

高性能聚酰亚胺纤维的分子结构设计与发展现状

李梦嘉¹,金 欣^{1*},王闻宇²,牛家嵘²

(1. 天津工业大学材料科学与工程学院,天津 300387;
2. 天津工业大学纺织科学与工程学院,天津 300387)

摘要:聚酰亚胺(PI)纤维是目前耐高温性能最佳的纤维之一,在航空航天和柔性电子设备等领域具有很好的应用前景,它可由一步法或二步法制备。然而,一步法制备的 PI 纤维存在溶剂毒性高、在多数低毒性有机溶剂中的溶解度低、成纤性差等问题;两步法制备的 PI 纤维表面存在气孔缺陷,导致力学性能较差。由于这两种制备方法都存在的问题,限制了 PI 纤维的进一步应用与发展。通过对国内外文献进行梳理和总结,从 PI 纤维的成纤性与力学性能难以平衡的矛盾出发,对 PI 纤维主链的分子结构、主链的取向程度及侧链的有序列度的设计原理进行了阐述,为制备高性能 PI 纤维提供了新的思路。此外,对 PI 纤维未来发展趋势和应用前景进行了展望。

关键词:聚酰亚胺;耐高温材料;加工性能;力学性能

聚酰亚胺(Polyimide,PI)指重复单元上含有酰亚胺环(—CO—N—CO—)的一类聚合物,通常由含有二胺和二酐基团的单体缩聚而成^[1]。芳香族 PI 因其分子主链中含有刚性的酰亚胺杂环和芳香苯环,使其具备了出色的耐热性以及良好的机械强度^[2,3]。PI 纤维是目前工业上使用温度最高的高分子纤维材料之一,可在 550 ℃下短时间保持主要的物理性能,并能在 350 ℃附近长时间使用。相比于常见的耐高温纤维材料(如图 1 所示),PI 纤维耐温等级最高,即使高温下也能有较高强度保留率,不会因温度的升高而发生相变或者分解,应用涵盖了从航空航天到微电子学等各个高技术领域^[4]。例如在高温袋式除尘技术中,采用 PI 纤维作为高温过滤材料越来越受到人们的广泛关注。PI 纤维表面系数较高,比表面积较大,易捕捉粉尘,作为袋式除尘器的滤料,已经成功应用于铁合金工业、火力发电厂、采暖供热燃煤锅炉、燃煤工业锅炉除尘等^[5~8]。

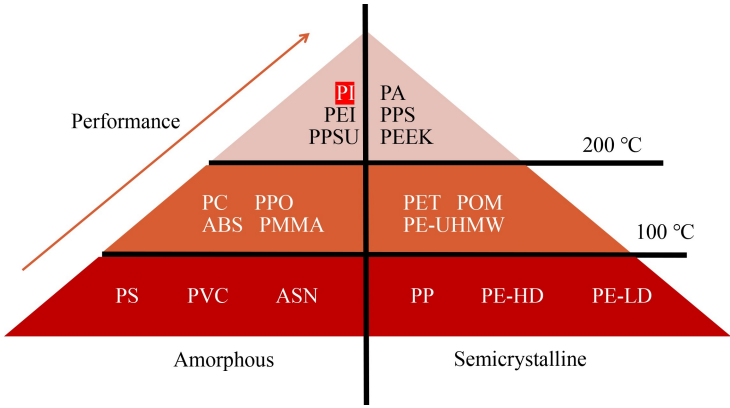


图 1 各种聚合物纤维的最高使用温度
Figure 1 Maximum service temperature of various polymer fibers

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.12.003
收稿:2021-12-21;修回:2022-03-16;
基金项目:国家自然科学基金项目(51573136),天津市自然科学基金重点项目(20JCZDJC00350);
作者简介:李梦嘉(1998-),女,硕士生。E-mail:578948264@qq.com;
* 通讯联系人:金欣(1972-),女,教授。E-mail:jinxin29@126.com.

PI 纤维选用的单体不同,合成方法不同,制备的 PI 纤维的化学结构也不同。按照反应机理分类,可以分为一步法和两步法^[9]。一步法是将二酐和二胺在溶剂中加热直接聚合生成可溶性 PI 纺丝液,再通过溶液纺丝法制备纤维^[10],如图 2 所示。一步法制备的 PI 纤维经过拉伸之后具有一定的强度和模量,表面光滑无缺陷^[11]。但是在纺丝过程中使用的溶剂具有毒性以及单体选择限制了一步法的广泛应用。两步法是目前认为制备 PI 纤维最有希望的方法,主要将二酐和二胺在极性溶剂中反应生成聚酰胺酸(PAA)纺丝液,再纺丝成形后经过热、化学亚胺化制成 PI 纤维^[12],如图 3 所示。这种方法具有单体选择范围广、使用溶剂(如 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP))毒性低等优点。但是,此工艺还存在其他问题,例如最终材料中水分难以除去,容易产生微孔,使纤维力学强度降低^[13],无法达到高强高模。以上这两种制备方法都各自存在的问题,导致 PI 纤维加工成型过程困难且成本过高,无法商业化,从而阻碍了高强高模 PI 纤维的发展。所以,有必要对 PI 纤维进行分子结构设计,进一步提高 PI 纤维的综合性能,以满足当前对于高性能纤维的需要。

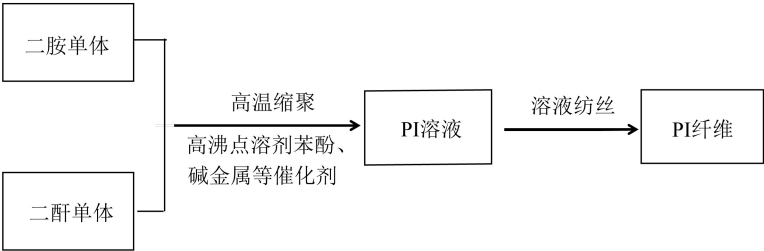


图 2 一步法制备 PI 纤维
Figure 2 One-step preparation of polyimide fiber

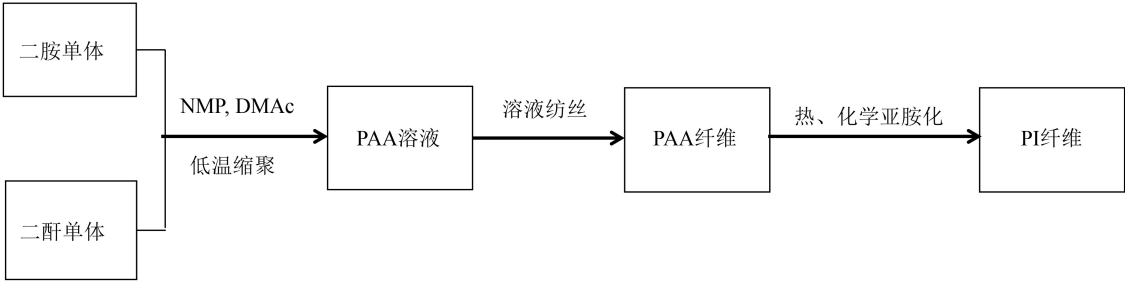


图 3 两步法制备 PI 纤维
Figure 3 Two-step preparation of polyimide fiber

本文对国内外文献进行梳理和总结,从高性能 PI 纤维两种不同的制备方法出发,针对聚合过程中力学性能和加工性能难以平衡的问题,对原料的分子结构进行设计,保证其优良的综合性能,为未来设计和开发新型高性能纤维提供新的思路。

1 一步法制备 PI 纤维

一步法通常用于制备高强高模 PI 纤维,但是选用的二胺和二酐反应活性较低,普遍使用酚类溶剂,这种溶剂具有一定的毒性和致癌性,直接阻碍了 PI 纤维从其聚合溶液直接加工成最终产品^[14]。目前国内关于一步法制备高性能 PI 纤维的实验还仅仅局限在实验室中,并没有得到产业化发展,因此通过分子结构设计和工艺优化制备可以溶解于有机溶剂中的 PI 纺丝液,并将其产业化成为当前亟待解决的问题。

1.1 发展历史

自 20 世纪 80 年代在苯酚的衍生物中合成 PI 以来,一步法制备高强度、高模量的芳香族 PI 纤维逐步被科学家所接受。通过将二酐和二胺在对氯苯酚中一步缩聚反应可以制备 PI 溶液,进而直接用于制

备 PI 纤维^[15]。最早采用一步法制备 PI 纤维的是奥地利 Lenzing AG 公司生产的 P84(分子结构如表 1(a)所示),其最大的优点是能在较大的温度范围内使用,且具有优良的耐化学性能,但是拉伸强度和模量较低,只能达到 0.5 GPa 和 2.12 GPa^[16,17],且聚合物不能熔融,也不溶于一般溶剂,使用的溶剂对环境有一定程度的影响,纺丝成本较高,难以大规模工业化生产,仅应用于包装材料、耐高温材料等。因此,制备具有良好溶解度的纺丝溶液,且纺丝后力学性能的优良 PI 纤维成为科学家们广泛研究的课题。

上世纪 90 年代,Cheng 等^[18]以间甲酚为溶剂,在 PI 纤维主链上引入大体积侧基,如三氟甲基和联苯侧基等(分子结构如表 1(b)所示),在高温下进行高倍拉伸,拉伸后的纤维在高温下表现出优异的力学性能,拉伸强度和模量可以达到 3.2 GPa 和 130 GPa。使用间甲酚为溶剂,虽然毒性相比于对氯苯酚较小,但是仍然对环境和人体有一定的影响。因此酚类溶剂的毒性和单体选择是一步法大规模生产 PI 纤维所需要克服的最大困难。另外,这种方法制备的 PI 初生纤维力学性能较差,仅在一定温度范围中进行热处理才能获得较好的力学性能,成本较高,限制其应用范围。随后,Dong 等^[19]通过引入不对称苯并咪唑环,使 PI 纤维具有较强的分子间作用力和氢键,保证了材料的力学性能,拉伸强度和模量分别达到 2.25 GPa 和 102 GPa,又在第三单体中引入三氟甲基侧基,使其链结构扭曲,分子链间距增大,增加其在 NMP、DMAc、DMF 中的溶解度。虽然力学性能略低于之前制备的 PI 纤维,但是溶剂不会对环境 and 人体造成较大的伤害(分子结构如表 1(c)所示)。最近,Tan 等^[20]在不对称苯并咪唑环的基础上,引入了两个大的三氟甲基和柔性醚键,使其具有独特的非共平面结构,制备的初生 PI 纤维具有优异的溶解性,可以使用常规的 NMP 作为溶剂,拉伸强度和模量分别达到 1.44 GPa 和 48.7 GPa(分子结构如表 1(d)所示)。尽管上述方法在力学性能和溶解性能之间取得了平衡,但是由于含氟的单体价格昂贵,不利于大规模开发,因此还需要后续的实验来对分子结构进一步设计,为制备高性能 PI 纤维提供工艺简单、成本低廉的方法。

1.2 分子结构设计

虽然主链上的刚性芳香环结构和其产生的高度共轭使得 PI 纤维有优异的力学性能,但是却导致溶解性较差,无法在普通有机溶剂中溶解,对后续的加工产生一定程度的影响,严重阻碍了 PI 纤维的发展。近几十年来,人们通过改变二胺和二酐的化学结构来改变 PI 纤维主链上的分子间相互作用,如引入柔性键、大体积侧基或者不对称的分子结构,增加其溶解性,使其加工性能得到提高,以便通过常规技术加工时,还能保证 PI 纤维原始的综合性能。但是引入醚键^[21]、砜基和酯基等^[22]柔性键之后,虽然溶解度大幅度提高,但是纤维的刚性遭到严重破坏,力学性能明显下降,不利于后续加工。所以仅仅加入柔性键结构是远远不够的,还需要对其侧链和主链结构进行设计,以平衡力学性能和溶解度。因此,柔性键通常和大体积侧基以及不对称结构结合使用。

1.2.1 引入大体积侧基 在二胺和二酐中引入大体积侧基如三氟甲基^[23]、叔丁基^[24]、联苯侧基等^[25],进而产生非共平面结构是改善 PI 纺丝液溶解性的方法之一。引入的非共平面结构使 PI 纤维分子链结构扭曲,分子链间距增大,降低分子间作用力,保证原有优异力学性能的同时提高溶解性^[26]。

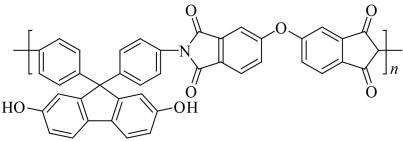
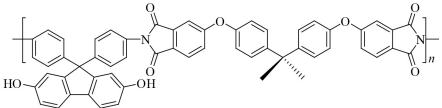
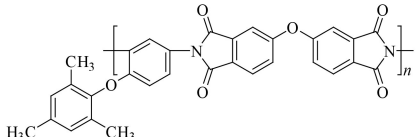
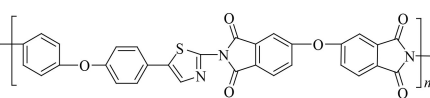
在之前的研究中引入氟原子会导致实验成本升高且使用的溶剂含有一定的毒性,Wang 等^[23]将大体积三氟甲基引入到二胺中并和芳香二酐进行反应(分子结构如表 1(e)所示),由于 C—F 自由体积较大,导致大分子链堆积密度和分子间相互作用降低,因此聚合物在极性溶剂中的溶解性显著提高,若继续在主链中引入柔性醚键(分子结构如表 1(f)所示),会阻碍 C—O—C 键的旋转,迫使苯环转变为非共平面结构,破坏了共轭结构,堆积密度将会进一步降低,制备的 PI 纺丝液甚至可以溶解在低沸点溶剂如 CHCl_3 和 THF 中。纤维拉伸强度在 78~91 MPa,模量在 1.7~2.4 GPa 的范围内。

随后,Yi 等^[24]在侧链中引入两个大体积叔丁基(分子结构如表 1(g)所示),由于大体积侧基的空间位阻,在氨基邻位引入叔丁基后,溶解度显著增加,同时 PI 纺丝液的溶解度取决于叔丁基的数量,随着叔丁基数量的增加,溶解度进一步提高。纤维拉伸强度可达 66 MPa,模量可达 2.6 GPa。但是这种方法也有一定的缺点,如引入叔丁基后会使二胺的反应活性降低,可能会在合成过程中产生沉淀,导致后续实验

表 1 一步法制备 PI 纤维的化学结构和力学性能

Table 1 Chemical structure and mechanical properties of polyimide fiber prepared by one-step method						
序号	分子结构 设计方法	PI 化学结构	溶剂	力学性能		参考 文献
				强度/MPa	模量/GPa	
(a)	常规		NMP	500	2.12	[16]
(b)	大体积侧基		间甲酚	3200	130	[18]
(c)	大体积侧基、 不对称结构		NMP	2250	102	[19]
(d)	大体积侧基、 不对称结构、 柔性键		NMP	1440	48.7	[20]
(e)	大体积侧基		间甲酚	91	2.4	[23]
(f)	大体积侧基、 柔性键		间甲酚	86	1.7	[23]
(g)	大体积侧基		间甲酚	66	2.6	[24]
(h)	大体积侧基		DMF	114	2.1	[25]
(i)	大体积侧基、 柔性键		DMF	119	2.3	[25]
(j)	大体积侧基		DMF	101	2.8	[27]
(k)	大体积侧基		间甲酚	121	2.4	[28]

续表 1

序号	分子结构 设计方法	PI 化学结构	溶剂	力学性能		参考 文献
				强度/MPa	模量/GPa	
(l)	不对称结构		DMAc	101.5	4.3	[29]
(m)	不对称结构、 柔性键		DMAc	78.2	3.0	[29]
(n)	不对称结构、 大侧基		DMAc	93.5	1.8	[30]
(o)	不对称结构、 柔性键、非共 平面结构		间甲酚	125.3	2.48	[31]

的失败。因此,Wu 等^[25]设计了一种含有庞大悬挂式联苯侧链和甲基的 PI 纤维(分子结构如表 1(h)所示),联苯结构可以增加分子间距,导致分子间作用力减小,引入的甲基可以有效增加酰亚胺结构和芳香环之间的二面角,这两种基团协同作用阻碍非共平面结构的形成,有助于获得良好的溶解性,这些 PI 纺丝液在普通有机溶剂中,甚至在低沸点溶剂中都具有良好的溶解性,纤维拉伸强度可以达到 119 MPa,杨氏模量可以达到 2.3 GPa。若在主链中引入柔性醚键结构(分子结构如表 1(i)所示),溶解性将会进一步增大,但是随之而来的将是纤维力学性能的大幅度降低。为了克服这些问题,Liu 等^[27]合成了系列含有叔丁基的非共平面 PI 纤维(分子结构如表 1(j)所示),由于具有较大的悬垂基团和非平面立体结构,自由体积分数增加,链紧密堆积降低,所有的 PI 纺丝液都可以溶解在常见的有机溶剂中,并且由于主链中固有的刚性结构,其力学性能没有遭到严重破坏,纤维拉伸强度为 101 MPa,模量为 2.8 GPa。Sun 等^[28]合成了一种衍生自刚性二胺和叔丁基取代的 PI 纤维(分子结构如表 1(k)所示),由于叔丁基的存在大大增加了自由体积,降低了结晶倾向,同时共聚降低了链的规整性,从而抑制紧密堆积,因此有效改善 PI 纺丝液的溶解性。由于具有大量取代基,增加了自由体积和无定形结构,因此纤维力学强度也没有太大改变,拉伸强度为 121 MPa,模量为 2.4 GPa。

1.2.2 引入不对称分子结构 引入柔性键和大体积侧基虽然会提高聚合物的溶解性,但是会在一定程度上降低 PI 纤维的原有优性能,如机械性能和热性能等。为了获得高性能 PI 纤维,需要在各种综合性能中找到一个平衡。

在 PI 主链上引入不对称结构,如苄基^[29]、不对称苯环结构^[30]等,通过增加自由体积,减小分子链的芳香共轭,提高 PI 纺丝液的溶解性,并且对力学性能不会有太大影响。Wu 等^[29]在 PI 纤维主链上引入了 Cardo 型苄单元(分子结构如表 1(l)所示),干扰了 PI 链的取向,显著降低了聚合物的堆积密度,提高其溶解性,可溶解于常见的极性溶剂,同时具有良好的力学性能,纤维拉伸强度为 101.5 MPa,模量为 4.3 GPa。随后,Wu 又在主链上继续引入醚键和异丙基等柔性键(分子结构如表 1(m)所示),溶解度变得更好,甚至在氯仿中也较易溶解,但是纤维拉伸强度和模量会有所降低。结合上述方法的优点,Wang 等^[30]设计出具有不对称大侧基结构的二胺单体通过一步反应制备 PI 纤维(分子结构如表 1(n)所示),由于 2,4,6-三甲基苯氧基不对称结构和非共平面结构的协同作用,进一步优化了大分子链的空间分子结构,破坏了链规整度,削弱了聚合物链间的相互作用力,使溶剂分子更容易进入聚合物内部,提高了 PI 纤

维的加工性能和溶解性能,拉伸强度为 93.5 MPa,模量为 1.8 GPa。Zhao 等^[31]合成了一种含噻吩环的不对称 PI 纤维(分子结构如表 1(o)所示),由于主链中的柔性醚键、非共平面结构和不对称结构使其具有良好溶解性,易溶解在强偶极溶剂中。主链中的刚性结构保证了 PI 纤维的力学稳定性,拉伸强度为 125.3 MPa,模量为 2.48 GPa。

通过引入不对称结构可以提高 PI 纤维的综合性能,但是不对称单体非常有限,大多数需要通过复杂的多步有机反应来制备,因此这种方法还有待改进。

2 两步法制备 PI 纤维

两步法是目前认为的最有效制备 PI 纤维的方法,这种方法单体选择范围广,溶剂毒性低,如 DMF、DMAc、NMP 等。但是该方法存在拉伸比低以及亚胺化过程中溶剂和挥发性产物释放的问题,这些缺点导致初生纤维表面出现孔隙,力学性能存在缺陷。一般来说,有几种方法可以增强聚合物纤维的力学性能,一种是尝试纳米填料增强材料,但是纤维基质中的分散性差以及纳米填料和聚合物之间的弱界面相互作用力会降低增强效果,并且这种方法目前只局限于实验室,大规模生产还具有一定的困难^[32]。另一种方法是聚合物结构改性,对于 PI 纤维,拉伸强度和模量主要受分子间相互作用的影响,因此对于主链结构的设计,在保证溶解性的前提下还能有一定的力学性能,以便进行后续的纺丝工艺是目前研究的新方向。

2.1 发展历史

由于两步法制备的 PI 初生纤维拉伸比较低,亚胺化过程中释放水导致纤维内部出现孔洞,影响纤维力学性能,这种方法的发展受到了很大限制。为了制备具有致密结构的初生纤维,科学家结合先前通过对分子结构设计提高 PI 纺丝液溶解度的方法,提出新的改进措施,以解决两步法合成 PI 纤维力学性能差的问题。自上世纪 90 年代,就已经有科学家陆续制备出具有较强力学性能的 PI 纤维。William 等^[33,34]通过将 PAA 纤维挤出到凝固浴中以诱导长丝形成,并在空气中干燥制备无孔洞的 PI 纤维,这种方法制备的 PI 纤维具有更高的固体纤维百分含量,并且在热处理之后拉伸性能提高,断裂伸长率降低,在空气中表现出良好的热稳定性,有望在航空航天中的高密度、高韧性以及耐化学性有较好的应用,但是即使是无孔洞的,纺丝时拉伸比仍然较低,力学性能较差,无法满足制品对力学性能的需要。Park 等^[35]以 DMAc 为溶剂,通过两步法制备了 PI 溶液用于纺丝(分子结构如表 2(a)所示),在溶液中加入醋酸酐和吡啶使其略微凝胶化,以便在后续的纺丝过程中有较大拉伸比,在无张力的氮气气氛下进行退火处理,获得的纤维拉伸强度和模量分别为 399 MPa 和 5.2 GPa,相比来说,力学性能提高的不是很多。随后, Niu 等^[36]设计了一种芳香杂环二胺 2-(4-氨基苯基)-6-氨基-4(3*H*)-喹啉酮(AAQ),用其和多种二酐制备 PI 纤维(分子结构如表 2(b)所示),因为其具有强大的氢键形成能力,增强了分子间相互作用,导致力学性能显著提高,拉伸强度和模量分别为 2.8 GPa 和 115.2 GPa,而不加入 AAQ 的 PI 纤维拉伸强度和模量只有 1.2 GPa 和 64.6 GPa。结果表明分子间氢键是纤维力学性能显著提升的主要原因。

近年来,随着合成技术和纺丝工艺的提升,两步法制备 PI 纤维的综合性能得到了提升,使得高性能 PI 纤维的产业化成为可能。目前国内将 PI 纤维产业化的公司主要有长春高崎、江苏先诺、江苏奥神等。其中长春高崎是国内从 PI 原料合成到成品生产的大型生产企业,凭借先进高分子材料技术为主要优势,形成了系统化、工业化的 PI 材料及相关产品研发。江苏先诺建成了国内第一条年产 100 吨高性能 PI 纤维生产线。Shilon 商用高性能 PI 纤维的强度和模量分别达到 4.0 GPa 和 140 GPa。先诺丝 Shinofil[®] PI 纤维和珍纶[®] PI 短纤维具有高强高模、耐低高温、耐腐蚀等优异性能。

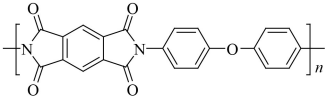
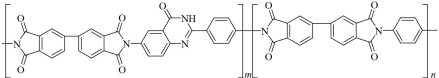
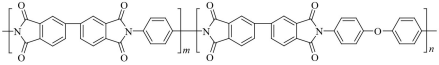
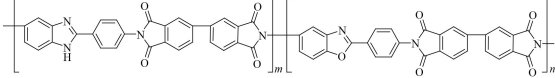
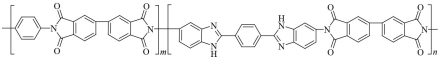
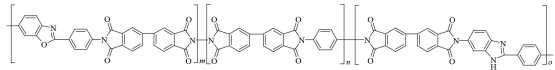
2.2 分子结构设计

高性能纤维因其高强高模,易于加工以及可以通过结构变化来控制力学性能引起了科学家们的极大兴趣,为了提高纤维的力学性能,通常加入刚性芳香杂环单元以增加聚合物刚性和引入额外的分子间作

用力,如氢键和化学交联,或者对于分子内部取向进行设计已经成为最有效的几种方法。

2.2.1 引入刚性基团 由于 PI 纤维中大分子链的不同组合,化学成分细微变化都会对 PI 纤维的性能有极大影响,为了改善两步法制备 PI 纤维力学性能较差的问题,在聚合物主链中引入刚性结构的方法成为了首选,如联苯基团^[37]、苯并咪唑^[38,39]、苯并噁唑^[38,39]等。

刚性芳香杂环结构的引入增加了 PI 纤维主链上的分子间作用力,如 Chang 等^[37]在 PI 纤维主链中引入了联苯基团(分子结构如表 2(c)所示),增加了 PI 纤维的链缠结和韧性,使其具有较强的分子间缔合,提高了 PI 纤维的力学性能。其拉伸强度和模量达到 2.53 GPa 和 89.7 GPa。此外,Yin^[39]和 Li^[40]等在含有苯并咪唑基团的 PI 纤维中分别引入苯并噁唑基团和双苯并咪唑基团(分子结构如表 2(d,e)所示),由于苯并咪唑和苯并噁唑的掺入,在原有刚性链的基础上使纤维轴向存在高度取向,从而提高了纤维力学性能。而苯并噁唑的引入将减少纤维表面微孔,促进纤维中形成有序结构,有利于纤维中的规则链间填充。两种刚性基团共同作用使 PI 纤维表现出更好的有序晶体结构,提高了纤维的力学性能。随后,Sun 等^[38]将上述方法结合制备了一种主链含有苯并咪唑、苯并噁唑、联苯基团的 PI 纤维(分子结构如表 2(f)所示),通过合成高分子量、强氢键相互作用和高度取向的晶体结构,使 PI 纤维的力学性能大幅提高。

表 2 两步法制备 PI 纤维的化学结构和力学性能						
Table 2 Chemical structure and mechanical properties of polyimide fiber prepared by two-step method						
序号	分子结构 设计方法	PI 化学结构	溶剂	力学性能		参考 文献
				强度/GPa	模量/GPa	
(a)	常规		DMAc	0.4	5.2	[35]
(b)	氢键		DMAc	2.8	115.2	[36]
(c)	刚性基团		DMAc	2.53	89.7	[37]
(d)	刚性基团		DMAc	1.74	74.4	[39]
(e)	刚性基团		DMAc	1.97	59.5	[40]
(f)	刚性基团、氢键		DMAc	2.26	145	[38]

2.2.2 引入取向结晶结构 两步法制备的 PI 纤维没有确定的结晶性质,纤维内部结构沿纤维方向形成高度有序的结构,但是垂直于纤维方向堆积度较低^[41]。这种结构被视为“近晶 A 液晶”结构,即分子链排列在一系列不同的层中。因此,高性能 PI 纤维的优良性能不仅取决于其聚合物主链上的刚性结构,还受聚合物链上的高度取向和有序侧向堆积的影响。

在两步法制备 PI 纤维的过程中,可以通过控制亚胺化过程和增加拉伸倍率来提高分子取向和结晶,达到提高 PI 纤维的力学性能的目的。Yang^[42]和 Saeed^[43]通过控制亚胺化过程中的升温速率和亚胺化程度分别提高了 PI 纤维的结晶度和构建刚性环状酰亚胺结构,进而提高了 PI 纤维的力学性能。此外,张春玲等^[44]通过控制纺丝过程中的拉伸倍率来研究纤维聚集状态对力学性能的影响。随着纤维拉伸倍率的增加,纤维内部的无定形区域和结晶区域都会沿着纤维轴向取向,形成有序排列。和原纤相比,拉伸强度和模量分别提高了 2.24 倍和 9.64 倍。Bao 等^[45]通过引入更规则的倾斜堆积结构后再提高拉伸倍率,导致 PI 纤维的取向度更高,协同作用下,制备了力学性能更高的 PI 纤维。

表 2 列出了上述通过分子结构设计制备的 PI 的分子结构和力学性能,可以看出,通过两步法制备的 PI 纤维力学性能已经得到了较大提升,有望在未来进行大规模的生产和发展。

3 结论

近年来,PI 纤维广泛应用于特种防护、绝缘材料、航空航天等领域,但由于其大分子链规整性好、刚性较大、链间相互作用较强,使其加工成型困难,应用受到限制。因此,在保证 PI 纤维综合性能的前提下,改善其加工性能成为目前高性能 PI 纤维的研究热点之一。本文从两种高性能 PI 纤维的制备方法出发,针对一步法合成 PI 纤维过程中存在的溶剂毒性和环境污染等问题,提出对 PI 纤维大分子链进行分子结构设计,通过引入柔性键、大侧基和不对称结构,使分子链结构扭曲,分子链间距增大,降低分子间作用力,制备可溶于有机溶剂的 PI 纺丝液,进而通过溶液纺丝制备高性能 PI 纤维,保证 PI 纤维原有优异力学性能的同时提高溶解性。针对两步法制备的 PI 纤维力学性能差,纤维表面出现孔隙等缺点,对分子结构进行设计,如在分子主链中引入刚性基团或者取向结构,这两种方法都是使分子间作用力增大,形成有序链结构,减小纤维中微孔的大小和缺陷,提高纤维的力学性能。两步法是目前制备高性能 PI 纤维最有希望的方法,有望在今后得到大规模应用。

目前,高性能 PI 纤维以其优异的综合性能而受到越来越多关注,在高温过滤、微电子器件和复合增强材料等领域发挥着主导作用。随着科技的进步,各类新材料设计对于纤维的要求不仅局限于加工性能和力学性能,且需要具有耐热性、介电性和耐腐蚀性等功能化的纤维材料。未来的工作可以将 PI 纤维的性能进行进一步优化,除了对 PI 纤维进行分子结构设计之外,还需要对纤维加工工艺进行设计,如引入纳米填料以提高 PI 纤维的耐热性及耐腐蚀性、引入低极性 or 导电填料制备高介电材料等,使其应用拓展到深层次领域,如特种防护、核工业领域等,实现高性能纤维应用的进一步突破。

参考文献:

- [1] Song X. Fiber Compos, 2007,(3): 33~37.
- [2] Lu J, Wang R. Hi-Tech Fiber Appl, 2016, 41(5): 23~26.
- [3] Ding Y, Hou H, Zhao Y, Zhu Z, Fong H. Prog Polym Sci, 2016, 61: 67~103.
- [4] Vanherck K, Koeckelberghs G, Vankelecom I F J. Prog Polym Sci, 2013, 6(38): 874~896.
- [5] Xie F, Zhang N, Zhuo L, Qin P, Chen S, Wang Y, Lu Z. Compos Part B-Eng, 2019, 168: 406~412.
- [6] Yin C, Xu Y, Zang Q. J Text Res, 2012,33(6): 116~120.
- [7] Ma J. Chem Ind, 2016,34(1):18~21.
- [8] Ma C, Hou W, Lin Y. Adv Mat Res, 2014, 873: 676~682.
- [9] Zhang M, Niu H, Wu D. Macromol Rapid Commun, 2018, 39(20):1800141~1800154.
- [10] Deng G, Wang S, Zhao X, Zhang Q. Polym Eng Sci, 2015, 55(9): 2148~2155.
- [11] Deng H. Prog Text Sci Technol, 2020,(9):4~7.
- [12] Zhu X, Qian M, Yu X, Zhang Y, Zhao J. Synthetic Technol Appl, 2013,2(28):24~29.
- [13] Liaw D, Wang K, Huang Y, Lee K, Lai J, Ha C. Prog Polym Sci, 2012, 37(7): 907~974.
- [14] Hasanain F, Wang Z. Polymer, 2008, 49(4): 831~835.
- [15] Zhang Q, Dai M, Ding M, Chen D, Gao L. Eur Polym J, 2004, 40(11): 2487~2493.
- [16] Chae H, Kumar S. J Appl Polym Sci, 2006, 100(1): 791~802.

- [17] Qiao X, Chung T, Aiche J, 2006, 52(10): 3462~3472.
- [18] Cheng S, Wu Z, Eashoo M, Hsu S, Harris F. Polymer, 1991, 32(10): 1803~1808.
- [19] Dong J, Yin C, Luo W, Zhang Q. J Mater Sci, 2013, 48(21): 7594~7602.
- [20] Tan W, Dong J, Li Z, Zhang D, Zhao X, Zhang Q. High Perform Polym, 2018, 30(10): 1193~1202.
- [21] Hariharan R, Sarojadevi M. J Appl Polym Sci, 2006, 102(5): 4127~4135.
- [22] Amutha N, Tharakan S, Sarojadevi M. Macromol Symp, 2016, 362(1): 26~38.
- [23] Wang C, Zhao H, Li G, Jiang J. Polym Adv Technol, 2011, 22(12): 1816~1823.
- [24] Yi L, Li C, Huang W, Yan D. Polymer, 2015, 80: 67~75.
- [25] Wu Q, Ma X, Zheng F, Lu X, Lu Q. Polym Int, 2019, 68(6): 1186~1193.
- [26] Li B, Xia Y, An H, Jiang S, Zhang T. Fine Chem, 2021, 38(7): 1314~1324.
- [27] Liu C, Pei X, Huang X, Wei C, Sun X. Chinese J Chem, 2015, 33(2): 277~284.
- [28] Sun Z, Liu M, Yi L, Wang Y. RSC Adv, 2013, 3(20): 7271~7278.
- [29] Wu Y, Liu S, Chen Z, Zhao J. Dyes Pigments, 2020, 173:107924~107931.
- [30] Wang C, Yu B, Jiang C, Zhao X, Li J, Ren Q. Polym Bull, 2020, 77(12): 6509~6523.
- [31] Zhao X, Li Y, Shao Y, Ma T, Gong C. J Appl Polym Sci, 2008, 107(5): 3119~3126.
- [32] Cai N, Li C, Luo X, Xue Y, Shen L, Yu F. J Mater Sci, 2016, 51(2): 797~808.
- [33] Dorogy W, Clair A. J Appl Polym Sci, 1991, 43(3): 501~519.
- [34] Dorogy W, Clair A. J Appl Polym Sci, 1993, 49(3): 501~510.
- [35] Park S, Farris R. Polymer, 2001, 42(26): 10087~10093.
- [36] Niu H, Huang M, Qi S, Han E, Tian G, Wang X, Wu D. Polymer, 2013, 54(6): 1700~1708.
- [37] Chang J, Niu H, He M, Sun M, Wu D. J Appl Polym Sci, 2015, 132(34): 1~8.
- [38] Sun M, Chang J, Tian G, Niu H, Wu D. J Mater Sci, 2016, 51(6): 2830~2840.
- [39] Yin C, Dong J, Zhang D, Lin J, Zhang Q. Eur Polym J, 2015, 67: 88~98.
- [40] Li M, Dong J, Zheng S, Gan F, Xu X, Zhao X, Zhang Q. Polym Test, 2019, 76: 222~231.
- [41] Wakabayashi K, Uchida T, Yamazaki S, Kimura K, Shimamura K. Macromolecules, 2007, 40(2): 239~246.
- [42] Yang W, Liu F, Chen H, Dai X, Liu W, Qiu X, Ji X. Polymers-Basel, 2020, 12(3): 510.
- [43] Saeed M, Zhan M. Eur Polym J, 2006, 42(8): 1844~1854.
- [44] Zhang C, Qiu X, Xue Y, Gao L, Ding M, Ji X. Chem J Chinese U, 2011, 32(4): 952~956.
- [45] Bao F, Dai X, Dong Z, Yang X, Yao H, Li G, Qiu X. J Mater Sci, 2020, 55(25): 11763~11778.

Molecular Structure Design and Development Status of High Performance Polyimide Fiber

LI Meng-jia¹, JIN Xin^{1*}, WANG Wen-yu², NIU Jia-rong²

(1. School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

2. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Polyimide fiber is one of the best fibers with high temperature resistance at present. It is widely used in aerospace, flexible electronic equipment and other fields. It can be prepared by one-step or two-step method. However, the polyimide fiber prepared by one-step method has the problems of high solvent toxicity, low solubility in most low toxic organic solvents and poor fiber forming; The polyimide fiber prepared by two-step method has the defects of surface porosity and poor mechanical properties. Because these two preparation methods have several problems, the further application and development of polyimide fiber are limited. This paper first reviews the relative references home and abroad, starting from the contradiction that it is difficult to balance the fiber forming properties of polyimide and fiber properties. The molecular structure of polyimide main chain, the orientation degree of main chain and the design principle of sequence degree of side chain are described, which provides a new idea for the preparation of high-performance polyimide fiber. In addition, the future development trend and application prospect of polyimide fiber are prospected.

Key words: Polyimide; High temperature resistant materials; Processing performance; Mechanical property