

不同分子量聚丙烯腈的制备及其高压静电纺丝研究

余 阳*, 陈泉源, 周美华

(东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘要:采用 DMSO/H₂O 混合溶剂法制备了 5 种不同分子量的 PAN, 并以 PAN 为原料, DMF 为溶剂, 配成纺丝溶液, 通过高压静电纺丝技术制备超细纤维毡(UFFM)。研究表明, 相同单体组成和浓度、相同反应条件下, 通过聚合制备 PAN, 随着混合溶剂中水含量的增加, 生成的 PAN 粘均分子量相应增加, 其转化率也增加。聚合所得的不同分子量 PAN 的热重分析显示, 随着 PAN 分子量的增加, 热重曲线的剧烈失重区会越来越明显, 剧烈失重区的失重率也呈增加的趋势; 高压静电纺丝研究发现, PAN-4 和 PAN-5 纺丝溶液由于分子量过高而不可纺; 另外, 研究还发现, 较高的纺丝电压有利于纤维直径的减小, 但相应的纺丝稳定性减小, 导致纤维直径分布的离散度增加。

关键词:聚丙烯腈; 高压静电纺丝; 超细纤维毡; 聚合; 热重

前言

静电纺丝是一种利用高静电压为驱动力产生纳米纤维的方法。静电纺丝过程中带电荷的高分子溶液或熔体在静电场中流动与变形, 然后经溶剂蒸发或熔体冷却而固化得到超细纤维毡, 超细纤维毡经过预氧化、碳化热处理可制备超细碳纤维毡。

图 1 为静电纺丝技术的设备简图。它主要包括 3 部分: 高压装置、喷丝装置和收集装置。其中, 高压装置提供高压直流电; 喷丝装置为一个注射管, 用来盛放纺丝溶液, 它连有一个金属针制成的喷丝嘴, 纺丝溶液就是通过这些喷出从而形成纳米纤维; 收集装置一般为接地的金属板, 它们的形式多种多样, 因而收集到的纤维的排列形式也就各有不同。

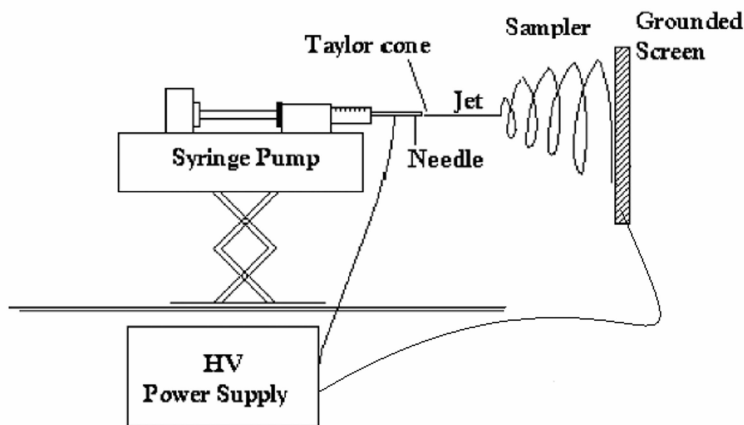


图 1 高压静电纺丝示意图

Figure 1 Schematic diagram of the electrospinning process

静电纺丝过程中, 静电压与溶液浓度对形成纤维直径与形态有很大影响, 并且纺丝电压、接收距离、溶液粘度、溶液表面张力、电导率等对纺丝效果也有很大的影响。

收稿: 2011-04-24; 修回: 2011-10-13;

基金项目: 上海市重点学科建设项目(B604);

作者简介: 余阳(1977-), 男, 江西永修人, 工学博士; 工程师; 主要从事环境材料研究; E-mail: yuyang@dhu.edu.cn.

Haghi 等研究发现,要生成静电纺纤维,纺丝溶液有最小浓度范围要求,如果浓度过低将导致溶液粘度过小而产生珠丝现象;纺丝溶液的粘度越大则电纺纤维的直径越大;溶液表面张力对电纺纤维的形成非常关键,溶液表面张力越小,则静电纺所需的纺丝电压越小;另外,电纺电压对电纺纤维直径有影响,电压越大,直径越小^[1]。

Deitzel 等认为,静电纺丝过程中,纺丝溶液的表面张力和粘度对是否能形成连续纤维起到了关键性作用^[2]。

Gupta 等通过聚合制备了不同分子量的聚甲基丙烯酸甲酯,以研究纺丝液中聚合物分子量大小对高压静电纺丝的影响。研究发现,随着分子量增加,珠丝数目减少。他们指出,高分子量并不是制备静电纺纳米纤维的必要条件,只要溶液中分子间缠绕作用力足够,低聚物也能制备出电纺纤维^[3]。

Hayati 等研究表明,高电导率溶液在高电压条件下静电纺丝效果非常不稳定,电导率越高,电纺纤维平均直径越小,喷丝半径越小^[4]。

Zong 等通过在静电纺丝溶液中加入不同的盐溶液,如 KH_2PO_4 、 NaH_2PO_4 、 NaCl 的方法来改变电导率从而得到了更小直径的电纺纤维^[5]。

Geng 等研究了纺丝距离对纤维直径和形态的影响,他们发现,纺丝距离过远或过近都有可能产生珠丝出现^[6]。

Yördem 等研究了不同电纺参数对制备聚丙烯腈电纺纤维的影响,他们发现溶液浓度、电纺电压、纺丝距离对纤维直径有明显的影响^[7]。

本文采用 DMSO/ H_2O 混合溶剂法制备不同分子量聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN),并以 PAN 为原料,利用高压静电纺丝技术制备超细纤维毡,考察 PAN 分子量大小对高压静电纺丝效果的影响。

1 实验

1.1 PAN 制备

1.1.1 试剂与仪器

试剂:丙烯腈(AN,上海华东试剂工业供销公司,化学纯,在 $76\sim 78^\circ\text{C}$ 下经常压蒸馏除去阻聚剂,放入冰箱冷藏储存备用);衣康酸(IA,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);偶氮二异丁腈(AIBN,分析纯,上海试剂四赫维化工有限公司);二甲亚砜(DMSO,分析纯,上海波尔化学试剂有限公司);丙酮(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯,上海波尔化学试剂有限公司)、纯水(自制)。

仪器:高温鼓风干燥箱(BPG-9200A,上海双前医疗器械有限公司);电动搅拌机(7312-1型,上海标本模型厂);超级恒温器(501型,上海实验仪器厂)。

1.1.2 PAN 制备条件和过程

目前,聚丙烯腈的有机溶剂一步法工艺路线中,采用的溶剂主要有二甲基甲酰胺(DMF)和二甲亚砜(DMSO)。张旺玺等研究发现,相比于在 DMF 中的聚合,丙烯腈(AN)在 DMSO 中的聚合转化率和生成聚合物的分子量都较高,而且 DMSO 中聚合得到的原液可纺性较好。其原因可能是由于活性链向 DMSO 的链转移常数要低于向 DMF 的链转移常数的缘故^[8]。另外,如果采用丙烯腈与衣康酸在 DMSO/ H_2O 体系中共聚,通过调整 DMSO/ H_2O 配比,可改变反应的机理,调节聚合物的粘度相对分子质量。Zhang 等实验研究发现,提高反应介质中水含量可明显提高聚合物的粘度分子质量,制得的聚丙烯腈原丝机械强度较高,而且该原丝制备出的碳纤维机械强度也较高^[9]。

鉴于采用溶液聚合的方法来合成聚丙烯腈,溶剂链转移反应常数大,聚合物相对分子质量难以提高。本研究采用 DMSO/ H_2O 混合溶剂法制备高分子量的聚丙烯腈。由于纯聚丙烯腈原丝大分子链上带有很多强极性的-CN 基团,能与相邻大分子上的 H 形成氢键导致共聚物作用力强,从而使制成的纤维发脆,缺乏柔韧性。因此,在聚合单体中加入了第二单体 IA,这可以改变 PAN 大分子侧基的结构,增加其结构和构象的不规则性^[10]。

研究中将 DMSO 和 H₂O 混合溶剂的质量配比设定为 90:10、80:20、70:30、60:40、50:50,聚合反应溶液质量 200g,聚合反应温度控制为 60℃,引发剂(AIBN)质量是总单体质量的 1.5%,单体 AN 和 IA 质量比为 98.5:1.5,溶液中总单体的质量分数为 18%。

聚合过程中,将混合溶剂、单体与 AIBN 加入到 500mL 三颈瓶中,三颈瓶放入恒温的油浴锅中加热,并保持 60℃,聚合溶液用磁力搅拌器搅拌,并通高纯氮气保护。聚合 4h 后,将生成的白色固态物分别用丙酮、热水进行冲洗、过滤、脱单,最后进行真空干燥、研磨,得到白色聚合物 PAN 粉末。

1.1.3 转化率的测定

混合溶剂法得到的 PAN 是沉淀物,将聚合后的混合物与丙酮搅拌浸洗一次,然后用 80℃ 热水搅拌浸洗两次,以除去尚未反应的 AN、IA 和 DMSO,然后将 PAN 干燥称量,得到的质量除以加入的总单体质量,得到转化率。

1.1.4 粘均分子量的确定

聚合物粘均分子质量 M_v 的测定采用乌氏粘度计法。即以 DMF 为溶剂,在 (25±0.5)℃ 恒温水浴中测定高聚物特性粘度 $[\eta]$,采用公式 $[\eta]=3.920 \times 10^{-2} M_v^{0.750}$ 求出聚合物粘均分子质量^[11]。

1.2 高压静电纺丝

1.2.1 仪器

直流高电压发生器(BGG,北京机电院);单通道微量注射泵(YC-74900-05,美国 ColeParmer 公司);电导率仪(DDSJ-308A 型,上海雷磁仪器厂);粘度计(Brookfield DV-I+,美国 brookfield 公司);热重分析仪(WRT-2P,北京恒久科学仪器厂);扫描电镜(JSM-5600LV,日本 JEOL 公司)。

1.2.2 纺丝溶液的配制

高压静电纺丝液配制方法:使用电磁搅拌器,在 55℃、60r/min 转速的条件下分别将不同粘均分子量的 PAN 溶解在不同质量 DMF 中,室温下持续搅拌 24h,以使溶液均一。

1.2.3 高压静电纺丝

本研究所用的电纺装置由三部分组成(见图 1),分别是高压电源、由推动泵推动的带针头的吸液管、金属接受屏。纺丝时,被挤出针头的纺丝原液在高压作用下产生射流,溶液射流在飞到具有金属表面的接受屏前,纺丝原液溶剂挥发,在接受屏上得到纵横交错的微细 PAN 超细纤维毡。

纺丝在室温 26~27℃,相对湿度 60% 条件下进行,纺丝原液放入配备 0.8mm 直径针头的针管中,针头距收集屏表面距离 18cm,使用推动泵以 2.0mL/h 的速度挤出纺丝原液。实验根据实际喷丝效果控制在合适纺丝电压,其中 PAN-1、PAN-2、PAN-3 纺丝溶液的纺丝电压分别控制在 18kV、13.5kV、12.5kV。

2 结果与讨论

2.1 聚合介质对比对转化率和分子量的影响

聚合实验结果见表 1。丙烯腈的共聚要经历链引发、链增长、链终止和链转移等多步反应,过程复杂,而且,本实验中采用了水和 DMSO 的混合溶剂,这就使得反应机理更加复杂。

表 1 PAN 的粘均分子量和转化率

Table 1 The results of PAN polymerization

序号	DMSO/H ₂ O/(W/W)	衣康酸质量分数/(%)	PAN 粘均分子量/(10 ⁴)	转化率/(%)
PAN-1	90:10	1.5	9.2	51
PAN-2	80:20	1.5	16.6	53
PAN-3	70:30	1.5	21.7	55
PAN-4	60:40	1.5	37.9	55
PAN-5	50:50	1.5	41.3	58

从图 2 可以看出,丙烯腈与衣康酸共聚生成聚合物的粘均分子量随着反应溶剂介质中的水含量的增加而

增加,其转化率虽然变化不大,但也随水含量的增加而有增加的趋势。究其原因,应该与水在混合溶剂中的含量有关。 H_2O 相对于 DMSO 具有较低的链转移常数,当聚合体系中的 $H_2O/DMSO$ 比例增加时,增长链更容易向溶质转移,使聚合度增加,即平均分子量增加。而且,自由基向溶质转移的速率增大,这会大大增加聚合的速率,从而增加单体的转化率^[12]。另外 DMSO 也是强的质子供体,与增长反应的聚合物自由基容易形成供体-受体络合物,这将会导致链增长反应减慢,一定程度上也能影响分子量的增加和转化率的提高^[13]。

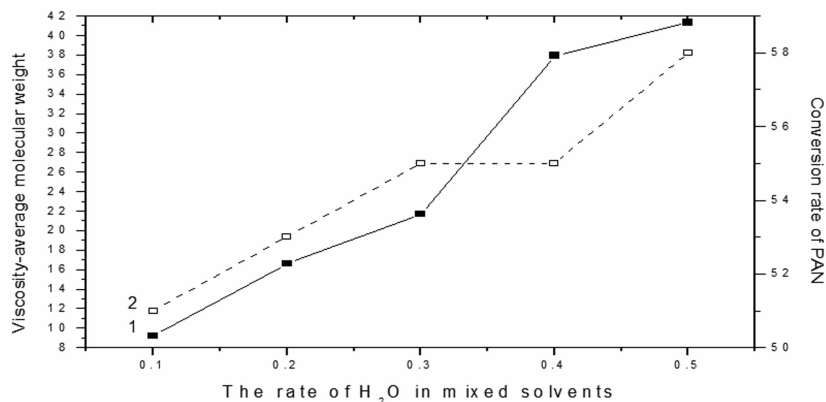


图 2 混合溶剂法 PAN 粘均分子量和转化率(1 为粘均分子量、2 为转化率)

Figure 2 Viscosity average molecular weight and conversion rates of PAN

(1- viscosity average molecular weights, 2- conversion rates)

2.2 PAN 空气氛围的热重(Thermogravimetric Analysis, TG)分析

当 PAN 在空气中或惰性气氛中进行热稳定化处理会发生失重现象,但热稳定失重过程中发生的具体物理化学变化的原因和机理目前仍然有许多争论^[14]。为了探求制备的 PAN 在空气氛围里的受热特点,并为预氧化的温度设定提供参考,在对超细纤维毡进行预氧化处理前,研究中对 PAN 进行了空气氛围中的热重分析。其中,热重分析仪升温速率: $20^{\circ}C/min$; 空气流量 $80 mL/min$ 。PAN 空气氛围内的失重(TG)曲线见图 3。

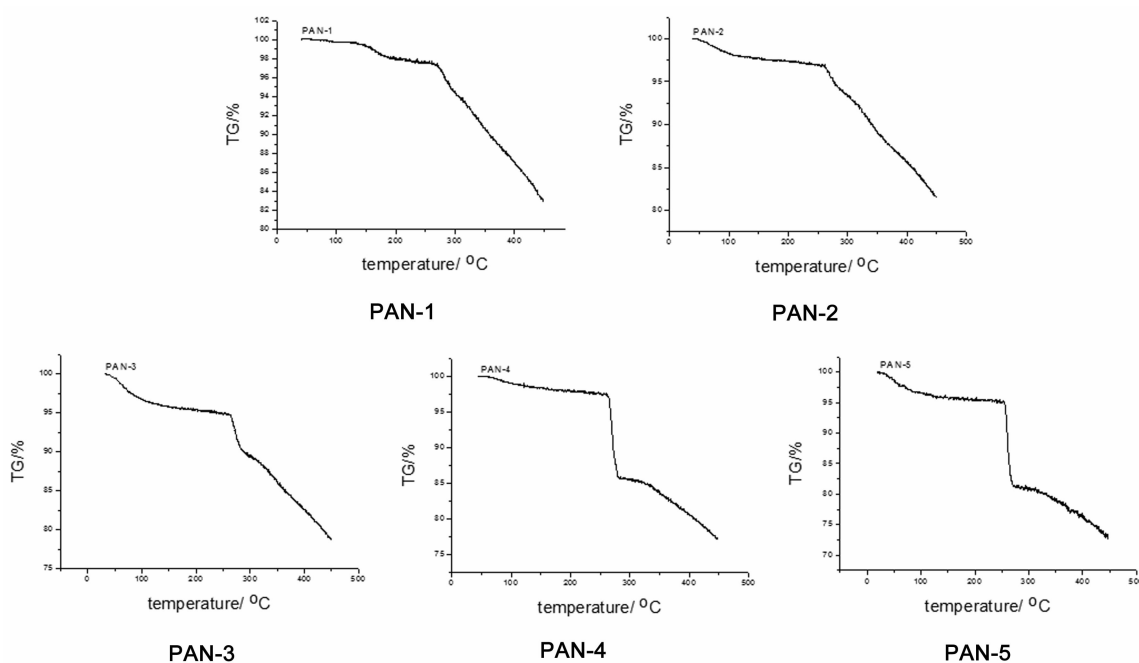


图 3 PAN 空气氛围内的失重(TG)曲线

Figure 3 TG curve of PAN in air

PAN 在热处理过程中,伴随分子内环化或分子间交联以及氧化、脱氢等反应的进行,会释放出 H_2 、HCN、 CH_4 、CO 和 CO_2 等小分子气体,没有环化或交联的大分子链会发生热裂解,其产物也以小分子的形式逸出。另外,氰基环化放出的热量会使已形成的梯形结构的末端氨基以 NH_3 的形式脱除^[15]。小分子挥发物的逸出使原丝失重,失重率随温度的变化能够反映出不同阶段的化学反应程度。一般按照曲线斜率的不同,可以将 TG 曲线分为三部分,即微量失重区、剧烈失重区和缓慢失重区,不同区反映出热反应的程度和速率是不同的。一般在微量失重区几乎没有热分解反应发生, TG 曲线的倾斜主要是由于样品在放置过程中吸潮,加热时水分蒸发造成的;在剧烈失重区出现了剧烈失重,这说明 PAN 分子内环化或分子间交联以及氧化、脱氢等反应正在进行,并导致分解。剧烈失重后进入缓慢失重区,其失重率也较大,此时氧化分解占主导地位。通过图 2-3 热重曲线可发现: PAN-1 和 PAN-2 失重曲线的剧烈失重区并不明显, PAN-1 在 267°C 左右由微量失重区直接进入缓慢失重区, PAN-2 在 271°C 左右直接由微量失重区直接进入缓慢失重区;而 PAN-3、PAN-4、PAN-5 失重曲线在 $267^\circ\text{C} \sim 275^\circ\text{C}$ 温度范围内都有比较明显的剧烈失重区,表明在对应的温度发生了剧烈的分子内环化或分子间交联以及氧化、脱氢等反应等化学反应。另外, PAN-4、PAN-5 剧烈失重区的失重率相对于 PAN-3 明显较大。

PAN-4、PAN-5 剧烈失重区的失重率相对于 PAN-3 以及 PAN-1、PAN-2 明显大,其原因应该与预氧化过程中环化反应、脱氢反应和氧化反应的剧烈程度有直接关系。预氧化过程非常复杂,具体反应机理需要深入研究,但从本研究的热重分析结果可断定: PAN 分子量大小不同,其预氧化过程化学反应机理也会不同。

2.3 不同分子量 PAN 溶液的可纺性结果分析

纺丝溶液配比和性质见表 2。

表 2 纺丝溶液性质

Table 2 Electrospinning solution properties

序号	PAN 粘均分子量/ (10^4)	溶液质量配比/(%)	溶液温度/ $(^\circ\text{C})$	粘度/(cp)	电导率/ (μS)
PAN-1	9.2	11.8	25.3	1928.7	39.5
PAN-2	16.6	7.5	25.2	1930.0	42.5
PAN-3	21.7	6.2	25.9	1970.6	48.2
PAN-4	37.9	5.2	25.8	1948.6	56.3
PAN-5	41.3	4.7	25.8	1966.1	58.9

静电纺丝过程中电场带电射流运动情况(见图 4)非常复杂,静电纺丝就是在高压作用下在空中变成了更细小的射流并且固化成丝。在靠近喷嘴的部分,外加静电场后,射流产生表面电荷并在电场力的作用下形成 Taylor 锥,细小的射流从锥顶射出并受到一定拉伸,然后射流开始不稳定鞭动,而受到强烈的拉伸,射流直径变细并且固化成纤维。

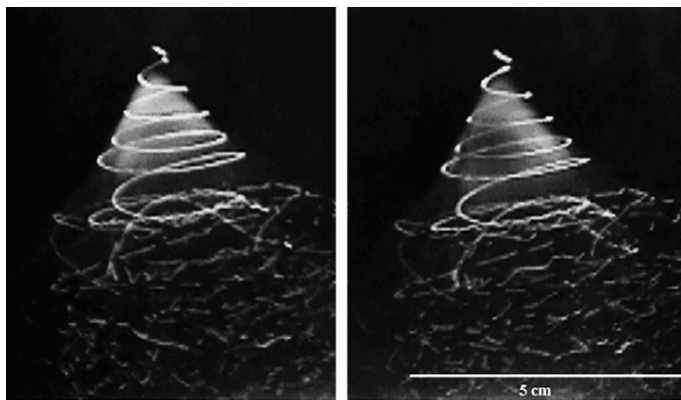


图 4 静电纺丝高速相机立体频闪观测图^[16]

Figure 4 Electrospinning observation photos with three-dimensional high-speed camera

实验中发现, PAN-1、PAN-2、PAN-3 溶液纺丝过程稳定,均能在金属接受屏上得到纤维比较均匀的

超细纤维毡,而且没有“珠丝现象^[17]”产生(见图6)。原料分别采用 PAN-1、PAN-2、PAN-3 所制备出的超细纤维毡(ultra-fine fiber mat,UFFM)分别命名为 UFFM-1、UFFM-2、UFFM-3。UFFM 外观形态见图5。

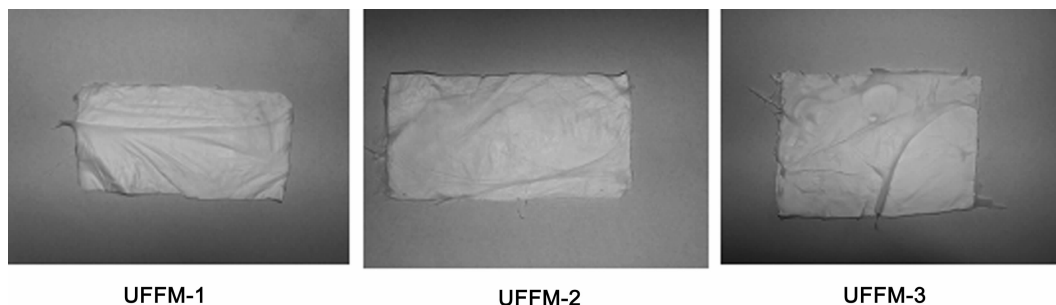


图5 UFFM 外观形态照片

Figure 5 Photograph of UFFM

UFFM-1、UFFM-2、UFFM-3 外观均为白色长方形毡,从整体形态上较难彼此区分。因为设备和纺方法的制约,制备的纤维毡的大小约为 170mm×100mm。需要特别说明的是,目前有许多研究者对高压静电方式装置进行了改进,例如与单喷头静电纺丝机相比,多喷头静电纺丝机制备出的超细纤维毡的大小和超细纤维产量有了较大的提高,而且纺制的超细纤维细度比传统静电纺丝机纺制的小一半^[18]。高压静电方式装置的改进为高压静电纺丝产品的工业化提供了物质保证。

PAN-4 和 PAN-5 溶液在纺丝过程中,喷出的纤维在空中有并丝现象,在接受屏上不能得到整齐的超细纤维。通过调压、改变接受屏和针头之间距离、改变纺丝液浓度、加入氯化锂电解质改变纺丝液电导率等手段仍然无法得到纤维形态良好的超细纤维毡。

溶液静电不可纺的情况一般有两种:一是指由于纺丝液粘度较低,纺丝时喷射出的射流在到达收集屏前断裂成珠滴和少量短纤维段的情形;二是指喷出的纤维在空中有并丝现象,在接受屏上不能得到整齐的纳米纤维的情形。PAN-4 和 PAN-5 不可纺的情形属于后者。

表1不同分子量 PAN 纺丝液溶液粘度、电导率等纺丝关键参数相差并不大,但纺丝结果表明,不同分子量 PAN 可纺性却相差很大。可见 PAN 的可纺性与分子量大小有密切关系。

诺贝尔奖金获得者法国科学家 de Genne 提出了接触浓度(overlap concentration) C^* 的概念,他认为每个孤立的高分子在溶液中都要占据一定的体积,溶液中所有高分子应占体积的加和刚好等于溶液的总浓度时的浓度就是接触浓度 C^* 。此时,溶液中的每一个高分子链正好与其周围的各个高分子链相互接触。 C^* 是稀溶液与亚浓溶液的分界浓度,一般认为在浓度小于 C^* 时高分子链都将以孤立链存在于溶液之中。Gupta 等研究静电纺丝效果同溶液浓度 C 和接触浓度 C^* 的比值关系发现: $C/C^* < 1$ 形成聚合物液滴; $1 < C/C^* < 3$ 形成聚合物液滴和少量珠丝; $3 < C/C^* < 6$ 形成珠丝; $C/C^* > 6$ 则形成整齐的超细纤维^[19]。

接触浓度 C^* 由实验直接测定较困难,但 C^* 与特征粘度的关系符合下列关系式: $C^* \approx 1/[\eta]$,而 $[\eta]$ 可在恒温水浴条件下使用毛细粘度计实验测定^[20]。

采用乌氏粘度计测定的 PAN 特性粘度数据,以及静电纺丝研究中,纺丝液溶液浓度 C 和接触浓度 C^* 的比值见表2~3。从表2~3可以看出,各 PAN 聚合物 35℃条件下在 DMF 中的特性粘度 $[\eta]$ 随编号的增加而增加,所配制纺丝液 C/C^* 的比值数值均大于6。Gupta 等研究认为,“当溶液 $C/C^* > 6$ 可电纺形成整齐的超细(纳米)纤维”,但实际情况是: PAN-1、PAN-2、PAN-3 纺丝溶液可以在接受屏上得到超细纤维;但 PAN-4 和 PAN-5 溶液却不可纺,可见,对于本研究制备的 PAN,其纺丝液 $C/C^* > 6$ 并不是可纺的充分条件。

大量的静电纺丝实践表明,一般纺丝液在环境湿度大的情况下经常出现类似 PAN-4 和 PAN-5 溶液不可纺的情形,其原因是湿度大造成纺丝液中的溶剂在喷丝过程中挥发速度减慢而影响纺丝效果。因

表 3 PAN 纺丝液 C/C* 比值数据表
Table 3 C/C* of PAN Electrospinning solution

编号	$[\eta]^a$ (mL/g)	$C^* \approx 1/[\eta]$ (g/mL)	PAN 溶液接触浓度 C^* (wt%)	PAN 纺丝液浓度 C (wt%)	C/C^*
PAN-1	164.6	0.0061	0.65	11.8	18.2
PAN-2	257.8	0.0039	0.41	7.5	18.3
PAN-3	316.1	0.0032	0.34	6.2	18.2
PAN-4	482.9	0.0021	0.22	5.2	23.6
PAN-5	515.4	0.0019	0.20	4.7	23.5

^a $[\eta]$ 在 35℃ 的 DMF 中测定(35℃ 时的 DMF 密度为 0.94g/mL)。

此,有理由认为 PAN-4 和 PAN-5 溶液不可纺的可能原因是,PAN-4 和 PAN-5 纺丝液浓度较低,纺丝时溶剂量较多而不能及时全部挥发,沾有溶剂的纤维在到达收集屏前相互搭接并丝,从而造成接收屏无法得到形态均匀的超细纤维。但如果增大 PAN-4 和 PAN-5 纺丝液浓度,则会造成纺丝液粘度过大,同样造成不可纺。

需要特别指出的是,随着静电纺丝过程中溶剂的挥发,纺丝溶液中 PAN 分子量越大,则 PAN 大分子缠结作用会更大,当缠结作用大到一定程度则有可能影响静电纺效果。因此,大分子的缠结作用也可能是造成 PAN-4 和 PAN-5 不可纺的重要原因。

2.4 超细纤维毡的扫描电镜表征

UFFM 的扫描电镜图见图 6。

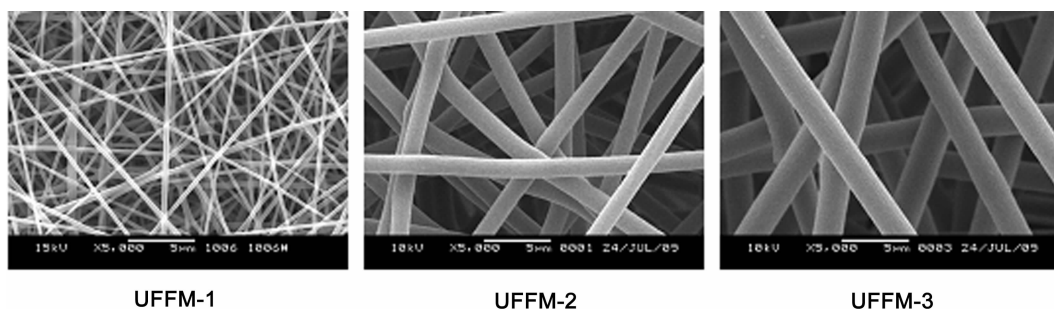


图 6 静电纺超细纤维毡扫描电镜图

Figure 6 SEM of UFFM

由 UFFM 电镜图片,采用 Nano Measurer 图片分析软件随机选择了 10 根超细纤维,通过与电镜图片上被画出的标准长度线段比较的方法来得到超细纤维的直径分布范围和平均直径。具体数据和数据分析见表 4。

由表 4,三种超细纤维毡中,UFFM -1 平均直径最小,但直径离散度(标准差系数)最大;UFFM -3 平均直径最大,但离散度最小。

电纺过程的纺丝电压的大小是影响纺丝过程的一个重要参数。较高的纺丝电压有利于纤维直径的减小。因为随着电压的增大,高分子溶液的喷射细流会受到更大的电场力作用,从而获得更大的加速度而导致射流及形成的纤维受到更大的拉伸应力,促进了纤维的细化^[21]。当电压达到临界值时,由于挤出胀大效应及电场力等的作用使液滴形成 Taylor 锥。Taylor 锥液滴主要受到电场力及溶液表面张力的作用,并在电场力与液滴表面张力的作用下,溶液有伸长变细的趋势,而且这种伸长变细的趋势对电压增加逐渐增大,因此在一定的电压范围内,随着对聚合物溶液施加的电压增大,体系的静电力增大,液滴的分裂能力相应增强,分裂成液滴的尺寸越小,所得纤维的直径趋于减小。由于 PAN-1 纺丝液高压静电纺丝电压最高,因此,其得到的纤维毡纤维平均直径也最小。而且,更高的静电纺电压会使喷出的丝在空中有更大的摆幅,从而影响纺丝的稳定^[22],这也解释了 UFFM 的纤维直径大小离散度较大的原因。

表 4 超细纤维纤维直径统计表
Table 4 Diameter statistics of UFFM

超细纤维毡	UFFM-1	UFFM-2	UFFM-3
纤维直径样本值(nm)	498.01	1301.67	2250.81
	227.27	1336.05	2088.83
	339.38	1468.03	2293.59
	276.81	1555.62	2207.22
	311.30	1441.79	2152.49
	304.16	1409.31	2157.95
	270.97	1379.70	2475.03
	334.24	1493.87	2292.02
	243.24	1316.83	2224.05
	271.20	1468.21	2378.99
纤维平均直径(nm)	307.66	1417.11	2252.10
直径标准差系数	23.49%	5.57%	4.81%

3 结论

(1) DMSO/H₂O 混合溶剂法制备聚丙烯腈,实验结果表明,相同单体组成和浓度、相同反应条件情况下,随着混合溶剂中水含量的增加,生成的 PAN 粘均分子量相应增加,其转化率也增加;

(2) 从图 3 聚合得的不同分子量 PAN 的热重图谱可以看出,随着 PAN 分子量的增加,热重曲线的剧烈失重区会越来越明显,而且剧烈失重区的失重率也呈增加的趋势。热重分析结果可为超细纤维毡的预氧化热处理研究提供参考;

(3) 在所配溶液粘度差不多的条件下,混合溶剂法制备的聚丙烯腈 PAN-1、PAN-2、PAN-3 纺丝溶液静电纺丝可纺,但较高分子量聚丙烯腈 PAN-4 和 PAN-5 配制的纺丝液,却无法通过静电纺丝得到超细纤维。

参考文献:

[1] Haghi A K, Akbari M. Phys Status Solidi, 2007, 204: 1830~1834.

[2] Deitzel J M, Kleinmeyer J, Harris D, Tan N C B. Polymer 2001, 42: 261~272.

[3] Gupta P, Elkins C, Long T E, Wilkes G L. Polymer 2005, 46: 4799~810.

[4] Hayati I, Bailey A I, Tadros T F. J Colloid Interface Sci, 1987, 117: 205~221.

[5] Zong X, Kim K, Fang D, Ran S, Hsiao B S, Chu B. Polymer, 2002, 439: 4403~4412.

[6] Geng X, Kwon O H, Jang J. Biomaterials, 2005, 26: 5427~5432.

[7] YÖrdem O S, Papila M, Menciloglu Y Z. Mater Des, 2008, 29: 34~44.

[8] 张旺玺. 山东工业大学学报, 1998, 28(5): 401~406.

[9] Zhang W X. Chin Synthetic Fiber Ind, 2005, 28(2): 38~39.

[10] Chang S H. J Appl Polym Sci, 1994, 54: 405~407.

[11] 郑昌仁编. 高聚物分子量及其分布. 北京: 化学工业出版社, 1986. 7.

[12] 张旺玺, 李木森, 徐忠波, 王艳芝, 王成国. 高分子学报, 2003(1): 83~87.

[13] Pushpa B, Sreekumar T V, Kushal S. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 1640~1652.

[14] Wang S, Chen Z H., Ma W J, Ma Q S. Ceramics Int, 2006(32): 291~295.

[15] 贺福. 碳纤维及其应用技术. 北京: 化学工业出版社, 2004: 68~69.

[16] Reneker D H, Yarin A L. Polymer, 2008, 49: 2387~2425.

[17] Fong H, Chun I, Reneker D H. Polymer, 1999, 40: 4585~4592.

[18] 覃小红, 王善元. CN101210352, 2008.

- [19] Gupta P, Elkins C, Long T E, Wilker G L. *Polymer*, 2005, 46(13): 4799~4810.
- [20] 钱人元. 中国科学院院刊, 2000(3): 174~177.
- [21] 李强, 杨颖, 贾志东, 关志成. 高电压技术, 2007, 2: 186~189.
- [22] 顾德, 吴丽莉, 刘丽芳, 俞建勇. 合成纤维工业, 2006, 29(2): 43~45.

Study on Preparation and Electrospinning of Different Molecular Weight Polyacrylonitrile

YU Yang, CHEN Quan-yuan, ZHOU Mei-hua

(School of Environmental Science & Engineering, DongHua University, ShangHai 201620, China)

Abstract: Five kinds of PAN with different molecular weight were polymerized via DMSO/H₂O mixed solvent method, and the PAN was dissolved into the spinning solution with DMF as solvent and electrospun into UFFMs. The polymerization results showed that viscosity average molecular weight and conversion rate of PAN would increase with higher H₂O ratio in mixed solvent at the same monomer concentration and environment conditions. From the TG analysis, dramatic weight loss zone would appear and the weight loss ratio would larger with PAN molecular weight increasing. Electrospinning results showed that the spinning solution could not be electrospun into ultra-fine fiber if the molecular weight of PAN was too high, and the higher electrospinning voltage was favorable for finer fiber diameter but cause larger dispersion of fiber diameter distribution with the electrospinning stability decreasing.

Key words: Polyacrylonitrile; Electrospinning; Ultra-Fine Fiber Mat; DMSO/H₂O; Polymerization; Thermogravimetric Analysis