

芳纶纤维的研究现状及功能化应用进展

李明专¹, 王 君¹, 鲁圣军¹, 王彩红^{2*}

(1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 贵州大学 化学与化工学院, 贵阳 550025)

摘要:芳纶纤维是一种高性能人造纤维,因其独特的高强度、高模量、耐高温等性能在各个工业、高科技领域具有广阔应用。目前,我国芳纶产业取得了长足的发展,但与国际一流企业仍有一定距离,产品的质量和产能都有待提高。我国芳纶产品应用市场主要集中在较低端的市场,究其原因缺少适合的功能化改性方法。本文总结了芳纶的发展、结构与性能的关系、不同的纺丝工艺以及相对应的应用领域。在此基础上,综述了近些年芳纶纤维功能化研究进展,通过对其结构与性能关系的探讨,希望有助于研究者对其进行功能化改性,满足不同应用领域需求,并对其功能化研究的发展前景进行了展望。

关键词:芳纶纤维; 对位芳纶; 间位芳纶; 纺丝工艺; 功能化

1 芳纶的发展

芳纶是一种人工合成的芳香族聚酰胺。美国联邦贸易委员会将其定义为至少有 85% 的酰胺键直接与两个苯环相连而成的聚酰胺。芳纶具有独特的高强度、高模量、热稳定性、低密度、耐磨性好等特征,它的独特性质及特殊化学成分使得它与普通商业化人造纤维有很大区别。目前,为适应日益苛刻的工业及高科技应用,芳纶及其衍生物的产品已经扩展到纤维长丝、短纤维、浆粕、薄膜、纸及粒料等形式。

芳纶的基础研究和首次商业化要归功于美国的杜邦公司。早在 1945 年,伴随着尼龙纤维的商业化和聚酯纤维的发展,杜邦公司(DuPont)的管理者就制定了特别规划,希望通过长期的研究,开发出一种具有超高强度、耐高温的纤维。20 世纪 50 年代到 60 年代间,杜邦公司 Paul Morgan 团队对低温溶液聚合技术的开发以及 Beste 和 Stephens 对无机盐溶液促进有机溶液溶解难溶聚合物的研究使得这种高性能纤维的诞生变为可能。随后,杜邦公司开发出首款具有高耐热性的间位芳纶,并在 1967 年商业化为 Nomex[®]。同期,杜邦公司的 Stephanie Kwolek 研究出一种力学性能比 Nomex[®] 更好的对位芳纶纤维,并在 1972 年商业化为 Kevlar[®]。继美国杜邦公司首次开发出 Kevlar[®] 之后,各国相继推出类似产品。日本帝人公司(Teijin)1972 年开始生产对位芳纶 Conex[®] 纤维(聚对苯二甲酰对苯二胺纤维),1978 年又研制出 Technora[®] 纤维(聚间苯二甲酰对苯二胺纤维,并于 1987 年实现量产。1986 年荷兰阿克苏诺贝尔公司(Akzo Nobel)开发的 Twaron[®] (聚间苯二甲酰对苯二胺纤维)问世,于 2000 年被帝人公司收购。同期,俄罗斯的对位芳纶 Terlon[®]、包含苯并咪唑的二元杂环芳纶 SVM[®]、三元共聚型对位杂环芳纶 Armoc[®] 也相继投入市场^[1]。我国对芳纶的研究起步较晚,直到 1981 年和 1985 年才分别完成了芳纶 14、芳纶 1414 的鉴定。2004 年,我国烟台泰和新材间位芳纶成功量产。2006 年韩国可隆集团(Kolon)投产对位芳纶 Heracron[®],2009 年韩国晓星集团(HYOSUNG)投产对位芳纶 ALKEX[®]。2011 年我国烟台泰和新材的对位芳纶泰普龙[®] 也推向市场。

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2018. 01. 007

收稿:2017-05-23;修回:2017-10-30;

基金项目:国家自然科学基金项目(51563002),贵州省教育厅研究生卓越人才计划项目(黔教研合 ZYRC 字[2013]006 号),贵州省“百层次”创新型人才项目黔科合平台人才[2016]5653;

作者简介:李明专(1993—),男,硕士研究生,主要从事聚合物结构与性能研究;

* 通讯联系人,E-mail:sjlu@gzu.edu.cn.

2 芳纶的结构

一般来说,较高的分子链段取向可以将负载有效地分散到每个分子链,因此纤维的取向对纤维的机械性能有着深远的影响。通常的高性能纤维,在分子结构上要求聚合物分子链段呈伸展链且高结晶堆叠,这种效果可以通过纺丝过程中机械拉伸达到。普通柔性聚合物分子链在拉伸的过程中,需要分子链段固相解缠结并取向,因此大多数柔性链聚合物纤维往往不能达到较高的初始模量及断裂强度。图1为柔性链段聚合物和刚性链段聚合物区别示意图。芳纶纤维的主链结构主要由苯环对位而成的棒状分子结构构成,由于大共轭的苯环存在,分子链段难以发生内旋转,从而呈现一种线性刚性结构。芳纶纤维分子主链规整性较好,含有刚性致晶单元,容易形成液晶形态。这种刚性分子链在液晶态时,随着浓度的增加可以并排形成平行排列的结构,内部分子链段出现高度有序性,无需特殊拉伸,仅通过纺丝定向即可达到伸展链结构,实现高模量。不仅如此,在纺丝过程中,这种结构还可以在有限空间内沿纤维取向高密度多层堆叠,使得聚合物有较高的强度。芳纶纤维的分子链沿纤维轴向高度取向,酰胺基团上的氢原子可以与另一条分子链上可供电子的羰基形成氢键,使得分子链之间形成氢键交联。

芳纶纤维包含皮芯结构、次晶结构和微纤结构等不同形态的超分子结构^[2]。图2为芳纶纤维内部结构示意图。纤维的皮层比芯层结晶度小,皮层厚度大约为 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ (根据纤维种类及纺丝工艺有所区别)^[3]。芯层由沿纤维轴向排列的单晶组成。芯层的微晶不如皮层取向度高,纤维中的分子在纵向具有近乎平行于纤维轴的取向,在横向是平行于氢键片层的辐射状取向^[4]。有学者将其归结于纤维纺丝过程中,纤维通过凝固浴时,纤维的表层首先形成,随着纺丝应力的衰减,纤维中心层松弛,从而导致结晶过程中形成周期性褶皱。每个褶皱的长度大约 $250\text{nm}\sim 400\text{nm}$,两个相邻的褶皱之间大约有 170° 的角度^[5]。这种轴向的强共价键和横向的弱氢键,导致芳纶纤维力学性能的各向异性,使得芳纶纤维纵向强度较高,而横向的强度较低,压缩性能及剪切性能较差^[6]。尽管如此,这种分子链间的氢键作用仍使得芳纶纤维的横向抗压强度高于超高分子量聚乙烯(Ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE)。当芳纶纤维受轴向应力断裂时,会劈裂形成更细的微纤单丝结构;若纤维受垂直于轴向压力,会导致着力点形成分层破坏。

3 芳纶的性质

作为一个同时具有高强度、高模量的有机材料,芳纶的机械性能一直是个研究热点。纤维轴向的共价键与纤维横向的氢键及范德华力共同决定了纤维机械性能的各向异性。分子链沿纤维轴向高度取向伸展导致轴向较高模量,轴向拉伸性能可达到理论理论模量的80%,垂直于纤维轴向的弱作用力导致纤维压缩性能较差。这种高度各向异性使得纤维的拉伸疲劳性变好,压缩疲劳性变差,以及蠕变系数降低。

芳香族聚酰胺中的C—C键和C—N键的键离解能比脂肪族聚酰胺高约20%,这就是为什么间位芳纶的分解温度可以达到 450°C 的原因。对位芳纶中酰胺与苯环的共轭作用导致分子链段呈刚性,分解温度更是高达 550°C 。芳纶分子链段间的氢键作用及分子链段的刚性使其具有很高的玻璃化转变温度(T_g),较高的 T_g 导致材料在高温下也尺寸稳定,而较高的结晶度也使得芳纶纤维 T_g 的准确测量很困难。对位芳纶近乎完美的取向也影响着材料的热膨胀系数(Coefficient of thermal expansion, CTE),当暴露在热气或热水中时,不会像其它有机纤维那样发生收缩,其线性膨胀系数为负值。这是因为其体积热膨胀系数不受取向的影响,而轴向热膨胀系数随纤维的取向增加而增加。这种热膨胀系数为负值的材料在电子领域有着广泛的应用。

芳纶纤维在多种溶剂中都有良好的化学稳定性;但是某些强水溶性酸、碱以及次氯酸钠中,尤其高温长期作用下会发生降解。对位芳纶只溶解于浓硫酸、HF和甲磺酸之类的强酸。基于结构的区别,间位芳纶比对位芳纶容易溶解。N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)及二甲基乙酰胺

柔性链段聚合物和刚性链段聚合物示意图

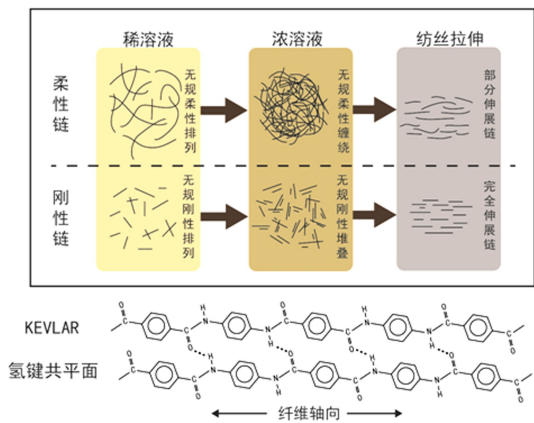


图 1 柔性链的聚合物和刚性链段聚合物示意图

Figure 1 Schematic illustration of flexible chain polymer and rigid chain polymer

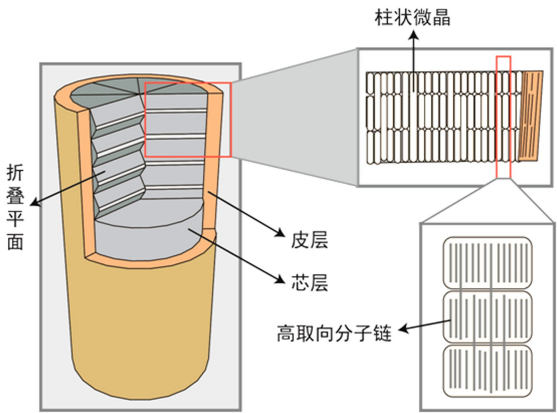


图 2 芳纶纤维内部结构示意图

Figure 2 Schematic illustration of internal structure of the Aramid fiber

(dimethylacetamide, DMAc)之类的纯酰胺溶剂均可溶解,LiCl 和 CaCl₂ 之类的无机盐的加入可以有效提高溶解度。酰胺基团可以在强酸或强碱的条件下水解,暴露在强氧化剂中也会导致纤维强度的降低。酰胺基团的吸水性也使所有的芳纶都有一定的吸水性,不同湿度条件下的芳纶机械性能会有所差异;根据结构和制造工艺的不同,不同种类的芳纶具有不同的回潮率。

材料的极限氧指数(limiting oxygen index, LOI)大于 27 即可定义为难燃材料。对位芳纶和间位芳纶的 LOI 值可达到 28~29,因此芳纶纤维具有难燃自熄性,通常在撤走火源之后就会停止燃烧,燃烧时纤维会逐渐发脆、碳化直到分解,不会产生任何熔滴,避免燃烧时材料滴落引起的火焰传播。芳纶燃烧时会产生类似木材燃烧的氧化气体,主要由二氧化碳、水及含氮氧化物,同时因为燃烧不充分可能生成少量的一氧化碳、氰化氢等有毒气体,其燃烧时的烟密度和散发的有毒气体少于其它有机纤维。

由于分子链中苯环的存在,芳纶纤维对紫外光敏感。特定波长的紫外光辐射会造成化学键断裂,尤其是 300 nm 到 450 nm 波长范围内的光。长期暴露在紫外光下,不仅颜色从黄色褪为棕色,机械性能也会有很大的降低。对位芳纶对紫外线的吸收比间位芳纶更加明显,因此,通常对位芳纶在户外应用中需

要额外的保护。

4 芳纶的分类

芳纶从按分子结构大致分为三种,即对位芳纶、间位芳纶以及含杂原子的聚芳酰胺。

4.1 对位芳纶

对位芳纶的大分子链中,酰胺基与对位苯基相连。如聚对苯二甲酰对苯二胺纤维(Poly-p-phenylene terephthamide, PPTA)和聚对苯甲酰胺(Poly-p-benzamide, PBA)。美国 DuPont 的 Kevlar®、荷兰 Akzo Nobel 的 Twaron®(已并入日本 Teijin)、日本 Teijin 的 Twaron® 和 Technora®、德国 Hoechst 的 MMA®、俄罗斯的 Terlon®、韩国 HYOSUNG 集团的 ALKE®、Kolon 集团的 Heracron® 以及我国泰和新材的泰普龙® 都属于对位芳纶^[7]。

4.1.1 对位芳纶的特点 对位芳纶的主要突出优点是高强度、高模量。其拉伸强度是钢丝的 6 倍,拉伸模量是钢丝及玻纤的 2~3 倍,密度仅为钢丝的五分之一,主要应用于安全防护、防弹,橡胶制品增强,高强度缆绳以及石棉摩擦材料替代。

4.1.2 对位芳纶的应用 全球对位芳纶的需求主要集在车用摩擦材料(占比 30%)、安全防护、防弹材料(占比 30%)、光学纤维保护增强(占比 15%)、轮胎(占比 10%)、橡胶增强(10%)。国内对位芳纶最大的应用领域是光纤增强(40%)、安全防护(30%),其次是汽车胶管(10%)、绳索(10%)等。在中国等发展中国家,芳纶替代石棉摩擦材料是重要增长点(数据来源:东方证券研究报告《精细化工和新材料系列报告》及《2013~2017 年中国芳纶市场运行态势及发展前景研究报告》)。

4.1.2.1 安全防护 对位芳纶具有优异的防弹性能,在军事防护中主要有软制结构和硬制结构。芳纶织物可以制成防弹背心、防爆毯,或者是与树脂复合制成硬头盔、装甲防爆内衬垫。对位芳纶还有优良的耐切割性、耐热性和耐磨性,在工业上也可以作为防护服装,对位芳纶制成的手套可以防止手指在工业操作过程中的切割、摩擦、穿刺、高温和火焰带来的伤害。

4.1.2.2 轮胎和机械橡胶制品 对位芳纶因其高强度、高模量及优异的尺寸稳定性、高温耐久性和优良的重量比,特别适用于作为轮胎子午线及其它橡胶制品的增强。芳纶增强轮胎具有较高的行驶速度、操控性和舒适性,还能降低车身重量,减少滚动摩擦和行驶中的噪声,降低“面外弯曲刚度”,减少滚动摩擦,降低燃油消耗,具有节能、低噪音、长寿命的特性。也可用于机械部位的橡胶材料,如液压软管、传动皮带、传送带。环形传动带包括 V 型带和同步带,由包布、顶胶、抗拉体和底胶似部分组成,通常要求具有较高的强度和尺寸稳定性、耐疲劳性和很好的附着性。V 型带中,使用最广泛的增强体是聚酯纤维,在有更高强度和冲击载荷及尺寸稳定的要求下,对位芳纶纤维逐步取代聚酯。玻璃纤维增强同步皮带也逐渐由疲劳性更好、寿命更长的芳纶替代。与钢相比,同强度下芳纶增强皮带重量仅为五分之一,且易于操作,能量损耗小,安装维护简单。

4.1.2.3 摩擦、密封材料 石棉纤维是一种纤维状无机硅酸盐,具有高度耐磨性、电绝缘性和绝热性,是摩擦材料的主要增强剂。但由于石棉能引起石棉肺、胸膜间皮瘤等疾病,严重危害人体健康,已被许多国家全面禁止。芳纶浆粕是一种高度原纤化的纤维,具有较高的比表面积和独特的高抗拉强度及低密度,可以作为特殊的增强材料分散到树脂、橡胶等不同基体中。目前,在制造制动器衬片和离合器面片的耐磨增强材料中,芳纶浆粕已成为新型有机材料的首选。对位芳纶浆粕具有高抓附能力,可提高摩擦材料的“生强度”。Kevlar® 浆粕增强刹车片在成坯时能提高预坯的强度,在刹车片硫化之前能有效提高加工工艺性。芳纶浆粕增强摩擦材料可有效提高摩擦材料的使用寿命,降低刹车鼓或盘的磨损及制动过程中的噪音。芳纶浆粕还有极高的化学稳定性和热稳定性,Kevlar® 浆粕增强的密封垫片具有优良的强度和耐磨性。

4.1.2.4 复合材料增强 对位芳纶常用来作为复合材料增强体,也可以与碳纤维、玻璃纤维混编使用。

复合材料需要考虑在较低的重量下有较好的性价比。玻璃纤维因其低廉的成本成为最广泛的增强纤维,碳纤维具有更高的强度和模量以及较低的伸长率,但是制备成本较高,芳纶纤维结合了碳纤维和玻璃纤维的优势,同时具有高强度、高模量、低密度的特征,用在增强材料中可大幅度提高材料的耐冲击性。目前,对位芳纶增强复合材料已在航空航天部件、汽车零部件、船舶、运动产品和压力容器等领域广泛应用。对位芳纶增强船体可大幅减轻船身重量,还能提供比玻璃纤维复合材料更高的撕裂强度和抗穿刺性。碳纤维和芳纶纤维混编增强复合材料制备的钓鱼竿兼有单向碳纤维提供的纵向刚度和芳纶提供的横向刚度,重量轻而且结构稳定、性能好。芳纶增强的管材,可用于石油、天然气管道,替代原有的钢制管道,避免因腐蚀引起的泄漏;管道重量的降低,也简化了运输安装的过程。

4.1.2.5 绳索、光缆、电缆 对位芳纶具有高强度和高模量,而且较低的密度和耐蠕变性,常被用作支撑光纤、电缆的增强材料,用来保护光导纤维及电缆导芯因过载引起的轴向应变。芳纶纤维的不可燃性,在电缆使用中也起到一定的防火保护作用。对于使用过程中需承受波动负载的机电电缆,芳纶纤维可提供较高的张紧应力和抗疲劳性。对位芳纶提供的高强度高模量使得高承载能力电缆变得可能。多股纱线混编而成的芳纶缆绳可作为船舶、电梯等处的承重绳索。相比钢丝绳制成的缆绳,对位芳纶线缆的重量仅为其五分之一,蠕变速率接近钢丝绳。由于芳纶线缆可以抵抗海水环境的腐蚀,目前在深海应用中已替代钢丝绳。采用芳纶缆绳作为牵引绳的电梯,其寿命为钢丝绳的三倍,同强度下重量减少了 90%,同时具有耐磨及低摩擦系数特性,使轿厢运行顺滑而平稳,有效减少噪音,提升乘坐舒适度。

4.1.2.6 土木工程混凝土结构增强 20 世纪 80 年代中期,复合材料在混凝土基础设施的维修上开始蓬勃发展,目前在日本已有芳纶片材用于隧道结构修复。芳纶用于混凝土结构的增强有多种形式,包括芳纶织物、片材及与固化的棒材。其施工工艺通常是先将混凝土表面打磨或喷砂,再用芳纶织物或片材覆盖并涂覆环氧树脂,最后利用滚筒或刮板排除气泡后进行固化。在建筑增强修复中,芳纶增强混凝土施工工艺简单,芳纶片材重量轻,不需要额外的重型机械抬举就可用在较小的施工环境,柔性的片材也适用于各种不规则表面的增强。

4.1.2.7 消费电子产品 芳纶的热膨胀系数较低,由对位芳纶增强印刷电路板在复合层受热时,可有效抑制面内膨胀,低 CTE 系数还可以降低焊点的应变,增加高密度封装芯片的寿命。Kevlar® 长丝增强的耳机线、数据线、电源线,具有更轻、更细、更柔软、更耐用的特性,可有效保障音频、视频及数据传输的安全性。

4.2 间位芳纶

间位芳纶中酰胺基与间位苯基相连,如聚间苯二甲酰间苯二胺(poly-m-phenylene isophthalamide, MPIA)。间位芳纶的分子链共价键没有共轭效应,分子链内旋转位能低于对位芳纶,大分子链的柔性较对位芳纶强^[8],纤维结晶度比对位芳纶小。间位芳纶具有优异的耐热性、耐焰性及绝缘性,主要用于防火材料和防机械损伤。美国 DuPont 的 Nomex®、日本 Teijin 的 Teijinconex®、俄罗斯的 Fenlon® 以及我国泰和新材的泰美达®、超美斯新材料的 X-FIBER®、彩艳股份的彩艳牌® 都属于间位芳纶。

4.2.1 间位芳纶的特点 间位芳纶具有优异的耐高温、阻燃及绝缘性能。间位芳纶因为模量低且伸长率高,作为织物的舒适性及手感比对位芳纶更好。间位芳纶许多应用都基于它在具有耐高温和阻燃特征的同时,还有较好的织物热湿舒适性等特性,因此主要应用于高温防护织物、电气绝缘隔热以及需要耐高温条件下的高温过滤材料、高温输送带等领域。

4.2.2 间位芳纶的应用 全球间位芳纶的需求主要分布在电气绝缘纸(占比 34%)、安全防护织物(占比 29%)、高温过滤材料(占比 20%)、电气设备(占比 11%)和橡胶增强(6%)。与国际市场需求不同,我国自主生产的间位芳纶的用途主要集中在低端高温过滤材料市场(占比 63%),其次才是安全防护(占比 26%)和绝缘纸(占比 5%)(数据来源:东方证券研究报告《精细化工和新材料系列报告》及《2013~2017 年中国芳纶市场运行态势及发展前景研究报告》)。

4.2.2.1 防护服及耐热、火焰隔离 间位芳纶具有优异的热性能和热湿舒适性,因此这类纤维的织物不

仅阻燃,而且不会熔化、滴落,通常被制成工业、军事、消防、汽车赛车等领域的隔热阻燃防护服。阻燃隔热防护材料往往通过隔热、反射、吸收热能,或者材料自身发生碳化隔离热量等方式来实现阻隔火焰的目的。防火服通常是由多种材料混纺或者多层织物制成的特殊面料,以同时达到阻燃隔热、防止体液散失蒸发等作用。间位芳纶尽管具有较高的玻璃化转变温度和熔点,但在火焰中纤维会发生因收缩造成的织物紧密程度降低,纱线之间空隙过大,影响阻隔性能,因此可以通过与对位芳纶或其它材料纱线共纺来减少这种情况的发生。目前已有商业化的防火服应用于化工、石化工厂等容易发生闪燃、闪爆、电弧、化学品喷溅、静电放电、金属飞溅等工作环境下的防护,类似的产品还包括特殊制服、内衣、口罩、手套、袜子和鞋靴。含间位芳纶的阻燃材料在公共建筑、交通工具以及家庭使用的内饰织物、地毯、隔板、墙纸等市场也占有一席之地。

4.2.2.2 弹性体增强 Nomex® 增强弹性体热塑汽车高压涡轮增压软管,可以在高压高温、频繁冲击、振动条件下保持材料稳定。在相同的重量情况下,Nomex® 增强弹性体的强度更高,而且具有出色的热稳定性和耐化学性。芳纶纤维增强轮胎,不仅可以降低车胎重量及行驶中的噪声,还能降低“面外弯曲刚度”,减少滚动摩擦,降低燃油消耗。

4.2.2.3 高温过滤及毛毡 Nomex® 纤维织成的无纺布具有很好的过滤粉尘性,380g/m² 杜邦 Nomex® 无纺布具有较涤纶布(530g/m²)及晴纶布(600g/m²)更好的过滤性能,其粉尘浓度在过滤速度为 2m/min 时,小于 3mg/m³。间位材料制备的滤袋、基布式针刺过滤毡,具有更好的耐高温性和耐化学性。Nomex® 纤维袋可在 204℃ 下持续工作,尺寸收缩小于 1%。这类过滤材料在水泥(高温粉尘过滤)、沥青(高温过滤)、冶金(高温及腐蚀性烟气环境下的过滤)等领域都有不可替代的应用。

4.2.2.4 支撑芯材 芳纶制成的蜂窝结构芯材能同时满足重量轻、强度高、刚度高的需求,还能阻隔减少噪音,在最轻的重量下实现高强度和长寿命,可满足航空航天、船舶、高速列车、地铁等领域的广泛需求。蜂窝结构芯材由多个六边形单元构成,外观类似蜂箱横截面。这种结构通常是先在芳纶纸上胶印上结合线,切割片材并多层堆叠起来,待胶线固化后通过拉伸扩展形成。芳纶芯材通过树脂浸渍与上下蒙皮粘接,形成的夹芯板材具有极高的比强度,同等重量下强度是实心钢的 10 倍以上。碳纤维与铝材制成的复合板往往会因为碳纤维面层与铝材之间形成的电位差造成电化学腐蚀,芳纶芯材可以很好地克服这一现象。波音公司 23% 的飞机外层材料和 100% 的飞机内室装饰材料都使用了芳纶蜂窝材料以减轻重量。美军海岸警卫队快艇采用 Nomex® 蜂窝结构取代石棉板,不仅使快艇重量减少 9 吨多,还消除了因石棉引起的潜在危害。我国和谐号 5 列车也采用了 Nomex® 蜂窝芯材的侧板、行李架、天花板、隔板和壁橱。芳纶蜂窝结构的透波损耗、反射损耗都较小,在导弹支撑壳体、卫星信号传输天线组件上也有广泛应用。

4.2.2.5 电气电子 间位芳纶纸及压板由絮状或短丝纤维制成,具有较好的节点强度、机械韧性和热稳定性,同时还具有耐化学性、耐低温、防潮耐辐射的特性,可以用作变压器、电机、发电机等电气设备的电气绝缘。变压器中包括导线的缠绕、层与层之间的阻隔绝缘、线圈端填料、芯管与不同相之间的绝缘。在电动机中,间位芳纶也能发挥其优异的热性能和机械性能,有助于延长持续高速旋转状态下的使用寿命。其它绝缘零件还包括导线线圈的包裹、极片和线圈的支架衬套。间位芳纶纸标签具有高温稳定性,基于间位芳纶的其它片材绝缘材料在扬声器、锂离子电子母线、智能手机、电脑、激光打印机多处需特殊绝缘的部件都有应用。

4.3 杂环芳纶

杂环芳纶指含有氮、氧、硫等杂原子的聚芳酰胺纤维。俄罗斯的 Armos®、SVM® 以及我国的芳纶Ⅲ等都属于杂环芳纶。聚砜基酰胺纤维又称芳砜纶(Polysulfonamide fiber, PSA),是一种杂环芳香族聚酰胺。它是由 4,4'-二氨基二苯砜与 3,3'-二氨基二苯砜和对苯二甲酰氯低温缩聚而成,分子主链上引入了具有强吸电子的砜基集团,通过苯环的共轭作用使得其具有优异的耐热稳定性和抗热氧化性^[9]。我国中蓝晨光化工研究院有限公司新研制的 F-3B 芳纶纤维的分子主链上含有苯基苯并咪唑(Phenylbenzimidazole),强度高,模量高,抗冲击性、耐磨耗性好,同时具有耐疲劳性、尺寸稳定、密度小等

特性,主要用于飞机构件(螺旋桨、轮胎)、机载星载舰载雷达罩、透波性结构件、卫星部件、飞机复合材料(机身、主翼、尾翼等部位)、防弹材料(高级防弹衣、防弹头盔、防弹护甲)等领域。杂环芳纶多由各国针对不同用途进行自主研发,结构与性能都有所差异,通常由于单体合成开发、纺丝制备工艺的复杂造成成本较高,产量也较少,主要应用在航空、航天、军事、国防领域,目前少有民用市场涉及。

5 芳纶的纺丝工艺

纤维纺丝过程中,较高的分子量可以提高产品的机械性能,低粘度及高浓度的纺丝液有利于纺丝过程进行。芳纶纤维这类含苯环的聚酰胺具有很高的熔点,分解温度接近于熔点,因此不能通过常规的熔融纺丝进行制备。液晶纺丝工艺的研究推动了芳纶纤维的商业化进程。液晶纺丝是指溶致性液晶聚合物溶液或熔致性液晶聚合物熔体,经干喷-湿纺、湿纺或熔纺而成纤的方法。液晶主要分为溶致性液晶和熔致性液晶。溶致性液晶可以由低粘度的聚合物溶解在临界浓度范围获得,而熔致性液晶是由熔融聚合物在一定温度范围内形成低粘度相。芳香族聚酰胺属于溶致性液晶高分子,在合适的浓度、温度、溶剂及分子量时可以形成液晶溶液。通常聚合物溶液会随着聚合物浓度的增加粘度增大,当达到临界点时,聚合物溶液粘度急剧下降,此时由各向同性状态向各向异性液晶态转变,液晶区在溶液中类似于分散的颗粒,聚合物大分子具有一定的取向特征;随着聚合物浓度的增加,液晶相增多,达到某个点时,溶液粘度会再次上升。芳香族聚酰胺只有分子量达到一定值,且在溶剂中溶解度达到临界点时,才会形成液晶,此时的大分子在液晶溶液中表现为较高取向的伸展链状态,通过液晶纺丝,可以在较低的牵引条件下,制备较高取向伸展链的纤维^[10]。

间位芳纶可溶解于酰胺类溶剂(二甲基甲酰胺, dimethylformamide, DMF; 二甲基乙酰胺, dimethylacetamide, DMA; *N*-甲基吡咯烷酮, *N*-methyl-2-pyrrolidinone, NMP)和二甲基亚砷中。LiCl 和 CaCl₂ 之类盐的加入,可以有效提高溶解度。对位芳纶只溶解于硫酸、氢氟酸、甲磺酸之类的强酸。对位芳纶溶于浓硫酸,在浓度达到 10%(wt)之前时,溶液的粘度随着聚合物浓度增加而线性增加,此时溶液为各向同性溶液,分子链没有取向;当溶液浓度为 13%(wt)到 20%(wt)之间时,溶液粘度较低且基本保持不变,此时形成向列型液晶,分子链具有与位置无关的较高轴向取向;当浓度达到约 20%(wt),温度为 80℃时,溶液达到最大溶解度,并且处于一个相对稳定的液晶态^[6];温度继续上升时,纺丝原液变得不稳定,且纤维会在浓硫酸中迅速降解。

芳纶的纺丝工艺主要有干法纺丝(Dry Spinning)、湿法纺丝(Wet Spinning)以及干喷湿纺工艺(Dry-Jet Wet-Spinning)三种。间位芳纶的生产可以通过干法或湿法纺丝,纺丝的过程包括牵引、干燥和热处理。图 3 为间位芳纶的干法纺丝和湿法纺丝示意图。

5.1 干法纺丝(Dry Spinning)

在干法纺丝过程中,间位芳纶首先被溶解在 DMF/LiCl 溶液中,聚合物溶液通过安装在加热柱顶部的喷丝头挤出,溶剂在 225℃热空气的作用下从初生丝中蒸发出来。凝固后的纤维在加热柱底部收集。纺丝生成的纤维需要通过拉伸提高物理性能。纤维的拉伸通常在含盐的稀溶剂中进行,这是便于溶剂塑化纤维,促进拉伸,经过拉伸后的纤维还需要清洗、干燥、热处理等环节^[11]。

5.2 湿法纺丝(Wet Spinning)

在湿法纺丝过程中,聚合物溶液从喷丝口中挤出到由高浓度无机盐水溶液构成的凝固浴中。通过凝固浴,含有聚合物的纺丝液变为仅含聚合物的固态纤维。该工艺过程的关键点在于聚合物溶剂的选择、控制凝固浴的组成和温度以及聚合物在凝固浴中停留的时间^[12]。溶剂和非溶剂的相互作用,对最终生成的纤维结构及性能造成很大的影响。

5.3 干喷湿纺工艺(Dry-Jet Wet-Spinning)

图 4 是对位芳纶干喷湿纺工艺示意图。早期对位芳纶的纺丝是通过包含酰胺和盐的溶液溶解,利用

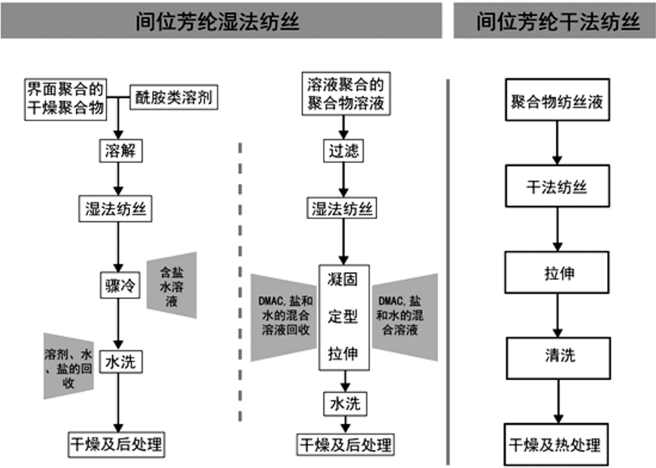


图 3 间位芳纶的干法纺丝和湿法纺丝示意图

Figure 3 Schematic illustration of dry spinning and wet spinning of meta-aramid

常规湿纺工艺进行纺丝。然而，聚合物在这类溶剂中的含量较低，最终制得的纤维虽然具有较高的模量，但强度很低。在此之后，通过技术改进，采用干喷湿纺工艺，使聚合物溶液在进入凝固浴之前进行拉伸，达到较高的拉伸比。该工艺中，对位芳纶溶解在浓硫酸中形成各向异性溶液，含有聚合物的溶液从喷丝口挤出，先通过大约 1cm 的热空气层形成纤维，再进入 0~4℃ 的冷水浴中除去酸，清洗后的纤维被缠绕在滚筒上进行干燥。通过改变纺丝条件，在纺丝过程中采用不同的溶剂、添加剂和后续热处理工艺，可以对纤维不同性能进行调控。纤维成型包括三个步骤：纺丝原液在通过喷丝口时，受到的是剪切力；在通过空气层时，受到的是拉伸作用；最关键的形成过程发生在凝固浴中，纺丝原液通过凝固浴时，大约 80% (wt) 为溶剂被去除，导致纺丝原液因质量减少横向收缩形成纤维。如果芳纶长丝的直径更粗，会形成中空，对纤维的强度造成很大的影响，这也是优质芳纶丝直径只能达到 13 μ m 的原因^[6]。

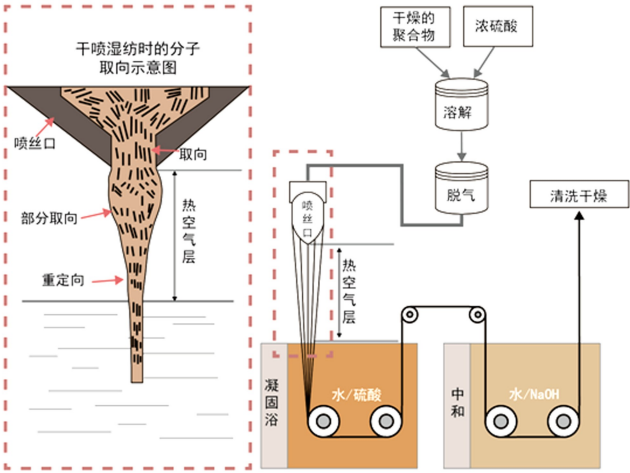


图 4 对位芳纶干喷湿纺工艺示意图

Figure 4 Schematic illustration of para-aramid dry-jet wet spinning process

6 芳纶的改性方法

芳纶产量从商业化开始一直保持着增长。2014 年,全球芳纶的市场需求量约为 15.2 万吨;预计 2019 年,全球芳纶需求将达到 21.3 万吨,中国芳纶需求将达到 5.5 万吨(数据来源:BBC Research)。芳纶的产能主要受限于杜邦和帝人两大产商,国内产能不足,但需求量很大,部分高档产品由于涉及到敏感领域,其产品和技术都受到国外严格封锁。目前,芳纶的国产化已经取得了不错的进展,但距国际一流企业仍有一定的距离。我国生产的芳纶整体性能稳定性达不到要求,而且生产成本较高,缺乏竞争力,至今还缺少功能化改性的方法,因此极大限制了芳纶在多个领域的功能化应用,可以预料的是,未来芳纶技术的发展将主要围绕功能化改性以及新的纺丝制造工艺,以降低成本,扩大应用范围。

材料的化学结构决定了材料的性能,从而影响了材料的具体应用领域。芳纶的基于结构与性能的双重优异,使得它具有极其广泛的应用。然而白璧微瑕,芳纶纤维对紫外光敏感的特性限制了其在户外的直接使用。芳纶纤维表面光滑,化学活性低,与树脂基体界面粘接性不强,限制了其补强效果。同时,纤维表现出的化学惰性也影响着其染色性能。因此,面对不同的应用领域,通常需要对其进行功能化改性。目前,已有较多研究围绕着提高纤维表面活性,主要分为化学改性和物理改性。化学改性包括将纤维表面化学刻蚀提高纤维粗糙度,以及在纤维表面接枝不同的官能团;物理改性则包含等离子体处理、纤维表面涂层处理、 γ 射线等高能射线辐照。化学效果明显,但反应程度难控,很难将化学反应的发生限制在纤维皮层,过度的反应会导致纤维内部结构破坏,造成纤维本体强度损失。同时,化学反应的处理方式对反应时间、温度的严格要求极大限制了工业化应用。物理方法通常可高效地提高纤维表面活性,然而也有一定的限制,等离子体处理具有时效性,高能射线辐照对设备要求较高。由此可见,未来芳纶表面改性技术将围绕着低成本、高效、可控展开研究。

7 芳纶功能化及其应用的研究进展

目前,除了作为增强材料与树脂、橡胶基体复合,芳纶越来越多的应用将围绕着电学、磁学、能源等新材料功能化领域。芳纶纤维的功能化改性研究也逐步成为热点,这部分主要结合其应用领域来探究芳纶纤维相关功能化的研究进展。

7.1 芳纶纤维功能化应用到增强与基体之间的作用力

Wang 等^[13]选取 Ar 、 O_2 、 N_2 等离子体诱导的方法在芳纶纤维表面气相接枝丙烯酸,增加表面粗糙度,并引入 $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ 基增加纤维同树脂基体的润湿性和粘附性。

Xing 等^[14]采用钴-60 高能辐照源在氮气保护的密封玻璃中辐照国产芳纶-12,辐照接枝环氧氯丙烷,提高了芳纶纤维和环氧树脂界面作用力。单丝复合材料界面结合强度提高了 45.17%,同时具有更高的润湿性。这种改性方法还可以被扩展到接枝更多功能化官能团。

Lee 等^[15]使用 DMSO 和氢氧化钾溶液溶解制备芳纶纳米纤维,并在碳纤维表面通过阳极电泳沉积芳纶纳米纤维。沉积了纳米芳纶纤维的碳纤维具有较高的表面自由能,芳纶纳米纤维的存在可以增强碳纤维和环氧树脂界面,使得复合材料界面剪切强度增加 34.9%到 39.7%。芳纶纳米纤维具有优异的机械性能和高电子迁移性,可以在碳纤维表面大规模均匀地沉积。

Cheng 等^[16]尝试在 20KPa 的 F_2/N_2 混合气体下直接氟化芳纶纤维,在纤维表面苯环上生成 $\text{C}-\text{F}$ 键,而 $\text{C}-\text{F}$ 键作为活性点可以进一步发生亲核取代反应,功能化引入氨基和环氧基团,使得复合材料界面强度增强 40.0%到 46.7%。

Yang 等^[17]通过控制比例,将芳纶纤维溶解在 DMSO 和 KOH 混合溶剂中制备纳米芳纶纤维,然后利用真空辅助絮凝制备纳米芳纶纤维增强聚丙烯酸薄膜纳米复合材料。该材料具有很高的透明性,强度高,而且柔性佳。纳米纤维和聚丙烯酸之间的多重氢键有效地提高了复合材料的机械性能,杨氏模量超

过单壁碳纳米管复合材料。

Patterson 等^[18]选用二水合醋酸锌作为前驱体,用水热法生成纳米氧化锌。在高浓度氢氧化钠条件下水解纤维,并用盐酸中和去除钠离子,浸入纳米氧化锌的水溶液,利用超声波处理将纳米氧化锌沉积在芳纶表面,纳米氧化锌涂层可增加界面强度和紫外屏蔽性。

Wang 等^[19]选用磷酸氧化芳纶纤维表面,化学处理芳纶织物及聚四氟乙烯填料,并研究了芳纶/酚醛复合片材的含水摩擦性能。这项研究通过化学改性提高了芳纶同树脂界面的作用力,复合材料具有较低磨损率,但摩擦系数有所提高。聚四氟乙烯填料增加后,可以增强片材的耐磨性,同时降低摩擦系数。

Wang 等^[20]采用芳纶短纤维增强混凝土类材料,制备了柔性高强度的芳纶纤维桥接堆积结构。混凝土类材料的断裂面粗糙、不规则,且含有较多薄弱的锚点,芳纶短纤维在混凝土表面形成多个锚点,增强界面作用力,该结构不仅可以高效地抑制因早期材料表面及次表面局部的破坏而形成虚拟裂纹,还可以用于胶接接头的界面增强修复。

7.2 芳纶纤维功能化应用到电学领域

Ehlert 等^[21]利用氢氧化钠溶液将芳纶纤维水解,再通过盐酸离子交换在纤维表面生成氨基和羧基,然后碳纳米管功能化制备表面含有酰氯基的碳纳米管,最后在超声波的作用下,将功能化的碳纳米管沉积在纤维表面。单纤维的电阻测量为 $84.3\text{ M}\Omega/\text{cm}$,该材料在施加应变条件下电阻呈线性变化,可作为一种应变传感器,这一发现可能有助于新型多功能复合材料的整体发展。

Pang 等^[22]选用溶胀浸渍技术,用无电镀的方法将镍沉积在芳纶表面。首先用 DMSO、硝酸银溶液预溶胀浸渍纤维,再采用 NaBH_4 作为还原剂还原,在纤维表面生成纳米银粒子,作为催化锚点进一步进行镍沉积,功能化后的芳纶纤维具有很好的导电性,并且耐酸、碱、盐。

能量采集系统的连续供能取决于机械性能,把废弃的机械能转化为有用的电能,能量收集技术包括压电能量收集技术、电磁能量收集技术、热电能量收集技术、薄膜电池材料与技术、生物 MEMS 能量收集技术等。Malakooti 等^[23]选用两步法,将胶体纳米氧化锌粒子沉积在芳纶纤维表面作为形核位置,然后水热条件下进行生长。最终在芳纶织物的纤维表面垂直取向生长出氧化锌纳米线。氧化锌纳米结构界面既可作为用能单元,又可作为支撑体。该织物杂化复合材料能够产生高达 125 mV 的开路电压,可以作为一种悬臂梁式压电能量收集器。氧化锌纳米线阵列不仅具有能量收集能力,也能提高复合材料的机械性能。

Hu 等^[24]将芳纶织物溶解在含有叔丁醇钾、甲醇的 DMSO 溶剂里,其中叔丁醇钾作为去质子化试剂,制备了纳米芳纶纤维,并将含有芳纶纳米纤维的溶液浸涂阳离子化的聚丙烯,使纳米纤维牢固包覆在聚丙烯表面,材料的热稳定性显著提高。这种芳纶纳米纤维包覆阳离子化聚丙烯隔板可以用在锂离子电池 LMO/Li 电芯中,具有较好的充放电速率和循环特性。

Rodriguez 等^[25]在芳纶纤维表面沉积氧化多壁碳纳米管。该研究对比了氯磺酸处理纤维与硫酸和硝酸水解纤维,再在超声波作用下纤维表面沉积碳纳米管,两种化学处理方法都会导致纤维表面活性发生变化,水解的方法使得纤维表面具有更多的活性官能团,却会对纤维的强度造成较大的影响;氯磺酸的处理可以有效提高纤维表面和氧化多壁碳纳米管的相互作用,织物的电阻可达到 $200\text{ k}\Omega/\text{cm}$ 。

7.3 芳纶纤维功能化应用到耐紫外性、耐热及阻隔材料

Zhang 等^[26]将超支化聚硅氧烷接枝到芳纶表面,并研究了其耐紫外性、表面活性和热、机械性能。首先将发烟硝酸、浓硫酸、乙酸酐和冰醋酸按 $40:2:370:100$ 体积比混合作为硝化介质,采用硼氢化钠作为还原剂,磷酸二氢钾和磷酸氢二钾作为缓冲剂,在纤维苯环上经过预处理从而生成氨基,再与硅烷偶联剂进行多步反应在芳纶表面接枝超支化聚硅氧烷。通过增加纤维表面粗糙度和极性官能团的数量来提高纤维的表面自由能。改性后的纤维具有耐高温和热氧稳定性等优越性能。

Wang 等^[27]采用低温水热法在芳纶表面生长二氧化钛纳米粒子,提高了界面强度和耐紫外性。研究还发现,添加聚乙二醇可以调节二氧化钛纳米粒子的尺寸。

Luo 等^[28]将 PPTA 在 F₂/N₂ 混合气体下,直接氟化,研究氟化过程。在低压条件下,相对于苯环,F₂ 更容易与氨基基团发生反应,随着氟的气体压力增大,与氨基基团反应程度减低,这可能是由于氨基含量的减少引起的;F₂ 大于 10kPa 时,与苯环的反应增多;在 10kPa 以下,纤维表面光滑,有一些小的沟槽,随着气体压力增大,纵向沟壑及小沟槽出现。在低压条件下,纤维的机械性能基本恒定不变,高压下会逐渐降低,并且初始模量和结晶度都有所降低。氟化高分子具有独特的化学稳定性、热稳定性、耐火性和较好的阻隔性能。

Li 等^[29]通过常压干燥法制备了芳纶纤维增强硅气凝胶复合材料。该材料具有低热导率及较好的弹性和柔性。芳纶纤维被镶嵌在气凝胶内,与气凝胶之间以物理结合方式,作为支撑骨架加固气凝胶材料。当纤维含量为 1.5%到 6.6%时,复合材料表现出超低的热导率(0.0227±0.0007W·m⁻¹·K⁻¹),热稳定温度可达到 290℃。随着纤维含量增加,热导率略有增加,密度持续降低。该材料可用于热阻隔及管道隔离。

Lu 等^[30]选用热压的方式增强对位芳纶纸机械性能和介电性能。研究表明,加热和加压具有协同作用,使纸的密实度增加,不同纤维之间的界面交错增强,局部解离成纤丝状结构,有效地提高了表面活性,纤维的微原纤化提高了纤维之间的内部联系。芳纶纸用在绝缘材料、蜂窝结构材料,涉及航空航天技术、通信、运输甚至武器制造,具有很高的机械强度、很好的耐热性以及出色的绝缘性。

Zhu 等^[31]通过两步法,首先调节三(羟甲基)氨基甲烷盐酸缓冲液 pH 到 8.5,将芳纶纤维浸泡在含有加入多巴胺的缓冲液中,通过多巴胺的自聚合在纤维表面沉积强黏附的聚多巴胺层,干燥后在 50~70℃下,再用氧化石墨烯通过酯化和 π - π 交互作用在纤维表面形成第二层涂层。聚多巴胺和氧化石墨烯的双层涂敷,使得芳纶纤维具有更好的表面活性、抗紫外性、机械性能以及出色的热性能。

8 展望

近年来,芳纶功能化改性取得了很多实质性的进展。目前,较多的改性方法均围绕着增强纤维表面活性及提高其抗紫外性两个方面。与之相比,很多多功能化的改性方法已经崭露头角,用于解决材料在不同领域中的应用。芳纶纤维的负热膨胀系数、金属化芳纶的强度与导电性的结合、氟化芳纶的特殊阻隔性、芳纶纳米纤维的优异的机械性能和高电子迁移性、芳纶纤维的自身优势与功能化相结合,使得芳纶在电学、磁学、能源等新材料功能化领域的应用成为可能,为芳纶的多功能化应用提供了很好的思路。

参考文献:

[1] 刘丽. 天线罩用透波材料. 北京:冶金工业出版社, 2008.

[2] Chatzi E G, Koenig J L. Polym-Plast Technol, 1987, 26(3/4): 229~270.

[3] Dobb M G, Robson R M. J Mater Sci,1990, 25(1): 459~464.

[4] 倪礼忠. 复合材料科学与工程. 北京:科学出版社, 2002.

[5] Chawla K K. Fibrous materials. England;Cambridge University Press, 1998.

[6] Eichhorn S Eichhorn S, Hearle J W S, Jaffe M, Kikutani T. Fiber, 2009, 66(5).

[7] 胡宏玖,谢苏江,刘美红. 非石棉垫片复合材料设计与性能. 上海:上海大学出版社, 2006.

[8] 陈韶娟,马建伟. 技术纺织品. 北京:中国纺织出版社, 2008.

[9] 郝新敏,杨元. 功能纺织材料和防护服装. 北京:中国纺织出版社, 2010.

[10] Chawla K K. Fibrous materials. England;Cambridge University Press, 1998.

[11] Mark H F, Bikales N M. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3rd Edition. Wiley: 2004.

[12] Lewin M, Pearce E M. Handbook of fiber chemistry Second Edition. CRC Press: 1998, Reference-1114.

[13] Wang C X, Du M, Lü J C, Zhou Q Q, Ren Y, Liu G L Gao D W, Jin L M. Appl Surf Sci, 2015, 349: 333~342.

[14] Xing L X, Liu L, Huang Y D, Jiang D W, Jiang B, He J M. Compos Part B-Eng, 2015, 69: 50~57.

[15] Lee J U, Park B, Kim B S, Bae D R, Lee W. Compos Part A-Appl S, 2016, 84: 482~489.

[16] Cheng Z, Li B Y, Huang J Y, C T, Liu Y, Wang X, Liu X Y. Mater Design, 2016, 106: 216~225.

- [17] Yang M, Cao K, Yeom B, Thouless M, Waas A, Arruda E M, Kotov N A. J Compos Mater, 2015, 49(15): 1873~1879.
- [18] Patterson B A, Sodano H A. ACS Appl Mater Inter, 2016, 8(49): 33963~33971.
- [19] Wang J Z, Liu N, Yang J, Han G F, Yan F Y, Tribol T, 2016, 59(2): 385~390.
- [20] Wang Y S, Hu X Z. J Mater Civill Eng, 2016, 28(9): 04016087.
- [21] Ehlert G J, Sodano H A. J Intel Mat Syst Str, 2014, 25(17): 2117~2121.
- [22] Pang H W, Bai R C, Shao Q S, Gao Y F, Li A J, Tang Z Y. Appl Surf Sci, 2015, 359: 280~287.
- [23] Malakooti M H, Patterson B A, Hwang H S, Sodano H A. Energ Environ Sci, 2016, 9(2): 634~643.
- [24] Hu S Y, Lin S D, Tu Y Y, Jiang T T. J Mater Chem A, 2016, 4(9): 3513~3526.
- [25] Rodríguez-Uicab O, Avilés F, Gonzalez-Chi P I, Canché-Escamilla, Duarte-Aranda S, Yazdani-Pedram M, Toro P, Gamboa F, Mazo M A, Nistal A, Rubio J. Appl Surf Sci, 2016, 385: 379~390.
- [26] Zhang H, Liang G, Gu A, Yuan L. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(7): 2684~2696.
- [27] Wang B, Duan Y, Zhang J J. Mater Design, 2016, 103: 330~338.
- [28] Luo L B, Wu P, Cheng Z C, Hong D W, Li B Y, Wang X, Liu X Y. J Fluorine Chem, 2016, 186: 12~18.
- [29] Li Z, Cheng X D, He S, Shi X J, Gong L L, Zhang H P. Compos Part A-Appl S, 2016, 84: 316~325.
- [30] Lu Z Q, Dang W B, Zhao Y S, Wang L M, Zhang M Y, Liu G D. RSC Adv, 2017, 7(12): 7293~7302.
- [31] Zhu J J, Yuan L, Guan Q B, Liang G Z, Gu A J. Chem Eng J, 2017, 310: 134~147.

The Present Research and the Functional Improvement of the Aramid Fibers

LI Ming-zhuan¹, WANG Jun¹, LU Sheng-jun¹, WANG Cai-hong^{2*}

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou university, Guiyang 550025, China)

Abstract: Aramid fiber is a kind of man-made fiber with high performance, which makes it has a wide range of applications in various industries, high-tech field because of its unique high strength, high modulus, high temperature and so on. At present, Chinese aramid industry has made great progress, but compared with the world first class enterprises, Chinese products need to improve in quality and production. China's aramid product application market mainly concentrates on the lower market, because it lacks the suitable functional modification method. This paper summarizes the development of aramid fiber, the relationship between structure and property, different spinning processes and the relevant applicable areas. On the basis of this, the paper reviews the research progress of functionalization of aramid fiber in recent years. Through its understanding of the relationship between structure and performance, it will help more researchers to carry out functional modification research to meet the needs of different applicable areas. Finally, the paper prospects the future of its functional research.

Key words: Aramid fiber; Poly-*p*-phenylene terephthamide; Poly-*m*-phenylene isophthalamide; Spinning method; Function