

[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 200810051531.8

[51] Int. Cl.

D01F 6/38 (2006.01)
C08F 220/44 (2006.01)
C08F 222/16 (2006.01)
C08F 4/04 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
D01F 9/22 (2006.01)

[43] 公开日 2009年4月22日

[11] 公开号 CN 101413153A

[22] 申请日 2008.12.4

[21] 申请号 200810051531.8

[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 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液
及制备方法

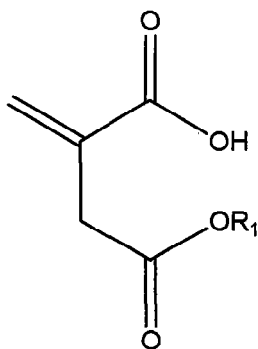
[57] 摘要

本发明涉及一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液及制备方法。在二甲基亚砷溶液中，用偶氮二异庚腈引发丙烯腈与衣康酸 β -单酯进行共聚合反应，并可用少量链转移剂丙烯醇调节丙烯腈共聚物的分子量，在 25~45℃ 的条件下，合成分子量可控、较窄分子量分布的丙烯腈二元共聚物。本发明的特点在于合成的二元共聚物链结构均匀、分子量可控，分子量分布指数低于 2.3，该共聚物经过脱除残余单体和气泡后可获得一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液。

1、一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液，其特征在于构成如下：

所述的纺丝液的单体为主单体和共聚单体，主单体为丙烯腈，共聚单体为衣康酸 β -单酯，主单体为单体总重量的95~99.5%，共聚单体为单体总重量的0.5~5%，自由基引发剂偶氮二异庚腈为单体总重量的0.2~1.0%，链转移剂采用丙烯醇，其为单体总重量的0~3.0%；单体的重量百分比总浓度为15~25%，溶剂为二甲基亚砜，其重量百分比总浓度为75~85%；

所述的共聚单体为衣康酸 β -单酯，其结构如下：



式中， R_1 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所述的一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液，其特征在于，所述的纺丝液为如下6种衣康酸 β -单酯的任意一种： R_1 为甲基的 β -MMI， R_1 为乙基的 β -MEI， R_1 为正丙基的 β -MPI； R_1 为异丙基的 β -MiPI， R_1 为正丁基的 β -MBI和 R_1 为异丁基的 β -MiBI。

3、如权利要求1所述的一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液的制备方法，其特征在于步骤和方法如下：

按配比，将溶剂二甲基亚砜、主单体、共聚单体、自由基引发剂、

加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中；室温搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于25~45℃恒温反应6~36小时，然后脱除残余单体和气泡，获得一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液。

4、如权利要求1所述的一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液的制备方法，其特征在于步骤和方法如下：

按配比，将溶剂二甲基亚砷、主单体、共聚单体、自由基引发剂、加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中；加入链转移剂且其量为： $0 < \text{链转移剂} < 3.0\%$ ；室温搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于25~45℃恒温反应6~36小时，然后脱除残余单体和气泡，获得一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液。

一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液及制备方法

所属领域

本发明涉及一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液及制备方法，特别是分子量可控、链结构均匀且含有衣康酸 β -单酯结构单元的丙烯腈二元共聚物纺丝液的制备方法。

背景技术

碳纤维由于其优异的力学性能、耐高温、耐腐蚀等性能被广泛的应用于航空航天、国防建设及民用工业。丙烯腈基碳纤维纺丝液是制备碳纤维的主要来源之一，如何提高碳纤维的性能成为近年来碳纤维研究的热点。研究表明高分子量、窄分子量分布的丙烯腈共聚物是获得高性能碳纤维的关键之一。

原有的聚合工艺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)。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，合成重均分子量高达 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，而异丙醇调节能力一般。并且丙烯腈均聚物溶解性不好，可纺性较差；同时丙烯腈均聚物的预氧化起峰温度高，放热集中，这样导致环化太快，容易熔融断丝导致碳纤维出现结构缺陷。

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、丙烯酰胺、衣康酸等共聚单体与丙烯腈进行多元共聚，但是这些共聚单体的竞聚率与丙烯腈相差太大，难以得到链结构均匀的丙烯腈共聚物。下面是常用单体与丙烯腈的竞聚率：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/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差不是很大，能够获得链结构相对均匀的丙烯腈共聚物。共聚单体间比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。

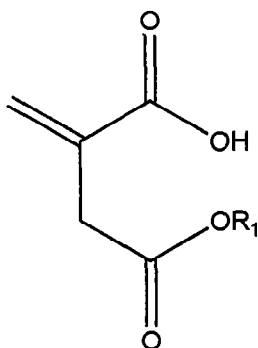
发明内容

为了解决上述的有关问题，本发明的目的是提供一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液及制备方法。

一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液的构成如下：

所述的纺丝液的单体为主单体和共聚单体，主单体为丙烯腈，共聚单体为衣康酸 β -单酯，主单体为单体总重量的95~99.5%，共聚单体为单体总重量的0.5~5%，自由基引发剂偶氮二异庚腈为单体总重量的0.2~1.0%，链转移剂采用丙烯醇，其为单体总重量的0~3.0%；单体的重量百分比总浓度为15~25%，溶剂为二甲基亚砜，其重量百分比总浓度为75~85%；

所述的共聚单体为衣康酸 β -单酯，其结构如下：



式中， R_1 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或异丁基；

优选如下6种衣康酸 β -单酯的任意一种： R_1 为甲基的 β -MMI， R_1 为乙基的 β -MEI， R_1 为正丙基的 β -MPI； R_1 为异丙基的 β -MiPI， R_1 为正丁基的 β -MBI和 R_1 为异丁基的 β -MiBI；

一种链结构均匀的丙烯腈二元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、共聚单体、自由基引发剂、

加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中，室温搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于25~45℃恒温反应6~36小时，然后脱除残余单体和气泡，获得一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液。另一种采用加入链转移剂的技术方案如下：

按配比，将溶剂二甲基亚砷、主单体、共聚单体、自由基引发剂、加入到带有冷凝管和机械搅拌装置的反应器中；加入链转移剂且其量为： $0 < \text{链转移剂} < 3.0\%$ ；室温搅拌混合，氮气鼓泡20分钟后，在氮气保护下，于25~45℃恒温反应6~36小时，然后脱除残余单体和气泡，获得一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液。

有益效果：1.本发明采用偶氮二异庚腈作为丙烯腈共聚合的引发剂，可以用丙烯醇作为链转移剂，合成的丙烯腈共聚物链结构均匀、分子量可控，分子量分布指数小于2.3，最小可达到1.90，并且聚合液颜色呈无色透明。

2.为了改善丙烯腈基碳纤维纺丝液的可纺性和降低环化温度，通常会引入两种共聚单体与丙烯腈进行三元共聚，由于丙烯腈三元共聚机理复杂，并且由于单体之间的竞聚率差别很大，难以得到链结构均匀的丙烯腈共聚物。衣康酸 β -单酯分子中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；同时，也正是由于衣康酸 β -单酯的这种双重作用，该类双官能团单体的引入可大大降低共聚单体的用量，最终导致碳纤维性能的提高。

具体实施方式

实施例 1

称取19.61克丙烯腈，0.40克 β -MEI，0.1601克偶氮二异庚腈，80克二甲基亚砷，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25℃聚合反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种聚丙烯腈基二元共聚物纺丝液。单体转化率为37.4%，共聚物的重均分子量为97.1万，分子量分布为1.95。

实施例 2

称取19.58克丙烯腈，0.41克 β -MEI，0.1601克偶氮二异庚腈，80克二甲基亚砷，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45℃聚合反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种聚丙烯腈基二元共聚物纺丝液。单体转化率为96.4%，共聚物的重均分子量为15.5万，分子量分布为2.28。

实施例 3

称取19.61克丙烯腈，0.40克 β -MEI，0.1602克偶氮二异庚腈，80克二甲基亚砷，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35℃聚合反应6小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种聚丙烯腈基二元共聚物纺丝液。单体转化率为40.0%，共聚物的重均分子量为29.1万，分子量分布为2.07。

实施例 4

称取19.60克丙烯腈，0.41克 β -MEI，0.1604克偶氮二异庚腈，80克二甲基亚砷，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35℃聚合反应36小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种聚丙烯腈基二元共聚物纺丝液。单体转化率为87.4%，共聚物的重均分子量为30.1万，分子量分布为2.11

实施例 5

称取19.90克丙烯腈，0.11克 β -MMI，0.1605克偶氮二异庚腈，80克二甲基亚砜，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35℃聚合反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种聚丙烯腈基二元共聚物纺丝液。单体转化率为97.5%，共聚物的重均分子量为48.2万，分子量分布为2.13。

实施例 6

称取19.01克丙烯腈，1.00克 β -MMI，0.1601克偶氮二异庚腈，80克二甲基亚砜，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35℃聚合反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种聚丙烯腈基二元共聚物纺丝液。单体转化率为70.5%，共聚物的重均分子量为27.2万，分子量分布为2.08。

实施例 7

称取19.62克丙烯腈，0.40克 β -MiBI，0.0402克偶氮二异庚腈，80克二甲基亚砜，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35℃聚合反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种聚丙烯腈基二元共聚物纺丝液。单体转化率为33.8%，共聚物的重均分子量为89.6万，分子量分布为2.12。

实施例 8

称取19.60克丙烯腈，0.41克 β -MiPI，0.2003克偶氮二异庚腈，80

克二甲基亚砷，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35℃聚合反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种聚丙烯腈基二元共聚物纺丝液。单体转化率为93.8%，共聚物的重均分子量为27.3万，分子量分布为2.10。

实施例 9

称取19.59克丙烯腈，0.41克 β -MMI，0.2001克偶氮二异庚腈，0.58克丙烯醇，80克二甲基亚砷，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40℃聚合反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种聚丙烯腈基二元共聚物纺丝液。单体转化率为83.1%，共聚物的重均分子量为8.4万，分子量分布为2.18。

实施例 10

称取19.61克丙烯腈，0.40克 β -MPI，0.2003克偶氮二异庚腈，0.18克丙烯醇，80克二甲基亚砷，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40℃聚合反应24小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种聚丙烯腈基二元共聚物纺丝液。单体转化率为89.1%，共聚物的重均分子量为18.4万，分子量分布为2.15。

实施例 11

称取 19.61 克丙烯腈，0.40 克 β -MPI，0.2003 克偶氮二异庚腈，80 克二甲基亚砷，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 40℃ 聚合反应 12 小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种聚丙烯腈基二元共聚物纺丝液。单体转化率为 49.7%，共聚物的重均分子量为 30.2 万，分子量分布为 2.12。

实施例 12

称取 14.85 克丙烯腈，0.15 克 β -MBI，0.1205 克偶氮二异庚腈，85 克二甲基亚砷，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 35℃ 聚合反应 24 小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种聚丙烯腈基二元共聚物纺丝液。单体转化率为 40.3%，共聚物的重均分子量为 39.8 万，分子量分布为 2.02。

实施例 13

称取 24.75 克丙烯腈，0.25 克 β -MiBI，0.2002 克偶氮二异庚腈，75 克二甲基亚砷，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 35℃ 聚合反应 24 小时，然后脱除残余单体和气泡，得到一种聚丙烯腈基二元共聚物纺丝液。单体转化率为 97.6%，共聚物的重均分子量为 67.3 万，分子量分布为 2.15。