

芳纶纤维

Keular



华东纺织工学院

芳 纶 纖 維

(专 辑)

江苏工业学院图书馆
藏书章

华东纺织工学院芳纶科研组编译

1980

前 言

随着航空、导弹、宇航事业的不断发展，对于具有高强度、高模量耐高温等性能极好的特种纤维要求也日益迫切。而Kevlar纤维的开发，则是七十年代以来最为引人注目的特种新型纤维。此种纤维不仅具有独特优越的性能，对现代工业和科学发展需要有着重要的用途，而且此种纤维所采用的液晶纺丝技术能促进合成纤维新工艺发展，因此Kevlar纤维的开发已经引起各国的普遍注意。

在我国为满足四个现代化发展的需要，对高强度芳香族聚酰胺纤维（Kevlar纤维）工业化的生产十分迫切，为此各有关单位已进行了多方面的基础理论和产品的研制工作，并取得了可喜成绩。

为配合我国对Kevlar纤维迅速发展的需要，努力赶超国际先进水平，我们特编译《Kevlar纤维专辑》，着重介绍了近期生产技术，物理、化学性质等综合性的评述，作较全面的介绍，以提供有关专业同志参考。

由于我们水平有限，时间仓促，编译中难免有缺点错误之处，希予指正。

华东纺织工学院芳纶科研组编译

1980年

目 录

前 言

一、Kevlar 49 纤维的物理化学性质	(1)
二、高强度合成纤维生产和应用的评述	(20)
三、对位结构芳香族聚酰胺的溶解动力学	(42)
四、聚对苯酰胺各向异性溶液流动时的光学效应	(45)
五、全芳香族聚酰胺的聚合纺丝及其纤维性能评述	(48)
六、空气层纺丝	(65)
七、全芳香族聚酰胺的结构和性质	(78)
八、聚(对一苯二甲酰对苯二胺)纤维的动态力学性质	(88)
九、聚(对一苯二甲酰对苯二胺)结晶在薄膜中的 单平面取向及其对机械性能的影响	(103)
十、制造高性能涂层织物的芳香族聚酰胺纤维	(118)
十一、非水界面缩聚合成芳香族共聚酰胺	(134)

Kevlar 49 纤维的物理化性学质

摘 要

高强力、高模量的Kevlar49纤维由于它的优良性质，至今已被广泛地使用。本文主要讨论这种工业纤维基本物理化学性质。它是一种具有高结晶度的伸展链聚合物（聚对苯二甲酰对苯二胺）。广泛分析指出，这种物质批与批之间的组成是相当均匀的，杂质的含量是低的。此纤维在吸收水分上是可逆的。吸水程度与灰分的含量有关。众所周知的Kevlar49纤维与紫外光的相互作用可用光谱分析的方法阐明，而各种热分析技术证明了该种纤维的热稳定性。

引 言

Kevlar49是一种具有高模量、高抗张强度的有机芳香族聚酰胺纤维。由于它从宇宙服到飞机的结构部件都具有广泛地应用范围，因此已变得十分普及。Kevlar49由于它的优良性质——化学稳定性、比重轻、强度高，常常被人们所采用。

本文所讨论Kevlar纤维的基本物理化学性质，主要引证了在Lawrence Livermor实验室（LLL）和Bendix公司所进行的研究工作。我们将工业生产纤维和其他实验室制造的聚合体的

研究区别开来，这种实验室制造的聚合物与工业纤维可能是由不同的材料组成的。本文叙述这种纤维的化学性质、晶体结构以及它的光谱、热和表面特性和耐久性。本文还涉及Kevlar49纤维的机械性质和具有低模量而化学性质相似的Kevlar29纤维的性质。

实 验

绝大多数实验中采用的是复丝。Kevlar49纤维的试验以织物形式进行。所有测试以前，纤维在真空中于13帕和50℃下干燥16小时。除非另有说明。为了逐批料进行比较，我们采用的试样是由杜邦公司供应我们的同一批纤维筒管或单匹织物。

元素分析

进行碳、氢和氧元素分析是采用Perkin—Elmer240型元素分析仪。灰分含量的测定是用6—10g干燥的纤维。将此纤维样品放在马福炉中的瓷坩锅内，马福炉内以极慢的速度通入氧气，致使样品灰化而不失散。开始在室温下，接着以每小时60℃的速度加热至650℃，并于650℃下保温4小时，冷却和称重后，将此灰分重新加热至650℃静置片刻，核对重量，当恒重后，按原来干重的百分比记录灰分的含量。

灰分中硫酸盐含量通过溶液化学的方法来测定。它采用过氯酸铅和选择离子的电极的电位滴定来进行。此纤维的痕量元素分析是用Jarrell—Ash光谱仪的发射光谱法来进行。纤维在氧弹中氧化后，灰分溶于硝酸中，将此溶液吸入 Ga_3O_3 底基中，用发射光谱进行分析。通过纤维样品在氧弹中氧化和使用Cotlove氯量计进行电位滴定能确定总含氯量。用X—射线荧光分析来测定磷的含量。

痕量元素分析的另一种方法是火花源质谱法。它是采用一个辐射频率、高电压火花源连接联合电子工业股份有限公司出品的 MS—702 型双聚焦质谱仪来进行分析的。用照相底片作为一个离子检测器，由质谱仪检出的 m/e (质量/电荷) 值为 8—280。火花源质谱光谱对于痕量物质的鉴定是非常灵敏的。所以处理样品时，要求十分小心，以避免样品的沾污。

x—射线衍射

室温下，5cm 的真空照相机中我们得到了 X—射线衍射图。在 10 千伏和 16 毫安下，Kevlar 49 长丝直接放在 10 或 25mm 小孔上面，小孔在 CuK_α 射线的通道中，其波长为 $1.5418 \text{ \AA}$ 。校准照相机的距离为 47.602mm。射线图被摄于底片。曝光后，对准衍射图象的弧形中心位置，用显微光度计确定衍射强度。

光 谱

将粉状 Kevlar 49 纤维在 KBr 中制成压片，用 Beckman IR8 型分光光度计记录了 90/cm 处的透射的红外光谱。纤维在 -196°C 液氮中用球膜振荡器来粉碎。纤维绕在 KRS—5 晶体周围籍助于内反射的方法记录完整纤维束的光谱。

Cary 14 分光光度计被用于得到 Kevlar 49 纤维的荧光和激发光谱。为了发射荧光光谱，非扫描激发波长为 370nm。用计算机将 16 张光谱平均，对于激发光谱的非扫描波长是使用 490nm，同样 16 次扫描被平均化。对于所有光谱，纤维相对于检测器的狭缝，水平排列比垂直排列产生较小的散射，同时产生较强烈的信号。四个检测器的狭缝调节到 8mm 而使用。

纤维表面的测定

纤维表面最初几个原子层是采用 Hewlett—Packard ESCA (化学分析电子散射) 光谱仪，由 x 射线光电光谱进行研究的。

存在于纤维表面最初几层各个元素近似的原子百分浓度，可由生成的ESCA光谱获得。

含湿量

将纤维暴露于一定相对湿度(R.H)湿空气下，通过暴露前后在分析天平上的称重可以确定纤维的含湿量。无浆织物（从纱织成的）的含湿量是在杜邦公司ESC固体湿度分析仪（26—321 A型）测定的。我们用硫酸的标准溶液来构成湿度室（10%，2%，45%和65% R.H）。用过氯酸镁作干燥剂使R.H近似于0%。控制室的湿度条件为RH50%。

热测定

纤维束的热焓转变是用杜邦公司900型差示扫描量热仪来测定的。大多数情况下，使用0.25升/分纯氮，少数情况使用0.25升/分空气，加热速率为5℃/分—20℃/分。

热失重分析是在杜邦公司950型仪器上进行的。其加热速率从2℃/分—30℃/分的范围内，氮载气的气流速度采用40升/分。

我们用杜邦公司490型热机械分析仪(TMA)来测定纤维束纵向尺寸的变化与温度的函数关系。加热速率为15℃/分，每12.7mm长Kevlar49纤维（380H）负载5克重量，相当于张应力约0.07帕。

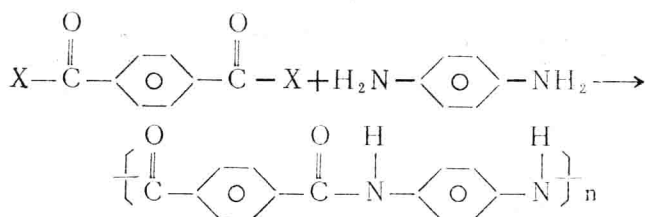
质 谱

质谱分析是在Consolidated Electrodynamics股份有限公司110型质谱仪上进行的。在等速升温条件下，用一个直接探针固体嵌入体系，分析Kevlar49纤维试样。从50℃到400℃光谱图被记录下来。

结果和讨论

化学结构

Kevlar49纤维通过化学分析、X—射线结晶学和红外光谱鉴定,确证是聚对苯二甲酰对苯二胺(PPA)。湿化学分析已证明此纤维是由对苯二甲酸(或大多数是它的氯代衍生物)和对一苯二胺连结的产物所组成。



Kevlar49的聚合物可由对一苯二甲酰氯与对苯二胺在适当溶剂中聚合而制得的。聚合物溶于硫酸，由聚合体的各向异性溶液用干喷湿纺法制得纤维长丝。再用硫酸钠溶液洗涤、中和以除去硫酸。

元素分析

表 1 列出了累积五年以上的五批丝和第三批织物的碳、氢、氮和灰分的分析数据。分析结果与PPT理论组成十分一致；正象用标准偏差大小所证明的那样，批料的变化（除灰分外）是低的。灰分的含量有最高的变异性。并可看到较早一批纤维有较低的灰分含量。

从四批料的灰分分析指出,大部分是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot$ 纤维中 Na_2SO_4 含量在 $0.2\% \sim 1.0\%$ 范围之内(重量百分比)。显然 Na_2SO_4 是由上述制造过程中引入的。在这生产过程中使用了硫酸和碳酸钠;然后相互作用生成硫酸钠。在灰分中仅存在少量其他元素。

表1 Kevlar49纤维的元素和灰分分析

元 素	理 论 %	实验测得 ^a %	标准偏差 %
C	70.58	67.71	0.61
H	4.23	4.32	0.07
N	11.75	11.23	0.08
灰 分	—	0.82	0.29

a. 八批料的平均值

表2表示由发射光谱法分析纤维痕量元素的结果。表3是采用火花源质谱法所得到的结果。这些数据虽然并不严格一致,但对这种纤维是有代表性的,证明钠和硫是主要的痕迹元素杂质。对于磷和氯的个别分析表明,此二元素重量百分浓度小于0.05%。

表2 用发射光谱法Kevlar纤维的痕量元素分析

元 素	浓 度 ppm	元 素	浓 度 ppm
Na	2000	Sr	0.2
K	60	Ag	0.06
Al	10	Li	≤0.06
Ca	30	W ^a	<20
Fe	10	Rb ^a	<6
Si	10	Nb ^a	<2
Mg	6	Sb ^a	<2
Ti	6	Zr ^a	<2
Cu	4	Ce ^a	<0.6
Zu	3	V ^a	<0.6
Cr	2	Bi ^a	<0.2
Ni	2	Cd ^a	<0.2
Pb	2	Sn ^a	<0.2
Mo	1	In ^a	<0.2
B	0.6	Be ^a	<0.06
Ba	0.6	Co ^a	<0.06
Mn	0.2		

a 可靠的检测范围以下的元素浓度

表3 用火花源质谱法Kevlar49纤维痕量元素分析结果^a

元 素	重 量 ppm	元 素	重 量 ppm	元 素	重 量 ppm
Be	≤0.2	As	<0.6	Nd	<5.0
B	2.0	Se	<1.0	Sm	<5.0
F	2.0	Br	<1.0	Eu	<2.0
Na	600.0	Rb	<1.0	Gd	<6.0
Mg	200.0	Sr	<0.9	Th	<1.0
Al	100.0	Y	<0.8	Dy	<5.0
Si	150.0	Zr	<2.0	Ho	<1.0
P	20.0	Nb	<0.8	Dr	<4.0
S	850.0	Mo	<3.0	Tm	<1.0
Cl	100.0	Ru	<3.0	Yb	<5.0
K	40.0	Rh	<0.9	Lu	<2.0
Ca	20.0	Pd	<3.0	Hf	<6.0
Sc	<1.0	Ag	痕印 ^b	Ta	≤10.0
Ti	<20.0	Cd	<3.0	W	<5.0
V	<0.4	In	<1.0	Re	<3.0
Cr	0.8	Sn	<3.0	Os	<4.0
Mn	<0.5	Sb	<2.0	Ir	<3.0
Fe	50.0	Te	<3.0	Pt	<5.0
Co	<0.5	I	<1.0	An	<2.0
Ni	<0.7	Cs	<1.0	Hg	<6.0
Cu	<0.8	Ba	<2.0	Tl	<2.0
Zn	3.0	La	<1.0	Pb	<3.0
Ga	<1.0	Ce	<1.0	Bi	<2.0
Ge	<2.0	Pr	<1.0	Th	<2.0
				U	<2.0

检测杂质的总量为2293.900ppm^c

a. 用线密度直观估计获得的数据

b. 样品沾在银棒末端

c. 有小于符号的数据取极值

晶体结构

由工业纤维束X—射线衍射研究结果表明它与Northolt所

报导的实验室制造的纤维和由Tadokoro所报导的早期杜邦公司实验室制造的纤维在本质上是相同的。假斜方晶体(单斜晶体)聚合物结晶可能属于 $P2_1/n$ 空间基团。然而,因为它有一些弱反射,以致它不遵守空间群消光规则。Northolt亦观察到同样情况,这是由于堆积误差或构象的不规则性所引起的。我们所测得晶胞的大小与其他研究者所测得的结果是相似的。Northolt 测得 $a=7.87$ 、 $b=5.18$ 、 $c=12.9 \text{ \AA}$; Tadokoro测得 $a=7.80$ 、 $b=5.19$ 、 $c=12.9 \text{ \AA}$; 我们测得 $a=7.78 \pm 0.06$ 、 $b=5.28 \pm 0.005$ 、 $c=12.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$; 图2表明聚合物部分链段在结晶中排列的情况。

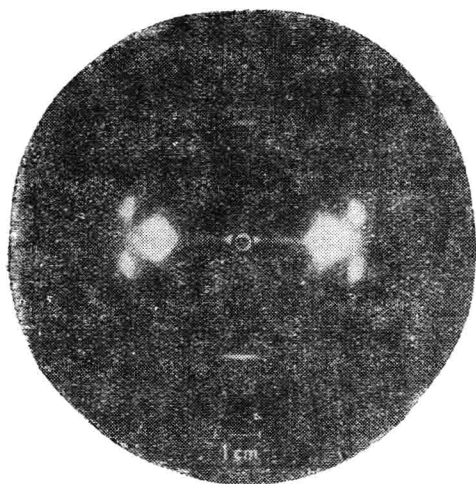


图1 Kevlar49
x—射线衍射图

晶胞尺寸 $a=7.78 \text{ \AA}$
 $b=5.28 \text{ \AA}$
 $c=12.9 \text{ \AA}$

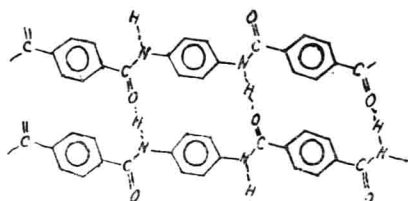


图2 Kevlar49 (聚—对苯二甲酰对苯二胺)的化学结构

我们的研究证明几根排列整齐的单丝和复丝束二者的图形是相同的。因为衍射环的宽化在二种形式几乎是相似的。此宽化一定是由于长丝内的结构所引起的，而不是许多长丝在丝绞中的不完全准直而造成的。Ballou和Northolt讨论了表观微晶大小。Ballou测量了在横向尺寸为20—140 Å 范围中沿C轴（近似等于纤维轴）微晶的尺寸为100 Å。另一方面Northolt测得沿C轴的微晶尺寸为700 Å，而横向尺寸大约是50 Å。

从图2，再一次可以看出在纤维轴方向的伸展的聚合物链给予纤维高的纵向弹性模量。芳香族环及电子的共轭体系给予纤维化学稳定性和力学刚性。在横向的氢键和纤维轴向的共价键导致纤维很大的力学上的各向异性。

虽然氢键给予酰胺基稳定性，但它们比在纤维方向的共价键要弱得多。也就是说在聚合物的堆积片层之间并没有成键。在每个方向不同种类的键，引起高的纵向强度和低的横向强度。各向异性的力学性质简单说明在工程设计中使用此材料必须谨慎。

我们发现热处理（未加张力）纤维与不经热处理纤维的衍射图（在室温下）有很小差异。在500℃下经过0.5小时热处理的纤维的衍射图谱重迭在不经热处理样品的衍射图谱上面。然而，前者除001面外，所有弧的长度稍有增加（没有宽化）。弧的增长是因为横向的无序性增加而引起的。另一个不同是总的衍射强度。对于类似明暗度的衍射图，热处理样品暴露于X—射线下所需要的时间比不经热处理样品要稍多些。这些都表明了加热的结果使结晶度减少了。

至今，Kevlar49纤维的结晶度百分比还没有被测定出来。在许多半结晶聚合物中，无定形区域在x—射线衍射图的中心产生无结构的弥散的光晕。从Kevlar纤维中得到的许多x—射

线底片中，并没有观察到这种光晕。这也并不是说此纤维的结晶度为100%。我们较倾向的说法是这种纤维的结晶度是相当高的。但现在的技术还不能正确地测定。

光谱特性

工业纤维红外光谱（或由内部反射或由通过KBr粉末压片的透射得到）与由Gan等人所报导实验室制备的PPT样品的图谱相符。在我们实验中用KBr粉末压片所得到的光谱表示于图3。图中标出了酰胺IⅡⅢⅣ的谱带。KRS—5反射光谱是相似的。但在4—10 μm 区间具有折光率的分散。几批Kevlar纤维得到相同的光谱。此外，Kevlar49织物（无尺寸）和Kevlar29纤维产生相同于图3的光谱。

Kevlar49在紫外区间约250nm处有一个强的吸收峰。一个低宽的吸收峰集中于330nm周围。这就给此纤维的使用造成一个严重的缺陷。此纤维不仅必须屏蔽紫外光，同时必须不暴露于阳光中。Kevlar纤维在空气中吸收来自阳光在300—400nm波长范围的辐射，致使力学性质严重的下降。图4表明沿着同一横坐标画出的Kevlar纤维的激发和萤光光谱。

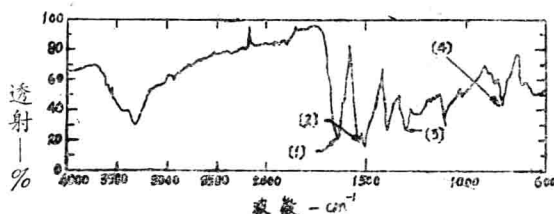


图3 Kevlar49纱线的红外光谱

- (1) 酰胺I谱带 $\text{C}=\text{O}$ 伸展振动 (2) 酰胺II谱带与N—H弯曲C—N伸展振动有关 (3) 酰胺III基团运动C—N, N—H, C—C振动 (4) 酰胺IV, H连结 2° 酰胺

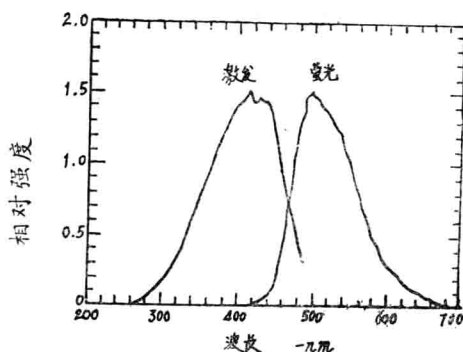


图4 Kevlar49纤维激发和荧光光谱

纤维表面分析

为了确证Kevlar最初几个原子层的性质，我们用 X—射线光电光谱研究了三个不同类型的样品：从二种不同批号得到的Kevlar49，在350℃下经过16小时热处理的Kevlar49和Kevlar 29。一些此种纤维使用者提出，热处理用作抑制齐聚物。

结果表明（见表4）Kevlar纤维的表面组成不同于总的PPT纤维的理论组成。纤维表面的组成大约是总PPT纤维理论组成碳的1.5倍，氧的3倍。这种不同可以部分地理解为是由于表面的氧化作用和粘附于表面各处不同的碳。纤维表面的钠和硫，可能由于工艺加工过程产生。这些元素如前所述同样存在于整个纤维中。一般说来，Kevlar29和Kevlar49确信（Kevlar 49是由Kevlar29类纤维经热拉伸而得到的）之间似乎没有显著的区别。而在我们实验室中，Kevlar49是经受高温作用的。确实，还没有经受高温作用而产生齐聚物的证据。

含水量

工业Kevlar纤维吸收水分是可逆的。这种特性对于航空工业所用的复合材料是非常重要的。由于它常用于非常潮湿的环境

表4 Kevlar纤维最初几层的原子%

元 素	Kevlar 49			Kevlar 29	理论值
	从批号1 得到	从批号1经 热处理	从批号2 得到	从批号1 得到	
F	2.0	2.5	a	a	—
O	21.0	15.4	27.0	18.0	11.1
Na	0.4	0.3	0.3	0.6	—
N	4.6	9.9	9.0	12.0	11.1
C	71.0	71.0	62.0	68.0	77.8
Cl	0.1	a	0.1	0.1	—
S	0.4	0.2	0.2	0.4	—
Si	0.5	0.2	1.5	1.0	—

a 未测定

境中。仅在最近研究者才开始在一定温度和湿度内，研究此种纤维的吸湿性。我们多次观察了在平衡状态时纤维（或纱线或织物）的含湿量是随批号的不同而发生变化的。批与批之间有很大差异的另一个纤维参数是灰分含量。表5指明几批纤维的含湿量和灰分含量。在灰分中发现含有大量 Na_2SO_4 。这一点看来可以解释灰分和平平衡含湿量之间的关系。 Na_2SO_4 是一种已知的干燥剂，它存在于纤维中，可能作为水的吸收剂。

表Ⅶ是用湿度分析仪从织物一定位置所得到的织物样品含湿量的测定结果。此分析仪使用加热和氮气流以除去样品的湿气，并不用抽真空。从表6我们看到大部分湿气在氮气流下加热到50℃能被除去。在120℃抽真空下与在120℃氮气流下，所残存的湿气大致是相同的。

表5 纤维含湿量和灰分含量之间的关系

样 品 表 露 的 条 件	平衡含湿 %	灰分含量 %
纱线在23℃，50%相对湿度	1.69 ± 0.014	0.63 ± 0.02
织物在23℃，50%相对湿度	2.33 ± 0.069	0.91 ± 0.02
纱线在23℃，50%相对湿度	3.50 ± 0.15	1.33 ± 0.02

表6 在各种条件下一批织物的含湿量

样 品 处 理					含 量 % ^a
在湿分析仪上, 于各种温度下测得的含湿量					
25℃					0.6
50℃					1.9
120℃					2.0
250℃					2.1
织物于真空度10Pa和120℃下放置16小时, 然后在分析仪中于200℃下分析的残存含湿量					0.1
样品表露在各种相对湿度, 接着在200℃下分析的含湿量					
24小时	45%	R.H	23℃		2.1
5天	45%	R.H	23℃		2.2
5天	100%	R.H	23℃		2.9

a. 在一匹布的相同位置上的八个样品的平均偏差为 ± 0.1

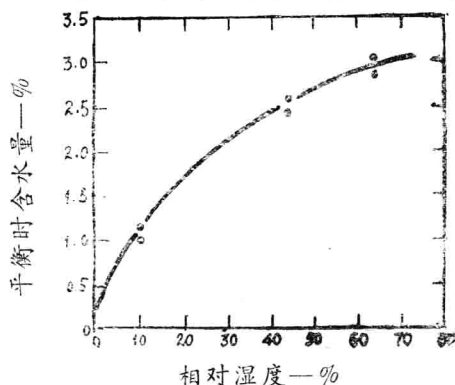


图5 Kevlar49织物于23℃, 在二次操作中平衡的含湿量

图5表示一批织物在各种相对湿度下平衡含湿量。这批织物含灰量为0.91%。由表5的数据中, 在图5曲线中的数值不能适用于其他批料的纤维。图6代表在图5中同一批织