

# 聚酰亚胺纤维研究进展及应用

周 琦

(九江学院,江西 九江 332000)

**摘要:**聚酰亚胺纤维是一种新型高性能有机纤维,因其高强高模、低介电、耐高低温、耐辐射和阻燃等性能,市场前景广阔。综述了聚酰亚胺的研究进展、纤维的制备、纤维的性能与改性方法以及纤维的应用,对其发展趋势进行了展望。

**关键词:**聚酰胺纤维;制备;改性;应用;研究进展

中图分类号:TS154

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2021)05-0006-03

聚酰亚胺是分子链主链含有刚性酰亚胺环的高分子,其分子结构中苯环与酰亚胺形成类似梯形结构,分子间作用力较强,具有高强高模、耐高低温、阻燃等特性,它在环保、增强、防护、纺织服装等领域中应用广泛。20世纪60年代聚酰亚胺纤维面世,但当时的生产成本高、技术不发达,限制了其发展。直到20世纪末,随着合成方法和纺丝技术的进步,以及某些特殊领域的需要,研究者们又积极投入到聚酰亚胺纤维的研究中。聚酰亚胺的高性能决定了与其相关的研究具有重要的价值。综述了聚酰亚胺的研究进展及应用,同时对其发展趋势进行展望,以期为后续研究提供参考。

## 1 聚酰亚胺纤维研究现状

20世纪60年代,美国杜邦公司初步研制和开发了聚酰亚胺纤维,但并未完成其产业化生产<sup>[1-2]</sup>,仍需进行深入研究,以取得技术突破。法国Phone-Poulenc公司和法国Kermel公司均研发并生产出了不燃、受热不收缩的阻燃聚酰亚胺纤维。20世纪80年代,奥地利Lenzing公司采用一步法生产工艺,研发并成功生产出了最早实现商业化的聚酰亚胺纤维P84,其生产出的纤维规格种类繁多。20世纪90年代,俄罗斯成功研发了一系列高性能聚酰亚胺纤维,其中的高强高模品种纤维的综合性能优于对位芳纶纤维,具有重要的应用价值。

同时期国内研究者也投入到聚酰亚胺纤维的研究中,但几乎止步于实验室研究阶段。近年来,随着生产工艺的进步和相关研究的成熟,加速了国内聚酰亚胺纤维的工业化进程。2010年长春应化所联合长春高

琦聚酰亚胺材料有限公司,研发并规模化生产出了耐热型聚酰亚胺纤维。2013年北京化工大学和江苏先诺新材料科技有限公司校企合作,实现了年产30t规模的高性能聚酰亚胺纤维生产线,开发了多种高强高模聚酰亚胺纤维产品,并向市场推广,其拉伸强度高于3.5 GPa,模量高于150 GPa。同时,研究者利用高强高模型聚酰亚胺纤维产品独有的高性能优势,拓展其在高强材料、耐辐射材料和防护材料等领域的应用开发<sup>[3]</sup>。2017年,四川大学和科聚新材校企合作,研发并生产出高强度聚酰亚胺纤维。

## 2 聚酰亚胺纤维的制备

### 2.1 合成工艺

经过几十年的研究,当前合成聚酰亚胺的工艺已相对成熟。主要有两种工艺,一种是在聚合过程中形成聚酰亚胺环结构,另一种是用带酰亚胺环结构的单体缩聚制取聚酰亚胺。当前,第一种工艺被多数生产企业采用,按照实现合成聚酰亚胺的步骤数划分,可分为一步法和二步法。一步法是在特定的高沸点酚类溶剂中,把二胺和二酐2种单体加热至所需温度150~250℃,即可直接生成聚酰亚胺。该合成工艺的优点是可以直接获取纺丝浆液,有利于后续进行纺丝工艺操作;缺点是聚酰亚胺仅能溶解于毒性较大的高沸点酚类溶剂,这类溶剂对人体和环境具有严重的危害性,考虑到环境污染和人体健康等问题,一步法不宜规模化生产。二步法是把二胺和二酐2种单体置于非质子极性溶剂中处理,使溶液进行低温缩聚,得到聚酰胺酸溶液,再进行去溶剂处理后,进行高温环化处理,得到聚酰亚胺。该工艺的优点是对基础原料单体和溶剂的要求均不高,适合绝大多数结构的聚酰亚胺,且溶剂易回收,减少资源浪费,毒性较小,较环保;缺点是在合成

收稿日期:2020-12-22

作者简介:周 琦(1993-),女,助教,硕士,主要研究方向:服装舒适性与人体工程,E-mail:1078655090@qq.com。

过程中,有多个过程微结构较难控制,纤维内部会形成微孔等缺陷,削弱了纤维的力学性能<sup>[4]</sup>。

## 2.2 纺丝工艺

### 2.2.1 干法纺丝

聚酰亚胺纤维的特殊分子结构使得可溶且可纺的聚酰亚胺纤维很难规模化合成,聚酰胺酸的干法纺丝是制备聚酰亚胺纤维较有效的途径。通常先制取获得聚酰胺酸纺丝液,纺丝成形后得到的前驱体纤维再通过环化过程转化为聚酰亚胺纤维。干法纺丝的优点是没有凝固浴存在,相对高效与环保;缺点是纺丝过程及后处理均对纤维最终的性能造成不利的影响。在聚酰亚胺纤维研究早期,企业生产时大多采用干法纺丝工艺。Lenzing 公司研发并投产的聚酰亚胺纤维 P84 即由干法纺丝工艺制成<sup>[5-6]</sup>。

### 2.2.2 湿法纺丝

湿法纺丝的纺丝液由喷丝板进入凝固浴,并析出形成纤维,纤维亚胺化后在 290 ℃的高温环境下进行热拉伸处理,即制得聚酰亚胺纤维<sup>[7]</sup>。湿法纺丝的缺点是所需的制取及配套等设备较多,占用空间较大、生产流程长、纺丝速度受限制、生产成本较高。后期研究者通过对原料单体结构调整及纺丝工艺优化等各方面研究,促进了湿法纺丝工艺的不断发展。干法纺丝与湿法纺丝制备聚酰亚胺纤维均存在缺陷,尽管湿法纺丝不可避免地存在生产流程长、溶剂损耗大、造成环境污染等问题,但由于目前国内外生产聚酰亚胺纤维工艺技术有限,国内普遍采用湿法纺丝工艺生产聚酰亚胺纤维。

### 2.2.3 干—湿法纺丝

干—湿法纺丝工艺汲取了干法纺丝和湿法纺丝的特点。除此之外,其较突出的优点是能较有效地控制纤维的结构形成过程。美国 NASA 公司采用干—湿法纺丝工艺,使用恰当的溶剂与凝固浴,制取获得了 BTDA 和 ODA 共聚的聚酰亚胺纤维<sup>[8-9]</sup>。

## 3 聚酰亚胺纤维的性能

### 3.1 热稳定性

聚酰亚胺纤维的分解温度约 500 ℃,即使在 250 ℃高温条件下连续使用,也不会发生物理降解。其中的联苯型聚酰亚胺热分解温度更高达 600 ℃,是聚合物中热稳定性高的典型代表<sup>[10]</sup>。

### 3.2 理化性能

聚酰亚胺分子的结构特点,使得聚酰亚胺纤维与

其他高性能纤维相比,具有更高的强度和模量。表 1 为联苯型聚酰亚胺纤维与常见高性能纤维机械性能的比较。

表 1 高性能纤维机械性能

性 能	拉伸强度 /GPa	模 量 /GPa	延 伸 率 /%
联苯型聚酰亚胺纤维	3.1	271	2.0
Kevlar	2.7	120	2.5
对位芳纶	0.6	10	20.0
PBO	5.8	178	3.5

由于聚酰亚胺高分子链中含有大量酰亚胺环,也没有活性基团,而且玻璃化温度高,使得染料难以附着,导致聚酰亚胺纤维染色性差。聚酰亚胺纤维耐酸性能较好,但其不耐碱,在碱性环境下容易发生水解。聚酰亚胺纤维的耐辐射性远优于其他纤维,即使被  $1 \times 10^{10}$  rad 快电子剂量照射后,强度仍能保持 90%。另外,聚酰亚胺纤维具有良好的耐低温性能和较好的介电性能,将其置于 -269 ℃液氦中,仍不易脆裂,介电常数在 3.4 左右<sup>[11]</sup>。

## 4 聚酰亚胺纤维的改性研究

### 4.1 纤维的柔软性改性

由于聚酰亚胺分子主链上的苯环密度相对较大,使得聚酰亚胺纤维分子间具有较强的作用力,所以聚酰亚胺纤维具有优异的机械力学和热学性能。但由于其过于刚性的结构,导致纤维脆性增加,纤维间勾结强度下降,不利于纤维后期织造,这也是限制聚酰亚胺纤维应用的一个关键因素。目前主要有两种途径可以有效改善纤维的柔软性,第一种是在聚酰亚胺分子主链中引入柔性基团,第二种是在其分子链中引入柔性基团侧甲基。这两种改善纤维柔软性的途径均有相关研究者经过具体试验研究,成功改善了聚酰亚胺纤维的柔软性,提高了纤维的可织造性,为聚酰亚胺纤维进行更好的应用开发提供了借鉴。

### 4.2 低温等离子体改性

低温等离子体改性是在聚酰亚胺材料表面 100 nm 厚度范围内操作,这种纤维改性处理,不会降低纤维的力学性能,是在不影响纤维自身优良性能的前提下,对纤维表面性能进行改善。孙依冉等研究发现,聚酰亚胺纤维经过 25 Pa 压强、130 W 功率的低温空气等离子体处理 240 s 后聚酰亚胺纤维的亲水性得到明显的改善,并且强力损失相对较小。这些对低温等离子体改性研究促进了国产聚酰亚胺纤维的广泛应用。

### 4.3 复合法改性

已有研究者以聚酰亚胺纤维为增强体,其他材料为基体,通过复合法对聚酰亚胺纤维进行改性处理。Yang等将碳纳米管接枝在聚酰亚胺纤维表面,改善聚酰亚胺纤维与其他材料间的结合力。李爽等在聚酰亚胺纤维表面对其镀铜,成功制备了导电性良好的聚酰亚胺纤维。张鑫等通过引入导电物质聚苯胺的方法,制备的复合纤维,具有优良的力学性能、热尺寸稳定性和良好的导电性能,采用该复合法制备的导电聚酰亚胺纤维质量轻,能更好地应用于轻质传导器和抗静电织物等领域<sup>[12]</sup>。

## 5 聚酰亚胺纤维的应用与发展建议

### 5.1 聚酰亚胺纤维的应用

#### 5.1.1 环保领域

聚酰亚胺纤维作为高温除尘过滤材料是其在环保领域的典型应用。由于聚酰亚胺纤维可纺丝形成非常高的表面体积系数,这为其捕获尘粒提供条件,提高了尘粒过滤效率。再加上聚酰亚胺具有优良的耐热性,使得聚酰亚胺成为目前最佳的高温过滤材料。同时,随着人们对环保领域的日趋重视,聚酰亚胺纤维过滤材料具有可观的市场前景。

#### 5.1.2 增强与防护领域

聚酰亚胺纤维凭借高强高模、耐腐蚀、耐高温、阻燃等优异的理化性能,广泛应用于核能工业、航空航天、国防军工等领域。在航天航空领域,聚酰亚胺纤维可用于制造航天器的轻质电缆护套等。聚酰亚胺纤维纸可作为基材复合制成蜂窝结构材料,用于飞机机翼和机舱门衬板、顶棚、隔墙等。

#### 5.1.3 纺织服装领域

聚酰亚胺纤维具有保温隔热等优良性能,近年来已从特种防护领域延伸至民用纺织服装领域。如将聚酰亚胺纤维与其他原料混纺,设计秋冬季服装产品;将聚酰亚胺纤维气凝胶膜用作日常防护口罩的过滤层等。

### 5.2 聚酰亚胺纤维的发展建议

#### 5.2.1 尽快实现聚酰亚胺纤维的产业化

当前国内高技术产业对聚酰亚胺纤维的需求日趋迫切,实现聚酰亚胺纤维的产业化迫在眉睫。这一方面需要国家有关部门从政策上鼓励和支持研究者对高性能聚酰亚胺纤维的研究;另一方面,需要相关研究机

构研究者积极地投入到聚酰亚胺纤维的研发中,积极创新,突破聚酰亚胺纤维生产工艺技术壁垒,并逐步实现产业化生产。

#### 5.2.2 完善聚酰亚胺纤维关键性工艺技术

鉴于当前国内聚酰亚胺纤维的生产成本、产量以及高新产业对高性能纤维的需求等多方面考虑,我国需不断改进、完善关键性工艺技术,积极开发用于稳定生产聚酰亚胺纤维的原材料,加强技术创新等,为聚酰亚胺纤维产业化提供坚实的基础,为生产提供成熟的关键性技术,推动我国高技术产业升级。

#### 5.2.3 推动聚酰亚胺纤维终端应用市场发展

进一步推动聚酰亚胺在高强度、高温等领域的应用,对我国在国防军工、航空航天等关键应用领域的科学发展具有重要的意义,也将有利于高性能纤维领域整体产品结构调整和效益优化升级,在国内市场占据稳固地位。

## 6 结语

聚酰亚胺纤维因其高强高模、耐高低温、阻燃等性能,广泛应用于环保、防护和纺织服装等领域。从国内高新技术产业对聚酰亚胺纤维的需求以及聚酰亚胺纤维自身发展考虑,需尽快实现聚酰亚胺纤维的产业化、完善关键性工艺技术以及推动其终端应用市场发展。利用聚酰亚胺纤维本身的优势,结合不同领域对产品的需求,可对其进行进一步改性研究。

## 参考文献:

- [1] 张清华,陈大俊,张春华,等.聚酰亚胺高性能纤维研究进展[J].高科技纤维与应用,2002,27(5): 11—14.
- [2] 常晶著,牛鸿庆,武德珍.聚酰亚胺纤维的研究进展[J].高分子通报,2017,(3): 19—26.
- [3] 汪家铭.聚酰亚胺纤维发展概况与应用前景[J].石油化工技术与经济,2011,27(4): 58—62.
- [4] 吕佳滨,王锐.聚酰亚胺纤维结构、性能及其应用[J].高科技纤维与应用,2016,41(5): 23—26.
- [5] 王士华,苗岭,陈桃,等.干法纺聚酰亚胺纤维生产技术的研发[J].高技术纤维与应用,2013,8(4): 54—55.
- [6] 雷瑞.高性能聚酰亚胺纤维研究进展[J].合成纤维工业,2014,37(3): 53—55.
- [7] 张清华,陈大俊,丁孟贤.聚酰亚胺纤维[J].高分子通报,2001,(5): 66—72.

(下转第 40 页)