

· 研究简报 ·

聚酰胺酸湿法纺丝凝固过程三元相图的初步构建*

陈雪 武德珍** 韩恩林

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘要 利用浊点滴定法构建了聚酰胺酸(PAA)/*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)/水(H₂O)体系的三元相图. 研究了 PAA 的特性黏数和分子结构变化对三元相图的影响. 结果表明, PAA/DMAc/H₂O 三元体系只发生液-液相分离; 相转变时体系的组成配比存在线性关系. 在一定范围内, PAA 特性黏数的变化基本不影响体系三元相图的构成. 不同分子结构 PAA 的三元体系, 其相分离过程对温度的敏感程度不同.

关键词 聚酰胺酸, 凝固成型, 浊点滴定, 三元相图

聚酰亚胺(PI)纤维是一种高性能有机纤维, 因其具有高强、高模、耐高低温、耐紫外光、阻燃等优异性能, 近年来得到了广泛关注. 在当前 PI 制备工艺中, 两步合成法是最为广泛采用的合成方法. 两步合成法是由二元酸酐和二元胺在非质子极性溶剂中反应制得聚酰胺酸(PAA)溶液, 然后利用这种溶液进行加工, 得到聚酰亚胺制品.

在制备 PI 纤维的过程中, 通常采用稳定性强的湿法纺丝工艺, 即以 PAA 溶液为纺丝液, 经喷丝头挤出直接进入凝固浴, 溶液细流中的溶剂与凝固浴发生双扩散作用直至相分离而形成 PAA 初生纤维. PAA 纤维的性能在很大程度上预示着后续工艺能否顺利进行及最终 PI 纤维的品质, 因此探讨 PAA 纤维成形过程的相分离机理就显得尤为重要^[1].

在聚合物薄膜相分离研究方面, 研究人员已经建立了一套比较系统的方法^[2]. 对于溶剂-非溶剂-聚合物体系, 三元相图是表达体系热力学性质的有效手段^[3]. 相图中的双节线是均相区和亚稳区的分界线, 直观地显示聚合物开始分相的组成变化. 双节线的测定一般是通过热力学平衡方程进行理论计算获得, 因为受到实验条件的限制, 双节线是很难通过实验操作进行测定的^[4]. 而根据 Flory-Huggins 理论计算双节线的过程繁琐, 而且结果也与实验数据有较大的出入, 并不十分令人

满意. 因此利用经验或半经验公式是相对简单而有效率的手段^[5].

Boom^[6]等提出的 LCP 方程(线性浊点方程)(如式(1)所示)可以对三元体系分相机理进行初步的分析. 实验证明只要聚合物溶液满足以下两个条件, 体系的双节线和实验测定的浊点线基本是重合的.

(1) 非溶剂和聚合物的相容性差; (2) 体系只存在液-液相分离.

$$\ln \frac{F_1}{F_3} = b \ln \frac{F_2}{F_3} + a \quad (1)$$

式(1)中 F_1 , F_2 和 F_3 分别为非溶剂、溶剂和聚合物的质量分数. a 和 b 都是 Flory-Huggins 理论中的描述, 分别代表焓和熵的相关参数.

虽然聚合物相转变在薄膜领域的研究比较成熟, 但在纤维研究方面, 尤其是 PI 纤维制备过程中 PAA 初生纤维的相分离机理研究则比较少见. 事实上, 薄膜研究的一些方法也同样适用于纤维的分相机理初步研究^[7,8].

本文借鉴湿法成膜的理论方法, 模拟 PAA 初生纤维的成型过程, 利用 LCP 方程绘制不同温度下 PAA/DMAc/H₂O 三元体系的相图, 对 PAA 纤维的分相机理进行初步的探讨. 这项工作对于调整 PI 纤维制备工艺条件有重要的参考意义.

* 2013-07-09 收稿, 2013-09-23 修稿; 国家自然科学基金(基金号 51073020)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: wdz@mail.buct.edu.cn

1 实验原料

均苯四甲酸二酐(PMDA),纯度为分析纯,上海合成树脂研究所,分子量为218.12,直接使用.

4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)和2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(BIA),常州阳光药业有限公司生产,纯度皆为分析纯,干燥去除结晶水后使用.

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯级别,杜邦(中国)公司购买,密度为0.940~0.942 g/mL,直接使用.

2 PAA 的合成

PAA 溶液的合成采用正加料法(即先将二胺溶于溶剂中,再多批少量加入二酐),反应过程中严格控制原料的摩尔比以便于控制 PAA 溶液的黏度.合成反应在冰水浴中进行.首先在非质子极性溶剂(DMAc)中加入二胺,搅拌2~3 h使其充分溶解为透明溶液,然后再多批少量缓慢加入二酐(PMDA),加料时间控制在1.5~2 h之间.加料完毕后,继续搅拌4~6 h,最终得到淡黄色透明的黏稠状 PAA 溶液.然后进行湿法纺丝.实验所用两种 PAA 的反应及结构如图1所示.

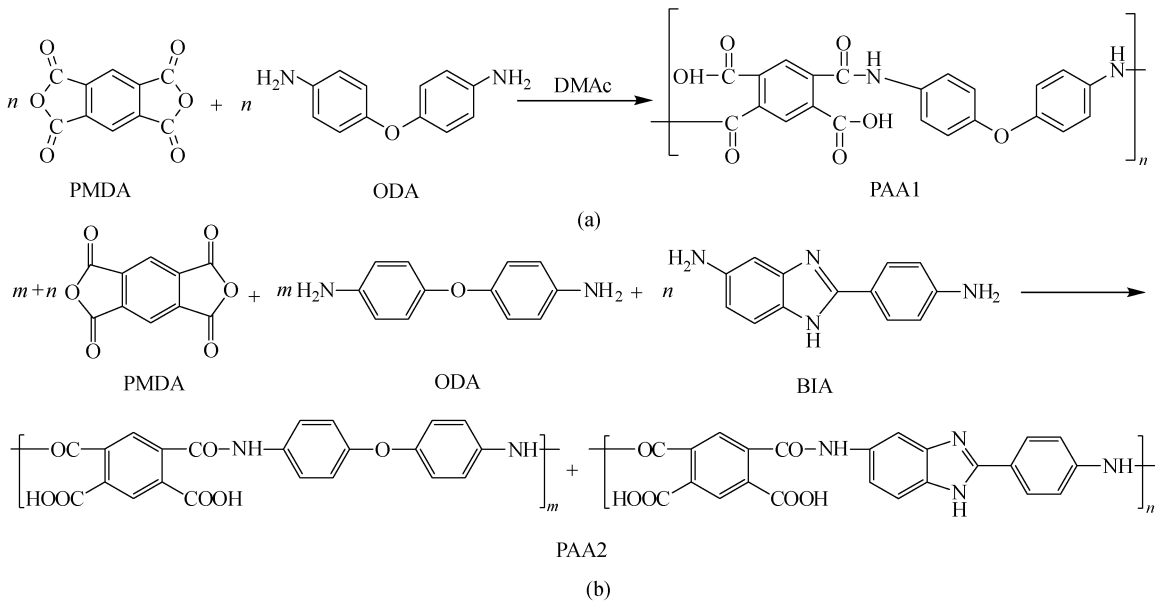


Fig. 1 Synthesis of PAA from (a) PMDA-ODA and (b) PMDA-ODA-BIA

3 浊点滴定

准确称取一定固含量的 PAA 溶液(以 DMAc 为溶剂),在容量瓶中分别配置质量分数为1%、1.5%、2%、2.5%、3%的 PAA 溶液.以移液管准确移取5 mL至已加入搅拌磁子的25 mL锥形瓶中,在恒温水浴中搅拌加热至一定温度.缓慢滴加质量分数为15%的 DMAc 水溶液,分别对30、45和60℃温度下5 mL不同质量分数的 PAA 溶液进行滴定,直到溶液变浑浊且静置30 s后溶液不再清澈为滴定终点.浊点时的组成由以下公式得到:

$$m_{\text{PAA}}:m_{\text{DMAc}}:m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{PAA}}:(\rho V w_{\text{DMAc}} + 5 \times 0.942):\rho V(1 - w_{\text{DMAc}}) \quad (2)$$

式中 m_i 为组成 i 的质量/g; ρ 为滴定剂(DMAc-H₂O)的密度/(g/mL); V 为滴定剂的滴定体积/mL; w_{DMAc} 为滴定剂的质量分数.

4 聚合物结构分析

图2为PAA1纤维的红外谱图.1542 cm⁻¹处为N—H振动峰,1654 cm⁻¹处为酰胺酸基团的C=O伸缩振动峰,C=O反对称耦合振动的吸收峰出现在1708 cm⁻¹处,3000 cm⁻¹附近是氨基、羟基以及C—H键振动峰叠加形成的包形峰.这些特征峰的出现证明PMDA-ODA结构的PAA1成功合成.

利用PAA1和PAA2相应的聚酰亚胺纤维进行BIA结构引入的验证(见图3).从曲线(a)和(b)对比可以看出,两种PAA的1654、1542以及3000 cm⁻¹附近的特征峰均消失不见,表明聚酰胺酸纤维已经被热酰亚胺化为聚酰亚胺纤维,并且酰亚胺化程度非常高.取而代之的是PI的特征峰,1776 cm⁻¹和1724 cm⁻¹是酰亚胺环上C=O对称和反对称耦合振动的吸收峰,1375 cm⁻¹代表酰亚

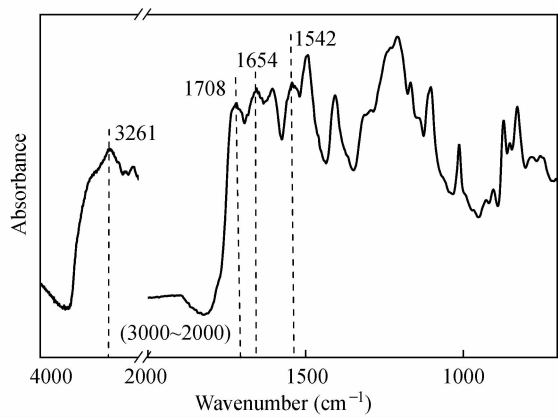


Fig. 2 FTIR spectrum of PAA1 (PMDA-ODA) fibers

胺环上 C—N—C 轴向伸缩振动的吸收峰,而 723 cm^{-1} 处为酰亚胺环的共振吸收峰.同时,曲线 (a) 中 3261 cm^{-1} 处为 BIA 中苯并咪唑杂环上 NH 的红外吸收特征峰,它的出现表明 BIA 已经被成功的引入到了聚酰亚胺结构中并且具有了与酰亚胺环上的羰基产生氢键作用的可能性.

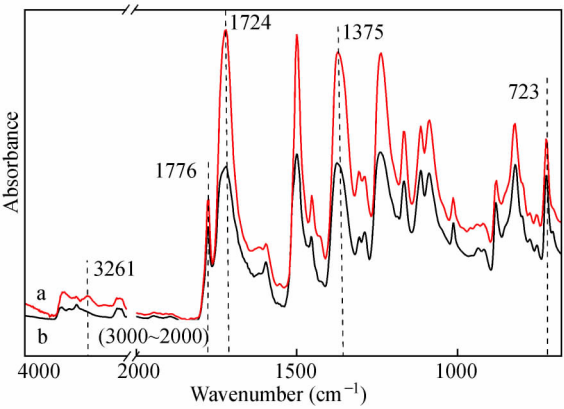


Fig. 3 FTIR spectra of (a) PI (PMDA-ODA-BIA) ($w_{\text{BIA}} = 50\%$) fibers and (b) PI (PMDA-ODA) fibers

5 三元相图的绘制

LCP 关系式适用于较宽的浓度范围,因此只要测定较低浓度的 PAA 溶液的浊点,得到相应的常数参数,就可以利用 LCP 方程计算较高浓度的溶液的浊点,即可得到三元体系的双结线^[9]. 同时可以避免直接使用较高浓度 PAA 溶液进行浊点滴定时发生局部固化现象.

以 PMDA-ODA 体系为例,通过浊点滴定,将实验结果带入式 (1),得到不同温度下的拟合浊点线见图 4.

得到线性拟合方程如表 1.

3 个拟合方程的线性相关系数都接近 1,说明体系浊点符合 LCP 方程,并且 PAA/DMAc/H₂O

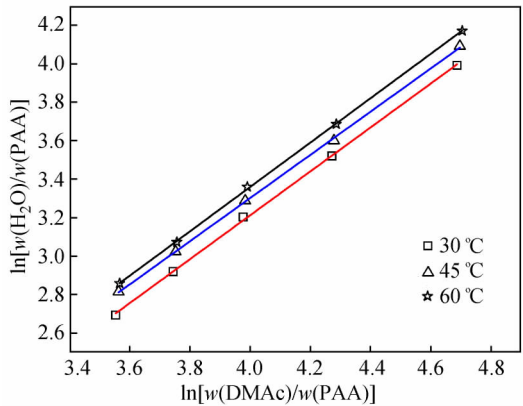


Fig. 4 LCP plot for the PAA (PMDA-ODA)/DMAc/water system

Table 1 LCP fitting results for cloud point data of PAA (PMDA-ODA)/DMAc/H₂O system

Temperature (°C)	Fitting equation	Linearly dependent coefficient
30	$y = 1.14078x - 1.35012$	$R^2 = 0.99948$
45	$y = 1.05029x - 0.91269$	$R^2 = 0.99809$
60	$y = 1.02523x - 0.76534$	$R^2 = 0.99975$

三元体系只发生液-液相分离,相转变时体系组成存在线性关系. 方程中截距 a 绝对值的大小反映了均相区的变化. 随着温度的升高, a 绝对值逐渐减小,均相区逐渐增大. 斜率 b 是熵的参数,应大于 1,计算结果与理论相符.

通过表 1 的 3 个方程就可以算出不同温度高质量浓度的三元体系组成,并得到三元体系相图,如图 5 所示.

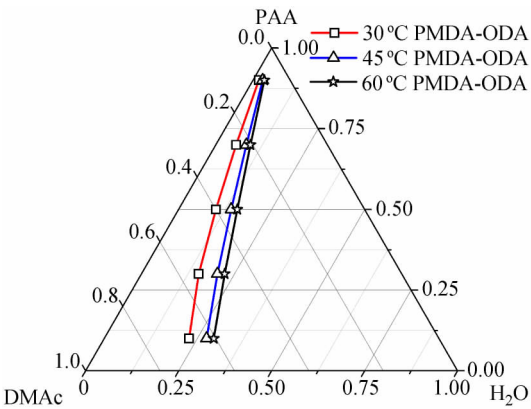


Fig. 5 Cloud point curves of the PAA (PMDA-ODA)/DMAc/water system at 30, 45 and 60 °C

图 5 中每个温度的浊点线将三元相图分为均相和非均相两部分,靠近聚合物-溶剂轴的部分为均相区,靠近聚合物-非溶剂轴的部分为发生相分离的非均相区. 测定不同温度的浊点线有利于了

解 PAA 溶液温度变化对体系热力学状态的影响. 随着实验温度的升高,浊点线逐渐向聚合物-非溶剂 (PMDA-ODA/H₂O)轴偏移,均相区的面积逐步扩大,这说明 PAA 体系在较高温度时,体系需要更多非溶剂的加入才能够发生相分离,从侧面反映较高温度有利于体系的热力学稳定.同时,PAA 链段在较高温度下加快了运动速度,促进了溶剂和非溶剂的交换,双扩散更加剧烈,体系能够在较短时间内形成相分离^[10].

6 PAA 特性粘黏数变化对相图的影响

为了研究 PAA 分子量改变对 PAA/DMAc/H₂O 三元体系相图的影响,通过单体配比改变,

合成制备了 2 组不同特性黏数的 PAA 溶液,然后利用浊点法对其进行测定.

(1) $n(\text{PMDA}):n(\text{ODA}) = 1.01:1$,

$[\eta]_1 = 2.94995 \text{ dL/g}$

(2) $n(\text{PMDA}):n(\text{ODA}) = 0.99:1$,

$[\eta]_2 = 1.34955 \text{ dL/g}$

将 2 种特性黏数的 PAA 溶液进行湿法纺丝,都成功获得了聚酰胺酸纤维,分别进行纤维形貌和力学性能的测试.纤维的 SEM 图像如图 6 所示,可以看出,利用高黏度溶液纺制的纤维截面结构更致密,但 2 种特性黏数下纤维表面形貌差别不大.

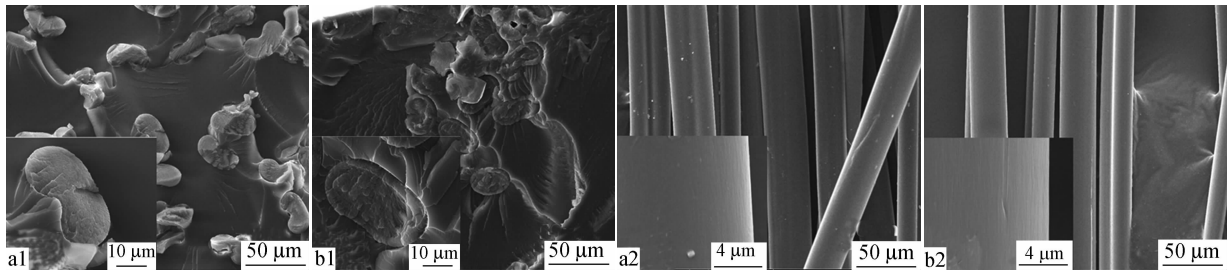


Fig. 6 The SEM images of PAA fibers prepared at (a) high molar mass of polymer and (b) low molar mass of polymer; (1) cross-section morphology, (2) surface morphology

通过表 2 中 2 种特性黏数溶液纺制的纤维力学性能结果对比可知,虽然特性黏数的降低至 1.34955 dL/g 会在一定程度上降低纤维的力学性能,但各项依然能够维持在较高的水平.同时,在实际生产中,较低黏度的聚合物溶液更有利于消泡工作的进行.所以,综合考虑纤维的形貌和力学性能可以看出,该实验所选粘度区间具有实际工作参考价值.

Table 2 Mechanical properties of PAA fibers at different molar mass of polymers

$[\eta]$ (dL/g)	Strength (cN · dtex ⁻¹)	Initial modulus (cN · dtex ⁻¹)	Elongation (%)
2.94995	1.50	45.09	37.15
1.34955	1.34	35.44	24.06

两组溶液的三元体系分相组成经 LCP 方程计算如表 3 所示,可以看到,虽然两组特性黏数相差比较大,但三元体系分相组成相差却比较小,也就是说在一定范围内,特性黏数变化基本不影响体系相图的构成.这一点与前人对其他聚合物相图的研究结果一致^[11].

Table 3 Calculated cloudpoints for different molar mass of polymers

30 ℃	$x(\text{DMAc}) (\%)$		$y(\text{H}_2\text{O}) (\%)$		Deviation (%) Δx or Δy
	$n(\text{PMDA}) : n(\text{ODA})$				
	$w_{(\text{PAA})}$	0.99:1	1.01:1	0.99:1	
10%	70.7666	70.0900	19.2334	19.9099	0.6765
30%	58.0740	57.3502	11.9260	12.6498	0.7238
50%	42.6612	42.0871	7.3388	7.9129	0.5741
70%	26.2242	25.8586	3.7758	4.1414	0.3656
90%	9.0230	8.8976	0.9770	1.1024	0.1254
45 ℃	$x(\text{DMAc}) (\%)$		$y(\text{H}_2\text{O}) (\%)$		Deviation (%) Δx or Δy
	$n(\text{PMDA}) : n(\text{ODA})$				
	$w_{(\text{PAA})}$	0.99:1	1.01:1	0.99:1	
10%	67.3222	67.0331	22.6778	22.9669	0.2891
30%	54.9669	54.6200	15.0331	15.38	0.3469
50%	40.3284	40.0374	9.6716	9.9626	0.2910
70%	24.7891	24.594	5.2109	5.4060	0.1951
90%	8.5451	8.4725	1.4549	1.5247	0.0698
60 ℃	$x(\text{DMAc}) (\%)$		$y(\text{H}_2\text{O}) (\%)$		Deviation (%) Δx or Δy
	$n(\text{PMDA}) : n(\text{ODA})$				
	w_{PAA}	0.99:1	1.01:1	0.99:1	
10%	63.2734	62.7968	26.7266	27.2032	0.4766
30%	51.2364	50.6857	18.7636	19.3142	0.5506
50%	37.4598	36.9949	12.5402	13.0050	0.4648
70%	22.9715	22.6541	7.0284	7.3459	0.3175
90%	7.9050	7.7818	2.0950	2.2182	0.1232

7 PAA 分子结构改变对其溶液相图的影响

在 PMDA-ODA 体系中引入不同质量分数的 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑 (BIA), 包括 5%、10%、30% 和 50%, PAA 分子结构相应改变. 首先对 PMDA-ODA-BIA (5%) 体系进行浊点滴定, 根据 LCP 方程得到相应的拟合直线如图 7 所示, 其线性拟合方程如表 4 所示.

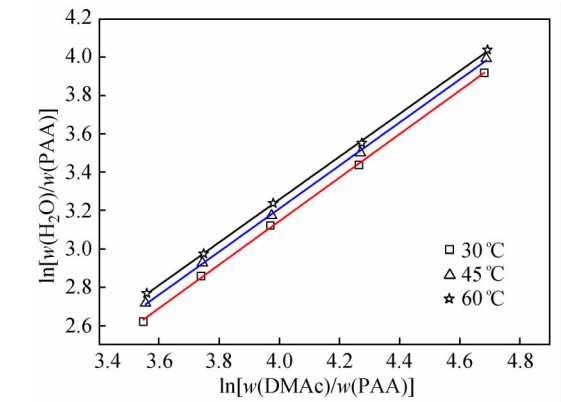


Fig. 7 LCP plots for the PAA (PMDA-ODA-BIA-5%) / DMAc/water system

Table 4 LCP fitting results for cloud point data of PAA (PMDA-ODA-BIA-5%) / DMAc/H₂O system

Temperature (°C)	Fitting equation	Linearly dependent coefficient
30	$y = 1.13474x - 1.39389$	$R^2 = 0.99951$
45	$y = 1.12213x - 1.27813$	$R^2 = 0.99948$
60	$y = 1.11685x - 1.20957$	$R^2 = 0.99969$

由拟合方程得到三元相图, 如图 8 所示.

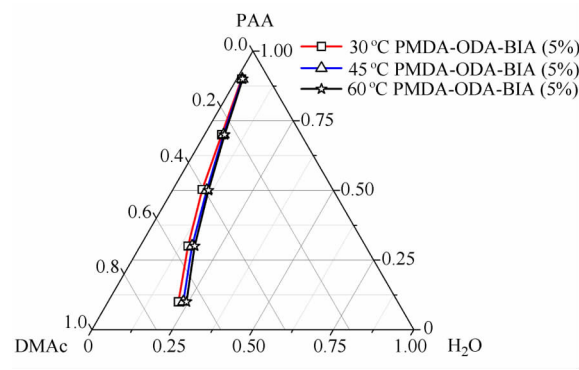


Fig. 8 Cloud point curves of the PAA (PMDA-ODA-BIA-5%) / DMAc/water system at 30, 45 and 60 °C

同理, 可以得到 BIA 其他质量分数 (10%、30%、50%) 时的线性拟合方程及其对应的三元相图. 由于计算结果尤其是三元相图的效果图在各质量分数下十分相似, 所以仅以 BIA 质量分数

为 50% 为例, 表 5 为其线性拟合方程, 得到的三元相图如图 9 所示.

Table 5 LCP fitting results for cloud point data of PAA (PMDA-ODA-BIA-50%) / DMAc/H₂O system

Temperature (°C)	Fitting equation	Linearly dependent coefficient
30	$y = 1.12301x - 1.52983$	$R^2 = 0.99951$
45	$y = 1.12141x - 1.47684$	$R^2 = 0.99948$
60	$y = 1.11978x - 1.41528$	$R^2 = 0.99969$

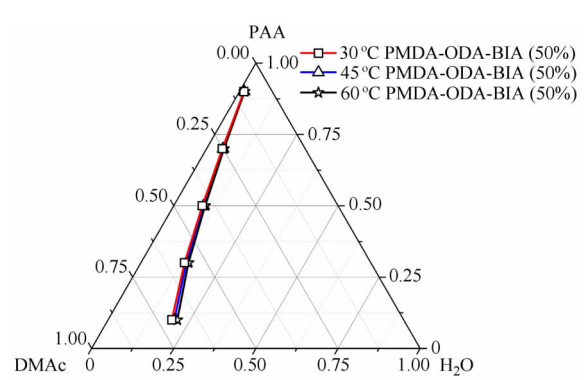


Fig. 9 Cloud point curves of the PAA (PMDA-ODA-BIA-50%) / DMAc/water system at 30, 45 and 60 °C

图 9 和图 8 的曲线有相似的趋势, 并且随着 BIA 含量的增加, 各温度曲线更趋于相互靠拢, 为了更直观反映这一趋势, 将不同温度下 PMDA-ODA-BIA (5%) 体系和 PMDA-ODA 体系的三元相图进行对比, 如图 10 所示.

从图 10 可以看出, 添加 BIA 的体系的相图变化趋势与 PMDA-ODA 的变化趋势一致. 60 °C 的浊点线在最右边, 30 °C 的浊点线在最左边. 但不同温度的线很接近, 说明该体系的凝固能力对温度的敏感性小于 PMDA/ODA 体系. 因为引入 BIA 后, 改变了 PAA 的分子结构. 首先 BIA 具有不对称结构, 将其代替一部分 ODA 引入到分子链中, 会增强 PAA 分子链本身的刚性, 导致链段移动困难. 其次由于 BIA 的加入, 在 PAA 分子链之间以及 PAA 和 DMAc 之间都可以产生氢键, 使分子间有较强的相互作用力^[12]. 这些因素都使得 PAA 链段运动受温度变化影响较小, 因此不同温度下该体系的三元相图比较接近.

8 结论

PAA/DMAc/H₂O 三元体系只发生液-液相分离; 相转变时体系的组成配比存在线性关系. 温度升高有利于促进体系的相分离. 在一定范围内,

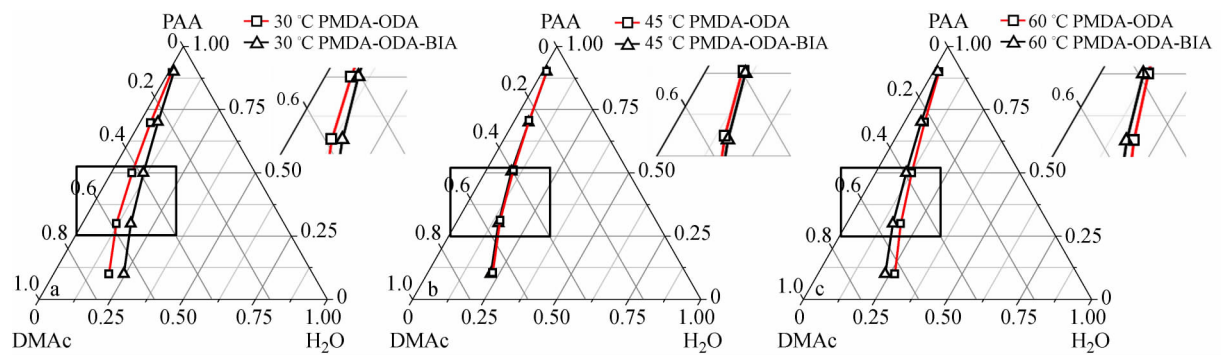


Fig. 10 Calculated phase diagrams for different PAA/DMAc/water systems at various temperatures: (a) 30 °C, (b) 45 °C and (c) 60 °C

PAA 特性黏数的变化基本不影响体系三元相图的构成. 不同结构的体系相分离过程对温度的敏感程度不同. BIA 的不对称结构及分子间氢键的引入会降低体系对温度的敏感性.

REFERENCES

1 He Fu(贺福). Carbon Fiber and Graphite Fiber(碳纤维及石墨纤维). Beijing(北京):Chemical industry Press(化学工业出版社),2010. 67 ~ 74

2 Boom R M,Boomgaard T V D,Smolders C A. Macromolecules,1994,27(8):2034 ~ 2040

3 Eashoo M,Buckley L J,Clair A K. J Polym Sci B Polym Phys,1997,35(1):173 ~ 185

4 Altena F W,Smolders C A. Macromolecules,1982,15(6):1491 ~ 1497

5 Xu Youyi(徐又一),Xu Zhikang(徐志康). Polymer Membrane Material(高分子膜材料). Beijing(北京):Chemical industry Press(化学工业出版社),2005. 27 ~ 28

6 Boom R M,Boomgaard T V D,van Den Berg J W A,Smolders C A. Polymer,1993,34(11):2348 ~ 2356

7 Fu Haitao(富海涛),Yang Daling(杨大令),Zhang Shouhai(张守海),Yang Yongqiang(杨永强),Jian Xigao(蹇锡高). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(7):615 ~ 620

8 Ou Yang(欧洋),Wu Qingyun(吴青芸),Wan Lingshu(万灵书),Yang Haocheng(杨皓程),Xu Zhikang(徐志康). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2013,(2):248 ~ 254

9 Law S J,Mukhopadhyay S K. J Appl Polym Sci,1997,65(11):2131 ~ 2139

10 Xiang Hongbing(向红兵),Huang Zhong(黄忠),Zhu Jing(诸静),Chen Lei(陈蕾),Yu Junrong(于俊荣),Hu Zuming(胡祖明). Journal of DongHua University, Natural Sciences(东华大学学报)(自然科学版),2011,37(3):293 ~ 298

11 Kim J Y,Lee H K,Baik K J,Kim S C. J Appl Polym Sci,1997,65(13):2643 ~ 2653

12 Liu X,Gao G,Dong L,Ye G,Gu Y. Polym Advan Technol,2009,20(4):362 ~ 366

The Construction of Phase Diagrams for Coagulation Formation of the Wet Spinning of Polyimide Fibers

Xue Chen, De-zhen Wu^{*}, En-lin Han

(The College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology (BUCT), Beijing 100029)

Abstract Based on the theory of membrane forming systems, the phase separation of polyimide wet spinning has been investigated. Poly(amic acid) (PAA) fibers were prepared by the wet spinning way. The structure and properties of fibers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). Experimental cloudpoints of PAA/*N*, *N*-dimethylacetamide (DMAc)/H₂O systems could be achieved in the accessible low polymer content range by cloud-point titration. Linearized cloudpoint (LCP) curve correlations for ternary systems were used to extrapolate to higher polymer concentrations to produce a full-phase diagram at different temperatures. The effect of changing the monomers of PAA was discussed in detail. The results suggested that a linearized cloudpoint curve correlation held for the ternary systems undergoing liquid/liquid demixing. The fact that the intrinsic viscosity of the ternary system within a certain range had little effect on the phase diagram was discussed. By changing the monomers of PAA, the phase separation of the system showed different sensitivities to temperature.

Keywords Poly(amic acid), Coagulation formation, Cloud point, Ternary phase diagram

^{*} Corresponding author: De-zhen Wu, E-mail: wdz@mail.buct.edu.cn