

高模高强碳纤维制备技术有望国产化

张海涛 姚丽莎

(河南永煤碳纤维有限公司 河南 商丘 476000)

[摘要]随着碳纤维复合材料的广泛应用,碳纤维作为我国新型建筑材料的战略发展也受到了高度重视。本文主要对高模高强碳纤维制备技术国产化实施研究,旨在为行业发展提供理论参考意见。

[关键词]高模高强;碳纤维制备技术;国产化发展

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6261.2021.10.2007

一、国内碳纤维产业发展背景

20世纪60年代,根据中国航空领域对碳纤维材料的迫切需求,中国开始组织碳纤维的基础研究和开发^[1]。但是,由于碳纤维材料的生产工艺繁琐,学科交叉多,基础科学技术要求高,直到20世纪80年代,虽然中国建立了碳纤维材料生丝厂,生产特点基本达到了当时美国和日本东丽t 200的水平,其质量和稳定性从未被克服,因此无法成为中国航天的基本结构建筑材料。20世纪90年代末,在中国有关部委的帮助下,北京化工大学在碳纤维原丝生产的基础信息技术方面实现了重大突破。中国国家发展石油吉林石化公司(以下简称“吉林石化”)开展了工程方法的研发,用溶剂法代替硝酸生产方法,实现了中国碳纤维工业生产技术的模式转变,为我国碳纤维材料未来的工业应用奠定了基础^[2]。

21世纪初,随着碳纤维复合材料产品在国内外市场的逐步扩大和国内复合材料技术的应用,政府越来越重视国内碳纤维产业的发展,在国内外市场上逐步形成了碳纤维及复合材料产品的“产、研、研、用”体系,从而形成了相对完善的碳纤维产业链,进一步推动了碳纤维产业的蓬勃发展^[3]。在体系的准备中,以有机溶剂纺丝技术为主,与其他溶剂一步法或二步法纺丝技术共存的预准备体系有效地克服了国产碳纤维材料分散性大、抗拉强度低的问题。截至2011年底,国内碳纤维500吨以上企业7家,其中4家已建成1000吨生产线。

近年来,碳纤维的研究方向一直朝着两个方向发展:更高的强度和更高的模量。日本东丽主要碳纤维产品的性能如图1所示。日本东丽的科研分析报告指出,为了解决纤维细胞表面的微裂纹问题,可以通过获得更高浓度的碳纤维来制备,而玻璃纤维表面的石墨晶体具有良好的轴向流动取向,也可以获得更大模量的碳纤维产品。由于湿法纺丝技术的局限性,玻璃纤维表面存在许多微缺陷,对碳纤维的拉伸性能有很大的负面影响。因此,如果采用湿法纺丝工艺,很难生产高浓度的碳玻璃纤维。

国内科研院所和高校在借鉴国外生产经验的基础上,对干喷湿纺工艺进行了研究。由于气流层的牵伸,干法喷射湿法纺丝碳玻璃纤维的表面缺陷较少。更容易获得高浓度的

碳玻璃纤维。日本东丽t800s、t1000g和其他高浓度碳纤维产品使用这种纺织工艺。到2016年,随着国内外干法喷射湿法纺丝技术的进步,威海发展化纤公司、江苏恒申纤维材料公司、中芬盈碳纤维材料公司等知名企业已建成了具有生产T800碳纤维能力的大型干法喷射湿法纺丝厂^[4]。综合分析,截至目前,中国制造的T300和T700碳纤维的性能水平已超过国外同类碳纤维材料的技术水平,并已实现了数千吨的稳定制造和使用,实现了自主支持。民用飞机复合材料目前正在验证中。国产T800碳纤维材料制造技术基本取得突破,完成了材料的整体特性和初步评价,并进行了重大工程试验和小批量生产项目。开展了高模量M系列碳纤维的研发,并提供了少量M40J碳纤维。

二、国产碳纤维应用情况

对于碳纤维的各种应用,目前碳纤维及其复合材料的研究和开发大致包括两个方面。首先,面对军事、新飞机、太空探索等高科技应用领域,对材料性能提出了更高的要求。它促进了碳纤维向高强度、高模量方向发展,而另一个是在民用领域,包括车辆、地铁、风叶、体育器材等。为了降低碳纤维的生产成本,迫切需要提高碳纤维的利用效果。

2015年国内碳纤维在各个市场的使用情况。目前,国内碳纤维产品主要用于体育器材、建筑添加剂、电缆复合芯材、热成型材料等低成本领域。然而,它在航空、车辆和风力发电等高附加值领域尚未得到充分开发。未来还有很大的发展空间。

目前,在航空工程领域主要研发高档碳纤维材料和复合空间结构材料,t 300等国产碳纤维材料已应用于平尾、竖尾、襟翼副翼、前扰流板等重要部件;由于中建科技经济发展能力有限,企业的ZT 7h系列T700等碳纤维材料已通过XX项目A状态01~05的安装审查,各项工作性能均满足各项指标的设计要求,进入小批量安装阶段;AG600是世界市场上最大的两栖飞机,由中航通用飞机股份有限公司社会责任保险公司研发,其复合建筑材料的主体部分也采用国产活性炭玻璃纤维预浸料,并获得了适航证书;以吉林精工碳纤维有限公司和中国航空科工集团管理有限公司为龙头,通过联合合作,国产碳纤维复合材料广泛应用于火箭发动机系统和燃烧室气

缸,并通过与中国航空科技教育集团公司的战略合作,国产碳纤维复合材料广泛应用于导弹热套、罩、带、鼻锥等。建议国内外碳纤维行业根据复合材料研发公司和制造公司的特点,发展一体化、核心化的碳纤维制造公司;推进研发、应用和产业化,建立“竞争与合作”的创新机制;扩大碳纤维在国内外高端和民用领域的使用,推动我国碳纤维材料产业化。

三、龙头扩张提速,迎国产替代黄金时代

(一)美日企业垄断,国产龙头迅速崛起

由于美国和日本公司在碳纤维核心技术/产品开发方面起步较早,且具有技术先发优势,因此形成了垄断。1879年,爱迪生发明了碳纤维作为发光灯泡,并以碳纤维为起点。1959年,日本大阪工业实验室的近藤昭夫首次提出了聚丙烯腈基碳纤维工业的生产技术标准,拉开了碳纤维工业全面发展的序幕。20世纪60年代,日本和英国领导了中国一个重点实验室的技术研发,而当时美国公司仍致力于粘胶基技术的研发,因此我国国内聚丙烯腈(PAn)基碳纤维企业的发展远远落后于当时的日本和英国。

20世纪70年代,工业界开始研究、开发和应用工程技术。英国和美国之间为期两天的科技交流相当频繁。目前,碳纤维技术已被广泛应用于发电机风扇叶片、高尔夫球杆、钓鱼杆等工程领域,其复合材料在航空结构中有着广泛的应用。在接下来的80-90年间,中国工业开始走向新型工业化时期,以企业并购占领国际市场逐渐成为主题。目前,日本东丽企业已初步完成所有研发工作和主要产品型号。如今,在没有技术支持的情况下,他们开始逐渐转向出口产品。进入21世纪后,风能和汽车轻量化领域对碳纤维的需求迅速扩大。随着现代科学技术与产业发展的早期融合,海外公司在中国的产业地位中逐渐确立了垄断地位。

国内企业迅速崛起,以赶上海外企业。经过本世纪初十多年的“突飞猛进”,国内外市场上新产品生产技术公司的发展稳步快速增长,包括中孚神鹰、吉林碳谷、广威复合材料、恒生股份有限公司、中建科技等多家优质公司。随着中国企业在碳纤维行业核心技术/生产/成本领域的突破和追赶,中国国内中小企业也开始逐步建立起相应的市场竞争力。从行业类型来看,中国国产产品在民用领域(风力发电、碳碳复合材料、储氢罐等)所占比例较高,在民用领域具有相当的市场竞争力,但在航空/汽车领域的使用比例仍然较小,需要及时突破。

(二)全球/国内行业集中度高

Cr5分别达到62%/81%,美国、中国和日本的碳纤维产能占比近60%。就次区域而言,美国市场的总运营能力为3.7万吨,约占世界的22%;中国大陆居世界第二位,总产能3.6万

吨,占21%。日本位居世界第三,总产能2.9万吨,占17%。

全球/本地行业用户的认可度也相对较好,到2020年,CR5将分别达到62%和81%。全球前五大企业包括美国公司日本东丽(东丽收购)、德国Sigri、三菱杨、美国公司日本东邦和美国赫兹,2020年总市场份额为62%。具有领先生产能力的制造商包括中富神鹰、cArbovAle+jetter(吉林jetter采用吉林cArbovAle原丝)、江苏恒生和广威复合材料。海外玩家已经发展了很长一段时间,并拥有先发优势。东邦成立于1934年,母公司为日本天皇集团。1975年开始批量生产丙烯酸碳纤维,2020年产能为1.26万吨。日本采用的三菱力扬公司成立于1933年,1983年开始生产和开发碳纤维。2020年,该企业的生产能力为1.43万吨。赫兹成立于1946年,2020年的运营能力为10200吨。Zoltec成立于1975年,1988年进入碳纤维行业,2014年被东丽收购。Sigri由Sigri和德国大湖碳公司于1992年成立。到2020年,产能将达到1.5万吨。

(三)产能扩张拐点已至,国内企业占主导,国产化率有望提升

产能有望增加。由于碳纤维使用量的增长,供应端将呈现增长趋势。从2015年到2020年,我国产能增长结构将总体稳定,但“产能无产出”的现象依然明显。我们认为,第一,们在中国新能源技术的发展和市场开发(风能、碳碳复合材料、储氢罐等)的早期阶段还没有迎来,第二,由于中国的传统产业,信息技术还没有完全发展,成本较高导致盈利能力较低。因此,通过改进技术扩大产能将更加稳定。在国际新能源需求和我国国内产业信息化水平提高的推动下,成本的快速降低也增加了盈利能力。

四、结语

基于上述分析可得知,高强高模碳纤维制备产能增长将进入下一个转折点,技术产能增长也将加快。中国在计划新增产能方面处于领先地位,预计国产化率将继续提高。

参考文献

- [1]QM4055级高强高模碳纤维制备工艺及装备关键技术取得突破[J].玻璃钢/复合材料,2018(06):105.
- [2]QM4055级高强高模碳纤维制备工艺及装备关键技术取得突破[J].电大理工,2018(02):79.
- [3]钱伯章.M60J高强高模碳纤维关键制备技术获突破[J].合成纤维,2018,47(04):53.
- [4]中科院宁波材料所高强高模碳纤维国产化制备技术取得重大突破[J].高科技纤维与应用,2016,41(01):79.
- [5]钱伯章.高模高强碳纤维制备技术有望国产化[J].合成纤维,2015,44(07):21.
- [6]高模高强碳纤维制备有望国产化[J].石油化工应用,2015,34(05):128.