

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710056083.6

[51] Int. Cl.

D01F 6/38 (2006.01)

C08F 220/44 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 4/04 (2006.01)

[43] 公开日 2008年3月19日

[11] 公开号 CN 101144203A

[22] 申请日 2007.9.18

[21] 申请号 200710056083.6

[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 李百祥 张贵宝 刘晓辉
白云刚

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

一种制备高分子量、窄分子量分布的丙烯腈共聚物纺丝液的方法

[57] 摘要

本发明在二甲基亚砷溶液中，用偶氮二异庚腈引发丙烯腈与共聚单体的共聚合反应，并可用少量丙烯醇调节丙烯腈共聚物的分子量，在 30 ~ 45℃ 的条件下，合成具有高分子量、窄分子量分布的丙烯腈共聚物。本发明的特点在于采用传统的自由基聚合方法，以偶氮二异庚腈为引发剂，用丙烯醇调节共聚物的分子量，合成分子量在 10 ~ 90 万之间可调控，分子量分布指数小于 2.3 的丙烯腈共聚物，这种丙烯腈共聚物溶液可用作制备高性能碳纤维的纺丝液。

1. 一种合成高分子量、窄分子量分布的丙烯腈共聚物纺丝液的方法，其特征在于，步骤和条件如下：将溶剂二甲基亚砜、主单体、共聚单体1、共聚单体2、自由基引发剂、链转移剂，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中，混合物在氮气保护下，于30~45℃恒温反应6~48小时，然后脱除残余单体和气泡，得到高分子量、窄分子量分布的丙烯腈共聚物纺丝液。

2. 如权利1所述的一种合成高分子量、窄分子量分布的丙烯腈共聚物纺丝液的方法，其特征在于，所述的自由基引发剂为偶氮二异庚腈，所述的链转移剂为丙烯醇，所述的单体分为主单体和共聚单体，其中主单体为丙烯腈；共聚单体包括共聚单体1和共聚单体2两种，共聚单体1为丙烯酸酯；共聚单体2为衣康酸、丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的混合物；所述的丙烯酸酯为：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯或丙烯酸异丁酯。

3. 如权利1所述的一种合成高分子量、窄分子量分布的丙烯腈共聚物纺丝液的方法，其特征在于，所述的原料质量百分比配比为：主单体占单体总质量的90~99.5%，共聚单体总质量占单体总质量的0.5~10%，其中共聚单体1占共聚单体总质量的10~90%，自由基引发剂为单体总质量的0.2~1.0%，链转移剂为单体总质量的0~3.0%，单体总浓度为15~25%。

一种制备高分子量、窄分子量分布的丙烯腈共聚物纺丝液的方法

所属领域

本发明涉及一种制备高分子量、窄分子量分布的丙烯腈共聚物纺丝液的方法。

背景技术

碳纤维具有高比强度、高比模量、耐热、耐腐蚀、耐疲劳、抗蠕变等特性，是一种高性能纤维材料，已广泛应用于航空航天、国防建设、体育休闲用品、医疗器械和建筑等行业。聚丙烯腈基碳纤维具有突出的力学性能，是近年来碳纤维研究的热点。制约聚丙烯腈基碳纤维发展的关键是聚丙烯腈原丝的质量，而要获得优质聚丙烯腈原丝必须从合成高品质丙烯腈共聚物纺丝液和优化纺丝工艺两方面着手，只有性能优异的丙烯腈共聚物纺丝液才能纺制出优质聚丙烯腈原丝，从而制备出高性能的聚丙烯腈基碳纤维。理论分析和实验研究表明，理想的丙烯腈共聚物应具有适当高分子量和窄分子量分布、适中的表观粘度、无支化和交联等不良结构。

人们通常以偶氮二异丁腈为引发剂，在 60~70℃ 的条件下，用二甲基亚砷溶液自由基共聚合的方法制备高性能碳纤维用丙烯腈共聚物纺丝液，所得丙烯腈共聚物的分子量不高，多在 20 万左右，而分子量分布较宽，分子量分布指数为 3.0~3.5 (*Carbon, 2003, 41, 2805~2812*)。如果反应条件控制不当，由于少量氧化等副反应、支化和交联等不良结构的产生，产品还会发黄，甚至还会产生微凝胶，对后续的纺丝不利。

用偶氮二异庚腈引发丙烯腈的自由基聚合反应，可有效避免氧化等副反应、支化和交联等不良结构的产生。有研究表明 (*European Polymer Journal, 1999, 35, 647~653*): 通过采用偶氮二异庚腈为引发剂，在 30℃ 的条件下，用二甲基亚砷溶液自由基聚合的方法，合成重

均分子量大于 85 万，分子量分布指数为 1.89 的丙烯腈均聚物。但是由于合成的丙烯腈均聚物的分子量太大，且单体转化率低，不能用来作为聚丙烯腈基碳纤维的纺丝液。用以十二烷基硫醇为主的硫醇类或异丙醇等作为自由基聚合的链转移剂，可有效调节丙烯腈共聚物的分子量，但会降低单体的转化率。另外，硫醇强烈的刺激性气味及很强的毒性均是制约工业生产的不利因素，而异丙醇虽然没有刺鼻的气味，毒性较小，但是其调节能力不高。中国专利 94194602.9 和 01140852.9 报道，烯丙基化合物可调控自由基聚合反应、降低聚合物的分子量，但是这类烯丙基化合物结构复杂、合成困难，不适合作为丙烯腈基碳纤维纺丝液的分子量调节剂。

发明内容

本发明的目的是提供一种制备高分子量、窄分子量分布的丙烯腈共聚物纺丝液的方法。

该种高分子量、窄分子量分布的丙烯腈共聚物纺丝液的制备方法的步骤和条件如下：

按配比将溶剂二甲基亚砷、主单体、共聚单体1、共聚单体2、自由基引发剂和链转移剂，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中，混合物在氮气保护下，于30~45℃恒温反应6~48小时，然后脱除残余单体和气泡，得到高分子量、窄分子量分布的丙烯腈共聚物纺丝液；

所述的单体分为主单体和共聚单体，其中主单体为丙烯腈；共聚单体有共聚单体1和共聚单体2两种，共聚单体1为丙烯酸酯，共聚单体2为衣康酸、丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的混合物；

所述的丙烯酸酯为：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯或丙烯酸异丁酯；

所述的自由基引发剂为：偶氮二异庚腈；

所述的链转移剂为：丙烯醇；

所述的原料质量百分比配比为：主单体为单体总质量的90~99.5

%，共聚单体总质量为单体总质量的0.5~10%，其中共聚单体1为共聚单体总质量的10~90%，共聚单体2为共聚单体总质量的90~10%，自由基引发剂为单体总质量的0.2~1.0%，链转移剂为单体总质量的0~3.0%，单体总浓度为15~25%。

本发明的优点：

1. 由于传统的丙烯腈自由基聚合多采用偶氮二异丁腈作为引发剂，合成的丙烯腈聚合物重均分子量在20万左右，分子量分布一般在3.0以上，分布较宽。本发明采用偶氮二异庚腈作为丙烯腈共聚合的引发剂，丙烯醇为自由基聚合的链转移剂，合成的丙烯腈共聚物分子量在10—90万之间可控，分子量分布指数小于2.3，最小可达到1.85，并且聚合液颜色呈无色透明。

2. 一般丙烯腈自由基聚合中多采用以十二烷基硫醇为主的硫醇作为链转移剂，其毒性大，气味刺鼻都是制约工业生产的不利因素，也有采用异丙醇做为链转移剂的，但其调节能力不高。本发明采取丙烯醇很好地解决了上述问题，其无异味、毒性小、调节能力强的特点使其有望成为丙烯腈自由基聚合的首选链转移剂。

3. 相对于引发剂偶氮二异丁腈而言，在相同温度下本发明的偶氮二异庚腈半衰期要短得多，因而聚合结束后残留的偶氮二异庚腈在升高温度后很容易在短时间内彻底分解，使脱单及脱泡更容易进行。

具体实施方式

实施例1

称取19.62克丙烯腈，0.20克衣康酸，0.20克丙烯酸甲酯，80克二甲基亚砷，0.1001克偶氮二异庚腈，在氮气保护下将称好的原材料加入聚合装置中，在35℃聚合反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种丙烯腈共聚物纺丝液。单体转化率为99.8%，共聚物的重均分子量为58.0万，分子量分布为2.04。

对比实施例1

称取19.62克丙烯腈，0.20克衣康酸，0.20克丙烯酸乙酯，80克

二甲基亚砩, 0.1001 克偶氮二异丁腈, 在氮气保护下将称好的原材料加入聚合装置中, 在 60℃ 聚合反应 24 小时, 然后脱除残余单体和气泡, 得到一种丙烯腈共聚物纺丝液。单体转化率为 99.7%, 共聚物的重均分子量为 24.3 万, 分子量分布为 3.38。

由实施例 1 和对比实施例 1 可以看出: 采用偶氮二异庚腈取代传统的偶氮二异丁腈做为该体系的引发剂后, 所得到的丙烯腈共聚物的分子量分布明显变窄, 由 3.38 变为 2.04。

实施例 2

称取 19.61 克丙烯腈, 0.20 克丙烯酸, 0.20 克丙烯酸乙酯, 0.3 克丙烯醇, 80 克二甲基亚砩, 0.1002 克偶氮二异庚腈, 在氮气保护下将称好的原材料加入聚合装置中, 在 35℃ 聚合反应 24 小时, 然后脱除残余单体和气泡, 得到一种丙烯腈共聚物纺丝液。单体转化率为 96.4%, 共聚物的重均分子量为 17.1 万, 分子量分布为 2.06。

对比实施例 2

称取 19.61 克丙烯腈, 0.20 克衣康酸, 0.20 克丙烯酸甲酯, 80 克二甲基亚砩, 0.04 克正十二烷基硫醇, 0.1002 克偶氮二异庚腈, 在氮气保护下将称好的原材料加入聚合装置中, 在 35℃ 聚合反应 24 小时, 然后脱除残余单体和气泡, 得到一种丙烯腈共聚物纺丝液。单体转化率为 91.2%, 共聚物的重均分子量为 16.7 万, 分子量分布为 2.26。

对比实施例 3

称取 19.61 克丙烯腈, 0.20 克衣康酸, 0.20 克丙烯酸甲酯, 1.60 克异丙醇, 78.4 克二甲基亚砩, 0.1002 克偶氮二异庚腈, 在氮气保护下将称好的原材料加入聚合装置中, 在 35℃ 聚合反应 24 小时, 然后脱除残余单体和气泡, 得到一种丙烯腈共聚物纺丝液。单体转化率为 63.5%, 共聚物的重均分子量为 15.7 万, 分子量分布为 2.11。

由实施例 2、对比实施例 2 及对比实施例 3 可以看出: 本发明中所采用的链转移剂丙烯醇, 对该发明体系的分子量调控的综合性能要优于传统的链转移剂正十二烷基硫醇及异丙醇。

实施例 3

称取 19.90 克丙烯腈, 0.05 克衣康酸, 0.05 克丙烯酸异丁酯, 80 克二甲基亚砜, 0.1605 克偶氮二异庚腈, 在氮气保护下将称好的原材料加入聚合装置中, 在 35℃ 聚合反应 6 小时, 然后脱除残余单体和气泡, 得到一种丙烯腈共聚物纺丝液。单体转化率为 47.9%, 共聚物的重均分子量为 51.5 万, 分子量分布为 2.13。

实施例 4

称取 18.0 克丙烯腈, 1.0 克衣康酸, 1.0 克丙烯酸甲酯, 80 克二甲基亚砜, 0.1597 克偶氮二异庚腈, 在氮气保护下将称好的原材料加入聚合装置中, 在 35℃ 聚合反应 48 小时, 然后脱除残余单体和气泡, 得到一种丙烯腈共聚物纺丝液。单体转化率为 95.6%, 共聚物的重均分子量为 32.1 万, 分子量分布为 1.98。

实施例 5

称取 19.0 克丙烯腈, 0.25 克丙烯酸, 0.25 克甲基丙烯酸, 0.5 克丙烯酸正丁酯, 80 克二甲基亚砜, 0.1602 克偶氮二异庚腈, 在氮气保护下将称好的原材料加入聚合装置中, 在 35℃ 聚合反应 9 小时, 然后脱除残余单体和气泡, 得到一种丙烯腈共聚物纺丝液。单体转化率为 65.4%, 获得的共聚物的重均分子量为 38.0 万, 分子量分布为 2.04。

实施例 6

称取 19.62 克丙烯腈, 0.20 克丙烯酸, 0.21 克丙烯酸乙酯, 80 克二甲基亚砜, 0.1596 克偶氮二异庚腈, 在氮气保护下将称好的原材料加入聚合装置中, 在 45℃ 聚合反应 12 小时, 然后脱除残余单体和气泡, 得到一种丙烯腈共聚物纺丝液。单体转化率为 99.4%, 共聚物的重均分子量为 28.2 万, 分子量分布为 2.28。

实施例 7

称取 19.6 克丙烯腈, 0.2 克衣康酸, 0.2 克丙烯酸甲酯, 80 克二甲基亚砜, 0.1601 克偶氮二异庚腈, 在氮气保护下将称好的原材料加入聚合装置中, 在 30℃ 聚合反应 36 小时, 然后脱除残余单体和气泡, 得

到一种丙烯腈共聚物纺丝液。单体转化率为 86.5%，共聚物的重均分子量为 58.0 万，分子量分布为 2.04。

实施例 8

称取 19.40 克丙烯腈，0.21 克甲基丙烯酸，0.60 克丙烯酸正丙酯，80 克二甲基亚砷，0.1602 克偶氮二异庚腈，在氮气保护下将称好的原材料加入聚合装置中，在 35℃ 聚合反应 16 小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种丙烯腈共聚物纺丝液。单体转化率为 84.1%，共聚物的重均分子量为 42.1 万，分子量分布为 2.25。

实施例 9

称取 19.61 克丙烯腈，0.21 克衣康酸，0.19 克丙烯酸甲酯，0.1 克丙烯醇，80 克二甲基亚砷，0.1602 克偶氮二异庚腈，在氮气保护下将称好的原材料加入聚合装置中，在 35℃ 聚合反应 24 小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种丙烯腈共聚物纺丝液。单体转化率为 96.7%，共聚物的重均分子量为 32.3 万，分子量分布为 2.02。

实施例 10

称取 19.61 克丙烯腈，0.20 克衣康酸，0.21 克丙烯酸甲酯，80 克二甲基亚砷，0.0603 克偶氮二异庚腈，在氮气保护下将称好的原材料加入聚合装置中，在 35℃ 聚合反应 23 小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种丙烯腈共聚物纺丝液。单体转化率为 78.6%，共聚物的重均分子量为 89.5 万，分子量分布为 1.95。

实施例 11

称取 19.60 克丙烯腈，0.20 克衣康酸，0.21 克丙烯酸甲酯，0.6 克丙烯醇，80 克二甲基亚砷，0.1001 克偶氮二异庚腈，在氮气保护下将称好的原材料加入聚合装置中，在 35℃ 聚合反应 25 小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种丙烯腈共聚物纺丝液。单体转化率为 73.1%，共聚物的重均分子量为 9.7 万，分子量分布为 2.10。