

# 聚酰亚胺纤维

张清华<sup>1</sup>, 陈大俊<sup>1</sup>, 丁孟贤<sup>2</sup>

(1. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051;

2. 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理和化学国家重点实验室, 长春 130022)

**摘要:**聚酰亚胺纤维具有高强度模、耐高温、耐辐射等优越的性能。在多种纺制聚酰亚胺纤维的方法中,湿纺容易制得高强高模的样品。本文主要介绍了聚酰亚胺纤维的一步法湿纺、二步法湿纺和熔融纺丝方法,并对纤维的性能进行了概述。

**关键词:**聚酰亚胺; 高性能纤维; 高强; 高模; 纺丝工艺

具有高强高模和耐高温性能的高性能聚合物纤维在过去的 40 年中得到了迅速的发展,在 60 年代末,杜邦公司发现了芳香族聚酰胺的分子链是刚性的,导致了 Kevlar 纤维的研制和应用,之后,Eastman Kodak, Hoechst Celanese 和其它的一些化工公司也加入了研制和生产 Kevlar 纤维的行列<sup>[1~4]</sup>。70 年代中期以后,出现了高强芳香族聚甲亚胺(polyazomethine)纤维<sup>[5,6]</sup>。而聚酰亚胺纤维作为高性能纤维的一个品种,已经出现了几十年的时间,但由于成本和技术的的原因,该种纤维没有像 Kevlar 纤维发展的那么快,但到了 90 年代随着合成方法的改进和纺丝技术的进步使得聚酰亚胺纤维的研制工作又重新热起来,因为它的某些性能要优于其它高性能纤维。

## 1 聚酰亚胺纤维的特性

聚酰亚胺纤维除了具有高性能纤维高强高模的特点外,还具有聚酰亚胺材料所特有的许多优越性能<sup>[7~14]</sup>。

### 1.1 高强高模

聚酰亚胺纤维具有高强高模的特性,据理论计算,由均苯二酐和对苯二胺合成的纤维的模量可达 410GPa,仅次于碳纤维。聚酰亚胺纤维和一些商业化纤维性能列于表 1 中。

表 1 Kevlar 纤维和聚酰亚胺纤维的力学性能

品种	强度/GPa	模量/GPa	延伸率/%
Kevlar-29	2.9	67	3.5
Kevlar-49	2.8	125	2.4
联苯型聚酰亚胺	>3.0	>150	~1.8

### 1.2 热稳定性

对于全芳香聚酰亚胺纤维进行热重分析表明,其开始分解温度一般在 500℃左右。由联苯二酐和对苯二胺合成的聚酰亚胺,热分解温度达到 600℃,是迄今聚合物中热稳定性最高的品种之一。可在超音速航空和航天设备上安全地使用。

**作者简介:**张清华(1970—),男,1999 年获东华大学材料学博士学位,同年留校任教,现为副研究员,主要从事导电高分子材料和高性能纤维的研究。

### 1.3 耐辐照性

聚酰亚胺纤维具有很高的耐辐照性能,实验表明,该纤维经  $1 \times 10^{10}$  rad 快电子照射后其强度保持率仍为 90%,这是其它纤维无法比拟的,因此它是航空航天首选的材料之一,也是高温介质及放射性物质的过滤材料。

### 1.4 耐低温

聚酰亚胺纤维可耐极低的温度,如在一  $269^\circ\text{C}$  的液氮中仍不会脆裂,因此可用在低温环境的考察试验中。

### 1.5 良好的介电性能

芳香族聚酰亚胺纤维的介电常数为 3.4 左右,含氟的聚酰亚胺纤维其介电常数可降到 2.5 左右。介电损耗  $10^{-3}$ ,介电强度  $100 \sim 300$  KV/mm,体积电阻率为  $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这些性能在宽广的温度和频率范围内仍能保持较高的水平。

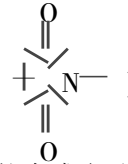
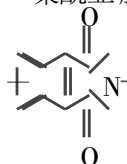
### 1.6 生物相容性

聚酰亚胺纤维对生物无毒,可用在医用器械上,并经得起数千次消毒。一些品种聚酰亚胺具有很好的生物相容性,例如,在血液相容性试验中为非溶血性,体外细胞毒性试验为无毒等。

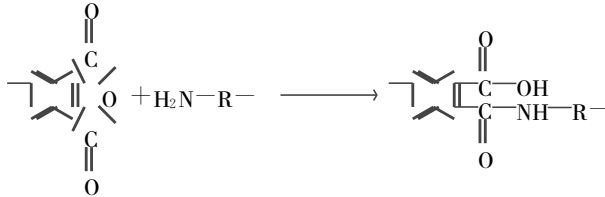
### 1.7 其它性能

聚酰亚胺纤维为自熄性材料,发烟率低,由二苯酮四酸二酐(BTDA)和 4,4'-二异氰酸二苯甲烷酯(MDI)合成并纺制的聚酰亚胺纤维的极限氧指数为 38%。热膨胀系数小,在  $10^{-5} \sim 10^{-7}/^\circ\text{C}$  数量级。另外,它对有机溶剂相对较为稳定等。

## 2 聚酰亚胺的合成简介

聚酰亚胺是指主链上含有酰亚胺环(  )的一类聚合物,其中以含有酞酰亚胺(  )结构的聚合物尤为重要。它的合成方法可以分为两类,一类是在聚合过程中形成

聚酰亚胺环;另一类是以带酰亚胺环的单体缩聚来获得聚酰亚胺。比较经典的方法是第一类,其中用二酐和二胺反应是合成聚酰亚胺最普遍使用的方法。反应分两步进行,首先是生成聚酰胺酸的反应:



第二步是酰亚胺化过程,从而生成带有酰亚胺结构的聚酰亚胺大分子<sup>[8~11]</sup>:

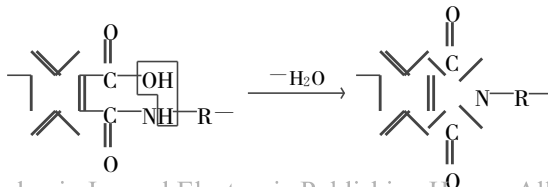




表2 由均苯二酐和 DiClBz 及 CIPPD 制得的聚酰亚胺纤维的性能

二胺组成	拉伸比	拉伸温度/°C	强度/GPa	模量/GPa	延伸率/%
ClBz/CIPPD					
100/0	1.3	550	1.45	150	1.0
80/20	1.8	550	2.13	147	1.6
60/40	2.0	550	2.40	150	1.8
50/50	2.0	550	2.39	147	1.8
DiClBz/CIPPD					
100/0	1.6	550	1.61	117	1.5
70/30	3.9	550	3.11	168	2.0
50/50	3.2	550	2.76	164	1.9
30/70	2.3	550	2.12	137	1.7
CIPPD/ClBz					
20/80	1.2	550	2.34	164	1.6
40/60	2.0	550	2.40	150	1.8
50/50	2.0	550	2.39	147	1.6
70/30	1.4	550	2.14	149	1.6

### 3.2 一步法纺制聚酰亚胺纤维

随着聚酰亚胺合成技术的不断发展,出现了许多可溶性聚酰亚胺,从而推动了一步法纺制聚酰亚胺纤维的技术。与二步法不同,一步法纺制聚酰亚胺纤维是以聚酰亚胺溶液为纺丝浆液,初生纤维就是聚酰亚胺纤维,而不是聚酰胺酸纤维,因此该方法没有酰亚胺化的工序。可溶性聚酰亚胺溶液一般采用酚类(如间甲酚、对氯酚、间氯酚等)为溶剂,以醇类(如甲醇、乙醇、乙二醇等)或醇与水的混合物为凝固浴,湿法或干喷湿纺法纺制聚酰亚胺纤维,纤维经初步拉伸后有一定的强度,去除溶剂后,进行热拉伸和热处理(300~500°C),可得到高强高模的聚酰亚胺纤维。

Cheng 等<sup>[20~26]</sup>用间甲酚为溶剂,以 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)和 2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-联苯二胺(PFMB)为单体合成了聚酰亚胺浆液,浓度为 12%~15%,采用干湿法纺丝,进入水和甲醇的混合液中,在 380°C 以上的温度下拉伸近 10 倍,强度达到 3.2GPa,初始模量超过 130GPa。纤维的耐热性能良好,400°C 处理 3h,模量损失为 7%。用同样的方法,以对氯酚为溶剂纺制的 BPDA-DMB(2,2'-二甲基-4,4'-联苯二胺)纤维物理机械性能比 BPDA-PFMB 稍高,热重损失 5% 的温度为 530°C。

Kaneda 等<sup>[27~29]</sup>将各种二胺和 BPDA 的聚酰亚胺溶于对氯苯酚中,用乙醇的水溶液作为凝固浴进行一步法纺丝,在高温下拉伸后得到纤维的物理机械性能见表 3。与 Kevlar49 相比,该纤维有较低的吸湿率和较强的耐强酸性。

对比以上纺制聚酰亚胺纤维的两种不同路线,可发现各有其特点。二步法路线采用聚酰胺酸溶液为浆液,其溶剂通常为 DMF、DMAc、DMSO、NMP 等,这些溶剂在湿纺的过程中很容易去除掉,比较容易回收,毒性也比较小。缺点是纤维的物理机械性能较难提高,这也是六、七十年代聚酰亚胺纤维的研制工作出现中断的重要原因之一。采用二步法制得的聚酰亚胺纤维的机械性能相对较差的原因可能是,纤维在后期的热环化或化学环化的过程中破坏了业已在前期形成的取向结构和其

表 3 由二酐 BPDA 和 PMDA 与不同的二胺得到的聚酰亚胺纤维的性能

组成		拉伸比	拉伸温度 /°C	强度 /GPa	模量 /GPa	延伸率 /%
二酐	二胺					
BPDA/PMDA	OTOL					
100/0		1.7	450	1.71	73	2.7
80/20		3.4	500	2.83	122	2.4
70/30		3.8	500	3.11	129	2.6
60/40		4.9	500	2.44	111	2.3
50/50		3.9	456	1.74	119	1.5
BPDA/PMDA	3,4'-ODA					
90/10		1.7	390	1.38	36	8.3
80/20		5.0	350	1.73	48	5.1
70/30		9.2	330	2.25	60	4.4
BPDA	3,4'-ODA/PPD					
100	100/0	3.0	390	1.36	34	6.7
	80/20	8.4	360	2.25	68	4.4
	64/40	8.3	350	2.03	69	3.6
	50/50	10.4	370	2.12	61	4.0

OTOL—3,3'-二甲基-4,4'-联苯胺, PPD—对苯二胺。

它超分子结构。与两步法不同,一步法纺制聚酰亚胺的路线采用聚酰亚胺溶液,而不是聚酰胺酸,制造纤维的整个过程没有酰亚胺化过程,因此有利于纤维的超分子结构保持下来,但从目前聚酰亚胺的合成来看,普遍使用的溶剂是酚类,酚类溶剂(如间甲酚、对氯苯酚)不仅毒性较大,而且在纤维中的残余量较大,很难去除干净。因此如果能够合成出可以溶解在低毒、易去除、甚至低成本的溶剂中的聚酰亚胺品种,那么采用一步法路线制备高性能的聚酰亚胺纤维则会更加方便。

#### 4 熔融纺丝方法

由于大多数聚酰亚胺是不熔融或具有很高的熔点,而有机高分子在 400°C 以上都会发生分解或交联,采用常规的熔融纺丝方法显然是不可行的,为解决这一难点,常用的方法是在聚酰亚胺主链上引入聚酯或聚醚,降低其熔点,使之在可接受的温度下具有足够低的熔体黏度,从而能够进行熔融纺丝。所以熔纺的聚酰亚胺纤维耐热性较低。

日本帝人公司<sup>[30]</sup>将聚醚酰亚胺纤维在 345~475°C 下进行熔纺,并使纤维通过温度为 200~350°C 的纺丝管制成,纤维具有一定的物理机械性能,但仍没有高强度高模的特性。旭化成<sup>[31]</sup>熔纺的一种聚醚酰亚胺,纺丝温度 250°C,拉伸倍数 5.5 倍,可得到强度为 0.49GPa 和模量为 3.0GPa 的纤维。Irwin<sup>[32,33]</sup>采用聚醚酰亚胺酯在 300~400°C 间进行纺丝,卷绕速度 300~500m/min,初生纤维的强度为 0.59GPa 左右,经热处理后(190°C 下保持 1 h, 190~279°C 下 4h, 297°C 下 16h),强度可提高到 1.55GPa 以上,初始拉伸模量为 48GPa 左右。Clair 等<sup>[34,35]</sup>采用商品名为 LaRc™-IA 的热塑性聚酰亚胺进行熔融纺丝,LaRc™-IA 的熔纺纤维的性能见表 4。该聚酰亚胺是由 3,4'-ODA 和 3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(OPDA)缩聚而得,并用邻苯二酸酐对其进行封端以控制聚合物的分子量。

表4 熔纺 LaRc™-IA 聚酰亚胺纤维的性能

纺丝温度/°C	纤维直径/mm	强度/GPa	模量/GPa	延伸率/%
340	0.24	0.16	2.8	113
350	0.17	0.16	3.0	102
360	0.18	0.14	2.7	84

聚酰亚胺的熔融纺丝的纺丝温度相对较高,目前得到的纤维的强度一般较低,还需从纺丝技术方面进行改进,但它仍具有耐高温、耐腐蚀等特性,可用于过滤、耐火毡及混编法制造复合材料等领域。

## 5 商品化的聚酰亚胺纤维

尽管聚酰亚胺纤维的研制工作断断续续的进行了几十年,但目前在市场上可以看到的商品却很少,而且这些纤维只用于高耐温、耐腐蚀等方面,还没有高强高模聚酰亚胺纤维商品出现。

P84<sup>[36,37]</sup>是商业化最早的聚酰亚胺纤维,它是奥地利 Lenzing AG 公司(即现在的 Inspec Fibers)于80年代中期推出的产品,是由 BTDA 和二异氰酸二苯甲烷酯及二异氰酸甲苯酯制得。纤维的规格比较多,可提供纤度为 1.0dtex, 1.7dtex, 2.2dtex, 2.3dtex, 5.5dtex 的纤维和制品。纤度为 2.2dtex 纤维的性能为强度 0.53GPa, 延伸率 30%, 收缩率(250°C, 10min)小于 1%, 密度 1.41g/cm<sup>3</sup>, 极限氧指数 38%。P84 的玻璃化温度 315°C, 纤维在 250°C 温度下使用, 不会熔融。热重分析表明, 350°C 下经 3h 后重量损失 5%, 500°C 下 70min 后重量损失达 50%。P84 纤维主要应用领域是高温过滤和防护服, 此外还用作密封材料和绝热材料。

Kernel<sup>[38]</sup>是法国 Phone-Poulenc 公司推出的一种特殊的聚酰亚胺阻燃纤维, 型号为 235AGF, 该纤维的性能主要是不燃、不熔、不形成微粒、受热不收缩。它有很强的机械强力、耐酸、耐有机溶剂。可广泛用作安全毯、座位防护罩、防护服、高温过滤等材料。

聚酰亚胺纤维与 Kevlar 纤维比较有更高的热稳定性, 更高的弹性模量, 低的吸水性, 可望在更严酷的环境中得到应用。如原子能工业、空间环境、救助需要等等。聚酰亚胺纤维可编成绳索、织成织物或做成无纺布, 用在高温、放射性或有机气体或液体的过滤、隔热毡、防火阻燃服装等。目前美国、俄罗斯等发达国家都正在加紧研究聚酰亚胺纤维, 由于高强高模的聚酰亚胺纤维属于先进复合材料的增强剂, 用于航空、航天器及火箭的制造, 有关的报道比较少, 但发达国家对该纤维的研究从未中断过。我国在 60 年代中期也曾经从事过由聚酰胺酸纺制聚酰亚胺纤维的工作, 之后就中断了, 也没有太多的资料留下来。随着聚酰亚胺本身技术的发展, 尤其是合成技术的发展和在其它领域应用的扩大, 聚酰亚胺的成本会有大幅度的降低。同时各个技术部门本身的发展也将会对于更高性能的纤维的需要迫切起来, 虽然聚酰亚胺纤维仍然是未来的纤维, 但我国开展这方面的研究和开发是具有超越的意义的。

## 参考文献:

[1] Black W B, Preston J. J Macromol Sci(A), 1973, 7, 3.

[2] Preston J. Polym Eng Sci, 1975, 15, 99.

[3] Preston J. U S Pat 3632548, 1972.

[4] Culkertson B M, Murphy R. J Polym Sci(B), 1967, 5, 807.

[5] Wojtkowski P W. Macromolecules, 1987, 20, 740.

- [6] Allen S R, Filippov A G, Farris R J, Thomas E L. *J Appl Polym Sci*, 1987, 26, 291.
- [7] 丁孟贤, 何天白. 聚酰亚胺新型材料. 北京: 科学出版社, 1998.
- [8] 丁孟贤, 董立萍. 塑料工业, 1978, 1, 4.
- [9] 王曙中. 合成纤维工业, 1998, 21(6): 24.
- [10] Roderick W R, Bhatia P L. *J Org Chem*, 1963, 28, 2081.
- [11] Roderick W R. *J Org Chem*, 1964, 29, 745.
- [12] Jinda T, Sen-I Gakkaishi, 1991, 47(11), 617.
- [13] Jinda T, Sen-I Gakkaishi, 1991, 47(11), 625.
- [14] Jinda T, Matsuda T, Sen-I Gakkaishi, 1986, 42(10), 554.
- [15] Junichi T. JP63-6028, 1988. 6. 12.
- [16] Katsuo K, Noritsugu S. JP2-277815, 1990. 11. 14.
- [17] Dorogy Jr W E, Clair St A K. *J Appl Polym Sci*, 1991, 43, 501.
- [18] Dorogy Jr W E, Clair St A K. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49, 501.
- [19] Dorogy Jr W E, Clair St A K. US Pat. 5023034, 1991. 6.
- [20] Cheng S Z D, Wu Z Q, et al. *Polymer*, 1991, 32, 1803.
- [21] Eashoo M, Shen D, et al. *Polymer*, 1993, 34, 3209.
- [22] Eashoo M, Wu Z Q, et al. *Macromol Chem Phys*, 1994, 95, 2207.
- [23] Li W H, Wu Z Q, et al. *J Mat Sci*, 1996, 31, 4423.
- [24] Harris F W, Cheng S Z D, US Pat. 5378420, 1995. 1.
- [25] Li F W, Huang L Y, Shi Y, et al. *J Macromol Sci-Phy*, 1999, B38(1-2), 107.
- [26] Wu Z Q, Li F W, Cheng Z D, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 59(1-2), 363.
- [27] Kaneda T, Katsura T, et al. *J Appl Polym Sci*, 1986, 32, 3133.
- [28] Kaneda T, Katsura T, et al. *J Appl Polym Sci*, 1986, 32, 3151.
- [29] Kaneda T, Katsura T, et al. JP 60-215812, 1985. 10. 29.
- [30] Masato Y, Toshimasa K. J1-306614, 1989. 12. 11.
- [31] Tetsuo S, Taichi I. J1-298211, 1989. 12. 1.
- [32] Irwin R S. US Pat. 4383105, 1983. 3.
- [33] Gannett T P, Gibbs H H, Kassal R J. US Pat. 4485140.
- [34] Dorsey K D, Desai P, Abhiraman A S, et al. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73, 1215.
- [35] Clair St, Terry L, et al. US Pat. 5840828, 1998. 12.
- [36] Griesser H. SINCE '99 论文集. 上海: CNTA, 1999, 282.
- [37] Lenzing A G. *High Performance Textiles*, 1990, 7, 13.
- [38] Rhone-Poulence. *Nonwovens Rep Intern*, 1988, 203, 5.

## Polyimide Fibers

ZHANG Qing-hua<sup>1</sup>, CHEN Da-jun<sup>1</sup>, DING Meng-xian<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,  
Donghua University, Shanghai 200051, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Science, Changchun 130022, China)

**Abstract:** Polyimide fibers possess many advantageous properties, e.g. high strength, high modulus,