

苏联科学院
科学普及丛书

玻璃增强塑料

基谢列夫著

科学技术出版社

苏联科学院科学普及丛书

玻璃增强塑料

基谢列夫 著
致 工 译

苏工业学院图书馆
藏书章

科学技术出版社

1960年·北京

目次

緒 言	1
第一章 玻璃纖維填料	2
玻璃纖維	2
填 料	4
玻璃增強塑料生產中玻璃纖維的表面處理	5
第二章 玻璃增強塑料生產中採用的粘結劑	8
用聚酯樹脂製造的粘結劑	9
用环氧树脂製造的粘結劑	12
用酚醛樹脂製造的粘結劑	14
用有機硅樹脂製造的粘結劑	16
第三章 玻璃增強塑料及其制品的生產工藝	17
在高压下用玻璃纖維膠合板製造玻璃增強塑料和制品	18
在低压下製造大型制品的工藝	20
玻璃增強塑料和制品生產過程的機械化	25
第四章 玻璃增強塑料在工業中的應用	30
玻璃增強塑料在航空技術中的應用	34
玻璃增強塑料在造船工業中的應用	40
玻璃增強塑料在汽車製造工業中的應用	41
玻璃增強塑料在建築業中的應用	44
玻璃增強塑料在電工工業中的應用	45
附 錄	46
參考文獻	57

結 言

塑料虽然具有一系列的优良性質，但在很长的一段时间内都没有竞争过金属、木材等材料。它主要是用来制造各种不关重要的零件，在机器制造工业中用作金属的代用品，以及在电工工业中用来制造絕緣材料。

1941年在苏联，別尔林(А. А. Берлин)和依修莫夫(В. Д. Изюмов)曾經提出过用玻璃布和纖維素醋酸酯或其他纖維素酯来制造层状塑料。但是当时这个建議没有得到应有的发展。只是在战后的年代里，由于各国許多学者的努力，才出现了新型的塑料，这种塑料中的一个組份就是玻璃纖維填料。这种塑料被称为“玻璃增强塑料”、“增强塑料”或“加固塑料”^①，它包括具有各种物理机械特性、工艺性質和可能应用范围的整整一类材料。由于玻璃增强塑料具有良好的物理机械性質、优异的电絕緣特性和无綫电技术特性，所以它在机器制造业、运输业、建筑业和日常生活中得到了越来越多的、并且是不可能代替的用途，常常把金属、木材和建筑材料排挤掉。

根据填料种类和材料的工艺性質，玻璃增强塑料主要可以分为四类：

1. 层压玻璃胶布板；
2. 玻璃纖維胶合板——鑄造的或压制的材料；
3. 各向导性玻璃增强塑料；

① 在我国，俗称“玻璃鋼”。——譯者

4. 用預先壓成片的玻璃絲、或玻璃席制造的玻璃增強塑料。

玻璃增強塑料的這種分類多少是有一些任意性的。例如，單獨分為一類的層壓玻璃膠布板，也表現有各向異性的性質；用鑄造法制成的材料，在性質上近於壓成片的玻璃纖維制造的玻璃增強塑料，等等。

各類玻璃增強塑料應用的規模是不一樣的，但是這些材料的每一種，在技術和日常生活中都具有獨立的意义。

第一章 玻璃纖維填充料

玻璃纖維

玻璃纖維由於具有一些優良的性質，首先是高的機械強度，就使它能夠廣泛地應用來作為填充料。人們早就知道，大塊玻璃除去強度高之外，還有較大的脆性，因此不能用作結構材料。

玻璃纖維的物理性質是極為特殊的，而且與它的結構和製造工藝有關。

玻璃纖維的生產是在很大的速度下（約2,000米/分）把它由玻璃液中抽出，玻璃液是在電爐內熔化玻璃球制得的，熔化溫度與玻璃的化學成分有關。在生產中廣泛應用的鋁硼玻璃，熔化溫度在1,200—1,400°的範圍內。熔融的玻璃液在自身重量的作用下，經過爐底上的小孔——抽絲孔——流出來。生產玻璃增強塑料用的單元纖維的直徑在5—9微米的範圍內。

玻璃纖維的強度非常高，超過了天然纖維和人造纖維的強度（表1）。

玻璃纖維的強度與玻璃的化學成分和纖維的直徑有關，玻璃纖維越細，強度就越大，因為隨着纖維直徑的減小，它表面上的裂紋數目也有減少。

表 1 各種纖維的機械性質

纖 維	抗拉極限強度(公斤/毫米 ²)	彈性係數(公斤/毫米 ²)
玻璃纖維	125—250	2,000—7,000
韌性紙漿纖維	91	7,850
粘液絲(經過拉制的)	75.6	869
尼龍纖維	50.4	460
棉纖維	47.6	770

在技術中最常用的是非鹼性玻璃纖維，而鹼性玻璃纖維用得較少。

鹼性玻璃含有大量的鈉和鈣的氧化物。用這種玻璃制成的纖維的表面在濕氣的作用下形成游離鹼，進入表面裂紋的里面，加強了纖維破壞的過程。鹼性玻璃纖維比非鹼性玻璃（精確一些，應該說是含鹼金屬氧化物較少的玻璃）纖維的強度小。

非鹼性玻璃纖維在300—400°的溫度下使用，強度並沒有顯著的降低。在更高的溫度下，要用其他成分的玻璃纖維或石英玻璃纖維。

玻璃纖維還有其他優異的性質，特別是良好的電絕緣特性。

玻璃纖維可以熔化，但不會燃燒。這種纖維由於沒有細胞構造，所以不象有機纖維那樣吸濕，也不腐爛。但是，在纖維上存在有凝結的水分時，會使它的強度降低。因為玻璃纖維是由氧化物組成的，所以和金屬纖維及有機纖維不同，

后二者在空气中有氧化的趋势，而前者可以在氧媒質中放置任意长的时间。

填 料

——各种玻璃纖維填料在玻璃增强塑料的生产中得到了应用。应用最广的是各种玻璃布。玻璃布是用普通的紡織加工方法制造的，織造时最常用的是連續玻璃纖維。玻璃纖維由电爐內拉出来时，就涂上油，以便使它們胶合成股，并在进一步的加工过程中防止摩擦和损坏。油剂的成分是极为多样化的，但主要是含有潤滑剂(矿物油、脂肪酸)、粘結剂(聚乙烯醇、糊精、石蜡)和表面活性剂(氨基醇和其他)。

玻璃布在涂油后的增重，随油剂成分的不同而在0.5—4%的範圍内变化。由单元纖維涂上油之后构成的合股紗經在卷絲管(綫軸)上，送入精紡机。合股紗在精紡机上紡成綫或繩送到織机上。除去連續玻璃纖維以外，还采用纖維长度为5—40厘米的所謂玻璃棉来織造玻璃布。但是用玻璃棉織成的布，比起用連續纖維織的布来，强度要低些。

玻璃布可織成各种結構。布的結構由纖維的粗細、合股紗和綫內单元纖維的数目、綫內合股紗的編織次序、布內綫的編織特点等来决定。利用織造各类玻璃布的可能性，可以控制层压玻璃胶布板的性質，从而制得具有各种物理机械性質和工艺性質的层压玻璃胶布板。

在层压玻璃胶布板的生产中，主要是使用厚度为0.01—0.4毫米的、綫紋和緞紋組織的玻璃布。在玻璃增强塑料的生产中，除去玻璃布之外，还使用切斷的合股玻璃紗和粗紗，粗紗是用一些稍加紡制的合股紗制成的。它們都用于制品的抽吸法或坐化法預成型(压片)中，以及用于玻璃纖維

可以降低到0.2—0.5%。在400—450°的溫度下經過較長時間的熱處理，油劑實際上可以完全被除掉，但是這樣會顯著地降低玻璃布的機械強度。

在除掉油劑之後，玻璃纖維上面還剩有一層吸附水，它在400—500°的溫度和真空下也很難除去。這一層吸附水不僅會降低玻璃纖維的機械強度，而且會破壞大多數粘結劑對玻璃纖維的粘附力。

在玻璃纖維上造成一個與玻璃呈化學結合的或是牢固地保持在玻璃上的中間層，以改善粘結劑對纖維的粘附性，這樣一個課題是非常引人入勝的。為此目的，曾經試驗過利用烯屬烴的硅酸酯，不飽和的含氮化合物，鉻、鈷、銅、鉛與各種脂肪酸所生成的絡鹽，以及鉻與不飽和羧酸所生成的絡合物。

改善聚酯樹脂（關於它，將在後文中講述）粘附性的絡合物中最好的是鉻與甲基丙烯酸和鹽酸所生成的絡鹽與氧氯化鉻的混合物。這種東西稱為沃藍（Волан），它能牢固地保持在玻璃上。

這一絡合物中由於存在有甲基丙烯酸基，所以它可以和聚酯樹脂粘結劑互相作用，因為這一樹脂中含有大量的不飽和雙鍵。用沃藍處理玻璃布，可以改善聚酯樹脂對玻璃纖維的粘附性，但是不能完全消除濕氣和水分的有害影響。所以，當玻璃增強塑料處於濕度高的情況下時，我們可以看到機械強度降低得很厲害。為了改善層壓玻璃膠布板和其他玻璃增強塑料在高濕度條件下的性能，必須在玻璃纖維的表面上造成一層極薄的疏水層（防水層）。

借助於有機硅化合物单体，已把這一課題極為簡單地解決了，這些化合物中含有能與纖維表面上的水分起反應的原

子团。能够用来起疏水作用的化合物中最便宜的是甲基硅烷、乙基氯硅烷和乙氧基硅烷。玻璃布和玻璃纖維可以在气体媒質中进行处理，也可以在硅烷的汽油溶液或甲苯溶液中进行处理。为了使纖維表面获得一层稳定的薄膜，可以使用二官能团单体和三官能团单体的混合物。

纖維表面上的水分子与有机硅化合物单体互相作用时有盐酸生成。所以，处理过的玻璃布要在 $110-120^{\circ}$ 的温度下加热，把氯硅烷水解过程中生成的氯化氢完全赶掉。所得到的这一层薄膜的疏水性，是由于其中存在有有机的甲基或乙基的缘故。用硅原子上带有甲基或乙基的硅烷单体处理玻璃纖維，由于这些原子团不能与粘結剂互相作用，这样虽然改善了玻璃增强塑料在高湿度条件下的性能，但是却降低了它的机械特性。这一现象是由于除去有机硅树脂以外，所采用的大多数粘結剂经过上述的方法处理之后，对玻璃纖維的粘附力都变坏了。因此，很自然地就产生了用具有能与粘結剂互相作用的原子团的有机硅化合物来处理玻璃纖維的想法。采用乙基氯硅烷和二丙稀二乙氧基硅烷，就能保证在玻璃纖維表面上产生一层疏水层，由于这个疏水层能与聚酯树脂粘結剂共聚，所以它就能与粘結剂結合得很好。

在玻璃增强塑料的生产中使用其他类型的粘結剂时，这些化合物的效能就小了，这是由于在粘結剂中没有了能与中間层分子相互作用的官能团的缘故。所以，合成了一些新的万用产品，它們能在纖維上造成一个既对聚酯树脂粘結剂呈活性又对酚甲醛树脂和环氧树脂粘結剂呈活性的薄膜层。

用特殊的处理方法在玻璃纖維表面上造成一个中間层，还不是提高纖維与粘結剂之間結合强度的唯一方法。

例如，在油剂的成分中可以加入某些用于处理的疏水物

質，而這些物質以後又能與粘結劑的組份互相作用。

在蘇聯提出了這樣的方法：在聚酯粘結劑的組份中加入能與玻璃中的和纖維表面上凝結的水分中的一OH基互相作用的化合物。在這種情況下，纖維的處理過程就和粘結劑的硬化操作結合在一起了。

應該指出，在應用上述後兩個方法時，用氯硅烷使玻璃纖維疏水化時所採用的特殊設備就沒有使用的必要了，因為在這種情況下，沒有能引起金屬腐蝕的氯化氫放出來。

第二章 玻璃增強塑料生產中採用的粘結劑

除去玻璃纖維填料之外，玻璃增強塑料中第二個主要組份就是粘結劑，它能使塑料內的纖維同時承受負荷。

在浸漬玻璃纖維填料時，和在層壓膠布板的生產中浸漬棉纖維或絲纖維時正好相反，樹脂不能浸入玻璃纖維的結構中，而只是復蓋在玻璃纖維或玻璃綫的表面。所以，使粘結劑（樹脂）對玻璃纖維具有最大粘附力就顯得特別重要了。其所以需要這樣，還由於在浸漬與壓合過程中粘結劑不能浸入到玻璃綫的最深處，這些玻璃綫有時是用1,000根以上的單元纖維構成的。

對於粘結劑的另一主要要求是强度高，這樣在製品受到負荷時能保證纖維之間的應力分布均勻。除此之外，粘結劑應該具有高的耐熱性、抗水性、優良的電絕緣性、低的腐蝕活性，以使玻璃增強塑料有可能用於和金屬接觸的地方，另外它還要具有在大氣中的穩定性以及其它一些品質。

在玻璃增強塑料的生產中使用著熱固性和熱塑性聚合粘結料材的廣泛品種。但是，最常用作粘結劑的是聚酯樹脂、酚甲醛樹脂、環氧樹脂和有机硅樹脂，它們具有不同的物理

机械性質和工艺性質。

用聚酯树脂制造的粘結剂

玻璃增强塑料在各个技术部門中的广泛应用，在很大程度上是与聚酯树脂在工艺上的巨大优点分不开的，因为它有可能在低压低温下成型。

玻璃增强塑料生产中应用的聚酯树脂是由不少于二个組份构成的：分子量400—10,000的不飽和聚酯和低分子量的溶剂——能与聚酯共聚的不飽和化合物单体。由于共聚的結果，形成了固态的、不溶性的、三向度結構的聚合体。这就是不飽和聚酯树脂与早已熟知并广泛使用的多元酸醇酯类型的聚酯树脂不同的地方，因为多元酸醇酯树脂的硬化过程是由于縮合的結果，并且伴随有副产物生成。

不飽和聚酯树脂是由二元有机酸或它們与多元醇的混合物互相作用而得到的。在这种情况下，酸或醇內应该含有不飽和双鍵，由于这些双鍵的存在，形成的聚酯才可以进一步进行聚合反应。用作聚酯的原料的有順丁烯二酸^①、反丁烯二酸、甲基丙烯酸、邻苯二甲酸和其他不飽和酸或二元酸；醇类中应用的有乙二醇、甘油、丙烯醇。

在玻璃增强塑料中最常用的是聚順丁烯二酸酯，它是由順丁烯二酸和多元醇制造的。在苏联最常用的是聚丙烯酸酯类，在它的生产中是采用包含有甲基丙烯酸的混合酸和一系列多元醇。聚甲基丙烯酸酯的合成和生产已經在貝尔林(А. А. Берлин)和波波娃(Г. Л. Попова)的领导下实现了。

为了与聚酯共聚，通常采用苯乙炔、甲基丙烯酸甲酯、邻

① 即失水苹果酸。——譯者

苯二甲酸二丙烯酸酯等的单体。这些单体中应用最广的是苯乙烯，因为它具有良好的介电性，并且容易与聚丙烯酸酯和聚顺丁烯二酸酯共聚。甲基丙烯酸甲酯用于透明玻璃增强塑料的生产中。甲基丙烯酸甲酯的缺点是它的挥发性高。用邻苯二甲酸二丙烯酸酯可以制出耐热性较强的材料，但是它比苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的价格贵。

改变聚酯与单体的比例，可以控制粘结剂的粘度，使玻璃纖維填料易于浸渍。这样，同时会改变树脂的其他性质。聚合过程和与它相伴随的树脂硬化过程在进行时，有热量放出，同时树脂的密度增大，体积缩小（聚顺丁烯二酸酯缩小5—8%，聚丙烯酸酯缩小0.5—1.5%）。

聚酯树脂的聚合可以用加热、紫外线照射、过氧化物的作用等方法来引发。在聚酯树脂内引入加速剂时，硬化的速度会加快。用作加速剂的有环烷酸钴。在使用加速剂的情况下，聚合作用可以在15—30°时进行（所谓冷硬化）。在室温下硬化时，用作引发剂的是丁酮、环己酮和联环己烷等的过氧化物。引发剂可以放入糊状的树脂内，也可以放入溶在单体里的树脂溶液中。过氧化二苯甲酰-叔胺（二甲基苯胺）体系也可以用于冷硬化中。在用过氧化二苯甲酰作引发剂时，随着聚酯类型的不同，聚合过程一般是在80—150°的温度下进行。聚酯树脂的硬化剂体系——引发剂和加速剂——一般都根据成型的温度制度来选择（见附录1）。

因为聚酯树脂在硬化时没有副产物生成，所以玻璃增强塑料制品可以在低压下，甚至在完全不加外压力的情况下制成。

在某些情况下，为了减小收缩现象，降低产品的价格，提高产品的韧性和抗水性，改善产品的外观，在聚酯树脂中

除去玻璃纖維之外，還加入一些粉狀填料（白堊、滑石、石英粉、高嶺土等等）。加入的填料的數量由它的顆粒尺寸和潤濕能力來決定。為了給結合體①染色，可使用染料在苯乙烯或丙酮中的溶液，或是使用聚酯與顏料或染料混合成的糊。填料和染料時常會影響樹脂硬化的速度，使它加速或變慢。

玻璃增強塑料中使用的聚酯樹脂的缺點是它的可燃性和不高的耐熱性。為了提高它的耐熱性和降低它的可燃性，可以在聚酯樹脂的成分中加入含有氮原子的多官能團化合物。要使玻璃增強塑料的可燃性降低，還可以在其中加入能減小可燃性的填料，或是採用含氯的聚酯。

用聚酯制的玻璃增強塑料具有良好的物理機械性質，這些性質與選用的填料種類有關（見附錄2）。

層壓玻璃膠布板3МД-130所用的粘結劑是聚丙烯酸酯和甲基丙烯酸甲酯單體；層壓玻璃膠布板ДС-50所用的粘結劑是由順丁烯二酸二乙二醇酯樹脂和苯乙烯制成的。這兩種層壓玻璃膠布板的填料都是牌號T的玻璃布。

層壓玻璃膠布板3МД-130在130—150°溫度的作用下，機械性質改變不大。溫度升高時，物理化學性質稍有變化（見附錄3和4）。

層壓玻璃膠布板3МД-130的可貴品質是在高溫下介電性質的變化小（見附錄5）。

用抽吸法或塵化法在特殊的機器上使玻璃纖維預壓成片來制造制品，或是用玻璃席來制造制品時，聚酯樹脂得到了特別廣泛的應用。在此情況下，玻璃增強塑料及其制品的機

① 指玻璃增強塑料。——譯者

械性質与玻璃纖維的尺寸和含量有关(見附录6和7)。

在玻璃增强塑料中增加玻璃纖維的含量，可以提高它的强度。当纖維的长度增加到10—15毫米时，可以看到玻璃增强塑料的强度增长很大；进一步增加纖維的尺寸，就对玻璃增强塑料的强度沒有影响了。

用玻璃席或压成片的玻璃纖維制成的玻璃增强塑料，其主要的物理机械性質一般都在下列范围內(表2)。

表2 用玻璃席和压成片的玻璃纖維制的
玻璃增强塑料的主要物理机械性質

比重(克/厘米 ³)	1.6—1.7
抗拉极限强度(公斤/厘米 ²)	1,000—1,800
抗拉弹性系数(公斤/厘米 ²)	80,000—100,000
靜抗弯极限强度(公斤/厘米 ²)	2,000—3,200
比韧度(公斤·厘米/厘米 ²)	70—80
容积比电阻(欧姆·厘米)	10 ¹³

聚酯树脂还应用于各向异性玻璃增强塑料和具有各向异性性質的制品的生产中。

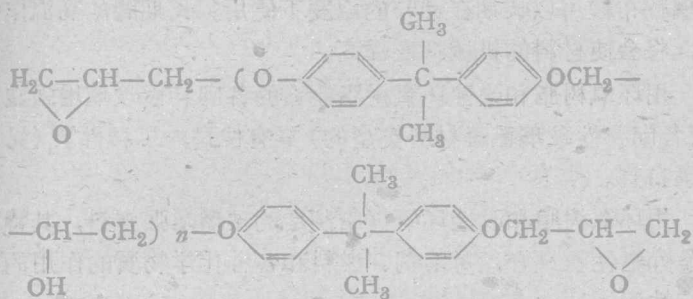
用环氧树脂制造的粘結剂

环氧树脂已經广泛地用于工业中作为胶結物、清漆、鑄造材料和玻璃增强塑料的粘結剂。

用环氧树脂制造玻璃增强塑料，比起用聚酯树脂来，有可能得到强度更大的材料。

环氧树脂的特征是潤湿能力强和对玻璃纖維的粘附力强，硬化时的体积收縮小，与其他树脂的結合性能良好。这类树脂一般是用二元酚(主要是二酚基代丙烷)与环氧氯丙烷縮合制成的。由于和硬化剂作用的结果，綫型聚合体获得了三向度的結構，因而变成强固的产物。

环氧树脂的结构可以用下式来表示:



这种树脂的分子量在400—4,000的范围内；根据分子量的不同，树脂或是处于液态，或是处于固态。生产玻璃增强塑料最合适的是低分子量的环氧树脂。

用环氧树脂与各种物质结合的方法，可以使环氧树脂硬化。为了这一目的，应用最广泛的是各种胺类和二元有机酸的酸酐。由于酸酐本身有剧烈的毒性，而且用它制成的材料的耐热性较低，所以酸酐在玻璃增强塑料生产中的应用受到了限制。

在应用胺类时，压合条件和硬化剂的用量与所使用的胺的种类有关(見附录 8)。

用环氧树脂制的玻璃增强塑料的缺点是耐热性不够，它的耐热性一般是在120—170°的范围内；另外一个缺点是对湿度变动的敏感性。用酚甲醛树脂或有机硅树脂来使环氧树脂改性，可以在很大的程度上消除这些缺点。酚甲醛树脂同时也是环氧树脂的硬化剂。酚甲醛树脂在这种结合体中的最佳含量是占结合体的25—30%（见附录9和10）。

用这类环氧酚甲醛粘結剂制的层压玻璃胶布板 ЭФ32—301是在150—160°的温度和0.7—1公斤/厘米²的压力下制

造的。在200°的温度下经过24小时的辅助热处理之后，层压玻璃胶布板可以长期在200°的温度下使用。长期間的高温作用，将会使材料的机械特性提高。

用环氧树脂和改性环氧树脂制造的各向异性玻璃增强塑料(各向异性玻璃纖維材料类型的)具有优良的机械性質(見附录11)。

用环氧树脂和改性环氧树脂制造的玻璃增强塑料，其特点是介电性質良好，对溶剂、燃料和各种化学物質的作用的抵抗性强。

用酚甲醛树脂制造的粘結剂

酚甲醛树脂的耐热性、机械强度和对玻璃纖維的优良粘附性配合得比其他粘結剂好。

由于酚甲醛树脂比其他树脂的原料充足，而且便宜得多，所以这种树脂在层压玻璃胶布板和玻璃纖維胶合板的制造中比其他粘結剂使用得早。

但是，使用酚甲醛树脂时，制品的成型过程需要很高的压力，这样，它的应用就受到了限制，因此这种树脂主要是用来制造板状材料。成型时需要高压，这是由于在树脂的硬化过程中有挥发性副产物生成，因为树脂硬化的速度很大，所以这些副产物来不及从玻璃增强塑料中驅除出来。为了避免玻璃增强塑料半成品的起泡或开裂，施加的压力必須超过挥发性副产物的压力。使制品能在低压下(1—10公斤/厘米²)实现成型过程的途径之一，是用能延长树脂硬化过程的化合物来使酚甲醛树脂改性。这样就有很大的可能性来驅除树脂在硬化过程中形成的挥发性产物了。

使酚甲醛粘結剂改性，同时还能改善它对玻璃纖維的粘