

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.021

高分子链结构对聚酰胺酰亚胺溶液流变行为的影响

路广明,邵宁宁,曹梦,王标兵

(常州大学材料科学与工程学院,江苏常州 213100)

摘要:以高分子主链分别含3个和10个亚甲基结构的脂肪族-芳香族聚酰胺酰亚胺(PAI)为模型聚合物,采用旋转流变仪研究了高分子链结构对PAI溶液流变行为的影响。研究表明,含10个亚甲基结构的PAI在较宽的剪切速率范围内表观黏度变化不大,但含3个亚甲基结构的PAI溶液在一定的剪切速率区间发生了剪切增稠现象,并且随着温度的升高,剪切增稠现象逐渐减弱,同时剪切增稠所对应的剪切速率向高剪切速率方向移动。

关键词:PAI溶液;流变行为;剪切增稠;高分子链结构

中图分类号:TQ342.11 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2016)04-0090-04

Effect of Polymer Chain Structure on Rheological Behavior of Polyamide Imide Solution

Lu Guangming, Shao Ningning, Cao Meng, Wang Biaobing

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213100, China)

Abstract: Using aliphatic-aromatic poly(amide imide) (PAI) with three and ten methylene units in the main chain as model polymers, the influence of the polymer chain structure on rheological behavior of PAI solutions was studied. The results show that the apparent viscosity of the PAI with ten methylene units in the main chain has slight change over a wide range of shear rate, while PAI with three methylene units display shear thickening behavior at a certain range of shear rate. With the increasing temperature, the shear thickening phenomenon gradually weaken, and the corresponding shear rate tend to increase.

Keywords: PAI solution; rheological behavior; shear thickening; polymer chain structure.

为改善聚酰胺酰亚胺的可加工性,美国阿莫公司于1964年开发出一种分子结构中既含有耐热性的芳香环酰亚胺基团又同时含有柔性酰胺基团的聚合物——聚酰胺酰亚胺(PAI)^[1-4]。该聚合物具有耐蠕变、耐高温、高强度、耐磨以及易加工等诸多优异的性能^[5-6]。PAI的纺丝纤维同时具有以上优点并且可应用于军工航天、消防安全、过滤除尘、结构复合材料等行业^[7]。目前有关PAI纺丝的报道较少,其中李文斌等人^[8]通过湿法一步纺丝工艺,使用质量浓度12%~20%的PAI溶液成功纺丝。

张周玲和Tanaka提出了高分子溶液剪切增稠机理的数学模型^[9-11],认为含有疏水集团的聚合物在静态条件下分子链间的相互作用是有限的,随着剪切力的增大,高分子链段间的相互作用增强,不同分子链段的相互作用引起了剪切增稠行为。

笔者制备的直链型PAI分子主链中既含有酰胺基团又含有酰亚胺基团,在一定浓度的溶液中能够形成丰富的氢键;同时分子主链中含有柔性的脂肪链,增大了聚合物的溶解性能,为纺丝液的制备提供了可行性。针对主链中柔性亚甲基基团不同含量的

PAI聚合物进行了溶液流变性能的探究,为PAI纺丝提供技术支持,同时对流变测试中产生的剪切增稠现象进行了理论分析,此类聚合物的流变特性鲜有人报道^[12-13]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA):常州阳光药业有限公司;

氨基十一酸、氨基己酸、氨基丁酸:郑州阿尔法有限公司;

1-甲基-2-吡咯烷酮:上海凌峰化学试剂有限公司;

亚磷酸三苯酯、吡啶、无水氯化钙、无水氯化锂:阿拉丁试剂(上海)有限公司;

间甲酚:国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

旋转流变仪:Physica MCR-301型,奥地利

联系人:王标兵,教授,博导,主要从事高性能和功能性高分子材料的研究

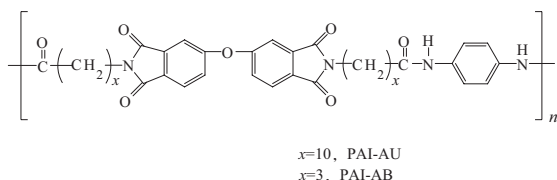
收稿日期:2016-01-30

Anton Paar 公司。

1.3 PAI 溶液的制备

(1) PAI 的合成。

笔者所使用的 PAI 是通过 Yamazaki 磷酰化的方法制得^[14], 首先由 ODPa 分别与两种脂肪族氨基酸(氨基十一酸和氨基丁酸)反应生成含有酰亚胺结构的二酸单体; 然后将所生成的酰亚胺二酸单体分别与对苯二胺发生缩聚反应, 合成出主链柔性不同的 PAI。所合成的 PAI 的分子结构式如下:



通过溶液稀释法测得两种高聚物的特性黏度分别为: PAI-AU ($\eta=1.92 \text{ dL/g}$), PAI-AB ($\eta=0.88 \text{ dL/g}$)。

(2) 溶液制备。

室温下将两种高聚物溶于间甲酚溶剂中, 分别配制浓度为 12%, 9%, 6% 的溶液, PAI-AU 的饱和浓度约为 12%, PAI-AB 的饱和浓度约为 9%, 最终选取二者 9% 浓度溶液的稳态流变曲线进行分析。

1.4 溶液流变特性的测定

采用旋转流变仪在不同温度、不同浓度条件下测定溶液的流变特性, 对聚合物溶液进行了稳态流变测定。

2 结果与讨论

2.1 PAI-AB 溶液的剪切增稠现象

图 1 为不同温度下质量浓度为 9% 的 PAI-AB 溶液的稳态流变曲线。

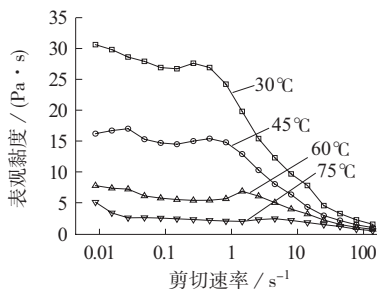


图 1 PAI-AB 溶液的稳态流变曲线

从图 1 可以看出, PAI-AB 溶液在测试温度范围内均出现不同程度的剪切增稠现象, 但随着温度的升高增稠现象逐渐趋于不明显, 并且发生增稠现象所对应的最大剪切速率 (γ_p) 向右移动。这是由于在剪切力的作用下高分子链被拉伸变形, 高分子链

内相互作用随着剪切速率的增大逐步转变为高分子链间相互作用^[15]; PAI-AB 分子链段在剪切力的作用下发生取向排列, 随着剪切速率的增大, 链段取向程度增大, 链段间形成的分子间氢键数目增多, 氢键形成的作用力随之增强。因此, 聚合物溶液的表观黏度依赖于两种相反的作用: 分子链间的解缠结和氢键。在一定的剪切速率范围内, 氢键的综合作用力超出分子链间的解缠结作用时, 氢键对流体阻碍作用占主导地位, 表观黏度增加, 呈现出明显的剪切增稠现象; 当剪切速率继续增大时, 分子链间的解缠结作用超过了氢键, 聚合物溶液表现为剪切变稀。另一方面随着温度的升高分子链段运动能力增强, 氢键随温度的升高变得容易破坏。因此, 随着温度的升高, 剪切增稠现象逐渐变弱且发生剪切增稠现象对应的剪切速率向高剪切速率方向移动。

2.2 PAI-AU 溶液的稳态流变分析

图 2 为不同温度下质量浓度为 9% 的 PAI-AU 溶液的稳态流变曲线。

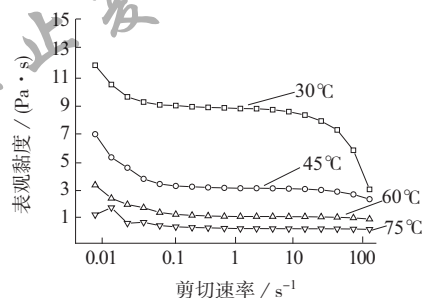


图 2 PAI-AU 溶液的稳态流变曲线

从图 2 可以看出, 随着温度的升高, 聚合物溶液体系的表观剪切黏度递减, 并且没有发生剪切增稠现象。对比两种 PAI 的分子结构, 可以发现 PAI-AU 分子主链中亚甲基的数目远多于 PAI-AB, 大大降低了分子间氢键的密度, 随柔性链数目增多, 使得聚合物溶剂化效应增强, 聚合物的溶解能力增大。且随着温度的升高, 发生剪切变稀的临界剪切速率向高剪切速率方向移动, 这是因为随着温度的升高, 分子链段活动能力增强, 自由体积膨胀, 分子间相互作用力减弱, 使得溶液的流动性增加, 黏度下降。

在低剪切速率区间 (小于 0.1 s^{-1}), 聚合物溶液在不同温度下均出现剪切变稀现象。这是因为溶液体系由静止状态开始转变为流动状态时, 在剪切力的作用下, 聚合物分子链发生解缠结。但随着剪切速率的增大, 一方面, 聚合物分子链发生解缠结会降

低溶液的表观黏度;但另一方面,聚合物分子链在溶剂中逐渐伸展,增加了分子链间形成氢键的几率,增大了溶液的表观黏度。当上述两方面的作用相差不大时,聚合物溶液在一定的剪切速率范围内变化很小。而当剪切速率继续增大时,在高剪切作用下,可能由于分子链间滑移速率过快,在较短的时间内氢键形成几率降低,此时分子链的解缠结作用超过了氢键,聚合物溶液表现出剪切变稀现象。

2.3 主链柔顺性对 PAI 溶液表观黏度的影响

图 3 为 30℃ 时两种 PAI 溶液的表观黏度随剪切速率的变化曲线。

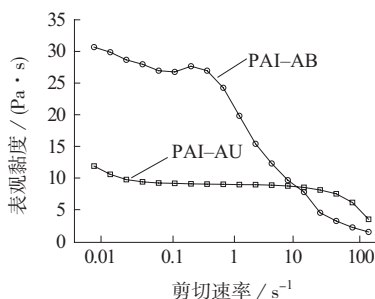


图 3 不同 PAI 溶液表观黏度随剪切速率的变化

从图 3 可以看出,在牛顿流体区域,相同剪切速率下,PAI-AB 黏度远远大于 PAI-AU。由两者的特性黏度可以看出,PAI-AU 的分子量远远大于 PAI-AB,PAI-AU 分子链的缠结应大于 PAI-AB;从分子链段间相互作用(氢键)角度分析,由两者的结构式可知,溶液中 PAI-AB 所形成的分子间氢键密度远远大于 PAI-AU,因此两者的表观黏度是柔性链段缠结及链段间氢键共同作用的结果。PAI-AB 分子链结构中,柔性的亚甲基含量小于 PAI-AU,硬段含量高,分子柔性差,聚合物的溶解性差,因此溶液中分子链段较为舒展。从结构可知,PAI-AB 链段间的氢键密度远远大于 PAI-AU,分子间相互作用(氢键)形成拟物理交联网状结构是 PAI-AB 表观黏度大于 PAI-AU 表观黏度的主要原因。

3 结论

含 10 个亚甲基结构的 PAI 在低剪切速率下发生切力变稀现象,随后在较宽的剪切速率范围内表观黏度变化不大。但含 3 个亚甲基结构的 PAI 溶液在一定的剪切速率区间发生切力增稠现象,随之表现为剪切变稀。这是在剪切场作用下,高分子链解缠结和分子链间氢键相互竞争的结果。因此,对于同一类型的脂肪族-芳香族 PAI 溶液,高分子主链结构决定了分子链(解)缠结能力和氢键密度,从而影响到聚合物溶液的流变性能。

参考文献

- [1] Bhuvana S, Madhumathi M, Sarojadevi M. Synthesis and Characterization of processable heat resistant poly (amide-imides) for high temperature applications[J]. Polymer Bull, 2006, 57(1):61-72.
- [2] Khalil F, Meisam S, Fatemeh S. Synthesis and properties of new thermally stable poly(amide-imide)s containing flexible ether moieties[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18(4):637-644.
- [3] 赵清香, 庞新厂, 刘民英, 等. 尼龙 1311 的物理力学性能与流变行为研究 [J]. 工程塑料应用, 2005, 33(8):13-15.
Zhao Qingxiang, Pang Xinchang, Liu Minying, et al. Physical and mechanical properties of polyamide1311 and its rheological behaviours[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(8):13-15.
- [4] 赵朋, 颜浩, 马诗雯, 等. PA66 / GF / PPO 共混材料的动态流变性能 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(10):64-68.
Zhao Peng, Yan Hao, Ma Shiwen, et al. Dynamical rheological behavior of PA66 / GF / PPO blends[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(10):64-68.
- [5] Ghaemy M, Qasemi S, Ghassemi K, et al. Nanostructured composites of poly(triazole-amide-imide)s and reactive titanium oxide by epoxide functionalization: thermal, mechanical, photophysical and metal ions adsorption properties[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(10):1-15.
- [6] Hsiao S H, Guo W J, Tsai T H, et al. Synthesis of soluble and thermally stable triptycene-based poly(amide-imide)s[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(3):1-10.
- [7] 姜曼, 蔡豪坤, 董坚. 聚酰胺酰亚胺材料的合成与应用进展 [J]. 化工新型材料, 2014, 42(6):197-199, 202.
Jiang Man, Cai Haokun, Dong Jian. Progress in synthesis and application of poly(amide imide) material[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(6):197-199, 202.
- [8] 李文彬, 毛志平, 张德国, 等. 一种聚酰胺酰亚胺纤维湿法一步纺丝工艺: 中国, 103757721A[P]. 2014-04-30.
Li Wenbin, Mao Zhiping, Zhang Deguo, et al. A step wet spinning process of polyamide fiber: CN, 103757721A[P]. 2014-04-30.
- [9] 张周玲, 刘合, 罗健辉, 等. 高分子溶液剪切增稠行为、机理及应用 [J]. 高分子通报, 2012(6):1-9.
Zhang Zhouling, Liu He, Luo Jianhui, et al. Shear Thickening behavior of polymer solution and its mechanism and application[J]. Polymer Bulletin, 2012(6):1-9.
- [10] Tanaka F, Edwards S F. Viscoelastic properties of physically crosslinked networks Part 3. Time-dependent phenomena[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mech, 1992, 43(92):289-309.
- [11] Tanaka F, Edwards S F. Viscoelastic properties of physically crosslinked networks. 1. Transient network theory[J]. Macromolecules, 1992, 25(5):1516-1523.
- [12] Liu Shulin, Chung Taishung, Geng Jianxin, et al. Phase transition and transition kinetics of a thermotropic poly(amide-imide)

derived from 70% pyromellitic dianhydride, 30% terephthaloyl chloride and 1,3-bis[4-(4'-aminophenoxy)cumyl]benzene[J]. Macromolecules, 2001, 34(25): 8710-8719.

- [13] Peng Na, Chung Taishung, Li Kwokyuan. The role of additives on dope rheology and membrane formation of defect-free Torlon hollow fibers for gas separation[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 343(1-2): 62-72.

- [14] Thiruvassagam P, Vijayan M. Synthesis of new diacid monomers and poly(amide-imide)s: Study of structure-property relationship and applications[J]. Journal of Polymer Research, 2012, 19(3): doi 10.1007/s10965-012-9845-1.

- [15] Zhou Zhi, Hollingsworth J V, Hong Song, et al. Effects of particle softness on shear thickening of microgel suspensions[J]. Soft Matter, 2014, 10(33): 6286-6293.

爱尔兰包装商 Quinn 投资挤塑产线

爱尔兰包装公司 Quinn 不久前在新型聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 挤塑生产线上投资超过 300 万欧元。该公司将目光投向食品包装市场上, 将提供额外的产能用于未来 PET 片材的发展。到 2016 年中期机器完全运行时, 将满足公司的托盘业务。在这之前, Quinn Industrial Holdings Ltd. (QIHL) 收购了 Quinn Packaging 和 Construction Industry Supply。

Quinn Packaging 总裁 Mark McKenna 表示, 该项投资是作为长期战略的一部分。

对于 Quinn Packaging 的投资能够使公司进一步发展食品包装业, 也代表了我们对客户和员工的承诺。我们相信在循环系统中的额外投资将给我们带来竞争的优势, 能让我们用回收材料代替原始的高分子材料, 从而生产更高质量的片材。该公司的生产工厂占地 19 000 mm², 员工超过 140 名, 主要生产各种类型的塑料包装制品。产品范围包括食品包装业 (肉类 / 家禽托盘、即食餐盘、乳制品容器)、工业包装业和农用包装业等。

公司的生产设备由一家奥地利公司 SML 提供, 这是一家专门生产高性能挤出设备的企业, 具有专利技术, 能使用回收的 PET 瓶用树脂生产能接触食品的 PET 片材。

(中国聚合物网)

温州市塑料行业实现规模企业产值 250.43 亿元

“我们收集并积累了新材料科技方面的先进技术和经验, 2015 年已经成功地研制出了多种高分子聚合物板桩产品, 打破国内空白。”在温州市塑料行业协会第五届一次会员大会上, 长虹塑料集团副总潘逸龙轻松描述着企业未来发展的方向。2015 年, 温州市塑料行业实现规模企业产值 250.43 亿元, 与去年同期持平。温州市塑料行业协会会长、煌盛集团董事长邵泰清表示, 从整个行业来说, 塑料产品行业存在产能过剩的现象。因此, 加快转型升级成为企业“突围”的唯一出路。

据了解, 塑料行业是温州市工业行业的支柱产业, 经过这些年的不断努力, 企业高新技术产品比例显著提高, 尤其是塑料薄膜类产品的创新方面取得了极大的突破, 其中温企研制的三维立体彩虹膜、纳米无毒胶片、医用输液袋膜等具有高新技术的产品, 其科技含量在全国领先, 为传统产业注入新的动力。

此外, 煌盛集团、浙江世博、长虹塑料集团等多家企业成功登入新三板, 对接资本市场。潘逸龙表示, 在新形势下, 创

新成为企业再发展的必要手段, 有了资本的力量, 可以加大研发的投入, 现在新研发的高分子材料板桩和桥架, 获得了多项国家专利, 该产品也成为钢筋、水泥类产品的替代品, 有很大的市场发展空间。

(中塑在线)

新型透明塑料焊接系统, 无需使用吸收激光的添加剂

Dukane 集团推出一项新的激光焊接系统, 能够不使用吸收激光的添加剂进行透明塑料焊接。该系统组合了一个最近开发的 2 μm 激光, 通过透明聚合物增加吸收量, 并能焊穿光学透明零件的厚层。

该项新的光束传输系统由扫描头和可程序化的多轴龙门组成, 并由专有的 LaserLinQ 系统控制, 协调两个组件移动光束。这样可以确保在焊接中型和大型组件时使光束可控。LaserLinQ 系统还能为用户提供把复杂的焊接模式分解为独立几个部分的能力, 可以独立地修改每一部分并分配不同的焊接参数。

Dukane 表示, 机器内装有闭路电视摄像头, 可以在屏幕上显示现场焊接的画面, 并进行监控, 并能对记录焊接的周期进行进一步的分析。所有激光附件都具有医疗器械一类的认证。

据 Dukane 表示, 该激光焊接系统可以应用于医疗、电子产品和家电行业中。

(中塑在线)

西得乐助农夫山泉采用 PET

农夫山泉公司原来采用高密度聚乙烯 (PE-HD) 生产其 4 L 家庭装矿泉水瓶, 而 380, 550, 1.5 L 矿泉水瓶由 PET 制成。农夫山泉公司为了将矿泉水瓶材质从 PE-HD 切换到聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 以提高整体生产效率, 与全球 PET 吹塑设备的领导者西得乐集团进行了合作。西得乐设计了一个独特的系统, 以满足农夫山泉的双重期望——提高生产能力和降低成本, 把制瓶、灌装和加盖整合在一台机器上。

2014 年, 农夫山泉在其千岛湖生产基地安装一条西得乐的 4 L 水瓶生产线, 这条据称“有史以来最快的”西得乐 PET Combi 线每小时生产 14 000 个瓶, 该生产线由西得乐北京工厂生产。PET 新瓶的应用显著促进了其瓶装水的销量, 农夫山泉最近采购了第二条生产线。PET 瓶完全透明且制瓶所需树脂少, 而 PE-HD 瓶缺乏透明度且需要更多的材料。西得乐表示 PET 瓶装生产线提供了更高的产量和较低的成本。

农夫山泉在中国瓶装水市场占有约 20% 的市场份额。

(中国聚合物网)