

高强度纤维的低成本化开发新路

回显权

(中国第二航空集团北京 125 厂,北京 100028)

[摘要] 为增强玻璃纤维的工作强度,使它达到碳纤维的水平,提出了新生态预浸复合改性技术,以一种永久保持新生态提高强度的方法达到此目的。

[关键词] 玻璃纤维;新生态强度;高性能复合材料;低成本化

[中图分类号] TQ171.77⁺1.14 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2007)11-0132-05

1 高强度纤维的用途

高强度纤维是指抗拉强度超过 2 500 MPa 的纤维。目前达到这一强度的纤维只有碳纤维和芳纶纤维。而常用的 E 玻璃纤维的工作强度仅为 1 200 MPa, S 玻璃纤维虽比 E 玻璃纤维高 30%,但是仍然低于高强度纤维。

高强度纤维是制造高性能先进复合材料不可缺少的重要增强材料。高性能先进复合材料是由高强度纤维和高性能树脂复合制成。高性能先进复合材料具有重要的用途,广泛用于航空航天、交通运输、能源开采等领域。用于制造航空航天飞行器,可以减轻飞行器 1/3 的重量,是现代飞行器不可替代的材料,如制造飞机机身、机翼、飞行器骨架、方向舵、起落架、舱门及固体火箭发动机壳体、喷管、运载壳体、头锥、雷达罩、压力容器等。在高速交通和汽车工业中,高强度纤维可应用于车身、车门、前后部件,可使车辆重量减轻 30%。据测试,车辆每减轻 10%,可以节约动力燃料 5%,导弹每减轻 1 kg,则可增加射程 400 km,所以高强度纤维已经成为重要的战略材料。用于风力发电及深海采油设备,例如风机叶片、支架、平台、升降器、采油拉杆等。用于建筑业有机场和大型展馆屋顶结构、吊桥拉索等。此外还可用于旧建筑物结构的补强翻新工程中。

2 高强度纤维昂贵的生产成本,阻碍先进复合材料的普及和发展

使用高强度纤维作增强材料的复合材料称为先进复合材料,使用玻璃纤维作增强材料的复合材料称为传统复合材料。

目前高强度纤维的生产成本过高,价格昂贵。例如碳纤维的强度仅为 E 玻璃纤维的 3 倍,可是售价却为 E 玻璃纤维的 50 倍。如此昂贵的生产成本,怎么能使先进复合材料普及和发展?因此,目前使用高强度纤维作增强材料的先进复合材料只占复合材料的 2%,其余 98%为玻璃纤维增强塑料。然而玻璃纤维强度低,所制成的复合材料强度亦低,远远低于先进复合材料。因此,迫切需要研究开发一种高强度的低成本化纤维。这已经成为国际战略竞争的一个重要课题,世界各发达国家投巨资进行碳纤维和芳纶纤维的研究开发,改进生产技术,降低生产成本。但是,在可预见的将来,它们的生产成本不可能大幅度下降,更不可能降低到玻璃纤维的低成本水平。

在这种科学技术的竞争中,无论哪个国家在高性能纤维的低成本化方面获得突破,一定会为国家带来巨大的经济利益和取得国际战略竞争的优势。因此我们必须积极参与竞争,争取率先进行突破。那么,除了发达国家选择的开发道路之外,还有没有其他的低成本化发展道路?

[收稿日期] 2007-03-08

[作者简介] 回显权(1937-),男,辽宁岫岩县人,中国第二航空集团北京 125 厂机械制造高级工程师

实验研究发现,传统材料——玻璃纤维具有高强度纤维所应有的内部结构和物理特性。因此,不需要改变它的成分和内部结构,只要对它的表面进行改性处理,就可以成为一种高强度纤维。

3 玻璃纤维的新生态强度高于碳纤维

技术文献及实验检测结果证明,刚拉制出来的玻璃纤维新生态强度高于碳纤维。例如:E 玻璃纤维新生态强度为3 700 MPa,S₂ 玻璃纤维新生态强度为4 580~4 850 MPa(见表 1),碳纤维 T300 强度为3 530 MPa(见表 2)。所谓新生态强度,就是取拉丝漏板下方,未受损伤的玻璃纤维的抗拉强度。这种已经拉丝成型的高强度纤维,为什么不能保存下来使用呢?原来刚拉制的玻璃纤维虽然有极高的强度,但是暴露在空气中一段时间后或缠绕在绕丝筒上后,强度很快下降,由新生态的高强度转变到工作态的低强度,强度损失约 2/3,造成巨大资源浪费。例如,E 玻璃纤维由3 700 MPa 下降到1 200 MPa,S₁ 玻璃纤维由4 600 MPa 下降到1 600 MPa。造成强度损失的原因,其一是玻璃纤维表面耐磨性极差,很容易磨损,仅拉丝缠绕过程因摩擦表面受伤就使新生态强度损失 15%~20%,(南京玻璃纤维院实验数据)其二是玻璃纤维表面极易吸附空气中的水,受水侵蚀使表面微裂纹加深和扩展,表面硅氧骨架腐蚀破坏而使强度下降。因此世界上所有的玻璃纤维从出厂开始,它的强度都已经不再是新生态的高强度,一律为工作态的低强度。

表 1 各种玻璃成分的新生态单丝拉伸强度

Table 1 Tensile strength of the nascent state monofilament of glass fibre with different composition

| 纤维类别 | 石英 ^① | S-2 高强 ^② | E 玻 璃 ^① | E 玻 璃 1# | C 玻 璃 5# | S 玻 璃 4# |
|-----------------|------------------|------------------------|-----------------------|-------------|-------------|-------------|
| 新生态单丝 强度/MPa | 5 880~ 13 818 | 4 580~ 4 850 | 3 700 | 3 058 | 2 617 | 4 600 |

① 蒋国栋,等译.《玻璃手册》,1985.525

② Properties and applications of S-2 glass fibers. Proceedings of 5th International Ternational 1985 & High Strength Glass Fibers SAMPE, No 39, 1994

这种强度的损失,至今尚未得到有效的解决,玻璃纤维新生态的极高强度这一巨大资源至今还处于科技开发空白。

4 突破科研禁区,填补巨大资源开发空白

玻璃纤维生产已有百年的历史,人们对玻璃纤

表 2 PANEX33 碳纤维和 T300 碳纤维的性能费用比

Table 2 Property and cost of PANEX33 carbon fibre and T300 carbon fibre

| 项目 | 纤维类型 | | |
|--|---------|-------|-------|
| | PANEX33 | T-300 | T-700 |
| | -0048 | -1200 | -1200 |
| 拉伸强度/MPa | 3 260 | 3 530 | 4 902 |
| 拉伸模量/GPa | 228 | 230 | 230 |
| 比强度/10 ⁶ m | 2.03 | 2.00 | 2.72 |
| 比模量/10 ⁸ m | 1.28 | 1.28 | 1.28 |
| 价格/\$·kg ⁻¹ | 17.64 | 33.07 | 44.10 |
| 单位美元强度/N·(mm ² ·\$) ⁻¹ | 205 | 107 | 111 |
| 单位美元模量/GPa·\$ ⁻¹ | 13 | 7 | 5 |
| 单位美元比强度/10 ⁶ m·\$ ⁻¹ | 0.11 | 0.06 | 0.06 |
| 单位美元比模量/10 ⁸ m·\$ ⁻¹ | 0.07 | 0.04 | 0.03 |

维做了大量的研究。从 20 世纪 50 年代起,许多国家进行了大量的玻璃纤维成分研究,美国最先生产出 S 高强度玻璃纤维,它的强度比 E 玻璃纤维高出 30%~40%,但是生产成本则增加 5 倍。在玻璃中,石英玻璃由硅氧键连成,键强大,结构紧密,强度最高,但是仍然存在新生态与工作态强度的差别。这种强度损失,仅通过改变玻璃成分的办法无法弥补。人们曾经做过实验,将新生态玻璃纤维置于真空中或液氮保护下,则可以长久保持新生态极高强度;而放在空气中,由于无法阻止空气中水分子的侵蚀,强度很快下降。根据以上实验结果,于是有人便把这种规律看成不可改变的定律,把涉及开发利用新生态极高强度的研究视为科研禁区,一些有实力的研究机构不敢进入这个禁区。如同 20 世纪 60 年代以前,那时人们受“自花授粉植物无法阻止同株雌雄花粉间传播授粉”定律的影响,将水稻杂交育种视为科研禁区。数十年来,世界许多著名农科研究院所都不敢突破这一禁区,唯有中国湖南省一名县农校老师袁隆平同志不迷信权威,大胆创新,发明了雄性不孕技术,突破了水稻杂交禁区,研究出超级水稻,创出水稻增产 20%的世界纪录。

如今这个禁区该不该突破?笔者认为应该开放这个禁区,鼓励人们开展创新研究,只要通过研究搞清楚强度变化的发生内因机理并加以阻断或预防,就可以永久保持新生态的极高强度,由此开创出一条高强度纤维的低成本化研发新路,决不能因为无发达国家的成功先例,而不准国人进行这方面的

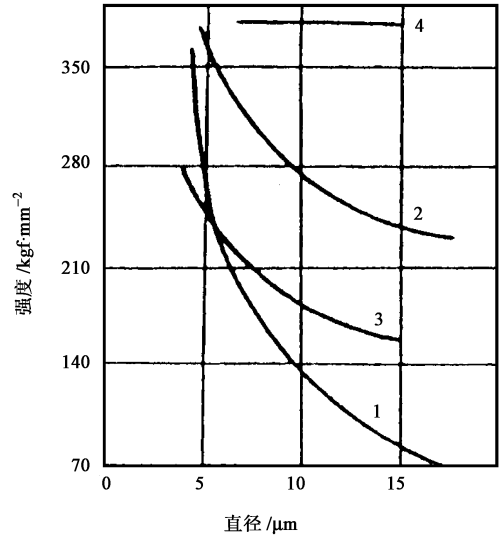
研究。

5 探索新生态强度损失的内因机理及克服的办法

科学研究指出,玻璃纤维的理论抗拉强度为7 000~14 000 MPa(摘自詹英荣主编:《玻璃钢/复合材料原材料性能与应用》)。这一数字显示,玻璃纤维蕴藏着巨大的开发潜力。但是,由于生产加工水平所限,难免出现内部缺陷和表面产生微裂纹,目前尚达不到理论的强度。现有生产条件生产出来的E玻璃纤维新生态强度为3 700 MPa, S_1 玻璃纤维新生态强度为4 600 MPa, S_2 玻璃纤维新生态强度为4 580~4 850 MPa,虽然与理论强度相差较远,但是这一现实向我们展示出,玻璃纤维现已生产达到的强度,仍然具有很高的应用价值。如果保持这个新生态强度,不失为一种高强度纤维。

笔者经过10余年探索研究,找到了强度损失的内因机理和解决办法。前面已经阐述过,造成强度损失的外因条件是,玻璃纤维表面受水侵蚀使表面微裂纹加深扩展,表面硅氧骨架遭受腐蚀破坏。实验证明,这种侵蚀破坏是个渐进过程,拉丝后4 h之内基本能够保持新生态的强度,超过4 h强度明显下降,这一结论与专家研究结果相一致。图1是专家研究玻璃纤维强度与直径的关系图。曲线4是Thomas在拉丝后4 h之内测得未受损伤的E玻璃纤维强度。这时强度很高,为新生态强度,不受直径大小的影响。曲线1、曲线3分别是在有损伤的一般情况下(存放较长时间)测得的。曲线2是otto在拉丝4 h后测得的无损伤纤维强度。这一结果告诉我们,在自然条件下,新生态强度有4 h的缓慢变化期,如此宽限时间为我们今后对玻璃纤维表面进行改性处理,提供了成功的可能保障。

笔者通过多次实验还证明,玻璃纤维由新生态的高强度向工作态低强度变化,强度损失2/3,但这只是表面遭受破坏的结果而内部结构并未遭受破坏或改变。例如,取一段存放期超过半年的工作态E玻璃纤维,检测它的抗拉强度为1 200 MPa,用氢氟酸腐蚀其表面,将表面层腐蚀掉后,再检测它的抗拉强度为3 100 MPa,即腐蚀掉表面层的E玻璃纤维的强度不但没有降低反而成倍地提高,又恢复到新生态的强度。这个重要实验说明,玻璃纤维具有良好的内部结构来保证它具有极高的强度。这种良好的内部结构不受时间、环境、外部介质的影响,具有可



$$(1 \text{ kgf/mm}^2 = 9.81 \text{ MPa})$$

图1 E玻璃纤维的强度及与纤维直径的关系

Fig.1 Relationship between the strength and the diameter of E-glass fibre

靠的稳定性。这一特性非常重要,它是保证玻璃纤维成为高强度纤维的基本物理条件和基本物质基础。

此外,造成强度损失的另一原因是表面易受磨损受伤。E玻璃原本属于耐水性和耐磨性较强的材料(耐水性为一级),可是拉制成纤维后,其性能发生了很大变化,耐水性较差,耐磨性较弱。这是由于玻

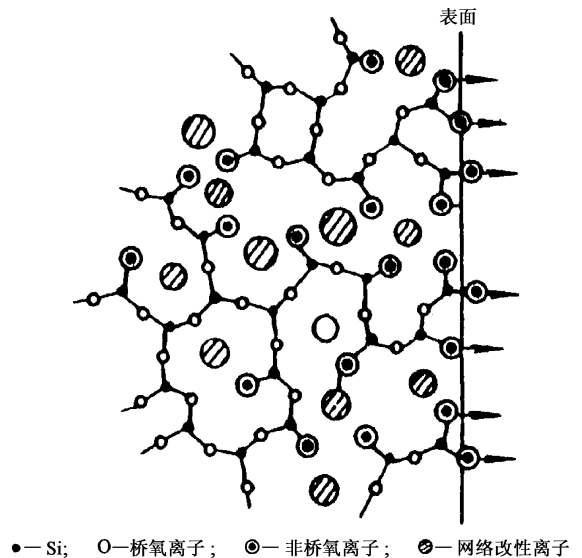
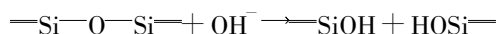


图2 硅酸盐玻璃网络结构及部分表面示意图
Fig.2 Schematic diagram of the network structure and part of the surface of silicate glass

璃经过熔融拉丝的热历程后,比表面积急剧扩大造成表面结构与内部结构不同。内部还保持着熔融体状态,强度极高;表面则产生很高的自由能,负离子型带有负电荷,活性极强。产生这种变化的原因是玻璃是一种熔融体聚合物,二氧化硅(SiO_2)作为连续相,非二氧化硅(Al_2O_3)作为分散相,组成网络结构,如图2所示,形成玻璃的阳离子被氧离子以四面体或三角形包围着。氧离子有2种:一种是连接两个多面体的桥氧离子,另一种是仅连接一个多面体的非桥氧离子,而后者带有未被平衡的负电荷,一些体积大而电荷小的阳离子就在网络的空穴中补偿非桥氧离子的过剩负电荷。玻璃经熔融拉丝成纤维后,纤维的比表面积比块状玻璃增大约1 000~2 000倍,迅速增大的比表面积引起内部离子向表面迁移。非桥氧离子迁移到表面,使纤维表面成为 SiO^- 和 AlO^- 负离子型,带有负电荷。表面的阳离子配位要求不能满足,使表面产生很高的自由能。为了降低自由能,形成稳定的表面,一个途径是吸附大气中的水分子来满足。在非常靠近玻璃纤维表面的地方,吸附水被电离生成 H^+ 和 OH^- ,水分子中带正电荷的 H^+ 会强烈地键接在表面 SiO^- 和 AlO^- 上,余下强碱性 OH^- 则对玻璃中的硅氧骨架造成腐蚀破坏,反应过程如下:



玻璃纤维表面成为负离子型,会连续吸附水分,连续腐蚀破坏,表面硅氧体变成硅醇体。E玻璃纤维表面硅醇浓度每平方纳米为7~11个分子。这时玻璃纤维表面已经不是纯净的玻璃表面,底层是化学吸附水层,外层是物理吸附水层。化学吸附水层使用烘干办法也无法去除。这样的表面不利于基体树脂粘结。以上就是在常态下,玻璃纤维在空气中的存放和加工过程,由新生态极高强度转变到工作态低强度的内因和发生机理。实验证明,玻璃纤维表面耐磨性极差、极易磨损受伤的发生内因是表面为负离子型。使用0.2%阳离子活性剂处理玻璃纤维表面,耐磨性会极大提高。实验使用45支无碱E玻璃纤维,直径7 μm 试样,三股并丝149捻/($\text{m}\cdot\text{S}$ 捻向),做磨损实验。未处理前,平均摩擦26次即断,处理后平均摩擦7 202次才磨断。该实验证明,不用改变玻璃成分,仅仅改变玻璃纤维表面的性质,就可以产生惊人的效果。

长久以来,人们习惯使用增强型浸润剂处理玻璃纤维表面,来提高玻璃纤维的工作强度,这种方法

最多可提高30%的强度,仍然不能达到新生态的强度。这是因为浸润剂中的水会吸附在玻璃纤维表面,造成腐蚀,浸润剂中虽然也含有树脂成膜剂,但是因为树脂含量很少,膜很薄,无法起到保护作用。玻璃纤维基本处于裸体状态,难免受空气中水分子的侵蚀。

有效的解决办法是,在拉丝原位,采用基体树脂对新生玻璃纤维表面进行预浸复合改性。改变玻璃纤维的裸体形态为复合形态,阻断空气中的水对玻璃纤维表面的影响。

6 新生态玻璃纤维预浸复合改性技术

长久以来,以玻璃纤维为增强材料的树脂基复合材料的生产工艺为,从玻璃纤维厂购进工作态玻璃纤维(裸体纤维),然后与树脂进行复合浸透,最后进行成型加工。该技术的弊端是,玻璃纤维工作强度低,玻璃纤维表面带有化学吸附水层(使用烘烤办法无法去除),不利于与树脂的粘结,造成复合材料性能差、强度低。为了克服以上弊端,笔者发明了新生态玻璃纤维预浸复合改性技术。

新生态玻璃纤维预浸复合改性技术的内容和原理如下:在玻璃纤维拉丝原位,利用新生玻璃纤维表面的高自由能高活性(无化学吸附水层的纯净表面)将基体树脂预浸复合在新生玻璃纤维表面上,以基体树脂代替水分子来满足新生玻璃纤维表面的离子配位要求,通过物理和化学的作用,形成一种稳定的复合表面,改变玻璃纤维表面耐水性和耐磨性差的性质。使用基体树脂保护玻璃纤维表面不受侵蚀和磨损,保持新生态的极高强度。制成一种新生态超高强度玻璃纤维预浸料(纱),其中树脂含量可达20%~30%(重量百分比),这种新生态玻璃纤维预浸复合塑料,可作万能原料使用,直接进行各种成型加工,生产各种复合材料制品。参与新生态预浸复合的树脂,可为热固性树脂或热塑性树脂。该技术将为玻璃纤维热塑性复合材料(GFRTP)开创出一条全新的发展道路。

7 新技术的优势及对复合材料发展的影响

新技术打破了所谓“在大气中无法保持玻璃纤维新生态强度”的原始定律,将纤维表面化学改性与复合技术相结合,创造性地采用基体树脂对新生玻璃纤维表面进行复合改性,提高玻璃纤维表面的耐水性和耐磨性,从而有效地保持新生态的极高强度,

将传统的玻璃纤维提升为高强度纤维,实现高强度纤维低成本化的突破。

新技术一举解决了长期困扰复合材料质量和可靠性的界面问题。当前,无论是玻璃纤维还是碳纤维,在与基体树脂复合时都存在纤维表面无活性,不易与树脂黏合,必须经过表面处理,至今尚无比较满意的表面处理技术。新技术在纯净无污的纤维表面,利用它的新生态高活性和拉丝余热,与基体树脂产生化学和物理的结合。化学的键合在两种材料的界面上能够承受和传递较大的应力,因而综合强度和抗损伤容限都比较高,新技术将复合材料的性能和可靠性提高到一个新的高度。

新技术简化了复合材料的复合生产过程,它将以往耗费劳动工时较长的浸渍复合工序,化解合并到玻璃纤维拉丝工序中一步完成,成为一种零工时复合技术,形成自动拉丝自动复合的新一代复合新技术,有效地提高劳动生产率,大幅度降低生产成本。新技术使用相同原料生产,性能和强度可提高3倍,使传统的低强度低性能复合材料一跃成为高强度高性能的先进复合材料。自身生产成本不仅比先进复合材料低50倍,而且也将比传统复合材料原有生产成本更低,一举实现复合材料低成本化的突破。与钢结构相比,有可能实现性能价格均低于钢

材的新局面。新技术开创出热塑性和热固性两大复合材料体系的共同发展。

8 加速产业化的研究开发

科学实验已经证明,在拉丝原位对玻璃纤维单丝涂覆树脂,可以长期有效保持新生态的极高强度。但是在产业化中,使用多孔数(200~6 000孔)漏板拉丝,涂覆中要保证每个单丝的张力相同,否则会产生断丝。拉丝速度很高,每分钟达2 700 m,要保证高速拉丝快速涂覆,这是一个高难技术。高速预浸涂覆对基体树脂也有较高的要求,主要是流动性、可涂覆性及对新生玻璃纤维表面的反应性,这些还有待于深入研究开发。

历来拉丝作业依靠水冷却,新技术要求无水作业,它对防火安全提出较高要求,必须有安全防护设备做保障。

以上诸项属于高难技术开发,仅仅依靠业余自费研究是不可能完成如此宏大的工程,因此必须有专业机构参与研究开发方可成功。希望科技主管部门用战略发展眼光对待高强度纤维的低成本化研究,制订发展研究规划,力争我国在这方面走在世界前列。

New Approach for Low-cost Development of High-strength Fibre

Hui Xianquan

(Beijing 125 Plant, China No.2 Aviation Group Co., Beijing 100028, China)

[Abstract] Aiming at improving the strength of glass fibre, the paper proposes a nascent state preimpregnation composite modification technique, which enable glass fibre to keep the extremely high neomorphosis strength.

[Key words] high-strength fibre; carbon fibre; glass fibre; nascent state strength; high-performance composite material; low-cost