

国外玻璃钢资料

国家建委建筑材料科学研究院
技术情报研究所

一九七七年五月



目 录

概 述.....	1
一、玻璃钢用的玻璃纤维的发展概况.....	2
二、不饱和聚酯树脂发展近况.....	12
三、玻璃钢工艺技术的发展趋向.....	17
四、用注射法成型玻璃钢的现状.....	22
五、玻璃钢贮罐的计算.....	26
六、丙烯玻璃钢波形瓦.....	33
附 表.....	38

概 述

玻璃钢从1932年在美国最早出现时起，到现在已有四十五年的历史。在这四十多年的时间里，玻璃钢从原材料、成型工艺、制品种类到性能检验都有较大发展。近二十年，发展尤为迅速。五十年代初，西德、法国、日本、意大利等国刚有玻璃钢，到了六十年代初期，美、英、西德、日、法、意等国的玻璃钢总产量已达到二十多万吨，到1974年，则超过了一百万吨。其所以发展快，主要是由于玻璃钢具有轻质高强，耐腐蚀，传热慢，电绝缘性能好，透过电磁波，隔音、减震和耐瞬时高温烧蚀等等一系列优点；同时，玻璃钢的原材料来源丰富，玻璃纤维和树脂的价格低，可与金属及其他材料相比，玻璃钢成型性好，产品设计、成型加工均比较方便。因此，更促进了玻璃钢的发展。特别是近十几年来，玻璃钢的成型工艺技术和设备大大改进和发展，从大量的简单手工操作和半手工、半机械操作逐步发展到全机械、全自动成型设备；从单个产品成型发展到多个和连续成型；从几厘米大小的小型制品发展到体积数百、数千立方米的大型贮罐；从形状简单的部件发展到各种形状的产品；从军用到民用，从尖端到一般，从陆上到地下，从空中到海洋的各个领域，应用十分广阔。玻璃钢产品的品种达数万种。

近几年来，在成型方法上，在六十年代

的各种成型工艺的基础上，改进和发展了喷射成型，注射模塑，连续压制板材和模压制品，连续成型波瓦及夹芯结构，连续缠绕管材，以及挤拉成型和离心成型（包括内侧缠绕）等技术。同时，热塑性玻璃钢大量生产，扩大了玻璃钢的应用范围。因此，可以预计，今后玻璃钢还将有更大的发展。

玻璃钢产量：美国年产量在60万吨左右（包拉热固性和热塑性玻璃钢），最高年产量1973年为65万9千吨。日本年产量达到20万吨。日本1952年开始生产玻璃钢，现有3000个玻璃钢生产企业、5万多专业人员。日本的聚酯树脂产量1973年为18万5千吨，其中近70%的聚酯树脂用来生产玻璃钢。此外，还发展了很多适合于热塑性玻璃钢的新品种树脂，如缩醛树脂，聚碳酸酯，聚丙烯，聚乙二醇对酞酸酯，聚苯并噻唑，改性聚苯醚，聚苯硫醚，尼龙等等。在增强材料方面，大量发展了短切纤维、毡片和粗纱以及高强、高弹性玻璃纤维和抗碱玻璃纤维，此外，碳纤维和尼龙纤维也发展很快。

本集试以日本为主，介绍日本、西德、法国等国的玻璃钢在成型工艺技术、原材料、产品设计和性能检验等方面的一些发展动向。近几年来，几个主要国家玻璃钢的产量及应用情况，作为附表列于本集的最后，供参考。

玻璃钢用玻璃纤维发展概况

(一) 玻璃纤维工业的发展

日本是从1952年开始制造玻璃钢，从1957年开始从其他国家引进技术，进行工业生产。

玻璃纤维从1961年到1975年的销售量如表1。玻璃纤维在初期主要用做电绝缘材料，后来逐渐扩大到用做玻璃钢。从表1可

以看出，玻璃钢用的玻璃纤维比例，从1965年的28.6%上升到1975年的76.5%。长纤维大部分用做玻璃钢的增强材料。从1961年到1973年，每年平均增长约30%。1974、1975年大减产。

玻璃钢增强用的玻璃纤维按制品来分，

玻璃纤维制品实际销售量

表 1

年 度	长 纤 维		
	合 计 (吨)	玻璃钢用(吨)	玻璃钢用的比例(%)
1961	6,153	1,063	17.3
1962	5,641	1,098	19.5
1963	7,032	1,791	25.5
1964	11,021	2,766	25.1
1965	11,921	3,408	28.6
1966	14,880	5,726	38.5
1967	20,915	9,763	46.6
1968	27,681	13,588	49.1
1969	38,097	22,480	58.8
1970	42,327	28,147	66.8
1971	48,262	34,172	70.9
1972	62,973	44,952	71.2
1973	78,617	57,782	73.5
1974	50,920	38,963	76.5
1975	47,635	36,822	76.5

如表2。从最近十年的各种制品的增长来看，无捻粗纱增长9.1倍，短切纤维20.9倍，短切纤维毡片14.7倍，玻璃布6.3倍。长纤维增长10.8倍。增长最多的是短切纤维，这主要由于块状模塑料和热塑性玻璃钢以及近来电气方面和汽车方面用量增长较多的缘

故。短切纤维毡片主要用于手糊成型玻璃钢，如渔船、防腐蚀的大型结构等。随着玻璃钢成型机械化，玻璃无捻粗纱用于片状模塑料成型、缠绕成型、挤拉成型、连续成型、喷射自动成型，但是，主要成型的产品为浴盆、净化槽、波形瓦、管道。

玻璃钢用玻璃纤维制品销售量

表 2

年 度	粗 纱 (吨)	短切纤维(吨)	短切纤维毡片(吨)	玻 璃 布 (吨)
1961	233	43	613	158
1962	353	91	371	227
1963	825	151	485	288
1964	1,309	177	804	438
1965	1,456	185	1,080	585
1966	2,487	273	2,016	906
1967	3,821	376	4,155	1,322
1968	4,917	540	6,165	1,825
1969	8,154	892	10,565	2,629
1970	9,488	1,230	13,954	3,107
1971	11,505	1,790	15,957	4,342
1972	16,605	3,313	19,047	5,298
1973	21,439	4,978	23,768	6,514
1974	15,222	4,014	16,241	3,345
1975	13,283	3,862	15,903	3,667

(二) 玻 璃 纤 维 的 技 术 发 展

1) 玻璃成分

含碱玻璃，S为高抗拉玻璃，G—20为抗碱玻璃。

用于玻璃钢的玻璃纤维的成分如表 3。 玻璃纤维的单丝直径非常细，表面积大，所以玻璃成分中如有碱金属，则玻璃表

玻 璃 成 分

表 3

玻璃 种类	玻 璃 成 分							玻 璃 特 性			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Na ₂ O K ₂ O	比重	软化点 (℃)	折 射 率	耐 酸 性(%)
E	53.5	16.3	—	17.3	4.4	8.0	0.5	2.55	840	1.548	39.0
C	69.0	2.4	—	6.9	2.8	4.3	14.6	2.50	710	1.523	0.43
S	64.3	25.0	—	—	10.3	—	0.3	2.49	—	—	—
G-20	71.0	1.0	16.0	—	—	—	11.0	—	—	—	—

注：G-20 为抗碱玻璃的一例。

面和大气中的水分起作用，易溶出风化。因此要求耐老化的玻璃钢，主要用E玻璃的纤维。日本工业标准中规定E玻璃的碱金属氧化物含量在0.8%以下。C玻璃的碱金属氧化物含量为10%左右，软化点也比E玻璃的软化点低，玻璃容易熔化。C玻璃和E玻璃的折射率不同，如做玻璃钢层合板，玻璃纤

维的折射率需和树脂的折射率差不多。成型波形瓦，如用聚酯树脂则用E玻璃纤维，如用丙烯树脂则用C玻璃纤维。

S玻璃是美国为了制造高强度玻璃钢而发展的，比E玻璃抗拉强度高，弹性率也高。为了参考起见，将碳纤维和聚酰胺纤维和玻璃纤维的性能和价格比较如表4。

高强度纤维的性能和价格

表 4

纤维的种类	比 重	抗拉强度 (公斤/毫米 ²)	抗拉弹性率 (公斤/毫米 ²)	断裂延伸率 (%)	价 格 (日元/公斤)
F 玻 璃	2.54	210~350	7,000	3	270~300
S 玻 璃	2.49	455	8,800	—	3,700
碳 纤 维	1.75	250	23,200	1	20,000
聚酰胺纤维	1.44	290	13,400	2.8	3,700~5,700

表内所列的几种纤维都具有高强度高弹性。其他三种都比E玻璃纤维价格贵。只是在飞机、体育用品以及高速舰艇才用这些纤维，单独用或和E玻璃纤维一起用。

抗碱纤维是英国发展的，商品名为“赛姆菲尔”，近年作为水泥的增强材料引起注意，今后在建材方面大有发展前途。作为参考，几种玻璃纤维的抗碱性能列表5。

玻璃纤维的抗碱性能

(在100℃的碱溶液中直径的减少%)

表 5

种 类	1 N NaOH 1.5小时(%)	饱和Ca(OH) ₂ 4小时(%)
E 玻 璃	59	9
A 玻 璃	15	10
G-20 玻 璃	5	<1

2) 省力化

(1) 池窑拉丝

最明显的是池窑拉丝，过去长玻璃纤维一直是用坩埚拉丝生产的。进入七十年代，采用池窑拉丝，玻璃原丝成本比坩埚法原丝

成本、燃料、电力消耗大大降低。池窑拉丝一公斤耗油0.6升、耗电0.6瓩小时。现在玻璃纤维的生产尽量采用池窑拉丝，但长纤维品种很多，坩埚法也还继续采用。目前日本正在进行玻璃钢材料标准化和设计资料的整理，企图尽量使玻璃钢用的玻璃纤维实行标

准化, 简化品种, 以便大量生产。

(2) 直接法无捻粗纱

在拉丝过程中直接卷绕粗纱, 将过去的卷绕工序省掉。这项新技术是在三、四年前发展的, 其特点是, 能选择适合于玻璃钢的浸润剂。浸润剂的附着量比一般无捻粗纱用量少, 因此, 树脂浸渍较好, 在成型加工时很少起毛, 用于缠绕法成型最为适宜。还可用作粗格子布以及挤拉成型。如表 6 所示, 玻璃纤维单丝直径19微米, 即使集束根数2000

根而合股纱的支数比2310特克斯(克/千米)还细, 将来有望出现数千根丝集束的直接法无捻粗纱。

(3) 直接短切法

直接法短切纤维和沿用的短切纤维不同, 在拉丝过程中将纤维直接切断, 在这种情况下, 浸润剂有一定限制。直接法短切纤维主要用于纸和石膏的增强材料。

(4) 织布的省力化

玻璃布一般是将纱加捻后, 用织布机织

纱 的 支 数 表 (码/磅)

表 6

符号	单丝直径 (微米)	集 束 根 数							
		100根	200根	400根	600根	800根	1600根	2000根	4000根
D	5.3	900 (5.6)	450 (11.2)	=	=	=	=	=	=
DE	6.4		300 (16.7)	150 (33.7)	=	=	=	=	=
E	7.4		225 (22.5)	113 (45.0)	=	=	=	=	=
G	9.5		150 (33.7)	75 (67.5)	=	37 (135.0)	=	=	=
H	10.5		110 (44.4)	55 (88.8)	37 (113.2)	28 (177.7)	=	=	=
K	13.5			34 (144.4)	23 (216.5)	17 (288.8)	9 (577.5)	=	=
M	15.5			26 (192.5)	=	13 (385.0)	6 (770.0)	5 (962.5)	2.6 (1925)
P	19.0				=	9 (577.5)	4 (1155.0)	3.6 (1444)	1.8 (2887.5)

注: 括号内为日本工业标准特克斯(克/千米)。

成的。如用作玻璃钢, 还需要进行热处理和表面化学处理。织布的省力化, 最近有以下方面的进展:

1. 用原丝织布也就是加捻工序的省力化, 在原丝的状态下织布称之为原丝织布。已实用于制造钓鱼竿。用原丝直接织成的布, 在织机上施以胶料以防止纤维受损伤。胶料选择热处理性较好的。

无纺布是织造工序的省力化。此种无纺布是单向织物, 一方向的强度特别好, 没有经线和纬线的交叉点, 所以用它来做玻璃钢的增强材料是非常有希望的。适于作体育用品、汽车部件、船艇等。用它制造的SMC, 可与美国制造的XMC那样的高强度玻璃钢相比拟。XMC的特性如表 7。

不用热处理的玻璃布。和粗格布一样,

对原丝的浸润剂进行改性，织成布以后的热处理和表面化学处理都可以省掉。用了此种

浸润剂，在加捻工序和织布工序中原丝不会受到损伤。

XMC 的特性

表 7

	XMC-1	XMC-2
比 重	1.90	1.90
弹性模数 (公斤/毫米 ²)	3,500	4,200
抗拉强度 (公斤/毫米 ²)	56	63
抗弯强度 (公斤/毫米 ²)	105	109
剪切强度 (公斤/毫米 ²)	5.95	6.30
冲击强度 (公斤·厘米/厘米 ²)		
V 型缺口冲击试验机	348	348
摆锤式冲击试验机	220	220

注：XMC-1 为缠绕成型用无捻粗纱；

XMC-2 为单丝。

3) 提高产量的一些措施

(1) 漏板向多排多孔发展

在1955年时，漏板孔数为100孔及200孔，以后增加到400孔、800孔，最近发展到1600及2000孔。有些国家甚至发展到3000~4000孔。

漏板是用白金等贵金属制作的，随着加工技术的进步和拉丝工艺的不断改进，使多排多孔的漏板成为可能。例如，10微米400根和13微米800根，产量相差为1.5倍。集束根数和玻璃钢的成型方法以及成型品的性能都有关系，所以，应该针对不同的成型方法使用各种不同的集束根数。

(2) 单丝直径的增大

1955年时，玻璃钢用的玻璃纤维的单丝直径一般为9~10微米。近年来发展到以13微米为主，并且进一步发展到15~18微米。例如，10微米400根和18微米1600根，产量相差2.5倍。但是，如图1所示单丝直径加大，则纤维的强度下降，浸润剂也容易受到影

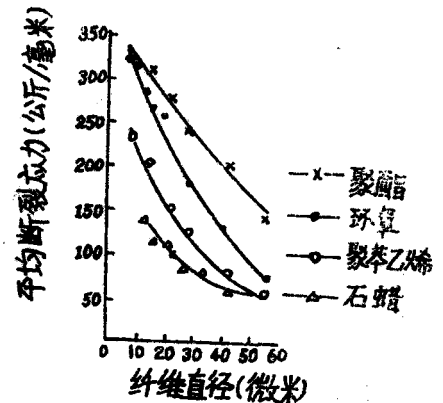


图 1 玻璃纤维单丝直径和平均断裂应力

响，所以，应该根据不同用途加以选择。

(3) 无捻粗纱支数的增大

一股无捻粗纱支数的标准为2310特克斯(克/千米)，但由于成型方法的发展，近年来，片状模塑料、挤拉成型、喷射成型可使用支数加大2~3倍的无捻粗纱。

如上所述，为了提高产量，可采取增加集束根数，加大纤维单丝直径，加大纱的支

数，这些都和成型方法以及成型品的性能有密切关系的，应该充分考虑效果，进行选择。

现在玻璃钢用的玻璃纤维的单丝直径和集束根数列于表 8。

玻璃纤维的单丝直径、集束根数

表 8

成型方法	单丝直径(微米)	集束根数	制品形态
手糊	10	70~100	短切纤维毡片
	13~15	400~2,000	粗格子布
喷射	10	100~200	无捻粗纱
预成型	10	100~200	无捻粗纱
S M C	10~13	200~400	无捻粗纱
B M C	10~13	400~800	短切纤维
缠绕	10~18	100~2,000	无捻粗纱
连续成型(波形瓦)	10	100	无捻粗纱
挤拉成型(棒)	10~13	400~800	无捻粗纱

4) 质量的改进

玻璃钢用的玻璃纤维的质量改进过程主要也是浸润剂的研究改进过程，也就是能决定玻璃纤维特性的因素中变化范围最宽而效果最大的因素就是浸润剂。采用浸润剂的目有二：其一是使基体各层间的粘结牢固，其二是对基体润湿性和玻璃纤维的操作性能好，希望集束性和浸润性调节适当。关于基体各层间的粘结，在很大程度上有赖于表面处理剂的改进。集束性和浸润性调节适当有赖于粘结剂的改进和配方的改进。关于表面处理剂，日本从1955年进口美国硅烷、沃兰等，当时用沃兰较多。以后由于硅烷的技术改进，出现了聚酯用的乙烯硅烷和酚醛用的氨基硅烷，以后又出现了丙烯酸硅烷、环氧硅烷、硫醇硅烷等商品。表面处理剂的种类和相适应的基体如表 9。关于粘结剂，当初曾以醋酸乙烯为主体，以后随着玻璃钢的用途不断扩大，成型方法的变化，要求改进它和基体的粘结性，并且具有好的集束性和浸

润性，因此又出现了丙烯系、聚酯系、环氧系的粘结剂。此外，作为浸润剂来说，除上述外，还有作为润滑剂、静电防止剂等等的辅助剂和将以上所述的混在一起而成为粘结剂的配方。随着玻璃钢成型方法的不断发展和制品种类的不断增加，粘结剂配方日益复杂。因此，浸润剂的研究改进是对在树脂中的玻璃纤维能否发挥出最好增强效果的关键，它对玻璃纤维性能的影响非常大。所以，浸润剂的改进研究是长期任务。以下按照玻璃纤维制品的不同品种，介绍一下最近的改进。

(1) 无捻粗纱

喷射成型用。主要采用硬型和软型两种。近年来，为了成型品表面装饰美观、角落的部位容易成型、毛边少、强度高，用细支数的粗纱，也有用高填料的。喷射成型用粗纱的种类和特性如表10。

SMC用。SMC用玻璃纤维，过去一向是用短切纤维毡片的，近年来由于 SMC 机械的改进，可以直接用粗纱制造。表 11 为 SMC 用无捻粗纱的种类和特性。

表面处理剂的种类和相适应的基体

表 9

分类	商品例	化 学 组 分	适 应 的 基 体		
乙烯 硅烷	A-150 KA1003	乙烯基三氯硅烷	聚 酯	PE·PP	EPR·EPDM
	A-172 KBC1003	乙烯基三甲氧乙氧基硅烷	DAP		
丙烯 硅烷	A-174 KBM503	γ -甲基 丙烯酸基 丙基三 甲氧基硅烷	聚 酯	PE·PP·PS PVC	
氨基 硅烷	A-1100	γ -氨基丙基三乙氧基硅烷	环 氧 酚 醛	PP·PC PVC 耐纶	氨基甲酸酯 EPR·EPDM
	A-1200 SH6020 KBM602	N-B-(氨基乙基)- γ -氨 基丙基三甲氧基硅烷			
环氧 硅烷	A-185 KBM303	B-(3,4环氧环己基)乙基 三甲氧基硅烷	环 氧 聚 酯 DAP·环氧	PE·PS PVC	
	A-187 KBM403 SH6040	γ -缩水甘油醚 丙基三甲氧基硅烷			
巯基 硅烷	A-189 KBM802	γ -巯基丙基三甲氧基硅烷	聚 酯	—	氨基甲酸酯 EPR·EPDM
脲基 硅烷	A-1160	γ -脲基丙基三乙氧基硅烷	环 氧 酚 醛	—	—

喷射成型用粗纱的种类和特性

表 10

		ER231-GR-15(S)	ER-231-GR-16S	ER231-GR-13S
特 性		硬 型 制 品	软 型 制 品	特殊细支数制品
成 型 性	分 散 性	5	4	3
	静 电	5	5	5
	切 断 性	4	5	4
	密 着 性	5	4	3
成 型 品特性	表面平滑性	4	4~5	5
用 途		浴 净 化 盆 槽 船 艇	浴 净 化 盆 槽	浴 洗 面 盆 台

注：表中数字表示，数字愈大则特性愈好。

SMC用无捻粗纱的种类和特性

表 11

粗 纱 品 名		ER-231	ER-231	ER-231	ER-231
特 性 和 作 业 性 能		SM-9	SM-10	SM-11	SM-12
粗 纱 特 性	纤维单丝直径(微米)	13	13	13	13
	集束根数	400	400	200	200
	硬堆度(毫米)	150	155	145	125
	积高度(毫米)	80	75	95	90
SMC 作业性	分散性	0	0	0	0
	静电	$\triangle \sim 0$	$\triangle \sim 0$	$\triangle$	$\triangle \sim 0$
	起润性	$\triangle \sim 0$	0	0	0
	浸润性	0	0	0	0
成型性	流动性	$\triangle$	0	$\triangle \sim 0$	$\triangle \sim 0$
	纤维模塑性	0	$\triangle \sim 0$	$\triangle$	0
	耐煮沸性(胀大)	0	$\triangle \sim 0$	$\triangle$	$\triangle \sim 0$
	抗拉强度(公斤/毫米 ²)	8.2	8.4	10.3	10.4
成型品 特 性	抗弯强度(公斤/毫米 ²)	20.0	20.7	22.2	21.7
	弯曲弹性模量(公斤/毫米 ²)	1,020	1,050	1,230	1,120
	抗冲击强度(公斤·厘米/厘米 ²)	76	82	94	90
	抗冲击强度(公斤·厘米/厘米 ²)	76	82	94	90
特 点		耐煮沸性好	SMC作业性好	机械性能好	SMC作业性好, 外观好
用 途		浴盆净化槽	浴 盆	汽 车	浴盆净化槽

注：表中0—好， $\triangle$ —较差。

树脂配料粘度和浸润性如图 2，
纤维长度和成型品强度如图 3，

纤维的流动特性除粗纱外，同 SMC 的
硬度也有关系。硬度愈大，则流动性愈好。
SMC 硬度和流动特性如表 12。粗纱硬度和

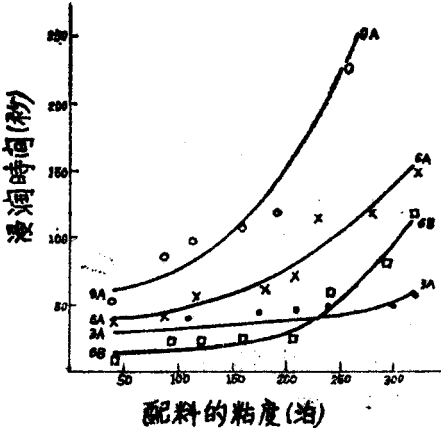


图 2 树脂配料粘度和浸润性

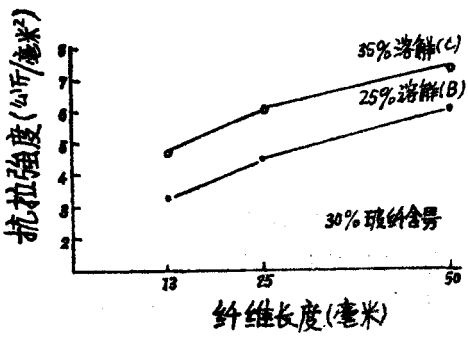


图 3 纤维长度和成型品的强度

SMC 硬 度 和 流 动 特 性
(熟成40℃, 72小时)

表 12

无捻粗纱(集束后)		沃 兰	沃 兰	硬硅烷 A	硬硅烷 B
纤维切割长度		1吋	2吋	1吋	1吋
折 曲 硬 度		11.0	12.5	12.0~12.5	12.0
压 入 硬 度		1.48	0.89	1.22	2.12
流 动 特 性	P ₁ (公斤/厘米 ²)	37	60	25	16
	P ₂ (公斤/厘米 ²)	135	184	94	70

SMC硬度如图4。用厚SMC成型制品的机械性能如表13。

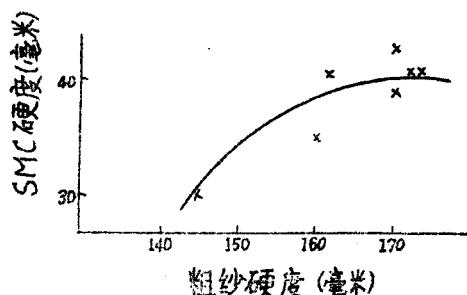


图 4 粗纱硬度和 SMC 硬度

SMC配比

低收缩树脂 100份
碳 酸 钙 150份
TBP 1.5份
增 稠 剂 3.0份
颜料(黑色) 相当于全重量的0.1%

树脂配料粘度 12.8~140泊

成型温度 150℃

缠绕成型用。最近像排水管等大口径管，用廉价的无捻粗纱，用15~18微米的1600~2000根集束的粗纱。粗纱为直接法粗纱。

用厚片状模塑料成型制品的机械性能

表 13

含 玻 璃 (%)	单 重 (公斤/米 ²)	抗 弯 强 度 (公斤/毫米 ²)	弯 曲 弹 性 模 数 (公斤/毫米 ²)	抗 拉 强 度 (公斤/毫米 ²)
20	3.4	20.0	1080	6.6
	5.9	17.1	1060	6.6
	8.1	14.8	990	4.8
27	3.4	20.0	1090	8.1
	5.9	20.1	1200	7.5
	8.1	15.8	1080	5.6
34	3.4	23.1	1220	10.8
	5.9	20.3	1240	8.8
	8.1	19.0	1170	9.3

(2)短切玻璃纤维毡片

毡片在玻璃钢中用得最多，单重从300克/米²到900克/米²。最近出现特殊毡片，如：

甲、耐腐蚀毡片

乙、堆积毡片

丙、树脂注射用毡片

(3)短切纤维

热固性树脂用。纤维的切割长度6毫米的最多。由于使用树脂和成型方法不同，纤

维硬度从非常硬的一直到软的。特别是喷射成型，由于螺旋对纤维磨损很厉害，因此成型的制品的强度降低，所以主要用在压力成型。

热塑性树脂用。热塑性玻璃钢在汽车、电

气、电子以及机械方面应用范围很广，日本1974年度在这些方面的使用约二万多吨。表14为热塑性玻璃钢用树脂的种类、用途和特性。表15为热塑性玻璃钢的成型方法和使用玻璃纤维的形态。

热塑性玻璃钢用树脂的种类用途及特性 表 14

树 脂 种 类	用 途	特 性
聚 苯 乙 烯(PS)	收音机、汽车部件、风扇	刚 性 好
A S 树 脂	面板、风扇、住房建筑	耐 冲 击
A B S 树 脂	风扇、房屋建筑	耐化学腐蚀
聚 乙 烯	冷却器壳、开关、容器	耐腐蚀、耐冲击
聚 丙 烯	房屋建筑、仪表操纵板	耐 腐 蚀
聚 氯 乙 烯	药品贮罐、防腐部件	耐腐蚀、耐冲击、刚性好
尼 龙	冷却塔风扇、齿轮、连接器	耐冲击、耐热
聚 碳 酸 酯	电动工具、照像机体、房屋建筑	耐 磨
缩 醛 树 脂	滤器、开关部件	耐热、刚性好
聚乙二醇对酞酸酯(PET)	继电器、恒温箱	刚性好、耐热
P B T 树 脂	开关、继电器、汽车部件	耐 热 水
聚 苯 醚	住房建筑、风扇	耐 热 水
聚 砒	电影放映机、车辆	耐热性好、耐腐蚀
聚 苯 硫 醚	喷枪喷嘴	

热塑性玻璃钢的成型方法和使用玻璃纤维的形态 表 15

喷 射 成 型	短切纤维	干 合 料 法		将树脂和短切纤维直接喂入喷射成型机成型	
		粒 料 法	混 料	树脂和短切纤维在挤压机混合成粒，用喷射机成型	
	无捻粗纱		溶 融 被 覆	粗纱用熔融树脂被覆后，粒化，用喷射成型机成型	
			高玻璃 含 量	粗纱用树脂溶液被覆，粒化成高玻璃含量的颗粒，将颗粒和树脂喂入喷射成型机成型	
模 成 回 成	压型 转型	短切纤维毡片	树脂薄片和短切纤维毡片相互积层加热加压成型		
		短切纤维	回转加热模型，使短切纤维和树脂融着到内壁成型		

(4)无捻粗纱布

无捻粗纱布是手糊法用的增强材料,大多用于船艇、贮罐等大型制品。无捻粗纱布是用无捻粗纱作经、纬纱织造而成的平纹织物,经纬密度大致相同。但也有经向织密大于纬向的所谓单向无捻粗纱布(HM型布),这种布用于成型滑雪板、管道等。

除一般用的平纹无捻粗纱布外,还有织物的手感比较硬、剪裁作业性特别好的Y型、耐腐蚀树脂用的。最近,发展了抗剪力特别好的M型无捻粗纱布用以制造大型渔船,其抗弯强度及抗剪强度都相当一般无捻粗纱布二倍。

摘译自日本《增强塑料》1976年第9期

不饱和聚酯树脂发展近况

一、引言

不饱和聚酯树脂(以下简称聚酯)由于其工艺、机械、电气、耐化学品腐蚀等优良性能,并能作种种改性,在工程塑料中占有一

定的位置。

绝大部分聚酯用于玻璃钢,预期今后也将以玻璃钢用聚酯为重点而发展。美国、日本聚酯需用量见表1、2。本文主要按树脂性能对聚酯发展近况作简单介绍。

美、日聚酯需用量(千吨)

表 1

用 途	1973年	1974年	1975年(推算)
玻 璃 钢 用	美 363	314	259
	日 133	94	83
非玻璃钢用	美 97	83	54
	日 55	41	37

美国耐腐蚀玻璃钢用聚酯需用量(千吨)

表 2

聚 酯	双酚系	氯 系	间苯二甲酸系	乙烯基酯
1971年	8.6	5.0	12.3	2.7
1974年	6.8	11.4	27.3	2.7

二、低收缩性聚酯

不饱和聚酯固化后,一般收缩7~8%左右。由于这种固化收缩,成品尺寸精度低,表面出现玻璃纤维。减少收缩的主要方法是加入聚乙烯、聚氯乙烯、DAP聚酯、聚苯乙

烯、聚甲基丙烯酸酯类等热塑性聚合物。此外还有给予树脂本身低收缩性的方法。兹分别叙述如下:

1. 利用饱和聚酯

(1)己二酸、一缩二乙二醇、邻苯二甲酸酐三成分体系。

(2)新戊基饱和聚酯。

(3)芳族羧酸和二元醇反应，在末端的残余羟基再用脂族羧酸酯化。

2.丙烯酸类树脂的改性

(1)在侧链具有能共聚的乙烯基。

(2)丙烯酸与PVC共聚。

3.聚苯乙烯

(1)具有酸值的聚苯乙烯。

(2)混合使用聚苯乙烯与聚乙烯。

(3)混合使用聚苯乙烯与酸性乙酸丁酸纤维素。

(4)苯乙烯与顺丁烯二酸的共聚物。

4.其他聚合物

(1)混合使用丙烯酸类树脂与PVC。

(2)混合使用碱性热塑性树脂与一般热塑性树脂。

(3)乙烯—醋酸乙烯共聚体。

(4)1,2-聚合型聚丁二烯。

(5)卤化丁基橡胶。

(6)聚酯树脂用二环戊二烯加成变性，添加热塑性树脂，防止色泽不匀。

5.使聚酯本身具有低收缩性

(1)琥珀酸酐衍生物作为酸成分，铸模收缩率为5%。

(2)使用单体2,4,5-三甲基苯乙烯，收缩率为4.3% (用苯乙烯收缩率为9.8%)。使用单体邻氯苯乙烯、对叔丁基苯乙烯等也能降低收缩率。

(3)混合使用分子量相差很大的两种聚酯，例如使用分子量192及1730的聚酯，能使收缩率下降。

三、快固化聚酯

聚酯的一个优点是在常温也能迅速固化。但为了缩短成型周期及增加模具使用周转率，从而提高产量，聚酯的快固化便很重要。

聚酯树脂固化速度用下列二者进行评价：

1.树脂适用期(配胶后的寿命)与玻璃毡的适用期(上胶后的寿命)的比值。

2.最小固化时间与胶化时间的差值。

比值愈大，差值愈小，聚酯固化愈快。

但聚酯树脂的固化性一般取决于：

1.聚酯的配方。

2.添加剂的种类、组合或用量。

3.单体的种类。例如 α -卤丙烯酸使树脂快固化及难燃。

日本若干快固化聚酯的特性如表3所示。

快固化聚酯举例 表 3

品 名	保 利 三 特 Q595 AP-3	保利三特 598 AP
类 型	触 变 型	非触变型
粘 度 25℃, 泊	2.7	1.8
比 重	1.113	1.107
收缩率, %	8.2	8.7
玻璃毡适用期 25℃, 分	8.0	6.0
树脂适用期 25℃, 分	11.1	6.5
触 变 性	2.1	—

四、难燃性聚酯

由于聚酯玻璃钢大多用于建筑材料、家具、交通运输器材，为了安全，要求聚酯难燃。

难燃性聚酯分为两大类，即添加型和反应型。其具体做法有：

1.使用卤族元素作为一种成分。

2.并用卤族元素和磷、锑等氮族元素。

3.使用含水聚酯。

4.添加磷化合物。

5.多量使用无机填料，特别是三水合氧化铝。

上述方法十多年来几乎没有什么变化，只有在提高卤族元素的作用及降低成本等方面有所进展。

表 4 列出了最近发表的若干实用的难燃用原料及其特点。

关于难燃性聚酯发生问题的是树脂发烟

性、耐候性和热变形温度下降、卤素性等。特别是发烟性是较难解决的问题。SMC、BMC等填料较多的成型材料，上述问题解决较易，而填料少的其他成型方法要给予高度难燃性是相当困难的。

若 干 最 新 难 燃 用 原 料 表 4

名 称	分 子 式	特 点
二溴代新戊二醇	$(CH_2Br)_2 C(CH_2OH)_2$	耐气候性良好，单独作为二元醇成分
十 氯 联 苯	$(C_6Cl_5)_2$	耐化学品性、耐热性良好
十氯联苯与单乙醇胺的缩合物	$(C_6Cl_4NHCH_2CH_2OH)_2$	粘度高，耐碱性、难燃性良好
十氯联苯与一缩二乙二醇的缩合物	$(C_6Cl_4OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_2$	粘度低，操作方便，耐化学性较差
硼 酸 锌	$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$	代替 Sb_2O_3 ，或与 Sb_2O_3 并用，加后树脂成半透明

下面对二类难燃性聚酯分别讨论。

1. 添加型

难燃性聚酯用的填料有的在燃烧时分解，放出所含的水，有的在燃烧温度妨碍树脂燃烧，有的放出不燃性气体。使用的填料有：

- (1) 在600℃以下分解的填料有三水合氧化铝、碱式碳酸镁、氢氧化钙等。
- (2) 代替 Sb_2O_3 的填料有氧化铝、氧化亚锡、硼酸锌等。
- (3) 混合使用低和高熔点的填料，例如 Al_2O_3 和 Sb_2O_3 。

(4) 使用多偏磷酸铝、硫铝酸钙($CaO-Al_2O_3-CaSO_4$ 三成分体系)等。

2. 反应型

(1) 二溴化二元醇 例如1,4-二羟基-2,3-二溴丁烷 $HOCH_2CHBrCHBrCH_2OH$ 作为二元醇成分，热变形温度不下降。又如以

二溴新戊醇作二元醇成分的聚酯耐气候性良好。

(2) 十氯联苯的衍生物 例如十氯联苯与单乙醇胺、一缩二乙二醇的反应产物都可以作为二元醇成分，前者使聚酯具耐碱性，后者使树脂具有低的粘度。

(3) 二苯基-β-(2-羧基-3,4,5,6-四溴苯甲酸)乙基磷酸酯与聚酯的反应产物耐热、耐化学品，机械等性能都不下降。

五、耐腐蚀聚酯

在化工、交通运输等部门所用耐腐蚀材料中，玻璃钢的需用量不断增加，要求聚酯有良好的耐腐蚀性。提高耐腐蚀性的方法大致有下列几种：

- 1. 降低酯键硬度。
- 2. 通过酯键结构的位置障碍降低水解程度。

3. 减少端基乃至封闭端基。

4. 使用疏水的二元醇及酸。

5. 选用单体类型及用量。

讨论下面三种耐腐蚀性聚酯。

1. 以Derakane类树脂为代表的一类乙烯基酯(或环氧酯)改进了过去聚酯的缺点(例如对溶剂、氧化性酸、碱等的耐久性)。其特征是具有分布于分子全体的 α, β -不饱和酸的双键, 仅在分子末端具有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯型的双键。因此固化后性质颇近环氧树脂, 延伸率达3~6%, 富于韧性, 机械性能也高。固化方法也与一般聚酯相同, 进行游离基聚合, 能调节固化速度。

它是用环氧树脂作用于不饱和氯代酸制成。因环氧树脂的类型及改性方法不同而有多种乙烯基酯树脂。乙烯基酯的三种典型类型是:

(1) 双酚型

(2) 热塑性酚醛型

(3) 脂环型

乙烯基酯树脂是末端交联型, 由于末端没有羧基, 比一般聚酯难于水解。根据原料环氧树脂的种类, 可大幅度提高耐化学性。其胶结性与环氧树脂没有多大差别, 制成的玻璃钢性能良好。

2. 在分子内含有酯键、能与不饱和聚酯一样固化的新型树脂, 有美国古尔夫公司发表的侧链不饱和键型树脂。该树脂以预聚物作原料, 通过其侧链存在的酸酐基与不饱和环氧化物反应, 在侧链上导入不饱和键。该树脂的固化方法是, 用甲基丙烯酸缩水甘油酯和苯乙烯将预聚物溶解, 再用催化剂过氧化物进行固化。此固化物耐酸、碱性比双酚型聚酯显著优良。

3. 封闭端基来提高耐腐蚀性。

六、耐热性聚酯

制约聚酯树脂热性能的因素有:

(1) 二元醇和酸的类型和用量。

(2) 不饱和的密度。

(3) 聚酯的分子量。

(4) 单体的类型和用量。

1. 酸的类型 例如间苯二甲酸系聚酯比邻苯二甲酸酐系聚酯耐热性高。又如用内次甲基四氢邻苯二甲酸酐作为酸成分, 能大幅度地提高热变形温度(此外, 聚酯还具透明、淡色、耐腐蚀等特性)。还有 β -萘酚与顺丁烯二酸酐、蒽与顺丁烯二酸酐的加成产物作为酸的成分, 可提高耐热性。

2. 醇的类型 例如添加1,4-环己烷二(甲醇)作为二元醇的成分, 可提高耐热性。又如1,2,3,4-丁烷四羧与乙醇胺的反应产物用作二元醇的成分的一部分, 耐热性达250℃。

3. 单体的类型 例如使用三聚氰三丙烯酯、内次甲基四氢邻苯二甲酸二丙烯酯以及含萘核的丙烯基酯作为单体, 都可提高耐热性。

4. 其它 例如异三聚氰酸三(2-羟基乙基)酯用甲基丙烯酸酯化后所得的酯, 用催化剂或加热聚合, 其热分解温度达260℃。又如顺丁烯二酸酐、芳族二胺、三聚氰酸的缩聚物耐热性也达250℃。这些聚酯可能是不饱和键密度大或聚酯分子量大的例子。

表5列出了日本若干耐热性聚酯基玻璃钢的性能。

七、耐气候性聚酯

聚酯多用于屋外, 因此提高耐气候性的要求变得很迫切。

一般提高聚酯玻璃钢耐气候性的方法有:

1. 添加紫外线吸收剂。

2. 树脂固化适当。

3. 选用聚酯的适当组成。

4. 使用甲基丙烯酸甲酯作单体。

5. 在表面施加胶衣。

6. 使用具屏蔽力大的填料。