



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016572. X

[43] 公开日 2005 年 8 月 24 日

[11] 公开号 CN 1657666A

[22] 申请日 2005. 2. 7

[21] 申请号 200510016572. 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

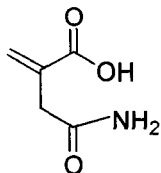
权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 一种新型高性能聚丙烯腈基碳纤维
纺丝液及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种新型高性能碳纤维纺丝液及其制备方法。本发明以二甲基亚砜为溶剂，偶氮二异丁腈为引发剂，以丙烯腈、衣康酸和 β -衣康酸酰胺为共聚物的单体，其中丙烯腈：衣康酸和 β -衣康酸酰胺的重量百分比为 96-99：1-4，单体占溶液总浓度的 15-25%，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。本发明具有官能团在大分子链上分布均匀，合成工艺简单，反应条件容易控制，可纺性好，所制原丝及碳纤维强度高、在干喷湿纺工艺下可得圆形截面原丝等优点。

1、一种新型高性能聚丙烯腈基碳纤维纺丝液，其特征在于共聚单体β-衣康酰胺，具有如下化学结构：



2、一种制备如权利要求1所述的新型高性能聚丙烯腈基碳纤维纺丝液的方法，其特征在于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-衣康酸酰胺为共聚物的单体，其中丙烯腈：衣康酸和β-衣康酸酰胺的重量百分比为96-99：1-4，单体占溶液总浓度的15-25%，偶氮二异丁腈的用量为单体重量的0.25-0.75%，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。

一种新型高性能聚丙烯腈基碳纤维纺丝液及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种新型高性能聚丙烯腈基碳纤维纺丝液及其制备方法。

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。聚丙烯腈基碳纤维在复合材料方面的应用也在加强，同时，对碳纤维截面的形状要求也提出新要求。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。为了提高可纺性和降低环化温度，通常加入甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酰胺、衣康酸和丙烯酸等不饱和羧酸、羧酸酯和酰胺类共聚单体。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, 而酯类单体或丙烯酰胺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。

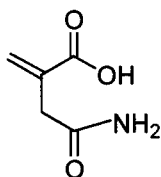
2002年, 中国科学院山西煤炭化学研究所公开了三项中国发明专利(申请号: 02130021.6, 02130023.2, 02130024.0), 他们先合成丙烯腈均聚物, 然后向反应液中通入氨气, 在80-100°C下反应2小时, 使部分官能团转化为羧基和酰胺基, 间接地合成三元共聚物。这种方法可有效地改善聚丙烯腈的可纺性。然而, 氨气与聚丙烯腈粘稠液的反应是一个复杂的多相反应, 传质困难, 反应不易控制, 重现性较差。

目前, 国内在碳纤维用聚丙烯腈纺丝方面的成功技术是一步法溶液聚合, 然后干喷湿纺得到高质量的原丝。由于纺丝凝固液为二甲亚砜和水的混和液, 该体系与丙烯腈聚合物特性相差较大, 进而影响接触凝固时的接触角, 最终导致原丝截面纺锤化。改进截面形状是保证碳纤维综合指标稳定的首要条件。只有在截面形状改进的基础上提高碳纤维强度才有真正的应用价值。有关改进截面形状的研究, 有人通过凝固液加酸碱调节剂这种方法同样也是不稳定的。

本发明的目的是提供一种新型高性能聚丙烯腈基碳纤维纺丝液；

本发明的另一目的是提供一种新型高性能聚丙烯腈基碳纤维纺丝液的制备方法。

本发明制备的聚丙烯腈纺丝液使用同时含有羧基和酰胺基双官能团，且共聚活性与丙烯腈相近的共聚单体 β -衣康酰胺，其化学结构式如下：



β -衣康酸酰胺的共聚活性与丙烯腈相近；共聚结构单元在分子链上分布均匀，分子量分布较窄，另外， β -衣康酸酰胺同时含有羧基和酰胺基，可大大降低与丙烯腈共聚的单体的用量，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；最重要一面， β -衣康酸酰胺的加入使碳纤维原丝截面在干喷湿纺工艺下做成了标准圆形，用少量共聚单体就能大大改善原丝及碳纤维截面形状。

本发明以二甲基亚砷为溶剂，偶氮二异丁腈为引发剂，以丙烯腈、衣康酸和 β -衣康酸酰胺为共聚物的单体，其中丙烯腈：衣康酸和 β -衣康酸酰胺的重量百分比为96-99：1-4，单体占溶液总浓度的15-25%，偶氮二异丁腈的用量为单体重量的0.25-0.75%，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。

本发明具有官能团在大分子链上分布均匀，合成工艺简单，反应条件容易控制，可纺性好，所制原丝及碳纤维强度高、在干喷湿纺工艺下可得圆形截面原丝等优点。

具体实施方式

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 -衣康酸酰胺、偶氮二异丁腈，在常温和氮气气氛下混合，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65Pa·s,共聚物重均分子量为19.6万，分子量分布指数为2.98。在标准条件下进行干喷湿纺和预氧化碳化,得圆形截面原丝，其强度为6.68g/d，碳纤维强度为4.41 GPa。

对比实施例1

用丙烯酰胺替代实施例1中的 β -衣康酸酰胺,投料配比和实施操作同实施例1。纺丝液的落球粘度为80.4 Pa·s, 共聚物重均分子量为21.6万，分子量分布指数为3.19。在标准条件下进行干喷湿纺和预氧化碳化,得原丝强度为5.86g/d，碳纤维强度为3.48 GPa。

对比实施例2

用丙烯酸甲酯替代实施例1中的 β -衣康酸酰胺,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。在标准条件下进行干喷湿纺和预氧化碳化,得长肾形截面原丝，其强度为6.48g/d，碳纤维强度为3.66 GPa。

实施例2

按1200:389:8:3:2的重量比称取二甲基亚砷、丙烯腈、衣康酸、 β -衣康酸酰胺、偶氮二异丁腈，在常温和氮气气氛下混合，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21.6万，分子量分布指数为3.10。在标准条件下进行干喷湿纺和预氧化碳化,得圆形截面原丝，其强度为6.93g/d，碳纤维强度为4.16 GPa。

实施例3

按1200:392:4:4:3的重量比称取二甲基亚砜、丙烯腈、衣康酸、 β -衣康酸酰胺、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20.6万，分子量分布指数为2.98。在标准条件下进行干喷湿纺和预氧化碳化,得圆形截面原丝，其强度为6.38g/d，碳纤维强度为3.98 GPa。

实施例4

按2600:790:8:2:2的重量比称取二甲基亚砜、丙烯腈、衣康酸、 β -衣康酸酰胺、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22.4万，分子量分布指数为2.94。在标准条件下进行干喷湿纺和预氧化碳化,得圆形截面原丝，其强度为6.68g/d，碳纤维强度为4.58 GPa。

实施例5

按2600:792:3:5:2的重量比称取二甲基亚砜、丙烯腈、衣康酸、 β -衣康酸酰胺、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。在标准条件下进行干喷湿纺和预氧化碳化,得圆形截面原丝，其强度为6.58g/d，碳纤维强度为4.22 GPa。

实施例6

按5100:864:18:18:3的重量比称取二甲基亚砜、丙烯腈、衣康酸、 β -衣康酸酰胺、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14.1万，分子

量分布指数为3.22。在标准条件下进行干喷湿纺和预氧化碳化,得圆形截面原丝,其强度为5.94g/d,碳纤维强度为3.68 GPa。