

碳纤维的现状与新发展

The Present Status and New Progress of Carbon Fibers

赵稼祥 (北京材料工艺研究所)

Zhao Jiaxiang (Beijing Research Institute of Materials and Technology)

[摘要] 碳纤维是先进复合材料最重要增强材料,世界各国对发展碳纤维都给予高度重视。碳纤维在经历了90年代初期的相对稳定期后,进入了一个高速发展的新阶段。本文总结归纳国外碳纤维的现状及其新发展。

关键词 碳纤维 原丝 丙烯腈 大丝束 低成本

[Abstract] Carbon fibers are most important reinforcements for advanced composite materials. All over the world pay high attention to the development of them. After undergoing a relative stability period at the beginning of the ninties carbon fibers have entered a new stage of high speed development. In this paper the present status and new development of carbon fibers abroad have been summarized.

Keywords carbon fiber PAN precursor fiber tow low-cost

1 前言

1997年5月国防科工委组团参加了第42届国际尖端材料学会年会(The 42nd International SAMPE Symposium and Exhibition)并参观了展览,会后又转赴日本,参观访问了日本东丽公司东京总部、东丽公司爱媛工厂、东邦公司和日本石油株式会社等,了解到很多国外先进材料技术的情况,特别是碳纤维的新进展和新动向。

2 碳纤维进入高速发展的新时期

80年代,世界上碳纤维的年增长率约为29%,1990年世界碳纤维总共消耗约7965t。但90年代初,随冷战的结束和军费开支的削减,碳纤维的需求量一度受到严重影响,1991年碳纤维的消耗量降至7200t左右。近年来碳纤维需求量又不断增加。国外预测,1997~2000年碳纤维的需求量随新应用领域的开发将会成倍增长,因此国外碳纤维主要生产公司纷纷建立新的生产线,以扩大其生产能力。日本东丽(TORAY)公司在近二三年计划将碳纤维的产量扩大一倍左右。东丽公司爱媛工厂在1998年3月要建成一条年产1800t生产能力的碳纤维生产线,这将是世界上生产能力最大的一条碳纤维生产线。此外,计划在美国也建一条年产1800t生产能力的生产线,打算在1999年建成。至此,到1999年东丽集团的碳纤维总生产能力将增加3600t而达到每年7300t。

日本东邦(TOHO)公司1998年碳纤维的生产能力将比1997年增加1400t。

美国卓尔泰克(ZOLTEK)公司对很多人来说比较陌生,过去它的碳纤维无论从质量到产量都是无法和日本东丽公司、日本东邦公司、美国赫格里士(HERCULES)公司、美国阿莫科(AMOCO)公司等相比,但近年来美国卓尔泰克公司的碳纤维发展迅速,1996年该公司的碳纤维年产量已经达到1350t。特别令人震惊的是今年3月18日卓尔泰克公司宣布在1997年将新建5条碳纤维生产线,三条在美国德克萨斯(TEXAS)州的亚平伦(ABILENE)城,两条则在匈牙利的布达佩斯(BUDAPEST)附近,每条碳纤维的生产能力为450t/年,因而1997年总生产能力增加2250t而达到3600t,一跃而成为世界生产碳纤维的最大集团之一。卓尔泰克公司对世界上碳纤维生产能力的发展作了估计,认为近二三年碳纤维的生产能力每年将增加一万吨左右,对碳纤维的生产能力发展的估计详见表1。

3 T700将取代T300成为最主要的碳纤维品种

日本东丽公司是世界上研制生产碳纤维最有代表性的公司之一,东丽公司过去生产的T300是应用得最广泛的代表性碳纤维,也是东丽公司生产的最重要的一个碳纤维品种。T300与177固化的3631树脂复合后,T300/3631复合材料的拉伸强度为1740MPa、拉伸模量

12.5GPa、断裂应变1.3%、层间剪切强度110MPa。到目前为止，T300碳纤维已累计生产超过了15000t，约占世界碳纤维份额的30%。T300碳纤维已广泛应用于航空、航天工业，如制造像波音757的垂直尾翼和水平尾翼，以及各种体育娱乐用品等。

表1 碳纤维的生产能力发展的估计

Table 1 The production capacity estimation of carbon fiber

| 碳纤维生产公司 | 碳纤维的生产能力 (t/年) | | |
|---------|----------------|-------|-------|
| | 1997 | 1998 | 1999 |
| 东丽公司 | 3700 | 5500 | 7300 |
| 东邦公司 | 3700 | 5100 | 5100 |
| 三菱公司 | 1800 | 1800 | 1800 |
| 台塑公司 | 1800 | 3300 | 3300 |
| 阿莫科公司 | 1900 | 1900 | 1900 |
| 海克赛尔公司 | 1800 | 1800 | 1800 |
| 卓尔泰克公司 | 3600 | 6750 | 14600 |
| 阿克苏公司 | 2100 | 2100 | 3500 |
| SGL 公司 | 2400 | 2700 | 2700 |
| 阿尔笛拉公司 | 0 | 400 | 1000 |
| 其他公司 | 450 | 450 | 450 |
| 总 计 | 23250 | 31800 | 43450 |

但 T300 将逐步被 T700S 所取代。东丽公司目前重点开发 T700S 和 M30S 碳纤维。该公司在爱媛的工厂和在美国将新建成的两条生产能力各为1800t 的碳纤维生产线，将生产 T700S 和 M30S 碳纤维。T700S 和 M30S 是采用新工艺的新产品，它们有较高的抗拉强度，T700S 的抗拉强度达4900MPa，M30S 则达5490MPa，抗拉模量相应为230GPa 和294GPa。T700S 和 M30S 都是不打捻碳纤维，它们有较好的分散性，因此制成的预浸料比用 T300 碳纤维制成的要薄，加工性能也较好；T700S 和2500# 树脂复合成的 T700S/2500 复合材料性能为：纵向抗拉强度245MPa，纵向抗压强度~1450MPa，横向抗拉强度~65MPa，层间剪切强度~90MPa，用 T700S 预浸料按0- + 45- 0- - 45- 0铺层制成高尔夫球杆，在10ft- 1b 冲击条件下，其 Charpy 冲击性约为80kgf·cm，比用 T300碳纤维制成的高出一倍左右。这两种碳纤维都有较好的性能价格比，以 T700S 为例，T700S- 12K 和 T300- 12K 相比，T700S 的抗拉强度比 T300增加约40%，而价格只增加不到10%。表2 是东丽公司生产的主要碳纤维及其性能。

表2 东丽公司生产的主要碳纤维及其性能

Table 2 The properties of carbon fiber from TORAY

| 纤维 牌号 | 每束纤维根数 | 抗拉强度 M Pa | 抗拉模量 G Pa | 延伸率 % | 单位长度质量 g/ 1000m | 密度 g/ cm ³ |
|----------|--------|--------------|--------------|----------|--------------------|--------------------------|
| T300 | 1000 | 3530 | 230 | 1.5 | 66 | 1.76 |
| | 3000 | | | | 198 | |
| | 6000 | | | | 396 | |
| | 12000 | | | | 800 | |
| T300J | 3000 | 4210 | 230 | 1.8 | 198 | 1.78 |
| | 6000 | | | | 396 | |
| | 12000 | | | | 800 | |
| T400H | 3000 | 4410 | 250 | 1.8 | 198 | 1.80 |
| | 6000 | | | | 396 | |
| T700S | 12000 | 4900 | 230 | 2.1 | 800 | 1.80 |
| T800H | 6000 | 5490 | 294 | 1.9 | 223 | 1.81 |
| | 12000 | | | | 445 | |
| T1000G | 12000 | 6370 | 294 | 2.2 | 485 | 1.80 |
| M35J | 6000 | 4700 | 343 | 1.4 | 225 | 1.75 |
| | 12000 | | | | 450 | |
| M40J | 6000 | 4410 | 377 | 1.2 | 225 | 1.77 |
| | 12000 | | | | 450 | |
| M46J | 6000 | 4210 | 436 | 1.0 | 223 | 1.84 |
| | 12000 | | | | 445 | |
| M50J | 6000 | 4120 | 475 | 0.8 | 216 | 1.88 |
| M55J | 6000 | 4020 | 540 | 0.8 | 218 | 1.91 |
| M60J | 3000 | 3920 | 580 | 0.7 | 100 | 1.94 |
| | 6000 | | | | 200 | |
| M30 | 1000 | 3920 | 294 | 1.3 | 56 | 1.70 |
| | 3000 | | | | 160 | |
| | 6000 | | | | 330 | |
| | 12000 | | | | 640 | |
| M30S | 18000 | 5490 | 294 | 1.9 | 745 | 1.73 |
| M30G | 18000 | 5100 | 294 | 1.7 | 745 | 1.73 |
| M40 | 1000 | 2740 | 392 | 0.7 | 61 | 1.81 |
| | 3000 | | | | 182 | |
| | 6000 | | | | 364 | |
| | 12000 | | | | 728 | |
| M50 | 1000 | 2450 | 490 | 0.5 | 60 | 1.91 |

4 大幅度降低碳纤维价格

碳纤维价格是制约碳纤维发展的主要因素。世界上碳纤维生产公司都在致力于降低碳纤维价格，当前东丽公司的T- 300(12K) 每公斤约为33.07美元。美国岩石山研究所(ROCKY MOUNTAIN INSTITUTE) 对汽车工业应用碳纤维作了研究分析，结论是“当碳纤维价格降至每公斤16.5美元以下时，碳纤维与钢材相比就有竞争性。

美国卓尔泰克公司碳纤维的售价是当前世界上最便宜的，该公司生产的碳纤维 PANEX 33- 0048，其售价当前是每公斤17.64美元。而东丽公司的 T- 300

(12K) 价格几乎是它的一倍。卓尔泰克公司还在进一步努力, 它的目标是到2000年把碳纤维价格降到每公斤约11美元。当2000年碳纤维降到每公斤11美元时, 它和钢材比较就有足够的竞争力了。假如在汽车工业大量应用碳纤维, 那碳纤维的市场就不是现在的每年增加一万吨左右了。美国卓尔泰克公司降低碳纤维价格的主要措施是降低碳纤维用的原丝成本, 原丝的价格约占碳纤维价格的60%, 因此, 通过降低原丝价格的50%, 来实现碳纤维价格降至每公斤11美元左右。这样为广泛应用碳纤维创造了条件, 也为高速度发展碳纤维奠定了基础。

碳纤维的价格降低后, 它的性能价格比就高。通常以消耗一美元可以得到的强度、模量或比强度、比模量来衡量材料的性能价格比, 美国卓尔泰克公司碳纤维的价格比较便宜, 因此卓尔泰克公司碳纤维的性能价格比和其他碳纤维生产公司来比较要高得多, 卓尔泰克公司的 PANEX 33-0048 碳纤维每美元的强度达到205MPa/ $\sqrt{\text{t}}$, 每美元的模量为13GPa/ $\sqrt{\text{t}}$; 而日本东丽公司的碳纤维 T-300-12000和 T7-00-120000每美元的强度和模量分别为107MPa/ $\sqrt{\text{t}}$ 、7GPa/ $\sqrt{\text{t}}$ 和111MPa/ $\sqrt{\text{t}}$ 、5GPa/ $\sqrt{\text{t}}$ 。从每美元的比强度和比模量来看, 卓尔泰克公司的 PANEX 33-0048相应为 $0.11 \times 10^6 \text{m}/\sqrt{\text{t}}$ 和 $0.07 \times 10^8/\sqrt{\text{t}} \text{m}$, 东丽公司的 T-300-12000和 T-700-12000碳纤维则相应为 $0.06 \times 10^6 \text{m}/\sqrt{\text{t}}$ 、 $0.04 \times 10^8 \text{m}/\sqrt{\text{t}}$ 和 $0.06 \times 10^6 \text{m}/\sqrt{\text{t}}$ 、 $0.03 \times 10^8/\sqrt{\text{t}}$ 。美国卓尔泰克公司的 PANEX 33-0048碳纤维和日本东丽公司 T-300-12000的公司 T-700-12000碳纤维性能价格比详见表3。

5 大力发展大丝束碳纤维

世界上大部分的碳纤维生产公司多生产3K 和6K 的碳纤维, 12K 通常是最大的丝束了。而当前碳纤维的发展表明大丝束碳纤维是碳纤维发展的方向。现在世界上碳纤维生产公司多致力于开发大丝束碳纤维, 日本东丽公司正在开发24K 的碳纤维。美国卓尔泰克公司生产的碳纤维都是48K 以上的大丝束碳纤维, 象 PANEX 33-0048是48K 的碳纤维, PANEX 33-0160是160K 的大丝束碳纤维, 而 PANEX 33-0320更是320K 的大丝束碳纤维。该公司认为大丝束碳纤维并不影响在一般工业领域应用, 而成本则可以大幅度降低。1997年新增加的五条每条年产450吨的碳纤维生产线全部是生产48K 以上的大丝束碳纤维。表4是碳纤维 PANEX 33的

典型性能 (单丝)。

表3 PANEX 33和 T300碳纤维的性能价格比
Table 3 The property-cost ratio of carbon fiber
PANEX 33 and T 300

| 项 目 | 纤维类别 | | |
|---|---------------|--------------|--------------|
| | PANEX 33-0048 | T- 300-12000 | T- 700-12000 |
| 抗拉强度, M Pa | 3260 | 3530 | 4902 |
| 抗拉模量, G Pa | 228 | 230 | 230 |
| 密 度, g/ cm ³ | 1. 78 | 1. 76 | 1. 80 |
| 延伸率, % | 1. 2 | 1. 5 | 2. 1 |
| 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, $\sqrt{\text{t}}$ / kg | 17. 64 | 33. 07 | 44. 10 |
| 单位美元强度 (M Pa/ $\sqrt{\text{t}}$) | 205 | 107 | 111 |
| 单位美元模量 (G Pa/ $\sqrt{\text{t}}$) | 13 | 7 | 5 |
| 单位美元比强度 (10 ⁶ m/ $\sqrt{\text{t}}$) | 0. 11 | 0. 06 | 0. 06 |
| 单位美元比模量 (10 ⁸ m/ $\sqrt{\text{t}}$) | 0. 07 | 0. 04 | 0. 03 |

6 采用纺织用的丙烯腈原丝

碳纤维的原丝一直是研制生产碳纤维的技术关键。日本东丽公司、日本东邦公司、美国赫格里斯公司等都采用特种丙烯腈原丝来生产碳纤维, 而且生产碳纤维用原丝的技术是绝密的, 原丝技术不仅不转让, 即使原丝本身也不出售。

美国卓尔泰克公司近年来在碳纤维用的丙烯腈原丝的研究上取得了惊人的突破, 他们成功地采用一般纺织工业用的丙烯腈原丝来生产性能与 T300相当的 PANEX 33碳纤维。1995年12月卓尔泰克公司收购了生产纺织工业用的丙烯腈的 Magyar Viscosa 公司, 经过一段研究工作后, 它已经掌握用一般纺织用的丙烯腈纤维作为生产碳纤维的原丝。一般纺织用的丙烯腈原丝价格是专用原丝的四分之一, 因此碳纤维的价格可以大幅度下降。亦即美国卓尔泰克公司可以通过采用一般纺织工业用的丙烯腈原丝来生产性能与 T300相当的高性能碳纤维, 因而碳纤维的价格只有 T300的二分之一左右。这对碳纤维工业来说是一个创举, 也是碳纤维生产技术取得新成就的一个里程碑。

表4 碳纤维 PANEX 33的典型性能 (单丝)

Table 4 The typical property of carbon fiber PANEX 33

| 牌 号 | PANEX 33-0048 | PANEX 33-0160 | PANEX 33-0320 |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|
| 抗拉强度, M Pa | 3600 | 3600 | 3600 |
| 抗拉模量, GPa | 228 | 228 | 228 |
| 电阻率, Ω cm | 0. 0014 | 0. 0014 | 0. 0014 |
| 密度, g/ cm ³ | 1. 78 | 1. 78 | 1. 78 |
| 直径, μm | 7. 4 | 7. 4 | 7. 4 |
| 碳含量, % | 94 | 94 | 94 |
| 打捻 | 无 | 无 | 无 |
| 纤度, g/ 9000m | 31477 | 110235 | 220470 |
| 单位重量长度, m/ kg | 286 | 82 | 41 |
| 分散带宽度, cm | 2. 3 | 7. 6 | 15. 2 |
| 平均截面积, cm ² | 0. 01968 | 0. 06884 | 0. 13774 |

7 扩大开辟新的应用范围

国外预测碳纤维除了在航空航天及体育用品进一步应用外, 在近年内还将扩大开辟新的应用领域, 包括土木建筑、交通运输、汽车、能源等领域将会大规模采用工业级的碳纤维。美国摩里逊公司 (Morrison Molded Fiber Glass) 为达纳公司 (Dana Corporation) 生产汽车传动轴, 供通用汽车公司载重汽车应用。采用碳纤维复合材料后可以使原来由两件合并成一个传动轴简化成单件, 与钢材相比可减重60%, 每个传动轴减重9kg。该传动轴现用工业级48K 碳纤维生产, 年产60万根传动轴, 每根传动轴消耗碳纤维0. 68kg, 仅此一项, 每年需要碳纤维超过400t。加拿大 EDO 公司正在评估碳纤维增强的燃料箱, 用48K 大丝束生产, 供通用汽车公司1997型 GMC 车和雪佛莱汽车公司的载重车使用。美国施道顿复合材料公司 (Stoughton Composites Inc.) 开发碳纤维

复合材料集装箱, 复合材料集装箱有许多优点, 包括减轻重量、耐腐蚀、减少保养等。当碳纤维价格为每kg17. 6美元时, 碳纤维复合材料集装箱价格为1600美元, 这样的价格和金属集装箱相比就可以竞争, 如能进一步降低价格, 碳纤维复合材料集装箱的市场将会大幅度增长。

国外对碳纤维的发展进行了预测, 认为虽然目前宇航级的碳纤维多于一般工业用碳纤维, 但1999年以后, 一般工业用的碳纤维就会超过宇航级碳纤维。1997~2000年宇航级碳纤维的年增长率估计是31%, 而工业用碳纤维年增长率估计会达到130%。对不同类别碳纤维发展的估计见表5。

表5 不同类别碳纤维发展的估计

Table 5 The production capacity estimation of different carbon fiber

| 碳纤维类别 | 生产能力发展的估计 (T/ 年) | | |
|--------|-------------------|-------|-------|
| | 1997 | 1998 | 1999 |
| 宇航级碳纤维 | 15150 | 19850 | 21600 |
| 工业级碳纤维 | 8100 | 11950 | 21800 |
| 总 计 | 23250 | 31800 | 43450 |

8 结束语

国外碳纤维在经历了90年代初期的相对稳定后, 正进入一个高速发展的新阶段。其特点除了产量成倍增加外, 碳纤维的性能进一步提高, T 300已经并将进一步为更高性能的 T 700所取代; 大力发展低成本碳纤维技术, 包括开发大丝束碳纤维和采用一般纺织用的丙烯腈原丝生产工业级的, 与 T 300性能相当的碳纤维等, 使碳纤维的价格大幅度下降; 碳纤维的应用范围从传统的航空航天和体育用品进一步扩大到土木建筑、交通运输、汽车、能源等领域。

* * * * *

废发泡聚苯乙烯的高品质再利用系统

鱼箱、食品盘、家电的包装材料等大量使用的发泡聚苯乙烯 (以下简称 EPS), 由于气泡使体积膨胀到原来苯乙烯树脂的10~70倍, 成为废弃物后是难以处理的垃圾。

日本索尼公司约从2年前开始, 以索尼的特约店为中心回收EPS, 由于是发泡状态, 所以运输体积大, 而且必须分类, 所以回收率停留在百分之几的程度。

因此, 迫切需要溶解废 EPS、缩小体积后运输及生

成高品质再生 PS (聚苯乙烯) 的技术。索尼公司确立了利用柑桔类植物精油 d- 苧烯, 将废 EPS 的体积在室温下缩小到原来的1/ 20 以下, 经过分离工艺产生高品质的 PS。

同时为了这项技术达到实用化, 开发出了有效缩小 EPS 体积的装置, 进而开发出从苧烯溶液中分离、再生苧烯及 PS 的再利用装置, 确立了分离条件, 其结果是开发出了具备与新品材料同等分子量、力学特性的再生 PS 的再利用系统。

(杨)