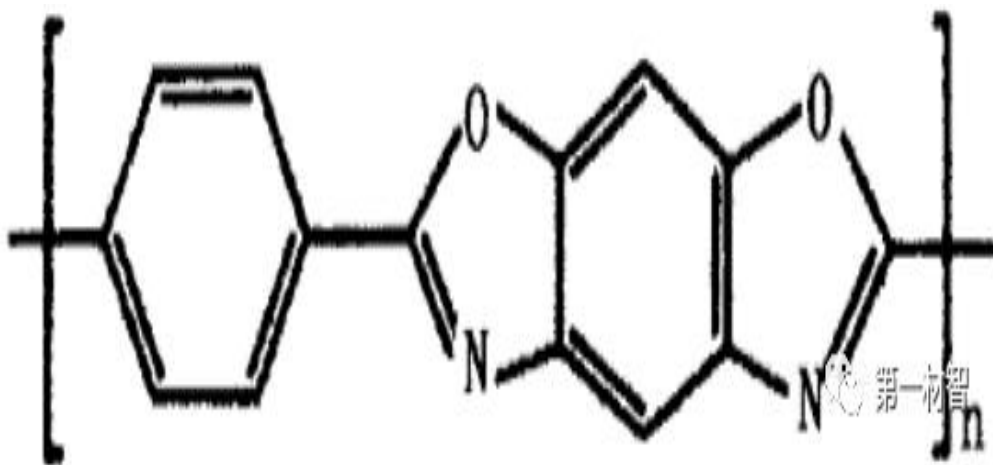


超级纤维 PBO，国内有哪些企业已实现突破？

聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维被誉为综合性能最强的有机纤维,被称为 21 世纪的超级纤维。其强度和模量分别是对位芳纶的 2 倍,耐热高出对位芳纶 100 °C,阻燃性也极好,由日本东洋纺公司实现工业化生产的 PBO 纤维“Zylon”是最为致命的 PBO 商业化商品。

1、超级纤维 PBO 号称最强的有机纤维。

聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)是由苯杂环组成的刚性共轭体系,是含芳香杂环的苯氮聚合物中性能最优异的一种化合物,其最大特点是具有超高强度和模量以及优异的耐热性、难燃性、耐冲击性。PBO 分解温度大于 650 °C,热氧化稳定性好,极限氧指数(LOI)为 68 %,在火焰中不燃烧、不收缩,在受冲击时纤维可大量原纤化而吸收大量的冲击能。



常见高性能纤维性能对比

性能指标 纤维品种	断裂强度 N/tex	模量 GPa	断裂伸长率 %	密度 g/cm ³	回潮率 %	抗压强度 GPa	LOI	裂解温度 °C
ZylonHM	3.7	280	2.5	1.56	0.6	0.3	68	650
ZylonAS	3.7	180	3.5	1.54	2	0.3	68	650
对位聚酰胺	1.95	109	2.4	1.45	4.5	-	29	550
间位聚酰胺	0.47	17	22	1.38	4.5	-	29	400
钢纤维	0.35	200	1.4	7.8	0	-	-	-
碳纤维	2.05	230	1.5	1.76	-	2.1	-	-
高模量聚酯	3.57	110	3.5	0.96	0	-	17	150
PBI 纤维	0.28	5.6	30	1.4	1.5	-	41	550
PDPI 纤维	-	350	1.4	1.7	2	1.5	> 29	第一树脂

PBO 纤维强度、模量、耐热性、抗燃性、耐冲击性、耐摩擦性和尺寸稳定性均很优异，并且质轻而柔软，是极其理想的纺织原料。PBO 具有极高强度，一根直径为 1 毫米的 PBO 细丝可吊起 450 千克的重量，具有极佳阻燃/耐热，其极限氧指数（LOI）达 68%，是高强度的不燃纤维。

表 2 东洋纺公司生产的 Zylon 主要产品和规格

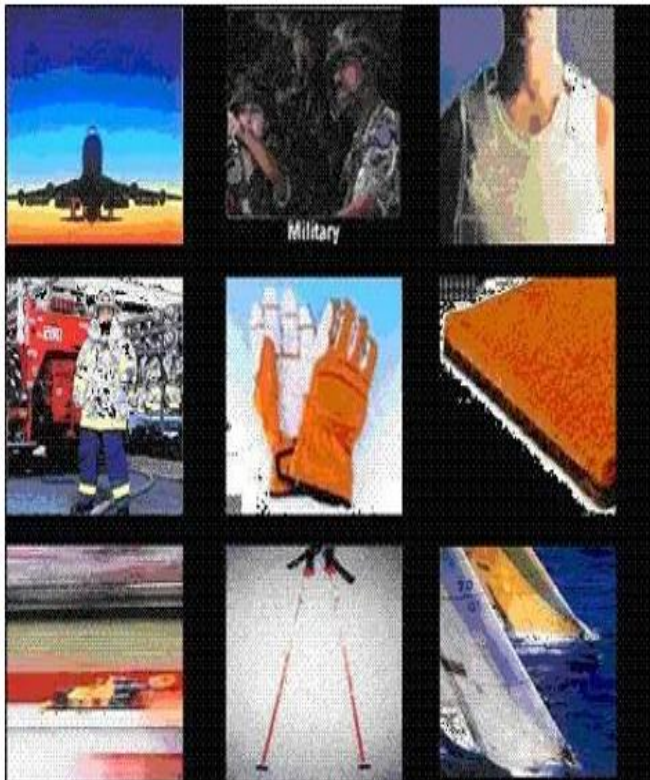
Tab2 Zylon toyo spinning company main products and specifications

纤维品种	规格
Filament(长丝), As Spun(初生)	278 dtex, 555 dtex, 1110 dtex, 1670 dtex
Filament(长丝), High Modulus(高模)	273 dtex, 545 dtex, 1090 dtex, 1640 dtex, 3270 dtex
Chopped Fiber(超短)	1 mm, 3 mm, 6 mm
Staple Fiber(短纤)	44 mm, 51 mm, 64 mm, 76 mm
Spun Yarn(纱)	Ne 20/1, Ne 20/2, Ne 30/1, Ne 40/1

3、PBO 纤维主要用于极高耐热、极高受力场景。



PBO 纤维具有很好的阻燃性, 接触火焰之后炭化也很慢, 安全性很高, 可以用来制作消防服及耐热工作服、安全手套, 安全靴等的衣料。
 PBO 纤维的高强及高模量特性, 可用于绳索和缆绳等高拉力材料、光纤电缆承载构件、光纤光缆的受拉件、桥梁缆绳、航海运动帆船的主缆以及赛船用帆布。

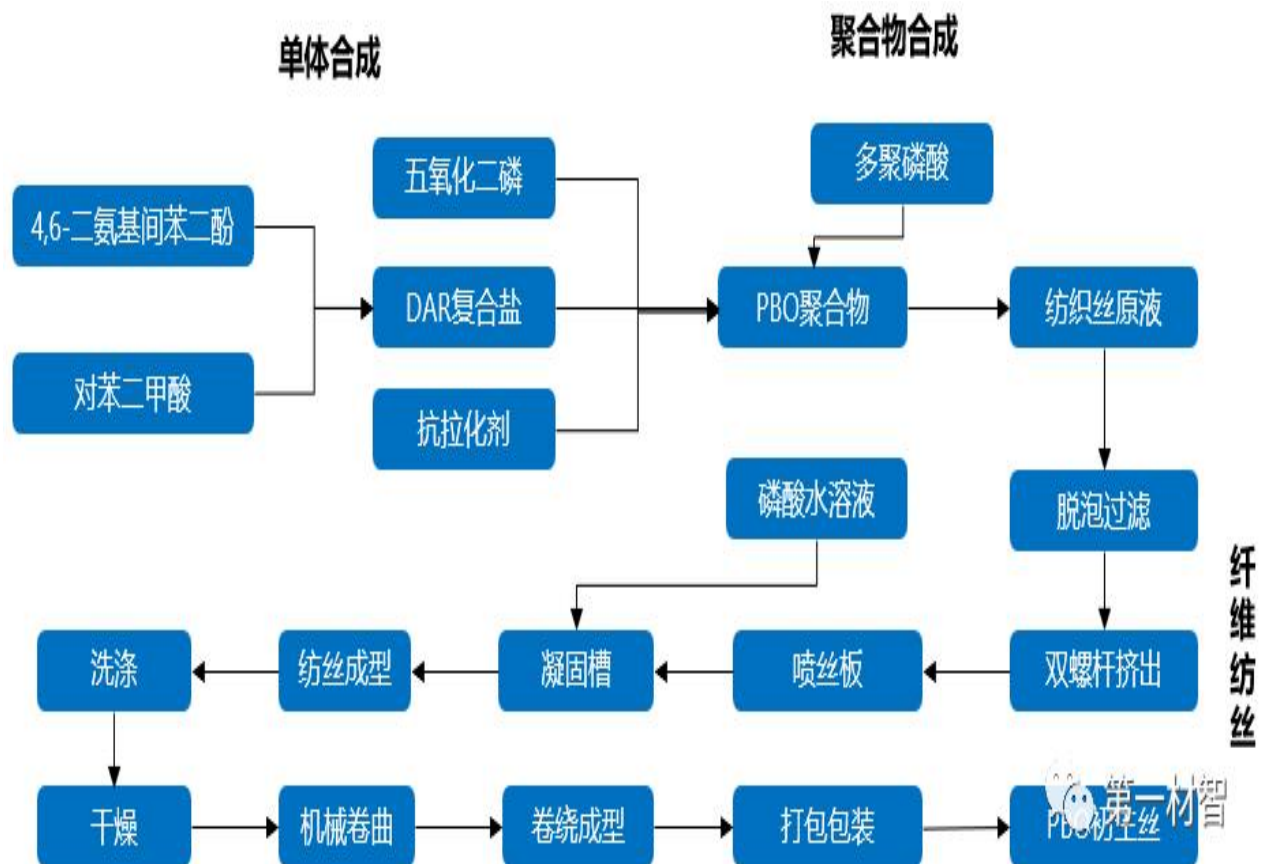


在宇航方面, 为了减轻有限的负担, 特别需要比强度高的材料, PBO 适合于做宇宙空间使用的扣子、带子等。

其复合材料用于火箭发动机壳体、飞机结构、飞艇蒙皮、雷达天线罩盖等关键部位，既最大限度保证材料强度，又保证轻量化。

4、生产流程长且瓶颈环节多，DAR 是关键中间体。

PBO 纤维的制备一般包括单体合成、聚合物合成和纤维纺丝三个步骤。目前国内外关于 PBO 纤维的生产方法很多，较优方法是使 4,6-二氨基间苯二酚与对苯二甲酸在多聚磷酸溶剂和缩合剂中进行溶液加热聚合，所得聚合液为液晶状态，经脱泡和过滤后可直接进行干喷纺而制得初纺丝。



4, 6-二氨基间苯二酚 (DAR) 是 PBO 纤维合成路线中的极为重要的中间体。DAR 单体盐的质量是影响最终纤维性能的主要因素之一。目前主要的合成路线和方法有三氯苯法、间苯二酚法、苯胺法、间苯二酚磺化氯化法、间苯二酚磺化法、1,3-二氯苯法等。

以间苯二酚为原料的合成路线：

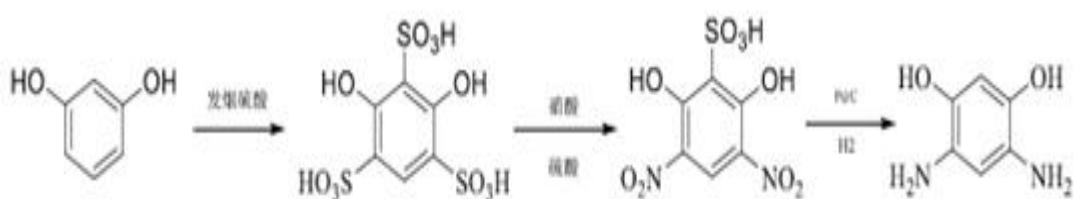


图 1-5 熊本行宏提出的 4, 6-二氨基间苯二酚 (DAR) 的合成路线

Figure1-5. Synthetic route of DAR in 2000

第一材料

以苯胺为原料的合成工艺最具代表性的是 1993 年美国陶氏化学公司的 Lysenko 提出的一条具备规模化生产潜力的合成路线：

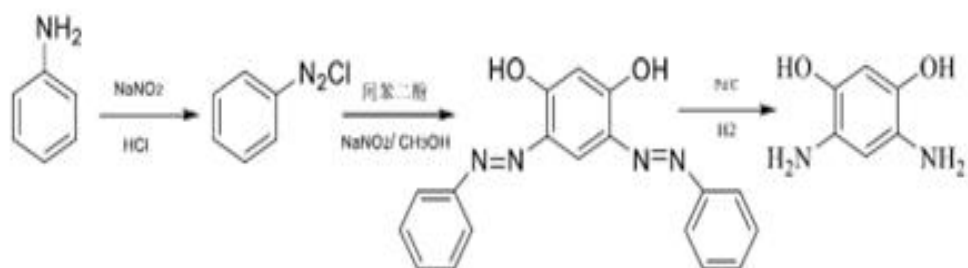


图 1-6 Lysenko 提出的 4, 6-二氨基间苯二酚 (DAR) 的合成路线

Figure1-6. Synthetic route of DAR in 1993

第一材料

5、PBO 最早发源于美国军事项目，由日本东洋纺实现产业化。

1980 年代，PBO 最早是由美国空军研究人员发明的，DOW 化学取得授权进行工业化开发。1980 年代中期，Dow 开发出了新的 PBO 单体合成、聚合及纺丝技术，对原来的单体合成方法做了改进，打下了产业化的基础。1990 年日本东洋纺公司从 Dow 购买了 PBO 专利。1991 年由道-巴迪许化纤公司在日本东洋纺公司的设备上开发出 PBO 纤维，使 PBO 纤维的强度和模量大幅度上升。1994 年，得到陶氏化学授权后，东洋纺建成了 400 t/a PBO 单体和 180 t/a 纺丝生产线，注册商标为 Zylon(柴隆)。2000 年的生产能力达到 380 t/a，2003 年达到 500 t/a，2008 年达到 1000 t/a。此外，荷兰阿克苏诺贝尔公司纤维研究所和 DELF 大学于 1997 年合作开发了商品名为 M-5 的新型 PBO 纤维，尚处在产业化实施阶段。

日本东洋纺公司长时间以来是世界上唯一的一家可以进行 PBO 纤维商业化生产的公司，拥有单体(DAR)的工业化生产能力，但同样存在原料来源有限、原料价格高、硝化过程中废酸处理难、三废处理易产生剧毒物质等问题，日本许多大公司都在寻找取代其现行工艺路线的工业化生产方法。

2000 年代，东华大学、上海交通大学、哈尔滨工业大学、西安交通大学、同济大学、中国航天科技集团四院四十三所和哈尔滨玻璃钢研究所则对 PBO 的合成工艺、PBO 纤维的制备与性能、PBO 纤维增强复合材料的性能和应用进行了研究。他们在小试研究的基础上，成功进行了 PBO 中试聚合研究工作，开发了 PBO 的合成挤出一液晶纺丝的一体

化工艺，制得了高相对分子质量的 PBO 聚合物，并在国内首次成功纺制出性能优良的 PBO 纤维。但离产业化距离尚遥远。2006 年 2 月 8 日大连化工研究设计院宣布，开发成功 DAR 盐酸盐合成新工艺。2005 年 8 月 27 日，北京特斯頓新材料技术发展有限公司的 PBO 纤维制备技术项目的小试成果通过上海市科委组织的技术鉴定。目前该公司已启动了 PBO 项目中试前的试验线项目，技术合作方为上海交通大学、东华大学。经过多年探索研发，已经初步形成了较为成熟的 PBO 纤维工艺路线。

主要 PBO 纤维生产企业

序号	企业	PBO 纺丝产能	投产时间	备注
1	日本东洋纺	1000	2008	
2	荷兰阿克苏诺贝尔	-		2005年进行了中试成果鉴定
3	成都新晨新材料科技有限公司	380t/a (2019)	2019	2016年成立，占地170亩
4	中科金绮新材料科技有限公司	现有100t/a (2018) 1条线在建，远期规划300-1000吨	2018	中科院化学所PBO技术 2016年开始创业

目前，国内已经实现产业化的企业主要是成都新晨和中科金绮。



中科金绮产品开发历程

成都新晨成立于 2016 年，占地 170 亩，是一家集研发、生产及销售于一体的高科技新材料企业。目前已建成 380 吨/年的 PBO 生产线，是国内首家实现 PBO 纤维工业化量产的制造商，利用自主知识产权的连续法制备 PBO 生产工艺，打破了国外公司的技术垄断，2018 年厂区主体工程完工，实现工艺定型，完成国产纺丝线建设；同年获得四川省新兴产业及高端成长型产业项目支持和四川省科技厅科技支撑计划项目支持。