

聚丙烯腈溶液凝固体系中组分间相互作用及其演变

华 鲁 张 琪 王中泽 李 婷 徐樛华*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 国家碳纤维工程技术研究中心, 北京 100029)

摘 要: 采用衰减全反射傅里叶变换红外(ATR FT-IR)研究了聚丙烯腈(PAN)/二甲基亚砜(DMSO)溶液在乙二醇作用下的凝固过程,利用二维相关分析方法对得到的红外谱图进行再处理,解析出相关峰之间的相互关系;进而从分子尺度上通过对特定基团的分析,研究了组分间相互作用及其演变规律,揭示了 PAN 溶液的凝固过程。结果表明,溶剂 DMSO 在 PAN 溶液中以单分子和聚集体的形式共存,对—CN 形成一定的束缚隔离作用;随着凝固剂乙二醇分子的进入,由于 DMSO 和乙二醇之间较强的相互作用导致其逐渐从聚合物分子链间排出,DMSO 分子团对—CN 的束缚隔离作用被减弱;同时,PAN 分子链间距缩小,当某一区域的 DMSO 减少到一定程度,PAN 分子链由于—CN 之间偶合交联作用相互靠近排列而发生宏观上的凝固现象。

关键词: 聚丙烯腈; 凝固过程; 相互作用

中图分类号: TQ342

引 言

聚丙烯腈(PAN)因其独特的分子结构,在热处理条件下易于形成环化网状结构而成为制备高性能碳纤维的理想前驱体。PAN 基碳纤维的性能很大程度上取决于 PAN 原丝的质量。目前,湿法纺丝仍是制备高质量 PAN 原丝的主要途径,而凝固成形过程对纤维的结构具有决定性的影响。因此,这一凝固成形过程吸引了众多科研工作者从热力学和动力学等不同角度对其进行研究^[1-6],但目前鲜有从分子尺度上对 PAN 溶液凝固过程中组分间的相互作用及其演变进行深入解析和探讨的报道。

傅里叶变换红外(FT-IR)光谱是研究分子间及分子内相互作用的有力工具。若结合 Noda^[7]提出的二维相关分析方法,可对包括聚合物在内的各类型分子间相互作用进行深入的分析^[8-10]。本文借助衰减全反射傅里叶变换红外(ATR FT-IR)观察 PAN 溶液凝固过程中的官能团变化,并利用二维相关分析方法对谱图进行解析,初步得到凝固过程 PAN 溶液体系中各基团的相互作用及其演变规律,从分子角度对 PAN 凝固过程进行解读。这也为研

究 PAN 原丝制备中的凝固成形行为提供了新的思路和方法。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PAN 粉末,分析纯,吉林化纤厂;乙二醇(EG),分析纯,北京化工厂;二甲基亚砜(DMSO),分析纯,北京益利精细化学品有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 红外测试

PAN 溶液及凝固过程的红外光谱均通过配有 ZnSe 晶体衰减全反射(ATR)附件的 Spectrum 100 红外光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)采集得到,扫描次数 32,分辨率 4 cm^{-1} 。

测试方法:将 PAN/DMSO 溶液滴入 ATR 附件样品槽;盖上滤纸,再滴上 EG/DMSO 凝固液,覆上盖玻片;为防止挥发,以上操作应快速完成,随即开始进行扫描。

1.3 二维相关分析

借助 2DShige 软件(日本 Kwansei-Gakuin 大学)生成二维相关红外光谱。相关红外谱图中第三维坐标即是交叉峰峰值,计算结果可以用三维渔网图或二维等高图表示,本文采用二维等高图。

2 结果与讨论

2.1 PAN/DMSO 溶液中组分间相互作用状态

图 1 所示为 PAN/DMSO 溶液中 CN 基团与 S=

收稿日期: 2014-04-16

基金项目: 国家“973”计划(2011CB605602)

第一作者: 男,1988 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: xulh@mail.buct.edu.cn

O 基团随 PAN 质量分数(10%、15%、20%)变化的 FT-IR 谱图。选定这两个特征基团作为考察对象,结合纯 PAN 和 DMSO 红外谱图反映 PAN/DMSO 溶液中组分的相互作用状态。观察两者的红外吸收谱图发现,PAN 溶液中的 $\nu_s(\text{CN})$ 的红外吸收峰与纯 PAN 中的相比,峰位发生了红移; $\nu_s(\text{S}=\text{O})$ 的红外吸收峰与纯 DMSO 中的相比变化更大,在 $1100\text{ cm}^{-1} \sim 980\text{ cm}^{-1}$ 范围内峰位发生大幅度偏移,且峰形变化明显。由此可以推测,溶液中 PAN 与 DMSO 两者间存在相互作用。

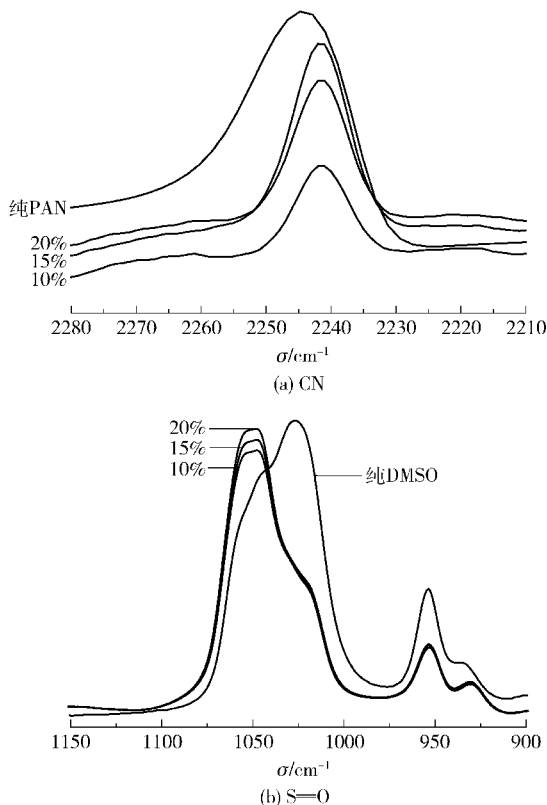


图1 不同质量分数 PAN/DMSO 溶液与纯 PAN 和 DMSO 红外谱图中 CN 和 S=O 吸收谱带对比

Fig.1 Concentration-dependent IR spectra of the $\nu(\text{CN})$ and $\nu(\text{S}=\text{O})$ absorption bands of the PAN/DMSO mixtures compared with those of pure components

利用二维相关分析考察 CN 基团与 S=O 基团间具体的相互作用状态。如图 2(a) 所示,在同步谱上,二者存在 3 个交叉峰(单位均为 cm^{-1} ,下同), $(2242, 1070)$ 、 $(2242, 1045)$ 、 $(2242, 980)$ 。交叉峰的存在至少说明 CN 和 S=O 之间的确存在相互作用,且多个交叉峰的出现说明这种相互作用形式很可能并不单一。

为进一步确定 CN 与 S=O 之间的相互作用形

式,借助二维相关分析异步谱,对 $\nu_s(\text{S}=\text{O})$ 进行分峰,如图 2(b)。可以看到,在 $1150 \sim 980\text{ cm}^{-1}$ 范围内,存在 3 个交叉峰,对应的横坐标分别在 980 cm^{-1} 左右、 1045 cm^{-1} 左右和 1070 cm^{-1} 左右。这些位置的峰恰好与 CN 和 S=O 两基团相互作用交叉峰吻合,这就说明 PAN 链上的 CN 的确与 3 种形式的 DMSO 之间存在相互作用。同时结合前人对纯 DMSO 的分析结论^[11],根据其聚集体形态,可以将 DMSO 在 PAN 溶液体系中存在的 3 种状态命名为自由型、线型和环型。根据其稳定程度,归属它们的红外吸收波段:自由型在 1070 cm^{-1} 左右,环型在 1045 cm^{-1} 左右,线型在 980 cm^{-1} 左右。

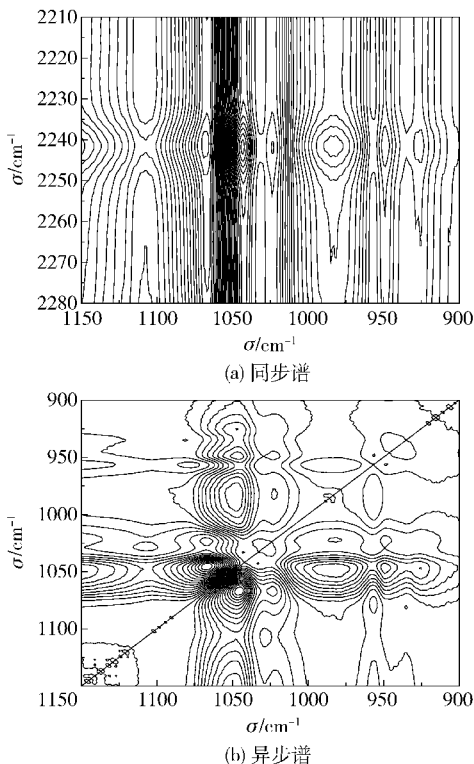


图2 PAN/DMSO 溶液特定波数范围的同步二维相关谱图及异步相关谱图

Fig.2 Synchronous and asynchronous 2D-COS in specific regions

表 1 给出了 CN 基团与 S=O 基团相关峰的峰值大小。在同一体系中可以利用两官能团之间交叉峰的峰值大小反映其相互作用强弱,而正负号则代表在外界扰动下,红外吸收峰强度变化趋势的同异。

从表 1 可以看出,DMSO 以单分子和多分子聚集体的形式参与了与 PAN 的相互作用,对 CN 基团起到束缚隔离作用,破坏了 PAN 中原本 CN 之间的缔合作用^[12],使其溶解。反之,欲使 PAN/DMSO 溶

液发生凝固,需改变并破坏 DMSO 分子对 CN 的作用,使其再次靠近而相互耦合交联。

表 1 CN 基团与 S=O 基团同步谱交叉峰峰值

Table 1 Cross peaks of synchronous 2D-COS spectra between CN and S=O

交叉峰位置/ cm^{-1}	峰值
2242,1070	1.2×10^{-5}
2242,1045	-3.48×10^{-6}
2242,980	8.45×10^{-6}

2.2 PAN/DMSO溶液凝固过程组分间相互作用的演变

2.2.1 PAN/DMSO 溶液的一维红外谱图

图 3 为 PAN/DMSO 溶液在乙二醇作用下凝固过程中 S=O 基团、OH 基团和 CN 基团时间分辨的一维红外谱图。可以看出,由于凝固剂 EG 的加入,各基团红外吸收峰发生了明显的变化。

2.2.2 DMSO-EG 相互作用及其演变

从图 3(a)中 $\nu(\text{S}=\text{O})$ 在凝固进程中的峰形可以看出,随着凝固扩散的进行,S=O 基团红外谱图峰形发生了巨大的变化,主峰和肩峰发生了互换。由此判断,对于 PAN 原丝制备过程,在凝固浴中进行的不仅仅是凝固剂与溶剂间简单的双扩散,还伴随着组分间相互作用的剧烈演变。

如图 3(b)所示,OH 基团的红外吸收峰在凝固扩散过程中发生红移,表明 OH 基团参与形成的分子间相互作用逐渐增大。同时,从总体上看,如图 3(a)所示,S=O 基团的红外吸收峰也发生了明显的红移,另外从图中还可看出,红外谱图峰形的变化存在一个阶跃,由此可以将凝固过程分为两个阶段。图 4 是凝固过程中这两个阶段的 $\nu(\text{S}=\text{O})$ 对 $\nu(\text{OH})$ 同步谱变化。结合 2.1 节的分析结果和图 4,可以推断 OH 基团和 S=O 基团之间在凝固扩散过程中形成了较强的相互作用,即凝固剂 EG 和溶剂 DMSO 之间存在氢键,且随着凝固扩散的进行而增强。

结合 $\nu(\text{S}=\text{O})$ 自身的二维同步光谱(图 5)分析发现,凝固扩散过程中 DMSO 分子存在状态更加多样,出现具有不同结合分子个数的簇团,这些分子簇团又参与了与 EG 分子之间的相互作用。这是由于 EG 分子进入溶液中,“抓取”原有 DMSO 聚集体中的分子形成新的混合分子簇团。

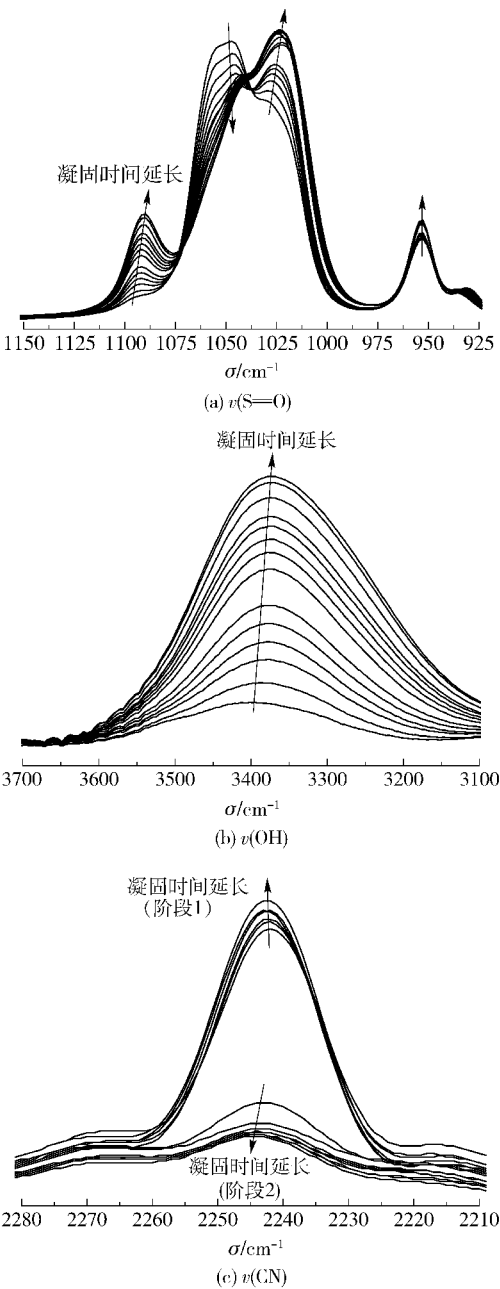


图 3 PAN 溶液凝固过程中在各官能团的时间分辨 ATR FT-IR 谱图

Fig. 3 Time-resolved ATR FT-IR spectra measured during the coagulation of PAN/DMSO solution by EG

DMSO 与 EG 的分子结构决定了两者分子间可以形成较强的氢键作用,从而实现 EG 分子对 DMSO 分子的“抓取”,如图 6 所示。S=O 中 O 上的孤对电子进入 OH 中的反键轨道,使得 DMSO 中 O 原子上的电子密度降低,而 OH 中的电子密度提高。而此时 DMSO 中的甲基作为给电子体^[13],EG 中的亚甲基作为吸电子体,平衡了电荷分布,使得 DMSO

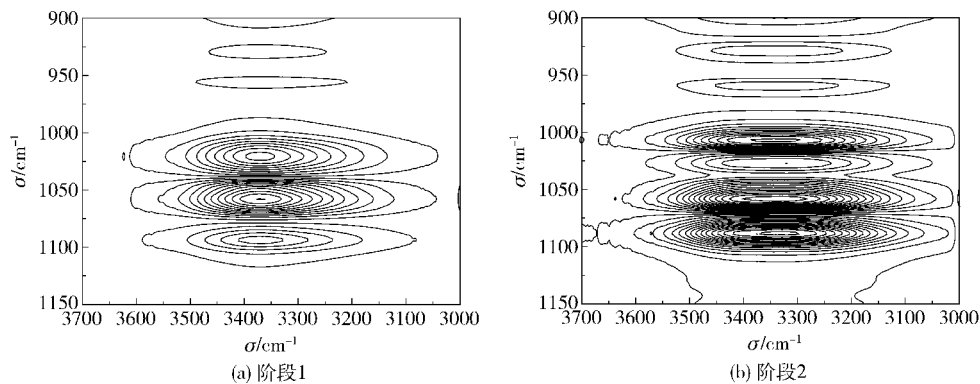


图 4 凝固过程中两个阶段 1150 ~ 900 cm⁻¹ 关于 3700 ~ 3000 cm⁻¹ 的同步二维相关谱图
Fig. 4 Synchronous 2D-COS spectra of the two stages in the 1150 – 900 cm⁻¹ and 3700 – 3000 cm⁻¹ regions

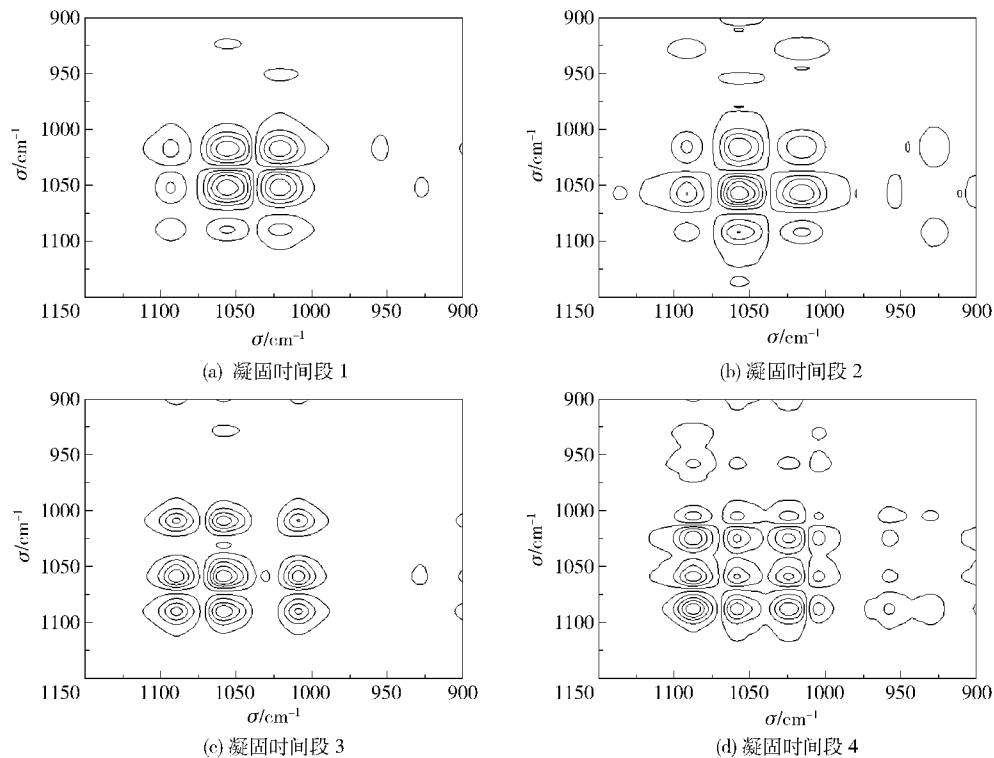


图 5 $\nu(\text{S}=\text{O})$ 的同步二维相关谱图在凝固过程中的变化

Fig. 5 Time-dependent synchronous 2D-COS spectra of $\text{S}=\text{O}$ in the 1120 – 900 cm⁻¹ region

与 EG 之间的氢键相对稳定存在。

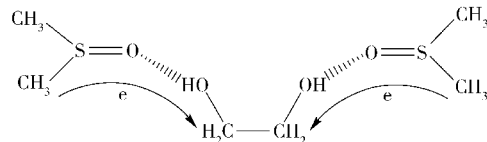


图 6 乙二醇与 DMSO 分子间氢键形成示意图
Fig. 6 Schematic of the hydrogen bonds between ethylene glycol and DMSO

2. 2. 3 PAN–DMSO 相互作用及其演变

由 2. 2. 2 节的分析可知,EG 的进入逐步改变

DMSO 分子的存在状态,最后势必改变 DMSO 与 PAN 间的相互作用。如图 3(c) 所示,可以明显看出这一凝固过程中的两个阶段。阶段 1, CN 基团吸收峰的峰形变化不大,峰位基本无偏移,说明在这一阶段其与 DMSO 的相互作用状态并未发生明显变化;而在阶段 2, CN 基团峰位发生蓝移,表明其与其他组分的相互作用减弱。二维同步相关光谱(图 7)明确反映了 DMSO–PAN 间的相互作用演变。

如图 7 所示, CN 基团和 S=O 基团在(1090, 2245)、(1057, 2245)、(1012, 2245)处存在交叉峰。

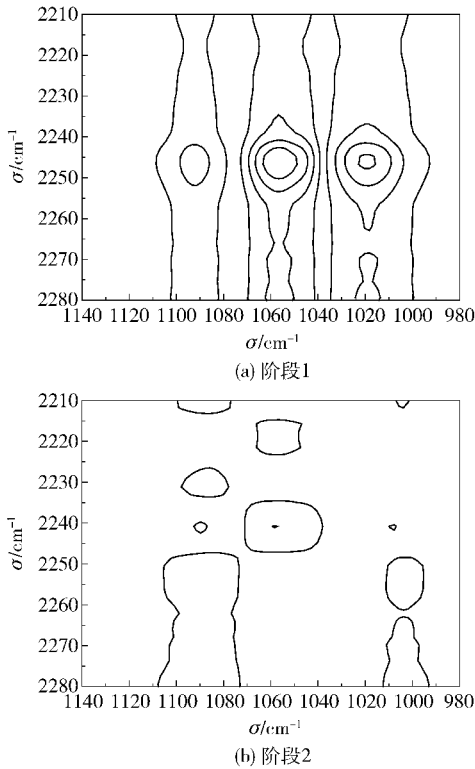


图 7 PAN 溶液凝固过程中两个阶段 1140 ~ 980 cm⁻¹ 关于 2280 ~ 2210 cm⁻¹ 的同步二维相关谱图变化
Fig. 7 Synchronous 2D-COS spectra of the two stages in the 1140 – 980 cm⁻¹ and 2280 – 2210 cm⁻¹ regions

结合图 7 和图 8 中可以看出,相比凝固起始点,在第一阶段 CN 基团与 S=O 基团之间还存在相互作用且相对较强;但到了第二阶段,交叉峰基本消失,CN 与 S=O 之间的相互作用十分微弱。

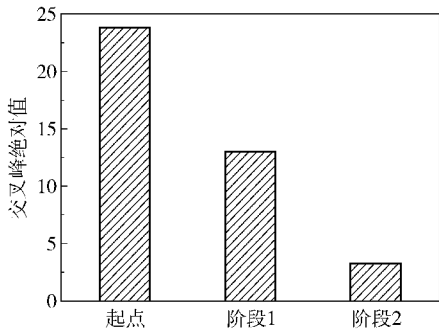


图 8 PAN 溶液凝固过程中 CN 基团与 S=O 基团同步谱交叉峰峰值变化
Fig. 8 Cross peak changes of synchronous 2D-COS spectra between CN and S=O during coagulation

将同步谱与异步谱(图 9)结合分析,比较同步峰与异步峰,可以得出峰的变化顺序为 $P_{1012} > P_{1057} > P_{1090} > P_{2241}$ (符号“>”表示前面的吸收峰先于后面

的吸收峰发生变化)。基团振动峰的变化顺序进一步证明以下结论:扩散凝固进行过程中,DMSO 形成的分子形态改变,与 PAN 分子间的相互作用逐渐减弱。DMSO 对聚合物溶剂化作用被削弱,CN 基团重新排列,再次形成缔合作用,发生聚合物凝固。

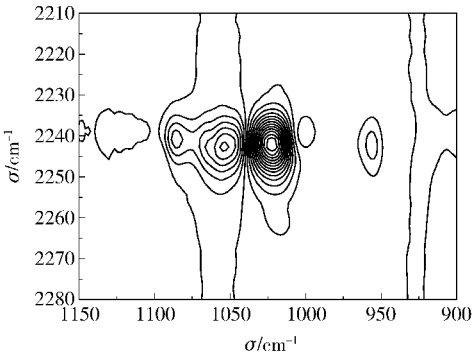


图 9 1150 ~ 900 cm⁻¹ 关于 2280 ~ 2210 cm⁻¹ 范围的异步二维相关谱图
Fig. 9 Asynchronous 2D-COS spectra in the 1150 – 900 cm⁻¹ and 2280 – 2210 cm⁻¹ regions

3 结论

根据对聚合物 PAN、溶剂 DMSO、非溶剂 EG 三者之间的相互作用及其演变分析,可初步从分子尺度上对 PAN 溶液的凝固过程进行解析:随着非溶剂 EG 的加入,DMSO 分子与 PAN 分子间的相互作用被削弱,与之替代的是 EG 与 DMSO 之间较强的氢键作用;在 EG 作用下,与 PAN 链段络合的 DMSO 分子簇逐步减小并被 EG 所取代,从而使其逐渐从 PAN 链段间排出;随着凝固进一步进行,由于 PAN 链段逐渐靠近,CN 间的相互作用逐渐增强,发生宏观上的凝固现象。

参考文献:

[1] Agrawal A K, Jassal M, Sahoo A, et al. Phase behavior and mechanism of formation of protofiber morphology of solution spun poly(acrylonitrile) copolymers in DMF-water system [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119: 837–854.
[2] Bahrami S H, Bajaj P, Sen K. Effect of coagulation conditions on properties of poly(acrylonitrile-carboxylic acid) fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89: 1825–1837.
[3] Yusof N, Ismail A F. Polyacrylonitrile/acrylamide-based carbon fibers prepared using a solvent-free coagulation process: Fiber properties and its structure evolution dur-

- ing stabilization and carbonization[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2012, 52(2): 360–366.
- [4] Zhou P C, Lu C X, Shi J Y, et al. Effect of bath concentration on coagulation kinetics at the early stage during wet spinning of PAN copolymer nascent fibers[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2011, 50(6): 1215–1225.
- [5] Dong R J, Zhao J X, Zhang Y W, et al. Morphology control of polyacrylonitrile (PAN) fibers by phase separation technique[J]. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2009, 47(3): 261–275.
- [6] Zhang J, Zhang Y W, Zhao J X. Thermodynamic study of non-solvent/dimethyl sulfoxide/polyacrylonitrile ternary systems: effects of the non-solvent species[J]. *Polymer Bulletin*, 2011, 67(6): 1073–1089.
- [7] Noda I. Two-dimensional infrared spectroscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1989, 111(21): 8116–8118.
- [8] Wu Q Y, Chen X N, Wan L S, et al. Interactions between polyacrylonitrile and solvents: density functional theory study and two-dimensional infrared correlation analysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(28): 8321–8330.
- [9] Czarnecki M A. Two-dimensional correlation analysis of hydrogen-bonded systems: basic molecules[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2011, 46(1): 67–103.
- [10] Liu H, Xu J P, Qu L B, et al. Generalized two-dimensional correlation near-infrared spectroscopy and principal component analysis of the structures of methanol and ethanol[J]. *Science China Chemistry*, 2010, 53(5): 1155–1160.
- [11] Varnali T. Associated species of dimethylsulfoxide: Semiempirical modeling[J]. *Structural Chemistry*, 1996, 7(2): 111–118.
- [12] Henrici-Olivé G, Olivé S. Molecular interactions and macroscopic properties of polyacrylonitrile and model substances[M]. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1979: 123–152.
- [13] Li Q Z, Wu G S, Yu Z W. The role of methyl groups in the formation of hydrogen bond in DMSO-methanol mixtures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(5): 1438–1439.

Evolution of the interactions between components during the coagulation of polyacrylonitrile solution

HUA Lu ZHANG Qi WANG ZhongZe LI Ting XU LiangHua

(National Carbon Fiber Engineering Technology Research Center, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The coagulation of polyacrylonitrile (PAN) solution in dimethyl sulfoxide (DMSO) by ethylene glycol (EG) has been studied by attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR FT-IR) spectroscopy. The spectra were treated by a two-dimensional correlation analysis method to resolve the overlapping bands and determine the relationships between specific bands. The evolution of intramolecular interactions and interactions in the PAN-DMSO-EG mixture can explain the mechanism of coagulation in molecular terms. The results showed that DMSO aggregates which exist in the PAN solution and interact with —CN moieties, became more weakly bound after addition of EG and diffusion began. DMSO was gradually expelled from the inner polymer chains as the process proceeded. Solidification eventually took place when PAN chains began to aggregate together via the interaction between —CN groups.

Key words: polyacrylonitrile; coagulation; interaction