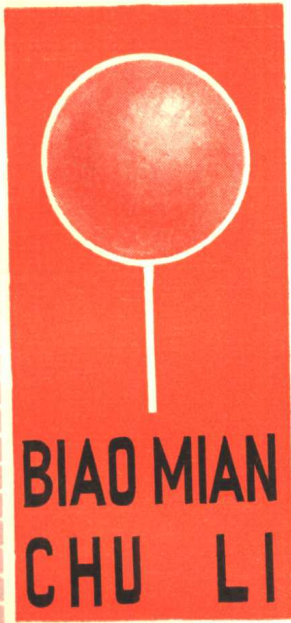
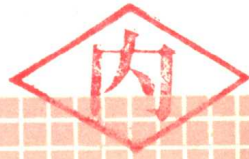


连续玻璃纤维生产技术丛书



表面处理

171.77

中国建筑工业出版社

连续玻璃纤维生产技术丛书

表面处理

上海耀华玻璃厂 编

· 内部发行 ·

中国建筑工业出版社

本书主要介绍玻璃纤维表面处理的方法、应用实例、表面处理剂的配方和选择以及几种表面处理玻璃布的性能等。

本书可供有关工人和技术人员参考。

本书由储凤娣同志执笔。

连续玻璃纤维生产技术丛书

表面处理

上海耀华玻璃厂编

内部发行

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷

*

开本：787×1092毫米1/32 印张：2¹/₂ 插页：1 字数：56千字

1979年11月第一版 1979年11月第一次印刷

印数：1—11,930册 定价：0.22元

统一书号：15040·3616

前 言

在党的社会主义建设总路线的光照耀下，玻璃纤维工业于一九五八年建立，从无到有，从小到大，不断发展壮大，产量和品种日益增加，质量逐步提高，用途越来越广泛，在新产品、新工艺、新技术方面都取得了可喜的成果。小玻璃纤维厂也发展很快。这门新型无机材料工业在我国国民经济中已占有重要地位。

玻璃纤维具有轻质高强、耐高温、耐腐蚀、隔热保温、吸声、电绝缘性能好等优异性能，目前已在电机、机械、化工、石油、冶金、建筑、造船和交通运输等工业中获得广泛的应用。它不仅可以代替大量的天然纤维、木材和金属材料，而且可以促进工业技术水平的提高，已成为尖端技术和国防工业所必不可少的新型材料、发展前途十分广阔。

为了适应玻璃纤维工业蓬勃发展的需要，为玻璃纤维行业广大职工学习技术提供资料，在国家建筑材料工业总局的支持下，我们编写了这套《连续玻璃纤维生产技术丛书》。本丛书分为《制球》、《拉丝》、《退并》、《织造》和《表面处理》五个分册。

为了编好这套丛书，在编写过程中做了些调查研究，并得到了兄弟单位的大力支持，提供了许多资料。书稿写成后，又经株洲玻璃厂、秦皇岛耀华玻璃厂、秦皇岛玻璃纤维厂、天津玻璃纤维厂、常州253厂、北京251厂、桥林玻璃纤维厂、丹徒玻璃纤维厂、兴平玻璃纤维厂、南京玻璃纤维研

究设计院、上海化工学院等单位工人、干部、技术人员三结合审查，提出了许多宝贵意见。对兄弟厂和有关院校的支持和帮助，在此表示衷心的感谢。

由于编写业务水平较低，书中一定会有不少错误和缺点，希望广大读者批评指正。

编者

一九七七年十一月

目 录

前 言

第一章 玻璃纤维表面处理概述	1
第一节 表面处理的目的是和意义	2
第二节 表面处理的方法	2
第二章 前处理法——直接拉丝浸润剂	4
第一节 表面处理剂	5
第二节 直接拉丝浸润剂	9
第三节 前处理法的应用——预浸渍无纬 玻璃纤维带	14
第三章 热-化学处理法	26
第一节 概 述	26
第二节 表面处理机组	29
第三节 几种表面处理玻璃布的性能	31
第四节 热-化学处理的应用——玻璃纤维增强橡胶管 用布	34
第五节 热-化学处理的应用——矿用玻璃纤维导风筒	40
第四章 玻璃纤维被复制品	43
第一节 玻璃纤维圆筒布	43
第二节 玻璃纤维乳胶布	47
第三节 聚氯乙烯被复的玻璃纤维包装布	60
第四节 聚氯乙烯浸渍的玻璃纤维窗纱	67
第五节 聚氯乙烯涂层的玻璃纤维套管	72

第一章 玻璃纤维表面处理概述

玻璃纤维所以能引起人们的重视是与玻璃纤维本身所具有的优点分不开的，如抗拉强度高、延伸率小、耐高温、导热性差、不燃、化学稳定性好、吸湿率低、不发霉、不怕虫蛀、有优良的电绝缘性能等，因此在很多工业生产中应用，成为不可缺少的新型材料。它的缺点是：质脆、耐折柔性和耐磨性差、表面光滑、织物易变形、手感硬、纤维表面易吸附水分等，因此，有些制品就必需进行表面处理以改善或提高其性能。

为了改善玻璃纤维的性能作了很多工作：

1. 改变玻璃成分；
2. 改善玻璃纤维的形状：如在纤维的成型区域装置静电场，造成凹凸状玻璃纤维，或在成型区装置热辐射器，使玻璃纤维表面形成波形；
3. 在纤维表面涂上一层被覆物即表面处理来改善玻璃纤维的性能；

目前玻璃纤维表面处理的研究着重于三个方面：

1. 研究各种新的表面处理剂；
2. 研究各种不同的直接拉丝浸润剂，改善玻璃纤维与树脂的粘合，提高被覆制品的强度和要求的指标；
3. 研究玻璃纤维表面处理工艺，提高织物的抗磨性、柔软性等。

第一节 表面处理的目的和意义

随着科学技术和工业生产的发展，棉、毛、丝、麻已不能适应工业的要求。经过表面处理的玻璃纤维制品，能耐高温、使用寿命长、不易霉烂、重量比棉毛制品轻等目的。例如：经过表面处理的玻璃纤维圆筒布（袋），作为耐高温的过滤材料，对解决从工厂排出的烟尘、净化空气、避免大气污染起了重要作用。经过表面处理的玻璃布，被覆橡胶后做成的导风筒，解决了过去棉帆布导风筒在潮湿条件下易霉烂、不耐用和笨重等缺点，不但延长了地下矿井导风筒的使用寿命，而且为国家节约大量的棉帆布。常见的玻璃纤维被覆制品如乳胶布、包装布、窗纱、套管以及玻璃钢等，在工业生产和国防科学上的应用，更有其他材料不可比拟的优点。

第二节 表面处理的方法

表面处理的方法大致分为两大类：一类是玻璃纤维表面化学处理；一类是玻璃纤维表面被覆处理。

一、玻璃纤维表面化学处理

这种方法可分为三种：一，将表面处理剂加到玻璃纤维浸润剂中，在拉丝过程中直接涂覆到原丝上去，这种方法亦称前处理法。二，先将玻璃纤维或其织物表面的浸润剂除去，再用表面处理剂处理，这种方法称为热-化学处理法。三，将表面处理剂渗入到树脂中使用，这种方法又称迁移

法。二、三种方法由于不是在直接拉丝中处理，通常称为后处理。在这两种后处理方法中应用比较广的是热-化学处理方法。前处理法是比较简便的方法，可以不必将玻璃纤维中所含有的浸润剂用热处理除去，既可以保持玻璃纤维的强度，也可省去一些热处理的工序和设备。

用前处理法生产的玻璃纤维，适应于无捻粗纱及方格布生产工艺，不能满足和适应纺织工艺的要求，所以热-化学处理方法应用较为普遍。

根据产品的用途及树脂的性能，可以根据需要调整表面处理剂和表面处理的工序。

近来，迁移法也开始应用。该方法设备简单，操作方便，对于缠绕、模压等成型工艺较适合。

表面化学处理方法都是通过表面处理剂先和玻璃纤维表面结合，然后再与树脂键合，表面处理剂在此起架桥的作用。经过这种方法处理后改善了玻璃纤维及其织物与树脂粘合的强度，提高了玻璃钢（玻璃纤维与树脂粘合后的产物）的物化性能。

二、玻璃纤维表面被覆处理

玻璃纤维表面被覆处理，主要通过浸渍、带浆、刮胶等工序在玻璃纤维或织物上直接涂上一层被覆物来改善玻璃纤维的耐磨、手感等性能。所采用的玻璃纤维或坯布大部分是中碱成分，从成本及制品的应用考虑，一般都不采用具有“架桥”作用的表面处理剂。其产品种类很多，应用很广。如包装布、窗纱、乳胶布等。

第二章 前处理法——直接拉丝 浸润剂

将表面处理剂加到浸润剂中，在拉丝时直接涂覆到原丝上，这种方法称为前处理法。

为什么要采用前处理法？

目前采用的石蜡、淀粉型浸润剂虽然满足了纺织工艺的技术要求，但其组分中含有很多油脂成分和一些亲水性物质，提高了玻璃纤维的亲水性，更严重的是它象玻璃钢加工时所用的脱模剂一样会阻碍树脂与玻璃纤维的密切粘合，如不加以清除会产生粘合强度不高、脱皮、分层等现象，影响制品的物化性能。因此一般在涂覆作业前采用各种去除纺织型浸润剂的办法，以保证涂覆物与玻璃纤维的粘合强度。前处理法因表面处理剂直接加入浸润剂拉丝，亦称直接拉丝前处理。直接拉丝浸润剂除含有产品要求的表面处理剂外，还有粘合、润滑、乳化等组分，在拉丝过程中直接被覆于玻璃纤维的表面，简化了除去纺织型浸润剂的后道工序，故此法得到人们的重视。

前处理的直接拉丝浸润剂中的表面处理剂大部分是沃兰和有机硅烷型的。由于有机硅烷的生产不能满足玻璃纤维工业的需要，使成本低、来源广、成膜性能好的聚醋酸乙烯乳液（PVA₀）得到广泛使用，虽然它没有“架桥”的作用，由于有上述的优点，使它在无捻粗纱及方格布用的浸润剂中成为不可缺少的组成部分。

第一节 表面处理剂

一、表面处理剂的作用原理

表面处理剂多数属于有机化合物一类，其中应用最广的是有机硅烷化合物。表面处理剂具有双官能团。每一个金属原子（如沃兰中的铬）或硅原子上附有数个基团，这些基团能够与玻璃表面发生反应，脱去—OH基团，同时还有其他基团能够在树脂聚合时与之反应，从而在玻璃表面和树脂之间形成化学桥梁，故有时也称偶联剂。图1为表面处理剂在玻璃表面排列的示意图。

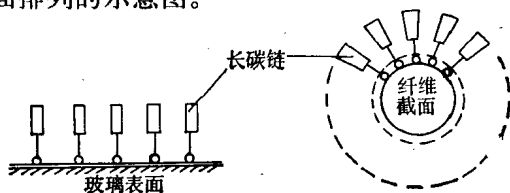


图1 表面处理剂在玻璃表面的排列

例如，聚酯树脂的聚合反应包含—CH=CH—（乙烯基团）中双键的断开和交联，硅烷中如乙烯基三乙氧硅烷中的乙烯基 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 含有能够交联进聚酯树脂的基团，同时含有能排除玻璃表面—OH基团的乙氧基— OC_2H_5 ，用图2的简单图解方式表示这些反应。

从图2可知：浸润剂中的表面处理剂与玻璃表面先发生偶联，并使 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 基团从玻璃表面伸出来，由于树脂中的引发剂的作用使 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 中的双键开链与聚酯树脂中开链的乙烯基团交联，发生反应，从而使聚酯树脂通过表面处理剂偶联到玻璃表面。

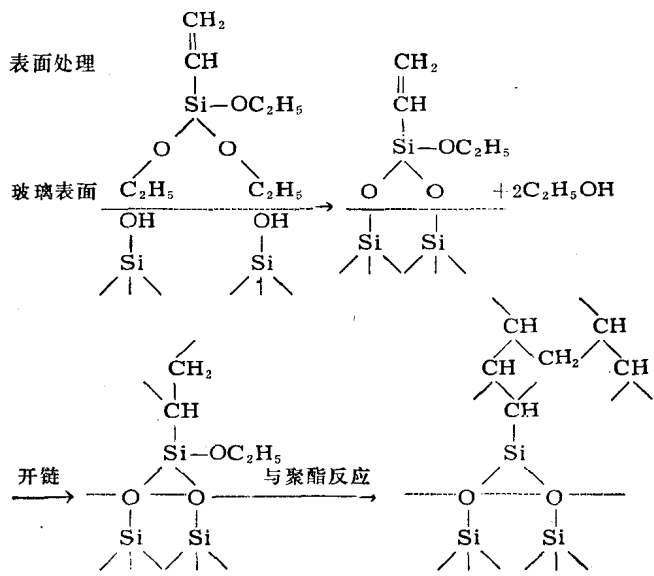


图 2 表面处理剂接玻璃表面和树脂的功能示意

目前关于表面处理剂作用的想法不一，但是一个中间性的界面层，它对玻璃纤维和被增强的有机聚合物之间应力的有效传递起主要作用的想法是一致的。

二、表面处理剂的选择

表面处理剂的选择与玻璃纤维增强的树脂有关，表 1、

几种常用的表面处理剂

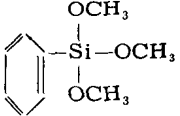
表 1

代 号	化 学 名 称	分 子 式
沃 兰	甲基丙烯酸氯化铬络合物	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} - \text{Cr} \\ \text{O} \dots \text{Cr} \end{array} \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \text{O} - \text{H} \end{array} $

续表

代 号	化 学 名 称	分 子 式
A-151	乙烯基三乙氧基硅烷	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$
A-172	乙 烯 基 三 (β -甲氧乙氧基)硅烷	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_4-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_4-\text{OCH}_3 \end{array}$
A-174 (KH-570)	γ -甲基丙烯酸丙 基三甲氧基硅烷	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3-\text{O}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{OCH}_3 \end{array}$
A-186	β -(3,4-环氧环己基) 乙基三甲氧基硅烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \quad \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{OCH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 \end{array}$
A-187 (KH-560)	γ -缩水甘油醚丙 基三甲氧基硅烷	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \quad \text{OCH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$
A-189	γ -巯基丙基三 甲氧基硅烷	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{HSCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$

续表

代 号	化 学 名 称	分 子 式
A-1100 (KH-550)	γ-氨基丙基三甲氧基硅烷	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} -\text{OCH}_3$
Z-6020	γ-乙二胺丙基三甲氧基硅烷	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} -\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$
Z-6071	苯基三甲氧基硅烷	
Z-7076	γ-氯丙基三甲基硅烷	$\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} -\text{OCH}_3$

2 分别为国内外比较常用的表面处理剂和树脂所适用的表面处理剂。要选择某种树脂用的表面处理剂首先要考虑复合材料所要求的物理性能。例如对于聚酯树脂使用 A-174(KH-570)能得到最好的强度，其次是 A-172，再次是沃兰。还要考虑的是表面处理剂对其它方面的影响，特别是原丝的加工特性（软、硬）的影响，有时可以根据所需的强度性能用沃兰和 A-172 或 A-174(KH-570)的混合物获得所需的加工特性（原丝的柔软性）。如对环氧树脂，最常用的表面处理剂是 A-1100(KH-550)，它对加工特性的影响可以用沃兰来改善。

树 脂	适合的表面处理剂
三聚氰胺和脲醛树脂	A-1100, A-187, Z-6020, Z-7076, A-189
酚醛树脂	A-1100, A-187, A-186, Z-6020, A-189
橡 胶	A-1100
聚碳酸酯	A-174, A-186, A-187, A-189, A-1100
尼 龙	A-1100, A-186, A-187, Z-7076
聚 丙 烯	A-1100, A-174, A-189, Z-6020
聚 乙 烯	A-174, A-187
聚甲基丙烯酸甲酯	A-174, A-1100
ABS ^①	A-174, A-186, A-189, A-187, Z-7076
聚苯乙烯	A-174, A-186, A-189, Z-7076
环氧树脂	沃兰A, A-1100, A-186, A-187, Z-6020
聚酯树脂	沃兰A, A-151, A-172, A-174, A-187, Z-6026

① ABS为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的英文缩写。

第二节 直接拉丝浸润剂

玻璃纤维的控制过程中对浸润剂的要求:

1. 浸润剂应具有粘结和保护单丝耐磨的作用;
2. 浸润剂必须是稳定的, 能存放一定时间;
3. 浸润剂必须赋予原丝某些性能, 使有利于后道工序的继续加工。

作为增强树脂的玻璃纤维的浸润剂除了要满足拉丝和纺织工艺的技术要求外, 还必须满足与树脂的互溶与交联。其组分大致包含: 成膜剂、润滑剂、表面处理剂、表面活性剂及抗静电剂。单丝与单丝组成一股原丝由成膜剂来实现, 在各道工序中使原丝减少摩擦由润滑剂来完成, 润滑剂一般由表面活性剂乳化后使用, 而玻璃纤维和树脂之间有良好的粘

结性是由于表面处理剂的作用。静电的存在会妨碍加工过程的顺利进行，所以必须添加一部分抗静电物质。

一、沃兰型浸润剂

沃兰型络合物是一个有机基团与三价铬原子形成原子配价型金属络合物，它一端依靠高配位电子的铬氧键与玻璃界面上的硅氧键通过化学键合而牢固结合，而另一端则依靠定向排列的有机基团（R基）在处理的玻璃表面上形成憎水性良好的薄膜，R基（饱和或不饱和有机酸）的碳链愈长，憎水性愈好。铬原子与玻璃表面而另一端的R基与聚酯树脂进行聚合，从而大大增强玻璃钢的强度。

沃兰价格低廉，溶于水，操作简易，因而一直是大量使用的表面处理剂。沃兰经常与聚醋酸乙烯酯（PVAc）乳液并用，PVAc在这里是良好的成膜剂。这种浸润剂目前均用在无捻粗纱和方格布上，与聚酯树脂配合使用。

沃兰型浸润剂配方很多，表3仅是其中一种，聚丙烯酰胺是成膜剂，增强了纤维的耐磨性，应用于无捻粗纱。

沃兰型浸润剂配方（%）

表 3

聚丙烯酰胺	沃 兰	二辛酯	平平加	水
0.3	1~2.0	4.0	2.0	余 量

配制方法：先将聚丙烯酰胺配成浓度为1~2%的水溶液（在热水中剧烈搅拌），然后加入沃兰，再加入平平加，缓慢地加入二辛酯，加热至85~90°C，快速加入热水（85~90°C）即成乳白色溶液，在搅拌条件下用水稀释至规定浓度。

二、有机硅烷型浸润剂

有机硅烷与沃兰一样，作为表面处理剂加到浸润剂的组

分中去。在水溶液中硅烷处理剂迅速水解成硅烷醇，然后缓慢地缩聚，其单体和低聚硅烷醇还能溶解于水，但高聚物则从溶液中沉淀出来，因此水溶液的硅烷处理剂的稳定性是有限的，必须及时使用完。当水解的处理剂完全缩聚时，该物质不再起偶联作用。根据生产使用情况，配成的水溶液在8~16小时内用完没有发生任何问题。

对于不同类型的树脂需要不同类型的表面处理剂，表4、6分别以A-1100(KH-550)和A-187(KH-560)为表面处理剂的配方。

以A-1100(KH-550)作表面处理剂的配方(%) 表4

A-1100(KH-550)	662 ^①	二丁酯	平平加	密胺树脂 ^②	固色剂	水
0.5~0.7	3~4	0.5~1.0	0.5~0.7	0.8	3.0~4.0	余量

① 662是水溶性环氧树脂的牌号，起粘剂作用。

② 密胺树脂要现配现用，表5为制作密胺树脂的配方。

密胺树脂配方^① 表5

37%甲醛水	三聚氰胺	尿 素	六次甲基四胺 (乌洛托品)	乙 醇
26	30	82.1	11.76	99.6(份)

① 密胺树脂的配制方法：将三聚氰胺、尿素、乌洛托品加入三口烧瓶中，再加入37%甲醛水，搅拌均匀，加热至70°C，恒温30分钟，加入乙醇，升温至75°C，回流保温2小时，冷却至室温出料。密胺树脂易聚合，不能存放很长时间，以免聚合沉淀。

表4配方的制备方法：在水量为总用水量的 $\frac{1}{20}$ 中加入平平加，加热至80°C开始搅拌，加入二丁酯，直至均匀为止。固色剂先用水溶解，然后与A-1100、密胺树脂一起加