

研究简报

## 用 $SbCl_3$ 使聚丙烯腈纤维稳定化的研究\*

潘 江 庆

(中国科学院化学研究所, 北京)

众所皆知, 梯型高分子是相当耐热的, 其中一大部分是耐燃的梯型高分子。制造梯型高分子的方法很多, 它可以通过小分子的有机化合物, 经缩合或用大分子中的功能基反应得到梯型高分子。聚丙烯腈 (PAN) 中有大量的腈基, 通过聚合而得到含聚氢化吡啶并经得起  $950^\circ\text{C}$  的耐热梯型高分子<sup>[1-4]</sup>。

Houtz 提出<sup>[1]</sup> PAN 经环化处理成梯型高分子, 后来得到许多人接受和支持<sup>[2-5]</sup>。并注意到, 在加热到一定的温度时, 空气中的氧、碱、 $-\text{NH}_2$ 、酚类和有机酸均能促进 PAN 的环化<sup>[2,5]</sup>、催化环化<sup>[3-5]</sup>。但大部分处理方法要求升温速度快或在较高温度下使环化和氧化反应同时进行, 放出大量的热, 会损伤处理丝的强度和结构, 故往往得不到高强的碳纤维。只有在很慢的升温速度下, 氧化 PAN 原丝, 使成为梯型高分子后, 才能在较慢的速度下碳化成碳纤维。近年来已注意到用  $\text{SnCl}_4$ -DMF 络合体系对 PAN 纤维有较好的催化作用<sup>[6,7,10]</sup>, 可快速生产高强度的碳纤维<sup>[6,7]</sup>或半导纤维<sup>[10]</sup>。我们最近用试剂级的  $\text{SbCl}_3$ -二苯醚体系, 能快速地催化 PAN 纤维的腈基聚合, 得到耐燃、耐热的梯型化的聚丙烯腈纤维。这种方法催化处理的 PAN 纤维, 由于其结构相当稳定, 故可在氩气中以  $240^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速度快速生产碳纤维(空气氧化法碳化升温一般在  $0.5-1^\circ\text{C}/\text{min}$ )。

本文所用  $\text{SbCl}_3$  为北京试剂厂产品, AR 级, 未经纯化直接和二苯醚 (CP 级) 同时应用; PAN 纤维是吉林化工设计院硝酸一步法的长丝<sup>[10]</sup>, 纤度 1.7 袋。用图 1 装置: 把 PAN 纤维浸泡入一定的  $\text{SbCl}_3$ -二苯醚溶剂中, 通氩气保护, 以 60—200g 张力于一定温度下进行催化, 处理后把纤维用氯仿抽提 12h, 以除去  $\text{SbCl}_3$  和二苯醚, 然后进行耐燃、耐热性能的测定。耐燃性测定用火柴点燃晾干的处理纤维方法来进行, 结果见表 1。

从表 1 可知, 经  $244^\circ\text{C}$ , 1% 的  $\text{SbCl}_3$ -二苯醚体系处理 20min 后, PAN 已成为耐燃纤维, 而到 50—60min, 纤维已相当稳定, 即使在火柴点燃温度下, 把处理丝烧至赤热, 也能保持纤维形状, 点燃后仍有一定的强度。而用空气  $244^\circ\text{C}$  氧化使 PAN 稳定化, 虽 20min 氧化, 纤维仍为棕黄色, 可燃烧, 有明火。而在氩气保护下,  $244^\circ\text{C}$  即处理 1h

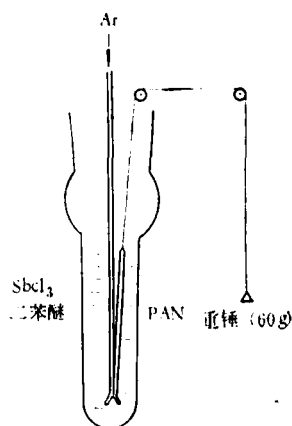


图 1  $\text{SbCl}_3$  催化装置

\* 占国春同志参加部分工作。  
本文于 1985 年 2 月 13 日收到

表 1 不同处理时间对 PAN 纤维耐燃性的影响\*

处理时间 (min)	0	10	20	30	40	50	60	120	180
纤维外观	白	部分棕黑	乌黑	乌黑	乌黑	乌黑	乌黑	乌黑	乌黑
耐 燃 性	易燃 有明火 成灰烬	可燃 有明火 烧焦	不燃 无明火 少量收缩 成纤状	不燃 无明火 少量收缩 成纤状	不燃 无明火 不收缩 成纤状 有强度	不燃 无明火 不收缩 成纤状 有强度	不燃 无明火 不收缩 成纤状 有较好强度	不燃 无明火 不收缩 成纤状 有较好强度	不燃 无明火 不收缩 成纤状 有较好强度

\* 处理条件:  $\text{SbCl}_3$ , 1% (二苯醚中),  $244^\circ\text{C}$ .

(在二苯醚或纯氩气中)处理纤维为棕黄色,仍可以燃烧并有明火。由此可见,  $\text{SbCl}_3$ -二苯醚体系,在本文处理条件下,有明显的催化作用,从而使本方法处理的 PAN 纤维更耐燃、更稳定。

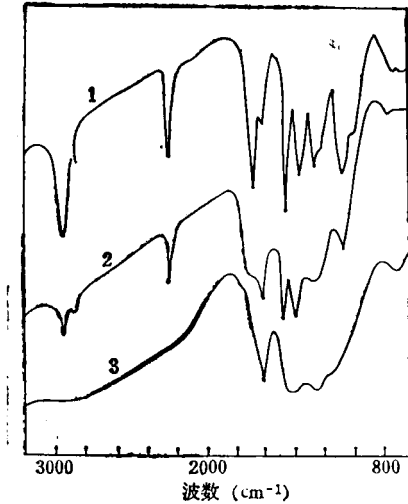


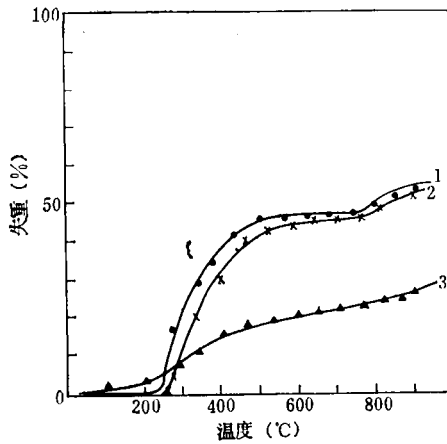
图 2  $\text{SbCl}_3$  处理 PAN 纤维的 IR 谱  
1%  $\text{SbCl}_3$ ,  $244^\circ\text{C}$ , 20min.

1) PAN 原丝; 2) 空气氧化; 3)  $\text{SbCl}_3$  1%.

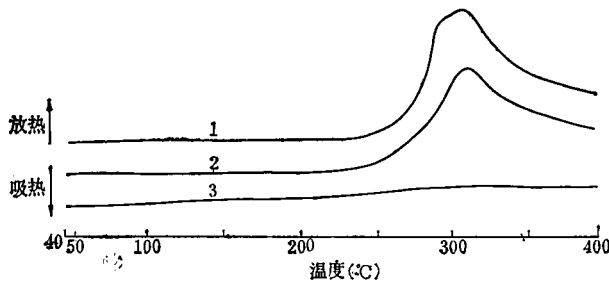
和温度( $170-260^\circ\text{C}$ )对 PAN 纤维的影响。结果发现:当浓度  $<0.1\%$ , 没得到不燃的 PAN 纤维,只有当浓度  $>0.5\%$  时,才能得到不燃的,火柴点燃后有一定强度的 PAN 纤维( $244^\circ\text{C}$ , 1h)。在  $170^\circ\text{C}$  处理时,得到金黄色可燃的 PAN 纤维。当温度大于  $220^\circ\text{C}$  时,得到不燃的 PAN 纤维,但点燃后无强度。 $230^\circ\text{C}$  以上处理时,得到不燃的,燃后有较好强度的 PAN 纤维 ( $\text{SbCl}_3$  1%, 反应 1 h),本文以  $244^\circ\text{C}$  较为合适,它可以较快催化环化,又可以避免由于温度过高 ( $250$ 、 $260^\circ\text{C}$ ) 使体系挥发损失。业已证明,  $244^\circ\text{C}/18\text{min}$  处理工艺条件可用于连续生产碳纤维。关于本催化体系连续生产碳纤维将在另文报道。图 3 是本体体系处理 PAN 纤维热失重曲线 (TGA) 从图可知,经  $\text{SbCl}_3$  体系催化处理后的 PAN 纤维比原丝和空气处理更加耐热。图 4 处理后 PAN 纤维的差热分析图 (DTA),从图可知,经  $\text{SbCl}_3$  处理后, PAN 纤维中几乎无  $-\text{C}\equiv\text{N}$  的环化放热峰。因而证明了用  $\text{SbCl}_3$  处理的 PAN 纤维中的腈基绝大部分已参加了形成梯型高分子的环化反应,这和 IR, 耐热性的结果一致。

图 2 是  $\text{SbCl}_3$  催化处理 PAN 纤维的红外光谱。从图可知,经  $244^\circ\text{C}/20\text{min}$  催化处理后, PAN 中的腈基 ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $2237\text{cm}^{-1}$ ) 已几乎消失,而出现一个属于  $-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-$  共轭体系新的吸收峰 ( $1590\text{cm}^{-1}$ ),证明是 PAN 中的腈基环化所致。在同样条件下 ( $244^\circ\text{C}/20\text{min}$ ) 空气处理,则仍有大量的腈基。这说明  $\text{SbCl}_3$ -二苯醚体系比空气更有效地使催化 PAN 环化 (时间更短),得到稳定的梯型高分子,这和耐燃性评价的结果相一致。

此外,我们研究了  $\text{SbCl}_3$  的浓度 ( $0.01-2\%$ )

图3  $SbCl_3$  处理 PAN 纤维热失重曲线

—1— PAN 原丝; —2—空气 244°C/20min; —3— $SbCl_3$ -二苯醚, 244°C/20min.

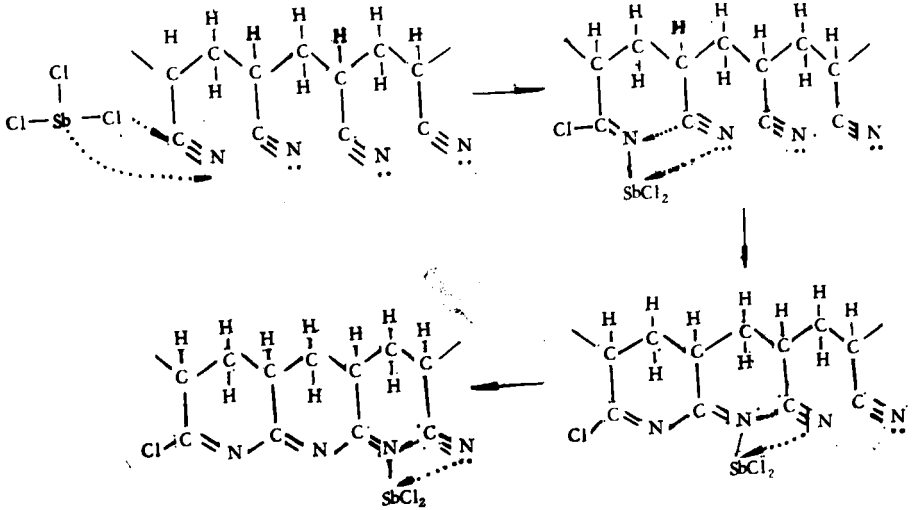
图4  $SbCl_3$  处理 PAN 纤维的 DTA 图

—1—PAN 原丝; —2—空气, 244°C/20min; —3— $SbCl_3$ -二苯醚, 244°C/20min.

用  $SbCl_3$  处理后 PAN 纤维的耐热性除可用 TGA 和 DTA 的测定直接证明外, 还可以用处理后的 PAN 纤维经得起高温(1100°C)快速碳化证实. 我们曾把 244°C/18 min 处理的 PAN 纤维, 以 240°C/min 的升温速率直接、快速碳化, 可得到抗张强度 20,000 kg/cm<sup>2</sup> 以上的碳纤维, 在同样条件下, 空气氧化法处理的 PAN 纤维则得不到完整的碳纤维(快速碳化中断掉), 用同样的升温速度加热 PAN 原丝则立即熔化.  $SbCl_3$  催化处理的 PAN 纤维, 还可以在酒精灯火焰上短时间加热(如 1 min)而得到导电的 PAN 纤维(每厘米 1 欧姆的电阻), 或在空气中 350°C 较长时间加热(8h) 仍不改变纤维形状并保留一定的强度. 由此可见, 用  $SbCl_3$  催化处理的 PAN 纤维是相当耐热的, 其主要原因可能和 PAN 的催化理化梯型高分子有关.

基于处理纤维中的腈基消失并转化为一 C=N—C=N—共轭体系(图 2)和腈基环化放热峰消失(图 4)事实, 证实  $SbCl_3$  可使 PAN 环化. 元素分析表明处理丝中含有 8.5% 的氯, 发射光谱证明, 处理丝含有相当量的 Sb, 这种杂质氯不能在高温中(320°C)完全除去( $SbCl_3$ , 80°C 完全挥发), 也不能用丙酮长时间(一星期)抽提或高温回流除去( $SbCl_3$  易溶于丙酮). 在同样条件下, 在低温(50°C 以下)用  $SbCl_3$ -二苯醚体系浸泡的 PAN 纤维测定表明它不含  $SbCl_3$ . 因此, 用 244°C/20 min 处理 PAN 纤维中所含的

$\text{SbCl}_3$ ，显然不是吸附所致，而是经过某种化学反应而结合上去的。考虑到  $\text{SbCl}_3$  是 Lewis 酸， $\text{Sb}^{+++}$  有空轨道，而 PAN 中的一  $\text{N}\equiv\text{N}$  基上氮原子中有未配的电子对，故可以形成二者间的络合物，从而按文献相似的机理<sup>[9]</sup>使 PAN 的腈基按“拉锁”理化机理，形达聚氢化吡啶型的梯型高分子。



本机理的提出可较好地解释 PAN 的 IR 谱 DTA 和耐燃性，耐热性。也能较好地解释处理 PAN 纤维中含有 Sb 和 Cl。最近我们用电子能谱 (ESCA) 研究表明，经  $244^\circ\text{C}/1\text{h}$  催化处理 PAN 中， $\text{SbCl}_3$  的 Sb 原子的结合能减少了近  $2\text{eV}$ ，证明  $\text{SbCl}_3$  使 PAN 环化，很可能是通过上述络合“拉锁”机理进行的，关于 ESCA 研究腈基聚合将在另文报道。

致谢 本所王邦宁、夏永侠、刘世宏同志为本工作提供 TGA、DTA 和 ESCA 测定的帮助，深表谢忱。

### 参 考 文 献

- [1] Houtz, R. C., *Text. Res. J.*, 1950, 20, 786.
- [2] Grassie, N. and Mcguchan, R., *Eur. Polym. J.*, 1972, 8, 257.
- [3] 赵根祥, 陈邦杰, 高分子通讯, 1984, (1), 45.
- [4] Manocha, L. M. and Bahl, O. P., *Fibre Sci. and Tech.*, 1980, 13, 199.
- [5] Grassie, N. and Mcneill, I. C., *J. Polym. Sci. Chem.*, 1959, 39, 211.
- [6] Stuetz, D. E., BP., 1264024, 1264026, 1264027.
- [7] Stuetz, D. E., *Ger. Offen*, 1965554.
- [8] Coleman, M. M. and Sivy, G. F., *Carbon*, 1981, 19, 123.
- [9] Freireich, S., Gertner, D. and Zilkha, A., *J. Polym. Sci. Chem.*, 1972, 10, 3109.
- [10] 王德禧、崔大源、罗伯良、王秀岗、吴人洁, 高分子通讯, 1984, (1), 1.

## STUDY ON THE STABILIZATION OF POLYACRYLONITRILE FIBER CATALYZED BY $\text{SbCl}_3$

PAN Jiangqing

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

### ABSTRACT

A method of preparing heat stable and fire retarding polyacrylonitrile (PAN) using  $\text{SbCl}_3$ -diphenyl ether as catalytic system was reported. Based on the experimental results of IR., elemental analysis, DTA., An unzipping cyclization mechanism of PAN was proposed. By this method heat stable fire retarding PANF as well as semiconductive and conductive fiber can be prepared. Furthermore, the PANF treated by this method is so stable that good quality carbon fiber and conductive fiber can be rapidly produced in argon or in air.