

聚酰亚胺-N-甲基吡咯烷酮-水三元相行为研究

张银锋, 陈世昌, 吕汪洋, 陈文兴

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要:采用浊点滴定法研究了聚酰亚胺-N-甲基吡咯烷酮-水(PI-NMP-H₂O)三元体系浊点组成及其相分离行为。将PI-NMP-H₂O三元体系达到相分离时测得的浊点数据,用线性浊点方程进行参数回归,得到线性方程,其线性度较佳。根据线性方程推导出不同浓度的浊点组成,获得不同温度下的PI-NMP-H₂O三元相图。结果表明,三元相图中双节线的位置比较靠近PI-NMP轴,随着温度的降低,双节线趋近于PI-NMP轴。因此,纺丝液浓度越高、凝固浴温度越低,可以得到结构密实、孔洞较少、分布均匀、性能较好的PI初生纤维。

关键词:聚酰亚胺;浊点滴定;相分离;三元相图;双节线

中图分类号:TQ342.73 **文献标志码:**A **文章编号:**1009-265X(2013)02-0001-04

Study on the Phase Behavior for PI-NMP-H₂O System

ZHANG Yinfeng, CHEN Shichang, LÜ Wangyang, CHEN Wenxing

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper adopts cloud-point titration to study the phase separation behavior and cloud-point composition of the ternary system (polyimide, 1-methyl-2-pyrrolidinone and water, PI-NMP-H₂O). The linear equation is gained through parametric regression of the cloud-point data measured when PI-NMP-H₂O system reaches phase separation. The degree of linearity is relatively good with linear cloud-point equation. The PI-NMP-H₂O ternary phase diagrams at different temperatures are gained in line with the components of cloud points with different concentrations deduced by linear equation. The results show that the position of bimodal line in the ternary phase diagram is close to PI-NMP axis; with the decreasing temperature, the bimodal line approaches PI-NMP axis. Therefore, the higher concentration of the spinning solution and the lower temperature of the coagulation bath can obtain polyimide as-spun fibers with dense structure, less holes, even distribution and better performance.

Key words: polyimide; cloud-point titration; phase separation; ternary phase diagram; bimodal line

0 引言

聚酰亚胺(PI)纤维是一种具有较高强度和模量、优异的耐高低温性、耐辐射性能、良好的生物相容性、优异的介电性能、电绝缘性能和阻燃自熄性的高性能纤维,因此,PI纤维在国防工业、航空航天、

微电子、消防等领域得到了广泛的应用^[1-2]。

PI纤维原丝结构的形成及性能与聚合物-溶剂-非溶剂三元体系相分离机理有着密切的关系。在湿法纺丝中,纺丝溶液经过喷丝板进入凝固浴,由于在纤维表层和纤维内部的溶剂和非溶剂存在浓度差,因而发生纺丝液中的溶剂向凝固浴扩散和凝固浴中的沉淀剂向纺丝液扩散,即溶剂和沉淀剂发生双扩散,导致相分离,纺丝液固化成形成初生纤维。研究表明,扩散缓慢有利于提高纤维结构的均匀性,纤维的机械性能会更好^[3]。因而,研究聚合物-溶剂-沉淀剂相分离的过程对于制备高性能的聚酰亚胺纤维

收稿日期:2012-10-15

基金项目:浙江省首批重点科技创新团队(2009R50013)资助

作者简介:张银锋(1987-),男,浙江绍兴人,硕士研究生,研究方向为功能性纤维。

通信作者:陈文兴,E-mail:wxchen@zstu.edu.cn

出,随着滴定液中 NMP 体积分数的增加,所要滴加的沉淀剂的量增加,凝固值增大,滴定液中 NMP 体积分数从 70% 开始,凝固值急剧增加。这是因为随着滴定液中 NMP 体积分数的增加,滴定液中 NMP 浓度增大,而其水的含量相对减小,凝固能力变差,因而所需滴定液更多,凝固值变大。因此凝固浴中溶剂的含量越大,其凝固能力就越缓和。

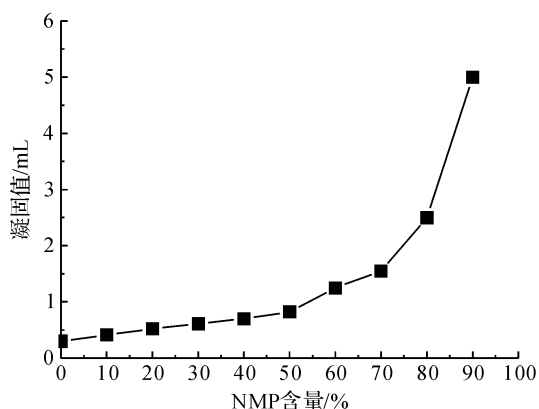


图2 滴定液的凝固值随滴定液浓度的变化(温度 10°C)

2.2 温度对滴定液的影响

为了考察温度对滴定液凝固值的影响,选择温度在 10、25、50°C 条件下不同浓度滴定剂滴定 PI 溶液。由图 3 可知,不同温度下,不同浓度滴定剂和凝固值的关系曲线变化趋势基本相同,含 NMP 体积分数从 0 到 70%,滴定剂凝固能力逐渐缓和,凝固值缓慢增加,当含 NMP 体积分数从 70% 开始,凝固值急剧增加,滴定剂的凝固能力更加缓和,随着温度的升高,溶液中固化 PI 溶液所需滴定剂的量比在低温时更多,凝固值越大。这是因为温度的升高,溶剂对聚合物的溶解性就越好,滴定剂的凝固能力减小,

所需要的滴定剂越多,因而凝固值越大。因此,凝固浴温度越高,凝固能力越缓和。

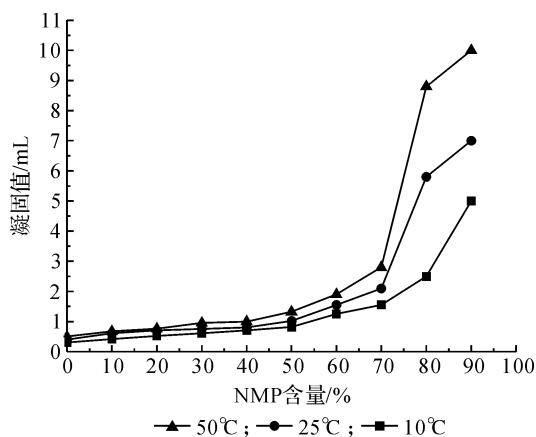


图3 不同温度对滴定液凝固值的影响

2.3 浊点线性分析

在聚合物-溶剂-非溶剂三元体系中,滴定液滴定聚合物溶液至浑浊,各浊点存在线性关系,可以通过线性方程确定不同聚合物浓度的浊点组成,因而可以完整绘制出三元相图的双节线。

Boom 等^[5]认为,当滴加沉淀剂使聚合物溶液只发生液-液相分离时,浊点线可以近似等同于双节线,从 Flory-Huggins 理论推导得出线性浊点关系 (linearized cloud-point, LCP):

$$\ln \frac{M_1}{M_3} = b \ln \frac{M_2}{M_3} + a \quad (2)$$

式中: M_i 表示组分 i 的质量分数,1 表示非溶剂,2 表示溶剂,3 表示聚合物; a, b 为常数,可以通过实验测得。

对表 1 中浊点数据组成进行 $\ln(M_{H_2O}/M_{PI})$ 与 $\ln(M_{NMP}/M_{PI})$ 线性拟合,拟合结果如表 2 所示:

表2 不同温度下 $\ln(M_{H_2O}/M_{PI})$ 与 $\ln(M_{NMP}/M_{PI})$ 线性拟合参数

10°C			25°C			50°C		
b	a	R^2	b	a	R^2	b	a	R^2
0.91	-2.167	93.4%	1.668	-5.816	99.93%	0.87	-1.875	99.94%

从表 2 不同温度下, $\ln(M_{H_2O}/M_{PI})$ 与 $\ln(M_{NMP}/M_{PI})$ 线性拟合参数中可以看出,各拟合直线线性相关系数 R^2 均大于 93%,说明其线性关系较好。

由于在纺丝原液中 PI-NMP-H₂O 三元体系仅存在液-液相分离,不存在结晶(即液-固相分离),因此,线性方程对低聚合物浓度和高聚合物浓度的相分离均适用。根据曲线拟合方程,推算出高聚合物浓度的浊点组成,绘制出 PI-NMP-H₂O 三元相图中

的浊点曲线,即三元相图的双节线。

2.4 不同温度下 PI-NMP-H₂O 三元体系相图

图 4 是温度在 10、25、50°C 条件下,PI-NMP-H₂O 三元体系相图的浊点曲线。浊点线近似于双节线,双节线将 PI-NMP-H₂O 三元体系相图分成均相和非均相两个区域。左边区域为三元体系互相混合的单相区,右边区域为聚合物发生固化的多相区。从图 4 中可以看出,三元相图中,不同温度的双节线

基本都较靠近 PI-NMP 轴,并随着温度的上升,双节线逐渐偏离 PI-NMP 轴。这是因为,水对于聚酰亚胺的凝固能力非常强,凝固浴中只要含少量水,就可以使 PI 溶液发生相分离;随着温度的升高,凝固浴的凝固能力逐渐缓和,使含相同浓度的 PI 溶液发生相分离所需要的凝固剂就越多,即需要凝固剂中相对含水量越大,而且温度的上升,使 PI 在 NMP 中溶解性逐渐变大,发生相分离时,所需要的溶剂就相对减小,因而,双节线逐渐偏移 PI-NMP 轴。

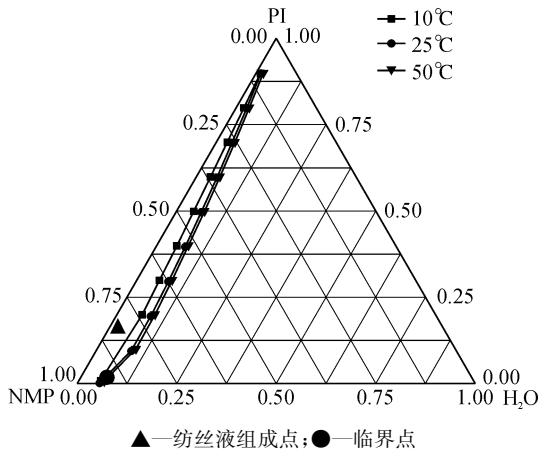


图4 不同温度时 PI-NMP-H₂O 三元体系相图

在湿法、干湿法纺丝过程中,纺丝液通过喷丝头进入凝固浴,由于凝固浴和纺丝液中溶剂和非溶剂存在浓度差,溶剂和非溶剂发生双扩散,导致相分离。初生纤维的内部结构不仅与纺丝原液体系的最初组成有关,而且依赖于相分离的途径^[6]。在纺丝过程中,由于相分离的动力学和热力学原因,不同纺丝液浓度、凝固浴浓度和凝固浴温度条件下聚合物-溶剂-非溶剂三元体系发生相分离的途径均不相同,初生纤维的形态结构也各不相同。在 PI 纺丝过程中,一般纺丝液中 PI 的浓度不宜超过 20%,纺丝液组成点一般在 PI-NMP 轴一侧并处于临界点的上方(如图 4 中三角点),因而 PI-NMP-H₂O 相分离途径是一种浓缩过程,当 PI 纺丝液进入 NMP 和水的凝固浴时,PI-NMP-H₂O 三元体系发生相分离,最终初生纤维中聚合物的含量远高于纺丝原液中聚合物的浓度。因此,在纺丝过程中,可以通过调节纺丝条件,如纺丝液浓度、凝固浴浓度、凝固浴温度等,获得内部结构密实、孔洞较小且分布均匀的初生纤维。从 PI-NMP-H₂O 三元相图可

以看出,纺丝液浓度越高,离双节线越近,相分离越迅速,初生纤维结构越好^[7];凝固浴的温度越低,双节线越趋近于 PI-NMP 轴,纺丝液固化需要的凝固剂越少,初生纤维的固含量就越高,即非溶剂和溶剂含量越少,因而可以使得初生纤维结构密实,孔洞较少,性能较好。

3 结论

a) 用浊点滴定法确定了 PI-NMP-H₂O 三元体系浊点组成。

b) 随着滴定液中溶剂含量的增加,滴定液凝固能力逐渐缓和;随着温度的升高,溶剂的溶解性能越好,滴定液的凝固能力越缓和。

c) PI-NMP-H₂O 三元体系在发生相分离时体系组成存在线性关系,根据这一线性关系可绘制 PI-NMP-H₂O 体系的双节线得到三元相图,根据三元相图可知纺丝液浓度越高、凝固浴温度的越低,可以得到结构密实、孔洞较少、分布均匀、性能较好的 PI 初生纤维。

参考文献:

- [1] 丁孟贤. 聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京:科学出版社,2006.
- [2] 张清华,陈大俊,丁孟贤. 聚酰亚胺纤维[J]. 高分子通报,2001(5):66-72.
- [3] 沈新元. 高分子材料加工原理[M]. 北京:中国纺织出版社,2009.
- [4] 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 cloud-point curve correlation[J]. J Applied Polymer Science, 1996,65(11):2331-2139.
- [5] Boom R M, Boomgaard V D, Smolders C A. Linearized cloud-point curve correlation for ternary systems consisting of one polymer, one solvent and one non-solvent[J]. Polymer,1993,34(11):2348-2356.
- [6] Ziabick J A. 纤维成形基本原理[M]. 上海:上海科学技术出版社,1993:302-331.
- [7] Bahraini S, Bajaj L P, Sen K. Effect of coagulation conditions on properties of poly(acrylonitrile) arboxylic acid) fibers [J]. J Applied Polymer Science, 2003, 89: 1825-1837.

(责任编辑:许惠儿)