

研究简报

凝固过程中分子缠结对 PAN 结晶行为的影响

朱 镇^{1*}, 陈 新¹, 何州文¹, 徐樑华², 李常清²

(1. 国网智能电网研究院, 北京 102211; 2. 北京化工大学, 北京 100029)

摘要:制备不同浓度聚合物溶液凝固得到的 PAN 薄膜以及不同喷丝速率下得到的初生纤维, 运用流变仪、X 射线衍射仪等进行表征, 研究凝固过程中分子缠结对 PAN 分子结晶行为的影响。结果表明, 聚合物溶液浓度的不同会影响聚合物溶液中分子线团的密集程度, 从而影响分子之间的缠结, 最终导致结晶行为发生变化。分子间缠结度越高, 分子结晶度越低。剪切作用能够改变分子链的构象, 促进分子间的解缠结, 有利于提升 PAN 分子的运动能力, 增大 PAN 初生纤维的结晶度。

关键词:分子缠结; 结晶度; 极性; 分子线团

晶态是物质内部分子的一种凝聚状态, 结晶度的大小通常决定物质的各项性能。区别于小分子结晶, 大分子的结晶与分子链运动状态息息相关。由 Lauritzen 等^[1]的研究得知, 大分子结晶行为符合成核生长机理, 即大分子结晶分为成核与生长两步, 成核过程是分子链折叠形成晶核, 而生长是分子链段的平行排列形成的。郝丽娟等^[2]在此基础上继续研究, 进一步建立了高分子链内成核的模型, 再次验证了高分子结晶是依靠分子链运动发生链段的折叠和堆砌实现的^[3]。通过前人的研究表明, 高分子的结晶实际上是分子链通过运动调节自身链段进行有序排列的过程^[4,5]。因此, 分子链的运动能力影响了大分子的结晶行为。

聚丙烯腈(PAN)纤维的制备过程中, PAN 分子的结晶最初发生在凝固相分离过程^[6]。分子线团的密集程度与分子之间相互作用密切相关^[7]。本文研究聚合物溶液浓度的不同对大分子结晶度的影响, 运用流变仪、XRD 等测试手段, 对 PAN 分子的结晶行为进行了探究, 通过分析分子链构象^[8]的变化结合模型阐述了分子间缠结对 PAN 分子结晶行为影响的机理。对 PAN 分子结晶度的调控^[9]以及 PAN 原丝制备工艺的调节具有一定指导作用。

1 实验

1.1 原料及试剂

以丙烯腈为单体, 衣康酸为共聚单体在不同溶剂中进行自由基聚合得到的 PAN 聚合物溶液; 二甲基亚砜: 北京现代东方精细化学品有限公司生产。

1.2 PAN 薄膜及纤维样品的制备

将自由基聚合得到的聚合物溶液与 DMSO 溶剂按一定比例混合均匀, 获得不同浓度的 PAN/DMSO 溶液。将得到的聚合物溶液倒于玻璃板上, 调整涂膜机中刮片高度, 均匀缓慢刮出厚度约为 0.5mm 的聚合物溶液膜, 放入 20℃ 的去离子水中进行双扩散脱溶剂得到 PAN 薄膜样品。其中, 凝固浴中水的体积远远大于制备薄膜的聚合物溶液量, 保证薄膜能充分凝固。脱溶剂时间为 12h, 保证脱溶剂行为充分进行。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.04.006

收稿: 2014-05-07; 修回: 2014-12-10;

基金项目: 国家电网公司科技项目(SGRI-WD-71-13-005);

作者简介: 朱镇(1988—), 男, 工程师, 从事聚丙烯腈原丝及碳纤维的研究;

* 通讯联系人, E-mail: 287004314@qq.com.

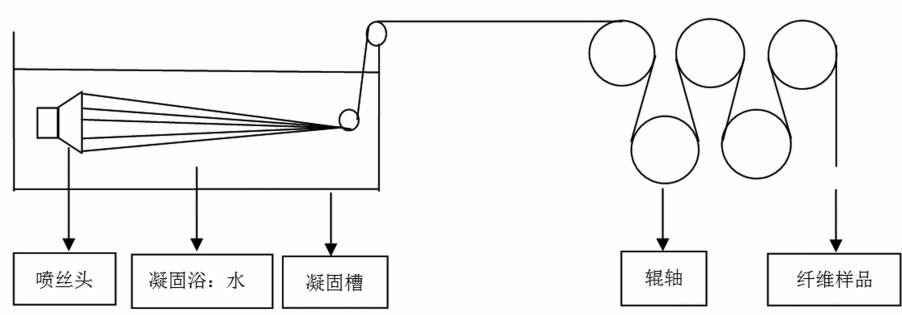


图 1 初生纤维收丝装置示意图

Figure 1 The sketch of the device collecting the nascent fiber

不同浓度聚合物溶液由聚合釜经由甬道进入喷丝板,以不同的喷丝速率进入凝固浴中凝固成型,凝固浴为 20℃ 去离子水,如图所示收取纤维样品,将得到的样品放入 20℃ 去离子水中静置 24h 使其充分凝固,再经 60℃ 恒温干燥 12h 得到初生纤维样品。

喷丝速率与剪切速率的换算:

$$V_r = V_0 \left(\frac{3n+1}{n+1} \right) \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right]$$

公式 1^[10]

$$\sigma = \eta \cdot \frac{\Delta V_r}{\Delta r}$$

公式 2^[10]

图 2 为聚合物溶液在甬道中流动示意图,由于甬道壁对于流体有一定的摩擦剪切作用,所以流体在甬道中呈现出中间速度大于外围速度的流动状态。 V_r 代表的是流体半径为 r 处的流体的流速, V_0 代表流体中心处流体的流速, R 为甬道半径,公式 2 中 $\Delta V_r / \Delta r$ 即为半径为 r 处该点的剪切速率, n 为幂指数 0.72。

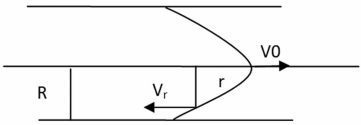


图 2 聚合物溶液在喷丝孔中的流动示意图^[9]

Figure 2 The sketch of the device collecting the nascent fiber

1.4 测试

流变仪:本文所用到的流变仪为德国安东帕(AntonPaar)生产的 MCR101 流变仪。

测试方法:直接将聚合物溶液作为样品进行测量,根据需要设定模式。

XRD:本文所用 X 射线衍射仪为荷兰帕纳科公司产的 XPert PRO 型。

测试方法:将薄膜样品铺在圆形样品架上,用夹具固定夹紧,要求薄膜表面光洁平整,或将初生纤维剪成粉末状,铺于方形凹槽载具中进行测定。扫描区间为 5°~60°,扫描速度为 0.089°/s。通过计算机分峰,用式(1)计算薄膜结晶度。

$$\text{结晶度} = A_c / (A_c + A_a) \times 100\%$$

式中, A_c —结晶峰面积; A_a —非晶峰面积。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度 PAN 聚合物溶液双扩散脱溶剂成膜的聚集态结构的研究

制备五种不同浓度的 PAN/DMSO 聚合物溶液,在室温下将五种不同浓度的聚合物溶液通过 20℃

去离子水水凝固 24h(保证聚合物液膜双扩散行为充分进行)制备成 PAN 薄膜,将所得到的薄膜进行 XRD 的表征,再通过软件分峰拟合计算出其结晶度,将结晶度与聚合物浓度作二维关系如图 3 所示。

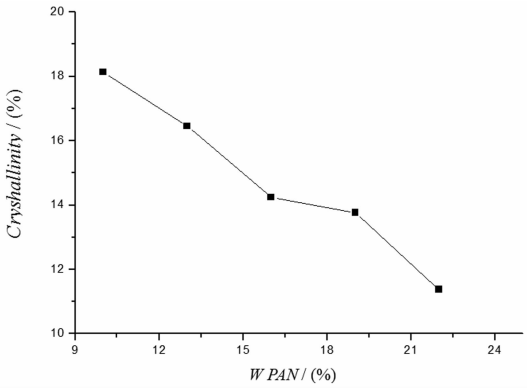


图 3 PAN 聚合物溶液浓度与双扩散脱溶剂所得薄膜结晶度的关系图

Figure 3 The relationship between the concentration of polymer solution and the crystallinity of PAN films through expelling the solvent by double diffusion

从图中可得,随着聚合物浓度的升高,凝固得到薄膜的结晶度是随之降低的。而通过表征不同浓度聚合物的粘度差异,如图 4 所示,聚合物浓度越大,对应的粘度也越大,粘度的大小侧面反映了分子间缠结程度的大小。霍夫曼在 高分子结晶理论 中提到,高分子的结晶分为成核和生长过程,而成核过程中链的折叠以及生长过程中链段的有序排列和堆砌都依赖于分子链的运动。分子链之间的缠结可以看做是分子链之间的相互束缚,阻碍了彼此的运动。结合上述数据,推测分子间缠结是影响 PAN 分子结晶行为的原因。

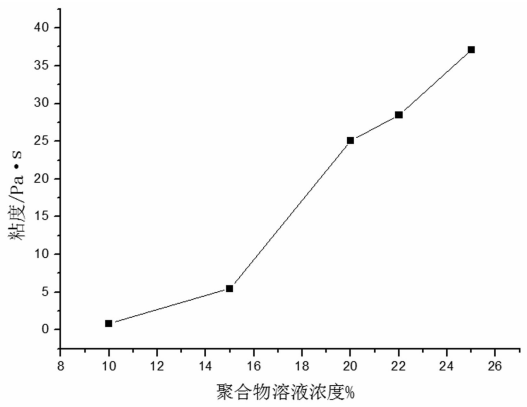


图 4 聚合物溶液粘度与浓度关系

Figure 4 The relationship between the viscosity and concentration of polymer solution

2.2 不同剪切速率下初生纤维聚集态结构的研究

为了验证上述猜测,改变计量泵转速,制备不同喷丝速率下得到的初生纤维样品。由图 4 可知,PAN/DMSO 聚合物溶液属于非牛顿流体,粘度随着剪切速率的升高而降低。选取粘度随剪切变化较大,且易于纺丝成型的浓度为 22% 的 PAN/DMSO 溶液作为纺丝原液进行纺丝。图 5 是聚合物浓度为 22% 的聚合物溶液的流变曲线,在图中选取不同粘度的点。将所对应的剪切速率通过公式 1 和公式 2 联立计算出纺丝细流在喷丝孔管道中流动的平均速率分别为 10m/h、20m/h、40m/h、60m/h、80m/h,图 6 即为不同喷丝速率下得到的初生纤维的 XRD 曲线。

将上述曲线进行分峰拟合,通常将 $2\theta=17^{\circ}$ 附近的峰定义为(100)面结晶峰,而 $2\theta=25^{\circ}$ 附近的峰定义

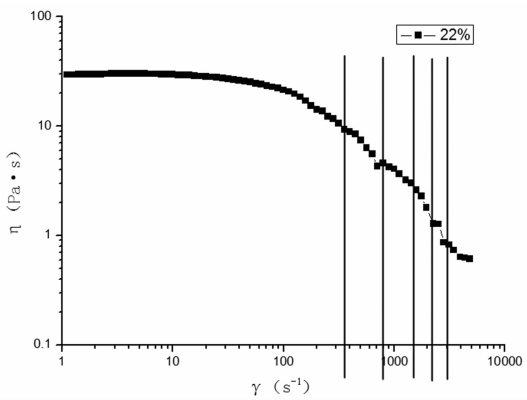


图 5 22%浓度聚合物溶液在 60℃下的流变曲线图

Figure 5 The rheological curve of polymer solution with concentration of 22% at 60℃

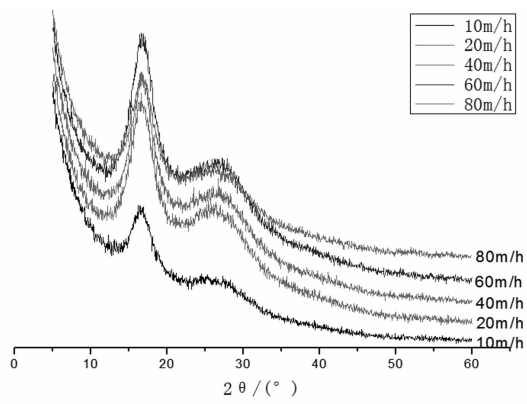


图 6 不同喷丝速率下得到初生纤维 XRD 曲线

Figure 6 The XRD curves of nascent fiber through different jet rate

为非晶峰,利用峰面积法以及谢乐公式计算出不同喷丝速率下得到的初生纤维的结晶度以及晶粒尺寸的数据如表 1 所示。由表可知,喷丝速率越大,结晶度越大。这是由于纺丝细流的流速越快,喷丝孔对细流的剪切作用也越大,聚合物粘度越小,剪切作用对分子链施加了外加力场,有利于分子链解缠结的进行,而分子链缠结程度越低,分子链之间受到的束缚越小,更容易参与到结晶过程当中,因而结晶度越大。验证了分子间缠结是影响 PAN 大分子结晶行为的因素的猜测。但晶粒尺寸的变化与结晶度变化趋势不一致,将结晶度与晶粒尺寸做了一个比值得到了最后一列数据定义为成核均值,这个数值代表了单位区域内的晶核数量的统计值。为了探究剪切作用是如何改变分子间的缠结作用,对不同喷丝速率下得到的初生纤维进行了红外表征。

表 1 不同喷丝速率下初生纤维晶态结构

Table 1 The crystalline structure of nascent fibers through different jet rate

喷丝速率	结晶度/%	晶粒尺寸/nm	结晶度/晶粒尺寸
10	33.09	2.85	11.61
20	35.87	2.77	12.95
40	37.71	2.61	14.62
60	39.67	2.79	14.21
80	40.99	2.89	14.18

2.3 剪切调控初生纤维聚集态结构的内在机理

选取不同喷丝速率下得到的初生纤维进行红外表征,红外扫描图中峰位为 1250cm^{-1} 和 1230cm^{-1} 处的两个峰分别代表了亚甲基的平面锯齿构象和螺旋构象,对每条曲线做基线,得到两个峰的校正高度,并进行比值的计算,得到表 2。

表 2 不同喷丝速率下得到初生纤维在 1250 和 1230 峰位处峰强比

Table 2 The ratio of absorbance in 1250 to 1230 of nascent fibers through different jet rat

样品编号	V=10m/h	V=20m/h	V=40m/h	V=60m/h	V=80m/h
I1250	0.036	0.021	0.030	0.069	0.038
I1230	0.033	0.019	0.027	0.060	0.032
I1250/I1230	1.09	1.10	1.11	1.15	1.19

从表 2 可以得出,随着喷丝口处纺丝细流的平均流速逐渐增大,喷丝孔对纺丝细流的剪切逐渐变强,得到的初生纤维在 1250 与 1230 峰位处的峰强比也呈现逐渐增大的趋势。当喷丝速率小于 40m/h 时,增长幅度不太明显,当喷丝速率大于 40m/h 时,峰强比显著增大。这是由于剪切作用类似于给了一个切线方向的作用力,这种作用力使得部分分子链发生了由螺旋构象向平面锯齿构象的转变,最终在凝固过程中得到的平面锯齿构象增多。将峰强比的数值以及成核均值的数据对剪切速率作双 Y 坐标图,并结合流变曲线图进行研究。

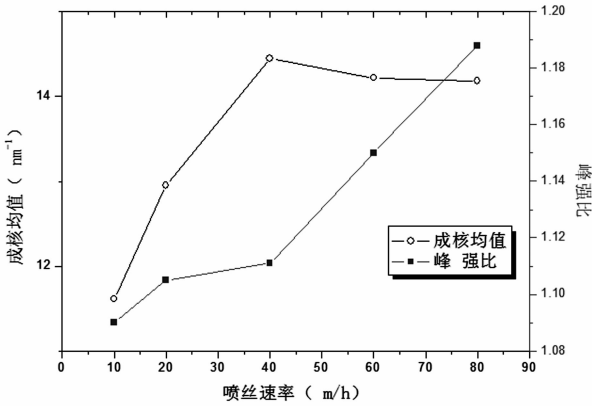


图 7 不同喷丝速率下得到初生纤维成核均值与峰强比双 Y 坐标图

Figure 7 Double Y coordinate of crystal nucleus mean value and rate of peak intensity to jet rate

从图中可以看到,在较低的喷丝速率下,即喷丝速率小于 40m/h 时,体系粘度变化非常明显,对应的成核均值增幅较大,而峰强比变化较小,而当在较高的喷丝速率($>40\text{m/h}$),体系粘度变化较小,对应的晶核指数降低,而峰强比增大。利用下图可以更直观地描述体系内部的变化。

图(a)为在较低的剪切速率下分子链段的变化,图中圆形虚线表示的是分子链段折叠成核所需要达到的尺寸,在低剪切速率下,主要发生的是不同分子链段之间宏观位移的变化,分子缠结的解除有利于更多的链段参与到折叠成核过程,成核均值有所增加。而在较高的剪切速率下,分子线团在剪切作用下发生一定拉伸,促使在凝固过程中螺旋构象向锯齿构象转化明显。分子链段折叠程度降低不利于分子链折叠成核,成核较慢,但拉伸得到的部分平行结构有助于晶体的有序排列进行生长,因此成核均值减小,晶粒尺寸增大。

总的说来,剪切使得分子链段朝着有序而规整的方向进行运动,有助于分子链发生解缠结,因而促进了分子结晶行为的进行。

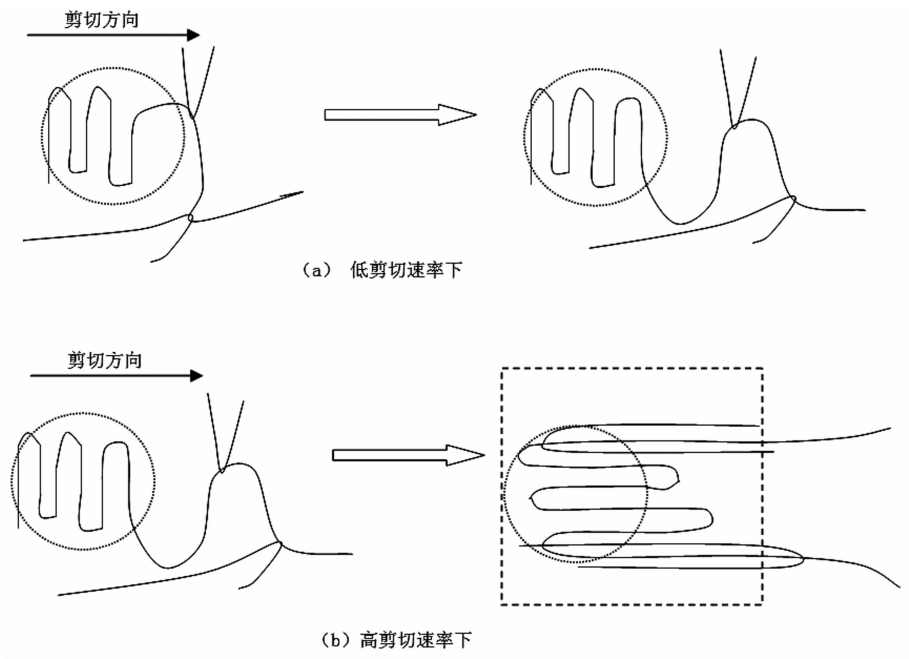


图 8 不同剪切速率下分子线团变化示意图

Figure 8 The schematic diagram of molecular thread change under different shear rate

3 结 论

- (1)不同浓度聚合物溶液经过双扩散脱溶剂得到的 PAN 薄膜结晶度不同,聚合物浓度越大,所得薄膜结晶度越小;
- (2)分子间缠结是影响 PAN 分子结晶行为的原因,聚合物溶液粘度越大,分子间缠结程度越高,分子链段运动受到束缚,影响分子结晶行为的发生;
- (3)喷丝孔与甬道对聚合物溶液的剪切作用能够有效减弱分子间的缠结作用,使分子链朝着有序规整的方向运动,促进了凝固过程中分子链构象从螺旋向锯齿的转变,有利于结晶的生长过程增大 PAN 初生纤维的结晶度。

参考文献:

[1] Lauritzen J I, Hoffman J D. J Res Natl Bur Stand, 1960,64A:73~102.

[2] 郝丽娟,马禹,蒋中英,胡文兵. 高分子通报,2010,(12):1~13.

[3] Keller A. Nature, 1957, 180: 1289~ 1290.

[4] 任伊锦,马禹,章晓红,胡文兵. 高分子通报,2010,(11):26~35.

[5] Hu W B, Frenkel D, Mathot V BF. Macromolecules, 2003, 36(21):8178~8183.

[6] 韩曙鹏,徐樾华,曹维宇,姚红,白丽芳. 新型炭材料,2006,21(1):54~58.

[7] 朱镇,袁俊崧,肖阳,王蔚,徐樾华. 高分子通报,2013,(2):51~55.

[8] Fitzer E. Carbon. 1987,25(5), 163~90.

[9] 李常清,蓝雁,徐樾华. 合成纤维工业,2008,31(4):22~24.

[10] Serkovetal A T. Fiber Chem,1999, 31(3): 192~198.

The Effect of Entanglements between Molecules on Crystallization Behavior of PAN in Solidification Process

ZHU Zhen^{1*}, CHEN Xin¹, HE Zhou-wen¹, XU Liang-hua², LI Chang-qing²

(1. *Smart Grid Research Institute, Beijing 102211, China;*

2. *Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

Abstract: Preparing PAN films by expelling the solvent in polymer solution of different concentration with double diffusion and gathering PAN nascent fibers through various jet rate. The effect of entanglements between molecules on crystallization behavior of PAN molecules in solidification process was studied by rheometer, X-ray diffraction etc. The results show that the differences of polymer solution concentration affect the intensity of molecular chain in polymer solution which affects the entanglements between molecules and crystallization behavior. The stronger entanglement is, the lower crystallization is. Shearing could change the conformation of molecular chain, which promotes to weaken the entanglements so that it is benefit to elevate the activity of polymer chain and the crystallization of PAN nascent fiber.

Key words: Molecular entanglements; Crystallinity; Polarity; Molecular mass