

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.02.005

ATRP 法 TiO_2 -g-PAN 的制备及其改性 PP 材料*

王雅珍¹, 陈锐², 姜圣悦², 董少波², 李日芳², 狄语韬², 李雪丽¹

(1 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 黑龙江齐齐哈尔 161006; 2 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江齐齐哈尔 161006)

摘要: 使用硅烷偶联剂 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 对纳米 TiO_2 进行包覆, 得到 TiO_2 -g-APTES, 再通过 CuBr 和 N, N, N', N'', N''' -五甲基二乙烯基三胺 (PMDTA) 组成的催化体系, 在纳米 TiO_2 表面进行原子转移自由基聚合反应 (ATRP) 接枝聚丙烯腈 (PAN), 再与聚丙烯 (PP) 共混制得复合材料。通过傅立叶变换红外光谱分析、热失重分析、凝胶渗透色谱和透射电镜表征, 结果证明成功得到分子量可控和分子量分布较窄的 TiO_2 -g-PAN。添加了 TiO_2 -g-PAN 的 PP 复合材料的力学性能及抗老化性都得到了提高。

关键词: 原子转移自由基聚合; 纳米二氧化钛; 3-氨基丙基三乙氧基硅烷; 聚丙烯腈; 聚丙烯

中图分类号: TQ317.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)02-0022-05

Preparation of TiO_2 -g-PAN by ATRP and Its Modification with PP

Wang Yazhen¹, Chen Rui², Jiang Shengyue², Dong Shaobo², Li Rifang², Di Yutao², Li Xueli¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: Nano-titania was coated with silane coupling agent 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) to obtain TiO_2 -g-APTES, CuBr and N, N, N', N'', N''' -pentamethyldiethylenetriamine (PMDTA) on the surface of nano titania were studied by atom transfer radical polymerization (ATRP) grafted polyacrylonitrile (PAN), and blended with PP to obtain the composite material. TiO_2 -g-PAN was obtained by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, gel permeation chromatography and transmission electron microscopy. The results show that TiO_2 -g-PAN with narrow molecular weight and controlled molecular weight is successfully obtained. It improves the anti-aging and mechanical properties of PP composites.

Keywords: atom transfer radical polymerization; nano titanium dioxide; 3-aminopropyltriethoxysilane; polyacrylonitrile; polypropylene

纳米 TiO_2 本身具有优良的紫外屏蔽作用, 能提高复合材料的抗老化性能^[1-2], 在磁性、光吸收、医药、催化等很多方面都具有很大的应用前景^[3]。为提高纳米 TiO_2 的应用性能, 对 TiO_2 进行表面改性是非常有必要的。目前最常用方法有偶联剂法^[4]、表面活性剂法^[5]和聚合物包覆法等^[6-8]。

原子转移自由基聚合 (ATRP) 是一种新的活性聚合反应^[9]。ATRP 是以简单的有机卤化物为引发剂、过渡金属配合物为卤原子载体, 通过氧化还原反应, 在活性种与休眠种之间建立可逆的动态平衡, 从而实现了聚合反应的控制^[10]。利用 ATRP 可以在无机粒子表面接枝各种均聚物、嵌段共聚物、超支化共聚物等, 可以根据应用的不同, 在无机纳米粒子 (如纳米 TiO_2 和纳米二氧化硅) 表面接枝不同性能的聚合物, 且分散性、分子量可控性均良好^[11]。刘榛^[12]首先采用了 Stober 法进行纳米二氧化硅粒子的制备, 然后通过 ATRP 法在纳米 SiO_2 粒子表面进

行了接枝聚丙烯酸丁酯 (PBA)。通过测试表征, 成功在纳米 TiO_2 表面接枝 PBA, 引发剂接枝密度大约达到 0.2 mmol/g , 可以计算出 PBA 的接枝率为 40%。A. M. Shanmugaraj 等^[13]在 TiO_2 表面包覆 ATRP 引发剂 6-(2-溴-2-甲基三乙氧基硅烷) 丙酸己酯 (BHE), 在引发剂包覆的二氧化硅纳米颗粒的表面以铜配合物为催化剂体系进行苯乙烯和丙烯腈的 ATRP, 同时其聚合度分子量和接枝密度均可控。王雅珍等^[14-15]通过用丙烯腈改性纳米 TiO_2 , 成功制得纳米 TiO_2 接枝聚丙烯腈 (TiO_2 -g-PAN) 粒子, 并与聚丙烯 (PP) 共混, QUV 加速老化实验证明 TiO_2 -g-PAN 是一种优良的 PP 抗紫外老化剂。

目前通过 ATRP 法对无机粒子表面接枝 PAN 的有关报道比较少, 多为自由基聚合, 且传统的自由

* 国家自然科学基金项目 (21376127)

联系人: 王雅珍, 博士, 教授, 主要从事聚合物改性研究

收稿日期: 2016-12-04

基聚合法获得的 TiO_2 -g-PAN 分子量的控制比较困难,而且分子量分布宽。笔者通过 ATRP 法制得预期分子量和分子量分布窄的 TiO_2 -g-PAN,并通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、热失重-差示扫描量热 (TG-DSC)、凝胶渗透色谱分析 (GPC) 和透射电子显微镜 (TEM) 等方法对产物进行验证及表征。而后用 TiO_2 -g-PAN 改性 PP 材料,对 PP 复合材料的力学及抗老化性能等进行了分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

金红石型纳米 TiO_2 : 粒径 80 nm, 使用前干燥, 宜城晶瑞斯新材料有限公司;

3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES): $\geq 98\%$, 上海晶纯生化科技股份有限公司;

甲苯: 分析纯, 天津凯通化学试剂有限公司;

2-溴异丁酰溴 (BIBB)、N, N, N', N'', N'''-五甲基二乙烯基三胺 (PMDETA)、二氯甲烷、溴化亚铜: 美国 Aldrich 公司;

丙烯酸: 天津市福晨化学试剂厂;

三乙胺、苯甲醚: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司;

PP: 工业级, 大庆华科股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: GRH-10 型, 阜新市热源设备厂;

双螺杆挤出机: SHJ-20B 型, 南京杰恩特机电有限公司;

注塑机: JG-SZ900 型, 山东通佳机械有限公司;

加速老化测试仪: QUV 型, 美国 Q-Lab 公司;

万能试验机: WSM20KN 型, 长春智能仪器设备有限公司;

FTIR 仪: Spectrum One B 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

TG-DSC 分析仪: STA449F3 型, 德国 NETZSCH 公司;

GPC 仪: Wyatt GPC/SEC-MALS 型, 美国 Wyatt 公司;

TEM: H-7650 型, 日本 HITACHI 公司。

1.3 试样制备

(1) TiO_2 -g-APTES 的制备。

向烧瓶中加入 1 g TiO_2 和 30 mL 甲苯, 超声振荡, 加入 3 g 的 APTES, 在 100℃ 回流搅拌 5 h, 到达反应时间, 用甲苯清洗, 将产物室温下真空干燥

24 h。

(2) 引发剂 TiO_2 -APTES-BIBB 的制备。

将第一步产物放入三口瓶, 加入二氯甲烷当溶剂, 再加入三乙胺促进相容性, 于 0℃ 冰水混合物中搅拌 1 h。在减压漏斗中缓慢加入等物质的量的三乙胺、2-溴异丁酰溴和二氯甲烷的混合液, 滴加完毕继续冰浴搅拌 1 h, 再在室温下搅拌 24 h。产物用丙酮和水混合液在离心机中三次离心, 倒出上清液。干燥, 得到 TiO_2 -APTES-BIBB。图 1 为表面引发剂固定的流程图。

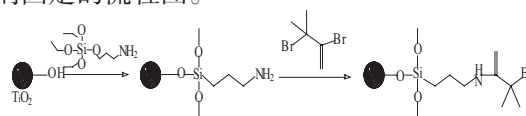


图 1 表面引发剂固定的流程图

(3) TiO_2 -g-PAN 的制备。

将第二步产物 0.1 g TiO_2 -APTES-BIBB, 10 mL 苯甲醚, 0.1 g CuBr 加入到三口瓶中, 抽真空, 氮气保护, 再加入一定量的配体 PMDETA 和单体丙烯腈, 氮气保护下, 在 70℃ 下回流冷凝 5 h, 将产物用苯甲醚稀释, 在甲醇中沉淀, 产物用 DMF (N, N-二甲基甲酰胺) 和丙酮水溶液 (丙酮和水体积比为 4:1) 离心。在室温下干燥 24 h, 得到 TiO_2 -g-PAN。用氢氟酸将产物“刻蚀”, 劈下接枝成功的 PAN, 留得测试分子量和分子量分布。图 2 为 TiO_2 -g-PAN 的制备流程图。



图 2 TiO_2 -g-PAN 的制备流程图

(4) PP 复合材料的制备。

将不同比例的 TiO_2 -g-PAN 与 PP 倒入高速混合机共混, 再倒入双螺杆挤出机挤出造粒, 烘干颗粒, 将颗粒放入注塑机制备样条, 再将样条放入老化仪中老化一段时间, 采用万能试验机测试其力学性能。

1.4 性能测试

取适量 TiO_2 , TiO_2 -APTES, TiO_2 -g-PAN 试样在红外灯下与 KBr 研磨混合均匀, 压片制样, 用 FTIR 仪测试试样的红外谱图。

采用 TG-DSC 分析仪来测试 TiO_2 -g-PAN 的接枝率。

用氢氟酸将 TiO_2 -g-PAN “刻蚀”, 劈下接枝成功的 PAN, 通过 GPC 分析仪测试 PAN 的分子量和

分子量分布。

采用 TEM 对 TiO_2 及 $\text{TiO}_2\text{-g-PAN}$ 产物的表面形貌进行分析。

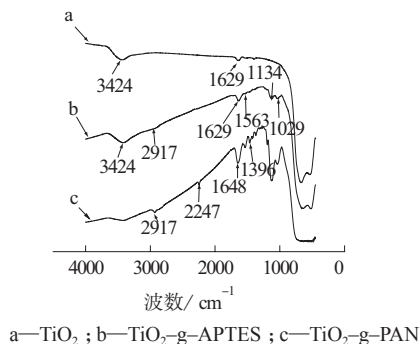
将 PP/ $\text{TiO}_2\text{-g-PAN}$ 样条放入加速老化仪中,按照 GB/T145 标准,通过紫外灯照射老化,通过不同时间节点样条力学性能的优劣,分析所制备的改性纳米 TiO_2 抗老化剂的性能。

采用万能试验机,按照 GB/T 1040-2006 测试 PP/ $\text{TiO}_2\text{-g-PAN}$ 样条的拉伸力学性能,拉伸速度设为 20 mm/min,拉伸载荷设为 20 kN。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 3 为 TiO_2 及其接枝产物的 FTIR 谱图。从图 3 中 a 曲线可以看到,纯纳米 TiO_2 在 3424 cm^{-1} 和 1629 cm^{-1} 处存在很强的宽红外光谱吸收峰,分别为纳米 TiO_2 粒子表面羟基峰 (—OH) 和表面吸收的水的伸缩振动峰。从图 3 中 b 曲线可观察到在 1134 cm^{-1} 和 1029 cm^{-1} 处产生了 Si—O—Ti 的吸收峰,在 1629 cm^{-1} 和 1563 cm^{-1} 处出现了 NH_2 (伯胺) 基团吸收峰,而且在 2917 cm^{-1} 处存在 $\text{—CH}_2\text{—}$ (亚甲基) 的伸缩振动峰,这是来源于 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES)。通过以上数据都证明了 APTES 以化学键连接在 TiO_2 表面。根据曲线 c,可看出在 2247 cm^{-1} 处有丙烯腈中氰基 ($\text{—C}\equiv\text{N}$) 的特征吸收峰,在 1396 cm^{-1} 处附近有部分变形振动峰,即 —CH_3 (甲基) 的对应峰值。所以通过以上 FTIR 光谱分析,可以说明在纳米 TiO_2 表面成功接枝了 PAN,即成功生成了 $\text{TiO}_2\text{-g-PAN}$ 。



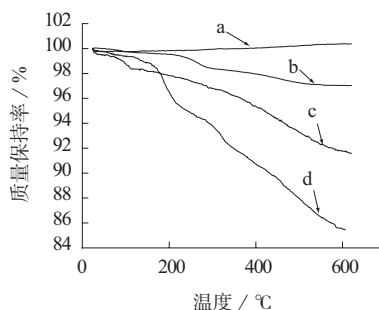
a— TiO_2 ; b— $\text{TiO}_2\text{-g-APTES}$; c— $\text{TiO}_2\text{-g-PAN}$

图 3 TiO_2 及其接枝产物的 FTIR 谱图

2.2 TG 分析

图 4 为 TiO_2 及其接枝产物的 TG 曲线图。由图 4 可知,纯 TiO_2 没有失重, $\text{TiO}_2\text{-APTES}$ 在趋于平稳时失重约 3%,可知 APTES 的包覆率大约为 3%;在引入卤素活性基团后,产物 $\text{TiO}_2\text{-APTES-}$

BIBB 失重大约为 9% 左右,可知接枝率大约为 9%;最后生成的 $\text{TiO}_2\text{-g-PAN}$ 失重率为 15%,可知已成功在 TiO_2 表面接枝 PAN。



a— TiO_2 ; b— $\text{TiO}_2\text{-APTES}$; c— $\text{TiO}_2\text{-APTES-BIBB}$; d— $\text{TiO}_2\text{-g-PAN}$

图 4 TiO_2 及其接枝产物的 TG 曲线图

2.3 分子量和分子量分布

表 1 为不同单体质量的 PAN 的分子量 (M_w) 和分子量分布 (M_w/M_n) 表 (其他反应条件相同,所加入的单体质量不同)。

表 1 不同单体质量时 PAN 的分子量和分子量分布

项目	单体质量/g				
	3	4	5	6	7
M_w	3 255	4 272	4 915	6 112	6 149
M_w/M_n	1.224	1.775	1.261	1.565	1.617

由表 1 可看出, M_w 随着单体质量增加而增加,在丙烯腈用量为 7 g 时, M_w 趋于稳定,这表明反应已反应完全。 M_w/M_n 趋势在 5 g 以后逐步增加, M_w/M_n 最低为 1.224。表格数据表明,通过 ATRP 法接枝的 PAN 达到了分子量的调节控制和较窄的分子量分布。表 2 为不同反应时间生成的 PAN 的 M_w 和 M_w/M_n (在其他条件相同,反应时间不同)。

表 2 不同反应时间时 PAN 的分子量和分子量分布

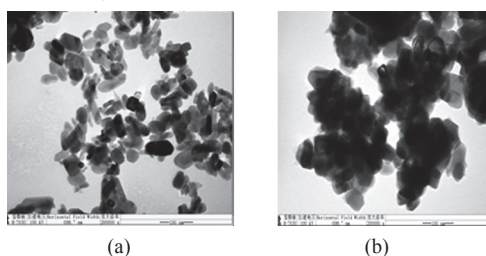
项目	时间/h					
	3	4	5	6	7	8
M_w	1 313	3 172	4 083	5 167	5 825	6 093
M_w/M_n	1.778	1.585	1.485	1.551	1.563	1.656

由表 2 可看出,随着反应时间的进行,聚合物的 M_w 逐渐增大。 M_w/M_n 在 3~5 h 由宽变窄,在 5 h 时达到了最低的 1.485,这是由于随着反应的进行,原子转移自由基聚合起到了作用;从 5~8 h 分子量分布逐渐增大,这是由于引发剂的逐渐消耗完全,原子转移自由基聚合逐渐转变自由基聚合,分子量逐渐增大,分子量分布变宽。

2.4 TEM 分析

图 5 为纯 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-g-PAN}$ 的电镜对比照片。由图 5a 可看出,未改性的粒子分散的相对较好,粒径大约在 60 nm 左右,而图 5b 可看出接枝改性后

的粒子的粒径明显增大,颗粒形状也变得不规则,而且在纯 TiO_2 粒子外面有一层高聚物。这表明,成功生成了 TiO_2 -g-PAN 粒子。



a—纯 TiO_2 ; b— TiO_2 -g-PAN

图5 纯 TiO_2 和 TiO_2 -g-PAN 的 TEM 照片

2.5 PP 复合材料拉伸性能分析

当用 QUV 加速老化仪老化 500 h 后,对取出的 PP 复合材料样条进行拉伸强度测试,结果如图 6 所示。由图 6 可知,随着 TiO_2 -g-PAN 的质量分数增加,拉伸强度也在增加,改性效果明显,均比改性前的拉伸强度要高,说明添加了 TiO_2 -g-PAN 的 PP 复合材料的力学性能提高了,抗老化性也提高了。

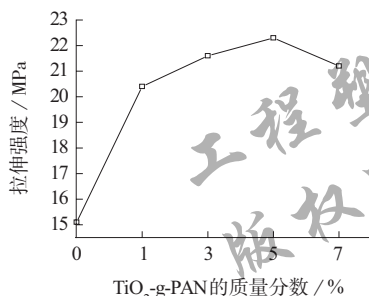


图6 TiO_2 -g-PAN 不同含量时 PP 复合材料的拉伸强度

3 结论

以 APTES 为包覆剂, $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$ 为催化剂体系,通过 ATRP 法在纳米 TiO_2 粒子表面成功接枝 PAN, FTIR 光谱和 TEM 分析表明成功制得 TiO_2 -g-PAN,热失重测得 TiO_2 -g-PAN 接枝率达到 15%,最后通过 GPC 测试表明通过 ATRP 法得到了可调节控制的分子量和分子量分布较窄的 PAN。添加了 TiO_2 -g-PAN 的 PP 复合材料的力学性能及抗老化性都得到了提高。

参考文献

[1] 王寅,傅和青,颜财彬,等. 纳米材料改性水性聚氨酯研究进展[J]. 化工进展,2015,34(2):463-469.
Wang Yin, Fu Heqing, Yan Caibin, et al. Research progress of waterborne polyurethane modified by nanomaterials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(2):463-469.
[2] 兰天宇,王雅珍,孙兆祥,等. 改性纳米二氧化钛接枝丙烯酸共混聚丙烯体系抗老化性研究[J]. 广东化工,2014(12):89-99.
Lan Tianyu, Wang Yazhen, Sun Zhaoyang, et al. Advances in anti-

aging properties of modified titanium dioxide blend of acrylonitrile grafted polypropylene system[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014(12):89-99.

- [3] Zou Hua, Wu Shishan, Shen Jian. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties and applications[J]. Chem Rev, 2008, 108(9):3 893-3 957.
[4] 蒋翀,何厚康,吴文华,等. 纳米二氧化钛粒子的表面处理及其分散性研究[J]. 合成纤维工业,2013,26(3):12-14.
Jiang Chong, He Houkang, Wu Wenhua, et al. Study on surface treatment of titanium dioxide nano particles and dispersion behavior thereof[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2013, 26(3):12-14.
[5] 陈均志,单世群,武丹聘,等. 铝络有机金属偶联剂对超微二氧化钛表面的改性[J]. 涂料工业,2007,37(4):1-3.
Chen Junzhi, Shan Shiqun, Wu Danpin, et al. The aluminium-zirconium organic metal coupling agent on the surface modification of ultrafine TiO_2 [J]. Paint & Coatings Industry, 2007, 37(4):1-3.
[6] 王金刚,于洁玫,徐云剑,等. 钛酸四丁酯水解制备聚苯乙烯/二氧化钛核壳粒子及空心二氧化钛微球[J]. 高分子学报,2011(7):778-783.
Wang Jingang, Yu Zhengmei, Xu Yunjian, et al. Preparations of PSt/ TiO_2 core-shell composites and hollow TiO_2 particles by hydrolysis of tetrabutyl titanate in presence of PSt latex particles[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(7):778-783.
[7] 湛含辉,罗娟. 双亲性纳米 TiO_2 复合粒子的制备与研究[J]. 化工新型材料,2012,40(10):42-44.
Zhen Hanhui, Luo Juan. Preparation and research of amphiphilic nano- TiO_2 composite particles[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(10):42-44.
[8] 李立,施利毅,王源,等. 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 - ZrO_2 /poly(MMA-co-MSMA) 复合材料[J]. 复合材料学报,2010,27(3):122-127.
Li Li, Shi Liyi, Wang Yuan, et al. Nano TiO_2 - ZrO_2 /poly(MMA-co-MSMA) composite prepared by sol-gel processing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(3):122-127.
[9] Jakubowski W, Matyjaszewski K. Activator generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization[J]. Macromolecules, 2005, 38(10):4 139-4 146.
[10] Matyjaszewski K, Xia J H. Atom Transfer Radical Polymerization. Chemical Reviews, 2001, 101:2 921-2 990.
[11] Lei Xiong, Liang Hongbo, Wang Rumin. A novel route for the synthesis of poly(2-hydroxyethylmethacrylate-co-methyl methacrylate)grafted titania nanoparticles via ATRP[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18:1 017-1 021.
[12] 刘榛. ATRP 法在纳米 SiO_2 表面接枝 PBA 的研究与应用[D]. 合肥:合肥工业大学,2009:13-23.
Liu Zhen. The research and applications silica nanoparticles of grafted PBA from the surface of via ATRP reaction[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2009:13-23.
[13] Shanmugaraj A M, Sung Hun Ryu. Synthesis of poly(styrene-co-

- 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 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 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)