

特约专栏

聚酰亚胺纤维制备及应用

董杰, 王士华, 徐圆, 夏清明, 张清华

(东华大学材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘要: 聚酰亚胺是指分子主链中含有酰亚胺环的一类聚合物材料, 这种高度共轭的主链结构赋予了聚酰亚胺纤维优异的力学性能, 较高的耐热氧化稳定性、耐溶剂腐蚀性能等, 在航空航天、环境保护等领域具有广阔的应用前景。由于聚酰亚胺加工过程中的基础问题尚未攻克, 影响了这类高性能纤维的发展和利用。高新材料发展的需要、聚酰亚胺化学结构的多设计性和合成技术的改进以及纺丝技术的进步促进了聚酰亚胺纤维的发展, 通过大分子结构设计和聚集态结构的调控, 可以得到不同化学结构的高强高模、耐高温、耐辐射特性的聚酰亚胺纤维。主要概述了聚酰亚胺纤维的性能、制备方法及应用领域, 并对近年来国内外最新研究进展和产业化情况进行了介绍。

关键词: 聚酰亚胺纤维; 合成及纺丝工艺; 高强高模; 耐高温

中图分类号: TQ342.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)10-0014-07

Preparation and Application of Polyimide Fibers

DONG Jie, WANG Shihua, XU Yuan, XIA Qingming, ZHANG Qinghua

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Polyimide is a class of polymers containing the imide ring in the main chains. This unique conjugation structure endows the polyimide fibers with many useful properties, such as excellent mechanical properties, outstanding thermal and thermooxidative stabilities and chemical resistance. Therefore, the high performance fibers will be extensively used in many areas, such as aeronautics and astronautics, environmental protection, etc. However, most of the polyimides have high melting or softening temperatures, resulting in a poor solubility in most organic solvents, which have restrict their preparation and application. The improvements of design of various chemical structures and synthesis technology enhance their performances such as high-strength and high-modulus, thermo-stability and radiation-resistant. Spinning technology and further progress of macromolecular aggregation on the fibers motivate the rapid development of the high performance fibers. In this review, we give an overview of the excellent performances, preparation and applications of polyimide fibers. Moreover, the recent achievements and industrialization progress of the fibers are introduced.

Key words: polyimide fiber; synthesis and spinning process; high strength and high modulus; resistance to high temperature

1 前言

近年来高科技产业的兴起如大型航空航天器材、尖端武器装备、海洋开发、医疗及环境保护等, 在很大程度上得益于高性能材料的支撑, 也从另一个方面促进了这类材料的快速发展, 尤其是高性能纤维材料。经过近几十年的快速发展, 目前已商品化的有机高性能纤维材料包括超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维, 代表性产

品为荷兰 DSM 公司的 Dyneema, 强度和模量分别能达到 3.7 GPa 和 132 GPa, 美国 Allied-Signal 公司的 Spectra 1000^[1], 其强度和模量分别能达到 3.0 GPa、116 GPa; 芳香族聚酰胺纤维, 如美国杜邦公司生产的 Kevlar 系列纤维, 其中 Kevlar 49 纤维拉伸强度和模量分别可达到 2.7 GPa 和 124 GPa; 芳香族杂环聚合物纤维, 代表性产品为日本东洋纺公司注册牌号为 Zylon PBO 纤维^[2], 经高倍拉伸及热处理之后, PBO 纤维的强度和模量可分别达到 5.8 GPa 和 180 GPa; 此外还有 Akzo Nobel 公司近年来开发的“M5”纤维(现为美国 Magellan Systems International 公司生产), 这些高性能纤维在尖端领域发挥了重要作用。在开发这些高性能品种纤维的过程中, 通过不断地完善工艺, 优化条件, 积累了制备高性能纤维的典型工艺, 为当今开发更先进的高技术纤

收稿日期: 2012-04-01

基金项目: 国家自然科学基金(50873021), 上海市曙光计划(09SG30)

作者简介: 董杰, 男, 1985年生, 博士研究生

通信作者: 张清华, 男, 1970年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2012.10.03

维工艺过程, 包括纺丝原液的制备、原丝纺制工艺和形态控制及后处理等工艺, 提供了坚实的理论基础和实践经验。

聚酰亚胺纤维作为高技术纤维的一个品种, 它不仅具有较高的强度和模量, 而且耐化学腐蚀性、热氧化稳定性和耐辐射性能十分优越, 使得该纤维在恶劣的工作环境中具有比其它高技术聚合物纤维更大的优势。我国相关部门已充分意识到大力发展聚酰亚胺纤维的重要性。2009 年 4 月出台的《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, 加速实现碳纤维、聚酰亚胺纤维等高新技术纤维的产业化”。2009 年国家发改委、商务部、财政部联合发布的《关于发布鼓励进口技术和产品目录的通知》中(1926 号文件), 将“聚酰亚胺耐高温纤维成套装备的设计制造技术”(A151)和“聚酰亚胺耐高温纤维成套装备”(B62)列为国家鼓励引进的先进技术和重要装备。2010 颁布的《纺织工业“十二五”科技进步纲要》中要求“耐高温聚酰亚胺纤维产业化”。因此, 聚酰亚胺纤维

已成为国家拟大力发展的新兴产业之一。

2 聚酰亚胺纤维的基本特性

聚酰亚胺高度共轭的分子链结构, 赋予聚酰亚胺纤维具有高强高模的特性, 表 1 为聚酰亚胺纤维与其他产业化高性能纤维机械性能的比较^[1,3]。从表 1 可见, 联苯结构的聚酰亚胺纤维强度和模量高于 Kevlar 系列芳香族聚酰胺纤维, 而含嘧啶单元结构的聚酰亚胺纤维的强度和模量与 PBO 纤维相当。聚酰亚胺纤维的具有突出的耐热性能, 对于全芳香族的聚酰亚胺纤维, 其起始分解温度一般都在 500 °C 左右, 热氧化稳定性十分优越, 其膨胀系数较小($\sim 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)。聚酰亚胺还具有优异耐酸碱腐蚀性和耐辐照性能, 经 10^{-8} Gy 快电子辐照后其强度保持率仍为 90%。极限氧指数高, 是一种良好的阻热阻燃材料。普通商品化的聚酰亚胺纤维的相对介电常数大多在 3.4 ~ 3.6 之间, 通过改性, 引入氟、大的侧基等可得到相对介电常数在 2.5 ~ 3.0、介电损耗在 10^{-3} 的聚酰亚胺材料^[6]。

表 1 聚酰亚胺纤维与其它高性能纤维机械性能的比较

Table 1 Comparison of mechanical properties polyimide fibers and high performance fiber

Fiber name	Density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Tensile strength/GPa	Tensile modulus/GPa	Fracture elongation/%	LOI
Carbon fiber T300	1.80	3.5	230	1.5	—
Kevlar49	1.45	2.9	124	2.8	29
Armos	1.44	4.5 ~ 5.5	145	2.8 ~ 4.0	42
PBO	1.59	4.8 ~ 5.8	211 ~ 280	2.5	68
PI fiber(biphenyl structure)	1.44	3.1	128	2	40
PI fiber(pyrimidine structure)	1.45	5.2	280	2	35

Note: PI fibers data from references[4 ~ 5], other fibers data from 《technical handbook of commercial products》

聚酰亚胺纤维的研究工作已经进行了几十年的时间, 却没有像 Kevlar 纤维那样得到快速的发展, 商品化的品种很少, 其应用优势也一直局限在耐高温、耐辐射等领域, 机械性能远未达到其本身结构所决定的应有水平。近年来, 随着航空航天等高科技领域对高性能纤维的巨大需求, 聚酰亚胺合成方法和纺丝技术不断优化, 聚酰亚胺分子结构的设计、原丝形态控制技术进步较快, 高性能聚酰亚胺纤维的开发正迎来一个新的发展机遇。

3 聚酰亚胺纤维制备技术发展状况

聚酰亚胺品种繁多、形式多样, 在合成上具有多种途径, 可以根据各种应用目的进行选择, 这种合成上的易变性也是其它高分子材料难以具备的。目前聚酰亚胺纤维可以通过前驱体聚酰胺酸由两步法制备或通过聚酰亚胺经一步法直接制备, 它们可通过四酸二酐和二胺、四酸的二元酯和二胺、二酐和二异氰酸酯、带酰亚胺环的单体等缩聚而成。

有关聚酰亚胺纤维的最早报道见于 1965 年^[7], 以

均苯四甲酸酐(PMDA)和 4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)在 DMF 中合成聚酰胺酸, 以水为凝固浴经湿法纺丝得到聚酰胺酸纤维, 初生纤维经环化和拉伸得到的聚酰亚胺纤维的断裂强度 97.02 GPa, 初始模量为 3.9 GPa。Galasso^[8]等在 20 世纪 70 年代对两步法湿纺聚酰亚胺纤维做了大量的工作, 他们报道了以 N, N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)或者两者混合为溶剂, 以乙醇等为凝固浴湿法纺制聚酰胺酸纤维, 经真空干燥后在 250 ~ 300 °C 下热环化处理即得到聚酰亚胺纤维。Goel^[9]等人采用 PMDA 和 MDA 在 N, N-二甲基乙酰胺(DMAc)中聚合成聚酰胺酸, 湿纺得到聚酰胺酸纤维, 经化学环化处理和热拉伸得到了聚酰亚胺纤维, 拉伸强度达到 0.3 GPa, 他们发现, 在纤维断面存在大量孔洞, 这可能是纤维力学性能不佳的主要原因。日本帝人公司^[3]在 NMP 中合成聚酰胺酸溶液, 采用干喷湿纺工艺, 选用水/NMP 的混合液为凝固浴, 经过一定倍率的初拉伸后再进行化学酰亚胺化, 高温热处理后, 纤维的抗张强度和初始模量分别达到 2.2 GPa 和 145 GPa。

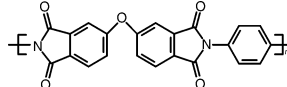
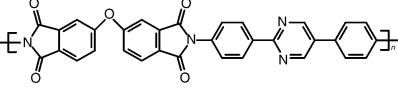
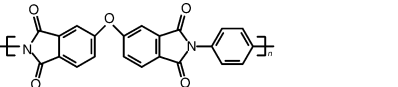
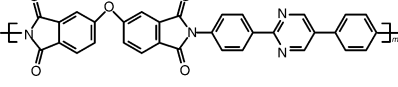
以上以聚酰胺酸为纺丝溶液的两步法得到的初生纤维,在纤维环化过程中会产生微量水等,从而在纤维内部产生微孔等缺陷,直接给纤维机械性能带来影响。与两步法不同,一步法纺制聚酰亚胺纤维是以聚酰亚胺溶液为纺丝浆液,初生纤维就是聚酰亚胺纤维,因此该方法没有酰亚胺化的工序。可溶性聚酰亚胺溶液一般采用酚类(如间甲酚、对氯酚、间氯酚等)为溶剂,以醇类(如甲醇、乙醇、乙二醇等)或醇与水的混合物为凝固浴,湿法或干喷-湿法纺制聚酰亚胺纤维,纤维经初步拉伸后有一定的强度,去除溶剂后,进行热拉伸和热处理(300~500℃),可得到高强度高模量的聚酰亚胺纤维。日本宇部公司在20世纪80年代就开始采用一步法研制聚酰亚胺纤维,最初由Makino^[10]等用BPDA/ODA在DMAc中合成聚酰胺酸之后,采用化学环化的方法得到聚酰亚胺粉末,之后将其溶解在对氯苯酚和邻苯酚的混合溶剂中,发现能形成均相溶液,然后采用甲醇作为凝固浴,在低温下湿纺得到聚酰亚胺纤维,高温下牵伸3倍其强度能达到1.1 GPa。在发现聚酰亚胺粉末能溶解于对氯苯酚后,他们即采用对氯苯酚^[11]为溶剂,在175℃的高温下直接一步合成得到均相的共聚聚酰亚胺溶液,并以乙醇为凝固浴湿纺,得到的初生丝强度较低,其高温热稳定性优于芳香族的聚酰胺纤维。美国阿克隆大学的Cheng等^[12-15]开始以间甲酚为溶剂,以BPDA和2,2'-(三氟甲基)-4,4'-联苯二胺(PFMB)为单体,合成了聚酰亚胺溶液,并以浓度为12%~15%的聚酰亚胺溶液,在水和甲醇的混合凝固浴进行干湿法纺丝。得到的纤维在380℃以上的温度下拉伸近10倍,强度达到3.2 GPa,初始模量超过130 GPa。纤维的耐热性能良好,400℃处理3 h,模量损失为7%。用同样的方法,以对氯苯酚为溶剂纺制的BPDA-DMB(2,2'-二甲基-4,4'-联苯二胺)纤维,物理机械性能比BPDA-PFMB稍高,热重损失5%时的温度为530℃。

近期聚酰亚胺纤维的研究,主要集中在新结构聚酰亚胺的设计合成、新型纺丝工艺的开发及新的应用领域的探索方面^[16-19]。新结构尤其是含芳杂环结构(如咪唑环、噁唑环和嘧啶结构等)聚酰亚胺的合成,得益于前苏联特维尔化纤自由股份有限公司于1985年成功开发的商品名为Armos纤维。采用含咪唑环或噁唑环的二胺单体引入到大分子结构中,使纤维的力学性能、耐化学腐蚀等性能得到大幅度的提高。将杂环二胺单体引入到聚酰亚胺分子链结构,也成为聚酰亚胺开发的热点,并已取得了很好的成果。近年来,俄罗斯学者Sukhanova^[20]在制备含杂环结构聚酰亚胺纤维方面也做了大量的工作,其中影响较大的当属他们成功开发出一系列含嘧啶单元结构的高强高模型聚酰亚胺纤维(如表2所示)。他们利

用高分辨扫描电镜(HRSEM)观察了纤维断裂表面(如图1所示),发现纤维中存在两种解理面,一种平行于纤维轴方向,另一种垂直于纤维轴方向。

表2 含嘧啶单元聚酰亚胺纤维的力学性能

Table 2 Mechanical properties of PI fibers with pyrimidine moiety

Structural formulas	Tensile strength/GPa	Modulus/GPa
	1.0	91
	1.5	118
	3.0	130
		

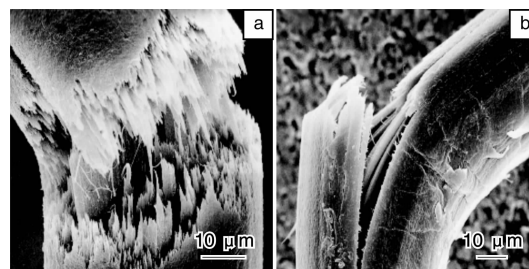


图1 含嘧啶单元聚酰亚胺纤维的断面的HRSEM照片

Fig. 1 HRSEM micrographs of cross-section of PI fibers with pyrimidine moiety

四川大学顾宜^[21]等人利用BIA/ODA/PMDA三元共聚,将含咪唑环的二胺单体BIA引入到主链结构中,并利用湿法纺丝制备了高性能的聚酰亚胺纤维。他们研究发现,随着BIA/ODA比例的不同,聚酰亚胺纤维表现出不同的机械性能,当BIA:ODA=7:3时,纤维的强度和模量分别达到1.53 GPa和220.5 GPa,比ODA/PMDA结构纤维材料的强度和模量分别提高了2.5倍和26倍。研究发现,BIA单体中咪唑环的引入使聚合物分子链间产生了强烈的氢键作用。

中国科学院长春应用化学研究所是我国最早从事聚酰亚胺研究的单位之一,近年来他们在含杂环聚酰亚胺纤维开发上做了大量的研究工作,并已取得了一定的成果^[22]。他们利用干喷湿法纺丝工艺路线分别开发出了BPDA/PPD/ODA、BPDA/PPD/BIA、BPDA/PPD/BOA及BPDA/PPD/PRM系列聚酰亚胺纤维,并对各个系列纤维的结构特征、机械性能、制备工艺等关键环节做了详细的研究。以BPDA/PPD/BIA系列为例(见表3),他们研

究发现当 PPD:BIA = 85:15 时, 制备出的聚酰亚胺纤维的拉伸强度可达到 2.4 GPa, 弹性模量为 130 GPa, 断裂伸

长率为 3.1% 左右。利用 SEM 观察纤维的截面, 发现断面呈现致密结构。

表 3 BPDA/PPD/BIA 系列纤维的机械性能
Table 3 Mechanical properties of BPDA/PPD/BIA series fibers

	PPD:BOA	Tensile strength/GPa	Modulus/GPa	Elongation/%	HD/°C	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$
D1	95:5	0.95	95	3.02	570	537
D2	90:10	1.85	125	2.30	535	569
D3	85:15	2.40	130	3.10	520	552
D4	80:20	1.40	115	2.13	510	562

合成及纺丝工艺方面, 新的实践不断地被尝试, 也取得了一定令人满意的结果。Koo Park^[23] 等人采用对聚酰胺酸先部分化学环化, 再通过干喷湿法纺丝制备出聚酰胺酸纤维, 经过高温环化成聚酰亚胺纤维, 虽然他们最终得到的纤维强度仅为 400 MPa, 模量仅有 5.2 GPa, 但他们通过先部分化学环化, 再进行干喷湿法纺丝, 解决了在干喷湿纺过程中纤维需高倍拉伸而聚酰胺酸纤维本身无法承受高倍拉伸的难题, 为这一纺丝工艺的开发打开了思路。

本课题组与中科院长春应化所合作^[24-26] 使用联苯二酐和 ODA 在对氯苯酚中合成了聚酰亚胺浆液, 以水和乙醇的混合溶液为凝固浴, 采用干湿法纺丝工艺路线制备联苯型聚酰亚胺纤维, 研究了初生纤维的形态结构。SEM 观察发现聚酰亚胺出生纤维的内部孔洞较小, 且受凝固浴的组成影响也较小, 并存在轻微的原纤化现象。对初生纤维进行热拉伸处理, 发现纤维在拉伸倍数为 5.5 时, 强度和模量分别能达到 2.4 GPa 和 114 GPa。用动态力学分析方法研究了该纤维的 γ 、 β 和 α 转变, 因所施频率的不同而发生的相应转变温度分别出现在 $-100^{\circ}\text{C} \sim -40^{\circ}\text{C}$ 、 100°C 和 $270^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$, 计算了纤维的 γ 转变活化能为 38.7 kJ/mol, α 转变活化能为 853 kJ/mol。

Giesa^[27] 等采用如下合成路线(图 2), 先合成出特性粘度为 5.89 g/dL 的 PAE 浆液。全芳环的 PAE 在 80°C 、40% 的 NMP 中形成液晶溶液, 利用丙酮溶剂作凝固浴, 在凝固浴中初生纤维可以高倍拉伸, 利用液晶纺丝技术制备出聚酰亚胺纤维, 最终热环化得到聚酰亚胺纤维的强度和模量分别为 700 MPa 和 68 GPa, 利用 SEM 观察到纤维呈现典型的皮芯结构(如图 3 所示), 同时他们利用 WAXS 研究了不同热处理温度下聚酰亚胺

纤维的聚集态结构。

Chen^[28] 等利用静电纺丝技术, 首次制备出聚酰亚胺/MWNTs 纳米纤维膜, 他们研究发现, 与单纯的静电纺聚酰亚胺纳米纤维相比, MWNTs 的加入使得纳米纤维膜的力学性能和耐高温性能大幅度提高, 当纳米纤维膜中 MWNTs 的含量为 3.5% 时, 其断裂延伸率可达到 100%。他们利用原位复合技术制备纳米复合纤维具有更高的取向度, 因而力学性能更为优异, 为制备高性能聚酰亚胺纤维纳米复合材料提供了良好的范例。

20 世纪 60 年代, 法国的罗纳布朗克公司开发了 m-芳族聚酰胺类型的聚酰亚胺纤维, 后来由法国的 Kermel 公司以商品名 Kermel[®] 商业化开发。如今 Kermel 公司注册的 Kermel[®] Tech 聚酰胺-酰亚胺纤维, 是为迎合高温气体过滤市场不断增加的温度及化学反应等的特殊要求而开发。这种芳族聚酰胺-酰亚胺纤维持续工作温度达到 220°C , 最高接受温度接近 240°C , 玻璃化转变温度高达 340°C , 拉伸强度约为 40 cN/dtex, 模量达到 250 cN/dtex, 在极高工作温度下仍可保留其优异的机械性能, 目前已被广泛用于能源生产及各科研生产行业的高温过滤。20 世纪 80 年代中期, 奥地利的 Lenzing AG 公司推出了一种新型的耐高温聚酰亚胺纤维产品—P84[®] 纤维(结构如图 4), 纤维强度 3.8 cN/dtex。P84[®] 纤维可在 260°C 以下连续使用, 瞬时温度可达 280°C 。该纤维具有不规则的叶片状截面, 比一般圆形截面增加了 80% 的表面积, 叶片状的横截面使 P84[®] 纤维具有两大优点。一是纤维表面积大, 因而具有较强的阻尘与捕尘能力, 大大提高了过滤效率; 二是不规则的纤维截面因其内应力大小不同, 分布不均匀, 使纤维自然卷曲, 导致纤维之间具有较强的抱合力和缠结力。

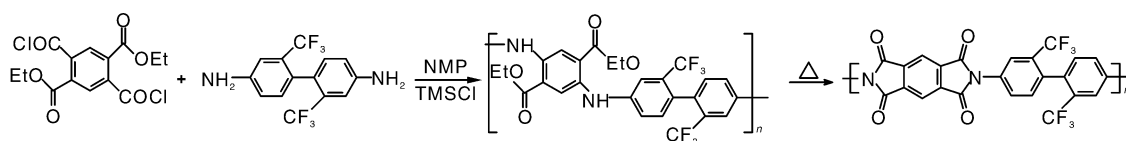


图 2 PAE 及对应聚酰亚胺的合成

Fig. 2 Synthesis of PAE and corresponding to polyimide

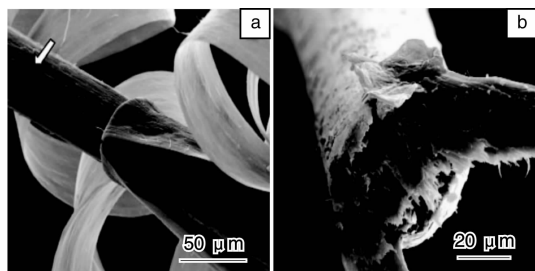


图 3 液晶纺丝技术制备的聚酰亚胺纤维 SEM 照片: (a) 皮芯结构, (b) 纤维断面原纤化现象

Fig. 3 SEM images of PI fibers fabricated by liquid crystal spinning:

(a) shell-core structure and (b) fibrillation of fiber cross-section

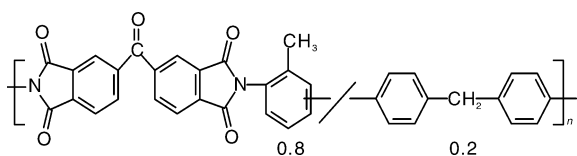


图 4 P84 结构单元示意图

Fig. 4 Schematic diagram of P84 structure unit

近年来,我国在发展聚酰亚胺纤维方面取得了一系列的成果。目前,中国科学院长春应用化学研究所、东华大学、四川大学等单位皆开展了一系列聚酰亚胺纤维的研究,在产业化方面取得了很快的进展。其中,长春高琦聚酰亚胺材料有限公司利用长春应化所的湿法纺丝技术,实现了耐热性聚酰亚胺纤维的规模化生产;连云港奥神新材料有限公司采用东华大学的干法纺丝技术,形成了聚酰亚胺纤维的产业化。

为克服制备聚酰亚胺纤维方法中存在的问题,如湿法纺丝过程中易在纤维内部产生孔洞、初生纤维呈现皮芯结构及易降解并且难以通过凝固浴调控制备结构致密的聚酰亚胺,我们采用干法纺丝技术路线制备聚酰亚胺纤维。经过几年的努力,在技术上实现了突破,解决了前驱体纤维的不稳定问题,改用了低毒性的溶剂,简化了溶剂的回收方式,形成了自主知识产权。图 5 为纤维的样品图。图 6 的 TGA 曲线表明,我们所制备的纤维



图 5 干法成形制备的 PI 纤维

Fig. 5 PI fibers fabricated by dry-spinning

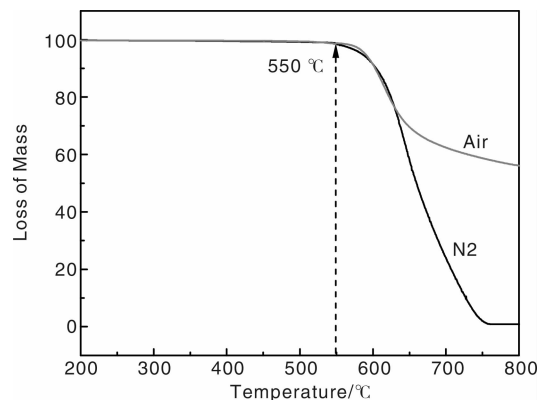


图 6 PI 纤维的 TGA 曲线

Fig. 6 TGA curves of PI fibers

非常优越,在低于 550 °C 的温度下,其 TGA 曲线与氮气氛围条件获得的曲线重合。

的耐热性超过了 500 °C,聚酰亚胺纤维的耐空气氧化性图 7 是在采用同步辐射衍射(Synchronous Radiation Diffraction, SRD)获得的几种纤维的二维图,很明显,在没有应力作用的情况下,前驱体纤维和完全环化的聚酰亚胺纤维均呈现无定形态。与此不同的是,纤维经拉伸后,二维图像出现衍射环,表明此样品不仅出现了结晶现象,而且存在结晶取向,我们认为,可能与应力诱导结晶有关。大分子聚集态结构对纤维的力学性能有着显著影响。

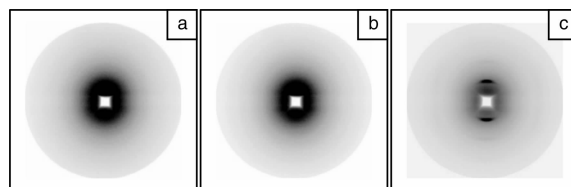


图 7 PI 纤维同步辐射衍射图: (a) 前驱体纤维, (b) 完全环化但没有拉伸的聚酰亚胺纤维(PI), (c) 拉伸 1.9 倍的纤维

Fig. 7 SRD patterns of PI fibers: (a) fiber precursor, (b) PI without drawing, and (c) PI fiber drawn in multiple of 1.9

4 聚酰亚胺纤维的应用

随着人们对环境要求的日益提高和国家排放标准的日趋严格,减少有害气体二氧化碳、二恶英等的产生和排放,治理大气污染,防止废气对人类健康造成的危害,对冶金、钢铁、发电、化工、水泥等行业高温烟气除尘过滤要求越来越高,给耐高温阻燃纤维及过滤材料提供了巨大的应用市场。作为特殊过滤环境使用温度最高的滤材聚酰亚胺纤维,市场需求正在以惊人的速度增长。我国近年来在高温袋式除尘的推广及应用方面取得了较大的进展,袋式除尘较之其它除尘方式效率更高,除尘效果更为优异,因而受到广泛的关注。据统计^[29],

我国袋式除尘设备需要各种滤料 10^8 m^2 左右, 年总销售额达到 300 亿元, 然而, 目前袋式除尘设备中所用滤料使用寿命短、除尘效率不高。高性能聚合物滤料如聚酰亚胺纤维等, 大多依赖国外进口, 价格昂贵, 且受到多方面贸易限制。从国内高温袋式除尘设备自身发展前景来看, 国家积极实施严格的烟尘排放措施, 必将促进高品质除尘设备的结构提升, 聚酰亚胺高性能纤维必将面临良好的市场发展前景。下面主要介绍近年来国内外聚酰亚胺高性能纤维应用及发展。

除了在高温过滤方面, 聚酰亚胺纤维在国防、航空航天工业、高端武器装备方面, 也发挥着不可替代的作用。在国防和航天工业, 高性能聚酰亚胺纤维, 可用于制造固体火箭发动机壳体, 制造先进战斗机、运输机和航天器的机身、主翼、后翼等部件, 可在地面武器系统、舰船等海陆空战斗武器中减重等军控领域发挥重要作用。俄罗斯国利尔索特公司, 采用聚酰亚胺纤维与镀锡铜扁线混编, 制备了轻质耐热电缆屏蔽护套, 并将其成功应用于苏 - 系列战机和图 - 系列机型。尽管俄罗斯已有高性能聚酰亚胺纤维的研究报导和应用实例, 但出于保密原因, 未见任何有关纤维的商品出售或商品牌号的报道。要强调的是, 广泛用作先进复合材料基体树脂的聚酰亚胺, 与可用作复合材料增强体的聚酰亚胺纤维, 无疑有更好的界面亲和性能, 尤其是聚酰亚胺纤维对紫外的耐久性, 要大大优于 Kevlar49, 因此, 在空间飞行器的应用方面有其不可替代的地位。

5 结 语

随着国内聚酰亚胺纤维研究力度的加大, 具有我国自主知识产权的聚酰亚胺纤维生产工艺技术逐渐被开发和优化, 对于原材料的供应、聚酰亚胺纤维生产的系列化生产装置等还需要进一步的加大研究力度, 稳定产业化生产中关键性环节, 打破国外的技术壁垒。

过去高性能聚酰亚胺纤维的应用仅仅局限在耐高温过滤装置领域, 随着航空航天技术的开发, 对高强高模型材料的需求也日益迫切。近年来, 高强型聚酰亚胺纤维也逐渐的被开发出来, 因而拓展其在高强度、高负荷、高温领域的应用, 使其发挥更大的作用, 这对于我国发展尖端武器、国防军工等高科技领域具有重要战略意义。

参考文献 References

- [1] Wang Shuzhang(王曙中), Wang Qirui(王庆瑞), Liu Zhao Feng(刘兆峰). *A Introduction of High Technology Fibers* (高科技纤维概述) [M]. Shanghai: China Textile University Press, 1999.
- [2] Wang Yimin(王依民), Pan Ding(潘 鼎), Hu Zuming(胡祖名). *High Technical Fibers* (高技术纤维) [M]. Beijing: China North Industries Group Corporation Press, 2010.
- [3] Zhang Qinghua(张清华), Chen Dajun(陈大俊), Ding Mengxian(丁孟贤). 聚酰亚胺纤维 [J]. *Polymer Bulletin* (高分子通报), 2001(5): 113 - 115.
- [4] Matsuda T. High Strength and High Modulus Polyimide Fibers from Chlorinated Rigid Aromatic Diamines and Pyromellitic Dianhydride [J]. *Sen-I Gakkaishi*, 1986, 42: 554.
- [5] Zhang Qinghua(张清华), Zhang Chunhua(张春华), Chen Dajun(陈大俊), et al. 聚酰亚胺高性能纤维研究进展 [J]. *Hi-Tech Fiber & Application* (高技术纤维与应用), 2002, 27, 11 - 14.
- [6] Ding Mengxian(丁孟贤). *Polyimides: Chemistry, Relationship Between Structure and Properties and Materials* (聚酰亚胺 - 化学、结构与性能的关系及材料) [M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [7] Edward W M. *Aromatic Polyimides and the Process for Preparing Them*; US, 3179614 [P]. 1965.
- [8] Galasso F S, Bourdeau R G, Pike R A. *Procesing for Forming Filaments from Polyamic Acid*; US, 4056598 [P]. 1977.
- [9] Goel R N, Varma I K, Varma D S. Preparation and Properties for Polyimide Fibers [J]. *J Appl Polym Sci*, 1979, 24: 1 061.
- [10] Makino H, Kusuki Y, Harada T, et al. *Process for Producing Aromatic Polyimide Filament*; US, 4370290 [P]. 1983.
- [11] Kaneda T, Katsura T, Nakagawa K, et al. High-Strength-High Modulus Polyimide Fiber II: Spinning and Properties of Fibers [J]. *J Appl Polym Sci*, 1986, 32: 3 151.
- [12] Cheng S Z D, Wu Z Q, Eashoo M, et al. A High Performance Aromatic Polyimide Fiber I: Structure, Properties and Mechanical-History Dependence [J]. *Polymer*, 1991, 32: 1 803.
- [13] Eashoo M, Shen D X, Wu Z Q. High Performance Aromatic Polyimide Fiber 2: Thermal Mechanical and Dynamic Properties [J]. *Polymer*, 1993, 34: 3 209.
- [14] Eashoo M, Wu Z Q. High Performance Aromatic Fibers 3: a Polyimide Synthesized from 3, 3', 4, 4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride and 2, 2'-Dimethyl-4, 4'-Diaminobiphenyl [J]. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195: 2 207.
- [15] Cheng S Z D, Arnold F E. Organosoluble, Segmented Rigid-Rod Polyimide Films. 1. Structure Formation [J]. *Macromolecules*, 1991, 24: 5 856 - 5 862.
- [16] Ding M X. Isomeric Polyimides [J]. *Prog Polym Sci*, 2007, 32: 623 - 668.
- [17] Liu X Y, Gu Y. Novel Aromatic Polyimide Fiber with Biphenyl Side-Groups: Dope Synthesis and Filament Internal Morphology Control [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2006, 46: 123 - 128.
- [18] Gao G Q, Gu Y. Structure and Properties of Novel PMDA/ODA/PABZ Polyimide Fibers [J]. *Polym Eng Sci*, 2008, 48: 912 - 917.
- [19] Huang C B, Hou H Q. High Strength Electrospun Polymer Nanofibers Made from BPDA-PDA Polyimide [J]. *European Polymer Journal*, 2006; 42: 1 099 - 1 104.
- [20] Sukhanova T E, Baklagina Y G, Kudryavtsev V V. Morphology, Deformation and Failure Behaviour of Homo- and Copolyimide Fibres. 1. Fibres from 4, 4'-Oxybis (Phthalic Anhydride) (DPhO) and p-Phenylenediamine (PPh) or/and 2, 5-bis(4-Aminophenyl)-Pyrimidine (2, 5PRM) [J]. *Polymer*, 1999, 40: 6 265 - 6 276.
- [21] Liu X Y, Gao G Q, Gu Y, et al. Correlation between Hydrogen-Bonding Interaction and Mechanical Properties of Polyimide

- Fibers[J]. *Polym Adv Technol*, 2009, 20: 362–366.
- [22] Huang S B. Progress in Polyimide Fibers [J]. *The Ninth Proceedings of China-Japan Seminar On Advanced Aromatic Polymers*, 2010; 45.
- [23] Park S K, Farris R J. Dry-Jet Wet Spinning of Aromatic Polyamic Acid Fiber Using Chemical Imidization[J]. *Polymer*, 2001, 42: 10 083–10 093.
- [24] Zhang Q H, Dai M, Ding M X, *et al.* Mechanical Properties of BPDA-ODA Polyimide Fibers[J]. *Euro Polym J*, 2004, 40: 2 487.
- [25] Zhang Q H, Luo W Q, Gao L X, *et al.* Thermal Mechanical and Dynamic Mechanical Property of Biphenyl Polyimide Fibers[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92: 1 653.
- [26] Zhang Q H, Dai M, Ding M X, *et al.* Morphology of Polyimide Fibers Derived from 3, 3', 4, 4'-Oxydianiline [J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93: 669.
- [27] Christian Neuber, Werner Schmidt, Reiner Giesa. Polyimide Fibers Obtained by Spinning Lyotropic Solutions of Rigid-Rod Aromatic Poly (Amic Ethyl Ester) [J]. *Macromol Mater Eng*, 2006, 291: 1 315–1 326.
- [28] Chen D, Liu T X. Electrospinning Fabrication of High Strength and Toughness Polyimide Nanofiber Membranes Containing Multi-walled Carbon Nanotubes [J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 9 741–9 748.
- [29] Wang Jiaming(汪家铭). 聚酰亚胺纤维发展概况与应用前景 [J]. *Techno-Economics in Petrochemicals* (石油化工技术与经济), 2011, 27: 58–62.



专栏特约编辑余木火



特约撰稿人徐樑华



特约撰稿人张清华



特约撰稿人陈利



特约撰稿人韩克清

余木火: 男, 1961年生, 材料学博士, 973项目首席科学家; 现任东华大学纤维材料改性国家重点实验室常务副主任, 东华大学研究院副院长, 东华大学轻质结构复合材料研究所常务副所长; 先后承担科研任务 40 多项, 近 5 年申请中国发明专利 63 项, 已授权 12 项; 近 3 年在国内外学术会议上邀请报告 10 次, 作为共同会议主席, 主办了“2009 年国际高分子结晶讨论会”; 主编《高分子化学》教材, 主讲的“高分子化学”2007 年被评为国家精品课程。

徐樑华: 男, 1960年生, 理学硕士, 教授, 博导; 1998 年任北京化工大学碳纤维及复合材料研究所常务副所长,

2007 年任北京化工大学材料科学与工程学院副院长, 2008 年聘任为国家碳纤维工程技术研究中心主任、碳纤维及功能高分子教育部重点实验室副主任; 担任中国复合材料学会理事、中国化工学会特种化工专业委员会副理事长等职; 2010 年参与发起组织了碳纤维及其复合材料产业技术创新联盟, 任联盟副理事长兼秘书长; 任“高性能纤维及复合材料十二五专项”规划组成员、国家 863 计划“高性能纤维及复合材料重大项目”总体专家组成员; 协助中国科学院建立宁波材料所高性能碳纤维事业部, 兼任第一届事业部主任。

张清华: 男, 1970年生, 博士, 教授, 博

导; 2003~2004 年荷兰埃因霍温科技大学访问学者; 承担国家自然科学基金面上项目和重点项目、科技部 863 计划等各类项目 10 余项; 近 5 年发表学术论文 50 多篇, 被 SCI 收录论文 20 多篇, 获国家发明专利 20 余项; 获香港康乐基金会教师奖(2006 年)、上海市优秀青年教师(2008 年)、上海市曙光学者称号(2009 年), 中国材料学会青年理事会理事等。

陈利: 男, 1968年生, 教授, 工学博士, 天津市特聘教授, 博导; 现任天津工业大学复合材料研究所所长, 先进纺织复合材料教育部工程研究中心主任, 教育部重点实验室副主任, 中国复合材料学会理事;

长期从事先进纺织复合材料设计与制造技术研究; 承担和完成项目 30 余项; 曾获国家科技进步二等奖 2 项, 省部级科技奖 8 项; 申请国家发明专利 8 项, 发表学术论文 80 余篇, 其中 SCI、EI 收录 50 余篇, 出版译著 1 部。

韩克清: 女, 1975年生, 副研究员, 硕士生导师; 2006 年于东华大学获博士学位; 主要从事高性能纤维及其复合材料的研究与教学工作; 主持国家自然科学基金项目、纺织工业联合会应用基础研究项目等, 并参与 973 项目子课题、国家自然科学基金重大项目等; 近年来发表论文 50 余篇, 其中 SCI 收录 12 篇, 申请国家发明专利



特约撰稿人杨曙光

40 余项, 授权 20 项。
杨曙光: 男, 1979年生, 博士, 教授, 博导; 2002~2007 年于中国科学院化学研究所硕博连读, 2008 年~2010 年于美国阿克隆大学高分子系从事博士后研究工作, 2010 年 9 月至今就职于东华大学材料学院; 在《Macromolecules》, 《Soft Matter》, 《Langmuir》等杂志发表论文 30 篇, 论文引用 300 余次。