

高
分
子
译
丛

玻璃增强塑料

华东化工学院塑料研究室主编

第一輯

上海市科学技术编译馆

高 分 子 译 丛

玻 璃 增 强 塑 料

第 一 輯

华东化工学院塑料研究室主編

*

上海市科学技术編译館出版

(上海南昌路59号)

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 1/32 印張 5 字數 144,000

1963年10月第1版 1965年10月第1次印刷

印数 1—2,000

編号 15·321 定价(科七) 0.75 元

目 录

玻璃增强塑料及其制品生产的基本方向	(1)
不饱和聚酯与环氧树脂的结合作用	(14)
环氧化聚烯烃树脂	(21)
丙烯酸聚酯的合成及其某些性质	(33)
基于丁二烯聚合物的热固性树脂	(47)
基于丁二烯-苯乙烯低分子液态共聚物的合成热固性 树脂	(52)
一种电绝缘用的全碳氢热固性树脂	(56)
丙烯酸树脂及其层压制件	(64)
丙烯酸甲酯为单体的玻璃纤维增强层压板	(73)
玻璃纤维和玻璃对树脂的粘附	(84)
硅烷偶联剂作为树脂-填料粘附剂	(94)
硅烷偶联剂对增强塑料	(114)
增强塑料生产加工的新发展	(123)
纤维缠绕性能与树脂结构	(136)
决定玻璃纤维增强聚酯层压板	(147)
附录：测定聚酯树脂 规程	(158)

玻璃增强塑料及其制品生产的基本方向

Б. А. Ниселев

在技术发展的现阶段,提高制品质量,减轻制品重量,方便工艺过程同降低生产费用结合起来的问题,关系到把各种塑料材料,而首先是玻璃增强塑料广泛应用于机器制造业、建筑业和农业。

玻璃增强塑料具有较高的比强度和刚度,良好的介电和隔热性能,而且对各种化学试剂的稳定性大,对微生物和腐蚀作用的抗力强,对振动和交变负荷也有良好的抵抗力。

在许多情况下,应用玻璃增强塑料后可以降低劳动强度,减少生产费用,因而可起到很大的经济效果。不过,玻璃增强塑料象所有其他材料一样,存在着一定的固有缺点,即压缩强度极限较低,弹性模数较小,仅为金属结构材料的几分之一,湿度和温度的变化影响到玻璃增强塑料制品的物理机械性能。如结构中能正确选择和应用玻璃增强塑料,那么这些缺点在很大程度上是可以克服的。

目前,苏联和其他外国的工业部门,已经拥有大量玻璃增强塑料,它们有不同的用途,不同的牌号,制备时采用了聚胺树脂、环氧树脂、酚醛树脂和有机硅树脂,而增强这些树脂的是不同织法的玻璃布、毡、玻璃纤维、原丝和无捻粗纱。它们还作了各种热化学处理。

玻璃增强塑料制品生产的进一步发展,同下列因素有关,即 1) 改进各种粘剂剂和玻璃纤维填料; 2) 改进生产工艺和制备过程的自动化,以及拟订玻璃增强塑料制品的完善检验方法; 3) 创造玻璃增强塑料的结构计算方法,以及探索考虑到玻璃增强塑料特点的结构新方案。

玻璃增强塑料的研究和改进

改进玻璃增强塑料的基本方向,是在不同使用条件下提高其性能的

稳定性,在同时改进其机械性能,首先是刚度、压缩强度和剪切强度的情况下,提高其耐热性和耐火性。如果玻璃增强塑料耐热性、耐火性和某些机械性能的提高问题基本上取决于粘結剂,那么,关于大大提高玻璃增强塑料刚度问题的解决,主要是关系到新型玻璃纤维填料的研究。在提高玻璃增强塑料制品的性能方面,改进玻璃增强塑料某些组份相互作用条件也有很重要的意义。

粘 結 剂

玻璃增强塑料生产中用得最广泛的是聚酯粘結剂,它是由不饱和聚酯和与之共聚的单体组成的。聚酯树脂的固化过程,根据所选的引发剂和促进剂,可在很大的温度范围内(从室温到 200°C)实现。依靠不饱和聚酯或单体的改性可提高聚酯粘結剂的耐热性和耐火性。所得高度耐热的玻璃增强塑料,其基础是聚乙二醇顺丁烯二酸酯,以及象三聚氰酸三丙烯酯^[1]、邻苯二甲酸二丙烯酯或间苯二甲酸二丙烯酯^[2]、柠檬酸乙酯三丙烯酯^[3]这样的单体及其他单体^[4]。

应用含有卤素的聚酯,可以降低聚酯树脂基玻璃增强塑料的可燃性^[5-7]。制备自熄性玻璃增强塑料时,应用在二氯醇、季戊四醇、顺丁烯二酸酐、四氯酞酸酐和某些其他酸酐基础上合成的聚酯树脂。这种玻璃增强塑料,在机械强度完全令人满意的情况下^[8],同时具有高度的耐热性和耐水性。

利用含氟聚酯树脂、乙烯基磷酸 2- β , β' -氯乙醚及其为基的聚酯^[9],可以制得耐火的粘結剂。其他的含磷聚酯也有很多^[10-11]。为了降低聚酯粘結剂基玻璃增强塑料的可燃性,其成分中可加入氯化联苯和聚苯类^[12]。

国外广泛提到可作为耐热粘結剂的是利用双酚 A 制得的聚酯树脂 Atlac 382^[13]。蒽^[14]和环戊二烯^[15]改性的聚酯树脂基玻璃增强塑料,具有良好的物理机械性能,而在某些情况下还有高度的耐热性。

缩合过程中用环戊二烯改性的聚酯树脂及其为基的玻璃增强塑料,論其物理机械性能不亚于利用环戊二烯和顺丁烯二酸酐加合物制得的材料。

为了减少玻璃增强塑料的收缩率,以及改善聚酯树脂的润湿能力,聚酯树脂用二萜烯改性^[16]。

为了改善聚酯树脂的工艺性能,降低其固化温度,减少其固化时间,扩大加工成制品的可能温度范围,要增加聚酯树脂聚合的引发剂品种。所合成的化合物在紫外线作用下^[17]发生分解和引发效应。研究了同时用两种过氧化物^[18]和三元氧化还原引发系统^[19]固化聚酯树脂的可能性,同时确定,含 N, N-二甲基苯胺的某些三元系,可在 20°C 以下时用于固化聚酯树脂。

为了制得玻璃增强塑料的高强度制品,利用了对玻璃纤维的粘附力大而收缩率小的环氧树脂。研究环氧粘结剂合成方面的基本方向和聚酯树脂相同,即依靠从粘结剂成份中除去惰性溶剂和毒性固化剂,提高其耐热耐火性,以及改善其工艺性能。

提高环氧树脂耐热性的办法,是用酚醛树脂、有机硅单体和聚合物来改性,以及提高环氧的官能度。为了制得 200°C 下使用的玻璃增强塑料,用得最多的是酚醛树脂固化的环氧树脂^[20]。

含有环氧基团和双键^[21]的环氧化聚烯烃树脂基玻璃增强塑料,具有很高的机械强度和耐热性。牌号为 Oxiron 2002 的这种树脂基玻布塑料,其性能列于下面:

标准条件下的静弯曲强度极限为 4620 公斤/厘米², 200°C 下静置 24 小时后的静弯曲强度极限为 4600 公斤/厘米²。水中沸腾 24 小时后的静弯曲强度极限,在标准条件下为 4480 公斤/厘米², 而 200°C 下静置 24 小时后为 4270 公斤/厘米²。200°C 下静置 24 小时后的 240°C 静弯曲强度极限为 2590 公斤/厘米²。

环氧-热塑性酚醛树脂基材料的耐热性很高^[22];含有硼、磷或卤素的环氧粘结剂,或者这些元素化合物固化的环氧粘结剂,其可燃性都较低。

U. S. Borax Research Corp. 公司研究成功了不燃环氧树脂用的固化剂^[23], 而 Dow 化学公司已在生产四氯二酚丙烷和四溴二酚丙烷基的自熄性树脂^[24]。

为了改进环氧树脂的工艺性能,广泛使用聚酯树脂的混合物^[25~26]。根据所选择固化剂的不同,这种混合物可以冷固化,或在较高温度下固

化。为了制得具有较长适用期的預浸型材料，广泛使用鈦有机化合物作为固化剂^[27]。毒性不大的环氧树脂固化剂为低分子聚酰胺树脂——聚酰胺低聚物，粘結剂中的这种物质最宜含量，視聚酰胺种类变化于 20~50% 之間。

对受到較短時間高温作用的玻璃增强塑料制品，应用酚树脂和改性酚树脂。改性时利用低分子聚合物和树脂^[29]。酚硅有机粘結剂基的玻布塑料 CK-9 Φ ^[30]，具有很高的耐热性和良好的无綫电工艺性能。

美国以“Plyophen” 23-017 为牌号^[31]，生产酚硅有机粘結剂基塑料。承受 3300°C 瞬时作用的玻布塑料，是在聚酰胺改性的酚树脂的基础上制得的，牌号为“Plyophen” 23-057^[32]。制得高强度玻璃增强塑料的基础是酚树脂、橡胶和聚苯乙烯的混合物^[33]，以及同聚乙炔咪唑或其共聚物結合起来的酚树脂^[34]。

最近几年来，为使酚树脂改性，利用了各种呋喃化合物，这些化合物也得到了独立的用途。我国工业上已有酚呋喃甲醛型粘結剂，牌号为 ΦH ^[35]。呋喃树脂 $\Phi J-1$ 和 $\Phi J-2$ 基玻璃增强塑料具有高度的化学稳定性。具有极大耐热性和耐火性的玻璃增强塑料，其基础是含磷达 7% 的热塑性酚醛树脂和甲阶酚醛树脂^[37]。Westinghouse Electric Corp. 公司研究出了耐热 300°C 的芳族聚酰胺和聚亚胺基新型有机树脂，它可用于制备火箭和航空技术上电工或結構用玻布塑料。以这种树脂为基的玻布塑料，对温度和氧气的綜合作用具有很大的抗力。聚苯腈咪唑树脂的耐热性很高，达 370~480°C。該树脂基玻布塑料的弯曲强度^[39]，于 540°C 靜置 10 分钟后为 910 公斤/厘米²。

有机硅树脂基玻璃增强塑料，通常用于制备高温下或較高湿度条件下长时工作的制品。应用含有象丙烯基、乙烯基^[40]、环氧基^[41]和其他基团等^[42]这种官能团的有机硅树脂，可保証获得机械强度十分高、工艺性能良好的玻璃增强塑料。

热塑性塑料用玻璃纖維来增强，可提高其比冲击韧性和强度，降低蠕变性能，并可改进其他性能。增强的聚酰胺、聚碳酸酯、丙烯腈和聚苯乙烯的共聚物，可制成不大的齿輪、护墙板、开关和其他制品；而增强的氟塑料广泛用于生产电气设备的零件。

玻璃纖維填料

玻璃增强塑料制品生产中应用的玻璃纖維填料,以各种形式出現,如单絲、原絲、玻璃纖維无捻粗紗、各种織法的玻璃布、各类毡或蓆。在玻璃纖維填料生产中,迄今用得最广泛的是鋁硼硅酸盐玻璃,較便宜的碱玻璃使用机会要少得多。

鱗片状、微球棉絮状或薄膜状的填料,暂时还用得有限^[43]。利用环氧树脂制得的以这种填料为基的玻璃增强塑料,具有很高的强度,而价格便宜于玻布塑料^[44]。

在提高增强填料及其为基的玻璃增强塑料强度性能方面的研究,目的是使所創制玻璃纖維的强度通过选择玻璃的一定成份达到38000公斤/厘米²,而彈性模数达到1500000公斤/厘米²。Owens Corning Fiberglass Corp. 公司創制了彈性模数为 $1.12 \sim 1.26 \times 10^8$ 公斤/厘米²的玻璃纖維。Imperial Glass Corp. 公司^[45]在含鈹玻璃基础上創制的玻璃纖維,具有很高的彈性模数。Industrial Products 公司^[46]研究成功的玻璃纖維,在相对伸长率接近的情况下,其拉伸强度极限比鋁硼硅酸盐玻璃普通纖維的强度极限高55%。为了提高玻璃增强塑料的剛度,近来利用了空心纖維^[47]。

在硼的基础上研究成功了高强度纖維。这种纖維的細度为0.1毫米时,拉伸强度极限为35000公斤/厘米²,这种强度可保持至980°C。对于同酚醛、酚有机硅和有机硅粘結剂結合起来的保温板,創制了高度耐热的石英、高硅和陶瓷纖維。

制备石英原絲的方法,是由General Electric 公司^[48]拟訂的。在石英布的基础上,已經制得了牌号为行星、H-9441等的板^[50]。基于石英纖維的板材,不仅有高度的耐热性,而且还有良好的介电性能。

高硅纖維的价格便宜得多,而生产也簡便得多,已知的高硅纖維牌号为Рефразил^[51],以及1000°C下长时使用时可保持原有性能的陶瓷鋁硅酸盐纖維^[52]。

表1列出了新型纖維的某些性能。

玻璃增强塑料乃是由两个以上不同相,即玻璃纖維填料和聚合物粘

表1 新型纤维的性能

性 能	硼 纤 维	石 英 纤 维	铝 硼 硅 酸 盐 的高强力纤维
比重, 克/厘米 ³	2.59	2.7	2.6
拉伸强度极限, 公斤/厘米 ²	35150	7000~42000	25000
拉伸弹性模数, 公斤/厘米 ²	3500000	900000	700000
熔点, °C	2038	1650	800

結剂组成的多相系统。玻璃增强塑料的物理机械性能和其他性能, 不仅同玻璃纤维填料和聚合物粘結剂的结构和性能密切相关, 而且在很大程度上还同界面上两相相互作用有关。

在湿度较高、水份较多的条件下, 依靠改善填料和聚合物粘結剂的相互作用, 来提高玻璃增强塑料性能的稳定性, 可用三个基本方法达到。为

表2 稳定玻璃增强塑料性能用的物质

产品牌号	拟議的化合物公式和名称		文 献
沃 兰	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}_2\text{Cr} \quad \text{CrCl}_2 \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{OH} \end{array} $	甲基丙烯酸、盐酸混合铬盐和铬氯化物的絡合物	[55]
A-150	$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$	乙烯基三氯硅烷	[56]
A-151	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	乙烯基三乙氧基硅烷	[57]
A-172	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$	乙烯基三(2-甲氧乙氧基)硅烷	[58]
A-1100	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	γ -氨基丙基三乙氧基硅烷	[59]
Y-1059	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$	乙基三(2-甲氧乙氧基)硅烷	[60]
Y-2967	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	N-2(β -羥基乙基)- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷	[61]
Y-4086	 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷	[61]

此目的用得最广泛的是热化学处理玻璃纤维填料，而处理用的物质中含有两种官能团，即能和玻璃表面相互作用的基团以及能同粘結剂反应的基团。采用粘結剂成份中引入类似于热化学处理所用的化学活性化合物的途径使玻璃增强塑料性能“改良”的方法，十分富有成效。該方法是由苏联拟訂的，广泛用于生产聚合型^[53]和縮合型^[54]粘結剂基的玻璃增强塑料。采用潤滑剂成份中引入能同玻璃纤维和粘結剂^[55]形成鍵的物质的途径提高玻璃增强塑料耐水性的方法，也有了发展。以不同方法改善玻璃增强塑料性能用的一系列化合物示于表2。

属于这类化合物的还有牌号为 ГBC-9^[62]、АГМ-3^[63]、AM-2、MP-1^[64]、R-108^[64]、Z-4087^[61]、Z-6020^[65]和其他許多产品。可改善玻璃纤维填料和树脂相互作用性质的物质种类，随着新型粘結剂的出現而不断增加。

玻璃增强塑料制品生产工艺的改进

鉴于汽車、航空、化学和其他工业部門中成批、大批生产制品时越来越多地应用玻璃增强塑料，玻璃增强塑料制品生产越来越广泛地开始采用机械化和自动化的过程。大家熟知的大尺寸玻璃增强塑料制品的接触成型法和真空成型法，基本上应用于試驗性生产和小批生产。大批生产玻璃增强塑料，要求創制特种設備，并拟訂了应用定序調节特种組合床和可获得高級优质制品的制品非破坏性檢測方法的远景。这种組合床可保証尺寸高度精确，还可保証一些制品的构造具有重現性。

为了由短切玻璃纤维同聚酯树脂和其他冷硬化型树脂制成制品，用得最广泛的是喷涂法，許多国家为此創造了用于加工不同数量材料的輕便而可以运送的特种装置^[67, 68]，苏联也制成了这种装置^[69, 70]。各个公司的各种装置，通常都有供給粘結剂的容器和管道，以及切断玻璃无捻粗紗用的切割装置和噴霧器。一般說来，玻璃增强塑料組份——聚酯粘結剂同顏料或触变添加剂和短切玻璃纤维无捻粗紗混合，是在通往制备制品用模型的过程中进行的。

在建筑业中，为了制备盥洗室、窗帘架覆层、覆合护墙板，以及在制备小型船舶、快艇和某些汽車零件等时，应用了喷涂装置。

在一系列生产中,先由短切玻璃纖維形成复杂的半制品,接着把半制品用粘結剂浸漬,最后加以固化。应该指出,如果这种方法以前仅用于生产聚酯粘結剂基制品,那么現在是利用环氧树脂、酚呋喃甲醛树脂和其他不含惰性溶剂的粘結剂了。为了制得重要制品,半制品在真空和压力下于硬模型内用粘結剂浸漬。喷涂和預成型方法,基本上用于制备負荷較小的制品。

大批生产玻璃增强塑料制品时,越来越得到广泛应用的是环氧粘結剂、酚醛粘結剂和聚酯粘結剂基的預浸漬玻璃纖維填料(預浸型材料^[71, 73])。預浸漬玻璃纖維填料(織物、毡、无捻粗紗)的制品,是在液压机模型中加热制成的。和其他成型方法相比,这样可以显著减少制品生产時間,并可提高其质量。預浸型材料也广泛用于纏繞法生产制品。纏繞法越来越多地用于生产旋轉体形状或相近于旋轉体形状的制品。該法的优点是,用它可使制品质量大大改进,劳动生产率大大提高,因为用該法后生产过程机械化和自动化是十分可能的。所以,越来越多地力图用纏繞法生产各种用途的玻璃增强塑料制品,并出現用于这一目的的特种成套設備。化学生产用管道和容器^[74]、农业用管子^[75]、罐車^[76]、火箭发动机外壳^[77]、火箭发动机头部外壳^[78]、压力下工作的容器^[79]和其他許多制品^[80, 81],都是用纏繞法生产出来的。这种方法还用于玻璃增强塑料强化水泥^[82]、鋁合金及其他材料^[83]制成的制品。用单絲、无捻粗紗或原絲、带和織物,可以纏繞法生产制品。可用作为粘結剂的有各种树脂,視制品用途而定。所用原料的类型决定了纏繞工艺。

湿纏繞过程中,玻璃纖維填料纏至芯軸模型时,通过树脂浴。多余的树脂用挤出装置除去。

半干纏繞时,利用預浸漬的織物、带或无捻粗紗(預浸型材料)。浸漬的填料或者纏至热芯軸,或者通过热輥,以軟化状态覆于芯軸上。也采用干纏繞法,这时,增强填料纏至芯軸上,然后浸漬粘結剂。在真空或压力下于特种模型中浸漬,用喷雾法可涂敷粘結剂。

利用所有这三种纏繞方法时,制品的机械性能决定于增强填料和粘結剂的类型,粘結剂的含量,以及玻璃纖維填料的分布状况。利用直接由玻璃熔体获得的单絲作为增强填料和环氧树脂作为粘結剂时,制品达到

最大强度。制备各向异性玻璃纤维材料 CBAM^[84] 或 Himod^[85] 时,也有这样的情况。在纏繞法制得的制品中,增强填料可根据制品中的应力来分布。因此,根据填料的一定取向,可以制得强度均匀的制品。应该指出,增强填料受到拉伸的纏繞制品最好。

最流行的纏繞形式有二。一是纵横纏繞,这时的增强填料层,一部分在徑向平面,而另一部分在纵向(軸向)上;在此情况下,成品中的层比視制品試驗負荷来选择^[86]。二是螺旋形纏繞或斜纏繞^[87],在此情况下,增强填料以 $25 \sim 85^\circ$ 角度覆于芯軸上。改变纏繞角度,可以确定纵向和切向上不同的强度比。

表 3 列出的是纵横纏繞(层比为 2:1)和螺旋形纏繞时获得的材料性能比較。

生产制品的过程中,有可能把各种纏繞方式結合起来。在某些情况下,用纏繞法生产复杂制品时,利用了預制型胶板,它乃是用环氧树脂粘合起来的、平行布置的玻璃纤维无捻粗紗^[89]。

表 3 纏繞法制得的环氧树脂基材料性能比較^[88]

性 能	纵 横 纏 繞	螺旋形纏繞
密度,克/厘米 ³	2.0	2.0
切向强度极限,公斤/厘米 ²	12600~16200	8400~9500
拉伸彈性模数,公斤/厘米 ²	420000~560000	220000~350000
弯曲强度极限,公斤/厘米 ²	19500	7000
压缩强度极限,公斤/厘米 ²	4900	4900
剪切强度极限,公斤/厘米 ²		
順紋	140~210	140~210
橫紋	1120~1140	1120~1140

纏繞时利用两种原理图的机器:

1. 机械傳动使纏至芯軸上的增强填料随芯軸旋轉,而机械順芯軸移动,完成往复运动。这是車床。
2. 供給增强填料的机械,圍繞完成往复运动的芯軸轉动。这是電纜机床。

机器在水平和垂直方向上进行工作。还应该指出，各公司制造的基本上是生产一定制品的专门化机器，因而可把它制得极简单，并可保证高精度^[87, 90, 91]。

缠绕法制造高强度制品时，设计者碰到了制品的密闭问题，及其同其他结构元件接头的必要性。为了保证密闭性和不透性，铺有热塑性塑料^[92]或硫化胶^[93]制成的特种薄膜。

结构元件接合处，应该避免应用螺钉或螺栓，因为在此情况下会破坏材料的均匀性和玻璃纤维本身，致使结构削弱。利用粘接结构是较合适的。

在大尺寸玻璃增强塑料制品生产中，运用相应于制品形状和尺寸的纯织物立体玻璃纤维半制品是向前跨了一大步。这样不仅可缩短包装时间，而且可显著提高制品的质量和可靠性。因为在此情况下，没有缝合玻璃布半制品的工序，或者直接在模型上铺以织物的工序^[94]。此外，出现了保证制得玻璃纤维织成的特种半制品的方法，这种半制品乃是具有波纹的板^[95]。

各个技术部门中玻璃增强塑料制品生产的发展，在很大程度上关系到工艺检测方法和玻璃增强塑料制品非破坏性检测方法的拟订和实行。生产层压板时，采用自动化连续方法检测树脂的含量。检测装置上有两个专门的 β -计数器，发出关于辊间孔隙和浸渍前后材料厚度的信号^[96]。

为对玻璃增强塑料制品进行非破坏性检测，应用了一系列方法或者是这些方法的结合：1)超声波，2)振动，3)涡流法，4)电冕放电法，5) β -射线透视，6)电工方法。

超声波阴影法用于探出分层时是最可靠的，不过它的应用要求制品两面都有个口^[97]。共振超声法用于探出分层和测量制品厚度，其测量是在制品的一面进行的^[98]。超声波浸没法很可靠，不过所研究的制品应当置于液体中^[99]。

采用振动法时，所研究制品上撒有砂粒，而制品在特种装置上受到频率为15000~50000赫兹的振动，有缺陷的缺陷区域就显露出来了。用涡流法可测定制品内层的壁厚^[100]。利用电冕放电法，可探出空腔和分

层^[100]。制品内外相反位置的圆板，乃是制品转动时产生强电场的高电压电极。分层中的气体发生电离，造成漏电。电流脉冲用指示器记录下来。反向 β -射线的方法^[100]，可用来检测制品的密度，而制品密度取决于树脂和填充剂的数量比，该法还可用来测定饱和粘结剂和贫缺粘结剂的区域。

电工检测法的基础，是测量材料的介电常数。无线电波从波导管传来之后，通过材料来到装在制品内部的反射器。该法可用于发现分层、膨胀和其他缺陷。

为了检测例如《北极星》火箭的玻璃增强塑料外壳，应用了同时利用若干种探伤方法的检测装置^[100]。

玻璃增强塑料的用途

分析了应用玻璃增强塑料的主要方向以后表明，这种材料的最大消费对象是造船、建筑、运输机械制造业，即对材料的基本要求为制品重量小和强度高结合起来的那些工业部门。

近几年来，促使玻璃增强塑料在各个技术部门得到很多应用的，是研究不同使用条件下和各种各类结构负荷下的玻璃增强塑料的性能，以及玻璃增强塑料结构计算方法的建立^[101~110]。

玻璃增强塑料广泛用于生产舢板、快艇和规模不大的其他船舶^[111, 112]，这样一来，例如小渔船的船壳重量^[113]，比钢的轻 $1/3$ ，比木质的轻 $1/6$ ，制造费用分别低 $1/11$ 和 $2/7$ ，而修理费用分别减少 $3/8$ 和 $4/5$ ，同时改善了船舶的使用质量。

建筑技术中得到广泛流行的是聚酯树脂和玻璃纤维毡基制成的玻璃增强塑料板。所生产的板为各种颜色的透明的、半透明的和不透明的护墙板，得到特别广泛利用的是象瓦楞材料这样的波纹板。玻璃石棉混凝土板用作保护性覆盖层和结构的各种敞棚，以及用于建设贮存青饲料的建筑物^[78]。建筑中应用的还有多种不同断面的玻璃增强塑料^[114]。

在汽车工业和其他运输机械制造部门中利用玻璃增强塑料，是大有可为的。例如，利用玻璃增强塑料作为车身材料，可将汽车重量减轻 $20\sim 25\%$ ，因而亦减少了燃料耗量，增加了载重量和速度，改进了隔音和

隔热性,改善了防振和防蚀性能。正是由于这些长处,大型汽车公司都在利用玻璃增强塑料^[113, 115]。

增强塑料在航空和火箭技术中的应用规模特别宽广^[116], 航空和火箭技术中玻璃增强塑料零件和制品的不完全统计, 就有飞机和直升飞机的螺旋桨^[117]、机身和机翼的蒙皮^[118]、翼梁、桁条、起落架^[119]、天线整流罩^[120]和仪表、压缩机导向叶片、驾驶室和高级客舱的设备、空气导管、固体燃料发动机外壳、压缩气体筒、液体发动机室、内外保温的构件等等。

应该指出玻璃增强塑料在固体燃料发动机外壳生产中的应用, 例如《北极星 A-3》火箭发动机外壳(长 4064 毫米, 直径 1370 毫米), 是在 8~10 小时内用缠绕法制成的。玻璃增强塑料代替金属, 可减轻外壳重量, 并将费用减少 66%^[121]。

利用玻璃增强塑料制造燃气轮机叶片, 具有特殊意义。表 4 列出了用于这一目的的金属和玻璃增强塑料的性能。

表 4 燃气轮机的叶片材料^[122]

性 能	不 锈 钢 SAE-51403	铝 合 金 7075-T6	钛 合 金 Gal-4VTi	玻璃增 强塑料
强度极限, 公斤/毫米 ²	84.4	57.6	98.4	39.4
比强度	1.12	2.08	2.15	2.13
10 ⁸ 周期基础上的疲劳极限, 公斤/毫米 ²	45.7	13.4	42.2	9.8
对数减幅率, %	2.9	0.04	0.05	12

玻璃增强塑料的疲劳极限较低的缺点, 可用其疲劳韧性高的优点来补偿。正是玻璃增强塑料的减震能力, 为设计叶片时考虑到的基本因素之一。生产叶片时采用玻璃增强塑料后, 其重量减轻 52%。

硅土纤维物或石英纤维物和酚醛树脂基玻布塑料, 是宇宙飞行器返回大气致密层时保温材料的一种^[123, 124]。这种材料能保护受到巨大热流作用的結構, 同玻璃增强塑料的破坏热或消融热值高有关^[125](见图)。

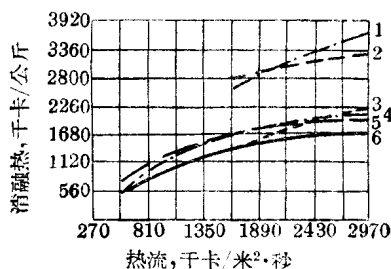


图 某些增强塑料消融热和热流的关系

- 1—酚树脂和 Рефразил 織物基塑料；
- 2—酚树脂和 Рефразил 織物基塑料(横向鋪层)；
- 3—酚树脂基玻璃增强塑料；
- 4—酚树脂和石棉布基塑料；
- 5—酚树脂和石棉压制混合物基塑料；
- 6—酚树脂基玻璃增强塑料(横向鋪层)。

生产铁路活动列车,特别是市内铁路和市郊铁路车厢时,应用玻璃增强塑料也有很大意义。玻璃增强塑料可用于生产电力机车的前壁板、侧壁板^[126]和车厢顶,并企图用它制造冷藏车厢和罐车等等^[127, 129]。

玻璃增强塑料管道和容器的生产规模相当可观,而这些制品对运输和贮存化学产品、石油和煤气来说是特别重要的。利用玻璃增强塑料后,可使管道和贮槽的寿命提高好几倍,从而使用和修理费用也减少了。玻璃增强塑料贮槽和管子,如涂敷聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和其他热塑性塑料^[130~131],则其使用性能有所提高。

双层材料形式的玻璃增强塑料,用于生产煤矿用刮板斗式傳送装置的輸煤管和小型敞貨車。为了提高这些制品的耐磨蚀性,玻璃增强塑料上覆有一块薄鋼板。这种輸煤管的重量为鋼的 2/3,而使用期限可延长很多^[131]。

从上述例子中可以清楚,虽然玻璃增强塑料的性能还研究得不充分,而且还没有深入研究玻璃增强塑料制品强度的理論,然而,玻璃增强塑料及其制品已經在塑料生产中取得了领先地位。(参考文献从略)

[科技編譯館譯自《Журнал всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева》, 10, 2: 179~187 (1965)]

不飽和聚酯与环氧树脂的結合作用

Р. В. Молотов 等

不飽和聚酯在层压玻璃纖維增强塑料的生产中具有巨大的意义。这些聚酯也可用作浸漬与注澆电气絕緣复合物。但是，固化的不飽和聚酯的粘附力与机械强度是不高的，而环氧树脂具有特別高的粘附性与机械性能。

制得兼具聚酯与环氧树脂最宝贵性能的混合体，是有意义的。在沒有乙烯基单体时，环氧树脂与聚酯树脂的結合已十分熟悉^[1, 2]，但是这些混合体很粘，且不具有不飽和聚酯与乙烯基单体混合物中不飽和聚酯所固有的性质。自然，固化过程中所有主要組份相互以化学結合形成体型共聚物的混合体，应当具有較高的热稳定性与溶剂稳定性。由环氧树脂、不飽和聚酯树脂、乙烯基单体、順丁烯二酸酐組成的混合物，就是这样的混合体。

显然，环氧聚酯混合体兼具环氧树脂与不飽和聚酯的一系列性质。作者之一早就描述过环氧聚酯混合体^[3]。不久以前(1959年)，环氧聚酯混合体取得了专利^[4]。

本文引述了关于环氧聚酯混合体某些性质对組份的依賴关系的研究結果，以及指出其用于制造层压玻璃纖維增强塑料的可能性。选用 В. А. Каргин 及其同事所拟定的热机械曲綫的方法^[5]，作为主要的研究方法之一。除了研究固化环氧聚酯混合体的热机械特性外，尚确定了温度与介质損耗角正切的依賴关系。

利用聚酯树脂 ПН-1、ЭМО (由乙二醇、順丁烯二酸酐与油酸縮聚而得)、ДЭМСО (由一縮乙二醇、順丁烯二酸酐、癸二酸与油酸縮聚而得)、环氧树脂 ЭД-6，来制备环氧聚酯混合体。此外，尚利用苯乙烯、順丁烯二酸酐、醌氢醌(阻聚剂)与过氧化苯甲酰。