

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.02.004

秸秆焦油基聚醚多元醇的合成及其在 PUR 泡沫中的应用 *

李静,蒋剑春,徐俊明,夏海虹,刘朋

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所,国家林业局林产化学工程重点开放实验室,南京 210042)

摘要:采用气/质联用仪对秸秆焦油的成分进行了分析,确定了49种化合物,相对酚总量为66.23%。用秸秆焦油、多聚甲醛、二乙醇胺、环氧丙烷为原料,制备焦油基 Mannich 聚醚多元醇(TMP),对反应过程进行了探索,并用 TMP、二异氰酸酯系化合物(粗 MDI)等制备了焦油基聚氨酯(PUR)泡沫。结果表明,合成焦油基 Mannich 碱的较佳条件为反应温度80℃,反应时间3 h,二乙醇胺的转化率可达到90.47%。研究了环氧丙烷的添加量对 TMP 及其 PUR 泡沫结构与性能的影响,并将 TMP 基 PUR 与纯苯酚(PMP)基 PUR 进行了性能比较。结果表明, TMP 基 PUR 泡沫具有 PMP 基 PUR 泡沫相近的力学性能和热稳定性,且成本较低,因此具有良好的应用前景。

关键词:焦油;苯酚;聚醚多元醇;曼尼希反应;聚氨酯泡沫

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0017-05

Synthesis Tar-based Mannich Polyether Polyol and Its Application on Polyurethane Foam

Li Jing, Jiang Jianchun, Xu Junming, Xia Haihong, Liu Peng

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key and Open Lab on Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China)

Abstract: The 49 compounds from staw tar were identified by Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC/MS) method, the relative amount of phenolic compounds was 66.23%. The Mannich reaction was applied to prepare tar-based Mannich polyether polyol (TMP) from straw tar, diethanolamine, paraformaldehyde and epoxyp propane (PO). The reaction process was investigated. Tar-based polyurethane (PUR) foam was prepared from TMP, diisocyanate compounds (MDI), etc. The results show that the conversion rate of diethanolamine is the highest up to 90.47% by reacting at 80℃ for 3 h in synthesization of tar-based Mannich base (TM-base). The effects of PO amount on the structure and properties of TMP were also examined. The properties of TMP based PUR foam and pure phenol (PMP) - based PUR foam were compared. The results show that TMP-based polyurethane foam has the similar properties but lower cost to PMP-based foam, so TMP has a good application prospect.

Keywords: tar; phenol; polyether polyol; mannich reaction; polyurethane foam

生物质焦油是一种黑褐色黏稠液体,定义为分子质量大于苯的有机污染物^[1],成分非常复杂,可以分析出的成分有100多种,主要为杂苯及苯的羟基化合物^[2-3]。焦油在生物质热解过程中不可避免的产生,这些焦油不仅降低了生物质资源的利用率,而且对周围环境造成污染和损害^[4],因此焦油的化学利用技术日益受到关注。

焦油中主要成分经过精馏加工提取,如芳香族化合物、酚类化合物等,可用于香料、塑料和染料的中间体^[5-6];或混合应用作抗氧化剂、防腐剂或生物质液体燃料等^[7-8]。由于焦油中含有大量酚,且价格低廉,替代苯酚成为了焦油利用的一个热点。李红标等^[9]利用腰果酚改性焦油粗酚制备酚醛泡沫,有效改善了酚醛泡沫的综合性能。张欢等^[10]利用木焦油制备了酚醛胺类木焦环氧树脂固化剂,确定了最佳合成工艺条件,固化剂性能优良。张继宗等^[11]

研究了高替代率竹焦油酚醛树脂的合成工艺,替代率达到50%时,胶接强度和甲醛释放量仍可分别达到GB/T 9846.3-2004标准中I类胶合板和E0级的指标要求。

胺甲基化反应(Mannich反应)是指含活泼氢原子的化合物(如酚类)和醛及碱性胺(氨)的缩合反应^[12]。苯酚基 Mannich 多元醇含有苯环,使产品具有优异的耐热、阻燃和力学性能,而含有叔胺基又使其具有一定的自催化性,是聚氨酯(PUR)工业中非常重要的一种多元醇^[13]。笔者以秸秆焦油100%替代苯酚,与二乙醇胺、多聚甲醛发生

* 国家自然科学基金重点项目(31530010),江苏省生物质能源与材料重点实验室项目(JSBEM-S-201602)

联系人:蒋剑春,研究员,博士生导师,从事生物质能源转化和活性炭制备利用研究

收稿日期:2016-12-06

Mannich 反应,并与适量的环氧丙烷聚合,合成一种焦油基聚醚多元醇,并与二异氰酸酯系化合物(粗 MDI)等制备 PUR 硬泡,为焦油的高值化利用提供理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯酚、二乙醇胺、多聚甲醛、环氧丙烷(PO):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

1,1-二氯-1-氟乙烷(HCFC-141B)、粗 MDI(M20S)、二甲基硅氧烷(DMC):广州市瑞银贸易有限公司;

秸秆热解焦油(Tar):黑色,有刺激性气味,有大量炭灰固体杂质,乙酸乙酯溶解过滤等预处理后使用。

1.2 主要设备及仪器

旋转式黏度计:NDJ-1B-1型,上海昌吉地质仪器厂;

电位滴定仪:ZD-3A型,上海安亭电子仪器厂;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:1515型,美国 Waters 公司;

热失重(TG)分析仪:TC209F1型,德国 Netzsch 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:IS100型,美国 Nicolet 公司;

气/质(GC-MS)联用仪:7890A/5975C型,美国 Agilent 公司;

万能试验机:UTM4000型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S3400N-I型,日本 Hitachi 公司。

1.3 试样制备

(1)焦油基 Mannich 聚醚多元醇(TMP)的合成。

称取 10.5 g (0.1 mol) 二乙醇胺和 3.1 g (相当于 0.1 mol 甲醛)多聚甲醛,加入带有冷凝管、温度计和搅拌棒的四口烧瓶中,60℃搅拌 1 h,得到 1,3-氧氮杂环戊烷粗产物,移入恒压滴液漏斗。在一定温度下,将其缓慢滴至含有 9.4 g (0.1 mol 苯酚的质量)Tar 的三口瓶中,继续反应 1~4 h 后,减压除水,得到黑色的焦油基 Mannich 碱(TM-base)。以三乙胺为催化剂,100℃下缓慢滴加 PO,滴加时体系温度保持在 90℃以上,滴加完毕 100℃保温 1 h,得到 TMP,真空除催化剂及未反应的 PO, TMP 合成反应见图 1。

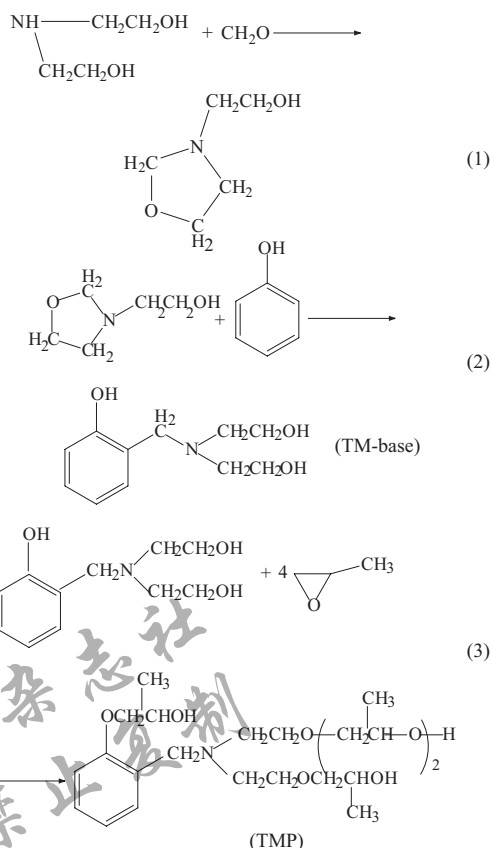


图1 以单取代酚为例制备 TMP 的反应式

(2)焦油基 Mannich 硬质 PUR 泡沫的合成。

焦油基 Mannich 硬质 PUR 泡沫的发泡基本配方见表 1。由于 Mannich 聚醚多元醇具有自催化作用,在配方中不使用催化剂。实验采用一步法自由发泡工艺,称取多元醇、水、发泡剂 HCFC-141B 和匀泡剂 DMC 于一塑料杯中,充分混合后加入一定量的粗 MDI,快速搅拌数秒后自然发泡,泡沫在室温下放置 48 h,待其完全熟化后测试泡沫性能。

表1 焦油基 Mannich 硬质 PUR 泡沫的发泡基本配方 份

原料	质量
TMP	100
DMC	2.5
HCFC-141B	20
去离子水	1.2
粗 MDI	120

1.4 性能测试

(1)焦油、TM-base, TMP 的分析测试。

采用旋转式黏度计测定原料焦油及产物在 25℃下的黏度;采用电位滴定仪进行酸碱滴定计算原料焦油及产物酸值和羟值;根据 GB/T 15045-2013 标准测定 TM-base 中叔胺及总胺,计算二乙醇胺的转化率;采用 GC-MS 联用仪进行焦油成分分析;采用进行 FTIR 仪进行官能团结构分析,采用

TG 分析仪对样品进行 TG 分析, N_2 条件下, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 采用 GPC 凝胶色谱仪进行分子量分析。

(2) 泡沫的分析测试。

根据 GB/T 6343-2009 标准测定泡沫塑料的表观密度; 采用万能试验机根据 GB/T 8813-2008 标准测定硬质泡沫塑料的压缩强度; 采用 TG 分析仪对样品进行热重分析, N_2 条件下, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 采用 SEM 分析泡沫微观结构。

2 结果与讨论

2.1 秸秆热解焦油及产物分析

焦油成分非常复杂, 为确定其成分, 对焦油预处理后进行了 GC-MS 分析, 结果如图 2 所示。已定性 49 种化合物, 相对含量为 92.7%。组分中主要成分为 2,6-二甲氧基苯酚 (10.22%), 愈创木酚 (9.34%), 4-乙基愈创木酚 (8.76%), 4-甲基愈创木酚 (6.28%), 4-乙基联苯 (5.33%), 苯酚 (5.33%), 香草酸 (4.37%), 2-甲氧基-4-(1-丙烯基) 苯酚 (4.0%), 2-甲氧基-4-丙基苯酚 (3.28%), 2,3-二甲基苯酚 (2.47%), 3-乙基苯酚 (2.25%)。经统计, 苯酚含量 5.33%, 单取代酚 13.79%, 二取代酚 43.0%, 其他酚 4.41%, 相对酚总量为 66.23%。酚类的胺甲基化反应一般先发生在邻位, 当邻位被取代基占据时, 反应发生在对位, 即苯酚的苯环上具有 3 个反应活性位, 在充分反应的条件下, 1 mol 苯酚可与 3 mol 甲醛反应。但是, 由于焦油中酚类物质的总含量及酚单体取代基共轭效益参数较大的酚类物质的相对含量较低, 故焦油中实际参与反应的有效组分少于同质量的苯酚; 另一方面, 焦油中含有醛、酸、酮和呋喃等杂质, 酸值及含水量较高, 也会对焦油和甲醛的反应影响产生影响, 故本实验中焦油等质量替代苯酚, 以 $n(\text{苯酚}):n(\text{甲醛}):n(\text{二乙醇胺})=1:1:1$ 进行反应。

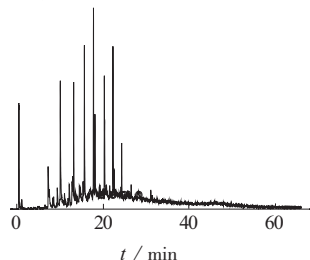


图2 焦油的 GC-MS 谱图

2.2 FTIR 分析

Tar, TM-base 和 TMP 的 FTIR 谱图见图 3。a 曲线为焦油的红外光谱: 3300 cm^{-1} 左右的

宽峰为 $-\text{OH}$ 键, 表明焦油中可能存在羟基官能团, 2900 cm^{-1} 附近的吸收峰为甲基和亚甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 键伸缩振动, 1709 cm^{-1} 的强吸收峰为羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 1458 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} 及 1600 cm^{-1} 的吸收峰为芳香族基团的特征峰。 1239 cm^{-1} 的强峰可能是酚基的 $\text{C}-\text{O}$ 的吸收峰。 TM-base 在 3374 cm^{-1} 处的羟基伸缩振动特征吸收峰明显加强, $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰移至 1736 cm^{-1} 且明显减弱, 可能是由于焦油中的羧基与 1,3-氧氮杂环戊烷生成了酯键。同时, 1027 cm^{-1} 处出现羟基弯曲振动吸收峰增强。 c 曲线为 TMP 的红外谱图, 1109 cm^{-1} 处的吸收峰增强可能是为环氧丙烷与 TM-base 发生加聚反应得到的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 醚键非对称伸缩振动吸收峰。

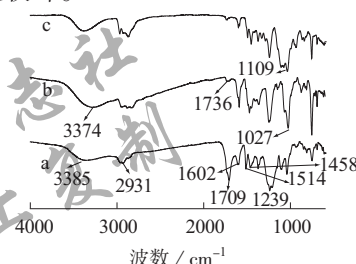


图3 Tar, TM-base 和 TMP 的 FTIR 谱图

2.3 反应条件对 TM-base 合成的影响

反应时间为 3 h 时, 分别在 20, 40, 60, 80, 100°C 下进行反应, 二乙醇胺的转化率, 即 TM-base 的合成率如图 4 所示。随着反应温度的升高, 二乙醇胺的转化率逐渐增大, 当反应温度升至 100°C 时, 副反应增加, 导致二乙醇胺转化率下降。这可能是由于反应体系中存在酚醛缩合等副反应, 当温度高于 80°C , 副反应加剧, 导致主反应 Mannich 反应率降低, 故选择合适的反应温度为 80°C 。

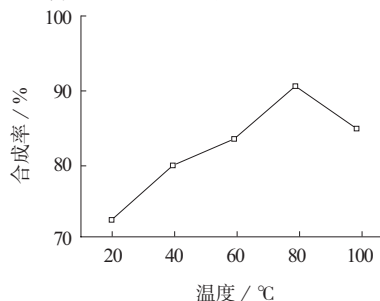


图4 不同反应温度时 TM-base 的合成率

反应温度 80°C 时, 不同反应时间时 TM-base 的合成率如图 5 所示。随着反应时间延长, 二乙醇胺的转化率逐渐增大, 当反应达到 3 h 时, 二乙醇胺转化率即达到 90%, 随着反应时间延长, 转化率变化不大, 且可能发生酚醛缩合等副反应, 造成主反应率

降低,产物黏度增加。因此选择合适的反应时间为 3 h。

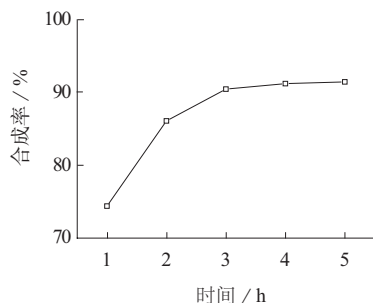


图5 不同反应时间时 TM-Base 的合成率

2.4 不同 PO 添加量的 TMP 的理化性质

以 TM-base 为起始物,分别通入 $n(\text{PO}) : n(\text{起始剂})$ 为 2,3,4 倍的 PO,制备焦油基 Mannich 聚醚多元醇 (TMP-2, TMP-3, TMP-4), 通过比较可知,随着 PO 的增加,多元醇黏度降低明显,由 12600 mPa·s 降低至 1160 mPa·s,羟值由 557.5 mg/g 降至 317.1 mg/g。表 2 为不同 PO 量的 TMP, TM-base 和 PMP-4(与 TMP-4 相同 PO 含量的纯苯酚基 Mannich 聚醚多元醇) 的性能。

表 2 不同 PO 量的 TMP, TM-base 和 PMP-4 的性能

试样	起始剂 / g	PO / g	羟值 / (mg·g ⁻¹)	酸值 / (mg·g ⁻¹)	黏度 / (mPa·s)	含水率 / %
TM-base	22.0	0	557.5	12.5	12 600	0.5
TMP-2	22.0	11.6	450.8	2.6	10 800	0.14
TMP-3	22.0	17.4	384.4	2.5	5 710	0.16
TMP-4	22.0	23.2	317.1	2.1	1 160	0.14
PMP-4	22.0	23.2	361.5	0.9	4 620	0.15

TMP-4 与 PMP-4 进行 GPC 对比分析,如图 6 所示, TMP-4 高分子量的聚醚多元醇组分明显增加,分子量分布和相对平均分子量高于 PMP-4,可能是由于 $n(\text{苯酚}) : n(\text{甲醛}) : n(\text{二乙醇胺}) = 1 : 1 : 1$ 的条件下,一个苯环上可反应连上一个取代基,而焦油中含有部分不参与反应的化合物,且大多数化合物分子量大于苯酚,导致 TMP 合成反应体系中 1,3-氧氮杂环戊烷过量,多余的 1,3-氧氮杂环戊烷可进攻苯环上多个反应活性点(见图 7),苯环上的二取代反应增加,导致分子量较高。同时,由于焦油中存在的未参与反应的化合物的稀释作用, TMP-4 的黏度及羟值均明显降低。

图 8 为 TMP 的 TG 分析图。由图 8 所示,不同 PO 量的 TMP 的初始分解温度均在 150℃ 左右,说明通入 PO 量不同,对起始分解温度影响不大。随着 PO 量的提高,第一区间的峰值由 255℃ 升至 315℃,最大热失重速率峰向高温区移动。表明随 PO 量

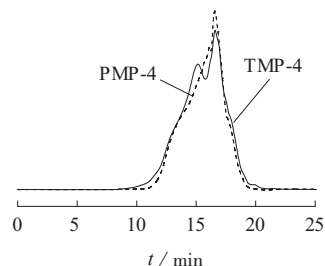


图 6 TMP-4 与 PMP-4 的 GPC 分析

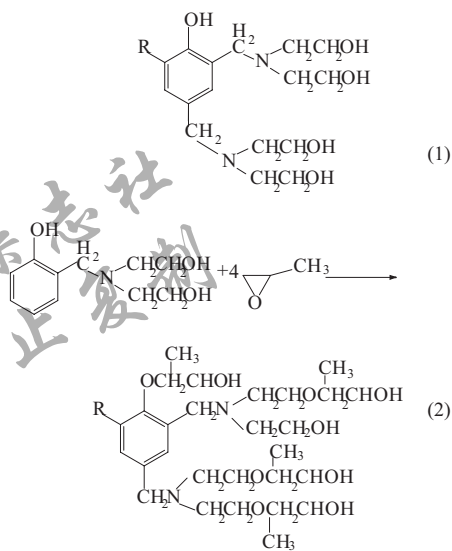
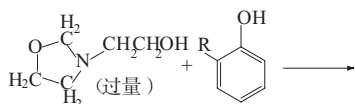


图 7 TMP 合成中可能存在的二取代反应式

的增加,多元醇的热稳定性提高。第一区间的失重主要是由于小分子物质及多元醇烷氧键的断裂热解造成的,第二区间的峰值变化不大,均在 347℃ 左右,而质量保持率由 12.68% 降至 7.18%,主要是由于多元醇中刚性结构苯环比例降低造成的。同时,由于焦油自身的热稳定性差,小分子物质多,导致 TMP-4 的热稳定性明显低于 PMP-4。

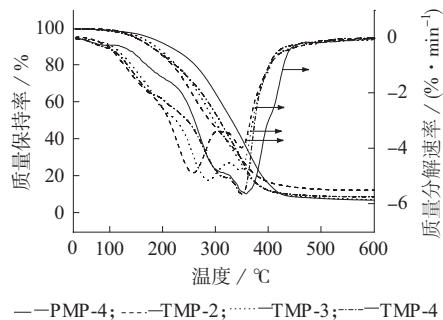


图 8 TMP 的 TG 曲线

2.5 焦油基 Mannich 聚醚多元醇的自由泡实验

如表 3 所示,随着 PO 量的增加导致叔胺含量

降低, TMP 系列 PUR 硬泡的乳白时间由 13 s 升至 20 s, 发泡时间由 28 s 升至 50 s。PUR 硬泡的压缩强度及相对压缩强度呈先增加再降低, 这主要是由于 TMP-2 中存在大量苯环, 分子硬段含量高, 韧性较差, 不利于成孔, 导致泡沫力学性能较低, 而随着 PO 量的进一步增加, TMP-4 羟值降至 317 mg/g, 影响多元醇与异氰酸酯的反应, 导致泡沫压缩性能下降。同时, PO 量的增加对 PUR 硬泡极限氧指数的影响不大。

表 3 TMP 和 PMP 制备的 PUR 硬泡主要性能

项目	TMP-2 基	TMP-3 基	TMP-4 基	PMP-4 基
乳白时间 /s	13	18	20	18
发泡时间 /s	28	40	50	39
密度 /($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	38.5	37.3	32.9	32.8
压缩强度 /kPa	185.4	287.9	202.5	210.0
相对压缩度 / ($\text{N} \cdot \text{m} \cdot 10^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	4.82	7.72	6.35	6.40
极限氧指数 /%	20.9	20.7	20.8	20.7
尺寸稳定性	收缩	稳定	稳定	稳定

由表 3 可见, TMP-4 基与 PMP-4 基泡沫的密度与压缩强度相似。图 9 为 TMP-4 基与 PMP-4 基 PUR 泡沫的热降解曲线。由图 9 可见, 在温度由室温升至 600℃ 的过程中出现了 2 个降解区间。两种泡沫在 250℃ 前均具有良好的热稳定性, 第一阶段为 180~273℃, 该区间的失重率较低, 约在 10% 左右, 主要是未参与反应的小分子物质。第二区间为 273~580℃, TMP-4 基与 PMP-4 基泡沫最大失重温度分别为 337℃ 和 345℃, 失重率分别为 62.3% 和 66.5%, 相差不大, 该区间主要是氨基键、醚键、酯键和苯环的分解造成的失重, 两种泡沫残炭率均在 20% 以上, 表明泡沫具有良好的热稳定性。

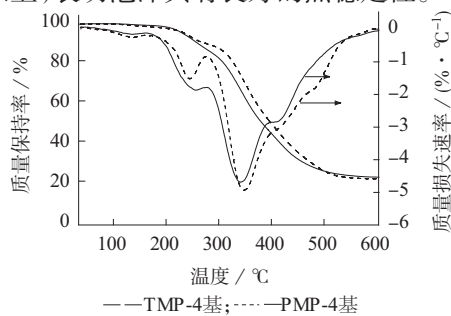
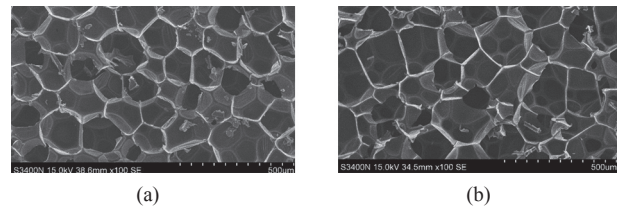


图 9 TMP-4 基与 PMP-4 基泡沫的 TG 曲线

图 10 为 PMP-4 及 TMP-4 基 PUR 泡沫 SEM 图。由 SEM 照片可以看到, PMP-4 基 PUR 泡沫规整细密, 多为六边形泡孔, 而 TMP-4 基 PUR 泡沫, 由于焦油中存在大量杂质, 影响泡沫的成泡过程, 部分泡孔破裂合并, 泡孔结构不均匀。泡沫表面观密度变化不大, 但泡孔明显变大, 开孔率增加, 泡沫骨架变厚,



a—PMP-4 基; b—TMP-4 基

图 10 PMP-4 及 TMP-4 基 PUR 泡沫的 SEM 图

故压缩强度未见明显降低。

3 结论

(1) 焦油预处理后进行了 GC-MS 分析, 苯酚含量 5.33%, 单取代酚 13.79%, 二取代酚 43.0%, 其他酚 4.41%, 相对酚总量为 66.23%。其中, 苯酚、愈创木酚、4-甲基愈创木酚和 4-乙基愈创木酚具有较高含量。

(2) 采用 Mannich 反应合成 TMP 的较佳条件为反应温度 80℃, 反应时间 3 h, 二乙醇胺的转化率可达到 90.47%。

(3) 随着 PO 的增加, TMP 羟值降低, 黏度降低, 热稳定性增加。

(4) 与 PMP 基 PUR 泡沫相比, TMP 基 PUR 泡沫具有相近的力学性能及热稳定性, 表明焦油替代苯酚制备用于 PUR 硬泡的 Mannich 聚醚多元醇具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] Lopamudra D, Krzysztof J, Frans J G, et al. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes [J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 24(2):125-140.
- [2] 钱华, 钟哲科, 王衍彬. 竹焦油化学组成的 GC/MS 法分析 [J]. 竹子研究汇刊, 2006, 25(3):24-27.
Qian Hua, Zhong Zheke, Wang Yanbin. Analysis of Chemical Components of Bamboo Tar by GC/MS [J]. Journal of Bamboo Research, 2006, 25(3):24-27.
- [3] 武海英, 薛勇, 黄强, 等. 生物质焦油成分分析的国内研究现状及发展 [J]. 中国资源综合利用, 2008, 26(8):32-34.
Wu Haiying, Xu Yong, Huang Qiang, et al. Biomass tar ingredient analysis of domestic research present situation and development [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2008, 26(8):32-34.
- [4] 边轶, 刘石彩, 简相坤. 白松木成型燃料热解焦油用于合成酚醛树脂胶黏剂的研究 [J]. 太阳能学报, 2015, 36(6):1377-1382
Bian Yi, Liu Shicai, Jian Xiangkun. Study on pyrolysis tar of white pine molding fuel for synthesis of phenol-foam aldehyde resin adhesive [J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2015, 36(6):1377-1382.
- [5] 王素兰, 张全国, 李继红. 生物质焦油及其馏分的成分分析 [J]. 太阳能学报, 2006, 27(7):647-651.

- acrylonitrile)copolymer brushes on silica nanoparticles through surface-initiated polymerization[J]. Iranian Polymer Journal, 2013, 22:227-236.
- [14] 王雅珍,陈国力,贾宏葛,等. 硅烷偶联剂改性纳米 $\text{TiO}_2[\text{TiO}_2(\text{M})/\text{PP}$ 及 $\text{TiO}_2(\text{M})\text{-g-AN}/\text{PP}$ 复合材料老化性能的比较[J]. 化工时刊, 2016, 30(6):1-4.
- Wang Yazhen, Chen Guoli, Jia Hongge, et al. Comparison on aging property of nano- $\text{TiO}_2[\text{TiO}_2(\text{M})]/\text{PP}$ and $\text{TiO}_2(\text{M})\text{-g-AN}/\text{PP}$ composite materials[J]. Chemical Industry Times, 2016, 30(6):1-4.
- [15] 王雅珍,陈国力,岳成娥,等. 硅烷偶联剂改性纳米二氧化钛并接枝丙烯酸酯的机理[J]. 化工进展, 2015, 34(11):3 985-3 989.
- Wang Yazhen, Chen Guoli, Yue Cheng, et al. Mechanism of nano- TiO_2 modified silane coupling agent and grafting acrylonitrile[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(11):3 985-3 989.
-
- (上接第 21 页)
- Wang Sulan, Zhang Quanguo, Li Jihong. Chemical composition of biomass tar and its distillations[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2006, 27(7):647-651.
- [6] 庄绪磊. 焦油中酚类化合物的分离研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
- Zhuang Xulei. Research of separate phenolic compounds from oils[D]. Qindao: Qingdao University of Science and Technology, 2014.
- [7] 张全国,杨群发,李刚,等. 生物质气化副产物(焦油)的能源特性实验研究[J]. 太阳能学报, 2002, 23(3):392-397.
- Zhang Quanguo, Yang Qunfa, Li Gang, et al. Experimental study on the energy characteristics of biomass Tar[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2002, 23(3):392-397.
- [8] 何选明,陈芸,戴丹. 生物质焦油改性提质制取燃料油的研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2016, 37(3):24-27.
- He Xuanming, Chen Yun, Dai Dan. Research progress of modifying and upgrading biomass tar to produce fuel oil[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2016, 37(3):24-27.
- [9] 李红标,张晓丹,沈国鹏. 腰果酚改性焦油粗酚醛泡沫塑料的研究[J]. 工程塑料应用, 2014(6):7-12.
- Li Hongbiao, Zhang Xiaodan, Shen Guopeng. Study on cardanol modified tar crude phenol phenolic foam plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2014(6):7-12.
- [10] 张欢,张良均,谈伟威,等. 木焦油环氧树脂固化剂的制备与性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(3):32-36.
- Zhang Huan, Zhang Liangjun, Tan Weiwei, et al. Research on preparation and properties of wood tar modified epoxy curing agent[J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(3):32-36.
- [11] 张继宗,伊江平,姚思旭,等. 高替代率竹焦油酚醛树脂的合成工艺研究[J]. 中国胶粘剂, 2012(5):1-4.
- Zhang Jizong, Yi Jiangping, Yao Sixu, et al. Study on synthesis process of bamboo-tar phenolic resin with high substitution rate[J]. China Adhesives, 2012(5):1-4.
- [12] 黄培强. 有机人名反应、试剂与规则[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- Huang Peiqiang. Organic names reaction, reagent and regulation[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [13] Gupta R K, Ionescu M, Wan X, et al. Synthesis of a novel limonene based mannich polyol for rigid polyurethane foams[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2015, 23(2):261-268.

天顺化工 T800 级碳纤维成功以低成本生产

哈尔滨天顺化工科技开发公司突破低成本 T800 级碳纤维生产技术,其规模化生产的 T800 级碳纤维,生产成本降到国际价格的三分之一。

日前,中国复合材料学会“关于深入推进实施新一轮东北振兴战略暨复合材料区域与行业学术服务座谈会”在哈尔滨举行。学会理事单位天顺化工在会上宣布,该公司继在 2015 年底成功达产低成本 T700 级碳纤维基础上,经过一年刻苦攻关,利用自产千吨线生产的原丝,再次突破低成本 T800 级碳纤维生产技术。

目前,天顺化工规模化生产的 T800 级碳纤维成本仅为 350 元/kg,该技术不仅打破了部分国家在高性能碳纤维领域对中国实施的贸易封锁,更将生产成本降到国际价格的三分之一。伴随碳纤维出现的经常是 T300, T700, MJ60, T1000 之类的数字,这都是东丽生产的碳纤维的牌号。由于东丽的实力,该公司的 T 系列、M 系列、MJ 系列已经被公认为碳纤维产品的标准牌号。

根据哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所出具的检测报告显示,天顺化工 12K 自主型号 T800 级碳纤维拉伸强度为 5495 MPa,强度离散系数为 3.8%,拉伸弹性模量为 290 GPa,模量离散系数为 2.5%,各项指标均达到或超过日本 T800 级碳纤维技术水平。

目前,天顺化工自主研发具有独立知识产权的碳纤维产业化生产技术、工艺、装备,已申请 100 余项专利。且其技术可调范围大,同一条生产线可根据客户需要生产 T300, T700, T800 不同等级,以及 3K, 6K, 12K 等不同型号的碳纤维原丝。

据悉,天顺化工 T800 级碳纤维原丝的生产也具有能耗低、排污少、投资少、生产成本低等优点。目前,在 T800 级基础上,天顺化工正在攻关 T1000 级碳纤维生产技术,已经取得进展。除天顺化工外,中国其他公司亦在攻关高性能碳纤维技术。2012 年,江苏航科公司建成了中国首条 25 t T800 碳纤维生产线,2016 年中复神鹰千吨级 T800 碳纤维原丝线投产。

(工程塑料网)