高分子材料科学与工程

POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

http://pmse.scu.edu.cn

溶解法制备聚酰亚胺溶液的流变行为与均匀稳定性

张园园[1]，王会杰[1]，苏慧[1]，孙旭阳[1,2]，张玥[1]，张玉梅[1]

（1. 先进纤维材料全国重点实验室 东华大学材料科学与工程学院，上海 201620；2. 中石化（上海）石油化工研究院有限公司，上海 201208）

摘要：采用溶解法制备高浓度聚酰亚胺（PI）溶液是提升 PI 纤维生产效率和产品性能的有效路径，然而 PI 浓度升高易引发溶液均匀稳定性下降。针对该矛盾，本文以二苯酮四酸二酐-甲苯二异氰酸酯/二苯基甲烷二异氰酸酯三元共聚 PI 为原料，选择 N-甲基吡咯烷酮（NMP）与 N,N-二甲基乙酰胺（DMAc）2 种常用 PI 溶剂，制备了质量分数为 15 wt%~32 wt%的 PI 溶液，通过流变性能测试研究溶液浓度与其均匀稳定性的内在关联。结果表明，NMP 因其环状刚性分子结构及优异的溶剂化能力，可有效抑制 PI 分子链蜷缩与溶液相分离，适用于制备高浓度 PI 溶液。PI/NMP 溶液的临界缠结浓度约为 27 wt%，当溶液浓度达到 27 wt%时，稳态剪切扫描下剪切变稀的起始剪切速率明显降低，零切粘度与松弛时间增加，表现出显著的剪切变稀行为与粘弹性响应；当溶液浓度提升至 32 wt%时，稳态表观粘度与动态复数粘度在低频区重合度降低，表现出非均相特征，且对温度变化更敏感。因此，从 PI 溶液均匀稳定性考虑，建议选择 NMP 作为溶剂，溶液浓度控制在 27 wt%~30 wt%。

关键词：聚酰亚胺；N-甲基吡咯烷酮；N,N-二甲基乙酰胺；溶解；流变特性

聚酰亚胺（PI）纤维是高性能纤维的主要研究热点之一，具有优异的耐高温性、机械性能与化学稳定性，在航空航天、电子、军工等领域应用广泛[1-3]。PI 可以由芳香族二酐和脂肪族二胺或芳香族二胺缩聚而成，若采用芳香族二胺单体合成 PI，则产物不熔不溶，无法纺丝或成膜，因此要分成预缩聚和终缩聚两步来完成，先通过预缩聚合成聚酰胺酸线形预聚物，再通过终缩聚完成亚胺化成环反应生成 PI，俗称二步法[4-5]。若采用脂肪族二胺单体合成 PI，则可以一步获得可溶性 PI，俗称一步法[6]。

过去，普遍采用二步法纺制 PI 纤维。二步法的优点在于对原料和溶剂要求较低，且溶剂可回收利用，降低了生产成本；缺点是受到溶液聚合的限制，聚酰胺酸溶液浓度一般不超过 20%，后期的亚胺化反应会破坏前期已形成的超分子结构和取向结构，且亚胺化过程中会释放水分子，造成纤维内部形成微孔和缺陷，以上因素都对纤维力学性能产生不利影响。一步法则避免了二步法的缺点，采用溶解法制备的 PI 溶液浓度可以超过 20%，但是早期一步法采用的溶剂是毒性较大的酚类溶剂[7]，不符合绿色化工的理念。如今随着 PI 结构设计的不断进步，部分 PI 品种可溶于低毒、易回收溶剂，如 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0143

收稿日期：2025-09-28

通讯联系人：张玥，主要从事纤维材料研究，E-mail: zhangyue@dhu.edu.cn

甲基乙酰胺（DMAc）、二甲基亚砜（DMSO）等[8]，使得一步法纺制聚酰亚胺纤维的技术得到发展。由奥地利兰精公司开发的 P84 是可溶性 PI 家族中极具特色的一类产品[9]，以二苯酮四酸二酐（BTDA）为二酐单体，以二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）及甲苯二异氰酸酯（TDI）为二胺单体共聚而成。与以联苯二酐（BPDA）或二苯醚二酐（ODPA）为二酐单体的 PI 相比，P84 凭借其刚性芳香环密集排列、无柔性醚键分子结构，在耐高温稳定性、化学耐受性、加工灵活性等方面展现出显著优势，尤其适用于烟气过滤、防护服和航天器密封材料等高温场景。任煜栋[10]以 P84 为原料，DMAc 为溶剂，同样采用溶解法制备了浓度为 16 wt%的溶液，其比浓对数粘度为 0.76 dl/g，60℃下表观粘度为 1Pa·s。Li 等[11]以 P84 为原料，NMP 为溶剂，采用溶解法制备了浓度为 15 wt%-25 wt%的纺丝液，发现随纺丝液浓度提高，纤维内部孔径减小，但当 P84 浓度过高时，纺丝变得困难。

NMP 与 DMAc 是两种常用的溶剂，虽均能溶解 P84，但二者在分子结构、极性、表面张力、粘度等存在本质差异，这些差异将影响 P84 的溶解程度。为了获得均匀稳定的 PI 溶液，本文以 P84 为原料，制备了质量分数 15 wt%~32 wt%的 PI 溶液，通过对比 NMP 与 DMAc 两种溶剂所制备 PI 溶液特性，筛选合适的溶剂，进一步研究高浓度 PI 溶液的粘弹特性和稳定性，旨在阐明溶剂种类与溶液浓度对 PI 溶液均匀稳定性的影响规律。

1 实验部分

1.1 原料与设备

PI 粉末：牌号 P84，泽山成新材料（武汉市）有限公司，重均分子量为 12.8×10^4 g/mol，数均分子量为 5.7×10^4 g/mol。N-甲基吡咯烷酮（NMP）：分析纯，上海泰坦股份有限公司；二甲基乙酰胺（DMAc）：分析纯，上海泰坦股份有限公司。电动搅拌器：D2025W 型，上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司。

1.2 聚酰亚胺溶液的制备

将 PI 粉末在 120 ℃下真空干燥 24 h，以去除原料中吸附的水分；所用溶剂 NMP 和 DMAc 均采用 3A 型分子筛充分脱水后使用。将干燥后的 PI 粉末按一定质量比分别加入 NMP 和 DMAc 溶剂中，于 80 ℃恒温条件下以 10 r/min 的搅拌速率溶解不同时间后得到 P84/NMP 溶液与 P84/DMAc 溶液，其中质量分数为 15 wt%~22 wt%的 P84/NMP 溶液与 P84/DMAc 溶液的溶解时间为 4h，质量分数为 23 wt%~32 wt%的 P84/NMP 溶液与 P84/DMAc 溶液的溶解时间为 6h。

1.3 测试与表征

1.3.1 偏光显微镜表征：采用 SSY-C 型偏光显微镜（上海凯历迪新材料股份有限公司）观察溶液的溶解程度及均匀性。用勺子刮取配制好的聚酰亚胺溶液置于载玻片上，加盖盖玻片，利用偏光显微镜观察溶液溶解状态。

1.3.2 溶液流变特性分析：采用安东帕旋转流变仪（Physica MCR 301，Aaton Paar，Austria）表征聚酰亚胺溶液的流变行为。采用直径为 25 mm 平行板，间距为 1 mm，稳态流变测试的剪切速率范围为 0.01~100 s^{-1}，测试温度为 40 ℃，50 ℃，60 ℃，70 ℃；动态流变测试的角频率范围为 0.1~628 rad/s，频率扫描的应变振幅选择 10 %（在线性粘弹区范围之内）。在测试过程中，为防止溶剂挥发或溶液吸水的影响，需在样品接触空气的自由表面涂上一层硅油。

2 结果与讨论

2.1 溶剂种类对聚酰亚胺溶液的影响

2.1.1 溶剂种类对聚酰亚胺溶液溶解特性的影响：分别采用 NMP 和 DMAc 两种溶剂，制备了 P84 质量分数为 15 wt%-32 wt%的 P84 溶液，在该浓度范围内，两种溶剂均能使 P84 完全溶解。Fig.1 是 P84/NMP 与 P84/DMAc 溶液的偏光显微镜照片以及该溶液在室温下静置存放 3 个月后的宏观照片。由图可见，溶液在偏光显微镜下无亮光现象，表明两种溶剂均能使 PI 完全溶解，无未溶颗粒或相分离。而比较 Fig.1(a)和(b)溶液图片发现，P84/NMP 溶液更加透明，这主要是因为 DMAc 的闪点和沸点较低，更易挥发，且 DMAc 吸湿性较强，导致存放后的 P84/DMAc 溶液中局部析出 P84，产生微相分离，宏观上表现为溶液澄清度降低。

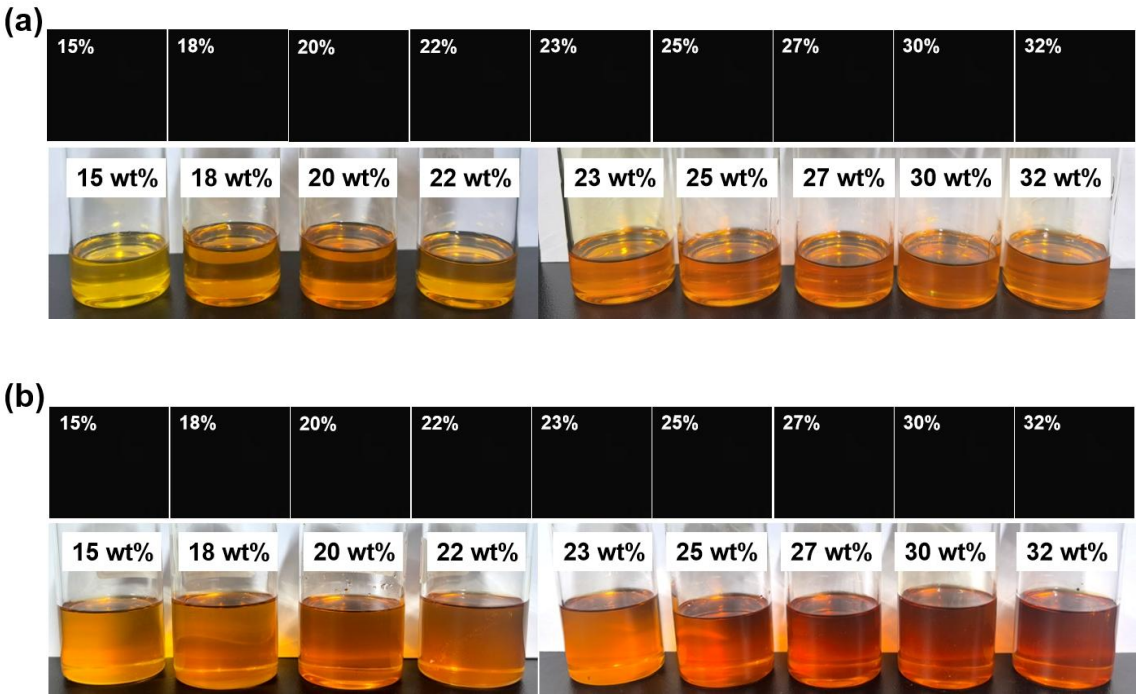


Fig. 1 Pictures of polarizing microscope and samples of (a) P84/NMP solutions and (b) P84/DMAc solutions with P84 concentration of 15 wt%-32 wt%

2.1.2 溶剂种类对聚酰亚胺溶液流变特性的影响：Tab.1 显示了 NMP 和 DMAc 两种溶剂的分子结构和关键物性参数。NMP 分子以一个五元内酰胺环为骨架结构，赋予其较高分子刚性，具有较高的分子稳定性，且沸点较高，高温稳定性更好。而 DMAc 为线形柔性结构，其分子间作用力较弱，与 NMP 相比，DMAc 具有较低的闪点、沸点、粘度和表面张力。

Tab. 1 Physical property of NMP and DMAc

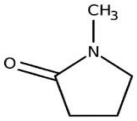
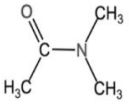
Solvent	Structural formula	Flash point(℃)	Boiling point(℃)	Viscosity (25℃, mPa·s)	Surface tension (25℃, mN/m)
NMP		91	202	1.65	40.0–41.0
DMAc		70	165	0.92	36.7–37.5

Fig.2(a)为 25 ℃下不同浓度 PI 溶液的表观粘度与浓度的关系曲线。结果显示，在相同浓度下，PI/NMP 溶液的表观粘度始终高于 PI/DMAc 体系，这一现象源于 NMP 溶剂具有更高的粘度。为了消除溶剂本身粘度的影响，根据式(1)计算增比粘度(η_{sp})以直接反映高分子链与溶剂的相互作用，如 Fig.2(b)所示。

$$\eta_{sp}=\frac{\eta_0-\eta_s}{\eta_s} \qquad (1)$$

式中：η_{sp} 是溶液增比粘度（Pa·s）；η_0 是零切粘度（Pa·s）；η_s 是溶剂粘度（Pa·s）。

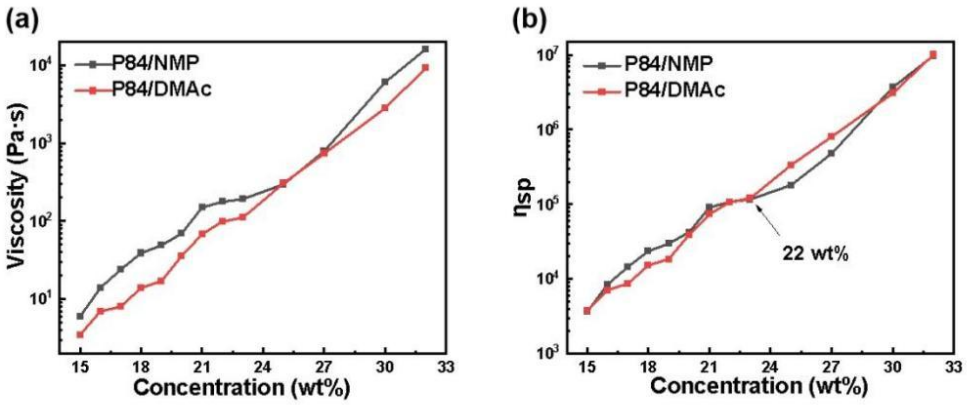


Fig. 2　Relationship of (a) apparent viscosity and concentration and (b) specific viscosity and concentration of P84/NMP and P84/DMAc solutions at 25 ℃

P84 的溶解依赖溶剂破坏其分子间作用力，并通过溶剂化作用形成稳定的分子分散体系，NMP 和 DMAc 的结构差异直接影响这一过程。Fig.2(b)显示，当 P84 质量分数小于 22 wt%时，DMAc 体系的η_{sp}小于 NMP 体系。这是因为 DMAc 表面张力较低，在低浓度下 DMAc 对 P84 的初始润湿能力较高，在相同的溶解时间下可与 P84 产生更强的相互作用，形成的溶液中 P84 分子链更舒展，链段运动更自由，η_{sp}较低。但是当 P84 质量分数大于 22 wt%时，DMAc 体系的η_{sp}高于 NMP 体系，这是由于 NMP 酰胺基团中的氧原子电负性高，与 P84 的酰亚胺基团形成强氢键作用，溶剂化能力较强[12]，而 DMAc 溶剂化能力稍弱，导致 DMAc 体系中分子链蜷缩形成缠结网络。由于 P84 分子间π-π堆积作用较强，在制备质量分

数大于 22 wt%的 PI 溶液时，更适合选择溶剂化能力较强的 NMP 作为溶剂，从而在高浓度 PI 溶液中既能维持 PI 分子链的相对舒展，又能避免过度缠结带来的均匀稳定性问题，因此后续选择 NMP 作为溶剂研究质量分数为 23wt%~32 wt%的高浓度 PI 溶液的流变特性与均匀稳定性。

2.2 P84 浓度对聚酰亚胺溶液的影响

不同浓度 PI 溶液在 40-70 °C 下的表观粘度与剪切速率的关系曲线由 Fig.3 所示。在较低剪切速率下 23 wt%~32 wt%的 PI 溶液都表现出牛顿流体行为，而随剪切速率的提高，超过临界剪切速率后，发生切力变稀行为，这是因为 P84 刚性链不易弯曲，缠结点在高剪切速率下快速解离，粘度骤降，网络从弹性主导转变为粘性主导。随 P84 浓度升高，溶液表观粘度增大，70 ℃时溶液表观粘度随着 PI 浓度的升高从 40 Pa·s(Fig.3(a))急剧增大到 1100 Pa·s(Fig.3(e))。并且从 Fig.3 可见，随 P84 浓度升高，流变曲线的牛顿平台区变短，即剪切变稀更显著。这是因为当 P84 质量分数低于 27 wt%时，P84 分子链在溶剂中分散度高，分子链间距大，缠结概率低，即使施加较低剪切速率，热运动仍能抵消剪切力对分子链排列的影响，因此牛顿平台区范围较宽；而当 P84 质量分数达到 27 wt%-32 wt%时（Fig.3(c~e)），P84 分子链缠结密度增加，形成连续缠结网络，此时缠结网络更易被扰动，即使施加较低剪切速率，也足以破坏部分缠结结构，迫使分子链沿剪切方向取向，导致临界剪切速率降低，表现为牛顿平台区变短。Fig.3(b~e)可以明显看到，随温度升高，牛顿平台区延长，说明剪切变稀效应减弱，尤其当温度升高到 70 ℃，网络松弛速度加快，牛顿平台区显著变宽。

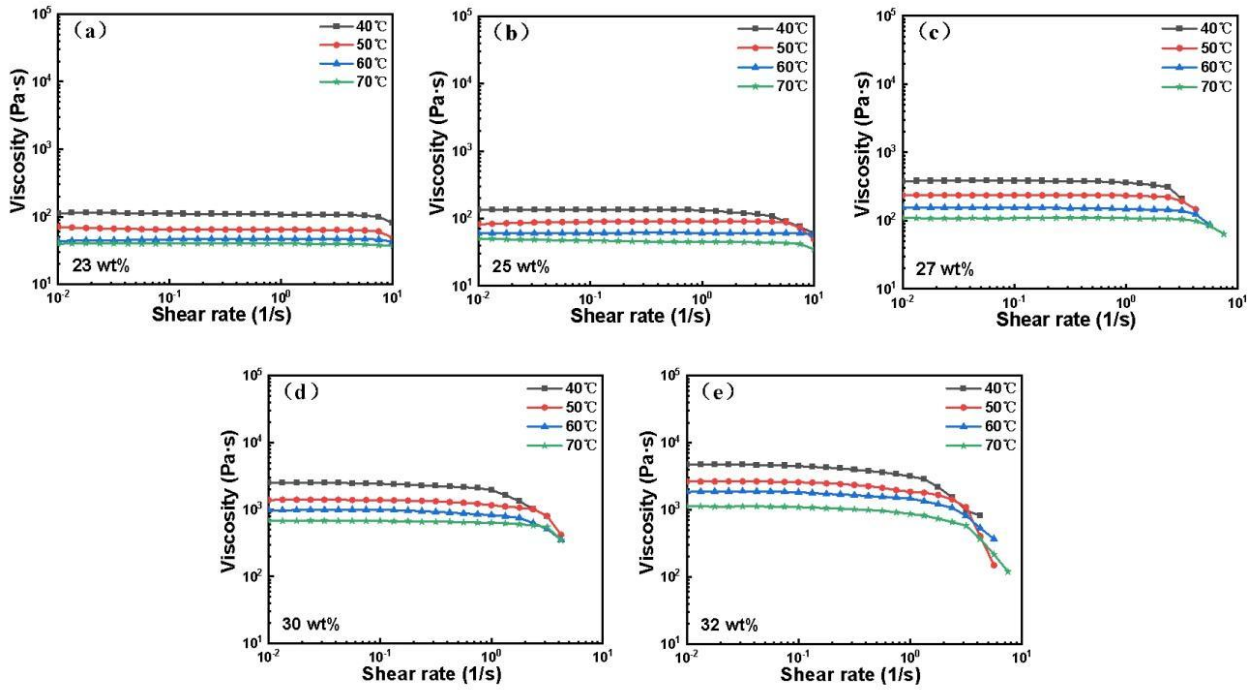


Fig. 3　Relationship between apparent viscosity and shear rate of PI solutions with PI concentration of 23 wt%~32 wt% at 40~70 °C: (a) 23 wt%; (b) 25 wt%; (c) 27 wt%; (d) 30 wt%; (e) 32 wt%

Fig.4 为不同温度下聚酰亚胺溶液粘度随 PI 浓度的变化曲线，当聚酰亚胺浓度低于 27 wt%时，粘度随浓度增加缓慢，这是因为低浓度下溶液中聚酰亚胺分子链相距较远，分子链间几乎没有相互作用，其

粘度主要由溶剂粘度和孤立分子链对流动的扰动；而当浓度大于 27 wt%时，粘度随浓度的增加而急剧上升，曲线斜率显著增大，存在临界缠结浓度，此浓度区域内，缠结网络形成导致粘度突变。

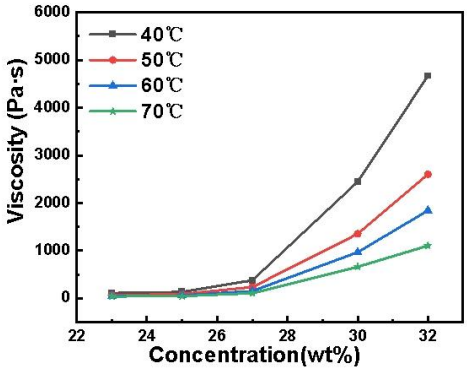


Fig. 4　Viscosity of PI solutions with PI concentration of 23 wt%~32 wt% at 40~70 ℃

利用三参数 Carreau 黏度模型 (如式(2)所示)拟合得到了浓度 23 wt%-32 wt% PI 溶液在 40-70 ℃的零切粘度（η_0）和松弛时间（τ）[13]，如 Fig.5 所示。可以看出，随溶液浓度的提高，分子链缠结严重，流动和回复的难度增大，且分子链的运动受到其它链的摩擦与阻碍，使η_0 和τ增大。在溶液浓度达到 27 wt%(Fig.5(c))时，τ显著增大，则需要升高温度增加其流动性。如 Fig.5(e)所示，随温度的提高，PI 溶液的η_0 和τ减小。这主要是因为温度升高，链段热运动加剧，更易解开缠结，使流动和形变回复更容易，运动阻力降低。低温下，τ过高，分子链运动缓慢，易造成溶液不稳定。高温下溶液流动性虽好，但从溶液稳定性和生产安全性的角度，加工温度不可高于 NMP 闪点。综上，60~70℃是合适的加工温度，可保持高浓度 PI 溶液良好的流动性和稳定性。

$$\eta(\gamma)=\eta_0[1+(\tau\cdot\gamma)^2]^{(n-1)/2} \qquad (2)$$

式中：η_0 是零切粘度（Pa·s）；τ是松弛时间（s）；n 是非牛顿指数。

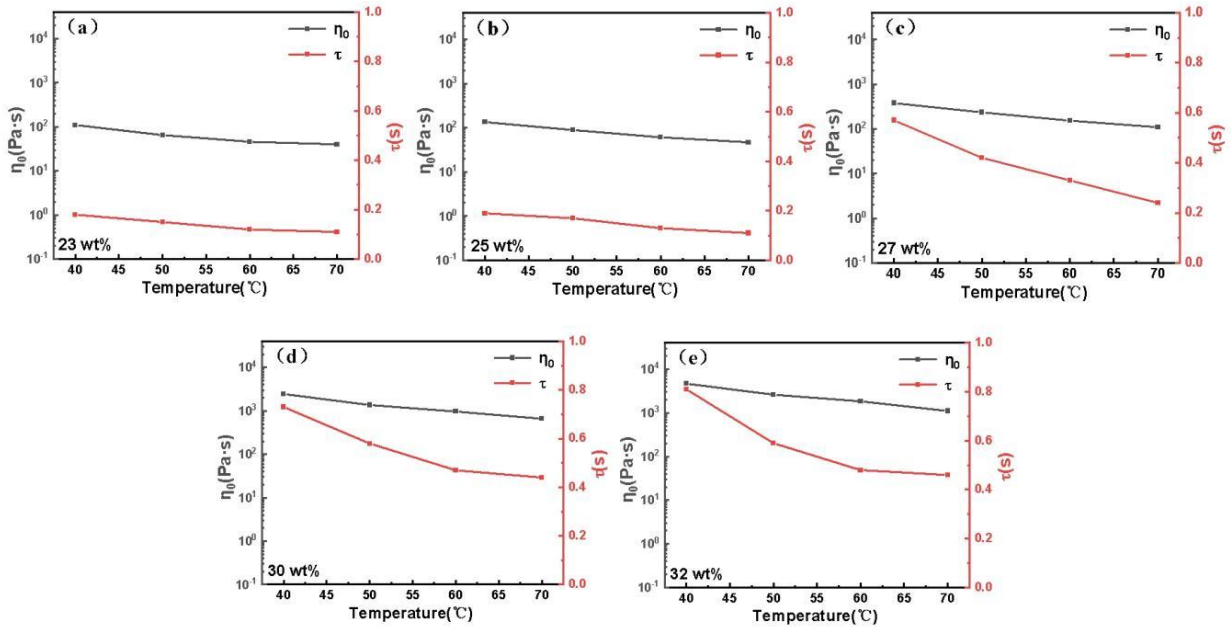


Fig. 5　Zero shear viscosity and relaxation time of PI solutions with PI concentration of 23 wt%~32 wt% at 40~70 ℃: (a) 23 wt%; (b) 25 wt%; (c) 27 wt%; (d) 30 wt%; (e) 32 wt%

温度对溶液粘度的影响可通过 Arrhenius 方程描述[14]：

$$\eta_0=A\cdot\exp\frac{\Delta E\eta}{RT} \qquad (3)$$

式中：A 是指前因子；ΔE_η是溶液的粘流活化能（kJ/mol）；T 是绝对温度（K）；R 是气体常数（取 8.314J/mol·K）。

针对 23 wt%~32 wt%浓度区间的 PI 溶液，通过以零切黏度（$\ln\eta_0$）对温度倒数（1000/T）作图分析，结果如 Fig.6(a)所示。在 40~70 ℃温度范围内，该浓度区间内 PI 溶液的 $\ln\eta_0$与 1000/T 均呈现良好的线性关系，表明其粘度-温度依赖性完全符合 Arrhenius 方程（式 3）。根据线性拟合的斜率计算得到不同浓度 PI 溶液的ΔE_η，如 Fig.6(b)所示。在临界浓度 27 wt%以下时，溶液浓度对ΔE_η的影响较小，当溶液浓度≥27 wt%时，ΔE_η增大，尤其当溶液浓度达到 32 wt%时，ΔE_η明显增大，这一现象表明，32 wt%的 PI 溶液表现出对温度较高的敏感性，温度升高时，分子链热运动动能增加，链间缠结结构的解离速率加快，溶液黏度急剧下降，导致溶液稳定性下降。

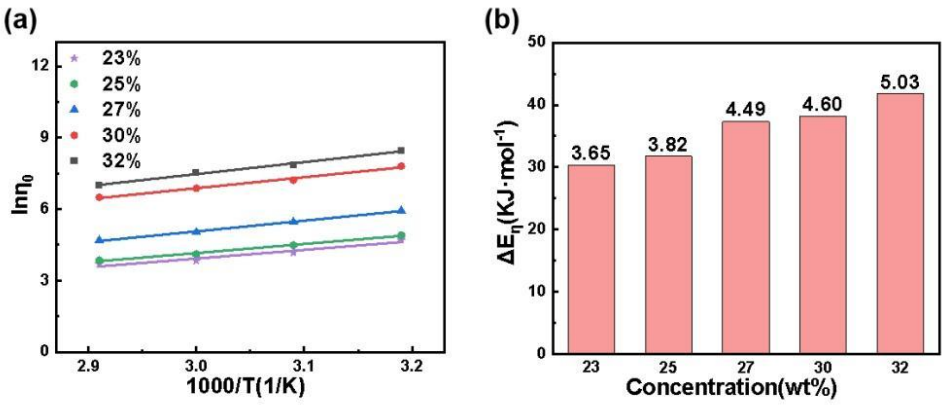


Fig. 6　(a) ln η_0~1000/T of PI solutions with PI concentration of 23 wt%~32 wt%; (b) viscous flow activation energy of PI solutions

良溶剂不仅需实现分子链的充分溶解，还需保证溶液在加工条件下的均匀性。Cox 等[15]在研究高分子溶液流变特性时发现，均匀的高分子溶液在稳态剪切测试中得到的表观粘度随剪切速率变化曲线与动态振荡测试中测得的复数粘度随角频率变化曲线能够重合，这一规律被称为 Cox-Merz 规则，是判断溶液均匀性的关键依据。不同浓度的 PI 溶液在不同温度下的稳态粘度与动态复数粘度的对比结果如 Fig.7 所示。在较低剪切速率和角频率下，23 wt%~30 wt%（Fig.7(a~d)）的 PI 溶液的表观粘度和复数粘度曲线基本重合，满足 Cox-Merz 规则，表明该浓度区间内，P84 分子链在溶剂中均匀分散，未形成局部致密缠结簇或聚集，溶液整体均匀稳定。而 32 wt%(Fig.7(e))的 PI 溶液的表观粘度与复数粘度曲线产生偏离，这是因为随浓度提高，溶液中聚酰亚胺分子链的缠结增多，从而导致 32 wt%的 PI 溶液均匀性较差。而随着温度降低，PI 溶液的表观粘度与复数粘度的重合率降低。由 Fig.5 和 Fig.6 可知，对于高浓度溶液，温度降低导致溶液粘度显著增大，分子链段运动能力降低，松弛时间明显增加，导致分子链形成缠结网络，溶液均匀性变差，而当温度升高至 60-70℃时，分子链热运动增强，这些物理缠结网络可通过热运动松弛到新的平衡状态，表现为表观粘度与复数粘度重合。

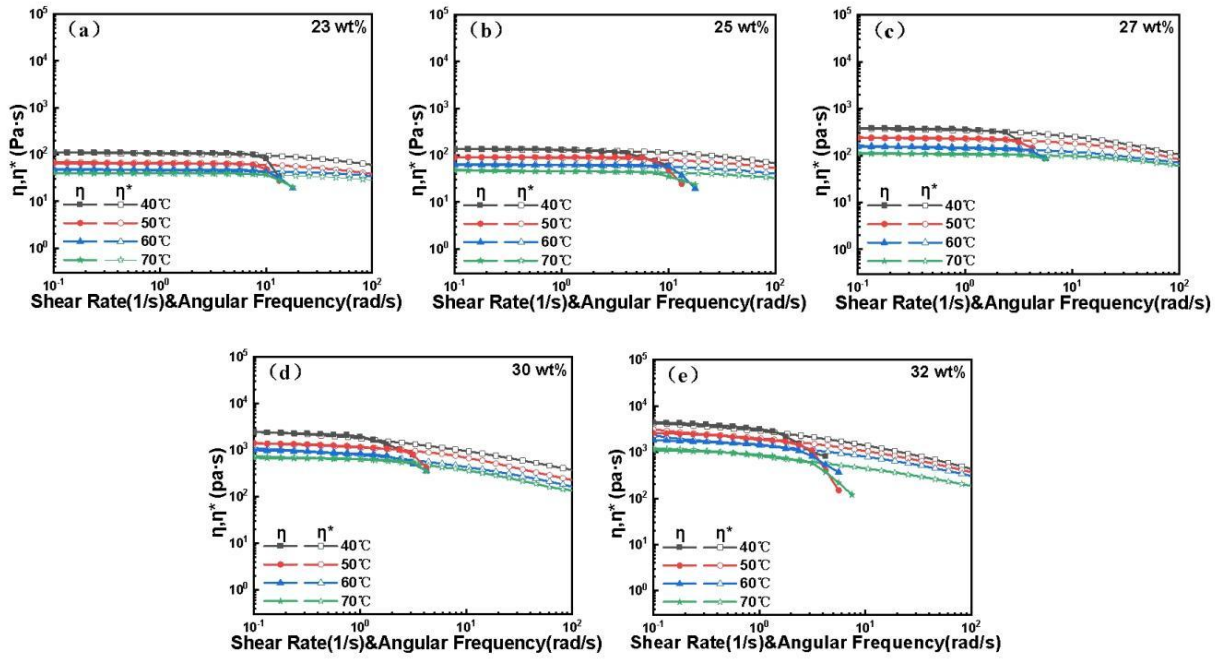


Fig. 7　Steady-state viscosity and complex viscosity of PI solutions with PI concentration of 23 wt%~32 wt% at 40~70 °C: (a) 23 wt%; (b) 25 wt%; (c) 27 wt%; (d) 30 wt%; (e) 32 wt%

3 结论

为了提高溶解法制备聚酰亚胺溶液的均匀稳定性，本研究以 P84 为原料，系统研究了溶剂种类、溶液浓度与温度对 PI 溶液粘弹性和稳定性的影响规律，明确了高稳定均相 PI 溶液的配制浓度与温度工艺

区间。结果表明，溶剂性质是决定高浓度 PI 溶液均匀稳定性的关键因素，当 PI 浓度高于 22 wt%时，相较于 DMAc，NMP 凭借环状刚性结构与强溶剂化能力，可有效抑制 PI 分子链蜷缩与聚集，避免溶液发生微观相分离，更适用于高浓度 PI 溶液配制。P84/NMP 体系的临界缠结浓度为 27 wt%，超过该浓度后 PI 分子链间形成有效缠结网络，溶液零切粘度和松弛时间显著增大。当 PI 浓度≤30 wt%时，溶液稳态剪切粘度与动态复数粘度曲线基本重合，表现为均相体系，60℃~70℃的温度条件可提升高浓度溶液的均匀性；但当 PI 浓度达到 32 wt%时，分子过度缠结形成不可逆聚集，体系转为非均相，溶液均匀稳定性大幅下降。综上，以 NMP 为溶剂、溶液浓度为 27 wt%~30 wt%，溶液温度为 60~70℃，可获得均匀稳定的高浓度 PI 溶液。

参考文献：

[1] Liu L, Jiang G, Wu D, et al. Study on dyeing property of polyimide fiber by ammonia pretreatment[J]. Fibers and Polymers, 2024, 25: 181-191.

[2] Doan H N, Tagami S, Vo P P, et al. Scalable fabrication of cross-linked porous centrifugally spun polyimide fibers for thermal insulation application[J]. European Polymer Journal, 2022, 169: 111123.

[3] Bao F, Dong Z X, Zhang R, et al. Preparation and properties of high-performance polyimide copolymer fibers containing rigid pyrimidine and benzoxazole moieties with hydrogen bonding[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 12: 1143-1156.

[4] Dong H, Dong J, Li X T, et al. Preparation of high-temperature resistant polyimide fibers by introducing the p-phenylenediamine into kapton-type polyimide[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6: 2371-2380.

[5] Wang X W, Zhang M Y, Niu H Q, et al. Fabrication of high performance polyimide fibers by dry-jet wet spinning technology[J]. High Performance Polymers, 2024, 36: 94-108.

[6] 郝子健. 聚酰亚胺纤维研究进展[J]. 河南化工, 2025, 42(8): 7-10.
Hao Z J. Research progress on polyimide fibers[J]. Henan Chemical Industry, 2025, 42(8): 7-10.

[7] Wu Z, Zhang A, Shen D, et al. The crystal structures and thermal shrinkage properties of aromatic polyimide fibers[J]. Journal of Thermal Analysis, 1996, 46: 719-731.

[8] Shan C, Mo J H, Wu S S, et al. Synthesis, characterization, and gas separation properties of polyimides incorporating fluorinated non-coplanar triphenylamine units[J]. Fibers and Polymers, 2025, 26: 5307-5320.

[9] Griesser H, 陈颖, 金智才. P84 聚酰亚胺纤维在非织造业中的应用[J]. 产业用纺织品, 2000, 18(3): 40-42.
Griesser H, Chen Y, Jin Z C. The application of P84 polyimide fibers in non-manufacturing industries[J]. Technical Textiles, 2000, 18(3): 40-42.

[10] 任煜栋. BTDA/PMDA-TDI/MDI 四元共聚聚酰亚胺的制备及性能表征[D]. 上海:东华大学, 2014.
Ren Y D, Preparation and performance characterization of BTDA/PMDA-TDI/MDI tetra-component copolymer polyimide[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.

[11] Li B L, Zhai Y, Yiu L, et al. Preparation of polyimide hollow fiber membrane[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 770: 012034.

[12] 向红兵, 黄忠, 诸静, 等. P84 共聚聚酰亚胺湿法纺丝溶剂的选择[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(10): 117-120.
Xiang H B, Huang Z, Zhu J, et al. Selection of solvents for wet spinning of P84 copolymerized polyimide[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(10): 117-120.

[13] 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/二甲基亚砜溶液的均匀稳定性[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(9): 90-96.
Wang H J, He S J, Ge H F, et al. Homogeneousness and stability of high concentration polyacrylonitrile /dimethyl sulfoxide solution based on rheological properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(9): 90-96.

[14] Chung Y, Green W H. New modified Arrhenius equation to describe the temperature dependence of liquid phase reaction rates[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 516: 163300.

[15] Cox W, Merz E. Correlation of dynamic and steady flow viscosities[J]. Journal of Polymer Science, 1958, 28: 619-622.

Rheological Behavior and Uniform Stability of Polyimide Solution Prepared by Dissolution Method

Yuanyuan Zhang[1], Huijie Wang[1], Hui Su[1], Xuyang Sun[1,2], Yue Zhang[1], Yumei Zhang[1]

(1. State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology Co., Ltd., Shanghai 201208, China)

ABSTRACT: Preparing high-concentration polyimide (PI) solutions via dissolution method is an effective approach to enhance both production efficiency and product performance in PI fiber manufacturing. However, increasing PI concentration often leads to reduced solution homogeneity and stability. To address this challenge, this study used a ternary copolymer of benzophenone tetracarboxylic dianhydride with toluene diisocyanate and diphenylmethane-4,4'-diisocyanate as the raw material, and selected two commonly used PI solvents N-methylpyrrolidone (NMP) and N,N-dimethylacetamide (DMAc) to prepare PI solutions with mass fractions ranging from 15 wt% to 32 wt%. The intrinsic relationship between solution concentration and its homogeneity and stability was investigated through rheological analysis. Results show that NMP, due to its rigid cyclic molecular structure and excellent solvating ability, effectively suppresses the folding of PI chains and phase separation, making it suitable for preparing high-concentration PI solutions. The critical entanglement concentration of PI/NMP solutions is approximately 27 wt%; at this concentration, the onset shear rate of shear thinning during steady-state shear scanning significantly decreases, while the zero-shear viscosity and relaxation time increase, indicating pronounced shear-thinning behavior and viscoelastic response. When the concentration increases to 32 wt%, the overlap between the steady-state apparent viscosity and the dynamic complex viscosity in the low-frequency region diminishes, revealing heterogeneous characteristics and being more sensitivity to

temperature changes. Therefore, considering the homogeneity and stability of PI solutions, NMP is recommended as the preferred solvent, with solution concentration ideally maintained between 27 wt% and 30 wt%.

Keywords: polyimide; N-methylpyrrolidone; N,N-dimethylacetamide; dissolution; rheological properties