

文章编号: 1673-3851 (2011) 04-0501-04

含氟聚酰亚胺纺丝溶液的流变性研究

王金昌, 陈文兴, 吕汪洋, 姚玉元

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 由 2,2'-双(3,4-二羧酸)六氟丙烷二酐和 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基苯)]六氟丙烷在 N-甲基吡咯烷酮中,通过溶液高温一步法制得聚酰亚胺纺丝溶液,并利用旋转流变仪对聚酰亚胺纺丝溶液的流变性进行研究。结果表明:聚酰亚胺纺丝溶液属剪切变稀的假塑性流体,表观粘度随温度的升高而减小,随浓度的升高而增大;温度升高和浓度降低时非牛顿指数增大,结构粘度指数减小;粘流活化能随纺丝溶液浓度的升高而增加。

关键词: 聚酰亚胺; 纺丝溶液; 流变性; 剪切变稀

中图分类号: TS102.5 **文献标识码:** A

0 引言

聚酰亚胺(PI)纤维具有高强高模特性、优异的耐高低温性、极好的阻燃自熄性,此外它耐辐照特性比其它高性能有机纤维都要优异,这使其广泛应用于辐射防护服和高温介质过滤材料,另外聚酰亚胺材料在国防工业、航空航天、微电子等方面也具有潜在的应用价值^[1-2]。而含氟原子的聚酰亚胺,由于氟甲基为非极性基团且具有较大的位阻效应,致使含氟的聚酰亚胺无论是溶解性还是耐光热性能都非常突出,并且此类聚酰亚胺还具有较低的介电常数,低的吸水率和较高的光透过率,可应用于微电子工业和光电子器件^[3-4]。

聚酰亚胺纤维的制备方法一般以湿法纺丝和干喷湿纺为主,根据纺丝溶液是聚酰亚胺还是聚酰胺酸,又可分为一步法和两步法纺丝。其中,一步法是直接利用聚酰亚胺溶液经湿法或干喷湿纺得到聚酰亚胺纤维;两步法是首先利用聚酰胺酸溶液纺制成聚酰胺酸初生纤维,在经化学或热亚胺化得到聚酰亚胺纤维。在初期,两步法很好地解决了聚酰亚胺不溶解和难加工的问题^[5-6],是纺制聚酰亚胺纤维唯一可行的方法,但是聚酰亚胺酸初生纤维在后续亚胺化过程中易产生内部缺陷,得不到高强度的纤维;后来日本及美国学者^[7-8]合成了可溶解于酚类溶剂中的聚酰亚胺,从而利用聚酰亚胺溶液一步法纺制了高强度的聚酰亚胺纤维,而由于此方法中用到的酚类溶剂具有高毒、污染环境的缺点,限制了其进一步发展应用。如今,随着合成技术的进步,通过分子设计已经能合成出一些可溶于二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAC)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等低毒溶剂的聚酰亚胺,使得一步法纺制聚酰亚胺纤维的方法日益受到重视。

但到目前为止,对聚酰亚胺纺丝溶液的流变性研究国内外却鲜见报道,而纺丝溶液的流变性与其可纺性、纺丝浆液的稳定性以及原纤质量都密切相关。鉴于此,本文通过溶液高温一步法来合成一种可溶性良好的含氟聚酰亚胺,并采用奥地利安东帕公司的 Physica MCR-301 型旋转流变仪对所合成的聚酰亚胺浓溶液的流变性进行研究,为后续一步法纺制聚酰亚胺纤维积累数据和提供指导。

1 实验

1.1 原料

2,2'-双(3,4-二羧酸)六氟丙烷二酐(6FDA),分析纯;2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基苯)]六氟丙烷(6FBAPP),实验室自制;N-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,经减压蒸馏除水;异喹啉,分析纯;甲苯,分析纯。

收稿日期: 2010-09-07

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2007BAE28B01,2007BAE28B02);教育部“长江学者和创新团队发展计划”创新团队资助项目(IRT0654)

作者简介: 王金昌(1982-),男,河南周口人,硕士研究生,主要从事高性能纤维的研究。

1.2 纺丝溶液的制备

含氟聚酰亚胺纺丝溶液:采用 6FDA 和 6FBAPP 等摩尔比,在 NMP 中先是氮气保护下冰水浴中缩聚得到含氟聚酰胺酸溶液,然后升温至 185℃加入催化剂异喹啉反应 8 h 得到含氟聚酰亚胺溶液。并配制得到固含量分别为 22%、20%、18%、16% 4 种不同浓度的溶液。

1.3 特性粘度的测定

采用乌氏粘度计测定聚酰亚胺的特性粘度^[9],毛细管内径 0.6~0.7 mm,溶液浓度 5 mg/mL,恒温水浴温度控制在(25±0.1)℃,本文所合成的含氟聚酰亚胺纺丝溶液经测试特性粘度为 0.72 dL/g。

1.4 纺丝溶液流变性测试

采用奥地利安东帕公司的 Physica MCR301 型旋转流变仪,在不同浓度 22%、20%、18%、16% 和不同温度 20、25、35、45℃ 条件下,改变剪切速率 $\dot{\gamma}$ (1~100) s⁻¹ 测定剪切应力(σ)和表观粘度(η_a)随 $\dot{\gamma}$ 的变化曲线,按文献[10]计算非牛顿指数(n)和结构粘度指数($\Delta\eta$);并测定同一剪切速率下,随温度变化(20~80℃) σ 和 η_a 的变化,计算粘流活化能(ΔE_η)。

2 结果与讨论

2.1 PI 纺丝溶液的流动曲线及影响因素

2.1.1 剪切速率对 PI 纺丝溶液流动曲线的影响

图 1 给出了不同温度下聚酰亚胺纺丝溶液的流动曲线(浓度为 22%),图 2 为不同浓度下 PI 溶液的流动曲线(温度 20℃)。分别考察和研究聚物流变性质与流动曲线的影响因素,对实际生产时优化纺丝工艺,提高原纤质量具有十分重要的指导意义。

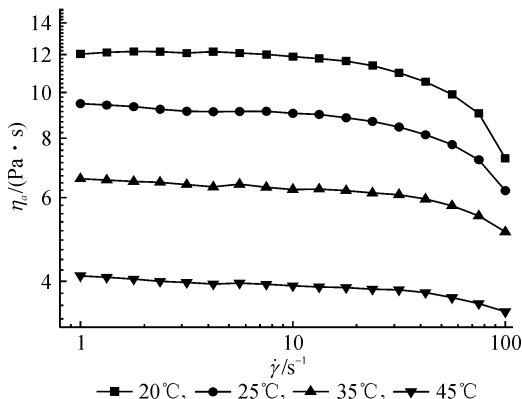


图 1 不同温度下 PI 纺丝溶液的流动曲线(浓度 22%)

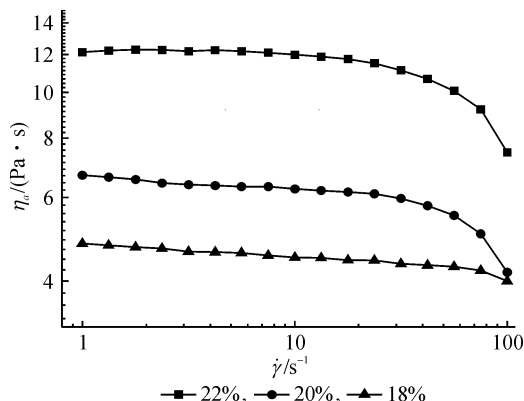


图 2 不同浓度下 PI 纺丝溶液的流动曲线(温度 20℃)

由图 1 和图 2 可以看出,随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 增大,在低剪切速率下 PI 纺丝溶液的表观粘度不随剪切速率增加而下降,表现为牛顿流体特性;当剪切速率增大到一定值后,呈现出明显的剪切变稀现象,是典型的假塑性流体。一般认为,当线性聚合物分子量超过某一临界值时,分子链间会形成物理缠结点,在低的剪切速率下缠结点解缠结后来不及重建,所以呈现牛顿流体特性,但当 $\dot{\gamma}$ 达到某一临界值(临界剪切速率)时,缠结点来不及重建,表观粘度下降表现出假塑性流体特性^[11];另外,剪切速率增大时大分子链段的取向和脱溶剂化产生的大分子链尺寸变小也会引起表观粘度的降低^[12]。

2.1.2 温度对 PI 纺丝溶液流动曲线的影响

由图 1 可知,随温度的升高流动曲线整体明显下移,表观粘度显著下降,同时临界剪切速率也有所增大。温度之所以对纺丝溶液的粘度产生如此大的影响,主要是因为大分子链的运动是通过链段的运动和分子链重心的移动而产生的,随温度升高溶液的自由体积增加,链段的活动能力增强,分子间作用力减弱,从而溶液的流动性增加。由此可知,当纺丝溶液粘度过大流动性较差时,提高纺丝温度是改善纺丝溶液流动性行之有效的方法之一。

2.1.3 浓度对 PI 纺丝溶液流动曲线的影响

由图 2 可知,随着纺丝溶液浓度的增加,表观粘度增加,流动曲线上移,剪切变稀现象增强,同时出现剪

切变稀时的临界剪切速率降低。原因可解释为,随着聚合物浓度增加,分子间作用力会增大,同时分子链缠结点数目也会增多,这些对链段的取向和运动以及分子链的滑移都起到了阻碍作用,从而使纺丝溶液表观粘度增加,假塑性增强。基于浓度的这种影响,配制纺丝溶液时浓度不宜过高或过低,以期得到可纺性良好的聚合物溶液。

2.2 PI 纺丝溶液的非牛顿指数

对于非牛顿流体,其剪切应力和剪切速率的关系可用幂律方程描述:

$$\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n \text{ 或 } \ln \sigma = n \ln \dot{\gamma} + \ln k \quad (1)$$

式(1)中: σ 为剪切力; k 为稠度系数; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率; n 为非牛顿指数,对于大多数聚合物溶液来说 $n < 1$ 为假塑性流体。

以 $\ln \sigma$ 对 $\ln \dot{\gamma}$ 作图,由斜率可得到样品的非牛顿指数。表1给出了不同温度和不同浓度下PI纺丝溶液的非牛顿指数。从表1中数据可以看出,非牛顿指数随温度的升高而增大,随浓度的增加而减小。这主要是因为温度升高分子链段运动能力增强,松弛时间变小,溶液表现出更多的牛顿性;随浓度的增加,分子间几何缠结点增多,非牛顿指数变小,剪切变稀趋势增强。

表1 不同浓度和温度下PI纺丝溶液的非牛顿指数

浓度/%	n			
	20°C	25°C	35°C	45°C
22	0.863 4	0.883 3	0.889 3	0.907 5
20	0.903 2	0.906 3	0.918 3	0.928 9
18	0.927 1	0.929 5	0.930 3	0.937 5

2.3 PI 纺丝溶液的粘流活化能

粘流活化能 E_η 是粘度对温度敏感程度的一种量度, E_η 越大表示粘度对温度的变化越敏感,在一定温度范围内聚合物溶液粘度与温度的关系符合阿累尼乌斯方程:

$$\eta_a = A e^{\Delta E_\eta / RT} \text{ 或 } \ln \eta_a = \ln A + \Delta E_\eta / RT \quad (2)$$

式(2)中: ΔE_η 为粘流活化能; T 为绝对温度; R 为气体常数; A 为物质相关系数。

图3是剪切速率为 50 s^{-1} 不同浓度下表观粘度随温度的变化曲线,由 $\ln \eta_a$ 对 $1/T$ 作图,根据斜率可计算出不同纺丝溶液的 ΔE_η 如表2所示。可见随浓度的增加,粘流活化能成增大的趋势,这可理解为随浓度增加分子链运动阻力增加,粘度对温度的依赖程度增强。可见,当采用较高浓度的聚合物溶液纺丝时,一定要注意保持温度的恒定,以免纺丝溶液粘度发生较大的变化,不利于纺丝的稳定。

表2 不同浓度PI纺丝溶液的粘流活化能

浓度/%	16	18	20	22
$\Delta E_\eta / (\text{kJ} \cdot \text{mol})$	20.21	21.78	23.69	25.77

2.4 PI 纺丝溶液的结构粘度指数

纺丝溶液的结构粘度指数($\Delta\eta$)是表征其结构化程度的重要参数。假塑性流体在非牛顿区即剪切速率大于临界剪切速率时的 $\Delta\eta > 0$,其值愈大表示纺丝溶液的结构化程度越高,可纺性变差。非牛顿流体区一定剪切速率范围内,聚合物溶液的结构粘度指数可定义为:

$$\Delta\eta = -(\ln \eta_a / d\dot{\gamma}^{1/2}) \times 100 \quad (3)$$

分别在不同温度下,以 $\ln \eta_a$ 对 $\dot{\gamma}^{1/2}$ 作图,如图4所示。由图4直线斜率可计算得到各浓度的纺丝溶液在不同温度下的结构粘度指数,列于表3中。

由表3数据可以看出,纺丝浆液的结构粘度指数 $\Delta\eta$ 随温度的升高而减小,随浓度的增加而增大。剪切应力一定时,切

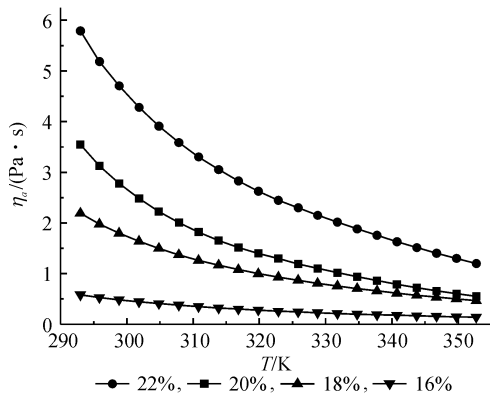


图3 剪切速率为 50 s^{-1} 不同浓度下表观粘度随温度的变化曲线

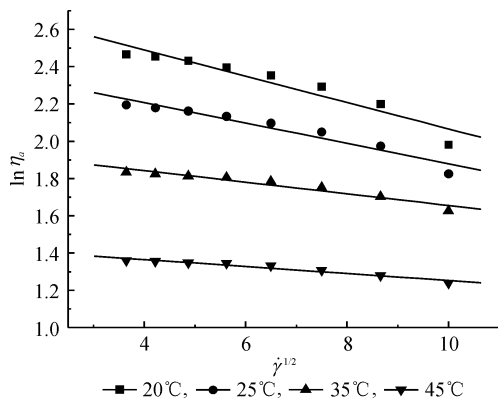


图4 浓度为22%的纺丝溶液不同温度下的 $\ln \eta_a - \dot{\gamma}^{1/2}$ 曲线

力变稀倾向的大小主要与溶液中大分子之间作用力的大小有关,溶液中大分子之间的作用力越弱,则切力变稀倾向越小,结构粘度指数 $\Delta\eta$ 越小^[13]。因此在温度升高和浓度降低的情况下,溶液中大分子之间的作用力变弱或者缠结点的密度减小,从而可使溶液的结构粘度指数变小,溶液的可纺性提高。

3 结 论

本文采用 6FDA 和 6FBAPP 通过溶液高温一步法合成了可溶性良好的、可直接用于纺丝的含氟聚酰亚胺溶液,并对此纺丝溶液的流变性进行了研究,研究结果表明:

a) 含氟聚酰亚胺纺丝溶液呈现出剪切变稀现象,是典型的假塑性非牛顿流体,表观粘度随温度升高而降低,随浓度的增加而增大;

b) 随温度的升高和浓度的减小,均使得纺丝溶液出现剪切现象时的临界剪切速率增加,非牛顿指数增大,溶液剪切变稀现象减弱;

c) 粘流活化能和结构粘度指数均随纺丝浆液浓度的增加而增大,结构粘度指数随温度的升高而减小。

参考文献:

- [1] 丁孟贤. 聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 2-6.
- [2] 张清华, 陈大俊, 丁孟贤. 聚酰亚胺纤维[J]. 高分子通报, 2001(5): 66-72.
- [3] Mark E, Leonard J B, Annek S C. Fibers from a low dielectric constant fluorinated polyimide: solution spinning and morphology control[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995, 35(1): 173-185.
- [4] Zhao X J, Liu J G, Yang H X, et al. Novel poly-fluorinated polyimides derived from α , α -bis(4-amino-3, 5-difluorophenyl)phenyl methane and aromatic dianhydrides: synthesis and characterization[J]. Journal of European Polymer, 2008, 44(3): 808-820.
- [5] Goel R N, Varma I K, Varma D S. Preparation and properties of polyimide fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1979, 24(4): 1061-1072.
- [6] 张清华, 张春华, 陈大俊, 等. 聚酰亚胺高性能纤维研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(5): 11-24.
- [7] Kaneda T, Katsura T, Nakagawa K, et al. High-strength- high-modulus polyimide fibers: I. one step synthesis of spinnable polyimides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 32(1): 3133-3149.
- [8] Stephen Z D, Mark E, Steven L C. et al. A high-performance aromatic polyimide fiber: 1. structure, properties and mechanical-history dependence[J]. Polymer, 1991, 32(2): 1803-1810.
- [9] 陈 稀, 黄象安. 化学纤维实验教程[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1988: 446-448.
- [10] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 37-39.
- [11] 何曼君, 陈维孝, 董西侠, 等. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 461-463.
- [12] 董纪霞, 罗鸿烈, 王庆瑞, 等. 合成纤维生产工艺学: 上册[M]. 2版. 北京: 纺织工业出版社, 1996: 546-548.
- [13] 杨新革, 于俊荣, 李 焱, 等. 聚酰胺酸纺丝溶液的流变性能研究[J]. 合成纤维, 2007, 27(9): 26-29.

(下转第 509 页)

表 3 不同浓度和温度下 PI 纺丝溶液的结构粘度指数

浓度/%	$\Delta\eta$			
	20℃	25℃	35℃	45℃
22	7.06	5.46	3.12	2.87
20	6.68	4.49	3.04	2.53
18	4.71	4.36	2.82	2.36
16	3.65	3.13	2.62	2.07