



“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

聚酰亚胺纤维

Polyimide Fiber

高连勋 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press



“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

聚酰亚胺纤维



国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

聚酰亚胺纤维作为高性能有机纤维的重要品种之一,在国防军工以及民用领域的应用备受关注。本书简要回顾了聚酰亚胺纤维的国内外研究历程与发展趋势,重点介绍聚酰亚胺纤维的纺制方法以及纤维化学结构与纤维综合性能的相关性。在纤维的纺制方法中,着重介绍一步法和两步法纺丝工艺过程及其优缺点;在纤维结构与性能相关性方面,对已经报道的纤维化学结构与性能进行了比较详尽的梳理和对比分析。同时对聚酰亚胺纤维的应用开发进行了简要评述。

本书可供高分子材料、高性能纤维以及特种纤维纺织品研究与生产领域的研发人员和工程技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚酰亚胺纤维 / 高连勋编著. —北京:国防工业出版社,2017.5

(高性能纤维技术丛书)

ISBN 978-7-118-11130-9

I. ①聚… II. ①高… III. ①聚酰亚胺纤维—研究
IV. ①TQ342

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第068827号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 印张 12 $\frac{3}{4}$ 字数 243千字
2017年5月第1版第1次印刷 印数 1—2000册 定价 68.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777
发行传真:(010)88540755

发行邮购:(010)88540776
发行业务:(010)88540717

高性能纤维技术丛书

编审委员会

指导委员会

名誉主任 师昌绪

副主任 杜善义 季国标

委员 孙晋良 郁铭芳 蒋士成

姚穆 俞建勇

编辑委员会

主任 俞建勇

副主任 徐坚 岳清瑞 端小平 王玉萍

委员 (按姓氏笔画排序)

马千里 冯志海 李书乡 杨永岗

肖永栋 周宏(执行委员) 徐樑华

谈昆仑 蒋志君 谢富原 廖寄乔

秘书 黄献聪 李常胜

序

Foreword

从2000年起,我开始关注和推动碳纤维国产化研究工作。究其原因,高性能碳纤维对于国防和经济建设必不可缺,且其基础研究、工程建设、工艺控制和质量管理等过程所涉及的科学技术、工程研究与应用开发难度非常大。当时,我国高性能碳纤维久攻不破,令人担忧,碳纤维国产化研究工作迫在眉睫。作为材料工作者,我认为我有责任来抓一下。

国家从20世纪70年代中期就开始支持碳纤维国产化技术研发,投入了大量的资源,但效果并不明显,以至于科技界对能否实现碳纤维国产化形成了一些悲观情绪。我意识到,要发展好中国的碳纤维技术,必须首先克服这些悲观情绪。于是,我请老三委(原国家科学技术委员会、原国家计划委员会、原国家国防科学技术工业委员会)的同志们共同研讨碳纤维国产化工作的经验教训和发展设想,并以此为基础,请中国科学院化学所徐坚副所长、北京化工大学徐樾华教授和国家新材料产业战略咨询委员会李克建副秘书长等同志,提出了重启碳纤维国产化技术研究的具体设想。2000年,我向当时的国家领导人建议要加强碳纤维国产化工作,中央前后两任总书记均对此予以高度重视。由此,开启了碳纤维国产化技术研究的一个新阶段。

此后,国家发改委、科技部、国防科工局和解放军总装备部等相关部门相继立项支持国产碳纤维研发。伴随着改革开放后我国经济腾飞带来的科技实力的积累,到“十一五”初期,我国碳纤维技术和产业取得突破性进展。一批有情怀、有闯劲的企业家加入到这支队伍中来,他们不断投入巨资开展碳纤维工程技术的产业化研究,成为国产碳纤维产业建设的主力军;来自大专院校、科研院所的众多科研人员,不仅在实验室中专心研究相关基础科学问题,更乐于将所获得的研究成果转化为工程技术应用。正是在国家、企业和科技人员的共同努力下,历经近十五年的奋斗,碳纤维国产化技术研究取得了令人瞩目的成就。其标志:一是我国先进武器用T300碳纤维已经实现了国产化;二是我国碳纤维技术研究已经向最高端产品技术方向迈进并取得关键性突破;三是国产碳纤维的产业化制备与应用基础已初具规模;四是形成了多个知识基础坚实、视野开阔、分工协作、拼搏进取的“产学研用”一体化科研团队。因此,可以说,我国的碳纤维工程

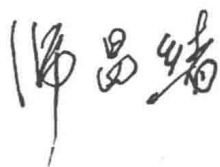
技术和产业化建设已经取得了决定性的突破!

同一时期,由于有着与碳纤维国产化取得突破相同的背景与缘由,芳纶、芳杂环纤维、高强高模聚乙烯纤维、聚酰亚胺纤维和聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维等高性能纤维的国产化工程技术研究和产业化建设均取得了突破,不仅满足了国防军工急需,而且在民用市场上开始占有一席之地,令人十分欣慰。

在国产高性能纤维基础科学研究、工程技术开发、产业化建设和推广应用等实践活动取得阶段性成就的时候,学者专家们总结他们所积累的研究成果、著书立说、共享知识、教诲后人,这是对我国高性能纤维国产化工作做出的又一项贡献,对此,我非常支持!

感谢国防工业出版社的领导和本套丛书的编辑,正是他们对国产高性能纤维技术的高度关心和对总结我国该领域发展历程中经验教训的执着热忱,才使得丛书的编著能够得到国内本领域最知名学者专家们的支持,才使得他们能从百忙之中静下心来总结著述,才使得全体参与人员和出版社有信心去争取国家出版基金的资助。

最后,我期望我国高性能纤维领域的全体同志们,能够更加努力地去攻克科学技术、工程建设和实际应用中的一个一个难关,不断地总结经验、汲取教训,不断地取得突破、积累知识,不断地提高性能、扩大应用,使国产高性能纤维达到世界先进水平。我坚信中国的高性能纤维技术一定能在世界强手的行列中占有一席之地。



2014年6月8日于北京

师昌绪先生因病于2014年11月10日逝世。师先生生前对本丛书的立项给予了极大支持,并欣然做此序。时隔三年,丛书的陆续出版也是对先生的最好纪念和感谢。——编者注

前言

Preface

聚酰亚胺纤维是高性能有机纤维的主要品种之一,由于其具有高强、高模和耐热、耐紫外线等优良性能,因此在高温滤材、航空航天等诸多领域具有广泛的应用前景。本书作为“高性能纤维技术丛书”的独立分册,力图总结聚酰亚胺纤维的研究发展历程和现状,探讨聚酰亚胺纤维研究的理论和实验方法,呈现聚酰亚胺纤维的研究思想。如果能为聚酰亚胺纤维的研究和发展提供借鉴,则达到了本书撰写的初衷。

本书重点介绍聚酰亚胺纤维的纺制方法及聚酰亚胺结构与纤维综合性能的相关性。聚酰亚胺因其化学结构的多样性,而出现了众多不同化学结构的均聚或共聚型纤维,其综合理化性能也各不相同。本书总结了聚酰亚胺纤维纺制的几种方法,阐述了每种方法的一般技术特征;着重阐述了聚酰亚胺化学结构与纤维性能的相关性,特别是杂环单体对纤维综合性能提升所起到的关键作用;简要介绍了聚酰亚胺纤维的改性、产业化进程及其应用领域。聚酰亚胺纤维研究的理论和实验方法也融汇在各方面内容之中。

本书由中国科学院长春应用化学研究所高连勋研究员编著,参加本书撰写的还有丁孟贤研究员、张清华教授(东华大学)、邱雪鹏研究员、康传清博士、刘芳芳博士、马晓野博士、董志鑫博士和董洁博士(东华大学)。参加本书撰写的各位科研人员为本书的完成付出了巨大努力,康传清博士还协助了全书的统稿,作者在此一并表示诚挚的感谢!

限于作者水平,书中疏漏之处在所难免,欢迎广大读者批评指正。

作者
2016年5月

目录

Contents

第 1 章 绪论	001
1.1 聚酰亚胺纤维的结构特征	002
1.2 聚酰亚胺纤维的性能	002
1.3 聚酰亚胺纤维的发展历史与现状	004
1.4 聚酰亚胺纤维的纺制方法	006
1.5 聚酰亚胺纤维的改性	008
1.6 聚酰亚胺纤维的应用	008
1.7 聚酰亚胺纤维的发展趋势	009
参考文献	009
第 2 章 聚酰亚胺纤维纺制方法	011
2.1 概述	011
2.2 聚酰亚胺纤维的一步法、两步法纺丝	013
2.3 湿法、干-湿法纺丝	016
2.3.1 湿法纺丝的流程和基本概念	016
2.3.2 干-湿法纺丝的基本概念和流程	017
2.3.3 湿法、干-湿法纺丝的差别	018
2.3.4 湿法、干-湿法纺丝原液制备	018
2.3.5 纺丝成型	021
2.3.6 纤维后处理	028
2.4 干法纺丝	040
2.5 熔融纺丝	043
2.6 静电纺丝	044
2.6.1 静电纺丝的基本概念和流程	044
2.6.2 静电纺丝溶液性质对纤维形貌的影响	046
2.6.3 工艺参数对纤维形貌的影响	048

2.6.4	热酰亚胺化工艺对纤维表面形貌的影响	048
	参考文献	049
第3章	聚酰亚胺结构与纤维性能	052
3.1	概述	052
3.2	以PMDA为二酐聚合纺制的聚酰亚胺纤维	054
3.2.1	PMDA-4,4'-ODA	054
3.2.2	PMDA-4,4'-ODA/pPDA	056
3.2.3	PMDA-MDA	058
3.3	以BPDA为二酐聚合纺制的聚酰亚胺纤维	062
3.3.1	BPDA-4,4'-ODA	062
3.3.2	BPDA-DMB	064
3.3.3	BPDA-pPDA	066
3.3.4	BPDA-PFMB	067
3.3.5	BPDA-DABBE	069
3.4	以BTDA为二酐聚合纺制的聚酰亚胺纤维	072
3.4.1	BTDA-TDI/MDI	072
3.4.2	BTDA-MMDA	074
3.5	以ODPA为二酐聚合纺制的聚酰亚胺纤维(ODPA-3,4'-ODA)	074
3.6	以6FDA为二酐聚合纺制的聚酰亚胺纤维	078
	参考文献	080
第4章	含特殊单体的聚酰亚胺纤维	082
4.1	概述	082
4.2	含嘧啶杂环的聚酰亚胺纤维	084
4.2.1	最早的含嘧啶杂环聚酰亚胺纤维	084
4.2.2	含嘧啶杂环聚酰亚胺纤维	085
4.2.3	含嘧啶杂环聚酰亚胺纤维化学结构与纤维的微观形态和性能	088
4.2.4	含嘧啶杂环二胺单体的合成	097
4.3	含咪唑杂环的聚酰亚胺纤维	099
4.3.1	含咪唑杂环的聚酰亚胺纤维的设计思想	099
4.3.2	含咪唑杂环的共聚聚酰亚胺纤维	100
4.3.3	含咪唑杂环的共聚聚酰亚胺纤维:BTDA-TFMB-PABZ	103

4.3.4	其他含咪唑杂环的共聚聚酰亚胺纤维·····	106
4.3.5	含咪唑二胺单体的合成·····	107
4.4	含噁唑杂环的聚酰亚胺纤维·····	108
4.4.1	全噁唑杂环的聚酰亚胺纤维的设计思想·····	108
4.4.2	含噁唑杂环的共聚聚酰亚胺纤维·····	111
4.4.3	含噁唑杂环二胺的合成·····	115
4.5	含磷聚酰亚胺纤维·····	118
4.5.1	含磷聚酰亚胺纤维的结构与阻燃性能·····	118
4.5.2	含磷二胺单体的合成·····	121
	参考文献·····	122
第5章	聚酰亚胺纤维的改性 ·····	124
5.1	聚酰亚胺纤维的表面改性·····	124
5.1.1	聚酰亚胺纤维表面的碱浸蚀处理·····	124
5.1.2	聚酰亚胺纤维的表面金属化·····	126
5.1.3	聚酰亚胺纤维的表面氟化处理·····	129
5.2	纳米材料掺杂的聚酰亚胺纤维·····	131
5.2.1	纳米碳材料掺杂·····	131
5.2.2	无机盐纳米粒子掺杂·····	139
5.2.3	贵金属纳米粒子掺杂·····	150
5.3	共混改性的聚酰亚胺纤维·····	154
5.3.1	聚酰亚胺/聚丙烯腈共混纤维·····	154
5.3.2	聚酰亚胺/聚酰胺共混纤维·····	155
	参考文献·····	158
第6章	聚酰亚胺纤维的产业化 ·····	160
6.1	聚酰胺酰亚胺纤维·····	160
6.2	聚醚酰亚胺纤维·····	162
6.3	P84纤维·····	163
6.4	俄罗斯的聚酰亚胺纤维·····	164
6.5	腈纶纤维·····	165
	参考文献·····	168
第7章	聚酰亚胺纤维的应用 ·····	169
7.1	引言·····	169

7.2	高温过滤材料	169
7.3	隔热防火材料	171
7.4	造纸材料	173
7.5	聚酰亚胺纳米纤维膜在电池材料中的应用	175
7.6	由聚酰亚胺纤维制备碳纤维	177
7.7	其他应用领域	178
7.8	展望	179
	参考文献	179

第 1 章

绪 论

纤维作为与人类生活密切相关的高分子材料,其发展与科学技术发展水平紧密相关。随着科学技术的飞速发展,许多尖端行业,如微电子、航空航天等都需要耐辐射、耐高温、强度高的高性能纤维材料。同时,随着高科技产业的兴起,海洋开发、环境保护、体育和休闲业的发展,也需要多种高性能纤维材料。目前,主要的有机高性能纤维的代表品种有芳纶(PBI)纤维、超高分子量聚乙烯(PBT)纤维、聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维、聚苯硫醚纤维等。但这些纤维也存在着一些缺点,例如:聚乙烯纤维由于本身热变形温度低,不能作为耐高温纤维来使用;芳纶纤维分子链中存在易热氧化、易水解的酰胺键,因此其环境稳定性差;PBO纤维尽管具有高强高模的特点,但耐紫外线稳定性较差。综合而言,聚酰亚胺纤维具有高强高模、耐紫外线、优良的热氧化稳定性、较低的吸水率等优点。同时由于聚酰亚胺在分子结构设计上的灵活性,通过改变二酐或二胺结构或通过共聚,可以得到性价比合理、满足国防军工特殊需求以及普通民用需求的差别化纤维,其发展空间巨大。

虽然聚酰亚胺纤维的产业化起步较晚,但却发展迅速,并且国家对聚酰亚胺纤维的发展高度重视。国务院2009年4月发布的《纺织工业调整和振兴规划》中明确提出,要大力推进高新技术纤维产业化及应用的发展,加速实现高性能碳纤维、聚酰亚胺等高新技术纤维和复合材料的产业化。国家发展改革委员会、商务部、财政部2009年联合发布的《关于发布鼓励进口技术和产品目录的通知》中,将聚酰亚胺耐高温纤维成套装备的设计制造技术和成套装备分别列为国家鼓励引进的先进技术及国家鼓励进口的重要装备,并提出加快推进高新技术纤维产业化及应用的发展,加速实现聚酰亚胺纤维等高新技术纤维的产业化,因此聚酰亚胺纤维已成为未来重点研究开发的高性能纤维之一,将迎来一个新的发展机遇。

1.1 聚酰亚胺纤维的结构特征

聚酰亚胺是一类以酰亚胺环(图 1-1(a))为结构特征的高性能聚合物材料,其中以含有酞酰亚胺结构的聚合物尤为重要。这类聚合物具有高的力学性能、电性能、优异的耐温和耐辐照等一系列优良性能。聚酰亚胺可作为特种工程塑料、高性能纤维、选择性透过膜、高温涂料及高温复合材料等应用于国防军工工业、民生诸多领域^[1]。

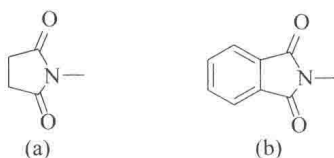


图 1-1 酰亚胺结构单元和酞酰亚胺结构单元

早期与聚酰亚胺相关的研究工作多集中于塑料、薄膜等材料形式,并以多种商品牌号实现了产业化,相比塑料与薄膜,聚酰亚胺纤维研究起步较晚,但与其他高性能有机纤维相比,其发展速度却很快。

1.2 聚酰亚胺纤维的性能

在聚酰亚胺纤维的大分子链中,其主体化学结构为酰亚胺环、苯环或其他五元及六元杂环结构。这样的化学结构不仅主链键能大,而且通过芳环间的 $\pi-\pi$ 作用,大大提高了大分子链间的分子间作用力。因此,当聚酰亚胺纤维受到热、高能辐射以及外力作用时,纤维大分子吸收的能量很难大于使分子链断裂所需的能量,而使纤维表现出许多优良的性能。除了具有高强高模的特点,聚酰亚胺纤维还具有如耐辐射、耐高温以及优良的电绝缘性等特点。与其他有机纤维相比,聚酰亚胺纤维具有如下特殊性能^[1]。

(1) 高强高模性能。与其他高性能纤维相比,许多聚酰亚胺纤维都具有更高的强度和模量,强度最高可达 5.8 ~ 6.3GPa,模量最高可达 280 ~ 340GPa,其断裂强度超过了 Kevlar 29 和 Kevlar 49,甚至与聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维相当。仅从力学性能方面考虑,聚酰亚胺纤维在高性能纤维领域已具有很强的竞争优势。

(2) 热稳定性。聚酰亚胺纤维的耐热性非常好,全芳香族聚酰亚胺开始分解温度一般都在 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℃,是迄今聚合物热稳定性最高的品种之一,它能在短时间耐受 555℃高温而基本保持其各项物理性能不变。

(3) 耐低温性。聚酰亚胺纤维可以耐极低的温度,如在 -269°C 的液氮中仍不会脆裂,可作为低温条件下工作的纤维材料。

(4) 耐辐照性。聚酰亚胺纤维在 $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 紫外线辐照24h后强度保持80%,而经 1×10^{10} rad电子辐照后其强度保持率90%。

(5) 耐水解性。在 85°C 的40%硫酸中处理聚酰亚胺纤维250h,其强度保持93%,而在 200°C 水蒸气中12h,其强度保持60%。

(6) 低吸水性。与Kevlar纤维相比,聚酰亚胺干纤维在 20°C 吸湿仅为0.65%,而前者为4.56%。

(7) 介电性。聚酰亚胺纤维中虽然存在一定数量的极性基团,但结构对称且大分子主链刚性,限制了极性基团的活动性,故具有良好的电绝缘性,其介电常数为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。

(8) 阻燃及耐化学试剂稳定性。聚酰亚胺纤维为自熄性材料,发烟率低,如由二苯酮四酸二酐(BTDA)和4,4'-二异氰酸二苯甲烷酯(MDI)纺制的聚酰亚胺纤维的极限氧指数(LOI)为38。同时纤维对有机溶剂相对较为稳定,具有优良的耐化学腐蚀性。

表1-1为聚酰亚胺纤维与其他几种高性能纤维的性能指标,表1-2为聚酰亚胺纤维与Kevlar 49的性能比较。

表1-1 主要高性能纤维的性能指标

纤维名称	密度/(g/cm^3)	拉伸强度/GPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	LOI
碳纤维 T700	1.80	4.9	230	2.1	
Kevlar 49	1.45	2.9	124	2.8	29
PBO 纤维	1.59	4.8~5.8	211~280	2.5	68
聚乙烯(PE)纤维	0.98	3.4	168		
聚酰亚胺纤维	1.45	5.8~6.3	280~340	2	38~40

表1-2 聚酰亚胺纤维与Kevlar 49的性能比较

性能	聚酰亚胺纤维	Kevlar 49
模量	可以达到1400g/天	不到1000g/天
热氧化稳定性	300°C 空气中强度保持90%	强度保持60%
吸水性	0.65%	4.56%
在 85°C 40%硫酸中的耐水解性	250h强度保持93%	40h强度保持60%
在 200°C 水蒸气中的耐水解性	12h强度保持60%	8h强度保持35%
85°C 10% NaOH中的耐水解性	1h强度下降40%	50h强度下降50%
$80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 紫外线辐照	24h强度保持90%	8h强度保持20%
LOI	38~40	29



聚酰亚胺纤维所具有的优异性能,不仅与其特殊的化学结构有关,而且与分子链沿纤维轴方向的高度取向及横向的二维有序排列密切相关。聚酰亚胺纤维一般为半结晶型聚合物,通过热拉伸处理,结晶区和无定型区都会沿纤维轴方向进行取向,但要得到高性能的纤维,则需要高的结晶度和取向度。Harris 认为^[2],要得到高性能的聚酰亚胺纤维,必须对纤维在拉伸过程中的结晶速率进行控制,结晶速率太快,不利于纤维的拉伸,从而不利于微晶的取向。同时,纤维在热拉伸过程中工艺条件的差别还会直接引起结晶度的改变,导致晶区尺寸和形态的变化。

Cheng 等^[3]研究了 ODPA - DMB 聚酰亚胺纤维的结晶结构,通过广角 X 射线(WAXD)衍射的测试,计算得到纤维的晶胞参数,其晶体结构为三斜晶系,棱长 a 、 b 、 c 分别为 1.05nm、0.871nm、2.14nm,键角 α 、 β 、 γ 分别为 45.6°、53.7°、61.4°。随着纤维拉伸比的增加,结晶度和取向度都增加,在高的拉伸比区域,结晶区取向的变化是不同的。在这一拉伸比下,拉伸性能的改善归因于纤维非晶区取向的增加。

Zhang 等^[4]采用分子动力学的方法研究了两种新型聚酰亚胺纤维 PMDA - PFMB 和 BPDA - PFMB 的链长度。在实验过程中,光散射是用来测量聚合物链长度的有效方法。但在研究中,由于没有找到聚酰亚胺纤维适合的溶剂,因此只对纤维链长度进行了理论估算。通过动力学研究,得到高性能聚酰亚胺纤维 PMDA - PFMB 的动力学链长为 496Å ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$),而 BPDA - PFMB 的动力学链长为 66Å。这主要是由于 PMDA - PFMB 体系分子链为共平面,而 BPDA - PFMB 的分子链为非共平面。库仑相互作用对于链长度的影响很小。

必须指出的是,纤维纺制过程的各个环节高度影响纤维的最终表现形态与微观结构,这部分内容将在第 2 章中详述。

1.3 聚酰亚胺纤维的发展历史与现状

20 世纪 60 年代中期,以美国杜邦公司和苏联的科研机构为主,开展了比较基础的研究工作。由于聚酰亚胺通常以其前体聚酰胺酸的形式纺丝,在由聚酰胺酸纤维向聚酰亚胺纤维的转变过程中存在脱水问题,给纤维的纺制带来较多困难,并且由于结构变化不多,性能并不突出,尤其在 Kevlar 商品化之后,聚酰亚胺纤维研究走向低谷。20 世纪 70 年代苏联科学家继续进行聚酰亚胺纤维的研究,到 80 年代中期,美国和日本的研究工作又开始活跃起来。第一个聚酰亚胺纤维的专利是由杜邦公司的 Irwin 在 1968 年发表的^[5],这是由均苯二酐和 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)及 4,4'-二氨基二苯硫醚在 N,N -二甲基乙酰胺

(DMAc)中聚合得到聚酰胺酸,干法纺制成聚酰胺酸纤维后,再在一定的张力下转化为聚酰亚胺,最后再在 550℃ 拉伸得到聚酰亚胺纤维。PMDA/ODA 也可以通过湿纺在吡啶溶液中成纤,然后热处理转化为聚酰亚胺。

苏联在 20 世纪 70 年代开始聚酰亚胺纤维的小规模试生产,并且有产品供应军工需求但没有推向国际市场。半商品化的纤维有 Arimid T (Arimid PM), 结构为均苯二酐/二苯醚二胺,以及高强度的 Arimid VM, 结构为均苯二酐/含苯并咪唑结构的二胺。2000 年以来,圣彼得堡高分子化合物研究所连续报道了含咪唑二胺结构的均聚(Ivsan)和共聚聚酰亚胺纤维(图 1-2),其中最新报道的一种含对苯二胺/间苯二胺/咪唑二胺结构的聚酰亚胺纤维的强度为 7.16GPa,模量达到 260GPa^[6]。

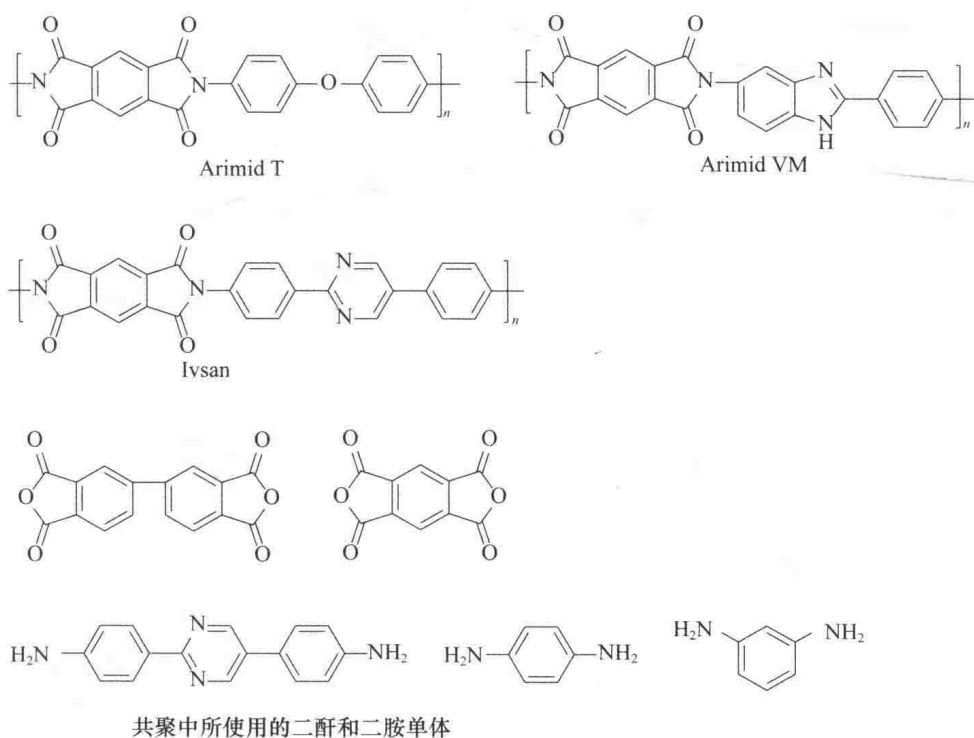


图 1-2 商品化的聚酰亚胺纤维及共聚用的二酐和二胺单体

另外,位于莫斯科近郊的利尔索特公司(Lirsot Scientific Production Co. 建立于 1992 年),以 PMDA/ODA 聚酰胺酸溶液湿法纺丝生产聚酰亚胺长丝,主要应用于军用飞机电缆屏蔽护套,起到减重作用,其产品无商业化的品牌或代号可能与此有关。

1984 年奥地利兰精(Lenzing)公司实现了一种耐热聚酰亚胺纤维的工业化生产,纤维商品为 P84,当时生产能力为 300~400t/年。该公司 1996 年由英国

Ispac 公司接手,1998 年转入英国的 Laporte 旗下,2001 年又被 Degussa 所收购,现公司名称为 Evonik。P84 在 2005 年的产量为 800t,2010 年产量为 1200t。该纤维的主要特点是密度低、抱合性好,但强度一般,主要应用于高温滤袋、军服、消防服等。另据网上报道,美国通用电气(GE)公司 2008 年 3 月与光纤创新技术股份有限公司(Fiber Innovation Technology, FIT)达成合作协议,对 GE 公司的 Ultem 树脂进行熔融纺丝,开发耐热聚酰亚胺纤维,计划生产规模为 2000t/年。这种纤维原来打算利用其阻燃性用于床上用品,可以满足加利福尼亚技术通报(TB)603 标准关于床上用品阻燃的要求。

我国从事聚酰亚胺纤维的研究同样开始于 20 世纪 60 年代,华东化工学院和上海合成纤维研究所合作,由均苯二酐(PMDA)和二苯醚二胺的聚酰胺酸干纺得到聚酰亚胺纤维,可惜没有更多的资料留下来。

中国科学院长春应用化学研究所的聚酰亚胺纤维研究工作起始于 2002 年,先后开展了聚酰亚胺溶液一步法纺丝技术和聚酰胺酸溶液两步法纺丝技术的研究。先期在建立的干-湿法纺丝的小型试验装置上,利用两步法纺丝,实现了强度和模量超过 Kevlar 49 的聚酰亚胺纤维的纺制。此后,该技术在长春高琦聚酰亚胺材料有限公司获得应用,实现了聚酰亚胺纤维的产业化,到 2011 年,生产能力已经达到千吨级规模。

东华大学自 21 世纪初开展聚酰亚胺的合成和纺丝成型等基础研究,先后得到国家自然科学基金、科技部、上海市科委、上海市教委等部门的资助。采用干法纺丝成型方法,使纺丝溶液在高温甬道中快速成型为纤维,克服了前驱体纤维的不稳定问题,解决了聚酰亚胺纤维制备过程中的多个难题。2009 年,东华大学与江苏奥神集团合作,进行工程化研究;2011 年开展产业化研究,并获国家发展和改革委员会国家战略新兴产业专项资助,“年产 1000t 高性能耐热型聚酰亚胺纤维”生产线于 2013 年建成投产。经过 10 余年的基础化-工程化-产业化的持续研究,形成了具有自主知识产权的聚酰亚胺纤维工艺集成和成套设备关键技术,成为国际上第一条干法纺聚酰亚胺纤维生产线。

国内还有北京化工大学、四川大学和苏州大学等研究单位相继开展了聚酰亚胺纤维的研究工作。

1.4 聚酰亚胺纤维的纺制方法

从聚合物结构形态出发,可将纺制聚酰亚胺纤维的方法分为两种:一是由聚酰胺酸溶液纺制成聚酰胺酸原丝,然后高温酰亚胺化得到聚酰亚胺纤维,通称两步法纺丝;二是由聚酰亚胺溶液直接纺丝或由聚酰亚胺树脂进行熔融纺丝,再经相应的后处理过程得到聚酰亚胺纤维,称作一步法纺丝。研究初期多采用聚酰