

PAN 溶液极性对相分离后聚合物晶态结构的影响

崔东旭 王 蔚 张 校 徐樑华*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 利用紫外光谱、流变、XRD 等分析方法,研究了溶液极性对 PAN 晶态结构形成的影响。研究结果发现, PAN 溶液中溶剂的极性能够通过影响溶液中 PAN 分子链的存在状态,导致相分离后聚合物晶态结构产生差异。随着溶剂极性的增大,溶剂分子与 PAN 大分子链间的相互作用力增强,溶液特性黏度、表观黏度等依次增大, PAN 分子链段逐渐舒展,在相同凝固条件下得到的聚合物结晶度逐渐减小,晶粒尺寸依次增大。

关键词: 溶液极性;分子链构象;结晶度;晶粒尺寸

中图分类号: TQ342.31

引 言

现今研究者们普遍认为优质的 PAN 原丝是制备高性能碳纤维的关键,而原丝的结构最早形成于凝固成形阶段,因此该阶段成为了决定最终碳纤维性能的关键步骤之一^[1]。PAN 溶液性质或凝固外场条件不同,都会影响凝固相分离过程,最终导致所得的聚合物无论是在形貌结构上,还是晶态结构上都存在着较大的差异^[2-5]。而 PAN 的晶态结构对纤维后续的牵伸及原丝的热处理过程都有很大程度的影响^[6],因此从源头探究 PAN 晶态结构的形成机理对制备高性能的碳纤维意义重大。

在凝固相分离过程中,凝固浴条件主要影响双扩散过程,对聚合物结构形成起到间接影响作用,而溶液性质则能够改变分子链的运动状态,直接影响晶态结构的产生与演变。其中溶液极性能够影响溶液中各体系间的相互作用力,决定着溶液的性质。因此本文从溶液极性的角度出发,对 PAN 晶态结构的演变规律进行研究,有望深化 PAN 晶态结构的形成机理及丰富现有的调控手段。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

PAN 共聚粉料,三元共聚单体分别为丙烯腈、

衣康酸和丙烯酸甲酯,吉林化纤厂生产,黏均分子量为 7.4×10^4 g/mol,充分干燥后使用。

二甲基乙酰胺(DMAC),二甲基亚砜(DMSO),环丁砜,皆为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 测试与表征

1.2.1 紫外光谱分析

取适量干燥后的 PAN 粉料分别与二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、环丁砜配置成质量分数 0.1% 的稀溶液,以所用溶剂为对比试样,采用日本岛津 UV-2450 型紫外光谱仪分别进行紫外光谱测试,扫描速度 1000 nm/min,波长梯度 0.5 nm。

1.2.2 流变测试

选取 3 种溶剂分别配置成质量分数 15% 的 PAN 溶液,采用奥地利安东帕有限公司(Anton Paar GmbH)生产的 physica MCR101 型流变仪进行流变分析,分别测得剪切-黏度曲线(温度 60 °C),以及温度-黏度曲线。

1.2.3 特性黏度表征

选用毛细管直径为 1.5 mm 的乌式黏度计,分别测出 3 种纯溶剂的流出时间 t_0 ,然后测定每个不同质量浓度(1 g/L ~ 4 g/L)的样品在黏度计中的平均流出时间 t 。利用公式(1)及公式(2)计算出每种溶液的特性黏度。

$$\eta_r = t/t_0 \quad \eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (1)$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_{sp}}{c} = [\eta] \quad (2)$$

其中, η_r 为相对黏度; η_{sp} 为增比黏度; $[\eta]$ 为特性黏度, dL/g。

收稿日期: 2015-04-27

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

<http://www.journal.buct.edu.cn>

1.2.4 XRD 分析

将 3 种溶剂与 PAN 粉料配置成质量分数 15% 的溶液,加热到 60 ℃,使用涂膜器得到 100 μm 厚度均匀的薄膜,放入 30 ℃ 去离子水中凝固成薄膜样品。将薄膜均匀地平铺在样品架上,利用荷兰帕纳科公司的 X Pert PRO 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析。扫描区间 10° ~ 50°,扫描速率 0.089 (°)/s。利用分峰软件,经公式(3)、(4)计算纤维的结晶度及晶粒尺寸^[7]。

$$f_A^c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\%$$

(3)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(4)

其中, A_c 为结晶峰面积; A_a 为非晶峰面积; k 为常数; λ 为 X 射线波长; β 为衍射峰半高宽; θ 为衍射角。

2 结果与讨论

2.1 溶液极性对 PAN 溶液性质的影响

为了确保单一变量,本文选用相同的 PAN 粉料配制溶液,因此 PAN 溶液的极性就取决于所选用溶剂的极性。选取 3 种 PAN 的良溶剂,通过溶剂的偶极矩来表征溶剂的极性大小。以二甲基乙酰胺的极性为 1,通过所用溶剂的偶极矩与 DMAC 的偶极矩之比来表示各溶剂的极性参数^[8],表征所配置溶液的极性大小。

通过表 1 可以看出溶液的极性大小按照二甲基乙酰胺、二甲基亚砷和环丁砜的顺序依次增大。它们均能溶解 PAN,但溶解环境不同必然导致溶解状态存在一定差异,从而高分子链在溶液中的状态以及高分子溶液的性质均不同。

表 1 各溶剂极性参数

Table 1 Polarity parameters of different solvents

溶剂	偶极矩 $u \times 10^{-30} / \text{C} \cdot \text{m}$	极性参数
二甲基乙酰胺	12.41	1
二甲基亚砷	13.34	1.07
环丁砜	16.04	2.61

特性黏度能反映分子链在溶液中的流体力学体积,与聚合物分子结构、相对质量和形态有关。当溶液体系及温度确定后,其特性黏度值取决于聚合物的分子量。而对相同分子量的聚合物则可以通过比较其特性黏度值的大小来判断高分子链在溶液中的存在状态。

利用乌式黏度计分别测得不同浓度 3 种溶液的比浓黏度,根据公式(2)推算出不同极性 PAN 溶液的特性黏度值,如表 2 所示。从表中可以看出,随着溶液极性的增大,其特性黏度值越大,流体力学体积增大,说明分子链越舒展。因此,PAN 在环丁砜溶剂中极性最大,具有最伸展的状态,如图 1 所示。

表 2 不同溶剂所得溶液的特性黏度值

Table 2 The intrinsic viscosity of different solutions

溶液体系	极性参数	特性黏度/ $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$
PAN/二甲基乙酰胺	1	2.23
PAN/二甲基亚砷	1.07	2.32
PAN/环丁砜	2.61	2.61

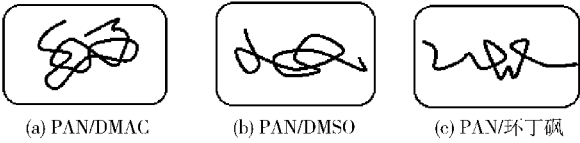


图 1 不同溶液体系中 PAN 分子链构象

Fig. 1 PAN molecular chain conformation in the different solution systems

究其原因,PAN 在溶解过程中,溶剂分子先渗透进聚合物中,与高分子链间发生相互作用,此作用力大于分子链间相互作用力,高分子链段开始溶胀最后溶解,因此可认为不同极性溶液中分子链的存在状态不同是由于溶剂分子与 PAN 分子链间的相互作用力不同而导致的。将 3 种不同极性的溶液进行紫外光谱分析,结果如图 2 所示。3 种溶液体系的吸收谱图均含有一个大的吸收峰,此峰代表 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 的 $n \rightarrow \pi$ 跃迁,具体见表 3。随着 PAN 溶液极性的增强,其最大吸收峰位置从波长为 252 nm 增大到 274 nm,最大吸光度从 0.472 变为 0.543。这是由于 PAN 大分子链上的 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 为发色基团,其紫外吸收波长在 160 nm 左右,但 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 具有强极性,可作为电子受体,而有机溶剂二甲基乙酰胺、二甲基亚砷和环丁砜可作为电子给体,它们之间能产生偶极-偶极相互作用,使得 PAN 溶液紫外吸收波长红移至 200 ~ 400 nm 左右。由于溶剂与聚合物分子之间的溶剂化作用和质子效应不同,使得溶液紫外光谱吸收峰峰形及位置发生变化。吸收峰变强及产生红移说明,PAN 大分子与二甲基乙酰胺、二甲基亚砷和环丁砜的作用力依次增强,溶解能力逐渐增大,使得 PAN 分子链逐渐舒展。

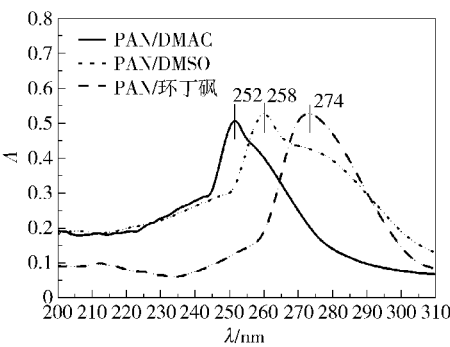


图 2 不同溶剂所得溶液紫外光谱图

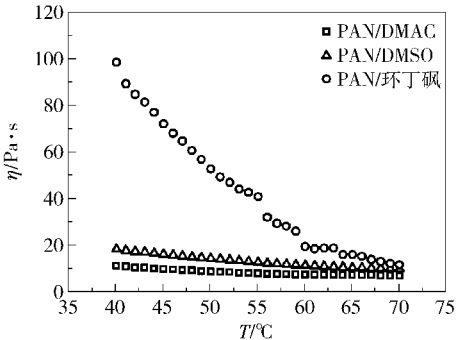
Fig. 2 UV spectra of different solutions

表 3 不同极性溶液的紫外吸收特征值

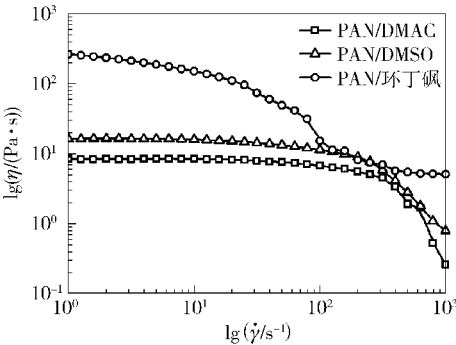
Table 3 Characteristic values of UV absorption of different solutions

溶液体系	最大吸收峰波长/nm	最大吸光度 A
PAN/二甲基乙酰胺	252	0.472
PAN/二甲基亚砜	258	0.538
PAN/环丁砜	274	0.543

溶剂极性对溶液性质的影响不仅体现在稀溶液中,它同样也会传递到浓溶液体系中。图 3 所示为不同极性溶液体系的黏度-温度曲线和黏度-剪切



(a) 黏度-温度曲线($\dot{\gamma}=50\text{ s}^{-1}$)



(b) 黏度-剪切曲线($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

图 3 不同溶剂所得溶液的流变曲线

Fig. 3 Rheological diagram of the different PAN solutions

曲线(温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$)。由不同溶液体系的黏度-温度曲线可以看出,聚丙烯腈/环丁砜溶液体系的黏度在各个温度下均高于其他两种溶液体系。这说明在环丁砜溶剂中 PAN 大分子链间的缠结程度较大,在较高剪切力作用下,环丁砜体系黏度下降平缓,外场剪切力主要起到改变分子链构象的作用。将 $\lg\eta$ 对 $1/T$ 作图,得到结果如图 4 所示。可以发现随着溶液极性的增大,其黏度随温度的变化率较大,说明该溶液体系对温度较敏感,黏流活化能较大,分子链周围自由体积较小,向周围移动所需能量较高;进一步说明溶剂分子与 PAN 大分子链间相互作用力大,对 PAN 大分子链的束缚作用较强,大分子链不易运动。根据不同溶液体系的黏度-剪切曲线(温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$)可知,其变化规律与黏度-温度曲线相同,且剪切变稀现象按照二甲基乙酰胺、二甲基亚砜和环丁砜的顺序越来越明显。这种现象产生的原因是由于分子链的舒展导致的,这说明在浓溶液状态下,PAN 大分子链在溶液中的构象随所用溶液极性的增强逐渐舒展,与稀溶液中影响效果相同。

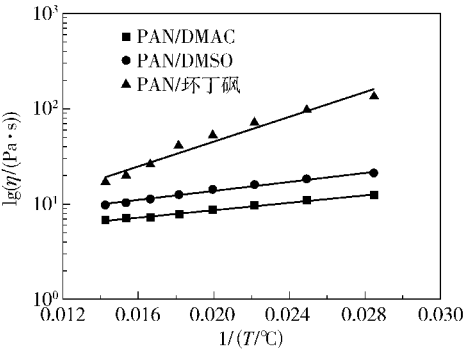


图 4 不同极性溶液 $\lg\eta$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig. 4 Plot of $\lg\eta$ versus $1/T$ for the different PAN solutions

2.2 PAN 溶液极性对凝固相分离行为的影响

图 5 为不同溶液体系发生相分离时所消耗的凝固剂量。从图中可以看出,溶液极性越大,相分离时所需凝固剂的量也越大,说明随着溶液极性的增大,聚合物越不容易凝固。同时,随着 PAN 溶液浓度的增大,这种增大的趋势在逐渐减小,这说明溶液中 PAN 的含量越大,溶液就越不稳定。

根据 Boom 等^[9]提出的线性浊点关系(LCP),得到各溶液体系的三元相图(图 6)。从图中可以发现,溶液浊点曲线的位置按照二甲基乙酰胺、二甲基亚砜和环丁砜的顺序依次向 PAN-H₂O 轴靠近,临界点也向 PAN-H₂O 轴靠近,体系的均相

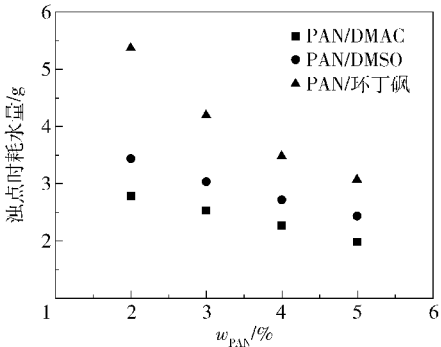


图 5 不同极性溶液相分离时消耗的水量

Fig. 5 The consumption of water in the phase separation of solutions with different polarity

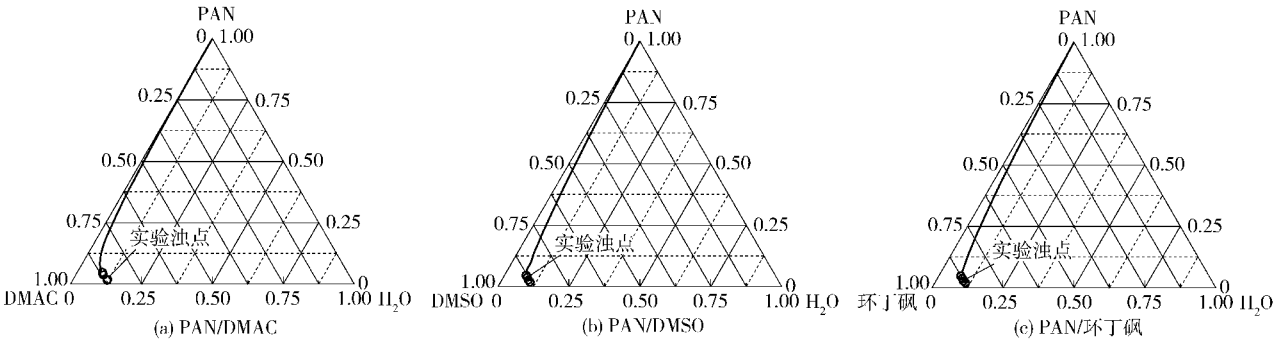


图 6 PAN 溶液体系三元相图

Fig. 6 Ternary phase diagrams for the PAN system

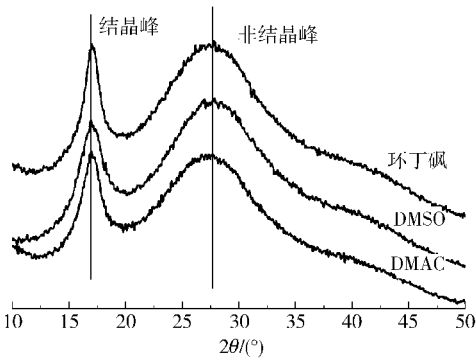


图 7 不同溶液体系所得薄膜的 XRD 曲线

Fig. 7 XRD patterns of materials obtained from the different PAN solutions

表 4 不同溶液体系所得薄膜的结晶结构参数

Table 4 Crystallinity and crystal size of crystals obtained from different solutions

溶液体系	结晶度/%	晶粒尺寸/nm
PAN/二甲基乙酰胺	27.26	2.83
PAN/二甲基亚砜	26.74	2.85
PAN/环丁砜	24.48	3.75

区区域扩大,说明随着溶剂极性的增大,PAN 与溶剂间有更好的相容性,体系更加稳定。同时,也说明即使初始溶液组成相同(即凝固起始点相同),不同性质的 PAN 溶液在相同凝固条件下发生相分离的时间和组成也不同,最终得到的聚合物结构必然存在差异。

2.3 PAN溶液极性对相分离后聚合物晶态结构的影响

对不同溶液体系下所得聚合物薄膜进行 XRD 光谱分析,所得结果如图 7 所示。光谱图中均存在两个衍射峰,其中 17°附近的尖峰代表结晶区域,27°附近的大弥散峰代表非晶区域。根据公式(3)计算出各自的结晶度及晶粒尺寸,数据见表 4。

从表 4 中可以发现,随着溶液体系中所用溶剂极性的逐渐增大,所得聚合物的结晶度减小,晶粒尺寸增大。产生这种差异的原因是由于 PAN 分子链在不同溶剂中的运动状态不同,导致其凝固行为产生差异,最终表现为聚合物结构不同。溶液极性越大,溶剂分子与 PAN 大分子链间的相互作用力越大,对分子链的束缚力越大,使得结晶初期分子链难以参与到成核过程中,形成的初级晶核较少,在相同的凝固时间内,所得到聚合物结晶度越小。同时,由于溶剂极性越大,PAN 分子链在溶液中存在较伸展的构象,在晶核成长过程中,会有尺寸更大的链段排入晶核中,因此所得到聚合物的晶粒尺寸越大(图 8)。这说明 PAN 溶液的极性能够影响最终聚合物的结构,可通过改变所用溶剂的极性大小来控制溶液的性质,最终得到期望的聚合物结构。

3 结论

(1) 溶剂的极性影响 PAN 溶液的性质。溶剂的极性越强,溶剂分子与 PAN 分子链段间作用力越大,分子链受到的束缚越强,相应 PAN 溶液的特性

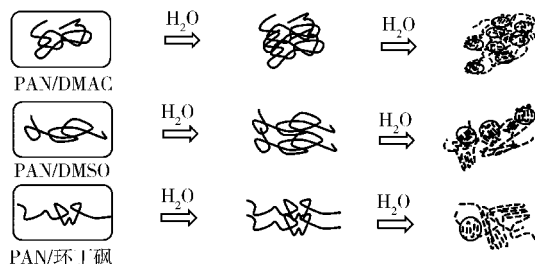


图 8 3 种不同溶剂所得溶液凝固成型示意图

Fig.8 Schematic illustration of the formation of crystalline structures from the different PAN solutions

黏度值越大,分子链在溶液中具有越舒展的构象。

(2) PAN 溶液的极性不同,导致聚合物结晶条件发生改变,凝固相分离行为不同,最终表现为晶态结构间的差异。即 PAN 溶液极性越大,所得聚合物的结晶度越小,晶粒尺寸越大。

参考文献:

- [1] Zhang W X, Liu J, Wu G. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers[J]. Carbon, 2003, 41: 2805-2812.
- [2] Xu Q, Xu L H, Cao W Y, et al. A study on the orientation structure and mechanical properties of polyacrylonitrile precursors[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2005, 16: 642-645.
- [3] Sobhanipour P, Cheraghi R, Volinsky A A. Thermoporometry study of coagulation bath temperature effect on polyacrylonitrile fibers morphology[J]. Thermochimica Acta, 2011, 518: 101-106.

- [4] 李常清, 蓝雁, 徐樑华. 凝固条件对 PAN 初生纤维微结构的影响[J]. 合成纤维工业, 2008, 31(4): 22-24.
- Li C Q, Lan Y, Xu L H. Effect of coagulation conditions on microstructure of as-spun PAN fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2008, 31(4): 22-24. (in Chinese)
- [5] 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.
- [6] 李常清, 杨策宇, 肖阳, 等. 晶态结构对聚丙烯腈(PAN)原丝预氧化反应的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(4): 86-88.
- Li C Q, Yang C Y, Xiao Y, et al. Effect of crystal structures on pre-oxidation of PAN precursor[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(4): 86-88. (in Chinese)
- [7] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- Jin R G, Hua Y Q. Polymer physics[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2010. (in Chinese)
- [8] 程能林. 溶剂手册[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- Cheng N L. Solvent handbook[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. (in Chinese)
- [9] Boom R M, van den Boomgaard T, van den Berg J W A, et al. Linearized cloudpoint curve correlation for ternary systems consisting of one polymer, one solvent and one non-solvent[J]. Polymer, 1993, 34(11): 2348-2356.

Effect of the polarity of polyacrylonitrile (PAN) solution on its crystallinity structure after phase separation

CUI DongXu WANG Wei ZHANG Xiao XU LiangHua*

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The formation of crystalline polyacrylonitrile (PAN) materials is directly influenced by the properties of the precursor PAN solution. In particular, the polarity of the solution can influence the interaction between the various components of the system, and determine the properties of the solution. We have studied the effect of the polarity of PAN solution on the crystallinity of PAN by using UV spectroscopy, rheological measurements, XRD and other analysis methods. The results indicate that the polarity of the solvent can affect the PAN molecular chain conformation, and determine the crystallinity of PAN after phase separation. With increasing polarity of the PAN solutions, the intermolecular forces between solvent and PAN molecules increase, and the intrinsic viscosity $[\eta]$, apparent viscosity and other parameters of the solution all increased, resulting in the PAN molecular chain being gradually stretched. Higher polarities of PAN solution result in a lower crystallinity and larger crystal size under the same coagulation bath conditions.

Key words: solution polarity; conformation of molecular chain; crystallinity; crystal size

<http://www.journal.buct.edu.cn>