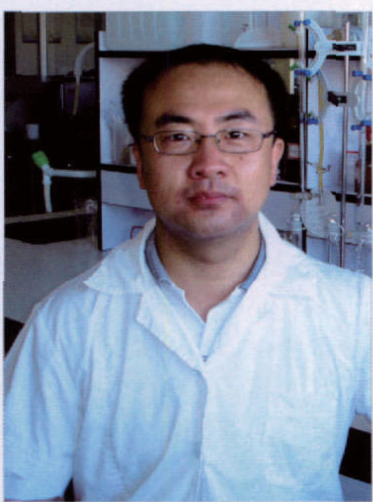


# 新型高强度玻璃纤维制备及其 增强环氧树脂性能\*

Preparation of New High-Strength Glass Fiber and  
Performance of Reinforced Epoxy Resin

中材科技股份有限公司 刘建勋 祖 群 朱建勋



刘建勋

毕业于南京理工大学国家特种超细粉体研究中心,获工学博士学位。2008~2010年,南京玻璃纤维研究设计院博士后、高级工程师,江苏省颗粒学会理事。主持国防军品配套、江苏省自然科学基金等国家和省科技项目,现在主要从事特种玻璃纤维成分与性能研究。发表SCI、EI文章10余篇。

高强度玻璃纤维与普通无碱玻璃纤维相比具有拉伸强度高、弹性模量高、抗冲击性能好、化学稳定性好、抗疲劳性好、耐高温等优良性能,广泛应用于航空、航天、兵器、舰船、化工等领域。

高强度玻璃纤维与普通无碱玻璃纤维相比具有拉伸强度高、弹性模量高、抗冲击性能好、化学稳定性好、抗疲劳性好、耐高温等优良性能,广泛应用于航空、航天、兵器、舰船、化工等领域,如导弹发动机壳体、宇航飞机内衬、枪托、发射炮筒、防弹装甲、高压容器等。随着科技的发展,高强度玻璃纤维在各工业领域的需求量也在不断扩大<sup>[1-2]</sup>。

目前,主要高强度玻璃纤维有:美国的“S-2”、日本的“T”纤维、俄罗斯的“BMJI”纤维、法国的“R”纤维和中国的“HS”系列纤维<sup>[3-6]</sup>。表1是不同牌号高强度玻璃纤维的性能比较,同时与E-glass纤维作对比。

从表1可以看出,目前我国性能较高的“HS-4”玻璃纤维,其力学性能和法国“R”玻璃纤维、俄罗斯

表1 不同牌号高强度玻璃纤维性能

牌号	HS2	HS4	S-2	R	T	BMJI	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

\* 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2007AA03Z549);江苏省自然科学基金资助项目(BK2009488)。

“BMJI”和日本“T”纤维相当,但与美国“S-2”玻璃纤维相比,玻璃纤维的新生态强度及复合材料力学性能低10%左右,软化点低40℃~50℃,在强度、耐热等方面与国外同类产品相比还存在一定差距,难以满足先进复合材料对增强基材提高力学性能、耐热性能等要求。需要开发具有更高强度、更好的化学稳定性和耐热性的新型高性能玻璃纤维。

本课题针对上述存在的问题,设计了新的高强度玻璃纤维成分(NEW HS),采用该成分制备的高强度玻璃纤维提高了玻璃纤维的拉伸强度,同时提高了玻璃纤维的耐温性和耐酸性等性能。

### 试验

#### 1 新型高强度玻璃纤维的制备

##### (1) 试验试剂。

试验熔制玻璃所需的SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等原料皆为工业级原料(其中SiO<sub>2</sub>为石英砂矿引入,其余物质皆为氧化物,是化工原料)。

##### (2) 高强度玻璃纤维的成分设计。

新型高强度玻璃纤维的成分设计配方方案(NEW HS-1#~4#),如表

2所示。与现有成熟产品HS2、HS4配方方案作对比。

##### (3) 玻璃的熔制及玻璃纤维的制备。

按表2所列各配方的化学组成计算出各种原料所需用量,准确称量后混合均匀配制成配合料,置于熔制玻璃用铂铑坩锅中,在1510℃~1550℃温度范围内,边搅拌边熔融,熔制24h,得到澄清、均化的玻璃液,把熔制好的玻璃液流放到耐热钢板上,冷却后得到玻璃块。将一定质量的玻璃置于单孔拉丝坩锅内,调节玻璃液的温度、液面高度以及拉丝机的转速,制备所需直径的玻璃纤维,对玻璃纤维进行相关性能测试。

#### 2 样品的性能及表征

##### (1) 仪器。

熔制玻璃用双格铂铑坩锅和单孔拉丝坩锅均为中材科技自行研究设计、制造;采用强力测试机测试玻璃纤维的新生态强度,采用玻璃纤维软化点测试仪(中国湘潭,型号PCY-SP1100)进行测量玻璃纤维的软化点;采用高精度显微镜(意大利,型号Microclor 250B)测试玻璃纤维直径。采用电子万能试验机(深圳市三思计算机技术有限公司,型号:5105)测试玻璃纤维无捻粗纱的干纱强度

及浸胶纱强度及层间剪切强度。

##### (2) 玻璃纤维新生态强度的检测。

根据标准ASTM D-2102,取熔制好的玻璃约60g,放入单孔铂铑坩锅内,在1440℃~1450℃下再熔融,通过控制常规的玻璃纤维成型工艺参数(液面高度、热点温度、拉丝机转速等),拉制成直径为7~8μm的连续玻璃纤维,采用强力测试机测试其新生态强度,测试环境湿度必须控制在规定的范围内。

##### (3) 玻璃纤维耐温性的检测。

玻璃纤维的耐温性采用软化点来判定,软化点温度越高,耐温性越好,反之则耐温性差。软化点的测试方法与其他玻璃纤维软化点测试方法相同,采用吊丝法(按ASTM C-338)测试,匀速升温,激光位移感应器记录玻璃伸长速率,当伸长率达到1mm/min时,此时对应的温度即为软化点。

##### (4) 玻璃纤维耐酸性的检测。

玻璃纤维耐酸性测试是采用直径为10μm左右、长度为6cm、表面积为2500cm<sup>2</sup>的玻璃纤维于150mL,10% HCl溶液中,96℃条件下,浸泡24h,过滤、干燥,测量其重量,计算其质量损失率。

##### (5) 玻璃纤维增强环氧树脂浸胶纱强度的检测。

根据标准ASTM D2343,将高强度玻璃纤维无捻粗纱经过浸胶槽缠绕在不锈钢架上,垂直放入烘箱进行固化,固化条件:100℃ 2h+140℃ 4h,取出固化好的浸胶纱样条,进行拉伸强力测试和弹性模量测试。

### 结果与分析

#### 1 玻璃纤维新生态强度测试结果

表3是试验样品与对比样品的新生态强度数据。由表中数据可以看出,NEW HS玻璃纤维新生态强度为4600~4800MPa,与美国S-2玻璃纤维的新生态强度基本处于同一档

表2 HS2、HS4、NEW HS高强度玻璃纤维成分设计 %

成分	NEW HS-1	NEW HS-2	NEW HS-3	NEW HS-4	HS2	HS4
SiO <sub>2</sub>	58~62	58~62	58~62	58~62	54~58	54~58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23~26	23~26	23~26	23~26	22~25	22~25
MgO	11~14	11~14	11~14	11~14	11~14	13~16
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	3~6	1~3
CeO <sub>2</sub>	1	1.5	1.5	1.5	1.23	1.19
WO <sub>3</sub>	1	1	0	0.3	0	0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	0.3	0.3	0	0	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.5	0	0.3	0.98	1.1
Li <sub>2</sub> O	0.2	0.2	0.2	0.2	0.59	0.23

表3 试验样品与对比样品新生态强度

样品号	新生态强度 /MPa		变异系数 / %
	范围	均值	
NEW HS-1	4600~4800	4729	2.95
NEW HS-2	4600~4800	4750	2.15
NEW HS-3	4600~4800	4724	2.35
NEW HS-4	4600~4800	4706	4.29
HS2	4200~4400	4278	3.60
HS4	4400~4600	4527	2.44
S-2	4600~4800	—	—

次,高于HS2、HS4玻璃纤维。

## 2 玻璃纤维耐温性测试结果

表4中有试验样品与对比样品软化点数据。由表中数据可看出,NEW HS玻璃纤维的软化点为964℃~968℃,明显高于HS2、HS4,接近美国S-2玻璃纤维的软化点温度。

## 3 玻璃纤维耐酸性测试结果

表4中还有试验样品与对比样品的耐酸性数据。由表中数据可以看出,NEW HS玻璃纤维在10%的HC1中的质量损失率为4.38%~5.25%,耐酸性明显高于HS2、HS4玻璃纤维,但与美国S-2玻璃纤维相比,本试验样品的耐酸性低。

## 4 玻璃纤维增强环氧树脂浸胶纱强度测试结果

表4 试验样品与对比样品软化点数据和耐酸性数据

样品号	软化点/℃	耐酸性 (质量损失率/%)
NEW HS-1	966	5.1
NEW HS-2	964	5.25
NEW HS-3	968	4.38
NEW HS-4	965	4.66
HS2	920	9.8
HS4	940	7.2
S-2	970	3.8

表5是相同浸润剂条件下,试验样品与对比样品的增强环氧树脂浸胶纱强度和弹性模量数据。由表5可以看出,HS2 C9-660浸胶纱强度为3640.7 MPa,弹性模量为82.9 GPa; HS4 C9-660浸胶纱强度为3883.9 MPa,弹性模量为86.4 GPa; NEW-HS C9-480浸胶纱强度为4167.4 MPa,弹性模量为87.0 GPa。同一直径的HS2、HS4、NEW-

HS三者的浸胶纱强度和弹性模量数据相比较,都显示NEW-HS比较好,浸胶纱强度比HS2和HS4分别提高14.47%、7.30%;弹性模量比HS2和HS4分别提高4.94%、0.70%。同时

表5 试验样品与对比样品的增强环氧树脂浸胶纱强度和弹性模量数据

样品	浸胶纱强度 均值/MPa	变异系数 / %	弹性模量均 值/GPa	变异系数 / %
HS2 C9-660	3640.7	5.2	82.9	4.3
HS4 C9-660	3883.9	3.39	86.4	3.5
NEW-HS C9-480	4167.4	3.1	87.0	2.9
NEW-HS C11-480	3943.3	4.3	83.3	2.2
NEW-HS C13-480	3704.5	2.9	82.5	2.4

由表5可看出,随纤维直径的变大,NEW-HS玻璃纤维增强的环氧树脂的浸胶纱强度和弹性模量逐渐变小,符合玻璃纤维直径与强度的关系。

## 5 讨论与分析

设计的新型高强度玻璃纤维成分配方中,以SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO为主要成分,总含量为96%~98%,比原HS2、HS4中SiO<sub>2</sub>、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO总含量有所提高。其中SiO<sub>2</sub>为主要玻璃骨架成分,其含量适当增加可以提高玻璃纤维的新生态强度、耐酸性、耐温性;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可以提高玻璃纤维的强度、耐温性,随着Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的增加,玻璃结构致密,玻璃纤维强度随之提高,但超过25%以后由于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>配位数的改变,反而使玻璃结构松弛,造成强度降低,因此本试验设计Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的最高含量不超过25%;MgO是网络外组分,可以降低玻璃的高温粘度,对玻璃熔制过程有一定的好处,但如果含量过高时容易使玻璃失透,本试验适合的MgO含量为12%~15%。

在纤维增强树脂复合材料中,纤维和树脂各自起着独立的作用,同时又相互依存,纯粹的纤维状态是不能作为工程结构材料的,而树脂的力学性能也是很差的,只有把它们结合起来,

形成一个整体,才能有效地发挥它们自身的作用。其他条件不变时,复合材料增强体的强度增加,则复合材料的强度增加。本课题制备的新型高强度玻璃纤维由于改变了其主

成分含量,使玻璃纤维网络结构更加致密,因此其拉伸强度比现有高强度玻璃纤维产品增加,用此纤维增强的环氧树脂体系复合材料的拉伸强度亦随之提高。同时其耐温性、耐酸性等性能有较大提高,因此新型高强度玻璃纤维有望用于力学性能要求高、耐高温、耐腐蚀的高性能复合材料中。

本文共有参考文献6篇,因篇幅所限未能一一列出,读者如有需要请向本刊编辑部索取。(责编 依然)