

玻璃纤维增强水泥(GRC) 专题译文汇编

第一集

(上册)

技术经济情报咨询服务中心
建材研究院 房建材料与混凝土研究所

中国 G R C 技术协会

一九八六年 月

玻璃纤维增强水泥制品

本专利主要是讲述用于增强水泥、混凝土的浸渍玻璃纤维束。这种纤维束是用一种抗碱物质进行浸渍过的。

对于用玻璃纤维增强水泥及其制品，大家了解已久，比如美国的2703762和2781274号专利，就讲述了使用玻璃纤维增强水泥制品的技术。其中还包括用玻璃纤维增强水化硅酸钙晶体、水泥、混凝土、砂浆以及含碱量很高的类似材料。由于这些纤维具有很高的强度和很大的弯曲性，所以在很大的范围内，提高了这些水泥制品的各种强度。在用玻璃纤维增强水泥制品的过程中，人们遇到的一个重大问题是这些制品在逐渐硬化的同时，要释放出其本身的结合水，结果在增强制品中就形成了会慢慢减弱玻璃纤维作用的氢氧化钙。总之，随着时间的推移，上述这种因素会降低玻璃纤维增强水泥制品的各种强度和延展性，这也可以说是人们不主张把玻璃纤维增强水泥制品应用于长期受负荷，如五年或更长时间的工程中的原因。

正是因为上述原因，在美国的第3339270号专利以及上面提到的专利中，都主张用一种有抗碱性能的保护层把玻璃纤维包起来，以达到使其对氢氧化钙的有害作用具有抵抗能力的目的，这种氢氧化钙是在水泥材料硬化过程中形成的。

有两种包裹玻璃纤维保护层的办法。其中一种是在玻璃纤维形成过程中使用纤维保护材料。把玻璃在有喷头的熔窑中熔化，玻璃溶液通过喷头的孔形成玻璃细丝，然后很快被拉得更细，最终成为玻璃纤维。这样纤维在集结成束之前，直接就被一层薄薄的保护层或料浆裹住了。

另一种保护层的产生方法是浸渍纤维束、丝式绳，但一般都以“束”来对待。这种工艺方法是把纤维束来泡入浸渍槽内，在槽内要突然改变纤维束的方向，以便打开纤维束，使浸渍材料进入到纤维束中去，在填满玻璃纤维之间的缝隙的同时，也就在每根玻璃纤维周围形成了一个保护层。

近几年来，抗碱玻璃纤维的使用越来越普遍。这些玻璃纤维的使用在美国第3840379, 3861927 和 3861926号专利中都有所介绍。人们普遍认为，用这些专利中记载的玻璃生产出来的纤维，其抗碱性能都比传统的玻璃纤维要好得多，比如已经在工业生产中用了一段时间的玻璃纤维“E”。这在美国第2334961号专利中已有介绍。

在美国第3887386号专利中，还介绍了用抗碱玻璃纤维增强或加固水泥制品。为了增强水泥制品，这种纤维被掺加到制品中去，在水泥制品逐渐硬化过程中形成的碱并没有使抗碱玻璃纤维受到影响。虽然抗碱玻璃纤维的应用提高了玻璃纤维增强水泥制品的长期稳定性，但是它们也还保持着逐渐失去强度的倾向。

正因为如此，本发明的一个目的就是要提供几种专门用于增强水泥制品的带有保护层的玻璃纤维，如果使用了这种玻纤，水泥制品就可长久地保持其机械性能。

本专利还介绍了抗碱玻璃纤维束的制造工艺及其用抗碱材料对其进行浸渍的方法。用这种玻璃纤维增强的水泥制品可以长时间地保持其本身的机械性能和强度。

下面，本专利介绍了本发明的其它优点和特性，并举出一些例子和一些附图，以便于大家理解。



图 1

图 1 介绍玻璃纤维束的处理工艺，是用抗碱材料对其进行浸渍；



图 2



图 3

图 2 是玻璃纤维束的剖面图，这束玻纤已经用图一介绍的浸渍方法进行浸渍；

图 3 是浸渍后的玻璃纤维束的剖面图，可以清楚地看到，每一根玻璃纤维都是被一层薄薄的保护层包裹着；



图 4



图 5

图 4 是用本专利介绍的玻璃纤维增强的水泥制品的剖面图。

图 5 是用此种纤维增强的水泥制品的相似剖面图，像图 4 一样，每根玻璃纤维都被包着一层料浆保护层。

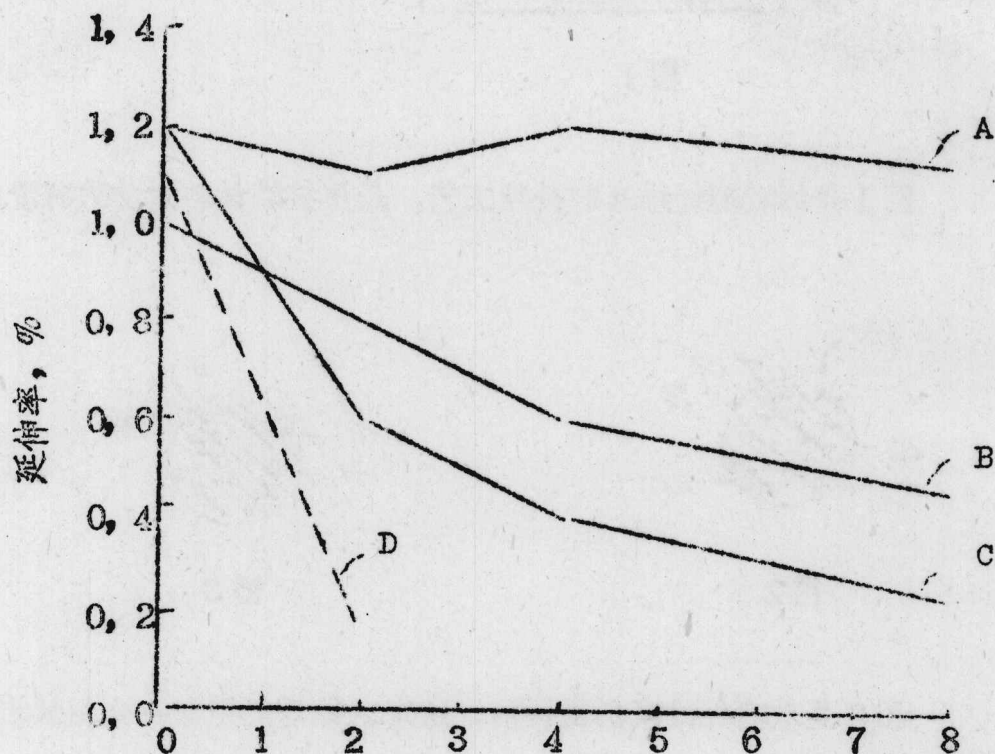


图 6 在 50°C 的水中浸的星期数

图 6 指出了随着玻璃纤维增强水泥制品的老化，其延伸率的变化曲线图。

图 7 指出用玻璃纤维增强的各种水泥制品的耐冲击强度逐渐变化的曲线图。

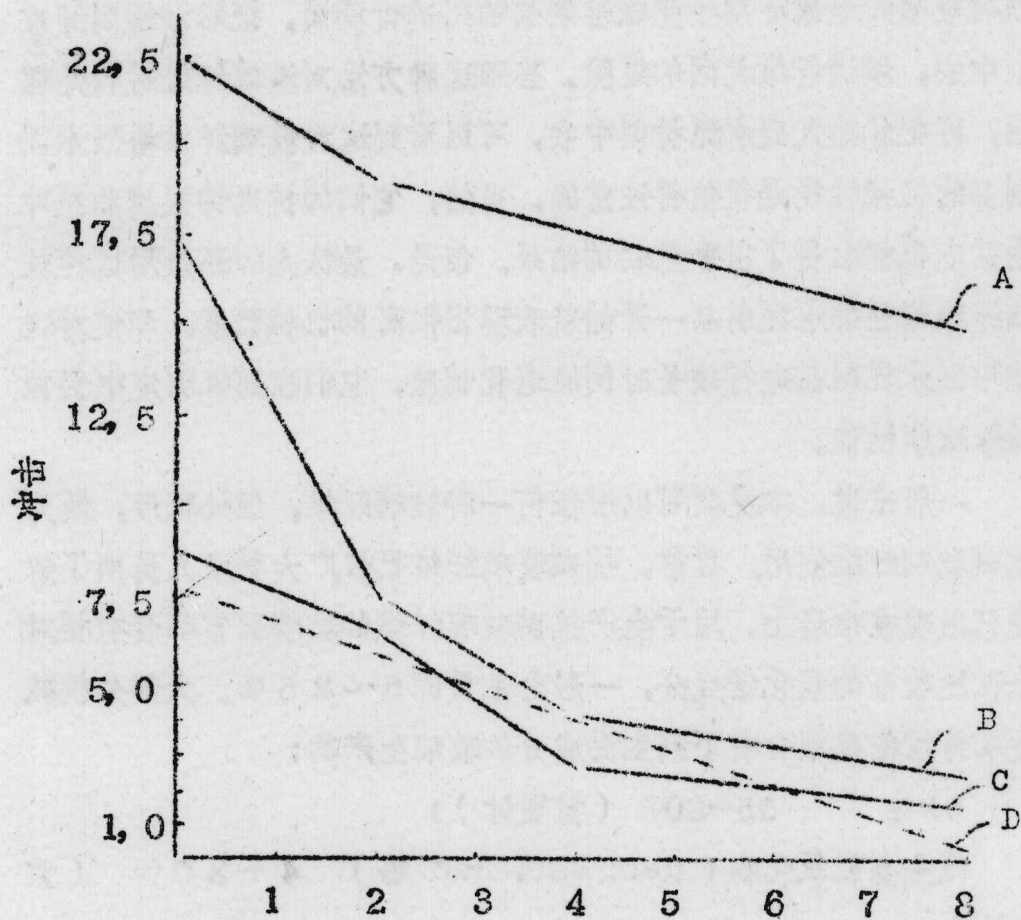


图 7 在 50℃ 水中浸泡的星期数

总而言之，本发明的目的就是利用玻璃纤维增强水泥提高制品强度。本发明的另一个特点是掺加玻璃束提高以水泥为主要材料的制品强度，而这些玻璃纤维束又是用耐碱材料进行浸渍处理过的，比如用蜡。

本发明是以探索为基础的。按照这一探索，在使用抗碱玻璃纤维束的同时，有可能显著提高玻璃纤维增强水泥制品的机械强度。

抗碱玻璃纤维束要用不受碱性影响的蜡进行浸渍，把蜡渗透到纤维束中去，填满纤维之间的缝隙。当用这种方法对玻璃纤维进行处理后，再将其掺入到水泥材料中去，可以看到这种玻璃纤维增强水泥制品的机械性能是很值得注意的，当然，它们的抗延伸强度和抗冲击强度也都取得了出乎意料的结果。但是，最惊人的还是用这种玻璃纤维增强的水泥制品一开始就表现出很高的机械强度，即使对这些增强水泥制品进行较长时间的老化试验，它们在随机测定中仍保持着这些性能。

一般来说，本发明可以用任何一种玻璃纤维，经处理后，做为抗碱玻璃纤维使用。目前，抗碱玻璃纤维已被广大技术人员所了解并已出现在市场上。用于生产抗碱玻璃纤维的玻璃通常都含有相对来说比较高的氧化锆成分，一般为总量的5~25%。大部分抗碱玻璃纤维都是用含有下列主要成分的玻璃生产的；

SiO_2 55-80% (重量计)；

碱土金属氧化物 (CaO , MgO , BaO 等) 4-20% (重量计)；

碱金属氧化物 (Na_2O , K_2O 等) 1-20% (重量计)；

ZrO_2 5-25% (重量计)；

TiO_2 0-10% (")

另外，这种抗碱玻璃还可以含有少量的氧化铝、氧化铬、氧化锡等。

在市场上还可以看到很多其它的玻璃纤维。在这些玻璃纤维品种中，上面介绍过的美国第2334961号专利中论述的“E”型玻璃纤维最为人们所了解。浸渍材料应具有抗碱性能，它在碱性材料中不会分解，例如置于氢氧化钙中。它是在水泥制品硬化过程中形

成的，而玻璃纤维则是作为骨架成分预先掺入到水泥制品中去的。做为纤维保护层材料，最好使用蜡，如果使用含有对玻璃纤维表面的游离羟基有相互作用能力的官能团的蜡就更好了。为此，最好使用可皂化蜡、氧化蜡和磺化蜡。

在很多情况下，人们是用普通方法拌和水泥和浸渍玻璃纤维束的。例如使用喷枪把水泥和切碎的玻璃纤维混合后向一个面上喷射出去，以便使增强水泥制品成型。因此，一般来说最好使用我们上面提到的那几种蜡，而且这几种蜡的熔点相对来说都较高，可避免混合料粘结，使其产生脆度，这样才能保证在用喷枪把纤维喷出去之前，切割设备可以把浸渍玻璃纤维束全部切断。聚合蜡的混合料最终会显示出非常好的工作状态；这些蜡的混合料包括微晶体蜡与烯烃例如乙烯、丙烯共聚产生的制品以及乙烯酯，例如乙烯基醋酸的混合料。

另外，还可以设想很多种抗碱性侵蚀的浸渍材料都可以用于本发明所说的生产中来。这些材料可以包括聚酯，酚醛清漆树脂。例如，从苯酚化合物的浓缩中得到的苯酚与低酯族醛，例如甲醛，以及环氧-酚醛清漆树脂，呋喃树脂，聚酰胺，生橡胶（天然的和合成的，如丁二烯-苯乙烯橡胶）和相似材料，以及它们的混合材料。

在市场上可以找到多种耐碱性侵蚀的蜡，在这些蜡中，最好的微晶体蜡有迪蓬特（Dupont）公司的“Eluax”，Frank B. Ross Co., Inc 公司的“Candelilla”，以及卡尔伊德（Carbide）联合公司的“Bakelite Co-Mer resin EVA 301”。在环境温度中就很柔滑的蜡自然是最好的了。

在使用本发明时，玻璃纤维束可以按所了解的工艺过程，在所有的抗碱保护材料中浸渍。

按照本发明，玻璃纤维束要进行非常彻底的浸渍，这一点是非常重要的，以便充分填充玻璃纤维之间的缝隙，把缝隙减少到最小的程度。浸渍时，纤维束用抗碱材料浸渍到部分至少达60%，最好为80%。

可行的浸渍技术已经在图<1>上介绍了。正像我们所看到的，(10)是一束抗碱玻璃纤维束，通过滚轮(12)送到盛有抗碱物质的槽子(14)里去，这些抗碱物质或者分散在水介质中，或者呈熔解状。在槽(14)里，纤维束(10)通过两个滚轮(16)浸泡在浸渍材料中，这就可以使纤维束(10)突然改变方向，以便引起撒开纤维的作用，使浸渍材料浸入和充满到纤维空隙中去。

在纤维束(10)通过了浸渍槽(14)以后，还要通过滚轮(18)和另外一个滚轮，或者挤压模，用它们把过多的浸渍材去掉，并把浸渍液中的固体物质浸入到纤维束中去。用这种方法浸渍后的纤维束或者在空气中或者在烘干窑中逐步干燥，以便除掉浸渍材中的液体。在浸渍溶液中处理过的纤维束，还可以在水槽中冷却。

剖面图<3>上介绍的是浸渍后的纤维束。如图所示，组成纤维束的每一根纤维(22)都是被浸渍材的固体物质(24)包裹着。这样，浸渍材料(24)就起到了保护每一根玻璃纤维的作用，同时还填充到纤维之间的缝隙中去，以便组成纤维束。这不仅能保护玻璃纤维使其不受水泥制品硬化与老化过程中产生的碱的影响，同时还可以阻挡组成混凝土的基本材料进入到纤维束内部去。这样，纤维束在水泥制品中还保持着其弹性，由它组成的骨架具有与混凝土基材不同的弹性模数。纤维束和混凝土基材之间的这种结构关系可以阻止裂缝的发展。当然，玻璃纤维的尺寸在其使用之前就应确定下来。不过，就像我们所知道的一样，经常用于玻璃纤维保护层的

料浆成分可以含有氧化硅的有机成分，例如有机硅树脂或者它的水化产品，这种物质对在玻璃纤维和抗碱纤维束保护层材料之间的粘合是很有好处的，因为在纤维束里，处理后的玻璃纤维是分开的。

图3介绍了裹着薄薄一层保护层(26)的分散玻璃纤维(22)。使用浸渍玻璃纤维的主要优点是浸渍组分在防止或明显减少纤维在处理过程中磨蚀而产生破坏的同时，润滑了纤维表面。

玻璃纤维束使用的浸渍材料的数量应以能够完全渗透到纤维束中去，填满纤维之间的空隙，在每根纤维周围形成一个保护层为目标，这样才能保护纤维，使其具有较好的抗碱性能。浸渍材料的数量是可以变化的，当浸渍蜡在10~60%的重量之间变化的时候，取得的结果是比较好的，但我们认为最好是在20~50%的重量之间，这是用热损失计算确定的。

浸渍玻璃纤维束按照通常所用的工艺与水泥材料进行混合。浸渍玻纤可以用于各种水泥材料，例如水泥，波特兰水泥，混凝土，砂浆，生石膏和水化硅酸钙。

可用各种不同的方法把浸渍玻璃纤维束与水泥材料进行混合，例如用喷射或浇灌的办法都可以；浇灌就是把玻璃纤维束和水泥材料浇灌成型。

如有必要，除了使用浸渍玻璃纤维束以外，还可以使用其它的纤维材料；例如石棉纤维，矿物纤维或某些有机材料（例如木纤维，醋酸纤维，棉纤维，稻草，蔗渣，锯屑，麻线，人造纤维等等）。

玻璃纤维不管是在连续浸渍束的形式下还是把浸渍束切断成段的形式下使用，都是分布在正个水泥材料中的。这样就形成了一个连续相。图(4)上看到的(34)号就是玻璃纤维增强水泥材料的一个剖面。在这张图上第(28)号点是形成了连续相的水泥材料，而分

布在水泥材料中的浸渍玻璃纤维束是用图(5)中的(31)号点表示的, 可以清楚地看到, 纤维束在水泥材料中是随意排列的。还可以观察到, 就又像我们在图(2)上看到的一样, 每根玻璃纤维都是被一层薄薄的浆体保护层包裹着。

玻璃纤维的使用数量可以在很大范围内变化。一般来说, 在使用用蜡浸渍玻璃纤维束增强水泥及其制品时, 要把其强度提高到令人满意的程度, 那么纤维束的最好比例一般呈水泥材料重量的1~40%。

下面所举的例子是没有任何特殊要求, 但却包括了本发明的特点。

例一、

按常用工艺方法把具有下列成分的抗碱玻璃拉成玻璃纤维:

成 分	重 量 %
SiO_2	61.1
CaO	5.1
Na_2O	14.4
K_2O	2.6
ZrO_2	10.4
TiO_2	6.0
Al_2O_3	0.3
Fe_2O_3	0.2

接着, 把严格分类的纤维组成的纤维束放入130~140度的温度, 由下列成分组成的浸渍液中进行浸渍:

80%的微晶体蜡 (Wax Co, Skokie, III, 国营公司的 "Paxwar 64 13"),

20%的乙烯基和醋酸乙烯的共聚物 (EVA301)。

浸渍工艺按图(1)上介绍的。纤维束出浸渍槽后，把它放到水槽里，以便使浸渍物质凝固。

接着就可以用一般方法把切断的抗碱玻璃纤维束与水泥混合，以便使增强水泥制品成型。

然后对这些制品进行试验，以确定制品的机械性能，延伸率，抗冲击强度。最后一项试验是使用摆锤冲击 (Charpy) 的方法进行的。

为了进行比较，准备好含上述成分的抗碱玻璃纤维，在与水泥进行混合之前，先用含聚乙烯醋酸盐的浆液对其进行浸渍，其方法如上述。然后对用这种纤维增强的水泥制品进行试验。

同样，也是为了进行比较，还用上述提到“E”型玻璃纤维进行了试验。这一试验把玻璃纤维分成了两种：浸渍过的“E”型玻纤和没有浸渍过的“E”型玻纤。制成增强水泥制品的工艺也与上述一样，即与水泥混合后成型。在每组的比较试验中，玻璃纤维束与水泥的混合技术和其成分配比都一样。

图(6)和图(7)的曲线示出这些试验结果。这些曲线用百分比表示出制品在温度50℃的水中浸放几个星期后的总伸长(图6)，图7曲线表示制品的抗冲击强度。它是把制品放在50℃恒温水中浸泡几个星期后，用摆锤(单梁)式冲击法取得的。水作为产生模拟老化的介质使用。

通过图(6)可以看到，用按照本发明处理的玻璃纤维束(抗碱玻璃纤维束和浸渍蜡)增强的水泥制品在热水中老化八个星期以后，延伸率(曲线A)实际上没有变化；至于使用同样方法处理的“E”型玻璃纤维束增强的水泥制品的延伸率则是明显地降低(曲

线B)。所用的所有玻璃纤维股的直径都是15m./g左右。

抗碱玻璃纤维束只是用一层浆体保护层包裹着，因此其增强制品在热水中快速老化几个星期以后，延伸率就受到了很大损失（曲线C）。经过试验可以得出这样的结论：当水泥制品浸泡在水中时，玻璃纤维的料浆保护层是在2个星期左右的时间内溶解的，因此，这一试验与在未经处理的抗碱玻璃纤维增强水泥中的使用条件几乎是一样的。未经任何处理的“E”型玻璃纤维束的延伸率则减少到惊人的程度（曲线D）。

本发明的应用还大大提高了制品的抗冲击程度。图7曲线反映的是制品浸在水温为50℃的热水中的时间与用Charpy方法测定的抗冲击强度之间的关系。可以看出，按照本发明指出的办法，用经过抗碱物质浸渍处理的抗碱玻璃纤维束增强的制品，即使是经过八个星期的人工老化，其抗冲击强度仍有明显的提高（曲线A）。相反，用同样的工艺处理过的“E”型玻璃纤维增强的水泥制品，其抗冲击强度在初始值就已很低的基础上还下降的很快（曲线B）。用经一般溶液处理的抗碱玻璃纤维增强的水泥制品（曲线C）和用未经处理的“E”型玻璃纤维束增强的水泥制品（曲线D）的抗冲击强度则更低。

尽管本发明只描述、引证了用微晶体蜡混合物和醋酸乙烯及次乙基的共聚物来浸渍抗碱玻璃纤维束，但我们相信还有很多其它的抗碱材料可以做为浸渍材料使用，并且也一定能取得很好的效果。

【王海凤译自法国专利2375149号】

纤维水泥及实际应用

英国专家Ryder·J·F 引用了有关生产石棉水泥制品和部分玻璃纤维水泥制品问题的详细资料。下面只是列举纤维水泥方面的资料。纤维水泥指的是含有纤维的水泥复合材料，基材是由水泥或掺有不超过5毫米细填料的水泥组成。纤维能够任意分布，或者是以一定取向（在不同程度上）的定向分布。当纤维大部分是定向时，在一个组成中能含有1—40毫米或更长的纤维，水泥能用各种外加剂来进行改性处理。

符合这个定义的，目前能进行工业生产的只有两种材料：英国从1908年开始生产的石棉水泥，1970年开始生产的玻璃纤维增强水泥。

纤维水泥的应用范围不仅取决于物理性能、成本和耐久性，而且取决于生产方法，因为生产方法能限制产品的规模和形状，至于成本就更不用说了。

玻璃纤维水泥只能在玻璃纤维在水泥水化产生的碱介质中是稳定状态的情况下使用。纤维的含量一般是材料重量的5%。通常使用波特兰水泥，但是其它品种也能够使用，其中包括矿渣波特兰水泥能够用火山灰（例如：粉煤灰或细砂）材料来代替。混合材料还包括塑化和改性的外加剂或其它性能的水泥。

玻璃纤维水泥的生产工艺在很多方面同石棉水泥的生产过程相似，但是它们之间也存在着根本的区别。玻璃纤维不必象石棉纤维那样松解。玻璃纤维是由连续的粗纱或细纱提供的，它们能机械地定向分布和用切割器切出所需要的长度。带真空作业的喷射机械操作法是生产制品的许多方法之一。这种方法既可用于制造平板（图

4)，也可制造“湿层”（译注：即刚喷射完，未硬化的玻璃纤维增强水泥平板），利用该湿层可以加工任何所需形状的制品。在这个过程中玻璃纤维有两向或平面分布，但通常板内所要求的定向程度是不重要的。

在由水泥、水和用喷嘴旁边的旋转式切割器切成的长20—40毫米的玻璃纤维束混合的生产过程在有透水底模的移动模型内进行。这种模型开始作用像抽滤器，以便排除喷射料中的剩余水分，而后其作用象真空提升台那样，把脱完水的板材转移码垛或者当“湿层”成型某种构件时，用于湿层操作。通常波特兰水泥喷射时砂浆的原始水灰比是0.55，真空脱水后是0.25—0.30。当用人工喷射砂浆和切制分散的玻璃纤维在模型中硬化时，可以制取结构形状非常复杂的制品。在这个过程中，一般采用不透水的模型，但是，混合料中可掺加塑化剂，使用纯波特兰水泥时，水灰比可低至0.30—0.35以下。

玻璃纤维可加入滚筒或轮叶式搅拌机，以及行星式搅拌机内的水泥混合料中。纤维散乱弯曲成团的趋向，随其长度和数量以及柔性的增长每束纤维分解为单丝而增加。在水的作用下慢慢软化了纤维束上的硬化复面层，有助于制备混合料。当具有软涂层的散乱纤维在拌合下保持任意分布时，而较硬的纤维束在拌合物浇注成薄层时，有利于二维定向。提高水的粘度和象润滑油一样对纤维起作用的外加剂促进水泥拌合物的混合作用，特别是松软的容易劈开的纤维水泥拌合物。

这些混合料能够在带真空轴上挤压法成型，或用喷射法成型制品。这两个方法都有利于部分纤维的定向。

玻璃纤维水泥同石棉水泥相比具有一系列的优点（表格3）。

表格 3

石棉水泥和玻璃纤维水泥的性能

材料名称	硬化 (在正常条件或热压条件下)	密度 T/m^3	24小时的吸水率 %	湿度膨胀系数 $1/mm$	抗冲击强度 $1/mm$	抗拉强度 MH/m^2	抗折强度 MH/m^2	抗压强度 MH/m^2	备 注
石棉水泥					2				纤维垂直方向的
完全压缩的平板	A	2.10	14	9×10^{-6}	—	15.7	48.4	25.8	抗拉和抗折强度
同上	A	1.84	14	9×10^{-6}	—	—	37.0	—	
半压缩板	H	1.40	30	—	—	—	22.0	—	
绝缘板	H	0.96	75	5×10^{-5}	—	3.9	11.6	3.0	同上
挤压材料	A	1.76	不超过 10-15	—	—	—	13.1	56-61	
玻璃纤维水泥									
脱水喷射制造的板 (含玻璃纤维 5% 的纯水泥 “Ccm-FJL”)	H	2.10	11	14×10	18	14.0	37.0	50-55	28天增长的强度

说明：玻璃纤维水泥的资料是在建筑实验科学研究院试验时获得的。石棉水泥资料是从广告上得到的。

玻璃纤维水泥的冲击强度至少在开始各项性能上都比石棉水泥高。虽然普通玻纤水泥的断裂强度在气候条件或达到石棉水泥水平的水分的作用下慢慢地降低，新型材料的良好冲击韧性能在运输、装卸作业和安装时起到重要的作用。

玻璃纤维水泥对工人身体没有危害，因此，它在石棉纤维的应用中占有一定的地位。

玻璃纤维增强水泥已经开始在建筑中应用。这种材料的最初构件是建筑科学研究所的专家（英国）生产的装饰壁板。壁板是用真空喷射方法制取的材料制作的。厚度是9毫米，而且表面具有碎石的纹理。轻质高强的结合和手工喷射过程的灵活性给建筑师在设计时有很大的灵活性，因此他能选择各种颜色、结构或复杂外形的壁板。模型价格较低使小批量纤维水泥制品的生产也能获利。这种材料的另一个优点是在多层墙板中可同时采用轻质热绝缘材料。

开始的墙板大部是喷涂有装饰层或结构简单的板。但是很快就生产比较复杂的结构和配置形式的墙板，在配置墙板中有门孔和窗孔（见图5），其中安装窗户采用了汽车工业的方法。

板的尺寸也开始增大了，最大的是 5.5×2.5 米。轻质多层的玻璃纤维混凝土的遮阳板，（纤维混凝土外层厚度为6毫米及夹层的聚苯乙烯泡沫塑料厚度为50毫米时大约每1平方米是20kg）在高层建筑中具有相当重要的作用。

大规模生产的这种纤维水泥外墙板，首先，用于伦敦建造11层住宅。这种材料的应用范围很快地扩大了，其中包括其它住房，以及行政大楼（图6）。对于工厂制造的一座木质结构的房屋来说，采用玻璃纤维水泥板可以在一天时间内建成这座试验房。