



“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

聚对苯撑苯并 二噁唑纤维

Poly(p-phenylene benzobisoxazole) Fiber

黄玉东 胡 桢 黎 俊 王 阳 编著



国防工业出版社
National Defense Industry Press

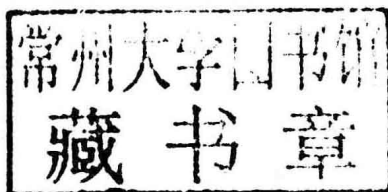


“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

聚对苯撑苯并二噁唑纤维

黄玉东 胡 桢 黎 俊 王 阳 编著



国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书在吸取国内外多家科研机构相关研究成果的基础上,结合作者在聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)高性能纤维方面多年的研究撰写而成,力求取材新颖,多方面反映 PBO 纤维的科研及生产的最新成果。本书主要介绍了 PBO 纤维的单体合成技术,聚合物制备技术,纤维纺丝及后处理工艺,纤维的结构与性能的关系,纤维的老化与防护纤维的增强改性技术,纤维的表面处理技术,PBO 纤维主要应用领域与发展前景。

本书内容丰富,理论性强,适用于从事高性能有机纤维制备与改性研究工作的科技人员。同时也可作为工科高等院校高分子化工、高分子化学、高分子材料等专业硕士研究生的专业课程教材及参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

聚对苯撑苯并二噁唑纤维/黄玉东等编著. —北京:国防工业出版社,2017.8

(高性能纤维技术丛书)

ISBN 978-7-118-11402-7

I. ①聚… II. ①黄… III. ①聚噁唑纤维 IV. ①TQ342

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 198838 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 14 字数 282 千字

2017 年 8 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 76.00 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) 徐樑华
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。究其原因是,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、工艺控制和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、北京化工大学徐樑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

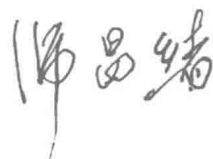
技术和产业化建设已经取得了决定性的突破!

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一个难关,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

Perface

我国自古人以采集天然纤维制衣的原始社会,经改进纺织工具技术不断进步的封建社会,至兴办大规模的纺机厂与化纤厂的新中国,纺织行业经历了漫长的发展过程。1884 年最早的人造纤维诞生,1939 年尼龙 66 纤维实现工业化生产。20 世纪 80 年代中期,美国陶氏化学公司开发出 PBO 单体合成、聚合及纺丝技术,1991 年日本东洋纺公司最终实现了 PBO 纤维的量产。直至今日,PBO 纤维仍然是综合性能最好的有机纤维,其开发及应用受到了世界各国的广泛关注。

新中国成立以来,我国的化纤行业虽然起步较晚但发展迅猛,经过近 70 年的发展与进步,我国已跻身于世界化纤大国的行列,随着我国化纤技术的提高,各类附加值高、性能卓越的高性能纤维被陆续开发与应用,高性能纤维领域长期受制于国外技术垄断与控制的困境被不断改善。编写本书的目的在于就 PBO 纤维领域进行较为深入的总结,为本领域相关研究人员及广大读者提供 PBO 纤维纺制及应用的关键基础知识,为我国军工及民用高性能 PBO 纤维材料的进一步发展奠定基础,为早日让我国成为工业化强国尽绵薄之力。

本书涉及 PBO 纤维单体的合成、聚合、纺丝工艺,PBO 纤维结构与性能关系,PBO 纤维增强及表面改性技术等方面共计 9 章,由哈尔滨工业大学的黄玉东、胡桢、黎俊、王阳编撰完成。黄玉东总体负责全书的内容设计、资料收集及统稿工作;胡桢承担了第 1、7、8 章的具体撰写工作;黎俊承担了第 5、6、9 章的具体撰写工作;王阳承担了第 2、3、4 章的具体撰写工作。国内外高性能纤维的研究发展日新月异,加之作者水平所限,书中疏漏之处在所难免,望业内有识之士及读者不吝指正。

本书的部分内容源于作者多年的科研实践结果,感谢国家高技术研究发展计划(“863”计划,编号:2012AA03A212)、国家国际科技合作专项项目(编号:2013DFR40700)、国家自然科学基金(编号:51673053、51203034、51103031)等对本书中部分科研工作的资助。

作者

2016 年 10 月

VII

目录

Contents

第1章 绪论	001
1.1 PBO 纤维的发展历史	002
1.2 PBO 纤维的聚合及纺丝工艺	004
1.3 PBO 纤维的性能及应用	009
参考文献	011
第2章 PBO 纤维单体合成技术	013
2.1 连三氯苯及间二氯苯法	014
2.1.1 连三氯苯法	014
2.1.2 间二氯苯法	016
2.1.3 4,6-二硝基间二氯苯法	017
2.2 间苯二酚法	018
2.2.1 贝克曼重排法	018
2.2.2 三磺化、硝化水解还原法	021
2.2.3 磺化、氯化硝化水解还原法	022
2.2.4 叔丁基保护、氯化硝化水解还原法	023
2.2.5 酯化、硝化还原法	023
2.2.6 重氯化、硝化还原法	025
2.3 间二硝基苯法	027
2.3.1 羟胺重排法	027
2.3.2 1,2-二氯-4,6-二硝基法	027
2.3.3 4,6-二硝基氯苯法	028
2.4 AB 及 BB 型单体	028
2.5 单体的抗氧化	030
参考文献	031

第3章 PBO 聚合物制备技术	034
3.1 脱 HCl 法	035
3.1.1 对苯二甲酰氯法	036
3.1.2 对苯二甲酸法	037
3.1.3 脱 HCl 缩聚工艺影响因素	037
3.2 络合盐法	040
3.2.1 络合盐的制作方法	040
3.2.2 络合盐法制备 PBO 的国内外进展	042
3.2.3 TA 络合盐的质量评价与质量影响因素	043
3.2.4 TA 络合盐法制备 PBO	045
3.3 AB 型自缩合法	046
3.4 三甲基硅烷基化法	047
3.5 对羟基苯甲酸酯法	049
3.6 中间相聚合法	049
3.7 有机溶剂制备 PBO 前驱体法合成 PBO 聚合物	050
3.8 聚合反应设备	051
3.8.1 釜内容积	051
3.8.2 釜体的选材	051
3.8.3 搅拌器型式及搅拌转速	052
3.8.4 轴封型式的确定	053
参考文献	060
第4章 PBO 纤维的纺丝及后处理工艺	063
4.1 PBO 纤维的纺丝工艺国内外发展情况	064
4.2 PBO 纤维的纺制	066
4.2.1 纺丝原液的组成	067
4.2.2 纺丝压力	068
4.2.3 纺丝温度	068
4.2.4 空气隙长度	069
4.2.5 凝固浴的组成与温度	070
4.2.6 拉伸比	071
4.3 PBO 的相关检测	072
4.3.1 聚合物特性黏度的测定	072
4.3.2 PBO 的单体 DAR 可通过 HPLC 分析法进行纯度评价	073

4.3.3	高温高湿下强度的评价	073
4.3.4	纤维强度保持率的测定	073
4.3.5	金属浓度的测定	073
4.3.6	光暴露试验	073
4.3.7	拉曼位移的测定方法	073
4.3.8	压缩强度的测定方法	074
参考文献		074

第5章 PBO 纤维的结构与性能 076

5.1	PBO 初纺纤维	076
5.1.1	化学成分组成	077
5.1.2	皮芯结构及其影响因素	077
5.1.3	取向结构	080
5.1.4	晶体结构	081
5.1.5	微纤化结构	083
5.1.6	纤维表面结构	083
5.2	PBO 初纺纤维的后处理	084
5.2.1	残留小分子及其对纤维性能的影响	084
5.2.2	热处理对纤维的影响	085
5.3	PBO 纤维性能的表征方法	098
5.3.1	抗张强度及模量	098
5.3.2	抗压强度测试	100
5.3.3	界面性能及测试方法	102
参考文献		104

第6章 PBO 纤维的老化与防护 105

6.1	PBO 纤维的紫外老化	105
6.1.1	PBO 纤维老化机理	106
6.1.2	光老化防护	108
6.2	PBO 纤维的原子氧老化	110
6.2.1	老化机理	110
6.2.2	老化防护	111
6.3	PBO 纤维的湿热老化	113
6.3.1	老化机理	113
6.3.2	老化防护	113

6.4	PBO 纤维的热氧老化	113
6.4.1	老化机理	113
6.4.2	老化防护	114
	参考文献	115
第7章	PBO 纤维的增强及改性技术	116
7.1	碳纳米管对 PBO 纤维的增强改性	116
7.1.1	碳纳米管及其功能化处理	118
7.1.2	碳纳米管 PBO 纤维的共混复合改性	121
7.1.3	碳纳米管 PBO 纤维的原位共聚改性	125
7.2	石墨烯对 PBO 聚合物的增强改性	135
7.2.1	石墨烯及其功能化处理	135
7.2.2	石墨烯 PBO 共混或共聚纤维的制备	139
7.2.3	石墨烯 PBO 共混或共聚薄膜的制备	143
7.3	PBO 纤维第三单体共聚改性技术	145
	参考文献	148
第8章	PBO 纤维表面处理技术	150
8.1	化学刻蚀法	150
8.2	偶联剂处理	153
8.3	纳米粒子的化学接枝或包覆	155
8.3.1	纳米 TiO_2 表面接枝或包覆	155
8.3.2	纳米 ZnO 表面涂覆或原位生长	156
8.3.3	POSS 的表面接枝改性	159
8.3.4	氧化石墨烯的表面接枝改性	160
8.4	等离子体处理	164
8.4.1	等离子体法对 PBO 纤维表面的直接改性	165
8.4.2	等离子体介导的 PBO 纤维表面接枝改性	166
8.5	γ 射线辐照处理	168
8.5.1	辐照改性基本概念	168
8.5.2	基于 γ 射线辐照的 PBO 纤维接枝改性	170
8.6	酶催化改性	174
8.7	PBO 纤维的表面处理效果评价	175
8.7.1	PBO 纤维表面官能团评价	175
8.7.2	PBO 纤维表面粗糙度评价	176

8.7.3	PBO 纤维表面浸润性评价	177
8.7.4	PBO 纤维复合材料界面性能评价	178
参考文献		180
第9章	PBO 纤维应用	184
9.1	高性能 PBO 复合材料	184
9.1.1	耐压容器	184
9.1.2	防弹材料	191
9.1.3	补强材料	193
9.1.4	其他应用	193
9.2	高性能 PBO 纤维织物	198
9.2.1	高强度绳索	198
9.2.2	膜材料	199
9.2.3	其他材料	200
9.3	PBO 纤维基碳纤维	201
参考文献		202

第 1 章

绪 论

材料科学作为当今世界新技术革命的三大学科之一,在推动科技进步、促进经济发展和增强综合国力方面起着举足轻重的作用。与传统的金属和无机陶瓷材料相比,聚合物基复合材料具有高比强、高比刚、强可设计性以及轻质等优点,现已在航空航天、兵器舰船、风力发电、建筑、环境、汽车行业等诸多领域得到广泛应用。

从 20 世纪初期开始,化学合成纤维如雨后春笋般不断涌现,其所具有的新性能不仅满足日常服装、装饰变化的需求,而且推动制造业的不断升级。在工业应用的早期,纤维最初的用途是制作渔线、渔网和绳索等。汽车制造业的迅猛崛起带动了人造纤维,特别是化学合成纤维工业的发展。在技术纺织品的发展历史中都有类似的过渡阶段,即由天然纤维到再生纤维,再到化学合成纤维。随着纤维材料在制造业和航空航天等军事领域的广泛应用,各种高性能纤维应运而生^[1,2]。自 20 世纪 60 年代末,线型芳香族聚酰胺纤维出现后,材料学家一直在探索开发性能更加优异的高强度、高模量及耐高温有机纤维。根据分子设计原理,结合液晶高分子特有的伸直链结构,科学家提出了合成具有高分子量和线型结构的芳杂环类液晶高分子的设想。经过 10 余年的反复试验,终于在 20 世纪 80 年代初期成功制备了聚对苯撑苯并二噁唑 (Poly (p-phenylene benzobisoxazole), PBO) 聚合物^[3]。

在 1998 年国际产业纤维展览会上,日本东洋纺公司展出了经过 20 年开发研究出的新型 PBO 纤维,商品名称为紫隆(Zylon)。PBO 分子的结构式如图 1-1 所示,是一种全芳杂环高分子聚合物,晶胞属单斜晶系,分子结构中无弱键,且其链接角(即主链单元上的环外键之间的夹角)均为 180° ,重复单元结构中只存在苯环两侧的两个单键,不能内旋转,所以形成直链型刚性棒状分子,具有高分子量和溶致液晶态,液晶纺丝工艺又使得 PBO 分子沿轴向方向具有高度取向和高规整度^[4,5]。因此,由 PBO 聚合物纺制出的纤维展现出高强度、高模量、耐高温、耐化学腐蚀等优异性能。

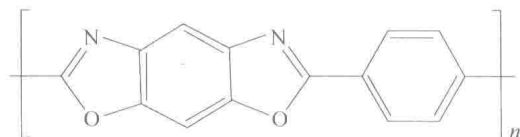


图 1-1 PBO 分子的结构式

1.1 PBO 纤维的发展历史

液晶高分子聚合物(Liquid Crystal Polymer, LCP),是一种由刚性分子链构成的,在一定物理条件下既能表现出液体流动性,又能展现晶体物理性能的各向异性状态(此状态称为液晶态)的高分子物质。这类材料通常具有优异的耐热性能和加工成型性能。由于液晶聚合物的分子主链呈刚性、分子之间堆砌紧密,且在成型过程中分子链高度取向,所以具有线膨胀系数小,成型收缩率低的特性。同时,其强度和弹性模量非常突出,耐热性优异,具有较高的负荷变形温度。此外,有些液晶聚合物具有某些特殊性能,如光导液晶聚合物、功能性液晶高分子分离膜及生物性液晶高分子等。液晶聚合物可以分为溶致性液晶聚合物(LLCP)、热致性液晶聚合物(TLCP)和压致性液晶聚合物等。溶致型主链液晶聚合物是指仅靠溶剂溶解分散,在一定浓度范围内,由于聚合物主链构象而不是取代基的介晶特性所形成的液晶溶液。LLCP 主要应用于纤维纺丝,具有代表性的聚合物有对位芳香族聚酰胺、聚对亚苯基对苯二酰胺、聚对苯甲酰胺、杂环刚性棒状聚合物(包括聚对苯撑苯并二噁唑(PBT)、聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)、聚苯并咪唑并菲绕啉二酮(BBL)、聚苯并噁唑(ABPBO)及其衍生物)等。其中,PBO 在这些聚合物中是典型代表。

高模 PBO 纤维的密度仅为 1.56g/cm^3 ,拉伸强度高达 5.8GPa ,模量高达 280GPa ,极限氧指数(LOI)为 68,最高分解温度为 650°C 。PBO 纤维具有优异的耐化学介质性,在几乎所有的有机溶剂及酸碱中都是稳定的,仅能溶于 100% 的浓硫酸、甲基磺酸、氯磺酸、多聚磷酸等。此外,PBO 纤维在受冲击时纤维可原纤化而吸收大量的冲击能,是十分优异的耐冲击材料。PBO 纤维复合材料的最大冲击载荷和能量吸收均高于芳纶和碳纤维。PBO 纤维在吸脱湿时尺寸变化小,耐磨性优良。

PBO 纤维的这些特性远优于现有的无机纤维与有机纤维,并足以与其他高性能纤维媲美,如碳纤维(T800)、对位芳纶(美国杜邦 Kevlar,日本帝人 Technora)、间位芳纶(美国杜邦 Nomex)、超高分子量直链聚乙烯(美国霍尼韦尔 Spectra)、聚酰亚胺(PBI)、聚苯撑吡啶并咪唑(PIPD)、热致性聚芳酯(Vectran)等,具体数据见表 1-1。因此,PBO 纤维被誉为 21 世纪的超级纤维。PBO 纤维优异的性能使得其在民用及军用领域具有重要应用价值和广阔的前景,其民用

范围涵盖了桥梁建筑、电子器件、高温过滤、安全防护材料、体育器材等众多领域,但因价格昂贵,大规模应用受到很大的限制,目前多用于国防工业等特殊领域。

表 1-1 PBO 纤维与其他纤维性能对比^[2]

品种	密度 /(g/m ³)	拉伸强度 /GPa	拉伸模 量/GPa	断裂伸 长率/%	耐热温 度/℃	LOI/%	回潮率 /%
AS Zylon	1.54	5.8	180	3.5	650	68	2
HM Zylon	1.56	5.8	280	2.5	650	68	0.6
PIPD	1.7	3.5	330	2.5	500	>50	4.5
Kevlar-49	1.44	3.6	130	2.8	550	28	4.5
Nomex 450	1.38	0.65	17	22	400	32	4.5
Technora	1.39	3.4	71	4.5	500	25	3.5
Spectra 1000	0.97	3.1	105	2.5	150	16	—
钢丝	7.8	2.8	200	1.4	—	—	—
T800	1.80	5.6	300	1.4	—	—	—
PBI	1.40	0.4	5.6	30	550	41	15
Vectran	1.4	2.85	65	3.3	400	>30	<0.1

20 世纪 70 年代初,美苏争霸推动了军事工业的巨大进步,军事工业的迅猛发展对材料性能提出了新的要求:低密度、高强度、高模量、耐高温。在美国空军的支持下,研究人员相继开发出多种具有热和热氧化稳定性的芳香族杂环聚合物^[6]。在这一时期,斯坦福(Stanford)大学研究所(SRI)的 Wolfe 等经过 10 多年的研究,从近百种模型聚合物中筛选出了主链上含有 2,6-苯并双杂环的对位芳香族聚合物,合成了聚对苯撑苯并二噁唑(PBO),其性能超过了 Kevlar^[7]。该研究成果被认为是新型高强度、高模量、耐高温聚合物材料的典型代表,是聚合物结构设计上的一次巨大成功。

斯坦福大学研究所在取得了 PBO 聚合物的单体制备技术和聚合工艺的基本专利后,由于受到聚合工艺的限制,合成的聚合物分子量低,PBO 纤维的优异性能没有得到充分体现。20 世纪 80 年代中期,美国陶氏(Dow)化学公司获得该专利技术,继续此材料的研发工作;随后美国陶氏化学公司获得了 PBO 聚合物在全球的商品化实施权,并对其进行工业化开发,找到了一种新的单体合成路线和聚合工艺。但由于当时美国陶氏化学公司在纺丝成型技术上的缺陷,制备的 PBO 纤维强度一直和 Kevlar 纤维相类似。1990 年,美国陶氏化学公司与具有先进纺丝技术的日本东洋纺织株式会社联合共同开发 PBO 纤维。在东洋纺公司纺丝设备的基础上,开发出新的 PBO 纺丝技术,制备的 PBO 纤维强度和模量达到 Kevlar 纤维的 2 倍以上。1995 年,在美国陶氏化学公司的专利许可下开



始 PBO 纤维的商业化生产,商品名为紫隆(Zylon)。目前,东洋纺公司垄断着全球 PBO 纤维的生产和供应;东洋纺公司和美国陶氏公司拥有绝大多数关于 PBO 聚合物单体制备及其纤维加工的专利和文献。东洋纺公司的最终目标是:在经济允许的前提下,用 PBO 纤维代替年产 30000t 的 Kevlar 纤维。同时美国陶氏公司仍在对 PBO 单体的制备工艺进行不断的改进和完善,降低成本,为东洋纺公司提供技术支持。

国内对 PBO 的研究起步较晚。20 世纪 80 年代中期,华东化工学院率先开始对聚合单体 4,6-二氨基间苯二酚(DAR)和 PBO 聚合物的合成工艺进行研究,合成了国内最早的 PBO 聚合物,所制备的 PBO 纤维拉伸强度为 1.2GPa,拉伸模量为 10GPa,其性能远低于 Kevlar 纤维。由于合成 PBO 的单体 4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐不易获得且较难保存,国外购买的价格又过于昂贵,因此限制了国内对 PBO 的开发研究工作,使得我国在 PBO 的聚合、纺制及性能方面的研究工作还都处于初级阶段。为了填补国内的空白,我国将 PBO 纤维列入了“863”国家高技术计划作为重点发展的新材料予以支持。现在我国有多家单位对 PBO 纤维进行了研究,如:浙江工业大学、上海交通大学、哈尔滨工业大学等对 PBO 的单体合成工艺进行了一系列的研究;哈尔滨工业大学、华东理工大学、东华大学、四川晨光化工研究院等单位进行了 PBO 的聚合和纤维纺织方面的研究;大连理工大学、中国航天科技集团四院四十三所、哈尔滨工业大学和哈尔滨玻璃钢研究院等研究了 PBO 纤维表面改性及 PBO 纤维增强复合材料的性能和应用。经过二三十年的发展,在 PBO 聚合物的制备及纤维的纺制方面取得了一定成果:哈尔滨工业大学以三氯苯为原料能够得到纯度在 99.5% 以上的 DAR 单体,用该单体进行了 PBO 的聚合及纺制研究,得到了拉伸强度达 5.0GPa,模量达 240GPa 的纤维,与商品化的纤维差距较小,目前已在黑龙江省大庆市实施产业化。中石化公司与东华大学的联合研究小组开发出了新的 PBO 聚合工艺,针对 PBO 项目开发过程中遇到的高黏度聚合体系,设计并制造了特殊搅拌器,开发了 PBO 聚合物反应挤出-液晶纺丝工艺。2005 年,由东华大学牵头的上海市科委基础研究项目“高性能 PBO 纤维制备过程中的基本问题研究”通过了上海市科委的鉴定,在国内首次制备出拉伸强度达到 4.38GPa,热降解温度高于 600℃ 的 PBO 纤维。系列的研究工作使我国 PBO 纤维的纺制工艺及其复合材料关键技术取得了巨大的突破,使我国在 PBO 纤维使用上摆脱受制于国外垄断和控制的困境,为加快实现 PBO 纤维国产化和规模化打下了良好的基础^[8,9]。

1.2 PBO 纤维的聚合及纺丝工艺

PBO 聚合物是液晶芳香族聚苯唑类代表性聚合物之一。聚苯唑类纤维是

一类大分子主链上含有苯并噻唑环、苯并𫫇唑环、苯并咪唑环的刚性棒状杂环结构的溶致液晶聚合物纤维,它们大都具有较高的力学性能、耐高温和耐化学腐蚀等特性,使其成为新一类高性能纤维材料。PBO 的合成和纺制工艺就是在聚苯𫫇类聚合物研究发展中形成的。近 30 年以来,科研工作者对 PBO 聚合物的聚合工艺及纺制工艺进行了大量的研究。根据选择反应单体不同,主要分为以下 5 种聚合工艺。

1. 对苯二甲酸法

1981 年, Wolfe 等最早报道由 PBO 的单体 4,6-二氨基间苯二酚盐 (DADHB) 和对苯二甲酸 (TA) 在多聚磷酸 (PPA) 溶液中通过缩聚反应合成聚合物 (图 1-2),这也是目前最常用的 PBO 合成方法^[10]。为了获得高分子量的 PBO,需在合成过程中后期准确补加五氧化二磷调节溶液浓度。不同于传统的分步聚合反应, PBO 低聚物末端不由 TA 封端,而只能得到 DADHB 为末端的 PBO 低聚物

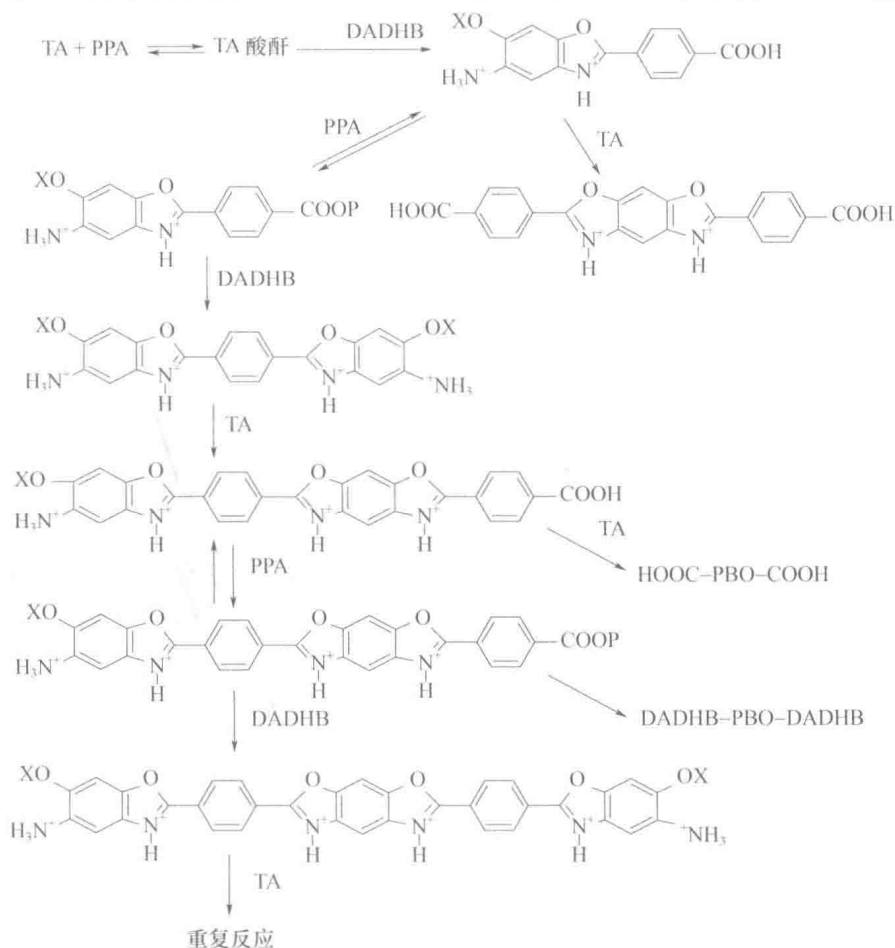


图 1-2 PBO 对苯二甲酸法聚合反应示意图