



“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

对位芳香族 聚酰胺纤维

Para-oriented Aromatic Polyamide Fiber

马千里 李常胜 田明 编著



国防工业出版社
National Defense Industry Press



“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

对位芳香族 聚酰胺纤维

马千里 李常胜 田明 编著

国防工业出版社

·北京·

内容简介

本书在概述对位芳香族聚酰胺纤维的商业化进程及发展趋势的基础上,详细介绍了对位芳纶聚合物及纤维的工程化制备工艺技术,阐述了纤维的物理化学性质与纤维结构,介绍了对位芳纶在防弹和橡胶领域及其他工业领域的应用,最后分析了全球对位芳纶的知识产权现状。

本书对从事对位芳香族聚酰胺纤维及其复合材料的研发和生产的工程技术人员具有重要参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

对位芳香族聚酰胺纤维/马千里,李常胜,田明编著.
—北京:国防工业出版社,2018.8
(高性能纤维技术丛书)
ISBN 978-7-118-11666-3
I. ①对… II. ①马…②李…③田… III. ①芳香族
聚酰胺纤维 IV. ①TQ342
中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第178670号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 印张 12 $\frac{3}{4}$ 字数 243千字

2018年8月第1版第1次印刷 印数1—2000册 定价68.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

高性能纤维技术丛书

编审委员会

指导委员会

名誉主任 师昌绪

副主任 杜善义 季国标

委员 孙晋良 郁铭芳 蒋士成

姚 穆 俞建勇

编辑委员会

主任 俞建勇

副主任 徐 坚 岳清瑞 端小平 王玉萍

委员 (按姓氏笔画排序)

马千里 冯志海 李书乡 杨永岗

肖永栋 周 宏(执行委员) 徐樾华

谈昆仑 蒋志君 谢富原 廖寄乔

秘书 黄献聪 李常胜

序

Foreword

从2000年起,我开始关注和推动碳纤维国产化研究工作。究其原因,高性能碳纤维对于国防和经济建设必不可缺,且其基础研究、工程建设、工艺控制 and 质量管理等过程所涉及的科学技术、工程研究与应用开发难度非常大。当时,我国高性能碳纤维久攻不破,令人担忧,碳纤维国产化研究工作迫在眉睫。作为材料工作者,我认为我有责任来抓一下。

国家从20世纪70年代中期就开始支持碳纤维国产化技术研发,投入了大量的资源,但效果并不明显,以至于科技界对能否实现碳纤维国产化形成了一些悲观情绪。我意识到,要发展好中国的碳纤维技术,必须首先克服这些悲观情绪。于是,我请老三委(原国家科学技术委员会、原国家计划委员会、原国家国防科学技术工业委员会)的同志们共同研讨碳纤维国产化工作的经验教训和发展设想,并以此为基础,请中国科学院化学所徐坚副所长、北京化工大学徐樾华教授和国家新材料产业战略咨询委员会李克建副秘书长等同志,提出了重启碳纤维国产化技术研究的具体设想。2000年,我向当时的国家领导人建议要加强碳纤维国产化工作,中央前后两任总书记均对此予以高度重视。由此,开启了碳纤维国产化技术研究的一个新阶段。

此后,国家发改委、科技部、国防科工局和解放军总装备部等相关部门相继立项支持国产碳纤维研发。伴随着改革开放后我国经济腾飞带来的科技实力的积累,到“十一五”初期,我国碳纤维技术和产业取得突破性进展。一批有情怀、有闯劲儿的企业家加入到这支队伍中来,他们不断投入巨资开展碳纤维工程技术的产业化研究,成为国产碳纤维产业建设的主力军;来自大专院校、科研院所的众多科研人员,不仅在实验室中专心研究相关基础科学问题,更乐于将所获得的研究成果转化为工程技术应用。正是在国家、企业和科技人员的共同努力下,历经近十五年的奋斗,碳纤维国产化技术研究取得了令人瞩目的成就。其标志:一是我国先进武器用T300碳纤维已经实现了国产化;二是我国碳纤维技术研究已经向最高端产品技术方向迈进并取得关键性突破;三是国产碳纤维的产业化制备与应用基础已初具规模;四是形成了多个知识基础坚实、视野开阔、分工协作、拼搏进取的“产学研用”一体化科研团队。因此,可以说,我国的碳纤维工程

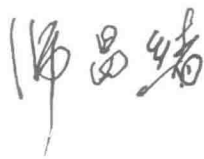
技术和产业化建设已经取得了决定性的突破!

同一时期,由于有着与碳纤维国产化取得突破相同的背景与缘由,芳纶、芳杂环纤维、高强高模聚乙烯纤维、聚酰亚胺纤维和聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维等高性能纤维的国产化工程技术研究和产业化建设均取得了突破,不仅满足了国防军工急需,而且在民用市场上开始占有一席之地,令人十分欣慰。

在国产高性能纤维基础科学研究、工程技术开发、产业化建设和推广应用等实践活动取得阶段性成就的时候,学者专家们总结他们所积累的研究成果、著书立说、共享知识、教诲后人,这是对我国高性能纤维国产化工作做出的又一项贡献,对此,我非常支持!

感谢国防工业出版社的领导和本套丛书的编辑,正是他们对国产高性能纤维技术的高度关心和对总结我国该领域发展历程中经验教训的执着热忱,才使得丛书的编著能够得到国内本领域最知名学者专家们的支持,才使得他们能从百忙之中静下心来总结著述,才使得全体参与人员和出版社有信心去争取国家出版基金的资助。

最后,我期望我国高性能纤维领域的全体同志们,能够更加努力地去攻克科学技术、工程建设和实际应用中的一个个难关,不断地总结经验、汲取教训,不断地取得突破、积累知识,不断地提高性能、扩大应用,使国产高性能纤维达到世界先进水平。我坚信中国的高性能纤维技术一定能在世界强手的行列中占有一席之地。



2014年6月8日于北京

师昌绪先生因病于2014年11月10日逝世。师先生生前对本丛书的立项给予了极大支持,并欣然做此序。时隔三年,丛书的陆续出版也是对先生的最好纪念和感谢。——编者注

前言

Preface

对位芳香族聚酰胺纤维是由 85% 以上的酰胺键直接连接到芳香族基团对位(1,4-位)所构成的线形大分子组成的纤维,简称为对位芳纶。对位芳纶主要有三种:一是聚对苯甲酰胺(PBA)纤维,国内简称为芳纶 I 或芳纶 14;二是聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA 或 PPDT)纤维,国内简称为芳纶 II 或芳纶 1414;三是在芳族聚酰胺主链上含有三种结构单元(如 ODA),国内称为芳纶 III。如某种结构单元为杂环结构(如 DAPBI)时,则称为杂环芳纶。其中,PPTA 纤维是最先实现商业化的对位芳纶产品,也是本书讨论的重点。它是由美国孟山都(Monsanto)、杜邦(Dupont)、苏联 VNIIV 和荷兰阿克苏·诺贝尔(Akzo-Nobel)数家公司经过 20 多年的研究,最终由美国杜邦公司于 1972 年率先实现商业化,商品名 Kevlar[®]。随后,荷兰阿克苏·诺贝尔的 Twaron[®] 和日本帝人(Teijin)的 Technora[®] 分别于 1986 年和 1987 年先后推向市场。2000 年,帝人公司收购阿克苏的对位芳纶业务。之后,美国和日本两家公司数次扩产,产能均达到 30000t/年。由于具有极高的技术和知识产权壁垒,全球对位芳纶的技术和市场被杜邦和帝人公司控制数十年之久。进入 21 世纪,韩国可隆(Kolon)和晓星(Hyosung)公司实现了对位芳纶的工业化生产,全球对位芳纶的供应格局被打破。

我国从“六五”期间起,清华大学、中国科学院化学研究所、上海合成纤维研究所和东华大学等科研机构就开始跟踪国外对位芳纶的聚合机理和纺丝工艺研究,但工程化关键技术问题一直没有突破。“十一五”期间,我国“863”计划对位芳纶项目启动,极大地推动了国产化进程。2011 年,烟台泰和新材料股份有限公司千吨级对位芳纶生产线建成投产。中蓝晨光化工研究院有限公司、苏州兆达特纤有限公司、中国神马集团、河北硅谷化工有限公司、仪征化纤股份有限公司等企业也建成了对位芳纶产业化或中试装置。

与国外领先的技术和成熟的市场相比,我国对位芳香族聚酰胺纤维产业仍处于初级阶段,在工艺装备、产品质量、成本控制和下游应用技术开发等多方面存在较大差距。扩大产能规模、降低生产成本、完善产业链和提高市场竞争力是国产对位芳香族聚酰胺纤维产业未来发展的重点。

自《芳香族高强纤维》(Aromatic High-Strength Fiber, 1989)和《凯夫拉芳纶纤

维》(Kevlar Aramid Fiber, 1993)两本对位芳纶专著出版以来,杜邦和帝人公司的对位芳纶业务经历了巨大的变化和发展。未来10年,预计我国的对位芳纶产业将实现快速发展。

本书是我国第一本系统阐述对位芳香族聚酰胺纤维生产及应用技术的专业书籍,由来自高校、研究所和企业的科研人员共同执笔编著,具有鲜明的“产学研用”结合特色。编著者均是承担国家“863”计划新材料领域“对位芳纶纤维及应用关键技术”和“国产芳纶Ⅱ复合材料制备及应用关键技术”课题单位的核心研究人员,代表了我国当前该领域的发展水平。本书集中反映了我国在对位芳纶生产制备、防弹和橡胶复合材料等领域的最新研究成果,有一定的理论深度,更突出了工程化技术和应用技术。尤其是在知识产权方面的分析研究,对我国企业增强知识产权意识,应对国际竞争具有重要的意义。

本书共分9章,编写分工如下:第1章、第2章和第3章由马千里编写;第4章、第5章和第6章由李常胜编写;第7章由田明编写;第8章由邱召明编写;第9章由朱晓娜编写。本书由马千里、李常胜和田明统一定稿。

本书编写过程中,得到烟台泰和新材集团有限公司孙茂健董事长、国家芳纶工程技术研究中心宋西全主任的大力支持,以及军事科学院系统工程研究院军需工程技术研究所黄献聪高工的精心指导,在此一并表示感谢!

作者

2017年10月

目录

Contents

第 1 章 绪论	1
1.1 对位芳香族聚酰胺纤维发展历史	2
1.1.1 国外对位芳香族聚酰胺纤维发展历史	2
1.1.2 国内对位芳香族聚酰胺纤维发展历史	6
1.2 商品化的对位芳香族聚酰胺纤维	7
1.2.1 纤维特性	7
1.2.2 产品形态及分类	8
1.2.3 全球供需现状	8
1.3 对位芳香族聚酰胺纤维的制造	11
1.3.1 聚合物的制备	11
1.3.2 纺丝溶液的制备	11
1.3.3 纺丝	12
1.3.4 溶剂回收	12
1.3.5 产品安全与职业危害	12
1.4 对位芳香族聚酰胺纤维技术的发展趋势	13
1.4.1 产品的高性能化和功能化	14
1.4.2 一体化集成技术	15
参考文献	15
第 2 章 对位芳香族聚酰胺聚合物的制备	17
2.1 对位芳香族聚酰胺的缩聚反应	17
2.1.1 合成路线	17
2.1.2 缩聚反应机理	18
2.1.3 缩合聚合方法	18
2.2 低温溶液缩合聚合	19
2.2.1 低温溶液缩聚影响因素	19

2.2.2	单体	21
2.2.3	溶剂体系	23
2.3	工程化制备技术	27
2.3.1	缩聚	27
2.3.2	中和	29
2.3.3	水洗	30
2.3.4	溶剂回收	30
2.3.5	干燥	31
2.3.6	PPTA 聚合体的性能	32
	参考文献	33
第3章	对位芳香族聚酰胺纤维的制备	35
3.1	纤维性能的影响因素	36
3.1.1	纺丝方法	36
3.1.2	聚合物分子量	36
3.1.3	纺丝原液(高分子液晶)的制备	37
3.1.4	纺丝成形条件	38
3.1.5	热拉伸处理	40
3.2	PPTA 工业化制备工艺	40
3.2.1	聚合物	41
3.2.2	溶剂	41
3.2.3	油剂	41
3.2.4	液晶纺丝溶液的制备	41
3.3	纺丝	42
3.3.1	干喷湿纺	42
3.3.2	中和	43
3.3.3	干燥及热处理	43
3.3.4	卷绕	43
	参考文献	44
第4章	对位芳香族聚酰胺纤维化学与物理性质	45
4.1	基本物理性质	45
4.1.1	密度	45
4.1.2	纤度	45
4.1.3	回潮率	46

4.1.4	热膨胀系数	46
4.1.5	化学稳定性	47
4.1.6	杂质	47
4.2	力学性能	47
4.2.1	拉伸性能	47
4.2.2	压缩性能	50
4.2.3	剪切性能	51
4.2.4	抗摩擦性能	51
4.3	热性能	52
4.3.1	玻璃化转变温度、熔点和降解温度	52
4.3.2	热稳定性和阻燃性	54
4.4	耐候性	55
4.4.1	热氧老化	56
4.4.2	光老化	56
4.4.3	湿热老化	57
4.5	小结	61
	参考文献	61
第5章	对位芳香族聚酰胺纤维的结构	63
5.1	对位芳纶纤维的分子量及其分布	63
5.1.1	对位芳纶纤维的分子量	63
5.1.2	对位芳纶纤维的分子量分布	65
5.2	纤维物理结构	66
5.2.1	结晶结构	66
5.2.2	取向度	69
5.2.3	微纤结构和微孔结构	70
5.2.4	链折叠结构	71
5.2.5	皮芯结构	72
5.3	纤维的形态和破坏形貌	73
5.4	热处理过程中结构演变	74
5.5	结构与性能关系	75
5.5.1	拉伸模量与取向角的关系	75
5.5.2	拉伸强度与微观结构的关系	76
5.6	小结	79
	参考文献	80

第 6 章 对位芳香族聚酰胺纤维在防弹领域的应用	82
6.1 防弹用对位芳纶纤维	82
6.1.1 基本性能要求	82
6.1.2 高速应变率下纤维的力学行为	84
6.2 防弹用对位芳纶织物	86
6.2.1 防弹用织物性能	86
6.2.2 织物的防弹机理	87
6.3 防弹用对位芳纶复合材料	96
6.3.1 热固性树脂体系	96
6.3.2 热塑性树脂体系	98
6.4 防刺用对位芳纶复合材料	99
6.5 典型的对位芳纶防弹产品	101
6.5.1 防弹衣	101
6.5.2 防刺服	103
6.5.3 防弹头盔	104
6.5.4 车辆/舰船防弹装甲	106
6.6 小结	107
参考文献	108
第 7 章 对位芳香族聚酰胺纤维在橡胶工业中的应用	110
7.1 橡胶工业用对位芳纶纤维	110
7.1.1 橡胶工业用骨架材料	110
7.1.2 橡胶用芳纶纤维帘子布	112
7.1.3 芳纶帆布	117
7.1.4 芳纶工程弹性体	118
7.1.5 预处理	120
7.2 典型的对位芳纶橡胶产品	121
7.2.1 轮胎	121
7.2.2 输送带	126
7.2.3 胶管	136
7.3 小结	138
参考文献	139
第 8 章 对位芳香族聚酰胺纤维在其他领域的应用	140
8.1 光缆及电缆	140

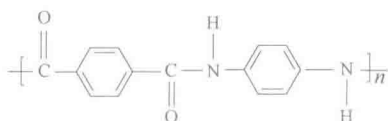
8.1.1	光缆	140
8.1.2	电缆	142
8.2	复合材料	144
8.2.1	树脂体系	145
8.2.2	制备	147
8.2.3	性能表征	149
8.3	绳索及缆绳	151
8.3.1	捻绳	152
8.3.2	编织绳带	153
8.4	浆粕	154
8.4.1	摩擦	155
8.4.2	密封	156
8.4.3	工业纸	157
8.4.4	弹性体母粒	159
	参考文献	159
第9章 对位芳香族聚酰胺纤维知识产权分析		161
9.1	专利	161
9.1.1	生产专利	168
9.1.2	应用专利	170
9.2	标准	173
9.2.1	产品标准	174
9.2.2	应用标准	175
	参考文献	177

第 1 章

绪 论

芳香族聚酰胺(Aromatic Polyamide),于 20 世纪 60 年代由美国杜邦公司发明并实现商业化,被誉为 20 世纪人类材料史上最伟大的发明之一。1974 年,美国联邦贸易委员会(FTC)开始正式采用“芳纶”(Aramid)^[1]来命名芳香族聚酰胺并沿用至今:“一种人造纤维的全称,它们的成纤物质是长链合成聚酰胺,其中至少 85% 的酰胺键直接连接在芳香基团上。”国际标准化组织(ISO)将芳纶属名进行了拓展和补充^[2],即“由酰胺键或亚酰胺键连接芳香族基团所构成的线形大分子组成的纤维,至少 85% 的酰胺键或亚酰胺键直接与两个芳环相联接,且当亚酰胺键存在时,其数值不超过酰胺键数”。目前,我国也采用相同的命名^[3]。当这些芳香基团是对位取代(Para-oriented)时,则为对位芳香族聚酰胺,简称对位芳纶(Para-aramid)。

对位芳香族聚酰胺主要有三种:一是聚对苯甲酰胺(PBA)纤维,国内简称为芳纶 I 或芳纶 14;二是聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA 或 PPDT)纤维,国内简称为芳纶 II 或芳纶 1414;三是在芳香族聚酰胺主链上含有三种结构单元(如 ODA),国内称为芳纶 III。如某种结构单元为杂环结构(DAPBI)时,则称为杂环芳纶。其中,PPTA 纤维是最先实现商业化的对位芳纶产品,占对位芳纶市场的 95% 以上,也是本书讨论的重点。芳纶 III 和杂环芳纶的产量较少,只应用于某些特殊领域。三种对位芳纶的大分子结构式如图 1-1 所示。



(a)

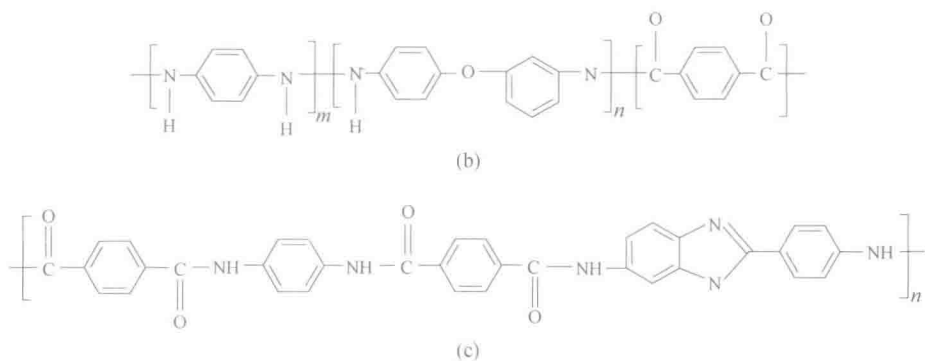


图 1-1 三种典型的对位芳纶的大分子结构式
(a) PPTA (Kevlar 或 Twaron); (b) ODA/PPTA (Technora); (c) 杂环芳纶 (Armos 或 Rusar)。

1.1 对位芳香族聚酰胺纤维发展历史

1.1.1 国外对位芳香族聚酰胺纤维发展历史

对位芳香族聚酰胺(凯夫拉®)的发明是继尼龙之后,世界化纤发展史上又一个重要的里程碑事件,又一个成功的、典型的工业(商业)化案例。它的发展经历了研究发明、工程化技术放大、市场开发和商业化应用三个阶段,杜邦(DuPont)、孟山都(Monsanto)和阿克苏·诺贝尔(Akzo-Nobel)等数十家公司都对对位芳香族聚酰胺纤维的产业化做出了贡献。杜邦和阿克苏两大化工巨头之间展开了十年之久的知识产权诉讼^[4],研发过程中的许多鲜为人知的细节也由此公布于众^[5]。这个案例对分析和研究我国高性能纤维的发展创新路径以及产学研用创新机制都具有重要的借鉴和指导意义。

1.1.1.1 研究发明阶段

1. 杜邦公司

在尼龙和聚酯纤维实现商业化以后,为进一步巩固对竞争对手的技术领先优势,杜邦公司在1948年提出一项长期的新纤维发展计划。其中的两个重要目标是开发具有石棉的耐热性能和玻璃纤维的刚性的超级合成纤维,以满足轮胎、降落伞及防弹等重要领域的需求。实验结果表明,芳香族聚酰胺是最有前景的高强高模纤维材料,由此开启了芳香族聚酰胺聚合物和纤维的研发工作。P. W. Morgan, Stephanie Kwolek, Thomas Bair 及 Herbert Blade 等科学家(图1-2)分别在高分子量 PPDT 的合成、高浓度 PPDT/H₂SO₄ 液晶溶液的制备和空气隙纺丝(干喷湿纺)工艺优化等方面取得了重大突破,成功制备了高强高模的 PPDT 纤维。



图 1-2 凯夫拉®纤维的主要发明者^[6]

(从左向右依次为:Dr. Paul Morgan, Dr. Herbert Blades and Stephanie Kwolek)

1962年至1974年, P. W. Morgan, Stephanie Kwolek 和 Thomas Bair 等合成几十种芳香族聚酰胺聚合物, 确立了高分子量对位芳香族聚酰胺的合成工艺条件^[7]。1964年, S. L. Kwolek 合成出聚对苯甲酰胺(PBA)聚合物, 同时发现了对位芳香族聚酰胺溶液的液晶性质。1965年, Kwolek 采用湿法和干法纺丝工艺制备了金黄色 PBA 纤维(Fiber-B), 这是杜邦公司第一个成功纺制的高模量对位芳香族聚酰胺纤维, PBA 纤维被列为高强高模纤维计划的理想方案, 并启动了项目代号 PRD-27 的商业化进程。

由于 PBA 单体非常昂贵, 聚合制造成本太高, 给规模化生产带来困难, 因此杜邦公司启动了研发低成本的对位芳香族聚酰胺项目计划, PPDT 由此成为备选方案。与 PBA 相比, PPDT 的成本低, 但纺丝速度低和纤维的力学强度差的突出问题亟需解决。

1968年, Thomas Bair 发现许多芳香族聚酰胺聚合物在 100% 的浓硫酸中形成各向异性溶液, 且在纺丝过程中几乎不降解, 从而提高了芳香族聚酰胺的溶解性能和溶液浓度。但当时湿法纺丝的溶液浓度范围在 9.5% ~ 12% (质量分数), 纺丝温度也仅限于常温(30 ~ 40℃)。

1969年, Herbert Blade 加入 PRD-27 项目组, 主要负责试验 PRD-27 和 PPDT 液晶溶液的湿法纺丝成形。在一次内部评审会后, 在 Peter Boettcher 的建议下, Blade 采用空气层纺丝(干喷湿纺)工艺成功纺制了 PPDT(代号 PRD-44)纤维, 纤维的卷绕速度和拉伸比有了显著提高, 但纤维的力学性能没有改进。

1970年4月16日, Blade 采用自主设计的双筒混合装置, 在 95℃ 下将特性

黏度(IV)4.0的PPDT和100.2%浓硫酸混合溶解,制备了浓度20%(质量分数)的PPDT/ H_2SO_4 纺丝溶液,在100℃下顺利纺丝,成功制得断裂强度18g/den(1 den = $0.111112 \times 10^{-6} \text{kg/m}$)的长丝。在Blade提交上述结果后,杜邦公司便启动了PRD-58项目。最终,PPDT凭借毋庸置疑的性价比优势,取代Fiber-B实现了工业化,并正式确定商品名为凯夫拉®(Kevlar®)。

2. 孟山都公司

孟山都公司的H. S. Morgan首次采用干喷湿纺工艺制备芳香族聚酰胺纤维^[8],杜邦公司的Blade受此启发大幅提高了PPDT纤维的力学性能和纺丝速度,为最终实现产业化做出了巨大的贡献。

此外,孟山都公司还发明了一种含有噁二唑结构的高强高模对位芳香族聚酰胺纤维,命名为X-500,并于1967年建成了中试线,开始批量生产X-500纤维。

3. 阿克苏·诺贝尔

1970年,阿克苏·诺贝尔科学家Leo Vollbracht开启了高强纤维的研究。1975年,他采用*N*-甲基吡咯烷酮/氯化钙(NMP/CaCl_2)取代了致癌性溶剂六甲基磷酰胺(HMPA)溶剂体系制备了高分子量PPDT,并于1981年获得专利授权^[9]。1985年,阿克苏建成了对位芳纶工业化装置,纤维商品名为特瓦隆®(Twaron®)。

1. 1. 1. 2 工程化技术放大阶段

要把PPDT高强高模纤维的实验室发明成果真正实现商业化,下一步是进行规模放大(Scale-up),以便进行市场开发。在这一阶段的主要任务是解决HMPA热稳定性和化学稳定性差及致癌性问题,并有效处置纺丝产生的废硫酸溶液,以满足大规模生产对经济性、职业健康和节能环保的要求。1975年,在证实了HMPA的致癌性后,寻找一种相对安全的溶剂便成了杜邦公司的当务之急。最初杜邦公司打算从阿克苏获得新型溶剂的许可,但又不希望阿克苏成为对位芳纶市场的竞争对手,双方谈判破裂后导致了长期的专利冲突,最终杜邦公司用 NMP/CaCl_2 溶剂体系代替了HMPA溶剂。废硫酸溶液的处理,则采用石灰石中和生成石膏的方案得以解决。1972年,杜邦公司建成PPDT纤维的市场开发装置(MDF),次年生产凯夫拉®(Kevlar®)纤维1000000磅(约450t);1977年,凯夫拉®纤维产量达到 15×10^6 磅(约6800t);1988年,凯夫拉®产量达到 45×10^6 磅(约20000t)。

1. 1. 1. 3 市场开发和商业化应用阶段

在研发和工程化放大的技术障碍都取得突破后,为凯夫拉®这种新纤维寻找潜在的市场成为更大的挑战。凯夫拉®除了在教育价值上要有别于现有的尼龙、玻璃纤维和钢丝,其定价体系也须具备经济性。在早期的应用开发阶段,杜邦公司就认识到凯夫拉®这种新纤维不会自动适用于现有的轮胎、防弹、复合材