http://pmse.scu.edu.cn

含呋喃环生物基芳香聚酰胺纤维的制备与性能

刘玉峰[1,2]，曹凯凯[1,2]，杨 佑[1,2]，张志军[1,2]，王 进[2]，黄安民[2]，杨 军[1,2]
（1.株洲时代橡塑元件开发有限责任公司，湖南 株洲 412007；2.株洲时代新材料科技股份有限公司，湖南 株洲 412007）

摘要：首先通过生物基来源的呋喃二甲酰氯（FDCl）和3,4-二氨基二苯醚（ODA）低温溶液缩聚制备了含呋喃环的芳香聚酰胺树脂溶液（f-resin），采用干喷湿纺得到含呋喃环的芳香聚酰胺纤维（f-fiber）。采用扫描电镜和X射线衍射对f-fiber的表面形貌与聚集态结构进行了分析。结果表明，f-resin的可纺性良好，所得f-fiber粗细均匀，表面光滑，结晶度可达41%以上。就其力学性能、热稳定性、阻燃性与间位芳纶（m-fiber）进行了对比研究，所得f-fiber力学性能、耐热性与阻燃性能优异，略低于间位芳纶，且其原材料来源于生物质，属于环境友好、可持续发展材料，具有广阔的发展前景。

关键词：生物基芳香聚酰胺纤维；呋喃环；耐热性；阻燃性
中图分类号：TQ342+.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）10-0029-07

芳香聚酰胺因其独特的化学结构具有阻燃、绝缘、高模高强等优异性能，已成为战略性领域核心关键材料之一[1,2]。但由于其难溶不熔，极大地限制了其成型加工方式及产品应用领域。在芳香聚酰胺分子主链中引入芳杂环结构可改善其溶解性，且不影响甚至提高其耐热性[3~5]。呋喃二甲酸（FDCA）及其衍生物中呋喃环与芳香环结构相近，且可通过生物质制备，逐渐成为芳香二酸及其衍生物制备聚酰胺的理想的替代原料[6,7]。随着国家石化能源危机加剧和双碳战略牵引，发展生物基高分子材料成为重要的发展方向。前人尝试采用FDCA与二胺溶液或界面缩聚制备聚酰胺，但由于FDCA不稳定，在较高的聚合温度下会发生脱羧，所得聚酰胺性能较差[8,9]；采用反应活性更高的2,5-呋喃二甲酰氯（FDCl）与二胺通过低温熔体缩聚可制备热稳定性与传统聚酰胺相当的树脂，但其分子量较小（低于10万），无法进一步加工应用[5,10]。

本文首先通过生物基来源的FDCl和3,4-二氨基二苯醚（ODA）低温溶液缩聚制备了高分子量含呋喃环的聚酰胺树脂溶液（f-resin）[11]，然后通过干喷湿纺得到含呋喃环的聚酰胺纤维（f-fiber），以期得到可替代高性能石油基聚酰胺纤维的理想生物基材料，改善其加工性，缓解能源危机及高分子材料难降解造成的环境问题。

1 实验部分

1.1 试剂与设备

2,5-呋喃二甲酰氯（FDCl）：纯度为99%，桦特昇生物科技（武汉）有限公司；3,4-二氨基二苯醚（ODA）：纯度99%，常州市阳光制药有限公司；N,N-二甲基乙酰胺（DMAC）：水分含量≤2 mg/L，特胺凌天（南京）精细化工有限公司；氢氧化锂（LiOH）：纯度99.9%，国药集团化学试剂有限公司；间苯二甲酰氯（IPC）：纯度99.95%，青岛三力化工技术有限公司；间苯二胺（MPD）：纯度99%，浙江安诺芳胺化学品有限公司。

聚合设备：聚合釜，含搅拌装置和温控装置，定制；纺丝设备：除泡、喷丝、牵引、水洗、热处理及卷绕系统，含全套干湿法纺丝配件，定制；扫描电镜（SEM）：德国卡尔蔡司Inspect EVO-18 JYJ-23型；电

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0008
收稿日期：2023-03-21
通讯联系人：杨军，主要从事高性能高分子材料与工程化研究，E-mail: yangjun@csrzic.com

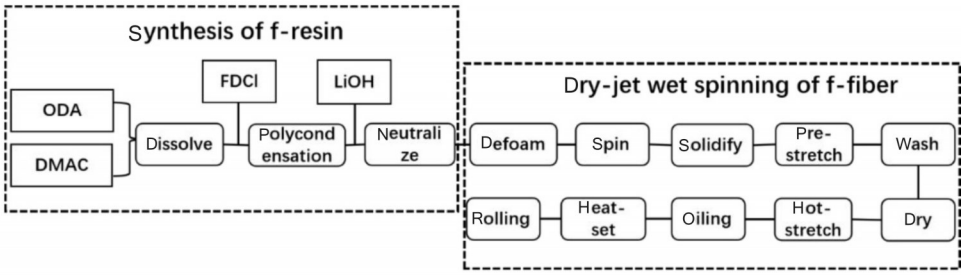


Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of f-fiber

子单纤维强力仪：莱州市电子仪器有限公司LLY-06E型；X射线衍射仪（XRD）：德国布鲁克公司D8 Discover型；热失重热分析仪（TGA）：瑞士梅特勒-托利多1100SF标准型；氧指数测定仪：承德金建检测仪器有限公司XYC-75型；水平垂直燃烧试验仪：南京上元分析仪器有限公司CZF4型；灼热丝测试仪：南京上元分析仪器有限公司JYH-116ZRS-2；烟密度测试仪-红外分析仪：JYH-90联JYH-89；锥形量热仪：FTT公司JYH-88型。

1.2 制备过程

f-fiber的制备由f-resin合成与f-fiber干喷湿纺2部分组成，如Fig.1所示。

1.2.1 f-resin合成：①溶解：将5 L DMAC加入到10 L聚合釜中，在N_2保护和搅拌下，加入600 g ODA，完全溶解后降温至－5 ℃左右；②聚合：将580 g FDCl分批加入反应釜，并保持釜内温度低于20 ℃，反应30 min；③中和：将130 g LiOH加入反应釜，最终得到固含量约17%的f-resin溶液（树脂比浓对数黏度为1.8 dL/g，数均分子量为36.2万，分子量分布为1.32，50 ℃溶液表观黏度为5.6×10^5 mPa·s）[11]。

1.2.2 f-fiber干喷湿纺：将上述树脂溶液除盐、脱泡后进行干喷湿纺得到f-fiber。选用φ0.08 mm×100孔的喷丝板；纺丝原液温度保持在（20±1 ）℃，空气浴高度保持在（15±3 ）mm，凝固浴温度保持在（25±1 ）℃，凝固浴采用浓度为50%±2% DMAC水溶液，水洗凝固浴采用纯水，温度保持在（85±5）℃，热拉伸温度保持在（300±5）℃，热定型温度保持在（280±10 ）℃，定型时间约（75±5 ）s。

同时采用分子量相当的间苯二甲酰间苯二胺树脂（比浓对数黏度为1.8 dL/g）溶液通过干喷湿纺制备了间位芳纶纤维（m-fiber）作为对比。

1.3 测试与表征

1.3.1 表面形貌分析：采用SEM对喷金处理后的纤维测试。加速电压为20 kV。

1.3.2 力学性能测试：采用定速拉伸模式，拉伸速率为20 mm/min，标距为20 mm。

1.3.3 聚集态结构分析：采用XRD对纤维检测。扫描速率为1（°）/min，扫描角度为5°～50°。

1.3.4 热失重行为分析：分别在氮气或空气气氛中进行测试，测试温度范围为室温至800 ℃，升温速率为10.0 ℃/min。

1.3.5 阻燃性能测试：纤维样品极限氧指数（LOI）测试，测试标准为GB/T2406-2009；树脂薄膜垂直燃烧试验，测试标准为UL94；纤维缠绕物的灼热丝起燃温度（Glow-fire ignition temperature，GWIT）和灼热丝可燃性指数（Glow-fire flammability index，GWFL）测试，测试标准分别为GB/T5169.12-2013和GB/T5169.13-2013；纤维缠绕物烟密度/烟毒试验，测试标准为FTP规则（2010年）；纤维缠绕物热量释放试验，测试标准为ISO5660-1:2015。

2 结果与讨论

2.1 表观形貌

采用SEM对f-fiber的表面形貌进行考察，结果如Fig.2所示。由Fig.2可以看出，f-fiber呈圆柱状，粗细均匀，其直径约15 μm左右，且表面光洁，无沟壑、流纹等缺陷。

2.2 聚集态结构

采用XRD对f-fiber的结晶、取向等聚集态结构进行考察，结果如Fig.3所示。

在f-fiber的XRD图谱中，分别在18.3°，23.36°和27.26°附近出现了较尖锐的衍射峰，表明f-fiber具有

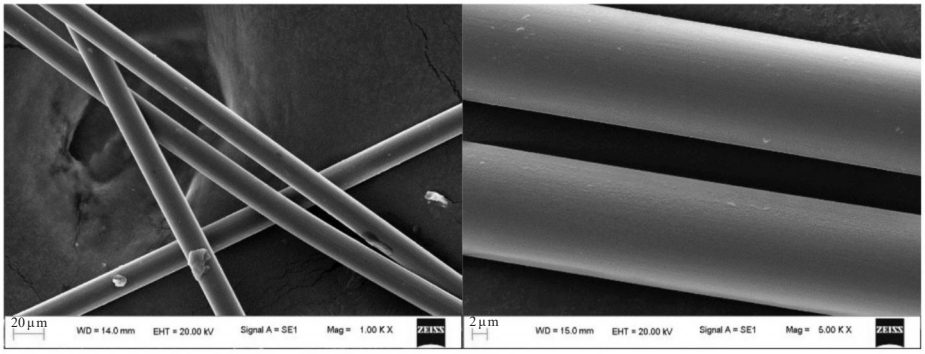


Fig. 2 SEM photos of f-fiber

Tab. 1 Mechanical properties of fibers

Samples	Density/dtex	Strength/cN	Tensile strength/GPa	Elongation at break/%	Tensile modulus/GPa
f-aramid	2.24	9.66	0.56	21	11.34
m-aramid	2.28	10.65	0.61	23	15.3
Nomex，Conex[1]			0.38～0.75	20～50	7～15

note: force value error≤ ± 1%; elongation measurement error≤ 0.05 mm; CV values of tensile strength, elongation, and modulus are 3%, 8%, and 5%, respectively

一定的有序结构[12,13]。采用Jade软件进行拟合计算，f-fiber结晶度可达41%以上。这与之前报道的[10]采用间苯二胺/对苯二胺和呋喃酰氯缩聚所得产物结晶度很低，几乎为无定形[14,15]不同。这一方面可能是因为f-fiber分子结构中中含有苯醚结构，分子链之间可形成大量氢键[12]，有利于分子链的有序排布与晶区的形成[4,16]；另一方面，在纺丝过程中，喷丝和热拉伸过程中分子链在剪切力和应力作用下发生取向和规整排列。

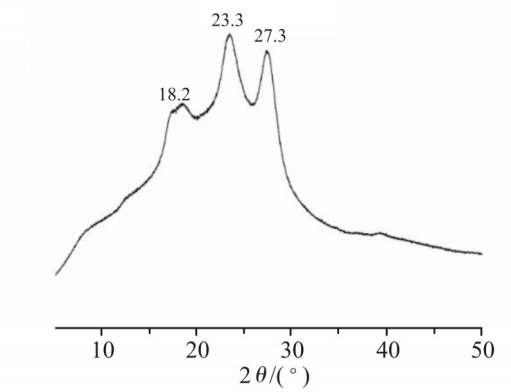


Fig. 3 XRD pattern of f-fiber

2.3 力学性能

对比浓对数粘度相当的树脂采用干喷湿纺所得纤维f-fiber和m-fiber的力学性能进行对比，如Tab.1所示。

由Tab.1可以看出，f-fiber具有优异的力学性能，其拉伸强度达0.56 GPa（4.31 cN/dtex），略低于m-fiber 0.61GPa（4.67 cN/dtex），初始模量达11.34 GPa (87.05 cN/dtex)，断裂伸长率保持在21%左右。与m-fiber相比，由于f-fiber含有大量的酰胺基团、呋喃环和二苯醚结构，分子链之间可形成强烈的氢键（如呋喃环-酰胺，酰胺-酰胺，二苯醚-酰胺之间均可形成氢键），大幅提升了分子间作用力[5,7]，并发挥物理交联点的作用，赋予f-fiber更优异的力学性能，这与前人报道的氢键可促进取向、提高力学性能的结论一致[5,7]。

2.4 热（氧）稳定性

进一步地，采用TGA对f-fiber和m-fiber的热（氧）稳定性进行对比研究，结果如Fig.4和Tab.2所示。

由Fig.4中TGA和DTG曲线可以看出，与m-fiber相比，f-fiber的热分解发生在较低的温度下，在氮气和空气气氛中的T_5分别降低了27 ℃和55 ℃，氮气气氛中的T_{max}降低了12 ℃，尽管在空气中的T_{max}与m-fiber相近，但在较低的温度下热分解剧烈。热（氧）分解行为的差异是由于f-fiber与m-fiber不同的

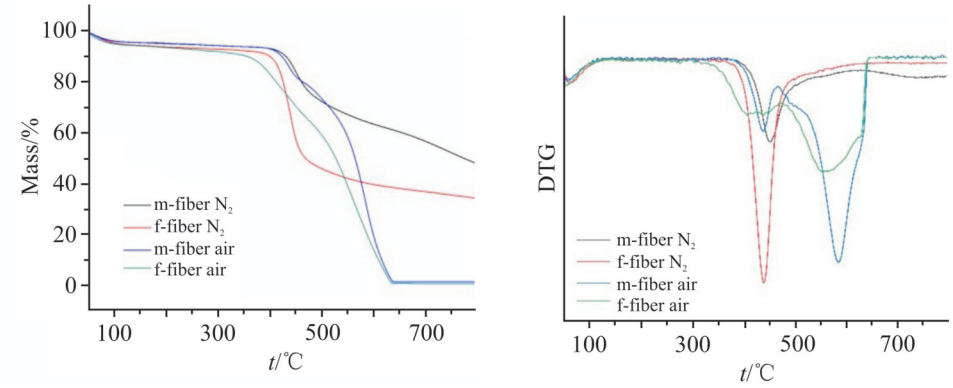


Fig. 4 TGA and DTG curves of f-fiber in nitrogen and air atmosphere

Tab. 2 Characteristic TGA data of f-fiber

Key indexes	m-fiber in N_2	m-fiber in air	f-fiber in N_2	f-fiber in air
Temperature of 5% mass loss(T_5)/℃	429	421	402	366
Temperature of 10% mass loss(T_{10})/℃	447	437	417	398
Residual ratio(R)/%	52.0	0.5	34	0.3
Temperature of the maximum mass loss(T_{max})/℃	450	436,585	438	437,562
Water absorption/%	3.49	3.35	5.72	5.88

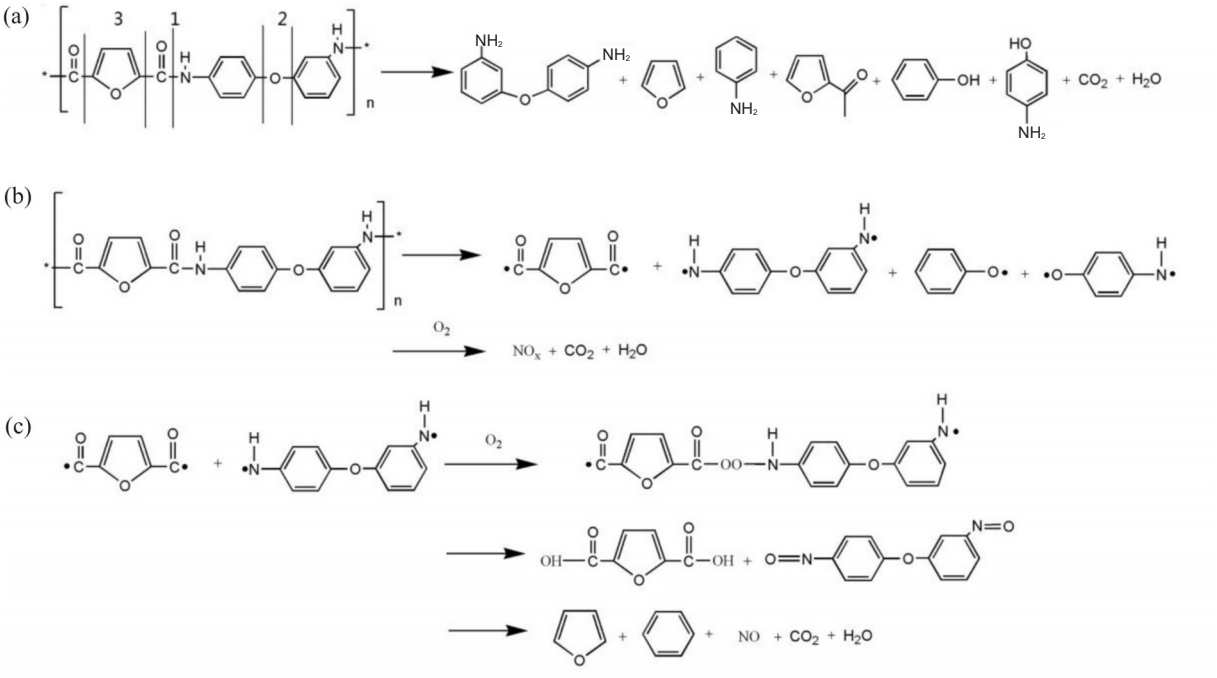


Fig. 5 Thermal(thermo-oxidative) degradation mechanism of f-fiber

Tab. 3 Flame retardant of f-fiber and m-fiber

Flame retardant		m-fiber	f-fiber
LOI/%		31	30
Flame retardant grades		V-0	V-0
Glow-wire	GWIT/℃	850	800
	GWFI/℃	960	960
Heat release	MARHE/(kW·m^{-2})	17.3	40.2
Smoke density	$D_{s,1.5}$	1.89	12.08
	$D_{s,4}$	8.34	53.81
	$D_{s,max}$	18.87	127.39
Smoke toxicity	$CIT_{4\,min}$	0.0593	0.0857
	$CIT_{8\,min}$	0.1100	0.1847
		CO，NO_X，HCN，CO_2	CO，NO_x，CO_2

note: LOI: limiting oxygen index; GWFI: glow-fire flammability index; GWIT: glow-fire ignition temperature; $CIT_{4\,min/8\,min}$: conventional index of toxicity for burned 4 min/8 min(in flaming mode); $D_{s,1.5/4/max}$: smoke density for burned 1.5 min/4 min and the maximum smoke density(in flaming mode); MARHE: the maximum average rate of heat release

化学结构热降解过程不同引起的。而聚合物中的呋喃环与苯环的热稳定性相当[17]，且含呋喃环的聚合物单元与含间二苯基的聚合物单元相近[10]。因此，二者热降解行为的差异是由f-fiber分子主链中醚键结构引起的。

在氮气气氛中，f-fiber的热降解主要发生在362~620 ℃，热失重55.7%，残碳率38.6%，在更高的温度下仅炭化重排有少量热失重（约4.7%）。与酰胺结构和呋喃环结构相比，苯醚结构更不稳定，首先发生断键，紧接着发生酰胺键的断链，最后重排炭化形成较为稳定的大共轭稠环结构，因此，f-fiber热分解较m-fiber更剧烈，热分解速率更高，残碳率较低，f-fiber热分解断链过程如Fig.5(a)所示。

在空气气氛中，纤维的热分解行为更复杂。聚酰胺具有优异的热氧稳定性，这是由于在热降解初期，酰胺键断裂会产生大量自由基，自由基可与氧气反应发生分子重排与裂解，生成可发挥吸热降温作用的NO_x，CO_2，H_2O等不燃气体，从而延缓了进一步的降解(如Fig.5(c)所示)。f-fiber的热氧降解分为2个阶段：306~471 ℃为第1阶段，T_{max}为437 ℃，失重率为28.5%，除了主链中酰胺键裂解引起的热降解，f-fiber中的苯醚结构首先发生热氧降解，并生成活性自由基，促进分子主链的热分解，因此，尽管T_{max}与m-fiber相近，但此阶段的热氧分解较m-fiber始于更低的温度，反应更剧烈，失重率更高；471~646 ℃为第2阶段，T_{max}为562 ℃，热失重高达65.3%左右，残碳率仅有0.3%，这一阶段是f-fiber主要热降解阶段，主要发生分子主链及骨架结构呋喃环、苯环等较为稳定的结构热氧分解，形成CO_2和H_2O。由于呋喃环较苯环不稳定，此阶段的T_{max}较m-fiber低23 ℃。f-fiber热氧分解断链过程如Fig.5(b,c)所示。

2.5　阻燃性能

对f-fiber与m-fiber的阻燃性能进行了对比研究，主要阻燃技术指标如Tab.3所示。

由Tab.3可知，f-fiber阻燃性能优异，其LOI高达30%，与m-fiber 31%（Nomex, Conex极限氧指数28%~31%[1]）相当；阻燃级别达到V-0级别，GWIT高达800 ℃，GWFT达到仪器测试的最大值960 ℃。尽管f-fiber的烟密度和热量释放较m-fiber高，但均达到较高的阻燃级别。

聚合物的燃烧中最主要的燃料是氢，且燃烧速度与HO·浓度密切相关，因此进行高阻燃性聚合物分子结构设计时通常会尽量减少氢含量或引入可捕捉HO·的分子结构[18]。阻燃剂通过隔绝、捕捉自由基、吸热或稀释来阻碍或抑制聚合物燃烧。尽管f-fiber的熔点高于m-fiber，但其分子链中含有苯醚和呋喃环结构，其热（氧）稳定性均低于苯环结构，同时，其热分解过程中会生成活性自由基，加速燃烧反

应，因此，与m-fiber相比，f-fiber较易被点燃，且其阻燃技术指标略低。但与普通的聚合物相比，f-fiber具有较高的熔点和热分解温度，不易熔融分解，同时其分子结构中氢含量较少，因此，不易被点燃；其分子链中含有高比例的苯环和呋喃环骨架结构，在燃烧初期易发生表面炭化，从而隔绝空气（氧气），阻止可燃性气体扩散；同时其主链中含有大量酰胺键，在燃烧过程中发生热（氧）分解，释放出CO_2，H_2O，NO_x等不可燃气体[5]，起到稀释、降温作用，从而抑制延缓燃烧。因此，f-fiber表现出优异的阻燃性。

3 结论

（1）采用低温溶液缩聚-干喷湿纺制备的f-fiber纤维表面光洁、粗细均匀，其结晶度与m-fiber相当。

（2）由于分子链中含有大量呋喃环、苯醚和酰胺基团，分子链之间可形成较强的氢键，f-fiber具有优异的耐热性和力学性能。

（3）与苯环相比，由于苯醚热稳定性较差，易发生热降解，在热氧条件下甚至形成自由基加速降解，因此，f-fiber热（氧）稳定性及阻燃性能均略低于m-fiber，但阻燃性能远超普通高分子材料。

（4）f-fiber综合性能优异，且可来源于生物基，有望替代石油基芳香聚酰胺并拓展其应用领域。

参考文献：

[1] 朱美芳，周哲，黄伯云. 中国战略性新兴产业——新材料高性能纤维[M]. 北京:中国铁道出版社,2017.

[2] Chae H G, Kumar S. Rigid-rod polymeric fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100:791-802.

[3] Garcia J M, Garcia F C, Serna F, *et al*. High-performance aromatic polyamides[J]. Progress in Polymer Science,2010,35:623-686.

[4] Wilsens C H R M, Verhoeven J M G A, Noordover B A J, *et al*. Thermotropic polyesters from 2,5-furandicarboxylic acid and vanillic acid: synthesis, thermal properties, melt behavior, and mechanical performance[J]. Macromolecules, 2014,47: 3306-3316.

[5] 曹凯凯，姜猛进，刘玉峰，等. 含咪唑结构间位芳纶纤维的制备与性能[J]高分子材料科学与工程, 2020,36(11):11:69-75.
Cao K K, Jiang M J, Liu Y F, *et al*. Preparation and performance of an imidazole-containing aramid[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020,36(11):11:69-75.

[6] Burgess S K, Leisen J E, Kraftschik B E, *et al*. Chain mobility, thermal, and mechanical properties of poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate) [J]. Macromolecules, 2014, 47: 1383-1391.

[7] Sousa A F, Vilela C, Fonseca A C, *et al*. Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency[J]. Polymer Chemistry, 2015, 33: 5961-5983.

[8] Salamone J C. Concise polymeric materials encyclopedia [M]. Boca Raton: CRC Press, 1999.

[9] Gandini A, Belgacem M N. Furans in polymer chemistry[J]. Progress in Polymer Science, 1997, 22: 1203-1379.

[10] Yu Z L, Deng R, Cao F, *et al*. Synthesis and characterization of highly soluble wholly aromatic polyamides containing both furanyl and phenyl units[J]. Journal of Polymer Science, 2020, 58:2140-2150.

[11] 刘玉峰,曹凯凯,袁锋,等. 含呋喃环生物基芳香聚酰胺树脂的制备与表征[J]. 塑料工业,2023,51(8):40-45.
Liu Y F, Cao K K, Yuan F, *et al*. The preparation and characterization of an aromatic polyamide using a bio-based furan acid chloride [J]. China Plastics Industry,2023,51(8):40-45.

[12] Luo L B, Yao J, Wang X, *et al*. The evolution of macromolecular packing and sudden crystallization in rigid-rod polyimide via effect of multiple H-bonding on charge transfer (CT) interactions [J]. Polymer, 2014, 55:4258-4269.

[13] 何曼君. 高分子物理[M]. 3rd ed. 上海：复旦大学出版社，2007.

[14] Konstantopoulou M A, Terzopoulou Z, Nerantzaki M, *et al*. Poly (ethylene furanoate-co-ethylene terephthalate) biobased copolymers: synthesis, thermal properties and cocrystallization behavior [J].European Polymer Journal,2017,89: 349-466.

[15] Sousa A F, Matos M, Freire C S R, *et al*. New copolyesters derived from terephthalic and 2,5-furandicarboxylic acids: a step forward in the development of biobased polyesters [J]. Polymer, 2013, 54:513-519.

[16] Cousin T, Galy J, Rousseau A, *et al*. Synthesis and properties of polyamides from 2,5-furandicarboxylic acid [J]. Journal of Applied Polymer Science,2018, 135: 45901.

[17] Cao M, Zhang C H, He B, *et al*. Synthesis of 2,5-furandicarbboxylic acid-based heat-resistant polyamides under existing industrialization process[J]. Macromolecular Research, 2017, 25: 722-729.

[18] Hull T R, Kandola B K. Fire retardancy of polymers: new strategies and mechanisms[M]. London: RSC Publishing, 2008.

Preparation and Properties of Furan-Containing Bio-Based Aromatic Polyamide Fiber

Yufeng Liu[1,2], Kaikai Cao[1,2], You Yang[1,2], Zhijun Zhang[1,2], Jin Wang[2], Anmin Huang[2], Jun Yang[1,2]

(*1. Zhuzhou Times Rubber and Plastic Components Development Co., Ltd, Zhuzhou 412007, China;*
2. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

ABSTRACT: An aromatic polyamide resin solution containing furan ring (f- resin) was prepared by polycondensation of low-temperature solution using bio-based furandiyl chloride and 3,4-diaminodiphenyl ether as raw material and N,N-dimethylacetamide as solvent, and then aromatic polyamide fiber containing furan ring (f-fiber) was obtained by dry-jet wet spinning. The surface morphology and aggregate structure of f-fiber were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), and the results show that the spinnability of f-resin is good, the thickness of f-fiber is uniform, the surface is smooth, and the crystallinity could reach more than 41%. Its mechanical properties, thermal stability, flame retardancy were studied and compared with meta-aramid (m-fiber), which are excellent and slightly lower than those of m-fiber. Besides, raw materials of f-fiber are bio-based, which are environmentally friendly and have broad development prospects.

Keywords: bio-based aromatic polyamide; furan ring; heat resistance; flame retardancy