

[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 200710056329.X

[51] Int. Cl.

D01F 6/38 (2006.01)

C08F 220/44 (2006.01)

C08F 4/04 (2006.01)

[43] 公开日 2008年4月9日

[11] 公开号 CN 101158060A

[22] 申请日 2007.11.20

[21] 申请号 200710056329.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 李百祥 白云刚

刘晓辉 杨正华

[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 8 页

[54] 发明名称

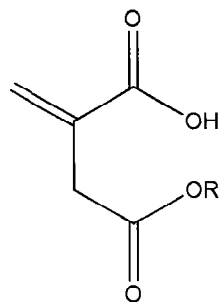
一种二元丙烯腈共聚物纺丝液及制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种二元丙烯腈共聚物纺丝液及制备方法。该纺丝液的构成为主单体丙烯腈和为衣康酸 β -单酯的共聚物的二甲基亚砜溶液；主单体为单体重量的 90~99.5%，共聚单体重量为单体重量的 0.5~10%，单体为主单体和共聚单体，单体的重量百分比浓度为 15~25%。按配比将溶剂二甲基亚砜，主单体丙烯腈，共聚单体，自由基引发剂偶氮二异丁腈，加入到反应器中，在室温下搅拌混合，氮气鼓泡 20 分钟后，在氮气保护下，于 50~70℃ 恒温反应 6~36 小时，脱除残余单体和气泡，得到产物。其链结构均匀，衣康酸 β -单酯同时含有羧基和酯基两种官能团，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；由于双官能团单体衣康酸 β -单酯的引入，大大降低与丙烯腈共聚单体的用量，导致碳纤维性能的提高。

1、一种二元丙烯腈共聚物纺丝液及制备方法，其为主单体和共聚单体共聚物的二甲基亚砷溶液，主单体和共聚单体为单体；其特征在于成份构成及配比为：主单体为丙烯腈；共聚单体为衣康酸 β -单酯；主单体为单体重量的90~99.5%，共聚单体重量为单体重量的0.5~10%，单体重量百分比浓度为15~25%；

所述的共聚单体的结构如下：



其中，R 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或异丁基。

2、如权利要求1所述的一种二元丙烯腈共聚物纺丝液，其特征在于，所述的衣康酸 β -单酯为：R 为甲基的 β -MMI；R 为乙基的 β -MEI；R 为正丙基的 β -MPI；R 为异丙基的 β -MiPI；R 为正丁基的 β -MBI；R 为异丁基的 β -MiBI。

3、如权利要求1所述的一种二元丙烯腈共聚物纺丝液的制备方法，其特征在于步骤和条件如下：按配比将溶剂二甲基亚砷，主单体丙烯腈，共聚单体衣康酸 β -单酯，自由基引发剂偶氮二异丁腈，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中，在室温下搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于50-70℃恒温反应6~36小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种二元丙烯腈共聚物纺丝液。

一种二元丙烯腈共聚物纺丝液及制备方法

技术领域

本发明涉及一种二元丙烯腈共聚物纺丝液及制备方法，具体涉及一种含衣康酸 β -单酯结构单元的聚丙烯腈基碳纤维的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。有人认为，优质聚丙烯腈原丝是制备高性能聚丙烯腈基碳纤维的关键之一，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。

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, 在制备聚丙烯腈基碳纤维纺丝液时常用的共聚单体中, 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纺丝液的主要原因之一。

中国专利(申请号分别为02130021.6、02130023.2和02130024.0)表明, 可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。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。

目前碳纤维行业普遍采用的是丙烯腈/不饱和羧酸/不饱和羧酸酯三元共聚的方法来制备纺丝液的, 其中不饱和羧酸的主要作用是降低环化温度, 加宽放热峰, 缓和原丝在预氧化环化过程中的放热速率, 而不饱和羧酸酯的主要作用是改善共聚物的可纺性, 使原丝能够细旦化。但三元自由基共聚是一个十分复杂的过程, 尤其是在单体间竞聚率相差较大且高转化率的情况下可控性更差。用一种竞聚率与丙烯腈接近且兼具不饱和羧酸及不饱和羧酸酯两种共聚单体功能的双功能单体来与丙烯腈进行二元共聚来制备碳纤维纺丝液, 尚未见文献报道。

发明内容

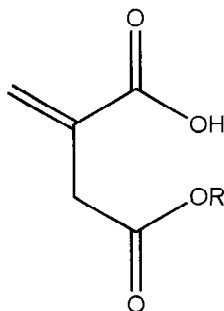
本发明的目的是提供一种二元丙烯腈共聚物纺丝液及制备方法。

本发明提供的一种二元丙烯腈共聚物纺丝液为主单体和共聚单体共聚物的二甲基亚砷溶液, 主单体和共聚单体为单体; 其成份构成及配比为:

所述的主单体为丙烯腈; 共聚单体为衣康酸 β -单酯; 主单体为单体重量

的90~99.5%，共聚单体重量为单体重量的0.5~10%，单体重量百分比浓度为15~25%。

所述的共聚单体的结构如下：



其中，R 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或异丁基。

优选如下的6种衣康酸 β -单酯：

R为甲基的 β -MMI；R为乙基的 β -MEI；R为正丙基的 β -MPI；R为异丙基的 β -MiPI；R为正丁基的 β -MBI；R为异丁基的 β -MiBI。

本发明提供一种二元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砜，主单体丙烯腈，共聚单体衣康酸 β -单酯，自由基引发剂偶氮二异丁腈，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中，在室温下搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于50-70℃恒温反应6~36小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种二元丙烯腈共聚物纺丝液。

本发明的优点：

1、发明人合成了高纯度的双功能单体衣康酸 β -单酯，并研究了它们与丙烯腈的共聚特征。结果表明，衣康酸 β -单酯的共聚活性与丙烯腈均非常相近；丙烯腈/衣康酸 β -单酯进行二元共聚可得到链结构均匀的丙烯腈共聚物。

2、衣康酸 β -单酯同时含有羧基和酯基两种官能团，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；由于双官能团单体衣康酸 β -单酯的引入，可大大降低与丙烯腈时共聚单体的用量，最终导致碳纤维性能的提高。

3、由于三元自由基共聚是一个十分复杂的过程，尤其是在单体间竞聚率相差较大且高转化率的情况下可控性更差。鉴于衣康酸 β -单酯兼具改善可纺性及预氧化性双重作用，将衣康酸 β -单酯引入到传统的丙烯腈/衣康酸（或丙烯酸或甲基丙烯酸）/（甲基）丙烯酸酯三元共聚体系，将衣康酸（或丙烯酸或甲基丙烯酸）和（甲基）丙烯酸酯两类共聚单体用该种双功能单体代替，进行丙烯腈/衣康酸 β -单酯的二元共聚来制备聚丙烯腈基碳纤维的新型纺丝液。

具体实施方式

实施例 1

将溶剂二甲基亚砷，主单体丙烯腈，共聚单体 β -MMI，自由基引发剂偶氮二异丁腈，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中。所加原材料的重量百分比配比为：主单体丙烯腈为单体总重量的98%，共聚单体 β -MMI为单体总重量的2%，偶氮二异丁腈的用量为单体总重量的0.5%，单体总浓度（重量百分比）为20%。混合物在室温下搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于60℃恒温反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种二元丙烯腈共聚物纺丝液。共聚物重均分子量为26.3万，分子量分布指数为2.38。

实施例2

将溶剂二甲基亚砷，主单体丙烯腈，共聚单体 β -MEI，自由基引发剂偶氮二异丁腈，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中。所加原材料的重量百分比配比为：主单体丙烯腈为单体总重量的90%，共聚单体 β -MEI为单体总重量的10%，偶氮二异丁腈的用量为单体总重量的0.5%，单体总浓度（重量百分比）为20%。混合物在室温下搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于60℃恒温反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种二元丙烯腈共聚物纺丝液。共聚物重均分子量为9.2万，分子量分布指数为2.42。

实施例3

将溶剂二甲基亚砷，主单体丙烯腈，共聚单体 β -MPI，自由基引发剂偶氮二异丁腈，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中。所加原材料的重量百分比配比为：主单体丙烯腈为单体总重量的97%，共聚单体 β -MPI为单体总重量的3%，偶氮二异丁腈的用量为单体总重量的0.5%，单体总浓度（重量百分比）为25%。混合物在室温下搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于65℃恒温反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种二元丙烯腈共聚物纺丝液。共聚物重均分子量为29.8万，分子量分布指数为2.32。

实施例4

将溶剂二甲基亚砷，主单体丙烯腈，共聚单体 β -MiPI，自由基引发剂偶氮二异丁腈，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中。所加原材料的重量百分比配比为：主单体丙烯腈为单体总重量的98%，共聚单体 β -MiPI为单体总重量的2%，偶氮二异丁腈的用量为单体总重量的0.75%，单体总浓度（重量百分比）为25%。混合物在室温下搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于65℃恒温反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种二元丙烯腈共聚物纺丝液。共聚物重均分子量为28.1万，分子量分布指数为2.39。

实施例5

将溶剂二甲基亚砷，主单体丙烯腈，共聚单体 β -MBI，自由基引发剂偶氮二异丁腈，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中。所加原材料的重量百分比配比为：主单体丙烯腈为单体总重量的99%，共聚单体 β -MBI为单体总重量的1.0%，偶氮二异丁腈的用量为单体总重量的0.25%，单体总浓度（重量百分比）为23.5%。混合物在室温下搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于50℃恒温反应36小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种二元丙烯腈共聚物纺丝液。共聚物重均分子量为68.9万，分子量分布指数为2.62。

实施例6

将溶剂二甲基亚砷，主单体丙烯腈，共聚单体 β -MiBI，自由基引发剂

偶氮二异丁腈，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中。所加原材料的重量百分比配比为：主单体丙烯腈为单体总重量的99.5%，共聚单体 β -MiBI为单体总重量的0.5%，偶氮二异丁腈的用量为单体总重量的0.25%，单体总浓度（重量百分比）为23.5%。混合物在室温下搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于70℃恒温反应6小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种二元丙烯腈共聚物纺丝液。共聚物重均分子量为27.4万，分子量分布指数为2.48。

实施例7

将溶剂二甲基亚砷，主单体丙烯腈，共聚单体 β -MPI，自由基引发剂偶氮二异丁腈，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中。所加原材料的重量百分比配比为：主单体丙烯腈为单体总重量的96%，共聚单体 β -MPI为单体总重量的4.0%，偶氮二异丁腈的用量为单体总重量的0.35%，单体总浓度（重量百分比）为15%。混合物在室温下搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于70℃恒温反应6小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种二元丙烯腈共聚物纺丝液。共聚物重均分子量为12.4万，分子量分布指数为2.32。

实施例8

将溶剂二甲基亚砷，主单体丙烯腈，共聚单体 β -MEI，自由基引发剂偶氮二异丁腈，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中。所加原材料的重量百分比配比为：主单体丙烯腈为单体总重量的97%，共聚单体 β -MEI为单体总重量的3.0%，偶氮二异丁腈的用量为单体总重量的0.75%，单体总浓度（重量百分比）为20%。混合物在室温下搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于60℃恒温反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种聚丙烯腈基碳纤维的纺丝液。共聚物重均分子量为20.4万，分子量分布指数为2.36。

实施例9

将溶剂二甲基亚砷，主单体丙烯腈，共聚单体 β -MiBI，自由基引发剂偶氮二异丁腈，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中。所加原材

料的重量百分比配比为：主单体丙烯腈为单体总重量的97%，共聚单体 β -MiBI为单体总重量的3.0%，偶氮二异丁腈的用量为单体总重量的0.75%，单体总浓度（重量百分比）为20%。混合物在室温下搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于60℃恒温反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种二元丙烯腈共聚物纺丝液。共聚物重均分子量为18.6万，分子量分布指数为2.45。

实施例10

将溶剂二甲基亚砷，主单体丙烯腈，共聚单体 β -MMI，自由基引发剂偶氮二异丁腈，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中。所加原材料的重量百分比配比为：主单体丙烯腈为单体总重量的95%，共聚单体 β -MMI为单体总重量的5.0%，偶氮二异丁腈的用量为单体总重量的0.75%，单体总浓度（重量百分比）为22%。混合物在室温下搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于60℃恒温反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种二元丙烯腈共聚物纺丝液。共聚物重均分子量为20.7万，分子量分布指数为2.51。

实施例11

将溶剂二甲基亚砷，主单体丙烯腈，共聚单体 β -MBI，自由基引发剂偶氮二异丁腈，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中。所加原材料的重量百分比配比为：主单体丙烯腈为单体总重量的98%，共聚单体 β -MBI为单体总重量的2.0%，偶氮二异丁腈的用量为单体总重量的0.50%，单体总浓度（重量百分比）为18.5%。混合物在室温下搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于60℃恒温反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种二元丙烯腈共聚物纺丝液。共聚物重均分子量为14.8万，分子量分布指数为2.19。

实施例12

将溶剂二甲基亚砷，主单体丙烯腈，共聚单体 β -MiPI，自由基引发剂偶氮二异丁腈，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中。所加原材料的重量百分比配比为：主单体丙烯腈为单体总重量的94%，共聚单体

β -MiPI为单体总重量的6.0%，偶氮二异丁腈的用量为单体总重量的0.60%，单体总浓度（重量百分比）为20%。混合物在室温下搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于65℃恒温反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种二元丙烯腈共聚物纺丝液。共聚物重均分子量为13.2万，分子量分布指数为2.43。

实施例13

将溶剂二甲基亚砷，主单体丙烯腈，共聚单体 β -MEI，自由基引发剂偶氮二异丁腈，加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中。所加原材料的重量百分比配比为：主单体丙烯腈为单体总重量的97.5%，共聚单体 β -MEI为单体总重量的2.5%，偶氮二异丁腈的用量为单体总重量的0.50%，单体总浓度（重量百分比）为18%。混合物在室温下搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于65℃恒温反应18小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种二元丙烯腈共聚物纺丝液。共聚物重均分子量为16.2万，分子量分布指数为2.35。