

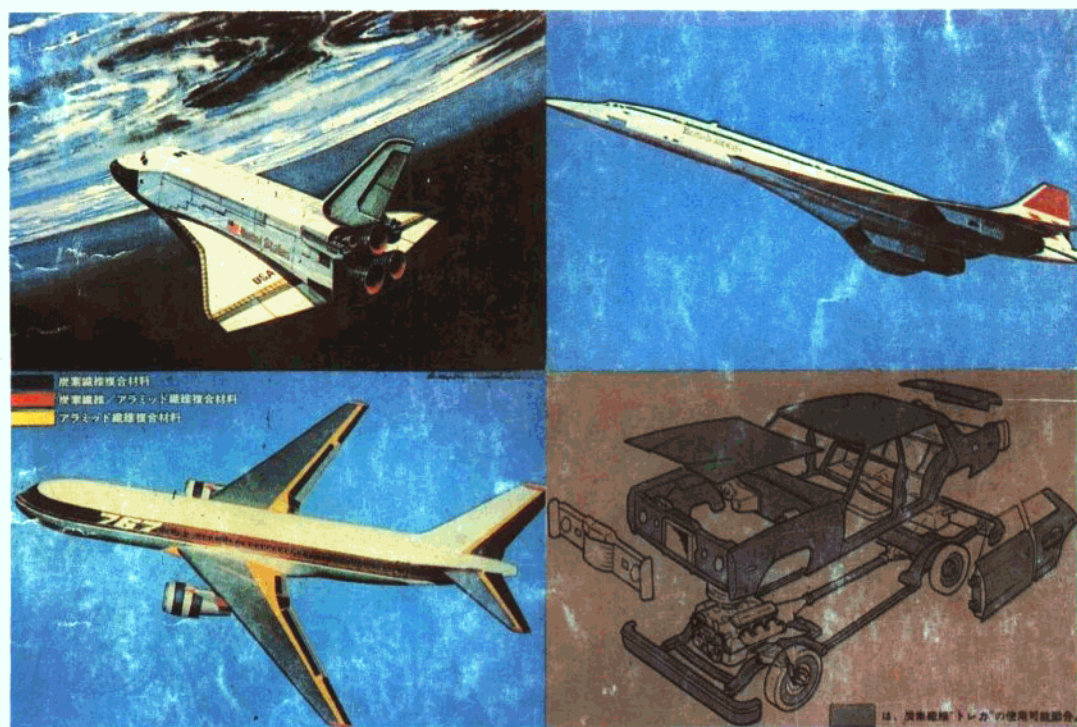
90 年代

高级复合材料的新进展

1989

日本东丽公司研究中心

编著



は、同車種「トレカ」の使用可能箇所。

90年代高级复合材料的新进展

〔日〕 东丽公司研究中心 著

高瑞林 王茂章 贺 福 校编

中国科学院山西煤炭化学研究所《新型碳材料》编辑部

90年代高级复合材料的新进展

高瑞林 王茂章 贺福 校编

中国科学院山西煤炭化学研究所《新型碳材料》编辑部出版

(太原市桃园南路5号, 邮政编码030001)

太原市千峰科技刷印厂印刷

开本, 787×1092 1/16 印张, 12.9 字数, 280千字

1989年12月第一版 1989年10月太原第一次印刷

印数, 1—1000册

山西省新闻出版局内部图书准印证(1689)字第132号

定价, 9.00元

内 容 提 要

《90年代高级复合材料的新进展》是日本东丽公司研究中心编著出版,该书在一定程度上反映出世界碳纤维及其复合材料的发展水平和发展方向。本书的主体是研究——开发(R&D)的趋势、产量——需求量的趋势、技术问题和展望等。对高级复合材料(ACM)增强纤维的类别;PAN基碳纤维、沥青基碳纤维、芳纶纤维、各高强度纤维的发展作了较全面的阐述;就ACM应用的发展趋势来看,目前在飞机、体育娱乐器械方面已经有实际应用,未来最大前景是在汽车、建筑、医用及普通工业取得应用。本书对每一应用领域既阐述了ACM的使用特性、影响因素、技术状况、市场趋势等,也报导了未来ACM的课题及展望。本书讲解简明扼要,深入浅出,文中有200余幅插图,可使读者对内容得到明晰确切的理解。有关ACM的专利文献,按应用分类多而全,约占全书的五分之一,具有极高的参考价值和珍藏价值。本书可供本行业和相关行业的生产、教学、科研、科技管理、技术情报等方面的技术人员和大专院校的师生参阅。

译 序

日本东丽公司是世界上生产碳纤维最大厂家之一，无论是碳纤维的质量还是产量，都居世界榜首，这本书是由该公司研究中心编著出版。《新型碳材料》编辑部为把此书介绍给国内读者，组织本专业科技人员进行了全文翻译，从1988年第三期开始陆续登出部分章节后，受到国内同行专业技术人员的重视，纷纷来函联系要求提供全译本。我编辑部吸取了众多同行专家意见，将已登章节和未登章节全部校审，编辑成册，奉献给国内读者参阅。

本书第一部分高级复合材料用增强材料的开发及市场动向由罗益锋、李安邦翻译，第二部分高级复合材料用途开发动向、由贺福、张佐光、孟志毓、卢家德、霍肖旭、王作明、王茂章、杨俊英、张名大翻译，第三部分文献资料汇编由王茂章翻译整理。文中除部分实物图由于原版不清晰被略去外，其余所有图表均全部刊登。全书由高瑞林、王茂章、贺福通校审编定稿，限于译校者水平，译文中不妥和错误之处在所难免，望广大读者批评指教，以便再版时纠正。

《新型碳材料》编辑部

1989年12月

目 录

第一部分 高级复合材料用增强材料的开发及市场动向

1.1 碳纤维	(2)
1.1.1 PAN 基碳纤维	(2)
(1) PAN 基碳纤维的生产趋势	(2)
(2) PAN 基碳纤维的需求量及价格动向	(5)
(3) 各生产厂商开发 PAN 基碳纤维的动向	(7)
A. 东丽工业公司	(7)
B. 东邦人造丝有限公司	(7)
C. 旭一日本碳纤维有限公司	(8)
D. 三菱人造丝公司	(8)
E. 日机装公司	(8)
F. 三菱油料有限公司	(8)
G. 恩卡公司 (西德)	(8)
H. 索非卡公司 (法)	(9)
I. 联合碳化物公司	(9)
J. 赛里翁炭纤维公司	(9)
K. 赫克里斯公司	(9)
L. 漠沙尔, 格拉菲尔有限公司	(9)
M. 台湾塑料公司	(9)
(4) PAN 基碳纤维的前景及课题	(9)
A. 提高碳纤维的质量	(9)
B. 碳纤维表面以及与树脂基体的界面	(10)
C. 基体树脂的高性能化	(11)
D. 碳纤维复合材料特性的一些课题	(11)
E. PAN 基碳纤维的未来价格问题	(12)
1.1.2 沥青基碳纤维	(13)
(1) 沥青基碳纤维的生产及需求动向	(13)

(2) 各沥青基碳纤维的生产厂家的开发动向	(14)
A. 吴羽化学工业有限公司	(14)
B. 联合碳化物公司	(15)
C. 三菱化学工业有限公司	(16)
D. 大板煤气—大日本油墨公司	(17)
E. 日东纺织公司	(17)
F. 新日铁集团	(17)
G. 川崎制铁公司	(17)
H. 日本钢管公司	(18)
I. 三井矿业公司	(18)
J. C·M·T 开发公司	(18)
K. 东亚燃料工业公司	(18)
L. 日本石油有限公司	(18)
M. 鹿岛石油有限公司	(18)
N. 出光兴产有限公司	(18)
O. 三菱石油有限公司	(18)
P. 富士石油有限公司	(19)
Q. 日本碳有限公司	(19)
(3) 沥青基碳纤维的课题及展望	(19)
A. 生产技术中的难关	(19)
B. 强度的提高	(19)
C. 弹性模量的提高	(20)
D. 伸长率的提高	(20)
E. 高伸长率沥青基CF生产的可能性	(20)
F. 沥青CF生产连续化问题	(21)
G. 降低成本	(21)
1.2 芳纶纤维(对位型)	(22)
1.2.1 芳酰胺纤维的生产和需求量动向	(22)
1.2.2 芳酰胺纤维增强复合材料及其课题	(24)
1.2.3 围绕芳酰胺纤维的专利争执	(24)
1.3 碳化硅纤维	(25)
1.3.1 碳化硅晶须	(25)
1.3.2 碳化硅长丝	(26)
1.4 硼纤维	(28)
1.5 其他超高性能纤维	(29)
1.5.1 超高强度高密度聚乙烯纤维	(29)

(1) 超高强度高密度聚乙烯纤维 (三菱石油化学工业有限公司)	(29)
(2) 超高强度聚乙烯纤维 (东洋纺织有限公司)	(31)
(3) 耐热聚乙烯纤维 (奈良女子大学)	(31)
1.5.2 新聚芳酯纤维	(31)
1.5.3 聚缩醛纤维	(31)
1.5.4 硅—钛—碳系无机长纤维	(32)
1.5.5 无定形金属纤维	(32)

第二部分 高级复合材料的用途开发动向

2.1 航空、宇航领域	(35)
2.1.1 高级复合材料ACM在航空工业领域中的应用开发趋势	(35)
(1) 飞机的轻量化	(35)
(2) 客机的需求趋势	(36)
(3) 在军用飞机上的应用	(37)
(4) 在民用飞机上的应用	(39)
A. 波音767	(39)
B. 空中客车A—320	(39)
(5) 全复合材料制造的商用飞机	(40)
A. A VT EK 400	(40)
B. Lear Fan 2100	(41)
(6) 其他飞机的应用	(42)
A. 远距离操作机 (RPV)	(42)
B. 飞行体模型	(42)
C. 波导管	(43)
D. 飞机上用的面板托架	(43)
E. 轻质复合材料	(44)
(7) 飞机开发的未来趋势	(45)
(8) 飞机新材料的开发趋势	(46)
A. 铝—锂合金	(46)
B. 阿拉尔 (Aral) 硅—铝合金	(46)
C. 钛合金	(46)
D. 钛合金粉末	(46)
2.1.2 ACM在宇航领域中应用的开发方向	(47)
(1) 在人造卫星上的应用	(47)
(2) 火箭发动机喷咀	(47)
(3) 在宇宙基地的应用	(49)

2.2 医疗方面	(51)
2.2.1 高级复合材料 (ACM) 在医疗用途方面的发展	(51)
2.2.2 生体适应性插入物的开发动向	(51)
(1) 人造齿根	(51)
(2) 纤维组织修复用的植入件	(52)
(3) 人造关节	(53)
(4) 植入人体内的电极	(53)
(5) CF—磷灰石烧结复合物	(54)
(6) 移植物用的人造器官	(55)
2.2.3 医疗用设备的开发动向	(56)
(1) 轮椅	(56)
(2) 诊断用担架	(56)
(3) 射线照相用床板	(57)
(4) 射线照相用头托	(58)
(5) X—射线诊断用的压迫筒	(59)
(6) X—射线格网	(59)
2.2.4 医疗用ACM的课题及今后展望	(60)
2.3 建筑及土木领域	(61)
2.3.1 纤维增强混凝土的开展及其市场趋势	(61)
2.3.2 纤维增强混凝土应用的开发趋势	(62)
(1) 碳纤维增强混凝土的开发趋势	(62)
(2) 用碳纤维增强混凝土制的护墙	(64)
(3) 活动地板 (Free Access Floors)	(64)
(4) 纤维增强混凝土建筑材料	(65)
A. 芳纶纤维增强混凝土建筑材料	(65)
B. 碳纤维增强混凝土建筑材料	(66)
(5) 碳纤维增强水泥板	(66)
(6) 碳纤维增强水泥制成的外墙材料	(67)
(7) 掺入碳纤维的砂浆	(67)
(8) 暖房用建材	(68)
(9) 快硬性混凝土修补材料	(68)
2.3.3 ACM (非纤维增强混凝土) 用途的开发动向	(69)
(1) 架设管道	(69)
(2) FRP槽的增强环	(70)
(3) 横架材料	(71)
(4) 增强玻璃板	(71)
(5) 耐高温高强度管子	(72)

2.3.4建筑和土木领域中ACM的课题及展望	(73)
(1)使用寿命	(73)
(2)成本	(73)
(3)技术问题	(73)
A.捏合	B.固化
C.模塑成型	D.现场操作
2.4汽车工业与机动车辆领域	(74)
2.4.1汽车工业	(74)
(1)汽车需求量的预测	(74)
(2)ACM在汽车上应用的趋势	(74)
A.轻量化的动向	(75)
B.具有新意的汽车与ACM	(75)
C.汽车塑料化的动向	(77)
(3)汽车用ACM的开发趋势	(79)
A.车身	(81)
B.车轮	(82)
C.制动器	(84)
D.汽车用的弹簧	(85)
E.悬挂架构件	(86)
F.发动机	(87)
G.其他	(89)
(4)汽车用ACM的课题与展望	(90)
A.材料的成本	(90)
B.产量和成本	(90)
C.在汽车工业中设备投资趋势以及向复合材料的转化	(90)
D.有关FRP利用的技术课题	(91)
E.对技术课题的考虑和最近的进展	(91)
2.4.2机动车辆	(92)
(1)双轮车ACM化的动向	(92)
(2)ACM在双轮车方面的应用开发动向	(95)
A.车轮的辐条	(95)
B.辐条盘	(95)
C.前义管	(97)
D.轮辋	(97)
(3)铁路机车ACM化的动向	(98)
2.5船舶、海洋领域	(98)
2.5.1船舶领域	(99)

(1) 游艇的市场趋势	(99)
(2) ACM在舟艇和船舶应用的开发趋势	(99)
(3) 高技术巡逻艇	(101)
(4) ACM在船舶应用的实例	(101)
A. 轻量级游艇	(101)
B. 增强刚性的蕊材	(101)
C. 帆船桅杆	(102)
D. 桨	(103)
E. 舵	(103)
F. 可潜式发动机的定子	(104)
G. 耐海水侵蚀的结构材料	(105)
H. 非金属制船舶的电波屏蔽	(106)
(5) 未来展望	(106)
2.5.2 海洋领域	(107)
2.6 在体育娱乐方面的应用	(108)
2.6.1 运动领域	(108)
(1) 高尔夫球棒	(108)
A. 高尔夫球棒的杆	(108)
B. 高尔夫球棒的头	(110)
(2) 网球拍	(111)
(3) 滑雪板	(112)
(4) 羽毛球	(114)
A. 羽毛球拍 B. 羽毛球的羽杆	(114)
(5) 箭	(115)
(6) 垒球棒	(116)
(7) 竹刀	(116)
2.6.2 娱乐器具领域	(117)
(1) 钓竿	(117)
(2) 浮漂	(118)
(3) 绕线轮	(119)
2.7 一般工业应用领域	(120)
2.7.1 音响设备、乐器	(120)
(1) 扬声器用振动板	(120)
A. 纸浆/CF复合的振动板	(120)
B. 三层结构振动板	(120)
C. CFRP制扬声器纸盆	(120)
D. CERP 扬声器振动板	(121)

(2)磁头套	(121)
(3)音板乐器	(122)
(4)鼓用皮革	(123)
(5)弦乐器用响板	(124)
(6)乐器用弦	(125)
2.7.2电器 通讯、能源	(125)
(1)板式连接器	(127)
(2)薄型计算器底板	(127)
(3)磁带	(127)
(4)存储磁盘	(128)
(5)密封带	(129)
(6)高强度光电复合电缆	(129)
(7)光导纤维的芯线	(129)
(8)浓缩铀用的离心分离机的旋转筒	(130)
2.7.3机械、计量仪器、杂品等	(131)
(1)FRP制铣床	(131)
(2)离心分离用的旋转筒	(131)
(3)CFRP制弹簧	(131)
(4)旋转滑动摩擦材料	(131)
(5)大型压缩机用滑动部件	(131)
(6)主轴	(133)
(7)卷尺	(133)
(8)CFRP制管	(134)
(9)球形脚轮	(134)
(10)铅笔芯	(135)
(11)理发用具	(136)
(12)伞	(136)
(13)眼睛框架	(137)
(14)电动 胡刀	(137)
(15)童车	(138)
(16)头盔	(138)
2.8高级复合材料的发展趋势	(139)
2.8.1高级复合材料需求量的预测	(139)
2.8.2高级复合材料的开发现状及展望	(139)
2.8.3高级复合材料开发中的课题和展望	(140)
(1)经济性	(140)
(2)技术性问题	(140)
A,耐热性的提高	(140)

B. 抗冲击性能的提高	(140)
C. 工艺性的提高	(140)
D. 可靠性的提高	(140)
E. 成本降低	(140)
F. 废物处理	(140)
(3) 技术性的进步	(141)
A. IPN-CFRP(互相穿透网络结构高聚物碳纤维增强塑料)	(141)
B. 低温熔融陶瓷涂层	(141)
C. 三维编织物	(142)

第三部 分资料汇编

第一节 参考文献	(145)
第二节 有关高级复合材料开发的日本公开专利 (1971—1984)	(152)
1. 航空、航天方面	(152)
2. 医学领域	(153)
3. 建筑土木方面	(154)
4. 汽车车辆方面	(155)
5. 船舶和海洋方面	(160)
6. 文体用品方面	(161)
7. 一般工业应用领域	(167)
(乐器及音乐设备)	(167)
(能源)	(171)
(电力)	(174)
(通讯)	(175)
(精密机械)	(176)
(摩擦和滑动材料)	(179)
(容器)	(178)
(印刷)	(180)
(综合类)	(181)
(其他)	(181)
8. FRM (纤维增强金属)	(184)
9. FRC (纤维增强碳、陶瓷)	(188)

1 高级复合材料用增强材料的开发和市场动向

所谓复合材料,是由几种不同材料组合的,最大限度地发挥出各材料特性并赋予单一材料不具备的优良特性的材料。这样的复合材料的考虑方法早就在日常生活中被采用。例如,用日本绳文式时代的麻增强泥制器具和以短切稻麦杆代替竹框架杆增强日本民房土墙以及钢筋混凝土、轮胎、皮带等都可列入复合材料的范畴。

复合材料的特性可以进行设计,这是它的重要特征,1942年,将玻璃纤维与不饱和聚酯复合就是有效地运用了这一特征,后来,开发出所谓玻纤增强塑料(GFRP),至今已有三十多年的经验,现在发展成年产25.7万吨(1984年度)生产业绩的工业。复合材料具有的强度特性,绝缘性,耐蚀性和重量轻等优良特性,获得了高度评价,在澡盆和净化槽等住宅器具,建材、各种管、罐容器类,汽船、游艇、滑雪板、钓具,安全盔,从各种杂品直到汽车、飞机零件等方面广泛地得到应用和普及。图1表示出(1984年度)日本FRP

市场组成概况。全部25.7万吨的年产量约相当于美国市场的1/3左右,预计今后也将大力向汽车、车辆、杂件、建材、工业住宅、机械材料等方面发展(图1)。

(复合材料的发展历程,可分为三个阶段,上述FRP是第一代复合材料。现在是以碳纤维增强塑料(CFRP)为代表的高级复合材料(ACM)的发展期,可以说是进入了第二代复合材料。今后预期将向耐热、高伸度,高韧性和多功能为目标的第三代高性能ACM发展(图2)。)

鉴于过去两次能源危机为背景引起的对节能——轻量材料的强烈需求,使符合这一需求的ACM受到重视,进而去探索更高性能的增强材料和基体树脂。

现在成为ACM主要原料的碳纤维(CF)工业,始于1959年美国联合碳化物公司开发的人纤系CF(Thornel25),以后大阪工业试验所进藤博士(1961年)发明的聚丙烯腈(PAN)系CF也于1969年在日本碳公司接着又在东丽工业公司实现了工业化。此后在全世界实现了企业化。同时,1963年,日本群馬大学大谷博士开始了沥青系CF的研究开发,于1970年在吴羽化学工业公司首先在上世界上实现工业化。此后,美国联合碳化物公司在1976年实现了高模量沥青CF的工业化。1980年以后,一些钢铁、石油、化学等大厂商也积极参与进来,着手高强度、高模量沥青CF的研究开发。

作为高级复合材料用的增强材料,继碳纤维之后,还有,芳纶纤维、碳化硅纤维等,最近又相继开发出具有高强度、耐热性、与金属有相容性等特征的各种纤维,正在探讨

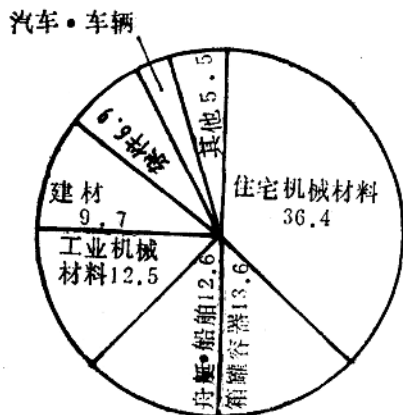


图1 日本FRP市场构成概况

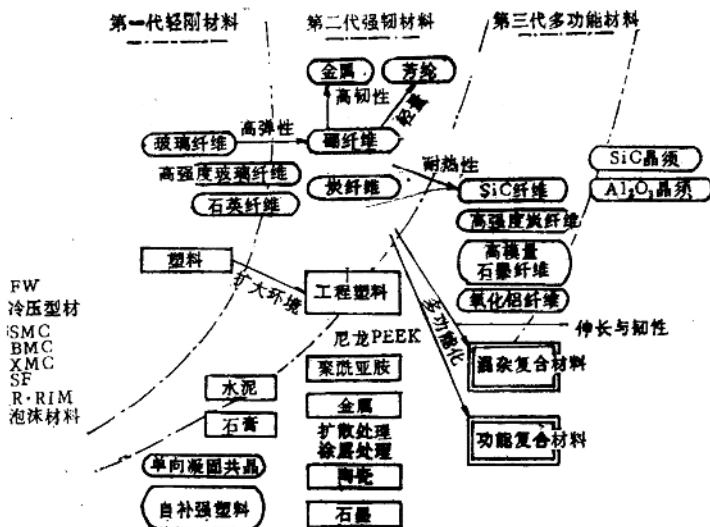


图2 复合材料发展过程^[2]

它们作为ACM增强材料的可能性。

另一方面,作为基体树脂,有不饱和聚酯树脂,双酚型*环氧树脂,尼龙和PBT等五大工程塑料树脂,聚酰亚胺,聚砜,聚苯撑亚硫醚,聚醚砜,聚醚醚酮等许多高性能树脂。此外也正在开发用陶瓷和炭作为ACM用的基体。

这样,通过能充分发挥各自特征而组合的增强材料与基体树脂的复合化和混杂化,可以谋求多功能特性,随着具有特定制作(Tailormade)特征的第三代ACM的加速开发,可以预测,今后会有无限广阔的用途。

本章归纳了估计90年代会飞跃增长的ACM作为增强材料的开发动向和市场趋势的调查结果。

1.1 碳纤维

1.1.1 PAN系碳纤维

(1) PAN系碳纤维的生产趋势³⁾

作为比强度,比刚度 耐疲劳性、抗震性

*原文“比”“入”型可能有误。

等十分优良的碳纤维增强复合材料的PAN系碳纤维,80年代以来,在体育文娱用品接着在飞机部件方面得到了应用;估计到80年代中期是年需5—7千吨的有极高增长率的材料。可是实际上,飞机方面不景气的巨大影响,使当初预计的年需要量大幅度降低,1985年PAN—CF的世界市场需求量仅3000吨多些。

但是,趋向节省资源、能源的社会需求,今后不会改变;由金属转向ACM的速度虽稍慢了些,但确在进展;ACM成为继石材—金属材料之后的第三代材料的现实也不会改变。

1985年以来,伴随美国经济的恢复,飞机工业开始急剧复苏;同时从80年代中期开始,民航客机估计也需大幅度更新;还有作为90年代碳纤维需求的根本所在的工业用途尤其在汽车方面应用的基本需求;各碳纤维厂家,正在建立自身或集团的生产优势,筹划增强生产能力。通过现有厂家的设备增新和新参加厂家的设备增设,1985年的PAN—CF生产能力有了大幅度增加。

表1列出了截止1985年11月,世界PAN—

表1 PAN系碳纤维生产能力(1985.10(株)TRC统计)

国名	厂 商 名 称	商 标	生产能力 (吨/年)	开始生产 (年)	开 考
日本	东丽	东丽卡	1260	1971	360吨/年(增设: 1985~6) 96吨/年(新设: 1985~6)
	东邦人造丝	贝丝费特	1380	1974	
	旭一日本炭纤维	赫炭	300	1983	
	三菱人造丝	派洛费	120	1982	
	三菱石油	若纶	—	—	
	日机装	—	60	1985	
美国	联合碳化物	桑若尔	360	1982	1045吨/年(增设: 1985~6) 336吨/年(增设: 1985~6)
	赫克里斯	美可耐美特	890	1972	
	赛里昂炭纤维	赛里昂	275	1982	
	布特柯	赫特克丝	125	1980	
	大湖碳	福特费	300	—	
	斯特克波尔	派查克丝	115	—	
	汉莎尔—格勒菲	—	150	1985	
英国	汉莎尔—格勒菲	格勒费	350	1969	
	埃—坎炭纤维R.K	格勒费	20	—	
西德	西格里—E.G	西格勒费	20	1986	500吨/年 (新设: 试验生产 86.1) 商业生产 86.4)
	英卡	—	—		
法	索菲卡	菲卡	300	1985	1987~90增设300吨/年
台湾	台湾料型	—	—	—	100吨/年(新设: 1985~6)

CF厂家的生产能力(表1)。现在的PAN—CF的生产能力约为6千吨, 加上1986年春季设备完工, 投入生产的预计约有1千吨, 实际PAM—CF的生产能力将达7千吨。

从当前的需求动向来看, 生产能力明显过剩, 但是根据飞机用途的需求动向来考虑, 1990年前后, 下述各厂家的设备增设或许是必要的。

新加入PAN—CF开发的厂家有日本三菱石油公司、日机装公司, 均以飞机用途为目标, 参加高性能CF开发。世界最大的PAN—CF厂家—东邦人造丝公司, 今年5月增加了360吨设备能力, 三菱人造丝公司年内也增设了180吨设备, 都是以飞机的应用为目标。

东丽—费马克(法)公司合并成立的索菲卡公司, 1985年9月起以年产300吨规模开

始生产。仅该公司一家就已具备了相当于目前欧洲需要量的生产能力, 1990年完成第二期工程后, 将进一步增加300吨能力。总计可达600吨生产能力, 成为从原丝(前驱体)到CF工艺齐全的生产厂家。

在联邦德国, 荷兰的大化学厂商埃克森公司从东邦人造丝公司的子公司西德英卡公司引进技术, 计划以年产500吨规模, 实行企业化, 预定1986年1月试生产, 3月份商业性生产, 将成为与汉莎尔—格拉菲(英)、索菲卡(法)并列的欧洲CF生产大厂家。

此外, 台湾塑料公司, 现在主要从日本进口CF, 用作加工球拍、高尔夫球棒等, 但其年产100吨的新设备能力完成后, 可形成自给体系, 这是发达国家之外, 第一家CF生产厂。

世界不同国家、集团PAN—CF生产能

6045吨/年		7136吨/年	
其他		其他	
赫克里斯	(15)	赫克里斯	(15)
三菱人造丝	(4)	三菱人造丝	(7)
希特利		希特利	
东邦人造丝	(27)	东邦人造丝集团	(31)
西德英卡	C.C.F.	西德英卡	C.C.F.
东丽	U.C.C.	东丽集团	U.C.C.
东丽	(31)	东丽	(26)
A. 1985.10		B. 1986.4 (推算)	

[illegible]