

DOI: 10.13475/j.fzxb.20200708006

# 含咪唑结构高强高模聚酰亚胺纤维的制备及其结构与性能

郑森森<sup>1,2</sup>, 郭涛<sup>3</sup>, 董杰<sup>1,2</sup>, 王士华<sup>3</sup>, 张清华<sup>1,2</sup>

(1. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 3. 江苏奥神新材料股份有限公司, 江苏连云港 222000)

**摘要** 为增强聚酰亚胺纤维的力学性能,促进其在复合材料领域的应用,基于高性能聚合物纤维的结构设计,将杂环二胺单体 5-氨基-2-(对氨基苯基)苯并咪唑引入到 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐和对苯二胺的聚酰亚胺刚性骨架中得到纺丝溶液,通过干法纺丝技术制备得到聚酰亚胺纤维,研究了纤维化学结构和聚集态结构与纤维力学性能的关系,并系统评价了纤维的热性能和抗紫外光辐照性能。结果表明:聚酰亚胺纤维的拉伸强度和初始模量分别达到 4.04、130 GPa,这得益于其聚合物分子链沿纤维轴向的高度取向性及分子链间形成的氢键作用;其玻璃化转变温度和热质量损失 10%时温度分别为 324、587 °C,经 168 h 紫外光辐照后,拉伸强度保持率为 92%,具有良好的耐热性和优异的抗紫外光辐照性能。

**关键词** 聚酰亚胺纤维;干法纺丝;聚集态结构;抗紫外光辐照性能;高强高模

**中图分类号**:TB 383 **文献标志码**:A

## Preparation, structure and properties of high-strength high-modulus polyimide fibers containing benzimidazole moiety

ZHENG Sensen<sup>1,2</sup>, GUO Tao<sup>3</sup>, DONG Jie<sup>1,2</sup>, WANG Shihua<sup>3</sup>, ZHANG Qinghua<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. Jiangsu Aoshen Hi-Tech Materials Co., Ltd., Lianyungang, Jiangsu 222000, China)

**Abstract** In order to improve the mechanical properties of polyimide (PI) fibers and promote their applications for composites, the spinning dopes were synthesized by an aromatic heterocyclic diamine monomer of 2-(4-aminophenyl)-5-aminobenzimidazole (BIA) with rigid polyimide backbones of 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride (BPDA) and p-phenylene diamine (p-PDA), which were based on a structural design of high-performance polymeric fibers. The PI fibers were prepared via dry-spinning the BPDA-PDA-BIA solution. The relationships between mechanical properties of the fibers and chemical construction and aggregation structure were studied. In addition, the thermal properties and ultraviolet (UV) irradiation resistance of the fibers were evaluated systematically. The results show that the PI fibers reach the optimum tensile strength and initial modulus of 4.04 and 130 GPa, respectively, mainly due to the high orientation of the polymer chains along the fiber direction and the intermolecular hydrogen bonding interactions. The glass-transition and 10%-weight-loss temperature of the PI-4 fiber are 324 and 587 °C, and the fiber retains 92% of its tensile strength after 168 h of UV irradiation, indicating prominent UV irradiation resistance and excellent thermal stability.

**Keywords** polyimide fiber; dry spinning; aggregation structure; UV irradiation resistance; high-strength high-modulus

收稿日期:2020-07-30 修回日期:2020-11-03

获奖说明:本文荣获中国纺织工程学会颁发的第21届陈维稷优秀论文奖

基金项目:国家自然科学基金项目(51903038, 21774019, 21975040)

第一作者:郑森森(1993—),男,博士生。主要研究方向为高性能纤维及其复合材料。

通信作者:张清华(1970—),男,教授,博士。主要研究方向为高性能纤维等。E-mail:qhzhang@dhu.edu.cn。

聚酰亚胺 (PI) 纤维具有良好的耐高、低温性能, 优异的耐紫外光辐照性能等特点<sup>[1-2]</sup>, 在高温过滤、消防和国防军工等领域得到了广泛应用<sup>[2-3]</sup>。纤维的力学性能是决定其应用领域的重要指标。目前最常见的商品化 PI 纤维如奥地利 Lenzing 公司的 P84 纤维和法国 Kermel 公司的 Kermel<sup>®</sup>-Tech 纤维等的力学性能普遍较低<sup>[4]</sup>, 限制了其在复合材料领域的应用, 因此, 高强高模 PI 纤维的研制显得尤为重要。

引入纳米增强体和分子结构调控是目前比较常见的 2 种提高 PI 纤维力学性能的方法。本课题组在前期研究<sup>[5]</sup>中将氨基化的超支化硅氧烷 (HBPSi) 引入 PI 纤维中, 与纯 PI 纤维相比, 当 HBPSi 的负载量为 20% 时, 复合纤维的拉伸强度和模量提高了 89% 和 58%, 分别达到 3.44 和 115 GPa。在紫外光辐照 168 h 后, 复合纤维的强度保持率在 94% 以上, 使其在透波复合材料领域具有很好的应用前景。另外, 氧化石墨烯<sup>[6]</sup>、碳纳米管<sup>[7]</sup> 和石墨烯纳米带<sup>[8]</sup> 也可作为增强体来增强 PI 纤维的力学性能, 但纳米粒子的局部团聚问题以及高成本使这类研究仅限于实验室, 难以实现工业化。通过分子结构设计、纤维纺丝成形和纤维后处理等方法实现纤维凝聚态结构的有效调控, 是提高 PI 纤维力学性能的另一方法。Niu 等<sup>[9]</sup> 将含杂环的 2-(4-氨基苯基)-6-氨基-4(3 氢) 喹唑啉酮 (AAQ) 引入对苯二胺 (PDA) 与联苯二酐 (BPDA) 均聚体系 (Uplix-S<sup>®</sup> 结构) 中, 通过湿法纺丝工艺制备 PI 共聚纤维, 其拉伸强度达到 2.8 GPa, 拉伸模量为 115 GPa。本课题组在 Uplix-S<sup>®</sup> 结构中引入含杂环的二胺单体 2,5-双(4-氨基苯基)-咪啉, 通过湿法纺丝工艺制备了 PI 共聚纤维, 其拉伸强度和初始模量分别是 Uplix-S<sup>®</sup> 结构纤维的 2.4 和 1.6 倍, 分别达 3.11 和 144 GPa<sup>[10]</sup>。

基于以上分析, 本文将含咪啉结构的二胺单体 5-氨基-2-(对氨基苯基) 苯并咪啉 (BIA) 引入 BPDA 和 PDA 分子体系中, 通过干法纺丝工艺制备力学性能优异的 PI 纤维, 重点分析热牵伸过程中纤维聚集态结构的变化以及其对纤维力学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

联苯二酐, 化学纯, 石家庄海利化工有限公司; 5-氨基-2-(对氨基苯基) 苯并咪啉、对苯二胺, 化学纯, 常州阳光药业有限公司; N,N'-二甲基乙酰胺

(DMAc), 经活化的 4A 分子筛除水一周后使用, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 聚苯撑苯并噁唑 (PBO) 纤维, 普通模量型, 线密度为 111.1 tex, 日本 Toyobo 公司; 对位芳纶纤维 (Kevlar<sup>®</sup>49), 高模量型, 线密度为 157.9 tex, 美国杜邦公司。

### 1.2 聚酰亚胺纤维的制备

在 5 L 聚合釜中加入 3 L DMAc, 然后加入量比为 7:3 的 PDA 和 BIA 单体, 再加入等当量的 BPDA, 在 0 °C 和氮气保护条件下搅拌反应 48 h 得到高黏度聚酰胺酸 (PAA) 原液, 脱泡 12 h 备用; 采用干法纺丝工艺 (纺丝温度为 250 °C, 喷丝板孔数为 100, 孔径为 80 μm, 卷绕速度为 200 m/min) 进行纺丝, 经纺丝成形和卷绕得到聚酰胺酸初生纤维 (PI-0); 将 PI-0 在 300 °C 恒温热环化 1 h, 然后依次在 450 °C 高温环境下恒温牵伸 1.5、2.0、2.5 和 3.0 倍, 得到的聚酰亚胺纤维样品依次记为 PI-1、PI-2、PI-3、PI-4。

### 1.3 测试与表征

聚集态结构测试: 在上海光源 (SS-RF) 16B1 线站测试 PI 纤维的聚集态结构, 波长为 0.124 nm, 测试距离为 165.5 mm, 通过 Mar CCD165 成像板收集数据, 并采用 X-Polar 软件 (美国普林斯顿大学) 处理数据。

化学结构测试: 采用美国尼高力公司的 Nicolet 8700 型傅里叶变换红外光谱仪测试 PI 纤维的化学结构。以红外谱图中苯环特征吸收峰 (1 500 cm<sup>-1</sup>) 为内标, 用于校正不同温度条件下酰亚胺环特征吸收峰 (738 cm<sup>-1</sup>) 的吸光度, 表征初生纤维的环化度, 计算公式<sup>[11]</sup>为

$$D = \frac{A_1/B_1}{A_\infty/B_\infty} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $A_1$  为初生纤维酰亚胺环特征吸收峰的吸光度;  $B_1$  为初生纤维苯环特征吸收峰的吸光度;  $A_\infty$  为完全环化时酰亚胺环特征吸收峰的吸光度;  $B_\infty$  为完全环化时苯环特征吸收峰的吸光度。

力学性能测试: 采用上海新纤仪器公司的 XD-1 型纤度仪、XQ-1 型单纤强力仪测试 PI 纤维的力学性能, 拉伸速度为 10 mm/min。每个样品测试 15 次以上, 取平均值。

动态热力学性能测试: 用美国 TA 公司的 Q800 型动态热机械分析仪 (DMA) 对 PI 纤维的动态力学性能进行表征, 扫描温度范围为 0~499 °C, 升温速率为 3 °C/min, 扫描频率为 1 Hz, 氮气气氛。

热性能测试: 用德国 Netzsch 公司的 TG 209F3 型热重分析仪对 PI 纤维的耐热性能进行测试。测试样品质量为 5~10 mg, 测试温度为 40~950 °C, 升

温速率为 10 °C/min, 氮气气氛。

紫外光老化实验: 采用美国 Q-LAB 公司的 QUV/spray 型紫外光加速老化试验机测试 PI 纤维的抗紫外光辐照性能。依据 GB/T 33617—2017《聚酰亚胺短纤维》设定实验参数, 并计算紫外照射 168 h 后试样的强度保持率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 初生纤维的环化度

PI-0 和 PI-4 纤维的全反射红外光谱图如图 1 所示。经过 450 °C 高温处理的 PI-4 纤维完全被环化。初生纤维 PI-0 在 3 300  $\text{cm}^{-1}$  处附近出现宽峰, 这是由于初生纤维 PI-0 中存在羧基和仲氨基团形成的氢键作用。随着高温热处理温度的升高, 该峰逐渐减弱但仍然存在, 这是由于引入的咪唑环上的仲氨基与亚胺环中的羰基形成分子间或分子内氢键造成的。1 510  $\text{cm}^{-1}$  处是苯环的特征吸收峰, 738  $\text{cm}^{-1}$  处是亚胺环的特征吸收峰, 可计算出初生纤维 PI-0 的环化度为 17.8%。

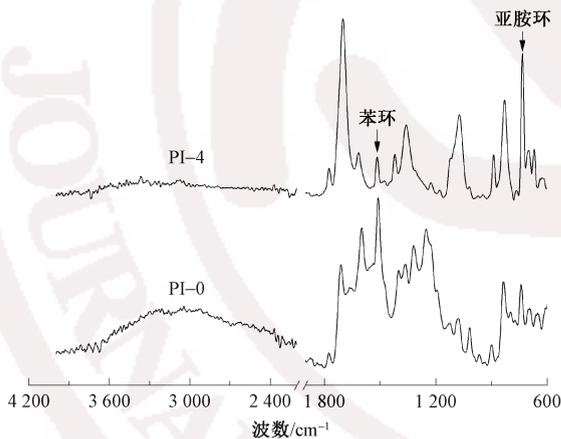


图 1 PI-0 和 PI-4 纤维的全反射红外光谱图  
Fig.1 Attenuated total reflect FT-IR spectra of PI-0 and PI-4 fiber

### 2.2 热性能分析

图 2 示出 PI-4 纤维在氮气气氛下的热稳定曲线。可看出, PI-4 纤维的起始分解温度高于 500 °C, 质量损失 10% 的温度 ( $T_{10\%}$ ) 为 587 °C, 最快热分解温度为 614 °C, 表明所得 PI 纤维具有良好的热稳定性能。

图 3 示出不同热牵伸倍数 PI 纤维的 DMA 谱图。可知, 随着热牵伸倍数的增加, PI 纤维的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 不断增加, 其中 PI-4 (热牵伸倍数为 3.0) 的玻璃化转变温度从 PI-1 的 309 °C 提高到 324 °C。其原因可能是由于牵伸倍数的增加, 纤维

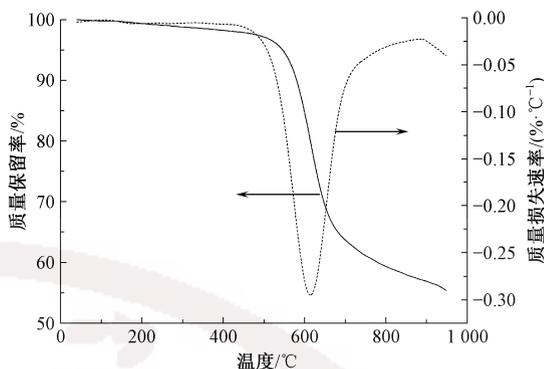


图 2 氮气气氛下 PI-4 纤维的热稳定性曲线  
Fig.2 Thermal stability curves of PI-4 fiber measured under nitrogen atmosphere

发生取向, 有序程度不断提高, 形成取向型结晶结构, 限制了分子链段的运动<sup>[12]</sup>。

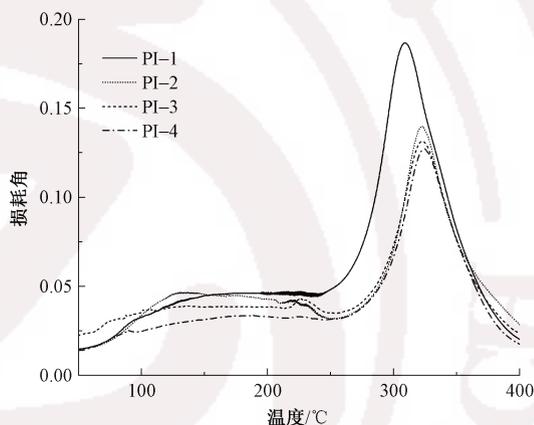


图 3 不同热牵伸倍数 PI 纤维的 DMA 曲线  
Fig.3 DMA curves of PI fibers with different heat-drawing ratios

### 2.3 力学性能分析

表 1 示出不同热牵伸倍数的 PI 纤维其力学性能测试结果。可以看出: 初生纤维 PI-0 的断裂伸长率较高, 这是由于初生纤维是无定形结构; 初生纤维经高温热处理后, 断裂伸长率下降, 拉伸强度和初始模量迅速上升。随着热牵伸倍数的提高, PI 纤维的拉伸强度和初始模量逐渐增加, 当牵伸倍数为 3.0 时, PI 纤维力学性能达到最佳, 其拉伸强度为 4.04 GPa, 初始模量为 130 GPa。

表 1 不同热牵伸倍数的 PI 纤维的力学性能  
Tab.1 Mechanical properties of PI fibers with different heat-drawing ratios

样品编号	拉伸强度/GPa	初始模量/GPa	断裂伸长率/%
PI-0	0.11±0.01	24±2	40.21±3.82
PI-1	1.40±0.09	60±6	1.89±0.19
PI-2	2.62±0.13	90±8	2.09±0.11
PI-3	3.51±0.11	112±9	2.67±0.28
PI-4	4.04±0.20	130±11	2.86±0.22

## 2.4 耐紫外光老化性能分析

图 4 示出 PI-4 纤维与商业化的 PBO 纤维和 Kevlar®49 纤维经 168 h 紫外光光辐照后的力学性能保持率。可见,经 168 h 紫外照射后,PI-4 纤维的拉伸强度保持率为 92%,远高于商业化 PBO 纤维的 45%和 Kevlar®49 纤维的 75%。这些数据表明所制备的 PI 纤维具有优异的耐紫外光老化性能。

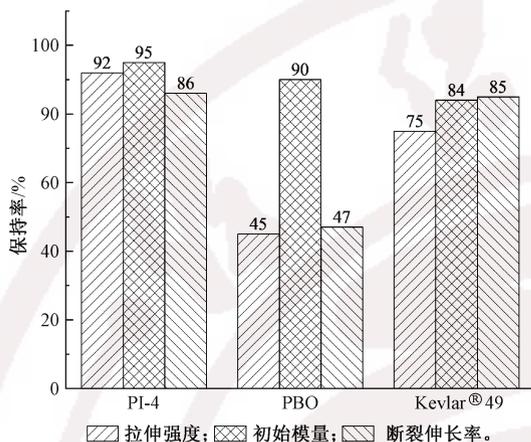


图 4 PI-4、PBO 和 Kevlar®49 纤维的力学性能保持率

Fig.4 Retentions of mechanical properties of PI-4, PBO and Kevlar®49 fibers

## 2.5 纤维聚集态结构分析

图 5 示出不同热牵伸倍数的 PI 纤维二维广角 X 射线衍射光谱图。

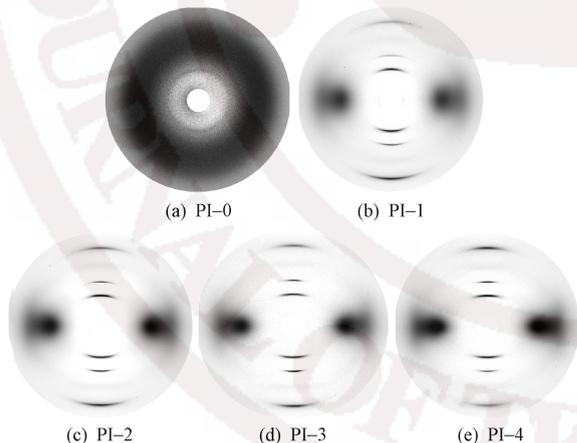


图 5 不同热牵伸倍数的 PI 纤维的二维广角 X 射线衍射光谱图

Fig.5 Two dimensional wide angle X-ray diffraction patterns of PI fibers with different heat-drawing ratios

从图 5 可以看出:初生纤维 PI-0 表现为弥散的衍射信号,表明未经热处理的纤维并不存在明显的取向和结晶结构,表现为无定形;经过热处理牵伸后形成的 PI 纤维,聚集态结构发生了明显的变化,纤维在子午线方向上的衍射弧分裂成若干个衍射条纹。

Dong 等<sup>[13]</sup>认为子午线方向上形成的衍射信号是聚合物分子链在纤维轴向方向发生取向导致,且对应着纤维的(001)晶面。随着热牵伸倍数的不断提高,子午线上的衍射信号变得更加明显,衍射条纹也逐渐变窄,这说明高温热处理可诱导纤维发生取向,形成晶态结构或亚晶类有序结构。与子午线方向衍射不同,PI 纤维在赤道线上的衍射并没有出现明显的衍射弧,表明纤维沿径向有序程度不高,纤维沿轴向的高度有序结构是力场和温度场共同作用的结果。

对二维广角 X 射线衍射光谱图分别进行积分,可得到纤维在赤道线方向和子午线方向上的一维 X 射线衍射数据,如图 6 所示。

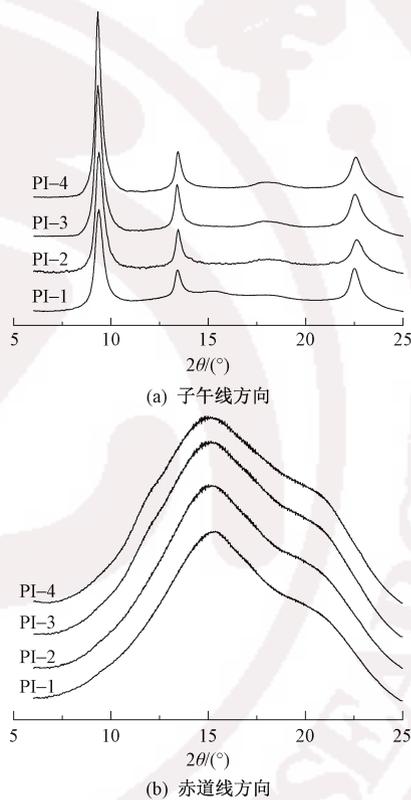


图 6 不同热牵伸倍数 PI 纤维的一维 X 射线衍射光谱图

Fig.6 One dimensional X-ray diffraction patterns of PI fibers with different heat-drawing ratios.

(a) Equatorial direction; (b) Meridian direction

由图 6(a)可知,经过高温热牵伸的 PI 纤维在  $2\theta$  为  $9.4^\circ$ 、 $13.3^\circ$ 、 $18.1^\circ$ 、 $22.5^\circ$  处出现 4 个明显的衍射峰,其中  $2\theta$  为  $9.4^\circ$  时衍射信号最强,随着热牵伸倍数的增加,峰型趋于尖锐,表明纤维沿轴向晶面取向程度不断增加。从图 6(b)可以看出,在赤道线上 PI 纤维均呈现 2 个较宽泛的衍射峰,且衍射峰向高  $2\theta$  角偏移,表明在赤道线方向纤维整体有序程度不高,但随着热牵伸倍数的提高,纤维沿径向晶面间距在减小。由于  $2\theta$  为  $9.4^\circ$  时纤维衍射信号最强,故对该晶面进行方位角扫描,结果见图 7。

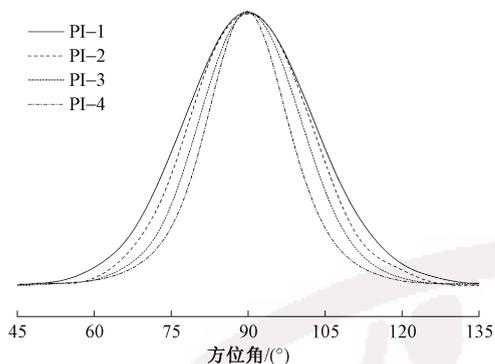


图 7 PI 纤维在  $2\theta$  为  $9.4^\circ$  处方位角的扫描曲线  
Fig.7 Azimuth scans of PI fibers at  $2\theta$  of  $9.4^\circ$

由图 7 可以看出,随着热牵伸倍数的提高,PI 纤维方位角扫描的衍射峰不断变窄,即衍射峰对应的半高宽不断变小,可定性地认为提高热牵伸倍数有利于提升 PI 纤维的晶面取向度。根据文献[14]报道,通过取向因子  $f_c$  来定量说明 PI 纤维的晶区取向,可根据 Hermans 方程<sup>[15]</sup>计算晶区取向度,Hermans 方程式如式(2)所示,计算方法如式(3)所示:

$$f_c = (3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1) / 2 \quad (2)$$

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi \cos^2 \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (3)$$

式中: $f_c$  为沿纤维轴向方向的取向因子; $\varphi$  为方位角, ( $^\circ$ );  $I$  为衍射强度。根据 Wilchinsky 模型,  $\langle \cos^2 \varphi \rangle$  的计算可转换为

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\beta) \cos^2 \theta \sin^2 \theta \cos \beta d\beta}{\int_0^{\pi/2} I(\beta) \cos \beta d\beta} \quad (4)$$

式中, $\beta$  为二维图像的扫描方位角, ( $^\circ$ )。由式(2)、(4)可求得  $f_c$ 。  $f_c$  与不同热牵伸倍数 PI 纤维的关系如图 8 所示。

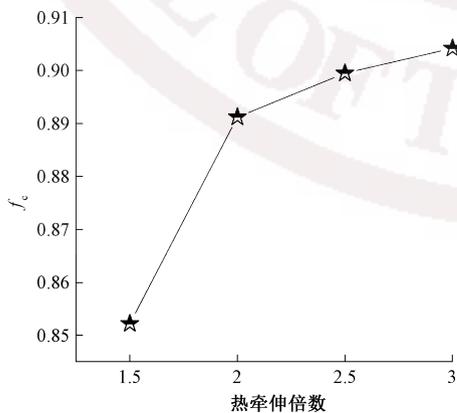


图 8 不同热牵伸倍数 PI 纤维的  $f_c$  变化曲线  
Fig.8 Plot of  $f_c$  versus different heat-drawing ratios of PI fibers

从图 8 可以看出,热牵伸倍数从 1.5 增加至 3,晶面取向度从 0.85 提高到 0.90,高温热牵伸后,纤维内的晶区取向显著提高,这也是纤维力学性能提高的主要原因。

### 3 结 论

1) 本文以一种二酐(BPDA)与 2 种二胺(BIA 和 PDA)共聚的方式合成了聚酰胺酸溶液,并通过干法纺丝方法得到部分亚胺化的聚酰胺酸初生纤维,其亚胺化程度为 17.8%,力学性能优异的初生纤维是得到高强高模 PI 纤维的基础;然后经  $450^\circ\text{C}$  高温热牵伸 3 倍制备得到高强高模 PI 纤维,其拉伸强度和初始模量分别达到 4.04 和 130 GPa。

2) 热分析结果表明,热牵伸倍数为 3 时,所制备的 PI 纤维的玻璃化转变温度为  $324^\circ\text{C}$ ,热质量损失 10% 的温度为  $587^\circ\text{C}$ ,168 h 紫外光老化实验后拉伸强度保持率为 92%。说明所制备的 PI 纤维具有良好的耐热性和优异的抗紫外辐照性能。

3) 高温热牵伸可诱导 PI 纤维取向结晶,并且随着牵伸倍数的升高,晶区进一步完善,PI 纤维的取向度也不断提高。当牵伸倍数为 3 时,晶区取向因子达 0.90,具有最优的力学性能。

FZXB

#### 参考文献:

[1] ZHANG Q H, DAI M, DING M X, et al. Mechanical properties of BPDA-ODA polyimide fibers [J]. European Polymer Journal, 2004, 40(11): 2487-2493.

[2] LIAW D J, WANG K L, HUANG Y C, et al. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(7): 907-974.

[3] AFSHARI M, SIKKEMA D J, LEE K, et al. High performance fibers based on rigid and flexible polymers [J]. Polymer Reviews, 2008, 48(2): 230-274.

[4] GAN F, DONG J, TANG M, et al. High-tenacity and high-modulus polyimide fibers containing benzimidazole and pyrimidine units [J]. Reactive and Functional Polymers, 2019, 141: 112-122.

[5] YANG C, DONG J, FANG Y, et al. Preparation of novel low- $\kappa$  polyimide fibers with simultaneously excellent mechanical properties, UV-resistance and surface activity using chemically bonded hyperbranched polysiloxane [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(5): 1229-1238.

[6] DONG J, YIN C, ZHAO X, et al. High strength polyimide fibers with functionalized graphene [J]. Polymer, 2013, 54(23): 6415-6424.

