

# 芳香族聚噁二唑纤维及其在 轨道交通领域的应用前景

刘鹏清<sup>1</sup>, 吴 萌<sup>2</sup>, 李文涛<sup>3</sup>, 徐建军<sup>1\*</sup>

(1. 四川大学 高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 四川 成都 610065; 2. 江苏展宝新材料有限公司 江苏 苏州 215638; 3. 江苏宝德新材料有限公司 江苏 苏州 215633)

**摘 要:** 简述了我国具有自主知识产权的高性能纤维—芳香族聚噁二唑(POD)纤维的发展现状; 重点介绍了 POD 纤维的结构及其耐热性、阻燃性、绝缘性等综合性能, 以及 POD 纤维在轨道交通领域的应用前景。目前, POD 纤维的产品主要有 POD 短纤维、POD 短切纤维, 衍生的产品有 POD 纱线、耐高温阻燃织物、耐高温绝缘纸、绝缘纸板、蜂窝结构材料等。POD 纤维具备良好的热稳定性、电绝缘性、阻燃性、耐化学腐蚀等性能。与间位芳纶的应用相比, POD 纤维作为一种新型的高性能材料, 目前仅应用于耐高温防护织物和高温除尘袋领域, 未来在轨道交通所需的绝缘材料、蜂窝材料、阻燃织物等方面具有较大的应用潜力, 在轨道列车的安全性、可靠性、舒适性、轻量化等方面将会发挥重要作用。

**关键词:** 芳香族聚噁二唑纤维 轨道交通 绝缘纸 蜂窝材料 阻燃织物

中图分类号: TQ342+.734 文献标识码: A 文章编号: 1001-0042(2019)06-0063-07

芳香族聚噁二唑(POD)类聚合物是一类分子链中含有苯环(及其衍生物)和噁二唑环的聚合物的统称, 是一类具有良好的热稳定性、阻燃、电绝缘、耐化学腐蚀、特殊的发光、导电等性能的芳杂环高分子材料。POD 纤维由前苏联在 20 世纪 80 年代率先实现产业化生产, 该纤维作为继间位芳纶之后的又一耐高温纤维品种, 在橡胶制品增强、复合材料、高温滤袋、密封包装材料、防护织物等众多领域得到应用。我国于 2012 年由江苏宝德新材料有限公司通过产学研合作, 实现千吨级阻燃 POD 纤维的产业化生产, 所开发的系列产品成为我国具有自主知识产权的耐高温高性能纤维新品种, 主要应用于高温除尘滤料、耐高温防护服等领域。

目前我国 POD 长丝及短纤维的生产技术已比较完善, 但亟需拓展其应用领域。作者主要从 POD 纤维的研究历程及发展现状、纤维的性能等进行综述, 并与间位芳纶进行对比, 重点分析了 POD 纤维在轨道交通领域的应用潜力。

## 1 POD 纤维的发展现状

从 20 世纪中后期开始, 美国、日本、印度等国的一些著名公司、科研院所对 POD 进行了大量基础研究, 如在 20 世纪 60 年代, 美国 Dupont 公司合成了可溶性前驱体聚酰肼, 纺丝成形后获得聚

酰肼纤维, 再在高温真空环境下进行长时间脱水环化, 首次通过两步法得到了 POD 纤维<sup>[1-2]</sup>; 20 世纪 70—80 年代, 日本 Teijin 公司<sup>[3]</sup>和印度理工学院<sup>[4]</sup>采用一步法合成了 POD 纺丝原液, 分别以稀硫酸、水或硫酸盐作为凝固剂, 通过湿法纺丝制备了 POD 纤维; 20 世纪 80 年代初期美国 Celanese 公司采用一步法合成了 POD 的发烟硫酸溶液, 并采用干喷湿纺法制备了强度在 5.0 cN/dtex 以上的 POD 纤维<sup>[5]</sup>。一步法合成的 POD 强酸溶液可以纺制高强高模纤维, 但成本较高, 纤维耐老化性能不是很好。

采用传统方法制备的 POD 分子结构、相对分子质量及其分布不能有效控制, 溶液黏度大, 可纺性较差, 没有从根本上解决 POD 类聚合物难加工的问题。20 世纪 80 年代, 前苏联研究者通过努力, 在解决溶液黏度、相对分子质量及其分布等问题的基础上, 用一步法合成了 POD 的发烟硫酸溶液, 采用湿法纺丝技术, 成功实现了 POD 纤维的工业化生产, 商品名为 Oxalon, 也称为 Arselon。Oxalon 纤维具有原料来源广泛且价格低廉、热分解温度高、耐化学溶剂性能好、电绝缘性能好等优

收稿日期: 2019-07-11; 修改稿收到日期: 2019-10-10。

作者简介: 刘鹏清(1984—), 男, 副研究员, 主要从事高性能纤维的研究。E-mail: liupq@scu.edu.cn。

基金项目: 国家重点研发计划课题(2016YFB1200602)。

\* 通信联系人。E-mail: xujj@scu.edu.cn。

点,但作为耐高温阻燃纤维使用,其阻燃性能并不理想(极限氧指数仅为22%~25%),从而限制了该产品的广泛应用<sup>[6]</sup>。

21世纪初,我国通过消化吸收国外POD的生产技术,将对苯/间苯二甲酸与硫酸肼进行共缩聚,得到质量分数约5%的聚合物溶液,再采用离心纺丝的方法得到粗细不均的超短POD纤维,经洗涤烘干后,与涤纶短纤维进行热粘合,制备出具有较好绝缘性能的高温绝缘纸<sup>[7-9]</sup>。从2006年起,四川大学开始进行POD的合成、分子结构改性及纺丝技术等方面研究与开发工作,成功解决了原料合成、纺丝成形加工、高温热定型、机械卷曲、凝固浴循环回收及阻燃改性等一系列关键技术问题<sup>[10-15]</sup>。四川大学同时开展了POD纤维的结构、性能及应用等方面的系统研究工作,为POD纤维的产业化奠定了坚实的理论基础和实验依据<sup>[16-26]</sup>。2008年江苏宝德新材料有限公司成立,并与四川大学等单位合作建立了100 t/a POD纤维的中试生产线,进一步优化了聚合物结构和成形加工条件,从根本上解决了中试放大过程中的关键技术难题。2011年底,该公司设计生产能力为1 000 t/a的POD纤维生产线顺利建成,进入工业化生产,实际产量超过700 t,生产的POD纤维进入了国际国内市场,使我国成为全球唯一实现阻燃POD纤维产业化的国家。

目前,POD纤维的产品主要有POD短纤维、POD短切纤维,衍生的产品有POD纱线、耐高温阻燃织物、耐高温绝缘纸、绝缘纸板、蜂窝结构材料等,如图1所示。主要应用领域包括:(1)过滤材料,使用POD纤维制备的机织物或非织造布材料可用于过滤热气体与热液体,例如用作袋式除尘器配套耐高温滤袋、各种耐高温过滤织物等;(2)防护制品,与棉、麻、毛或其他耐高温等纤维混纺,生产耐高温阻燃型布料,用以制备特种军服、宇航服、消防服等;(3)F及H级电器、电机绝

缘纸材料;(4)POD纤维纸蜂窝结构材料可以作为飞行器和船舶的隔音隔热夹层材料;(5)可用作制备石墨、碳纤维的前驱体。

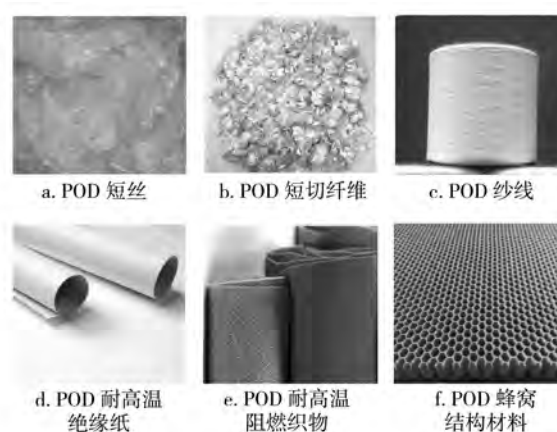


图1 POD纤维及其衍生产品

Fig. 1 POD fibers and their derivatives

## 2 POD纤维的性能

POD分子链主要由芳香族单元与1,3,4-噁二唑环连接而成,主要性能由1,3,4-噁二唑环决定,典型的化学结构如图2所示。

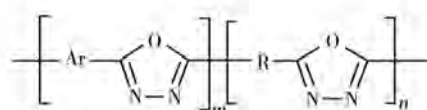


图2 POD分子结构

Fig. 2 POD molecular structure

POD整条大分子链呈刚性结构,并且噁二唑作为极性基团,使POD大分子链间存在极强的相互作用;同时POD还具有不对称五元环结构以及特殊的电子离域结构,这些结构赋予了POD纤维具备良好的热稳定性、电绝缘性、耐化学腐蚀等性能。

POD纤维与其他耐高温纤维综合性能对比如表1和表2所示<sup>[25-27]</sup>。

表1 POD纤维与其他耐高温纤维的耐高温性能对比

Tab. 1 Comparison of high-temperature resistance between POD fiber and other high-temperature resistant fibers

品种	玻璃化温度/°C	熔点/°C	起始分解温度/°C	最大分解温度/°C	耐热性/%			极限氧指数/%
					200 °C	300 °C	400 °C	
POD纤维	≥400	-	490	530	≥95	≥90	≥40	≥30
间位芳纶(Nomex)	275	-	375	440	≥95	50	碳化	28~30
聚芳砜(PSA)纤维	257	-	370	480	≥95	80	15	33
聚苯并咪唑(PBI)纤维	≥400	-	450	525	≥95	80	50	41
聚苯硫醚(PPS)纤维	88	285	450	500	≥95	≤60	-	34

注:耐热性是指纤维在热空气中处理50 h的强度保持率。

表2 POD纤维与其他耐高温纤维的物理性能对比

Tab.2 Comparison of physical properties between POD fiber and other high-temperature resistant fibers

品 种	断裂强度/ (cN·dtex <sup>-1</sup> )	断裂 伸长率,%	密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	初始模量/ (cN·dtex <sup>-1</sup> )	回潮率, %	沸水 收缩率,%	干热收 缩率,%	染色性能
POD 纤维	3.5~4.5	10~30	1.43	70~150	8~12	≤1.0	≤1.0	好
Nomex	3.5~4.2	22~35	1.38	90~100	8.2	≤2.0	5~6	不好
PSA 纤维	3.1~4.4	20~25	1.40	>50	6.3	≤2.0	≤2.0	好
聚酰亚胺(P84)纤维	3.8	30	1.41	50~100	5.0	≤2.0	≤5.0	不好
PBI 纤维	2.4~3.8	30	1.40	30~80	15	-	3	不好
PPS 纤维	4.0	20~30	1.37	30~40	0.6	0~5	-	不好

注:干热收缩率的测试条件为300℃热空气处理40 min。

### (1) 耐热性和热稳定性

同其他耐高温纤维一样(如间位芳纶、聚酰亚胺纤维、杂环芳纶等),POD纤维大分子链呈刚性棒状结构,具有较强的共价键作用,这就赋予了其耐高温的特点。POD纤维的初始热分解温度高达450℃,最大失重速率温度在525℃附近,并且由于分子骨架的刚性结构导致POD纤维熔点的热分解温度之上,长期使用温度在250℃左右,短时间可以在300~350℃使用,并且在高温下分子结构及尺寸稳定性好,蠕变小,不收缩<sup>[27]</sup>。

### (2) 阻燃性能

POD本身残炭率较高,热分解温度高。在POD合成过程中进行无卤阻燃改性,可以获得具有良好阻燃性的POD纤维,极限氧指数可达32%左右。阻燃POD纤维在高温下只分解不熔融,燃烧时不产生熔滴,几乎不收缩,其在火焰中燃烧损毁长度(小于30 mm)低于芳纶(约为40 mm),因而具有新型阻燃纤维的必备性质。阻燃POD纤维织物不会像间位芳纶那样在燃烧时出现剧烈收缩而“开裂”现象;也不像芳纶那样产生较大的热收缩,燃烧后具有很高的残炭率,残留织物的保形性很好;作为结构型阻燃纤维,燃烧过程产生的烟雾少,燃烧气体的毒性小<sup>[25]</sup>。

### (3) 耐化学腐蚀性与耐水解性

POD的刚性棒状结构使其不溶于一般有机溶剂,仅溶于硫酸、甲烷磺酸和多聚磷酸中。因此,POD纤维具有很好的耐有机溶剂性,经有机溶剂的长时间浸泡后,仍然能保持较好的力学性能和尺寸稳定。但由于噁二唑环上的氮原子具有孤对电子,这使得噁二唑具有一定的弱碱性,能够被质子化,因而POD纤维在酸溶液中会发生一定程度的降解<sup>[24]</sup>。

### (4) 电绝缘性能

在室温下,纯净的POD薄膜的介电常数为

2.5,具有较低的介电常数,体积电阻率为 $3 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ ,介电损耗角正切为 $1.5 \times 10^{-2}$ ,电子导电率是 $10^{-22} \text{ S/cm}$ ,是典型的聚合物绝缘体;POD玻璃化温度高,在较高温度下仍然具有刚性链特征,因此POD纤维在较高温度下仍然具有较好的电绝缘性能<sup>[6]</sup>。

### (5) 力学性能

POD纤维的拉伸强度、断裂伸长率和模量与其相对分子质量及其分布、纺丝凝固过程、拉伸与热处理过程相关,优化的POD纤维的断裂强度4.0 cN/dtex以上,断裂伸长率10%~40%,其力学性能与间位芳纶、芳纶等纤维处于同一水平,满足一般使用要求<sup>[25]</sup>。

### (6) 染色性能

POD纤维中因不对称环的存在,使得其分子链间不能堆砌紧密,不能形成较高的结晶和取向,纤维中的“自由体积”较大,染料分子容易进入,特别适用于分散染料染色。另外噁二唑环具有较强的吸电子性能,对于阳离子染料也具有很好的结合力。经染色实验证明,POD纤维可采用酸性染料和分散染料染色进行染色,采用分散染料可在一般的高温高压条件下进行染色,上染率高,染色性能十分优异,染料色谱较全,染整加工方便,加工成本较低。POD纤维的染色性能优于芳纶、间位芳纶等耐高温阻燃纤维<sup>[21, 28-29]</sup>。

除上述优异性能外,POD纤维相对于其他芳杂环聚合物纤维,还具有原料易得,合成简单,加工容易等优势。

## 3 POD纤维在轨道交通中的应用潜力

轨道交通是大众化交通工具和现代城市运行的骨架,是国家关键基础设施和重要基础产业,而新材料在轨道列车中也实现了广泛的应用。如以碳纤维、芳纶等高性能纤维为主体的复合材料车

体蒙皮等次承载部件,芳纶蜂窝吸音隔热夹层材料、阻燃涤纶座椅套、阻燃地毯等。POD纤维作为一种新型的高性能材料,在轨道交通所需的绝缘材料、蜂窝材料、阻燃织物等方面具有较大应用潜力。

### 3.1 POD纤维绝缘纸和绝缘板

传统的绝缘纸是用纤维素为原料制成的,其绝缘耐热等级为A级(最高温度限值105℃),且在受到电场、温度、氧气、水分等多因素综合作用下,容易发生老化现象,这些缺点使其不能满足在高压、高温等恶劣环境下的工作要求<sup>[30-31]</sup>。在轨道交通领域,牵引电机和牵引变压器的尺寸、重量严格受到车辆空间和重量的限制,迫使牵引电机和牵引变压器向大功率、轻量化方向发展,而高耐热等级的绝缘材料是实现其大功率、轻量化的关键要素之一。

表3 POD纤维绝缘纸和Nomex T410物理性能比较<sup>1)</sup>

Tab.3 Comparison of physical properties between POD fiber insulating paper and Nomex T410

绝缘纸	抗拉强度/(N·cm <sup>-1</sup> )		伸长率,%		抗撕裂度/N		热收缩率 <sup>2)</sup> ,%	
	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向
POD纤维绝缘纸	35.4	24.1	6	9	0.96	1.0	1.0	0.4
Nomex T410	39.0	18.0	9	6	0.80	1.6	2.3	1.8

注:1) POD纤维绝缘纸性能数据为作者委托第三方机构实测值,间位芳纶纸性能来源于杜邦公司官网《杜邦™ Nomex® 410技术数据表》。

2) 测试条件为400℃/40min。

POD纤维绝缘纸的电气性能参数如表4所示,POD纤维绝缘纸比间位芳纶纸具有更加优异的电气绝缘性和耐油性。

表4 POD纤维绝缘纸与间位芳纶纸的电气性能对比

Tab.4 Comparison of electrical properties between POD fiber insulating paper and meta-aramid fiber paper

绝缘纸	介电强度/(kV·mm <sup>-1</sup> )	介电常数	损耗因子(60Hz)
POD纤维绝缘纸(空气)	16	1.50	0.005
间位芳纶纸(空气)	17	1.80	0.004
POD纤维绝缘纸(绝缘油,单层)	94	1.58	0.003
间位芳纶纸(绝缘油,单层)	65	1.72	0.006

注:POD纤维绝缘纸电气性能数据为作者委托第三方机构实测值,间位芳纶纸电气性能来源于杜邦公司官网《杜邦™ Nomex® 410技术数据表》。

通过模拟计算和寿命预测,POD纤维绝缘纸在240℃温度下绝缘老化寿命达到65年,机械老化寿命为22年,即材料绝缘性能和机械性能在240℃温度使用下超过20年都处于有效值之上,说明POD纤维绝缘纸的长期使用温度可以达到240℃。依据《电气绝缘及耐热性等级分级》的新

以具有优异耐热性和介电性能的短切纤维和沉析纤维为原料,经特殊造纸工艺和热压工序,制备的具有良好电气性能、力学性能和耐化学性能的绝缘纸,可以替代传统纤维素绝缘纸作为轨道交通中牵引电机和牵引变压器的绝缘材料,以提高其可靠性和使用寿命。目前最具代表性的高性能纤维绝缘纸是间位芳纶纸,如杜邦的Nomex T410系列产品,具有优异的介电强度、抗张强度、撕裂强度、阻燃性、耐化学稳定性和耐辐射性能,长期连续使用温度为200℃(N级)<sup>[32]</sup>。

POD纤维绝缘纸是以POD短切纤维(2~10mm)和间位芳纶沉析纤维为原料,通过特种设备湿法抄造而制备的新型高性能纸,其物理性能如表3所示。从表3可以看出,POD纤维绝缘纸的力学性能接近间位芳纶纸,而其在高温下的尺寸稳定性显著优于间位芳纶纸。

标准规定,POD纤维绝缘纸是迄今为止世界上唯一能够长期安全用于C级(220℃)及以上场合的纸状绝缘材料。

POD纤维绝缘纸的综合电气性能显著优于间位芳纶纸,高温下电气性能远胜于其他高分子绝缘材料,若对其进行应用开发能极大地提高绝缘材料的耐热等级,弥补间位芳纶纸在应用中的耐热温度低、高温收缩严重等缺陷,填补我国C级绝缘材料的空白,可大大提高电气设备的效率和使用寿命。POD纤维绝缘纸以及其厚纸板作为绝缘材料,在牵引电机和牵引变压器中的导线包纸、层绝缘、相绝缘、芯线绝缘、线端绝缘、静电环、撑条、垫块、槽绝缘衬、楔块中部和顶部的撑条、相绝缘、极片和线圈支架、整流子V形环、引线绝缘和对地绝缘等方面均有较大应用潜力。

### 3.2 高性能纤维纸蜂窝材料

蜂窝是自然界中一种强度高、质量轻的特殊结构,天然蜂窝成分是蜜蜂分泌的蜂蜡,由无数个大小相同的六边形孔组成,相邻的孔公用一堵侧壁,结构非常紧密和规整。有机高性能纤维纸浸

经涂芯条胶、叠合、压制、切割、拉伸、定型、浸胶、固化等工序可制备成蜂窝材料,蜂窝材料两端贴合碳纤维板、玻璃纤维板等面板后形成的夹层复合材料具有质量轻、弯曲刚度与强度大、抗失稳能力强、耐疲劳以及吸音、隔音、隔热性能好等,已在普通飞行器中广泛得到应用。在轨道交通高速发展的今天,蜂窝夹层复合材料在车辆轻量化、安全性、可靠性、舒适性等方面逐渐发挥着重要作用。

最具代表性的蜂窝材料为间位芳纶纸蜂窝,其特点是具有较高的强度/重量比和刚度/重量比、优异的阻燃性能、抗化学腐蚀性能、介电性能、绝热性能等,欧美发达国家已将其应用于轨道列车的内饰壁板、天花板、行李架、裙板、设备舱次承力结构件等。如意大利研制的ETR500高速列车,车厢内壁、天花板、行李厢等均采用了纸蜂窝夹层结构,该列车的不但具有较高的机械强度,大幅度减轻车厢重量,并降低了列车的噪声水平,而且还具有良好的自熄性,放热值较低,并能够形成耐火层,尽可能地降低释放出的烟雾和有毒气体。高速列车领域以法国TGV双层车体为代表,实现CFRP车体结构的重大突破,采用蜂窝夹层复合材料和真空袋压固化成形,较铝制车减重25%以上,通过线路运行验证了在强度、冲击、防火、降噪、隔热等性能方面的优点和工业可行性<sup>[33]</sup>。

POD纤维纸蜂窝材料是以我国自主研发的POD短切纤维和间位芳纶沉析纤维为原料制得,集高强度、低形变、耐高温、耐化学腐蚀、阻燃、绝缘、低比重等多种优良特性于一体,具有极高的军事应用价值和极为广泛的工业用途。POD纤维纸蜂窝材料主要力学指标已经基本超越了国内外广泛应用的间位芳纶纸蜂窝产品,如表5所示。

表5 POD纤维纸蜂窝与间位芳纶纸蜂窝力学性能对比

Tab.5 Comparison of mechanical properties between paper honeycombs of POD fiber and meta-aramid fiber

蜂窝	平压强度/MPa	L向强度/MPa	L向模量/MPa	W向强度/MPa	W向模量/MPa
POD纤维纸	2.94	1.57	55.13	0.91	35.95
间位芳纶纸	2.12	1.12	40.60	0.63	24.50
空客标准 <sup>[34]</sup>	1.24	1.00	32.50	0.55	19.50

注:POD纤维纸蜂窝和间位芳纶纸蜂窝力学性能数据为作者委托第三方机构实测值。

POD纤维纸蜂窝材料比现在广泛应用的铝蜂窝具有更好的吸音性、耐高温性及耐电化学腐蚀、耐老化性能。POD纤维纸蜂窝芯材料机械性能与间位芳纶纸蜂窝相当,但耐高温性及高温下的力学性能更好。与间位芳纶纸蜂窝类似,POD纤维纸蜂窝及其复合材料可用于内饰壁板、天花板、行李架、裙板、设备舱次承力结构件等,能够作为轻量化、隔热、隔音、降噪以及防火材料满足轨道交通列车在更复杂的环境中稳定运行。

### 3.3 高性能纤维织物

纺织品是火灾不容忽视的导火索,各国际标准对轨道列车用纺织品的可燃性、生烟性、滴落性、烟毒性、热释放总量等阻燃指标有严格的要求。在轨道交通列车中,纤维织物主要被用于座椅套、窗帘、地毯等,目前应用最广泛的织物材料是阻燃涤纶,阻燃涤纶可以通过在燃烧过程中的熔滴带走热量而起到阻燃作用,阻止火焰的蔓延,但是阻燃涤纶熔滴很可能会引起二次燃烧,造成更大火灾。因此,解决现有阻燃织物的熔滴问题刻不容缓。

POD纤维具有良好的耐高温性、尺寸稳定性、染色性,其织物具有较好的耐高温、抗收缩性能,且手感好;将POD纤维添加到间位芳纶织物中可避免织物在热辐射下的崩裂及破洞,有效改善织物的热防护性能;相比于其他耐高温纤维,POD纤维更易染深色,染深藏青、黑色、蓝灰、深绿等颜色具有非常好的色牢度。李冻等<sup>[35]</sup>纺制了不同混纺比例的阻燃腈氯纶/间位芳纶/POD纤维/对位芳纶的混纺织物,测试结果表明:与间位芳纶织物相比,POD纤维的加入稳定了织物强力、增加了织物耐磨性,同时改善了织物的舒适性和防护性能,其中,织物耐磨性是间位芳纶织物的2倍,透湿性增加35%,热防护性能增加了9.2%,损毁长度减少22%,热收缩率降低12%。侯琳等<sup>[36]</sup>纺制了不同混纺比例的POD纤维/阻燃涤纶混纺纱,研究发现随着POD纤维含量的增加,混纺纱的条干均匀度和羽毛指数得到改善。

基于POD纤维的优异性能,可将POD纤维与间位芳纶、阻燃POD纤维、高强无卤阻燃聚乙烯醇纤维等高性能纤维,以及传统的阻燃涤纶、阻燃粘胶等进行混配,实现多种纤维协同阻燃,大幅提高纤维织物的阻燃性、舒适性和美感,是解决现有轨道交通内饰织物熔滴问题的一个有效方案。

#### 4 结语

POD 纤维具有原料来源广泛且价格低廉、聚合及纺丝工艺简单等优点,其优异的耐热性、热稳定性、耐化学腐蚀性、电绝缘性、尺寸稳定性等使其在诸多耐高温纤维中极具竞争力。在轨道交通高速发展的今天,以 POD 纤维为原料制备的高性能阻燃织物、耐高温绝缘纸和绝缘板、蜂窝夹层结构材料等新材料在轨道列车的安全性、可靠性、舒适性、轻量化等方面将会发挥重要作用。虽然 POD 纤维的基础研究及产业化技术取得了很大突破,但目前国内 POD 纤维产能低,仅应用于耐高温防护织物和高温除尘袋领域,在轨道交通、航空航天等高新技术领域还未获得应用。显然,POD 纤维作为我国具有自主知识产权的新型高性能纤维,并未在更广泛的领域发挥其优势。因此,今后应进一步开展 POD 聚合新方法以及 POD 纤维的功能改性、结构与性能的关系等方面的基础研究,并与其他耐高温纤维进行对比分析,建立 POD 纤维综合性能数据库,为拓展 POD 纤维应用奠定基础;同时 POD 纤维生产企业应加大在 POD 纤维新产品及后制品的开发投入,向更多高新技术应用领域延伸,赋予其更高的价值。

#### 参 考 文 献

- [1] FRAZER A H, WALLEBERGER F T. Aromatic polyhydrazides: A new class of highly bonded stiff polymers [J]. *Journal of Polymer Science, Part A*, 1964, 2(3): 1147-1156.
- [2] FRAZER A H, WALLEBERGER F T. Poly(1,3,4-oxadiazole) fibers: New fibers with superior high temperature resistance [J]. *Journal of Polymer Science, Part A*, 1964, 2(3): 1171-1179.
- [3] IMAI Y. Direct fiber formation and fiber properties of aromatic polyoxadiazoles [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1970, 14(1): 225-239.
- [4] VARMA S K, GEETHA C K, KHANDEDWAL B L, et al. Fibers from 2,5-(*p*-phenylene vinylene)-1,3,4-oxadiazole copolymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981, 26(2): 571-577.
- [5] JONES R S, SOEHNEN J W. Aromatic poly(1,4-phenylene-1,3,4-oxadiazole) fibers by dry jet-wet spinning [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1980, 25(2): 315-321.
- [6] 张再兴. 耐高温阻燃聚芳噁二唑纤维的结构与性能研究 [D]. 成都: 四川大学, 2009.
- [7] 黄俊彦, 刘春华. 聚噁二唑涤纶纤维绝缘纸的研究 [J]. *绝缘材料通讯*, 2000(5): 29-31.
- [8] 黄俊彦, 刘春华. 聚噁二唑涤纶纤维绝缘纸生产工艺 [J]. *绝缘材料*, 2001(1): 44-47.
- [9] 黄俊彦, 刘春华. 聚噁二唑涤纶纤维绝缘纸的主要生产设
- [10] ZHANG Z X, LI W T, YE G D, et al. Influence of cyclodehydration on formation and properties of poly(*p*-phenylene-1,3,4-oxadiazole) fibre [J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2007, 36(7/8): 343-349.
- [11] ZHANG Z X, YE G D, LI W T, et al. Influence of sulfuric acid bath on morphological structure and mechanical properties of poly(*p*-phenylene-1,3,4-oxadiazole) fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(3): 1485-1493.
- [12] 李文涛, 张再兴, 吴萌, 等. 芳香族聚噁二唑纤维的制备及其结构与性能 [J]. *合成纤维*, 2007, 36(10): 31-35.
- [13] 李文涛, 张再兴, 王成, 等. 热定型对 *p*-POD 纤维结构和性能的影响 [J]. *合成纤维工业*, 2008, 31(3): 35-38.
- [14] 吴萌, 张再兴, 施媚梧, 等. 间苯二甲酸含量对芳香族聚噁二唑纤维性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(2): 97-100.
- [15] LIU P Q, DONG L N, WU L, et al. Structure and properties of halogen-free flame retardant and phosphorus-containing aromatic poly(1,3,4-oxadiazole)s fiber [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(13): 7174-7155.
- [16] YANG X, SHI M W, DONG L N, et al. Effect of UV irradiation on mechanical properties and structure of poly(1,3,4-oxadiazole) fibers [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(12): 2467-2473.
- [17] ZHOU W L, YANG X, JIA E P, et al. Ultraviolet resistance of azo-containing poly(1,3,4-oxadiazole) fibres [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(3): 691-696.
- [18] LIU J R, JIA E P, LIU P Q, et al. Preparation of aromatic poly(1,3,4-oxadiazoles) pulps and their paper properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(3): 1047-1054.
- [19] MAO Y H, ZHOU W L, XU J J. Ultraviolet resistance modification of poly(*p*-phenylene-1,3,4-oxadiazole) and poly(*p*-phenylene terephthalamide) fibers with polyhedral oligomeric silsesquioxane [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(41): 42643.
- [20] YAN X, LI Z Y, ZHOU W L, et al. Study of the thermal decomposition and flame-retardant mechanism of sulfonated polyoxadiazole fibers [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 126(3): 1301-1311.
- [21] 陆静, 张再兴, 徐建军, 等. 芳香族聚噁二唑纤维结构对染色性能的影响 [J]. *合成纤维工业*, 2009, 32(4): 11-14.
- [22] 董丽楠, 张再兴, 施媚梧, 等. 紫外光对芳香族聚噁二唑纤维结构和力学性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(5): 81-88.
- [23] 贾二鹏, 杨潇, 叶光斗, 等. 芳香族聚噁二唑纤维的酸老化行为及降解机理研究 [J]. *合成纤维工业*, 2011, 34(4): 5-9.
- [24] 贾二鹏, 杨潇, 刘向阳, 等. 聚(对亚苯基-1,3,4-噁二唑)纤维表面氟化处理研究 [J]. *高分子学报*, 2012(4): 385-390.
- [25] 贾二鹏, 施媚梧, 叶光斗, 等. 耐高温阻燃聚芳噁二唑纤维的结构及其性能 [J]. *纺织学报*, 2012, 33(6): 144-150.

- [26] 杨潇,周万立,贾二鹏,等. 聚芳噁二唑纤维的热降解动力学[J]. 纺织学报, 2015, 36(4): 11-15.
- [27] 李文涛,施楣梧. 聚芳噁二唑纤维的性能及其在过滤材料中的应用[J]. 产业用纺织品, 2013, 34(4): 31-37.
- [28] 姬常青,张再兴,李文涛,等. 分散染料对改性聚芳噁二唑纤维光稳定性的影响[J]. 印染, 2014(9): 1-4.
- [29] 张蓉蓉,潘娜,李文涛,等. 改性聚芳噁二唑纤维的低温染色工艺[J]. 染整技术, 2015, 37(6): 7-9, 14.
- [30] 赵建网,金佳敏,王和忠,等. Nomex 绝缘纸的发展及其在变压器中的应用[J]. 电工材料, 2015(4): 29-31.
- [31] 肖鹏远,焦晓宁. 绝缘纸的性能及 Nomex 绝缘纸的特性和应用[J]. 产业用纺织品, 2010, 31(1): 31-36.
- [32] 贾金荣,汤海涛,陈磊,等. 芳纶制品在轨道交通领域的应用概况[J]. 电力机车与城轨车辆, 2015, 38(S): 62-65.
- [33] 丁叁叁,田爱琴,王建军,等. 高速动车组碳纤维复合材料应用研究[J]. 电力机车与城轨车辆, 2015, 38(S): 1-8.
- [34] 罗玉清,郝巍. 民用芳纶纸蜂窝性能的研究[J]. 高科技纤维与应用, 2009, 34(1): 34-37.
- [35] 李冻,周晨宇,傅佳佳,等. POD 纤维在防电弧混纺织物中的应用[J]. 丝绸, 2018, 55(11): 48-52.
- [36] 侯琳,刘永杰,张再兴,等. 聚噁二唑纤维阻燃维纶纤维混纺纱的性能分析[J]. 棉纺织技术, 2013, 41(1): 26-29.

## Aromatic polyoxadiazole fiber and its application prospect in rail transit field

LIU Pengqing<sup>1</sup>, WU Meng<sup>2</sup>, LI Wentao<sup>3</sup>, XU Jianjun<sup>1</sup>,

(1. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065; 2. Jiangsu ZANPOD New Material Co., Ltd., Suzhou 215638; 3. Jiangsu POD New Material Co., Ltd., Suzhou 215633)

**Abstract:** The development status of aromatic polyoxadiazole (POD) fiber, a high-performance fiber with independent intellectual property rights in China, was briefly described. The structure, heat resistance, flame retardancy, insulating property and other comprehensive properties of POD fiber were emphatically introduced, as well as the application prospect of POD fiber in the field of rail transit. The products of POD fiber mainly comprise POD staple fiber, POD short cut fiber and the derivative products including POD yarn, high-temperature resistant and flame-retardant fabric, high-temperature resistant insulating paper, insulating paperboard, honeycomb material, etc. POD fiber possesses good thermal stability, electrical insulation, fire resistance, chemical corrosion resistance, etc. Compared with meta-aramid fiber, POD fiber as a new type of high-performance material is only used in the field of high temperature resistant protective fabric and high temperature dust bag at present and is expected to have great application potential as insulation materials, honeycomb materials, flame-retardant fabrics, etc., in rail transit field, and play an important role in the safety, reliability, comfortability, lightweighting and other aspects of the rail trains in future.

**Key words:** aromatic polyoxadiazole fiber; rail transit; insulating paper; honeycomb material; flame retardant fabric

(上接第 62 页)

## Study on migration of antimony from recycled polyester fibers

GAO Lingling<sup>1</sup>, CHEN Ye<sup>1</sup>, LIU Shanshan<sup>1</sup>, KE Fuyou<sup>1</sup>, WANG Shaobo<sup>2</sup>,  
WANG Chaosheng<sup>1</sup>, WANG Huaping<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620; 2. Henan Province Key Laboratory of Functional Textile Materials, School of Textiles, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007)

**Abstract:** The content of antimony in different raw material and recycled polyester fibers was analyzed at different processing stages by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. And the influential factors on the migration of antimony in recycled polyester fibers were emphatically investigated by sweat simulatin. The results showed that the content of antimony in waste polyester foam was 160.43  $\mu\text{g/g}$ , which was much higher than 111.25  $\mu\text{g/g}$  in bottle flake and 96.75  $\mu\text{g/g}$  in primary chip; the content of antimony did not change significantly at the melt conveying stage in the process of recycling foam material into polyester fiber, but profoundly decreased to 109.53  $\mu\text{g/g}$  after spinning; the temperature elevation was conducive to the antimony migration from recycled polyester fiber in simulated sweat while the prolonged time and reduced pH value would increase the antimony migration, which reached a balance about 1.3  $\mu\text{g/g}$  at the migration time longer than 120 min.

**Key words:** polyethylene terephthalate fiber; recycled polyester fibers; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; heavy metal; antimony; migration; simulated sweat; precipitation