



东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：*姜瑞蛟*

日期：*2009年1月9日*

东华大学学位论文授权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

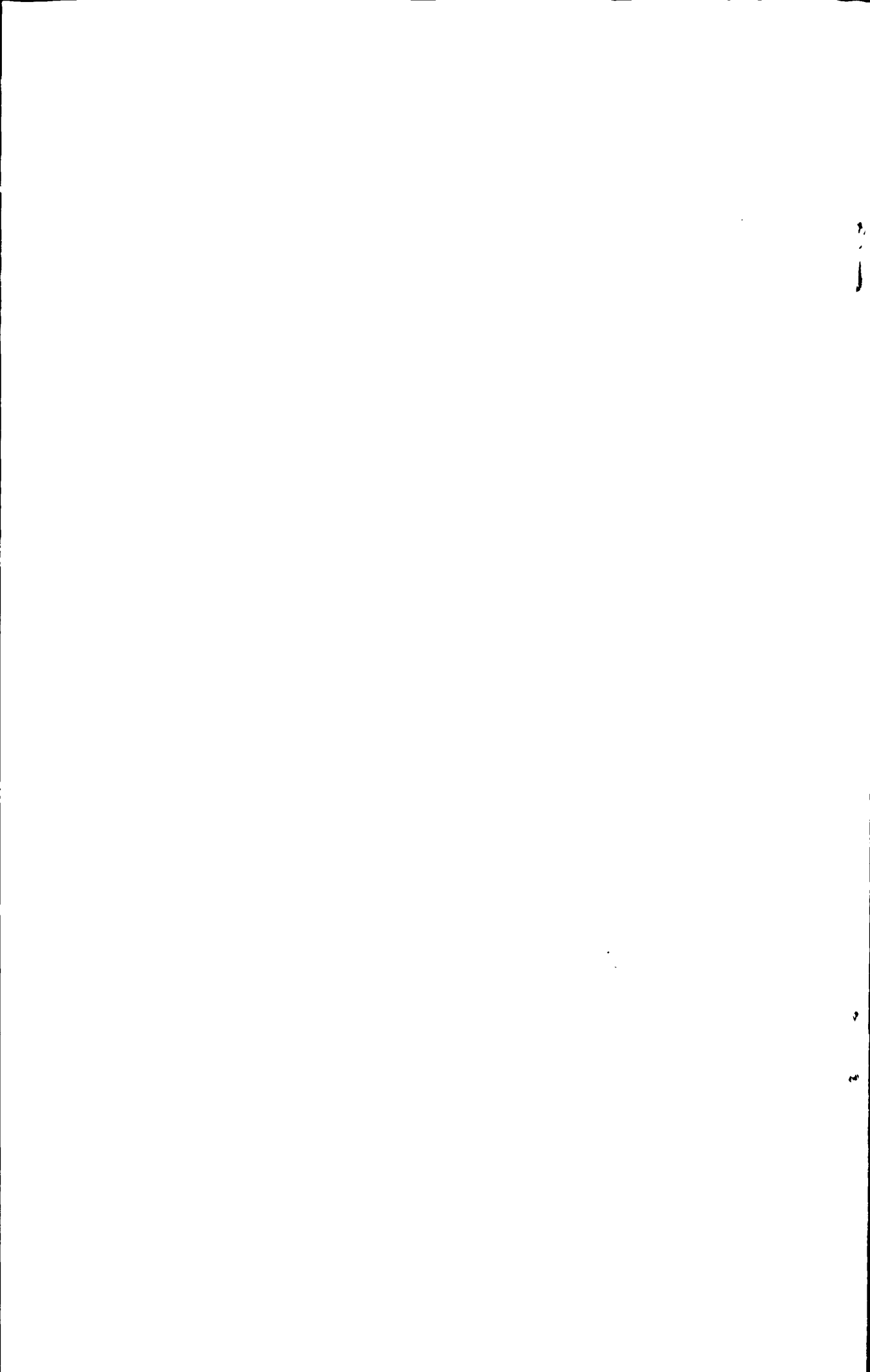
不保密 。

学位论文作者签名：李瑞娟

日期：2009年1月9日

指导教师签名：{ 1205

日期：2009年1月9日



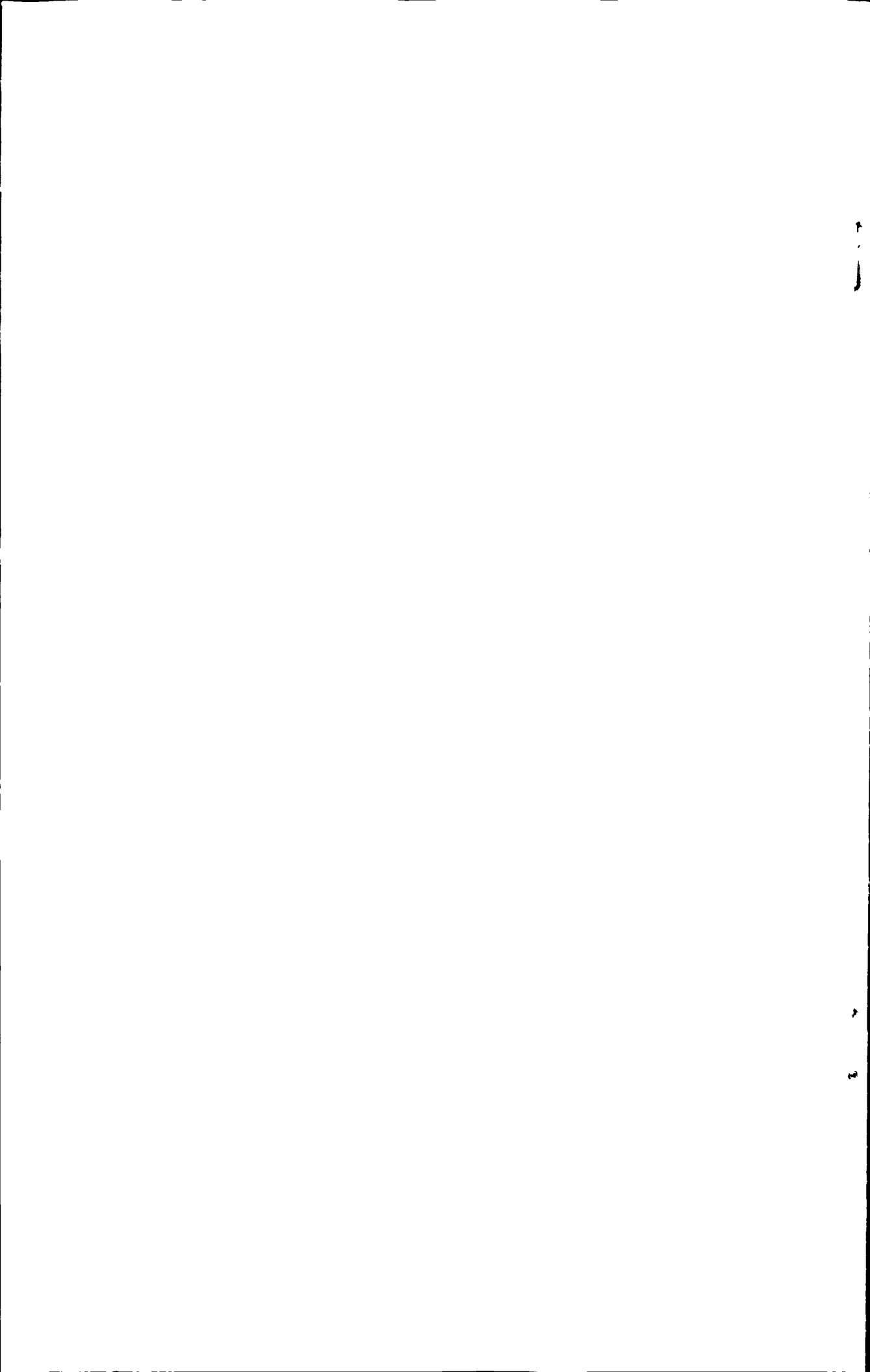
聚丙烯腈原丝凝固成型与相分离研究

摘要

碳纤维具有一系列优异性能,已被广泛应用于各个领域,聚丙烯腈(PAN)基碳纤维由于具有多种优势从而迅速成为当今碳纤维工业生产中的重要品种之一。但是我国 PAN 基碳纤维质量与国外差距巨大,主要是因为 PAN 原丝质量不过关。众所周知,高性能原丝是制备高质量碳纤维的前提,而原丝的性能主要取决于原丝内部的微孔结构。在纤维成型过程中,尽管其微观组织结构不断演变和转化,但所出现的结构缺陷很可能一直遗传到碳纤维中,所以在纺丝过程中要尽量避免结构缺陷的引入,这样才能制备具有理想微孔结构的优质原丝。因此,只有清楚地阐明湿法、干湿法纺丝过程中 PAN 原丝的相分离机理,才能更好地预测纤维性能并为深入研究提供更大的空间。

本论文主要分为四大部分,第一部分采用多种手段研究了 PAN 纺丝溶液的热力学性质和流体力学性质,深入阐明了 PAN-DMSO-H₂O 体系的热力学稳定性和流变学性质及凝胶化机理;第二部分根据实验测定的二元相互作用参数和扩展的 Flory-Huggins 热力学理论模型建立了 PAN-DMSO-H₂O 体系在一系列温度下的三元理论相图;第三部分通过浊点滴定和 Boon 线性方程通过理论计算确定了此体系在不同温度下的三元浊点相图;第四部分根据建立的三元理论相图和三元浊点相图,探讨了湿法、干湿法纤维成型机理,并进一步分析了不同纺丝工艺参数对纤维断面形貌、微孔结构和性能的影响,探讨了 PAN 原丝断面微孔结构的形成机理。

第二章分别采用粘度法、变温红外测试、动态光散射和动静态流变测试研究了 PAN 纺丝溶液的热力学性质和流体力学性质,粘度测试结果表明 PAN-DMSO-H₂O 体系是一个具有最高临界共溶温度(UCST)型的相行为的热力学稳定体系,适合作为 PAN 原丝的纺丝溶液;变温红外证明了 PAN 和 DMSO 之间在 35°C 附近具有最强的氢键作用,与计算结果相吻合;动态光散射研究表明了溶胶-凝胶转变是一个漫长的动态的可逆的过程;流变测试结果表明 PAN-DMSO-H₂O 溶液有较好的保持取向的能力,体系在低频区域符合线性粘弹理论。





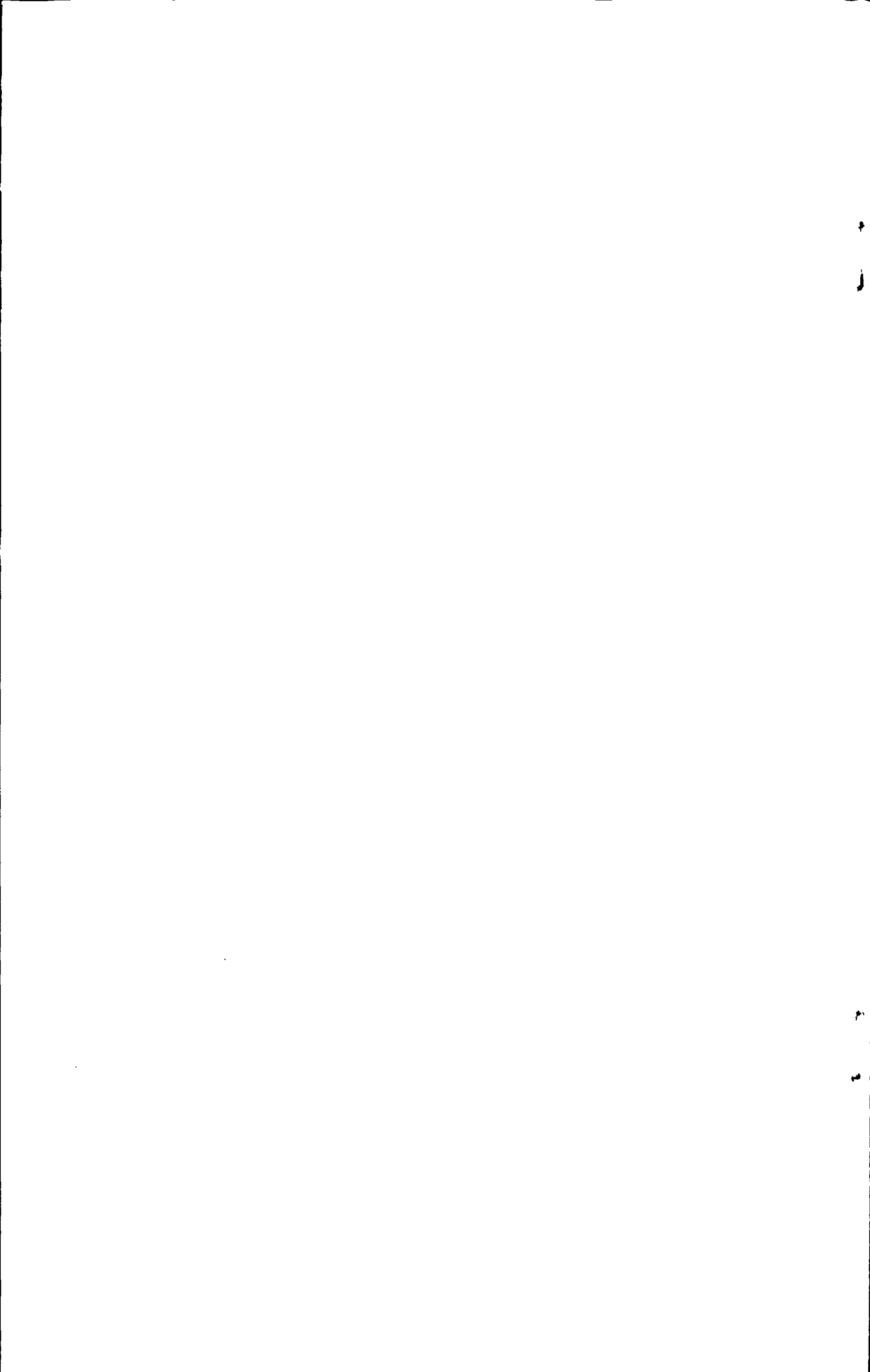
第三章介绍了非溶剂-溶剂、非溶剂-聚合物和溶剂-聚合物二元相互作用参数的实验和计算方法。以扩展的 Flory-Huggins 理论和实验测定的二元相互作用参数为基础,通过连续迭代计算得到了 PAN-DMSO-H₂O 体系在不同温度下的三元理论相图。基于建立的三元理论相图,进一步探讨了此体系的温度依赖性,随着温度的增加,三元理论相图中的双节线逐渐向 PAN-H₂O 轴靠近,同时较大的 g_{12} 值以及较小的 χ_{13} 值均可以使双节线向 PAN-H₂O 轴靠近,也会增大体系三相图的均相区。

第四章采用浊点滴定法和降温浊点法测定了 PAN-DMSO-H₂O 体系低浓度时的浊点数据,并根据 Boom 的线性浊点方程 (LCP) 采用外推法得到了完整的实验双节线,结果与理论双节线相符合,验证了实验测定的二元相互作用参数的合理性。最后,结合理论计算的旋节线,获得了包括临界点、双节线、旋节线和相分离路径的一系列凝固成型条件下的完整三相图。

第五章采用 SEM 扫描电镜来研究 PAN 纤维的断面形貌,研究发现随着 PAN 纺丝溶液浓度和淬火深度的增加, PAN 纤维的断面形貌由最初的开放式沟渠状大孔变为封闭的液滴状小孔结构,同时 PAN 纤维的孔隙率随之降低,同时 PAN 纤维的断面形状则由肾形变为椭圆形或圆形,主要是由在相分离不同的阶段 DMSO-H₂O 之间扩散速率的变化所造成的。PAN 纤维的不同孔形态是由不同的分相机理造成的,稀溶液比浓溶液更加可能进行旋节分相 (SD),进而形成沟渠状孔结构,相反浓溶液则主要以成核生长方式 (NG) 进行相分离,形成液滴状孔结构。

本论文深入研究了 PAN 纤维成型过程中的相分离机理,以及纺丝工艺条件对 PAN 原丝结构及性能的影响,进一步通过相分离机理解释了各种微孔结构产生的本质原因,全面深入的了解了 PAN-DMSO-H₂O 体系的湿法、干湿法纺丝工艺条件、成形机理、结构、性能以及它们之间的必然联系,为优质碳纤维原丝的制备提供了理论依据。

关键词: 聚丙烯腈原丝, PAN-DMSO-H₂O 体系, 成形机理, 相分离, 微结构





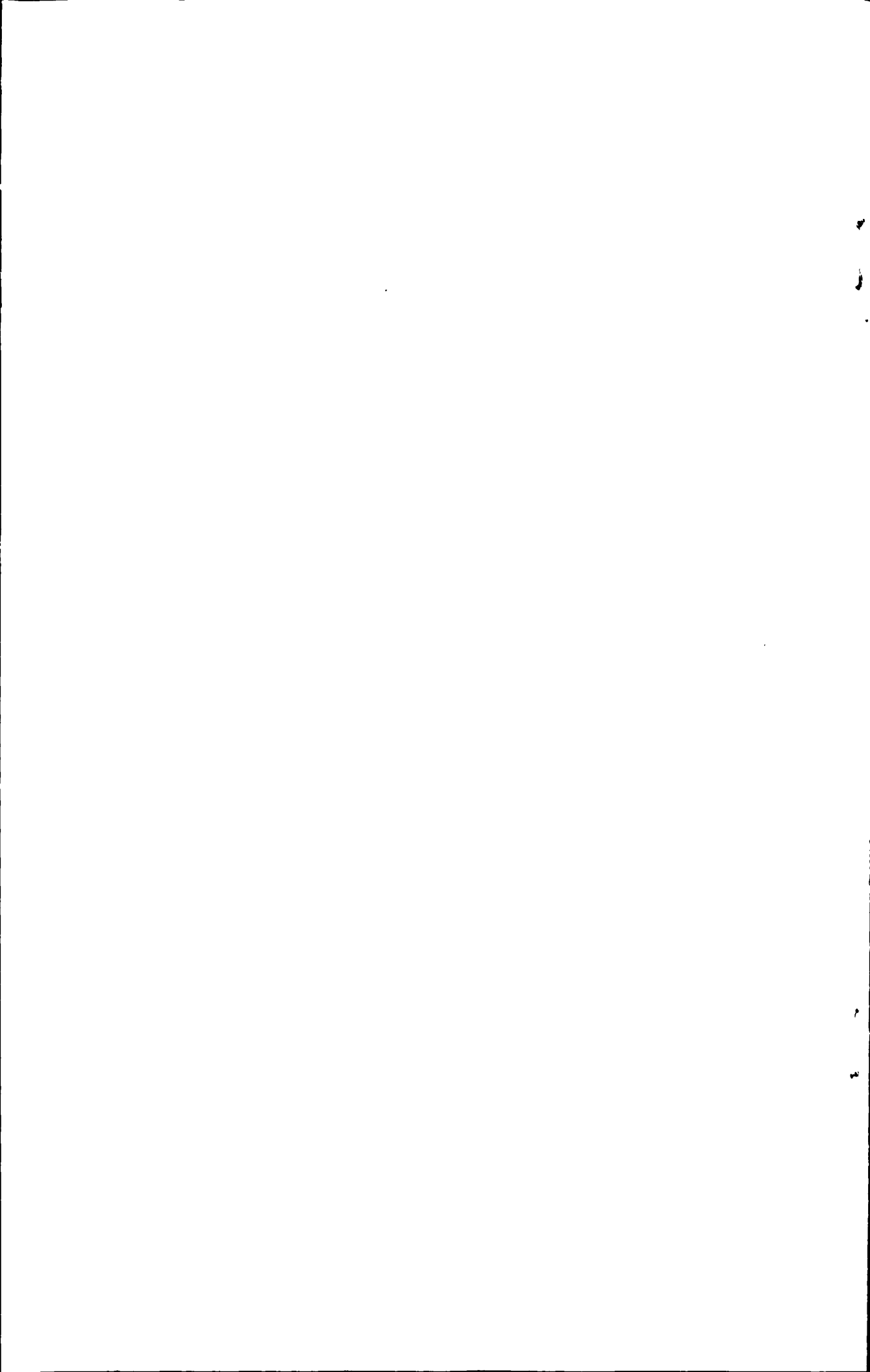
Investigation of the solidification forming and phase separation of polyacrylonitrile precursor

ABSTRACT

Due to their excellent performances, carbon fibers are widely used in all kinds of fields. Polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers with many advantages have become one of most important varieties in carbon fiber industries. There are large gaps in the quality of PAN-based carbon fibers between the homemade and foreign products. As is well known, PAN precursors have been the key factor for producing high-performance carbon fibers, and the property of PAN precursors depends largely on their inner microstructure. In fiber-forming process, the microstructure of PAN precursors is constantly evolving and transforming, but their structural defects will be likely genetic to carbon fibers. The appearance of structural defects should be avoided in spinning process, in that case, the excellent precursors with ideal microstructure can be fabricated. Therefore, it can't be achieved to foresee the fibers' performance and provide greater researching space until phase separation mechanism in wet or dry-jet-wet spinning process has been clearly clarified.

This paper is divided into four major parts, in the first part of the study, various experimental methods have been adopted to investigate the thermodynamic and hydrodynamic properties of PAN spinning solution, deeply expounded the PAN-DMSO-H₂O system of thermodynamic stability and rheological properties and gelation mechanism. In the second part, based on binary interaction parameters and the extended Flory-Huggins theory, the theoretical ternary phase diagrams at different temperatures for PAN-DMSO-H₂O system have been constructed. In the third part, the ternary cloud point phase diagrams for this system have been determined by cloud point titration and Boom's linear cloud point curve correlation. In the fourth part, according to the constructed theoretical and cloud point phase diagrams, the fiber-forming mechanism in wet or dry-jet-wet spinning process has been discussed. Furthermore, by analyzing influence of spinning technical parameters on fiber's cross-section morphology, microstructure and performance, the cross-section microstructure formation mechanism of PAN precursors was described.

In Chapter Two, by using viscosity method, variable temperature FTIR analysis,

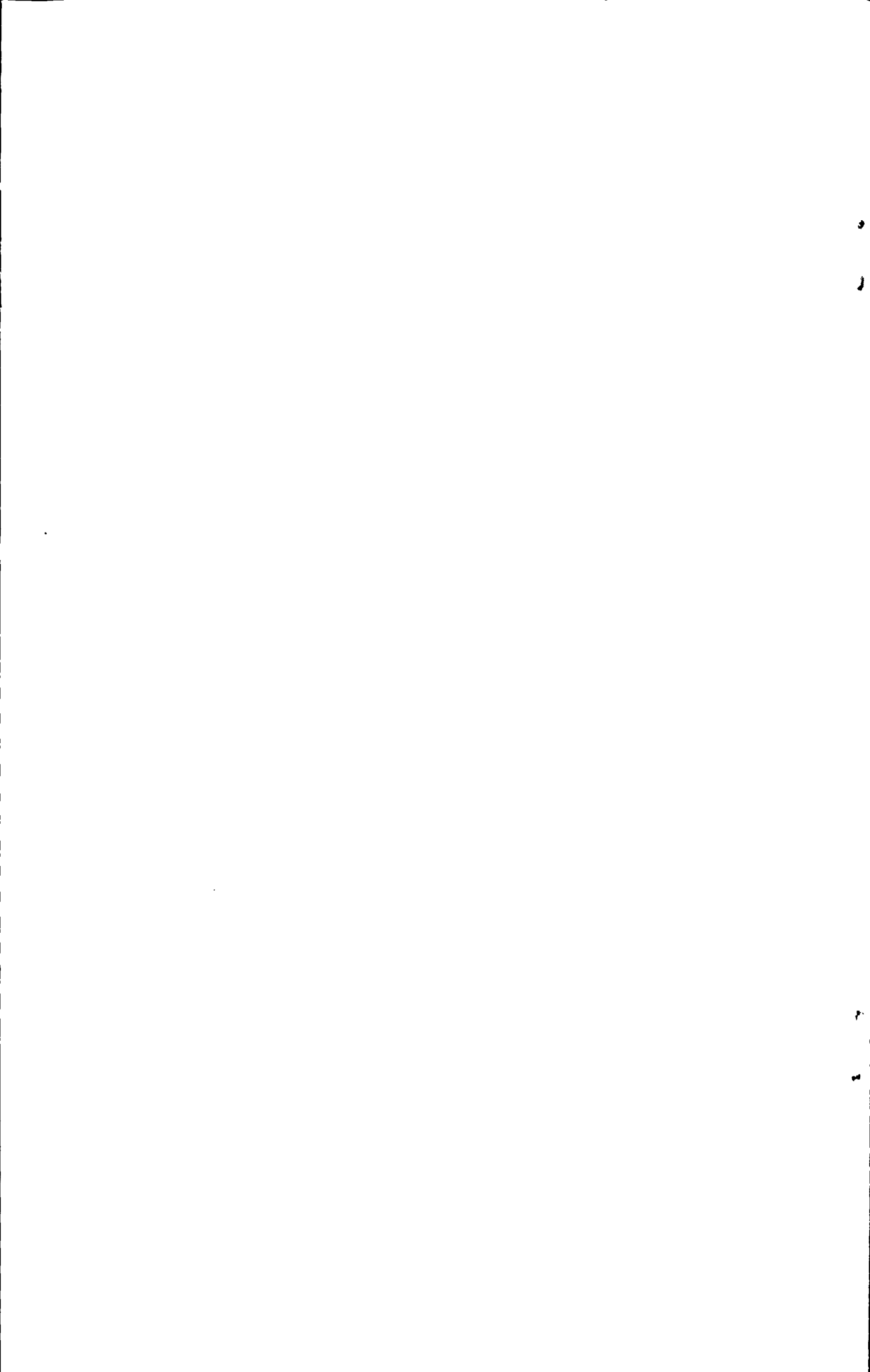


dynamic light scattering and dynamic/static rheological measurement, the thermodynamic and hydrodynamic properties of PAN spinning solution were investigated. Judging from the viscosity results, PAN-DMSO-H₂O system with the upper critical solution temperature (UCST) behavior, which was proved to be thermodynamic stable one, is usually used as PAN spinning solution. The variable temperature FTIR analysis proved that the hydrogen bonding interaction between the PAN and DMSO in the vicinity of 35 °C is at maximum, which is in good agreement with the numerical calculation results. Dynamic light scattering studies showed that the sol-gel conversion is a long, dynamic and reversible process. Rheological measurement showed that the PAN-DMSO-H₂O solution has better ability to maintain orientation, and this system in the low-frequency region is in line with the linear viscoelastic theory.

In Chapter Three, the experimental and calculated methods were introduced for nonsolvent-solvent, nonsolvent-polymer and solvents-polymer interaction parameters. Based on the extended Flory-Huggins theory and binary interaction parameters, the ternary theoretical phase diagrams at different temperatures for PAN-DMSO-H₂O system were achieved by successive iterations calculation. Based on the constructed ternary theoretical phase diagrams, the temperature dependence of this system was to be further discussed. With increasing the temperature, the theoretical binodal curve gradually approaches PAN-H₂O axis. Meanwhile, the results show that both higher values of g_{12} and lower values of χ_{13} can shift the binodal curve toward the PAN-H₂O axis and also produce larger homogeneous regions in the phase diagram of this system.

In Chapter Four, by using cloud point titration and cooling cloud point methods, the cloud point data for PAN-DMSO-H₂O system with low concentration were determined. According to Boom's linear cloud point curve correlation (LCP), the whole experimental binodal curve was completed by using extrapolation method, which is in accordance with the theoretical binodal curve. Therefore, the results validated the rationality of the binary interaction parameters determined by various experimental methods. Finally, based on the theoretical spinodal curve, a series of ternary phase diagrams, with critical point, binodal curve, spinodal curve and phase separation trajectory, were determined.

In Chapter Five, the morphology of PAN fibers was investigated by using





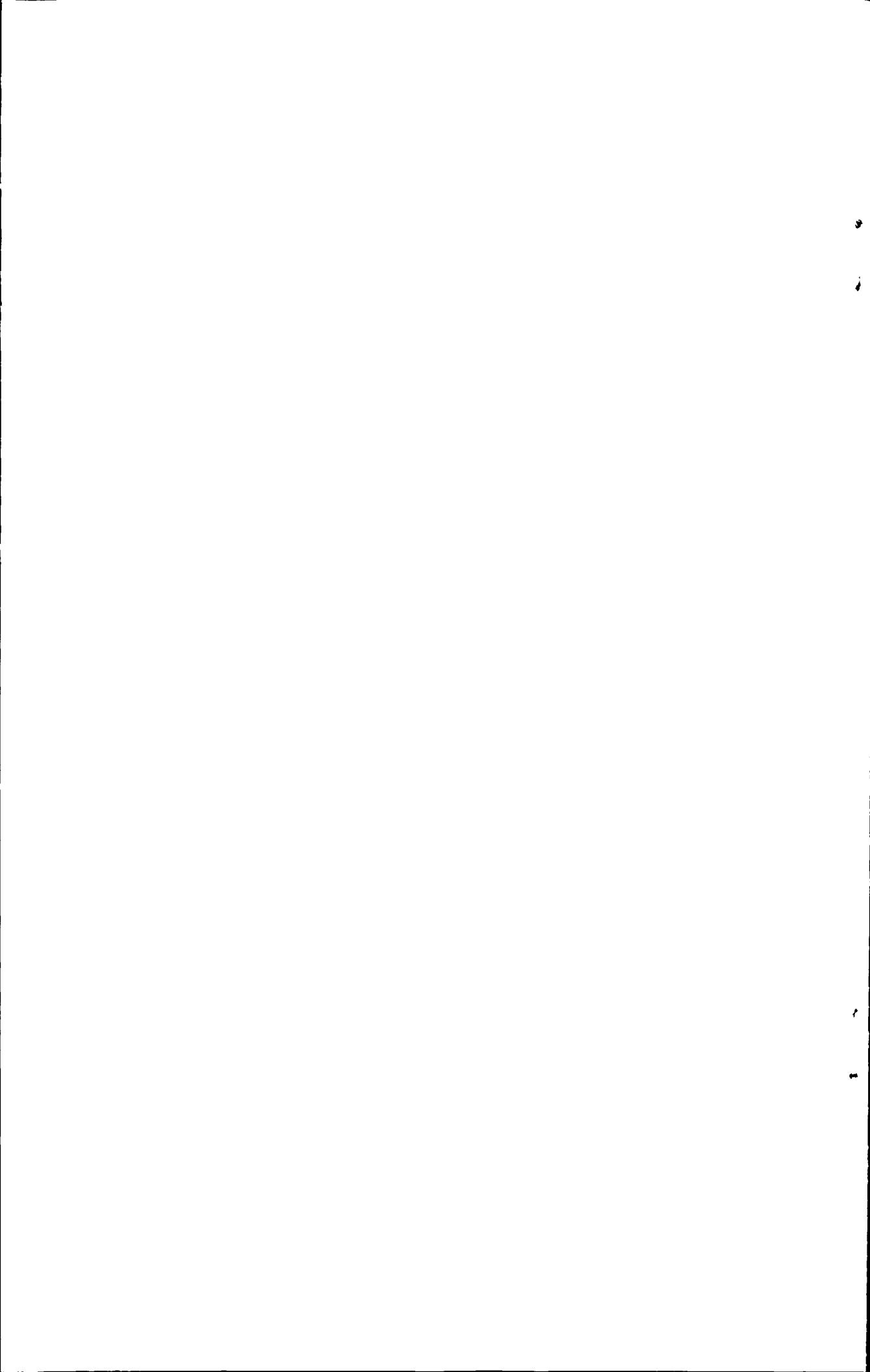
scanning electron microscopy (SEM). With increasing the concentration of PAN spinning solution as well as the quenching depth, the morphology of PAN fibers turns from large open channels to small bead-like structures, accompanying with a reduction of the porosity of PAN fibers. As well as the cross-section shape of PAN fibers changes from nephroid shape to elliptical shape or circular shape due to a variation in the DMSO-H₂O exchange rate at the phase separation stage. The different pore morphologies of PAN fibers can be assigned to different demixing types. More dilute PAN solution has a higher probability to demix by SD, giving rise to channel-like pores, while NG predominated in more concentrated PAN solution, resulting in bead-like pores.

This paper deeply investigated phase separation mechanism in PAN fiber forming process and influence of spinning technical parameters on PAN fibers' structure and performance. The phase separation mechanisms were used to further demonstrate the nature of microstructure formation. Comprehensive and in-depth understanding of wet or dry-jet-wet spinning technical conditions, formation mechanism, structure, performance and the inevitable connection between them, the theoretical foundation was provided for preparing excellent PAN precursors.

Dong Ruijiao (Polymer Chemistry and Physics)

Supervised by Zhao Jiongxin

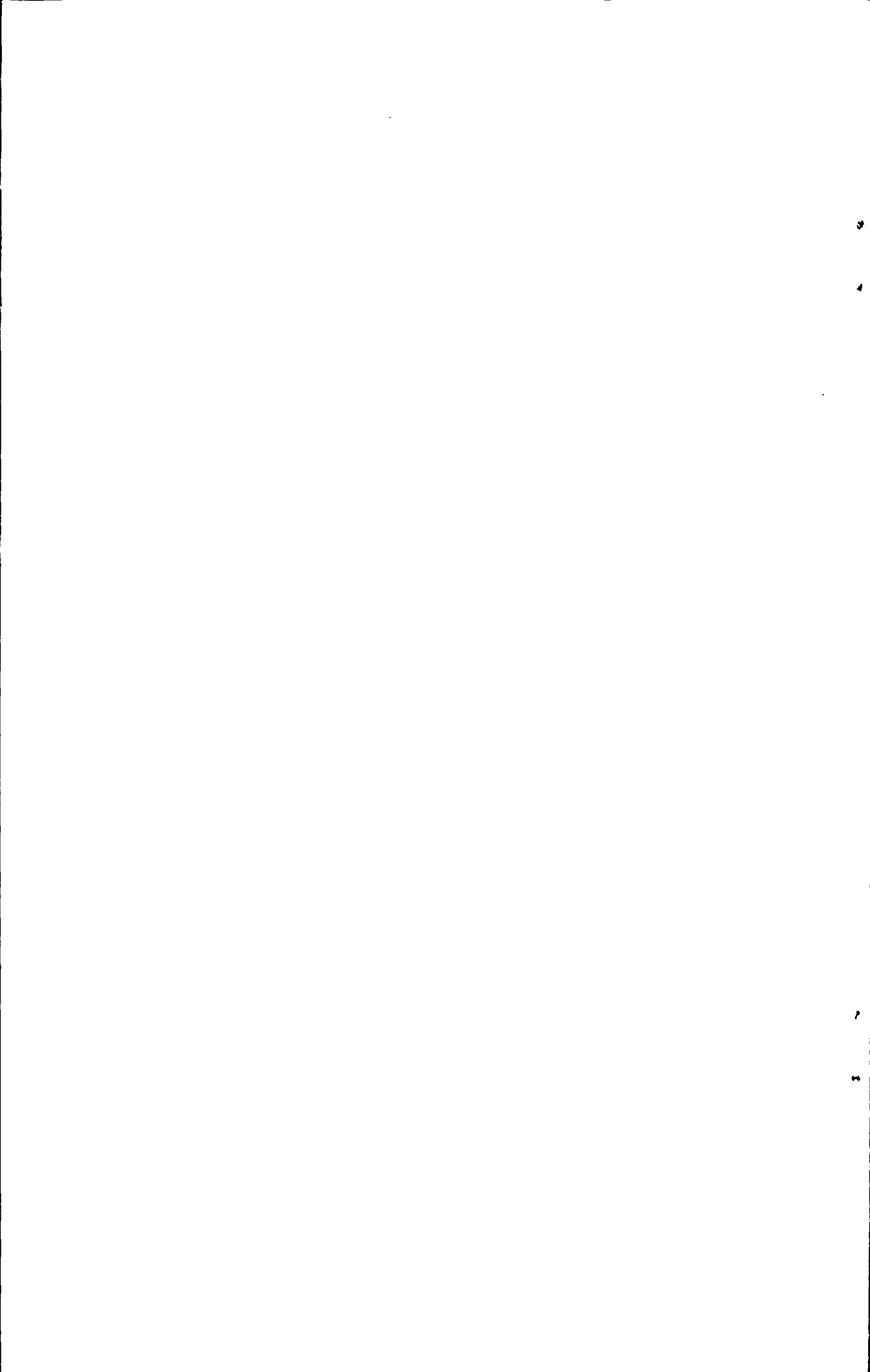
Keywords: PAN precursor, PAN-DMSO-H₂O system, formation mechanism, phase separation, microstructure





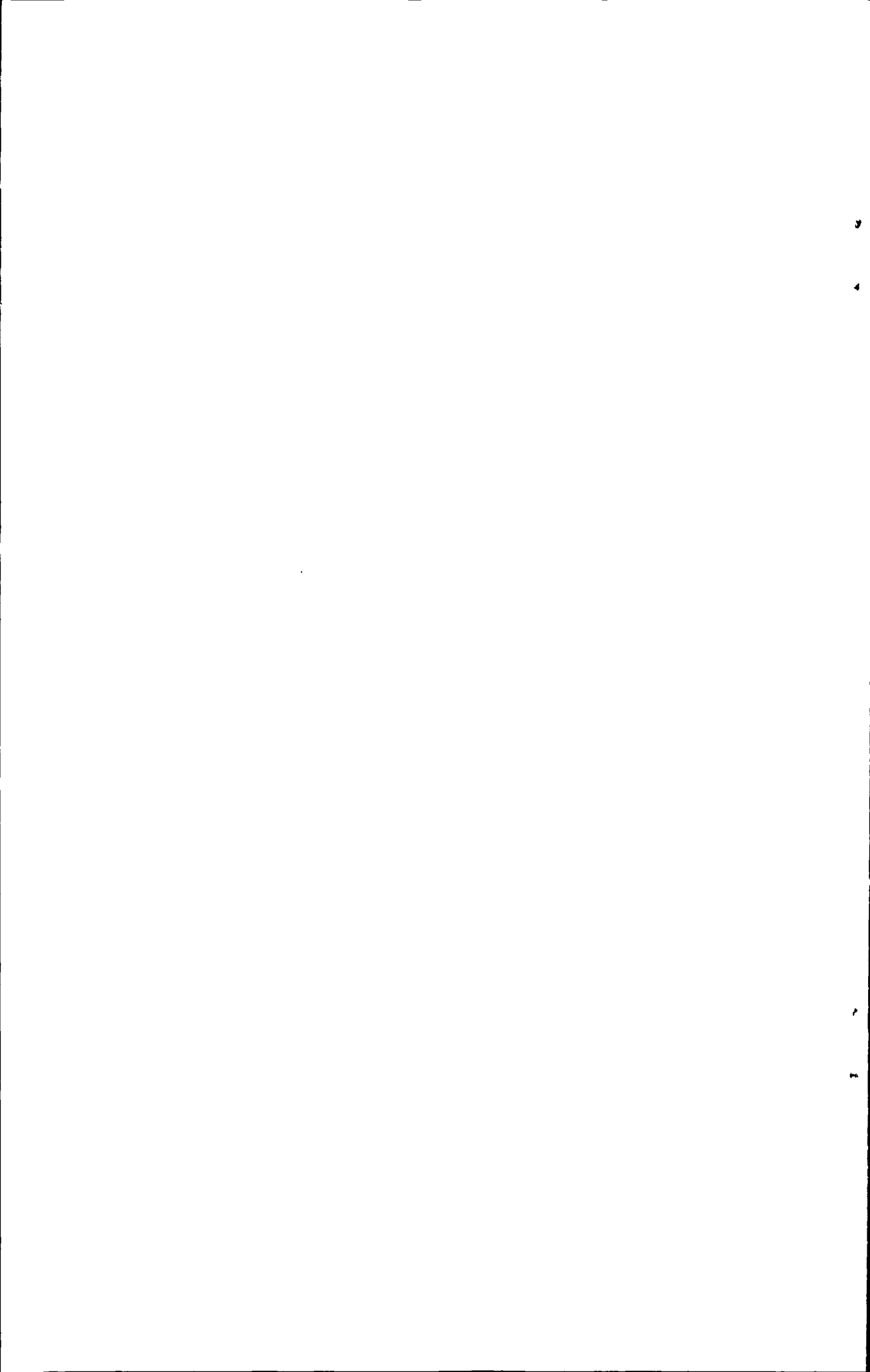
目 录

摘要	I
ABSTRACT	III
第一章 绪论	1
1.1 前言	1
1.2 碳纤维的发展概述	1
1.3 PAN 基碳纤维原丝的研究现状	4
1.4 PAN 基碳纤维的制备工艺	6
1.5 PAN 基碳纤维原丝的纺丝方法	7
1.5.1 湿法纺丝	8
1.5.2 干法纺丝	9
1.5.3 干湿法纺丝	10
1.5.4 熔融纺丝	11
1.5.5 冻胶纺丝	12
1.6 PAN 基碳纤维原丝凝固成型与相分离机理	13
1.6.1 纺丝成形中纺丝原液组成的变化	14
1.6.2 浓度致变相分离机理	15
1.6.3 热致变相分离机理	17
1.7 课题的选择及解决的问题	20
1.7.1 研究方向、目的及意义	20
1.7.2 研究内容	21
参考文献	23
第二章 PAN-DMSO-H ₂ O 溶液热力学和流变学性质研究	28
2.1 理论部分	28
2.2 实验部分	29
2.2.1 原料	29
2.2.2 溶液的配制	30
2.2.3 测试与表征	30
2.3 结果与讨论	31
2.3.1 粘度法研究纺丝原液热力学性质	31
2.3.2 变温红外法研究原液组分的相互作用	37
2.3.3 动态光散射法研究原液的凝胶化过程	41
2.3.4 流变法研究原液流变性能	44



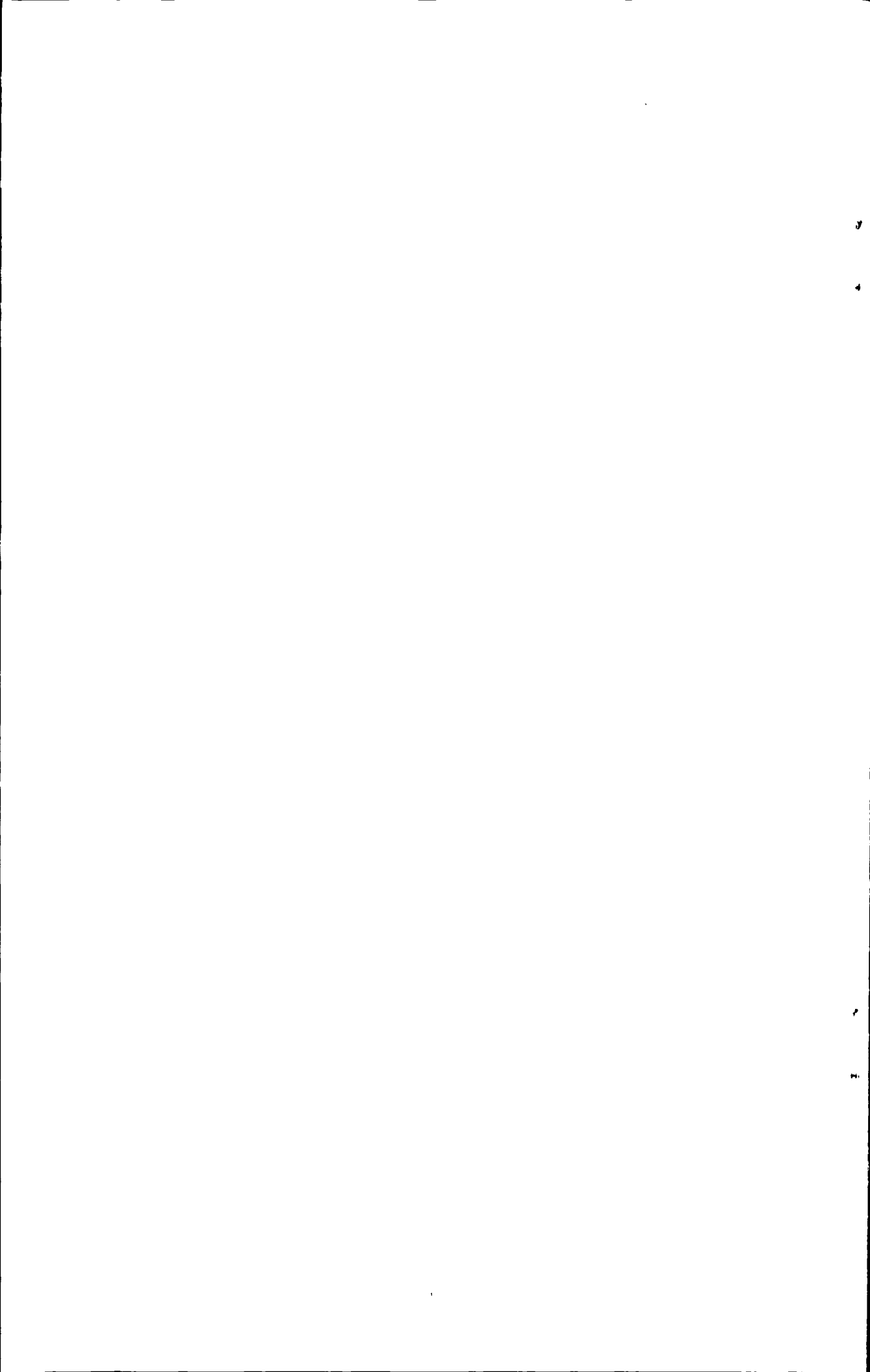


2.4 结论	48
参考文献	50
第三章 PAN-DMSO-H ₂ O 三元体系的热力学三元理论相图	52
3.1 理论部分	52
3.1.1 聚合物-溶剂-非溶剂体系的热力学理论	52
3.1.2 二元相互作用参数的确定	55
3.2 实验部分	57
3.2.1 原料	57
3.2.2 测试与表征	57
3.3 结果与讨论	58
3.3.1 H ₂ O-DMSO 相互作用参数 g_{12}	58
3.3.2 H ₂ O-PAN 相互作用参数 χ_{13}	60
3.3.3 DMSO-PAN 相互作用参数 χ_{23}	61
3.3.4 PAN-DMSO-H ₂ O 体系三元理论相图	63
3.4 结论	65
参考文献	66
第四章 PAN-DMSO-H ₂ O 体系三元实验相图的测定	69
4.1 浊点理论	69
4.2 实验部分	72
4.2.1 原料	72
4.2.2 浊点滴定法	73
4.3 结果与讨论	74
4.3.1 浊点滴定法的精确度	74
4.3.2 线性相关性分析	75
4.3.3 温度对凝固值的影响	78
4.3.4 温度对浊点组成的影响	79
4.3.5 温度对相图的影响	79
4.4 结论	81
参考文献	82
第五章 PAN 原丝微孔结构的形成及成形机理的研究	85
5.1 实验部分	85
5.1.1 原料	85
5.1.2 纺丝原液的制备	85





5.1.3 PAN 纤维的制备.....	85
5.1.4 测试与表征	86
5.2 结果与讨论	87
5.2.1 纺丝原液组成对 PAN 原丝微孔结构的影响.....	88
5.2.2 凝固浴温度对 PAN 原丝微孔结构的影响.....	94
5.2.3 凝固浴浓度对 PAN 原丝微孔结构的影响.....	97
5.2.4 PAN 原丝的热力学性能.....	99
5.3 结论	100
参考文献	102
第六章 总结与展望	103
6.1 主要结论	103
6.2 研究展望	105
攻读硕士期间已发表或录用的论文	106
致 谢	107



第一章 绪 论

1.1 前言

碳纤维是一种高性能新材料，它主要由碳元素组成，含碳量在 90% 以上，是利用有机高分子纤维在惰性气体中、经高温处理如预氧化、炭化后得到无机纤维状的炭素材料。它是不完全的石墨结晶沿纤维轴向排列而构成的纤维状物质^[1]，是由 sp^2 型杂化碳组成的六角形网面层状堆积物，碳元素组成的微晶是其微细结构基本结构单元，其结构规整性仅次于同由碳元素构成的金刚石（图 1-1）。因此碳纤维具有十分优异的力学性能，目前已大量生产的高性能纤维中具有最高的比强度和比模量的纤维，特别是在 2000°C 以上的高温惰性环境中，碳材料是唯一强度不下降的物质，是其他主要结构材料（金属及其合金）所无法比拟的^[2]。除了优异的力学性能外，碳纤维还兼具其他多种优良性能，如：低密度、耐高温、耐腐蚀、耐摩擦、抗疲劳、震动衰减性高、电及热传导性高、热膨胀系数低、X 光穿透性高、非磁体但有电磁屏蔽性^[3-9]。作为复合材料的增强材料，碳纤维还具有优越的可设计性能，能和多种基体复合，用碳纤维增强的树脂、玻璃、陶瓷和金属等材料具有优良的电学、热学和力学性能，已广泛用于建筑、体育休闲和工业领域，尤其在军事、航天航空领域应用前景广阔^[8-14]。

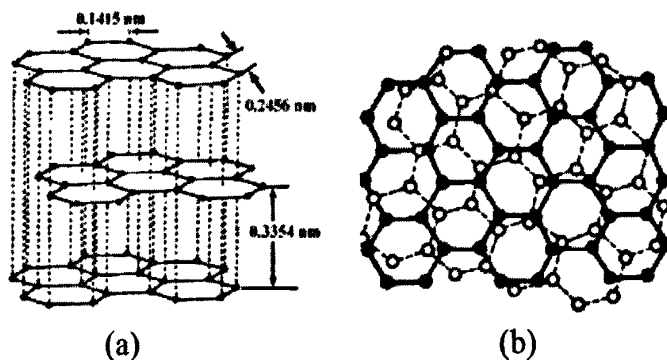


图 1-1 碳纤维的结晶结构. (a) 石墨的晶体结构; (b) 螺旋片层碳结构

Fig.1-1 Crystal structure of CFs. (a) Crystal structure of graphite crystal; (b) Structure of turbostratic carbon

1.2 碳纤维的发展概述

自 1860 年英国人 J. Swan^[15]首次用棉纱制成碳丝，到 20 年后的爱迪生^[16]对

碳丝的制备进行了较系统的研究以来,碳纤维的发展就以它独有的特性和广泛的用途越来越引起世人的重视。人们先后采用各种先驱体来制备碳纤维,如:粘胶纤维^[2]、沥青^[17,18]、聚丙烯腈(PAN)^[19]、聚乙烯^[20]、木质素^[21]、聚酰亚胺^[22]、聚苯并噻唑^[23]等。美国联合碳化物公司(UCC)于1959年开始最早生产粘胶基碳纤维,五六十年代是粘胶基碳纤维的鼎盛时期,虽然产量逐渐衰减,但其所制备的耐烧蚀材料至今仍占有一席之地。1961年,日本研究人员发明了用聚丙烯腈原丝制造碳纤维的新方法。在此基础上,英国皇家航空研究院建立了制造高性能聚丙烯腈基碳纤维的技术流程,使其发展驶入快车道,聚丙烯腈基碳纤维成为当前碳纤维工业的主流。1974年,美国联合碳化物公司开始了高性能中间相沥青基碳纤维 Thornel-P55 的研制,并取得成功。到目前为止,已形成了粘胶基碳纤维、沥青基碳纤维和聚丙烯腈基碳纤维三大体系。近年来的碳纤维的研制多集中于 PAN 基碳纤维。由聚丙烯腈原丝制得的碳纤维力学性能优良,生产工艺、溶剂回收和三废处理较其它方法简单,成本也较低,是当今碳纤维工业生产的主流,其产量占碳纤维总产量的 95%以上,成为目前应用领域最广、产量最大、碳纤维中最重要的一个品种^[24]。

世界上 PAN 基碳纤维的生产,在 20 世纪 60 年代起步,经过 70-80 年代的稳定,90 年代的飞速发展,到 21 世纪初其制备技术和工艺已基本成熟^[25,26]。目前东丽、东邦人造丝、三菱人造丝、HEXCEL、BP AMOCO、EXLAN 及 ENICHEM Fiber 等是世界碳纤维的领先者。其中日本三家以聚丙烯腈纤维为主要产品的厂家(东丽、东邦及三菱人造丝公司)依靠其多年来对纺丝工艺理论的精通和干湿法纺丝新技术的成功实现,发挥原丝生产和性能上的优势,大量生产高性能 PAN 基碳纤维,使日本迅速成为碳纤维大国,无论质量还是数量上均处于世界领先地位,其中东丽公司是世界上高性能碳纤维研究发展的领头羊(如表 1-1)。东丽公司相继开发出 T300、400、500、800H、1000 系列,其中 T-1000 纤维直径更细,强度更高,拉伸强度达到 7.06 GPa,抗拉模量为 300 GPa;而东丽开发的高强、高模并重的“M60J”抗拉强度为 3.92 GPa,抗拉模量为 588 GPa,高模型 M70J 的模量已达到 690 GPa,性能提高十分迅速。事实证明,谁掌握了制造高性能 PAN 基碳纤维原丝的技术,谁就掌握了主动权^[27,28]。



表1-1 日本东丽公司PAN基CF性能指标

Table 1-1 Performances of PAN-based CF prepared by Toray

Item	T300	T700	T800H	T1000	Super-T1000
Tensile strength (Gpa)	≥3.53	≥4.9	5.49	≥7	≥9.25
Tensile module (Gpa)	≥230	220-240	294	290	~300
Breaking elongation (%)	≥1.5	≥2.1	1.9	2.3	3
Voluminal density (g/cm ³)	≥1.76	1.80	1.81	1.81	>1.83
Linear density (g/km)	66	66	—	—	—
Carbon content (%)	≥93	≥93	≥93	≥93	≥93
Titer (mμ)	8	7.3	5.3	4.5	3.2
Morphology of CF surface	Rough	Smooth	Rough	Smooth	Smooth
Spinning technique	Wet spinning	Dry-jet-wet spinning	Wet spinning	Dry-jet-wet spinning	Dry-jet-wet spinning
Average pore size of CF precursor (nm)	20~30	≤5	~10	~	~

我国的碳纤维研究工作，起步于六十年代，已有30多年的历史。我国科技工作者独立自主对原丝的共聚组分、结构与性能、溶剂、纺丝工艺、油剂以及制造装备进行了一系列研究。钱宝钧、潘鼎等人曾对干湿法纺丝的流变学及凝固机理方面作过研究；毛萍君等^[29]曾对分子量在 $5 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5$ 的聚丙烯腈（PAN）纺丝溶液的制备工艺、溶液性质，特别是反映纺丝溶液可纺性的参数粘度、溶液的流变性及其影响因素进行了一系列深入的研究；厉雷等^[30]对超高分子量PAN的聚合条件和反应机理进行了研究，并使用计算机模拟方法来研究超高分子量PAN的聚合反应动力学；沈银春等^[31]也采用干湿法纺制了相对分子量为 50×10^5 的PAN纤维，其强度达到了7.5cN/dtex。北京化工大学碳纤维及复合材料研究所徐梁华、吴红枚^[32]在研究了聚丙烯腈（PAN）/二甲基亚砜（DMSO）纺丝溶液粘度特性的基础上，初步探讨了纺丝液中PAN的质量分数与纤维的可牵伸性及致密性的关系。山东大学的张旺玺等人指出，采用高分子量聚丙烯腈（HMW-PAN）树脂进

行纺丝是生产高强度聚丙烯腈原丝的最有效途径。

近年来，特别是在国家 863 计划碳纤维专项的支持下，我国碳纤维的研发和生产水平有了可喜的进步。尽管如此，与国际先进水平相比，我国碳纤维的总体水平仍然是非常落后的。总体而言，国产碳纤维强度低，均匀性差、纤度大、稳定性差，毛丝多（断头率为国外产品的 6 倍），品种单一且生产成本较高，远远不能满足我国发展国防高技术武器的需要，大大限制了我国高技术战略武器系统的更新换代，与我国的大国地位极不相称，提高 PAN 碳纤维生产技术是当前我国的一个急迫任务。

1.3 PAN 基碳纤维原丝的研究现状

碳纤维研究工作者普遍认为，碳纤维的性能在很大程度上决定于原丝的质量，优质的碳纤维用 PAN 原丝具有以下特征：高密度、高结晶度、适度的强度、圆形截面、较少的物理缺陷，同时具有光滑的表面和均匀致密的皮芯结构等^[33]，PAN 纤维的微观结构模型^[34]如图 1-2 所示。在 PAN 原丝的成形过程中，尽管其微观组织结构不断演变和转化，但所出现的结构缺陷很可能一直遗传到碳纤维中^[35]，因此在聚合、纺丝过程中要避免结构缺陷的引入，这样才能制备具有理想的物理化学结构和精细组织结构的原丝。

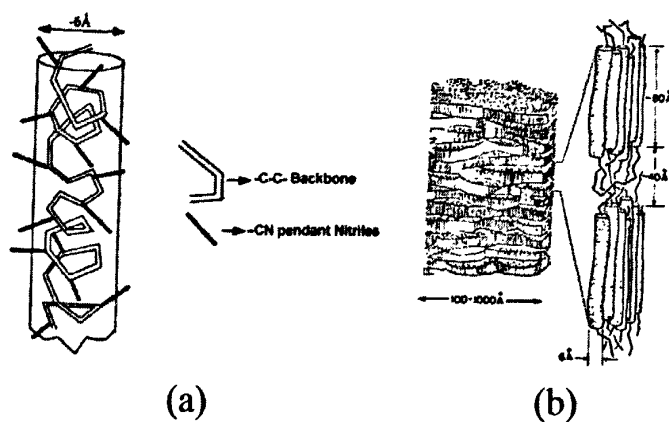


图1-2 PAN纤维的微观结构模型。(a) PAN链的无规螺旋结构；(b) PAN纤维中无序区和有序区的形态模型

Fig.1-2 Microstructure model of PAN fiber. (a) Irregular helical structure of PAN chains; (b) Morphological model of PAN fiber showing ordered and disordered regions

国外碳纤维在经历了 90 年代初期的相对稳定后, 正进入一个高速发展的新阶段。其特点除了产量成倍增加外, 碳纤维的性能进一步提高。近年来, 随着碳纤维用途的不断扩大, 碳纤维的需求量逐年增加, 对 PAN 原丝的质量要求也在逐渐提高, 从世界碳纤维用 PAN 原丝的发展来看, 原丝是向着高强度、高纯化、细旦化方向发展^[36], 而 DMSO 法生产技术经过二十几年的研究日趋成熟。

我国对碳纤维用 PAN 原丝的研究从“7511”会议开展大规模攻关以来, 至今已有二十多年的历史, 但 PAN 原丝的质量一直没有大的提高, 和世界先进水平相比, 差距相当大。这直接影响了我国碳纤维的发展, 每年大量进口碳纤维, 且受制于人。碳纤维的原丝一直是研制生产碳纤维的技术关键, 我国碳纤维未能形成工业化规模, 主要原因就是未能完全掌握作为碳纤维母体的 PAN 原丝的工业化生产技术。目前, 国内实际使用碳纤维量已达 1200-1500t/a, 而国产碳纤维还不足 100t/a, 90%以上靠进口, 主要原因在于原丝质量远远低于国外原丝, 这表现在以下几个方面:

(1) 原丝强度低于国外原丝。在一定的范围内碳纤维抗拉强度随着原丝强度的提高而提高。

(2) 原丝的纯度低, 原丝和碳纤维中碱金属、碱土金属及铁的含量要比国外产品高的多。它们在预氧化过程中会逸走, 残留下孔隙, 导致碳纤维强度下降。

(3) 原丝的纤度远大于国外原丝的纤度。纤维纤度愈小, 包含大缺陷的几率愈小, 同时也可减轻或消除原丝、预氧化丝和碳纤维的皮芯结构, 易制得均质纤维。

(4) 表面缺陷。缺陷是导致碳纤维抗拉强度下降的主要原因。

除生产设备等硬件因素之外, 软件技术因素如聚丙烯腈纤维微结构的形成机理、原丝微结构在后继工艺中的演变机制还不明确^[37]等, 由此引起了诸多科学技术难题, 如: 聚合体的大分子组成及结构的设计、原丝微结构的控制和对原丝的预处理等, 也就是碳纤维制备工艺与最终的结构性能没有建立明确的相关性。

目前我国急需研制出高强碳纤维用 PAN 原丝, 打破国外对我国 PAN 原丝技术的封锁, 以使国防军工和工业用碳纤维立足于国内, 摆脱垄断国的控制, 建立自己的民族工业, 避免“入世”之后国外碳纤维对我国碳纤维企业的冲击。因此对原丝的成形机理进行深入的研究, 有利于对原丝微结构进行预期的控制, 并且能够

获得满足制备高性能碳纤维要求的原丝。

1.4 PAN 基碳纤维的制备工艺

高性能PAN基碳纤维的制备过程冗长，工艺复杂^[38]，主要包括原料合成、纤维成形、预氧化以及碳化等几十道工艺环节，是一个涉及高分子化学、高分子物理、材料科学等众多学科、科学内涵极其丰富、技术含量极高的高难度项目。

原丝质量是制备高性能碳纤维的前提^[39]，一般来说适合于高性能碳纤维的原丝应满足^[40,41]：聚合物组成含丙烯腈单体96%-98.5%；原丝的拉伸强度 ≥ 7.0 cN/dtex，弹性模量 ≥ 130 cN/dtex；碘吸附量 ≤ 0.5 wt%；结晶取向 $\geq 90\%$ ；丝束线密度的变异系数 $CV \leq 1.0\%$ 。碳纤维性能不仅受其最终结构的控制，而且决定于其前躯体PAN原丝的结构与性能，PAN原丝具有的各种结构形态，甚至缺陷在碳纤维制备过程中都会发生演变及“遗传”，对最终碳纤维的性能起着决定性的作用。原丝生产过程主要包括聚合、脱泡、计量、喷丝、牵引、水洗、上油、烘干、干燥致密化、蒸汽牵伸等。原丝的预氧化、碳化过程主要包括：放丝、预氧化、低温碳化、高温碳化、表面处理、上浆、烘干、卷绕等工序，其微观结构衍变过程如图1-3所示。

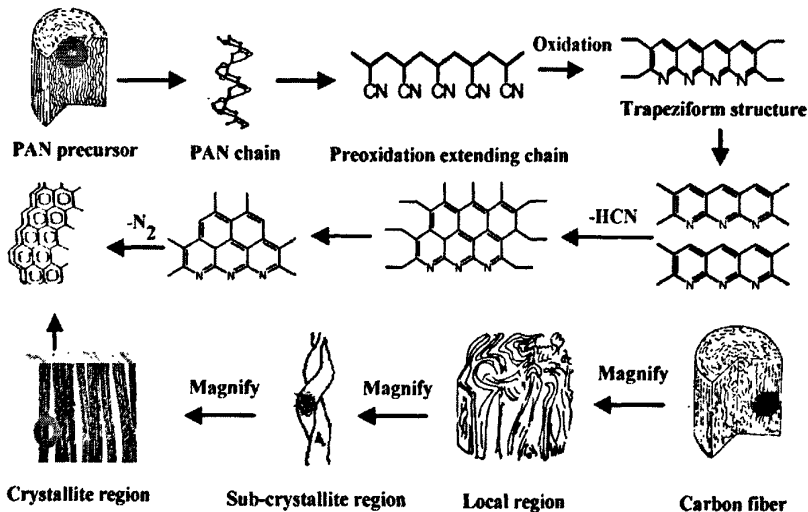


图1-3 PAN原丝制备碳纤维的微观结构衍变

Fig.1-3 Microstructure evolution of CFs fabricated by PAN precursor

从图 1-4PAN 基碳纤维的三维结构模型^[42]中也可看出，碳纤维是由皮、芯以及皮芯之间的径向高度交联的“蛛网”组成，此外，还有大量空洞、孔穴和其它形

式的缺陷,导致碳纤维截面有很大的变化。在碳纤维的表面上,有表面裂纹形成的波纹区。这一结构模型与在低浓度下、高温高牵伸比纺制的 PAN 原丝的结构十分类似。可见原丝的结构和性能对碳纤维的结构和性能有着重大的影响。因此,研究 PAN 原丝纺丝过程中的凝固成形机理,为提高 PAN 原丝性能提供理论基础是解决高性能碳纤维“瓶颈”的关键途径和重要策略。

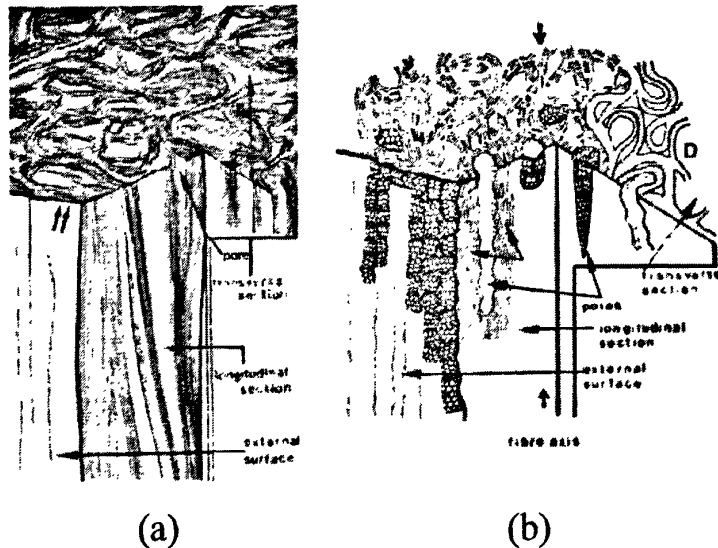


图 1-4 PAN 基碳纤维的三维结构模型图。(a)高模量 PAN 基碳纤维结构模型; (b)高强度 PAN 基碳纤维结构模型

Fig.1-4 Schematic three-dimensional representation of structure in PAN-based CFs. (a) Model of high-modulus PAN-based CFs; (b) Model of high tensile strength PAN-based CFs

1.5 PAN基碳纤维原丝的纺丝方法

目前高性能聚丙烯腈原丝纺制方法有湿法纺丝、干湿法纺丝和熔融纺丝等。湿法起源较早(19世纪50中期),作为传统的溶液纺丝方法已有较系统的工作基础^[43-58]。而干湿法起步较晚,国内外的研究报道相对较少^[59-64],还远没有形成完善的理论体系,仍有较多问题需要解决。熔融纺丝由于具有污染小等诸多优点,研究者也对其进行过一些研究。

近年来凝胶纺丝法由于其独特的优点,逐渐被国内外研究者所推崇。Allied-singal、Exlan、可乐丽、东丽、东洋纺、Hoechst、三菱和Stamicarbon等公司都已开发了这一技术。国内研究者如东华大学钱宝钧等^[65]已经研究了聚丙烯腈冻胶纺丝工艺,他们认为:冻胶纺丝的聚丙烯腈纤维,由于凝固并不是依赖丝

条与凝固浴之间的双扩散物质交换,所以纤维的结构非常均匀,没有通常湿纺常见的皮芯层差异,纤维的内部结构还是保持原样,因此,冻胶纺丝PAN纤维具有较高的结晶度、较高的晶区完整性和较高的取向度,以及纤维中含有较少的结构缺陷的特点,可以用作制备碳纤维的原丝,得到高性能的碳纤维,其强度比普通原丝制成的碳纤维高出2倍以上。

无论是何种方法纺制 PAN 原丝,溶剂的选择^[41]对纤维的性能、结构及表面形态均有重要影响。高性能 PAN 原丝一般以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,DMSO-H₂O 的混合溶液为凝固剂,这主要^[66,67]因为:DMSO 为溶剂纺制的原丝取向度高、强度高、孔洞少、结构紧密、结晶度高等优点,可共溶不同的聚合物成纤,共聚或共混成分的选择自由度大,所获得的原液流变性好^[68],纺丝原液浓度较高,可达 22%以上,有利于生产不同系列的高性能碳纤维^[69]。事实上,日本东丽采用 DMSO 法生产聚丙烯腈原丝,其原丝无论是质量还是产量都位居榜首,长期处于世界领先水平。这进一步说明 DMSO 法生产的 PAN 原丝性能占有优势。

为了改变纺丝液粘弹性,配制纺丝液时,往往在溶剂中加入某些添加剂。因为添加剂可以改变大分子链活性基团溶剂化程度和大分子间的作用力,从而使纺丝流体的粘弹性发生变化,如在聚乙烯醇水溶液中加入硫氰酸钠或低脂肪醇,可以降低溶液的粘度并使冻胶化速度减慢。对于 PAN 的纺丝体系,加入少量的水作为添加剂,不仅可以改变纺丝液的粘弹性^[68],而且还可以缓和湿法、干湿法纺丝时的凝固成形速度,对改善 PAN 原丝的结构和性能有一定的作用^[70,71]。

1.5.1 湿法纺丝

湿法纺丝中,原液通过喷丝孔直接进入由溶剂和非溶剂(水)组成的凝固浴中。溶剂从纤维内部扩散进入凝固浴,非溶剂从凝固浴中扩散进入纤维内,双扩散过程使挤出原液快速固化成初生态丝条,随后在凝固浴中继续固化,经拉伸后在热水中洗去剩余溶剂,然后经干燥、后处理、卷绕成形即得成品纤维,其工艺流程如图 1-5 所示。

湿法纺丝具有诸多优点,如:喷丝帽孔径小(0.05~0.07 mm),单位喷丝板的喷丝孔数目多(1000 孔以上,可达约 15000 孔);液流丝条纤度小,较小的拉伸倍数即可达到要求的纤度;在适当的牵伸力下,纤维在喷丝口处不易断丝;生

产稳定性好。但湿法纺丝条件的波动可能会引起纤维性质变化较大；初生态纤维表面容易形成大面积的较厚的凝固层，在进一步牵伸中，引起无规破碎，使原丝表面形成大量的沟槽，表面粗糙并有皱纹（如图 1-6 (a)、(c)）；碎片堆集处形成大量的大于 20 nm 孔径的孔洞，内部孔洞较多且大，从根本上不能提高原丝及碳纤维的拉伸强度，而且不能纺高浓度或高粘度的纺丝液；另外随着牵引速度的增加，纺丝牵伸倍数的提高，在喷丝口处易产生断丝，限制了纺丝速度的提高。

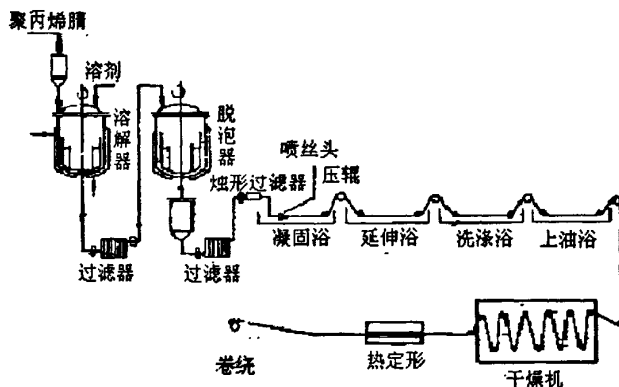


图 1-5 湿法纺丝工艺流程图

Fig.1-5 Wet spinning process

总的来说，湿法可以生产出中等强度碳纤维的 PAN 原丝，只有通过很大的改进才有可能制得适用于制备高强度的碳纤维原丝。

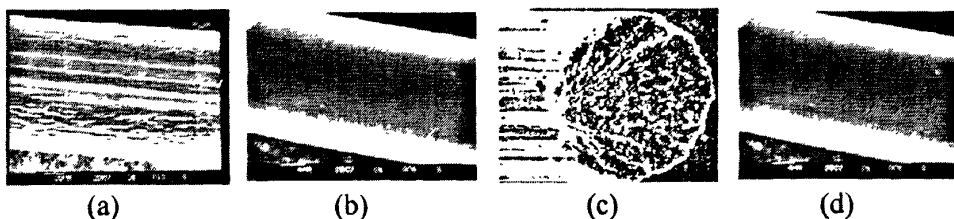


图1-6 不同纺丝方法下的不同强度的PAN原丝表面SEM图

Fig.1-6 SEM photographs of PAN precursors with different strengths prepared by different spinning processes. (a) T-300 Typical wet spinning; (b) T-700 Dry-jet-wet spinning; (c) T-800 Nearly wet spinning; (d) T-1000 Dry-jet-wet spinning

1.5.2 干法纺丝

干法纺丝是将聚合物溶液从喷丝头毛细孔挤出，进入纺丝甬道，在甬道中通入的热空气的作用下，原液细流中的溶剂快速挥发，挥发出来的溶剂被热空气带

走,在逐渐脱除溶剂的同时,原液细流凝固并被拉长为细丝,从而形成初生纤维。聚丙烯腈的干法纺丝发展比较迅速,其产量约占腈纶总产量的25~30%。在聚丙烯腈的干法纺丝中,原液与热空气介质既有传热过程、又有传质过程,纺丝速度主要取决于溶剂的挥发速度^[72]。这就要求原液的浓度应尽可能的高,溶剂的沸点和蒸发潜热低,这样既可降低热能的消耗,并可提高纺丝速度。所以到目前为止腈纶的干法纺丝只使用DMF为溶剂。

干纺的流程是:将制备好的纺丝溶液经计量泵压送至溶液加热器进行加热,然后经喷丝头喷入具有加热夹套的纺丝甬道中。甬道内部温度控制在165~180°C,一般使预热到230~260°C的热空气以一定速度通过甬道进行控制。原液细流中的溶剂(DMF)在甬道中受热而蒸发,并被流动的热空气带走,带走的溶剂在溶剂回收车间进行冷凝回收。所得丝条经骤冷水冷却后,在拉伸槽中进行拉伸,然后经输送带导入盛丝桶,进而送至后处理工序。

由于溶剂挥发的限制,干法纺丝喷丝头孔数较少,一般为200~300孔,这样用干法纺短纤维就不够经济,而比较适合于纺制长丝,由于成形过程缓和,因此结构比较均匀致密^[73]。其纺制成长丝的手感和外观似蚕丝,且物理机械性能、染色性能较好。劳动条件较好,溶剂挥发较少,流程紧凑,占地面积少,溶剂回收简单。

1.5.3 干湿法纺丝

干湿法纺丝是一种干纺和湿纺相结合的方法,又称为干喷湿纺法,其纺丝流程是:纺丝溶液经计量泵、烛形过滤器后,从喷丝孔中喷出,先经过空气层,通过空气间隙(1~20厘米)之后,细流进入液体凝固浴,在凝固浴中凝固成形,又经水洗及多级拉伸等工序。工艺流程如下图所示。

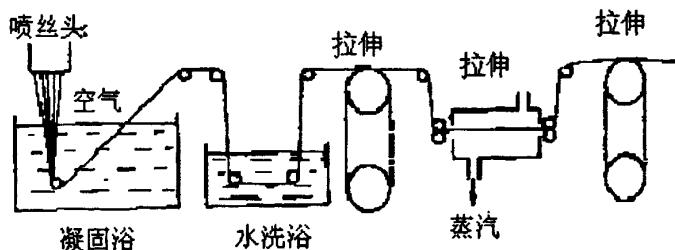


图 1-7 PAN 干湿法纺丝工艺流程图

Fig.1-7 Dry-jet-wet spinning process

干湿法纺丝兼有干法纺丝和湿法纺丝的优点,如:喷丝丝孔径大(0.1~

0.3mm), 可纺高浓度(一般 22%)、高粘度(50~100Pa·s)的溶液; 纺丝速度快达 300m/min 以上, 比湿法纺丝高几倍, 所以有可能制得高纤度 PAN 原丝; 先通过空气层的扩散及有效拉伸过程, 并在第一凝固池温度尽可能低的条件下阻止 H₂O 过分的渗透, 丝条表面形成均匀而薄的凝固层, 这样不仅可提高纺丝速度, 而且易得到高强度、高取向的原丝; 原丝的表面光滑, 结构均匀, 孔洞少、直径小、高致密、皮芯差异小, 所得 PAN 的原丝比湿法制得的 PAN 原丝强度高 50% 以上, 能生产出高于 T-700 的原丝^[74,75], 所以近年来发展很快。

采用干湿法纺制高强度的 PAN 纤维时, 注意以下几点^[70]: 在一定的喷出速度下进行喷出正拉伸并给予纤维一定的预热拉伸和高倍沸水牵伸, 可得到强度较高的纤维; 纤维成形时, 应采用较低的凝固浴温度和合适的凝固浴浓度; 在较高的温度下进行干热拉伸和甘油拉伸有利于提高纤维的强度, 但拉伸倍数不宜过高, 以免出现毛丝而影响强度; 高温拉伸后的紧张热定形有利于提高纤维的性能。

1.5.4 熔融纺丝

由于 PAN 的熔点高于其分解温度, 因此通常采用溶液纺丝。但通过一些特殊的技术, PAN 也可进行熔融纺丝。为实现 PAN 的增塑熔融纺丝, 首先必须降低聚合物的熔点, 使其熔点低于分解温度。通常可降低聚合物的分子量, 改变共聚物的组分和组成, 或者加入增塑剂。纺丝方法的改变, 导致腈纶的结构和性能也发生较大的改变。据报道, 熔纺腈纶的干、湿态强度和钩强明显高于常规腈纶, 因此很适合作碳纤维的原丝。而且 PAN 增塑熔融纺的主要优点是不使用溶剂, 工艺流程大为简化, 纤维的生产成本低廉, 无公害^[72]。

PAN 熔融纺丝的主要技术有: 溶剂增塑法(DMF 等)、非溶剂增塑法(H₂O, 乳化剂等)、共聚法和共混法等。其中水为增塑剂的非溶剂增塑法的研究最为活跃, 20 世纪 70 年代以来, Du Pond、American Cynamid、Exlan 和旭化成等大公司先后开展了这方面的研究, 并在适合熔融纺丝 PAN 的制备和成形技术等方面取得了突破性的进展。

PAN 增塑熔融纺丝与一般熔融纺丝的工艺特点: 由于 PAN 的熔点高于分解温度, 故在聚合物熔体中应添加增塑剂, 其他熔纺聚合物则不需要; 一般熔纺成形时只有传热过程, 而 PAN 增塑熔纺不仅有传热, 而且还有单向的传质过程; 一般熔纺成形时需向甬道中送风, 使丝条冷却固化, 风压为常压。而 PAN 增塑

熔纺时则需在甬道中加入一定的气体或饱和水蒸气；拉伸在纺丝甬道内完成，一般不必再进行拉伸^[72]。

1.5.5 冻胶纺丝

冻胶纺丝又称半熔融纺丝，介于干纺和熔纺两种方法之间，是通过半刚性或柔性链聚合物的冻胶状态制备高强高模量纤维的一种新方法，纺丝液体是聚合物溶液，而固化过程与熔融聚合物纺丝一样，主要是受冷却控制。其研究已在聚乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯腈等领域全面展开。

对于聚丙烯腈，通常是采用超高相对分子质量的 PAN ($M_w=100$ 万左右) 的半稀溶液 (浓度为 3~8%)，通过干湿法纺丝，使热的原液细流在 10°C 以下的低温凝固浴中成为冻胶状丝条，然后通过多级拉伸 (拉伸倍数一般达 20 倍以上) 形成高强高模量腈纶^[76]。工艺过程包括纺丝、冻胶化、萃取、水洗及多级拉伸，图 1-8 为 Allied-singal 公司的工艺流程示意图。

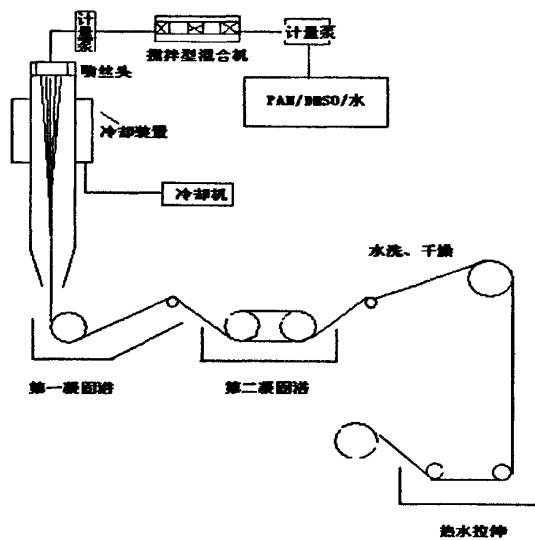


图 1-8 PAN 冻胶纺丝工艺流程图

Fig.1-8 Gel spinning process for PAN fiber

对于 UHMW-PAN，采用冻胶纺丝。溶剂与常规纺丝基本相同，一般为不挥发或极少挥发的溶剂，如 NaSCN 水溶液、DMF 和 DMSO 等。溶解在 160~180°C 高温及剧烈搅拌下进行。纺丝溶液的浓度根据所采用的溶剂总类、聚合物的相对分子量和工艺过程而定，一般为 3~8%。纺丝溶液中添加二价金属的氯化物或溴化物，可防止冻胶化过程中发生相分离，并能提高萃取后的干冻胶纤维对拉伸和取向的敏感度^[73]。如上图所示，纺丝采用干湿纺工艺，纺丝溶液经过一段气隙

后才进入凝固浴。凝固浴为水和纺丝溶剂的混合物，或者是其他非溶剂；其温度一般为 $-40\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。纺丝溶液在气隙中蒸发掉部分溶剂和在凝固浴中冷却后，迅速成为冻胶纤维。在固化时，控制速度的因素是热传递和冻胶作用。用挥发性溶剂将冻胶纤维中的溶剂萃取掉后，进行多级超高倍拉伸，拉伸介质可用热水浴，热空气和热板等。

1.6 PAN 基碳纤维原丝凝固成型与相分离机理

湿法、干湿法纺丝中凝固过程极其重要。在纤维凝固成形过程中，纺丝原液经过喷丝孔进入凝固浴，由于热力学和扩散动力学原因，溶剂和非溶剂发生双扩散，即溶剂从原液细流中通过扩散作用进入凝固浴，非溶剂从凝固浴中通过扩散作用进入原液细流。随着原液细流中非溶剂含量的不断增加，溶剂含量不断减少，细流体系的组成不断变化，体系原有的热力学平衡将被打破，纺丝液变得不稳定，从而自发地进行相分离以减小体系的自由能。此时，聚合物析出，纤维成形。凝固条件不同，初生纤维的结构、性能会有极大的差异：在宏观结构上，截面形状、内部孔洞、皮芯结构都会不同；在微观结构上，冻胶网络、微纤微孔不同；超分子结构上，结晶、取向均会不同^[77]。初生丝是成品纤维的胚胎，因此，凝固过程对于成品丝的结构、性能均起着重大的影响。

纤维的凝固成形影响因素较多，如聚合物组成、原液的组成和浓度、挤出速度、喷丝头孔径和孔数、凝固浴温度和浓度、喷头拉伸倍数和空气层高度等。聚合物组成不同，即使其它纺丝条件完全相同，凝固浴浓度和温度对溶剂的扩散系数影响也不一样，初生纤维凝固成形机理也不完全相同^[77]。当聚合物组成确定时，纤维的凝固成形主要受原液的组成和浓度、喷丝头孔径、凝固浴温度和浓度、喷头拉伸和空气层高度等因素影响。总之，在生产碳纤维原丝时，应根据湿法、干湿法凝固成形机理的综合考虑各种凝固条件对 PAN 纤维凝固成形过程的影响，兼顾纤维截面形状和内部结构及性能，优化纺丝工艺条件，才可能生产出强度较高的 PAN 原丝。

PAN 原丝的凝固成形是聚丙烯腈聚合物从流体转变为具有固定形状的纤维的第一步。由于 PAN 纺丝溶液体系的固化动力学受到相分离的强烈影响，初生纤维的微结构和形态结构不仅取决于整个体系的组成，而且取决于达到这个组成

的途径^[72]，因而对其相分离的热力学性质进行研究是非常重要的。三元相图是研究聚合物溶液热力学性质的有效工具，通过三元相图来分析研究纺丝过程中相分离机理，可望通过优化纺丝成形条件，得到皮芯结构不明显，内部结构较均匀致密，且孔洞小而分布均匀的 PAN 原丝。

1.6.1 纺丝成形中纺丝原液组成的变化

当纺丝原液进入凝固浴时，由于双扩散的进行，在聚合物-溶剂-凝固剂的三元体系中，组成随双扩散的进行而逐步发生变化。组成的变化决定于溶剂的通量 (J_S) 和凝固剂的通量 (J_N) 的比值 (J_S/J_N)，此值称为传质通量比。当代表纺丝线组成变化路径的直线与相分离曲线相交时，体系发生相分离，细流固化成形^[78]。聚合物-溶剂-凝固剂的三元体系的相平衡如图 1-9 所示。图中圆弧为相分离线，相分离线下的阴影部分为两相体系，空白区域为均相体系。组成变化线与 S-P 线间的夹角为 θ 。

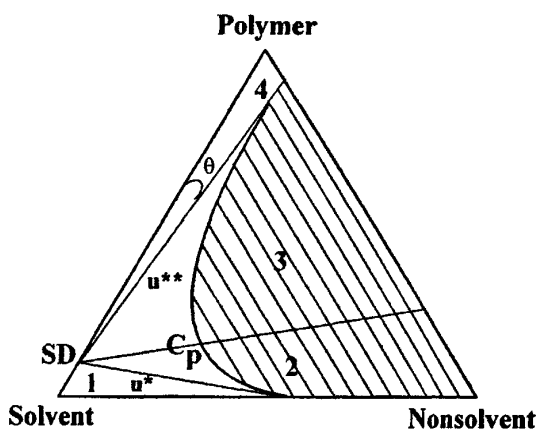


图 1-9 高聚合物-溶剂-非溶剂体系相平衡图

Fig.1-9 Phase equilibrium diagram for Polymer-Solvent-Nonsolvent

由图 1-9 可知，当夹角 $\theta=0$ 时，SD 沿 S-P 线向 S 靠近，相应的流通量比 $J_S/J_N = -\infty$ ，即纺丝原液不断被纯溶剂所稀释；当 $\theta=\pi$ 时，SD 向 P 靠近，流通量比 $J_S/J_N = \infty$ ，这时纺丝原液中的溶剂不断减少，使原液中聚合物浓度不断上升，直到完全凝固。

其组成变化大致可分为如下四个区域：在 1 区中， $-\infty \leq J_S/J_N \leq u^*$ ，此区域的下限为 $-\infty$ （被纯溶剂所稀释），上限为第一临界切线 u^* 所定义。在此区中，纺丝线聚合物不断被稀释，即溶剂扩散速度小于凝固剂的扩散速度，原液始终处于均相

状态而不固化。在 2 区中, $u^* \leq J_S/J_N \leq 1$, 此区切割相分离线, 纺丝线聚合物含量不断地下降, 但当凝固剂浓度增加到一定值(超过凝固值)时, 即由均相体系变成两相体系, 相变的结果使体系固化, 结果形成疏松的不均匀结构。在 3 区中, $1 \leq J_S/J_N \leq u^{**}$, 此区的下限为 1 (即溶剂与凝固剂的扩散速度相等), 上限为第二临界切线 u^{**} 所限制, 随着双扩散的进行, 纺丝线聚合物浓度不断增加, 并发生相变而固化。在 4 区中, $u^{**} \leq J_S/J_N \leq \infty$, 此区在两相区的边缘, 结果形成致密的均匀结构^[76]。综上所述, 在 1 区是不能纺制成纤维的, 在 2、3 和 4 区的原液细流能够固化。从纤维结构的均匀性和机械性能看, 以 4 区成形的纤维最为优良。通常的湿法纺丝以 3 区为多。

1.6.2 浓度致变相分离机理

Ziabicki A^[76]认为, 聚合物-溶剂-非溶剂三元体系的固化动力学受到相分离的强烈影响, 初生纤维的微结构和形态结构不仅取决于整个体系的组成, 而且取决于达到这个组成的途径。实际过程是很复杂的, 聚合物-溶剂-非溶剂体系的组成变化路径受到许多因素的影响, 诸如溶液组成、凝固浴组成、温度、固化过程中表层厚度和疏密状况等。因此体系的组成在不同时刻、不同深度是不同的, 整个组成变化是非线性的, 所形成的结构形态也有所不同。

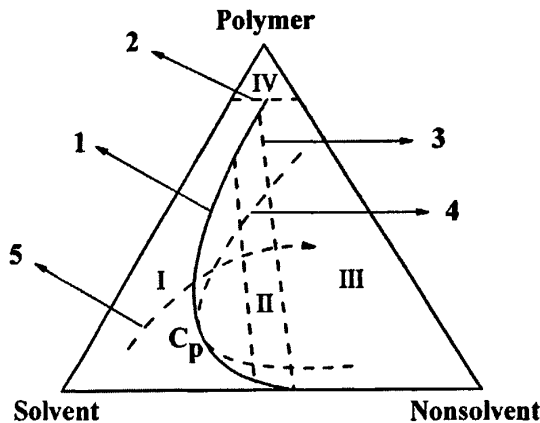


图1-10 聚合物-溶剂-非溶剂体系典型三相图

Fig.1-10 Typical ternary phase diagram for Polymer-Solvent-Nonsolvent systems. 1-binodal curve; 2-glass transition line; 3-connecting line; 4-spinodal curve; 5-composition path; I-homogeneous region; II-metastable region (liquid-liquid two-phase region); III-unstable region (solid-liquid two-phase region); IV-gelation region; C_p -critical point

双节线是相图中显示体系开始分相的最重要的区域分界线。根据热力学平衡

方程，聚合物-溶剂-非溶剂三元体系的相图被双节线分成均相和非均相二个区（如图 1-10 所示）。均相区（图 1-10 中 I 区）为聚合物真溶液单相区。双节线将非均相区（图 1-10 中 II 和 III 区）分成亚稳态区和非稳态区^[79,80]。非稳态区 III 为固液两相共存区，在该区域，均相是极不稳定的，极小的组成涨落均可导致体系自由能降低，分相过程是自发的和连续的，没有热力学位垒，通常进行得较快，属旋节分离，此时分散相间有一定程度的相互连接^[81]。而在亚稳态区，又被 C_p 临界点分为上下两个亚稳态区体系。这两个亚稳态区，为液液两相共存区，在热力学上为非稳态的，发生相分离时，首先必须克服体系位垒形成分散的“核”，经历一定时间“核”逐步扩大，最终完成分相，属成核生长分离，这种分相无法通过体系微小的浓度涨落来实现，因此相分离较慢，分散相间不会发生相互连接^[82,83]。而且，在该区域，由于在临界点的两侧体系的分相结构完全不同，体系的组成变化从临界点的何侧进入分相区非常重要，进入亚稳态的上区域，为稀相成核方式；进入亚稳态的下区域，则为浓相成核方式。

采用湿法、干湿法纺丝时，纺丝原液为 PAN 聚合物的真溶液，当纺丝原液进入凝固浴时，由于纺丝原液和凝固浴中溶剂和非溶剂浓度不同，在这种浓度差的推动下，凝固浴中的非溶剂向原液中扩散，原液中的溶剂向凝固浴中扩散，使得 PAN 聚合物溶液组成发生改变，导致纺丝原液体系的相分离。Cohen 等^[84]认为相对于溶剂与非溶剂而言，PAN 高聚物溶液的相分离进行得较缓慢，体系可以在其组成处在亚稳态极限处（即双节线）才发生相分离，也就是在此时体系组成已经达到旋节区域，待一定时间后，大分子链发生扩散，旋节分离迅速发生。

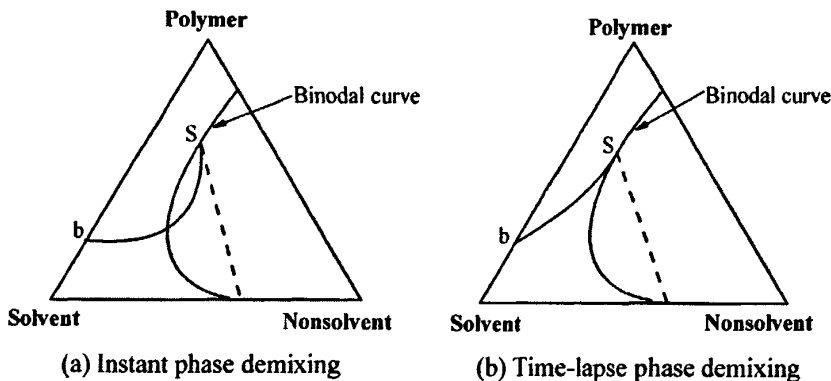


图 1-11 聚合物-溶剂-非溶剂体系分相示意图

Fig.1-11 Schematic diagram of phase separation for Polymer-Solvent-Nonsolvent system

根据相分离速度的快慢,可以把分相定义为两种类型(如图 1-11):瞬时分相和延时分相^[85]。当体系组成变化通过临界点直接进入非稳态 III 区域时,发生瞬时分相时(如图 1-11 (a) 所示),相分离速度快,得到的结构均匀致密,孔洞尺寸小。如湿法纺丝时,纤维表层形成时的分相。当体系发生延时分相时(如图 1-11 (b) 所示),即体系组成变化穿过双节分相线进入亚稳态区域,如果溶液在临界点下相分离,初生核在浓相产生,连续相是稀相,最终形成的结构将是松散的,没有机械强度;而在临界点以上发生相分离,初生核在稀相产生,连续相是浓相,能够具有一定的机械性能,如纤维芯层形成时的分相。

1.6.3 热致变相分离机理

TIPS 是溶液产生相分离的一种方法,不同研究者对其基本机理有着不同的看法。Kalabin 等^[86]认为,通过 TIPS 过程,纺丝成形不依赖于浓度差,也就是不存在双扩散现象。而 Lee 等^[87]则认为 TIPS 过程中并未排除双扩散的因素,而是一种旋节线的微相分离(SD)。从热力学的角度看,溶液体系具有最高共溶温度(UCST)和最低共溶温度(LCST),将体系温度升到 LCST 以上或是降至 UCST 以下,体系就会出现相分离现象,即可认为是热致变相分离。高聚物-溶剂-非溶剂体系典型热致相图如下所示。

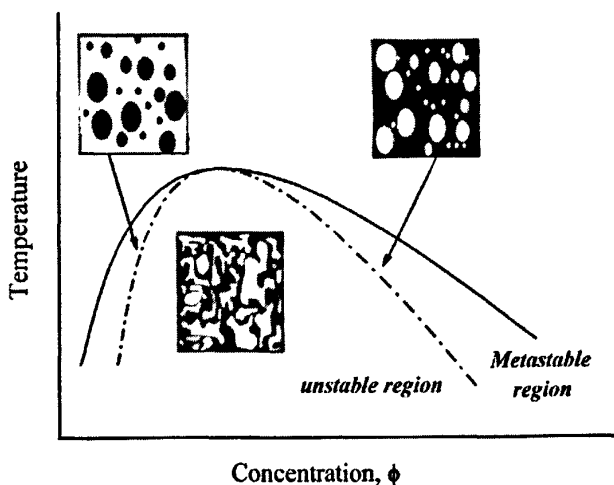


图 1-12 高聚物-溶剂-非溶剂体系典型热致相图

Fig.1-12 Typical TIPS phase diagram for Polymer-Solvent-Nonsolvent system

图 1-12 表明原丝内部形态结构特征主要决定于聚合物溶液经过热学淬火所达到的最终热力学状态^[88]。淬火终点所处的区域不同,原丝所形成的结构也将

完全不同。当纺丝原液体系经淬火后组成变化从位于临界点左侧的组成进入双节线和旋节线间的亚稳相区时,此时连续相是贫相,体系将发生以富聚合物相成核的方式分相,原丝内部将形成交联度很小的液滴状结构,因此纺丝容易断裂,此时形成的初生纤维的机械强度差;若原液体系经淬火后体系组成变化从位于临界点右侧的组成进入亚稳相区时,由于连续相是富相,溶液以贫聚合物相成核的方式发生相分离,原丝内部将形成交联度较高的液滴状结构,此时所得到的初生纤维结构具备较好的机械性能^[89]。

值得注意的是,当原液体系在淬火深度较低的时候,原液体系组成变化从位于临界点右侧的组成进入亚稳相区,体系将以成核生长方式分相,所得到纤维中固体部分的连续尺寸较大,形成的原丝结构过于致密、不细致,结晶尺寸大,不利于原丝的后续处理;相反,原液体系在较高淬火深度的条件下,即让纺丝成形在较低温度的凝固浴中进行,使原液体系组成变化从位于临界点右侧的组成直接穿过亚稳相区而进入非稳相区,与原液体系组成直接通过临界点进入非稳相区类似,此时纺丝原液体系也将以旋节方式分相^[90]。此时,体系内部将形成固相区和孔洞区的连续尺寸更小、分布更加均匀的指状孔结构。这样得到的原丝具有连续尺寸较小的固相区和均匀分布的空洞,这有利于预氧化和碳化过程中小分子产物的扩散,也有利于限制结晶的生长,使结晶的尺寸较小,是一种结构更加理想的碳纤维原丝。

TIPS现象会引起体系中两相浓度的变化波动,即SD可以分成三个阶段^[91],在SD的早期阶段,一维轴向的浓度波动呈现固定的振幅。第二个阶段时,振幅变化随时间而增大,当达到第三个阶段时,振幅保持不变,即相分离结束。目前,高分子溶液中对TIPS现象及应用的研究主要集中在膜成形和纺丝成形两方面,由于从实验上测定相变有一定难度,许多研究者对TIPS过程进行了计算机模拟实验和理论研究。不同的相分离会对相的形态产生不同的影响,在TIPS中,主要为两种相形态:液滴状和凝胶状。对于膜成形来说,前者为主要形态,而在纺丝过程中,凝胶态为初生丝的主要形态。

在纤维成形方面,Pakshver 研究小组^[92]在这方面做了大量的工作,他们利用传热学基本公式得出了系统的计算公式,并对纤维成形时间进行了理论计算和实验测定。同时他们也指出,整个纺丝过程中各种成形机理互相交叉,大多数情况



下是几种成形理论共同作用。他们对 TIPS 的研究则更偏向于从传热学的角度进行探讨，他们研究小组重点探讨了 PAN-N, N 二甲基甲酰胺 (DMF) -H₂O 体系中纤维成形的凝胶化时间的问题，并利用传热学基本方程和相图 (1-13) 提出了凝胶层厚度，凝胶化时间等一系列数学模型。

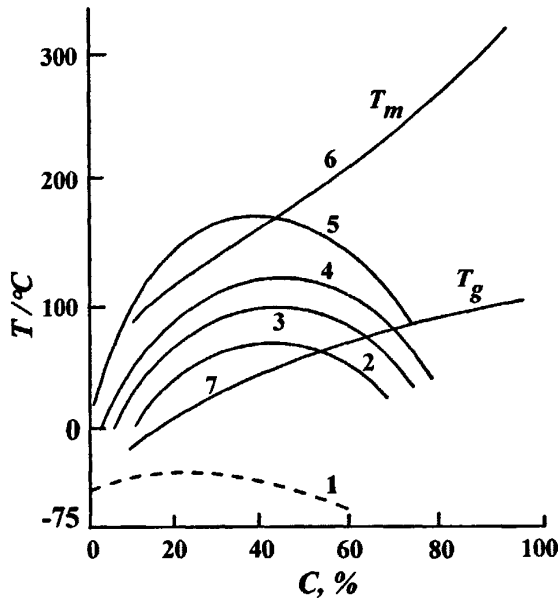


图 1-13 PAN-DMF-H₂O 体系相图

Fig.1-13 TIPS phase diagram for PAN-DMF-H₂O system

曲线 1-5 分别表示纺丝液中 H₂O 含量为 0, 2, 5, 10 和 20%；曲线 6 表示 PAN 结晶的熔解温度；曲线 7 表示其玻璃化转变温度。在浊点线以下，溶液分为两相，即富相和贫相。浊点温度主要受聚合物浓度、溶剂的组成以及聚合物分子量的影响^[88]，其中非溶剂对浊点温度的影响最大，由图 1-13 可知随着非溶剂含量的增多，PAN 溶液体系浊点线随之升高，这是因为非溶剂的加入减弱了聚合物-溶剂间的相互作用^[93]。

通过理论计算，他们认为控制方程中的几个重要参数，如凝固浴浓度 (C_g)、纺丝液浓度 (C_0)、初始纺丝温度以及最终凝胶化温度，来达到优化纺丝过程的目的，他们研究指出通过 TIPS 过程，纺制出的原丝缺陷减少，质量得到显著提高。

1.7 课题的选择及解决的问题

1.7.1 研究方向、目的及意义

我国 PAN 原丝质量远远低于国外原丝,除生产设备等硬件因素外,软件技术因素如 PAN 纤维微结构的形成机理、原丝微结构在后继工艺中的演变机制还不明确等,由此引起了诸多科学技术难题,如聚合体的大分子组成及结构的设计、原丝微结构的控制和对原丝的预处理等,也就是碳纤维制备工艺与最终的结构性能没有建立明确的相关性。因此通过对纺丝成形机理的研究,有利于对原丝微孔结构的预期控制,以制备满足高性能碳纤维要求的 PAN 原丝。

碳纤维特别是 PAN 基碳纤维的发展,与国民经济和国家安危密切相关,是一种军民通用的重要新材料。根据理论计算,碳纤维的理论强度可高达 184 GPa,其理论模量可为 1020 GPa。目前实际生产的碳纤维模量已可接近理论值(最高可达 67.7%),但是实际强度差距巨大,即使世界最高水平的 T-1000 型碳纤维(抗张强度 7.02 GPa)仅为理论值的 3.95%。如此大的差距足以表明高性能碳纤维的强度水平还有巨大潜力可挖。

我国 PAN 基碳纤维质量和国际上比差距很大,除生产设备等硬件因素之外,软件技术因素如 PAN 纤维微结构的形成机理、原丝微结构在后继工艺中的演变机制还不明确等,由此引起了诸多科学技术难题,如:原丝微结构的控制和对原丝的预处理等等,也就是碳纤维及其原丝制备的工艺与最终的结构性能没有建立明确的相关性。原丝对碳丝的“瓶颈效应”也应验了“先天不足,后天难补”的规律。

由于高性能碳纤维在军事上地位重要,西方国家长期对我国实行“禁运”,原丝生产技术目前还不会对我国进行转让。因此,对原丝的凝固成形机理进行深入的研究,以实现原丝微结构进行预期的控制,建立碳纤维及其原丝制备的工艺与最终的结构性能的明确相关性,成为当前我国生产高性能碳纤维并提高其性能的首要任务。

DMSO 法制备的碳纤维 PAN 原丝具有其他方法制备的原丝所没有的优异性能,符合高尖端的科技尤其是军事方面的特殊需要,越来越引起重视。传统观点认为,原丝结构致密均匀、孔洞极少有利于制备高性能 PAN 基碳纤维。实际上,如果原丝结构过于致密,孔洞率过小,在原丝预氧化、炭化时,所产生的气态杂

质扩散困难,不易逸出,同时氧的扩散也缓慢且分布不均,引起预氧化纤维内外层不同的皮芯结构,并易导致纤维局部过热而烧断,反而使最终 PAN 碳纤维强度下降。解决这一争议的首要条件也是对湿法、干湿法 PAN 纤维凝固成形机理的研究,通过对机理的研究可以明确纺丝工艺和纤维结构的关系,得到所需要的 PAN 纤维结构。

1.7.2 研究内容

正如上述综述所言,尽管 PAN-DMSO-H₂O 三元体系的湿法、干湿法凝固成形机理的研究已有一定的工作基础,但这些报道主要集中探讨凝固过程的动力学双扩散问题,对纤维的截面形态有了一定的预测能力。但是迄今为止,相分离的研究主要集中在多孔膜成型方面,对纤维凝固成型过程中热力学相分离的研究则鲜见报道,而原丝在凝固成型过程中,热力学相分离是主要的影响因素,热力学相分离的影响尤其显著,原液的热力学性质以及凝固浴的组成和温度等都会影响原液的相分离过程。因此通过建立的热力学相分离模型有效调节方式成型路径,进而达到控制原丝微孔结构的目的。

本论文主要从理论分析和实验测定两方面着手,建立了不同温度下 PAN-DMSO-H₂O 纺丝体系的热力学相分离模型,并从三维相分离模型中提炼出热致变相图,通过调节纺丝成型条件(凝固浴浓度、纺丝液浓度、初始纺丝温度以及最终凝胶化温度)有效控制成型路径,削弱动力学双扩散过程在凝固成形中的作用,使热致变过程占主导,进而对原丝微结构进行设计和原丝性能进行有效预测。研究内容如下:

- (1) 分别采用了粘度测试、变温红外分析、动态光散射以及流变分析等多种手段研究了 PAN-DMSO-H₂O 纺丝原液的热力学性能和流变性能,并进一步探讨了纺丝原液性质对纺丝成型条件和 PAN 原丝微孔结构的影响,藉此优化纺丝工艺条件;
- (2) 通过有效的实验手段测定三个相互作用参数值(H₂O-DMSO, H₂O-PAN, DMSO-PAN),通过 Flory-Huggins 理论建立不同温度下 PAN-DMSO-H₂O 纺丝体系的三元理论相图,确定理论双节线和旋节线在相图中的位置;
- (3) 采用浊点滴定的方法确定 PAN-DMSO-H₂O 纺丝体系的三元浊点相图,并通过 Boom 线性方程进一步完善了实验相图,包括确定浊点线和纤维凝固



过程中相分离路径。通过和三元理论相图的比较,可验证其结果的可信度;

- (4) 结合建立的理论和实验相分离模型,通过相分离模型调节纺丝成型条件,有效控制原丝成型路径,以制备具有理想微孔结构和优异性能的 PAN 原丝。以模型来指导实验,最终得到了具有不同微结构的 PAN 原丝,进一步分析了各种微孔结构形成的分相机理,以明确纺丝工艺和 PAN 原丝的截面、结构和性能的相关性,做到纤维结构和性能的可预见性和可控性。

参考文献

1. Shen Z. Encyclopedia of Materials Science (in Chinese). China: Encyclopedia Press, 1995, 993.
2. Kobets L. P., Deev I. S. Carbon fibers: Structure and mechanical properties. Composites Sciences and Technology, 1997, 57: 1571-1580.
3. Shim H. B., Seo M. K., Park S. J. Thermal conductivity and mechanical properties of various cross-section types carbon fiber-reinforced composites [J]. J. Mater. Sci., 2002, 37(9): 1881-1885.
4. Park S. J., Seo M. K., Rhee K. Y. Electrokinetics of carbon fibers produced by a direct oxyfluorination [J]. J. Phys. Chem. B, 2003, 107(47): 13100-13105.
5. 赵东林, 沈曾民. 碳纤维及其复合材料的吸波性能和吸波机理[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 66-72.
6. 刑丽英, 刘俊能, 任淑芳. 短碳纤维电磁特性及其在吸波材料中应用研究[J]. 材料工程, 1998, 1: 19-21.
7. Bahl O. P., Manocha L. M. Development of high performance, Carbon fibers from PAN fibers. Chemical Age of India, 1987, 38: 181-193.
8. Walsh P. J. ASM Handbook-Composites-Carbon Fibers-21. ASM International, 2001.
9. Bansal R. C., Donnet, J. B. Comprehensive Polymer Science, Polymer Reactions. Pergamon Press, 1990.
10. Lee S. M. International encyclopedia of composites-1. VCH, 1990.
11. 赵稼祥. 世界碳纤维的需求[J]. 高技术纤维及应用, 2005, 30(2): 7-10.
12. 赵宗桂. 碳纤维及其复合材料的发展与应用[J]. 甘肃科技, 2002, 5: 12-16.
13. 华宝家, 肖高智, 杨建生. 碳纤维在结构隐身材料中的应用[J]. 宇航材料工艺, 1994, 24(3): 31-34.
14. Geller B. E. Status and prospects for development of polyacrylonitrile fibre production [J]. Fibre Chem., 2002, 34(3): 151-161.
15. Swan J. W. British Patent 4933, 1880.
16. Edison T. A. U. S. Patent 223, 398, 1880.
17. Otani S. Carbonaceous Mesophase and Carbon Fibers [J]. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, 63: 249-263.
18. Otani S. On the carbon fiber from the molten pyrolysis products [J]. Carbon, 1965, 3: 31-34.
19. Edie D. D. The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers [J]. Carbon, 1998, 36 (4): 345-362.
20. Zhang D., Sun Q. Structure and properties development during the conversion of polyethylene precursors to carbon fibers [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1996, 62: 367-373.



21. Sudo C., Shimizu K. New carbon fiber from lignin [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, 44(1): 127-134.
22. 赵根祥, 邱海鹏. 聚酰亚胺基碳纤维的开发[J]. *合成纤维工业*, 2000, 23 (1): 75-77.
23. Newell A. A., Edie D. D., Fuller E. E. Kinetics of carbonization and graphitization of PBO fiber [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 60: 825-832.
24. Donnet J. B., Bahl O. P. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. London: Academic Press, 1987, 2: 515-529.
25. 张子鹏. 国内外聚丙烯腈基碳纤维市场分析[J]. *化工技术经济*, 2005, 23(2): 24-27.
26. 孙凯英, 周霞, 宋威. 聚丙烯腈基碳纤维市场分析预测[J]. *高技术纤维与应用*, 2003, 28(6): 19-23.
27. 贺福. *碳纤维及其应用技术(第一版)*. 北京: 化学工业出版社, 2004.
28. 罗益锋. 不断扩大的碳纤维需求及其对策[J]. *高技术纤维及应用*, 2005, 30(3): 1-3.
29. 张国萍, 毛萍君, 张林, 等. 用于碳纤维原丝的聚丙烯腈纺丝溶液的性质研究[J]. *青岛大学学报*, 1999, 14(3): 28-32.
30. 厉雷, 吴成训. 超高相对分子质量聚丙烯腈的制备及其合成动力学研究[J]. *合成纤维工业*, 1998, 10(2): 5-11.
31. 沈春银, 毛萍君, 张林, 等. 高相对分子质量聚丙烯腈纤维的干湿法成形工艺及纤维性能研究[J]. *合成纤维*, 2000, 29(4): 13-15.
32. 徐梁华, 吴红枚. 高浓度PAN/DMSO原液粘度特性及纺丝工艺性的研究[J]. *北京化工大学学报*, 1999, 26(3): 23-26.
33. 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(14): 2805-2812.
34. Gupta A., Harrison I. R. New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers [J]. *Carbon*, 1996, 34(11): 1427-1445.
35. 王延相, 王成国, 朱波, 等. 聚丙烯腈基纤维的结构设计及其演变性研究[J]. *高科技纤维与应用*, 2005, 30(1): 10-15.
36. 赵稼祥. 碳纤维用聚丙烯腈原丝的发展与现状[J]. *高科技纤维与应用*, 1999, 24(5): 33-36.
37. 杨国华. *碳素材料下册*[M]. 北京: 中国物资出版社, 1999, 1-139.
38. Jain M. K., Abhiraman A. S. Conversion of acrylonitrile-based precursor fiber to carbon fibers, Part I: A review of the physical and morphological aspects [J]. *J. Mater. Sci.*, 1987, 22: 278-300.
39. Chen J.C., Harrison I. R. Modification of polyacrylonitrile (PAN) carbon fiber precursor via post-spinning plasticization and stretching in dimethyl formamide [J]. *Carbon*, 2002, 40: 25-45.
40. Takahiro O., Mitsuo H., Yoshitaka K., *et al.* Acrylonitrile-based precursor fiber for carbon fiber and method for production thereof, 2000, International Application No.:

41. Gupat A. K., Paliwal D. K., Bajaj P. Acrylic Precursors for carbon fibers [J]. *J. M. S.-Rev. Macro. Mol. Chem. Phys.*, 1991, 31(1): 1-89.
42. Deurbergue A., Oberlin A. TEM study of some recent high modulus PAN-based carbon fibers [J]. *Carbon*, 1992, 30: 981-987.
43. Kalabin A. L., Pakshver E. A., Kukushkin N. A. Modeling the filament formation in the wet spinning of synthetic fiber from polymer solutions [J]. *Teor. Osn. Khim. Tekhnol.*, 1996, 30(3): 327-336.
44. Law S. J., Mukhopadhyay S. K. Compositional change during the wet spinning of acrylic fibers from aqueous sodium thiocyanate solvent [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 69: 1459-1469.
45. Datye K. V. Formulations of polyacrylonitrile for solution spinning. *Synthetic Fibers*, 1994, 1: 37-44.
46. Peebles L. H. *Carbon fibers: formation, structure and properties*. London: John Wiley & Sons Inc., 1995, 9-25.
47. Paul D. R. A study of spinnability in wet spinning of acrylic fiber [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1968, 12: 2273-2298.
48. Yadav A. K., Kasturiya N., Hans R. *Manufacturing Process of Acrylic Fiber by Wet Spinning. Man-Made Textiles in India*, 2000, 9: 421-426.
49. Capone G. J. *Wet-spinning technology*. New York & Basel: Marcel Dekker Inc., 1995: 69-103.
50. Han C. D., Segal L. A study of fiber extrusion in wet spinning, Part II: effects of spinning conditions on fiber formation [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, 14: 2999-3019.
51. Iovleva M. M., Banduryan S. I., Zlatoustova L. A., *et al.* Physical chemistry of fibre-forming polymers: morphology of the structure of polyacrylonitrile fibres [J]. *Fibre Chem.*, 1999, 2(31): 41-43.
52. Iovleva M. M., Budnitskii G. A. Temperature effects on solutions of fiber-forming polymers [J]. *Fibre Chem.*, 2000, 5(32): 36-38.
53. Bajaj P., Munukutla S. K. Influence of spinning dope additives and spin bath temperature on the structure and physical properties of acrylic fibers. *Textile Research Institute*, 1989, 601-607.
54. Bajaj P., Kumari M. Physicomechanical properties of fibers from blends of acrylonitrile terpolymer and its hydrolyzed products. *Textile Research Institute*, 1989, 191-200.
55. Qian B. J., Qing J., Zhen L. Z. Void formation in acrylic fibers. *Textile Asia*, 1989, 40-52.
56. Banduryan S. I., Iovleva M. M., Budnitskii G. A. Formation of the primary supramolecular structure of some fiber types in conditions of wet spinning [J]. *Fibre Chem.*, 2003, 5(35): 29-31.
57. Wang Y. X., Wang C. G., Yu M. J. Effects of different coagulation conditions on polyacrylonitrile fibers wet spun in a system of dimethylsulphoxide and water [J]. *J. Appl.*

- Polym. Sci., 2007, 104(6): 3723-3729.
58. Xu Q., Xu L. H., Cao W. Y., *et al.* A study on the orientation structure and mechanical properties of polyacrylonitrile precursors [J]. Polym. Adv. Technol., 2005, 16: 642-645.
 59. 徐梁华, 吴红梅. DMSO/PAN 干湿法纺丝工艺的研究[J]. 高分子学报, 2000, 6(16): 163-166.
 60. Simon V. The temperature of fibers during air-gap wet-spinning: cooling by convection and evaporation. Int. J. Heat Mass Transf., 1994, 37: 1133-1139.
 61. Qin J. J., Gu J., Chung T. S. Effect of wet and dry-jet wet spinning on the shear-induced orientation during the formation of ultrafiltration hollow fiber membranes [J]. J. Membr. Sci., 2001, 182: 57-75.
 62. Chung T. S., Hu X. Effect of air-gap distance on the morphology and thermal properties of polyethersulfone hollow fibers [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1997, 66: 1067-1077.
 63. Khayet M. The effects of air gap length on the internal and external morphology of hollow fiber membranes [J]. Chem. Eng. Sci., 2003, 58: 3091-3104.
 64. 徐梁华. PAN 干湿法纺丝工艺中原丝的表面沟槽形态[J]. 高科技纤维与应用, 2001, 26(2): 20-24.
 65. 万钢俊, 贾立峰, 吴承训, 钱宝钧. 聚丙烯腈冻胶纺丝新技术[J]. 现代纺织技术, 1997, 1: 35-40.
 66. 郁铭芳. 聚丙烯腈基碳纤维原丝的工艺研究[J]. 金山油化纤, 2001, 4: 1-4.
 67. 宋育梅, 王刚. 二甲基亚砷法碳纤维用聚丙烯腈原丝的技术进展[J]. 化工科技, 2001, 9(3): 60-63.
 68. 唐乃杰, 陈惠芳, 潘鼎. H₂O 对 PAN/DMSO 纺丝溶液流变学性质的影响. 宇航材料工艺, 2006, z1: 84-87.
 69. 罗益锋. 世界 PAN 基碳纤维发展透析及对我国的研发建议[J]. 材料导报, 2000, 14(11): 11-13.
 70. 徐梁华, 吴红枚. PAN/DMSO 干湿法纺丝凝固工艺的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6): 163-166.
 71. 日本东丽公司, 碳纤维用原丝制法, 日本专利, 特开平 07-331528, 1995-12-19.
 72. 董纪震, 赵耀明, 陈雪英, 等. 合成纤维生产工艺学下册(第二版). 北京: 纺织工业出版社, 1996.
 73. 李青山, 沈新元. 腈纶生产工学. 北京: 中国纺织出版社, 1999, 92-104.
 74. 张国萍, 毛萍群, 张林, 等. 干湿法纺 PAN 基碳纤维原丝工艺研究. 纤维生产, 1999, 27(5): 8-10.
 75. Qian R. J., Pan D., Wu Z. Q. The mechanism and characteristics of dry-jet wet-spinning of acrylic fibers [J]. Adv. Polym. Tech., 1986, 6(4): 509-529.

76. Ziabicki A. 纤维成形基本原理. 上海: 上海科学技术出版社, 1982.
77. 竹田弘. アクリル纖維の研究—紡絲浴における絲条中の拡散と纖維の諸性質との関係 [J]. 工業化學雜誌, 1963, 66(5): 721-725.
78. 董纪震, 罗鸿烈, 王庆瑞, 等. 合成纤维生产工艺学上册(第二版). 北京: 纺织工业出版社, 1996.
79. Binder K. Spinodal decomposition [J]. Mater. Sci. Tech., 1991, 5: 405-472.
80. Cahn J. W. Spinodal decomposition. Trans. Metall. Soc. AIME, 1968, 166-242.
81. 金日光, 华幼卿. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 2000.
82. 杨玉良, 邱枫, 唐萍, 等. 高分子体系相分离动力学及图样生成和选择[J]. 化学进展, 2006, 18(4): 364-366.
83. Vande W. P., Dijkstra P. J., Berg J. W. A., *et al.* Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation [J]. J. Membr. Sci., 1996, 117(1): 1-31.
84. Cohen C., Fanny G. B., Etger S. D. Diffusion control formation of pore-structures in ternary polymer system [J]. J. Polym. Sci. Polym. Phys., 1979, 17: 477.
85. Tompa H. Polymer Solutions. London: Butterworths, 1956.
86. Kalabin A. L., Pakshver E. A. Thermotropic gelation in wet spinning of fiber from polymer solution [J]. Fiber Chem., 2000, 32(4): 274-278.
87. Lee K. W. D., Chan P. K., Feng X. S. Morphology development and characterization of the phase-separated structure resulting from the thermal-induced phase separation phenomenon in polymer solutions under a temperature gradient [J]. Chem. Eng. Sci., 2004, 59: 1491-1504.
88. Feng J. H., Tae G. P., Doo S. L. A facile preparation of highly interconnected macroporous poly (D, L-lactic acid-co-glycolic acid) (PLGA) scaffolds by liquid-liquid phase separation of a PLGA-dioxane-water ternary system [J]. Polymer, 2003, 44: 1911-1920.
89. Yoon S. N., Tae G. P. Biodegradable polymeric microcellular foams by modified thermally induced phase separation method [J]. Biomaterials, 1999, 20: 1783-1790.
90. Barzin J., Sadatnia B. Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyethersulfone systems [J]. Polymer, 2007, 48: 1620-1631.
91. Lee K. W. D., Chan P. K. A Computational Study into Thermally Induced Phase Separation in Polymer Solutions under a Temperature Gradient [J]. Macromol. Theor. Simul., 2002, 11: 996-1005.
92. Pakshver E. A., Kalabin A. L. Gelation in spinning chemical fiber from solutions of polymers [J]. Fiber Chem., 2005, 37(5): 315-318.
93. Hans-Georg Elias. Macromolecules. Vol. 1. Structure and properties. USA: New York, 1977.

第二章 PAN-DMSO-H₂O 溶液热力学和流变学性质研究

众所周知, 优质的原丝是制取高质量碳纤维的前提, 优质的碳纤维原丝应具有以下特征: 高密度、高结晶度、适度的强度、圆形截面、较少的物理缺陷, 同时具有光滑的表面和均匀致密的皮芯结构等^[1]。原丝的性能主要取决于原丝内部的微孔结构, 在原丝的凝固成型过程中, 尽管其微观组织结构不断演变和转化, 但所出现的结构缺陷很可能一直遗传到碳纤维中^[2], 因此在聚合、纺丝过程中要尽量避免结构缺陷的引入, 这样才能制备具有理想的物理化学结构和精细组织结构的原丝。

原液的热力学性质和流变学性质将会影响原丝的凝固成型过程, 进而对原丝的最终形态结构产生影响。本章分别采用了粘度测试, 红外分析, 动态光散射以及流变测试等多种手段研究了 PAN-DMSO-H₂O 体系纺丝溶液的热力学和流体力学性质, 从而为有效控制原丝微孔结构奠定了理论基础。

2.1 理论部分

我们根据 Rudin 模型^[3,4]采用粘度法来测定溶剂-聚合物相互作用参数 (χ_{23})。Rudin 模型提供了一种测定聚合物溶液渗透压和渗透/光散射第二维利系数的方法, 第二维利系数 (A_2) 与溶剂-聚合物相互作用参数 (χ_{23}) 通过一个简单的方程相关联。根据此方法, 求取聚合物溶液渗透压的公式如下:

$$\left(\frac{\pi}{c}\right)^{1/2} = \left(\frac{RT}{M_n}\right)^{1/2} \left[1 + \frac{A_2 M_n c}{2}\right] \quad (2-1)$$

式中, π 是聚合物溶液渗透压, M_n 是聚合物的数均分子量, c 是聚合物溶液的浓度, R 是常数, T 是温度。 A_2 可由 $\left(\frac{\pi}{c}\right)^{1/2} - c$ 曲线的斜率得到, A_2 的表达式^[4] 见方程 (2-2):

$$A_2 = \frac{16\pi N_A [\eta]}{9.3 \times 10^{24} M \left\{ 1 + \frac{[\eta] - [\eta]_0}{[\eta]_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{c}{c^*}\right) \right] \right\}} \left[1 - \frac{[\eta]_0}{[\eta]} \right] \quad (2-2)$$

式中, c 是聚合物溶液的浓度 (g/ml), N_A 是阿伏伽德罗常数, $[\eta]$ 是聚合物

在制定溶剂中的特性粘度 (ml/g), $[\eta]_\theta$ 是 θ 条件下的特性粘度, M 是聚合物的平均分子量。 c^* 是聚合物溶液的最低缠结浓度, 即为聚合物分子线团开始彼此缠结的临界浓度^[4]。

在 Rudin 模型中, A_2 由模型所给出的方程式决定, 而 χ_{23} 则可由方程 5 所给的关系式计算得到。主要的输入参数是 $[\eta]$, $[\eta]_\theta$ 和聚合物的分子量。 $[\eta]$ 由粘度测试测定, 而 $[\eta]_\theta$ 则可由 Qian 等的方法估算得到^[5]。

$$[\eta]_\theta = \frac{[\eta] \left[1 - \exp\left(-\frac{c}{c^*}\right) \right]}{\frac{0.77^3 \rho}{c^*} - \exp\left(-\frac{c}{c^*}\right)} \quad (2-3)$$

式中, ρ 是聚合物分子线团的密度, 其由下面的关系式决定:

$$\rho = \frac{c}{\eta_{sp}} \left(1.25 + 0.5 \sqrt{56.4 \eta_{sp} + 6.25} \right) \quad (2-4)$$

式中, η_{sp} 是聚合物溶液的增比粘度。

根据 Flory-Huggins 溶液理论^[6], 我们知道:

$$\chi_{23} = \frac{1}{2} - A_2 \rho_3^2 V_2 \quad (2-5)$$

式中, ρ_3 是聚合物的密度 (g/ml), V_2 是纯溶剂的摩尔体积 (ml/mol)。

2.2 实验部分

2.2.1 原料

聚合物采用聚丙烯腈共聚合体, 其结构如图 2-1 所示:

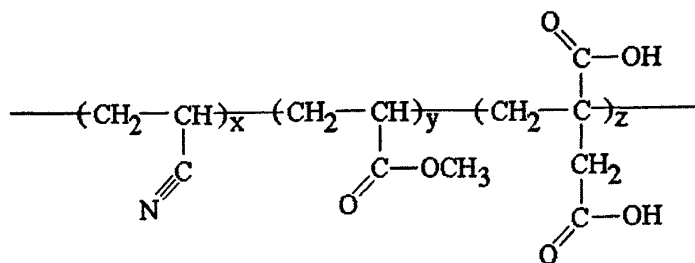


图2-1 聚丙烯腈共聚合物结构示意图

Fig.2-1 Sketch of PAN terpolymer structure

其组成为: AN:MA:IA = 95.6:3.4:1, 粘均分子量 \overline{M}_η : 1.23×10^5 (g/mol) (采用乌氏粘度计测定), 上海石化腈纶事业部; 二甲基亚砷 (DMSO): 分析纯 (AR), 国药集团化学试剂有限公司; N, N 二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯 (AR), 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水作为非溶剂。

2.2.2 溶液的配制

准确称取一定重量的 PAN 粉末, 加入到盛有一定浓度的 DMSO-H₂O 溶液并带有塞子和搅拌棒的容器中, 搅拌使之混合均匀。再置于 60°C 的烘箱中溶胀 2-3 小时, 其间搅拌 3-4 次, 每次 5 min 左右; 接着升温至 80°C, 溶解 3 小时左右, 其间也搅拌 3-4 次, 每次 5 min 左右。然后取出搅拌棒, 密封容器置于 80°C 的烘箱中过夜, 即可获得无气泡的均匀、透明的 PAN-DMSO-H₂O 溶液。

2.2.3 测试与表征

2.2.3.1 粘度测试

为了避免水分的吸入, 需在除湿的环境中制备数个独立的 PAN 稀溶液, 在 18-75°C 的温度范围内实施粘度测试, 试验中采用合适的乌氏粘度计 (确保纯溶剂的流出时间大于 100s), 实验在恒温水浴槽中进行, 采用水银温度计来调控测试温度 (精确度为 $\pm 0.01^\circ\text{C}$), 要保证读数时两次连续测试结果的误差要少于 0.2s, 为了保证实验结果的再现性实验需要至少重复 3 次。

2.2.3.2 变温红外分析

将浓度为 22 wt% 的 PAN-DMSO 溶液被涂抹在一块 KBr 片上, 再用另一块 KBr 片将其覆盖, 并用聚四氟乙烯胶带密封, 然后放置于 HT-32 的热容器中, 变温红外测试在密封中的环境中进行, 测试温度分别设定为 25, 35, 50, 60, 70 与 80°C, 升温速度为 20°C/min, 在每一个测试温度在恒定 15min, 测试仪器型号为 Nicolet NEXUS-670 红外测试仪。PAN 粉末 25°C 条件下也通过红外测试进行表征。

2.2.3.3 动态光散射测试

浓度为 25 wt% 的 PAN 原液 (溶剂为 DMSO-H₂O, 含 H₂O 5 wt%) 以及经不同条件处理的相同组成的 PAN 凝胶通过光散射测试, 跟踪观察凝胶化过程中光强随着时间的变化情况, 通过光强的变化就能了解 PAN 原液体系中分子的运动以及凝胶结构的形成等微观的结构变化。光散射仪器的型号为 BI-200SM

(American Brookhaven Co.), 激光波长为 532nm, 光通道为 400 μ m, 测试温度设定为 15 $^{\circ}$ C。

2.2.3.4 流变测试

实验仪器为德国 HAAKE 公司 RS150L 型锥板流变仪; 在每个温度对各个样品进行流变性能的测试。所制备的溶液份额为两组, 第一组样品中 H₂O 的含量设定为 5 wt%, PAN 共聚物粉末在溶液中的含量分别为 20, 23 和 25wt%, 样品编号依次为 S1, S2 和 S3, 用于研究不同固含量溶液动静态流变行为, 测试温度分别设定为 50、60、70 和 80 $^{\circ}$ C; 第二组样品样品浓度设定为 20 wt%, 含水量分别为 0, 2, 4 和 6 wt%, 用于研究不同含水量的溶液的凝胶化行为。

2.3 结果与讨论

2.3.1 粘度法研究纺丝原液热力学性质

2.3.1.1 特性粘度的测定

PAN-DMSO 和 PAN-DMF 溶液的粘度测试结果见图 2-2。两种溶液的特性粘度可通过外推法得到, 其等于 η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 的截距。Huggins 和 Kraemer 参数 (k_H, k_K) 可通过相应直线的斜率得到。两种溶液的粘度测试结果见表 2-1。

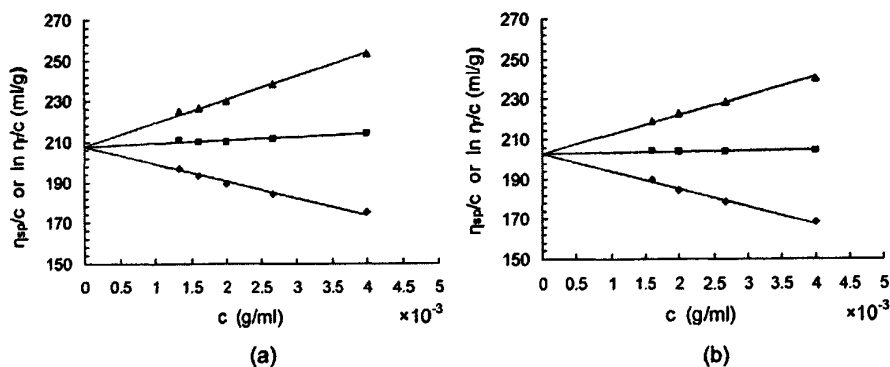


图 2-2 在 25 $^{\circ}$ C 时 η_{sp}/c (▲)、 $(1/2)(\eta_{sp}/c + \ln \eta_r/c)$ (■) 和 $\ln \eta_r/c$ (◆) 与浓度 c 之间的关系曲线。

(a) PAN-DMSO 体系; (b) PAN-DMF 体系

Fig.2-2 Plot of η_{sp}/c (▲)、 $(1/2)(\eta_{sp}/c + \ln \eta_r/c)$ (■) and $\ln \eta_r/c$ (◆) versus c for (a) PAN in DMSO and (b) PAN in DMF at 25 $^{\circ}$ C

k_H 通常表征溶剂化能力, 溶剂越良, k_H 越小。 k_H 值通常位于 0.2 (良溶剂) -0.5 (不良溶剂) 的范围。 k_H 值和 $k_H - k_K$ 值随着溶剂化能力的增强, k_H 值和 $k_H - k_K$

值减小, 特性粘度值增加^[7]。表 2-1 的结果表明了 PAN-DMSO 溶液的 k_H 、 k_H-k_K 值和特性粘度比 PAN-DMF 的相应值稍大。粘度测试结果表明 DMSO 和 DMF 均为 PAN 共聚物的良溶剂, 相对于 DMF, DMSO 对 PAN 共聚物的溶解性更好。因此, 我们通常采用 DMSO 为纺丝原液的溶剂, 还因为 DMSO 具有比 DMF 更高的粘度, 而溶剂的高粘度有利于形成优质的 PAN 原丝。

表 2-1 PAN 溶液在 25°C 时的粘度测试结果

Table 2-1 Results of viscometric measurement for PAN solution at 25°C

Parameters	Polymer solution	
	PAN-DMSO	PAN-DMF
$[\eta]$ (ml/g)	207.775	202.830
k_H	0.2670	0.2334
k_K	-0.1970	-0.2135
k_H-k_K	0.4640	0.4469

PAN-DMSO 和 PAN-DMF 溶液在 θ 条件下的流体力学和热力学参数值见表 2-2。很显然, 采用 Qian 等的方法所得到的 $[\eta]_\theta$ 均与浓度有关。因此意味着 Qian 等的方法并不适合决定这两个体系的 $[\eta]_\theta$ 。

 表 2-2 PAN 溶液在 θ 条件下的流体力学和热力学参数值

Table 2-2 The hydrodynamic and thermodynamic parameters for PAN solution under theta condition

Parameters	c (mg/ml)	Polymer solution	
		PAN-DMSO	PAN-DMF
	4.00	33.29	31.79
$[\eta]_\theta$ (ml/g)	2.67	20.80	19.83
(Qian's method)	2.00	15.08	14.35
	1.60	11.79	11.23
$[\eta]_\theta$ (ml/g)		80.70	80.20
K_θ		0.2306	0.2291
$\langle \bar{h}_0^2 \rangle^{1/2}$ (nm)		30.1139	30.0516
$\langle \bar{S}_0^2 \rangle^{1/2}$ (nm)		12.2939	12.2685



表 2-2 提供了另一种决定聚合物/溶剂的 $[\eta]_{\theta}$ ，即添加水到 DMSO 中，测试 PAN 在不同比例混合溶剂 DMSO-H₂O 中的特性粘度，沉淀的临界点时的特性粘度值等于 $[\eta]_{\theta}$ 。在粘度测试中我们发现 DMSO-H₂O 混合溶剂的流出时间随着水的比例的增加而增加。另一方面，DMSO-H₂O 间的氢键的形成可由两者混合时放出大量的热得到证实。

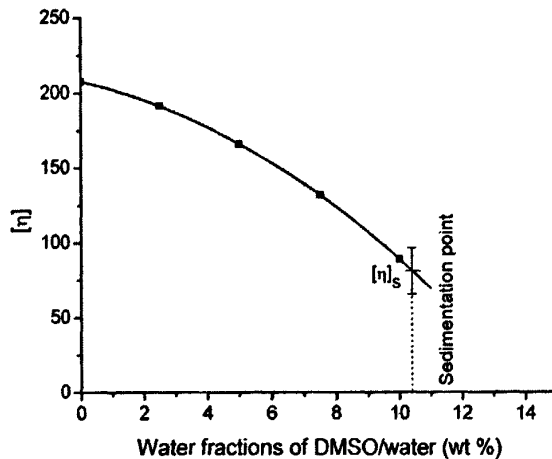


图 2-3 在 25°C 时 PAN 溶液的特性粘度值与混合溶剂中水的含量间的关系曲线

Fig.2-3 Intrinsic viscosity ($[\eta]$) of PAN in a series of water/DMSO mixtures of different proportions at 25°C

如图 2-3 所所示，随着混合溶剂中水含量的增加，PAN 溶液的特性粘度值减小。很显然，水的加入减弱了溶剂和聚合物之间的相互作用。当水加入到 PAN 溶液后，PAN 分子链被水分子所包裹，发生蜷缩。实验数据表明，PAN 粉末在混合溶剂中水的含量达到 10.5 wt% 时发生沉淀。

然而，上述方法很难精确测定 $[\eta]_{\theta}$ 。根据 Cleverdone 和 Smith 的方法^[8]，在 25°C 时，PAN 样品在一系列 DMSO-H₂O 混合溶剂中（水含量分别为 2.5, 5, 10 wt%）的 η_{sp}/c - c 外推到负浓度，它们相交于真正的特性粘度 ($[\eta]_{T}$)，其值为 40.8 ml/g。我们发现， $[\eta]_{T}$ 值小于 $[\eta]_{\theta}$ (80.7 ml/g)。随着溶剂化能力的减弱，Huggins 参数值 k_H 随之增加。

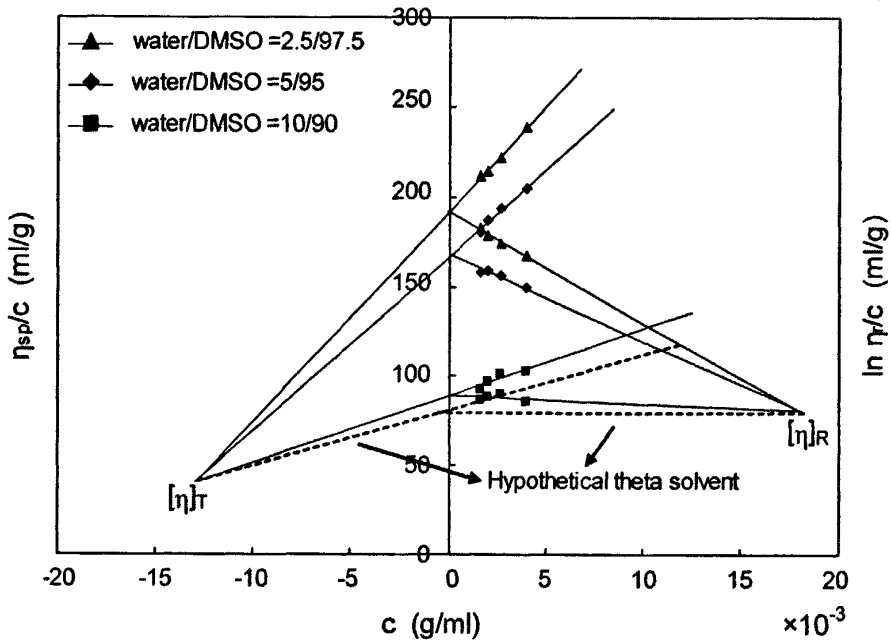


图 2-4 在 25°C 时不同配比的 PAN-DMSO-H₂O 溶液的 η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 与浓度 c 间的关系曲线
Fig.2-4 Extrapolation of η_{sp}/c and $\ln \eta_r/c$ plots for computing $[\eta]_T$ and $[\eta]_R$ of PAN in mixture of DMSO/water with different weight fractions at 25°C

由于 k_H 无法决定曲线的斜率，因此 Gundian 和 Kapur 提出了另一种方法^[8]，即外推 $\ln \eta_r/c - c$ 到正浓度。结果表明，这些曲线交于一点，他们定义此点的特性粘度为 $[\eta]_R$ ，如图 2-4 所示。假定 θ 溶剂的直线交于同一点，因此 $[\eta]_\theta$ 等于 $[\eta]_R$ 。因此，根据方程 (2-6) 我们可以利用得到的 $[\eta]_R$ 值来计算分子量和分子的勿扰尺寸^[8]：

$$[\eta]_\theta = [\eta]_R = K_\theta M^{1/2} = \phi \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{3/2} M^{1/2} \quad (2-6)$$

式中， K_θ 是 θ 条件下的粘度常数值， ϕ 是一个与聚合物、溶剂以及温度无关的普适量。Flory 考虑了分子线团间的摩擦力^[9]，因此 ϕ 的值为 $3.62 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。 $\langle \bar{h}_0^2 \rangle^{1/2}$ 是无扰均方末端距， M 是粘均分子量。计算结果见表 2-2。

表 2-2 数据表明在 PAN 溶液在 θ 条件下的热力学和流体力学参数达到最小。在 θ 条件下，链段间的吸引力和溶剂的分散力相互平衡，PAN 的分子尺寸保持无扰状态，由表 2-2 所示，这两种体系的粘度常数 (K_θ)、特性粘度 ($[\eta]_\theta$) 和无扰尺寸彼此接近，说明了在 θ 条件下的热力学和流体力学参数值仅决定于聚合物种类。

2.3.1.2 PAN 分子尺寸的温度依赖性

当线性柔性链高分子在良溶剂中时, 高分子链处于伸展状态, 它的分子尺寸主要依赖于分子量, 溶剂和体系所处的温度。因此, 温度对溶剂/聚合物的相互作用起决定作用, 同时, 聚合物在溶剂中的分子尺寸和形态受到溶剂/聚合物相互作用的影响。PAN 分子在 DMSO 中的尺寸随着温度的变化情况如图 2-5 所示。

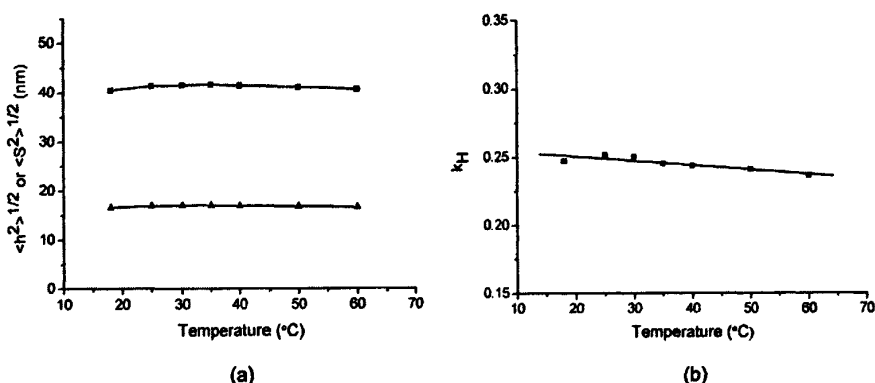


图 2-5 PAN-DMSO 体系的温度依赖性. (a)均方末端距(■)和旋转半径(▲); (b) Huggins 参数 k_H

Fig.2-5 Temperature dependence of (a) root mean square end-to-end distance (■) and radius of gyration (▲) and (b) Huggins coefficient k_H for PAN-DMSO system

图 2-5 (a) 中的两条曲线呈现的 PAN 样品在 DMSO 中的均方末端距和旋转半径的温度依赖性。很显然, PAN-DMSO 体系对温度不敏感, 随着温度的变化, PAN 分子尺寸几乎不变。PAN 在 DMSO 中的均方末端距和旋转半径大约是 41nm 和 17nm。在这种情况下, PAN 和 DMSO 间的排斥力占主导, 链段相互排斥, PAN 分子伸展更开, 进而, 更多的 DMSO 溶剂渗入 PAN 分子线团中。因此, PAN 在 DMSO 中的尺寸远大于其在 θ 条件下的尺寸。对于大多数线性柔性高分子体系, k_H 值表明的是溶剂化能力, 溶剂越不良, k_H 值越大^[8]。根据图 2-5 (b), 很显然, 溶剂化能力随着温度的增加略有增加, 其正好与 UCST 体系的热力学行为一致。

2.3.1.3 PAN 溶液的热力学相行为

根据 Flory^[8,10], 扩展线团的特性粘度定义为方程 (2-6)。根据方程, 相对于温度可得到下面的形式,

$$d \ln[\eta] / dT = 3d \ln(\bar{h}_0^2)^{1/2} / dT + d \ln \alpha_n^3 / dT \quad (2-7)$$

图 2-5 (a) 的结果表明了 PAN 分子在 DMSO 中的尺寸保持恒定, $d \ln(\bar{h}^2)^{1/2} / dT$ 的熵值接近零, 同时 $d \ln(\bar{h}_0^2)^{1/2} / dT < d \ln(\bar{h}^2)^{1/2} / dT$ 。实验数据表明对于柔性链高分子而言, 此熵值的温度和溶剂依赖性很微小或者不存在。因此,

对于 PAN-DMSO-H₂O 体系的这个熵值能够被忽略。因此, PAN 在 DMSO 中的特性粘度的温度常数非常小(约为 10⁻⁴) [11]。

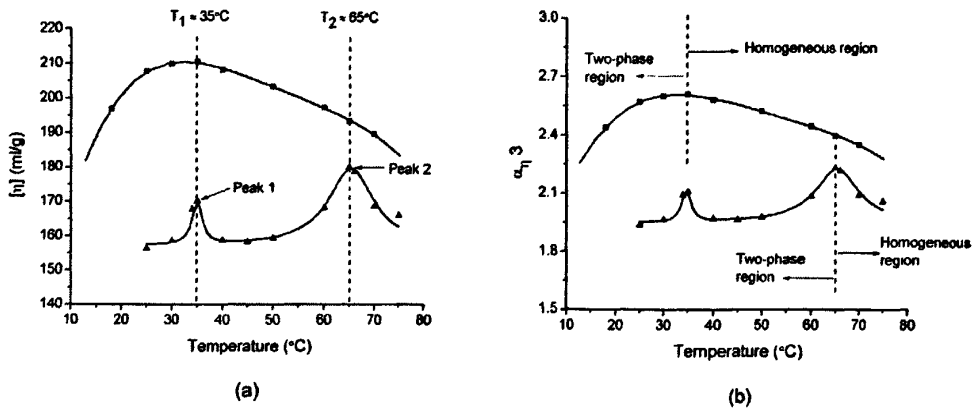


图2-6 (■)PAN-DMSO体系和(▲)PAN/(95/5(w/w)DMSO/H₂O)体系的(a) $[\eta]$ -T和(b) α_η^3 -T图
Fig.2-6 Temperature dependence of (a) intrinsic viscosity and (b) α_η^3 for PAN in DMSO(■) and PAN in mixture of 95/5 (w/w) DMSO/water(▲)

根据图2-6,特性粘度-温度曲线的形状与 α_η^3 -T 的形状相似。对于 PAN-DMSO 二元体系而言, $[\eta]$ -T 仅呈现一个峰值,当 $T < 35^\circ\text{C}$ 时,随着温度的增加,特性粘度和 α_η^3 随之增加,相反,当 $T > 35^\circ\text{C}$ 时,则随之减小,同时在 35°C 时达到最大值。由于 PAN-DMSO 是 UCST 体系, α_η^3 -T 曲线在 UCST 温度时达到极大值^[12],即 35°C 。 $\ln \alpha_\eta^3/dT$ 的值在 $T < \text{UCST}$ 时为正值,反之,则为负。 $d(\ln \alpha_\eta^3/dT)$ 的绝对值在 θ 温度时达到最大,同时在 $T < \text{UCST}$ 时为减函数,反之为增函数。换言之, $d(\ln \alpha_\eta^3/dT)$ 的绝对值随着线团的扩张而减小,因此, PAN-DMSO 相互作用和 PAN 分子线团的尺寸在 35°C 附近均达到最大。

相应地,对于 PAN-DMSO-H₂O 三元体系而言, $[\eta]$ -T 呈现两个峰值,特性粘度值分别在 35°C 和 65°C 附近达到最大。根据图 2-6(a),峰 1 和 PAN-DMSO 二元体系的峰值位于相同温度。在 35°C 时,峰 1 的出现归咎于 DMSO 和 PAN 共聚物分子中的 IA, MA 链段间大量氢键的产生,此结论可由变温红外测试得到证实。强的氢键作用保护了高分子链进一步的收缩,导致了两种体系在 35°C 时的一个较高的特性粘度。峰 2 位于较高的温度 (65°C),根据以上理论,此温度可以被看作是 PAN/(95 wt% DMSO+5 wt% H₂O)体系的 UCST 温度。

粘度测试表明, PAN-DMSO 二元体系和 PAN-DMSO-H₂O 三元体系的扩张因子 (α_η^3) 的值分别介于 2.40-2.65 和 2.00-2.25 之间。相应地,三元体系扩张因

子的数值的减小归因于水的加入，其直接导致 PAN 分子线团的收缩。由图 2-6

(b) 可知，将 PAN 溶液淬火至 UCST 时，由于 PAN 分子线团的收缩和团聚，均相的 PAN 溶液将会分为两相结构。分相机理见图 2-7 所示。

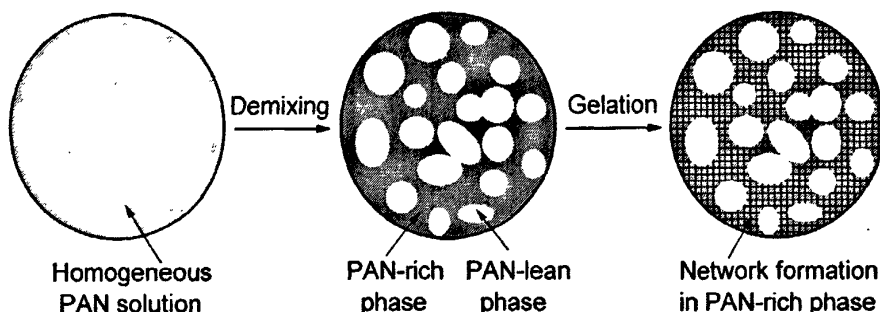


图 2-7 PAN-DMSO-H₂O 体系纤维成型过程示意图

Fig.2-7 Sketch of fiber-forming process of PAN in mixture of DMSO-water

在 PAN-DMSO-H₂O 体系在 $T < UCST$ 时，分子链段间的吸引力占主导。由于单个分子线团的收缩和不同线团间的相互渗透，链段之间的相互吸引力随之增强，导致了两相结构的形成（PAN 富相和贫相），假如链段间的吸引力变的足够强的时候，分子链将塌陷到一个相当浓密的形态^[13]。在浓相的 PAN 浓度远大于初始 PAN 溶液的浓度。交联点首先是在 PAN 富相产生，其散布于整个体系中，交联点可能是体系中的微晶。在 PAN 富相中网络结构的形成导致了宏观凝胶化和分相所产生的非均一结构。相分离在结构形成中起着十分重要的作用，根据不同的纤维成型路径，其可分为成核生长（NG）和旋节分相（SD）两种机理。

2.3.2 变温红外法研究原液组分的相互作用

2.3.2.1 溶剂-聚合物相互作用参数的温度依赖性

PAN 共聚物的红外测试结果如图 2-8 所示。PAN 结构的特征振动为 CN 组的伸缩振动，峰值为 2244cm^{-1} 。在 $2950-2870$, $1460-1450$, $1380-1350$, $1270-1220\text{cm}^{-1}$ 的峰值是由脂肪族 CH 组的振动造成的^[14,15]。位于 1733cm^{-1} 的强峰是由于 C=O 的伸缩振动，表明了共聚物中 MA 或者 IA 的存在，在 $3632-3550\text{cm}^{-1}$ 的峰是由于 OH 的伸缩振动，证实了 IA 的存在。在 1074cm^{-1} 处的峰最有可能是由于 C-O-C 的变形振动所引起，而在 1625cm^{-1} 处的吸收峰则主要归因于 AN 单体中的 C=C 或者 C=N 的拉伸振动^[16]。图中箭头所指的吸收峰是由于聚合过程中所形成的分子缺陷，见 Bajaj 等^[14]和 Gupta 等^[17]的报道。因此，红外测试证实了 PAN 样品

是由 AN, MA 和 IA 构成的三元共聚物。

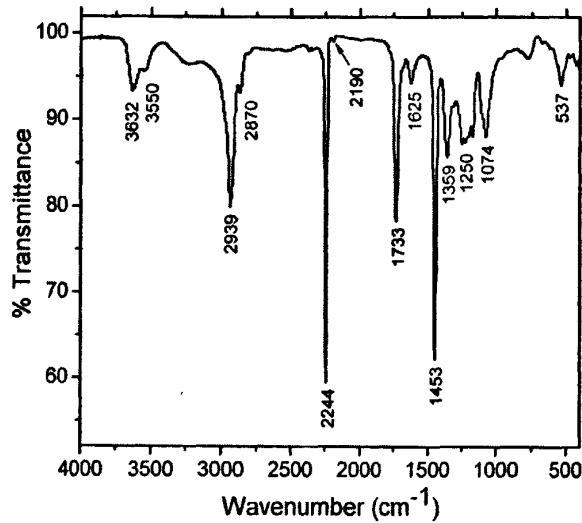


图 2-8 PAN 共聚物在 25°C 时的 FTIR 光谱图

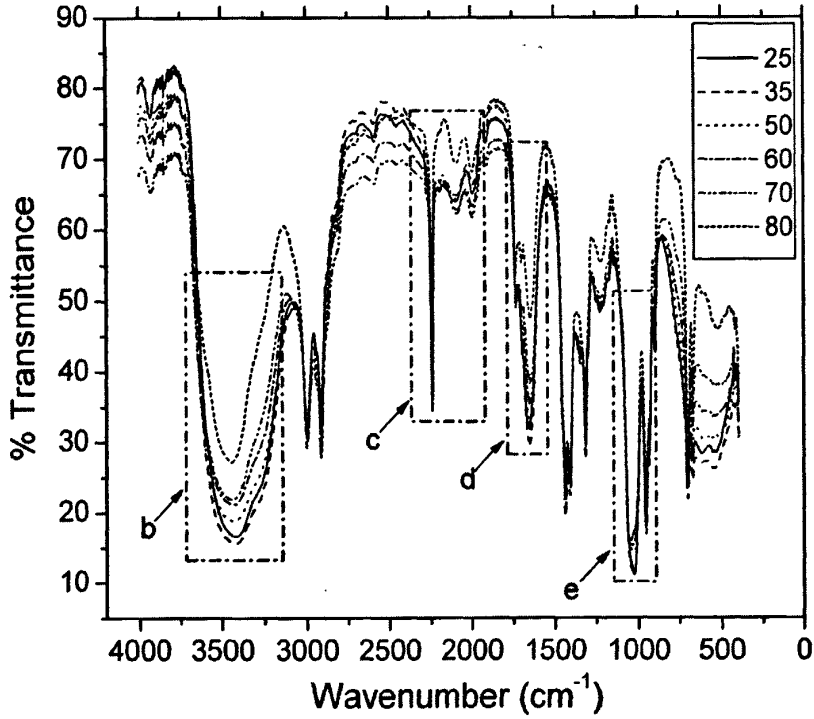
Fig.2-8 FTIR spectra of PAN terpolymer at 25°C

DMSO 的红外吸收峰值见表 2-3。DMSO 有九个吸收峰，其范围为 4000-400 cm^{-1} 。在 1053 cm^{-1} 的强峰是由于 S=O 的拉伸振动引起的，在 952 cm^{-1} 和 928 cm^{-1} 的吸收峰是由于 S=O 的变形振动引起^[18]。在 696 cm^{-1} 的吸收峰则是由 C-S 键的拉伸振动所引起。另外，在 2993-2911 和 1435-1307 cm^{-1} 范围的吸收峰则归咎于 CH 组的不同模式的振动造成。

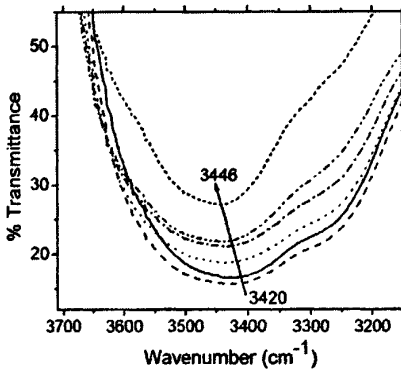
表 2-3 DMSO 不同基团的红外振动频率

Table 2-3 Infrared frequencies of the different fragments of DMSO

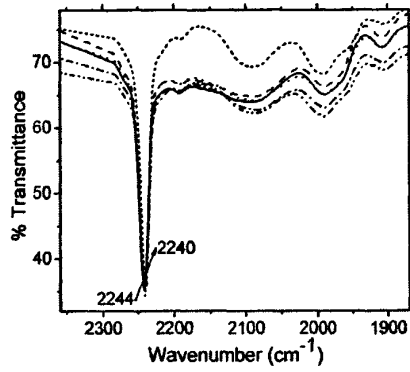
Fragment of DMSO	Wavenumber (cm^{-1})	Transmittance (%)	Peak width at half height (cm^{-1})
C-S	696	54	19
	928	66	19
S=O	952	45	29
	1053	10	76
	1307	62	53
S-CH ₃	1406	51	35
	1435	44	25
CH ₃	2911	56	57
	2993	51	90



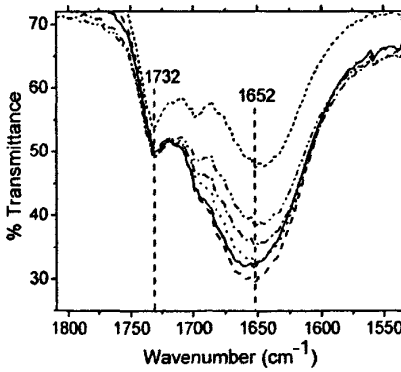
(a)



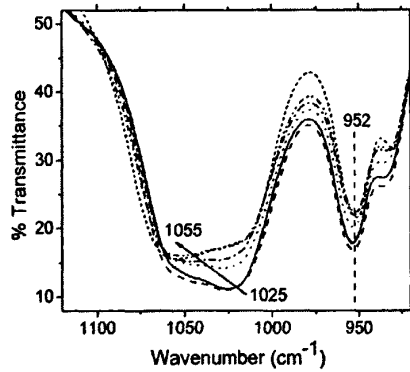
(b)



(c)



(d)



(e)

图 2-9 PAN-DMSO 溶液在 25, 35, 50, 60, 70 和 80°C 时的变温 FTIR 谱图

Fig.2-9 Variable-Temperature FTIR spectra of PAN-DMSO solution at 25, 35, 50, 60, 70 and 80°C

聚合物和溶剂分子间氢键的形成导致红外频率的红移^[19]。如图 2-9 (b)、(e) 所示。在 3450 和 1025 cm^{-1} 附近的两个强吸收峰是由于 S=O 组与 OH 组间的氢键的形成^[18,20]。当温度从 25 $^{\circ}\text{C}$ 增加到 35 $^{\circ}\text{C}$ 时, PAN 分子和 DMSO 之间氢键作用随之增加, OH 组和 S=O 组振动的减弱导致了红外频率的红移和吸收峰的变宽。当温度从 35 $^{\circ}\text{C}$ 增加到 85 $^{\circ}\text{C}$ 时, 氢键作用的强度随之减弱, 导致了红外频率的蓝移, 其归因于 OH 和 S=O 振动频率的加强。根据图 2-9 (c), 随着温度的增加, CN 组的振动频率为略有减小, 主要归咎于 PAN 共聚物中的 CN 基团和 DMSO 中的 S=O 的静电作用力的增强。

在 1732 cm^{-1} 附近的吸收峰是由于 PAN 共聚物中的 C=O 的拉伸振动。在 1652 cm^{-1} 附近的强吸收峰则是由于 PAN 共聚物中的链间和链内的氢键作用^[21,22], 且随着变化而变化。由变温 FTIR 测试可知, PAN-DMSO 的相互作用在 35 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值, 是归咎于强的氢键作用和静电作用的存在, 造成了 PAN 分子链的伸展与粘度测试结果相吻合。

2.3.2.2 溶剂-聚合物相互作用参数的计算

溶剂-聚合物相互作用参数 χ_{23} 是由方程 (2-5) 计算得到, 第二维利系数 A_2 可通过 Rudin 模型^[3,4] 计算测试得到。Rudin 模型中, $[\eta]_{\theta}$ 是一个重要的输入参数, 能够通过 Qian 等的方法^[5] 估算得到, 但是研究证明 Qian 等的方法不适合用于确定 PAN-DMSO 的 $[\eta]_{\theta}$ 。因此, 我们采用 Gudian 和 Kapur 的方法^[8] 来测定 $[\eta]_{\theta}$ 值。同时, 我们改进并简化了 Rudin 模型, 如下所示:

$$A_2 = 3.2548 \frac{([\eta] - [\eta]_{\theta})}{M} \quad (2-8)$$

通过此方法计算 PAN-DMSO 相互作用参数的主要输入参数见表 2-4。在不同温度下的 PAN-DMSO 相互作用参数计算结果见图 2-10。

表 2-4 计算 PAN-DMSO 相互作用参数的主要输入参数

Table 2-4 The major input parameters for calculating the PAN-DMSO interaction parameter

Parameters	$M \times 10^{-5} (\text{g/mol})$	$[\eta]_{\theta}$	$\rho_3 (\text{g/ml})$	$V_2 (\text{ml/mol})$
Values	1.23	80.70	1.14	71.00

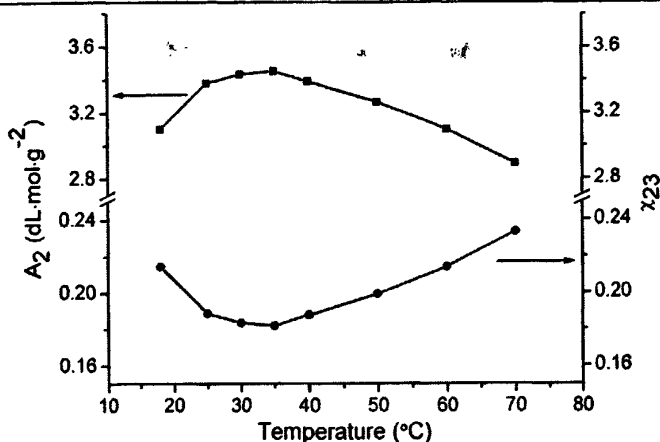


图 2-10 PAN-DMSO 体系的第二维利系数与溶剂-聚合物相互作用参数随温度的变化曲线

Fig.2-10 Second virial coefficient A_2 and solvent-polymer interaction parameter χ_{23} versus Temperature for PAN in DMSO

第二维利系数 A_2 被看作是链段间的相互作用力和溶剂-聚合物间的相互作用力的度量，它与溶剂化能力和聚合物在溶剂中的形态有关，并由溶剂-聚合物体系和温度共同决定。如图 2-10 所示， A_2 值均大于零。不同温度下的 PAN-DMSO 相互作用参数值在 0.18-0.24 之间，均小于 0.5，表明 PAN-DMSO 体系是一个热力学优良的溶剂-聚合物组合。在 18-70°C 的温度范围内相互作用参数值变化很小，证实了它是一个热力学稳定体系。

PAN-DMSO 相互作用参数值在 35°C 附近达到最小值，当温度从 35°C 增加时， χ_{23} 值逐渐随之增加，FTIR 测试可以证实这个结果，在 35°C 附近的强相互作用归因于 IA 或者 MA 中的 OH 组和 DMSO 间的强氢键作用，以及 AN 和 DMSO 的静电作用力，当温度从 35°C 增加到 70°C 时，氢键作用随之减弱，而静电作用则略有增加，但是氢键作用的减弱的幅度超过静电作用力的增加幅度，因此导致了 PAN-DMSO 间的相互作用的减弱。

2.3.3 动态光散射法研究原液的凝胶化过程

2.3.3.1 纺丝原液的宏观热力学凝胶行为

配置质量分数分别为 5, 10, 15, 20 和 25 wt% 的 PAN 溶液（溶剂为 DMSO-H₂O，混合溶剂含 H₂O 5 wt%），并于 80°C 烘箱中静置脱泡，待其完全溶解成为均一溶液后，将其置于 15°C 下冷却，观察 PAN 溶液的凝胶化过程。

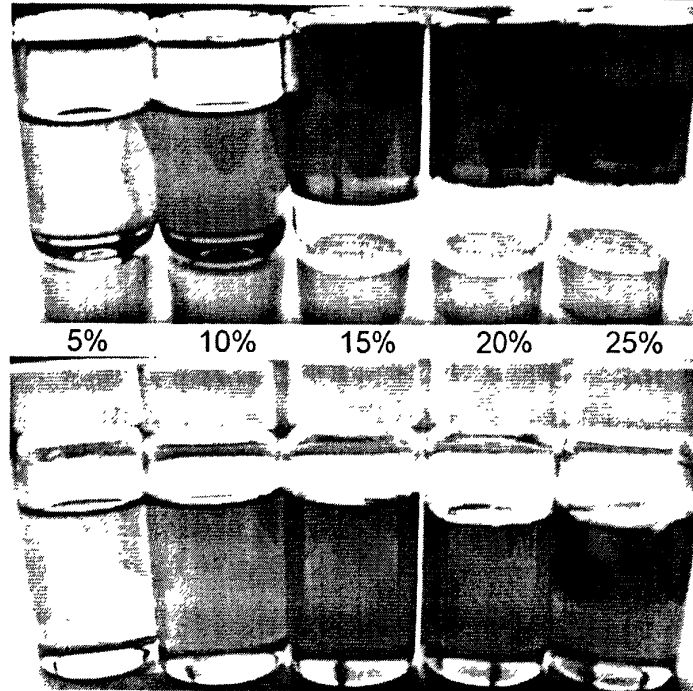


图 2-11 不同浓度的 PAN/(95 wt%DMSO/5 wt% H₂O)溶液的凝胶图

Fig.2-11 Gel photographs of PAN/(95 wt%DMSO/5 wt% H₂O) with different concentrations

如图 2-11 所示, 随着时间的推移, 浓度较小 (5%和 10%) 的 PAN 溶液由于其较小的粘度始终保持流动状。随着浓度的增加, 15%, 20%和 25%的 PAN 溶液在经历足够长的时间后形成了宏观凝胶, 由于 15%的 PAN 溶液凝胶化的时间相当长 (数月之久)。而 25%的 PAN 溶液由于具有较高的粘度导致其在很短的时间内就成为凝胶, 而且从图 2-11 可以看出 25%的 PAN 溶液由于其较高的粘度导致很难得到完全均一的真溶液, 由其所制备的 PAN 原丝微结构粗糙而不细致, 具有较多的结构缺陷, 因此浓度在 20%左右的 PAN 溶液由于具有适宜的粘度和凝胶化时间, 故而适合作为纺丝原液。通过研究发现增加非溶剂含量, 提高溶液浓度以及降低溶液温度 (即增加淬火深度) 均可以缩短溶液凝胶化时间, 其中非溶剂的含量应控制在 4%-7%为宜, 聚合物的浓度控制在 20%-22%。

2.3.3.2 纺丝原液的微观热力学凝胶行为

我们采用光散射测试 PAN 溶液的微观凝胶行为, 通过凝胶化过程中光强的变化我们可以了解溶液内部结构的变化。

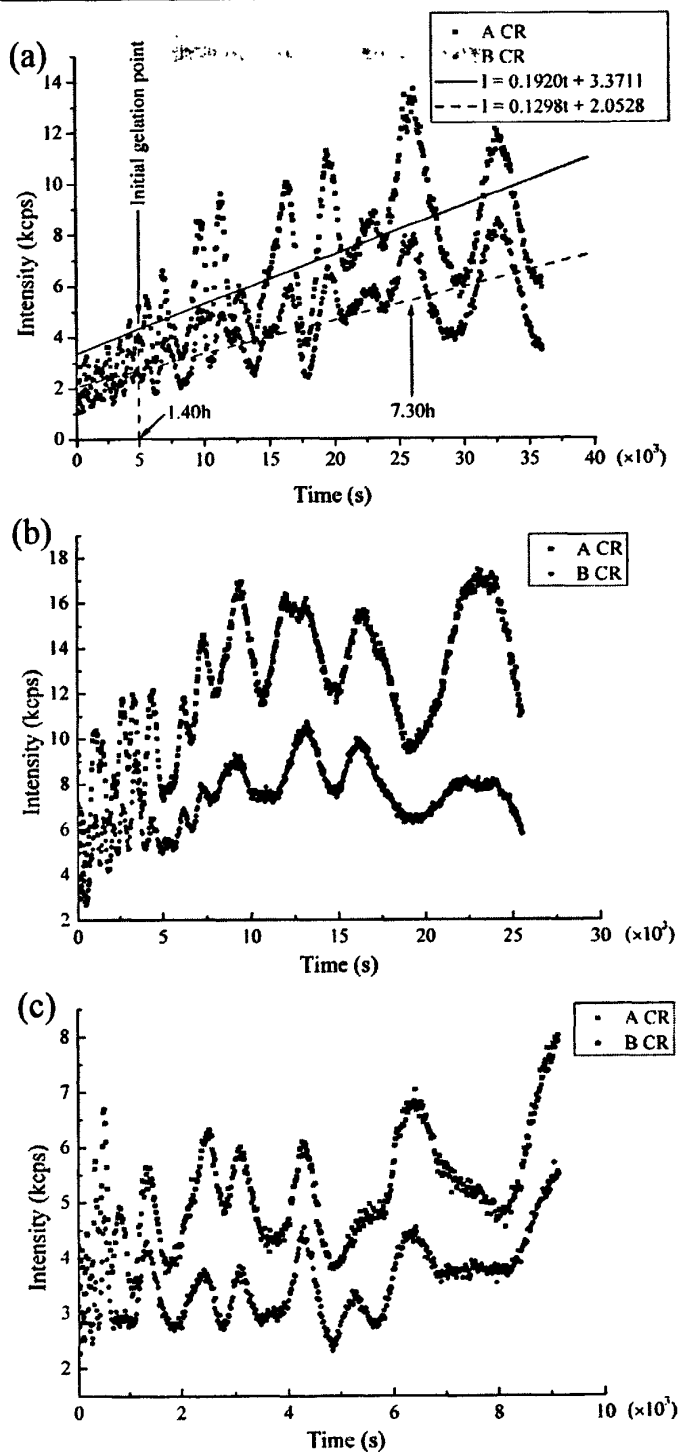


图 2-12 浓度为 25 wt% 的 PAN/(95 wt%DMSO/5 wt%H₂O)三元体系在 15°C 恒温过程中光强随时间的变化图。(a)初始温度 80°C 的 PAN 溶液;(b)15°C 下放置 2 周的 PAN 凝胶;(c)15°C 下放置 4 月的 PAN 凝胶

Fig.2-12 Plots of intensity versus time for PAN/(95 wt%DMSO/5 wt%H₂O) with concentration of 25 wt% at constant temperature of 15°C

如图 2-12 (a) 所示, 初始温度为 80°C 的 PAN 溶液置于 15°C 条件下发生凝

胶化, 随着时间的推移, 起初光强在较小范围内波动并缓慢增强, 在大约 1.4h 后光强发生突变, 我们将其定义为溶胶凝胶转变点, 即溶液凝胶化过程真正开始的起始点, 随后光强开始发生大范围的波动, 随着凝胶化的进行光强的波峰与波谷反复交替出现, 最初波峰值逐渐增大并在 7.3h 附近光强峰值达到最大, 此后波峰值又随着时间逐渐降低。凝胶化过程中波峰波谷的交替出现, 说明了溶胶凝胶转变是一个动态的可逆的过程, 溶胶向凝胶转变和凝胶向溶胶的转变同时存在并时刻进行着, 溶胶和凝胶时刻处在一种不稳定的状态中, 从而导致了光强的大范围波动; 波峰值先增后减则说明了在凝胶化过程中, 最初凝胶化的程度逐渐增加, 凝胶部分逐渐增多, 从而光散射增强, 导致光强波峰值开始增大, 但是随着凝胶化的继续进行, 凝胶部分继续增多, 分子整体的运动能力随之减弱, 溶胶-凝胶转变的速率减小, 进而导致光强峰值的减小。此外, 我们发现光强波动的频率随着时间不断降低, 主要是因为随着凝胶化程度的加深, 分子整体运动能力不断减弱, 导致溶胶凝胶转变速率不断降低, 进而引起光强波动频率的降低。

我们观察发现, 随着时间的推移光强的波动持续进行着, 为了研究凝胶化过程的终点, 我们将相同组成的 PAN 溶液在相同条件 (15°C) 放置若干时间后再置于光散射仪中测试, 如图 2-12 (b) 和 (c) 所示, 分别放置 2 周和 4 月的 PAN 凝胶的光强随时间变化的趋势和规律与 2-12 (a) 类似, 光强永无休止的波动着, 说明了凝胶化是一个漫长的过程, 溶胶-凝胶转变时刻进行着, 体系时刻处于动态的可逆转变中, 但是由图 2-12 可知随着凝胶化进程的加深, 由于凝胶部分逐渐增加, 分子的运动受到体系的约束越大, 运动能力逐渐减弱, 从而体系的平均散射光强随之减弱, 显然光散射可以表征凝胶化的起始点, 但却无法表征凝胶化过程的终点。

2.3.4 流变法研究原液流变性能

2.3.4.1 溶液的静态流变性能

静态流变常被用来研究粘度和剪切速率间的关系, 图 2-13 (a) 是对样品 S1, S2, S3 在 70°C 所进行的静态流变实验。从图 2-13 (a) 中可以看到, 溶液粘度均随着剪切速率的提高而降低, 而且降低的速度都是先快后慢, 最后趋于平缓。随着剪切速率的增加, 溶液中高分子间的缠结点受到破坏, 高分子的取向程度也得到提高^[23]。在较大的剪切速率下, 当溶液中的缠结点几乎全部被破坏, 也就

是取向程度达到一个极值时，溶液的粘度达到最低值。从图 2-13 (a) 中可以看到，当剪切速率达到 200 (1/s) 时，三种组分的粘度接近相等；当剪切速率达到 400 (1/s) 时，三种组分的粘度几乎不再下降。上述实验表明：溶液中高分子都容易得到取向，而且在一定剪切速率作用下，粘度都能趋于相同的水平值。

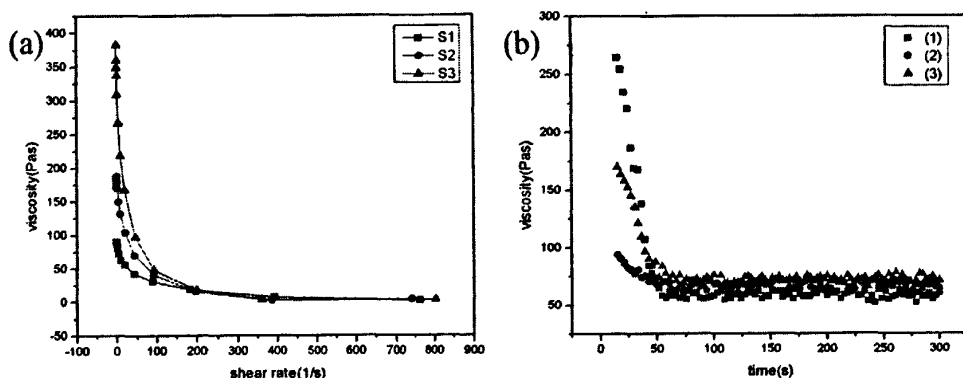


图 2-13 (a)粘度-剪切速率关系曲线以及(b)粘度-时间关系曲线

Fig.2-13 Plots of viscosity versus (a) shear rate and (b) time

高分子溶液在剪切作用下可以得到取向，关于其中取向结构的保持有重要的研究意义，因为所获得的取向在我们纺丝时，不但可以提高纤维的最终取向度，同时对纤维后续的拉伸取向起到一个预取向的作用。我们可以在剪切-松弛条件下通过流变测试对其进行研究。在实验中，对同一样品 S3 先后进行三次恒定剪切速率下的流变测试，每次测试时间都是 300 秒，所得流变曲线依次用 (1)、(2) 和 (3) 表示，如图 2-13 (b) 所示。流变曲线 (1) 和 (2) 之间间隔 90 秒，(2) 和 (3) 之间间隔 900 秒。间隔期间停止剪切，不对样品施加作用力，让其处于松弛状态。测试结果如图 2-13 (b) 所示（达到恒定剪切速率前的不稳定的点要去掉），从中可以看到：在恒定剪切速率下，流变曲线先下降然后基本上处于水平态。经过 90 秒松弛后流变曲线 (2) 的初始粘度和流变曲线 (1) 的末端粘度值相比较，差值很小，因为粘度的变化代表了取向的变化，说明在 90 秒松弛时间后，溶液中的取向基本上没有多少变化。经过 900 秒松弛后的流变曲线 (3) 和 (1) 相比较，曲线 (3) 还是不能回复到 (1) 的状态，说明就算经过 900 秒的松弛，溶液中的取向也不会完全被改变。可以看出此高分子溶液受到剪切取向再经过短时间松弛后有较好的保持取向的能力，这对纺丝时提高取向度是有利的。

2.3.4.2 溶液的动态流变性能

当聚合物浓度或分子量超过一定的值时,高分子在聚合物熔体或溶液中就会发生缠绕。对溶液 S1 在 70°C 进行动态流变测试,当测试频率比缠绕的频率高时,体系就表现出类似于凝胶的性状^[24],所得结果如图 2-14 所示,两曲线的交点就是表现出凝胶性状的始点。图中随着测量频率的提高, G' 和 G'' 都会增加,在低频区域,我们可以拟合出曲线的斜率,如图 2-14 所示,根据线性粘弹理论^[25],低频区域的动态储能模量 G' 和动态损耗模量 G'' 与频率 ω 存在如下关系:

$$\text{Log } G' = 2\text{log } \omega + A \quad (2-9)$$

$$\text{Log } G'' = \text{log } \omega + B \quad (2-10)$$

所以,从动态流变测试可以看出,此溶液体系在低频区域符合线性粘弹理论。

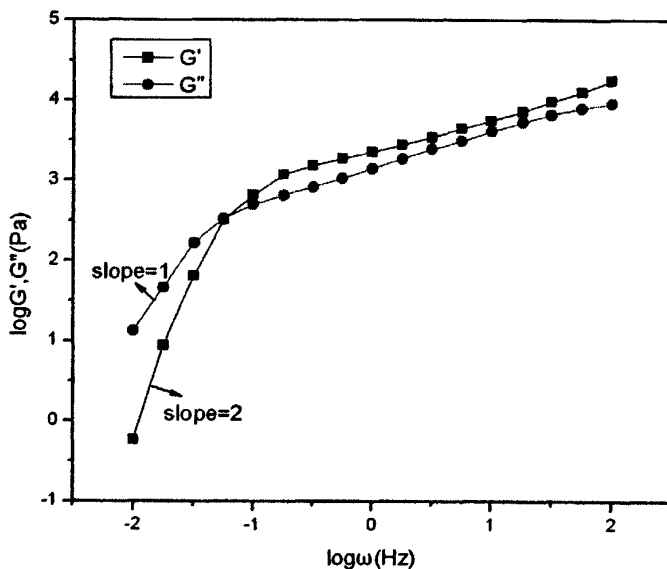


图 2-14 $\text{log } G'$ 和 $\text{log } G''$ 对 $\text{log } \omega$ 的关系曲线

Fig.2-14 Plots of $\text{log } G'$ and $\text{log } G''$ versus $\text{log } \omega$

图 2-15 是分别在 50、60、70 和 80°C 时对样品 S1 所作的动态流变测试。从中可以看到: G' 和 G'' 随着频率的增加而增加,并且 G' 和 G'' 都是随着温度的降低而提高,温度越低,模量对频率的变化越敏感。温度从 60°C 上升至 70°C 后, G' 和 G'' 都出现了较大的变化,这与 S1 的状态发生变化有关。

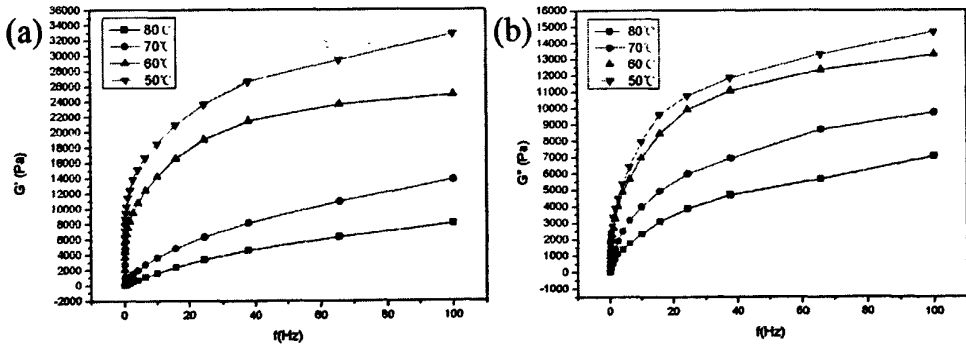


图 2-15 温度对溶液(S1)粘弹性的影响

Fig.2-15 Influence of temperature on viscoelasticity of solution S1

聚合物体系的 $\log G' - \log G''$ 图与体系（聚合物混合物、溶液等）的相溶性和多分散性有关^[26-29]。Han 等^[28]提出，对于相容性好的单分散性聚合物混合物的 $\log G' - \log G''$ 图与混合组分和温度都无关；Ohta^[29]运用 $\log G'$ 对 $\log G''$ 的相关性来说明不同浓度的 UHMW-PE 溶液的多分散性和相容性，在他的文献中最早提到均一性这一说法；Li^[30]也运用此方法说明了高分子量 PAN 凝胶体系的均一性和多分散性。对于相容性很好的聚合物体系（均一体系），根据 Han 等的理论解释可知：省去极小的误差， $\log G'$ 对 $\log G''$ 所作的图不会因温度的变化而改变，这是我们下面分析的理论依据。

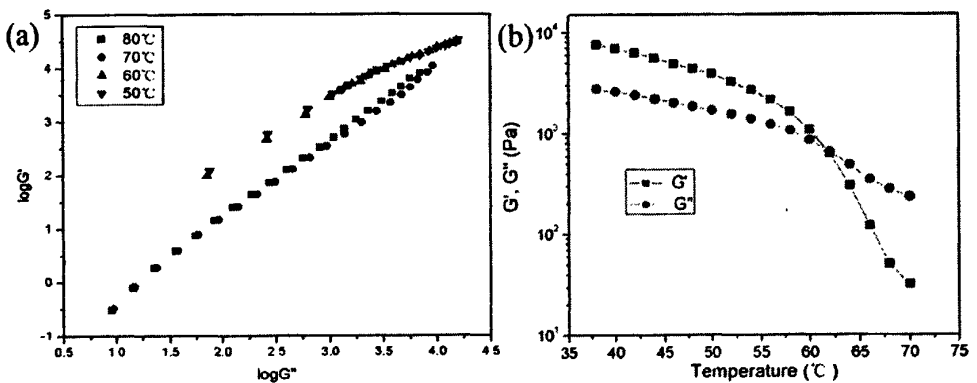


图 2-16 溶液(S1)的(a) $\log G' - \log G''$ 图和(b) G', G'' -温度图

Fig.2-16 Plots of $\log G'$ versus $\log G''$ and G', G'' versus temperature of solution S1

我们运用此方法来研究 PAN-DMSO-H₂O 溶液在不同温度下的均一性，结果如图 2-16 (a) 所示（所用数据来自图 2-15）：在 70°C、80°C 以及 50°C、60°C 时， $\log G' - \log G''$ 图分别能够较好的重叠，此时 PAN-DMSO-H₂O 三元体系所对应

的 $\log G' - \log G''$ 图都不随温度的变化而改变, 说明 70°C、80°C 时, 体系处于均一状态, 50°C、60°C 时体系处于另一均一状态, 也就是说, 溶液在 60-70°C 之间很可能发生了凝胶化, 由液态转变成凝胶态。因为对于我们的 PAN-DMSO-H₂O 三元体系, 在高温时是溶液, 随着温度的降低, 体系会发生凝胶化转变。

溶液在 60-70°C 之间很可能发生了凝胶化, 所以有必要对样品 S1 进行凝胶点的测定。根据 Winter 和 Chambon^[31]对凝胶点的定义: 当弹性模量 G' 等于粘性模量 G'' 时, 即损耗角 $\tan\delta=1$, 该点所对应的温度就是凝胶点的温度。 G' 和 G'' 对温度的扫描图如图 2-16 (b) 所示, 可以看到样品 S1 的凝胶点大约在 62°C 左右, 这和推测的结果是一致的。

2.4 结论

采用粘度法, 红外分析, 光散射和流变测试等手段研究了 PAN-DMSO-H₂O 体系纺丝溶液热力学和流体力学性质, 主要结论如下:

- (1) 粘度测试证实了 PAN-DMSO-H₂O 体系是一个热力学稳定体系, 在纺丝成型过程中微小的温度变化不会影响原丝的微孔结构, 此外我们通过对比实验得知, 相对于 DMF, DMSO 是 PAN 共聚物的更优良的溶剂, PAN-DMSO-H₂O 体系具有更大的粘度, 因此 PAN-DMSO-H₂O 体系适合作为制备 PAN 基碳纤维原丝的纺丝溶液。
- (2) 根据粘度测试的结果, 我们采用 Rudin 模型计算得到了 PAN-DMSO 在不同温度下的相互作用参数值, 结果表明在 35°C 附近 PAN-DMSO 相互作用最大 (即 PAN-DMSO 相互作用参数值最小), 进一步采用变温 FTIR 测试研究了体系温度对 PAN-DMSO 溶液分子间相互作用的影响, 研究发现在 35°C 附近 PAN 和 DMSO 之间具有很强的氢键作用, 从而有力地证实了粘度测试的结果。
- (3) 通过常规手段对纺丝溶液宏观凝胶化过程的研究, 我们发现浓度和温度是影响溶液凝胶化过程的主要因素, 溶液浓度的增大或体系温度的降低均会不同程度地加速纺丝原液凝胶化进程。此外, 我们采用动态光散射进一步研究了纺丝溶液微观凝胶化过程, 研究证实了溶液微观凝胶化是一个漫长的过程: 溶胶-凝胶转变是一个动态的可逆的过程, 溶胶向凝胶转变和凝



膠向溶膠的轉變同時存在並時刻進行着；光散射可以表征凝膠化的起始點，但卻無法表征凝膠化過程的終點。

- (4) 流變測試結果表明 PAN-DMSO-H₂O 溶液受到剪切取向再經過短時間弛豫後有較好的保持取向的能力；溶液體系從動態流變測試可以看出在低頻區域符合線性粘彈理論；隨着溫度的升高，溶液的粘性模量和彈性模量都會降低，溫度越低，模量對頻率的變化越敏感；在 50°C、60°C 以及 70°C、80°C 時，PAN-DMSO-H₂O 三元體系分別處於均一凝膠態和均一溶液態，最後實驗證實了溶液在 62°C 附近發生了凝膠化轉變。



參考文獻

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(14): 2805-2812.
2. 王延相, 王成國, 朱波, 等. 聚丙烯腈基纖維的結構設計及其演變性研究[J]. *高科技纖維與應用*, 2005, 30(1): 10-15.
3. Kok C. M., Rudin A. Prediction of osmotic pressures of polymer solutions [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26: 3575-3582.
4. Qian J. W., Rudin A. Prediction of thermodynamic properties of polymer solutions [J]. *Eur. Polym. J.*, 1992, 28(7): 725-732.
5. Qian J. W., Wang M., Han D. L., *et al.* A novel method for estimating unperturbed dimension $[\eta]_0$ of polymer from the measurement of its $[\eta]$ in a non-theta solvent [J]. *Eur. Polym. J.*, 2001, 37(7): 1403-1407.
6. Billmeyer F. W. *Textbook of polymer science*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984.
7. Kim J. H., Min B. R., Won J., *et al.* Phase behavior and mechanism of membrane formation for polyimide/DMSO/water system [J]. *J. Membr. Sci.*, 2001, 187: 47-55.
8. Gowariker V. R., Viswanathan N. V., Sreedhar J. *Polymer science*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1986, Chapter 12.
9. Flory P. J. *Principles of polymer chemistry*. New York: Cornell University Press, 1953.
10. Tompa H. *Polymer Solutions*. London: Butterworths, 1956.
11. Tsvetkov V. N. *Institute of macromolecular Compounds*. New York & London: Academic Press, 1989, Chapter 2.
12. Orwoll R. A., Flory P. J. Equation-of-state parameters for normal alkanes. Correlation with chain length [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89: 6814-6822.
13. Stockmayer W. H. Problems of the statistical thermodynamics of dilute polymer solutions [J]. *Macromol. Chem. Phys.*, 1960, 35(1): 54-74.
14. Bajaj P., Paliwal D. K., Gupta A. K. Acrylonitrile-acrylic acids copolymers. I: Synthesis and characterization [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 49: 823-833.
15. Keller L. P., Bajt S., Baratta G. A., *et al.* Infrared Spectroscopy of Comet 81P/Wild 2 Samples Returned by Stardust [J]. *Science*, 2006, 314(5806): 1728-1731.
16. Dalton S., Heatley F., Budd P. M. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers [J]. *Polymer*, 1999, 40: 5531-5543.
17. Gupta A. K., Paliwal D. K., Bajaj P. Acrylic Precursors for Carbon Fibers [J]. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1991, C31(1): 1-89.
18. 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]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(5): 1438-1439.
19. Scatena L. F., Brown M. G., Richmond G. L. *Water at Hydrophobic Surfaces: Weak*



- Hydrogen Bonding and Strong Orientation Effects [J]. *Science*, 2001, 292(5518): 908-912.
20. Mizukami M., Moteki M., Kurihara K. Hydrogen-Bonded Macrocluster Formation of Ethanol on Silica Surfaces in Cyclohexane [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(43): 12889-12897.
 21. Liu M. Z., Bian F. L., Sheng F. L. FTIR study on molecular structure of poly(N-isopropylacrylamide) in mixed solvent of methanol and water [J]. *Eur. Polym. J.*, 2005, 41(2): 283-291.
 22. Tonan K., Ikawa S. I. Intramolecular Hydrogen Bonding and Conformation of Small Peptides: Variable-Temperature FTIR Study on N-Acetyl-L-Pro-L-Leu-Gly-NH₂ and Related Compounds [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118(29): 6960-6965.
 23. 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990, 261-292.
 24. Kajiwara K., Osada Y. Gels Handbook [M]. Academic Press, 2000, 138-139.
 25. Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymer (3rd Ed) [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1980, 56.
 26. Kim Y. J., Park O. O. Miscibilities and Rheological Properties of Poly(butylenes succinate)-Poly(butylenes terephthalate) Blends [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 72: 945-951.
 27. Kim J. K., Son H. W., Lee Y., *et al.* The Effect of Phase-Separated Morphology on the Rheological Properties of Polystyrene/Poly(vinyl methylether) Blend [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1999, 37: 889-906.
 28. Han C. D., John M. S. Correlations of the First Normal Stress Difference with Shear Stress and of the Storage Modulus with Loss Modulus for Homopolymers [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, 32: 3809-3840.
 29. Ohta Y., Murase H., Sugiyama H., *et al.* Non-Newtonian Rheological Behavior of Semi-Dilute Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Solution in Gel-Spinning Process. 1: Concentration Effect on the Fundamental Rheological Properties [J]. *Polym. Eng. Sci.*, 2000, 40: 2414-2422.
 30. Li Y. A Study on the Rheology and Fiber Extrusion of Polyacrylonitrile Gel. USA: Auburn University, 2003.
 31. Chambon F., Winter H. H. Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry [J]. *J. Rheol.*, 1987, 31(8): 683-697.

第三章 PAN-DMSO-H₂O 三元体系的热力学三元理论相图

目前对聚合物-溶剂-非溶剂三元体系理论热力学相图的研究主要集中在成膜方面^[1-10], 研究体系不同, 相分离种类也不同, 适用的热力学模型也不同。半结晶聚合物溶液成膜时, 同时存在液-液相分离和液-固相分离^[5,11-13], 成膜时二者可能先后出现, 也可能同时发生并竞扰进行, 其三元相图的热力学模型极为复杂。而无定形聚合物溶液体系只存在液-液相分离^[11,14], 用于描述热力学三相图的模型相对简单, 一般考虑双节线、旋节线和临界点。

Tompa 和 Altena 等^[4,10]最早计算了一系列成膜体系的相图。在计算过程中, 他们仅考虑了非溶剂-溶剂相互作用参数的浓度依赖性, 把其他两种相互作用参数作为常数处理, 其计算的双节线与实验浊点线有一定差距。Yilmaz 等^[3]采用 Pouchly^[7]提出的半经验展开式, 并强调溶剂-聚合物相互作用参数也存在浓度依赖性, 考察了其对三元相图的影响, 对某些体系而言其计算相图与实验值取得较好的一致性。

然而关于纤维成型过程中的相分离却很少有人研究, 因此为了弄清纤维成型的过程, 本文首先探讨了 PAN-DMSO-H₂O 三元体系的二元相互作用参数 g_{ij} 的测定方法, 然后根据 Flory-Huggins 理论模型, 建立了 PAN-DMSO-H₂O 三元体系的不同温度下的三元理论相图。

3.1 理论部分

3.1.1 聚合物-溶剂-非溶剂体系的热力学理论

Tompa^[10]最早将 Flory-Huggins 聚合物溶液理论应用到聚合物-溶剂-非溶剂三元体系。混合物的 Gibbs 自由能^[6]可以表示为:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + g_{12} n_1 \phi_2 + g_{13} n_1 \phi_3 + g_{23} n_2 \phi_3 \quad (3-1)$$

式中 n_i 和 ϕ_i 分别是各组分的摩尔分数和体积分数, R 和 T 分别为摩尔气体常数 (J/mol·K)。一般来说热力学相互作用参数是与浓度相关的 (记为 g), 通常情况下假设其为常数, 记为 χ 。式 (3-1) 中, g_{12} 是与溶剂浓度相关的溶剂-聚合物相互作用参数, g_{23} 是与聚合物体积分数 ϕ_3 相关的溶剂-聚合物相互作用参数, g_{13}

是与聚合物体积分数 ϕ_3 相关的非溶剂-聚合物相互作用参数。在我们的研究工作中, 仅仅将 g_{12} 看作是与浓度相关的相互作用参数, 而 g_{23} 和 g_{13} 则看作是与浓度无关的相互作用参数^[15,16]。因此在下面的方程中, 分别用 χ_{23} 和 χ_{13} 来代替 g_{23} 和 g_{13} 。

3.1.1.1 双节线的计算

根据化学势的定义

$$\frac{\Delta\mu_i}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial \Delta G_m}{RT} \right)_{n_j, j \neq i} \quad (3-2)$$

可导出化学势^[3]的以下表达式:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_1}{R \cdot T} = & \ln \phi_1 + 1 - \phi_1 - \frac{v_1}{v_2} \cdot \phi_2 - \frac{v_1}{v_3} \cdot \phi_3 + (g_{12} \cdot \phi_2 + g_{13} \cdot \phi_3) \cdot (\phi_2 + \phi_3) - \\ & \frac{v_1}{v_2} g_{23} \phi_2 \phi_3 - u_1 u_2 \phi_2 \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) - \phi_1 \phi_3^2 \left(\frac{dg_{13}}{d\phi_3} \right) - \frac{v_1}{v_2} \phi_2 \phi_3^2 \left(\frac{dg_{23}}{d\phi_3} \right) \end{aligned} \quad (3-3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_2}{R \cdot T} = & \ln \phi_2 + 1 - \phi_2 - \frac{v_2}{v_1} \phi_1 - \frac{v_2}{v_3} \phi_3 + \left(\frac{v_2}{v_1} g_{12} \phi_1 + g_{23} \cdot \phi_3 \right) \cdot (\phi_1 + \phi_3) - \\ & \frac{v_2}{v_1} \cdot g_{13} \cdot \phi_1 \cdot \phi_3 + \frac{v_2}{v_1} \cdot \phi_1 \cdot u_1 \cdot u_2 \cdot \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) - \frac{v_2}{v_1} \phi_1 \phi_3^2 \left(\frac{dg_{13}}{d\phi_3} \right) - \phi_2 \phi_3^2 \left(\frac{dg_{23}}{d\phi_3} \right) \end{aligned} \quad (3-4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_3}{R \cdot T} = & \ln \phi_3 + 1 - \phi_3 - \frac{v_3}{v_1} \phi_1 - \frac{v_3}{v_2} \phi_2 + \left(\frac{v_3}{v_1} \cdot g_{13} \cdot \phi_1 + \frac{v_3}{v_2} g_{23} \phi_2 \right) (\phi_1 + \phi_2) - \\ & \frac{v_3}{v_1} g_{12} \phi_1 \cdot \phi_2 + \phi_3 \left[\frac{v_3}{v_1} \phi_1 \left(\frac{dg_{13}}{d\phi_3} \right) + \frac{v_3}{v_2} \phi_2 \left(\frac{dg_{23}}{d\phi_3} \right) \right] (\phi_1 + \phi_2) \end{aligned} \quad (3-5)$$

式 (3-3)、(3-4)、(3-5) 中, v_i 为组分 i 的纯摩尔体积, $u_1 = \phi_1 / (\phi_1 + \phi_2)$, $u_2 = \phi_2 / (\phi_1 + \phi_2)$ 。根据双节线的定义, 聚合物浓相 (A) 和稀相 (B) 的化学势在双节线达到平衡, 即

$$\Delta\mu_{i,A} = \Delta\mu_{i,B}, i=1,2,3 \quad (3-6)$$

而且, 浓相和稀相中的三组分还分别满足物质守恒方程:

$$\sum \phi_{i,A} = \sum \phi_{i,B} = 1 \quad (3-7)$$

由式 (3-3)、(3-4)、(3-5)、(3-6)、(3-7) 5 个方程构成含有 6 个未知数 ($\phi_{1,A}$,

$\phi_{2,A}, \phi_{3,A}, \phi_{1,B}, \phi_{2,B}, \phi_{3,B}$) 的非线性方程组, 选择其中一个变量作为独立变量, 我们选择 $\phi_{3,B}$ 作为独立变量^[4], 即可解出其他 5 个未知变量, 从而得到 Binodal 曲线。

3.1.1.2 旋节线的计算

三元体系中的旋节线满足以下条件^[10]:

$$G_{22} \cdot G_{33} = (G_{23})^2 \quad (3-8)$$

其中 G_{22}, G_{23}, G_{33} 分别表示为:

$$G_{22} = \frac{1}{\phi_1} + \frac{v_1}{v_2 \phi_2} - 2g_{12} + 2(u_1 - u_2) \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) + u_1 u_2 \left(\frac{d^2 g_{12}}{du_2^2} \right) \quad (3-9)$$

$$G_{23} = \frac{1}{\phi_1} - (g_{12} + g_{13}) + \frac{v_1}{v_2} g_{23} + u_2(u_1 - 2u_2) \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) + u_1 u_2^2 \left(\frac{d^2 g_{12}}{du_2^2} \right) - \phi_3 \left(\frac{dg_{13}}{d\phi_3} \right) + \frac{v_1}{v_2} \phi_3 \left(\frac{dg_{23}}{d\phi_3} \right) \quad (3-10)$$

$$G_{33} = \frac{1}{\phi_1} + \frac{v_1}{v_3 \phi_3} - 2g_{13} - 2u_2^2(1 - u_1) \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) + u_1 u_2^3 \left(\frac{d^2 g_{12}}{du_2^2} \right) + 2(\phi_1 - \phi_3) \left(\frac{dg_{13}}{d\phi_3} \right) + \phi_1 \phi_3 \left(\frac{d^2 g_{13}}{d\phi_3^2} \right) + \frac{2v_1}{v_2} \phi_2 \left(\frac{dg_{23}}{d\phi_3} \right) + \frac{v_1}{v_2} \phi_3 \phi_2 \left(\frac{d^2 g_{23}}{d\phi_3^2} \right) \quad (3-11)$$

另外, 旋节线上三元组成还满足物质守恒方程:

$$\sum \phi_i = 1 \quad (i=1,2,3) \quad (3-12)$$

将式 (3-9)、(3-10)、(3-11)、(3-12) 代入式 (3-8) 可得到一个含两个未知数的非线性方程, 选取其中一个变量为独立变量, 一般我们选择 ϕ_3 作为独立变量, 即可解出其他变量, 从而求得 Spinodal 线。

3.1.1.3 临界点

三元体系的临界点组成符合下述方程^[10]:

$$1 - \frac{v_1}{v_2} \left(\frac{\phi_1^c}{\phi_2^c} \right)^2 - 2 \frac{G_{22}}{G_{23}} \left(1 - \frac{G_{22}}{G_{23}} \right) - 1 - \frac{v_1}{v_3} \left(\frac{\phi_1^c}{\phi_3^c} \right)^2 \cdot \left(\frac{G_{22}}{G_{23}} \right)^3 = 0 \quad (3-13)$$

将式 (3-9)、(3-10)、(3-11) 代入式 (3-13), 联立式 (3-8) 及 (3-12) 即可求得临界点的组成 $(\phi_1^c, \phi_2^c, \phi_3^c)$ 。

3.1.1.4 算法描述

Altena^[4]采用最小二乘法, 通过计算目标函数的最小值的方法来对三元相图进行了计算。对于双节线目标函数设定为

$$F = \sum f_i^2 \quad (3-14)$$

其中: $f_1 = \Delta\mu_{1,A} - \Delta\mu_{1,B}$, $f_2 = \frac{v_1}{v_2}(\Delta\mu_{2,A} - \Delta\mu_{2,B})$, $f_3 = \frac{v_1}{v_3}(\Delta\mu_{3,A} - \Delta\mu_{3,B})$ 。对

于旋节线设定目标函数为: $f_1 = (G_{23})^2 - G_{22} \cdot G_{33}$, $f_2 = 1 - \phi_1 - \phi_2 - \phi_3$ 。

具体计算过程中, 调用了 MATLAB6.1 中非线性方程求解函数 *lsqnonlin* 及 *fsolve*。相对于其它组成, $\phi_{3,B}$ 在整个相图中通常近似为零。另外, 若选择其它五个组成之一作为独立变量, 容易导致算法不收敛, 因此我们选择 $\phi_{3,B}$ 为独立变量, 从最小值 10^{-30} 以 10 为倍数增加至 10^{-20} 。聚合物浓相组成的初值起始点选择聚合物-非溶剂轴上接近于聚合物端某点, 聚合物稀相组成的初值起始点选择该轴接近于非溶剂端某点。另外, 下一步迭代的初值为上一步迭代的计算结果。将实验测得的参数代入运算程序, 即可得到聚合物-溶剂-非溶剂体系的三元相图。

3.1.2 二元相互作用参数的确定

3.1.2.1 非溶剂-溶剂相互作用参数

对于非溶剂-溶剂相互作用参数通常可以用凝固点降低法^[17], 用 DSC 淬火测试, 得到不同浓度溶液的凝固点值, 然后由一系列公式可以计算得到 g_{12} 的值。对于非理想体系, 1mol 混合物的混合自由焓^[18]为:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + g_{12}(\phi) n_1 \phi_2 \quad (3-15)$$

其中 ϕ 和 n 分别是二元体系的体积分数和摩尔分数。相互作用参数与质量分数有关, 所以以 g 代替符号 χ , 其值越大, 相互亲和性和互溶性越小, 当 $g_{12} \rightarrow 0$, 则混合物趋近理想体系。对于理想体系:

$$\Delta G_{m, \text{理想}} = RT(n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2) \quad (3-16)$$

混合过量自由焓 (ΔG^E) 是实际混合自由焓 ΔG_m 与理想混合自由焓 $\Delta G_{m, \text{理想}}$ 之差:

$$\Delta G^E = \Delta G_m - \Delta G_{m, \text{理想}} \quad (3-17)$$

事实上 ΔG^E 表示了混合物自由焓的非理想部分, 可表示为:

$$\Delta G^E = RT(n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \quad (3-18)$$

式中 γ_i 是溶剂和溶质的活度系数。将 (3-15)、(3-18) 代入 (3-17) 得到:

$$g_{12} = \frac{1}{n_1 \phi_2} \left(n_1 \ln \frac{n_1}{\phi_1} + n_2 \ln \frac{n_2}{\phi_2} + \frac{\Delta G^E}{RT} \right) \quad (3-19)$$

从而可以计算出非溶剂-溶剂的相互作用参数 g_{12} 的值。

3.1.2.2 非溶剂-聚合物相互作用参数 χ_{13}

聚合物可以看成是由结晶区和链的缠结或范德华作用所引起的交链的溶胀网络, 溶胀行为可以用 Flory-Rehner 理论描述^[19]。当非溶剂与聚合物的相互作用较低时, 即质量增大小于 30%, 忽略自由能变化中的弹性自由焓, 得到式 (3-20) [2,18]。

$$\chi_{13} = -\frac{[\ln(1-\phi_3) + \phi_3]}{\phi_3^2} \quad (3-20)$$

式中 ϕ_3 为聚合物的体积分数, χ_{13} 为非溶剂-聚合物相互作用参数。通过测定质量增加, 可以确定聚合物体积分数, 从而确定聚合物-非溶剂相互作用参数。

将干燥后的 PAN 膜切成尺寸一定重量相等 (约 0.20g) 的膜片。然后将其放入不同温度条件下的去离子水中浸泡约一周, 将膜片取出, 用滤纸吸掉膜片表面的水, 立即称重, 直到两次连续的读数间没有明显的差别为止, 记录下湿膜的重量 W_{wet} 。随即将膜片放入真空烘箱中干燥 48h, 取出称重, 记下干膜的重量 W_{dry} 。

$$\phi_3 = \frac{\frac{W_{dry}}{\rho_3}}{\frac{W_{dry}}{\rho_3} + \frac{W_{wet} - W_{dry}}{\rho_1}} \quad (3-21)$$

式中 ρ_1 为水的密度 (1.0 g/cm^3), ρ_3 为 PAN 膜的密度, 将不同条件下制得的膜条进行实验, 根据式 (3-20) 计算的结果取平均值, 即可求得 χ_{13} 的值。

3.1.2.3 溶剂-聚合物相互作用参数 χ_{23}

溶剂-聚合物相互作用参数 χ_{23} 的测定方法很多, 有熔点降低法^[20]、渗透压^[21,22]、粘度法^[21,23,24]、光散射^[25-27]和气液平衡法^[28]等, 其中气-液平衡法具有较好的实验意义。但 DMSO 溶剂在常温下的蒸气分压非常低^[29], 不能采用这个方

法进行测定,可采用渗透压法测定 DMSO-PAN 的 χ_{23} 。由 Flory-Huggins 溶液理论^[30]知道:

$$\chi_{23} = \frac{1}{2} - A_2 \rho_3^2 V_2 \quad (3-22)$$

式中 A_2 是溶液的第二维利系数, ρ_3 是 PAN 的密度, V_2 是纯溶剂的摩尔体积。通过渗透压法测定 PAN 溶液的第二维利系数 A_2 的值。在一定温度条件下,测定一系列已知浓度的 PAN 稀溶液的渗透压值, 然后以 $\left(\frac{\pi}{c}\right)^{1/2}$ 对 c 作图, 得到一条直线, 则由直线的斜率可得 A_2 的值^[31], 把所得的值代入式 (3-22), 就可求得 DMSO-PAN 相互作用参数, 本文求得 χ_{23} 值为 0.4。

$$\left(\frac{\pi}{c}\right)^{1/2} = \left(\frac{RT}{M_n}\right)^{1/2} \left[1 + \frac{A_2 M_n c}{2}\right] \quad (3-23)$$

式中 π 是溶液的渗透压, c 是溶液的浓度, M_n 是聚合物的数均分子量。

3.2 实验部分

3.2.1 原料

聚合物采用聚丙烯腈共聚合体, 其组成为: AN:MA:IA = 95.6:3.4:1, 粘均分子量 \bar{M}_η : 1.23×10^5 (g/mol) (采用乌氏粘度计测定), 上海石化腈纶事业部; 二甲亚砜 (DMSO): 分析纯 (AR), 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水作为非溶剂。

3.2.2 测试与表征

3.2.2.1 平衡溶胀测试

非溶剂-聚合物相互作用参数 (χ_{13}) 可由平衡溶胀法测定。将浓度为 18 wt% 的均一 DMSO-PAN 共聚物溶液涂于干燥洁净的玻璃板上, 并制成均匀致密且厚度相同的聚合物薄膜, 在空气中放置数分钟后, 将其放入真空烘箱中干燥 2 天, 将干燥后的 PAN 膜切成尺寸一定重量相等 (约 0.20g) 的膜片。然后将其放入不同温度条件下的去离子水中浸泡约一周, 将膜片取出, 用滤纸吸掉膜片表面的水, 立即称重, 直到两次连续的读数间没有明显的差别为止, 记录下湿膜的重量 W_{wet} 。随即将膜片放入真空烘箱中干燥 48h, 取出称重, 记下干膜的重量 W_{dry} 。

3.2.2.2 粘度测试

为了避免水分的吸入,需在除湿的环境中制备数个独立的 PAN 共聚物稀溶液,在 18-75°C 的温度范围内实施粘度测试,试验中采用合适的乌氏粘度计(确保纯溶剂的流出时间大于 100s),实验在恒温水浴槽中进行,采用水银温度计来调控测试温度(精确度为 $\pm 0.01^\circ\text{C}$),要保证读数时两次连续测试结果的误差要少于 0.2s,为了保证实验结果的再现性实验需要至少重复 3 次。根据 Huggins (式 (3-24)) 和 Kraemer (式 (3-25)) 方程^[32],由外推至零浓度时的平均截距可得到体系的特性粘度值。

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C \quad (3-24)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + k_K [\eta]^2 C \quad (3-25)$$

式中, η_{sp} 是增比粘度, η_r 是相对粘度; k_H 和 k_K 分别是 Huggins 和 Kraemer 常数。另外,于 25°C 将含有不同比例 H₂O-DMSO 混合溶剂的 PAN 共聚物溶液进行粘度测试,再根据 Gundian 和 Kapur 的方法^[33],即可得到此体系在 θ 条件下的特性粘度值 ($[\eta]_\theta$)。

3.3 结果与讨论

3.3.1 H₂O-DMSO 相互作用参数 g_{12}

对于 H₂O-DMSO 二元体系而言,Wei 等^[34]由溶度参数计算得到了 H₂O-DMSO 相互作用参数值,并报道了两种不同形式的多项式方程。此外,Hong 等^[35]使用气液平衡数据计算得到了此体系与 Wei 等不同的 g_{12} 值。为了更好的比较具有不同多项式形式数值各异的 g_{12} 参数值,我们将 Wei 等和 Hong 等的数应用应用到另一多项式中并根据最小二乘法获得了不同的 g_{12} 参数值。为了便于比较,将已经报道的关于此体系所有的 g_{12} 值置于同一个图表中,分别见图 3-1 和表 3-1。

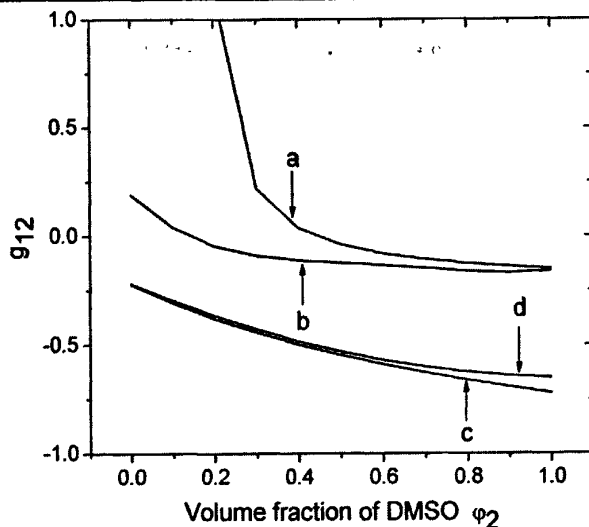


图3-1 H₂O-DMSO相互作用参数的浓度依赖性

Fig.3-1 Concentration-dependent interaction parameter of water-DMSO system. (a) Ref.^[34]; (b) Ref.^[34]; (c) Ref.^[35]; (d) Ref.^[36]

表3-1 H₂O-DMSO相互作用参数(g_{12})的浓度依赖性

Table 3-1 Concentration-dependent nonsolvent/solvent interaction parameter (g_{12}) of water-DMSO system

System	g_{12}
Water-DMSO	$0.1899 - 1.9256\phi_2 + 4.6527\phi_2^2 - 5.1585\phi_2^3 + 2.0797\phi_2^4$ ^a
	$-0.2285 - 0.4335/(1 - 6.5804\phi_2)$ ^b
	$-1.302 + 1.08/(1 + 0.86\phi_2)$ ^c
	$-0.218 - 0.816\phi_2 + 0.383\phi_2^2$ ^d
	$0.1389 - 0.8342\phi_2 + 0.5544\phi_2^2$ ^e
	$-0.2296 - 0.7860\phi_2 + 0.3002\phi_2^2$ ^f

^a Ref.^[34]

^b Ref.^[34]

^c Ref.^[35]

^d Ref.^[36]

^e This study (based on data of Ref.^[34])

^f This study (based on data of Ref.^[35])

由图 3-1 我们可以看到, Wei 等和 Hong 等报道的 H₂O-DMSO 相互作用参数值有较大差异, 我们认为这种差异主要是由以下两个原因造成: 一是计算方法的

不同，二是在计算过程中所使用的数据不同。另一方面，Hong 等和 Barton 等^[36]所报道的 H₂O-DMSO 相互作用参数值比较接近，同时与之相同的结果已被许多其他研究者所报道^[3,37]。图 3-1 清楚地表明了随着 DMSO 含量的增加，此体系的 g_{12} 值随之减小，且 H₂O-DMSO 体系的 g_{12} 值接近或小于零，由此说明了 H₂O 和 DMSO 之间具有很好的相容性，换言之即说明 H₂O 和 DMSO 之间具有很强的相互作用。

另外，在实验过程中我们可以发现，当 H₂O 和 DMSO 混合在一起时会放出相当数量的热，研究证明这是由于 H₂O 分子和 DMSO 溶剂分子间形成了大量的氢键，即形成了一种由 1 个 DMSO 分子和两个 H₂O 分子构成的复杂复合物，结构如下图所示。正是由于 H₂O 和 DMSO 之间强氢键作用的存在，在一定温度范围内 g_{12} 参数值的变化则可以忽略不计，因此在我们的研究中， g_{12} 被定义为浓度相关且温度无关的作用参数。

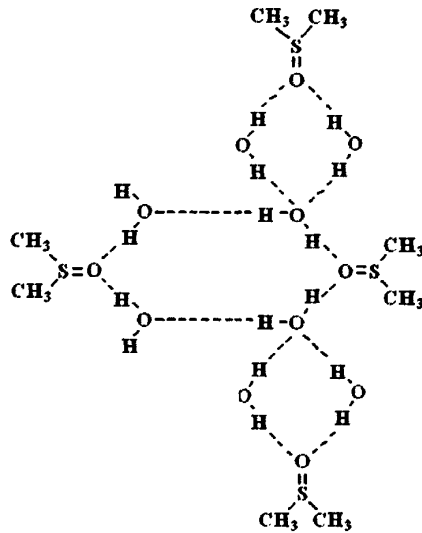


图 3-2 H₂O-DMSO 复合物的结构式

Fig.3-2 Structural formula of H₂O-DMSO compound

3.3.2 H₂O-PAN 相互作用参数 χ_{13}

非溶剂-聚合物相互作用参数可由平衡溶胀法测定，在我们的研究中，将 χ_{13} 定义为温度相关且浓度无关的相互作用参数。对于 H₂O-P(AN-co-MA-co-IA)体系而言，我们在不同的温度得到了相应的 χ_{13} 值。很显然，此体系的 χ_{13} 值比 H₂O-PAN 体系小，是因为 PAN 共聚物中存在水溶性的 MA 和 IA 链段，因此

MA 和 IA 中的羰基或羧基与 H₂O 之间会形成氢键, 进而导致了其溶解性能有一定程度的提高。图 3-3 表明随着温度的增加, H₂O-P(AN-co-MA-co-IA)体系的 χ_{13} 值随之减小, 主要是由于较高的温度下具有相对较大的溶胀度所致。

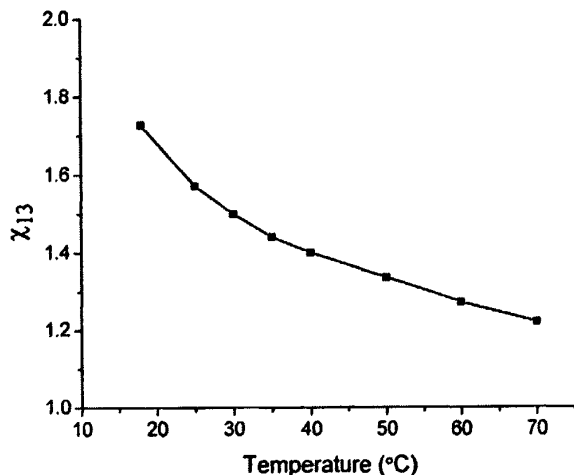


图3-3 H₂O-PAN相互作用参数的温度依赖性

Fig. 3-3 Temperature-dependent interaction parameter of water-PAN system.

3.3.3 DMSO-PAN 相互作用参数 χ_{23}

DMSO-PAN溶液的特性粘度能够由常规的外推法确定, 而Huggins和Kraemer常数 (k_H, k_K) 则可由图中相应直线的斜率得到, 此体系在不同温度下的粘度测试结果见表3-2。

表 3-2 DMSO-PAN 溶液在不同温度下的粘度测试结果

Table 3-2 Results of viscometric measurement for DMSO-PAN solution at different temperatures

Polymer solution	$[\eta]_{\theta}$ (ml/g)	Temperature (°C)	$[\eta]$ (ml/g)	k_H	k_K	$k_H - k_K$
PAN in DMSO	80.7000	25	207.7750	0.2670	-0.1970	0.4640
		30	209.8600	0.2501	-0.2063	0.4564
		35	210.5850	0.2450	-0.2098	0.4548
		40	208.1600	0.2437	-0.2101	0.4542
		50	203.4450	0.2407	-0.2130	0.4537
		60	197.3200	0.2363	-0.2167	0.4530
		70	189.5230	0.2320	-0.2201	0.4521

k_H 通常表明了溶剂化能力, k_H 值愈大则溶剂化能力越弱, k_H 值通常在 0.2(优良的溶剂/聚合物组) -0.5(相容性差的溶剂/聚合物组) 的范围内。同时, 随着溶剂化能力的增加, k_H 和 k_H-k_K 值随之减小, 而特性粘度却随之增加^[38]。根据表 3-2 的结果, 随着温度的增加, DMSO-PAN 体系的 k_H 和 k_H-k_K 值略微减小, 但是体系特性粘度值的变化却大相径庭, 当温度低于 35°C 时逐渐增加, 并在 35°C 附近达到最大值, 随着温度的继续升高, 特性粘度值随之减小。而体系在 θ 条件下的特性粘度值 ($[\eta]_\theta$) 可由 Gudian 和 Kapur 的方法测定^[33]。我们的粘度测试结果表明 DMSO 是 P (AN-co-MA-co-IA) 的良溶剂, 且 DMSO-P (AN-co-MA-co-IA) 是一个热力学稳定体系。

溶剂/聚合物相互作用参数 χ_{23} 是由式 (3-22) 计算得到, 第二维利系数 A_2 可通过 Rudin 模型^[39,40]计算得到。Rudin 模型中, $[\eta]_\theta$ 是一个重要的输入参数, 能够通过 Qian 等的方法^[41]估算得到, 但是研究证明 Qian 等的方法不适合用于确定 PAN-DMSO 的 $[\eta]_\theta$ 。因此, 我们采用 Gudian 和 Kapur 的方法^[33]来测定 $[\eta]_\theta$ 值。同时, 我们改进并简化了 Rudin 模型, 如下所示,

$$A_2 = 3.2548 \frac{([\eta] - [\eta]_\theta)}{M} \quad (3-26)$$

进而, 根据改进的 Rudin 模型由测得的特性粘度值可以计算出体系的 DMSO-PAN 相互作用参数值 (χ_{23})。采用这种方法时, 主要的输入参数有特性粘度 ($[\eta]$), θ 条件下的特性粘度值 ($[\eta]_\theta$) 以及聚合物的分子量。根据改进的 Rudin 模型, 在不同温度下的 PAN-DMSO 相互作用参数 (χ_{23}) 的计算结果见图 3-4。

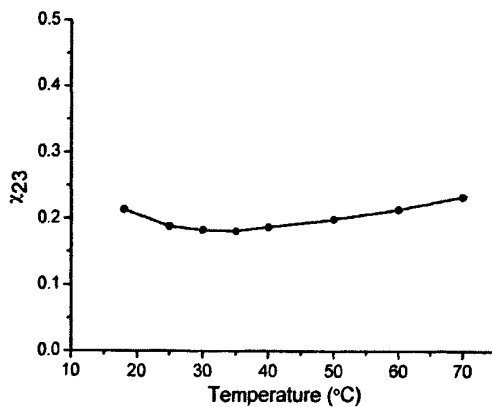


图3-4 DMSO-PAN相互作用参数的温度依赖性

Fig. 3-4 Temperature-dependent interaction parameter of DMSO-PAN system

不同温度下的 PAN-DMSO 相互作用参数值在 0.18-0.24 之间, 均小于 0.5, 表明 PAN-DMSO 体系是一个热力学优良的溶剂-聚合物组。在 18-70°C 的温度范围内相互作用参数值变化很小, 证实了它是一个热力学稳定体系。PAN-DMSO 相互作用参数值在 35°C 附近达到最小值, 当温度从 35°C 增加时, χ_{23} 值逐渐随之增加。其可通过变温 FTIR 测试得到证实, 在 35°C 附近的强相互作用归因于 IA 或者 MA 中的 OH 组和 DMSO 间的强氢键作用, 以及 AN 和 DMSO 的静电作用力, 当温度从 35°C 增加到 70°C 时, 氢键作用随之减弱, 而静电作用则略有增加, 但是氢键作用的减弱的幅度超过静电作用力的增加幅度, 因此导致了 PAN-DMSO 间的相互作用的减弱。DMSO-PAN 的相互作用参数值随着温度的变化主要是由于氢键随着温度的变化所引起, 结果已被 FTIR 测试所证实, 详见第二章。

3.3.4 PAN-DMSO-H₂O 体系三元理论相图

图 3-5 是 H₂O-DMSO-PAN 共聚物体系在 30°C, 50°C 和 70°C 时的理论双节线和旋节线, 其是由所测定的二元相互作用参数值根据 Flory-Huggins 理论计算得到。对于 χ_{13} 和 χ_{23} , 我们采用试验中所测定的温度相关的参数值, 而对于 g_{12} , 我们分别采用了由 Wei 和 Hong 等的浓度相关的多项式表达式。首先, 我们通过改变 g_{12} 参数值来考察 H₂O-DMSO 相互作用参数对理论双节线的影响。如图 3-5 所示, 我们观察到改变 g_{12} 参数值会对此体系三元相图中双节线的位置产生很大的影响。结果表明, 随着 g_{12} 参数值的增加, 理论双节线逐渐向 H₂O-PAN 轴靠近。

采用 Hong 等的 g_{12} 参数值我们发现所得到的理论双节线与实验浊点线无法吻合, 相反我们采用 Wei 等的 g_{12} 参数值所得到的理论双节线与实验浊点线比较吻合。因此, 同比较我们发现 Wei 等报道的 H₂O-DMSO 相互作用参数 (g_{12}) 参数值比 Hong 和 Barton 等报道的参数值更加值得信赖。通过比较我们发现, 此体系在 30°C, 50°C 和 70°C 时的理论和实验临界点组成存在一定的差别, 即理论临界点 H₂O 的含量比在相应温度时的实验临界点相对较少, 这种差异主要是由于浊点滴定中判断初始浊点的视觉误差以及计算过程中出现的误差造成的。同时随着温度的增加, H₂O-PAN 相互作用参数 (χ_{13}) 随之减小, 进而相图中理论双节线逐渐向 H₂O-PAN 轴靠近。因此, 较大的 g_{12} 参数值 (H₂O 和 DMSO 相容性较差) 以及较小的 χ_{13} 值 (H₂O 和 PAN 共聚物相容性较好) 均可以使理论双节线向

H₂O-PAN 轴靠近, 同时也会增大此体系三相图的均相区。

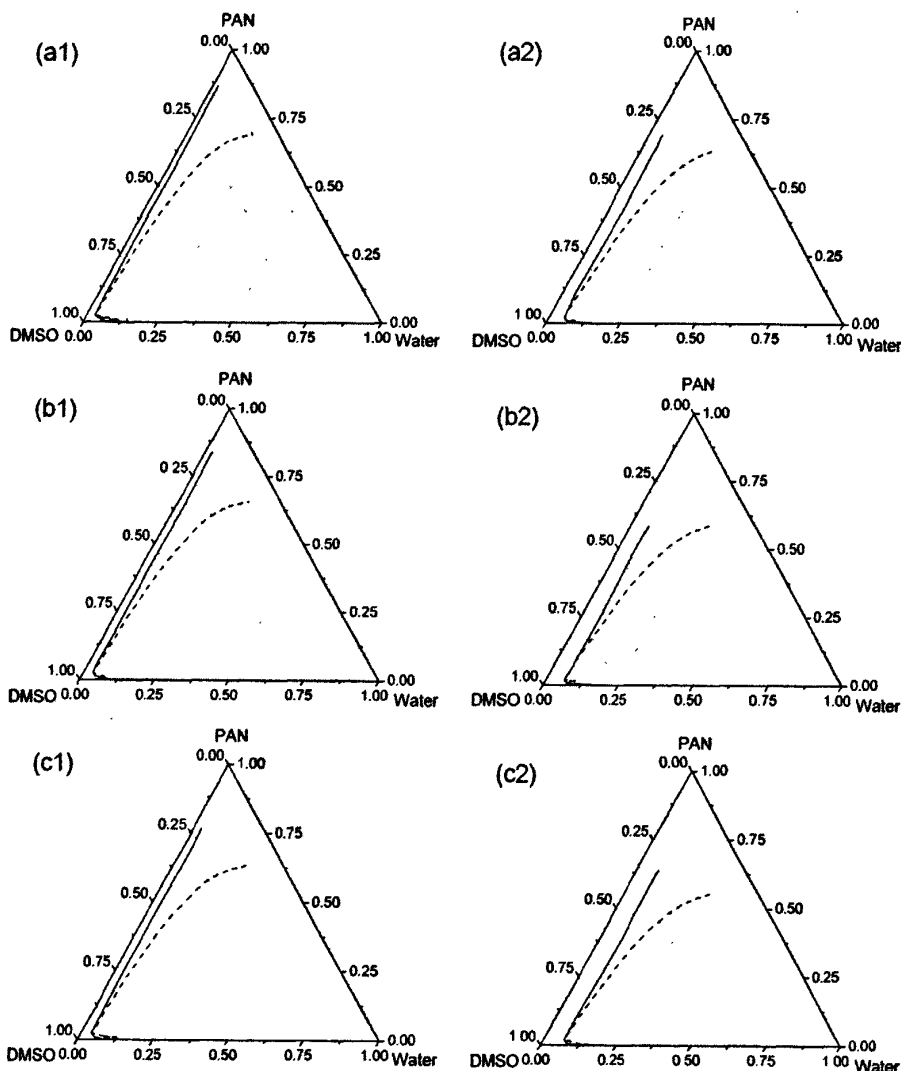


图3-5 H₂O-DMSO-PAN体系在(a1, a2) 30°C, (b1, b2) 50°C和(c1, c2) 70°C时的理论双节线(—)和旋节线(---)。(a1-c1) $g_{12} = -0.2296 - 0.7860\phi_2 + 0.3002\phi_2^2$ 和(a2-c2) $g_{12} = 0.1389 - 0.8342\phi_2$

$$+ 0.5544\phi_2^2$$

Fig.3-5 The theoretical binodal (—) and spinodal (---) curves for water-DMSO-PAN system at

(a1, a2) 30°C, (b1, b2) 50°C and (c1, c2) 70°C. (a1-c1) with $g_{12} = -0.2296 - 0.7860\phi_2 +$

$$0.3002\phi_2^2 \text{ and (a2-c2) with } g_{12} = 0.1389 - 0.8342\phi_2 + 0.5544\phi_2^2$$

由实验结果可知, 对于 H₂O-DMSO-PAN 三元体系, 无论是理论临界点还是实验临界点的 PAN 的含量均很小 (<5 wt%), 显然临界点的浓度远远低于纺丝原液的浓度 (通常为 20 wt%左右)。因此, 在湿纺过程中, 纺丝原液将会从临界点的上方进入两相区, 随后在纤维成型过程的早期将会以成核生长方式 (NG) 进行分相, 导致形成以聚合物贫相为分散相、聚合物富相为连续相的两相结构。



3.4 结论

分别采用平衡溶胀法测定了 H₂O-PAN 相互作用参数 (χ_{13}), 粘度法测定了 DMSO-PAN 相互作用参数 (χ_{23}), 而对于 H₂O-DMSO 相互作用参数 (g_{12}), 我们采纳了其他研究者所报道的数据, 然后根据 Flory-Huggins 理论和实验测定的二元相互作用参数, 同时采用了新的方法选择迭代计算的初始值 (即以实验浊点线上某点为浓相区起始点), 通过连续迭代计算得到了 H₂O-DMSO-PAN 体系在 30°C, 50°C 和 70°C 时的三元理论相图。

通过比较发现, 随着温度的增加, 理论相图中的双节线逐渐向 H₂O-PAN 轴靠近。同时, 结果表明较大的 g_{12} 值以及较小的 χ_{13} 值均可以使理论双节线向 H₂O-PAN 轴靠近, 同时也会增大此体系三相图的均相区。

参考文献

1. Lai J. Y., Lin S. F., Lin F. C., *et al.* Construction of ternary phase diagrams in nonsolvent/solvent/PMMA systems [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1998, 36: 607-615.
2. 张耀鹏. NMMO 法纤维素膜及其形成机理的研究[学位论文]. 上海: 东华大学, 2002.
3. Yilmaz L., McHugh A. J. Analysis of nonsolvent-solvent-polymer phase diagrams and their relevance to membrane formation modeling [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, 31 (4): 997-1018.
4. Altena F.W., Smolders C.A. Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent [J]. *Macromolecules*, 1982, 15(6): 1491-1497.
5. Witte P. V. D., Dijkstra P. J., Berg J. W. A. V. D., *et al.* Phase behavior of polyactides in solvent-nonsolvent mixtures [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1996, 36: 2553-2568.
6. Kurata M. Thermodynamics of polymer solution [M]. London: Harwood Academic, 1982.
7. Pouchly J., Zivny A., Solc K. Thermodynamic equilibrium in system macromolecular coil-binary solvent [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 1968, 23 PC: 245-256.
8. 郝继华, 王世昌. 聚合物-溶剂-非溶剂三元相图的计算[J]. *高等学校化学学报*, 1995, 16(12): 1831-1836.
9. Kim J. Y., Lee H. K., Balk K. J., *et al.* Liquid-liquid phase separation in polysulfone/solvent/water system [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 65: 2643-2653.
10. Tompa H. Polymer solutions [M]. London: Butterworth's Scientific Publications, 1956.
11. Boom R. M., Boomgaard V. D., Smolders C. 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.
12. Witte P. V. D., Dijkstra P. J., Berg J. W. A. V. D., *et al.* Metastable liquid-liquid and solid-liquid phase boundaries in polymer-solvent-nonsolvent systems [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1997, 35: 763-770.
13. Bulte A. M. W., Folkers B., Mulder M. H. V., *et al.* Membranes of semicrystalline aliphatic polyamide nylon 4,6: Formation by diffusion-induced phase separation [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 50: 13-26.

14. Koningsveld R., Staverman A. J. Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer solutions. I. Statement of the problem and description of methods of calculation [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1968, 6(2): 305-323.
15. Barzin J., Sadatnia B. Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyether-sulfone systems [J]. *Polymer*, 2007, 48: 1620-1631.
16. Hao J. H., Wang S. C. Calculation of alcohol-acetone-cellulose acetate ternary phase diagram and their relevance to membrane formation [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 80: 1650-1657.
17. 张耀鹏, 邵惠丽, 陈小力, 等. 凝固点降低法研究 NMMO 与水分子的相互作用[J]. *东华大学学报*, 2003, 29(1): 1-4.
18. Mulder M. 膜技术基本原理(第二版)[M]. 北京: 清华大学出版社, 1997, 62-84.
19. Flory P. J. *Principles of polymer chemistry*. Ithaca & New York: Cornell University Press, 1953, Chapter12.
20. Flory P. J. Molecular weights and intrinsic viscosities of polyisobutylenes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, 65(3): 372-382.
21. Fuoss R. M., Mead D. J. Osmotic pressures of polyvinyl chloride solutions by a dynamic method [J]. *J. Phys. Chem.*, 1943, 47(1): 59-70.
22. Kok C. M., Rudin A. Prediction of Flory-Huggins interaction parameters from intrinsic viscosities [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27(2): 353-362.
23. Allen G., McAinsh J., Strazielle C. Dilute solution properties of the polyether from bisphenol 'A' and 4,4' dichlorodiphenyl sulphone [J]. *Eur. Polym. J.*, 1969, 5: 319-334.
24. Huglin M. B. *Lights catering from polymer solutions* [M]. London: Academic press, 1972.
25. Zeman L., Tkacik G. Thermodynamic analysis of a membrane-forming system water/n-methyl-2-pyrrolidone/polyether-sulfone [J]. *J. Membr. Sci.*, 1988, 36: 119-140.
26. Edward G., Brame J. *Application of polymer spectroscopy*. New York: Academic Press, 1978.
27. George W. 溶剂手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002.
28. Toray Industries. Inc. Process for producing carbon fiber. US patent: US4944669312, 1990.
29. 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 2000, 114-148.
30. Billmeyer F. W. *Textbook of polymer science*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984.

31. Chu S. G., Munk P. Thermodynamic Properties of Polystyrene in Mixed Solvents Studied by Sedimentation Equilibrium [J]. *Macromolecules*, 1978, 11(5): 879-888.
32. Strathmann H., Koch K., Amar P., *et al.* The formation mechanism of asymmetric membranes [J]. *Desalination*, 1975, 16: 179-203.
33. Gowariker V. R., Viswanathan N. V., Sreedhar J. *Polymer science*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1986.
34. Wei Y. M., Xu Z. L., Yang X. T., *et al.* Mathematical calculation of binodal curves of a polymer/solvent/nonsolvent system in the phase inversion process [J]. *Desalination*, 2006, 192: 91-104.
35. Hong S. J., Huang H. T., Hong P. D. Effects of solvent adsorption on solution properties of poly(vinyl alcohol)/dimethylsulfoxide/water ternary systems [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 92: 3211-3217.
36. Barton B. F., Mchugh A. J. Kinetics of thermally induced phase separation in ternary polymer solutions. I. Modeling of phase separation dynamics [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1999, 37(13): 1449-1460.
37. Bahrami S. H., Bajaj P., Sen K. Effect of coagulation conditions on properties of poly(acrylonitrile-carboxylic acid) fibers [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 89: 1825-1837.
38. Kim J. H., Min B. R., Won J., *et al.* Phase behavior and mechanism of membrane formation for polyimide/DMSO/water system [J]. *J. Membr. Sci.*, 2001, 187: 47-55.
39. Kok C. M., Rudin A. Prediction of osmotic pressures of polymer solutions [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26: 3575-3582.
40. Qian J. W., Rudin A. Prediction of thermodynamic properties of polymer solutions [J]. *Eur. Polym. J.*, 1992, 28(7): 725-732.
41. Qian J. W., Wang M., Han D. L., *et al.* A novel method for estimating unperturbed dimension $[\eta]_0$ of polymer from the measurement of its $[\eta]$ in a non-theta solvent [J]. *Eur. Polym. J.*, 2001, 37(7): 1403-1407.



第四章 PAN-DMSO-H₂O 体系三元实验相图的测定

聚合物溶液相分离可通过三种方式诱导发生：溶剂的蒸发、沉淀剂的加入和温度的变化，按照相分离条件不同，归纳为热致性和溶致性相分离两大类。热致性相分离是依靠温度的变化，在某一温度范围发生的相分离，聚合物体系从透明、均一的单相溶液转为多相共存体系，该过程是热力学一级转变过程，相应的温度称为相分离温度。溶致性相分离则是依靠改变体系组分的含量而导致的相分离，如加入非溶剂或减少溶剂。

三元相图是用来研究聚合物-溶剂-非溶剂三元体系相分离的有效的手段。在三元相图中，双节线的确定很重要，它是相图中划分均相区和亚稳区或不稳区的分界线，也显示出聚合物溶液开始出现分相时的组成变化。双节线一般很难直接通过实验方法测定，往往是根据热力学平衡方程^[1]，通过理论计算获得。但理论计算除了需要测定体系相互作用参数的大量、复杂的实验外，其准确性及可信度最终还依靠实验来检验。因此，文献^[2-9]报道的实验双节线的确定往往是通过测定体系的浊点曲线间接获得。

由前期的研究发现，PAN-DMSO-H₂O 体系具有稳定的热力学性能，温度的改变很难诱导体系相分离的发生，所以本章我们采用浊点滴定的方法来测定体系的浊点，探讨了 PAN-DMSO-H₂O 体系的相行为并测定了三相图中的双节线。基于得到的理论旋节线，就得到具有双节线，旋节线和相分离路径较为完整的 PAN-DMSO-H₂O 纺丝体系的三元相图。

4.1 浊点理论

往恒温聚合物溶液中加入能与溶剂互溶的非溶剂到一定量或降低聚合物-溶剂-非溶剂溶液体系温度到某一温度时，溶液中聚合物会固化析出，使溶液变浑浊。理论上把溶液刚从透明变浑浊时所加入的非溶剂的量或溶液恰好变浑浊时的温度称为聚合物溶液的浊点^[6,10]。对于确定的聚合物，其聚合物-溶剂-非溶剂的浊点取决于聚合物浓度，溶剂-非溶剂的组成及体系温度^[11]。因此，对于某一确定的聚合物-溶剂-非溶剂体系，无论发生溶致性相分离还是热致性相分离方式，在浊点刚出现时，浊点温度或浊点时组成也应相同。另外，浊点还受聚合物

分子量和聚合物的微结构（立构规整度和支链结构）的影响^[11]。

浊点现象是高分子聚合物溶液分相的一个重要特征，研究体系热力学问题最直接的方法通常是通过测定体系的浊点曲线。图4-1为某一温度下聚合物-溶剂-非溶剂三元相图的一般形式。图中1区为聚合物、溶剂和沉淀剂组成的单相溶液区。曲线BCD为双节线，双节线上除临界点C外，其余两两处于平衡状态，处于平衡状态的两点之间的连线被称为Tie（如BD）。对于聚合物和溶剂组成的溶液E，当往溶液中滴加沉淀剂超过与BCD相交点时，溶液开始分相，继续滴加沉淀剂超过与BD相交的F点时，溶液中聚合物开始固化析出，使溶液变得浑浊，F即为浊点，由连续浊点组成的曲线即为理论上的浊点线，如图4-1中的ABD。

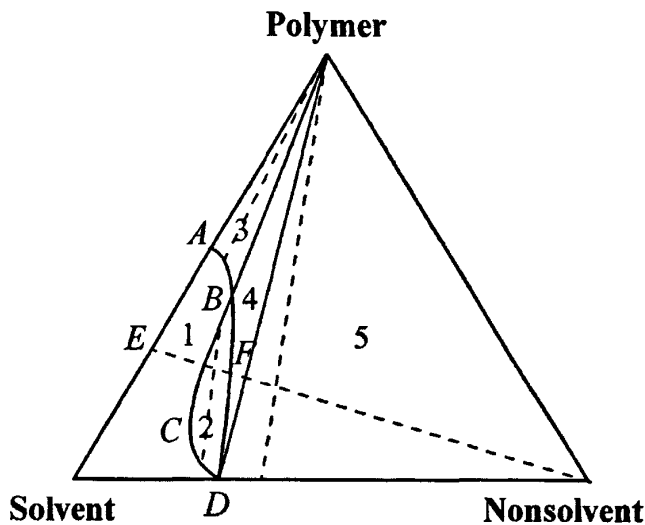


图 4-1 聚合物-溶剂-非溶剂三元相图。1 溶液单相区；2 溶液-溶液平衡双相区；3 聚合物-溶液平衡双相区；4 聚合物-溶液-溶液平衡三相区；5 聚合物-溶液平衡双相区

Fig.4-1 Ternary phase diagram for Polymer-Solvent-Nonsolvent

通常真聚合物-溶剂-非溶剂三元体系（聚合物为单分散性）达到相平衡时，其双节线和浊点曲线上对应各点的组成完全一致^[12]，线上各点组分在达到平衡时两相中组成相等，即ABD与BCD完全重合。对于准聚合物-溶剂-非溶剂三元体系，聚合物呈多分散性，相平衡时聚合物分布在两相间^[9]。如多分散聚合物体系^[13,14]，低分子量链段优先分布在聚合物贫相，而高分子量链段则主要溶解于聚合物富相，这导致平衡时聚合物富相中有少量聚合物贫相，因而浊点线并不完全和双节线吻合，聚合物贫相组成也不完全落在双节线上（一般是比双节线少）。因



此,在准三元体系中,浊点曲线代表了相分离刚发生时的组成,而不是代表真正发生相分离时的组成。尤其是结晶或半结晶聚合物溶液体系,同时存在结晶和液-液相分离,这种差异更明显,双节线和浊点曲线上对应各点的组成并不相同。

实际上,在无定形聚合物溶液体系中相分离过程一般不存在结晶,只发生液-液相分离,如果不考虑临界点附近的组成,浊点线和双节线差异很小。聚合物贫相中聚合物含量很少,聚合物几乎完全在聚合物富相中,这一点不受分子量分布的影响,对于这种体系,往往把它看作真三元体系^[2,9]。这点从聚合物-沉淀剂之间完全不相容的成膜体系中得到验证。因此,很多制膜研究中^[2-9],都用浊点曲线的测定来代替双节线的实验测定,以研究聚合物-溶剂-非溶剂三元体系的相变行为。

前人提出了几个经验理论对聚合物-溶剂-非溶剂三元体系的浊点进行描述。Craubner^[15]根据热力学微扰理论得出聚合物稀溶液(聚合物含量<1 wt%)的浊点表达式:

$$w_1 = b \ln w_3 + a \quad (4-1)$$

式中, w_1 和 w_3 分别为体系中非溶剂和聚合物的质量分数, a, b 为常数。

这一关系式只适用于稀溶液体系,对于成膜和纺丝体系而言,聚合物浓度通常很高,甚至达到 15-50 wt%,该方程式就不适用。

另一关系式是由 Li^[16]等人提出的。他通过研究体系中聚合物质量分数超过 10 wt%时溶液的浊点特性,认为当聚合物浓度高于 10 wt%时,溶剂和非溶剂的浓度比是一常数,符合关系式(4-2):

$$w_1 = bw_2 \quad (4-2)$$

对于高聚合物浓度体系这一关系大致正确,但当接近临界点时(达到 9 wt%),实验结果大大偏离该关系式。Boom 等^[2]根据早期 Hand^[17]对各种三元体系的研究结果,提出了一种线性浊点(LCP)关系式,其表达式和 Hand 提出的“二元液界面分布”关系式近似。

$$\ln \frac{w_1}{w_3} = b \ln \frac{w_2}{w_3} + a \quad (4-3)$$

式中, w_1, w_2 和 w_3 分别为体系中非溶剂、溶剂和聚合物的质量分数, a, b 为常数,可用实验测定。

Boom 同时根据 Flory-Huggins 理论推出了 a, b 的热力学表达式及其物理含义, 遗憾的是其推导过程错误太多, 最终 a 的表达式也不正确。

表达式 (4-3) 描述了任意单相的相分离浓度相关性, 即浊点组成的相关性。该关系式虽未描述二元液界分布, 但描述了稳定区和亚稳定区的单相组成。这一组成通过实验很容易测定。对于真三元体系, 这些点就组成了双节线。对于一个成膜的准三元体系, 这些点只能近似于双节线, 其适用浓度范围当为图 1 中的 BCD 段或 BD 段。但通常认为无定形聚合物三元溶液, 尤其当非溶剂与聚合物完全不溶、溶剂为聚合物良溶剂且溶剂与非溶剂能互溶时, LCP 线性关系式可适用于较高浓度范围^[2]。

测定聚合物溶液浊点曲线的方法主要有: 浊点滴定法^[7,8,17-19], 降温浊点法^[20-23]。近年来, 德国的 Macko 等^[10]还采用液相色谱法测定了聚乙烯、聚丙烯等聚合物溶液体系的浊点曲线。

浊点滴定法借鉴分析化学中常量分析中的滴定操作, 以目测观察浊点的出现为滴定终点。该方法操作简单, 对实验条件要求不高。但由于聚合物溶液的粘度较高, 滴定时搅匀溶液很困难, 因此操作上, 低浓度的浊点滴定容易实现, 当聚合物浓度大于 5 wt% 时就比较困难, 滴定时需要的时间较长, 甚至出现假终点导致误差较大。另外, 对于较高聚合物浓度的溶液的浊点滴定, 因目测的灵敏度问题, 往往造成较大的误差。

液相色谱法^[11]则是根据浊点滴定法的实验原理, 在其基础上改进的一种新方法。完全利用仪器检测, 该方法具有方便、快速、重现性好 ($\pm 0.5\%$)、避免目测导致的主观误差的特点, 还能连续测定样品, 并能检测非溶剂含量高达 50 wt% 的聚合物溶液的浊点^[10]。但该方法对实验仪器要求高, 而且适用的聚合物体系有限。

4.2 实验部分

4.2.1 原料

聚丙烯腈聚合体的组成为: AN:MA:IA = 95.6:3.4:1, 粘均分子量 $\bar{M}_n: 1.23 \times 10^5$ (g/mol) (采用乌氏粘度计测定), 上海石化腈纶事业部; 二甲基亚砷 (DMSO): 分析纯 (AR), 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水作为非溶剂。

表 4-1 物质的物理性质

Table 4-1 Physical properties of substances

Substances	Density (303K) (g·cm ⁻³)	Molar weight (g·mol ⁻¹)	Molar volume(303K) (cm ³ ·mol ⁻¹)
water	0.9971	18.02	18.07
DMSO	1.0984	78.13	71.13
PAN	1.14	123000	107894.7

4.2.2 浊点滴定法

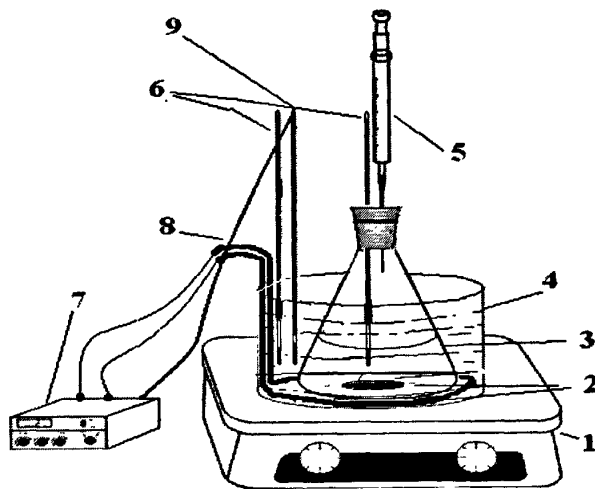


图 4-2 滴定浊点法装置示意图. 1 磁力搅拌器; 2 磁子; 3 具塞锥形瓶; 4 结晶皿; 5 注射器; 6 温度计; 7 程序控温仪; 8 加热铜圈; 9 热电偶

Fig.4-2 Sketch of experimental apparatus for cloud point titration

当 DMSO-PAN 溶液浓度低于 10 wt% 时, 浊点数据可由常规的浊点滴定法得到。因此, 我们配置了一系列不同浓度的 DMSO-PAN 溶液, 浓度分别为 2.0, 2.5, 3.5, 4.0, 4.5, 5.5 和 6.0 wt%, 将其置于密封玻璃瓶中, 并将其搅拌均匀后置于 80°C 烘箱中静置脱泡, 直至得到透明、均一、无气泡的 PAN-DMSO 溶液 (质量、浓度分别记为 M 和 C_{PAN})。滴定剂选用浓度为 30 wt% 的 H₂O-DMSO 混合溶剂, 待上述已配好的溶液温度稳定至滴定温度后 (30°C, 50°C 和 70°C), 用注射器缓慢注入和滴定温度相同的 DMSO-H₂O 溶液, 直到溶液刚好变浑浊且搅拌后不再澄清为滴定终点 (实验装置示意图如图 4-2)。根据滴定剂滴定前后的质量变化计算出加入滴定剂的质量 m_d , 再求出终点时 PAN、DMSO 和 H₂O 的质

量组成并考察浊点线性关系。

当 DMSO-PAN 溶液浓度高于 10 wt% 时, 由于溶液的高粘度, 滴定时将会产生局部浑浊现象, 从而无法采用常规的浊点滴定法来确定其浊点组成。根据 Boom 推导的关于非溶剂-溶剂-聚合物三元体系的线性浊点方程, 高浓度溶液的浊点组成可通过此线性方程计算得到。

4.3 结果与讨论

4.3.1 浊点滴定法的精确度

滴定浊点法测定浊点组分时, 滴定液 (PAN-DMSO) 和滴定剂 (DMSO-H₂O) 浓度对测定的准确性影响很大。表 4-2 是滴定温度为 30°C 时, 用不同 C_{DMSO} 的滴定剂分别滴定 25ml 的 PAN 质量分数为 3.50 wt% 的滴定液时的结果, 重复 5 次实验。由表 4-3 可知, 滴定剂配比不同, 消耗的 DMSO 溶液体积 (V_{DMSO}) 也不同, 即其凝固值不同, 对 PAN 溶液的凝固能力也不同。

表 4-2 滴定剂浓度的选择

Table 4-2 Appropriate concentration of DMSO-H₂O mixed solvents with cloud point method

C_{DMSO} (wt%)	V_{DMSO} (ml)	CV % ($n=5$)	PAN: DMSO: H ₂ O
0	3.15	1.25	3.15:86.75:10.11
15	3.70	1.18	3.09:87.10:9.81
30	4.84	0.04	2.97:86.76:10.27
55	8.18	1.24	2.67:86.68:10.65
70	14.42	3.15	2.31:88.13:9.56
≥85	No turbidity appearance		

由表 4-2 可知, 滴定剂浓度不同, 对 PAN 溶液的凝固能力也不同。滴定剂浓度越大, 凝固能力越小, 需要的滴定剂越多, 因此有明显突跃终点的滴定液范围也不同, 精确度也不同。当滴定剂浓度为 <30 wt% 时 (0 wt% 和 15 wt%), 由于凝固能力过强, 滴定时溶液易局部凝固, 提前出现假浊点而使滴定终点提前。反之, 当滴定剂浓度约为 55 wt% 和 70 wt% 时, 由于凝固能力偏小, 终点浑浊现象不明显, 滴定突跃范围过大, 而导致终点延后, 偏差也较大。而当滴定剂浓度 ≥85 wt% 时, 体系无明显浊点。所以滴定剂浓度偏高或者偏低时, 其相对平均偏

差都比较大。但各组的相对平均偏差 $CV \leq 3.15\%$ ，这表明浊点滴定法的重现性好，精确度高。尤其当滴定剂浓度为 30 wt% 时，操作易控制，突跃明显，精确度最高 ($CV=0.04\%$)，因此可选用该浓度的 DMSO-H₂O 溶液进行浊点滴定，以确定浊点曲线。根据表 4-2 结果，本文选择 30 wt% 左右的 DMSO-H₂O 溶液为滴定剂。

测定浊点曲线时，滴定液浓度 (PAN-DMSO 溶液) 对测定的准确性影响很大。表 4-3 列举了 30°C 时，用浓度为 30% 的滴定剂滴定不同 PAN 浓度的滴定液的滴定结果。从表 4-3 可以看出，当滴定液浓度很低时 (<1.0 wt%)，无滴定终点或突跃终点不明显；而浓度过大时 (>10 wt%)，由于粘度太大，搅拌无法进行，且局部易出现混浊，导致目测假浊点提前出现，故这两种情况下的误差均较大。当滴定液浓度在 $2 \text{ wt}\% \leq C_{PAN} \leq 6 \text{ wt}\%$ 范围内，突跃明显，重现性好，滴定液范围较大，精确度最高 ($CV \leq 0.5\%$)，因此当 PAN 分子量为 1.23×10^5 ，可选用浓度约为 30 wt% 的 DMSO-H₂O 溶液进行浊点滴定，滴定液浓度控制在 2.0%-6.0% 范围内。根据实验结果，当滴定液浓度控制在 2.0%-6.0% 范围内时，实验结果准确度高。

表 4-3 滴定液浓度的选择

Table 4-3 Appropriate concentration of PAN-DMSO solution with cloud point method

C_{PAN} (wt%)	滴定现象
≤ 1.0	无浊点
2.0	有明显浊点，突跃范围小
6.0	有浊点，突跃明显，但滴定速度要求很缓慢
≥ 10	滴定液粘度过大，无法滴定

实际上，滴定温度对滴定浊点的判断也有较大的影响，滴定温度越高，滴定时相同 PAN 溶液的粘度越小，搅拌越充分，滴定浊点越容易观察，准确度越高。分子量对最佳滴定液 PAN 浓度范围影响较大。

4.3.2 线性相关性分析

图 4-3 为不同温度下实验浊点组成的线性关系图。从图中可知：和 PAN-NaSCN-H₂O 纺丝体系浊点组成的线性规律^[24]一样，PAN-DMSO-H₂O 三元体系的浊点组成存在很好的线性关系 ($R^2 \geq 0.999$)，该线性关系式和 Boom 等^[2]报道的关系式相同 (公式 (4))。很显然，PAN-DMSO-H₂O 三元体系只存在液-液相分

离。如果同时存在液-固相分离，两种相分离在降温或改变体系溶剂-非溶剂比例时必然相互竞争，液-固相分离将干扰液-液相分离而使公式(4)的线性较差。因此，根据Boom等^[2]的研究结果，可近似认为体系浊点组成与双节线一致。

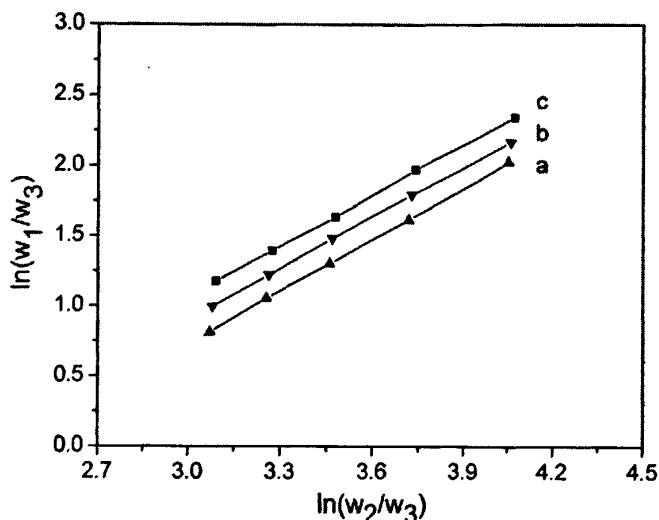


图 4-3 PAN-DMSO-H₂O体系的LCP浊点线性关系

Fig.4-3 LCP curve correlation for water-DMSO-PAN system at (a) 30°C, (b) 50°C and (c) 70°C

在 PAN-DMSO-H₂O 三元体系中，H₂O 是 PAN 的强沉淀剂并能和 DMSO 完全相容，且 PAN 和 DMSO 有很好的相容性，体系只存在液-液相分离，因此当聚合物浓度较高时 LCP 关系式的线性也好^[24,25]。根据图 4-3 中浊点线性关系，可以推算出 PAN-DMSO-H₂O 三元体系中 PAN 浓度较高时的浊点组成，得到较完整的浊点曲线，即双节线，这样就避免了基于热力学理论计算双节线的费时费力和实验验证等烦琐过程，这对于三元相图中完整双节线的绘制十分有意义。根据 Boom 推导的关于非溶剂-溶剂-聚合物三元体系的线性浊点方程，高浓度溶液的浊点组成可通过下面的线性方程计算得到。

$$\ln(w_1/w_3) = b \ln(w_2/w_3) + a \quad (4-4)$$

式中， w_i 是组分 i 的质量分数， a 和 b 是常数，下标 1, 2 和 3 分别表示非溶剂，溶剂和聚合物。不同温度下的 a 、 b 及 R^2 值见表 4-4。

表 4-4 H₂O-DMSO-PAN 三元体系在不同温度时的 LCP 线性方程和临界点的组成

 Table 4-4 LCP fitting equation and composition of critical point for H₂O-DMSO-PAN system at different temperatures

Temperature (°C)	LCP fitting equation	R^2	Composition of critical point
			PAN : DMSO : H ₂ O
30	$\ln(w_1/w_3) = 1.226 \ln(w_2/w_3) - 2.943$	0.9998	3.6121: 87.2452: 9.1426
50	$\ln(w_1/w_3) = 1.193 \ln(w_2/w_3) - 2.667$	0.9993	3.1976: 85.3755:11.4268
70	$\ln(w_1/w_3) = 1.191 \ln(w_2/w_3) - 2.503$	0.9994	2.8127: 84.1834:13.0039

由表 4-4 可以看出,随着体系温度的升高,临界点的位置及组成也发生变化,温度越高,临界点越向非溶剂轴靠拢,其水含量逐渐增加,固含量反之减小。但各温度下,临界点的聚合物 PAN 浓度均低于 5 wt%。由 H₂O-DMSO-PAN 共聚物体系在不同温度下的 LCP 曲线的线性相关性可知(表 4-4),温度对 LCP 线性方程的 b 值影响不大,随着温度的升高, a 为负值,其绝对值逐渐减小,表明了 H₂O 的沉淀能力随之减小。因此,温度对临界点的影响不是通过改变斜率 b 的大小,而是通过改变截距 a 的大小导致单相区的变化而得到的。

为进一步分析线性方程中斜率 a 和截距 b 的含义,我们从热力学理论推导了其表达式(见公式(4-5)、(4-6)):

$$b = \frac{v_1 - v_3}{v_2 - v_3} \quad (4-5)$$

$$a = \frac{1}{2} \{ (g_{12} - g'_{12}) \left[\frac{v_2 \phi_1}{v_1} - \phi_2 \right] - (g_{13} - g'_{13}) \left[\frac{v_3 \phi_1}{v_1} (b-1) + \phi_3 \right] + (g_{23} + g'_{23}) \left[\frac{v_3 \phi_2}{v_2} (b-1) + \phi_3 \right] \} \quad (4-6)$$

式中, v_1, v_2 和 v_3 分别为非溶剂、溶剂和聚合物的摩尔体积($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$); ϕ_1 、 ϕ_2 和 ϕ_3 分别为非溶剂、溶剂和聚合物的体积分数, g_{ij} 为 i 和 j 组分的 Flory-Huggins 相互作用参数,与浓度相关; g'_{ij} 为相互作用参数对其变量的一阶导数。

从表达式(4-6)来看,如果非溶剂-溶剂-聚合物体系的相互作用参数为常数值或其浓度依赖性可忽略,则截距 a 必为常数,体系的 LCP 关系式就必然成立。

这也解释了为什么大多数非溶剂-溶剂-聚合物三元稀溶液的浊点 LCP 关系式线性较好, 而浓溶液则有较大的偏离。

截距 a 用体积分数和体系二元相互作用参数的简单描述, 给出了体系的热焓信息。对于 PAN-DMSO-H₂O 体系, a 值一般为负值。其数值与非溶剂的沉淀能力相对应。当 b 相同时, a 的绝对值越大, 则非溶剂对聚合物沉淀能力越强。斜率 b 和体系摩尔体积有关, 给出了体系熵值的信息。恒温下, 聚合物分子量越大, 斜率 b 越小, 越接近于 1, 临界点也越靠近溶剂-非溶剂轴上; 反之, 聚合物分子量越小, 斜率 b 越大, 临界点也越靠近双节线的中间。

有趣的是, 从 a 的表达式 (4-6) 可发现, 只要已知 PAN-DMSO-H₂O 体系的两种二元相互作用参数, 利用浊点滴定法测定的 LCP 关系式, 根据 (4-6) 式就可求得另一种二元相互作用参数, 这为测定 PAN-DMSO-H₂O 三元体系的二元相互作用参数提供了又一种方法^[25,26]。

4.3.3 温度对凝固值的影响

表 4-5 为在不同温度下, 以 30% 的 DMSO-H₂O 滴定剂滴定 25ml 的 PAN-DMSO 溶液至浊点的实验数据。

表 4-5 PAN-DMSO-H₂O 体系浊点滴定的实验数据

Table 4-5 Cloud point experimental data at different temperatures for PAN-DMSO-H₂O system

30°C			70°C		
PAN (g)	V _{DMSO} (ml)	PAN:DMSO:H ₂ O	PAN (g)	V _{DMSO} (ml)	PAN:DMSO:H ₂ O
0.8498	4.95	2.54:86.70:10.77	0.8493	6.10	2.45:85.04:12.51
0.9967	4.61	2.99:86.86:10.14	0.9958	6.00	2.87:84.84:12.29
1.1447	4.19	3.47:87.23:9.30	1.1445	5.80	3.30:84.80:11.90
1.2940	4.16	3.92:86.88:9.20	1.2938	5.63	3.73:84.70:11.56
1.4458	4.01	4.37:86.74:8.89	1.4463	5.50	4.17:84.54:11.29

从表 4-5 可以看出, 随着温度的升高, 溶液中的 PAN 固化所需滴定剂的量比在低温时要更多。这表明, 随着温度的升高, 聚合物固化更加困难, 沉淀剂的凝固值越大。同时, 随着温度的升高, 浊点各组分含量也不同, 聚合物和溶剂的含量减少, 非溶剂的含量增加。这一结果和文献^[27]报道湿法、干湿法纺丝时凝固过程中初生纤维组分变化规律一致, 说明二者相分离机理相同。因此用浊点滴

定法研究湿法、干湿法纺丝凝固过程的相分离机理是可行的。

4.3.4 温度对浊点组成的影响

温度对浊点组成存在重要影响如表 4-6。表 4-6 为不同滴定温度下,以 30 wt% 的滴定剂滴定不同浓度的 PAN-DMSO 溶液至浊点的结果。随着温度的升高,浊点各组分含量不同,聚合物和溶剂的含量减少,非溶剂的含量增加。同时,当滴定温度一定时,聚合物初始浓度越高,浊点的聚合物含量也越高,而非溶剂的含量则减小。

在 PAN-DMSO-H₂O 体系的湿法、干湿法纺丝过程中,当改变凝固浴温度(即相分离温度不同)时,即使起始点(原液浓度)及凝固浴的组成相同,双节线和体系相分离点的组成也不同,得到的初生纤维纤维的组成也不同。凝固浴温度越高,纤维中的固含量越低,非溶剂及溶剂的含量越高。如果保持凝固浴温度及浓度不变,只改变纺丝原液中 PAN 浓度时得到的初生纤维的组成也不同,PAN 浓度越高,初生纤维的含固量也越高。

表 4-6 温度对浊点组成的影响

Table 4-6 Influence of temperature on composition of cloud point

C_{PAN} (wt%)	Composition ratio (PAN:DMSO:H ₂ O)		
	30	50	70
1.80	1.51:87.05:11.44	1.47:85.67:12.86	1.42:83.83:14.75
2.50	2.12:87.21:10.67	2.06:85.58:12.36	1.99:83.66:14.35
3.20	2.74:87.06:10.20	2.67:85.59:11.74	2.59:84.08:13.33

可见,湿法、干湿法纺丝时凝固过程中初生纤维组分变化规律^[28]和浊点组成变化规律一致,说明二者相分离机理相同,用浊点滴定法研究湿法、干湿法纺丝凝固过程的相分离机理是可行的。

4.3.5 温度对相图的影响

由表4-4中的浊点线性方程可外推出不同温度下PAN浓度较高时的浊点组成。根据推算结果及实验浊点的质量组成,得到了图4-4中的双节线。双节线是体系开始分相时的最重要的区域分界线,它将PAN-DMSO-H₂O三元体系的相图分成均相和非均相二个区域。左边区域为体系的均相区,右边区域为体系发生了相分离的多相区。

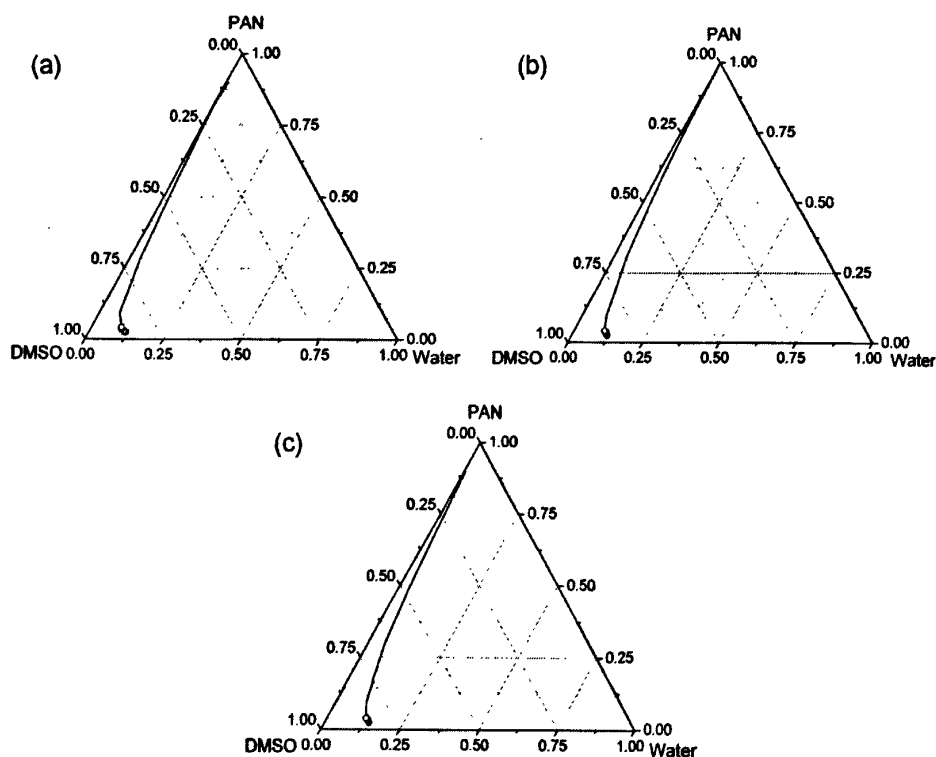


图4-4 H₂O-DMSO-PAN体系在(a) 30°C, (b) 50°C和(c)70°C时的实验浊点和由LCP线性方程推导的理论浊点曲线

Fig.4-4 Cloud point curve with experimental cloud point data (○) and theoretical cloud point curve according to LCP correlation for water-DMSO-PAN system at (a) 30°C, (b) 50°C and (c) 70°C

如图 4-4 所示, H₂O-DMSO-PAN 体系的实验浊点数据用圆圈表示, 其主要位于低浓度区域。很显然, 此体系的实验浊点数据靠近 DMSO-PAN 轴, 尤其是随着 PAN 比例的增加, 这种靠近的趋势就越明显, 最终导致了体系在高浓度区域的均相区相对较小。对于 H₂O-DMSO-PAN 体系, 很少量的 H₂O 就可以使溶液中的 PAN 沉淀, 尤其是当体系中 H₂O 的含量达到 10 wt%时, 无论溶液浓度有多低, PAN 粉末总会从溶液中沉淀出来。

图4-4表明了H₂O-DMSO-PAN体系在不同温度时的浊点变化情况, 随着温度的升高, 双节线朝PAN-H₂O轴移动, 均相区增大, 表明了此三元体系在高温时具有更好的相容性, 此三元体系具有UCST类型的热力学相行为。这和Boon关于LCP线性关系式截距 (a) 的推论一致: 随着 a 的绝对值减小, 双节线逐渐向PAN-H₂O轴靠近, 可溶区逐渐增大^[2]。另一方面, 如图4-4所示, 在30°C, 50°C和

70°C时的实验浊点数据相互接近, 从另一角度证实了H₂O-DMSO-PAN是一个热力学稳定的体系, 结果与粘度测试的结论一致。

4.4 结论

本章详细探讨了浊点滴定法, 并以此测定了 PAN-DMSO-H₂O 三元体系的浊点组成或浊点温度。通过考察此体系的相行为, 提出了通过浊点滴定法确定了体系低浓度下的浊点数据。同时, 根据 Boom 线性方程 (LCP) 通过外推法得到了高浓度下的浊点组成, 从而得到完整的 PAN-DMSO-H₂O 体系的三元实验相图, 研究发现:

- (1) 浊点滴定法测定体系浊点精度高、实验简单、方法可行。而且滴定法能直接快速的找到浊点组成的线性关系。实验结果表明当滴定剂选用浓度约为 30 wt% 的 DMSO-H₂O 溶液, 且滴定液浓度控制在 2.0%-6.0% 范围内时, 浊点滴定实验结果准确度最高。
- (2) PAN-DMSO-H₂O 体系的浊点组成满足下列 LCP 关系式, 该关系式线性较好 ($R^2 \geq 0.999$), 这说明 PAN-DMSO-H₂O 体系的相分离方式为液-液相分离, 不存在液-固相分离。
- (3) 基于热力学理论推导了 LCP 关系式的斜率 b 和截距 a 的表达式, 并给出了物理意义。认为 b 和体系摩尔体积有关, 给出了体系熵值的信息; a 则给出了体系的热焓信息。对于 PAN-DMSO-H₂O 体系, a 值一般为负值, 绝对值的大小与非溶剂的沉淀能力相对应; 通过 b 则可预测临界点的位置。
- (4) 根据 LCP 关系式可推算聚合物浓度较高时的浊点组成, 从而绘制出较完整的双节线。结果表明 PAN-DMSO-H₂O 体系的实验浊点线与 PAN-DMSO 轴的距离很近, 均相区很小。
- (5) 通过研究体系三元实验相图的温度依赖性可以发现, 随着温度的增加, 理论相图中的双节线逐渐向 H₂O-PAN 轴靠近, 同时也会增大此体系三相图的均相区。

参考文献

1. Tompa H. *Polymer Solutions* [M], London: Butterworths, 1956.
2. Boom R. M., Boomgaard V. D., Smolders C. 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.
3. Wijmans J. G., Kant J., Mulder M. H. V., *et al.* Phase separation phenomena in solutions of polysulfide in mixtures of a solvent and a nonsolvent: relationship with membrane formation [J]. *Polymer*, 1985, 26(10): 1539-1545.
4. Barzin J., Sadatnia B. Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyethersulfone systems [J]. *Polymer*, 2007, 48(6): 1620-1631.
5. Yeow M. L., Liu Y. T., Li K. Isothermal phase diagrams and phase-inversion behavior of poly(vinylidene fluoride)/solvents/additives/water systems [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 90: 2150-2155.
6. 林阳政, 李永国, 陈翠仙, 等. 聚合物 PPES/ PPEK/ PPESK-NMP-H₂O 三元体系的相行为研究(I)浊点与饱和吸附量测定[J]. *膜科学与技术*, 2006, 6(26): 21-27.
7. Lai J. Y., Lin S. F., Lin F. C., *et al.* Construction of ternary phase diagrams in nonsolvent/solvent/pmma systems [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1998, 36: 607-615.
8. Mochizuki A., Senshu K., Seit Y., *et al.* Polyether-segmented nylon hemodialysis membrane. VI. Effect of polyether segment on morphology and surface structure of membrane [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 69: 1645-1659.
9. Koningsveld R., Staverman A. J. Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer solutions. I. Statement of the problem and description of methods of calculation [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1968, 6: 305-323.
10. Macko T., Brüll R., Pasch H. Applicability of cloud point data in liquid chromatography of polymers and continuous measurement of cloud points for polyolefins in mixed solvents [J]. *Chromatographia Supplement*, 2003, 57: S39-S43.
11. Francuskiewicz F. *Polymer Fractionation*. Berlin: Springer, 1994.

12. Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology. London: Kluwer Academic Publishers, 1991.
13. Koningsveld R. Liquid-liquid equilibria in quasi-ternary systems. Chem. Zvesti., 1972, 26: 263-287.
14. Kamide K., Thermodynamics of Polymer Solutions. Amsterdam: Elsevier, 1990, 279-298.
15. Craubner H. Thermodynamic Perturbation Theory of Phase Separation in Macromolecular Multicomponent Systems. 2. Concentration Dependence [J]. Macromolecules, 1978, 11(6): 1161-1167.
16. Li S., Cheng Z. J., Yun Q. Z. The investigation of solution thermodynamics for the polysulfone-DMAC-water system [J]. Desalination, 1987, 62: 79-88.
17. Hand D. B. Dimeric distribution, I. The distribution of a consolute liquid between two immiscible liquids [J]. J. Phys. Chem., 1930, 34: 1961-2001.
18. Kim J. Y., Lee H. K., Balk K. J., *et al.* Liquid-liquid phase separation in polysulfone/solvent/water system [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1997, 65: 2643-2653.
19. Kim J. H., Min B. R., Park H. C., *et al.* Phase behavior and morphological studies of polyimide/PVP/solvent/water system by phase inversion [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2001, 81: 3481-3488.
20. Shimizu H., Kawakami H., Nagaka S. Membrane formation mechanism and permeation properties of a novel porous polyimide membrane [J]. Polym. Advan. Technol., 2002, 13: 370-380.
21. Witte V. D. P., Dijkstra P. J., Berg J. W. A. V. D., *et al.* Phase behavior of polyactides in solvent-nonsolvent mixtures [J]. J. Polym. Sci. Polym. Phys., 1996, 34: 2553-2568.
22. Heijkants R. G. J. C., Calck R. V. V, Groot J. H. D, *et al.* Phase transitions in segmented polyesterurethane-DMSO-water systems [J]. J. Polym. Sci. Polym. Phys., 2005, 43: 716-723.
23. Graham P. D., Barton B. F., Mchugh A. J. Kinetics of thermally induced phase separation in ternary polymer solutions. I. comparison of theory and experiment [J]. J. Polym. Sci. Polym. Phys., 1999, 37: 1461-1467.
24. Law S. J., Mukhopadhyay S. K. The construction of a phase diagram for a ternary system



- used for the wet spinning of acrylic fibers based on a linearized cloudpoint curve correlation [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 65: 2331-2339.
25. Barton B. F., Mchugh A. J. Kinetics of thermally induced phase separation in ternary polymer solutions. I. Modeling of phase separation dynamics [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1999, 37: 1449-1460.
26. 杨振生, 常贺英, 李凭力, 等. 用拟二元方法研究 iPP-DBP-DOP 三元体系的热致相分离热力学[J]. *化工学报*, 2005, 56(6): 981-988.
27. Law S. J., Mukhopadhyay S. K. Compositional change during the wet spinning of acrylic fibers from aqueous sodium thiocyanate solvent [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 69: 1459-1469.
28. Terada K. Diffusion during the coagulation process of wet spinning of acrylic fibers I: mathematical approach [J]. *Sen'i Gakkaishi*, 1973, 29(8): 60-66.

第五章 PAN 原丝微孔结构的形成及成形机理的研究

在湿纺凝固成形过程中,当纺丝原液组成从单相区到多相区,发生相分离时有不同的途径,初生纤维的微结构和形态结构不仅取决于纺丝原液的最初组成,而且取决于相分离的途径,即纺丝过程中初生纤维组成变化情况,不同的途径形成的初生纤维结构不同^[1,2]。对于聚合物-溶剂-非溶剂三元相图而言,相分离路径描述了相分离时聚合物溶液组成在凝固浴中的时间与空间的依赖关系^[3],确定了相分离路径,就可以确定体系相分离方式,从而可以预测分相后的组织结构。

PAN 原丝的结构不仅决定了原丝本身的性能,而且其结构特性还会遗传给碳纤维,对碳纤维的性能有重要影响^[4]。在湿法纺丝凝固浴中形成的纤维结构是溶剂和非溶剂双扩散和聚丙烯腈相分离双重作用的结果,其结构为由孔隙分割、相互连接的聚合物原纤凝胶网络^[4,5]。孔隙尺寸和原纤状态由双扩散和相分离速率决定,当孔隙尺寸增大时则其数量减少。PAN 初生纤维的孔隙尺寸和数量既影响纤维的后处理工艺又决定了原丝的物理性能。本文通过 SEM 研究了 PAN 纤维的截面形态,探讨了 PAN 初生纤维结构的形成机理。

5.1 实验部分

5.1.1 原料

聚丙烯腈聚合体的组成为:AN:MA:IA = 95.6:3.4:1,粘均分子量 $\overline{M}_n: 1.23 \times 10^5$ (g/mol) (采用乌氏粘度计测定),上海石化腈纶事业部;二甲基亚砜(DMSO):分析纯(AR),国药集团化学试剂有限公司;去离子水作为非溶剂。

5.1.2 纺丝原液的制备

准确称取一定重量的 PAN 聚合物粉末,加入到盛有一定浓度的 DMSO-H₂O 溶液并带有塞子和搅拌棒的容器中,搅拌使之混合均匀。再置于 60°C 的烘箱中溶胀 2-3 小时,其间搅拌 3-4 次,每次 5 min 左右;接着升温至 80°C,溶解 3 小时左右,其间也搅拌 3-4 次,每次 5 min 左右。然后取出搅拌棒,密封容器置于 80°C 的烘箱中过夜,即可获得无气泡的均匀、透明的 PAN-DMSO-H₂O 溶液。

5.1.3 PAN 纤维的制备

PAN 原丝采用自制纺丝装置纺制(图 5-1 所示),原液温度通过超级恒温水

浴槽控制在 $85 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ，纺丝原液的质量分数分别为 8%，16%，22%，25%，原液均采用质量比为 95/5 的 DMSO- H_2O 的混合溶剂配置。采用 6 孔喷丝头，其孔径为 0.25mm，长径比 (L/D) 为 2.0。凝固浴组成为 (62.26 wt%) DMSO/ (37.74 wt%) H_2O ，温度分别控制在 10，25，40， 55°C 。从凝固浴中收集到的原丝，先用去离子水反复冲洗以便清除掉原丝表面残留的 DMSO，清洗干净后将原丝放置于空气中常温干燥 2 天，待其完全干燥后将原丝放于较低温度下保存，随后用 SEM 测试原丝的断面形貌。纺丝工艺参数和纺丝条件见表 5-1。

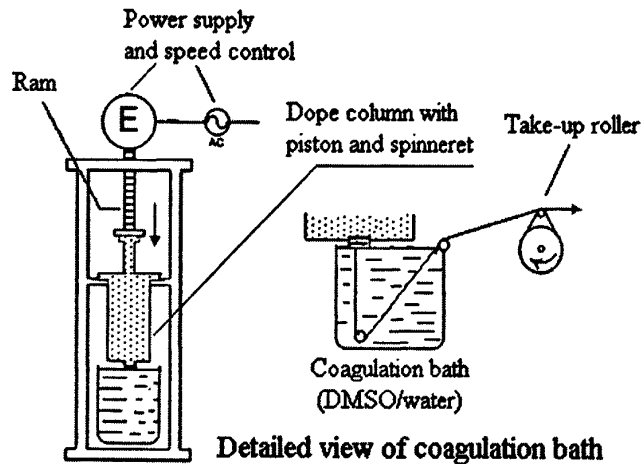


图 5-1 纺丝装置示意图

Fig. 5-1 Sketch of laboratory spinning apparatus

表 5-1 湿法纺丝的工艺参数和纺丝条件

Table 5-1 Process parameters and spinning conditions for wet spinning

Process parameters and spinning conditions	Values
Extrusion velocities (cm/s)	23.71
Temperature of PAN terpolymer dope ($^\circ\text{C}$)	85
Temperature of coagulation bath ($^\circ\text{C}$)	10 and 40
Concentration of coagulation bath (v%)	60

5.1.4 测试与表征

5.1.4.1 初生纤维截面扫描电镜测试

将制备好的 PAN 原丝样品置于液氮中脆断，然后将其放置在室温下真空烘箱中干燥过夜，原丝断面经喷金后放到型号为 S-3000N 的扫描电镜仪中进行观

察, 加速电压为 25kV。

5.1.4.2 热失重测试

PAN 纤维样品和 PAN 粉末均置于型号为 NETZSCH-TG-209-F1 的 TG 仪器中测试, 将剪碎的 PAN 纤维或磨细的 PAN 粉末放于刚玉坩埚中, 质量控制在 8-10mg 之间。测试条件为氮气氛围, 温度范围在室温-900°C, 升温速率为 10°C/min。

5.1.4.3 机械性能测试

PAN 原丝的机械性能通过 XQ-1 强力测试仪测定, 测试速率为 10mm/min, 样品长度为 20mm。每种情况至少测试 10 个样品。纤维在 25°C 下的密度由密度梯度仪测定。

5.2 结果与讨论

当聚合物细流进入凝固浴时, 发生溶剂和非溶剂的双扩散。随着聚合物溶液中非溶剂含量的不断增加, 聚合物细流体系的组成不断变化, 当到达相图中的双节线组成时, 体系原有的热力学平衡将被打破, 并将自发地进行液-液分相以减小体系的自由能^[1,6]。依赖于初始聚合物溶液的浓度和双扩散的情况, 通常存在两种热力学液-液分相过程, 即旋节分相 (SD) 和成核生长分相 (NG)。当细流中非溶剂含量达到一定浓度后, 开始由表及里凝固出固相, 最终完全凝固, 彻底相变成凝胶体, 即固态初生纤维。

一般情况下, PAN-DMSO-H₂O 三相体系的临界点处于低或较低的聚合物浓度处, 当体系组成变化从临界点上方的组成进入双节线和旋节线之间的亚稳相区时 (途径 1), 体系将发生以贫聚合物相为核的液-液分相 (如图 5-2 (a) 所示), 此时由溶剂、非溶剂和少量聚合物所组成的贫聚合物小滴溶液分散于富聚合物连续相中, 这些小液滴将在浓度梯度的推动下不断增大, 直到周围的富聚合物连续相经结晶、凝胶化或玻璃化转化等相转变而发生固化为止; 形成类似初生纤维皮层的致密结构。当体系组成变化从位于临界点下侧的组成进入双节线和旋节线之间的亚稳相区时 (途径 3), 将发生富聚合物相成核的液-液分相 (如图 5-2 (c) 所示), 此时富聚合物相溶液小液滴将分散于由溶剂、非溶剂和少量聚合物形成的贫聚合物连续相中, 这些富聚合物相溶液小液滴将在浓度梯度的推动下不断增

大，直到聚合物因发生相转变而固化为止，形成类似初生纤维芯层的疏松结构。

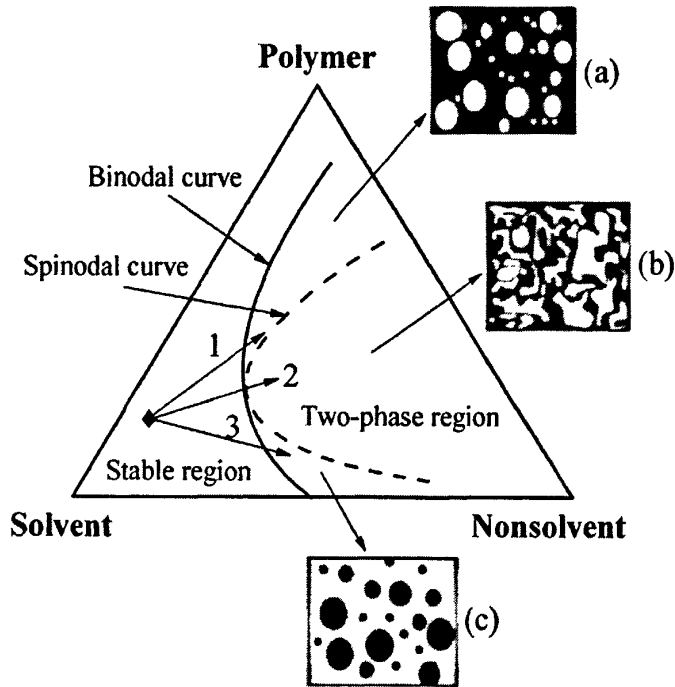


图5-2 聚合物-溶剂-非溶剂三元体系分相机理示意图^[7]

Fig. 5-2 Sketch of phase demixing mechanism for Polymer-Solvent-Nonsolvent

对于旋节线液-液分相，体系的组成变化正好从临界点组成进入旋节线内的不稳分相区（途径2），由于聚合物溶液体系直接进入由旋节线形成的非稳态相区，体系将迅速形成由贫聚合物相微区和富聚合物相微区相互交错而成的液液分相体系，所形成的结构为双连续结构（bi-continuous structure）（如图5-2（b）所示）。这种结构正与我们所追求的充满弥散状微孔、无大孔、无皮芯结构差别理想原丝的形态结构相类似。

5.2.1 纺丝原液组成对 PAN 原丝微孔结构的影响

由 H₂O-DMSO-PAN 三元体系通过常规湿纺或干湿纺制备的 PAN 纤维的 SEM 图见图 5-3 和 5-4。如图 5-3 和 5-4 左列所示，可以清楚的观察到由此体系在 10°C 和 40°C 凝固浴中所制备的 PAN 纤维的断面形状随着纺丝液浓度的变化而变化。在 10°C 和 40°C 凝固浴中由稀溶液（8 wt%）所制备的 PAN 纤维断面形状均呈圆形，但是，随着凝固浴温度从 10°C 上升到 40°C 过程中，由相对较浓的溶液（8 wt%）所制备的 PAN 纤维断面形状则由肾形逐渐变为椭圆形。

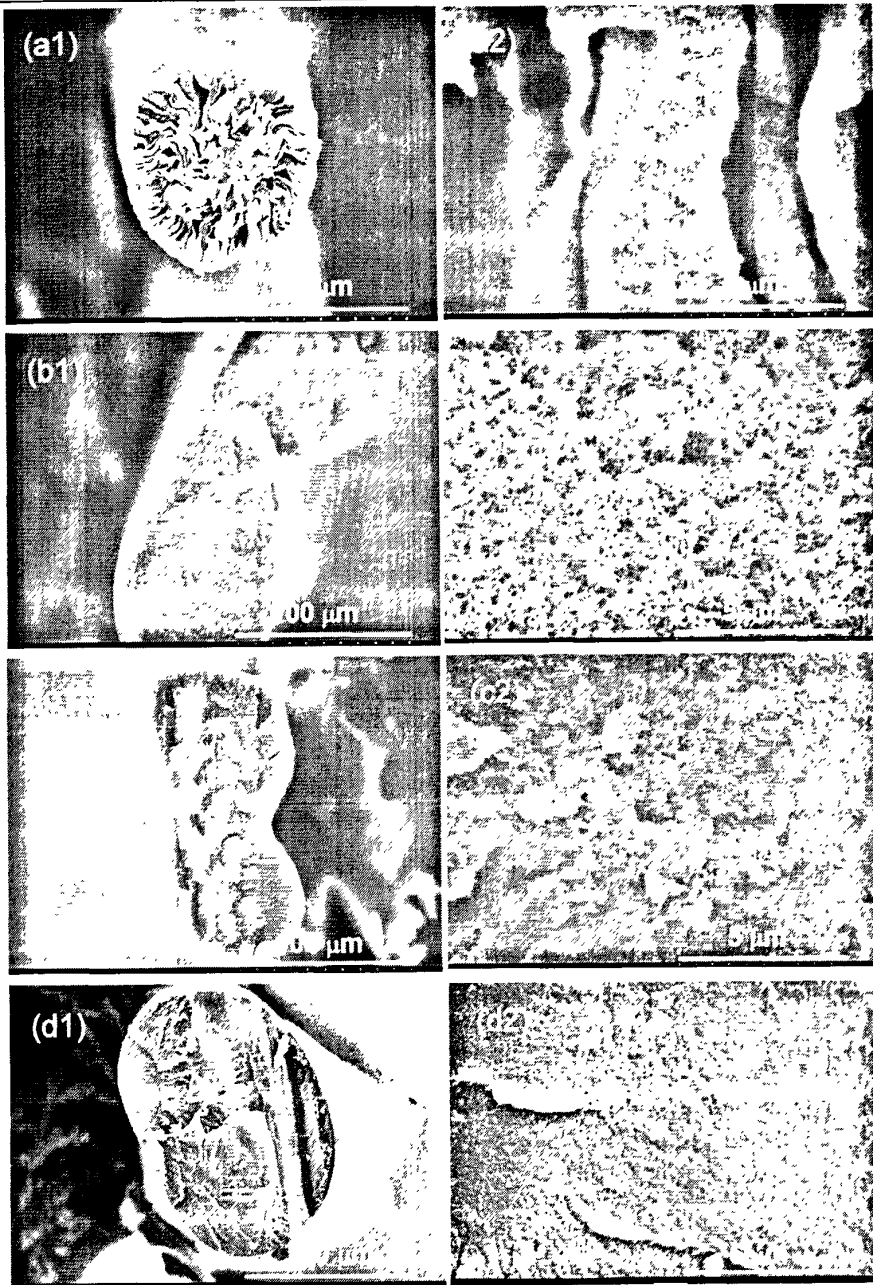


图 5-3 由不同质量分数的纺丝原液制备的 PAN 原丝的断面形貌。(凝固浴温度为 10°C)
Fig.5-3 SEM photographs of the cross sections of PAN fibers prepared of the water-DMSO-PAN system with temperature of coagulation bath of 10°C. Compositions of spinning solution were (a1-a2) 8 wt%, (b1-b2) 16 wt%, (c1-c2) 22 wt% and (d1-d2) 25 wt% PAN in mixture of 5/95 (w/w) water-DMSO

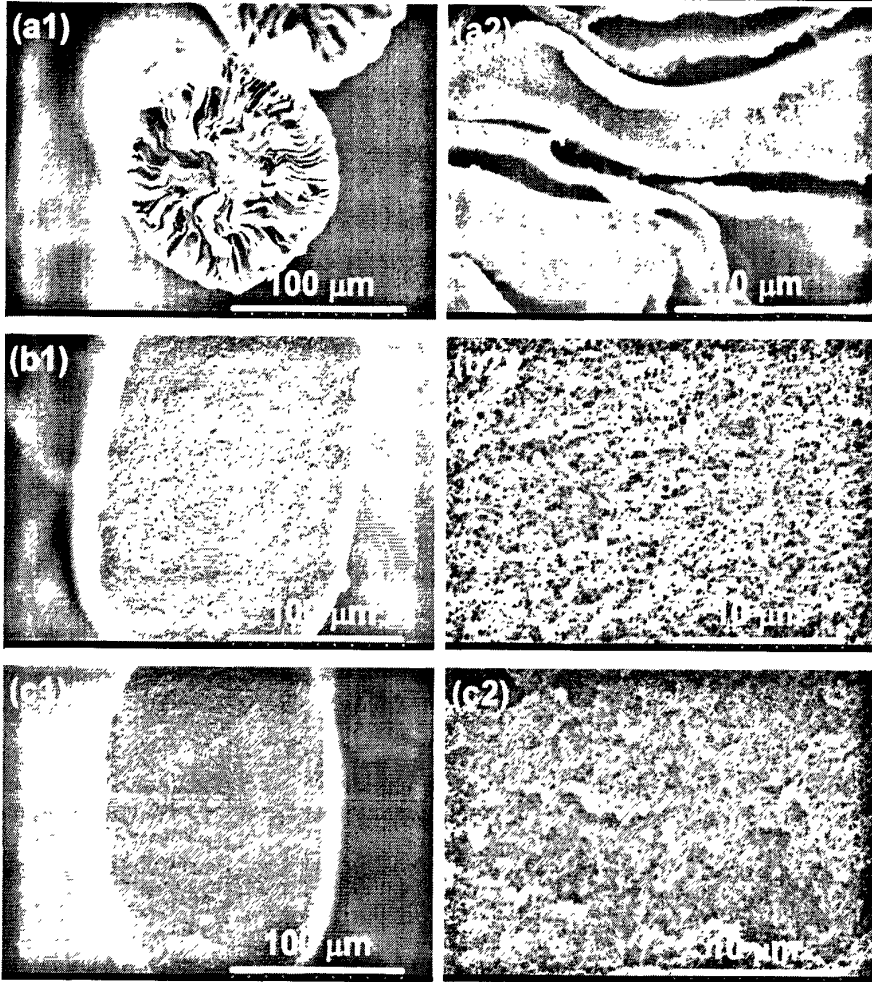


图 5-4 由不同质量分数的纺丝原液制备的 PAN 原丝的断面形貌。(凝固浴温度为 40°C)

Fig.5-4 SEM photographs of the cross sections of PAN fibers prepared of the water-DMSO-PAN system with temperature of coagulation bath of 40°C. Compositions of spinning solution were (a1-a2) 8 wt%, (b1-b2) 16 wt% and (c1-c2) 22 wt% PAN in mixture of 5/95 (w/w) water-DMSO

图 5-3 和 5-4 是由不同质量分数的原液湿纺或干湿纺得到的 PAN 原丝的断面形貌，采用 DMSO-H₂O 混合溶剂作为凝固浴，凝固浴温度分别设定为 10°C 和 40°C。如图 5-3 和 5-4 所示，随着纺丝原液浓度逐渐增加，PAN 原丝的断面形状以及微孔结构均发生了显著的变化。一方面随着原液浓度的增加，原丝断面形状呈现不同的特征，当原液浓度很低(8%)时，原丝呈圆形截面(图 5-3 和 5-4(a1))，随着浓度的增加，原丝随之呈现肾形(图 5-3 (b1)、(c1))以及椭圆形(图 5-3 (d1) 和 5-4 (b1)、(c1))；另一方面随着原液浓度的增加，原丝断面微孔的形态由最初的尺寸较大的沟渠状(图 5-3 和 5-4(a2))变成了尺寸较小的液滴状(图

5-3 (b2) 和 5-4 (b2)、(c2)), 最后直至微孔全部消失而形成致密的原丝结构 (图 5-3 (c2)、(d2)), 同时原丝断面孔隙率也随之减小。当原液浓度较低的时候 (8 wt%), 原丝断面存在大量尺寸较大的沟渠状孔, 孔洞的宽度足有数个微米以及长度可达数十个微米; 随着原液浓度增加 (16 wt%), 原丝断面上出现尺寸很小的液滴状孔, 孔的尺寸约为几百个纳米, 当原液浓度较高时 (22 wt% 和 25 wt%), 所得到的原丝断面不再出现孔结构, 此时原丝具有相当均匀致密的内部结构, 是较优异的碳纤维用原丝结构。

机理解释如下, 在纤维凝固成型过程中, 动力学参数和热力学参数起着相当重要的作用, 从 H_2O -DMSO-PAN 三元体系的三相图可以看出, 浓度为 8 wt%, 16 wt% 和 22 wt% 的纺丝液均位于体系三相图临界点的上方。同时, 我们通过实验得知, 体系的临界点 (即双节线和旋节线的交点) 的 PAN 共聚物浓度很低 (≈ 3 wt%)。因此, 对于相对较稀的纺丝液 (8 wt%), 在纤维凝固成型过程中, 原液可以通过 H_2O -DMSO 间的双扩散和质交换迅速的穿过亚稳态相区而进入非稳态相区, 从而进行以旋节方式 (SD) 进行分^[8]。然而, 对于相对较浓的纺丝液 (16 wt% 和 22 wt%) 进入凝固浴时, 可以从体系的三相图中看出, 纤维成型时纺丝液需要经过很长的亚稳态相区, 因此原液会长时间处于亚稳态相区从而无法进入非稳态相区, 随之发生成核生长方式 (NG) 的相分离。正如我们所知, 旋节分相 (SD) 过程比成核生长 (NG) 过程要快很多。此外, H_2O -DMSO 是一个具有很好相容性和强相互作用 (g_{12} 值小) 的优良非溶剂-溶剂体系, 导致了在凝固成型过程中 H_2O -DMSO 之间进行迅速的质交换。因此, 高浓度的纺丝液 (16 wt% 和 22 wt%) 凝固成型时 H_2O -DMSO 之间质交换的数量远大于低浓度时 H_2O -DMSO 的质交换量, 最终由于凝固成型过程中纤维的塌陷和收缩, 导致了由浓纺丝液所制备的纤维呈现肾形或椭圆形。

图 5-3 和 5-4 的右列分别是在凝固浴温度为 $10^\circ C$ 和 $40^\circ C$ 下由 H_2O -DMSO-PAN 三元体系所制备的 PAN 纤维的断面形貌。显然, 随着纺丝液浓度的增加, PAN 纤维的孔洞形貌由开放的沟渠状大孔变为封闭的液滴状小孔, 而且, PAN 纤维的孔隙率随之而降低, 因此, 由高浓度的纺丝液所制备的 PAN 纤维具有致密而均一的微结构。通过比较发现, 浓度较高的纺丝液在低温凝固浴中更容易获得均匀致密的 PAN 纤维。

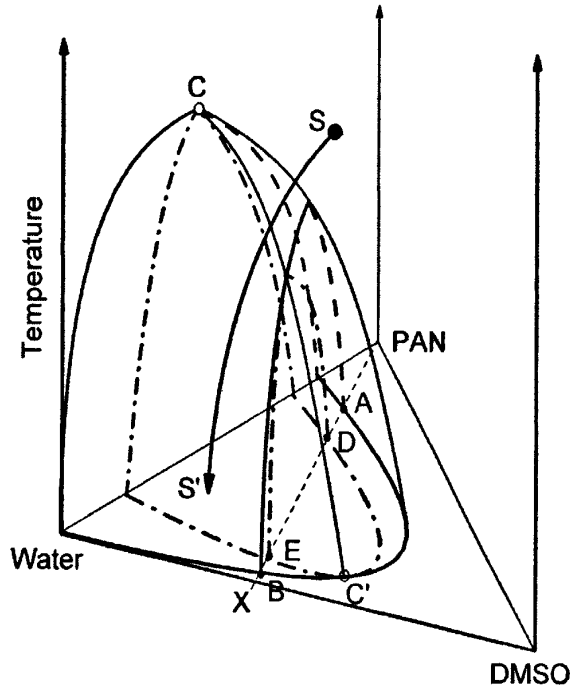

 图5-5 H₂O-DMSO-PAN三元体系三维相分离示意图

Fig.5-5 Schematic three-dimensional phase diagram of water-DMSO-PAN ternary system

PAN 纤维结构上的差异主要是由不同的纤维成型路径所造成的，在纤维成型过程中，相分离过程在决定 PAN 纤维最终形态方面起着非常重要的作用。为了更好地理解相分离过程，我们以在一系列不同温度下的三元相图构建起了此体系的三维立体相图。如图 5-5 所示，随着温度的增加 PAN 纺丝液的相容性随之增加。如果体系温度超过了最高临界温度，便绝对不会发生相分离。将 PAN 纺丝液淬火至较低温度时，PAN 纺丝液的组成便会立即进入两相区，相分离随即发生。纺丝成型路径即为图 5-5 中的固化线（即 SS'），由图 5-5 可知，相分离过程包含了两种不同的分相机理，可由组成的变化和温度的变化引起。事实上，在纤维成型过程中同时存在两种不同的分相机理，因此，PAN 纺丝液在湿纺或干湿纺中的组成路径非常复杂，很难明确的表示出来。H₂O-DMSO-PAN 三元体系的热致变相图（TIPS）如图 5-6 所示，可由此相图来解释 PAN 纺丝液的不同纺丝组成路径对 PAN 纤维最终形态的影响。

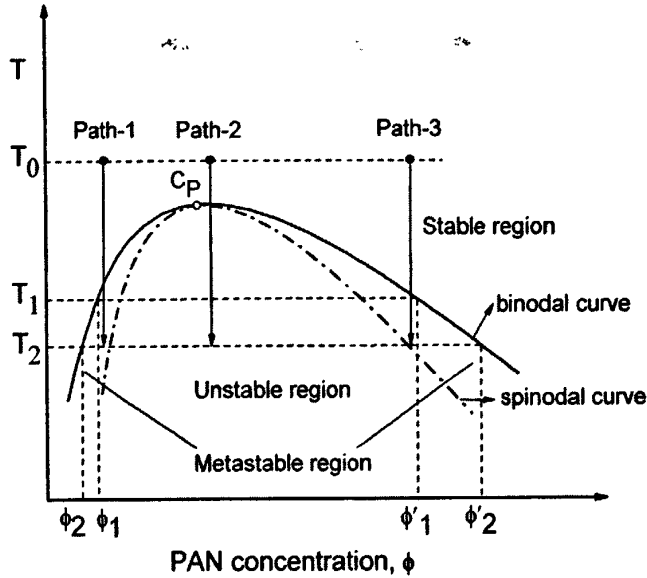

 图 5-6 H₂O-DMSO-PAN 体系热致相分离(TIPS)图

Fig.5-6 Thermally induced phase separation (TIPS) diagram for water-DMSO-PAN system

PAN 原丝形态及微孔结构的差异主要由不同的纺丝路径所决定，在纤维成型过程中，相分离过程对原丝最终的微结构起着至关重要的作用。图 5-6 是 PAN 原液体系热致相分离图，随着高温原液进入较低温度的凝固浴中，体系由均相区进入两相区，相分离随之发生，但是体系经过的纺丝路径不同，体系中就会产生不同的分相方式，形成相应的微孔结构。如图 5-6 所示，若体系通过路径-1，此时体系的连续相为贫相，分散相为 PAN 富相，原液体系无法凝固成型而形成原丝；对于浓度较低的 PAN 纺丝液（8 wt%）将会从相图右侧靠近临界点的路径-2 迅速穿越亚稳态区进入非稳相区，则其形成如图 5-3 (a1)、(a2) 中的形态及微孔结构，此时原液由均相区直接进入非稳相区，发生旋节相分离 (SD)^[8]，由于 SD 分相速度很快几乎瞬间完成，由于双扩散所引起的溶剂-非溶剂的交换量相对较少，因而从原液中扩散到凝固浴的 DMSO 的量就很少，所以原丝不会产生由于大量溶剂的逸出而导致的收缩现象，从而形成圆形的截面形状。同时由于 SD 较快的分相速度及较低的原液浓度，随之形成具有沟渠状孔的松软结构，因此不宜作为碳纤维用原丝。

随着原液浓度的进一步提高，体系将由路径-3 进入双节线和旋节线的交界区（亚稳相区），发生以贫相为核的成核生长分相 (NG)^[9]，此时形成 PAN 富相为连续相，PAN 贫相为分散相的结构，随之形成尺寸较小的液滴状孔结构（如

图 5-3 (b2) 所示), 由于 NG 分相速度较慢, 进而双扩散进行的较充分, 大量 DMSO 从原液中扩散逸出, 最后原丝由于发生收缩而呈现肾形。随着浓度的进一步提高和凝固浴温度的进一步降低 (即淬火深度增加), 由于此时原液较高的粘度, 在体系还未来得及相分离之前便发生了凝胶化, 进而阻止了分相的发生, 随之形成了均匀致密的原丝结构 (如图 5-3 (c2)、(d2) 所示), 但是从图 5-3 (d2) 可以看出原丝断面的结构相对较粗糙, 晶粒尺寸较大, 不利于原丝性能的提高, 因此 22 wt% 的原液所制得的原丝具有理想的微孔结构。可以从 H_2O -DMSO-PAN 体系的三元相图看出, 体系的临界点靠近 H_2O -DMSO 轴, 所以, 稀溶液比浓溶液更加可能进行以旋节方式的分相。

5.2.2 凝固浴温度对 PAN 原丝微孔结构的影响

PAN 纤维是在不同成型条件下由干湿纺制备得到的, 在液氮中淬断并在纤维断面喷金, 然后用扫描电镜 (SEM) 观察, PAN 纤维的断面 SEM 照片见图 5-7。

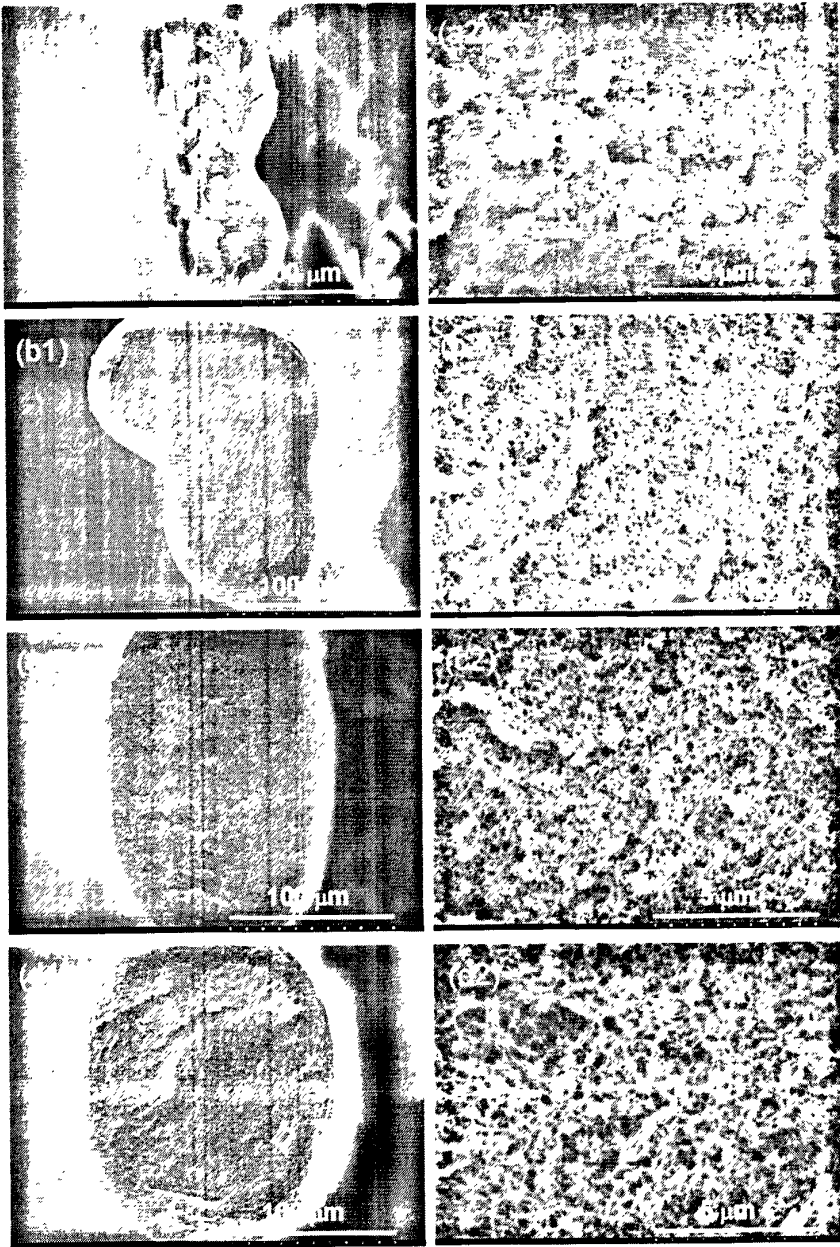


图 5-7 在不同凝固浴温度条件下制备的 PAN 原丝的断面形貌。(原液浓度为 22 wt%)

Fig.5-7 The cross-section shape and microstructure of PAN precursors with different formation conditions. Temperatures of coagulation bath were 10°C for (a1) and (a2), 25°C for (b1) and (b2), 40°C for (c1) and (c2), 55°C for (d1) and (d2). Left column and right column show cross-section shape and microstructure of PAN precursors, respectively

根据图 5-7，我们观察到在 10°C 凝固浴条件下制备的纤维具有均匀致密的微结构并且是透明的。随着凝固浴温度的升高，PAN 纤维内部微孔的数量和尺寸随之增加，因此，纤维变得不再透明。同时，在较低温凝固浴中制备的纤维具

有相对更优良的机械性能，尤其是在 10°C 凝固浴条件下制备的纤维具有最好的性能，见表 5-2。

表 5-2 不同成型条件下制备的 PAN 纤维的机械性能

Table 5-2 Mechanical properties of PAN precursors collected at different fiber-forming conditions

Temperature of coagulation bath (°C)	Titer (dtex)	Density (g/cm ³)	Tensile strength (cN/dtex)	Breaking elongation (%)
10	103.33	1.14	5.73	8.6
25	115.00	1.09	4.64	10.3
40	117.50	1.06	4.07	10.8
55	122.50	1.04	3.77	11.9

PAN 纤维在结构上和机械性能上的差异解释如下，PAN 纤维中孔洞结构的形成主要归因于热力学相分离过程，如图 5-8 所示。通常情况下，PAN-DMSO-H₂O 纺丝溶液体系的浓度（20 wt%-25 wt%）远远大于体系三相图临界点的浓度（<5 wt%）。当纺丝液浸入凝固浴中时，体系从最初的热力学均相区从临界点右侧缓慢进入亚稳态相区。分散的核将会在聚合物贫相中生成，由此发生成和生长方式的相分离（NG），而 NG 分相是一个缓慢的过程，随之形成具有液滴状孔的海岛相结构^[8]。

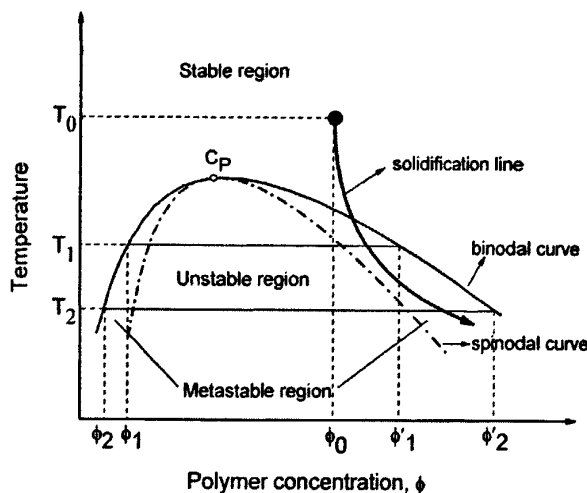


图 5-8 PAN 共聚物纺丝液在纤维成型过程中的分相示意图

Fig.5-8 Schematic phase diagram for PAN terpolymer solutions in fiber-forming process. The black dot (•) represents the initial composition (ϕ_0) and initial temperature (T_0) of spinning dope, C_p is the critical point

PAN 纤维最终的微结构主要决定于淬火的深度，如图 5-8 所示，当纺丝液进

入凝固浴后,其浓度逐渐增加,纺丝液的最终组成将会由凝固线(即组成变化线)和淬火深度共同决定。随着淬火深度的增加,分散相(聚合物贫相和聚合物富相)间的组成差异逐渐增大,也就意味着在较高的淬火深度下将会形成浓度较高的聚合物富相以及浓度较低的聚合物贫相(如图 5-8, $\phi_2 > \phi_1$, $\phi_2 < \phi_1$, $T_2 < T_1$)。同时,聚合物富相所占比例随着淬火深度的增加而增大。因此,我们总结得出,淬火深度越高,则形成的 PAN 纤维结构越致密。

尤其是当淬火深度足够高的时候(10°C),在 PAN 纺丝液中立即形成大量的微晶,并且这些微晶可作为凝胶网络的交联点,最终导致在纤维成型的早期宏观凝胶化的产生。结果,纤维成型过程中并没有发生相分离。因此,均一的 PAN 纺丝液整体形成了无限的网络,随之而形成的 PAN 纤维具有均匀致密的结构和优异的机械性能。

如图 5-7 所示,随着凝固浴温度从 10°C 升高到 55°C, PAN 纤维的断面形状相应的由肾形变为椭圆形或圆形,机理解释如下。除了热力学参数,动力学参数在纤维成型过程中也起着十分重要的作用。由于 H₂O 和 DMSO 间氢键的形成, H₂O-DMSO 是一个具有较高相容性和相互作用力的良好的溶剂-非溶剂组合。同时, H₂O-DMSO 间在低温时的相互作用比高温时大,良好的溶剂-非溶剂组合同时具有较高的相互扩散系数,因此会导致 H₂O-DMSO 间发生迅速的质交换。所以,在低温凝固浴时(10°C) H₂O-DMSO 间的质交换量比高温时(40°C, 55°C)要大很多,结果由于纤维的塌陷和收缩造成纤维的断面呈肾形。

5.2.3 凝固浴浓度对 PAN 原丝微孔结构的影响

图 5-9 表述了凝固浴浓度对湿法纺丝纤维结构的影响。当凝固浴温度为 35°C,原液中不含水时,随着凝固浴浓度的增加,纤维由疏松粒状结构转变为较紧密的粒状结构,纤维皮层变薄,皮芯层差异减小。实验中还发现,当凝固浴浓度为 0 wt%时(即以水为凝固浴),各种温度下初生纤维内部有较多尺寸较大的孔洞,如泪滴状孔洞。当凝固浴浓度增加时,大孔洞数量减少且初生纤维孔隙率降低,当 DMSO 含量 ≥ 70 wt%时,截面无孔洞。这一结论和 Takahashi 等^[10,11]的一致。

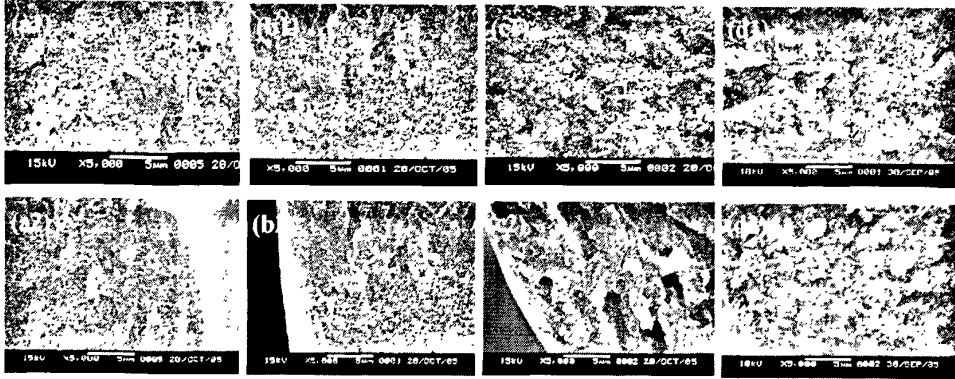


图 5-9 湿法纺丝凝固浴浓度对纤维结构的影响. (a1-d1)为纤维的内部结构; (a2-d2)为纤维的皮芯层结构; 原液温度为 85°C; 原液浓度(含水量)为 21(0) wt%; 凝固浴浓度(a-d)分别为 0, 30, 63 和 75 wt%; 凝固浴温度为 35°C; 喷丝孔直径为 0.09mm (30 孔)

Fig.5-9 Influence of coagulation bath concentration on fiber structure in wet spinning

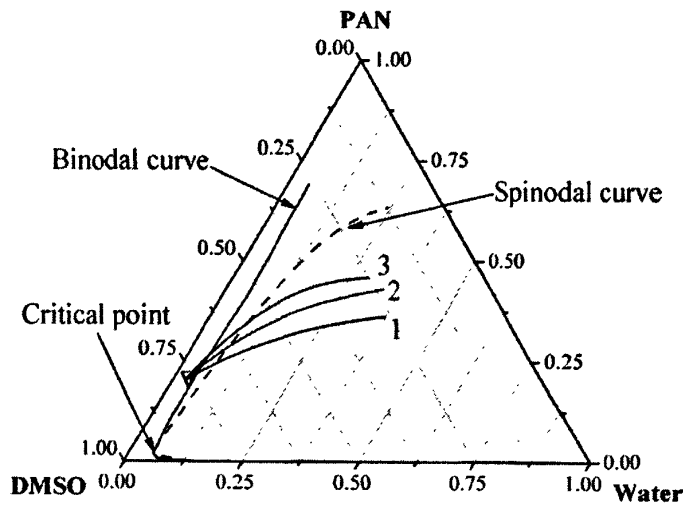


图 5-10 PAN-DMSO-H₂O 体系在 30°C 时的三元理论相图. (1, 2, 3)为相分离路径; 凝固浴浓度(1-3)分别为 30, 57 和 70 wt%

Fig.5-10 Theoretical ternary phase diagram of PAN-DMSO-H₂O system

在湿法纺丝过程中,凝固浴浓度对相图双节线和旋节线位置无影响,只对纤维凝固成型时的相分离路径影响较大,如图 5-10。凝固浴浓度升高,相分离路径上移,纤维的固含量增加,纤维结构更致密。另外,凝固浴浓度升高,凝固浴和原液的浓度差小,形成的纤维皮膜及皮层软而疏松,有利于溶剂和非溶剂的扩散,减小了纤维内部和皮层浓度差异,同时使皮芯层的相分离方式更接近,皮芯层差异也减小。因此,湿法纺丝使采用较高浓度的凝固浴,有利于得到截面圆形结构

又均匀致密，皮芯层差异小的 PAN 纤维。

5.2.4 PAN 原丝的热力学性能

为了研究凝固浴温度及拉伸工艺对纤维热性能的影响，我们将 PAN 原丝及经过拉伸处理的纤维在氮气氛围进行了热失重测试，测试温度范围为室温-900°C，升温速率为 10°C/min。

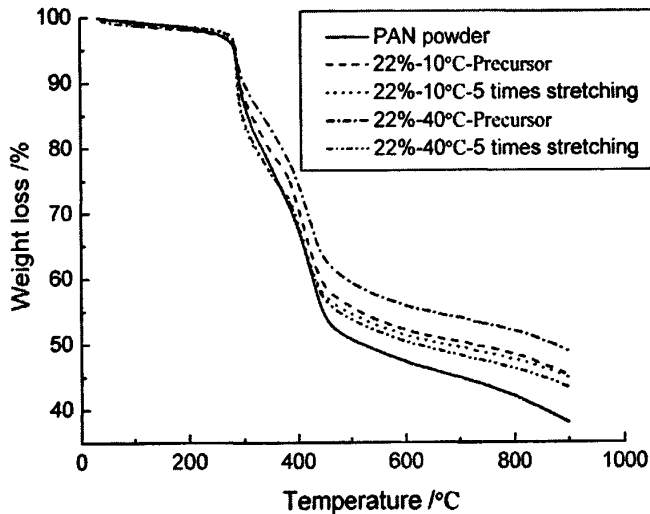


图 5-11 不同 PAN 纤维及 PAN 粉末的热失重曲线

Fig.5-11 TGA curve of various PAN fibers and PAN powder

如图 5-11 所示，PAN 粉末及不同的 PAN 纤维的 TGA 曲线基本相似，在室温-280°C 区间内质量损失非常缓慢（2.0-5.0%）。随后从 280-330°C 样品质量损失速率突然加快，此时主要是 PAN 共聚物分子链分解而失重，质量损失主要由 H₂，HCN，NH₃，H₂O 等小分子气体的逸出造成，也可能是由在高温时分子链的分解断裂引起的^[12]。随后，在 380-450°C 的温度范围内，又出现了一个质量损失相对集中的区域，这时质量损失主要是由于高温条件使 PAN 共聚物中除碳元素以外的其他元素解析出而引起的。随后质量损失开始变得十分缓慢，最后在 900°C 时还残留了大约 40-50% 的物质，应该是 PAN 原丝或粉未经碳化后形成的炭黑等未分解的物质。

从图 5-11 可以看出，尽管各种纤维及 PAN 粉末有着相似的热失重趋势，但是却有着较明显的差别，通过比较发现，PAN 原丝具有比拉伸过的 PAN 纤维更高的分解温度和相对较大的残留量，主要是由拉伸工艺改变了原丝内部微孔结构所致，PAN 原丝经过拉伸后其内部孔洞开始变小并进一步封闭掉，取向和结晶

度增加,其结构特征逐渐与 PAN 粉末接近,故而拉伸后的纤维的 TGA 曲线与 PAN 粉末相近。由于原丝中存在大量小孔和空气,原丝内部的空气导致在 200-250°C 时发生分子内的环化以及分子间的交联,而且较缓慢的升温速率也促进了预氧化的进行,最终导致经拉伸后的 PAN 纤维分解温度升高以及残留量增加^[13]。另外,不同凝固浴温度得到的 PAN 原丝的 TGA 曲线也有较大差异,在 40°C 所得原丝较在 10°C 的原丝有相对较高的热分解温度和相对较大的残留量,主要就是因为是在高温凝固浴中所得 PAN 原丝具有许多较大的孔洞,在热分解前其预氧化进行得更加充分所致。

5.3 结论

通过 SEM 对 PAN 原丝微孔结构的研究发现不同的纺丝成型条件可以形成风格迥异的原丝形态,其中纺丝溶液的浓度和配比,以及凝固浴的温度和浓度是最主要的影响因素,主要结论如下:

- (1) 由低浓度的 PAN 纺丝液 (8 wt%) 所制备的 PAN 纤维具有开放的沟渠状大孔的松软结构。相反,由高浓度的 PAN 纺丝液 (16 wt% 和 22wt%) 所制备的 PAN 纤维则具有封闭的液滴状孔的致密结构。PAN 纤维的不同孔形态是由不同的分相机理造成的,稀溶液比浓溶液更加可能进行旋节分相 (SD),进而形成沟渠状孔结构,相反浓溶液则主要以成核生长方式 (NG) 进行相分离,形成液滴状孔结构。
- (2) 此外,随着淬火深度的增加, PAN 纤维的孔隙率随之减小,同时 PAN 纤维的断面形状则由肾形变为椭圆形或圆形,主要是由在相分离不同的阶段 H₂O-DMSO 之间扩散速率的变化所造成的。在低温凝固浴中 (10°C) 所制备的 PAN 纤维具有均匀致密的结构,相反,在较高凝固浴温度下 (25°C, 40°C 和 55°C) 制备的 PAN 纤维则呈现不均匀的松软的结构特征。PAN 纤维不同微结构的形成归咎于在纤维成型过程中相分离的发生。在较低温度的凝固浴中, PAN 纺丝液在纤维成型过程的早期便被冻住,随之在相分离还没来得及发生之前形成了宏观的凝胶网络,进而形成了均匀致密的结构。相反,在高温凝固浴中,由于相分离的发生,导致了 PAN 纤维中孔洞和缺陷的产生。



- (3) 因此我们可以通过调节纤维凝固成型条件来控制原丝的微孔结构, 采用适宜的原液浓度 (20-22 wt%) 在足够低的凝固浴温度条件下 (10°C 及其以下) 可以制得结构均匀致密的优质的 PAN 基碳纤维原丝; 此外通过 TGA 测试了不同条件下制备的纤维的热性能, 进一步证实了低温凝固浴下制备的纤维具有较少的内部孔洞, 而且纤维经过拉伸后增加了分子取向度及结晶度, 且内部孔洞随之变小, 从而进一步提高了纤维的性能。



参考文献

- 1 Ziabicki A. Fundamentals of Fiber Formation [M]. London: John Wiley & Sons Inc., 1976.
- 2 董纪震, 赵耀明, 陈雪英, 等. 合成纤维生产工艺学下册(第二版). 北京: 中国纺织出版社出版, 1996.
- 3 Reuvers A. J., Berg J. W. A. V. D., Smolders C. A. Formation of membranes by means of immersion precipitation: part I A model to describe mass transfer during immersion precipitation [J]. *J. Membr. Sci.*, 1987, 34: 45-65.
- 4 Capone G. J. Wet-spinning technology. New York & Basel: Marcel Dekker Inc., 1995.
- 5 Gröbe V., Mann, G. Structure formation of polyacrylonitrile solutions into aqueous spinning bath. *Faserforsch. Textiltechn.*, 1968, 19: 49-55.
- 6 Lovleca M. M., Banduryan S. I., Zlatoustova L. A., *et al.* Physical chemistry of fibre-forming polymers [J]. *Fibre Chem.*, 1999, 31(2): 140-142.
- 7 俞三传, 高从堵. 浸入沉淀相转化法制膜[J]. *膜科学与技术*, 2000, 20(5): 36-41.
- 8 Zoppi R. A., Contant S., Duek E. A. R., *et al.* Porous poly(L-lactide) films obtained by immersion precipitation process: morphology, phase separation and culture of VERO cells [J]. *Polymer*, 1999, 40(12): 3275-3289.
- 9 Kaiser V., Stropnik C., Musil V., *et al.* Morphology of solidified polysulfone structures obtained by wet phase separation [J]. *Eur. Polym. J.*, 2007, 43(6): 2515-2524.
- 10 Takahashi Y., Fennes G. L. Software framework for distributed experimental computational simulation of structural systems [J]. *Earthquake Eng. & Struct. Dynamics*, 2006, 35(3): 267-291.
- 11 Zhdan P. A., Grey D., Castle J. E. Surface structure of the PAN-based carbon fibers studied by the scanning probe microscopy (SPM). *Surf. Interface Anal.*, 1994, 22: 290-295.
- 12 Gupta A. K., Paliwal D. K., Bajaj P. Effect of an acidic comonomer on thermooxidative stabilization of polyacrylonitrile [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 58(7): 1161-1174.
- 13 Sen K., Bajaj P., Sreekumar T. V. Thermal behaviors of drawn acrylic fibers [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2003, 41(22): 2949-2958.



第六章 总结与展望

6.1 主要结论

本论文首先研究了 PAN 纺丝溶液的热力学性质和流体力学性质,深入阐明了 PAN-DMSO-H₂O 体系的热力学稳定性和流变学性质及凝胶化机理;其次根据扩展的 Flory-Huggins 热力学理论模型建立了 PAN-DMSO-H₂O 体系在一系列温度下的三元理论相图,并通过浊点滴定和 Boon 线性方程通过理论计算确定了此体系在不同温度下的三元浊点相图;最后根据建立的三元理论相图和三元浊点相图,探讨了湿法、干湿法纤维成型机理,并进一步分析了不同纺丝工艺参数对纤维断面形貌、微孔结构和性能的影响,探讨了 PAN 原丝断面微孔结构的形成机理,从而为优质 PAN 原丝的制备提供了理论依据。主要结论如下:

- (1) 粘度测试证实了 PAN-DMSO-H₂O 体系是一个热力学稳定体系,在纺丝成型过程中微小的温度变化不会影响原丝的微孔结构,此外我们通过对比实验得知,相对于 DMF 而言 DMSO 是 PAN 更优良的溶剂,因此 PAN-DMSO-H₂O 体系适合作为制备 PAN 基碳纤维原丝的纺丝溶液。
- (2) 变温红外证实了 PAN-DMSO 之间氢键作用的存在,同时阐明了温度对 PAN-DMSO 之间相互作用的影响,研究结果表明 PAN-DMSO 之间相互作用在 35°C 附近达到最大,从而有力地证实了粘度测试的结果。
- (3) 动态光散射测试结果表明 PAN-DMSO-H₂O 溶液的凝胶化是一个漫长的过程,溶胶-凝胶转变是一个动态的可逆的过程,体系中同时存在着溶胶-凝胶转变和凝胶-溶胶转变,此外动态光散射可以表征凝胶化的起始点,但却无法表征凝胶化过程的终点。
- (4) 动静态流变测试结果表明 PAN-DMSO-H₂O 溶液受到剪切取向再经过短时间松弛后具有较好的保持取向的能力,体系在低频区域符合线性粘弹理论;随着温度的升高,溶液的粘性模量和弹性模量都会降低,温度越低,模量对频率的变化越敏感。
- (5) 采用平衡溶胀法测定了一系列温度条件下 H₂O-PAN 相互作用参数 (χ_{13}),基于粘度测试的结果根据 Rudin 模型计算得到了不同温度下 DMSO-PAN 相互作用参数 (χ_{23})。



- (6) 根据 Flory-Huggins 理论和实验测定的二元相互作用参数, 通过连续迭代计算得到了 PAN-DMSO-H₂O 体系在 30°C, 50°C 和 70°C 时的三元理论相图; 研究发现随着温度的增加, 理论相图中的双节线逐渐向 H₂O-PAN 轴靠近, 但靠近的趋势较小, 进一步证实了体系具有良好的热稳定性; 而且较大的 g_{12} 值以及较小的 χ_{13} 值均可以使理论双节线向 H₂O-PAN 轴靠近, 同时也会增大此体系三相图的均相区。
- (7) 采用浊点滴定法获得了 PAN-DMSO-H₂O 体系在低浓度下的浊点数据, 并根据 Boom 线性浊点方程 (LCP) 通过外推法得到了高浓度时的浊点组成, 从而绘制出较完整的实验相图; 通过比较发现浊点线和理论双节线比较吻合, 进一步证实了实验测定的二元相互作用参数的合理性; 此外由于 PAN-DMSO-H₂O 体系的浊点组成满足下列 LCP 关系式, 且线性较好 ($R^2 \geq 0.999$), 这说明 PAN-DMSO-H₂O 体系的相分离方式为液-液相分离, 不存在液-固相分离。
- (8) 对纤维微孔结构成形机理的研究表明 PAN 纤维的不同孔形态是由不同的分相机理造成的, 稀溶液比浓溶液更加可能进行旋节分相 (SD), 进而形成开放的沟渠状大孔的松软结构, 相反浓溶液则主要以成核生长方式 (NG) 进行相分离, 形成封闭的液滴状孔的致密结构。
- (9) 研究表明随着淬火深度的增加, PAN 纤维的孔隙率随之减小, 同时 PAN 纤维的断面形状则由肾形变为椭圆形或圆形, 主要是由在相分离不同的阶段 H₂O-DMSO 之间扩散速率的变化所造成的; 在低温凝固浴中, 由于 PAN 纺丝液在纤维成型过程的早期便被冻住, 体系在相分离还没来得及发生之前形成了宏观的凝胶网络, 因此所制备的 PAN 纤维具有均匀致密的结构, 而在较高凝固浴温度下制备的 PAN 纤维则呈现不均匀的松软的结构特征。
- (10) TGA 测试证实了低温凝固浴下制备的纤维具有较少的内部孔洞, 而且纤维经过拉伸后增加了分子取向度及结晶度, 且内部孔洞随之变小, 从而进一步提高了纤维的性能。

6.2 研究展望

本论文对对湿法、干湿法的凝固成型和相分离机理做了较系统的研究, 获得了很多具有学术价值和应用价值的结论, 为优质 PAN 基碳纤维原丝的制备提供了理论依据和实验方法。但是, 我们的研究还需要进一步完善和深入, 我们的研究主要集中在热力学凝固成型和相分离机理上, 还需要进一步完善动力学双扩散过程的研究, 并将热力学和动力学结合起来, 便于最终弄清纤维凝固成型机理。此外, 我们只是初步研究了纺丝原液的凝胶化过程, 纺丝原液的凝胶化机理仍然没有定论, 因此还需要进一步深入研究。

本论文尽管对湿法、干湿法纺丝凝固成型机理做了较深入的探索并成功地获得了不同结构的 PAN 纤维, 考察了其性能。但是未能对各种结构的纤维进行预氧化和碳化并测定其对应的最终碳纤维的结构和性能, 以考察 PAN 原丝纺丝工艺参数对最终碳纤维结构和性能的影响。如果进一步结合 PAN 纤维微结构形成过程和微孔结构在预氧化过程中作用的探索工作, 就能提出微结构可控和预氧化稳定性提高的有效方法, 这对于改进碳纤维的生产工艺, 提高碳纤维的性能显得尤为重要, 有望促使高性能碳纤维早日问世。



攻读硕士期间已发表或录用的论文

1. Dong R. J., Keuser M., Zeng X. M., *et al.* Viscometric measurement of the thermodynamics of PAN terpolymer/DMSO/water system and effect of fiber-forming conditions on the morphology of PAN precursor [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2008, 46(19): 1997-2011.
2. Dong R. J., Zhao J. X., Zhang Y. W., *et al.* Morphology control of polyacrylonitrile (PAN) fibers by phase separation technique [J]. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2009, 47(3): 261-275.
3. 董瑞蛟, 赵炯心, 吴承训, 等. 聚丙烯腈 (PAN) 原丝微孔结构及成型机理研究[J]. 合成纤维工业 (中文核心, 已录用)
4. 董瑞蛟, Keuser M., 赵炯心, 等. 聚丙烯腈原丝的凝固成形与相分离研究进展 [J]. 合成技术及应用, 2008, 23(2): 29-33.
5. 董瑞蛟, Keuser M., 赵炯心, 等. 聚丙烯腈基碳纤维原丝凝固成型与相分离. NCCM-15, 2008: 320-324.
6. 周刚, 董瑞蛟, 张幼维, 等. PAN 基碳纳米微球的制备及表征[J]. 合成技术及应用, 2008, 23(3): 40-43.
7. 胡娟, 曾小梅, 董瑞蛟, 等. 浊点滴定法研究 PAN-DMSO-H₂O 体系的相行为 [J]. 合成纤维工业, 2008, 31(4): 5-8.

致 谢

时光荏苒，研究生阶段的学习很快就要结束了。两年半的学习和科研工作拓宽了我的科学视野，提高了我的专业知识水平，锻炼了我的独立钻研思考，面对困难并分析解决困难的能力，也使我养成了严谨诚实的科学态度。艰辛的求学历程中我得到了太多良师益友的帮助，你们的支持是我奋斗的动力源泉，在这里表示对你们最诚挚的谢意！

首先，谨以最诚挚的敬意感谢我的导师赵炯心教授，是他以大家的气度、深邃的思维、广阔的视野促进了我不断进步。我的研究论文从选题立意、实验设计到具体实验、结果分析直至文章撰写和论文的修改都凝结了导师的心血和智慧结晶。赵炯心教授是一位良师益友，他严谨的治学态度、渊博的知识、创新的思维和高尚的人格给我留下了深刻的印象，并将使我受益终身。此外，赵老师还在生活和思想上关心我、照顾我，在此，我再次表示万分的感谢！

其次，非常感谢同课题组的潘鼎教授、吴承训教授和张幼维副教授的指导，他们对我的学习和科研工作给予了很大的帮助和支持，在我的科研工作和论文撰写中，他们都给我提出了宝贵的意见和建议，在此表示深深的谢意。此外，十分感谢小吴老师对我的关心和照顾，正是由于她给我们营造了良好的实验室环境以及浓厚的学习氛围，才使我能专心地从事科研工作。

再次，特别感谢分析测试中心的张丽老师和李兰老师在分析测试中给予的指导和帮助。十分感谢曾小梅博士给我在科研工作和论文撰写中的帮助和支持，同时感谢张舰博士，同课题组的费国平、毛章卓、周刚、江帆硕士，小师弟梁艺乐，德国学生 Marcus，室友齐中华、吴勇，以及辛诚、周吉松等人，在一起生活和学习的美好时光里，你们给予我的真诚的鼓励和无私的帮助是终生难忘的。

最后，我要感谢养育了我二十多年的父母，他们多年来在生活上无微不至的照顾和精神上的支持，是我顺利完成学业的坚实保障。同时我要感谢我的女友一直以来对我的理解和支持。谁言寸草心，报得三春辉，你们的付出我无以为报，千言万语化作一句感恩的话：辛苦了！

本项课题的研究得到了国家 973 项目（No. 2006CB605302 及 2006CB605303），中国国家自然科学基金重点项目（No.50333050），上海市科委



東華大學
DONGHUA UNIVERSITY

聚丙烯腈原丝凝固成型与相分离研究

重大基础理论项目 (No. 07DJ14002 及 07QA14001) 的资助, 在此表示衷心的感谢!

董瑞蛟

2008年12月于东华镜月湖畔