

有机高性能纤维的进展

黄彬 郑志清

(中国纺织大学)

六十年代以来,随着高强高模碳纤维、芳香族聚酰胺纤维的问世,使化学纤维学科和化纤工业开始了一次飞跃,进入了“高性能工业纤维”时期。即突破了纺织纤维的范畴,而逐步取代钢材、玻璃和铝材。这些材料由于质量轻、强度大、能效高,从而开拓了新的应用领域。纤维增强塑料取代结构金属可作为未来工艺进步的先兆,这种趋势开始于六十年代;现已取代了20%(见图1)。

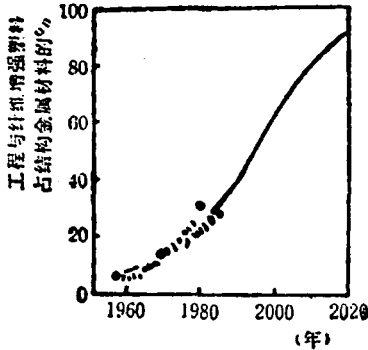


图1 按体积计塑料取代金属

表1 各种聚合物大分子链的极限强度和模量

聚合物	分子截面积 (nm) ²	极限强度 (cN/dtex)	结晶模量 (cN/dtex)	市售纤维强度 (cN/dtex)
PE	0.193	328.2	2399.9	7.94
PA6	0.192	278.8	1376.4	8.38
POM	0.185	232.9	370.6	—
PVA	0.228	208.2	1923.4	8.38
PPTA	0.205	207.3	1094.1	22.06
PET	0.217	204.7	785.2	8.38
PP	0.348	192.3	441.1	7.94

什么工艺来充分发挥材料的潜在性能和用途。

近几十年来,为充分开发高聚物材料的潜在性能,主要的努力都在于制备完全伸展链结构的线性聚合物。解决这个问题的两个基本途径是:①刚性棒状分子链聚合物熔体或各向异性溶液的纺丝;②半刚性和柔性链聚合物的纺丝和拉伸。

一、理论强度与实际强度的差异

早在30年代初, Hermen Mark 教授曾指出,如果在宏观结构上能达到接近化学键的刚性和强度,有机聚合物的真正杰出的性能就能得以实现。我们知道聚合物材料是由共价键联起来的长链分子组成的。若无交联,聚合物中所有大分子能沿某一空间方向排列的话,所得固体材料在这一方向将有十分高的强度和模量。理论工作者认为:无限长的大分子链完全伸展后的强度应视为大分子链极限强度的加和^[2],它可由C-C键强度(0.6N)和垂直于纤维轴的分子横截面积之比求得:

$$\begin{aligned} \text{极限强度} &= 0.61/\rho(\text{N}) \\ &= 60.9/(\rho \cdot S)(\text{cN/dtex}) \\ &= 5.92/(\rho \cdot S)(\text{GPa}) \end{aligned}$$

式中: ρ 为密度(g/cm³); S 为分子截面积(nm)²。用上式对一些聚合物大分子链极限强度进行计算可得表1。

由此可见,聚合物的理论强度远远超过市售纤维的强度。这就向人们提出了一个严峻的课题,即采用

二、刚性棒状分子链聚合物

1971年美国杜邦公司成功地开发了第一个工业化全伸展链纤维——芳香族聚酰胺纤维,商品名称为Kevlar。Kevlar纤维具有高出常规化纤纤维5~6倍的强度。首先是因为它与常规聚酰胺纤维相比引进了刚性的芳香环,而酰胺基中碳氮键具有相当大的双键特性,限制了键的旋转,从而保证聚合物固定成直棒状构型。正是由于碳氮键的双键特性,使 π 电子沿整个大分子轴向广泛地发生离域,结果形成一种具有很长相关长度的线型刚性结构;其次,增加芳香族聚酰胺大分子链长度,减少大分子末端造成的缺陷。这种棒形大分子在溶液中具有与柔性分子完全不同的性质。随着溶液浓度的增加,棒形分子达到一临界浓度时,棒形分子在溶液中已不再是一种无规聚集,而是被迫相互平行,成为一种无规有序的液晶区域,即人们常说的向列型液晶。在拉伸流动下,经较高倍的拉伸液晶区域按形变方向取向,形成完全伸展的分子链,从而得到高强高模纤维。对刚性分子研究的成功,不仅确证了聚合物潜在强度和刚性的理论估算,而且也

有助于确立链伸展和取向对于获得这些性能的重要性。Kevlar 的研究成功,加速了其他刚性聚合物研究工作的发展,如:苏联开发了 SVM 纤维(芳杂环链聚合物);日本住友公司开发了 Ekonol 可乐丽公司的 Vectran 纤维(芳香族聚酯类)均属于利用聚合物的刚性而纺制高性能纤维的例子。

三、半刚性和柔性链聚合物

在稀溶液中,柔性链的缠结程度相对较低,然而在高浓度溶液和熔体中,无规成团变成高度缠结,最大拉伸比较低,只能产生部分伸展链纤维,使纤维性能无法充分开发。从表 1 可见,柔性链聚合物的市售强度仅为理论强度的 1/20~1/40。近二十年来,为了以柔性链聚合物制备高强、高模纤维,人们做了许多尝试,其中四种方法较突出:

(1) 固体挤出法^{[3][4]}

本法是将高分子量的聚合体置于挤出装置中,加热熔融或溶剂中溶解并以几千 kg/cm^2 的压力将熔体或胶体从锥形喷孔挤出,随即进行高倍拉伸,在高剪切力和拉伸力作用下,使大分子链充分伸展,以改善纤维强度, Dupont 公司曾用 $M_w = 1 \times 10^6$ 的 PE 制得强度达 19.4 cN/dtex 的纤维,但高压挤出很难进行工业化生产。

(2) 超拉伸^[5]或局部拉伸法^[6]

本法是将被拉伸的初生纤维加热到结晶分散温度 α_c 以上,进行超倍或局部拉伸,使折叠链的大分子链充分伸展,以此来提高纤维的强度。该法用于超高分子量聚乙烯,曾获最高强度为 17.6 cN/dtex。

(3) 表面结晶生长法^[7]

将超高分子量聚合物的稀溶液置于 Couette 装置内,在可旋转的内圆柱表面上引入晶种,由于晶种的诱导作用使聚合物结晶生长,待结晶生长至一定长度后,将此纤维从导管中引出。由于纤维的引出与内圆柱的旋转方向相反,故纤维状结晶生长受到沿纤维轴方向的力,使纤维的主干上成为伸直链分子,主干的四周附有片晶。若有适当的方法把附着的片晶洗掉,再实施热拉伸,可获强度和模量极高的纤维,如 PE 纤维强度可达 48.5 cN/dtex,模量 1235 cN/dtex。但由于结晶纤维生长速度慢,故其工业化前途渺茫。

(4) 冻胶纺丝^[8]

本法将超高分子量聚合物制成半稀溶液,经高压喷头挤出后骤冷成冻胶原丝,经萃取和干燥后进行超倍拉伸,制取高性能纤维。其基本原理是在溶解过程

中使大分子解缠,经高剪切和超倍拉伸取向,使大分子呈伸直链状态。

用 Griffith 作图法求得各种方法的内在潜力表明^[9],冻胶纺的内在潜力明显优于其他方式。如用冻胶纺制的 PE 纤维强度可达 60 cN/dtex,模量 2205 cN/dtex^[10]。

四、高强高模纤维的今后研究方向

众所周知,一切高技术的发展都以新材料为基础和先导。以纤维起增强作用的复合材料是 90 年代七大类将要获得重大发展的新材料之一。据美国预测,到 2000 年先进的复合材料的世界需求量将可达 600 万吨,市场销售值约为 120 亿美元,其产值将与常规化学纤维平分秋色。我们认为今后的研究方向将是:

(1) 改性 Kevlar 纤维研究:尽管国外已实现工业化生产多年,但由于其成本过高,耐疲劳性较差及模量还低于聚乙烯和碳纤维等,正受到来自其他高强纤维的冲击。因此将致力于通过纤维改性如共聚、共混等手段来改善其性能和降低成本的研究。

(2) 高强 PE 纤维:国外虽已实现了工业化生产,但据预测到 90 年代中期才可形成年产 1000 吨的水平^[11],而今后十年市场需求量将达 2500 吨。我国已完成中试研究,正是迅速工业化生产,参加国际市场竞争的大好时机,并适时开展聚乙烯改性研究。

(3) 高强 PVA 纤维:据国外专利介绍^[12],用超高分子量 PVA 经过冻胶纺制已可获得强度 26 cN/dtex,模量 400 cN/dtex 高强高模纤维。国内用普通分子量 PVA 经冻胶纺亦可获得强度达 11.3 cN/dtex 的 PVA 纤维。但国内至今未能生产超高分子量的 PVA 树脂,妨碍了研究的进程,是急待克服的障碍。

(4) 高强 PAN 纤维:被认为是非常有前途的品种,因为 PAN 有很好的抗化学性和耐热性能。用高强高模的 PAN 原丝制成碳纤维强度及模量将成倍提高(见表 2)。文献报道高强 PAN 原丝强度已可达 27 cN/dtex,结果将是令人兴奋,可能将在很大程度上取代 Kevlar 纤维。

(5) 高强 PET 纤维:PET 由于产量高,价格便宜,干热工作温度可达 220℃。若能制成超高强纤维不仅在理论研究上有极大的意义,而且将极大地开发产品的用途,并占领或取代 Kevlar 及 PE 的部分市场。据某些专利介绍,当聚合体特性粘度达 5.0 dl/g 以上,可纺制强度达 28 cN/dtex 的纤维^[13]。

表 2 PAN为原丝的碳纤维性能

PAN 原 丝		制取碳纤维工作温度			
强度 (cN/dtex)	模量 (cN/dtex)	1000°C		2500°C	
		强度 (cN/dtex)	模量 (cN/dtex)	强度 (cN/dtex)	模量 (cN/dtex)
1.85	38.63	8.65	1040	7.00	2194
6.08	99.29	11.74	1586	12.57	3554
11.74	198.79	19.16	2482	15.04	4614

(6) 高强 PA6 纤维: 获得超高分子量 PA6 的方法有两种, a. 固相聚合法; b. 离子聚合法。国外^[14]曾用干法纺丝为胶体的固相挤出得到强度达 10.3cN/dtex, 模量 164.8cN/dtex 的纤维, 用冻胶纺丝法获得强度达 17.3cN/dtex 的纤维。

(7) Cheolia^[15]采用区域热拉伸技术, 可得到聚丙烯纤维强度达 0.97GPa(10cN/dtex), 模量 20.9GPa(215cN/dtex)。

综上所述, 国外除了 Kevlar、碳纤维及 PE 纤维相继工业化以外, 几乎对所有的主要化纤品种的潜在性能挖掘工作都在进行, 而且都产生了飞跃, 对照表 1 可见纤维强度大多翻了 2 倍以上, 甚至高达 6 倍左右。而这种进展大多在近 5 年内发生的。美国杜邦的 Tanner 博士指出: 任何学科的知识随时间的发展过程可看作一个“S”曲线, 即开始发展缓慢, 接着快速发展, 然后一旦成熟就趋于平稳, 而对于合成纤维科学正进入一个新的“高性能工业纤维”的发展时期, 其主要的方向是要获得接近理论强度和刚性的纤维。我们一定要紧紧抓住这一主攻方向, 尽快赶上世界发展潮流。

参 考 资 料

- [1] 《合成纤维》, 1990, No. 6, P. 15.
- [2] 《Polym., Eng. Sci.》, Vol. 23, p. 697, (1983).
- [3] 《Polym., Eng. Sci.》, Vol. 16, p. 200, (1979).
- [4] 《Polymer》, Vol 27, p. 1022, (1986).
- [5] 《Polymer Sci.》 Part 13, Vol. 18, p. 301, (1980).
- [6] 《纤维学会志》, Vol. 40, T-311, (1984).
- [7] 《Kolloid. Z.》, Vol. 237, p. 336 (1976).
- [8] 《Macromoleculer Chem》, Vol. 180, p. 2983 (1979).
- [9] 《合成纤维工业》, 1991, Vol. 14, p. 48.
- [10] J. P. 1984—216913
- [11] 《Textile Manth》, 1989, 3, 18.
- [12] JK 86—289112
- [13] JK 86—207616
- [14] 《Polymer》, Vol. 26, p. 1394 (1985).
- [15] 《Preprint of III Intern. Symp. On Man-Made Fiber》, (1981).