

聚酰亚胺纤维及其纺丝工艺研究进展

向红兵¹, 陈 蕾², 胡祖明^{1,2}

(1. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620;

2. 东华大学化学纤维研究所, 上海 201620)

摘要:聚酰亚胺纤维由于其优良的性能, 已成为高技术纤维领域的研究热点之一。本文归纳了聚酰亚胺纤维的聚合单体, 主要有二酐单体(均苯四甲酸酐、联苯四甲酸酐、二苯醚四酸二酐、二苯酮四酸二酐等)和二胺单体(二氨基二苯醚、对苯二胺、间苯二胺等)。另外, 还有第三单体, 如嘧啶环二胺、氯化对苯二胺、二氨基二苯醚等, 综述了聚酰亚胺纤维的主要纺丝工艺(如干法纺丝、湿法纺丝、干湿法纺丝、静电纺丝、熔融纺丝、液晶纺丝)及其研究进展, 并提出了目前聚酰亚胺纤维研发中存在的主要问题。

关键词: 聚酰亚胺纤维; 聚合单体; 纺丝; 工艺; 进展

引言

聚酰亚胺纤维主要是指由聚酰胺酸或聚酰亚胺溶液纺制而成的高性能纤维^[1], 其优良的耐热性能、介电性能、耐低温性能、力学性能、耐辐射性能, 使得它可在航空航天、电气绝缘、原子能工业、国防建设、环境产业、防护产业、医疗卫生等条件非常严酷的领域中得到广泛的应用, 尤其是在一些高尖端领域^[2~4]。它的优越特性使之成为最具发展前途的高技术纤维之一。

第一个有关聚酰亚胺纤维的报道出现在 1966 年。它的研究真正开始于 20 世纪 60 年代中期的美国和前苏联, 与此同时我国也开始研究, 但没有多少资料保留下来, 20 世纪 70 年代后中断了这方面的研究工作。日本则于 20 世纪 70 年代中后期开始了活跃的研究^[1]。

20 世纪 60 年代, 法国的罗纳布朗克公司开发了一种属于 *m*-芳香聚酰胺类型的聚酰亚胺纤维, 其结构如图 1, 后来由法国 Kermel 公司以商品名 Kermel[®] 销往全世界^[5]。

20 世纪 80 年代中期, 奥地利的 Lenzing AG 公司推出了它的产品-P84[®] 纤维。其主要由 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA)和二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)及甲苯二异氰酸酯(TDI)共聚而成, 结构如图 2 所示。

20 世纪 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变的热起来^[6~7], 文献中报道或得到商业化应用的主要聚酰亚胺纤维品种及其抗张强度列于表 1^[1,8]。

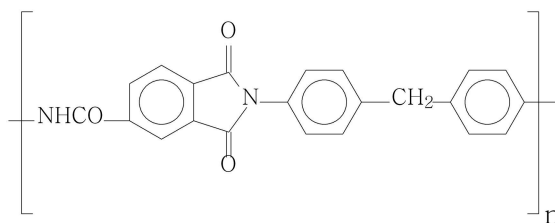


图 1 Kermel[®]纤维的结构单元

Figure 1 The chemical structure of Kermel[®] fiber

作者简介: 向红兵, 在读博士研究生, 主要从事高技术纤维的研究;

* 通讯联系人: E-mail: hbx63@mail.dhu.edu.cn.

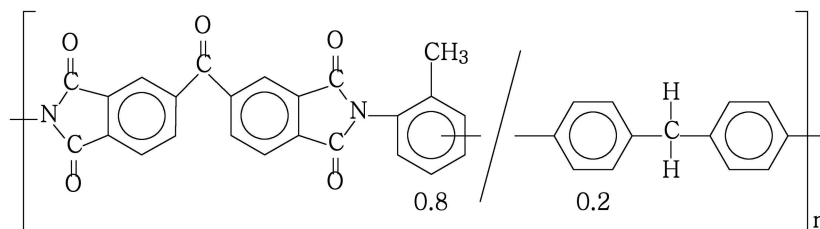
图 2 P84[®] 纤维的结构单元Figure 2 The chemical structure of P84[®] fiber表 1 聚酰亚胺纤维的主要品种及其抗张强度^[1,6~8]

Table 1 The main breeds of polyimide fibres and their tensile strength

聚酰亚胺纤维	国家	强度/cN • tex ⁻¹
聚苯四甲酰亚胺	DuPont, 美国	113~130
PRD-14	DuPont, 美国	≥26
Arimid T	俄罗斯	≥35
Arimid T-TK160	俄罗斯	≥50
Arimid PM	俄罗斯	45~53
Arimid PFT	俄罗斯	59
Vniivsan	俄罗斯	133~147
P84 [®]	Lenzing, 奥地利	35~38
Kermel [®]	Kermel, 法国	40

1 聚酰亚胺纤维的主要聚合单体

聚酰亚胺纤维可以通过聚酰胺酸由两步法制得或通过聚酰亚胺由一步法制得, 所以其聚合工艺包括聚酰胺酸的聚合和聚酰亚胺的聚合。它们可由二胺和二酐、四元酸和二元胺、四酸的二元酯和二元胺、二酐和二异氰酸酯、带酰亚胺环的单体等缩聚而成。聚酰胺酸浆液聚合常用的聚合溶剂有二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砷(DMSO)、*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等非质子极性溶剂, 此类溶剂比较容易洗净, 有利于后期的酰亚胺化和拉伸工序的进行。可溶性聚酰亚胺的聚合一般以DMAc、DMF 或 NMP 为反应溶剂, 以苯酚、间甲酚、对氯苯酚、对氯酚、间氯酚等酚类溶剂为纺丝溶剂, 以醇类或醇与水的混合物为凝固浴^[6]。

目前用于合成聚酰亚胺纤维聚合体的主要单体列于表 2 中。可以看出, 研究较多的是以 PMDA、BPDA、ODPA 等二酐为第一单体, ODA、PPD 等二胺为第二单体。还有加入第三单体进行共聚的, 主要包括 ODA、PPD、PRM、Cl-PPD、PABZ 等二胺^[1,6,9~19]。

2 聚酰亚胺纤维的聚合工艺研究进展

2.1 干法纺

初期由聚酰胺酸溶液纺丝大多采用干纺(见图 3)。第一个有关聚酰亚胺纤维干纺的报道出现在 1966 年, 由均苯二酐(PMDA)和二苯醚二胺(ODA)以及 4,4'-二氨基二苯硫醚(SDA)在 DMAc 中得到聚酰胺酸, 干纺成纤后再在一定的温度和张力下酰亚胺化, 最后在 550℃ 条件下拉伸得到聚酰亚胺纤维^[1]。我们熟知的 Lenzing AG 公司的 P84[®] 纤维采用缩聚工艺, 然后由干法纺丝技术制成, 纺丝固含量 25%~35%, 纺丝温度 200~350℃, 热拉伸温度 315~450℃。其成功的商业化使得 P84[®] 纤维被广泛用于过滤, 包装和防护等产业, 并显示出良好的耐热和过滤性能。上世纪 60 年代上海合成纤维研究所采用干法

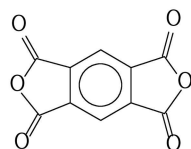
表 2 用于合成聚酰亚胺纤维聚合体的主要单体

Table 2 The main monomers for polymerization of polyimide fibres

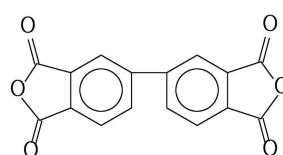
编号	第一单体	第二单体	第三单体	编号	第一单体	第二单体	第三单体
1	PMDA	PPD	—	27	BPDA	PFMB	—
2	PMDA	MPD	—	28	BPDA	PPD	—
3	PMDA	TBz	—	29	BPDA	Bz	—
4	PMDA	Bz	—	30	BPDA	TBz	—
5	PMDA	PRM	—	31	BPDA	PRM	—
6	PMDA	三苯二醚二胺	—	32	BPDA	PPD	DPTP
7	PMDA	四苯三醚二胺	—	33	BPDA	PPD	PRM
8	PMDA	4,4'-ODA	—	34	BPDA	PRM	ODA
9	PMDA	4,4'-ODA	—	35	BPDA	PPD	PRM/MPD
10	PMDA	Cl-PPD	—	36	ODPA★	3,4'-ODA	—
11	PMDA	DDM	—	37	ODPA	DMB	—
12	PMDA	DiClBz	Cl-PPD	38	ODPA	PPD	—
13	PMDA	ODA	SDA	39	ODPA	Bz	—
14	PMDA	4,4'-ODA	PPD	40	ODPA	TBz	—
15	PMDA	3,4'-ODA	PPD	41	ODPA	PRM	—
16	PMDA	4,4'-ODA	PABZ	42	ODPA	3,4'-ODA	4,4'-ODA
17	PMDA	PPD	PRM	43	ODPA	PPD	DPTP
18	PMDA	DPTP	ODA	44	ODPA	PPD	PRM
19	PMDA	PRM	ODA	45	ODPA	PRM	ODA
20	PMDA	PPD	3,4'-ODA	46	BTDA	TDI	MDI
21	BPDA	4,4'-ODA	—	47	BTDA	4,4'-ODA	—
22	BPDA	3,4'-ODA	—	48	6FDA	4BDAF	—
23	BPDA	DMB	—	49	DSDA	ODA	—
24	BPDA	FMB	—	50	3,3'-DiMeBz	BPDA	PMDA
25	BPDA	MDA	—	51	3,4'-ODA	BPDA	PMDA
26	BPDA	2MoBZD	—	52	OTOL	PMDA	BPDA

★ 商品化的热塑性聚酰亚胺 LaRe™-IA

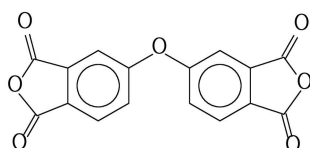
二酐:



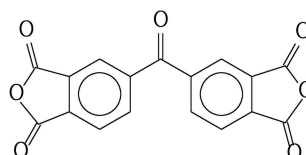
PMDA



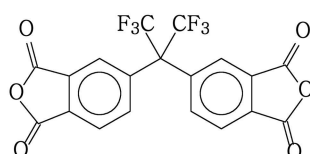
BPDA



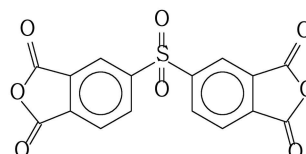
ODPA



BTDA



6FDA



DSDA

二胺:

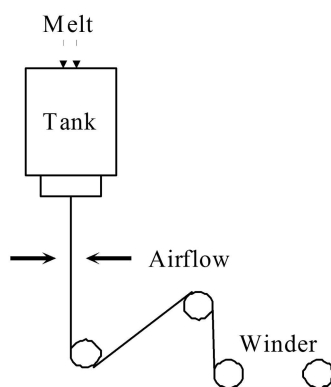
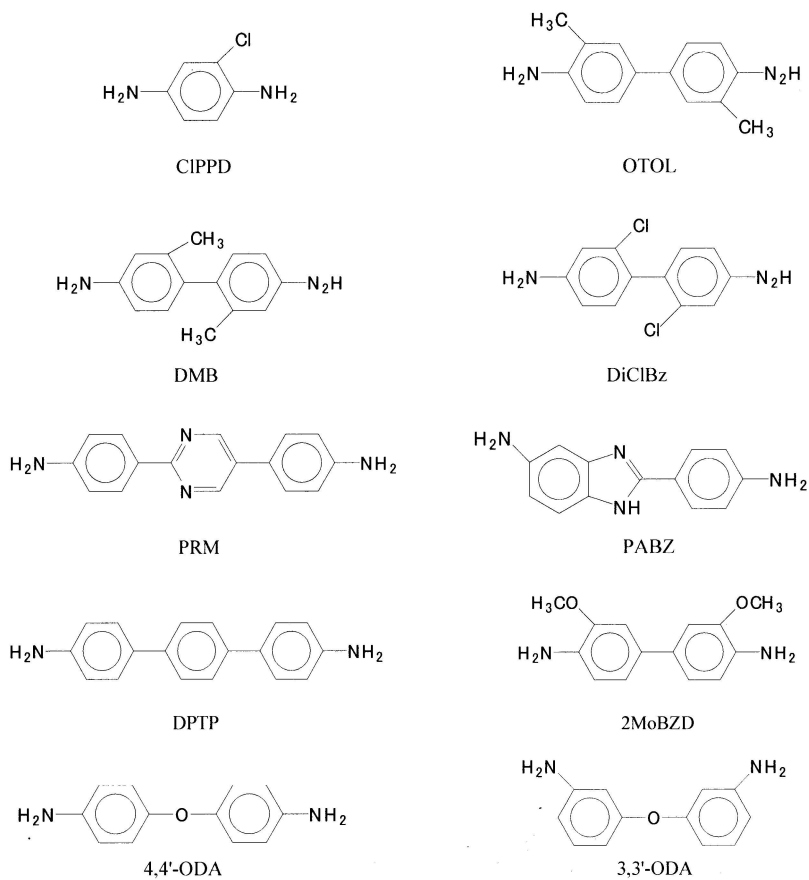


图 3 干法纺丝示意图

Figure 3 Schematic process of dry spinning

纺丝工艺小批量试制了 PMDA/ODA 聚酰亚胺纤维, 拉伸强度为 0.35~0.55GPa, 初始模量 4.3~5.9GPa。

2.2 湿法纺

20 世纪 80 年代末有报道^[6], 将均苯四甲酸二酐(PMDA)和 4,4'-二苯醚二胺(4,4'-ODA)在 NMP 中缩聚生成聚酰胺酸溶液, 经湿法纺丝(见图 4), 热环化或化学环化, 290℃的热拉伸后, 得到 PMDA/4,4'-ODA 聚酰亚胺纤维, 但纤维的强度小于 0.4GPa, 初始模量为 6.6~7.2GPa。Gao 等^[10]采用 PMDA 与 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(PABZ)和 4,4'-ODA 三元共聚(见图 5)合成 PAA, 然后再采用湿法纺丝法, 经过 30 孔的纺丝喷口(孔径 100μm)进入凝固浴(水/乙醇为 55/45), 水洗浴一(水)和水洗浴二(乙

醇)制得 PAA 纤维,在真空烘箱中 50℃下烘干 12h,再进行热处理。当 PABZ/4,4'-ODA 为 7/3 时,纤维的拉伸强度和起始模量分别达到 1.53 和 220.5GPa,玻璃化温度(T_g)高达 440℃(PMDA/4,4'-ODA 纤维的 T_g 为 380℃), $T_{10\%}$ (失重 10%的温度)为 564℃,800℃下纤维的剩余量大于 60%。这主要是由于 PABZ 分子中含有苯并咪唑环,它的加入提高了高分子链的刚性。

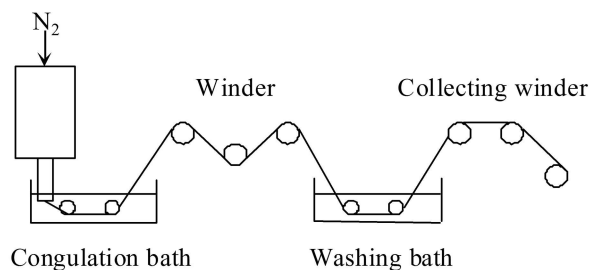


图 4 湿法纺丝示意图

Figure 4 Schematic process of wet spinning

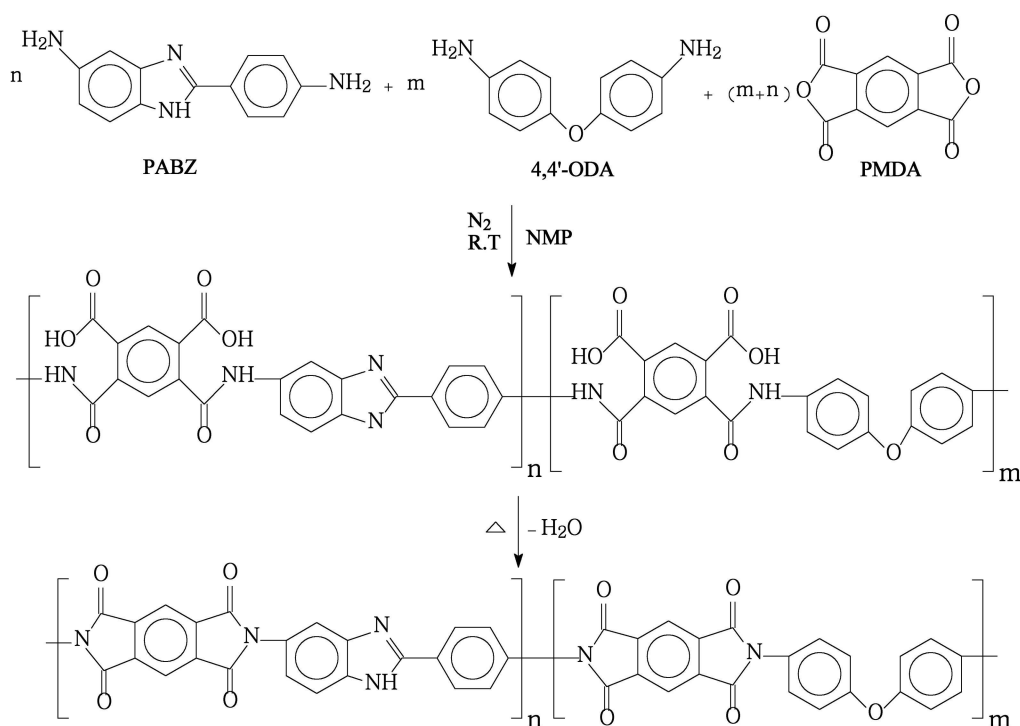


图 5 PMDA/PABZ/4,4'-ODA 的聚合反应过程

Figure 5 Reaction process of PMDA/PABZ/4,4'-ODA polymerization

Sukhanova 等^[20]采用对苯二胺(PPD)和 2,5-双(4-氨基苯基)-咪唑(2,5-PRM),半刚性的 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(4,4'-ODPA)在 NMP 中聚合成聚酰胺酸前躯体,再进行湿法纺丝。凝固浴组成为乙醇/ N,N -二甲基乙酰胺(1:1),400℃热酰亚胺化制成了图 6 所示结构的共聚聚酰亚胺纤维。试验表明, $n/m=60/40$ 和 50/50 时的共聚纤维表现出较高的强度和弹性模量,特别是 $n/m=50/50$ 时的共聚纤维的强度和弹性模量分别达到 3.0GPa 和 130GPa。

Eashoo 等^[19]选用 2,2'-双(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)和 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-六氟丙烷(4BDAF)聚合,采用湿法纺丝法制备了低介电常数的聚酰亚胺纤维(见图 7),固含量 14.5%。DSC 测试表明,纤维的 T_g 为 260℃,在空气和氮气两种环境中纤维的热分解温度将近 500℃。在较宽的频率范围内(1.0MHz~1.8GHz)拥有较低的介电常数(2.5)。

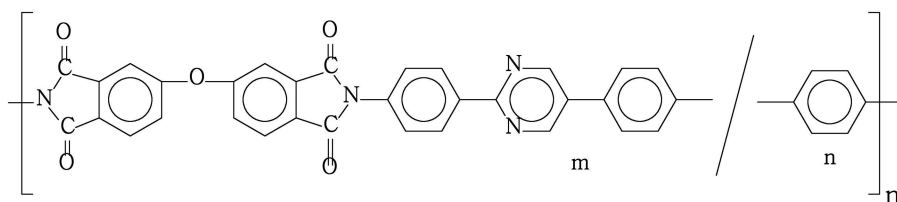


图6 ODPA/PPD/2,5PRM 纤维的化学结构

Figure 6 The chemical structure of ODPA/PPD/2,5PRM fiber

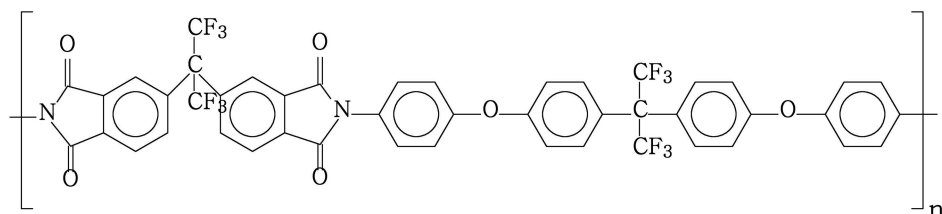


图7 6FDA/4BDAF 纤维的化学结构

Figure 7 The chemical structure of 6FDA/4BDAF fiber

2.3 干-湿纺

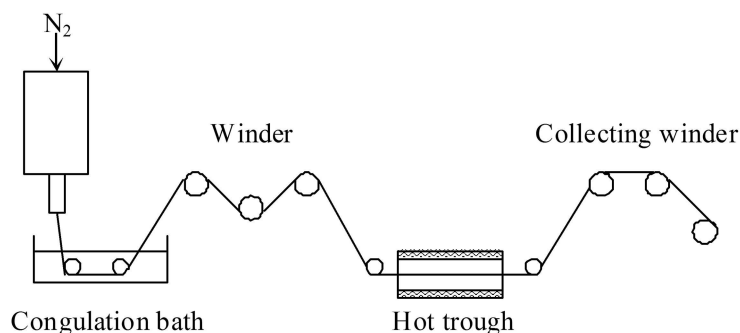


图8 干-湿法纺丝示意图

Figure 8 Schematic process of dry-wet spinning

NASA 实验室的 Dorogy 和 Clair 以 BTDA 和 4,4'-ODA 为单体在 DMAc 中缩聚得到可以纺丝的聚酰胺酸浓溶液,以乙醇或乙二醇的水溶液为凝固浴,干湿法纺制聚酰胺酸纤维。纤维去除溶剂后,分别在 100℃、200℃和 300℃下拉伸热处理各 1h,得到的聚酰亚胺纤维的强度和初始模量分别为 0.19GPa 和 3.6GPa^[17,18]。基本纺丝流程见图 8。日本帝人公司在 NMP 中合成聚酰胺酸溶液,采用干湿法纺丝工艺,选用水/NMP 的混合液为凝固浴,经过初拉伸后再进行化学酰亚胺化,热处理后纤维的抗张强度和初始模量分别达到 2.20GPa 和 145GPa^[6]。

Kaneda 等^[21,22]以 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)和 3,3'-二甲基联苯胺(OTOL)为单体,采用干喷湿纺法制备了 BPDA/OTOL 纤维。初生纤维的强度和模量都比较低,经过 300~500℃热处理以后,纤维的强度和模量分别可以达到 3.1GPa 和 120GPa。同时该作者还研究了 BPDA/3,4'-ODA, BPDA/3,4'-ODA/PPD 聚酰亚胺纤维的性能,发现该纤维有较低的吸湿率和较强的耐强酸性,但纤维的强度和模量并不理想。Cheng 等^[13,23]以 BPDA 和 2,2'-(三氟甲基)-4,4'-联苯二胺(PFMB)为单体,间甲酚为溶剂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凝固浴中,在 380℃以上拉伸近 10 倍,强度达到 3.2GPa,初始模量超过 130GPa,纤维的耐热性能良好。Li 和 Eashoo 等^[24,25]采用干湿法纺制备了 BPDA/DMB 纤维。经过拉伸和热处理以后,纤维在氮气中的分解温度达到 530℃,空气中 $T_{5\%}$ 达到 500℃。经过超倍拉伸后纤维的拉伸强度和拉伸模量可分别达到

3.3GPa 和 130GPa。Zhang 等^[12]以 BPDA 和 4,4'-二氨基二苯醚为单体。采用干湿纺法制备的聚酰亚胺纤维拉伸强度和起始模量分别达到 2.4GPa 和 114GPa。

Park 等^[9]以 PMDA 和 4,4'-ODA 为单体在 DMAc 中缩合得到 15% 的聚酰胺酸浓溶液。PAA 纤维的最终强度和起始模量分别为 268MPa 和 4.1GPa。在氮气环境中, 350℃ 下热处理 30min 后, 纤维的强度和起始模量分别达到 399MPa 和 5.2GPa。顾宜等^[25]将 PMDA 和 4,4'-ODA 在 NMP 中进行溶液聚合得到聚酰胺酸(PAA)溶液, 并用 PAA 溶液进行干湿法纺丝得到 PAA 纤维, 分别用化学酰亚胺化法和热酰亚胺化法得到聚酰亚胺纤维。PAA 初生纤维的最高拉伸强度和初始模量分别为 2.21cN/dtex 和 40.73cN/dtex, 热酰亚胺化法制得 PI 纤维强度和模量分别达到 2.83cN/dtex 和 43.4 cN/dtex。叶光斗等^[10]采用 PMDA 与 PPD 与 4,4'-ODA 共聚, 使刚性单体以无规共聚的形式连接到原本柔性的大分子主链上, 从而达到提高纤维强度的目的。PPD 与 ODA 摩尔比为 4/6, 乙醇/水体积比为 4/6, 温度 17~22℃ 是最佳的凝固条件, 可以获得完全致密, 强度较高的初生纤维。最终处理温度对纤维的性能影响较大, 温度较低或较高都不能获得较高的性能, 当温度在 400℃ 时, 强度和模量可分别达到 4.29 和 389cN/dtex。

中科院长春应化所采用自主合成的二酐单体, 合理设计聚合物结构, 并确立了合适的纺丝溶液制备方法, 依据该方法可以稳定获得适合于纺丝的聚酰亚胺溶液。所确立的干湿纺技术适合于高强、高模纤维的制备, 纺丝原液不需复杂的物理或化学处理过程即可进行纺丝, 工艺流程简便, 易于控制。纺制的聚酰亚胺纤维具有高模量、高强度、低吸水率、耐水解、耐辐照和优异耐热氧化稳定性能, 其强度和模量全面超过了 Kevlar-49 水平^[27]。

Koops 和 Wessling^[28~31]采用干湿法相转化法(见图 9), 以 P84 为原料, 溶于 NMP 中, 经过脱泡, 喷丝, 水洗, 干燥等工艺后制得非对称 P84 中空纤维膜。Chung 等采用同样的方法制备了 P84、Matrimid[®] 中空纤维膜, 同时他们还讨论了纺丝工艺参数对纤维膜直径大小, 表面致密化程度的影响。近年来, 他们还用聚酰胺酰亚胺(Torlon[®])、热塑性聚醚酰亚胺(Utem[®] 1010)、聚醚砜(PES)、聚苯并咪唑(PBI)等^[32~36]与 P84 共纺, 制成双层中空纤维膜。Chatzidaki 等^[37]采用干湿法纺丝技术第一次成功的纺制了聚酰亚胺-聚苯胺中空纤维膜, 纺丝液组成: P84/PANI/NMP。经过溶解, 过滤, 脱泡, 凝固, 乙醇浸泡等工序后制的中空纤维膜。该类中空纤维膜主要用于气体的渗透与分离, 异丙醇的渗透汽化脱水等。

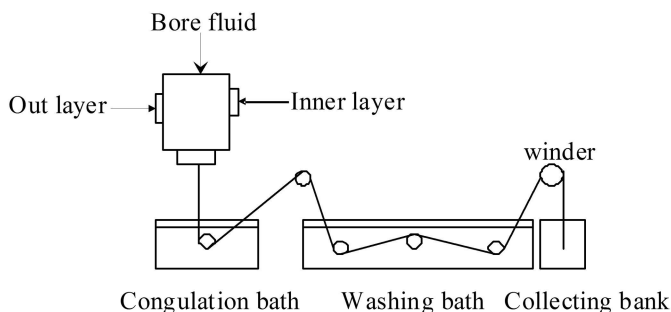


图 9 中空纤维的干/湿法纺丝装置示意图

Figure 9 Schematic process of hollow fiber spinning setup for dry/wet spinning

2.4 熔融纺

上面所叙述的干湿法纺聚酰亚胺纤维通常是通过两步法来制备, 先是在极性的非质子溶剂中由二酐和二胺聚合形成聚酰胺酸(PAA), 然后再在 300℃ 中成环或化学成环制成聚酰亚胺纤维。但是溶剂及凝固液的回收, 复杂的环化过程制约了许多聚酰亚胺纤维的开发。为此人们对熔融纺丝技术(见图 10)在聚酰亚胺纤维中的应用进行了尝试。

日本帝人公司在 345~475℃ 下熔纺聚醚酰亚胺纤维, 并使纤维通过 200~350℃ 的纺丝管, 制成的纤维具有一定的物理机械性能, 但仍没有高强高模的特性^[37]。旭化成熔纺的一种聚醚酰亚胺, 纺丝温度 250℃, 拉伸倍数 5.5 倍, 可得到强度为 0.49GPa 和模量为 3.0GPa 的纤维^[39]。Irwin 采用聚酰亚胺酯在 300~400℃ 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℃下保持 1h, 190~279℃下 4h, 297℃下 16h), 强度可提高到 1.55GPa 以上, 初始拉伸模量为 48GPa 左右^[40,41]。

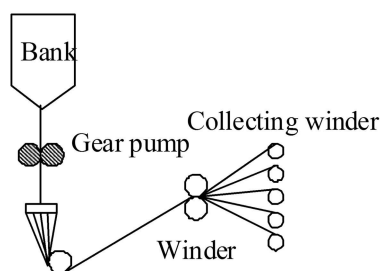


图 10 熔融纺丝示意图

Figure 10 Schematic process of melt-spinning

Clair 等^[14]采用商品名为 LaRc™-IA 的热塑性聚酰亚胺(见图 11)进行熔融纺丝, 该聚酰亚胺是由 4, 4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA)和 3, 4'-ODA 缩聚而得, 纺丝板孔径为 0.35mm, 在 350℃的温度下纺制了纤度为 117~495dtex 聚酰亚胺纤维, 并研究了收集速度对纤维性能的影响。纤维的强度可达 1.22cN/dtex, 断裂伸长率 224%。

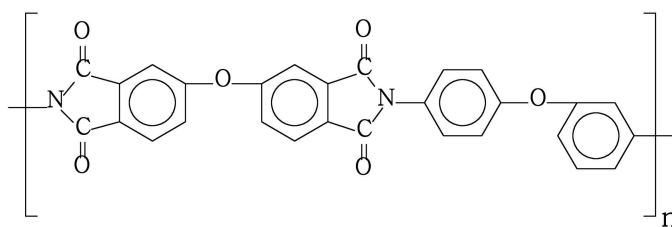


图 11 LaRc™-IA 的化学结构

Figure 11 The chemical structure of LaRc™-IA

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℃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粘度, 从而能够进行熔融纺丝, 所以熔融纺的聚酰亚胺纤维耐热性较低^[6]。

2.5 静电纺

目前静电纺丝一般用于聚酰亚胺中空纤维的纺制。将聚合物溶液在高电压作用下纺丝, 得初生纤维, 再经水洗、热处理, 可制得纳米聚酰亚胺纤维。

Changwoon 等^[42]采用图 12 装置成功地纺出了超细聚酰亚胺纤维, 改传统静电纺丝中的收集板为接地凝固浴, 纺丝电压: 10~25kV; 喷丝头于凝固浴的距离为 8cm, 纤维在进入凝固浴过程中被拉伸, 再在凝固浴中以非织布形式凝固。再将 PAA 纤维水洗, 放置在 40℃的真空烘箱中干燥 24h, 接着进行程序升温制得聚酰亚胺超细纤维。TGA 研究发现 PI 纤维在 500℃以上保持良好的热稳定性, 在 530℃时开始发生热降解。Zhang 等^[43]通过静电纺制备了含纳米银粒子的聚酰亚胺超细纤维。Huang 等^[44]采用静电纺丝技术纺制出了高强度 BPDA-PPD 聚酰亚胺纳米纤维。前躯体 BP-PAA 的特性粘度为 5.38dL/g, 前躯体经过高温处理后, 纳米纤维的强度和模量分别达到 210MPa 和 2.5GPa。

Chung 等^[45]先采用静电纺丝技术将 Matrimid®5218(见图 13)溶液(热致性的 Matrimid®5218 是由 BTDA 和 4', 6-二脒基-2-苯基吡啶二盐酸盐(DAPI)缩聚而成, 能够溶于像 DMAc 这样的有机溶剂)纺织成无纺布, 然后再将其置于高纯度氩气氛围中高温碳化成湍流层结构的碳纳米织物, 并且研究了过渡金属三乙酰丙酮化铁(AAI)对织物碳化行为的影响。实验证明, AAI 能够促进 PI 纤维的碳化。

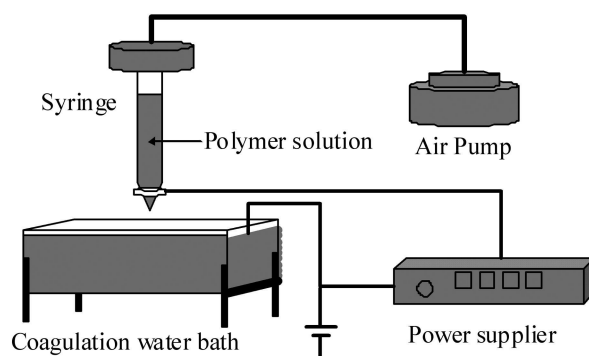


图 12 静电纺丝示意图

Figure 12 Schematic diagram of the electrospinning

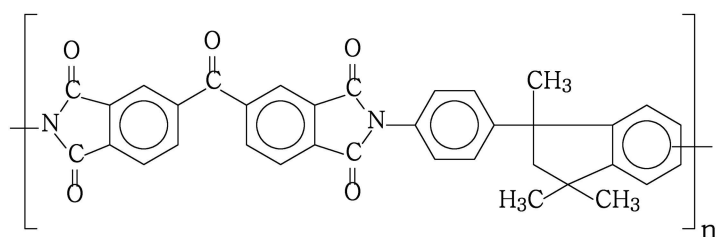


图 13 Matrimid®5218 的化学结构

Figure 13 The chemical structure of Matrimid®5218

2.6 液晶纺

Christian 等^[46]采用图 14 所示的聚合途径,首先聚合成特性粘数达 $5.89\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 PAE 浆液,由 LS 测得重均分子量达到 $52000\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。全芳环的 PAE 在 80°C , 40% (wt) 的 NMP 中形成液晶溶液,通过干喷湿纺进入丙酮,在丙酮浴中初生纤维可以被轻易的拉伸,热环化前后纤维的链重复单元以及分子间的距离都缩短,从而有助于纤维机械性能的提高。最终热环化成的 PI 纤维的强度和模量分别达到 700MPa 和 68GPa ,另外该纤维还有如图 15 所示的典型皮芯结构。

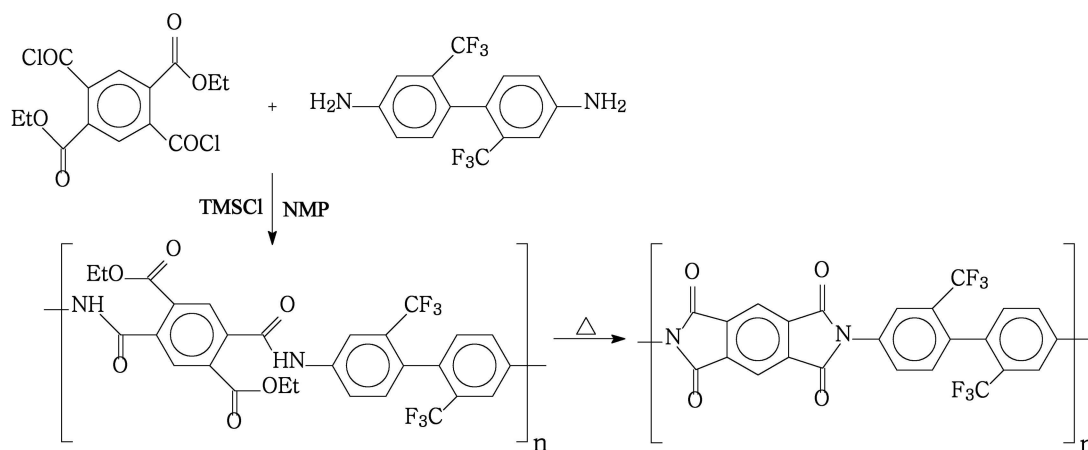


图 14 芳香族 PAE 的聚合及该 PI 纤维的环化过程

Figure 14 Synthesis of aromatic PAE used for fiber-spinning and the structure of the final PI after imidization

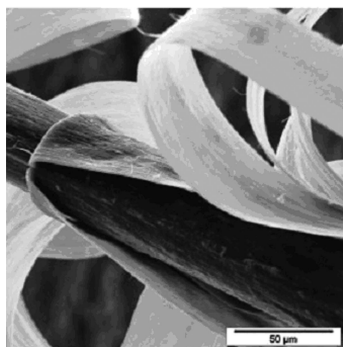


图 15 皮芯结构的 PI 纤维 SEM 图谱

Figure 15 SEM images of PI fiber with a skin layer

上个世纪 90 年代中期,俄罗斯科学家系统研究了一类具有刚直链结构的聚酰亚胺,他们发现由嘧啶环二胺的共聚物纤维具有非常高的性能。这些纤维是以聚酰胺酸作为纺丝溶液制得,但纺丝工艺未公开^[1]。

3 聚酰亚胺纤维研究与开发中亟待解决的问题

根据目前文献所报到的以及国外工业化中出现的相关问题,可以看出聚酰亚胺纤维的开发依然面临着许多难题,简要概括为以下几点:

(1)聚酰亚胺纤维虽具有优良的综合性能,但其溶解性问题所带来的制备工艺难题严重地阻碍了聚酰亚胺纤维的发展,要得到较高力学性能的聚酰亚胺纤维难度较大。如何提高聚酰亚胺的溶解性及其力学性能,这就必然涉及到聚酰亚胺纤维分子结构和纺丝聚集态结构方面的设计与研究;

(2)在纺丝及干燥过程中,纤维表面或内部依然会产生诸如孔隙、残余应力等缺陷,这些缺陷经过 T_g 以上温度热处理后,残余应力得到释放,残余的溶剂被除去,改善了力学性能,但仍不能完全消除这些宏观缺陷;

(3)与芳香族聚酰胺纤维、PBO 纤维等高性能纤维相比,聚酰亚胺纤维的优势一直局限在耐高温、耐辐射等方面,其力学性能还远未达到聚酰亚胺结构所应有的水平,原因主要是过去的合成技术不成熟,酰亚胺化后的聚合物溶解性差,以及纺丝技术相对的落后等。因而,聚酰亚胺纤维的研究与发展相对滞后;

(4)目前商业化的聚酰亚胺纤维中,如 P84[®] 纤维在没有碱性或水分存在的环境中工作性能良好,但其在碱环境中极易被腐蚀;并且耐水解性能和力学性能较差;

(5)我国聚酰亚胺纤维的研发仍处于寒冷的冬季,目前只有长春应化所、四川大学以及东华大学等单位在进行相关的研究,要实现聚酰亚胺的工业化还有很长的路要走,聚合工艺及相关纺丝技术的瓶颈是制约其工业化的主要因素。

参考文献:

- [1] 丁孟贤. 北京: 科学出版社, 2006, 571~588.
- [2] 杨东洁. 合成纤维, 2000, 29(6): 17~19.
- [3] Rodriguez F J, Ceballos D, Schüttler M, Valero A, Valderrama E, Stieglitz T, Navarro X. J Neurosci Methods, 2000 (98): 105~118.
- [4] Schlosshauer B, Brinker T, Müller H W, Meyer J U. Brain Research, 2001, 903: 237~241.
- [5] 王妮, 张建春. 国外纺织技术, 2001, 7: 1~3.
- [6] 张清华, 陈大俊, 丁孟贤. 高分子通报, 2001, 5: 66~67.
- [7] 张清华, 张春华, 陈大俊. 高技术纤维与应用, 2002, 27(5): 11~14.
- [8] 刘向阳. 含联苯侧基聚酰亚胺纤维的制备及结构与性能研究, 成都: 四川大学, 2006.
- [9] Park S K, Farris R J. Polymer, 2001, 42 (3): 10087~10093.
- [10] 黄荣辉, 姚果, 顾宜, 许伟, 叶光斗. 合成纤维工业, 2007, 30(1): 1~4.
- [11] Gao G Q, Dong L, Liu X Y, Ye G D, Gu Y. Polym Eng Sci, 2008, 48(5): 912~917.

- [12] Zhang Q H, Dai M, Ding M X, Chen D J, Gao L X. J Appl Polym Sci, 2004, 93; 669~675.
- [13] Cheng S Z D, Wu Z Q, Mark E, Mark E, Hsu S L C, Harris F W. Polymer, 1991, 32 (10); 1803~1810.
- [14] Dorsey K D, Desai P, Abhiramana A S, Hinkley J A, Clair T L ST. J Appl Polym Sci, 1999, 73(7); 1215~1218.
- [15] Young H K, Frank W H, Cheng S Z D. Thermochim Acta, 1996, 282/283; 41~423.
- [16] 王睦铿. 化工新型材料, 1992, 6; 27~29.
- [17] Dorogy J W E, St-Clair A K. J Appl Polym Sci, 1991, 43; 501~519.
- [18] Dorogy J W E, St-Clair A K. J Appl Polym Sci, 1993, 49; 501~510.
- [19] Eashoo M, Buckley L J, St-Clair A K. J Polym Sci, Part B; Polym Phys, 1997, 35 (11); 173~185.
- [20] Sukhanova T E, Baklagina Y G, Kudryavtsev V V, Maricheva T A, Lednicky F. Polymer, 1999, 40(24); 6265~6276.
- [21] Kaneda T, Katsura T, Nakagawa K, Makino H, Horio M. J Appl Polym Sci, 1986, 32(1); 3151~3176.
- [22] Kaneda T, Horio M, Katsura T, Makino H, Horio M. J Appl Polym Sci, 1986, 32(1); 3133~3149.
- [23] Eashoo M, Shen D X, Wu Z Q, Lee C J, Harris F W, Cheng S Z D. Polymer, 1993, 34(15); 3209~3215.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 许伟, 刘向阳, 顾宜, 叶光斗. 合成纤维工业, 2006, 29(2); 1~3.
- [27] 编辑部. 化纤与纺织技术, 2006, 1; 14.
- [28] Barsema J N, Kapantaidakis G C, Van der Vegt N F A, Koops G H, Wessling M. J Membr Sci, 2003, 216; 195~205.
- [29] Liu R X, Qiao X Y, Chung T S. Chem Eng Sci, 2005, 60; 6674~6686.
- [30] Jiang L Y, Chung T S, Rajagopalan R. Chem Eng Sci, 2008, 63; 204~216.
- [31] Peng N, Chung T S, Wang K Y. J Membr Sci, 2008, 318; 363~372.
- [32] Teoh M M, Chung T S, Wang K Y, Guiver M D. Sep Purif Technol, 2008, 61(3); 404~413.
- [33] Liu R X, Qiao X Y, Chung T S. J Membr Sci, 2007, 294; 103~114.
- [34] Li Y, Chung T S, Huang Z, Kulprathipanja S. J Membr Sci, 2006, 277; 28~37.
- [35] Wang K Y, Chung T S, Rajagopalan R. J Membr Sci, 2007, 287; 60~66.
- [36] Widjojo N, Chung T S, B. Krantz W. J Membr Sci, 2007, 294; 132~146.
- [37] Chatzidakis E K, Favvas P E, Papageorgiou S K, Kanellopoulos N K, Theophilou N V. Eur Polym J, 2007, 43(12); 5010~5016.
- [38] Masato Y, Toshimasa K. JP, 306614. 1989, 12.11.
- [39] Tetsuo S, Taichi I. JP, 298211. 1989, 12.1.
- [40] Irwin R S. US, 4383105. 1983, 5.10.
- [41] Gannett T P, Gibbs H H, Kassal R J. US, 4485140. 1984, 11.27.
- [42] Changwoon N, Han S H, Lee M H, Kim J S, Lee D S. Polym Int, 2003, 52; 429~432.
- [43] Zhang Q, Wu D Z, Qi S L, Wu Z P, Yang X P, Jin R G. Mater Lett, 2007, 61; 4027~4030.
- [44] Huang C B, Chen S L, Reneker H D, Lai C, Hou H Q. Adv Mater, 2006, 18(5); 668~671.
- [45] Chung G S, Jo S M, Koim B C. J Appl Polym Sci, 2005, 97; 165~170.
- [46] Christian N, Hans-Werner S, Reiner G. Macromol Mater Eng, 2006, 291(11); 1315~1326.

Research Progress of Polyimide Fiber and its Spinning Technology

XIANG Hong-bing¹, CHEN Lei², HU Zu-ming^{1,2}

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,

Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Man-made Fiber Research Institute, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Polyimide fiber has become one of the hot topics in the field of hi-tech fibers for its good property. Polymer monomer including dianhydrides (PMDA, BPDA, ODA, BTDA, etc), diamines (ODA, PPD, MPD, etc) and the third monomers (PRM, Cl-PPD, ODA etc) were reviewed in this article. The main spinning technology of polyimide fibers (such as dry spinning, wet spinning, dry-wet spinning, electro-spinning, melt-spinning and liquid crystal spinning) and its research progress were summarized. Meanwhile, major problems of polyimide fibers research at present were discussed.

Key words: Polyimide fiber; Polymerization; Spinning; Technology; Progress

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>