

绝缘材料 论文选

4

1963

绝缘材料编辑委员会

本书敘述了塑料最重要的品种之一——玻璃塑料的基本生产过程和应用。这些塑料广泛地用于电气工程和仪表制造业（供制造特种电动机和发电机的壳及絕緣品等）、建筑业（在透光的承力結構和圍栏結構中、壁板、梁、桁架和管道等中）、燃料和化学工业中（供生产管、空气导管和其他設備）。在汽車工业中玻璃塑料被用来制造汽車座艙和車身，在造船业中——供生产非大型的海輪和河船及客艙隔板等。在航空和火箭工程中玻璃塑料成功地用于制造飞机的主要結構元件和火箭箭壳等。

本书供塑料工业的，及上列各工业部門工程技術人員和科学工作者們使用。

序

玻璃塑料是塑料的最重要的品种之一。由于在小的比重下，高度机械强度与良好电絕緣特性和热物理性能的配套，故玻璃塑料被用来在不同工业部門和工程上制造极端不同的各种制品。

尽管玻璃塑料有宝贵的性能和其在制造方面的高度成就，但国内文献中到目前为止还没有专题論述，十分完整地闡述玻璃塑料的制取方法、性能和应用。

Л. М. 苏加尔和 В. В. 巴兰諾夫斯基于1953年出版的《积层塑料》一书內有簡明闡述，由于生产玻璃塑料的新的进步方法和在国内和国外文献上所发表的实验数据的大量出現，故現在可进行大大地补充。

在本书內完成了可能周密地探討玻璃塑料的生产和应用的基本問題，以及綜合在这一問題上所有的文献和工艺資料的意图。

著者謹向对本书提出宝贵意見和对手稿写作給予帮助的技术科学博士 H. C. 列茲諾夫、工程师 H. B. 依万諾夫，以及工程师 В. И. 波魯耶維奇和其他同志們深表感謝。

著者殷望对本书提出批評意見和指出其中缺点。

В. А. 基謝列夫

緒 論

含玻璃纖維的塑料称为《玻璃塑料》。玻璃塑料也称为加强塑料或者加固塑料。玻璃塑料具有各种各样的物理——机械特性和工艺性能，这些塑料的广泛应用是由于近年来新技术部門：雷达工业、火箭工业和电子工程等的出现和蓬勃发展所致。

未来玻璃塑料的需要量大大增加这是可以予料的。

玻璃塑料在煤炭工业、建筑、汽車和造船、仪表制造、航空工程和其他国民經济部門中，由于这些材料的宝贵性能，用量时时增加，这首先是玻璃塑料的高度机械强度，良好的电气絕緣性能和由它們在花費不大的劳动条件下，用比較简单的設備制造制品多样品种的可能性。

在玻璃塑料的生产中，采用各种玻璃纖維填料：纖維、紡条、綫、垫、布。利用热硬性和热塑性合成树脂作为胶粘剂。以不飽合聚酯以及苯酚甲醛树脂、环氧树脂和硅有机树脂为应用最广。

玻璃纖維填料和胶粘剂决定制成材料和制品的性能，以及它們的制造工艺。根据填料类型和組分的工艺性能，玻璃塑料材料可分四大类：

1. 玻璃布板。
2. 玻璃纖維塑料——鑄造料和压制料。
3. 定向玻璃塑料。
4. 由予型的玻璃纖維或玻璃垫为底料的玻璃塑料。

玻璃布板 在結構上相似胶布板，是积层塑料，其填料为玻璃布。

由于高的机械性能，小的比重，低的收湿性和高的耐热性，所以，尽管玻璃布的价格比其他的玻璃纖維填料高，玻璃布板也被广泛地用于各不相同的部門中。不論制造板状玻璃塑料，也不論制造各种大型复杂外型的玻璃布板另件均应用玻璃布。应用不同結構的玻璃布时，可以得到不同性能的制品。

玻璃纖維塑料 鑄造料和压制料，在这些材料中主要是利用切段的玻璃纖維、紡条和綫作填料。此外，在料的成分中可引入粉末状物質、染料或者顏料。用鑄造法加工的和在低压下直接压制并在室溫或不高的溫度下硬化的，以不飽合聚酯树脂为底料的成分，以及以縮合树脂为底料的压料均属于这类材料。由这些压料制成的另件，具有高的冲击强度，电絕緣特性和耐热性。由玻璃纖維塑料可生产外型尺寸比較不大的很多品种的制品。

定向玻璃塑料 是在彼此平行的放置玻璃纖維、紗、綫、編綫的条件下在其上同时敷上胶粘剂——合成树脂所得到的。由于玻璃纖維填料的这样排布，故材料的强度在不同方向上不同，并且材料显示出明显的各向異性性能。

由单层玻璃片組成的各向異性的玻璃纖維材料——CBAM 便是定向玻璃塑料的典型。玻璃片是由合成树脂把平行排布的原玻璃纖維彼此加以胶合的薄板。由玻璃片压制玻璃三合板和各种制品。

通常定向的玻璃塑料用于制造在某一主方向上承受负荷作用的制品。这种具有各向异性性能的制品可用卷绕法进行制造。

以予型的玻璃纖維或玻璃垫为底料的玻璃塑料 系用低压压制方法制得。这种玻璃塑料和各种以其为基础的各种大型制品在机械强度方面比玻璃布板和定向玻璃塑料略差*，但是在制造工艺上比前者简单。此外，其价格比所有其余的，用玻璃纖維加强的材料便宜得多。

玻璃纖維填料的予型在特殊装置上用各种方法进行。在采用垫或者予型材料作填料制造制品的时候，利用热硬化和冷硬化的聚酯树脂。这种类型的玻璃塑料主要用于造船业、汽车工业和建筑业。

应注意的是，上面所介绍的玻璃塑料的分类在頗大程度上是相对的。例如，玻璃布板也象定向玻璃塑料一样，具有各向异性性能，在制造玻璃布板制品的时候是要加考虑的；铸造料所制的材料在性能方面和予型时制得的玻璃塑料接近。因此，以其为底料的玻璃塑料和制品，按照我們意見，分成下列两大类更为合理：

1. 明显地显出各向异性性能的材料或者制品——玻璃布板和定向的玻璃塑料。
2. 具有异向同性性能的材料或者制品——以予型的玻璃纖維或玻璃垫为底料的玻璃纖維塑料，玻璃塑料。

但是，为了在书内的叙述方便，材料采取按上述四大类的分类。

在制造制品中，經常是各类型玻璃塑料相配合。如系通过玻璃紡条和玻璃布的交替层的卷绕制管，由玻璃垫制造具有——玻璃布包面的火箭箭壳等。

在目前，所有类型的玻璃塑料广泛地用于各种技术部門中，成功地与象金属一类的材料相竞争。

第一章 玻璃纖維填料

1. 玻璃纖維

填料是大多数塑料的最重要成分之一，它可以是定向的或者不定向的。由于玻璃纖維的宝贵性能，首先是它的高度机械强度，故广泛地用作玻璃纖維材料的无机材料。玻璃纖維的强度超过天然纖維和合成纖維（表1）的强度，因此它的单位强度值也大有提高。

玻璃纖維的强度取决三个基本因素：玻璃的化学組成，纖維的直徑及其制造工艺。

工业上生产塑料所用的玻璃纖維，最常应用的是无碱的鋁硼硅酸盐玻璃和貧碱的玻璃，因无碱玻璃有高的安定性。供制造纖維用的无碱玻璃和碱玻璃的成分介绍于表2内。

构成玻璃主骨架并具有高熔点的二氧化硅 SiO_2 是碱玻璃和无碱玻璃的主要成分。

* 各向异性玻璃纖維的材料 (CBAM) 的抗拉强度为 4800 公斤/厘米²，而以玻璃垫为底料的玻璃塑料为 1000—1800 公斤/厘米²。

为了降低玻璃的熔点和粘度，往玻璃成分内引入碱金属和碱土金属的氧化物，这些物质使玻璃呈碱性。由于玻璃内存在砒土 Al_2O_3 ，使玻璃的再结晶的倾向性减小，提高了所制纤维的大气安定性并改良其可纺织性能。在玻璃内含有 B_2O_3 时可降低玻璃的膨胀系数，改善由其加工纤维的条件和提高玻璃纤维的大气安定性和耐水性。改变无碱的铝硼硅酸盐玻璃的成分，首先影响到玻璃纤维成型的工艺条件而对其物理——化学性能则无甚影响。为使玻璃塑料降价，玻璃内硼酸酐的含量应力求降低。有关部门设计了供生产不含 B_2O_3 的纤维的配方⁴。大家知道，锰、锌和某些其他金属的氧化物，可降低玻璃的熔点和熔液的粘度，提高其对大气作用的稳定性。

表 1 各种纤维的某些物理机械性能^{1,2}

名 称	比 重 克/厘米 ³	拉 伸 强 度 公斤/厘米 ²	弹 性 模 数 公斤/厘米 ²	单位强度*
玻 璃 纤 维	2.48	125000—250000	200000—700000	5000—10000
强纤维素纤维	—	9100	785000	—
粘胶拉伸纤维	—	7560	86900	—
尼 龙 纤 维	1.14	5010	46000	4400
棉 纤 维	1.54	4760	77000	3080

* 以比重除强度公斤/厘米²

表 2 玻璃的成分 (%)

成 分	碱 玻 璃		无 碱 玻 璃	
	1 号 配 方	2 号 配 方	1 号 配 方	2 号 配 方
SiO ₂	73.6	72.06	53.94	54.7
Al ₂ O ₃	1.04	0.50	15.57	13.40
CaO	9.32	6.18	17.86	16.07
B ₂ O ₃	0.24	—	8.00	9.22
Na ₂ O	11.48	16.77	—	2.24
K ₂ O	0.89	—	0.31	2.24
MgO	3.09	4.03	3.79	4.00
Fe ₂ O ₃	0.41	0.08	0.46	0.36
MnO	0.06	—	—	—
SO ₃	—	0.38	—	0.11

* 1 号配方为温杰³介绍的，而 2 号配方为 M. C. 阿斯拉诺娃推荐的。

近来文献报导，往玻璃纤维的成分内引入到 19% 的 Cu₂O。将这种纤维在还原介

質（氮、甲烷）內在 900°C 下熱處理時，在纖維的表面上生成銅的薄膜，它使膠粘劑對玻璃纖維的附着力提高⁵。

如業經指出的，由無鹼玻璃所制得的纖維具有最大的強度。增加玻璃纖維內的鹼含量，使其強度降低（圖 1）。

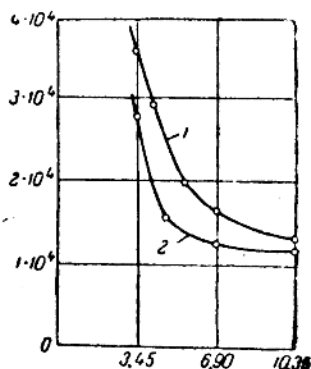
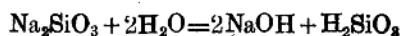
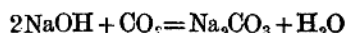


圖 1. 玻璃的化學成分和纖維的直徑對其強度的影響。

在濕空氣、水和表面活性物質的水溶液的作用下，玻璃成分對由其所制得的纖維有着特別強烈地影響。鹼玻璃制成的纖維的表面受濕分影響，有硅酸鹽分解：



空氣組成內所含的碳酸氣與鹼有下列反應：



由於其分解產物與玻璃比較有較高的吸濕性，故引起纖維對濕分的更大吸收而加強了脫鹼作用的过程（風化作用）。

無鹼玻璃制成的玻璃纖維對酸的作用不穩定，酸實際上溶解除氧化硅以外的所有玻璃組分。這時由礬土為主成分所制取的玻璃纖維材料的強度是不甚大的。用酸處理鹼性的鈣鈉玻璃纖維，酸與礬土和鹼金屬相互作用，生成阻止玻璃纖維進一步破壞的鹽。因此，在許多場合下，以鹼性玻璃纖維填料為基礎製造玻璃塑料是合理的。

無鹼玻璃對水有較高的化學抗力。如 M. C. 阿斯拉諾娃所肯定的，無鹼玻璃纖維當其在濕空氣中，水內和表面活性物質的水溶液內處於無負荷狀態下發現強度下降 40—50%，具有可逆性。將玻璃纖維保持在非極性的介質中並隨即進行加熱，也可產生強度的可逆降低*。當纖維乾燥的時候，其強度恢復。

但是，應料到，由於在無鹼玻璃纖維的成分內仍有若干數量的鹼，長期對於潮濕條件下便可能使纖維的強度造成不可逆的損失。例如，由於水的吸附作用，鈣鈉玻璃纖維的強度降低。此時玻璃的抗彎和抗磨也減小。因而由它們所制得的玻璃布的機械強度降低。

風化作用的过程和吸附作用的效應對玻璃纖維的強度比成塊的玻璃有更強烈的影響，這就說明這兩種作用在表面上特別發展。

從圖 1 可見，玻璃纖維的強度在很大程度上與它的直徑有關。

有一些研究者³⁸解釋玻璃纖維比塊狀玻璃有高的機械強度是由于玻璃在纖維中不具有剛性的三度構造，而形成具有弱的側鍵的綫形鏈。隨纖維直徑的減小，鏈的定向增加。但是定向在纖維內存在的足夠的論據暫時還沒有。

許多研究者（哥里菲士⁷，阿列克山得洛夫和茹爾奇夫⁸，安德列日⁹等）認為，玻璃纖維的強度決定於比例因子，也就是說與直徑有關。這是由于沿纖維體積分佈的裂紋和不均性的影響所致。表面的裂紋有更多的描述。這種裂紋在玻璃纖維表面上的數量隨

* 負荷不到抗拉強度的 70%。

纖維直徑的增加減少，從而提高了強度。

裂紋的破壞作用可解釋為在纖維受負荷時在裂紋上產生大的應力。

用氫化氫處理玻璃纖維的表面可提高其強度。有趣的是，纖維處理後受拉伸，纖維強度有進一步提高。這就表明，玻璃纖維的強度不僅取決於比例因子，而且與塑性變形有關，隨拉伸程度而變。具有同樣拉伸程度和不同直徑的纖維的強度數值是相近的，這一事實便說明了塑性變形值對玻璃纖維的強度有影響。

纖維的強化机理還沒有完全弄清楚。就推測是，在不可逆變形時強度系隨所產生的破損的稜型尺寸的減少而增加。同時也沿纖維軸產生強化鍵定向¹⁰。

在蘇聯的玻纖塑料的生產中基本採用直徑為7微米的玻璃纖維；在別的国家最常用的是直徑為9微米的纖維，雖然直徑7微米的纖維主要是用於製造薄的玻璃布。當制取更粗的纖維時，就生產玻璃纖維來說，使裝置的生產率有明顯地提高。但是直徑13微米以上的單纖維的紡織加工是困難的。在生產CBAM型材料時可以利用直徑15—20微米的原纖維。

曾指出¹¹，纖維絲的比例因子首先與纖維的生產方法與條件有關，因為它們在頗大程度上決定着玻璃纖維的表面狀態。

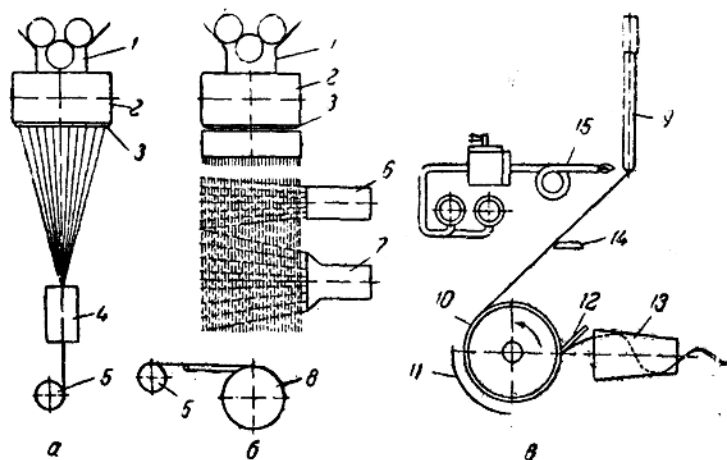


圖 2. 制取玻纖填料的示意图

a—連續玻璃纖維的制取方法；6—切段纖維的制取方法；

B—由玻璃柱制取玻璃纖維的方法。

- 1—裝玻璃珠的料斗；2—玻璃熔融槽；3—拉絲模；4—裝潤滑剂的容器；5—繞玻璃絲的紗筒；6—用空氣或蒸汽熔融用的噴頭；7—上《胶粘剂》的噴霧器；8—穿孔卷筒；9—玻璃棒（玻璃柱）；10—卷筒；11—分离器；12—导向分离器；13—錐体；14—漬油盘；15—汽噴灯。

現有幾種生產玻璃纖維的方法。所有生產連續玻璃纖維的方法都是以玻璃料在高速下（~2000 米/分）拉制玻璃纖維為原理。將玻璃料（玻璃珠）在 1200—1400°C 的

电炉的熔融(图2,a)。玻璃料的熔融温度根据玻璃的化学成分而不同。熔融了的料由于自重作用自位于电炉底上的拉丝模中流出,形成长的细丝,将其用空气迅速冷却。拉出的玻璃纤维的初直径相当拉丝模的直径,然后纤维的直径根据拉伸的速度和玻璃料的温度不同而变细。因此,玻璃纤维的细度与玻璃料在炉内的水平、拉丝模的直径、纤维的拉伸速度和玻璃料的粘度(温度)有关。玻璃纤维生产条件相同(玻璃料的相应的温度和纤维的拉伸速度)时,强度随直径减小。

较粗糙而短的(5—50厘米)纤维称为切段纤维,用吹制法制得(图2,6)。按照这个方法,熔融的液体玻璃通过拉丝模后,供给高速(15—200米/秒)空气流,汽流或者用热气体进行喷雾。这样一来,所生成的短纤维喷以《胶粘剂》(聚合物的溶液或者乳液),进行干燥并绕在旋转的穿孔卷筒上,在穿孔卷筒内部建立真空,或者绕在移动的传送带的网上。纤维牢固地围在卷筒上,同时造成连续的玻璃带。现有许多别种制取玻璃纤维的变型的吹风法。

当由玻璃棒——玻璃柱拉伸玻璃纤维(图2,b)时,在1600°C以上温度下制得机械强度不高、相当粗的玻璃纤维。石英纤维便是按这一方法制造的。由于石英玻璃的熔点高(1725°C),所以暂时还没有从熔融通过拉丝模拉伸成功地制取石英纤维。由棒料拉伸玻璃纤维的生产方法是生产率最低的一种方法。

玻璃纤维的物理——机械性能

玻璃纤维在短时静负荷下具有理想的弹性,也就是说,它的比例极限实际上与强度极限是一致的。这时纤维不必为接近这些作用而作热处理,这同应用金属时一样。玻

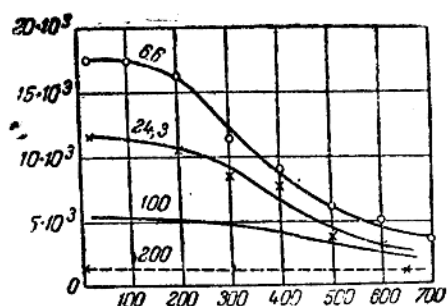


图3. 温度对各种直径的纤维(无碱的)在热处理后的强度的影响(曲线上的数值——为纤维的直径——微米)。

璃纤维的拉伸伸长率达到3.5%, 帕桑系数为0.22。除了高的机械强度外,玻璃纤维具有一系列其他甚宝贵的性能,例如,与有机来源的纤维比较提高了耐热性。

曾指出¹², 玻璃纤维的强度和玻璃的强度一样,在高温(到玻璃化温度)比在室温下高。玻璃纤维在予热并随之冷却时则发现到完全另一种情景。在500°C下进行热处理结果,纤维的强度进行三倍降低。如图3所示,热处理后强度的降低随纤维的直径增加而减小。块玻璃热处理后

强度没有降低。这点玻璃纤维与块玻璃是有颇大区别的*。随加热时间的增加,纤维的强度大大地降低。

在纤维冷却后其强度降低是不可逆的。它冷却到室温后,再行加热复原就不能到初

* 拉伸强度值为400—800公斤/厘米², 由于块玻璃的脆性很大,使它作结构材料的应用受到限制。

状态，也就是說它保持冷却后取得的强度。研究者推測，纖維热处理后的强度降低与玻璃在分相界限上的結晶化有关。在玻璃料内部結晶化过程可能不大，显然是取决在热处理时强度不产生变化。細纖維在其加热时为結晶化現象已由电子射綫学的研究所証实¹³。玻璃冷却后，密度有所增加。

玻璃的成分对纖維热处理后的强度也有强烈的影响。这是有典型意义的⁶，石英玻璃和熔融高岭土制的纖維的耐热性达到 1400—1500°C，而它們的强度在加热和冷却后它的强度在 1000°C 下已有极大的变化。

用盐酸处理含碱或无碱的鋁硼玻璃所制得的，所謂瓷土纖維具有高度耐热性¹⁴（到 1000°C）。上述玻璃成分所含的組分受这种处理的结果，特别是瓷土，产生溶解并得到含氧化硅达 96—97% 的玻璃纖維材料。含矾土和粘土各占 50% 的陶瓷纖維是把氧化鋁和氧化硅在电炉内熔融，随后用空气流熔融噴雾而¹²制得的。

玻璃纖維的綫膨脹溫度系数（到 300°C）为 $\sim 1.9 \cdot 10^{-6}$ 。由无碱玻璃所制得的玻璃纖維和以其为底料的材料具有良好的电絕緣特性：玻璃布在 10^{10} 赫下的电介質損失角正切为 0.003，电介質系数达到 6.11。由无碱玻璃纖維織成的玻璃布的体积电阻系数随溫度提高到 250°C 不进行改变，为 10^{15} 欧姆·厘米，玻璃布在室溫下的导热系数为 0.03 仟卡/米，小时，度，并且随溫度提高很少变化。玻璃纖維可进行熔化，但不燃也不腐爛。因为玻璃纖維是由氧化物組成的，所以与金属絲和有机纖維不同，它們在氧介質内不必規定儲存時間。

2. 玻璃纖維填料

在目前，各种直徑（平均 15—20 微米）的单玻璃纖維只有在生产玻璃塑料的品种之一——各向異性的玻璃纖維材料——CBAM 时才作为填料直接利用。在生产別种玻璃塑料时均采用：1) 由連續的或者切段的单玻璃纖維所制成的紗和綫，以及紡条（編綫），2) 玻璃布和 3) 垫（棉卷）为底料所制得的玻璃纖維填料。玻璃布应用最广。这些布借一般紡織加工的方法制得——玻璃纖維自炉中在出口上加以潤滑以便使其粘結为一股。这就便于从紗筒上卸紗并予防它在进一步加工过程中有所磨損和破坏。采用在常溫下凝固的可熔混合物和在除去液相（揮发）后得到固体殘留物的各种溶液或者乳液作为潤滑剂。潤滑物質的成分是各式各样的。它們含有改善纖維成絲工作条件的普通潤滑物質（矿物油、脂肪酸），胶粘剂（聚乙烯醇、糊精、石蜡、聚醋酸乙烯酯和酪朊等），它們把单纖維胶粘成束并加强潤滑剂时对玻璃纖維的附着力的表面活性物質（氨基醇鯨腊三甲基溴化鉍¹⁵⁻¹⁷）。在苏联工业中，采用凝固的石蜡潤滑剂、含有二聚氨基胍——甲基醛树脂（ДЛН）的石蜡乳液或者明胶供潤滑玻璃纖維。

潤滑剂不应含有毒性物質和易燃物質，以及使玻璃塑料的性能变坏。

由单纖維組成的玻璃束，上了潤滑剂之后纏在紗筒上，然后进入燃綫机再其次在机床上紡織。

在紗筒上纏繞的紗束（同向的纖維）也用于制造玻璃塑料。

不加燃合而集成一束的为紡条（逆燃的过程），或者編綫，也就是由大量（~60）

单纤维併合为連續繞紡紗胚，原成为繞紡紗胚为每株有 100—200 单纤维。根据用途不同，紡条由含各种潤滑剂的，直径 10—14 微米的纤维制成不同的公制号（从 0.2—2 米/克）。

絲，制別是紡条，在紡条內纤维只稍經燃合便独立地在玻璃塑料的生产中用作填料，供制取同向材料 АГ—1С，作为压制料，以及供用卷繞和予型的方法制造制品。在后一种場合下采用切碎的玻璃束和紡条。玻璃塑料强度随切碎的纤维的长度而变，纤维的长度小于 15 毫米时开始明显地降低；当纤维的长度为 15—70 毫米时，材料的强度已經不随纤维的强度变化（图 4）。

近来，新的填料——細紡条，或者由紡条在紡織机上加工成薄的或厚的及重的編織布形式的簾布开始有所广泛利用。所有編織的布是由直径 10—11 微米的纤维紡織的。

紡織在撚紗，紡綫和进而織布的紡織加工过程中，单玻璃纤维的强度利用系数逐渐地降低。

此强度紡織加工工序的减小是由于玻璃絲构成綫和綫在布中的工作的不均性，以及玻璃纤维填料本身在工作过程中的条件改变。此外，玻璃纤维的强度减小与纤维在其紡綫和由綫織布的加工当中部分地出現表面缺陷和机械破坏有关。

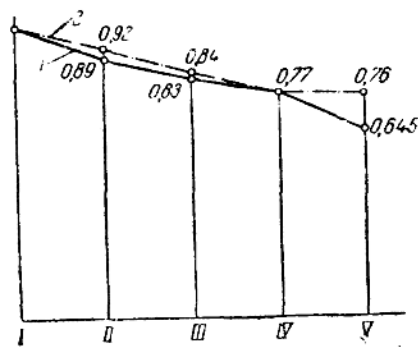


图 5. 玻璃纤维的强度利用系数按紡織加工工序的改变：

1—經綫；2—緯綫。

I—不經燃合的单纤维的总强度；
II—紗筒上的紗束（不經燃合的）；
III—併合的捻綫；IV—两股的捻綫；
V—Э牌布。

在图 5 上表明¹⁰，玻璃纤维的强度利用系数在制造厚 0.04 毫米的 Э 牌薄玻璃布时按紡織加工工序的变化。随布的厚度及其构造的改变，纤维强度的利用系数可在很大范围内变动。玻璃布的构造取决于纤维的厚度，单纤维在紗束和綫內的多寡、紗束在綫內的織法及其扭轉度和綫在布內的編織特点。通常供生产玻璃布所采用纤维細度及其在紗束內的数量变化范围是不很大的，这决定于生产玻璃纤维的裝置的结构特性。

曾指出过，紗束在綫內的編織方法对玻璃塑料的强度无明显地影响。而織布的綫的扭轉度，則对玻璃塑料大有影响。如，由 16 股，扭轉度为 50 匝/米的綫織成的布所制造的玻璃塑料的拉伸强度为由具有綫的扭轉度是 250

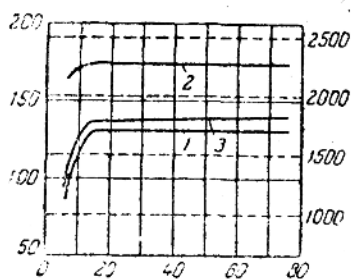


图 4. 玻璃塑料的强度与玻璃纤维填料的纤维长度的相关曲线：
1—拉伸强度；2—靜弯强度；
3—冲击强度。

上述的玻璃布板是以BPS—1*树脂在25公斤/厘米²的单位压力下制成的。

随线的扭转度的减小玻璃布板的性能改良这是胶粘剂对线更完满地浸渍所致。显然，线的扭转度的减小对玻璃布板的性能有有利影响，它将是随压制压力的降低而增加。因此，由具有疏松结构的经线和纬线所织的布，以及由纺条编的布在近来开始取得更多的推广。

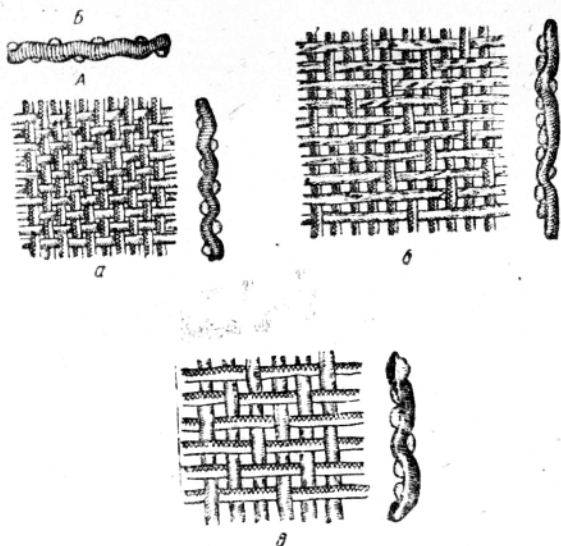


图 6. (a)、平纹玻璃布, (b)、斜纹玻璃布, (B)、斜纹玻璃布。

A—在经线方向切开; B—在纬线方向切开。

纬线的纤维是稍捻的, 不弯曲的。由于这一点, 以其为底料的玻璃布板具有大的弹性模数和高的机械强度。由单方向的, 经线具有高强度和松的纬线的玻璃布(帘布型)制的玻璃布板, 在单方向上具有高机械强度并有明显的各向异性性能。

为了制造在无綫电工程中应用的玻璃布板和玻璃布板制品, 利用稀的平纹玻璃布和假纱罗型玻璃布²⁰。对于用深拉法制造制品应用线织布²¹。

玻璃布在拉伸和弯曲时应力的分布和大小与布的品种及经线和纬线的比例有关。单纤维的柔性和剪切值相对地互相取决于布的编织形式, 布沿经线和纬线的密度, 线的扭转和布的厚度。平纹布(在其他相等的条件下)具有不大的剪切值。斜纹布具有最高的柔性和松度; 这可保证它们完美地铺在复杂的模型内和用胶粘剂良好的浸渍性能。因此, 布的质量跟其编织的性质有关, 对玻璃布板的物理——机械性能有决定性的影响(图7)。

玻璃布的脆性大, 故用其作结构材料时, 纬线一般比经线纺的细些。经线弯曲小使其玻璃布板制品的拉伸和压缩强度提高。斜纹玻璃布为底料的玻璃布板具有理想的物理——机械性能(见图7)。

* 用聚乙烯缩丁醛改性的苯酚——甲醛树脂。

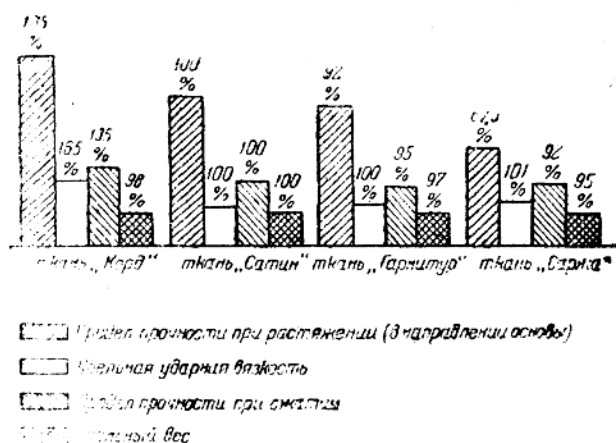


图 7. 以各种玻璃布为底料的玻璃布板的机械性能

的图表 (取緞織玻璃布制的玻璃布板的机械特性数据为100%)。

在第四章內指出, 以緞織布和各种胶粘剂为底料的材料比平織布制的玻璃布板具有更高的拉伸、靜弯和压缩强度指标。所以, 在結構材料的生产中大都利用緞織玻璃布。

随玻璃布厚度增加 (編織形式相同), 拉伸、靜弯和压缩强度减小, 而冲击强度提高。在电絕緣玻璃布板的生产中, 用有良好地浸漬胶粘树脂能力的薄玻璃布和布可得到更高的結果。这时, 玻璃布板具有更高的体积和表面电阻系数、击穿电压, 而尤其重要的是, 这些性能在高湿度的作用下很稳定。

因此, 通过应用各种型号的布可改变玻璃布板的性能, 同时所制材料具有各种物理——机械、电絕緣和工艺性能。

苏联生产玻璃布板所用的各系列玻璃布的性能介紹于表3內。

表 3 玻璃布的特性数据 (潤滑剂的含量是2.5%)

牌 号*	厚度毫米	1米 ² 布 重克	密 度**		拉伸力(25×100毫米的条料等) 公斤		ГОСТы
			經 綫	緯 綫	經 綫	緯 綫	
Э	0.06	68±7	20±1	20±1	25	20	ГОСТ 8481—57
Э	0.08	100±15	20±1	22±2	30	25	"
Э	0.1	105±15	20±1	22±2	30	30	"
Т	0.22	285±15	16±1	10±1	170	105	"
АСТБ-С ₁	0.25	~310	38±2	18±1	220	100	ВТУМ 814—59
АСТБ-С ₂	0.35	~400	22±1	13±1	250	150	"

* Э和Т牌玻璃布是平織的, АСТБ-С₁和 АСТБ-С₂——緞織的。

** 1厘米上的綫数。

由切碎的紡条或者由切段纖維制造的玻璃垫或棉卷是最便宜的填料, 便于加工。玻

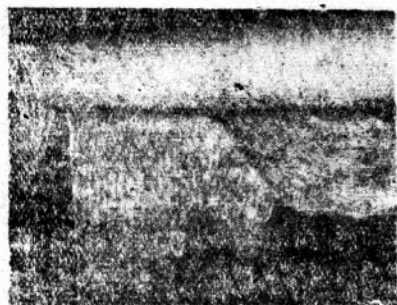


图 8. 用胶粘剂固结纤维的玻璃垫
(硬棉卷)。

璃垫可制成各种厚度，其重量在 100—2500 克/米²范围内变动。通过少量胶粘剂，使垫内玻璃纤维粘紧（《化学》方法结合）或者把单纤维彼此编织并将它们缝好（《机械》方法结合）。

在制造《化学》结合的垫时，将玻璃线条或线置在传送带上，切成一定尺寸的料段（50—100毫米），在进入传送带前喷胶粘剂。纤维在接触处互相胶合形成垫。制成的垫受热处理使溶剂除去或者使胶粘剂硬化。利用聚醋酸乙烯酯、聚苯乙烯、聚酯树脂的溶液或者乳液作为

胶粘剂。这些物质应与润滑剂（如果在线条或线上有润滑剂）和生产玻璃塑料所用的胶粘剂可良好地混合。不用玻璃垫生产玻璃塑料，例如，而是应用苯酚、甲醛树脂或者硅有机树脂作为胶粘剂制造热绝缘。这些热绝缘具有较高的刚性，胶粘纤维用的树脂常常会抑制生产玻璃塑料中聚酯树脂的硬化过程。

当上胶量为5%时，垫具有要求的机械强度。《化学》结合的垫柔性有限，应用它们制造复杂的制品有困难。

全苏玻璃纤维科学研究所制的《化学》结合的垫（硬棉卷）的特性数据如下：

表 4 全苏玻璃纤维科学研究所创制的绳状布的特性数据

线条的特性数据				布宽度， 厘米	布厚度， 厘米	布的一米 ² 重， 克	密 度*		拉断力(25×100 毫米料条) 公斤		润滑剂 含 量 %
经 线	纬 线	构造数	公制数				经线	纬线	经 线	纬线	
6	4	6	4	95	0.32	260.1	6	4	179.0	120.6	2.3
10	2.4	10	2.4	114	0.45	374.0	3	4.5	113	83.6	2.1
12	2.4	10	2.4	—	—	400.0	4	4	150—170	—	2.2
10	2.4	16	1.5	104.5	0.49	429.5	3	5	179.4	294.4	1.5
10	2.4	24	1.0	104	0.54	584.5	3	5	160	318	1.5
24	1.0	2.4	1.0	76.5	0.62	617.6	3	4	407.2	170.0	2.2
40	0.6	40	0.6	107	0.83	683.2	2	3	323.6	324	1.7
24	1.0	24	1.0	103.5	1.17	727.6	2	5	289.6	512.0	2.1
10	2.4	40	0.6	104.5	0.8	762.3	3	3	180.8	338.0	1.7
60	0.4	60	0.4	69.5	1.31	1112.3	2	3	428	544	1.3
60	0.4	60	0.4	93.5	1.1	1276.0	2	4	485.5	596.3	2.2
60	0.4	32	0.8	95	1.25	1399.6	4	3	>1000	277.0	2.0

* 1 厘米上的线数

厚度, 毫米	0.5—2
垫的 1 米 ² 重量, 克	120—1000
容量, 公斤/米 ³	400—1100

通过吸出在水介质内分散的纤维的方式可把《化学》结合的垫(图8)制成打孔的布或垫。也可将聚合材料在水介质内乳化, 使垫坚固。用吹风法(见第 頁)制的纤维就是用这种方式进行加工的。这种方法用来制造由瓷土、高岭土、石英和其他无机纤维为基础的纤维垫。

含胶粘物质(聚醋酸乙烯酯)3—5% 的纤维平板的容重(公斤/米³)介绍如下:

瓷土纤维	60
高岭土纤维	160
石英纤维	100

用吹风法制的玻璃纤维的卷材(普通的垫)是有价值的改性的《化学》结合的垫。它是直径16—20微米的玻璃纤维在拉伸过程切段的《化学》结合的均匀层。玻璃纤维用連續的无然玻璃线在纵向上进行加强。这个材料的特性数据介绍如下:

厚度, 毫米	0.3—1.5
宽度, 毫米	到1000
垫的 1 米 ² 重(与其厚度有关)	克50—150
容重, 公斤/米 ³	100—150
纵向拉断强度(加强线间的距离 12毫米时), 克/毫米 ²	1000—1200

《机械》结合的垫(软棉卷)在专用机器上进行缝合制得, 它们是通过縫綫固定在底材上的无序分布的紗束或紡条的均匀层。利用玻璃垫、薄的硬棉卷和棉紗等作为衬底。

全苏玻璃纤维科学研究所生产的《机械》结合的玻璃纤维垫具有下列特性数据:

厚度, 毫米	0.9—3
垫 1 米 ² 重, 克	600—1500
容量, 公斤/米 ³	400—800

縫合的垫有时不含潤滑剂。这种垫具有比较高的强度, 柔性并可用于制造复杂的制品。

除上述玻璃垫的类型外, 在玻璃塑料的生产中还利用某些别种卷材, 例如: 长方形的垫——連續玻璃絲制的棉卷。这种垫是交叉的直径 14—25 微米的連續的单一的层, 层的内部用胶粘剂固定。长方形的垫的特性指标如下:

厚度, 毫米	0.3—1.0
宽度, 毫米	到1000
垫的 1 米 ² 重, 克	40—120
容重, 公斤/米 ³	120—150
拉断强度, 克/厘米 ²	1000—1200

以垫为底料制成的玻璃塑料及其制品的特点是異向同性*。在一系列情況下，为了改善垫制品的外觀，通常垫在其塑型时衬上厚度不大，由細而柔性的切段纖維組成的特殊衬面材料。

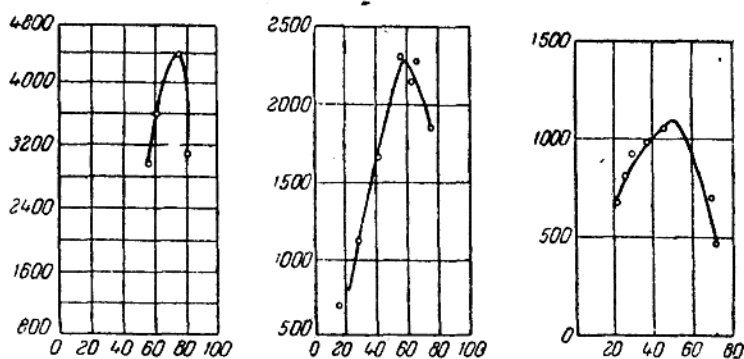


图 9. 玻璃塑料拉伸强度与玻璃纖維填料含量的相关曲线
а—連續纖維織的布；б—垫；в—切段纖維織的布。

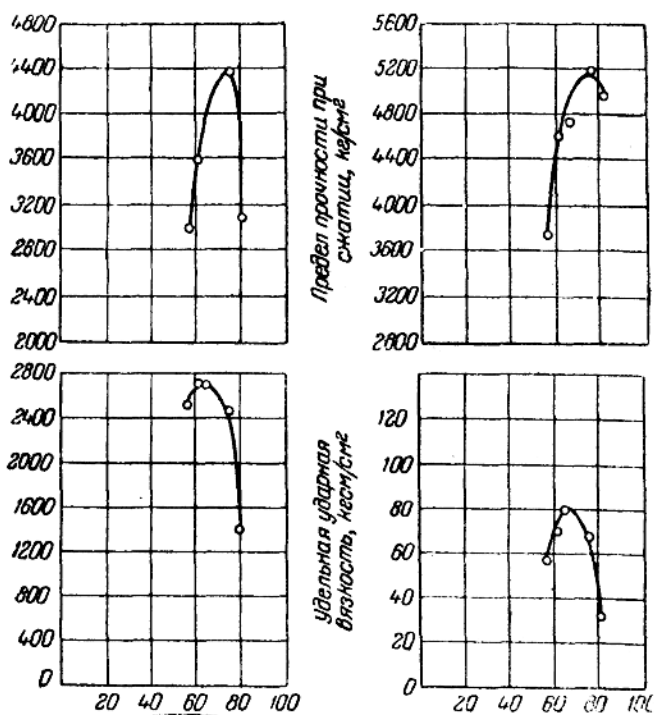


图 10. 由連續纖維織的布作底料的玻璃塑料的某些强度的特性数据与玻璃纖維填料含量的相关曲线。

玻璃塑料的物理机械性能不单是取决于填料的类型。鲍克²³詳細地研究了由連續纖維織的各种玻璃布、切段的布和垫为底料的聚酯玻璃塑料指出，这些性能因填料玻璃纖維的含量而不同。在玻璃塑料的强度（拉伸、压缩和弯曲）和冲击强度与各种玻璃纖維填料含量的相关曲线上（图 9 和 10）看到清楚示出的最大值。

饶有兴趣地看到，曲线的性质不随布的重量进行改变。随布的重量增加曲线不规则地下降。

玻璃塑料的强度的最大值随变形特性和填料的类型有所变化。如，拉伸强度对于連續纖維織的布在玻璃纖維填料含量在 70% 时，对

* 有一定的各向異性的，由卷材（普通的垫）为底料所制的制品除外。

于切段的布——在 50% 时，而对于垫在 55% 时具有最大值。玻璃纖維填料的含量是 65—70% 的布底玻璃塑料有最大的冲击强度值。

如下面将指出的，玻璃纖維填料的适宜含量值也与所用胶粘剂有关。

3. 玻璃纖維填料的表面予处理

玻璃布、綫和在某些情况下的玻璃垫都含有大量潤滑剂。潤滑剂的存在常常减小胶粘剂的湿润能力而使其对玻璃纖維的附着力降低，因此所制玻璃塑料的性能变坏。所以玻璃纖維填料在使用前必需除去潤滑剂。

但是，必需注意到，潤滑剂的完全除去并不是始終导致浸漬改善。在某些情况下，在綫內大多数纖維沒有把胶粘剂渗透到它的所有深度上，因此增加了布的收湿性，并且由于纖維間空气的电离使材料的电气强度降低。为了除去潤滑剂和它的可分成分，将玻璃布进行洗滌和作热处理。采用各种溶剂或者特殊的溶液作洗滌用。例如，石蜡潤滑剂可用汽油、彼得洛夫接触水溶液、油酸水溶液（2%）和三乙醇胺（1%）水溶液来洗滌。某些潤滑剂的亲水成分可在玻璃布浸入脲素的水溶液中之时脫去。洗滌可使潤滑剂含量减少到 1—2%。

将布在 200—300°C 进行处理，潤滑剂的含量可减少到 0.2—0.5%。但是这样处理时除脫去潤滑剂外，可产生糊精焦化。例如，美国所采用的，由焦化淀粉、明胶和乳化剂組成的潤化剂中，热处理同时某些成分部分分解，而糊精产生焦化。这时在纖維上生成亲有机物质的薄膜。这种处理用于制造苯酚——甲醛树脂、三聚氰胺和其他胶粘剂的玻璃塑料。玻璃填料在 400—450°C 下受长期热处理时，潤滑剂实际上被完全除去。

全苏玻璃纖維科学研究院在利用超声波用水洗滌布除去各种潤滑剂方面作了研究。这种洗滌方法对于工业实际适用²⁴。

玻璃纖維上的潤滑剂除去后出現吸潮层，这一吸潮层甚至在真空在 400—500°C 下也是难以除去的。吸附以及凝聚的湿分使玻璃纖維的强度降低，大多数胶粘剂对玻璃纖維的附着力变坏。胶粘剂对纖維的附着力不良也是玻璃塑料在高湿条件下机械强度低，收湿性高和物理——机械及电絕緣性能不稳定的原因。

为了改良胶粘剂（例如，聚酯树脂）对玻璃纖維表面的附着力，在纖維表面上试图建立一由烯烴基硅酸盐（烯丙基、甲基烯丙基、 β -苯基烯丙基和 β -氯烯丙基硅酸盐）、由不飽含氮化合物（聚丙烯酰胺、聚乙烯吡啶、聚乙烯咪唑等）、铬、鈷、銅和鉛的二氯醋酸、氰基醋酸、1-氰基丙酸的絡盐和許多其他的酸，以及氯和含有 3—7 碳原子的 α 、 β -不飽含碳酸的絡合物造成的中間层。

根据文献資料，在美国广泛应用沃兰（甲基丙烯酸与盐酸的混合氯盐与羟基氯化铬的絡合物）。

沃兰与玻璃纖維表面的作用大致如下²⁶：