

热塑性聚酯弹性体的研究

祝爱兰

(合成纤维国家工程研究中心,上海,200540)

摘要: 介绍了热塑性聚酯弹性体(TPEE)的合成、性能、加工和应用。TPEE是由聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)硬段和聚醚或脂肪族聚酯软段组成的嵌段共聚物,具有优异的力学性能、热性能和耐化学介质性能,可在-70~200℃使用。采用挤出、注射、吹塑等成型工艺进行加工。TPEE广泛用于汽车、制造、体育、薄膜、生物材料及高分子改性剂等领域。

关键词: 热塑性聚酯弹性体(TPEE) 合成 性能 加工 应用

热塑性聚酯弹性体(TPEE)又称聚酯橡胶,是一类含有聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)聚酯硬段和脂肪族聚酯或聚醚软段的线型嵌段共聚物。TPEE兼具橡胶的优良弹性和热塑性塑料的易加工性,软硬度可调,设计自由,是热塑性弹性体中倍受关注的新品种。

1972年,美国杜邦公司和日本Toyobo公司率先开发出TPEE,商品名分别为Hytrell和Pelprene。随后,Hochest-Celanese、GE、Eastman、AKZO(现在的DSM)等世界大公司相继开发出了各种牌号的TPEE产品,商品名各为Ritefex、Lomod、Ecdel和Arnitel^[1]。

由于TPEE具有突出的机械强度、优良的回弹性和宽广的使用温度等综合性能,很快在汽车制件、液压软管、电缆电线、电子电器、工业制品、文体用品、生物材料等领域得到了广泛的应用,其中在汽车工业中的应用最广,占70%以上。

1 合成

1.1 原料

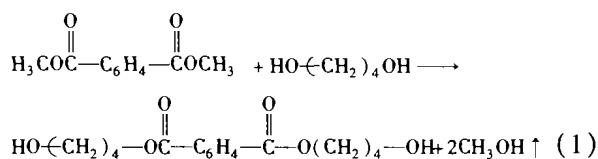
TPEE中的硬段一般选择高硬度结晶性PBT,软段则选择非结晶性的聚醚(如聚乙二醇PEG、聚丙二醇醚PPG、聚丁二醇醚PTMG等)或聚酯(如聚丙交酯PLLA、聚乙交酯PGA、聚己内酯PCL等脂肪族聚酯)。不同聚醚软链段与PBT的相容性次序为:PEG>PTMG>PTMG-PPG>

PPG。PBT和PTMG或PEG反应,可以合成特性粘度 $[\eta]$ 在1.3~1.8以上的PTMG-PBT和PEG-PBT多嵌段共聚物^[2]。PTMG-PBT共聚物比PEG-PBT共聚酯的强度和耐水稳定性高得多,而PEG-PBT共聚酯在油中的溶胀性比PTMG-PBT共聚物小得多,两种共聚物各有自己的优点,可用于不同领域。制备PTMG-PBT或PEG-PBT共聚酯主要以对苯二甲酸二甲酯(DMT),1,4-丁二醇(BG)和PTMG或PEG为原料。

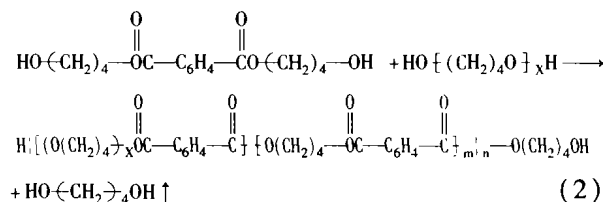
1.2 合成

DMT、BG和PTMG在催化剂存在下,经酯交换、缩聚制得普通TPEE。其反应历程如下:

酯化反应:



缩聚反应:



收稿日期:2004-09-01。

作者简介:祝爱兰,女,28岁,硕士,从事聚酯合成及改性研究。

合成 TPEE 过程中第一步酯交换反应的影响因素主要是原料的物质的量的比、酯交换反应温度、催化剂种类及用量,其次是反应时间、催化剂加入顺序、分馏柱顶温和有无氮气保护。实验证明,酯交换反应最佳条件为:BG 与 DMT 的物质的量的比为 (1.7 ~ 2.0):1.0,催化剂为钛酸四丁酯,助催化剂为醋酸镁,催化剂用量 0.16 g (以 100 g TPEE 计),原料在 150℃ 溶解后加入催化剂,酯交换反应温度 190 ~ 200℃,分馏柱顶温 65 ~ 70℃,在氮气的保护下进行酯交换反应,酯交换反应时间 30 ~ 50 min^[3]。酯交换反应结束后,将温度升至 240 ~ 250℃,压力逐渐降至 100 Pa 以下进行缩聚反应,当搅拌功率到达规定值时,反应结束。

实际生产中,可根据 TPEE 的用途来选择不同的配比,自由设计嵌段共聚物的软硬链段比例。软、硬链段的种类、长度和含量对 TPEE 的性能均有影响。

2 结构特征

由 DMT、BG、PTMG 通过酯交换反应得到的是长链的无规嵌段共聚物。这种共聚物显示出连续的两相缔合结构,PBT 结晶相起到物理交联作用,受热可逆,软段赋予聚合物弹性。改变两相的相对比例,可以调整聚合物的硬度、模量、熔点、耐化学性和气密性。用电子显微镜观察,可发现 TPEE 在低于结晶熔点时,具有相分离结构。连续相由软段以及链长度不够或缠结而不能结晶的其它聚酯嵌段构成。结晶相彼此相连。Hytrel (硬度为 55,PBT 硬段质量含量为 58%) 的差示扫描热量仪 (DSC) 谱图显示了两个温度转化点,约 -50℃ 为无定形的玻璃化转变点 (T_g),约 200℃ 为结晶熔点 (T_m)。TPEE 的低玻璃化温度和高结晶熔点,是这种聚合物使用温度范围宽的重要原因。

张勇等^[4,5]研究了由 DMT、BG、PEG 通过熔融缩聚得到的 PEG-PBT 共聚酯的结构,发现其 DSC 谱图中有两个玻璃化转变温度 T_g^{PEG} 和 T_g^{PBT} 和两个熔点 T_m^{PEG} 和 T_m^{PBT} ,说明共聚物为微观非均相体系,即:无定形态 PEG 和 PBT 与结晶态的 PEG 和 PBT 四相共存。PEG/PBT 含量比一定时,增加 PEG 的相对分子质量,或在 PEG 相对分子

质量一定的情况下增加 PBT 的含量,都会增加 PBT 段的平均长度,有利于结晶形成。 T_g^{PEG} 在 -52.7 ~ -42.9℃ 之间,并随组分中 PEG 含量的升高而降低, T_m^{PEG} 只在高 PEG 含量的样品 ($\geq 60\%$) 中表现出来,并随组分中 PEG 含量的增加而增加,从 -3.3℃ 到 15℃。 T_g^{PBT} 随 PBT 含量的变化而发生阶段性变化:当 PBT 含量小于 40% 时, T_g^{PBT} 在 45 ~ 55℃ 之间变化;当 PBT 含量大于 50% 时, T_g^{PBT} 在 22 ~ 28℃ 间变化。 T_m^{PBT} 和 PBT 的结晶率也随共聚物体系中 PBT 含量的增加而增加。

3 性能

3.1 力学性能^[4,5]

通过对软硬段比例的调节,TPEE 的硬度范围为邵氏 32D ~ 80D,其弹性和强度介于橡胶和塑料之间。与其它热塑性弹性体 (TPE) 相比,在低应变条件下,TPEE 模量比相同硬度的其它热塑性弹性体高。当以模量为重要的设计条件时,用 TPEE 可缩小制品的横截面积,减少材料用量。

TPEE 具有极高的拉伸强度。与聚氨酯 (TPU) 相比,TPEE 压缩模量与拉伸模量要高得多,用相同硬度的 TPEE 和 TPU 制作同一零件,前者可以承受更大的负载。在室温以上,TPEE 弯曲模量很高,而低温时又不象 TPU 那样过于坚硬,因而适宜制作悬臂梁或扭矩型部件,特别适合制作高温部件。TPEE 低温柔顺性好,低温缺口冲击强度优于其它 TPE,耐磨耗性与 TPU 相当。在低应变条件下,TPEE 具有优异的耐疲劳性能,且滞盾损失少,这一特点与高弹性相结合,使该材料成为多次循环负载使用条件下的理想材料,齿轮、胶辊、挠性联轴节、皮带均可采用。

研究发现,在相同硬段长度下,随软段长度增加,材料的弹性模量 E 、断裂强度 σ_b 及屈服强度 σ_s 降低,断裂延伸率 ϵ_b 增加;反之,当固定共聚物软段长度,增加 PBT 链段长度时, E 、 σ_b 、 σ_s 增大, ϵ_b 减小。这种现象说明,TPEE 的力学性能与其组成有密切关系。

3.2 热性能^[2]

TPEE 具有优异的耐热性能,硬度越高,耐热性越好。据报道,TPEE 在 110 ~ 140℃ 连续加热 10 h 基本不失重,在 160℃ 和 180℃ 分别加热 10 h,失重仅为 0.05% 和 0.1%。等速升温曲线

表明, TPEE 自 250 °C 开始失重, 到 300 °C 累计失重 5%, 至 400 °C 则发生明显的失重。因而 TPEE 的使用温度非常高, 短期使用温度更高, 能适应汽车生产线上的烘漆温度(150 ~ 160 °C), 并且在高低温下机械性能损失小。TPEE 在 120 °C 以上使用, 其拉伸强度远远高于 TPU。

此外, TPEE 还具有出色的耐低温性能。TPEE 脆点低于 -70 °C, 并且硬度越低, 耐寒性越好。大部分 TPEE 可在 -40 °C 下长期使用。由于 TPEE 在高、低温时表现出的均衡性能, 它的工作温度范围非常宽, 可在 -70 ~ 200 °C 使用。

研究浸渍(5 ~ 30 min)和冷却条件对玻璃纤维增强 TPEE 的热性能和形貌的影响发现, 弯曲强度随浸渍时间增长而增加, 而基体树脂与玻纤的粘结却变差; 材料的热性能如熔点、玻璃化转变温度不受冷却条件的影响, 但急剧冷却下的结晶度大于缓慢冷却^[8]。

3.3 耐化学介质性

TPEE 具有极佳的耐油性, 在室温下能耐大多数极性液体化学介质(如酸、碱、胺及二醇类化合物), 但对卤代烃(氟里昂除外)及酚类的作用却无能为力, 其耐化学品的能力随其硬度的提高而提高。TPEE 对大多数有机溶剂、燃料及气体的抗溶胀性能和抗渗透性能是好的, 对燃油渗透性仅为氯丁胶、氯磺化聚乙烯、丁腈胶等耐油橡胶的 1/3 ~ 1/300。

但 TPEE 耐热水性较差, 添加聚碳酸酯亚胺稳定剂可以明显改善其抗水解性能。据报道, 在 TPEE 分子链中的 PBT 硬段引进聚萘二甲酸乙二酯(PEN)或聚对苯二甲酸二甲甲基环基酯(PCT), 可以获得耐水性和耐热性更好的 TPEE^[7]。

3.4 耐候性与耐老化性

TPEE 在很多不同条件下, 如在水雾、臭氧、室外大气老化等条件下, 化学稳定性优良。象大多数 TPE 一样, 在紫外光作用下会发生降解(310 nm 以下的紫外光是降解的一个主要因素^[8]), 因此对于室外应用或制品受阳光照射的条件, 配方中应添加紫外光防护助剂, 其中包括炭黑和各种颜料或其它屏蔽材料。酚类防老剂和苯并三唑型紫外光屏蔽剂并用, 能够有效地起到防护紫外光老化。

光和热导致的氧化是 TPEE 降解老化的两个主要因素, PEG - PBT 共聚酯耐热及耐光性均差,

热氧化降解和光老化降解非常严重。升温加速降解。随老化过程中相对分子质量的降低, 材料断裂伸长下降, 瞬时弹性恢复率变差^[9]。

此外, TPEE 还具有不同程度的水解性。TPEE 在水中产生交联反应, 形成凝胶的量增多^[8]。PEG - PBT 共聚酯作为生物材料支架植入体内, 正是利用了它易于水解降解的特性。PEG - PBT 共聚酯在水中降解并服从水解机理, 即 H₂O 分子进攻 PEG、PBT 之间的酯基而断链, 降解产物为 PEG 和低相对分子质量的 PBT; 降解速率受组成、温度、pH 值、酶等因素影响, PEG 含量、温度、pH 值越高, 降解速率越快, 通过调节两种组分含量可满足不同用途对降解速率的要求^[10]。

4 加工成型

TPEE 具有优良的熔融稳定性和充分的热塑性, 故而具有良好的加工性, 采用各种热塑性加工的工艺, 如挤出、注射、吹塑、旋转模塑及熔融浇铸成型等, 都能得到性能优异的产品。在低剪切速率下, TPEE 熔体粘度对剪切速率不敏感, 而在高剪切速率($10^2 \sim 10^3 \text{ S}^{-1}$)下, 熔体粘度随剪切速率升高而下降。TPEE 熔体对温度十分敏感, 在 10 °C 变化范围内, 其熔融粘度变化几倍至几十倍, 成型时应严格控制温度。为保证树脂含水量小于 0.1%, 加工前需鼓风干燥(80 ~ 120 °C, 6 ~ 8 h)^[11]。

4.1 挤出成型

采用普通塑料挤出机可以将 TPEE 挤出成型为片材、管材、棒材和电线包皮等。可采用一般渐变式螺杆, 长径比不小于 24, 压缩比(2.7 ~ 4): 1。

4.2 注射成型

用注射成型技术可以加工成各种形状和尺寸的制品。往复式螺杆型注射机由于能得到温度均匀一致的熔体而优先采用, 槽深为渐变式, 推荐压缩比 3.0 ~ 3.5, 螺杆长径比(18 ~ 24): 1, 注射压力 80 ~ 120 MPa, 采用慢中速注射^[11]。

4.3 吹塑成型

吹塑成型要求树脂具有较高的熔体粘度和熔融强度。Hytrel HTG - 4275 具备吹塑条件。晨光化工研究院应用聚合物挤出的化学扩链技术, 将特殊链段嵌段到 TPEE 分子链上, 制备出能满足吹塑大型特殊制件(如发动机进气风管)的高粘

度 TPEE 树脂 H 605 B^[12,13]。

4.4 其它成型工艺

TPEE 还适用于旋转成型和熔融浇铸成型等工艺。如用旋转成型工艺加工球、小型充气无内胎轮胎等。熔融浇铸成型则有加工费用低、产品尺寸稳定性好的优点。

5 应用

5.1 汽车配件^[14~16]

TPEE 具有优异的耐(热)油性、优异的(高温)曲挠疲劳性能、耐磨耗、高强高韧。用 TPEE 制作的汽车的各种弹性体制件具有比橡胶制件更优异的综合性能,其耐温等级更高,低温特性更优,特别是 TPEE 的疲劳性能是其它弹性体所无法比拟的。

在汽车配件中主要用于:CVJ 防尘罩、球头防尘罩、悬臂护套、拉杆护套等各种防尘罩和护套;球头腕;空气软管(发动机进气风管)安全气囊、安全带部(配)件,汽车前大灯,汽车门锁,卫星天线卡箍,门把手密封环、防震减磨板、消音齿轮、管塞、堵塞、窗玻璃减震座、减震底盘、底盘耐石击涂层等。下面简要介绍其中几种。

1) CVJ 防尘罩。用 TPEE 材料制作的 CVJ 防尘罩,质量比氯丁橡胶(CR)防尘罩少一半,使用寿命延长了一倍。通常情况下,在一辆轿车的使用年限中无须更换传动轴防尘罩。

2) 安全囊壳体。由于 TPEE 在高、低温时表现出的均衡性能,现已被广泛用于安全囊壳体上,这是 TPEE 在汽车应用领域中的一个创新。

3) 轿车进气管。传统的进气管是用机械夹具将一段金属或塑料管道和几段耐高温的橡胶管连接起来。而 TPEE 的加工工艺可以将硬管部分和波纹管部分一体化制造,这样可以显著降低加工成本。

4) 汽车线缆。TPEE 代替传统的绝缘材料用于汽车内线缆,改进了线缆绝缘的柔软性、拉伸强度、耐挤压性能、耐磨性能和耐化学品性能,并把额定连续温度提高到 150℃ 以上。

5) 汽车转向器。国内采用聚甲醛(POM)制造汽车球头销座已有多年,但 POM 存在因磨损而使汽车转向系运动不平稳、平均使用寿命低(约 40~50 Mm)等问题。而 TPEE(平均使用寿命约

80 Mm)具有极好的强度、韧性和耐磨损性能,综合性能优于 POM,生产的产品体积小、质量轻(约 5.5 g)更适宜制造汽车球头销座。

5.2 工业制品^[17]

由于 TPEE 使用寿命长、功能好,故能在液压软管、密封、军用拖车挂钩、轻型轮胎和油箱等一系列制品中取代 TPU 和尼龙以及一些橡胶和 PVC 等塑料。

1) PEE 液压软管在摄氏零度以下仍保持柔软,而很多橡胶软管则易僵化。

2) 用 TPEE 制作的冲气轮胎具有强度高、质量轻和耐曲挠疲劳的优点,无需补强就有高负载能力。

3) 设计合理的 TPEE 挠性联轴节,不但起初扭矩大、柔软、生热低、负载能力大,适用于重型机械;而且公差精确、容易制作,比 TPU、金属与塑料制造的类似装置更加优越。

4) 在其它工业方面,TPEE 还可用来制作提升阀、保护垫圈、传动带、管夹、履带、高压开关、电缆护套、配电盘绝缘和保护罩、弹性纤维、床垫弹簧、屋顶薄膜等。

5.3 文体用品

如鞋底和滑雪板固定器。在制鞋业中,TPEE 作耐磨鞋底,使用寿命是尼龙的 2 倍,丙烯腈-丁二烯和苯乙烯的三元共聚物(ABS)的 3 倍。采用 TPEE 与聚碳酸酯(PC)的二次注塑成型工艺制作的滑雪板固定器,表观非常漂亮。之所以选用 TPEE 是因为它在寒冷气候中仍具有优异的耐冲击性能和柔韧性,PC 则对固定器起了加固作用^[18]。

5.4 薄膜

利用 TPEE 中软段的化学特性,可制成防水和透气优良的薄膜。这种薄膜是完整的,没有微孔。

5.5 生物材料

PEG-PBT 嵌段共聚酯性能优良可调,具有降解产物酸性低,生物相容性好,不易引起受体组织炎症反应,价廉易得等优点,在制备组织工程支架材料中倍受青睐。现已初步证实,PEG-PBT 可应用于承重与非承重骨的置换、人工鼓膜、伤口修复、人工皮肤、药物缓载体等^[10]。

5.6 高分子改性剂

TPEE 作为特种橡胶又是一个很好的高分子

改性剂。TPEE 可提高 POM、PBT、PET、聚苯乙烯(PS)等工程塑料的低温性能和冲击性能,改善 PC 的耐油和耐应力开裂,改进聚氯乙烯(PVC)的低温柔软性和耐寒性,降低聚丙烯(PP)的纺丝温度,改进染色性和手感^[1]。

6 开发现状

国外对 TPEE 的研究开发已有多年,目前有十多家知名的生产企业。在 TPEE 改良增强型品种、高性能及高功能化品种、高附加值品种,合金化品种等研发方面也颇有成效,如高熔点柔软型、高粘度型、高耐久型、高耐候型、超耐热型、耐热阻燃型、耐水解型、生物降解型、易加工型、玻纤增强型、半导电型等品种^[1]。现阶段,国外公司如 DSM、韩国 LG chem、美国杜邦和 Eastman 等公司的产品都占有中国的部分市场份额。

国内也有部分企业从事 TPEE 的研究或生产,如:天津石油化工研究院、辽阳科隆化工实业公司、新加坡独资的三博公司等。中国科学院化学研究所是国内 TPEE 最早的研究单位,已建成年产 30 t 的中试生产线,已有不同性能价格比的各种 TPEE 问世^[17]。目前,成都晨光化工研究院已完成了“九五”攻关专题 500 t/a 热塑性聚酯弹性体的研究和开发,实现了 TPEE 材料的国产化,已先后开发出 H(高性能)级、T(通用)级、C(共混改性)级三个系列 20 余个牌号的产品,供应国内各行业的需求^[18]。该院已建立的控股子公司——四川晨光科新塑胶有限责任公司,是国内专业化生产 TPEE 和热塑性动态硫化橡胶等高品质工程塑料原材料的企业,年生产能力约为 2 kt。

7 结语

TPEE 是一种环保产品,集多种优越的性能于一体。近年来,随着 TPEE 改良产品的多样化和高性能化,TPEE 产品越来越显示出其卓越的功能和广阔的应用前景。TPEE 的合成成本低,易于加工成型,产品具有很高的附加值。目前,全球对 TPEE 的消费量以年 8% 幅度增长。国内对 TPEE 需求量增长速度很快,达到 10% 以上,汽车行业是最大应用领域。我国在 TPEE 方面的研发起步较晚,且生产规模小,品种也不够丰富,国内

TPEE 在很大程度上还依赖于进口。今后,随着国民经济的日益发展,TPEE 的需求量还会扩大。因而,有必要重视和加速我国 TPEE 的研究开发步伐,特别是要加快 TPEE 新品种(如改性、共混、增强、生物降解等)的研究开发,这样可以在更大程度上满足各行业的需要。

参 考 文 献

- 肖勤莎,罗毅. 热塑性聚酯弹性体[J]. 弹性体,1998,4(8):46~51
- 何晓东,余万能. 热塑性聚酯弹性体[J]. 化工新型材料,2002,30(12):6~10
- 何晓东,余万能. 合成 TPEE 过程中酯交换工艺的研究[J]. 精细石油化工进展,2003,4(8):45~48
- 张勇,黄志荣,冯增国等. 不同软段长度聚醚酯弹性体 PEGT/PBT 的合成与表征[J]. 北京理工大学学报,2003,23(1):123~128
- 张勇,张爱英,冯增国等. 聚乙二醇/聚对苯二甲酸丁二醇酯聚醚酯弹性体的合成与表征—不同硬段长度对材料性能的影响[J]. 高分子学报,2002,(2):167~171
- Shonaike G, Matsuo T. Experimental study of impregnation conditions on glass fiber reinforced thermoplastic polyester elastomer composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1996,15(1):16~19
- Gyobu Shoichi, Kobayashi Koji, Taguchi Hiroaki, et al. Thermoplastic polyester elastomer and composition comprising the same [P]. US 6242560, 2001
- Nagai Y, Ogawa T, Nishimoto Y, et al. Analysis of weathering of a thermoplastic polyester elastomer. II. Factors affecting weathering of a polyether-polyester elastomer[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999,65(2):217~224
- 张大省,姜胶东,包建文等. 以 PEG 为一组分的共聚酯酯的老化和防老化[J]. 合成纤维工业,1994,17(3):10~14
- 张勇,张爱英,冯增国. 聚乙二醇共聚对苯二甲酸丁二醇酯的合成及在生物材料中的应用[J]. 化学通报,2002,(5):304~310
- 佟裕廷,彭树清,王晓青等. 热塑性聚酯弹性体[J]. 塑料工业,1996,(5):79~81
- 张志平,彭树清,文彦飞等. 500t/a 热塑性聚酯弹性体的开发[J]. 化工新型材料,1999,28(1):31~33
- 张志平,彭树清,文彦飞等. 吹塑级热塑性聚酯弹性体(TPEE)的研制[J]. 塑料工业,2000,28(2):51~52
- 徐乃英. 汽车用线缆的新发展[J]. 电线电缆,2003,(6):7~14
- 胡萍,黄畴,马定桂等. 聚酯弹性体在汽车转向器中的应用研究[J]. 汽车技术,2003,(8):32~36
- Jac Koenen. 热塑性聚酯弹性体[J]. 国际塑料物料商情,2003,(4):1~5
- 阎肃珍. 聚酯弹性体(聚酯-聚醚多嵌段共聚物)[J]. 科技创业月刊,2002,(6):68
- 刘伯林,张杰. 聚酯弹性体[J]. 石化化工化纤,1998,(4):36~40

Study on Thermoplastic Polyester Elastomer

Zhu Ailan

(National Engineering Research Center for Synthetic Fibres, Shanghai, 200540)

Abstract

The synthesis, property, processing and application of thermoplastic polyester elastomer (TPEE) were introduced in this paper. TPEE is essentially a block copolymer consisting of a hard segment of polybutylene terephthalate and a soft segment of polyether or aliphatic polyester, which has excellent mechanical and thermal properties and good resistance of chemical reagents. It can be used at a temperature range of -70°C to 200°C , and processed with extrusion, injection moulding, blow moulding and other methods. TPEE is widely applied in the industries of automobile, manufacture, gym, film, biomaterial, polymer regulator and so on.

Key words: TPEE, synthesis, properties, processing, application

(上接第 16 页)

化;致密化的实现:控制各种工艺参数,减少空洞、微裂纹,实现原丝致密化;细旦化可减少皮芯结构,实现细旦化就要选择合适的喷丝板孔径以及恰当的拉伸。

b. 腰子形碳纤维断口纹理粗大且不规则,结构疏松,表面存在机械划伤表面沉积物,内部存在空洞、微裂纹等多种缺陷,由此降低碳纤维性能。

c. 原丝的某些结构经过预氧化碳化遗传到碳纤维上,并丝、划伤等缺陷遗传到碳纤维上将极大降低碳纤维性能;同时杂质在预氧化、碳化时,会形成空洞等缺陷。

参 考 文 献

- 1 董纪震,赵耀明,陈雪英等编.合成纤维生产工艺学(下册).第二版,北京:中国纺织出版社
- 2 任铃子等,腈纶生产技术问答.北京:纺织工业出版社,1988
- 3 贺福,王茂章.碳纤维及其复合材料[M].北京:科学出版社,1997,57~59
- 4 M Balasubramanian, M K Jain, S K Bhattacharya, et al. Conver-

sion of acrylonitrile - based precursors to carbon fiber[J]. Journal of Materials Science. 1987, 22: 3864 ~ 3872

- 5 Mukesh K Jain, Abhiranmarc A S. Conversion of acrylonitrile - based precursor fiber to carbon fiber[J]. J mater Sci, 1987 22: 278 ~ 300
- 6 Mukesh K Jain, Balasubramanian M, Desai P. Conversion of acrylonitrile - based precursor fiber to carbon fiber[J]. J mater Sci, 1987 22: 301 ~ 312
- 7 时东霞,刘宁,杨海强等.聚丙烯腈基碳纤维的扫描隧道显微镜研究[J].材料研究学报,1997,11(3):305~308
- 8 徐堃华. PAN 干湿法纺丝工艺中原丝的表面沟槽形态[J].高科技纤维与应用,2001,26(2):21~24
- 9 时东霞,刘宁,杨海强等.聚丙烯腈基碳纤维的表面结构研究[J].电子显微学报,1997,16(3):733~735
- 10 纪箴,张崇方,钱律等.国产与英国聚丙烯腈原丝的结构和性能分析[J].北京科技大学学报,1997,19(3):277~278
- 11 吕永根,杨常玲,翟磊等.用称重法研究聚丙烯腈树脂的凝固过程[J].新型碳材料,2004,19(1):16~20
- 12 王艳芝,朱波,王延相等.聚丙烯腈基碳纤维的制备[J].新型碳材料,2001,16(4):12~17
- 13 赵稼祥,王曼霞.复合材料用高性能碳纤维的发展和应[J].新型碳材料,2000,15(1):68~75

The Formation of Structural Defects in PAN Fibers and Controlling Approaches

Wang Yanxiang He Dongxin

(Research Center of Carbon Fibers, Shandong University, Jinan, 250061)

Abstract

To obtain high performance carbon fibers and its precursors, based on observation of structural defects of precursor and carbon fibers with SEM and TEM, this paper analyzed the causes of these structural defects, and put forward the controlling approaches, in hopes of providing theoretical basis for preparation of high performance carbon fibers.

Key words: SEM, TEM, structural defects