纤维。由于 PPTA 溶解性差只能溶于强酸介质中,所以关于 PPTA 静电纺丝的报道很少见。

Srinivasan 等^[121]将传统的静电纺丝设备进行改进,将电极改装成凝固浴槽(如图 6 所示)。纺丝时,将 PPTA 硫酸溶液在电场作用下高压喷射到凝固浴中固化得到纳米或亚微米直径的纤维。

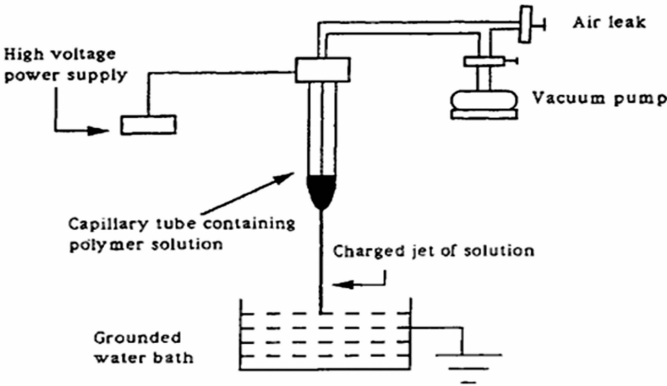


图 6 制备 PPTA 纳米纤维的静电纺丝设备示意图
Figure 6 The electrostatic spinning of PPTA nano fiber

6.3.3 表面活性剂法 这是本研究团队首先发明的一种制备 PPTA 纳米纤维的方法^[122]。在近些年深入研究液晶流变学等基础理论的基础上^[123~127],提出并实现了对 PPTA 分子链聚集的有效控制。该方法是在 PPTA 聚合过程中加入表面活性剂,随着 PPTA 分子链的增长,对 PPTA 分子的聚集进行控制,随后在其它手段(如非水沉淀剂和高速剪切分散)的辅助作用下,可以制备出尺寸均匀,直径在纳米和亚微米尺度可调的芳纶纤维,如图 7 所示。将 PPTA 纳米纤维抄制成薄膜,表现出优异的力学性能,热稳定性及电子导通性能,有望在芳纶蜂窝纸、锂离子电池隔膜等领域得到应用^[128~130]。

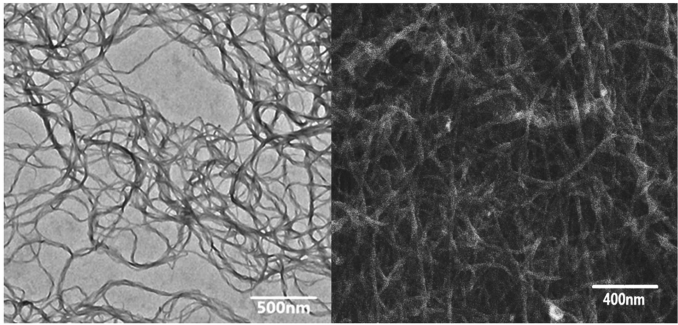


图 7 芳纶纳米纤维的 TEM 和 SEM 图
Figure 7 TEM & SEM images of PPTA nano fiber prepared by surfactant method

7 结 语

如上所述,PPTA 纤维的批量稳定生产既有技术上的挑战,也有许多非技术上的挑战和难题,只有在技术、设备、系统方案、资金、人员等诸多因素均充分具备的条件下才能够实现 PPTA 纤维国产化的真正突破。国内科技界和产业界对此已付出了巨大的代价,进行了长期坚持不懈的研究和探索,积累了大量宝贵的经验和知识。这些工作为国内 PPTA 纤维的工业化奠定了坚实的基础。但真正实现具有国内自主知识产权 PPTA 纤维的工业化仍需要大量艰苦细致的探索和努力。目前,PPTA 纳米纤维的研究进展虽然不像石墨烯等其它纳米材料得到广泛的关注,但是其一旦突破将会产生巨大的社会和经济效应,需要给予充分的重视。

致谢 感谢清华大学化工系高分子研究所周其庠教授、王晓工教授对本文提出的宝贵建议;感谢山东万圣博科技股份有限公司对本团队研究提供的大力支持。

参考文献:

[1] Yang H H. Aromatic High-strength Fibers. New York; Wiley; 1989.

[2] Garcia J M, Garcia F C, Serna F, de la Pena J L. Progress in Polymer Science. 2010,35: 623.

[3] Ehlert G J, Sodano H A. J Intelligent Mater Systems and Structures, 2014, 25(17): 2117.

[4] Zhu X L, Yuan L, Liang G Z, Gu A J. J Mater Chem A, 2014, 2: 11286.

[5] Sainsbury T, Erickson K, Okawa D, Zonte S, Frechet J M J, Zettl A. Chem Mater, 2010, 22: 2164.

[6] 俞波.合成技术及应用,2005, 20(2): 22.

[7] 俞波.合成技术及应用,2005, 20(3): 20.

[8] 俞波.合成技术及应用,2005, 20(4):33.

[9] 陈超峰,王凤德,彭涛. 化工新型材料,2010, 38(6): 1.

[10] 罗益锋,高科技纤维与应用,2002, 27(3): 1.

[11] 孔海娟,张蕊,周建军,马禹,滕翠青,余木火. 中国材料进展,2013, 32(11):676.

[12] 刘兆峰,曹煜彤,胡盼盼,张 浩,周助胜,吴清基,杨拯. 高科技纤维与应用,2012, 37(3):1.

[13] 罗益峰. 高分子通报,1990(3): 149.

[14] 罗益峰. 化工新型材料,1986(3): 1.

[15] Mera H, Takata T. High-performance fibers, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 2012, 17:573.

[16] 周其庠,姜凯,王慧芬,刘德山,赵安赤,洪炜. 合成纤维工业,1982,2:23.

[17] 周其庠,姜凯,王慧芬,刘德山,赵安赤,洪炜. 合成纤维工业,1982,4:31.

[18] 洪炜,宋杰明,褚凤奎,周其庠. 合成纤维工业,1985,6:15.

[18] 周其庠,王晓工,洪炜,刘德山,潘智存. 高分子学报,1987,6:427.

[19] Zhou Q X, Wang X G, Liu D S, Fan K C, Wang H F. Chinese J Polym Sci,1987, 5(2):95.

[21] 刘德山,范奎城,李金峰,管爱国,周其庠. 合成纤维工业,1989,12(2):27.

[22] 潘智存,黄健,杨毅,周其庠. 合成纤维工业,1985,4:12.

[23] 范奎城,潘智存,周其庠. 高分子材料科学与工程,1985,2:54.

[24] 毛智彪,蔡丽英,刘德山,周其庠. 产业用纺织品,1988,S1:61.

[25] 潘智存,范奎城,顾军,刘群,周其庠. 合成纤维工业,1989,12(3):34.

[26] 刘德山,潘智存,周其庠,毛智标,蔡丽英. 高分子材料科学与工程,1992,5:52.

[27] 毕冬冬,潘智存,刘德山,周其庠. 高分子学报,1991,1:64.

[28] 于燕生,周其庠,赵安赤,刘德山. 高分子材料科学与工程,1989,5:10.

[29] 刘德山,王慧芬,付清红,刘永明,刘军晓,周其庠. 高分子材料科学与工程,1989,2:35.

[30] 刘德山,王晓工,谷立广,陈鸣飞,周其庠. 合成纤维工业,1990,13(3):43.

[31] 傅清红,刘德山,周其庠. 合成纤维工业,1990,13(1):25.

[32] 单国荣,潘智存,王慧芬,刘德山,周其庠. 功能高分子学报,1996,9(2):272.

[33] 单国荣,潘智存,王晓工,刘德山,周其庠. 高分子学报,1997,1:25.

[34] 单国荣,潘智存,贺玉斌,王晓工,刘德山,周其庠. 高分子材料科学与工程,1997,13(6):56.

- [35] 戴彪,王晓工,高彦芳,周其庠,刘德山. 高分子材料科学与工程,2000,16(3):98.
- [36] Kolon Industries Inc. EP,316486 A1. 1987.
- [37] Teijin Limited. USP 4172938. 1979.
- [38] 刘雄军,余万能,何晓东. 合成纤维工业,2006, 29: 52.
- [39] Hearle John W S. High performance fibers. England: Woodhead Publishing Ltd, 2001: 23.
- [40] Higashi F, Goto M, Nakano Y, Kakinoki H. J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1980, 18(3): 851.
- [41] E. I. Du Pont De Nemours And Co. USP 4009153. 1975.
- [42] 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.
- [43] Park K H, Watanabe S, Kakimoto M, Imai Y. Polym J, 1993, 25(2): 209.
- [44] Kang S J, Hong S I, Park C R. J Appl Polym Sci, 2000, 77(6): 1387.
- [45] 宋才生,王牲,温澄濂,王来义,彭金林. 江西师范大学学报(自然科学版), 1987, 2: 51.
- [46] 宝净生,徐朝传,顾菊英,郭可珍. 合成纤维工业, 1984, 6: 14.
- [47] Bair T I, Morgan P W, Killian F L. Macromolecules, 1977, 10(6): 1396.
- [48] Dupont. USP 3869429. 1972.
- [49] 戴信飞. 聚对苯二甲酰对苯二胺三元共缩聚改性研究. 上海: 东华大学硕士学位论文, 2004.
- [50] Akazo N V. USP 1547802, 1976.
- [51] Bao J S, You A J, Zhang S Q, Zhang S F, Hu C. J Appl Polym Sci, 1981, 26(4): 1211.
- [52] 王睦铿. 化工新型材料, 1988, 06: 10.
- [53] 骥国龙,王嘉骏,冯连芳,朱福和. 合成技术及应用,2009, 23: 1.
- [54] 杨拯,曹煜彤,潘婉莲,陈蕾,诸静,刘兆峰. 合成纤维, 2006, 12:34.
- [55] Savinov V. RU 2057766, 1997.
- [56] 东华大学,中国石化仪征化纤股份有限公司. 中国,1546552. 2005.
- [57] 李繁亭,隆宇宁,王曙中. 中国纺织大学学报, 1986, 12: 69.
- [58] 陈懿,宋才生. 高分子材料科学与工程,1998, 14: 51.
- [59] 孙力力,许甲,罗文,郭澄龙,庾新林,王晓工. 高分子学报,2012, 01: 70.
- [60] 清华大学. 中国,CN102153745A,2011.
- [61] Choe W J, Chung H K, Kolon Inc, Rhim M S. WO, 1997016596. 1995.
- [62] Kolon Industries, Inc. EP, 0511753A2. 1992.
- [63] 尤秀兰,傅群,刘兆峰,胡祖明. 东华大学学报(自然科学版), 2005, 31(2):9.
- [64] 王晓工. 高分子量聚对苯二甲酰对苯二胺的合成和增溶机理研究. 北京: 清华大学硕士学位论文, 1984.
- [65] 尤秀兰,刘兆峰,曹煜彤,胡祖明. 东华大学学报(自然科学版), 2004, 30: 101.
- [66] 郭澄龙,许甲,王力慧,庾新林,王罗新. 有机化学,2014, 34: 1132.
- [67] 中国神马集团有限责任公司. 中国,CN101550233B,2009.
- [68] Du Pont. USP 3850888. 1972.
- [69] Du Pont. USP 3884881. 1973.
- [70] 中蓝晨光化工研究院有限公司. 中国,101195681A,2008.
- [71] 化学工业部成都有机硅应用研究技术服务中心. 中国,1048710A,1991.
- [72] 山东万圣博科技股份有限公司,清华大学. 中国,103059290B,2013.
- [73] 赵择卿. 华东纺织工学院学报. 1982(2):30.
- [74] 高涛. 合成纤维,1983,6:000.
- [75] Du Pont. USP 3767756. 1973.
- [76] 管宝琼. 合成纤维, 1979, 1: 28.
- [77] 张树范,胡汉杰. 高分子学报, 1979, 4: 250.
- [78] Du Pont. USP 3767756-A, 1973.
- [79] E. I. Du Pont De Nemours And Company. EP0934434B1,2003.
- [80] Kolon Industries, Inc. WO, 2009145446A1, 2009.
- [81] 杨拯,吴清基,胡盼盼,刘兆峰. 合成纤维, 2010, 04: 14.
- [82] 吴卫清. 江苏纺织,2010,42.
- [83] 曹煜彤,车明国,于俊荣,胡祖明,刘兆峰. 东华大学学报(自然科学版), 2008, 34: 660.
- [84] 楼银香,张盛庆,宝净生. 化学通报, 1982, 7: 395.

[85] 丁秀臣,陈蕾,于俊荣,诸静,胡祖明. 合成纤维, 2008, 8: 15.

[86] Teijin Twaron BV. EP1650251A1, 2006.

[87] Vollbracht L, Veerman T J. USP 4308374, 1981.

[88] 王睦铿. 化工新型材料, 1988(6):10.

[89] 睦伟民,黄南熏,钱为农,陈寅生. 纺织特品技术, 1985(6):50.

[90] 常熟市贝斯特皮革有限公司. 中国,1810851A. 2006.

[91] 常熟市贝斯特皮革有限公司,上海艾麦达化纤科技有限公司. 中国,101289548A. 2008.

[92] 常熟市贝斯特皮革有限公司,上海艾麦达化纤科技有限公司. 中国,201089749Y. 2008.

[93] 苏州兆达特纤科技有限公司. 中国,101805456A. 2010.

[94] 苟梁武. 四川轻化工学院学报,2003, 16(3):60.

[95] 中国神马集团有限责任公司. 中国,200810049482.4. 2009.

[96] 中国石油化工股份有限公司,中国石化仪征化纤股份有限公司. 中国,102115454A. 2011.

[97] 烟台氨纶股份有限公司. 中国,101457414A. 2009.

[98] Phillips Petroleum Company. USP 4859781. 1989.

[99] Rodini D J. USP 4980031. 1990.

[100] 山东万圣博科技股份有限公司,清华大学. 中国,CN102634011B,2012.

[101] 王曙中. 高科技纤维与应用,2009, 34(4):15.

[102] 尤秀兰. PPTA 浆粕的制备及其成形机理的研究. 上海:东华大学博士学位论文,2004.

[103] Merriman E A. Tappi J, 1984, 67(8):66.

[104] 王曙中,李灵,肖若鉴. 材料工程,1983, 3:45.

[105] 黄毅汪,王宜,姚运振,王厚林,胡健. 高分子材料科学与工程,2012, 28(4):84.

[106] Dupont. USA, US4836507. 1989-06-06.

[107] 褚凤奎,范奎城,刘德山,周其庠. 合成纤维工业,1990,13(5):61.

[108] 范奎城,褚凤奎,周其庠,刘德山. 合成纤维工业,1995,18(1):27.

[109] 东华大学. 中国, 1401682, 2003.

[110] 帝人特瓦隆有限公司,中国,CN 1890432A. 2007.

[111] Yao L, Kim K, Kim J. Fibers and Polymers, 2012, 13(3): 277.

[112] Mitsui H,Inoue Y,Seino S, Ohta S. Transantions on Electrical Insulation, 1983, 18(6):651.

[113] Zhang S F, Zhang M Y, Li K C. Polym Bull, 2010, 66(3):351.

[114] 陆赵情,江明,张美云,宋顺喜,杨斌. 高分子材料科学与工程,2015, 31(2):88.

[115] 江明,张美云,陆赵情,刘俊华,杨斌. 中国造纸,2014,33(3):22.

[116] 陆赵情,江明,张美云,宋顺喜,杨斌. 中国造纸,2014,33(8):21.

[117] Yang M, Cao K, Sui L, Qi Y, Zhu J, Waas Anthony, Arruda Ellen M, Kieffer John, Thouless M D, Kotov Nicholas A. Acs Nano, 2011, 5(9): 6945.

[118] Kuribayashi I, Yamashita M, Muraoka S, Nagasawa K. J Power Sources, 1995, 63:121.

[119] Tung S O, Ho S, Yang M, Zhang R L, Kotov N A. Nature Comm, 2015, 6.

[120] Fan J C, Shi Z X, Zhang L, Wang J L, Yin J. Nanoscale. 2012, 4(22):7046.

[121] Srinivasan G, Reneker D H. Polym International, 1995, 36(2):195.

[122] 清华大学,山东万圣博科技股份有限公司. 中国,CN104403119A. 2015.

[123] Han W H, Zhao T Y, Wang X G. Polymer, 2015, 57:150.

[124] Zhao T Y, Wang X G. J Chem Phys, 2014, 140(18):184902.

[125] Zhao T Y, Wang X G. J Chem Phys, 2013, 139(10): 104902.

[126] Zhao T Y, Wang X G. J Chem Phys, 2013, 138(2): 024910.

[127] Zhao T Y, Wang X G. J Chem Phys, 2011, 135(24): 244901.

[128] Jiang W, Liu Z H, Kong Q S, Yao J H, Zhang C J, Han P X, Cui G L. Solid State Ionics, 2013,232: 44.

[129] Sumitomo Chemical Company, Limited. EP 0757071B1, 2003.

[130] Kobayashi T, Kimura N. JP 2005-159283A, 2005.

Recent Progress of Mass Production of Poly(*p*-phenylene terephthalamide) Fiber

TUO Xin-lin* , LI Jing-long, YAN Hong-cheng, XU Jia, LUO Wen, GUO Cheng-long, SUN Li-li

*(Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Key Laboratory of
Advanced Materials (MOE), Tsinghua University, Beijing 100084, China)*

Abstract: Poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA) Fiber is widely used for its excellent mechanical properties, thermal stability, etc. However, this magic fiber has not been realized mass production in China due to various difficulties. This review focuses on the characteristics and technical challenges of low temperature polycondensation, liquid crystal spinning and solvent recycling for mass production of PPTA fiber. Further, the development of the research on the thinner PPTA fiber especially the PPTA nano-fiber is briefly commented.

Key words: PPTA fiber; Polymerization; liquid crystal Spinning; Solvent recycling; Nano-fiber