

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.01.019

长碳链脂肪族聚酰胺酰亚胺溶液的动态流变性能

史越, 王标兵

(常州大学安全科学与工程学院, 江苏常州 213100)

摘要: 为了提供半芳香族聚酰胺酰亚胺(PAI)溶液纺丝所需的基础流变性能数据,以不同二元酸酐、氨基十一酸、己二胺为原料合成了三种不同分子结构的长碳链脂肪族 PAI,采用旋转流变仪研究了其溶液的动态流变特性,分析了溶液温度、浓度及分子链结构对溶液流变行为的影响。研究表明,三种 PAI 的间甲酚溶液都为假塑性流体,表现出明显的切力变稀现象。储能模量(G')、损耗模量(G'')、复数黏度(η^*)均随着温度升高而下降但随着 PAI 浓度上升而逐渐变大;在同一种 PAI 溶液温度和浓度条件下, G' 与 G'' 存在动态流变特性值(G_c)。在低频区, G' 大于 G'' ,PAI 溶液主要表现出弹性,而在达到 G_c 值后的高频区, G' 小于 G'' ,PAI 溶液主要表现出黏性;另外,随着温度升高,动态流变特性值向着高频区移动,同时 G' 小于 G'' ,PAI 溶液表现为黏性。

关键词: 脂肪族聚酰胺酰亚胺;动态流变特性;假塑性流体

中图分类号: TQ342.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)01-0123-05

Dynamic rheological properties of long carbon chain aliphatic polyamide-imide solution

SHI Yue, WANG Biaobing

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

Abstract : In order to provide the basic rheological performance data required for the spinning of semi-aromatic polyamide imide (PAI) solution, three kinds of PAI with different molecular structure were synthesized using di-anhydrides, aminoundecanoic acid, and hexanediamine as raw materials. The dynamic rheological properties of PAI/m-cresol solution were studied using a rotary rheometer, the effect of solution temperature, concentration, and molecular structure on the rheological behavior was investigated. The results show that all PAI/m-cresol solutions are pseudoplastic fluids and give a various shear-thinning phenomenon. The storage modulus (G'), loss modulus (G''), and complex viscosity (η^*) decrease with the increase of the solution temperatures whilst increased with the increasing solution concentration. There is a dynamic rheological property value (G_c) in the case of the same solution temperature and concentration. In low frequency range, G' is greater than G'' , and the PAI solution mainly exhibits elasticity; and the PAI solution mainly exhibits viscosity in high frequency range. Additionally, the G_c values shift toward high frequency as the temperature increase, and the PAI solution display viscosity in which G' is less than G'' .

Keywords : aliphatic polyamide imide ; dynamic rheological properties ; pseudoplastic fluid

聚酰胺酰亚胺(PAI)是一种分子结构中兼具酰胺基团和酰亚胺基团的高分子材料,这使得 PAI 兼具聚酰亚胺(PI)和聚酰胺两者优点,除了能够保持 PI 原有的耐热性、力学性能、耐蠕变性、化学稳定性外,还可以一定程度改善 PI 加工成型难的问题。PAI 作为一种卓越的特种工程塑料,在航空、航天、化工、电子工业有广泛的应用,其主要产品有纤维、薄膜、塑料、绝缘漆、黏合剂等。尽管 PAI 的加工性

能较 PI 有所提高,可采用熔融和溶液的方法加工成型,但考虑经济性和材料基本性质前提下,PAI 纤维主要还是通过溶液纺丝制得^[1-3]。通常,PAI 溶液纺丝质量与其溶液流变特性有着较大关系,所以通过研究 PAI 溶液流变性能,可以得到不同条件下的 PAI 溶液黏弹性、聚合结构形态变化的参数,对制备 PAI 纤维有着较高指导意义^[4-9]。

笔者以二元酸酐、氨基十一酸和己二胺为原

通信作者: 王标兵,教授,博导,主要从事高性能和功能化高分子材料研究

收稿日期: 2023-11-03

引用格式: 史越,王标兵.长碳链脂肪族聚酰胺酰亚胺溶液的动态流变性能[J].工程塑料应用,2024,52(1):123-127.

SHI Yue, WANG Biaobing. Dynamic rheological properties of long carbon chain aliphatic polyamide-imide solution[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 123-127.

料,采用Yamazaki磷酰化反应合成了长碳链脂肪族PAI^[12],所制备的产物除了保持常规PAI优异性能外,表现出良好的溶解性能。鉴于目前关于PAI溶液的动态流变性能研究较少^[10-11],采用旋转流变仪研究了PAI溶液的动态流变特性,探讨了其溶液浓度、温度、化学结构对溶液动态流变特性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

均苯四甲酸酐(PMDA)、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(OPDA)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA):分析纯,常州阳光药业有限公司;

氨基十一酸(AU):分析纯,郑州阿尔法有限公司;

1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、冰乙酸:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

己二胺、亚磷酸三苯酯(TPP)、吡啶(Py)、无水CaCl₂:分析纯,阿拉丁试剂有限公司;

间甲酚:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备

旋转流变仪:Physica MCR-301,奥地利安东帕公司。

1.3 测试及表征

采用旋转流变仪测试PAI的储能模量(G')、损耗模量(G''),复数黏度(η^*),温度分别为30,40,50℃,角频率(ω)为0.01~10 rad/s,夹具采用同心圆筒。

1.4 PAI溶液制备

(1) PAI的合成。

首先,在100 mL的烧瓶中,依次加入50 mL冰乙酸、AU (8.052 2 g,0.04 mol),再分别加入0.02 mol二酐单体(PMDA/ODPA/BPDA),经过三次真空置换氮气保护后,搅拌加热至回流,反应8 h后自然冷却至室温,沉淀出大量白色粉末,抽滤得滤渣后,采用多次乙酸和蒸馏水漂洗后,在真空条件下,干燥12 h后得中间体酰亚胺二酸单体(DIDA),产率95%。

然后,在100 mL三口烧瓶中分别加入DIDA (0.019 mol)、己二胺 (0.019 mol)和溶剂NMP (40 mL)。在氮气氛围中搅拌溶解完全后,接着加入无水CaCl₂ (1.3 g)、Py (3 mL)和TPP (2.5 mL),在120℃反应13 h,反应后期适当补充NMP,最后将反应液蒸馏出部分溶剂后,倒入乙醇沉降抽滤得滤渣,最后使用沸水和乙醇多次漂洗后,100℃真空干燥12 h,得到白色粉末(目标产物),产率97%,合成的PAI的分子结构式如图1所示。

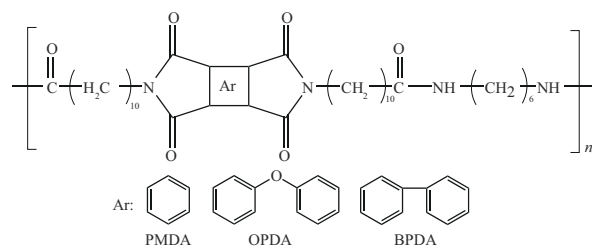


图1 合成PAI的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of PAI

(2) PAI溶液制备。

以间甲酚为溶剂,配置PAI质量分数分别为3%,4.5%,6%的溶液,用于动态流变性能测试。

2 结果与讨论

2.1 溶液温度对动态流变特性的影响

流体温度越高,高聚物分子链运动能力越强,分子链间范德华力就越小,导致流体流动性加强,因此,选择合适温度对于高聚物纺丝条件选择有深远意义^[12-14]。以ODPA-PAI为模型,讨论溶液温度对PAI动态流变性能的影响,如图2所示。

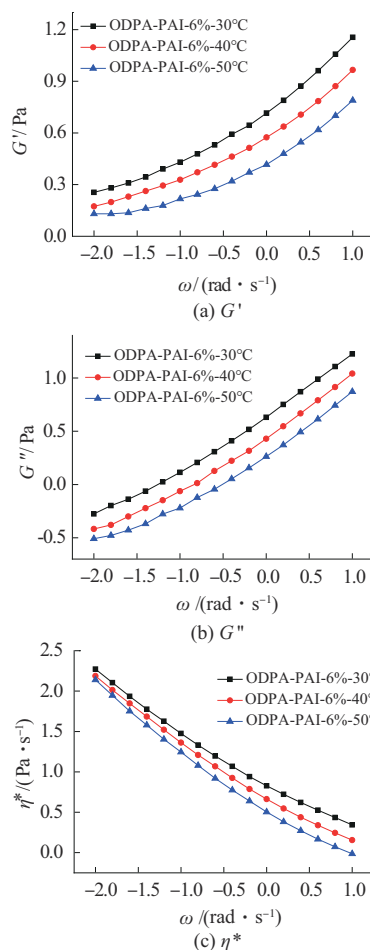


图2 不同温度下ODPA-PAI溶液的 G' , G'' , η^* 与 ω 的关系
Fig. 2 Relationship between G' , G'' , η^* and ω of ODPA-PAI solution at different temperatures

由图可以看出,在相同PAI浓度(6%),随着溶液温度的增加,PAI溶液的 G' (图2a)和 G'' (图2b)相应降低。这是因为随着溶液温度的升高,PAI分子链的链段运动能力显著加强,分子链间自由体积逐渐变大,分子链间的缠结作用降低,相应的 G' 和 G'' 也会降低。同时,随着 ω 的增大,PAI溶液的 η^* 逐渐降低(图2c),表现出典型的剪切变稀现象,说明PAI溶液为假塑性流体。另外,在相同 ω 条件下, η^* 随着溶液温度的升高而降低(图2c),这也是由于在较高温度下,分子链段更加容易运动所致。

2.2 溶液浓度对动态流变特性的影响

PAI溶液在加工时,溶液浓度对PAI流动性能有着很大的影响。仍以ODPA-PAI为模型,固定溶液温度为30℃,研究了PAI质量分数(3%,4.5%,6%)不同时,PAI溶液的 G' 、 G'' 和 η^* 随着 ω 的变化关系,如图3所示。

由图可以看出,随着溶液浓度的增加,PAI的

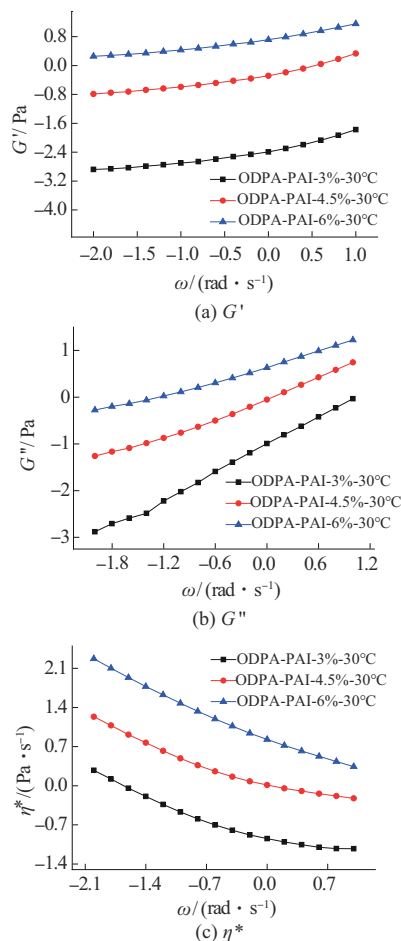


图3 不同浓度下ODPA-PAI溶液的 G' 、 G'' 、 η^* 与 ω 的关系
Fig. 3 Relationship between G' , G'' , η^* and ω of ODPA-PAI solution at different concentrations

G' 、 G'' 和 η^* 数值都随之增大。这是因为PAI溶液浓度变大,相同体积溶液的分子链数目出现增多,分子链间作用力相应增大,同时分子链缠结点变多,导致运动能力降低。在同样剪切速率下,高浓度PAI溶液对外界剪切力响应变弱,分子链取向能力相应降低,有着更强的黏弹性,从而表现出更高的 G' 和 G'' 数值^[14-17]。从图3c可以看出,所有PAI溶液的 η^* 均随着 ω 增大而减小,表明PAI溶液在测试剪切速率范围内表现出剪切变稀的现象。PAI溶液的 η^* 也是随着溶液浓度相应增大,也可归结为PAI溶液浓度的增加导致PAI分子量缠结作用增强。

2.3 二元酸酐结构对PAI动态流变特性的影响

图4a~图4c给出了恒定温度(30℃)和浓度(质量分数3%)下,三种PAI溶液的 G' 、 G'' 和 η^* 随着 ω 的变化关系。

从图中可以看出,在同一剪切速率下,三种PAI

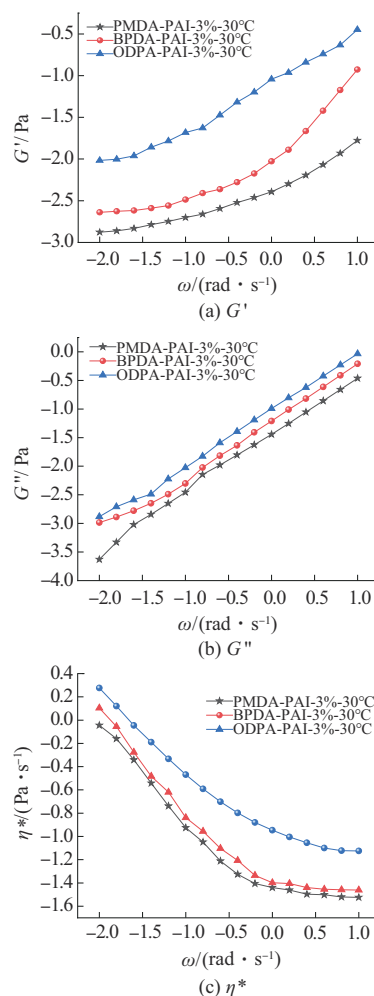


图4 不同二元酸酐结构PAI溶液的 G' 、 G'' 、 η^* 与 ω 的关系曲线
Fig. 4 Relationship between G' , G'' , η^* and ω of ODPA-PAI solution with different binary anhydride structures

的 G' 、 G'' 和 η^* 的大小分别是ODPA-PAI>BPDA-PAI>PMDA-PAI,这是由于三种PAI分子结构的刚性大小导致,其刚性大小分别为:ODPA-PAI<BPDA-PAI<PMDA-PAI。例如ODPA-PAI的结构中苯环之间有一个柔性醚键,分子链链段运动能力更强,空间位阻更小,链间作用力更强,也更易缠结,这也是 G' 、 G'' 和 η^* 都相应高于其他两种PAI的原因。

2.4 动态流变特性的特征值

G' 表现为PAI溶液弹性, G'' 表现为PAI的黏性,图5所示为 G' 与 G'' 随 ω 的变化关系,从图中可看出,在相同浓度和温度下,同一样品的 G' 和 G'' 都发生相交,交点对应的模量(G_c)被称为特征值。

从图5可以看出,在低频区(即在低剪切速率)下,溶液的 $G' > G''$,PAI溶液主要表现为弹性;当在交叉点之后高频区,溶液的 G' 小于 G'' ,PAI溶液主要表现为黏性。这是因为PAI溶液在低频剪切下,PAI分子链缠结作用很强,PAI分子链能够及时响应外界作用力,而在高频率剪切下,PAI分子链无序缠结的状态被打破,分子链逐步出现有序排列,溶液的流动性增强,故表现黏性大于弹性。

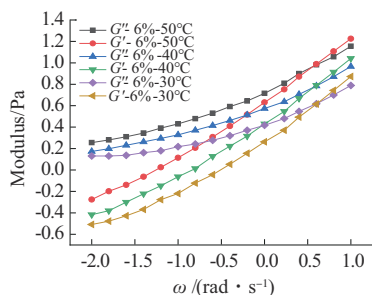


图5 不同温度下ODPA-PAI溶液的 G' 、 G'' 与 ω 的关系曲线

Fig. 5 Variation of G' and G'' with ω for ODPA-PAI solution at different temperatures

表1为ODPA-PAI在不同温度下的动态流变特性值。由图5及表1可见,ODPA-PAI随温度的升高,ODPA-PAI的交叉点的 G_c 会在更高一些的频率出现,这就说明PAI黏性范围在扩大, G' 和 G'' 也都会减小,但 G' 减小得更快,因此表现出较明显的黏性。这是因为当温度升高时,PAI分子链的活动能力增强,分子间距变小,分子间作用力减小,在高剪

表1 ODPA-PAI在不同温度下的动态流变特性值

Tab. 1 Dynamic rheological characteristic values of ODPA-PAI at different temperatures

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	G_c/Pa	$\omega_c/(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	T/s
30	7.46	2.53	0.40
40	5.93	3.76	0.27
50	4.21	4.15	0.24

切速率条件下,高温更会使PAI溶液更容易由无序缠结转变为有序排列现象,PAI分子链恢复形变的能力会大幅减弱,导致 G' 下降更快。

3 结论

(1) 三种PAI的间甲酚溶液的 G' 和 G'' 与浓度、温度、分子结构有密切关系,溶液的浓度越高, G' 和 G'' 也会越大;随着温度的升高, G' 和 G'' 都会下降,结构刚性越小, G' 和 G'' 也会越大。

(2) 三种PAI的间甲酚溶液都为假塑性流体,表现出明显的切力变稀现象。

(3) PAI溶液随温度的升高,PAI溶液的 G_c 会在更高一些的频率出现,随着温度升高, G' 和 G'' 都会减小,但 G' 减小得更快,因此表现出较明显的黏性。

综上,在PAI溶液进行溶液纺丝时,利用本研究工作的原理可指导不同分子结构PAI溶液的纺丝温度、PAI溶液浓度及剪切速率的选择,以增加PAI纤维的分子链有序排列来提高PAI纤维整体质量。

参考文献

- [1] 黄安民,彭军,王进,等.含降冰片低介电透明聚酰亚胺的合成及性能[J].工程塑料应用,2023,51(10):37-43.
HUANG Anmin, PENG Jun, Wang Jin, et al. Synthesis and properties of polyimide containing norborneol with transparency and low dielectric constant[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51 (10):37-43.
- [2] 路广明,邵宁宁,曹梦,等.高分子链结构对聚酰胺酰亚胺溶液流变行为的影响[J].工程塑料应用,2016,44(4):90-93.
LU Guangming, SHAO Ningning, Cao Meng, et al. Effect of polymer chain structure on rheological behavior of polyamide imide solution[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(4): 90-93.
- [3] 曹梦,王标兵. PAI/羧基化MWCNTs复合材料的制备及流变学特性[J].工程塑料应用,2017,45(1):80-85.
CAO Meng, WANG Biaobing. Preparation and rheological properties of polyamide-imide/MWCNTs-COOH nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(1):80-85.
- [4] 李亮荣,刘馥华,倪智超,等.基于分子结构改性聚酰亚胺溶解性的研究进展[J].工程塑料应用,2022,50(10):136-142.
LI Liangrong, LIU Fuhua, NI Zhichao, et al. Research progress on solubility of polyimide modified by molecular structure[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10):136-142.
- [5] 漆娟,罗钟琳,王标兵.扩链剂增容PLA/PBAT共混物流变性能[J].工程塑料应用,2021,49(2):123-128, 135.
QI Juan, LUO Zhonglin, WANG Biaobing. Rheological properties of PLA/PBAT blends compatibilized by chain extender[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2):123-128, 135.
- [6] 黄宇刚,宋旺奕,赵素华,等.光敏树脂3D打印适用性的流变学表征方法[J].工程塑料应用,2022,50(1):122-126.

- HUANG Yugang, SONG Wangyi, ZHAO Suhua, et al. Rheological characterization scheme of 3D printing applicability for photosensitive resin[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(1): 122–126.
- [7] 王会杰,和淑倩,葛宏飞,等.基于流变特性研究高浓度聚丙烯腈/二甲基亚砷溶液的均匀稳定性[J]. *高分子材料科学与工程*. 2023,39(9):90–96.
- WANG Huijie, HE Shuqian, GE Hongfei, et al. Homogeneous and stability of high concentration polyacrylonitrile/dimethyl sulfoxide solution based on rheological properties[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2023, 39(9):90–96.
- [8] 王进. 聚合物加工复杂流动的实验和数值模拟[D]. 北京: 中国科学院化学研究所, 1998.
- WANG Jin. Experimental and numerical simulation of complex flow in polymer processing[D]. Beijing: Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, 1998.
- [9] BARUES H A, HUTTON J F, WALTERS K. An introduction to rheology[M]. New York: Elsevier (Chinese version), 1989:128.
- [10] 邢琳琳,陈光,赵昕,等.微藻油/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物复合再生沥青流变特性及疲劳特性[J]. *合成橡胶工业*, 2023, 46(2):145–152.
- XING Linlin, CHEN Guang, ZHAO Xin, et al. Rheological characteristics and fatigue characteristics of microalgae oil/styrene-butadiene-styrene block copolymer composite regenerated asphalt [J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2023, 46(2):145–152.
- [11] 张松洁,邵惠丽,胡学超.纤维素/NMMO/水溶液流变性能的研究[J]. *合成纤维*, 2003, 6(7):13–17.
- ZHANG Songjie, SHAO Huili, HU Xuechao, et al. Studies on rheological properties of different cellulose/NMMO/water solution [J]. *Synthetic Fiber in China*, 2003, 6(7):13–17.
- [12] 史越,曹梦,王标兵,等.芳香族-长碳链脂肪族PA611-co-I的合成及表征[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(1):101–103.
- SHI Yue, CAO Meng, WANG Biaobing, et al. Synthesis and characterization aromatic-long carbon chain aliphatic polyamide 611-co-imide[J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(1):101–103.
- [13] ZUREK W, GRESZTA M, FRYDRYCH I, et al. Cotton fiber length changes in the spinning process on the basis of AFIS measurements[J]. *Textile Research Journal*, 1999, 69(1):804–810.
- [14] GOSWAMI M, SINGH P, CHAMOLI P. Effect of graphene oxide doping on the room temperature shear and dynamic rheological behaviour of PVDF[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2023, 44(7):1 237–1 247.
- [15] WU Mingyue, YANG Linchuan, LEI Haijun, et al. Macro-nano silver particles in-situ filled polydimethylsiloxane composites and dynamic rheological study[J]. *Composites Communications*, 2022, 35(5):1–6.
- [16] NI Qingsheng, YE Weijuan, DU Miao. Effect of hydrogen bonding on dynamic rheological behavior of PVA aqueous solution [J]. *Gels*, 2022(8):1 237–1 247.
- [17] LIU Jingru, LIANG Hongwei. Morphological and structural properties of isotactic polypropylene filled with nano-zinc oxide as investigated by dynamic rheology, creep and recovery in shear[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 79 (9):1–15.