

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.032

PBO 纤维热处理技术及其应用研究进展

朱晓琳,张鹏,金子明,虢忠仁,钟蔚华,宫平,曲志敏

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要:对国内外聚对苯撑苯并双恶唑(PBO)纤维热处理工艺技术、PBO纤维热处理工艺机理研究进展、高模量PBO纤维的性能及应用进行了综述,对比了国内外成果及研究差距。阐明了国内PBO纤维关于热处理工艺研究尚处于试验阶段,虽能够小批量制备PBO高模量纤维,但与Toyobo公司产Zylon-HM纤维相比,在强度保持率、模量增长率、性能稳定性、产量及类型等方面还有差距。PBO纤维具有高强度、高模量、耐高温等性能,在航空航天、国防军工等领域的增强材料、耐高温、耐烧蚀材料之中,具有良好的应用前景和较高的市场价值。

关键词:PBO纤维;热处理;高模量;高强度

中图分类号:TQ342+.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2016)10-0147-06

Research Progress of PBO Fiber Heat Treatment Technology and Its Application

Zhu Xiaolin, Zhang Peng, Jin Ziming, Guo Zhongren, Zhong Weihua, Gong Ping, Qu Zhimin

(China North Industries Group Corporation Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract : Research on heat-treatment process of PBO fiber, the mechanism of high strength and high modulus of PBO fiber, and the gap between domestic and abroad are reviewed. The domestic PBO fiber is still at the experimental stage in the process of heat treatment, although it can be a small batch of PBO high modulus fiber, but when it is compared with the Toyobo production of Zylon-HM fiber, there is still a gap in strength retention rate, modulus growth rate, performance stability, yield and species models and other aspects. PBO fiber has high strength, high modulus, high thermal resistance and other properties, in the aerospace, defense industry and other fields of reinforced materials, high temperature and anti-ablation materials, has a good application prospects and high market value.

Keywords : poly(p-phenylene-2,6-benzoxazole) fiber ; heat-treatment ; high modulus ; high strength

1 PBO 纤维简介

聚对苯撑苯并双恶唑(PBO)是一种由苯环和恶唑环构成的具有刚棒状结构的聚合物,它由分子链取向近为直线型的芳香杂环构成^[1]。最初于20世纪70年代由美国空军实验室为发展航空航天事业而制备出来,作为复合材料用增强材料、耐热材料进行研究;后于1991年开始由斯坦福大学和Toyobo公司共同开发,1998年由Toyobo公司实现工业化生产,注册商标为Zylon[®],目前两种牌号Zylon-AS和Zylon-HM^[2],是目前世界上唯一可大规模工业化生产PBO纤维的公司,年产量预计为1000 t/a(2008年之后)。

PBO纤维的制备过程如图1所示。首先4,6-二氨基间苯二酚(DAR)和对苯二甲酸(TPA)在多聚磷酸(PPA)中缩聚而成PBO分子,PPA在体系中作为催化剂和干燥剂。之后经过干喷湿纺的液晶纺丝工艺,使得纤维分子高度取向,得到拉伸强度为5.8 GPa,拉伸弹性模量为180 GPa的PBO初纺纤维(PBO-AS)。最后经高温热处理后得到拉伸强度为5.8 GPa,拉伸弹性模量为280 GPa的PBO高模纤维(PBO-HM)。虽然最终得到的PBO-HM的断裂伸长率和吸

湿率降低,但其具有超高的力学性能和耐热性能的高性能。

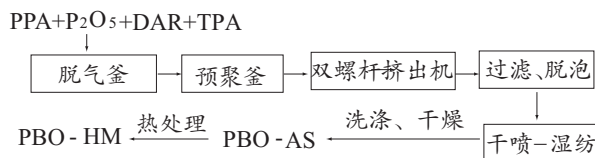


图1 PBO纤维制备流程

PBO纤维的性能与其它纤维的性能比较如表1所示^[3-5]。PBO纤维的力学性能比芳纶纤维和碳纤维更为优异,其拉伸强度、拉伸弹性模量为有机纤维之最;而断裂伸长率与Kevlar纤维差不多,密度 $(1.56 \times 10^3 \text{ kg/m}^3)$ 介于Kevlar纤维和碳纤维之间。因此PBO纤维可作为飞行器中重金属材料的优异替代品,应用于航空航天先进结构材料之中。PBO纤维的热分解温度高达650℃,比Kevlar-49纤维高100℃,是杰出的耐热纤维。PBO高模纤维在300~350℃仍能正常

联系人:钟蔚华,硕士,研究员,从事特种纤维的研究与开发以及纤维增强复合材料的研究

收稿日期:2016-07-12

工作,500℃时拉伸强度保持率高达40%,相比于Kevlar纤维300℃以上使用时拉伸强度迅速降低的情况,其性能远优于Kevlar纤维。在民用领域可用于制作耐热垫材、耐高温滚筒、毛毡和织物等耐高温材料。PBO纤维具有良好的阻燃性能,其极限氧指数(LOI)为68%,Toyobo公司目前已将其应用于新式防火服、阻燃毯中。PBO纤维耐化学腐蚀性能优异,在酸性、碱性及大部分有机溶剂中具有良好的性能保持率^[6-11]。

表1 PBO纤维与其它纤维性能对比

性能	种类				
	PBO纤维 (PBO-AS)	PBO纤维 (PBO-HM)	Kevlar-49	间位芳香 族聚酰胺	碳纤维
拉伸强度/GPa	5.80	5.80	3.05	2.57	3.50
拉伸弹性模量/ GPa	180	280	109	107	230
断裂伸长率/%	3.5	2.5	2.4	2.2	1.5
密度/(g·cm ⁻³)	1.54	1.56	1.45	1.38	1.76
回潮率/%	2	0.6	4.5	4.5	
LOI/%	68	68	29	29	
分解温度/℃	650	650	550	400	

PBO-HM是PBO-AS经过高温下热处理后得到的,作为目前有机合成纤维之中拉伸强度最高、拉伸弹性模量最高且热稳定性最好的纤维^[12],在航空航天、装甲防护、新式消防服等结构材料、隔热防烧蚀领域具有良好的应用前景和巨大的市场需求。但与碳纤维类似,作为高性能纤维及重要军用物资,Toyobo公司生产Zylon系列产品主要出口美国,成品纤维对我国严格限购,相关技术对我国严格保密。因此,研究PBO纤维热处理工艺,建立具有自主知识产权的高性能纤维产业生产线,对于发展我国国防事业和提高我国在高性能纤维领域的研究能力,均具有重要意义。

笔者着重阐述PBO纤维热处理进展,对PBO-HM的研究进展和应用前景进行阐述。

2 纤维热处理技术研究进展

PBO纤维热处理是在一定温度、一定预加应力下进行物理、化学修饰的过程,经过热处理后的PBO高模纤维命名为PBO-HM。PBO-HM在保持拉伸强度、降低断裂伸长率、显著降低回潮率的基础上,拉伸弹性模量显著增长,密度略有增加;此外,PBO-HM蠕变性能、高温下的力学行为较初纺纤维更加优异。因此,PBO-HM相比于PBO-AS用途更为广泛,是制备轻质高强先进复合材料、防弹抗冲击材料及各类耐热、阻燃、耐磨材料的基本材料^[13-14]。

2.1 PBO纤维热处理工艺研究进展

1994年DOW化学公司公开了其关于PBO纤维的快速热处理方法,其使用的方法是,高温下调节拉伸应力、卷绕速度、氮气流量及方向、热处理时间等条件,制备出拉伸弹性模量最高约为200 GPa的PBO高模纤维^[15]。1999年

DOW化学公司W. E. Aleksandr等^[16]申请了改进后的热处理工艺专利,建议热处理温度500~600℃,并于2~6 g/d张力下进行热处理,热处理时间最优不超过30 s,最终可得到强度保持率为80%,拉伸弹性模量提高率为50%的高模PBO纤维。Toyobo公司购买专利后与斯坦福大学合作开发,于1998年成功进行商业化生产。但有关PBO纤维的热处理工艺技术受到垄断和保密等因素限制,并未见有相关报道。2005年公开的《PBO纤维技术资料(新修订)》中对Zylon-AS和Zylon-HM的各项性能进行了测试和说明,其中Zylon-HM的拉伸强度最高为5.8 GPa,拉伸弹性模量最高为280 GPa^[17]。

从国内研究进展来看,目前有中蓝晨光化工设计研究院、东华大学、哈尔滨工业大学在PBO纤维热处理工艺路线进行了尝试与试验。

中蓝晨光化工设计研究院的PBO热处理装置如图2所示。该研究院使用的是PBO长丝热定型机,采用的是分段式热处理方法,分为预热段、热处理段、降温段3个部分。控制预热段温度为100,300,500℃,降温段热处理温度为500,300,100℃,确定热处理段温度为600℃不变,热处理时间为12 s时,预加应力控制为0.5~4 cN/dtex,通过实验进一步优化后确定3 cN/dtex为最佳应力,得到的PBO纤维拉伸弹性模量和拉伸强度均最高。目前中蓝晨光化工设计研究院已具有一套2 t/a的生产线,用于制备国产PBO高模纤维^[18-19]。

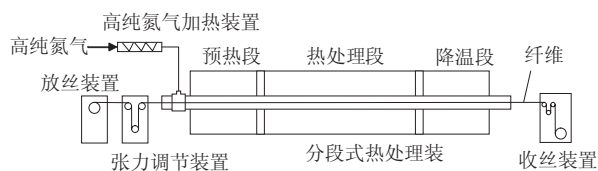


图2 中蓝晨光的PBO热处理装置示意图

哈尔滨工业大学使用的热处理工艺设备如图3、图4所示。

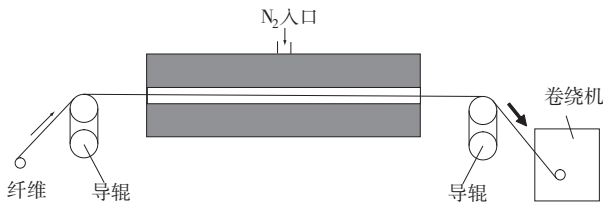


图3 哈尔滨工业大学PBO纤维热定型装置

该大学用于制备高模PBO纤维的制备方法是两步法。首先进行热定型,温度为300℃、张力4.5 g/d,热定型时间30 s,氮气保护。除去纤维内部残余的水分与溶剂酸,避免在高温热处理时对纤维进行损害。第2步是进行高温下的热处理过程,选择热处理温度500~700℃,热处理应力为

2 g/d,热处理时间为 10,20,30 s。得到拉伸强度和拉伸弹性模量均大幅度增长的高模 PBO 纤维。

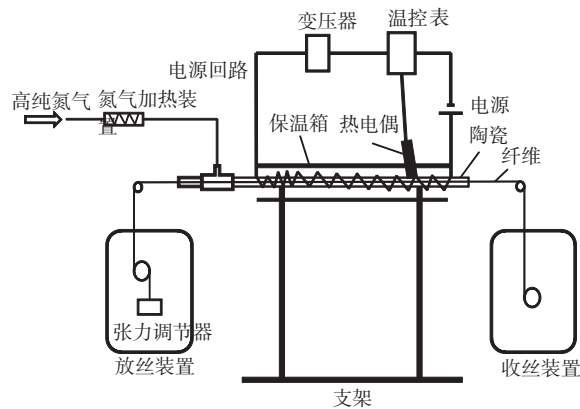


图4 哈尔滨工业大学 PBO 纤维高温热处理装置

东华大学使用的热处理装置示意图如图 5 所示。金俊弘等^[20]在 1~3 g/d 张力下,300~500℃下对 PBO 纤维进行了热处理,热处理时间控制在 10~30 s,最终在 500℃下得到 PBO 纤维模量的增长率最高且强度保持率较高,但张力及热处理时间需进一步优化。

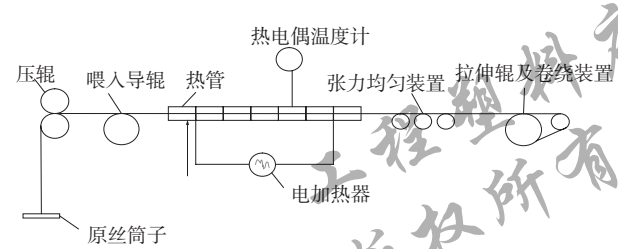


图5 东华大学热处理流程示意图

国内 3 家研究单位的不同热处理工艺路线与 Toyobo 热处理工艺路线比较如表 2 所示。由表 2 可见,国内已经成功制备出拉伸强度、拉伸弹性模量较高的 PBO 纤维。国内已经具有小批量的生产能力。中蓝晨光化工设计研究院已拥有一套 2 t/a 的生产线,东华大学和哈尔滨工业大学处于试验阶段。

表 2 国内外 PBO 纤维热处理工艺技术对比

单位	工艺流程	连续化程度	处理量	温度 /℃	时间 /s	应力 / (g·d ⁻¹)	效率
中蓝晨光	预热段— 热处理段—降 温段	连续	2 t/a	550~ 630	4~16	0.57~ 4.53	中
哈工大	热定型—分段连 续热处理	实验线		500~ 700	10~30	2	低
东华大学	一步法	连续	实验线	500	10~30	1~3	低
Toyobo	一步法 (推测)	连续	1 000~ 2 000 t/a	500~ 600	<30	2~6	高

但国内 PBO 纤维热处理技术在处理效率、工艺可控参数、型号种类等方面和 Toyobo 公司还有很大差距。热处

理效率方面,我国哈尔滨工业大学采用的两步法热处理工艺,工艺路线复杂,处理效率较低;工艺可控参数方面,我国 PBO 纤维热处理可控参数目前主要是温度、时间、预加应力 3 个变量,国产热处理工艺与国外相比存在工艺上的区别和差距^[21-22];产品型号种类方面,Toyobo 生产的 Zylon-HM 具有多种型号,已形成系列化产品。国产 PBO 纤维型号相对单一,且 3 家主要研究单位生产的型号不一致。

2.2 PBO 纤维热处理效果及性能评价

从 2005 年 Toyobo 公开的《PBO 纤维技术资料》中我们可以发现,Zylon-HM 纤维的拉伸强度为 5.8 GPa,拉伸弹性模量为 270 GPa,比 Zylon-AS 的拉伸弹性模量提高了 55.6%,其拉伸强度、拉伸弹性模量均居于有机纤维之最。除此之外,Toyobo 出具的资料显示,相比于初生丝,Zylon-HM 具有更小的断裂伸长率为 2.5%;经热处理后得到的 Zylon-HM 具有更好的蠕变性能,其蠕变参数是芳纶纤维的一半,50% 断裂负荷下 100 h 后,其不可恢复形变小于 0.03%,意味着 Zylon-HM 高温下的力学性能更加优异可靠。

国内 3 家热处理工艺研究单位经热处理后 PBO 高模纤维的主要性能指标及与 Zylon-HM 性能对比如表 3 所示。

表 3 国产 PBO 纤维与日本 Zylon 纤维的性能比较

试样	拉伸强度 /GPa	拉伸弹性模量 /GPa	断裂伸长率 /%	线密度 /dtex	密度 / (g·cm ⁻³)
中蓝晨光— PBO-HM	5.58~5.7	264.5~ 270	2.5	107	1.56
哈工大— PBO-HM	5.1~5.4	210~248	2.5		1.56
东华大学— PBO-HM	5.0~5.6	214.5~ 242.4	2.57	57	1.56
Zylon-HM	5.8	280	2.5	系列化	1.56

由表 3 可以发现,国内现在已经建立了一套关于 PBO 纤维的热处理试验线,可以制备出具有相当强度及模量的高模 PBO 纤维,但相较于 Toyobo 公司生产的 Zylon-HM,国产 PBO-HM 还有以下不足:拉伸强度尚未达到 5.8 GPa,拉伸弹性模量最高为 270 GPa,相比于 Zylon-HM 的 280 GPa 还有一定差距;Toyobo 公司连续化生产能力远大于国内 3 家研究单位,国内生产水平多集中于实验室阶段,不具备大规模提供成品纤维的能力;从出丝质量看,国产 PBO-HM 拉伸强度及拉伸弹性模量浮动较大,相比于 Zylon-HM 质量不稳定。除此之外,Toyobo 公司实验室在研究 PBO-HM+ 产品,通过调节纺丝过程中凝固浴种类及组成,其拉伸弹性模量最高可达 320 GPa,拉伸弹性模量提高率达 90% 以上;但国内未发现有关 PBO-HM+ 纤维的相关研究报道^[23-25]。

2.3 PBO 纤维热处理工艺机理研究

国内外学者利用不同的分析测试手段分析 PBO 纤维热处理工艺机理认为,力学性能方面,主要是由于分子链结构完善度提高,晶粒尺寸增长,内部缺陷进一步减少导致 PBO

纤维热处理后拉伸弹性模量大幅提高;界面性能方面,主要是由于热处理后 PBO 纤维表面形貌有所改变导致其界面性能有所提高;也有学者提出了晶粒密度波动等新理论对 PBO 纤维热处理工艺机理进行研究。

(1) 分子链结构对 PBO 纤维拉伸弹性模量增长的影响。

首先通过研究反应机理发现高温使得 PBO 纤维中分子关环反应进一步完全,共轭链增长,最终导致拉伸弹性模量增长;其次热处理过程在一定应力作用下进行,因而分子链规整度在一定程度上提高,但由于取向过程完成于纺丝过程中,因此热处理时取向度提高不大,导致热处理前后强度变化甚微。以前,国外有学者利用拉曼光谱研究 PBO 纤维热分解行为时发现,500℃热处理后 PBO 纤维分子结构保持完整度较高,芳香杂环结构未遭破坏,因而拉伸强度保持不变。承建军等^[26]和刘小云等^[27]利用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析、差示扫描量热 (DSC) 和磷含量分析对 PBO 纤维热处理过程中分子链结构变化进行分析,确认热处理过程脱除磷酸的同时促进关环反应进一步完成,有效地消除分子间内应力,分子规整度提高;热处理还可提高分子链与链之间排列的有序性,使其堆砌更加紧密,从而提高 PBO 纤维的模量。

(2) 晶粒尺寸及晶型结构对 PBO 纤维拉伸强度、拉伸弹性模量的作用。

热处理前后聚合物构型保持不变,但热处理过程中晶体尺寸有所增长,PBO-HM 的晶粒比 PBO-AS 的晶粒在侧方向的生长大于轴向,导致拉伸弹性模量大幅提高而拉伸强度变化不大。关于热处理前后晶粒尺寸及晶型结构变化的研究,最初国外有 K. Tamargo-Martinez 等^[28]和 Y. Cohen 等^[29]利用 X 射线衍射 (XRD)、小角 X 射线散射 (SAXS)、广角 X 射线衍射 (WAXD) 等进行了研究,经分析后发现高温热处理过程会引起微纤维聚结,HM 型样品比 AS 型样品不论在哪个晶面方向上晶粒尺寸均有增长,证明高模纤维在热处理后结晶度更高,结晶度增长会使模量增长。

(3) 内部缺陷对 PBO 纤维热处理后性能的影响。

纺丝过程中脱泡不完全会有部分孔隙留在纤维内部,影响纤维各项性能指标的均一度,从而影响其拉伸强度及拉伸弹性模量变化。热处理过程会使 PBO 纤维中内部孔隙减少,提高纤维的轴向取向度,降低纤维的断裂伸长率,最终使得纤维拉伸强度保持不变和拉伸弹性模量得到提高。关于该方面的研究,承建军和刘小云等已经给出了证实。

(4) 热处理前后 PBO 纤维表面形貌及粗糙度的改变。

热处理温度越高,热处理时间延长会引起 PBO 纤维表面出现坑蚀塌陷,因此表面粗糙度增大,使其与树脂基体的界面剪切强度 (IFSS) 提高,但破坏了纤维内部结构的连续性和致密性,会引起纤维强度的大幅度减少。赵蕾等^[30]和巩桂芬等^[31]利用扫描电子显微镜 (SEM)、热重 (TG) 等分析了热处理后 PBO 纤维力学性能、耐热性能、表面形貌及界面性

能的变化,650℃热处理后得到的 PBO-HM 表面形貌沟槽呈连续状态,因粗糙度增大而使得 IFSS 也随之增大,但随之带来的是更多拉伸强度的损失。时代^[32]论文中指出,高温热处理过程对 PBO 纤维是一种表面刻蚀行为,对于提高 PBO 纤维界面性能有所裨益。

Toyobo 公司村濑浩贵等^[33]利用小角度 X 射线散射研究 PBO 纤维热处理过程中晶粒密度波动的生长模式后指出,PBO 纤维热处理过程中的密度波动来源于 PBO 纤维晶体和非晶体区域之间的密度差,为 PBO 纤维热处理机理研究提供了新思路。邱峻等^[34]通过研究新制 PBO 纤维和烘干 PBO 纤维经热处理后的性能变化,认为未烘干纤维内部孔隙中含有的大量水分在热处理过程可以起到增塑作用,有利于分子链重排,从而提高纤维的结晶度和取向度,因而 PBO 纤维中的含水量可能会导致热处理效果不同。

由此可见,PBO 纤维热处理温度、张力、停留时间、含水率等均会对 PBO 分子链结构及晶体结构产生影响,从而影响其最终拉伸强度及拉伸弹性模量。为了得到拉伸强度保持率高且拉伸弹性模量增长率高的 PBO 纤维,需要对热处理温度、停留时间、预加应力等关键工艺参数进行优化,最终可得到最优的工艺路线且得到拉伸强度、拉伸弹性模量更加接近 Zylon-HM 的国产 PBO-HM,并应用于国产化研究之中。

2.4 PBO 纤维热处理后相关应用研究进展

PBO-HM 兼具有高强、高模、高耐热、高阻燃等优异性能,此外 PBO-HM 比初生纤维具有更优异的耐紫外光性能和更低的吸潮率,同等条件下,PBO-HM 的吸湿率仅为 0.6%。因此 PBO-HM 可广泛应用于抗弹材料、航空航天材料、民用轻质材料及耐高温材料等领域之中。

抗弹材料应用方面,张鹏等^[35]和宫平等^[36]制备了树脂基复合材料且对 PBO-HM 增强的复合材料进行了抗弹测试。测试后发现填充率为 70%~80% 时,抗弹能力最佳。此外,北京宇航通泰应用技术研究所、特种纤维复合材料 (天津) 加工中心、德国 ROBUSO 公司中国总代理等单位对 PBO 纤维及复合材料的都有研究,已经有 PBO 纤维系列防弹衣产品问世。使用特殊结构设计和新型制备工艺制作出的 PBO 复合材料防弹产品具有密度低、比强度高、比模量高等良好性能,使其能够有效地防止不同级别弹头的贯穿,同时显著降低“二次杀伤效应”,为武器装备和人体提供有效防护。

航空航天材料应用方面,PBO 高模纤维密度小、但强度高,且热分解温度高,因此作为优异的轻质结构材料用于飞行器中可显著减轻质量,也可用于耐热探测航天器件中;航天器舱体保护需要轻质高模型纤维,PBO 高模纤维作为最优选材料应用于其中,PBO 纤维复合材料已成功应用于美国火星探测车中作为抗冲击保护层使用。飞行器部件的阻挡层对材料要求一般较高,因此美国斯坦福国际咨询研究所 (SRI) 与美国联邦航空管理局 (FAA) 签订合作研究开发

合同,开发 PBO 纤维相关产品制备成阻挡层,以阻挡意外的涡轮引擎的碎片^[37]。美国布伦斯维克(Bruswick)公司利用 PBO-HM 进行缠绕容器的综合研究,使用 PBO-HM 缠绕 6 台内径为 250 mm 的球形高压容器,并对其平均爆破压强、纤维实际发挥应力进行了测试。测试结果显示,PBO 纤维缠绕容器的纤维强度转化率为 86%,复合材料特性系数(PV/W)值为 65.2 km,而 T-400 碳纤维(强度 5.65 GPa)缠绕容器为 45.2 km,PBO-HM 容器的性能要比 T-400 纤维高 31%。可满足在固体火箭发动机 2,3 级发动机壳体的要求,世界范围内需求量大。此外,PBO 高模纤维比初纺丝与环氧树脂、水泥等相容性更好,是更为合适的复合材料增强相。PBO 纤维复合材料经改性后,可用于宇宙飞船、火箭等的结构材料与电子电器部件、宇航服等,甚至可以作为吸波隐身材料,应用于战机中^[38-39]。

在民用领域,PBO-HM 拉伸强度、拉伸弹性模量高,可替代钢丝作为轻量化增强相,添加至橡胶材料之中,为轮胎减轻质量。此外,高模型纤维也可应用于新式防火服、各类阻燃飞行服、防割手套等阻燃及防护领域,赛车服、骑手服、球杆、冲浪板等新式高强运动服和轻质运动装备之中^[40-41]。

3 结语

关于 PBO 纤维的热处理研究,国内已经具有小批量试制能力且成功制备出具有一定拉伸强度、拉伸弹性模量的 PBO-HM,以中蓝晨光化工设计研究院为主要代表。但同时可以发现,在热处理效果、热处理效率、产能等方面与 Toyobo 公司相比还有差距。国产 PBO-HM 最高拉伸弹性模量为 250 GPa 左右,与 Zylon-HM 的 280 GPa 还有距离;国产 PBO-HM 处理能力最高为 2 t/a,Toyobo 于 2008 年已实现 1 000 t/a 的产量;国产 PBO 纤维在热处理后拉伸强度会有所下降,随工艺条件的变化而变化,Zylon-HM 的拉伸强度与初纺丝无区别;国产 PBO-HM 仅有单一型号可小试规模生产,Toyobo 公司有系列化的 PBO 纤维成品供应;国产 PBO-HM 的力学性能不稳定,长丝纤维强度均一度不好,而 Zylon-HM 的性能几乎无波动。

目前,在市场对 PBO-HM 有需求,Toyobo 公司严格限售的国际背景、国内研究尚处于研究阶段的国内背景下,开发具有自主知识产权的高性能 PBO 纤维制备工艺技术并逐步产业化,对加快我国现代化进程和提升综合国力水平是十分必要且有意义的。相关科研单位应在通过调整不同工艺参数并进行性能测试、优化工艺路线的基础上,完善性能评价体系,得到高性能 PBO-HM 成品的同时出具相关评价测试标准,在未来国防军工、航空航天、民用等相关材料领域实现国产 PBO-HM 的完全应用,实现 PBO 纤维产业化、国产化的目标。

参考文献

[1] Orndoff E. Development and evaluation of polyben-zoxazole fibrous

structures[R]. Huston:Lyndon B. Johnson Space Center, 1995.

- [2] 堀川教世,等.日本機械学会論文集 A 編,2012,78(788):421-431.
Horikawa, et al. Transactions of The Japan Society of Mechanical Engineer.A,2012,78(788):421-431.
- [3] 矢吹和之,等.纖維学会誌,1996,52(3):143-147.
Yabuki K, et al. Sen-I Gakkaishi,1996,52(3):143-147.
- [4] Liu D, et al. Surface and Coatings Technology,2012,206(16):3 534-3 541.
- [5] 王静.现代纺织技术,2010,18(3):57-60.
Wang Jing. Advanced Textile Technology,2010,18(3):57-60.
- [6] 汪家铭.高科技纤维与应用,2009,34(2):42-47.
Wang Jiaming. Hi-Tech Fiber & Application,2009,34(2):42-47.
- [7] Vázquez-Santos M B, et al. Journal of Alloys and Compounds,2012,536(13):464-468.
- [8] 刘克杰,等.合成纤维,2013,42(1):6-11.
Liu Kejie, et al. Synthetic Fiber in China,2013,42(1):6-11.
- [9] 郭玲,等.高科技纤维与应用,2014,39(2):11-15.
Guo Ling, et al. Hi-Tech Fiber & Application,2014,39(2):11-15.
- [10] Horrocksand A R, et al. Handbook of Technical Textiles[M]. Cambridge : Woodhead Publishing, 2000: 429-451.
- [11] 崔天放,等.材料导报,2005,18(12):51-54.
Cui Tianfang, et al. Materials Review,2005,18(12):51-54.
- [12] 川野優希.キンク損傷及び紫外線照射が PBO 繊維の引張強度に及ぼす影響に関する研究 [D]. 富山县: 富山大学机械设计学研究院,2015.
Kawano Y. A study on the effect of kink damage and ultraviolet irradiation on the tensile strength of the PBO fiber[D]. Toyama:Graduate School of Mechanical Design Toyama University,2015.
- [13] 汪家铭.合成技术及应用,2010(2):23-28.
Wang Jiaming. Synthetic Technology & Application,2010(2):23-28.
- [14] 承建军,等.PBO 纤维热处理的研究 [C] // 2005 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集.北京:北京大学出版社,2005.
Cheng Jianjun, et al. The research of heat-treatment of PBO fibers[C] // Abstracts of papers on polymer academic papers in the year of 2005.Beijing: Peking University Press,2005.
- [15] Mills M E, et al. Method for stable rapid spinning of a polybenzoxazole or polybenzothiazole fiber: US,5385702[P]. 1995-01-31.
- [16] 亚利克桑德,等.关于后纺精整的 PBO 纤维处理方法:中国,1087138[P]. 1994-05-25.
Aleksadr W E, et al. Improved method after textile finishing for PBO fiber: CN,1087138A[P].1994-05-25.
- [17] 日本东洋纺 TOYOBO 公司 PBO FIBER ZYLON 产品介绍 [EB/OL].[2005-06].http://www.toyobo.co.jp/e/seihin/kc/pbo/technical.pdf.
- [18] 陈柏年,陈朝霞.PBO 长丝纤维热定型机:CN,

- 201310147341.7[P].2013-08-07.
- Chen Bonian, Chen Zhaoxia. Heat treatment machine of PBO filament: CN,103233310A [P].2013-08-07.
- [19] 冉茂强,等. 科技创新与应用,2016,5(1):122-123.
Ran Maoqiang, et al. Technology Innovation and Application, 2016,5(1):122-123.
- [20] 金俊弘,等. 高分子通报,2013,25(10):60-70.
Jin Junhong, et al. Chinese Polymer Bulletin,2013,25(10):60-70.
- [21] 郭玲,等. 高科技纤维与应用,2014,39(2):11-15.
Guo Ling, et al. Hi-Tech Fiber & Application,2014,39(2):11-15.
- [22] 江晓玲. PBO纤维水洗及热处理工艺研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
Jiang Xiaoling. Washing and heat treatment processes of high performance PBO Fibers[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [23] Kitagawa T, et al. 纖維学会誌,2015,71(2):105-111.
Kitagawa T, et al. Sen' I Gakkaishi(報文),2015,71(2):105-111.
- [24] Kitagawa T, et al. Journal of Materials Science,2014,49(18):6467-6474.
- [25] Kitagawa T, et al. 纖維学会誌,2015,71(7):224-231.
Kitagawa T, et al. Sen' I Gakkaishi(報文),2015,71(7):224-231.
- [26] 承建军,等. 固体火箭技术,2007,30(4):353-357.
Cheng Jianjun, et al. Journal of Solid Rocket Technology,2007,30(4):353-357.
- [27] 刘小云,等. PBO纤维在热处理过程中的微观结构发展及力学性能变化[C] // 2007年全国高分子学术论文报告会论文摘要集(上册). 成都: 中国化学会,2007.
Liu Xiaoyun, et al. PBO fiber microstructure development and mechanical properties of structural changes in the heat treatment process[C] // 2007 National Polymer academic report abstracts (Volume One). Chengdu: Chinese Chemical Society, 2007.
- [28] Tamargo-Martinez K, et al. Polymer Degradation & stability, 2004,86(2):263-268.
- [29] Cohen Y, et al. Society of Plastics Engineers Inc, 1996,36(10):1355-1359.
- [30] 赵蕾,等. 化学与粘合,2014,50(3):159-161.
Zhao Lei, et al. Chemistry and Adhesion,2014,50(3):159-161.
- [31] 巩桂芬,等. 科技创新与应用,2013,2(1):25-26.
Gong Guifen, et al. Technology Innovation and Application,2013,2(1):25-26.
- [32] 时代. 热处理对 PBO 纤维的结构和性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学,2013.
Shi Dai. Effect of Heat-treatment on the structure and performance of PBO fibers[D]. Harbin : Harbin University of Science and Technology, 2013.
- [33] 村濑浩贵,等. 合成纤维,2011,40(11):43-43.
Murase A, et al. Synthetic Fiber in China,2011,40(11):43-43.
- [34] 邱峻,等. 合成纤维,2008,37(1):14-17.
Qiu Jun, et al. Synthetic Fiber in China,2008,37(1):14-17.
- [35] 张鹏,等. 工程塑料应用,2011,39(10):107-110.
Zhang Peng, et al. Engineering Plastics Application,2011,39(10):107-110.
- [36] 官平,等. 工程塑料应用,2013,41(4):21-24.
Gong Ping, et al. Engineering Plastics Application,2013,41(4):21-24.
- [37] 马春杰,等. 高科技纤维与应用,2004,29(3):46-51.
Ma Chunjie, et al. Hi-Tech Fiber & Application,2004,29(3):46-51.
- [38] 李旭,等. 合成纤维,2010,39(6):1-5.
Li Xu, et al. Synthetic Fiber in China,2010,39(6):1-5.
- [39] 尹晔东. 高科技纤维与应用,2007,32(6):18-20.
Yin Huadong. Hi-Tech Fiber & Application,2007,32(6):18-20.
- [40] 唐久英. 中国个体防护装备,2007,14(1):22-25.
Tang Jiuying. China Personal Protective Equipment,2007,14(1):22-25.
- [41] 范新年,等. 合成纤维工业,2013,36(3):12-15.
Fan Xinnian, et al. China Synthetic Fiber Industry,2013,36(3):12-15.
- (上接第 119 页)
- [13] Liu Xiu, Zhou Yun, Peng Hui, et al. Catalyzing charring effect of solid acid boron phosphate on dipentaerythritol during the thermal degradation and combustion[J]. Polymer Degradation and Stability,2015,119:242-250.
- [14] 刘建超,许苗军,李斌. 聚磷酸铵的疏水改性及聚丙烯阻燃性能[J]. 高等学校化学学报,2015,36(6):1228-1235.
Liu Jianchao, Xu Miaojun, Li Bin. Hydrophobic modification of ammonium polyphosphate and its application in flame retardant polypropylene composites[J]. Chemical Journal of Chinese Universities,2015,36(6):1228-1235.
- [15] 何志俊,刘够生,刘心纯,等. 聚磷酸铵缩聚反应的动力学研究[J]. 材料导报,2009,23(22):80-82.
He Zhijun, Liu Gousheng, Liu Xinchun, et al. Kinetics study on ammonium polyphosphate polycondensation[J]. Materials Review, 2009,23(22):80-82.
- [16] 陈建峰,陈峰,谢吉民,等. 微胶囊化聚磷酸铵阻燃环氧树脂的研究[J]. 涂料工业,2010,40(11):15-18.
Chen Jianfeng, Chen Feng, Xie Jimin, et al. Preparation and characterization of microencapsulated ammonium polyphosphate and its flame retardation in epoxy resin[J]. Paint & Coatings Industry,2010,40(11):15-18.
- [17] Ni Jianxiong, Tai Qilong, Lu Hongdian, et al. Microencapsulated ammonium polyphosphate with polyurethane shell: preparation, characterization, and its flame retardance in polyurethane[J]. Polymers for Advanced Technologies,2010,21(6):392-400.
- [18] Zheng Zaihang, Qiang Linhui, Yang Ting, et al. Preparation of microencapsulated ammonium polyphosphate with carbon source- and blowing agent-containing shell and its flame retardance in polypropylene[J]. Journal of Polymer Research,2014,21(5):1-15.