



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011039. X

[43] 公开日 2005 年 3 月 23 日

[11] 公开号 CN 1598090A

[22] 申请日 2004.8.16

[21] 申请号 200410011039. X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 李悦生 张贵宝 王玉军 刘靖宇

权利要求书 1 页 说明书 5 页

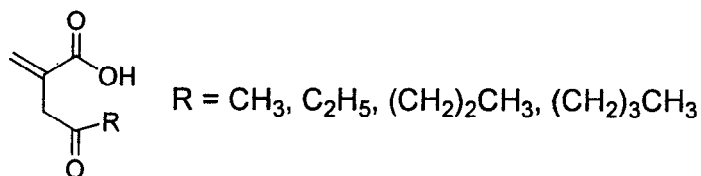
[54] 发明名称 一种碳纤维纺丝液的制备方法

[57] 摘要

一种碳纤维纺丝液的制备方法，是由丙烯腈、衣康酸和 β -衣康酸酯的二甲基亚砷溶液，以偶氮二异丁腈为引发剂共聚合制备纺丝液。所用 β -衣康酸酯，包括 β -衣康酸甲酯、 β -衣康酸乙酯、 β -衣康酸丙酯和 β -衣康酸丁酯。合成丙烯腈共聚物的单体投料重量百分比为：丙烯腈 96-99%，衣康酸和 β -衣康酸酯总量 1-4%，偶氮二异丁腈的用量为单体重量的 0.25-0.75%，在 50-70℃ 聚合反应 6-36 小时，脱除残留单体和气泡后，制得纺丝液。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种碳纤维纺丝液的制备方法，是由丙烯腈、衣康酸和 β -衣康酸酯的二甲基亚砷溶液，以偶氮二异丁腈为引发剂，于50-70°C反应6-36小时，制得纺丝液；其中双官能团单体 β -衣康酸酯的结构式如下所示



按重量百分比计，丙烯腈为 96-99%，衣康酸和 β -衣康酸酯总量 1-4%，偶氮二异丁腈为单体总重量的 0.25-0.75%，单体总浓度为 15-25%。

2. 按照权利要求1所述的制备方法，其特征在于， β -衣康酸酯包括 β -衣康酸甲酯、 β -衣康酸乙酯、 β -衣康酸丙酯和 β -衣康酸丁酯。

3. 按照权利要求1所述的制备方法，其特征在于，制得的纺丝液还经过脱除残留单体和气泡处理。

一种碳纤维纺丝液的制备方法

技术领域

本发明涉及一种碳纤维纺丝液的制备方法。

背景技术

碳纤维具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗蠕变等特征，属于典型的高性能纤维，已广泛应用于军民各个领域。聚丙烯腈基碳纤维兼具很好的机械性能和低成本两大优点，是近年来碳纤维领域研究的热点。制约聚丙烯腈基碳纤维发展的关键在于聚丙烯腈原丝的质量，而影响原丝质量的最根本原因就是纺丝液的综合性能，只有性能优异的纺丝液才能制备出高性能的聚丙烯腈原丝，进而得到高强度碳纤维。

丙烯腈均聚物溶解性不好，可纺性较差，并且预氧化时起峰温度高，放热集中。丙烯腈均聚物环化过程是自由基机理，这样导致环化太快，给碳纤维造成缺陷。为了提高可纺性，通常加入不饱和羧酸酯共聚单体，例如：甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯等；为了降低环化温度，通常加入丙烯酰胺、衣康酸和丙烯酸等不饱和羧酸和酰胺类共聚单体。下面是常用单体与丙烯腈的竞聚率，丙烯腈(AN)/甲基丙烯酸(MAA): $r(\text{AN})=0.25$, $r(\text{MAA})=0.75$ ；丙烯腈/丙烯酸(AA): $r(\text{AN})=1.71$, $r(\text{AA})=0.54$ ；丙烯腈/衣康酸(IA): $r(\text{AN})=0.865$, $r(\text{IA})=0.568$ ；丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯(MMA): $r(\text{AN})=0.41$, $r(\text{MMA})=1.30$ ；丙烯腈/甲基丙烯酸乙酯(EMA): $r(\text{AN})=0.35$, $r(\text{EMA})=1.35$ ；丙烯腈/丙烯酸甲酯(MA): $r(\text{AN})=0.76$, $r(\text{MA})=1.33$ ；丙烯腈/丙烯酸丁酯(BA): $r(\text{AN})=0.71$, $r(\text{BA})=1.17$ ；丙烯腈/丙烯酰胺(AM): $r(\text{AN})=1.90$, $r(\text{AM})=0.21$ 。这些数据说明，在用于制备聚丙烯腈基碳纤维纺丝液常用共聚单体中，只有衣康酸的竞聚率与丙烯腈相近，而酯类单体与丙烯腈的竞聚率均相差较大。较大的共聚活性差异导致了共聚单体结构单元在丙烯腈共聚物分子链中的不均匀性分布，这可能是不易制备出高性能碳纤维原丝液的主要原因之一。

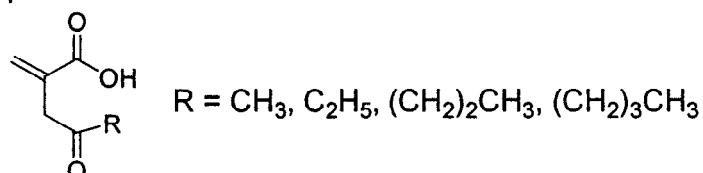
2002年，中国科学院山西煤炭化学研究所公开了三项中国发明专利(申请号：02130021.6, 02130023.2, 02130024.0)，他们先合成丙烯腈均聚物，然后向反应液中通入氨气，在80-100°C下反应2小时，使部分官能团转化为羧基和酰胺基，间接地合成三元共聚物。这种方法可有效地改善聚丙烯腈的可纺性。然而，氨气与聚丙烯腈粘稠液的反应是一个复杂的多相反应，传质困难，反应不易控制，重现性较差。

发明内容

本发明的目的是提供一种碳纤维纺丝液的制备方法。

为实现上述目的，本发明以二甲基亚砜为溶剂，偶氮二异丁腈为引发剂，丙烯腈、衣康酸和 β -衣康酸酯溶液共聚合制备纺丝液。由于双官能团单体 β -衣康酸酯同时兼有羧基和酯基，可大大降低与丙烯腈共聚的单体的用量，最终导致碳纤维性能的提高。所用 β -衣康酸酯，包括 β -衣康酸甲酯、 β -衣康酸乙酯、 β -衣康酸丙酯和 β -衣康酸丁酯。其中投料重量百分比为：丙烯腈96-99%，衣康酸和 β -衣康酸酯总量1-4%，偶氮二异丁腈的用量为单体重量的0.25-0.75%，单体总浓度为15-25%，在50-70°C聚合反应6-36小时，脱除残留单体和气泡后，制得纺丝液。

本发明采用的 β -衣康酸酯，其结构式如下所示，



本发明的共聚单体 β -衣康酸酯，同时含有羧基和酯基双官能团，且共聚活性与丙烯腈相近。

本发明研究了各种 β -衣康酸酯与丙烯腈的竞聚率。以二甲基亚砜为溶剂、偶氮二异丁腈为引发剂，60°C下进行共聚合反应，测得各单体的竞聚率如下。丙烯腈/ β -衣康酸甲酯(β -MMI): $r(\text{AN})=1.01$, $r(\beta\text{-MMI})=0.97$; 丙烯腈/ β -衣康酸乙酯(β -MEI): $r(\text{AN})=0.98$, $r(\beta\text{-MEI})=0.94$; 丙烯腈/ β -衣康酸丁酯(β -MBI): $r(\text{AN})=0.94$, $r(\beta\text{-MBI})=0.91$ 。这些结果表明， β -衣康酸酯的共聚活性与丙烯腈相近。另外， β -衣康酸酯同时含有羧基和酯基，既可改善聚丙烯腈树脂的可纺

性也能调控碳纤维原丝的氧化-碳化过程。

具体实施方式

现通过下述实施例对本发明作进一步的描述。需要说明的是，这些实施例只是用来作进一步说明，而不是限制本发明的保护范围。

实施例1

按800:194:4:2:1的重量比称取二甲基亚砷、丙烯腈、衣康酸、 β -衣康酸甲酯、偶氮二异丁腈，在常温和氮气氛下混合，60°C聚合反应 24小时，真空脱除残余单体和气泡，得纺丝液。纺丝液的落球粘度为80 Pa·s,共聚物重均分子量为22.8万，分子量分布指数为2.92。在标准条件下进行纺丝和预氧化碳化，得原丝强度为6.66g/d，碳纤维强度为4.12 GPa。

实施例2

用 β -衣康酸乙酯替代实施例1中的 β -衣康酸甲酯,投料配比和实施操作同实施例1。纺丝液的落球粘度为78 Pa·s,共聚物重均分子量为22.3万，分子量分布指数为2.85。在标准条件下进行纺丝和预氧化碳化，得原丝强度为6.58g/d，碳纤维强度为4.36 GPa。

实施例3

用 β -衣康酸丙酯替代实施例1中的 β -衣康酸甲酯,投料配比和实施操作同实施例1。纺丝液的落球粘度为75 Pa·s,共聚物重均分子量为22.0万，分子量分布指数为2.82。在标准条件下进行纺丝和预氧化碳化，得原丝强度为6.13g/d，碳纤维强度为4.22 GPa。

实施例4

用 β -衣康酸丁酯替代实施例1中的 β -衣康酸甲酯,投料配比和实施操作同实施例1。纺丝液的落球粘度为73 Pa·s,共聚物重均分子量为19.8万，分子量分布指数为2.88。在标准条件下进行纺丝和预氧化碳化，得原丝强度为6.52g/d，碳纤维强度为4.28 GPa。

对比实施例1

用丙烯酸甲酯替代实施例1中的 β -衣康酸甲酯,投料配比和实施操作同实施例1。纺丝液的落球粘度为98.4 Pa·s,共聚物重均分子量为19.3万，分子量分

布指数为3.26。在标准条件下进行纺丝和预氧化碳化，得原丝强度为6.48g/d，碳纤维强度为3.66 GPa。

对比实施例2

用丙烯酸乙酯替代实施例1中的 β -衣康酸甲酯,投料配比和实施操作同实施例1。纺丝液的落球粘度为93.4 Pa·s, 共聚物重均分子量为18.6万, 分子量分布指数为3.42。在标准条件下进行纺丝和预氧化碳化, 得原丝强度为5.98g/d, 碳纤维强度为3.34 GPa。

实施例5

按1200:389:8:3:2的重量比称取二甲基亚砷、丙烯腈、衣康酸、 β -衣康酸乙酯、偶氮二异丁腈, 在常温和氮气氛下混合, 65°C聚合反应 24小时, 真空脱除残余单体和气泡, 得纺丝液。共聚物重均分子量为24.7万, 分子量分布指数为3.08。在标准条件下进行纺丝和预氧化碳化, 得原丝强度为6.93g/d, 碳纤维强度为4.12 GPa。

实施例6

按1200:392:4:4:3的重量比称取二甲基亚砷、丙烯腈、衣康酸、 β -衣康酸甲酯、偶氮二异丁腈, 在常温和氮气氛下混合, 65°C聚合反应 24小时, 真空脱除残余单体和气泡, 得纺丝液。共聚物重均分子量为21.8万, 分子量分布指数为2.92。在标准条件下进行纺丝和预氧化碳化, 得原丝强度为6.41g/d, 碳纤维强度为3.97 GPa。

实施例7

按2600:790:8:2:2的重量比称取二甲基亚砷、丙烯腈、衣康酸、 β -衣康酸丁酯、偶氮二异丁腈, 在常温和氮气氛下混合, 50°C聚合反应 36小时, 真空脱除残余单体和气泡, 得纺丝液。共聚物重均分子量为23.0万, 分子量分布指数为2.98。在标准条件下进行纺丝和预氧化碳化, 得原丝强度为6.76g/d, 碳纤维强度为4.41 GPa。

实施例8

按2600:792:3:5:2的重量比称取二甲基亚砷、丙烯腈、衣康酸、 β -衣康酸丁酯、偶氮二异丁腈, 在常温和氮气氛下混合, 70°C聚合反应 6小时, 真空

脱除残余单体和气泡，得纺丝液。共聚物重均分子量为21.4万，分子量分布指数为2.78。在标准条件下进行纺丝和预氧化碳化，得原丝强度为6.36g/d，碳纤维强度为4.11 GPa。

实施例9

按5100:864:18:18:3的重量比称取二甲基亚砜、丙烯腈、衣康酸、 β -衣康酸丙酯、偶氮二异丁腈，在常温和氮气氛下混合，55°C聚合反应 36小时，真空脱除残余单体和气泡，得纺丝液。共聚物重均分子量为13.2万，分子量分布指数为3.12。在标准条件下进行纺丝和预氧化碳化，得原丝强度为5.97g/d，碳纤维强度为3.86 GPa。