

聚酰亚胺纤维的研究进展

常晶菁,牛鸿庆,武德珍*

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

摘要:聚酰亚胺纤维由于分子主链含有刚性的芳杂环结构,赋予其优异的力学、热学、耐辐照、介电以及化学稳定性等性能,从而在航空航天、高温耐热、防火阻燃、电子器件、核能等领域具有广泛应用前景,并成为 21 世纪最具潜力的高性能纤维之一。近年来,随着单体来源、工艺条件的不断改善,聚酰亚胺纤维的研究得到更大关注和投入,极大促进了聚酰亚胺纤维的规模化制备和应用发展开发。本文综述了近年来高性能聚酰亚胺纤维的国内外研究成果,并针对不同化学结构、纺丝工艺以及亚胺化方法对纤维性能的影响进行阐述,同时也对其发展趋势进行展望。

关键词:聚酰亚胺纤维;聚集态结构;牵伸比;亚胺化

引言

聚酰亚胺(PI)是一类分子主链含有刚性酰亚胺环的高分子,由于分子间具有较强的作用力,因此除了具有优异的力学、热学、电学性能之外,聚酰亚胺通常具有不熔不溶的特性^[1, 2]。由于聚酰亚胺具有较高的玻璃化转变温度(一般在 300℃ 以上),能够在较高温度下长时间使用,同时具有较低的使用温度(-269℃ 时仍具有韧性),而被应用到各种领域中。目前,聚酰亚胺的制品正以多种不同的形式进行扩大,包括薄膜、纤维、塑料、粘合剂和复合材料等方向。其中,聚酰亚胺纤维由于兼具聚酰亚胺材料和纤维制品的特点而备受关注。

本文综述了近年来聚酰亚胺纤维的国内外研究进展,重点阐述不同化学结构、纺丝条件及工艺等对纤维性能的影响,简单总结了其产品开发情况和发展趋势。

1 聚酰亚胺纤维简介

1.1 聚酰亚胺纤维的发展

作为高性能纤维的一种,聚酰亚胺纤维虽然具有优异的性能,但由于其研究时间较短,因此其发展并不如 Kevlar 纤维那么迅速。在过去几十年里,聚酰亚胺纤维合成的成本较高,且纺丝技术难以控制,聚酰亚胺纤维的发展受到了极大的限制。随着经济技术的发展,聚酰亚胺纤维的合成工艺也在一步步地改进,其性能也产生了较明显的变化。

聚酰亚胺纤维的报道最早开始于在 20 世纪六七十年代^[3~5],当时纤维的制备只是在实验室条件下的研究,即通过两步法,先将聚酰胺酸(PAA)溶液纺成纤维,经过酰亚胺化制备聚酰亚胺纤维。在当时的工艺条件下,纤维的性能还很差,主要用在防辐射领域,如耐辐射的降落伞绳、电缆的包覆等等。当时,我国也开始了聚酰亚胺纤维的研究,但由于资料保存的不完全,渐渐终止了这方面的研究工作。后来,研究者改进了纺丝工艺,他们认为采用聚酰胺酸纤维酰亚胺化得到聚酰亚胺纤维的过程中,分子间脱水会造成纤维内部产生孔洞等结构缺陷,从而影响纤维的性能。因此,可采用聚酰亚胺溶液直接进行纺丝得

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.03.003

收稿:2016-06-03;修回:2016-09-26;

基金项目:国家自然科学基金(51373008),973 项目(2014CB643606);

作者简介:常晶菁(1991—),男,博士研究生,研究方向为高性能聚酰亚胺纤维的结构与性能;

* 通讯联系人:武德珍(1963—),女,教授,博士生导师,主要研究方向为聚酰亚胺纤维。E-mail: wdz@mail.buct.edu.cn.

到聚酰亚胺纤维,这为进一步得到高强高模的聚酰亚胺纤维奠定了基础^[6]。

到了 20 世纪 90 年代,聚酰亚胺纤维的合成方法和纺丝工艺得到了进一步的改进,从而使其研究逐渐升温。研究者开始在体系中加入其它结构单元或第三单体,采用共聚的方法来提高纤维的性能^[7]。随着经济技术的发展,聚酰亚胺的生产成本也会大幅度降低,其合成工艺也会逐步完善,从而广泛应用于各大领域,所以聚酰亚胺纤维的研究和开发也是具有极大意义的。

进入本世纪后,国内的重点大学包括北京化工大学、四川大学、东华大学和长春应化所等都对聚酰亚胺纤维进行了比较系统全面的研究,并重点关注产业化前景较好的两步法,且取得了一定的实验成果^[8, 9]。

1.2 聚酰亚胺纤维的特点

聚酰亚胺纤维的大分子链中含有苯环和含氮五元杂环结构,同时芳杂环结构与碳氧双键产生共轭效应,使主链分子间键能变大,作用力变强,在受到外界条件的作用下表现出优异的性能,从而赋予聚酰亚胺纤维高强高模、低介电、耐高低温、耐辐射、阻燃和吸水率低等性能。除此之外,聚酰亚胺纤维还具有较好的化学稳定性,能够经受强酸的腐蚀;在经过一定强度的电子照射后,其性能还能保持在 90%左右,远远超过其它纤维;聚酰亚胺纤维的极限氧指数在 35%到 75%之间,其发烟率比较低,属于自熄性材料。

1.3 聚酰亚胺纤维的制备方法

目前,聚酰亚胺纤维常用的制备方法为溶液纺丝法(干法/湿法/干湿法纺丝),即初生纤维在溶液中成型,然后通过后续加工工艺得到聚酰亚胺纤维。根据纺丝浆液的不同,溶液纺丝法主要分为两种方法,即一步法和两步法^[10]。

其中,一步法是采用二酐与二胺单体在酚类等溶剂中反应得到可溶性聚酰亚胺溶液,然后直接采用该预聚体制备聚酰亚胺纤维。在制备过程中,由于单体在溶剂中的溶解性要稍高,因此得到的纤维的结晶度较高。同时,聚酰亚胺具有较高的分子量和强度,能够承受高倍牵伸,使分子链获得较高的取向程度,从而有利于纤维力学性能的提高^[11]。但一步法需要采用可溶性单体进行纺丝,而酚类溶剂对环境的污染较大,且在后续加工过程中溶剂难以完全脱除,因此导致一步法的发展和应用受到了限制。

两步法是采用二酐与二胺单体在 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等非质子溶剂中进行缩合聚合得到聚酰亚胺的预聚体-聚酰胺酸,然后将聚酰胺酸溶液纺制成聚酰胺酸初生纤维,经过热亚胺化或化学亚胺化后得到聚酰亚胺纤维^[12, 13]。由于凝固浴过程中双扩散效应和亚胺化过程中小分子水的脱除,使纤维内部出现孔洞结构,从而导致制备得到的纤维的力学性能较低^[14, 15]。但采用两步法可选择进行共聚的单体种类较多,且可以通过不同单体或官能团的组合,制备出具有不同性能的聚酰亚胺纤维,因此也更适用于大批量工业生产的进行。

2 一步法制备聚酰亚胺纤维的结构与性能

一步法制备聚酰亚胺纤维的过程中,需要首先制备可溶性聚酰亚胺纺丝溶液。目前,研究较多的一步法制备的聚酰亚胺纤维可按照不同二酐单体的构成分为以下几种类型:3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA),4,4'-联苯醚二酐(ODPA)和 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA)。

程正迪等通过一步法干喷湿纺的纺丝工艺,以间甲酚为溶剂,水和甲醇的混合溶液作为凝固浴组分,制备出 BPDA/2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-联苯二胺(PFMB/TFMB)型聚酰亚胺纤维,其结构式如图 1 所示^[16, 17]。由于 $-CF_3$ 基团的引入导致纤维内部分子链结构较为松散,可以承受较大倍数的牵伸,从而通过牵伸改善分子链排列的有序程度来提高纤维性能。因此,在高于 400℃的条件下,纤维经过 10 倍牵伸后,其拉伸强度和初始模量分别为 3.2GPa 和 130GPa。同时,纤维也具有优异的热稳定性,其在氮气和空气气氛下 5%热失重温度均在 600℃左右。

采用类似的制备方法,Li 等以对氯苯酚为溶剂,采用一步法干喷湿纺的纺丝工艺制备出 BPDA/2,

2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯(DMB)型聚酰亚胺纤维,其结构式如图 1 所示^[18~20]。BPDA/DMB 型纤维的分子链结构与 BPDA/PFMB 型纤维较为类似,—CF₃ 基团被替换成为—CH₃ 基团,结果发现当牵伸比接近于 10 倍时,纤维的力学性能达到最佳,其拉伸强度和初始模量分别为 3.3GPa 和 130GPa。总的来说,纤维优异的力学性能归功于其刚性的分子链结构和较高的取向程度。同时,采用一步法制备聚酰亚胺纤维的过程中不经过亚胺化等步骤,可以有效保留纤维内部的超分子结构,也可以避免由于小分子水的脱离而产生的缺陷结构。

国内的张清华等通过对氯苯酚溶液中合成 BPDA/4,4'-二氨基二苯醚(ODA)型聚酰亚胺溶液,以水和乙醇的混合溶液作为凝固浴组分,采用一步法干喷湿纺的方法制备出聚酰亚胺纤维^[21, 22]。其中,初生 PI 纤维的拉伸强度、初始模量和断裂伸长率分别为 0.42GPa、33GPa 和 30%;当在 340℃ 高温下牵伸 5.5 倍时,纤维的力学性能得到了明显的提高,其拉伸强度、初始模量和断裂伸长率分别为 2.4GPa、114GPa 和 2.1%,表明牵伸可以有效提高纤维内部分子链堆积的有序程度,从而提高纤维的力学性能。

对于一步法来说,很多研究工作者还对其它的聚酰亚胺纤维体系进行了研究(ODPA/DMB 和 BTDA/TFMB/2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(BIA)等)^[23~25],但其性能均未能超过 BPDA/DMB 型聚酰亚胺纤维。

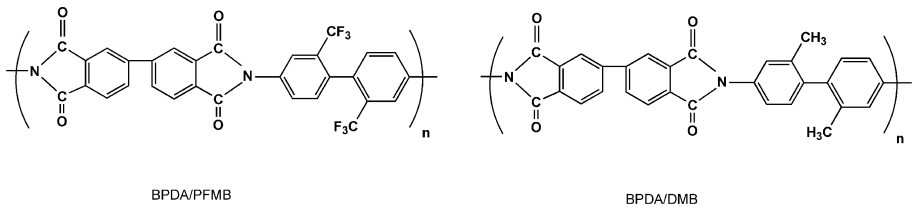


图 1 BPDA/PFMB 和 BPDA/DMB 体系纤维的化学结构式
Figure 1 The chemical structures of BPDA/PFMB and BPDA/DMB fibers

3 两步法制备聚酰亚胺纤维的结构与性能

两步法是以聚酰胺酸溶液作为纺丝液,由于可采用的单体和溶剂种类较多,因此可以通过改变分子链的组成来得到不同种类的聚酰亚胺纤维,而不同单体化学结构的变化对纤维的最终性能也有着显著的影响。

3.1 化学结构对聚酰亚胺纤维结构与性能的影响

3.1.1 PMDA-型聚酰亚胺纤维 在制备 PI 纤维的体系中,由于单体 PMDA 和 ODA 具有较高的反应活性,更容易制备具有较高分子量的 PAA 溶液,因此 PMDA/ODA 体系聚酰亚胺纤维的研究更为全面,其化学结构如图 2 所示^[26, 27]。Park 等通过两步法干喷湿纺的工艺制备得到的 PMDA/ODA 体系 PI 纤维的拉伸强度、初始模量和断裂伸长率分别为 0.4GPa、5.2GPa 和 11.1%,其玻璃化转变温度在 400℃ 左右^[28]。虽然 PMDA 单体刚性较高,但柔性 ODA 的引入导致分子链的规整排列被破坏,使分子链在沿垂直纤维轴方向排列有序性较低,不利于得到具有较好力学性能的 PI 纤维。

Gao 等通过向 PMDA/ODA 体系分子主链中引入第三单体 BIA 进行共聚,从而有效提高 PI 纤维的力学性能^[29]。当 BIA/ODA 摩尔配比为 7/3 时,纤维的力学性能达到最佳值,其拉伸强度为 1.53GPa。由于 BIA 的加入提高了分子链的刚性,从而有效提高纤维的力学性能。

Su 等采用干喷湿纺的纺丝工艺制备出 PMDA/ODA/对苯二胺(*p*-PDA)体系 PI 纤维,结果发现,当 *p*-PDA/ODA 摩尔配比为 2/8 时,纤维的力学性能达到最大值,其拉伸强度和初始模量分别为 0.7GPa 和 25.3GPa^[30]。

PMDA/*p*-PDA 体系分子链的刚性较强,通过分子模拟计算得到的模量可以达到 505GPa^[31]。但太

刚性的链段在热酰亚胺化过程中,由于链段的运动受到极大的限制,导致其酰亚胺化程度较低,得到的纤维力学强度为 0.50GPa,模量为 90GPa,伸长率为 0.8%,其 10%的热失重温度为 497℃。

通过总结发现,PMDA 型制备体系难以获得具有高强高模特性的聚酰亚胺纤维。

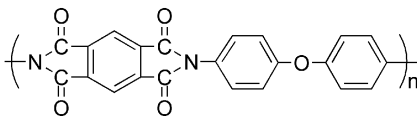


图 2 PMDA/ODA 型 PI 纤维的化学结构式

Figure 2 Chemical structure of PMDA/ODA type PI fibers

3.1.2 BPDA-型聚酰亚胺纤维 由于 BPDA/*p*-PDA 体系(Upilex-S 型)制备得到的 PI 纤维分子链刚性较大,且分子链间具有较强相互作用力和较高的取向程度,因此该体系被视为具有制备高强高模聚酰亚胺纤维潜力的基体之一,其结构式如图 3 所示^[32, 33]。过高的分子链刚性使得加工过程难以施加牵伸,导致得到的纤维较脆,且其力学性能不能达到理论值。牛鸿庆等通过两步法湿法纺丝工艺制备得到的 BPDA/*p*-PDA 体系 PI 纤维的拉伸强度、初始模量和断裂伸长率分别为 1.2GPa、64.6GPa 和 2.1%^[34]。目前,较多研究侧重于向该体系中加入新单体与之共聚进行改性,从而改善纤维的综合性能。

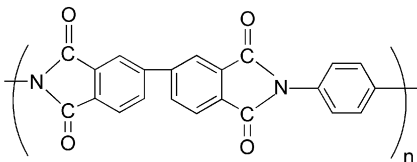


图 3 BPDA/*p*-PDA 型 PI 纤维的化学结构式

Figure 3 Chemical structure of BPDA/*p*-PDA type PI fibers

Niu 等通过向 BPDA/*p*-PDA 体系分子主链中引入单体 2-(4-氨基苯)-6-氨基-4(3H)-喹唑啉酮(AAQ),来提高分子链的刚性,同时引入氢键来提高分子链间相互作用力,从而显著提高 PI 纤维的力学性能^[34]。当二胺单体 *p*-PDA/AAQ 摩尔配比为 5/5 时,纤维的力学性能达到最佳,其拉伸强度和初始模量分别为 2.8GPa 和 115.2GPa。共聚 PI 纤维在氮气和空气中 5%热失重温度分别为 593℃~604℃和 554℃~569℃,玻璃化转变温度为 338.3℃~400.7℃,表明纤维具有优异的热学性能。

Zhang 等向 BPDA/*p*-PDA 体系分子主链上引入二胺单体 ODA 和 BIA,并对两种单体对纤维性能的影响进行系统研究^[35]。结果表明,ODA 和 BIA 的引入均可以有效提高纤维的力学性能,但 BIA 的影响要高于 ODA。其中,当 *p*-PDA/BIA/ODA 的摩尔配比为 6/1/3 时,纤维的拉伸强度和初始模量为 2.19GPa 和 60.85GPa;当 *p*-PDA/BIA/ODA 摩尔配比为 6/3/1 时,纤维的拉伸强度和初始模量提高到 2.72GPa 和 94.33GPa。其中,ODA 的引入提高了分子链的柔性,BIA 的引入提高了分子间相互作用力,两种单体的加入,均可有效减小纤维内部孔洞尺寸,但其不同的结合机理造成纤维性能出现不同程度的变化。

Chang 等采用两步法湿法纺丝的工艺,分别向 BPDA/*p*-PDA 体系分子主链上引入柔性单体 ODPA 和 ODA,从而提高分子链的运动能力和纤维的加工性能^[36, 37]。结果发现,两种柔性单体的加入均能减小纤维内部孔洞结构的尺寸,从而提高纤维的力学性能。对于 BPDA/ODPA/*p*-PDA 体系来说,当 BPDA/ODPA 摩尔配比为 7/3 时,纤维的力学性能最佳,其拉伸强度、初始模量和断裂伸长率分别为 1.58GPa、67.75GPa 和 2.75%。对于 BPDA/*p*-PDA/ODA 体系来说,当 *p*-PDA/ODA 摩尔配比为 5/5 时,纤维的力学性能最佳,其拉伸强度、初始模量和断裂伸长率分别为 2.53GPa、53.10GPa 和 7.76%。另外,该作者还制备了 BPDA/6FDA/*p*-PDA/BIA/ODA 体系共聚聚酰亚胺纤维,探究了含氟单体的引入对纤维性能的影响,并对聚酰亚胺纤维/环氧树脂复合材料的介电性能进行表征^[38]。结果发现,随着 6FDA 含量的提高,纤维的拉伸强度由 2.56GPa 降低到 0.13GPa,初始模量由 91.55GPa 降低到

2.99 GPa,而复合材料在 100 MHz 频率下的介电常数由 3.46 降低到 2.78。这是由于 F 原子具有较强电负性且占有较大体积,不利于分子链的紧密排列,从而增大了分子链运动的自由体积,进而导致纤维内部产生明显的孔洞结构。

Sun 等向 BPDA/*p*-PDA 体系中引入单体 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑(BOA)和 BIA,通过两步法湿法纺丝工艺制备得到共聚 PI 纤维^[39]。结果发现,当 BIA/BOA 摩尔配比为 3/1 时,PI 纤维的最佳拉伸强度为 2.26 GPa;当 BIA/BOA 摩尔配比为 1/3 时,PI 纤维的最佳初始模量为 145.0 GPa。类似地,Yin 等向 BPDA/BIA 体系中引入单体 BOA,通过两步法湿法纺丝工艺制备共聚纤维^[40]。当 BIA/BOA 摩尔配比为 7/3 时,PI 纤维的最佳拉伸强度为 1.74 GPa,初始模量为 74.4 GPa。BOA 的加入降低了分子量的刚性,导致纤维结晶度的降低,但适当含量的 BOA 可以有效提高纤维的结晶取向度,并减小纤维内部孔洞结构尺寸,从而提高纤维的力学性能。同时,该作者还研究了 BPDA/BIA/4,4'-二氨基苯酰替苯胺(DABA)体系 PI 纤维的性能。其中,当二胺单体 BIA/DABA 摩尔配比为 7/3 时,纤维的力学性能达到最大值,其拉伸强度为 1.96 GPa,初始模量为 108.3 GPa^[41]。

黄森彪等采用两步法干喷湿纺的方法,分别向 BPDA/*p*-PDA 体系中引入单体 3,3'-二甲基联苯胺(OTOL)、TFMB、ODA 和 BOA,从而制备出一系列共聚 PI 纤维^[42~45]。四种单体的加入均提高了分子链的运动能力,使分子链可以承受热处理时对其施加的牵伸作用,从而减小纤维内部孔洞结构对纤维性能的影响。随着第三单体含量的提高,纤维内部分子链堆积密度逐渐降低,反而不利于纤维性能的提高。

3.2 纺丝工艺对聚酰亚胺纤维结构与性能的影响

在采用两步法制备聚酰亚胺纤维的过程中,由于溶剂和小分子水的脱除会造成纤维内部孔洞结构的产生,从而不可避免地影响纤维的力学性能^[46, 47]。为了弥补这一缺陷对纤维性能的影响,一般可通过调节纺丝工艺来提高纤维的力学性能。

以热亚胺化制备 PI 纤维的工艺为例,在此过程中,一般需要通过改变三种纺丝条件来调节 PI 纤维的性能:(1)牵伸比:在制备 PAA 纤维的过程中,由于其分子链有序程度较低,因此需要给予初生纤维一定程度的牵伸,使分子链沿纤维轴方向进行有序排列。在亚胺化阶段,伴随分子链中小分子水的脱除,分子链会发生断键重排过程,而适当的牵伸可以在此过程中促进纤维内部分子链的有序排列,从而提高纤维的力学性能;(2)热亚胺化条件^[48, 49]:亚胺化过程对纤维力学性能影响较为显著,在此过程中,热亚胺化温度和时间也成为影响纤维性能的重要因素。而相对于亚胺化时间而言,亚胺化温度对纤维性能的影响更为显著;(3)凝固浴条件^[50]:对于湿/干湿法纺丝而言,初生纤维的成品质量对最终 PI 纤维的性能有着至关重要的影响,因此控制 PAA 初生纤维的形貌和性能就显得十分重要。

3.2.1 牵伸比对聚酰亚胺纤维结构与性能的影响 董杰等通过两步法湿法纺丝工艺制备出 BTDA/TFMB/BIA 体系聚酰亚胺纤维,并通过改变高温条件下的牵伸比来提高纤维的力学性能^[51]。其中,初生 PAA 纤维的拉伸强度、初始模量和断裂伸长率分别为 0.57 GPa、4.3 GPa 和 13.0%;当牵伸比提高到 2.3 倍时,PI 纤维的拉伸强度、初始模量和断裂伸长率分别为 2.13 GPa、109.2 GPa 和 2.1%,表明牵伸比的增大有效提高了纤维的力学性能。随着牵伸比的不断增大,纤维内部分子链排列有序度逐渐增大,结晶取向程度也逐步提高;同时,纤维内部孔洞结构逐渐被拉长至断裂,这两方面的共同作用使得纤维的力学性能得到提高。另外,牵伸比的增大导致 PI 纤维的玻璃化转变温度从 357℃ 升高至 363℃,这是由晶区内分子链的紧密堆叠限制了分子链的运动所造成的。

张梦颖等采用 BPDA/*p*-PDA/BIA/ODA 体系和两步法湿法纺丝的工艺制备出一系列高性能 PI 纤维^[52],其中,不施加牵伸的纤维的拉伸强度、初始模量和断裂伸长率分别为 0.48 GPa、28.85 GPa 和 1.95%;当牵伸比增大到 3.0 倍时,纤维的拉伸强度、初始模量和断裂伸长率分别为 2.81 GPa、136.36 GPa 和 2.38%。随着牵伸比的增大,PI 纤维的表面粗糙度逐渐增大,这是由纤维的皮芯结构所能承受不同程度的应变造成的。

3.2.2 热亚胺化条件对聚酰亚胺纤维结构与性能的影响 牛鸿庆等探究了不同热亚胺化温度对

BPDA/*p*-PDA/2-(4-氨基苯)-6-氨基-4(3H)-喹唑啉酮(AAQ)体系聚酰亚胺纤维结构与性能的影响^[48]。随着热处理温度的不断提高,纤维的力学性能随之逐渐升高,并在 390℃ 时达到最大值,其拉伸强度、初始模量和断裂伸长率分别为 2.6GPa、112.3GPa 和 2.7%。当热处理温度继续升高时,纤维的力学性能反而发生降低,这是由于高温条件下分子链发生了氧化分解所造成的。因此,选择合适的热处理温度有利于提高纤维的热亚胺化程度,从而提高纤维的力学性能。

Luo 等采用两步法湿法纺丝的工艺,制备出 BPDA/BIA 体系聚酰亚胺纤维^[53]。结果发现,当热处理温度由 390℃ 提高到 400℃ 时,纤维的结晶度由 1.8% 提高到 24.5%,同时,纤维的拉伸强度从 1.31GPa 提高到 1.68GPa。这是由于在较低温度的条件下,分子链间氢键作用会形成物理交联点,从而妨碍分子链的有序排列;随着温度的升高,氢键作用被逐渐破坏,因此分子链间的物理交联点被破坏,使其能够进行有序排列,从而在纤维内部形成规整的三维立体结构。

3.3 化学亚胺化工艺对聚酰亚胺纤维结构与性能的影响

在采用两步法制备聚酰亚胺纤维的过程中,首先采用 PAA 溶液纺制成 PAA 初生纤维,然后可通过热亚胺化或化学亚胺化的方法,使分子链进行重排,并脱去小分子水,从而提高纤维的力学性能^[54, 55]。聚酰胺酸溶液在常温或氮气条件下均会发生不同程度的降解,不易保存^[56]。为了弥补热酰亚胺化的不足,学者们逐渐开始采用化学亚胺化的方法来制备聚酰亚胺纤维。同时,研究发现采用化学亚胺化制备的聚酰亚胺可以保留其长链的分子结构,制备得到的聚酰亚胺也能够溶解在有机溶剂中^[57, 58]。

在采用化学亚胺化法制备聚酰亚胺纤维的过程中,可通过向聚酰胺酸溶液中加入亚胺化试剂使其发生部分亚胺化,从而减少高温脱水带来的孔洞结构等缺陷对纤维性能的影响。Su 等人通过部分环化法制备得到 PMDA/ODA/*p*-PDA 体系聚酰亚胺纤维,结果发现,化学亚胺化制备的 PAA/PI 纤维的力学性能要高于纯 PAA 的性能,且亚胺化制备的 PAA/PI 纤维经过热亚胺化后,其力学和热学性能也较高。同时,化学/热亚胺化得到的纤维断面结构也更加紧密,其孔洞结构尺寸也较小^[30]。

Chang 等通过将化学亚胺化和热亚胺化相结合的方法,制备了 BPDA/ODPA/*p*-PDA 体系共聚纤维,并系统探究了不同含量的化学亚胺化试剂和不同 PAA 溶液固含量对纤维性能的影响^[59]。结果发现,随着化学亚胺化试剂含量和 PAA 固含量的提高,PI 纤维分子链排列的有序程度逐渐提高。同时,由于部分 PAA 分子链在溶液状态下已转化成为 PI 分子链,其有效减小了纺丝过程中纤维内部孔洞结构的尺寸,从而显著提高了 PI 纤维的力学性能。

4 聚酰亚胺纤维的产品开发和应用

由于聚酰亚胺纤维存在难熔难溶特点,以及其预聚体聚酰胺酸的稳定性较差,导致其产业化和产品开发一直落后于研究工作。直到 20 世纪 60 年代,法国 Kermel 公司推出了一种名叫 Kermel 的 *m*-芳香聚酰胺型的聚酰亚胺纤维,它是一种特殊的聚酰亚胺阻燃纤维,具有很强的机械性能和耐溶剂腐蚀性,且可燃、不熔、不形成微粒、受热不收缩,被用于安全毯、防护服、高温过滤等材料,其结构式如图 4 所示^[60]。

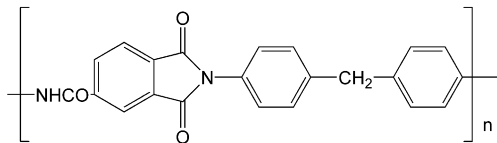


图 4 Kermel 纤维的结构式

Figure 4 Chemical structure of Kermel fibers

20 世纪 80 年代,奥地利 Lenzing AG 公司(现 Inspec Fibers 公司)采用一步法生产出最早商业化的聚酰亚胺纤维 P84,它由 BTDA 和二异氰酸二苯甲烷酯(MDI)及二异氰酸甲苯酯(TDI)制得,结构式如图 5 所示。纤维具有较多的规格,如纤度为 1.0dtex、1.7dtex、2.2dtex、2.3dtex、5.5dtex 等。由于分子

链的刚性较低,导致纤维的性能较低,其中,纤度为 2. 2dtex 的纤维的强度达到 0. 53GPa,伸长率 30%,收缩率(250℃,10min)小于 1%,密度为 1. 41g·cm⁻³,极限氧指数 38%,玻璃化温度 315℃。由于 P84 纤维具有较高的玻璃化温度,其主要用于高温过滤和防护服以及绝热材料和密封材料等^[61, 62]。

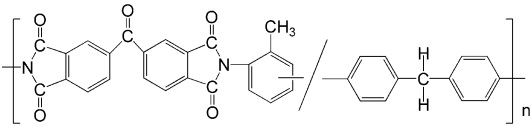


图 5 P84 纤维的结构式

Figure 5 Chemical structure of P84 fibers

20 世纪 90 年代,俄罗斯曾报道成功开发出一系列高性能聚酰亚胺纤维,其高强高模纤维的综合性能超过对位芳纶纤维,但没有具体的技术和产品信息。

近年来,随着合成工艺的改进和纺丝技术的发展,国内聚酰亚胺纤维的工业化进程也得到了显著的成果。其中,2010 年长春应化所和长春高琦聚酰亚胺材料有限公司合作采用湿法纺丝技术,开发出了一种名为“铁纶”的耐热型聚酰亚胺纤维,并建立了年产千吨级的生产线。其具有突出的耐热性能和化学、物理性能,主要用来制备高温过滤材料、阻燃防护服和隔热毡^[63]。

2013 年东华大学和江苏奥神新材料有限责任公司进行合作,采用干法纺丝的工艺,建成年产 1000 吨高性能耐热型聚酰亚胺纤维规模化干法纺丝生产线,开发出名为“ASPI-TM”的高性能聚酰亚胺纤维。其长纤维和短切纤维制品可用于高温除尘过滤、防护面料、工业阻燃隔热等领域^[64]。

2013 年北京化工大学和江苏先诺新材料科技有限公司合作,建立了年产 30 吨规模的高性能聚酰亚胺纤维生产线,采用其独特的具有国内外知识产权的一体化连续制备技术,开发出一系列高性能聚酰亚胺纤维产品。尤其是高强高模聚酰亚胺纤维产品,除具有耐高温型聚酰亚胺纤维优异的耐高低温、耐紫外等性能外,其拉伸强度和模量分别达到 3. 5GPa 和 150GPa 以上,并开始面向市场进行推广。同时,由于市场上以前没有高强高模聚酰亚胺纤维产品,利用其特点,正在开展其在轻质高强复合材料、透波材料、耐辐照和防护材料等领域的应用开发。

5 结语

聚酰亚胺纤维由于其独特的刚性结构而被赋予优异的性能,在一些领域必将发挥其独特的作用,因此,近年来其研究和产业化工作得到迅速发展。在耐高温聚酰亚胺纤维制备方面已经有大规模产业化,国内外已有几家生产单位建立起年产千吨规模的装置,产品正在耐高温领域得到广泛应用。在**高强高模聚酰亚胺纤维**制备方面,由于对力学性能要求较高,纺丝过程中影响因素较多,研究人员开展了大量的研究工作,建立年产 30 吨规模装置,后续还有很多工作需要进一步进行,如性能的进一步提升和稳定化、规模的进一步扩大和低成本化等,同时还要加强应用基础研究。另外,利用聚酰亚胺结构的可设计性及性能的可调控性,可以研究和开发功能型聚酰亚胺纤维,从而满足不同领域的应用需求。

参考文献:

[1] Hasegawa M, Horie K. Prog Polym Sci, 2001, 26(2): 259~335.

[2] Liaw D J, Wang K L, Huang Y C, Lee K R, Lai J Y, Ha C S. Prog Polym Sci, 2012, 37(7): 907~974.

[3] Sasaki I, Itatani H, Kashima M, Yoshimoto H, Yamamoto S, Sasaki Y. USP, 4,247,443. 1981-01-27.

[4] Makino H, Kusuki Y, Harada T, Shimazaki H. USP, 4,460,526. 1984-07-17.

[5] Ohmura K, Shibasaki I, Kimura T. USP, 4,377,652. 1983-03-22.

[6] 向红兵, 陈蕾, 胡祖明. 高分子通报, 2011, 1: 40~50.

[7] 黄荣辉, 姚果, 顾宜, 许伟, 叶光斗. 合成纤维工业, 2007, 30: 1~4.

[8] Ding X, Qiu X P, Ma X Y, Guo H Q, Gao L X. Chin J Appl Chem, 2014, 31(06): 667~671.

- [9] 于文骁, 汪晓东, 吴战鹏, 牛鸿庆, 韩恩林, 武德珍. 合成纤维, 2013, 9: 12~16.
- [10] Gooch J W, Polyimide Fiber. Springer New York: Gooch J W, 2011, 562.
- [11] Ratta V. Crystallization, morphology, thermal stability and adhesive properties of novel high performance semicrystalline polyimides. Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999.
- [12] Kaneda T, Katsura T, Nakagawa K, Makino H, Horio M. J Appl Poly Sci, 1986, 32(1): 3151~3176.
- [13] Zhang Q H, Dai M, Ding M X, Chen D J, Gao L X. Eur Polym J, 2004, 40(11): 2487~2493.
- [14] Dorogy W E, St Clair A K. J Appl Poly Sci, 1991, 43(3): 501~519.
- [15] Dorogy W E, Clair A K S. J Appl Poly Sci, 1993, 49(3): 501~510.
- [16] Cheng S Z D, Wu Z Q, Mark E. Polymer, 1991, 32(10): 1803~1810.
- [17] Eashoo M, Shen D X, Wu Z, Lee C J, Harris F W, Cheng S Z D. Polymer, 1993, 34(15): 3209~3215.
- [18] Eashoo M, Wu Z Q, Zhang A Q, Shen D X, Tse C, Harris F W, Cheng S Z D, Gardner K H, Hsiao B S. Macromol Chem Phys, 1994, 195(6): 2207~2225.
- [19] Li W H, Wu Z Q, Jiang H, Eashoo M, Harris F W, Cheng S Z D. J Mater Sci, 1996, 31(16): 4423~4431.
- [20] Li W H, Wu Z Q, Zhang A Q, Leland M E, Park J Y, Harris F W, Cheng S Z D. J Macromol Sci, Part B: Phys, 1997, 36(3): 315~333.
- [21] Zhang Q H, Dai M, Ding M X, Chen D J, Gao L X. J Appl Poly Sci, 2004, 93(2): 669~675.
- [22] Zhang Q H, Luo W Q, Gao L X, Chen D J, Ding M X. J Appl Poly Sci, 2004, 92(3): 1653~1657.
- [23] Kim Y H, Harris F W, Cheng S Z D. Thermochim Acta, 1996, 282: 411~423.
- [24] Dong J, Yin C Q, Luo W Q, Zhang Q H. J Mater Sci, 2013, 48(21): 7594~7602.
- [25] Dong J, Yin C Q, Zhang Z X, Wang X Y, Li H B, Zhang Q H. Macromol Mater Eng, 2014, 299(10): 1170~1179.
- [26] Jinda T. Sen-I Gakkaishi, 1991, 47(11): 625~627.
- [27] Jinda T. Sen-I Gakkaishi, 1991, 47(11): 617~620.
- [28] Park S K, Farris R J. Polymer, 2001, 42(26): 10087~10093.
- [29] Gao G Q, Dong L, Liu X Y, Ye G D, Gu Y. Polym Eng Sci, 2008, 48(5): 912~917.
- [30] Su J F, Chen L, Tang T T, Ren C B, Wang J J, Qin C X, Dai L X. High Perform Polym, 2011, 23(4): 273~280.
- [31] 丁孟贤, 聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料. 北京: 科学出版社, 2006.
- [32] Hasegawa M, Sensui N, Shindo Y, Yokota R. J Macromol Sci, Part B: Phys, 1999, 37(17): 2499~2511.
- [33] Hasegawa M, Sensui N, Shindo Y, Yokota R. Macromolecules, 1999, 32(2): 387~396.
- [34] Niu H Q, Huang M J, Qi S L, Han E L, Tian G F, Wang X D, Wu D Z. Polymer, 2013, 54(6): 1700~1708.
- [35] Zhang M Y, Niu H Q, Chang J J, Ge Q Y, Cao L, Wu D Z. Polym Eng Sci, 2015, 55(11): 2615~2625.
- [36] Chang J J, Niu H Q, Zhang M Y, Ge Q Y, Li Y, Wu D Z. J Mater Sci, 2015, 50(11): 4104~4114.
- [37] Chang J J, Niu H Q, He M, Sun M, Wu D Z. J Appl Poly Sci, 2015, 132(34): 42474.
- [38] Chang J J, Liu W W, Zhang M Y, Cao L, Ge Q Y, Niu H Q, Sui G, Wu D Z. RSC Adv, 2015, 5(87): 71425~71432.
- [39] Sun M, Chang J, Tian G, Niu H, Wu D. J Mater Sci, 2016, 51(6): 2830~2840.
- [40] Yin C Q, Dong J, Zhang D B, Lin J Y, Zhang Q H. Eur Polym J, 2015, 67: 88~98.
- [41] Yin C Q, Dong J, Zhang Z X, Zhang Q H, Lin J Y. J Macromol Sci, Part B: Phys, 2015, 53(3): 183~191.
- [42] Huang S B, Gao Z M, Ma X Y, Qiu X P, Gao L X. e-Polym, 2012, 12(1): 990~1002.
- [43] 黄森彪, 马晓野, 郭海泉, 邱雪鹏, 高连勋. 应用化学, 2012, 29: 863~867.
- [44] Huang S B, Gao G Q, MA X Y, GUO H Q, QIU X P, Gao G Q. Chem Res Chin Univ, 2012, 28(4): 752~756.
- [45] Huang S B, Jiang Z Y, Ma X Y, Qiu X P, Men Y F, Gao L X, Ding M X. Plast, Rubber Compos, 2013, 42(10): 407~415.
- [46] Sukhanova T E, Baklagina Y G, Kudryavtsev V V, Maricheva T A, Lednick? F. Polymer, 1999, 40(23): 6265~6276.
- [47] Goel R N, Hepworth A, Deopura B L, Varma I K, Varma D S. J Appl Poly Sci, 1979, 23(12): 3541~3552.
- [48] Niu H Q, Qi S L, Han E L, Tian G F, Wang X D, Wu D Z. Mater Lett, 2012, 89: 63~65.
- [49] 刘波, 兰建武, 吴乐, 陈玲玲, 王焕莲. 合成纤维, 2008, 37: 27~30.
- [50] 李论, 韩恩林, 武德珍, 汪晓东. 化工新型材料, 2013, 3: 41.
- [51] Dong J, Yin C Q, Lin J Y, Zhang D B, Zhang Q H. RSC Adv, 2014, 4(84): 44666~44673.
- [52] Zhang M Y, Niu H Q, Lin Z W, Qi S L, Chang J J, Ge Q Y, Wu D Z. Macromol Mater Eng, 2015, 300(11): 1096~1107.
- [53] Luo L B, Yao J, Wang X, Li K, Huang J Y, Li B Y, Wang H N, Liu X Y. Polymer, 2014, 55(16): 4258~4269.
- [54] Yin C Q, Dong J, Tan W J, Lin J Y, Chen D J, Zhang Q H. Polymer, 2015, 75: 178~186.
- [55] Luo L B, Zheng Y X, Huang J Y, Li K, Wang H N, Feng Y, Wang X, Liu X Y. J Appl Poly Sci, 2015, 132(22): 42001.

- [56] 陈晓. 沈阳化工学院学报, 2002, 16(2): 124~126.
- [57] 杜宏伟, 孔瑛. 高分子学报, 2003, 1(4): 476~479.
- [58] Wang Y, Yang Y, Jia Z X, Qin J Q, Gu Y. Polymer, 2012, 53(19): 4157~4163.
- [59] Chang J J, Ge Q Y, Zhang M Y, Liu W W, Cao L, Niu H Q, Sui G, Wu D Z. RSC Adv, 2015, 5(85): 69555~69566.
- [60] Dessiter G. Tech Textiles Internat, 1993, 94(2): 26~28.
- [61] 张清华, 丁孟贤. 高分子通报, 2001, 5: 66~73.
- [62] Lenzing A G. High Performance Textiles, 1990, 7: 13.
- [63] 李娟. 纺织科学研究, 2012, 23(9): 27~28.
- [64] 王士华, 苗岭, 陈桃, 张清华. 高科技纤维与应用, 2013, 4: 52~55.

Research Progress of Polyimide Fibers

CHANG Jing-jing, NIU Hong-qing, WU De-zhen*

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Owing to the specific aromatic heterocyclic structures in the polymer chains, polyimide (PI) fibers exhibit superior mechanical as well as thermal properties, excellent radiation resistance, good dielectric performance and chemical stability. Therefore, they have potential applications in aerospace, high-temperature resistance, flame retardance, electronic industry and nuclear energy. Thus, PI fibers are considered as one of the most promising high-performance fibers in the 21st century. Recently, a number of advances have been made for PI fibers to be increasingly explored along with the development of more monomers selection and spinning technology, which greatly promotes the industrialization and development of PI fibers. This review discusses the research progresses of high-performance PI fibers at home and abroad, and analyses the effects of chemical structure, spinning condition and imidization process on the properties of PI fibers and meanwhile, the development prospect of PI fibers is proposed.

Key words: Polyimide fibers; Chemical structure; Drawing ratio; Imidization