

芳香族聚酯液晶 Vectran 纤维的性能与应用

覃俊^{1,2}, 王桦^{1,2}, 陈丽萍^{1,2}, 岳海生^{1,2}, 陈佳月^{1,2}

(1.四川省纺织科学研究院, 四川 成都 610072;

2.高技术有机纤维四川省重点实验室, 四川 成都 610072)

摘要:芳香族聚酯液晶 Vectran 纤维是一种新型的高性能纤维。分析了 Vectran 热致液晶聚芳酯纤维的结构特征、力学性能、热性能、耐化学性能、抗蠕变及耐摩擦性能, 详述了影响纤维力学性能的因素, 介绍了该纤维的应用领域。

关键词:热致液晶聚芳酯; Vectran 纤维; 结构和性能; 应用

中图分类号: TS102.5

文献标识码: A

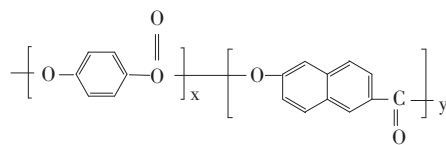
文章编号: 1673-0356(2017)12-0001-04

与柔性链高分子比较, 液晶高分子最主要的特点是在力场中容易发生分子链取向, 使高分子链呈伸直的刚性链构象, 形成高度有序的微纤结构, 且分子间存在较强的相互作用, 从而赋予了液晶高分子材料很高的拉伸强度和模量。

1963 年美国 Dupont 公司用低温溶液缩聚法合成全芳香聚酰胺, 它是一种溶致液晶高分子, 并制成阻燃纤维 Nomex。1972 年成功地研制出以聚苯酰胺为基础的高强度高模量溶致性液晶纤维 Kevlar(芳纶), 及此后其他聚芳酰胺纤维的工业化, 开创了液晶高分子实际应用的历史。但由于这种主链液晶聚合物不能模塑加工, 只能溶液纺丝或涂料, 促使人们的研究重点更多地放在不需溶剂便可熔融加工的热致性液晶聚合物上。Calundam^[1] 合成出了由羟基苯甲酸或对羟基苯甲酸单体聚合的均聚酯, 熔融温度均在 500 °C 以上, 很难对其进行加工。而含有两种单体的共聚酯, 则熔融温度可降到 400 °C 以下, 在此基础上美国 Celanese 公司于上世纪 80 年代成功地开发了 Vectran。接着日本可乐丽公司引进该技术, 实现了 Vectran 热致液晶纤维的工业化生产。

1 Vectran 纤维性能

Vectran 是一种类似芳香族聚酰胺的聚酯, 用萘代替乙烯, 萘是一种双环结构, 故而重复建立了平面型分子, 与普通的聚酯相比, 强力、模量和热稳定性都有所增强, 同时保持着聚酯较好的加工性、尺寸稳定性和极低的回潮率等优点^[2]。



1.1 强度

芳香族聚酯液晶高分子通过熔融纺丝形成的液晶主链能沿纤维轴向整齐排列, 初生纤维即具有高强度及模量。芳香族聚酯液晶纤维与全芳香聚酰胺纤维不同, 不需要进行后续的进一步拉伸, 初生纤维经过适当的热处理后, 能得到为初生纤维两倍以上强度的纤维。表 1 为 Vectran 纤维与其他各种纤维的强度和模量的对比。可见 Vectran 纤维强度远远高于普通聚酯纤维, 与对位芳纶强度相当, 但低于碳纤维和超高分子量聚乙烯纤维。

表 1 各种纤维的强度对比

项目	纤维品种	强度 /GPa	伸长率 /%	模量 /GPa
普通纤维	普通聚酯	0.3-0.7	20-40	1.5-3
	高强聚酯	0.8-1.1	7-17	3.1-6.5
	维纶	1.5	17-22	33
	尼龙	0.4-0.7	25-40	1-3
高性能纤维	碳纤维	1-2	0.3-1.1	100-250
	间位芳纶 Nomex	0.5-0.7	20-50	7.5-10.9
	对位芳纶 Kevlar29	2.8	2.3-3.6	68
	芳香族聚酯	2.9	2-5	69
	超高分子量聚乙烯	2.2-3.5	3-6	90-138

1.2 耐化学品性能^[3]

尽管 Vectran 纤维与 Kevlar 纤维力学性能相当, 但是耐化学腐蚀性、耐日光老化性能, Vectran 要明显高于 Kevlar 纤维(见表 2), 这是因为 Vectran 分子中连接芳香环的是性能稳定的酯基团, 而在 Kevlar 中连接芳香环的是见光易分解的酰胺基团。

另外, Vectran 纤维的吸湿性低, 其湿热强度保持率也明显高于 Kevlar 纤维(见表 3), 这意味着除了两

收稿日期: 2017-08-20; 修回日期: 2017-10-21

基金项目: 四川省青年基金资助项目(2015JQ0017)

作者简介: 覃俊(1981-), 女, 高级工程师, 主要从事化纤新材料、新技术、新工艺研究。

者相同的应用领域之外, Vectran 纤维比 Kevlar 更适合于恶劣环境, 如露天、湿热或酸碱环境。

表 2 Vectran 和 Kevlar 纤维耐化学腐蚀性能比较

浸泡条件			强度保持率/%	
溶剂	温度/°C	时间/h	Vectran	Kevlar
10% HCl	70	1	96	73
10% HCl	70	10	93	26
10% H ₂ SO ₄	70	10	94	79
10% H ₂ SO ₄	70	100	93	19
10% HNO ₃	70	10	95	23
10% HNO ₃	70	100	92	5
10% H ₃ PO ₄	70	100	93	46
10% H ₃ PO ₄	100	100	91	22
40% 乙酸	70	100	94	37
40% 乙酸	100	100	90	22
10% NaO	20	100	97	68
10% NaOH	70	20	66	21
10% NaOH	100	10	28	17
丙酮	20	100	93	96
苯	20	100	97	96
四氯化碳	20	100	96	95
乙酸乙酯	20	100	98	96
甲醇	20	100	96	94
四氯乙烯	20	100	95	95
乙二醇	100	100	79	74

表 3 Vectran 和 Kevlar 纤维耐干热、湿热性能对比

性能	Vectran 纤维	Kevlar 纤维
收缩率/%	<0.5	3.1
干热(200 °C, 15 min)	0	0.05
(300 °C, 15 min)	0.1	0.16
(400 °C, 15 min)	0.18	0.2
湿热(100 °C, 10 min)	0	0.38
强度保持率/%		
干热(250 °C, 100 h)	76	56
湿热(120 °C, 100 h)	79	43

1.3 耐磨性及循环使用性能^[4]

Vectran 纤维的耐磨性能也很优异, 在同等条件下的耐磨性能高于 Kevlar 纤维, 见表 4。Vectran 纤维与芳纶在 195 °C 下循环拉伸的强度保持值见图 1。

表 4 Vectran 纤维与 Kevlar 纤维耐磨性对比

耐磨耗/次数	Vectran 纤维	Kevlar 纤维
研磨机磨耗	1 317	145
纤维间磨耗	23 681	945

1.4 蠕变性能

芳香族共聚酯热致液晶纤维具有高强度、高模量、耐蠕变、尺寸稳定性好等优点, 美国戈达得太空飞行中心的实验成果显示, 芳香族共聚酯热致液晶纤维品种之一的 Vectran 纤维具有极低的蠕变率^[5], 在相同的

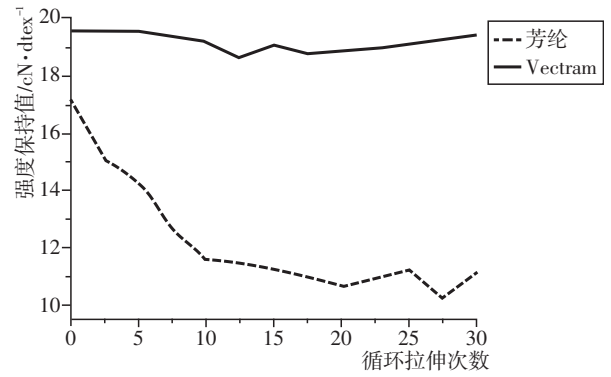


图 1 Vectran 与芳纶在 195 °C 下循环拉伸强度保持值

外界条件与载荷下其蠕变率为 Kevlar 纤维的五分之一到四分之一。图 2 是 Vectran、Aramid、UHMWPE 的蠕变性能的比较 (Aramid 指芳纶纤维, UHMWPE 指高模量聚乙烯)。

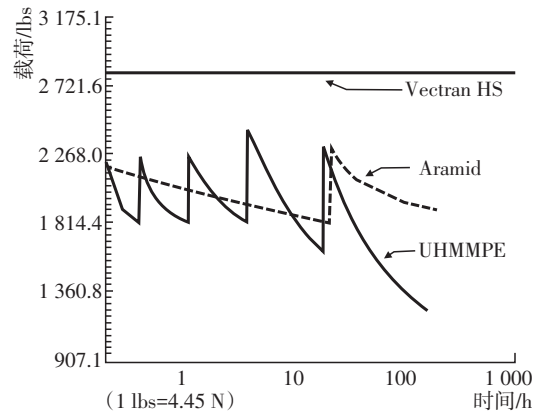


图 2 几种高性能纤维的蠕变性能

2 影响纤维性能的因素

2.1 捻度对初生纤维强力的影响

对 Vectran 纤维长丝加捻后可使丝束中各根单丝紧密抱合, 长丝结构的整体性得到改善, 加捻后的 Vectran 纤维在拉伸断裂过程中, 各单丝纤维发生断裂的同步性得到提高, 从而提高了 Vectran 纤维的断裂强力。如图 3 所示, 在加捻过程中, 样品断裂强力随捻度的增大呈现出先增大后减小的趋势, 对 Vectran 纤维加捻捻度达到 200 捻时, 强力最大, 超过 200 捻后强力迅速下降, 这可能是由于捻度过大使丝束中单丝产生预应力, 各层纤维与丝束轴向成不同角度, 纤维强度的轴向分力减小^[6]。

从图 4 中可以看出, 不同捻度下纤维的拉伸曲线, 捻度不一样, 断裂点的强力不一样, 但是拉伸曲线斜率基本变化很小, 说明加捻对纤维模量影响不大。

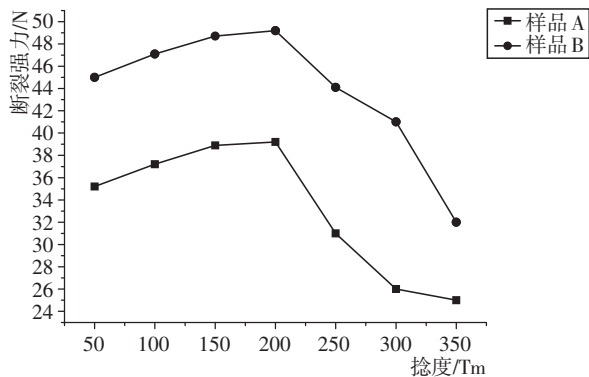


图3 不同捻度下的断裂强力

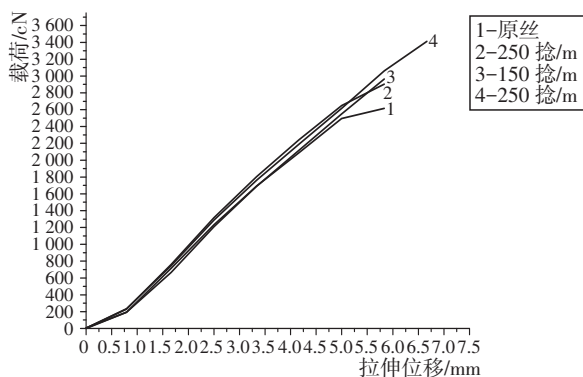


图4 不同捻度下纤维的拉伸曲线

2.2 纤维的热处理对纤维熔点的影响

Vectran 纤维的热处理是热增强过程,是一个伴随着物理变化的化学过程,其实质是具有一定取向的热致液晶聚合物在连续高温下的固相聚合,分子链增长。固相聚合主要发生的化学分应有分子链酯交换反应和分子链末端的酯化反应,这两种反应会产生水、醋酸和甲醇等小分子副产物。

相同处理时间下温度的变化对 Vectran 纤维熔融峰的影响见图 5。通过高温下处理数小时后,按照 220、240、250 °C 处理温度的顺序,熔融峰右移,熔点呈递增的趋势。在热处理过程中 Vectran 的熔点逐渐升高,分子量得到进一步的提高,表现为熔融温度的升高^[7-10]。

3 纤维的应用

Vectran 纤维可满足现在高科技对高强度、高模量、耐高温、耐辐射等综合性能优良的纤维的需求。可应用在航空航天、装甲防护、舰艇绳缆等国防领域和高温过滤材料、电子绝缘材料等军民两用领域,主要应用领域如下。

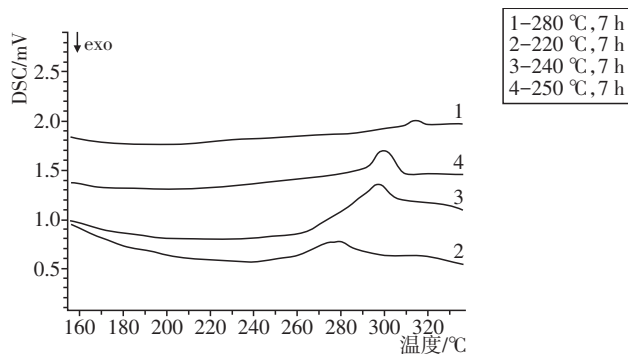


图5 纤维熔点随热处理温度的变化

3.1 现代军事防弹装备

目前全球反恐形势日益严峻,杜邦公司将其 Kevlar 生产线扩充 25%,开发了专用于防弹背心的“Kevlar Comfort XLT”新产品,可使最终产品的质量减轻 25%,这对军队的装备现代化有重要意义,美国也增加了防弹衣湿热条件下的防弹能力的标准。芳香族聚酯纤维在干热、湿热条件下的强度保持均优于目前防弹装备使用的 Kevlar 纤维,可以替代 Kevlar 纤维在军事防弹装备方面的应用。

3.2 航空航天抗低温和抗辐射织物

芳香族聚酯液晶纤维可用来制造各种气囊,飞艇等的蒙皮材料。美国著名火星探路者的着陆气囊系统就是用芳香族聚酯液晶纤维中的 Vectran 纤维来制作底布材料。当时,NASA 从 Kevlar 29、Techora T-240、Spectra 1000 和 Vectran HS 这 4 种高性能纤维中选择了 Vectran HS 纤维,来作为探路者着陆系统缓冲气囊的底布材料^[11]。火星温度 -50~100 °C,所用织物为 110 dtex 丝织成的面密度为 40 g/m² 的织物,6 层。最内层为了保持气密性,用 220 dtex 芳香族聚酯液晶纤维长丝织成,涂覆有机硅^[11]。英国 Lindstrand 公司平流层飞艇的艇膜中,作为主结构的承力层纤维材料是合成纤维,首选强力重量比最高材料也是 Vectran 及 PBO 纤维^[12],如图 6 所示。

3.3 防刺防护服、防割手套及降落伞

芳香族聚酯液晶纤维具有高强度、耐切割损伤性能,可用于军事防刺防护服、防割手套等。

芳香族聚酯液晶纤维具有耐磨损及超低蠕变等特性。实验比较发现 Vectran 纤维无论是对研磨机的磨耗还是纤维之间的磨耗,均远远低于 Kevlar 纤维。折断 Vectran 纤维所需要的摩擦次数比折断 Kevlar 纤维所需次数要多 10-20 倍,可用于军事降落伞,包括人用伞、投物伞、阻力伞。

3.4 增强材料

芳香族聚酯液晶纤维应用于光缆、特种电线中,可起到支撑保护作用,与橡胶复合可制造耐高压软管、传送带、耐磨密封件及汽车用橡胶部件,与树脂复合可作为超薄型印刷电路的基板。还可用于现代体育用品,在网球板、头盔、雪橇等器材中起增强材料作用。Vectran 纤维原液着色丝可用作排球和网球用的网,替代牵引绳用的金属丝。

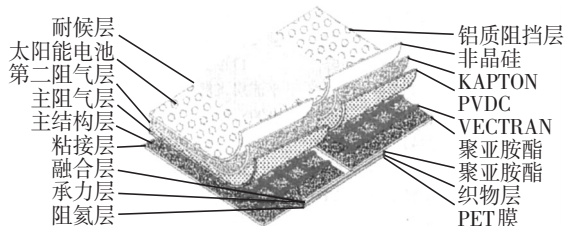


图6 英国 Lindstrand 公司平流层飞艇的艇膜材料结构

4 结语

Vectran 纤维具有很多优势,在耐化学腐蚀、耐老化、耐辐射、耐摩擦性能等方面均优于 Kevlar 纤维。Vectran 除了能替代 Kevlar 在强度高模方面的应用外,还将在安全防护领域、轻质节能领域、耐高低温等严酷环境领域发挥更大作用,市场前景非常广阔。

参考文献:

[1] JACKSON W J. Liquid crystalline aromatic polyesters: an overview[J]. Applied Polymer Symposia, 1985; 25-31.

- [2] 黄美荣. 液晶聚酯纤维的性能与结构[J]. 合成纤维, 1998, 27(2): 33-36.
- [3] 王睦铿. 热致液晶纤维新进展[J]. 材料报道, 1994, (3): 58-63.
- [4] 王睦铿. 高强度热致液晶聚芳酯纤维 Vectran[J]. 化工新材料, 1992, (11): 18-22.
- [5] FETTE R B, SOVINSKI M F. Vectran fiber time-dependent behavior and additional static loading properties [M]. Greenbelt: Goddard Space Flight Center, 2004.
- [6] 施伟利, 蔡 勉, 王小俊, 等. 加捻对热致液晶聚芳酯初生纤维拉伸性能的影响[J]. 武汉纺织大学学报, 2012, 25(3): 17-20.
- [7] 潘欣蔚. 热致液晶高分子的组成及合成工艺研究[D]. 上海: 复旦大学, 2005: 75-99.
- [8] 赵卡克, 陈建定, 李大芬, 等. 全芳液晶聚酯固相缩聚及其性能的研究[J]. 华东化工学院学报, 1993, 19(5): 599-605.
- [9] COUEN E K, MAROM G, WEINBERG A, *et al.* Microstructure and nematic transition in thermotropic liquid crystalline fibers and their single polymer composites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2007, 18(9): 771-779.
- [10] SAW C K, COLLINS G, MENCZEL J, *et al.* Thermally induced reorganization in LCP fibers[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 93(1): 175-182.
- [11] 赵秋艳. 火星探路者的可膨胀气囊着陆系统综述[J]. 航天返回与遥感, 2001, 22(4): 6-12.
- [12] 顾正铭. 平流层飞艇蒙皮材料的研究[J]. 航天返回与遥感, 2007, 28(1): 62-66.

Properties and Application of

Aromatic Polyester Liquid Crystalline Vectran Fiber

QIN Jun^{1,2}, WANG Hua^{1,2}, CHEN Li-ping^{1,2}, YUE Hai-sheng^{1,2}, CHEN Jia-yue^{1,2}

(1. Sichuan Textile Scientific Research Institute, Chengdu 610072, China;

2. High-tech Organic Fiber Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 610072, China)

Abstract: Thermotropic liquid crystalline aromatic polyester Vectran fiber is a kind of high performance fiber. The structure characteristic, mechanical property, thermal property, chemical resistance property, creep resistance property and abrasion resistance property of Vectran fiber were analyzed. The factors affecting mechanical properties of fiber were detailed, and the application fields were introduced.

Key words: TLCP; Vectran fiber; structure and property; application

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告