

高强度玻璃纤维研究与应用

Research and Application of High - Strength Glass Fiber

中材科技股份有限公司 祖 群 陈士洁 孔令珂



祖 群

教授级高工, 现任中材科技股份有限公司特种纤维事业部副总经理、中国复合材料学会理事、中国硅酸盐学会会员、江苏省跨世纪人才“333”工程第二梯队培养对象。2004 年被命名为南京市“中青年行业技术、学科带头人”, 2006 年获第七届江苏省优秀科技工作者称号。长期从事高性能纤维材料制备与应用技术研究, 主持和承担国家科技攻关、国家“863”、国防军品配套、江苏省青年科技基金等国家和部省科技计划近 20 项, 先后荣获部级科技进步二等奖 2 项、三等奖 2 项, 杜邦科技创新奖 1 项。

高强度玻璃纤维是特种功能玻璃纤维中应用最广的一种, 具有强度高、耐高温、抗冲击、透波高、耐腐蚀

等优异的性能, 在高性能复合材料及耐热材料领域应用广泛。本文对近年来研究与应用的高强度玻璃纤维成分、性能、应用与发展方向进行了简述。与普通无碱玻璃(E-glass)相比, 高强度玻璃纤维生产技术难度大、总产量低, 但其需求增长速度是普通玻璃纤维的 4 倍以上, 其优良的性能是目前其他纤维材料无法替代的, 已在航空、航天、船舶、兵器、建筑、体育、化工、电子等领域广泛应用。

等优异的性能, 在高性能复合材料及耐热材料领域应用广泛。本文对近年来研究与应用的高强度玻璃纤维成分、性能、应用与发展方向进行了简述。与普通无碱玻璃(E-glass)相比, 高强度玻璃纤维生产技术难度大、总产量低, 但其需求增长速度是普通玻璃纤维的 4 倍以上, 其优良的性能是目前其他纤维材料无法替代的, 已在航空、航天、船舶、兵器、建筑、体育、化工、电子等领域广泛应用。

高强度玻璃纤维组分

目前, 高强度玻璃纤维包括美国 S-2 高强度纤维(AGY 公司)、法国 R 纤维(Saint-Gobain)、日本 T 纤维(日东纺)和中国 HS 高强度纤维(中材科技股份有限公司) 4 类。高强度玻璃纤维成分如表 1 所示, 商业生产的高强度玻璃纤维成分为 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 或 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ 系统, 这种玻璃存在析晶上限温度高、析晶速度

表1 商业高强度玻璃主要组分

w/%

高强度纤维制造企业的牌号	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO
美国 AGY 公司 S-2	65	25	10	—
法国 Saint-Gobain R 纤维	58 ~ 60	23.5 ~ 25.5	5 ~ 6	9 ~ 11
日本日东纺 T 纤维	65	23	11	<0.01
俄罗斯玻璃钢联合体 ВМЛ	60	25	15	—
中材科技 HS2/S ₂	52 ~ 57	20 ~ 25	4 ~ 10	—
中材科技 HS4/S ₄	50 ~ 60	23.5 ~ 26.5	10 ~ 19.5	—

表2 高强玻璃纤维组分与性能 (日东纺田邨进-试验)

组 分	S 玻璃	试验序号				
		1	2	3	4	5
w(SiO ₂)/%	65.5	65.1	65.0	64.5	63.1	65.5
w(Al ₂ O ₃)/%	25	24.5	24.8	24.6	26.0	23.0
w(MgO)/%	9.5	9.5	9.4	9.4	9.4	10.0
w(CaO)/%	—	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5
w(B ₂ O ₃)/%	—	—	0.5	1.0	1.0	1.0
拉丝温度/℃	1471	1466	1462	1454	1454	1460
液相温度/℃	1464	1461	1449	1440	1440	1445
5h 后气泡/个	1051	899	495	495	209	301
15h 后气泡/个	111	72	22	22	1	5
拉伸强度/(kgf·mm ⁻²)*	476	484	500	530	530	500
断丝次数/(次·日 ⁻¹)	10	8	6	0	0	2

* 注:1kgf=9.80665N。

表3 高强玻璃纤维组分与工艺性能 (日东纺上田浩司试验)

组分	S 玻璃	试验序号				
		1	2	3	4	5
w(SiO ₂)/%	64.8	65.21	64.54	65.00	65.00	64.89
w(Al ₂ O ₃)/%	24.92	21.72	21.50	19.00	19.00	21.62
w(MgO)/%	9.97	11.01	10.90	10.50	10.50	10.95
w(CaO)/%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
w(TiO ₂)/%	0.02	0.75	1.25	2.70	5.21	0.80
w(ZrO ₂)/%	0.00	0.75	1.25	—	—	1.23
w(Na ₂ O)/%	0.05	0.11	0.11	0.11	0.10	0.11
w(Fe ₂ O ₃)/%	0.14	0.40	0.40	0.14	0.14	0.35
Al ₂ O ₃ /MgO(比例)	2.50	1.97	1.97	2.05	1.81	1.97
粘度温度/(10 ³ ℃)	1464	1447	1437	1445	1435	1442
液相温度/℃	1467	1425	1415	1415	1417	1420
作业温度范围/℃	-3	22	22	30	18	22
拉伸强度/GPa	4.51	4.51	4.34	4.58	4.31	4.29
弹性模量/GPa	85.0	86.9	92.5	86.8	84.6	90.5
气泡数(2.5mm 对角中)/个	13.5	4.3	6.5	9.0	9.5	7.5

快、玻璃熔体粘度大、玻璃中气泡不易排除等问题,影响了纤维强度及成型工艺的连续性。为了熔制作业性能优良的玻璃,通常在玻璃组分中引入助熔剂,以进一步提高高强玻璃纤维的生产工艺稳定性。日东纺田邨

进一等在 SiO₂-Al₂O₃-MgO 组分中分别加入 0.1%~1.1% 的 CaO 和 B₂O₃,在 1600℃ 下熔制 5~15h,观察玻璃中气泡的数量(见表 2),当玻璃加入 CaO 和 B₂O₃ 后,与 S-2 玻璃相比,气泡数可下降 2~5 倍,纤

维新生态强度提高 5%~10%,纤维成型工艺稳定。日东纺将高强玻璃纤维应用到印刷电路板上,对玻璃纤维中的气泡数量进行严格的限定,为了有效降低玻璃中的气泡,避免长时间熔制,提高纤维成型性能,田邨进一等先后在 S-2 玻璃组分中加入了 0.1%~0.5% 的 Fe₂O₃、TiO₂、MnO₂、Co₂O₃、CuO、ZnO、CeO₂ 等过渡金属氧化物,同时取代了 Sb₂O₃ 和 As₂O₃ 有害澄清剂,其中 0.6% Fe₂O₃ 的引入可显著降低玻璃中气泡数量,而含 Fe₂O₃ 的玻璃熔制中还需严格控制 FeO 的生成,如当 HS2 玻璃中 FeO 含量增加到 0.3% 以上时,纤维新生态强度将从 4100MPa 下降到 2800MPa,为此需要控制玻璃原料的 COD 值以及矿物原料中还原性氧化物杂质的含量。为进一步提高高强玻璃纤维成型工艺性能,拓宽纤维成型温度范围,日东纺上田浩司等以 S-2 玻璃成分为基础,用 TiO₂、ZrO₂、CaO、Na₂O、Fe₂O₃、B₂O₃ 等氧化物对 SiO₂-Al₂O₃-MgO 组分进行调整,降低析晶上限温度和拉丝温度,减少气泡数量,如表 3 所示。

高强玻璃纤维及制品性能

美国军标(MIL-R-60346C)规定,高强度(S)玻璃纤维 G 级无捻粗纱浸胶束纱强度不得低于 2758MPa,而无碱玻璃纤维(E-glass)无捻粗纱浸胶束纱强度不得低于 1930MPa,从标准规定上,与无碱玻璃纤维相比,高强玻璃纤维强度提高了 43%,而实测的单丝直径为 9 μm 的 S-2 无捻粗纱浸胶束纱强度在 3700MPa 以上(美标 ASTM-D2343),13 μm 无捻粗纱浸胶束纱强度在 3100MPa 以上,表 4 为不同牌号高强玻璃纤维性能。表 5 为资料报道的法国高强 R 纤维和无碱玻璃纤维在不同温度下的强度。

高强玻璃纤维制品有无捻粗纱、直接无捻粗纱、短切纱、纺织纱、布、

表4 不同牌号高强玻璃纤维性能

牌 号	HS2/S ₂	HS4/S ₄	S-2	R	T	БМЛ	E-glass
新生态强度 /MPa	4020	4600	4500 ~ 4890	4400	4650	4500 ~ 5000	3445
弹性模量 /GPa	82.9	86.4	84.7 ~ 86.9	83.8	84.3	95.0	72
浸胶纱强度 /MPa	2600 ~ 3400	3300 ~ 3800	3500 ~ 3900	> 3400	> 3400	> 3300	2400

表5 R-glass和E-glass在不同温度下强度保留率

温度 /℃	E-glass 强度保留率 /%	R-glass 强度保留率 /%
- 200	100	100
200	98	100
300	82	91
400	65	77
500	46	61
600	14	45
700	—	27

混杂布(高强 / 碳纤维、高强 / 石英纤维、高强 / 无碱玻璃纤维)等多种产品。表6为中材科技高强玻璃纤维布性能,表7为美国Hexcel Schwebel公司高强玻璃纤维布性能,表8为用R和E玻璃纤维增强的复合材料强度和模量对比,表9为中材科技高强粗纱与R纤维的对比,表10、11为中材科技高强玻璃纤维和美国S-2的449-AA-750无捻粗纱性能对比,从表中数据可知,国产的高强玻璃纤维粗纱性能与国外高强R纤维和S-2纤维性能相当。

高强玻璃纤维的制造

S-2 高强玻璃纤维熔制温度高达1650℃,据有关专家介绍,美国S-2 玻璃纤维生产采用一步法拉丝,电熔窑熔制玻璃,耐火材料内衬铂金,原丝为9μm的拉丝漏板为400孔,直接无捻粗纱拉丝漏板孔数达2000孔。我国与俄罗斯均采用坩埚法拉丝,即先将高强玻璃配合料熔制成高强玻璃球,高强球在坩埚中二次熔化经漏板拉丝,9μm以下的原丝

以200孔为主,400孔拉丝漏板生产13μm以上的高强玻璃纤维制品,如无捻粗纱等。

高强玻璃纤维浸润剂是高强玻璃纤维生产与应用的关键技术,分增强型和纺织型2类,中材科技股份有限公司的高强玻璃纤维用增强型浸润剂有16种,分别适用于增强聚酯、乙烯基树脂、环氧树脂、酚醛树脂、氰酸酯树脂、氯丁二烯和PFL橡胶,以及热塑性树脂(如PEEK、PEL、BMI、LCP)等,能够满足目前高强玻璃纤维生产工艺与复合材料应用的要求。

高强玻璃纤维的应用

20世纪50年代,美国空军材料实验室(AFML)与欧文斯·科尔宁玻璃纤维(OCF)公司签订研发比金属铝更轻更强的材料,50年代末OCF研发成功S玻璃纤维并成功应用到“民兵II”州际弹道导弹第3级

发动机壳体上,大大减轻了导弹重量。由于高强玻璃纤维具有高强、耐热、抗冲击、高透波等优异的综合性能,使得它在高性能复合材料等领域广泛应用。欧文斯·科尔宁公司(原OCF)用S-2 ZenTron™无捻粗纱制造的Silentex™汽车消音器系统已在丰田汽车中使用,福特工程师采用S-2玻璃纤维生产汽车催化反应器的密封垫。波音公司采用S-2纤维制造货运输送带,波音AWAC等多种飞机雷达罩采用了高强玻璃纤维复合材料,飞机机身、机翼外壳、飞机地板等复合材料采用S-2玻璃纤维增强,S-2玻璃纤维在许多直升飞机叶片和传动件上也有应用。空客A380是目前航空飞机中复合材料用量最大的一种飞机,S-2玻璃纤维增强GLARE板在A380飞机的机身外壳等部位上应用。许多防弹装甲车、防弹服中也采用高强玻璃纤维作为防弹材料,且性价比优于芳纶纤维,也是近年来不断扩产的S-2纤维主要应用领域。我国高强玻璃纤维在航天、航空、兵器、舰船、化工等领域广泛应用,如导弹发动机壳体,宇航飞机内衬、复合材料枪托、发射炮筒、高压容器、抽油杆、防弹装甲等。随着高强玻璃纤维在压力容器、光缆、耐高温材料、摩擦材料等工业领域的推广应用,对其需求量也在不

表6 高强玻璃纤维布性能(中材科技)

产品代号	组织结构	经密 / (根·cm ⁻¹)	纬密 / (根·cm ⁻¹)	经纱 /Tex	纬纱 /Tex	重量 / (g·m ⁻²)	厚度 /mm	拉伸断裂强力 ≥ N/2.5cm	
								经向	纬向
SW110C-90a	4H 缎纹	22	22	24	24	110	0.11	600	600
SW140B-90a	2/2 斜纹	14	14	48	48	140	0.14	900	900
SW200C-90a	4H 缎纹	20	10	96	24	200	0.2	2300	400
SW210A-90a	平纹	16	12	72	72	210	0.21	1600	1350
SW220B-90a	2/2 斜纹	18	14	72	72	240	0.22	1900	1600
SW220C-90a	4H 缎纹	18	14	72	72	240	0.22	2000	1600
SW280R-90a	3/8 缎纹	20	18	72	72	280	0.25	2000	1700
SW360A-90a	平纹	9	9	192	192	360	0.32	1350	1350

表7 S-2玻璃纤维布性能 (Hexcel Schwebel 公司产品)

牌号	组织结构	经密 / (根·cm ⁻¹)	纬密 / (根·cm ⁻¹)	重量 (g·m ⁻²)	厚度 /mm	拉伸断裂强力 > N/2.5cm	
						经向	纬向
1893	2/2 斜纹	22	22	149	0.11	1335	1335
4522	平纹	8.7	9.4	123	0.13	623	578
4526	席纹 2×2	14.1	13.4	190	0.15	890	801
4527	平纹	8.7	9.4	125	0.10	623	578
4533	平纹	7.1	7.1	201	0.19	1210	1321
4622	平纹	11.8	6.3	125	0.14	778	1156
4985	平纹	7.1	8.7	159	0.16	1324	756
6543	4H 缎纹	18.9	11.8	288	0.23	2670	266
6557	4H 缎纹	22.4	11.8	183	0.15	1557	266
6580	8H 缎纹	28.3	28.3	193	0.15	1335	1112
6781	8H 缎纹	22.4	21.2	302	0.23	1780	1446
6781 (HT)	8H 缎纹	22.4	22.4	305	0.25	2358	2358

表8 纤维增强树脂性能对比

层压板	经向性能	R-glass/MPa	E-glass/MPa	提高 /%
无捻粗纱 织物增强 聚酯树脂 $\phi_f=60\%$	拉伸强度	660	392	68
	拉伸模量	2.76×10^4	2.09×10^4	16
	弯曲强度	451	258	74
	弯曲模量	2.73×10^4	2.18×10^4	25.2
无捻粗纱 织物增强 环氧树脂 $\phi_f=60\%$	ILSS	30.9	20.4	51
	拉伸强度	774	455	70
	拉伸模量	2.86×10^4	2.2×10^4	30
	弯曲强度	770	650	18
7781 织 物增强环 氧树脂 $\phi_f=60\%$	弯曲模量	2.98×10^4	2.4×10^4	24
	ILSS	55.5	45	23
	拉伸强度	709	574	24
	拉伸模量	3.01×10^4	2.66×10^4	13
7781 织 物增强环 氧树脂 $\phi_f=60\%$	弯曲强度	586	568	3
	弯曲模量	2.95×10^4	2.50×10^4	18
	ILSS	45.6	43.2	4

* ϕ_f 为纤维体积分数。

表9 粗纱单向板复合材料性能

项 目	R 纤维粗纱	中材科技高强粗纱
弯曲强度 /MPa	1611	1590
弯曲模量 /GPa	54.7	56.0
层剪强度 /MPa	67.4	78.4
拉伸强度 /MPa	1608	1746
拉伸模量 /GPa	56.3	55.5

断扩大。

高强玻璃纤维的发展

美国高强玻璃纤维工业化生产已很成熟,产品成品率高、工艺性

强玻璃纤维应用领域。俄罗斯玻璃钢联合体在 20 世纪 90 年代中期,高强玻璃纤维年产量最高可达 2000t,玻璃熔窑产量 2.5t/d,面积熔化率 850 ~ 950kg/(d·m²),熔窑寿命 3 ~ 4 年,产品主要应用于军工领域,在高压容器、体育器材中也有所应用。

近年来日东纺为改善高强玻璃纤维生产工艺,对玻璃组分进行了深入研究,从助熔剂到玻璃析晶初相与气泡等研究成果都有数篇专利,目的是进一步改善拉丝工艺性能、提高成品率、降低成本,将高强玻璃纤维用于印刷线路板中。美国欧文斯科尔宁(OC)公司近年来研发 Hiper-tex 高性能玻璃纤维,其成本低于高强 S-2 玻璃纤维,性能优于无碱玻璃纤维,已在风叶、CNG 和防弹复合材料应用方面进行了大量验证试验,并正向市场推广应用。我国高强玻璃纤维已进入工业化生产阶段,通过生产工艺改进和浸润剂优化等途径,已使高强 4 号(HS4/S₄) 达到国外高强玻璃纤维产品性能,目前正进一

表10 国内外高强粗纱浸胶纱性能对比

样品名称	浸胶纱强度 /MPa	变异系数 /%	与 S-2 对比 /%
S-2 449AA 750	3803.4	4.90	100
HS4C9-660 3175	3883.9	3.39	2.1

表11 国内外高强粗纱NOL环性能对比

样品名称	层间剪切强度 -ASTM D2344				强度保留率 /%
	标准状态		潮湿状态		
	强度 /MPa	变异系数 /%	强度 /MPa	变异系数 /%	
449AA 750	71.67	3.29	63.58	3.26	88.71
S4C9-660 3175	71.43	3.03	68.82	2.92	96.37

能优良、产品生产与应用技术居世界领先地位,美国 AGY 公司充分利用高强玻璃纤维性价比优势,正不断拓宽高

步拓宽高强玻璃纤维应用范围,特别是在拓宽高强玻璃纤维在航空材料、防弹材料、化工管道、耐热绝缘及建筑材料中的应用。

(责编 小颖)