

TE ZHONG

HE CHENG QIAN WEI

YI WEN DI



特种合成纤维译文集

上海合成纤维研究所 编

上海科学技术文献出版社

特种合成纤维译文集

上海合成纤维研究所 编

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 12.75 字数 323,000

1980年10月第1版 1980年10月第1次印刷

印数: 1—1,800

书号: 15192·105 定价: 1.58元

《科技新书目》175—129

前 言

特种合成纤维与普通服用性合成纤维相比,性质和应用区别很大。以特种合成纤维而论,有的具有相当高的机械强度、初始模量和耐高温性质;有的能耐宇宙射线辐射和耐强烈的化学腐蚀;还有的则分别具有传光、导电、弹性、渗析、反渗透和离子交换等特殊功能。正是这样一些重要的物理化学特性,决定了它们在现代工农业生产、国防和科学技术领域的许多应用。在绝大多数情况下,这些应用几乎不能为普通服用性合成纤维所替代。

国外特种合成纤维的研究虽然开始较早,但只是在近十几年中才发展较快。这期间不仅有了大量的理论研究和现代化的测试手段,而且品种增加迅速,应用也甚为广泛。从宇航器材等尖端产品的制造,直至光学通讯设备、医疗器械和体育用品等都需使用特种合成纤维。

我国在这方面的研究工作始于六十年代初,芳纶-1313和氟纶可算最早研究的两个品种。近两年多来,无论是品种或研究规模都有了很大的发展。据统计,国内目前至少有十几种特种合成纤维正在研制之中,其中有的还有小批量生产。

为了便于合成纤维工作者了解国外特种合成纤维的动向,我们特从国外近期的英、日、德、法、俄五种文种的原版期刊上选出三十篇文章,编译成集,以供特种合成纤维战线上的科技人员和有关大专院校师生参考。

全集分七部分:一、特种合成纤维动态;二、碳纤维;三、芳族聚酰胺纤维;四、聚酰亚胺纤维;五、聚四氟乙烯纤维;六、功能性纤维;七、特种合成纤维的应用。其中考虑到碳纤维和芳族聚酰胺纤维是两个大品种,所以篇数最多。此外,正文的后面还附录了特种合成纤维性能简表。

本书由上海合成纤维研究所情报室编译,并经该所总工程师郁铭芳同志审阅。此外,本社还特邀孙君立同志作了校阅,在此一并致谢。

由于水平有限,在编译过程中难免存在错误和不妥之处,敬希读者批评指正。

编者

979年,11月15日

目 录

一、特种合成纤维动态

1. 高强度和耐热性纤维的进展·····(1)
2. 耐热性高分子的动向·····(4)
3. 化学纤维的改性·····(9)

二、碳纤维

4. 碳纤维工业发展的新阶段·····(15)
5. 含氮活性碳纤维的制造和展望——以聚丙烯腈纤维为原料——·····(18)
6. 丙烯腈系碳纤维原丝的共聚组成及热解·····(24)
7. 碳纤维——以煤沥青或同类产品为原料——·····(35)
8. 酚醛系碳纤维的特性·····(43)

三、芳族聚酰胺系纤维

9. 高分子液晶的纺丝·····(51)
10. 刚性链聚合物纤维成形的现代理论·····(58)
11. 聚合物科学技术的新领域·····(64)
12. 聚对苯酰胺分子在溶液中的动力学双折射和刚性·····(66)
13. 聚对苯二甲酰对苯二胺和聚对苯酰胺在硫酸中的特性和构象·····(70)
14. 脂族和芳族聚酰胺的湿法纺丝·····(79)
15. 由双酸 A2 制备聚酰胺系列的比较研究·····(88)
16. 对位芳族聚酰胺纤维的抗张疲劳性能及其断裂形态学·····(94)
17. 芳族聚酰胺纤维·····(104)
18. 由刚性和半刚性芳族聚酰胺制备超高模量纤维·····(108)
19. 芳族聚酰胺在以浓硫酸为溶剂的稀溶液中的构象(I)·····(112)
20. 芳族聚酰胺在以浓硫酸为溶剂的稀溶液中的构象(II)·····(114)

四、聚酰亚胺纤维

21. 聚酰亚胺一步法合成的特性·····(116)
22. 聚酰亚胺纤维的热和热氧化降解·····(123)
23. 聚酰亚胺大分子强度的测定·····(126)

五、聚四氟乙烯纤维

24. 高能辐射对聚四氟乙烯的影响(131)
25. 聚四氟乙烯相对分子量的测定(134)

六、功能性纤维

26. 聚砒中空纤维 (I) 纺丝与性质(138)
27. 聚砒中空纤维 (II) 形态学(149)
28. 离子交换纤维制造方法(155)
29. 超细纤维及其应用(160)
30. 实用光学纤维(170)

七、特种合成纤维的应用

31. 芳族聚酰胺纤维 Kevlar 49 的特性和应用——高模量有机纤维——(177)
32. 合纤技术探索的焦点——有关应用——(188)

附 录

- 表 1. 纤维的纤度单位(194)
- 表 2. 纤维的比重及限氧指数(LOI)(194)
- 表 3. 各种纤维的晶区、非晶区密度(194)
- 表 4. 各种高强、高弹纤维的强度、伸长及弹性率(194)
- 表 5. 结晶与非结晶合纤的特性双折射(195)
- 表 6. 新聚酰胺(195)
- 表 7. 合成纤维的熔点、软化点(195)
- 表 8. 合成纤维的含水率(196)
- 表 9. 聚四氟乙烯的热性能(196)
- 表 10. 聚四氟乙烯和低压聚乙烯的物理性能(196)
- 表 11. 聚四氟乙烯丝束的纺织性能(196)
- 表 12. 各种碳纤维及特种纤维的机械性质(197)
- 表 13. 碳纤维增强塑料与常规工程材料机械性能对比(197)
- 表 14. 碳纤维和有机纤维的比较(197)
- 表 15. 有机特种纤维性能一览表(198)

高强度和耐热性纤维的进展

菊地哲也

一、引言

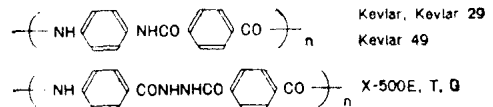
从性能优良的高强力、高弹性模量和耐热纤维两年来的进展来看,说明这两种纤维的发展相互有关。目前碳纤维、各种单晶和金属纤维等占有重要地位,本文仅限于有机纤维的讨论。在这方面,作者^[3]根据 Carlsson 等人^[1]关于芳纶 1414 (Kevlar)、芳纶 1313 (Nomex) 及其后氯化制品 (Durette)、聚苯并咪唑纤维 (PBI)、聚酰胺-酰亚胺纤维 (Kermel)、聚对苯二甲酰草酰双脒脲纤维 (Enkatherm) 和聚酚醛纤维 (Kynol) 等的评论以及根据 Braunsteiner 等人^[2]关于芳香族聚合物的叙述,另外,并以芳纶 1414、芳香聚酰胺酰肼纤维 (X-500) 为中心,包括其他耐热性纤维在内,进行了评论。

二、高强度高弹性模量纤维

1972 年底杜邦公司的专利公开了关于 Kevlar^[4] 和 Kevlar 49^[5] 的研究,与此抗衡的孟山都公司也探明了 X-500 的情况^[6]。《应用聚合物科学杂志》^[7] 在轮胎帘子线 (1972~1982 年) 的论题中,采用了 Kevlar 作为原材料中最早的材料,在 1975 年的《聚合物工程与科学》杂志中^[8],也把这方面内容作为特辑刊登,并且对恩卡公司的 Arenka 纤维也已有报道^[9],这两年多来合纤界的发展趋向不稳定。此外并有报道 Kevlar 在轮

胎帘子线方面的应用,明确提出了解决由于引进纤维带来“成本和供求”间矛盾的恶性循环问题,这个状况要尽快转变。

有关 Kevlar、X-500 的探索状况、制法、特性、用途等另有介绍,这里不予详谈^[3]。Kevlar 是把聚对苯二甲酰对苯二胺的硫酸溶液 (约 20 重量%) 作为纺丝原液。该原液在室温下是固体,在 80°C 以上显示为光学各向异性的溶液,但在约 140°C 以上变成各向同性溶液,由于光学各向异性液晶的形成,在这个范围内原液粘度降低,把这个高温原液于低温凝固浴中进行干湿法纺丝,以液晶纺丝的形式形成丝条^[10]。



X-500 为聚酰胺酰肼,是把在有机溶剂系中聚合的原液作为纺丝原液,但在高浓度则不形成液晶^[11],纺丝方法和 Kevlar 相同,用干湿法纺丝。

Kevlar 纺成的丝强度约 25g/d,伸长约 4%,起始弹性模量约 450g/d,在 500~600°C 进行热处理,起始弹性模量可达到约 1000g/d,成为 Kevlar49。而 X-500 纺成的丝强度仅约 6g/d,经拉伸、热处理强度仍不足 20g/d。

这些纤维的最大缺点是弯曲现象,压缩或挠曲特性非常差^[12~15],Kevlar 在这点上 (包括轮胎帘子线的耐疲劳性) 比 X-500

好^[13]，从用途上来看没有太大的缺点。Greenwood 等人^[14]根据压缩来认识微原纤的分离现象，观察到同样的原纤化很多，例如，Laible 等人^[16]以 5000%/s 到 1.6%/s 的拉伸速度，在断裂端可见到有明显的原纤存在，由此可推测有伸直链缚结分子。

为弥补这个压缩特性的缺点，可和其他原材料混用，特别是和碳纤维交织较有希望，这样可改善 Kevlar 49 的压缩特性和碳纤维的冲击特性^[15,17]。

虽然有这方面的顾虑，但杜邦公司仍大力地推广应用，Kevlar 以轮胎帘子线开始用于增强橡胶^[18]，根据 Kevlar49 织物、非织造织物^[19]或其他形态复合材料的用途，正在探讨、例如航空工业^[12,20]、体育用品^[21]、绳索^[22]和长丝线圈^[23]等方面的应用。另外，关于这些复合材料的基本结构性能和断裂行为的报告也很多。

除杜邦、孟山都、恩卡公司以外的各合纤公司也正在推进各自的研究，但从专利的申请来看，公开的不多。

其中，苏联的一系列研究比较有条理。从有关聚合物和纤维的专利^[24]及情报^[25]也可看到，含有芳族多环的聚酰胺、聚对苯二甲酰对苯二胺、聚对苯甲酰胺的湿法纺丝成为主要研究对象。但是，关于高分子液晶形成的理论^[26]和全芳族聚酰胺溶液液晶性能的报告颇引人注目^[27]，这些性能基本和已知合成聚氨基酸性能相同。另外，在刚性分子芳族聚酰胺、聚酰亚胺纤维形成方面，分子结构和液晶态原液作用的论述，已有 Pankov 等人和 Volokhina 等人^[28]的报告。

一方面，关于 Kevlar、Nomex 等全芳族聚酰胺晶体结构的研究较少，田所^[29]的总论有一明确的解释，田所推论，Kevlar 在非晶区域，其分子链是伸直取向的无定形结构。另一方面，根据核磁共振 (NMR) 松弛现象^[30]来探讨溶剂中 LiCl 作用的研究也非常出色。

三、耐热性纤维

耐热性纤维很复杂，适合使用的原材料、形态更是多样，这些材料并不是万能的。纤维不过是从耐热性树脂中派生出的一部分，这种情况很多，在这些纤维中，Nomex 作为纤维纸在市场上很有竞争力。PBI 纤维的耐燃性能非常优良。另外，Kevlar、Nomex、PBI 具有耐光性差等的缺点，需要按照目的改变纤维性质，因此新纤维的研究将继续下去。这里提出几个具有代表性的纤维，并请参考其他文献^[1,3,32]。

1. Nomex、HT-4、Durette

一般来说，芳族聚酰胺系聚合物耐光性较差，Nomex、Kevlar 等也不例外^[33,34]，所以提高耐光性的专利很多。例如，杜邦公司把紫外线吸收剂均一分散在 Nomex、Kevlar 等芳族聚酰胺纤维中；还提议在纺出的高膨润状态丝中，于紫外线吸收剂的水溶液中加热的方法^[35]。

另外，有用照射紫外线来提高 Nomex 纤维耐燃性的尝试，但由于紫外线照射会大大降低纤维强度，这对于实用性来说不是一种好的方法^[36]。

Nomex (HT-1) 耐燃性的改善根据杜邦公司的许多研究，用新聚合物，新纺丝法制备的 HT-4 的特性已公布发表^[37]，论述了所要求的特性和其试验方法，和 Nomex 相比较，HT-4 在耐燃性、高温下强度保持率(短时间)、高温收缩性、耐水解性能均优良，高温收缩率对伸长为 55~60% 的 Nomex HT-4 为 0~5%，Nomex 氧指数为 0.29 而 HT-4 为 0.40。与此相反，高温老化性(长时间)在 300°C，16日后的强度保持率 Nomex 为 57%，HT-4 为 11%，HT-4 明显变坏。

耐燃性改良的其他例子是孟山都公司的 Durette 400 等^[38]，Durette 400 是把 Nomex 织物用卤素化合物处理，以赋予耐燃性的方

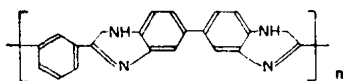
法。例如,在 300°C 下,用氯气处理 15 分钟,变成金黄色织物,强度约为 Nomex 的 1/2,而氧指数, Nomex 为 28~30 时, Durette 为 35~37。同样的处理效果在苏联已有报道^[39],于 350~380°C 下以氯化亚硫酸处理,生成的交联皮层能耐化学试剂和高温,芯层仍旧保持着纤维原有的机械性质。另外,在加压室下的燃烧性,与玻璃纤维、PBI 纤维和 Fypro 纤维(Travis 公司生产)比较, Durette 包括服用性能总的来说是优良的,据报道美国海军加压室用纤维就是采用这种材料^[40]。

此外,根据 Hathaway 等人^[38]把 Nomex 等 MCC-100/200/300 用有机磷化合物处理,就赋予 Nomex 外层耐燃性物质的效果,处理后的 Nomex 氧指数为 41,变成和 PBI 纤维相同的性质。进一步对 PBI 纤维(氧指数 40), Kynol(氧指数 32)进行同样处理,氧指数可分别提高至 46 和 37。

关于聚间苯二甲酰间苯二胺溶液的热力学性质^[41,42]和高次结构的发现^[43],以及热分解的机理,苏联研究者的报道也很多。

2. PBI 纤维, BBB 纤维

PBI 纤维是以聚 2,2'-间苯撑-5,5' 双苯并咪唑聚合物,由 Celanese 公司制成的纤维。



纤维最大特征是其耐燃性和吸湿性。关于这种纤维已有评论^[1,45,46],然而 Celanese 公司按 Belohan 所介绍特性,有如下用途。

耐热性——热天秤高温下的失重远小于 Nomex,但不及 BBB。耐燃性以限氧指数来看, PBI 为 48, Nomex 为 26, Durette 400 为 36, Kynol 为 29。

PBI 长丝是由含 2% LiCl 的 DMA 为溶剂的 25% 浓度原液,通过 50 孔纺丝板以干法纺丝,其长丝性质如下表。

	强度(g/d)	伸长(%)	起始弹性模量(g/d)	总纤度
未拉伸丝	1.7~2.3	115~138	44	400
拉伸丝	4.9~5.8	24~19	105~140	200

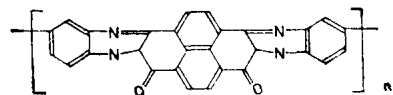
吸湿率(21°C,相对湿度 65%)极高,可达 13%,这种特性可有效地广泛地开辟用途,特别是可作为半透膜之用,尤其能在高温下显示其巨大作用。例如醋酸纤维素膜的透过性在 90°C 左右就失去作用,而 PBI 的这一特性却不完全消失,因此作反渗透压用空心纤维是非常有希望的。

根据美国空军实用评价,本纤维兼有耐摩擦性和高吸湿性的特征,因此能充分满足作为耐热耐燃服装的要求^[47]。另外,作为烧蚀材料也正在研究中^[48]。

但耐光性却极差,在太阳光下纤维强度和分子量显著下降,分子链断裂的量子收率低于 10^{-5} 。在太阳光波长区域因为具有强的吸收作用,所以容易受光氧化, Tinuvin 327 ($\lambda_{max} = 3550\text{\AA}$)是具有代表性的紫外线吸收剂,但也没有效果。如果采用遮屏波长为 4000~5000 \AA 的吸收剂虽然有效,但也不十分理想,所以非依靠不阻碍吸湿性、耐燃性的表面涂层不可^[49]。

另外, Wiff 等人^[50]虽然已调查了分子量分布与弹性模量和强度的关系,但还不能确认这种相互关系。

BBB 纤维和 PBI 相同,也是由 Celanese 公司发展的,它是由聚双-苯并咪唑-苯并菲绕啉的硫酸溶液按湿法纺丝制得的纤维,具有耐热性和耐光性均优良的特性。Berry 等人^[51]测定,发现硫酸溶液的凝固点下降,这表明聚合物在硫酸中显示出强的质子化。



(下转第 14 页)

耐热性高分子的动向

——以纤维为中心——

小沢周二

一、概 况

耐热性高分子材料是1960年开始工业化的。进展最快的为美国,然而其商业额要达到1000亿日元的水平还需十年时间(如表1)。日本还没有这样的预测资料,而且比美国推迟几年,规模只有它的1/3~1/5。从生产者来看,按材料的种类、制品形状等详细分类,其发展希望很大。而目前每种品种只有1~10亿日元/年的小规模生产。表4归纳了一般特性并加以说明。左列是有关资金力量、工艺技术力量;右列是有关销售力、合成技术能力。

表1 耐热性高分子的市场(美国)^[1]

年 份	1965	1970	1975	1980	1985
市场规模(万美元/年)	800	3700	8700	21900	37300
其中:聚间苯二甲酰间苯二胺(Nomex)	300	1800	4500	11200	17000
按形状分类(%)	模型制品		14	11	12
	涂料、粘合剂		5	4	5
	绝缘纸、薄膜		45	41	35
	电线用绝缘体		9	11	16
	纤维		24	29	27
层积材料、其他			3	4	5

注: 不包括后述的高模量纤维

发展时期虽有各种论述,但基本上是通过机器、设备的性能提高、以节省资源、节省能源和降低劳动强度。由于采用耐热性电气绝缘材料,使用同一规格的电动机,在十几年内变为非常小型、耐超负荷、延长电气设备的

寿命,并可节约钢材、铜线。耐热性纤维的实例很多,例如,洗衣店所使用的烫衣底布,为提高效率,使用高温水蒸汽,棉布使用一个月也不能维持,而芳族聚酰胺纤维织物却可以使用一年以上,材料的价格仅为棉布的10倍,不仅降低使用成本,而且资源的消费可缩减到1/10以下。

表2 耐热性高分子的市场

(美国,1975年)^[1]

按材料分类(%)

芳族聚酰胺(芳纶)	52
芳族聚酰亚胺	32
芳族聚酰胺亚胺	6
芳族聚硫醚	6
芳族聚砜	2
其他	2

表3 耐热性高分子的市场

(美国,1975年)^[1]

按用途分类(%)

电器、电子工业	40
航空、宇宙工业	5
化学工业	9
石油工业	3
办公用机械范围	3
机械部件范围	2
其他工业用途(包括衣料)	24
一般消费材料	5
	100

表4 使用的各种形态特点

纤维	薄膜	纸	成型树脂	弹性体	模压树脂	粘合剂	涂料
规整性、结晶性			(高分子结构)		非晶性、不规整性		
简单			(配合组成)		复杂		
大规模、连续			(生产规模)		少量、多品种		
大			(设备投资额)		小		
长			(制品寿命)		短		
少			(市场竞争)		多		
材料方向的			(企业方针)		市场方针		
原料经济性	}		(研究重点)		}	分子设计	配合技术
工艺经济性							
质量改进							
						商品开发	

二、耐热性意义

通常所谓的耐热性包含以下内容:

- a) 高温下尺寸大小无变化;
- b) 软化点、熔点高;
- c) 着火点、发火点高;
- d) 热分解温度高;
- e) 在高温下能保持一般特性;
- f) 长时期暴露在高温下,也能维持一般特性。

以织物在火焰中燃烧为例,棉和粘胶是立即着火,燃烧时烟少火焰高。锦纶和涤纶是熔融成洞,边燃边落下熔融物。酚醛系刚开始表现无变化,不久即碳化。芳纶系燃烧不久即有若干收缩,同时发生分解,离开燃烧的火焰即自然熄灭。酚醛系能耐瞬时高温,可是在200°C炉中一昼夜即显著劣化,而芳纶却几乎不劣化。因此,理想的耐热性高分子必须具备这两种特性。近年来,采用使芳纶中含有卤素化合物,磷化合物,或后加工进行浸渍处理的方法,以得到这种性能^[2]。

为使能在高温下保持一般特性,有必要控制分子链的运动,一般采用两种方法。

1) $T_{\alpha} = \Delta H_{\alpha} / \Delta S_{\alpha}$

上式为结晶熔融的相转移温度和热焓及

熵变化的关系式。耐热性高分子的熔点高于热分解温度的情况较多,尽管如此,软化点等和上式关系密切。当分子链具有较多的对称性、刚性或面结构时, ΔS_{α} 变小;为了增大分子链亲和力 ΔH_{α} , 引入了酰胺键、面结构,使耐热性得到改善。聚酰胺实例^[4]如表5所示。

表5 各种骨架的芳族聚酰胺的软化点和熔点

$\left[\text{HN} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \end{array} \text{NH} \text{---} \text{OC} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \end{array} \text{CO} \right]_n$	软化点 (°C)	熔点 (°C)
<i>o-m-p</i> (邻-间-对)		
<i>o-m</i>	260	300
<i>m-m</i>	270	430
<i>p-m</i>	300	470
<i>o-p</i>	260	300
<i>m-p</i>	290	470
<i>p-p</i>	520	600

2) 采用交联、交替结合的方法

这是广泛用于模压树脂的方法,成形后经化学反应能达到此目的。利用碳-碳双键的聚合、胺的加成反应、放射线交联、金属原子的配位交联、分子内缩聚环化和甲醛交联等方法。

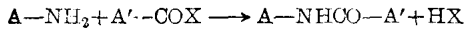
要使长时间暴露在高温下也保持一般特性,不仅是分子链而且侧链的高分子的热稳定性、化学稳定性也是很重要的。一般方法是在主链中不引入键能小的键,使氢原子数尽量减少。在必要的情况下,利用键能大的 sp^2 轨道性的 C-H 键等。环结构是利用 $(4n+2)\pi$ 电子系稳定的骨架。在环结构中,必要时置换基利用亲电子基团。

上述是耐热性的几个原则,详细可参照两本书著^[3]。

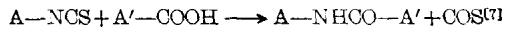
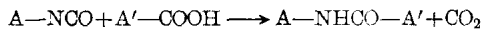
三、生成耐热性高分子的反应

工业上利用的实例较少,代表性的例子归纳整理如下^[5]。

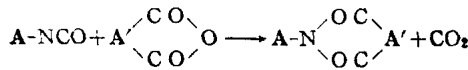
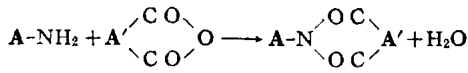
1) 聚酰胺



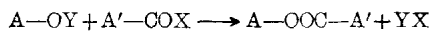
X: Cl, O ϕ , 其他^[6]



2) 聚酰亚胺

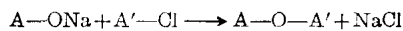
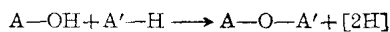


3) 聚酯

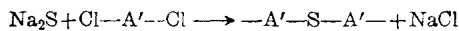


Y: H, Na, Ac; X: Cl, O ϕ

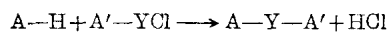
4) 聚醚



5) 多硫化物

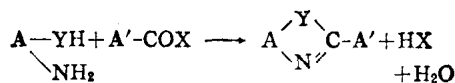


6) 聚酮、聚砜



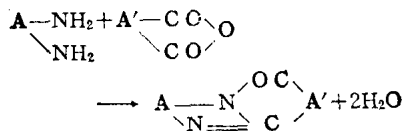
Y: -CO- 聚酮、-SO₂- 聚砜

7) 多偶氮

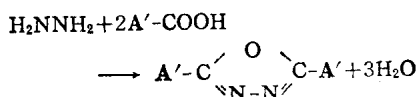


Y: -NH-, -O-, -S-; X: Cl, O ϕ

8) 聚咪唑吡咯酮



9) 聚 1, 3, 4-噁二唑



上述反应所使用的原料系统(A、A')较为有限,前已有叙述^[8]。

大多数耐热性高分子没有好的溶剂,而且熔点非常高。因而,用上述反应制得的高分子,采用一般成形加工方法受到限制。多数情况下,反应需分2~3阶段进行,而利用成形加工工序条件等方法是可取的。

四、耐热性纤维

日本的耐热性纤维已有10年以上的历史,但达到工业规模的却非常少,主要有以Nomex, Conex为代表的芳纶,以Kynol为代表的酚醛系,以Kermel为代表的芳族聚酰亚胺系。其中芳纶,尤其是间苯二甲酰间苯二胺系纤维是无色的材料。年产5000吨以上,为今后发展的主要方向。

关于耐热性纤维的最近专利已有报道^[9]。有关聚间苯二甲酰间苯二胺改善热稳定性、耐焰性、耐候性方面的公开专利很多。其耐候性从纤维的机械性能来看与常规的涤纶、锦纶没有多大差异,但实用上还存在泛黄的缺点。这个问题虽试用各种方法解析,但还没有完全解决^[11]。在前述难燃性的基础上再提出改善耐焰性的方案已进入实用阶段^[2]。

目前已发展的具有代表性的耐热性纤维的特点如附录表15所示。这些并未都已达到商业生产,但可认为是有实用意义的材料。最后介绍一下有关耐热性纤维的主要综述^[12]。

有关这些纤维的纺丝方法关系到工业技术,可参照松田的介绍^[13]。

五、高强度、高模量纤维

近年来芳纶系纤维问世的主要原因之一为具有20g/d以上的断裂强度和500g/d以上初始模量的优异性能。以聚对苯二甲酰对苯二胺、聚对苯甲酰胺为代表,虽然20年前就知道了,但因难以得到高聚合度和难溶性等而使处理困难,以致没有作深入研究。例如:特性粘度为6左右的这种聚合体溶解在浓硫酸中呈2~3%浓度时,几乎显示不出流动性,上述内容已有详细介绍^[29]。最近引人注目的是日本专利中报道的数据,于下文论述。

为得到附合上述要求的聚合物,就必须具备由酰胺键相连的以图1为骨架的结构。

该分子链的刚性和酰胺基的氢键被认为是具备在硫酸这样强的质子酸中容易形成高分子液晶的条件。纺丝液如能在适当的条件下凝固,所纺制的纤维就具有应有的高强度、高模量。再进行热处理(一般 400°C 以上)后,可使模量大幅度增大。在此骨架中,如加入 10% 克分子间苯撑基、双(4-苯撑)醚等,所得的纤维性质就大幅度下降。杜邦公司所研制的作为汽车轮胎帘线和树脂增强用的 Kevlar 是高聚合度的聚对苯二甲酰对苯二胺。最近令人担忧的是杜邦公司调查了这种聚合物最适宜的溶剂 HMPA $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}_3\}$, 用鼠进行长期吸入毒性试验时,发现有致癌

性^[31]。

用酯键结合的芳族环有 Carborundum 公司的成形树脂 Ekonol、Ekkcel, 在这以后,通过共聚等改性制得高模量纤维^[32]。杜邦公司制备了与 Kevlar 情况类似的,在轴向或平行轴方向具有伸直的刚性主链的聚酯共聚体。在熔态下形成液晶状,高速熔融纺丝后,从低温缓慢升温进行热处理,可制得比 Kevlar 性能优异的纤维^[33]。在 300°C 以上进行熔融纺丝,然后在特定的条件下直至熔点以下进行热处理,还存在很多困难。但是,以羧酸和酚这样的直接原料进行直接聚合,适用于高效率的熔融纺丝,这在今后还有很大的希望。

以前所研究的材料为芳族聚甲亚胺,易水解,在工业上没有适合的溶剂,作为纤维材料还没有进行充分的研究。

杜邦公司的 P. W. Morgan 制得了超过 Kevlar 的超高强、高模量纤维^[34]。下列反应

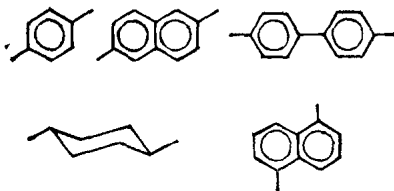
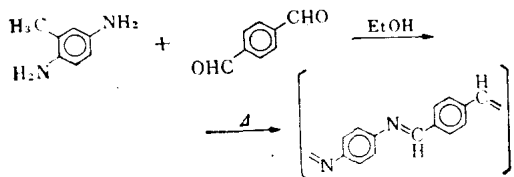


图 1

表 6 最近专利中出现的高强力、高模量纤维

聚合体的重复单元	强度 (g/d)	伸长 (%)	杨氏模量 (g/d)	文献
	12	1	900	32
	6.6 (3.4)	1.8 (4.7)	547 (527)	33
	7.3 (28) (44)	1.1 (3.2) (4.2)	916 (938) (1,118)	34
	22	4.9	370	36
	24	4.5	650	37
	25	—	1,820	38

中,先在常温下于乙醇中制得低聚物,分离后在挤出机中进行固相聚合,熔纺后进行热处理,制得的单纤维强度为 44 g/d, 杨氏模量为 1,118 g/d。耐水解性在实用上也不成为问题。上述聚酯所含的置换基中,采用了某种成份,使结晶性和熔点有所下降。



关于芳纶,东丽公司是以呋嗪为骨架共聚的聚对苯二甲酰对苯二胺,能制得耐挠曲和耐疲劳性优异的纤维^[35]。和取代呋嗪的挠曲性高的5%亚甲基链共聚的聚对苯二甲酰对苯二胺,其性质几乎没有变化^[36]。帝人公司提出了高效率地共聚3,4'-二氨基二苯基醚以制取聚对苯二甲酰对苯二胺方案。该聚合体可以完全不使用HMPA,仅采用不用硫酸的溶液聚合,均相湿法纺丝后,经高效热拉伸后,纤维具有Kevlar的一般特性^[37]。最近旭化成公司提出刚性骨架共聚体溶于硫酸中,以液晶状纺丝原液经干湿法纺丝后,一部分残余溶剂经少许拉伸,脱溶剂后热定型,制得具有与石墨纤维杨氏模数相类似的纤维^[38]。最近专利中出现的高强力、高模量纤维汇总于表6。

六、今后的方向

六十年代新纤维的发展是以特殊聚酰胺纤维为代表,如PA-4、Qiana、Nomex、Kermel、Conex等,其中尤以Kynol、Enkatherm、Durette等有机纤维的耐热性、耐焰性为重点。七十年代的研究中心却是纤维的极限强度、极限杨氏模数。作为工业材料的纤维革新正在兴起。从Kevlar开始,各种碳纤维、耐碱玻璃纤维、碳化硅纤维等,是人们初次提出的具有特种强度和刚性的新纤维。从这些纤维中选择一些,既牢而又比铝轻的材料,以达到

节省资源、节省能量的目的。

在此有必要再考虑一下纤维的强度和杨氏模量应提高到什么程度(表7)。从分子理论来看,强度只达到分子所持强度的1/10^[39]。而过去合成纤维的强度只达到1/20左右。为什么局限在1/10呢?不能成为1/5吗?肯定还有未知的残余部分。有关纤维的杨氏模量已达到分子刚性的区域^[39]。还有一个疑问是为何只有芳纶能成为这样的纤维?上述的刚性骨架,液晶纺丝液并不是主要的,采用拉伸取向也可得到同样好的性质。据报道,聚乙烯及聚缩醛已采用超拉伸技术^[29],假如价格更低的原料也能达到这样的纤维性能,那就可开辟广泛的应用途径,有利于进一步发展。

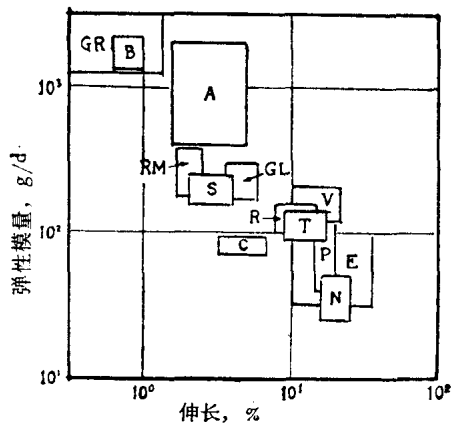


图2 各种工业用纤维的位置
(数据:化纤手册除外)

A—平行取向的芳纶 B—硼 C—棉 E—乙纶
GL—玻璃 GR—石墨 N—锦纶 P—丙纶
R—粘胶 RM—苧麻 S—钢 T—涤纶 V—维纶

表7 纤维的强度和杨氏模量^[38]

	强度 (g/d)		杨氏模量 (g/d)	
	理论	实际	理论	实际
乙纶	250	23	2,060	430
涤纶	200	10	950	150
锦纶66	215	10	1,780	50
P-取向芳纶	165	28	1,500	1,400

(参考文献 39 篇从略)

译自(日文)《高分子》1977年,第26卷,
第5期,第341~347页

(胡毓贤译 张礼钧校)

化学纤维的改性

上出健二 冈岛邦彦

一、前言

要改善目前市场上的纤维(主要是化纤)的缺点,可从发展具有新颖化学结构的新型纤维以及改善现有纤维部分性能等多方面着手。单从衣料用纤维来说,这几年中没有出现新纤维,多数仍是以老工艺生产纤维。衣料用纤维彻底改性的问题是引人注目的。

本文主要论述液晶纺丝纤维,纤维素有机溶剂纺丝以及超吸湿纤维的最近动向。

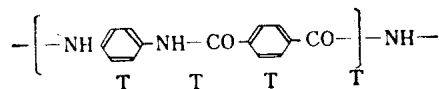
二、从耐热纤维到液晶纺丝纤维

从六十年代后半期到七十年代前半期出现了 Nomex、PBI、PBB、Kynol、MXD-6、Fiber B、Tenax、HT-4、PRD-49、Durette、Enkatherm、Kermel 等耐热纤维^[1]。最近苏联试制了高温气体过滤材料 Oxalon (聚噁二唑纤维)^[2]。根据最近发表的 PBI (聚苯并咪唑)纤维的性能来看^[3], PBI 是惟一的衣料用耐热纤维,具有耐焰性、无烟性、在 500°C 以下无毒气逸出,工艺程序与聚酯一样,并与棉具有高度的相似性。在 DMA 溶液中进行干纺,可作飞行服,1977 年底实验工厂试制,1978 年取得了样品。

1. 芳纶 (Aramid)

是全芳香族聚酰胺的总称,芳纶在大部分溶剂中能缔合,在 ClSO_3H (粉状盐)中能以分子状分散,光学偏光度 δ 大约为 1,分子在溶液中大致呈棒形,但无论是特性粘度^[7]


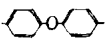



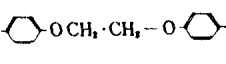
或是分子的惯性半径 $(S^2)_{LS}$ 都与棒形分子的计算值相一致^[4]。分子链如呈刚性,则它的溶液在二相分离时,浓相成为各向异性溶液。关于棒形高分子溶液相平衡理论,在 1956 年由 Flory 发表过^[5]。自高分子液晶发现以来,其理论很受人重视,流动双折射确定了芳纶分子的刚性^[6]。高分子液晶浆液能纺得高强度、高模数、低拉伸的纤维。液晶纺丝可说是在溶液中预先进行分子级的拉伸,而再由喷丝孔挤出成形,这与过去纺丝—拉伸的顺序相反。杜邦公司的 Kevlar 与过去的纤维 B 均属于同一类型。这就具有半干半湿纺丝法(空中喷丝法)的特点。Enka 公司的 Arenka^[7] 和 Kevlar 具有完全相同的化学结构和高次结构。最近杜邦公司的 Morgan 等^[8~10] 进行了关于聚 1,3-间苯二甲酰间苯二胺,聚 1,4-苯甲酰胺,聚 1,4-对苯二甲酰对苯二胺的合成及其液晶的详细报道。Kevlar 显示出高强度、高模数是由于在 Kevlar 的结晶状态中(即使在溶液状态中)分子构象完全呈 TTTT 型(T 是反式)^[11]。



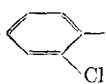

由于分子链被拉伸而对其内部转动带来影响。并必将促使键长和键角发生变化,这就是产生高模量的原因^[12]。Kovlar 高次结构的特点是结晶轴(或结晶面)沿着与纤维轴成直角的半径方向朝中心排列。杜邦公司的专利^[13],论述了把它的排列定量地表示出来而引出一个新的定义;侧晶序(LCO)和侧序(LO)。由电子衍射,暗视野电子显微镜观察

表1 液晶纺丝芳族聚酯纤维的物性

(括号内是热处理后的数字)

聚 合 体		物 性					
均	R ₁ *	R ₂ *	断裂强度 (g/d)	断裂伸长 (%)	初始模量 (g/d)	纤 度 (d)	X射线取向角 (°)
聚			2.6 (16.0)	3.4 (3.3)	142 (341)	— (—)	16 (17)
酯			5.0 (12.0)	3.1 (4.7)	189 (248)	— (—)	17 (—)
共	—Z—**		断裂强度 (g/d)	断裂伸长 (%)	初始模量 (g/d)	d	X射线取向角 (°)
聚			6.6 (30.4)	1.8 (4.7)	547 (527)	— (—)	21 (18)
酯			3.6 (10.0)	1.1 (3.3)	392 (381)	— (—)	13 (—)

* R₁R₂ 是 $-(O-R_1-O-C(=O)-R_2-C(=O))_n$ 中的成份

** —Z— 是共聚酯 $[(O-R_1-O-C(=O)-R_2-O-C(=O))_n + -Z-]$ 的成份, 其中 R₁ 是 , R₂ 是 

的结果; Kevlar 49 微细结构的模拟为“折迭层”^[14], 芳纶浓溶液显示了光学各向异性的特性, 杜邦专利已有所论述^[15]。

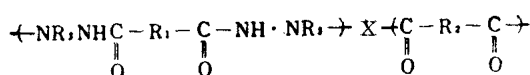
2. 全芳香聚酯

最近, 杜邦公司公开了有关全芳香聚酯在流动温度 200°C 以上时的熔融液晶纺丝专利^[16~19]。这些纤维具有高强度、高模量、高取向的特点: (1) 芳环被卤素或低级烷所取代。(2) 在芳环结构间引入了柔性基团, 使分子设计上兼有刚柔性。(3) 由于液晶纺丝, 纤维经过热处理, 使成为高分子量。芳纶也同此理^[20]。热处理后的纤维强度要增加 50% 以上。表 1 为代表性的液晶纺丝纤维的主要物性。表中的 R₂ 和 Z 基的测定代表柔性基(在有共聚合体成分的情况下)。由于热-光学的试验法应用了交叉偏振器, 熔体的光学各向异性的测定, 可按透光强度的变化对温度作图而获得。

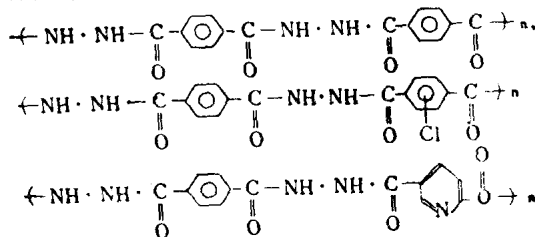
3. 聚酰胺

芳族聚酰胺由对应的胺类和二醛类合成

而得, 根据杜邦专利; 由



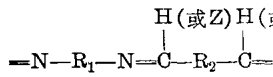
的重复单元构成了芳族聚酰胺, 在有机溶剂/水中形成了光学的各向异性原液。以稀酸性溶液作为凝固浴, 未经拉伸而纺成的纤维具有高结晶取向、高强度、高模量的性能。



上式均为芳族聚酰胺、氢氧化四乙铵、二乙胺、哌啶等水的混合溶剂, 能促使液晶的形成。聚合物和溶剂的相互作用对形成各向异性的原液有强烈的影响。顺便指出, 孟山都公司的 X-500(芳族聚酰胺酰胺纤维)的二甲基亚砷(DMSO)溶液不能形成各向异性的溶液^[23]。

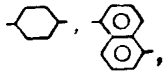
4. 聚甲亚胺

由芳族二醛和芳族二胺合成而得^[24]。芳族甲亚胺也能形成光学的各向异性熔体^[25]，流动温度是 175~370°C，一般结构式为：

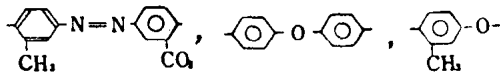


由甲亚胺的各向异性的熔融纺丝而得的纤维特性如表 2 所示。

表 2 中 R₁ 是



R₂ 是



而且，这些残基也可作为全芳香聚酰胺的共聚合体成份，芳纶全芳香聚酯在热处理后，分子量增加，取向性也增加。

5. 纤维素的衍生物

纤维素是无支链的立体规则性高分子，由初始原料的多种衍生物所合成。而且，因为纤维素具有再生的可能性，所以资源是无穷尽的，价格也必然比合成高分子低，这也意味着对纤维素有重新估价的必要。木材的确是“大自然太阳能的化学工厂”^[26]。预料 1977~1982 年需要的高湿模数的粘胶，将以

每年 15~20% 的速度增长。市场上的纤维素纤维强度最高只达 3~4 g/d，由于纤维素的力学正切损失 ($\tan \delta$) 很小，如它的强度有所增强，则在工业用材的领域中，将被广泛地应用。根据最近对溶液物性系统的研究表明^[27~29]，纤维素分子的刚性远比乙烯型高分子强得多。现在一般认为纤维素也是富有挠曲性的分子^[30]。如前所述，如果分子链刚直，即有形成液晶的可能性^[31]。事实上，纤维素醚和酯类，在特定的溶剂中能溶解，而形成光学各向异性，故纺得的纤维强度高^[32]。根据对稀溶液物性的分析^[27]，确证分子的挠曲性随着溶剂的种类而大有不同。

根据杜邦专利^[32]，产生液晶的必须条件为：1) 置换度在 1 以上；2) 形成原液的聚合物浓度为 15% (重量) 以上。聚合物因和溶剂相组合而显示各向异性的例子是：乙氰纤维素/DMSO，硫酸纤维素/水，乙基纤维素/甲基氯，三醋酸纤维素/三氟醋酸等。所用各种溶剂均是或大或小的氢键裂解剂。由此可见，纤维素的衍生物和溶剂的相互作用和氢键的平衡是决定形成液晶的因素。由此制得的纤维物性如表 3 所示。把三醋酸纤维素的液晶纺成的纤维进行碱化，能得到强度 10.8 g/d，伸长 7.8%，初始模量为 784 g/d 的纤维，这是按 Fortisam 式改良的液晶法。

表 2 聚甲亚胺液晶纺丝纤维的物性

聚合体		物性				
R ₁ *	R ₂ *	断裂强度 (g/d)	断裂伸长 (%)	初始模量 (g/d)	纤度 (d)	X 射线取向角 (°)
		7.3 (28.0)	1.1 (3.2)	916 (936)	20.0 (4.3)	— (—)
		7.4 (15.3)	1.3 (1.9)	683 (844)	10.9 (11.9)	22 (10)

括号内是热处理后的数字

* R₁, R₂ 为 $\text{--N--R}_1\text{--N--}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{--R}_2\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{--}$

表3 纤维素纤维衍生物液晶纺丝的物理性质

聚合物	溶剂	聚合物浓度 (重量%)	物理性质				
			断裂强度 (g/d)	断裂伸长 (%)	初始模量 (g/d)	纤度 (d)	X射线取向角 (°)
乙基纤维素	氯甲基/甲醇	52.5	3.9	5.6	12.2	5.0	35
羟乙基纤维素	氯仿	48.0	3.5	6.6	71.0	—	34
三醋酸纤维素	三氟醋酸/氯甲基	36.0	5.0	4.9	149	7.4	40
		30.0	7.1	9.9	121	(4.9)	38

6. 碳纤维

联合碳化物公司公开了碳纤维的液晶纺丝法。在纺丝温度下, 100~200 泊的沥青是在 40~90% 中间相(液晶)区域内进行纺丝。这说明液晶纺丝法已能扩大到无机纤维的范围中去。

三、纤维素纤维的有机溶剂纺丝

市场上的纤维素纤维是在浓碱性的水溶液中湿纺制得的, 这时纤维素以金属络合体的形式溶解在水中, 在纺丝后加工工序中要消耗大量的水(1 吨丝要用 10³ 吨水), 在排出的水中还含有金属离子, 因生产过程是敞开进行的, 所以排气也有了问题。如能在密闭系统内进行干法或湿法纺丝, 应可改善这些缺点。关于纤维素的有机溶剂纺丝, 1977 年美国化学学会刊物上已发表过^[34], 发现很多可溶解纤维素的有机溶剂。但是纤维素在这些溶剂中以原来形状溶解却几乎没有。在 DMSO-多聚甲醛(PF)系中, 纤维素是以羟甲基纤维素的形式溶解其中^[36, 37]。而在二甲基甲酰胺(DMF)-氯吡啶中, 纤维素是以三氯化物的形式溶解^[38, 39]。在 DMSO-氯代三乙胺中, 纤维素也是以一氯化物而存在, 并与溶剂形成络合物^[40]。在这些体系中, 由于溶剂和纤维素的衍生物强烈地结合, 而使溶液很稳定。应用 DMSO-PF 系的纤维素干纺的专利, 由 Rhône Poulenc 公司公开了^[41], (从该溶液形

成原纤的报道, Estes 等人发表^[42])。这是将 6~8 重量% 的纤维素原液在 100°C 的惰性气/氨(还有水蒸汽)的混合气体中, 挤出卷取后水洗的方法。在美国 DMF/PF 法是以 IIT Royonier 公司为中心, 从 1976 年开始进行了研究。用纤维素过滤的方法不难将溶剂回收^[37]。按上述专利^[41]制得的纤维是 150 dT/48 根长丝, 其强度为 17g/Tex, 伸长为 20% (相对湿度 65%, 20°C)。关于从纤维素的胍溶液中纺丝的方法已由国际 Plytex 公司专利公开^[43]。溶剂的成份有某些优点, 但工业化却没有前途。用 DMSO/NO₂^[45] 和 DMF/NO₂ 法能制得棉型手感的纤维^[44]。但是, 溶剂回收很不经济, 也有些专家用 DMF/氯代-吡啶系的溶液为凝固浴, 试行湿法纺丝, 制成优于粘胶、铜铵纤维的纤维^[39]。纤维的截面为圆形的皮芯型, 其结晶是纤维素 II 型。该范围的研究如能不断地积累提高, 可能会出现具有新物性的纤维素纤维。

新建厂必须具备下列条件: (1) 能利用低 α - 浆粕; (2) 非磺化工艺, 非水系统; (3) 干纺; (4) 比市售的粘胶制品的纤维素分子量高; (5) 投资经济。

四、吸湿性纤维

1. 超吸湿性纤维

非晶质的纤维, 分子中含有一定的亲水基, 故具有吸水性, 美国北卡罗连那州立大学的研究机构, 发现了能吸自重 30 倍水的棉接