http://pmse.scu.edu.cn

硫氰酸钠水溶液体系的聚丙烯腈溶液凝固行为

邓卓寅[1,2]，于 鑫[1,2]，赵德明[3]，周铮钰[1,2]，徐樑华[2]，李常清[1,2]

(1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室，北京 100029；2. 北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室，北京 100029；3. 威海市产品质量标准计量检验研究院，山东 威海 264299)

摘要：硫氰酸钠(NaSCN)溶剂路线是国外制备高性能聚丙烯腈(PAN)基碳纤维原丝成熟的纺丝工艺路线，该技术在国内碳纤维领域尚处于发展阶段。文中采用流变仪、红外光谱研究了PAN在不同质量分数NaSCN水溶液中形成的聚合物溶液的流变性能和PAN大分子状态；溶液中NaSCN质量分数的提高，PAN溶液的黏度先减小后增大，在51% NaSCN溶液中PAN溶液的黏度最低、，用光学显微镜和X射线衍射研究了NaSCN水溶液为溶剂的PAN溶液凝固行为。研究发现，51%NaSCN溶液中，PAN大分子以最舒展状态存在，PAN分子链的3_1螺旋构象更多，这与溶液中硫氰酸根主要以异硫氰酸根(—N=C=S)存在有关，PAN的氰基与异硫氰酸根的—N=C形成桥键结构。随着聚合物溶液中NaSCN质量分数增加，凝固剂水在PAN溶液中的扩散速率增加，PAN溶液凝固结晶程度先增大后减小，在质量分数为51%的NaSCN水溶液中，PAN的凝固结晶规整度更优异，这与PAN以解缠伸展状态存在相关，由于流动活化能更低，PAN溶液更易发生相转变。

关键词：聚丙烯腈溶液；硫氰酸钠水溶液；舒展状态；凝固；相转变；扩散

中图分类号：TQ342+.31 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555(2023)09-0104-07

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维是一类重要的碳纤维，高性能碳纤维通常通过溶液纺丝制备PAN原丝，经过预氧化炭化后处理而得到[1-4]。PAN的溶剂除了二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等有机溶剂以外，硝酸、氯化锌、硫氰酸钠等水溶液也是PAN常用的无机溶剂[5,6]。美国赫氏公司就是以NaSCN水溶液为溶剂生产高性能PAN碳纤维用原丝的知名企业，已生产出拉伸强度达6964 MPa、拉伸模量达310 GPa的航空用第三代超高强度中模量的IM10型碳纤维[7]。国内有些单位也开展了NaSCN技术路线的研究和生产，并取得明显的进展。现已有文献专注于不同浓度NaSCN水溶液对PAN溶液流变性质[8,9]或PAN溶液在不同浓度NaSCN水溶液中形成PAN初生纤维结构特征的研究[10]，但尚没有以不同质量分数NaSCN水溶液为溶剂制备的PAN溶液在凝固过程中凝固扩散和相转变行为的系统研究。为此，本文在开展PAN于不同质量分数NaSCN水溶液中形成的聚合物溶液的流变性研究基础上，通过以一定厚度PAN溶液膜的形式，模拟研究了PAN在NaSCN水溶液体系中聚合物溶液的凝固特征，为进一步优化NaSCN水溶液体系的聚合物溶液提供参考依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

共聚PAN粉末：采用水相悬浮方法自制，AN和IA的摩尔比为99:1，黏均分子量为13.5×10^4；NaSCN：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；超纯水：实验室超纯水机自制。

1.2 样品制备

将PAN粉末在110 ℃的电热鼓风干燥箱中烘干；再将NaSCN溶解在超纯水中，制备NaSCN质量分数分别为44%，48%，51%，54%，57%和60%的水溶液。将干燥后的PAN粉末分别加入到不同浓度

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0184
收稿日期：2022-11-03
基金项目：国家自然科学基金联合基金重点支持项目(U22B20142)
通讯联系人：李常清，主要从事高性能聚丙烯腈纤维制备和结构研究，E-mail: licq@mail.buct.edu.cn

的NaSCN水溶液中,使PAN的质量分数分别为15%,放置在室温溶胀处理24 h,间歇搅拌,目视溶液中没有生粉。然后加热到60 ℃搅拌溶解24 h制得PAN溶液。用玻璃棒蘸取少量PAN溶液,均匀涂抹在载玻片上成膜,膜须尽量薄。随后将膜放入5%NaSCN水溶液中进行凝固,凝固后用去离子水进行多次洗涤,自然晾干得到PAN薄膜。

1.3　测试与表征

1.3.1　流变性能分析:采用奥地利安东帕公司生产的MCR101型旋转流变仪,平行锥板(直径为25 mm,两板间隙0.104 mm),研究PAN溶液在20~60 ℃的黏温特性和复数模量,并根据阿累尼乌斯公式计算PAN溶液的黏流活化能。

1.3.2　红外分析:取少量NaSCN水溶液或PAN溶液涂抹在一片氟化钙窗片上,用另一片氟化钙窗片压住形成液膜,然后将其放在模具中,将模具放入美国Nicolet公司5700型傅里叶变换红外光谱仪中进行分析。扫描范围为400～4000 cm^{-1},分辨率8 cm^{-1},扫描次数128次,选取某些特征官能团区域进行分析。

1.3.3　扩散速率测试:将少量PAN溶液涂到载玻片上,盖上盖玻片,再在盖玻片上放上重物压住制成薄膜(为确保压出的薄膜厚度一致,液膜制备时重物质量应一致)。在盖玻片一端滴入含三价铁离子水溶液的液滴瞬间,利用日本OLYMPUS公司BX51型光学显微镜进行拍摄录像,显微镜倍数选用20×。液滴中三价铁离子能够与薄膜中的硫氰酸根发生络合显色反应,可以更直观地在显微镜下看到扩散情况,从而进行扩散速率的计算。

1.3.4　结晶结构分析:将PAN溶液制成的薄膜洗涤晾干后剪成粉末,采用日本理学株式会社D/max-UltimalII型X射线衍射仪进行分析。X衍射曲线中$2\theta=17°$为结晶衍射峰,$2\theta=25°$为非结晶峰。结晶度根据文献[1]进行计算,如式(1)所示

$$X_c=\frac{A_c}{A_c+A_a} \tag{1}$$

式中:X_c——结晶度;A_c——结晶峰面积;A_a——非结晶峰面积。

2　结果与讨论

2.1　NaSCN质量分数对PAN溶液分子链舒展状态的影响

以不同质量分数的NaSCN水溶液为溶剂,聚合物溶液中PAN的质量分数相同,不同PAN溶液黏温曲线如Fig.1所示。

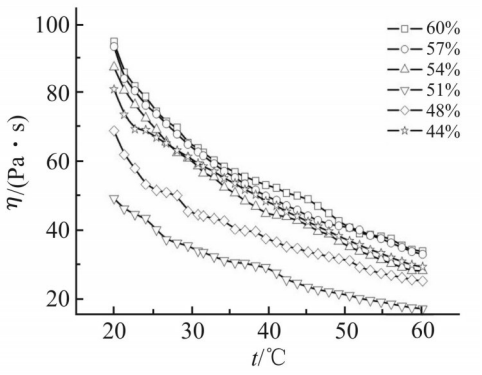


Fig. 1　Effect of NaSCN mass fraction on the viscosity-temperature characterization of PAN solutions

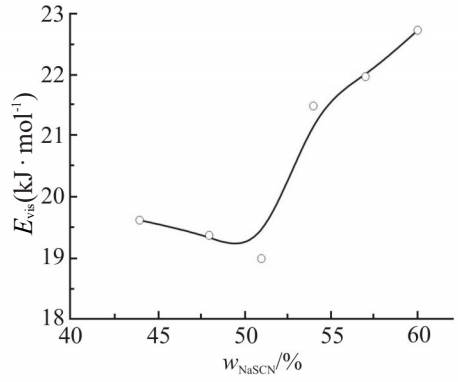


Fig. 2　Effect of NaSCN mass fraction on viscous flow activation energy of PAN solutions

可以很明显地看出,随着温度升高,聚合物溶液黏度降低。这是由于随着温度升高,溶液自由体积增加,PAN大分子链段的活动能力增加,分子间相互作用力减弱,聚合物的流动性增加,所以温度升高,聚合物溶液的黏度便会降低。但上述聚合物溶液中PAN质量分数都为15%,聚合物溶液黏度并不相同。随着水溶液中NaSCN质量分数的增加,聚合物溶液的黏度先降低然后升高,且在NaSCN质量分数为51%时聚合物溶液黏度最低。溶液黏度(η)与温度(T)的关系可用阿累尼乌斯关系式描述,$\ln\eta=\ln A-\frac{E_{vis}}{RT}$,$\ln\eta$与$1/T$成线性关系,通过斜率可计算不同溶液的黏流活化能,其变化规律如Fig.2所示,可以看到,当NaSCN质量分数为51%时,聚合物溶液的黏流活化能最低,最容易流动。

聚丙烯腈溶液在交变应力或应变作用下表现为动态黏弹性,常用储能模量与损耗模量的交点测定其凝胶点。采用流变仪测定了以不同质量分数NaSCN溶液为溶剂的聚丙烯腈溶液的储能模量与

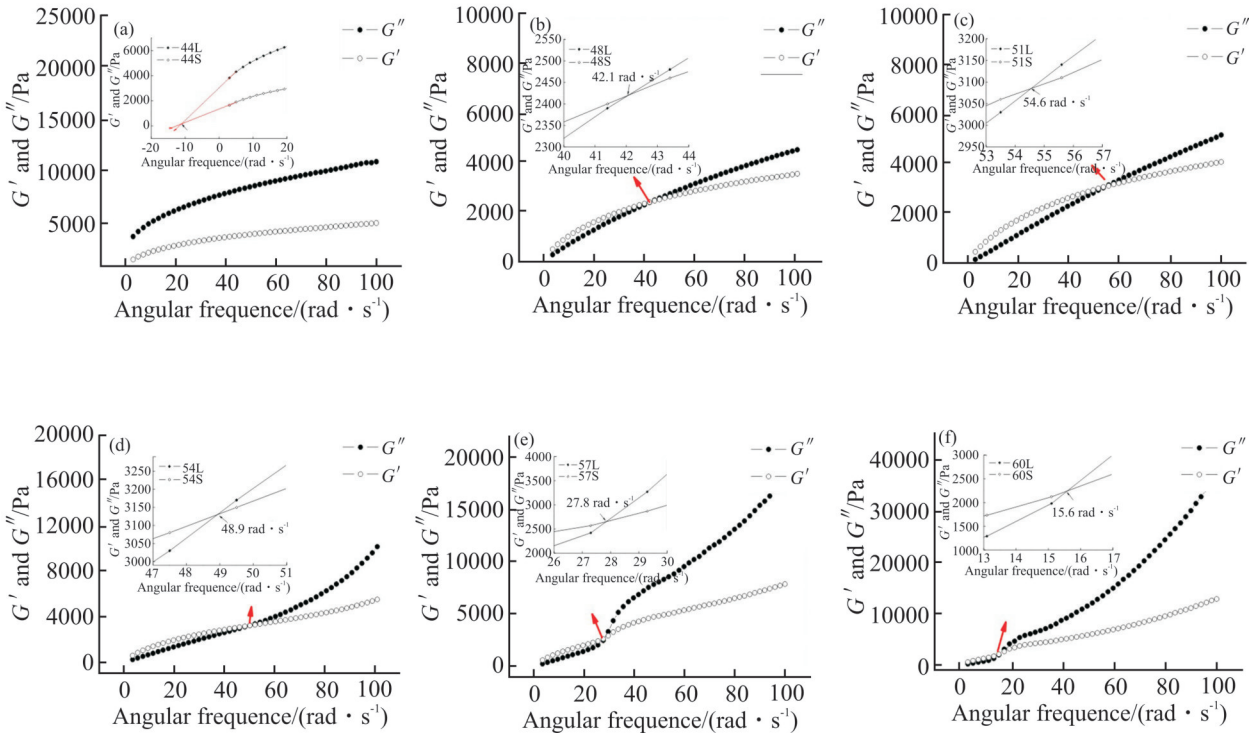


Fig. 3 Rheological curves of PAN solutions with different NaSCN mass fractions
(a): 44%; (b): 48%; (c): 51%; (d): 54%; (e): 57%; (f): 60%

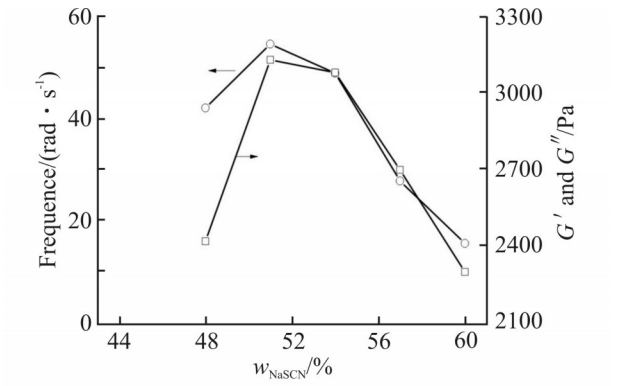


Fig. 4 Effect of NaSCN mass fraction on gel transition point of PAN solutions

损耗模量，如Fig.3所示，将不同聚丙烯腈溶液出现凝胶点的频率及该频率下的模量绘制成Fig.4。由Fig.3和Fig.4可知，在频率为54.6 rad/s、模量为3.08 kPa时，质量分数为51%的PAN溶液出现凝胶，抵抗形变能力最强。表明PAN大分子在此质量分数的NaSCN水溶液中以舒展状态存在，这与溶剂NaSCN水溶液溶解性质有关，NaSCN水溶液质量分数较小时，水溶液对聚丙烯腈的溶解能力较弱，随着NaSCN质量分数的增加溶解性增强，PAN溶液黏度降低。当NaSCN溶液质量分数在51%时，聚丙烯腈中的氰基与溶剂系统构成的溶剂化层是最适宜的，这时溶剂对聚丙烯腈的溶解能力最强，分子间相互作用减小，流动性增大，体系黏度最小，高聚物溶液中存在的缠结点减少，缠结点浓度下降。当硫氰酸钠质量分数大于51%时，溶剂化程度则会降低，大分子链之间的作用力增大，从而使得溶液的黏度增大[12]。流变性的差异化表现也与硫氰酸根在水溶液中存在状态有关，将在2.2节详细讨论。

2.2 NaSCN质量分数对PAN溶液分子链构象的影响

NaSCN水溶液和以NaSCN水溶液为溶剂的PAN溶液的红外光谱如Fig.5(a)和Fig.5(c)所示。硫氰酸根在水溶液中以2种互变异构体存在，分别为硫氰酸根(—S—C≡N)和异硫氰酸根(—N=C=S)，2070 cm^{-1}附近归属于—S—C≡N中的C≡N伸缩振动，1630 cm^{-1}附近归属于—N=C=S中的C=N伸缩振动，在NaSCN水溶液中，主要以—S—C≡N形式存在(Fig.5(a))，随着水溶液中NaSCN质量分数的增加，—S—C≡N含量增加，—S—C≡N中的C≡N峰位向高波数移动，—N=C=S中的C=N向低波数移动(如Fig.5(b))。而在PAN溶液中，PAN含量归一化后，溶剂峰的C≡N和C=N峰强随着NaSCN质量分数的增加而增加，但在PAN溶液中，—S—C≡N与

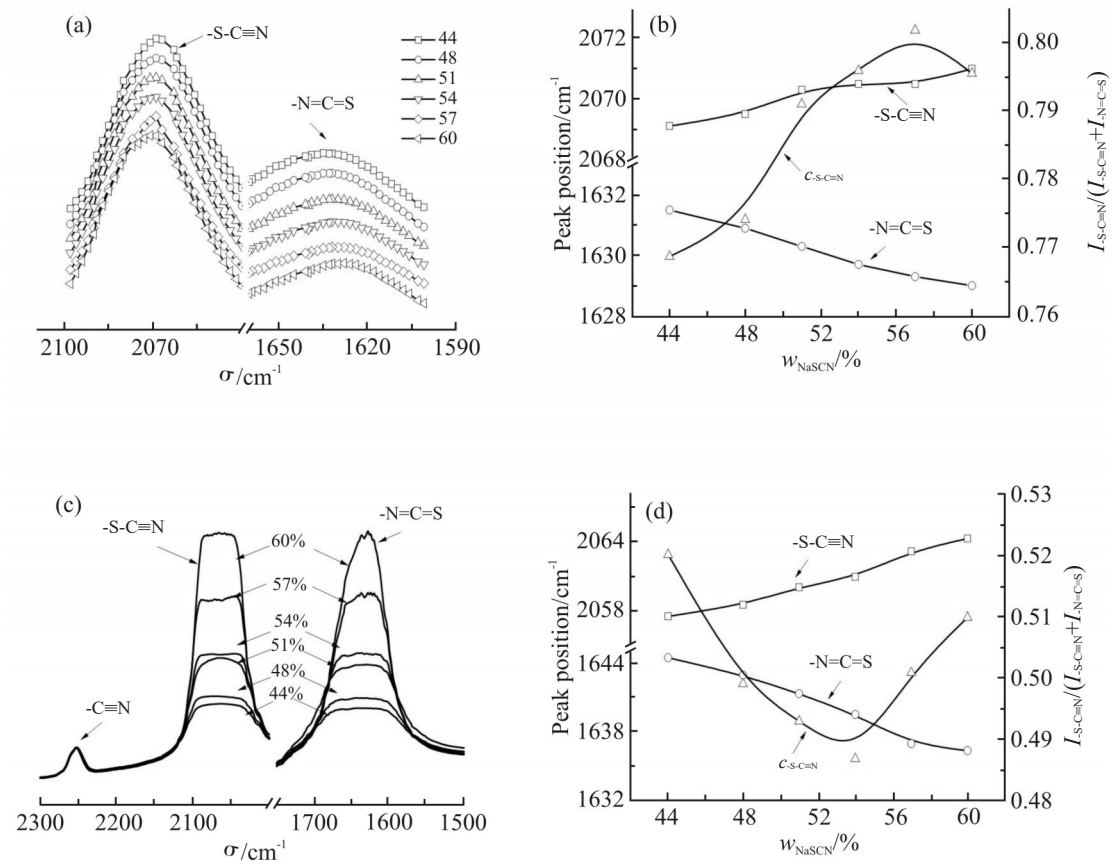


Fig. 5 Effect of NaSCN mass fraction on the existing state of thiocyanate in aqueous solution and PAN solution

(a): IR of —S—C≡N and —N=C=S in aqueous solution; (b): peak position of —S—C≡N, —N=C=S and content of —S—C≡N in aqueous solution; (c): IR of —S—C≡N and —N=C=S in PAN solution; (d): peak position of —S—C≡N, —N=C=S and content of —S—C≡N in PAN solution

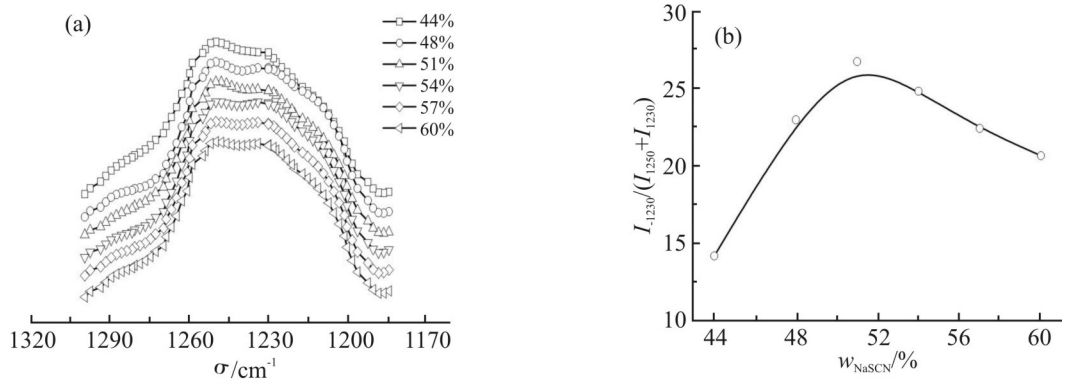


Fig. 6 Effect of NaSCN mass fraction on the molecular chain conformation in PAN solution

(a): IR of PAN solution; (b): trinity helix conformation in PAN solution with different mass fractions of NaSCN solution

—N=C=S 峰强度相当(如 Fig.5(c)),说明 PAN 溶液中—N=C=S 含量增加,其与 PAN 结合更稳定。PAN 溶液中—S—C≡N 含量先减小后增加,意味着—N=C=S 含量先增加后减小;同样 PAN 溶液中的—S—C≡N 中的 C≡N 峰位向高波数移动,而—N=C=S 中的 C=N 向低波数移动。与 NaSCN 水溶液相比,PAN 中的—S—C≡N 的—C≡N 峰位蓝移,从 2070 cm^{-1} 左右到 2060 cm^{-1} 左右,而—N=C=S 的—C=N 峰位红移,从 1630 cm^{-1} 左右到 1640 cm^{-1} 左右(如 Fig.5(d)),这是由于硫氰酸根与 PAN 的氰基发生了作用。以

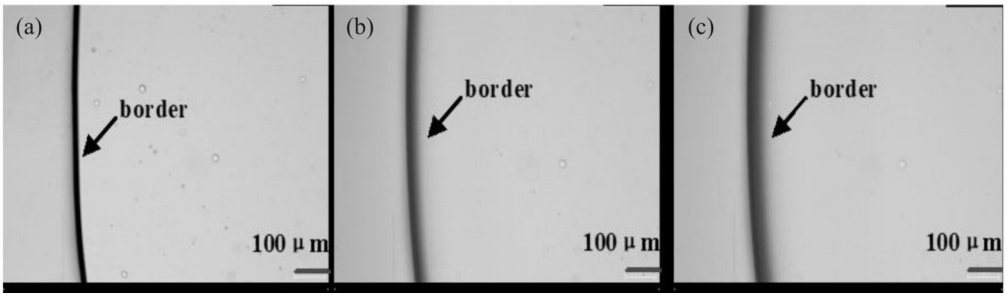


Fig. 7 Movement of coagulation border in PAN solution at different time by OM
(a): 0 s; (b): 20 s; (c): 40 s

—S—C≡N存在的异构体，PAN的氰基负电性与Na^+离子作用，SCN^-与氰基相连碳上的氢作用；以—N=C=S存在的异构体，PAN的氰基与—N=C=S的—C=N形成桥键结构[13]，从聚丙烯腈溶液中各异构体含量来看，体系中的聚丙烯腈氰基更多以这种桥键结构存在。

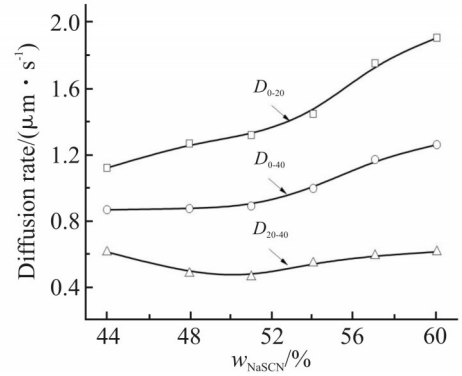


Fig. 8 Effect of NaSCN mass fraction on the diffusion rate of H_2O in PAN solution

红外谱图中，1230 cm^{-1}与1250 cm^{-1}的峰相对强度可表示PAN的3_1螺旋构象和平面锯齿构象的相对比例，选取红外谱图局部进行具体探究，见Fig.6。可以看到，随着NaSCN质量分数的增加，PAN分子中3_1螺旋构象先增加然后减少，NaSCN质量分数为51%时，PAN分子链的3_1螺旋构象最多，溶液体系处于能量较低状态。

2.3 NaSCN质量分数对PAN溶液相转变行为的影响

选择20×倍的物镜观察凝固剂水在质量分数不同NaSCN水溶液配制的PAN溶液的凝固扩散，Fig.7为0 s，20 s和40 s时的扩散情况。

根据边界层和时间计算凝固剂水在不同PAN溶液中的扩散速率，结果如Fig.8所示。

由Fig.8可以看出，凝固边界扩散速率在40 s的扩散时间及前20 s扩散时间，随着溶剂中NaSCN质量分数增加而增加，但在后20 s扩散时间，扩散速率先减小后增大，在NaSCN质量分数为51%的PAN溶液中，可以看出凝固边界移动速率最慢。凝固剂滴加到聚合物膜的一端后，先与聚合物接触，然后在聚合物膜中移动，NaSCN的极性大于PAN，且随

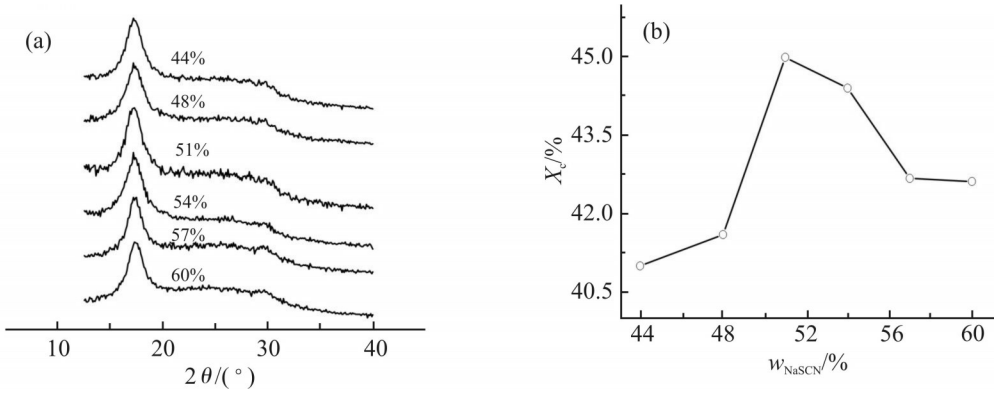


Fig. 9 X-ray diffraction patterns (a) and crystallinity(b) of polyacrylonitrile film with different mass fractions of NaSCN solution

着NaSCN质量分数的增加而增大,溶剂对于水的吸引力决定了凝固边界扩散速率逐渐增加;从图中可以发现,前20 s的扩散速率大于40 s的扩散速率,大于后20 s的扩散速率,说明除了溶剂极性的影响,凝固剂扩散进入PAN溶液后引起溶液网络结构的变化,扩散速率发生转变。

Paul的移动边界模型中提出,扩散导致聚合物出现相分离现象,将凝固的聚合物膜自然晾干后剪碎进行X射线衍射分析,Fig.9(a)是NaSCN质量分数不同的PAN溶液制成薄膜的X射线衍射曲线,$2\theta=17°$为结晶衍射峰,$2\theta=25°$为非结晶峰。对其拟和根据公式计算不同NaSCN质量分数的PAN薄膜的结晶度,如Fig.9(b)所示。

从图中可以看出,随着NaSCN溶液质量分数的提高,PAN薄膜的结晶度先升高后下降,在51%左右结晶度最高。从PAN溶液到结晶析出,与沉淀剂水的扩散和PAN大分子链段的运动能力相关。PAN溶液与沉淀剂接触,溶剂NaSCN立即被凝固剂水分子稀释,从而使膜外层的聚合物析出固化,在NaSCN的质量分数为51%时,PAN分子链段活动能力最强,能够以更规整的结晶态析出,因而PAN薄膜的结晶度最大。随着NaSCN的质量分数继续增加,凝固剂水分子稀释了溶剂浓度但不改变对PAN的溶解性,同时链段活动能力减弱,因而PAN薄膜结晶度减小。

3　结论

(1)随着水溶液中NaSCN质量分数的提高,PAN溶液的黏度先减小后增大,在51%NaSCN溶液中PAN溶液黏度最低,黏流活化能最低,具有最优异的流动性能。

(2)PAN溶液中硫氰酸根主要以异硫氰酸根(—N=C=S)存在,PAN的氰基与异硫氰酸根的—N=C形成桥键结构,PAN分子链的3_1螺旋构象更多,溶液体系处于能量较低状态。

(3)随着聚合物溶液中NaSCN质量分数增加,凝固剂水在PAN溶液中的扩散速率增加,PAN溶液凝固结晶程度先增大后减小,在质量分数为51%的NaSCN水溶液中,PAN的凝固结晶规整度更优异。以51%NaSCN水溶液配制的PAN溶液更适用于制备结构优异的初生纤维。

参考文献:

[1] Khayyama H, Jazara R N, Nunna S, *et al*. PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: experimental and mathematical modelling[J]. Progress in Materials Science, 2020, 107: 100575.

[2] Jang D W, Lee M E, Choi J W, *et al*. Strategies for the production of PAN-based carbon fibers with high tensile strength[J]. Carbon, 2022, 186: 644-677.

[3] Zhao G Z, Chen J, Zhang C, *et al*. Study on the relationship between ring formation and properties of pre- oxidized polyacrylonitrile-based fibres[J]. Journal of Molecular Structure, 2023, 1284: 135412.

[4] Ma Y Y, Wang J T, Lu K, *et al*. The evolution of carbon fiber elements and their effects on fiber mechanical properties from molecular dynamics[J]. Computational Materials Science, 2023, 220: 112029.

[5] Li X, Feng Q. Unusual viscosity behavior of polyacrylonitrile in NaSCN aqueous solutions[J]. Polymer, 2015, 64: 130-138.

[6] 李天泽, 赵孔银, 王晓辉, 等. 氯化锌水溶液为溶剂制备的聚丙烯腈过滤膜[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(9): 157-162.
Li T Z, Zhao K Y, Wang X H, *et al*. Polyacrylonitrile filtration membranes prepared by $ZnCl_2$ aqueous solution[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(9): 157-162.

[7] Zhou X Z, Belianinov A, Naskar A K. Analyzing carbon fiber structures observed by helium ion microscopy and their mechanical properties[J]. Carbon Trends, 2021, 4: 100055.

[8] Hettrich K, Fischer S, Brendler E, *et al.* Dissolution and formation of polyacrylonitrile in low-temperature molten salts[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77: 2113-2117.

[9] Malkin A, Ilyin S, Roumyantseva T, *et al*. Rheological evidence of gel formation in dilute poly(acrylonitrile) solutions[J]. Macromolecules, 2013, 46: 257-266.

[10] Makarov I S, Golova L K, Vinogradov M I, *et al*. Structure of polyacrylonitrile fibers produced from N-methylmorpholine-N-oxide solutions[J]. Fibre Chemistry, 2019, 50: 508-513.

[11] 莫志深,张宏放. X射线衍射方法测定聚合物结晶度[J]. 高分子材料科学与工程,1988,4(3):9-20.
Mo Z S, Zhang H F. Measurement of crystallinity of polymers by X- ray diffraction method[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1988, 4(3): 9-20.

[12] 石凌栋, 吴嵩义, 姚勇波, 等. NaSCN含量对PAN/NaSCN水溶液流变性能的影响[J]. 合成纤维工业, 2019, 42(6): 33-39.
Shi L D, Wu S Y, Yao Y B, *et al*. Effect of NaSCN content on rheological behavior of PAN /NaSCN aqueous solution[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2019，42 (6) : 33-39.

[13] Edwards H G M, Hoskins A R, Johnson A F, *et al*. Raman spectroscopic studies of the polyacrylonitrile-zinc complexes in aqueous solutions of zinc chloride and bromide[J]. Polymer International, 1993, 30: 25-32.

Coagulation Behavior of Polyacrylonitrile Solution in Sodium Thiocyanate Aqueous Solution System

Zhuoyin Deng[1,2], Xin Yu[1,2], Deming Zhao[3], Zhengyu Zhou[1,2], Lianghua Xu[2], Changqing Li[1,2]
(*1. State Key Laboratory of Organic Inorganic Composites，Beijing University of Chemical Technology，Beijing 100029,China; 2. The Key Laboratory of Education Ministry on Carbon Fiber and Functional Polymer，Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029,China; 3. Weihai Academy of Product Quality Standard and Metrology Inspection, Weihai 264299,China*)

ABSTRACT: The preparation of high-performance PAN based carbon fiber precursor with sodium thiocyanate (NaSCN) aqueous solution as solvent abroad was a mature spinning technology, which was still in the development stage in the domestic carbon fiber field. In this paper, rheometer and FT-IR were used to study the rheology of PAN solution in NaSCN aqueous solution with different mass fractions, and the macromolecular state of PAN was speculated. The coagulation behavior of PAN solution in NaSCN aqueous solution with different mass fractions was studied by optical microscope and XRD. It is found that with the increase of NaSCN mass fraction in aqueous solution, the viscosity of PAN solution decreases first and then increases. In 51% NaSCN solution, the PAN solution has the lowest viscosity and lowest viscous flow activation energy. PAN macromolecules exist in the most extended state, and PAN molecular chains mainly exist in trinity helix conformation with a lower energy state, which is related to the maximum content of isothiocyanate (—N=C=S) in solution, the cyano group of PAN forms a bridge structure with - N=C of isothiocyanogen. With the increase of NaSCN mass fraction in PAN solution, the diffusion rate of water in PAN solution increases, but the crystallization degree of PAN solution increases first and then decreases, and the crystallization degree of PAN in 51% NaSCN aqueous solution is more excellent, which is related to the untwisting state of PAN in this NaSCN aqueous solution, because the flow activation energy is lower, PAN solution is more prone to phase transition.

Keywords: polyacrylonitrile solution; sodium thiocyanate aqueous solution; untwisting state; coagulation; phase transformation; diffusion