

芳纶纤维的研究现状与进展

孔海娟, 张蕊, 周建军, 马禹, 滕翠青, 余木火

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



余木火

摘要: 综述了国内外芳纶纤维生产现状与市场需求。介绍了芳纶纤维制备技术和研发进展包括: 共聚合单体设计、聚合反应控制、纺丝工艺、表面改性和结构表征等。并对聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)树脂的阴离子烷基化技术及其应用作了介绍。详细叙述了表面涂层、高能射线、等离子体处理的物理方法和通过表面活性化、表面接枝等化学方法对芳纶纤维表面进行改性的研究作了详述。给出了采用微聚焦同步辐射新技术观察芳纶纤维结构的结果。结合我国的实际情况, 提出了发展我国芳纶产业的建议, 包括加强基础研究以促进芳纶纤维工艺技术的完善和快速发展, 加强多学科合作、关键设备与工程集成、国产芳纶的推广应用及产能控制等。

关键词: 芳纶纤维; 聚合; 纺丝; 表面改性; 结构表征

中图分类号: TQ342.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)11-0676-09

The Research Status and Progress of Aramid Fibers

KONG Haijuan, ZHANG Rui, ZHOU Jianjun, MA Yu, TENG Cuiqing, YU Muhuo

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

Abstract: This paper reviewed the progress of the aramid fibers and the market demand and the necessity of aramid fiber in China. The related preparation technology and study methods are introduced progress of aramid polymer polymerization methods, the processability of polymer and the comprehensive performance of fiber were improved through the introduction of new polymerization monomer to copolymerization, aramid fiber filament, short-fiber and plasma pulp fiber spinning technology were mentioned, the anionization of PPTA resin alkylation technology and its application. The surface treatment and modification of the research including surface coating, high-energy rays, plasma processing of physical method and through the surface activeness, surface chemical graft method of aramid fiber were referred, The focus on new technology synchrotron radiation observed aramid fiber structure. With consideration of practical situation in China, authors give some proposals for the domestic Aramid fiber industry, including strengthening fundamental research for a leapfrog development, deepening cross-subject cooperation and integration of key equipment, enhancing the application of Aramid fiber domestically, tightening control over production power, etc.

Key words: aramid fiber; polymerization; spinning; surface modification, structure characterization

1 前言

凡聚合物大分子的主链由芳香环和酰胺键构成, 且其中至少 85% 的酰胺基直接键合在芳香环上, 每个重复单元的酰胺基中的 N 原子和羰基均直接与芳香环中 C 原子相连接并置换其中的一个 H 原子的聚合物纤维称为芳香族聚酰胺纤维, 我国定名为芳纶纤维。芳纶纤维包括全芳香族聚酰胺纤维和杂环芳香族聚酰胺纤维两大类。而全芳香族聚酰胺纤维中已经实现工业化的纤维,

主要是对位芳纶和间位芳纶, 这两大类芳纶的主要区别是, 酰胺键与苯环上的 C 原子相连接的位置不同(如图 1)。杂环芳香族纤维是指含有 N, O, S 等杂原子的二胺和二酰氯缩聚而成的纤维, 如有序结构的杂环聚酰胺纤维等^[1-4]。

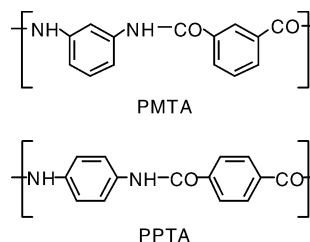


图1 芳纶分子式

Fig. 1 Molecular formular of aramia

收稿日期: 2012-10-01

第一作者: 孔海娟, 女, 1985年生, 博士研究生

通信作者: 余木火, 男, 1961年生, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.11.07

芳纶纤维具有超高强度、高模量、耐高温、耐酸碱、质量轻等优良性能, 其中比强度是钢的 5~6 倍, 模量是钢丝和玻璃纤维的 2~3 倍, 韧性是钢丝的 2 倍, 而密度仅为钢丝的 1/5 左右。芳纶是综合性能优良、产量最大、应用最广的高性能纤维, 在高性能纤维中占有重要的地位, 在国防, 航空航天, 汽车减重节能减排, 新能源开发等各方面具有不可替代的作用。

2 发展现状

目前, 世界芳纶的生产能力约 8.2 万 t/a (其中, 对位芳纶 5.5 万 t/a, 间位芳纶 2.3 万 t/a)。目前在芳纶生产领域, 对位芳纶发展最快, 产能主要集中在美国、日本、欧洲, 如美国 DuPont 公司的 Kevlar 纤维, 日本 Teijin 公司的 Technora 纤维以及荷兰 AkzoNobel 公司(已被 Teijin 合并)的 Twaron 纤维, 俄罗斯的 Terlon 纤维等, 间位芳纶的品种有 Nomex、Conex、Fenelon 纤维等。预测到 2015 年全球对位芳纶需求量约为 13 万 t, 2020 年需求量约为 20 万 t。由于芳纶需求量的增加, 各个公司扩大产能, 其中美国杜邦公司产能最大, 约占全球产能的 80%。2008 年生产能力已超过 5 000 t/a, 预计 2012 年将达到 11 200 t/a。日本帝人公司 2011 年投资 5 亿日元为 Technora 牌芳纶纤维生产线进行扩能改造, 提升产能 15% 左右。另一个扩能 4 000 t 的项目预计 2012 年可以批复, 2014 年完成。2005 年, 韩国可隆公司实现对位芳纶的产业化, 产能 800 t/a, 之后连续扩产, 2010 年产能达到 3 000 t/a。2008 年, 韩国晓星公司也实现了对位芳纶的产业化, 产能 500 t/a, 2010 年扩产到 2 000 t/a。

我国从 20 世纪 80 年代开始, 先后进行多次中试研究, 积累了宝贵的工业化生产经验, 但由于其工艺过程涉及聚合、纺丝、溶剂回收 3 大部分, 工艺要求和控制也相当复杂, 因此, 我国至今还不能大规模稳定生产对位芳纶纤维。

目前国内多家企业已经建立 500~1 000 t/a 对位芳纶生产线, 开始有小批量产品, 正在进行稳定化攻关和应用研究。主要企业有江苏兆达特纤科技有限公司、烟台泰和新材(氨纶)、河北硅谷化工、中蓝晨光化工、中石化仪征化纤、广东彩艳股份有限公司、河南神马帘子线有限公司等, 建设规模也在不断扩大。如 2011 年投产的烟台氨纶股份有限公司的 1 000 t/a, 仪征化纤计划 2012 年扩大到 3 000 t/a, 河南神马集团计划到 2015 年产能扩大到 1 万 t, 保守预计 2015 年国内对位芳纶产能将达到 1.5 万 t/a^[1-4]。

“十二五”规划中提到我国产能 1 000 t/a 级对位芳

纶生产技术将实现突破并将转入快速成长期, 从而带动相关行业的迅速发展。未来 10 年, 国内的汽车、通信、高铁、航空和防护等领域将快速发展, 对位芳纶的需求呈旺盛局面。与此同时, 国外下游加工企业将向我国进行产业转移, 也会刺激国内对位芳纶需求的增长。预计 2015 年国内对位芳纶需求将超过 1 万 t, 2020 年将超过 2 万 t, 其中, 预测 2015 年国内需求量为对位芳纶长丝通用型 2 000 t, 高强型 1 000 t, 高模型 2 000 t; 对位芳纶短纤 2 000 t; 对位芳纶浆粕 3 000 t。此外, 到 2015 年, 对位芳纶我国自给实现 50%, 2020 年达到 80%。

总体来说, 我国虽然建立了芳纶生产线, 但关键技术没有突破, 离大规模稳定化生产还有距离, 主要表现在: ①产品质量不稳定(正品率偏低、纤维性能分散系数大、聚合粘度波动大); ②成本高; ③还来不及考虑国产化纤维表面及复合纤维材料界面问题。

芳纶纤维生产过程工艺流程长、系统复杂、是多学科联合协作的结果, 但是我国对芳纶纤维的基础理论研究尚不够深入, 不够系统, 整体力量比较薄弱, 因此, 迫切需要加强基础层面上的工作, 才可望达到生产优质芳纶纤维的先进工艺水平。

3 PPTA 合成方法研究进展

以杜邦公司的 Kevlar 以及帝人公司的 Twaron 为代表的对位芳纶纤维, 是先将对苯二胺对苯二甲酰氯通过低温溶液缩合聚合制备聚合物, 其聚合体再溶解在浓硫酸中进行液晶纺丝而制得的。在聚合体制备时存在两大技术难点。一是聚合物在合成过程中发生复杂的相转变过程, 经过各向同性溶液、各向异相溶液、各向异性冻胶体直到最后形成包覆溶剂的聚对苯二甲酰对苯二胺(Poly-*p*-Phenylene Terephthamide, PPTA)树脂粉末, 在聚合过程中如果聚合物过早的在溶剂中析出, 其分子量会比较低, 因此, 在溶剂中加入一定量的助溶剂以提高溶剂的溶解能力, 另一方面, 须降低预反应温度, 延长冻胶时间, 提高分子量。对此, 很多研究者为之进行了大量的研究。

低温溶液缩聚法是目前最成熟的合成芳纶纤维的工艺方法。目前已工业化的 Kevlar, Technora 纤维的合成均采用此种方法^[5]。此方法是在装有不锈钢搅拌器并通有干燥 N₂ 的玻璃聚合反应器中, 加入含一定量无水 LiCl 和吡啶的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液, 在室温下加入粉末状对苯二胺, 待其溶解后, 用冰水浴将溶液降到一定温度, 然后加入化学计量的粉末状对苯二甲酰氯, 同时加快搅拌速度。随着反应进行, 溶液粘度增大, 液面凸起, 数分钟后, 发生爬杆现象并出现凝胶

化,继续搅拌数分钟,粉碎黄色凝胶团,然后将产物静置 6 h 以上。将所得的聚合体加少量水,粉碎过滤,再用冷水及热水洗涤多次,以除去残留的溶剂、LiCl、HCl 及吡啶,至洗液显中性,再将聚合物于 100 °C 下干燥 5 h 以上,得干燥聚合体。然后将聚合体于冷浓硫酸中混合,再加热至 75 °C,成为向列型液晶溶液,再进行纺丝。

清华大学周其庠等人^[6]研究了 NMP-CaCl₂ 体系进行 PPD 和对苯二甲酰氯低温溶液缩聚的研究,获得了在该溶剂体系中 PPTA 合成的规律,并且经 10 L 聚合釜模型放大实验验证,在实验室内制备了高分子量的 PPTA 树脂。经浆液研究和纺丝实验证明,在该溶剂体系中聚合得到的树脂性质与在六甲基磷酸酰胺 (HMPA) 混合溶剂中得到的树脂性质相同,适于纺制高强度、高模量纤维。实验证明, NMP-LiCl 溶剂体系是一种较好的溶剂体,用其代替 HMPA 混合溶剂体系进行 PPD 和 TPC 的低温溶液缩聚是可行的。他们^[7]并对加入三级胺吡啶在 PPTA 聚合过程的作用机理进行了研究,发现加入三级胺可以明显改善体系的溶解性。

清华大学刘德山^[8]等报道用低温溶液缩聚法时,同时使用 LiCl、CaCl₂ 作助溶剂可以显著提高所得聚合物的比浓对数粘度,其值可以达到 7.6。

周爱民等人^[9]将反应物 TPC 分两批加入的方法,可以有效地控制反应温度,并通过冷却系统,使得副反应的发生减少,制备的 PPTA 聚合物分子量较高,色泽较好。

东华大学胡祖明等人^[10]发明了一种 N-乙基吡咯烷酮/氯化钙 (NEP/CaCl₂) 溶剂体系,以及用该溶剂体系合成 PPTA 的方法,此方法进行得比较温和而且均匀,推迟了凝胶现象发生的时间,获得了高比浓对数粘度的 PPTA。

张跃等人^[11]以 N,N-二甲基咪唑啉酮为溶剂,利用低温溶液缩聚法制备 PPTA 树脂的方法,在此方法中加入的碱金属的量少,易于洗涤金属离子,降低了溶剂的回收难度,优化了回收过程,获得较高比浓对数粘度的 PPTA 树脂。

罗国华等人^[12]研究了聚合过程中原位移热的方法,通过在聚合过程中加入液氮来转移聚合过程中产生的热量,聚合成了分子量比较高的 PPTA 树脂。

4 PPTA 共缩聚改性

结构改性就是要通过聚芳酰胺分子主链结构的设计来调节聚合物的热性能和溶解性的关系,从而达到改善聚合物溶解性和保持良好耐热性的目的。因此,通过设

计、合成具有适当分子结构的聚合单体,并选择合适的缩聚方法制得相应的聚芳酰胺,从而改善聚芳酰胺的溶解性和加工性。针对聚芳酰胺加工性差的难题,近 10 年的许多研究工作对此进行了结构改性的尝试,并取得了一定的成果。这些结构改性主要有以下几种方法:在聚合物主链中引入柔性结构单元 (Flexible Linkage); 聚合物主链中引入体积较大的侧基 (Pendant Group); 聚合物主链中引入扭曲非共平面结构 (Twisted Noncoplanar Structures); 用共缩聚法 (Copolymerization) 破坏主链重复单元的规整度; 酰胺基团中,取代 (N-Substitution) 破坏分子间氢键作用力。

其中共缩聚法是通过引入第三单体,破坏分子链的规整性,降低链的刚性,降低大分子链间的作用力,从而改善其溶解性及加工性能。共聚方法包括用不同二胺或二酸单体进行共聚,或者是酰胺与其它树脂的共聚物,例如聚酯酰胺、聚砜酰胺、聚酰胺酰亚胺等。

日本帝人公司的 Technora 纤维^[13]由于在主链中引入 3,4'-二胺基二苯醚柔性基团的共聚成分,使其共聚物在缩聚溶剂里溶解,然后调整浓度直接纺丝,得到的共聚酰胺纤维保持了 PPTA 纤维的强度和模量,显著的改善了溶解性能和耐疲劳性能,使得在有机溶剂下纺丝成为可能。

戴信飞^[14]等,采取先低温后升温的缩聚方法制备出可溶于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) /CaCl₂ 体系的高相对分子质量的 PPTA 共聚物。

5 芳纶纤维的纺丝工艺

5.1 PPTA 长纤维制备

芳纶长丝纺丝工艺采用的是液晶纺丝法^[15-16],其步骤是:①溶解。将特性粘度为 4.5~8.5 dl/g 的 PPTA 树脂和浓度大于 99% 的浓硫酸,在混合筒中混合均匀,固含量为 14~24%;②熔融。将混合好的纺丝液加热到 85 °C 的纺丝温度,此时形成液晶溶液;③挤出。纺丝液经过滤后用齿轮泵从喷嘴口挤出;④拉伸。挤出液在一个被称为气隙的约为 8 mm 的空气层,在气隙中进行约 5~10 倍的拉伸;⑤凝固。液态丝条在温度为 5~20 °C,含 5%~20% 硫酸的凝固浴中凝固成形;⑥水洗/热处理。丝条从凝固浴出来后水洗,在 160~210 °C 加热干燥;⑦卷绕。最后,干的 Kevlar 纤维在卷筒上卷绕。这个工艺^[24]的纺速大于 200 m/min。

5.2 PPTA 短纤维制备

PPTA 短纤维可通过直接成纤法制备^[17],即不通过纺丝,将低温溶液缩聚后获得的树脂凝胶直接处理得到短纤维。工艺过程包括:①低温溶液缩聚;②沉析成

纤; ③水洗; ④烘干。

5.3 芳纶浆粕型纤维制备

PPTA-pulp 的制造方法主要有纺丝法^[18]和直接法两类。

5.3.1 纺丝法制备 PPTA 浆粕

由 PPTA-H₂SO₄ 液晶溶液纺织出的 PPTA 长丝, 切割成 20 mm 长的纤维, 再进行原纤化制备或 PPTA 浆粕, 这是目前国际市场上出售的 Kevlar 49, Twaron 2 pulp 的主要制备方式^[18], 该方法生产工艺成熟, 产品性能也相当稳定。这种生产浆粕的方法, 前道工序与纺制 Kevlar 纤维没有什么区别。通过特殊的切割设备, 把长纤维切割成 20 mm 长的短纤维, 然后进行原纤化, 使纤维的表面变得毛糙, 毛羽化, 从而形成芳纶浆粕纤维。

5.3.2 直接法制备 PPTA 浆粕

此种方法是由韩国的 Yoon^[19-20] 提出的。该方法是使用低温溶液缩聚制得一定粘度的聚合体, 待反应体系出现冻胶后, 停止搅拌。加入沉淀剂, 冻胶体被破坏, 原纤呈聚集状聚合物析出。这种原纤聚集状聚合物, 经过粉碎、中和、水洗而形成具有一定长径比, 一定长度分布的浆粕。

5.3.3 芳纶废料生产 PPTA 浆粕

此种方法由上海依极科技有限公司提出^[21]。此方法使用芳纶废料, 直接对其进行多刀式机械切割, 将其切碎, 使碎纤维的平均长度为 0.1 ~ 5.0 mm; 将碎纤维分散在水中, 制成浓度为 0.1% ~ 8.0% 的悬浮液; 用多刀式双边打浆机打浆 0.5 ~ 2.0 h; 采用双盘磨机进行叩解帚化 20 ~ 300 s, 形成稳定浆液; 再进行干燥除水, 后开松, 最后制得得芳纶浆粕。

6 PPTA 离子化的应用

PPTA 溶剂在一定的条件下, 其分子被离子化, 离子溶液具有的某些特殊的性质可被应用于下面几个方面。

改善 PPTA 在常规溶剂中的溶解性 Takayanagi 等人^[22] 提出采用离子化方法, 在 N 上接枝上烷基, 可改善 PPTA 在常规溶剂中的溶解性。反应机理如图 2。

PPTA 阴离子进行加工成形 R. R. Burch 等人^[23] 提出在 PPTA 的 DMSO 阴离子溶液中, 可加入醇类试剂, 提高其在 DMSO 中的溶解度, PPTA 在溶液中的浓度可达到 10%, 因此可利用此种阴离子溶液制备 PPTA 纤维薄膜。

PPTA 阴离子对纤维进行表面改性 Takayanagi 等

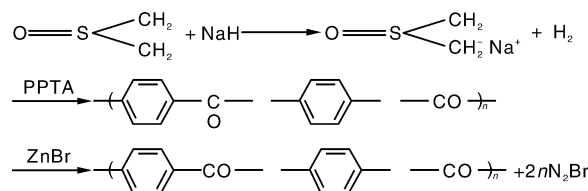


图 2 PPTA 烷基化机理

Fig. 2 PPTA alkylation mechanism

人^[24] 提出对 PPTA 纤维在适当的条件下, 通过离子化方法, 可在纤维表面接枝上不同的基团, 从而改善纤维的表面性能, 提高其与基体材料之间的粘合力。

制备 PPTA 纳米纤维膜 Yang 等人^[25] 提出, 在室温下, 将 PPTA 纤维溶解在 DMSO 的 KOH 溶液中, 在适当的条件下通过反应制得 PPTA 纳米纤维溶液。对 PPTA 纳米纤维溶液可采用层层自组装的方法, 制备 PPTA 纳米纤维膜。

7 PPTA 纤维的微结构表征

芳纶纤维优异的力学性能来自于它自身的凝聚态结构。近年来, 随着同步辐射技术(μ -XRD、 μ -SAXS)、非弹性中子光谱(INS)、激光显微拉曼技术在芳纶纤维结构观测中的应用, 结构解析变得更快速更准确。同时, 纤维在外应力和热场条件下微结构变化的在线研究, 也正快速发展。

PPTA 单晶通常无法通过溶液结晶的方法制备, 目前公认的 PPTA 的单晶结构, 是 Liu 等人利用电子衍射对熔融聚合时形成的 PPTA 单晶进行观测^[26] 得到的。Johnson 等人利用非弹性中子散射光谱(Inelastic Neutron Scattering)技术, 首次确定了 PPTA 纤维中的结晶结构, 与 Liu 等人观测的单晶结构一致^[27] (见图 3)。其结构为正交晶系, 分子链沿 *c* 轴取向, *b* 轴长度(0.522 nm)显著小于 *a* 轴(0.788 nm), 主要由于沿着 *b* 轴方向的分子形成了氢键链间, 而沿 *a* 轴方向则是较弱的范德华力作用。这样的结晶结构使纤维中的微晶在 *c* 轴方向具有更高的模量, Young 等人实验测量微晶模量可达 224 GPa^[28]。文献[29]采用 XRD 对 K149 PPTA 纤维的研究结果同样表明, 高模量来自于它高的 *c* 轴取向度^[29]。*b* 轴方向由于形成刚性的氢键网络, 增强了在压力和张力下的机械稳定性, 表现出出色的力、热响应性。而沿 *a* 轴方向则类似于金属中的滑移面, 更容易发生层间的滑移而导致纤维在应力下发生屈服。

采用微聚焦 X 射线技术来表征 PPTA 微区结构是近几年来发展出的。利用同步辐射高亮度和单色 X 光源聚焦后, 可以得到光斑直径为 400 nm 的平行光束。由于

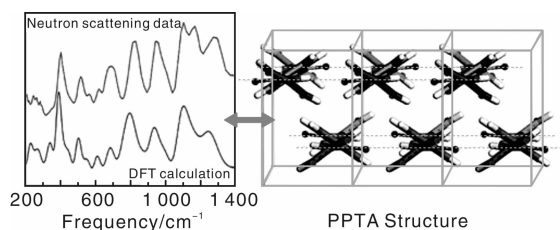


图3 非弹性中子散射(a)结合密度泛函计算(b)得出的PPTA纤维内部的微晶结构

Fig. 3 Inelastic neutron scattering method test combined with density functional calculations of the PPTA fiber internal crystallite structure

芳纶的高稳定性和晶区的高熔点,这个方法不会引起降解、交联或晶体熔融,从而原位观测纤维内部的结晶结构和微孔形态与分布。Davies 等人对 K29 和 K149 纤维内部的微结构进行了研究。微区衍射表明,两种纤维在结晶结构上非常相似,(200)面法线方向都指向纤维中心,呈中心对称分布,晶区 a 轴取向规整度逐渐变化,在纤维边缘比在内部低 50% 左右^[30](见图 4)。Norton 等人利用界面力显微镜研究了芳纶纤维皮层的模量是芯层的 1/4,这很可能由于皮层晶区的取向规整性低导致的^[31]。此外,纤维存在大量的纳米尺寸的空洞,可以散射 X 光。通过 X 射线散射研究发现,对于 K29,纤维皮层缺陷数目多于内部,且空洞平行于纤维表皮,而

芯层内空洞界面为圆形。而对于 K149 纤维,中心 3 μm 范围内出现散射信号,而外部散射信号较弱。Pauw 等人对初纺的 Twaron 和 Twaron1000 的散射研究表明,纤维在经过热处理时,会发生空洞的合并,尺寸增加,也解释了 Davies 等人观测的散射信号减弱的成因^[32]。纤维内部的微空洞,一方面可以防止微晶区位错滑移时导致纤维表现的屈服,另一方面还可以终止应力导致的微裂纹生长,这可能是 K149 具有更高强度的原因之一^[33]。

利用微聚焦 X 射线技术结合微聚焦拉曼的方法,还可以研究纤维在受热或者在形变过程中的应力-应变关系及对应的结构演化。Davies 等人发现,在高温下 c 轴长度略有收缩,同时侧向的晶格尺寸增加,且 a 轴由于是范德华力作用膨胀更强烈,而 b 轴由于氢键作用,不容易变形。纤维在高温下轴向模量下降是由于升温后 a 轴尺寸增大,主链上的苯环运动更自由^[34]。纤维受到纵向拉伸下,晶区尺寸变形的同时,晶粒间的应力分布会变得更均匀。这种应力均匀化也是由于 PPTA 体系中大量氢键造成的,而 PBO 纤维中由于缺少氢键,在拉伸时晶粒受应力分布变宽^[35]。由此,可以推断出纤维在不同应力下的形变行为,在低应力下主要表现为晶粒旋转和取向均一化,而在高应力下,则是晶区承受主要变形,表现为应变硬化。

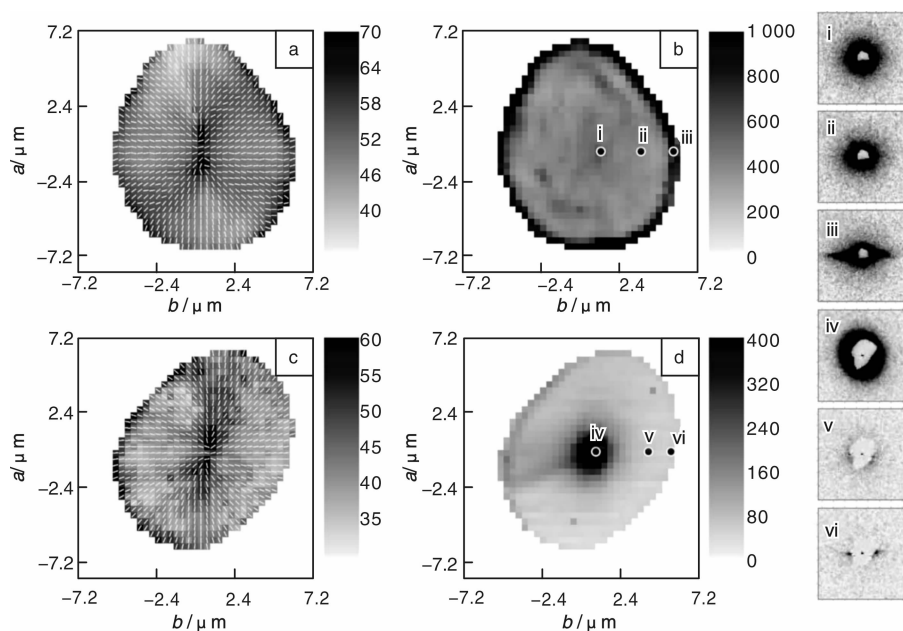


图4 合成图像 K29(a), K149(b)纤维横截面显示(200)的反射宽度和位置,以及具有选择性中核心、界面和皮层的 K29(c)、K149(d)的 X 射线小角散射强度的图像

Fig. 4 Composite images showing (200) reflection width and position for K29 (a) and K149 (b) on each fiber cross section. Composite images are also shown representing SAXS intensity for K29 (c) and K149 (d), with selected core, intermediate, and skin SAXS patterns inset

8 芳纶表面改性

尽管芳纶具有高强度、高模量、耐高温、密度低等优异性能,但因为芳纶是由刚性分子链组成,具有独特的皮-芯结构,芯部棒状分子通过氢键平行排列,皮部由结晶度高的刚性分子链沿纤维轴向平行排列,皮部厚度约为整个纤维直径的 1%~40%。刚性分子链中,苯环对酰胺官能团上的氢具有屏蔽作用,使得该氢原子不活泼,难于被其它基团替代,且表面结晶度高,表面光滑,浸润性差,限制了其在复合材料领域中的应用^[36-37]。芳纶的整体结构中存在大量的微缺陷,当受力时,断裂也往往从微缺陷展开,导致纤维力学性能降低^[38]。因而对芳纶纤维表面进行改性,增加表面活性基团,以及对纤维结构进行改性优化,减少内部微缺陷显得尤为重要。

目前,芳纶纤维表面改性大体可分为物理方法和化学方法两种^[39]。物理法又包括表面涂层、高能射线(X射线、 γ 射线、高能电子束)、等离子体、超声浸渍等;化学方法包括表面活性化(刻蚀、引入官能团)、表面接枝等。

8.1 物理方法

涂层法 涂层法是指在纤维表面涂覆一层聚合物树脂或低分子物质,以愈合纤维表面的缺陷和损伤,增大纤维的力学性能。而且表面涂层的活性基团和物理极性,还可以增强纤维与树脂基体的黏接力,增大复合材料层间的剪切强度,提高复合材料中纤维的强度转化率^[40-41]。曾有学者^[42]采用 SVF-200 硅烷与 Estapol-7008 氨基树脂涂覆 kevlar 纤维,然后与还原树脂基体制成复合材料,发现涂层与复合两种方法对于提高材料的韧性都有一定效果;张康助、张淑慧、胡腾蛟等^[43-46]在采用涂覆法改善复合材料剪切强度等方面也做过大量的研究。

高能射线^[45](X射线、 γ 射线、高能电子束等)

高能射线改性芳纶主要发生两种作用:一是辐照交联,利用高能射线辐射使纤维的皮层与芯层之间发生交联反应,提高纤维的抗拉强度;另一种是辐射接枝,利用高能射线促进芳纶与表面涂覆物发生化学反应,在芳纶表面接枝上化学活性基团或提高纤维表面的物理极性,进而提高芳纶和树脂的润湿性、黏接力,改善复合材料的物理机械性能。Zhang^[47]等在运用 γ 射线对芳纶纤维进行改性方面做过典型的研究,结果表明,辐照对提高芳纶纤维与还原树脂的结合强度等方面均有明显作用。邱军、张宗强等曾运用 γ 射线对芳纶纤维进行改性,并研究了改性对纤维结构、复合材料界面剪切强度等方面的

影响等^[40]。

等离子体改性 利用等离子体改性芳纶表面是最近研究的热点。等离子体表面改性是利用等离子体引发高聚物产生自由基进行反应,这种自由基随后可进行裂解、自由基转移、氧化和耦合等反应,在纤维表面形成活性基团;同时等离子体对纤维还能进行刻蚀,增大纤维的表面粗糙度,改善纤维的表面性能^[48-49]。目前国内许多科研人员对等离子体技术进行了深入研究,发现等离子体在一定条件下(处理时间、功率、温度、处理气氛等)能够在纤维表面引入极性官能团,增大纤维比表面积,增加纤维表面能,从而提高高分子纤维复合材料的黏结强度。对于芳纶低温等离子体接枝,聚合反应一般分为两个阶段。首先是芳纶表面经等离子体处理产生的活性自由基和官能团形成活性中心,然后与反应物接触,引发单体进行接枝聚合反应。

8.2 化学方法

表面活性化(刻蚀、引入官能团等) 表面刻蚀技术是指直接应用化学试剂对纤维表面进行刻蚀,其实质是使纤维表面分子链的酰胺键水解或者破坏纤维表面结晶状态。已报道的化学试剂有磷酸水溶液、氟气与氢气混合气体、甲基丙烯酰氯的 CCl_4 溶液、乙酸酐、氢氧化钠水溶液等^[50]。这些处理均能达到提高纤维表面活性基团含量,粗化纤维表面,增强纤维的表面极性,增加纤维与树脂基体的黏合强度等目的。表面刻蚀技术操作简单,较为经济,但也存在对纤维结构有破坏、有毒等缺点,因而限制了它的大规模使用。

表面接枝技术 表面接枝技术是指利用化学试剂与芳纶表面进行反应,在纤维表面以化学键形式接枝上新的分子链,以改善纤维与树脂的复合性能与树脂基体的接合能力。所涉及的化学反应有基于酰胺键仲氮氢取代反应、基于酰胺键羰基氧的反应、基于苯环的反应等^[39,50]。其中,基于酰胺键仲氮氢取代反应中报道较多的是纤维表面的 Na 金属化反应及异氰酸酯接枝反应;基于酰胺键羰基氧的反应报道较多的是硅烷偶联处理纤维;基于苯环的反应报道较多的是硝化还原反应及氯磺化反应。这些反应经进一步转换,能在纤维表面接枝上烷基、氨基、硅烷基、硝基、硫磺基等极性基团,从而提高纤维表面的极性。表面接枝技术改性虽效果明显,但存在反应时间长、操作繁杂等缺点,大规模的使用还需时日。

超临界 CO_2 改性 超临界 CO_2 协助改性方法是一种新兴起来的改性加工方法,其结合了超临界 CO_2 的物理溶胀及携带功能及化学试剂的化学反应特性。超临界 CO_2 具有无毒环保、密度近于液体,粘度近于气体、扩

散系数为液体的 100 倍、惊人的溶解渗透能力等优点,因而在药物提取、发泡、污水处理等领域有重要用途。国内外已有大量关于在超临界 CO_2 中聚丙烯(PP)等聚合物表面接枝的报道。超临界 CO_2 流体能溶解大多数小分子有机物及少数含氟和硅的大分子,不能溶解绝大多数聚合物,但对大多数聚合物具有不同程度的溶胀作用^[51-53]。利用这一性质,可将有机小分子有效地携带入聚合物内部及表面。小分子与基体发生一定反应,可达到对纤维的内部及表面同时进行改性和修饰的目的^[52]。同时,该方法还具有经济环保、反应可控、反应时间短,溶剂与产品分离简单等优点,存在较大工业应用价值。有学者^[54-56]利用超临界 CO_2 协助改性芳纶纤维,并达到了增加纤维导电性的目的。其处理包括预处理及后处理两步,预处理又包括:先利用超临界 CO_2 将三嗪硫醇注入芳纶体内,然后再利用超临界 CO_2 将有机金属化合物六氟乙酰丙酮钼(II)处理进纤维。经电镀后,纤维表面均匀的形成了 Cu 层。且发现,三嗪硫醇的加入提高了电阻率,增加了纤维与 Cu 层的粘附性。Taehyoung Kim 等人^[57]运用超临界 CO_2 染色技术,成功地对芳纶进行了染色,并测试了不同染料在纤维中的溶解性等。

9 结 语

(1) 加强基础研究是芳纶国产化稳定生产与跨越式发展的重要途径。

高性能芳香族纤维破坏机制及其高性能化 研究芳香族高性能纤维在环境与载荷下的破坏机制,为研究开发具有更高综合性能的芳香族高性能提供理论指导,为跨越式发展奠定基础。

PPTA 分子链结构控制 芳纶纤维的原料由对苯二甲酰氯和对苯二胺反应得到 PPTA 树脂,这一反应在 NMP 溶剂中进行。由于反应活性高、反应热大、反应速度快,而且当分子链长到一定程度会发生相转变,从溶液中以固体形式析出,这些分子链就难再增长。因此,聚合反应的结果是,分子量及其分布难以控制,容易形成支化交联的凝胶化结构,对纺丝的稳定性和纤维力学性能造成很大影响。因此系统研究如何减低反应活性、减少反应热、推迟或避免相转变发生的新方法,是解决这类复杂问题的根本,同时系统研究搞清楚在双螺杆聚合反应器中各阶段的反应情况、相态情况、热量情况、分子量及其分布情况,对工艺控制和双螺杆螺纹结构设计会有很大的帮助。

共聚单体设计与合成 共聚单体对提高芳纶性能具有重要作用,我国应该充分发挥有机合成单位的力量,

设计合成一系列新的单体,可望制备出更高性能和更低成本的芳纶。同时还要研究在芳纶 II 中加入微量的共聚单体,提高 PPTA 分子链在 NMP 溶剂体系中的溶解度,改变相转变行为,同时又不影响微量共聚的 PPTA 分子链在浓硫酸中的液晶行为,甚至对液晶性能有促进作用。

溶解过程的降解控制 PPTA 树脂在配置纺丝液过程中,因浓硫酸的作用,会发生分子链降解,影响纺丝与纤维性能。应该系统研究降解的影响因素及其规律,建立防止降解的溶解方法。包括各原料水分含量的影响、设备、工艺等。

液晶行为研究 芳纶纤维的最大特色是采用液晶纺丝方法,不需要进行拉伸从喷丝孔出来就可以得到高度取向的纤维,应深入研究这种高取向液晶相在拉剪、温度、凝固液作用下,结构演变的规律及影响因素,这对纤维凝聚态结构控制有质的帮助。

(2) 开展多学科合作是提高产业水平的有效途径

芳纶纤维制备是多学科合作的结果,主要包括单体有机合成与纯化、高分子化学、高分子物理、聚合反应工程、溶剂纯化工程、纺丝工程、机械制造、控制等学科。目前我国芳纶与碳纤维产业研制与生产单位每家都小而全,不搞合作,实力单薄,应整合各方面的力量,通盘协作,建立起我国先进的芳纶产业链科研与生产体系,这样才能够适应我国各行业各领域对高性能芳纶纤维的需求,并缩小与国际先进芳纶产品的差距,提高国产芳纶应用比例,尽快建立具有我国自主知识产权的芳纶产品制备工艺技术。

(3) 关键设备与工程集成研究是产业健康发展的必然之路。

参考文献 References

- [1] You Xiulan(尤秀兰), Liu Zhao Feng(刘兆峰). 对位芳纶的发展动态及我国实施产业化的基本思路[J]. *China Textile Leader* (纺织导报), 2007(9): 91-94.
- [2] Qian BoZhang(钱伯章). 芳纶的国内外发展现状[J]. *New Chemical Materials* (化工新型材料), 2007(8): 26-27.
- [3] Qian BoZhang(钱伯章). 芳纶的发展现状与市场[J]. *Advanced Materials Industry* (新材料产业), 2009(1): 40-44.
- [4] Qian Song(钱松). 我国芳纶纤维的国产化进程加快[J]. *Fine Chemical Raw Materials and Intermediates* (精细化工原料及中间体), 2008(5): 37-38.
- [5] Higashi F, Goto M, Kakinoki H. Synthesis of Polyamides by a New Direct Polycondensation Reaction Using Triphenyl-Phosphite and Lithium Chloride[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1980, 18(6): 1711-1717.
- [6] Zhou Qixiang(周其庠), Jiang Kai(姜凯), Wang Huifen(王

- 慧芬), *et al.* 单溶剂体系芳纶-1414 树脂合成规律的研究[J]. *China Synthetic Fiber Industry* (合成纤维工业), 1982 (2): 23-28.
- [7] Zhou Qixiang (周其庠), Jiang Kai (姜凯), Wang Huifen (王慧芬), *et al.* 单溶剂体系合成芳纶-1414 树脂时三级胺作用机理的研究[J]. *China Synthetic Fiber Industry* (合成纤维工业), 1982 (4): 31-34.
- [8] Liu Deshan (刘德山), Zhou Qixiang (周其庠), Zhao Anchi (赵安赤). *The Synthesis of High Molecular PPTA* (高分子量聚对苯二甲酰对苯二胺的合成): CN 85100048 [P]. 1985-09-10.
- [9] Zhou Aimin (周爱民), Zhu Mingyong (朱敏英), Tang Kai (唐凯). *The Preparation and Products of High Molecular PPTA* (高分子量聚对苯二甲酰对苯二胺的制备方法及产品): CN 101456950B [P]. 2009-06-17.
- [10] Liuzhaofeng (刘兆峰), Che Mingguo (车明国), Cao Yutong (曹煜彤). *The method of PPTA Synthesis* (聚对苯二甲酰对苯二胺的合成方法): CN 200610023364 [P]. 2006-01-17.
- [11] Shen Jiefa (沈介发), Zhang Yue (张跃), Yan Shenghu (严生虎), *et al.* *A method prepare PPTA at low Temperature* (一种低温缩聚法制备聚对苯二甲酰对苯二胺树脂的方法): CN 101781399A [P]. 2010-07-21.
- [12] Zhang T, Luo G H, Wei F, *et al.* A Novel Scalable Synthesis Process of PPTA by Coupling n-Pentane Evaporation for Polymerization Heat Removal [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2011.
- [13] Yotsumoto T, Imaizumi J. *Pneumatic Terephthalic Acid Bead Section Reinforcing Layer*, 1987, 62 131 804.
- [14] Dai Xinfei (戴信飞), Cao Yutong (曹煜彤), You Xiulan (尤秀兰), *et al.* 合成方法对共缩聚 PPTA 比浓对数粘度的影响[J]. *China Synthetic Fiber Industry* (合成纤维工业), 2005 (3): 28-31.
- [15] Shimada. Wholly Aromatic Halogenated Polyamide Fiber and Film: US 4507467 [P]. 1985-05-17
- [16] Liu Zhaofeng (刘兆峰). *A Method to Produce the PPTA Fiber at High Spinning Rate* (一种高剪切速率纺制聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的方法): CN 1752300A [P]. 2006-09-16
- [17] Chu Fengkui (褚凤奎). 直接成纤法 PPTA 短纤维的制备与应用[J], *China Synthetic Fiber Industry* (合成纤维工业), 1990. 13 (5): 612-621
- [18] Bair Thomasi. *Optically Anisotropic Spinning Dopes of Polycarbon Namides*: US 3673143 [P]. 1972-11-08
- [19] Yoon Han Ski. *Aromatic High-Strength Fibers* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1989: 10-15
- [20] Yoon Han Ski. Synthesis of fibres by growth-Packing [J]. *Nature*, 1987; 326: 580.
- [21] Shen Dexing (沈德兴). *The Way to Make Aramid Pulp. Aramid by Their Waste Production* (由芳纶废料生产芳纶浆粕的方法): CN 101250771A [P]. 2008-06-25
- [22] Takayanagi M, Katayose T. N-Substituted Poly (p-Phenylene Terephthalamide) [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1981, 19 (5): 1 133-1 145.
- [23] Burch R R. Preparation of Aromatic Polyamide Polyanions: A Novel Processing Strategy for Aromatic Polyamides [J]. *Macromolecules*, 1990. 23 (4): 1 065-1 072.
- [24] Takayanagi M, Kajiyama T, Katayose T. Surface-Modified Kevlar Fiber-Reinforced Polyethylene and Ionomer [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982. 27 (10): 3 903-3 917.
- [25] Yang M. Dispersions of Aramid Nanofibers A New Nanoscale Building Block [J]. *American Chemical Society*, 2011, 9 (5): 6 945-6 954.
- [26] Liu J, Cheng S Z D, Geil P H. Morphology and Crystal Structure in Single Crystals of Poly (p-Phenylene Terephthalamide) Prepared by Melt Polymerization [J]. *Polymer*, 1996, 37 (8): 1 413-1 430.
- [27] Plazenet M, Fontaine-Vive F, Gardner K H, *et al.* Neutron Vibrational Spectroscopy Gives New Insights into the Structure of Poly (p-Phenylene Terephthalamide) [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127 (18): 6 672-6 678.
- [28] Smith A P, Bai C, Ade H, *et al.* X-Ray Microscopy of Novel Thermoplastic/Liquid Crystalline Polymer Blends by Mechanical Alloying [J]. *Macromol Rapid Comm*, 1998, 19 (11): 557-561.
- [29] Shyng Y T, Bennett J A, Young R J, *et al.* Analysis of Interfacial Micromechanics of Model Composites Using Synchrotron Microfocus X-Ray Diffraction [J]. *J Mater Sci*, 2006, 41: 6 813-6 821.
- [30] Davies R J, Koenig C, Burghammer M. On-axis Microbeam Wide- and Small-Angle Scattering Experiments of a Sectioned Poly (p-Phenylene Terephthalamide) Fiber [J]. *Apply Phys Lett*, 2008, 92: 101 903.
- [31] Graham J F, McCague C, Warren O L, *et al.* Spatially Resolved Nanomechanical Properties of Kevlar (R) Fibers [J]. *Polymer*, 2000, 41: 4 761-4 764.
- [32] Pauw B R, Vigild M E, Mortensen K, *et al.* Analysing the Nanoporous Structure of Aramid Fibres [J]. *J Appl Cryst*, 2010, 43: 837-849.
- [33] Dobb M G, Park C R, Robson R M, *et al.* Role of Microvoids in Aramid Fibers [J]. *J Mater Science*, 1992, 27 (14): 3 876-3 878.
- [34] Davies R J, Burghammer M. Thermal- and Stress-Induced Lattice Distortions in a Single Kevlar 49 Fibre Studied by Microfocus X-Ray Diffraction [J]. *J Mater Sci*, 2009, 44 (18): 4 806-4 813.
- [35] Davies R J, Burghammer M, Riekel C. Simultaneous Microfocus Raman and Microfocus XRD: Probing the Deformation of a Single High-Performance Fiber [J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (14): 4 834-4 840.
- [36] Jin Hui (金辉), Wang Yiyong (王一雍). 芳纶纤维表面改性技术及相关机理的研究进展 [J]. *New Chemical Materials*

- (化工新型材料), 2009, 37(3): 24-26.
- [37] Wang Tongqi(李同起), Wang Chengyang(王成扬). 芳纶的制备微观结构与测试方法[J]. *China Synthetic Fiber Industry* (合成纤维工业), 2002, 25(4): 31-34.
- [38] Zhang Peihua(张佩华), Ding Xin(丁辛). PPTA 的物理结构与微观形变和断裂的关系[J]. *Textile Technology Overseas* (国外纺织技术), 1998(5): 21-24.
- [39] Yuan Haigen(袁海根), Zeng Jinfang(曾金芳), Yang jie(杨杰), et al. 芳纶表面改性研究进展[J]. *Hi-Tech Fiber & Application* (高科技纤维与应用), 2005, 30(2): 26-33.
- [40] Liu Kejie(刘克杰), Yang Wenliang(杨文良), Peng Tao(彭涛), et al. 芳纶表面改性技术进展(一)物理改性方法[J]. *China Synthetic Fiber Industry* (合成纤维), 2011, 40(6): 25-30.
- [41] Mai Y W, Castino F. Fracture Toughness of Kevlar-Epoxy Composites with Controlled Interfacial Bonding[J]. *Journal of Materials Science*, 1984, 19(5): 1 638-1 655.
- [42] Zhang Kangzhu(张康助). 芳纶纤维表面处理初探[J]. *Aerospace Materials & Technology* (宇航材料工艺), 1991(4): 95-96.
- [43] Zeng jinfang(曾金芳), Qiu Zheming(丘哲明), Qiao Shengru(乔生儒). 纤维表面处理对 F-12 复合材料剪切性能的影响[J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites* (玻璃钢/复合材料), 2000(5): 20-21.
- [44] Zhang Shuhui(张淑慧), Zhang Wei(张炜), Zeng Jinfang(曾金芳). F-12 纤维表面处理对复合材料壳体纤维强度转化率的影响[J]. *Hi-Tech Fiber & Application* (高科技纤维与应用), 2004, 29(3): 12-18.
- [45] Hu Tengjiao(胡腾蛟), Sun Nanjian(孙难见), Li Xuedong(黎学东), et al. *Surface Modification Methods Fiber and Products and Application* (纤维表面改性的方法、纤维制品和用途): CN101368333[P]. 2009-11-08.
- [46] Shen Mingxia(申明霞), Li Hongxiang(李红香), Yang Kaiyu(杨开宇), et al. 芳纶纤维表面处理与浸渍工艺研究[J]. *Development and Application of Materials* (材料开发与应用), 2005, 23(1): 41-44.
- [47] Zang, Yanhua, Huang, et al. Surface Modification of Aramid Fibers with γ -ray Radiation for Improving Interfacial Bonding Strength with Epoxy Resin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(4): 2 251-2 262.
- [48] Wu G M. Oxygen Plasma Treatment of High Performance Fibers for Composites [J]. *Materials Chemistry And Physics*, 2004, 8(1): 81-87.
- [49] Sheu G S, Shyu S S. Surface Modification of Kevlar-149 Fibers by Gas Plasma Treatment to Improved Interfacial Adhesion to Epoxy-Resin [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1994, 8(9): 1 027-1 042.
- [50] Liu Kejie(刘克杰), Yang Wenliang(杨文良), Peng Tao(彭涛), et al. 芳纶表面改性技术进展(二)化学改性方法[J]. *Synthetic Fibre* (合成纤维), 2011, 40(7): 26-31.
- [51] Ye Shuji(叶树集), Chen Mingcai(陈鸣才), Huang Yuhui(黄玉惠), et al. 超临界 CO₂ 溶胀聚合物的研究及其应用[J]. *Guangzhou chemical* (广州化学), 1999(1): 59-64.
- [52] Shao Songhai(邵松海), Wang Yiming(王忆铭). 超临界二氧化碳在聚合物整体接枝改性中的应用[J]. *Polymer Bulletin* (高分子通报), 2011, 9: 151-156.
- [53] Muth O, Hirth Th, Vogel H. Polymer Modification by Supercritical Impregnation [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2000, 17: 65-72.
- [54] Magali Belmas, Isao Tabata, Kenji Hisada, et al. Application of Dithiol Compounds in Supercritical Carbon Dioxide to Improve the Adhesive Properties of Copper-Plated P-Aramid Fibers[J]. *Sen-i Gakkaishi*, 2010, 66(10): 229-235.
- [55] Magali Belmas, Isao Tabata, Kenji Hisada, et al. Supercritical Fluid-Assisted Electroless Copper Plating of Aramid Film: the Influence of Surface Treatment [J]. *Sen-i Gakkaishi*, 2010, 66(9): 215-221.
- [56] Magali Belmas, Isao Tabata, Kenji Hisada, et al. Supercritical Fluid-Assisted Electroless Copper Plating of Aramid Film: the Influence of Thermal Treatment [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119(4): 2 283-2 291.
- [57] Taehyoung Kim, Gwansoo Kim, Ji-Young Park, et al. Solubility Measurement and Dyeing Performance Evaluation of Aramid Nomex. [J] *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(10): 3 425-3 433.