

文章编号: 0253-9721(2012)06-0125-05

间位芳纶的技术现状和发展方向

宋翠艳, 宋西全, 邓召良

(烟台泰和新材料股份有限公司, 山东 烟台 264006)

摘要 对间位芳纶的商业化现状作了介绍, 分析了相关技术路线, 着重总结了间位芳纶产品的 5 大性能特点: 耐热、阻燃、电绝缘、化学稳定及优良的力学性能, 并因这些特性被大量应用于环保、防护、产业用纺织品以及电绝缘等领域。在间位芳纶技术发展方向方面, 从低成本工艺路线、差别化产品以及加强应用技术研究开发 3 个方面提出了相关看法和建议, 阐述了间位芳纶广阔的发展前景, 期望通过相关的应用技术研究以及应用领域扩展来推动间位芳纶的技术进步。

关键词 间位芳纶; 性能; 应用; 技术; 发展

中图分类号: TQ 342.721; TS 102.527.5 文献标志码: A

Technology status and development trend of m-aramid fibers

SONG Cuiyan, SONG Xiquan, DENG Zhaoliang

(Yantai Tayho Advanced Materials Co., Ltd, Yantai, Shandong 264006, China)

Abstract This overview addressed the commercialization status and main technical routes of m-aramid fibers, summarized the fiber's properties such as heat resistance, flame retardance, electric insulation, chemical stability and excellent mechanical properties, and application fields like environmental protection, personal protection, technical textiles and electric insulation. Regarding the development direction of m-aramid fibers, three recommendations were given: low-cost process routes, differentiated products and strengthening the applied technique research. Developing trend of m-aramid fibers was also presented, expecting to promote the technical development of m-aramid fibers through strengthening the research of applied techniques and opening up application fields.

Key words m-aramid fiber; property; application; technology; development

芳香族聚酰胺纤维, 以其轻质、阻燃、耐高温、高强度、绝缘、抗辐射、高强度、高弹性模量等优异特性, 成为国防安全和国民经济的重要战略物资, 是军事装备(飞机、雷达、导弹、装甲车)、军警阻燃防护及防弹装备和国家骨干装备(大飞机、高速列车)制造的关键材料, 广泛应用于能源、交通、化工、电子、建筑等行业的安全防护、环保过滤、结构增强和电气绝缘。发达国家高度重视芳纶的研究和产业化发展。本文综述了芳纶家族中间位芳纶的性能特点、应用领域以及产品发展方向等几个方面, 以期对我国间位芳纶纤维应用技术的研究和开发提供帮助。

1 间位芳纶商业化现状

间位芳纶, 即聚间苯二甲酰间苯二胺纤维, 最早由美国杜邦公司研制成功, 并于 20 世纪 60 年代末实现了产业化生产, 商品名为 Nomex[®]。1972 年帝人公司也开始生产商品名为 Conex[®] 的间位芳纶, 我国最早的产业化生产线于 2004 年投产, 由烟台泰和新材料股份有限公司研发成功, 商品名为泰美达[®], 随着以烟台泰和新材为代表的中国企业的间位芳纶生产规模的不断扩大、产品质量的不断提升和品种结构的进一步完善, 使得间位芳纶最近几年

收稿日期: 2012-02-01 修回日期: 2012-03-02

作者简介: 宋翠艳(1977—), 女, 高级工程师。主要从事间位芳纶产品技术开发研究。E-mail: songcuiyan@163.com。

在中国得到快速发展并改变了全球间位芳纶的生产布局。目前全球间位芳纶总产能约40 000 t^[1],主要分布在美国、中国、日本、韩国等国家。

2 间位芳纶主要技术路线和产品特点

间位芳纶是由间苯二胺和间苯二甲酰氯低温缩聚而成,目前主要采用如下3种生产工艺路线:低温连续聚合,干湿法纺丝;界面缩聚,湿法纺丝;低温溶液缩聚,湿法纺丝。这3种工艺路线各有特点,所生产的产品在外观和某些物理性能上也稍有不同。间位芳纶横截面以圆形和哑铃状为主,如图1所示。

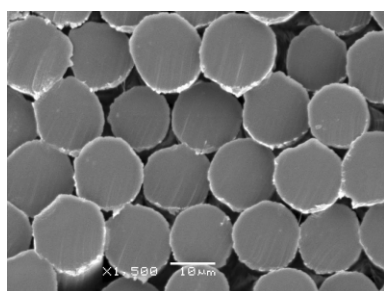


图1 间位芳纶纤维横截面电镜图片
Fig.1 Cross-section of m-aramid fiber

各纤维生产企业生产的间位芳纶物理性能差异较大,以2.22 dtex的产品为例,其物理性能见表1。

表1 间位芳纶的物理指标

Tab.1 Physical parameters of m-aramid fiber

线密度/ dtex	强力/ cN	断裂伸 长率/%	断裂强度/ (cN·dtex ⁻¹)	弹性模量/ (cN·dtex ⁻¹)
2.22	6.6~9.7	25~55	3.0~4.4	30~50

从结构上看,间位芳纶分子是由酰胺基团相互连接间位苯基所构成的线型大分子。在它的晶体里氢键在2个平面上存在,如格子状排列,从而形成了氢桥的三维结构。由于氢键的作用强烈,使间位芳纶化学结构稳定,具有以下几项优越性能:

- 1) 优异的耐热性。可在200℃下长期使用,具有良好的尺寸稳定性。
- 2) 超强的阻燃性。属于本质阻燃纤维,极限氧指数 LOI 值 ≥ 28%,不会在空气中自燃、融化或产生熔滴;遇到极高温时,纤维会迅速膨胀碳化,形成特有的绝热屏。用其生产的防护面料表现出极佳的阻燃性能。间位芳纶面料燃烧性能测试结果见表2。

表2 间位芳纶面料燃烧性能测试结果

Tab.2 Combustion performance test results of m-aramid fabric

面密度/ (g·m ⁻²)	燃烧后 有无孔洞	有无燃烧 碎片或熔片	阴燃时 间/s	续燃时 间/s
220	无	无	0	0

注:面料主原料采用烟台泰和新材间位芳纶有色纤维,面料成分间位芳纶/对位芳纶/导电纤维(93/5/2)。

- 3) 杰出的电绝缘性。用芳纶制成的芳纶纸可使机电产品的耐温绝缘性能达到 H 级(180℃)。
- 4) 优良的化学稳定性。耐大多数化学物质的侵蚀,能耐高温的无机酸,常温下耐碱性能较好。
- 5) 良好的力学特性。间位芳纶的低刚度高伸长的特性使其能够用常规的纺织机械进行加工,其短纤可以用一般毛棉织机加工成多种织物或非织造布。

间位芳纶具有的优良性能使其成为航天航空、军工消防、电子通讯、节能环保、石油化工等高科技产业领域不可或缺的基础材料,但由于自身结构的问题,间位芳纶也存在某些缺点,与其他高性能纤维如 PTFE、PPS、碳纤维等相比,容易断裂。这是由于聚间苯二甲酰间苯二胺中的酰胺键中的 C—N 键较 C—F 键、C—S 键的电负性要小,而间位芳纶的键之间未形成共轭效应。通常情况下,酰胺键比较稳定,在酸性和碱性条件下都不容易分解,芳纶结构中的苯环对酰胺键之间存在着空间位阻,使酰胺更难水解,在强碱或强酸的高温条件下酰胺键才会水解断裂。这一特性使间位芳纶在电厂烟气除尘应用领域受到限制。

3 间位芳纶应用领域

间位芳纶是综合性能优异的有机耐高温纤维,广泛用于以下领域^[2-4]:

- 1) 环保领域。间位芳纶优异的耐热性、阻燃性和化学稳定性,可在高温恶劣环境中长期工作,是加工耐高温过滤袋的理想材料,用于钢铁、水泥、碳黑等空气污染较重领域的高温烟尘过滤。
- 2) 防护领域。间位芳纶是本质阻燃纤维,所加工的面料无需处理,即具有永久、高效的阻燃功能,因此成为军警作训服、消防战斗服、焊接服、防电弧服、抢险救援服、易燃易爆场所防护工装等防护服装的首选,还可加工成家庭及敬老院、医院、宾馆、酒店、歌厅、影院等公共场所必备的防火纺织品。
- 3) 产业用纺织品。可用于生产汽车胶管基布、

耐高温输送带、转移印花毯、音响弹波布、复印设备清洁纸、户外设备罩、汽车内饰、军用民用飞机隔热阻燃及吸音纺织品等。

4) 其他。间位芳纶可加工成各种型号间位芳纶纸,主要应用于电工绝缘领域,用作变压器中线圈、电动机和发电机中线圈绕组、电缆和导线绝缘、核动力设备的绝缘材料等。航空航天领域,用于制作飞机、导弹及卫星上的宽频透波材料和大刚性次受力结构部件。交通运输领域,用于制作游艇、赛艇、高速列车及其他高性能要求的夹层结构等。

4 间位芳纶技术发展方向

自20世纪60年代末美国杜邦公司实现工业化生产以来,间位芳纶无论在生产规模还是生产技术上都有显著的发展,成为有机耐高温纤维发展最快的品种之一。间位芳纶技术发展方向将与其他高性能纤维一样,遵循低成本、高性能、差别化产品的技术路线。

4.1 低成本工艺路线

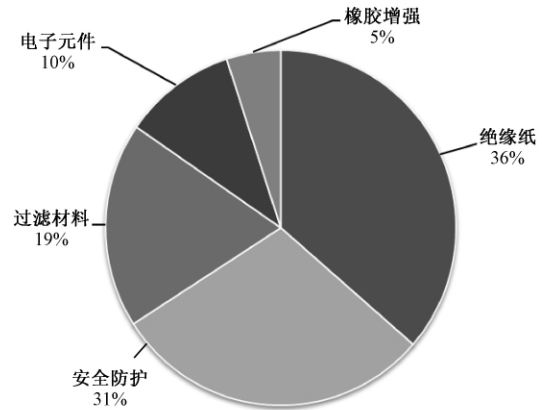
制约高新技术纤维扩大应用的一个原因是高昂的成本,间位芳纶也不例外。目前,间位芳纶市场价格相对较高,很大一部分原因在于成本较高的工艺路线,因此通过技术进步、加强合作、节能减排、循环利用等方式,降低纤维材料的研发、生产成本,降低产品价格,进而拓宽应用领域,扩大市场覆盖率是间位芳纶技术发展方向的主流。

4.2 差别化产品

随着间位芳纶产能的不断扩大,间位芳纶及其制品的优良性能逐渐被人们所认识,其应用领域不断扩大,我国自20世纪90年代由杜邦、帝人公司推广应用产品开始,已逐步在耐高温过滤材料、防护服装、工业复合材料等领域得到应用,虽然近几年中国间位芳纶技术快速发展,但在产品的差别化方面与国外仍有差距。

图2、3分别示出了国外某品牌、国内间位芳纶应用领域的分布情况。由图2、3不难看出,尽管中国间位芳纶产能占全球芳纶总产能的25%,但由于各家产品质量以及品种差别化参差不齐,使得中国间位芳纶在低端过滤领域用纤维比例高达60%,而国外公司在此领域应用的比例小于20%。国内间位芳纶落后于国外,其主要原因是品种比较单一,差别化程度不够。

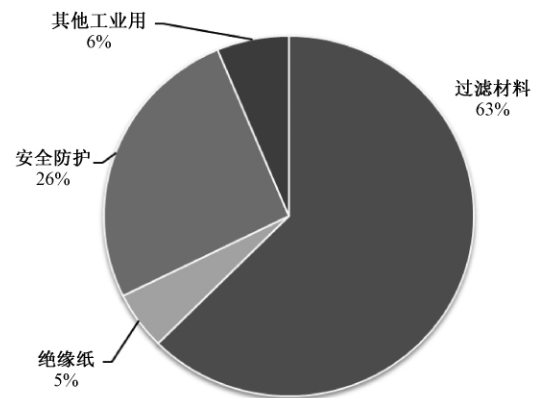
在间位芳纶的差别化方面,还需要在以下方面



注:资料来源于国外某品牌09年年报。

图2 国外某品牌间位芳纶应用领域分布

Fig. 2 Application sectors of one foreign brand m-aramid



注:资料来源于烟台泰和新材公司的市场调研结果。

图3 国内间位芳纶应用领域分布

Fig. 3 Application sectors of m-aramid in China

进一步深入研究:

1) 产品的多样化。芳纶产品的应用领域广泛,使得单一品种不能满足应用需求,同时也给生产厂家提出了更高的要求。国内在差别化方面做得较好的是烟台泰和新材股份有限公司,已经成功开发了本白纤维、易染纤维、可染纤维、纺前着色纤维、长丝、芳纶基导电纤维、沉析纤维和间位芳纶纸8个系列上百个品种的产品,能够完全满足我国间位芳纶在高端领域的应用需求。

2) 产品的功能化。间位芳纶本身具有众多优越特性,如在此基础上赋予材料其他方面的功能,可使其优越性得到更为充分的发挥。近年来烟台泰和新材股份有限公司开发的导电纤维就是以间位芳纶为基体,并赋予其导电特性,使这种特殊的导电纤维具有其他材质导电纤维不可比拟的巨大优势。

3) 产品的完美化。间位芳纶由于结构本身的

问题使产品某些性能存在一定的不足,比如产品的耐老化问题^[5],产品的高温酸化水解问题^[6]。可以通过对产品进行改性或上下游结合来改善这些问题,比如国内某些滤料生产企业研究的耐酸型玻纤填充芳纶 1313 制备复合针刺毡滤料可以大大提高芳纶过滤毡的耐酸性能。

4) 产品的多用途化。对间位芳纶在新领域应用的研究,国外成果卓越。日本帝人公司在锂电池领域开发了涂装间位芳纶纤维 Conex[®] 的隔膜^[7-8],使电池充放电过程中温度升高时仍能保持隔膜的完整性,防止大面积正/负极短路现象的出现,大大提高了电池的安全性。

4.3 上下游联合,加强应用技术研究开发

尽管目前我国间位芳纶生产总量上在全球占据一席之地,个别公司的产品质量和差别化水平也具有相当优势,但是我国在间位芳纶产品的应用技术水平上与国外存在较大差距,间位芳纶复合材料的技术水平与国外相比也存在很大差距,使得间位芳纶在很多高端领域的应用受到限制,比如在欧美发达国家,间位芳纶纸蜂窝结构用作飞机结构材料较为普遍,美国波音和欧洲空客所有民航客机已全面使用芳纶纸蜂窝结构材料。但我国间位芳纶纸蜂窝长期以来全部依赖美国进口,无法实现国内自主保障。随着烟台美士达特种纸业股份有限公司航空级蜂窝芯材用间位芳纶纸的突破^[9-11],国产芳纶纸在军用直升机领域得到成功应用,打破了美国杜邦的垄断。如果能把产、学、研、用进一步有机地结合起来,国产复合材料将会在多领域取得更大突破性进展,彻底改变我国航空复合材料依赖进口的局面,从而将带动间位芳纶在高端领域的应用。

5 结 语

目前我国间位芳纶的差别化程度还不够高、应用技术研究方面还有很大欠缺,限制了间位芳纶在国际市场上的竞争力。作为一种关系国防安全和国民经济的重要高科技材料,这不仅是企业亟待解决的问题,还应当引起有关部门及相关研究人员的密切关注。如果在间位芳纶的应用技术研究开发以及应用领域扩展方面取得进展,间位芳纶的前景将更为广阔。

FZXB

参考文献:

[1] 宋翠艳,顾裕梅,毕景中. 迎接芳纶时代的到来[C]//

2011 年全国高分子学术论文报告会. 大连: 中国化学会高分子学科委员会, 2011: 916.

SONG Cuiyan, GU Yumei, BI Jingzhong. To meet the aramid era [C] // 2011 National Polymer Papers Report. Dalian: China Chemical Polymer-Disciplinary Committee, 2011: 916.

[2] 宋翠艳,张春花. 高性能防护服在欧洲的应用[J]. 中国个体防护装备, 2009(4): 53-54.

SONG Cuiyan, ZHANG Cunhua. The application of high-performance protective clothing in Europe [J]. China Personal Protection Equipment, 2009(4): 53-54.

[3] 王中平,宋翠艳,董旭海,等. 国产间位芳纶在产业纺织品领域的应用[J]. 山东纺织科技, 2010(4): 54-56.

WANG Zhongping, SONG Cuiyan, DONG Xuhai, et al. Application of Chinese-made polym-phenylene isophthalamide fiber in industrial textiles [J]. Shandong Textile Science & Technology, 2010(4): 54-56.

[4] 宋西全,宋翠艳,张曙光. 纽士达[®] 间位芳纶的性能及应用[J]. 产业用纺织品, 2007(7): 30-32.

SONG Xiquan, SONG Cuiyan, ZHANG Shuguang. Performance and applications of Newstar[®] [J]. Technical Textiles, 2007(7): 30-32.

[5] 梁晶晶,张慧茹,孙晋良,等. 芳香族聚酰胺织物抗紫外老化的研究[J]. 合成纤维, 2011(40): 6-8.

LIANG Jingjing, ZHENG Huiru, SUN Jinliang, et al. Research on UV-aging resistance of aramid fabrics [J]. Synthetic Fiber in China, 2011(40): 6-8.

[6] 郑玉婴,蔡伟龙,程雷. 耐酸型玻纤填充芳纶 1313 复合针刺毡滤料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(8): 122-125.

ZHENG Yuying, CAI Weilong, CHENG Lei. Preparation and properties of acid resistant glass fiber/aramid fiber compound filter materials of needled felt [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(8): 122-125.

[7] 樊孝红,蔡朝辉,吴耀根,等. 锂离子电池隔膜的研究及发展现状[J]. 中国塑料, 2008, 22(12): 11-15.

FAN Xiaohong, CAI Chaohui, WU Yaogen, et al. Research and development status of separators for Li-ion batteries [J]. China Plastics, 2008, 22(12): 11-15.

[8] 帝人开发出具有良好的耐热性及粘合性的隔膜,用于锂离子充电电池 [N/OL]. 日经制造, 2012-02-08. <http://china.nikkeibp.com.cn/news/nano/59764-20120207.html>

The diaphragm was developed with good heat resistance and adhesion for lithium-ion rechargeable battery by Teijin [N/OL]. Nikkei manufacturing, 2012-02-08. <http://china.nikkeibp.com.cn/news/nano/59764-20120207.html>. (下转第 135 页)

- flame retardant technology [J]. China Textile , 2006(2) : 160 - 161.
- [20] 袁小红, 殷薇. 阻燃技术的现状及在家纺领域中的应用[J]. 现代纺织技术, 2008(1) : 56 - 57.
YUAN Xiaohong , YIN Wei. Status of flame retardant technology and application in home textile field [J]. Advanced Textile Technology , 2008(1) : 56 - 57.
- [21] 周颖, 裘愉发, 李淳. 阻燃织物的现状和发展[J]. 丝绸, 2006(11) : 70 - 73.
ZHOU Ying , QIU Yufa , LI Chun. Status and development of flame retardant fabrics [J]. Silk Monthly , 2006(11) : 70 - 73.
- [22] 李桂荣, 王志成. 家用纺织品的现状及发展趋势[J]. 山东纺织科技, 2008(1) : 43 - 46.
LI Guirong , WANG Zhicheng. Status & development trends of home textiles [J]. Shandong Textile Science and Technology , 2008(1) : 43 - 46.
- [23] 邱有龙. 粘胶纤维产业要走“绿色”发展道路[J]. 人造纤维, 2008, 38(6) : 4 - 6.
QIU Youlong. To choose "green" development path for viscose fiber industry [J]. Artificial Fiber , 2008 , 38(6) : 4 - 6.

.....

(上接第128页)

- [9] 宋西全, 黄钧铭, 牟国永, 等. 以芳纶短切纤维为原料的芳纶纸及其制备方法: 中国, 200610069114.7 [P]. 2006 - 09 - 30.
SONG Xiquan , HUANG Junming , MOU Guoyong , et al. A method to made aramid paper from aramid short fiber as raw material: China , 200610069114.7 [P]. 2006 - 09 - 30.
- [10] 黄钧铭, 孙茂健, 朱敏英, 等. 蜂窝结构材料用国产芳纶纸性能分析[J]. 高科技纤维与应用, 2008, 33(6) : 33 - 38.
HUANG Junming , SUN Maojian , ZHU Minying , et al. Performance analysis of the domestic meta-aramid paper (PMIA) used for honeycomb structure material [J]. Hi-Tech Fiber & Application , 2008 , 33(6) : 33 - 38.
- [11] 孙茂健, 黄钧铭, 王典新, 等. 我国芳纶绝缘纸与国外同类产品的性能比较[J]. 高科技纤维与应用, 2008, 33(6) : 28 - 32.
SUN Maojian , HUANG Junming , WANG Dianxin , et al. Comparison of the properties of the domestic meta-aramid insulation paper to that of the exotic [J]. Hi-Tech Fiber & Application , 2008 , 33(6) : 28 - 32.