

浸润剂技术与玻璃纤维及玻璃钢制品之间的关系(1)

李青

(国家玻璃纤维浸润剂工业性试验基地 210012)

摘要:本文综述了玻璃纤维浸润剂在玻璃纤维与玻璃钢制品上的应用,重点介绍玻纤浸润剂技术在玻璃纤维、玻璃钢制品应用上的重要性,分析了玻璃纤维浸润剂应用中存在的一些问题。

关键词:浸润剂、玻璃纤维、玻璃钢/复合材料

Abstract: This paper summarize the application of Sizing in the product of Fiberglass and FRP, emphases in the importance of Sizing technolege on Fiberglass and FRP products. The issues of the application of Sizing are also discussed.

Key words: Sizing Fiberglass FRP

前言:随着玻璃钢工业技术水平的不断提高,对增强材料玻璃纤维制品的质量也提出了更高的要求。本文针对各种不同成型工艺的玻璃钢制品,对玻璃纤维制品的性能要求,综述了玻璃纤维浸润剂技术的应用。

1 手糊成型工艺

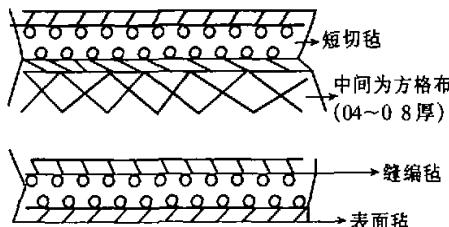
在诸多成型工艺中,手糊成型工艺是我国最早使用,也是目前应用最广泛的成型工艺方法,其产量占我国玻璃钢总产量的50%以上。

玻璃钢手糊成型工艺使用的玻纤制品主要有以下几类:

- (1) 无捻粗纱方格布,厚度0.1~0.8mm;
- (2) 加捻细纱薄布,厚度0.04~0.6mm;
- (3) 短切毡,标重200~900g/m²,幅宽1.27~4.5m,短切毡浸渍树脂快,量大,无毛细现象,脱泡快,制品耐腐,耐老化;
- (4) 表面毡,标重50~90g/m²;

(5) 缝编毡织物,包括缝编短切毡,缝编无捻粗纱布,缝编复合毡。

手糊成型玻璃钢制品的典型结构如下:



中间为多层方格布或方格布与缝编毡组合,两边为短切毡,最外层为表面毡,对上述玻纤制品最主要的技术指标为在树脂中的良好的浸透能力,易排除气泡,贴模性好。而这些指标都直接与浸润剂技术水平相关。

对于方格布及缝编无捻粗纱布用纱,厚层方格布一般采用直接无捻粗纱,由2000孔漏板控制0.2~0.4mm薄层方格布用合股纱织造,其浸润剂配方与缠绕纱浸润剂大致相同,但为

了使纱线具有更好的织造性能，配方中润滑剂及柔软剂用量比一般缠绕纱用浸润剂略多一些。一个典型的方格布浸润剂配方如下：

组分名称	用量/%
环氧乳液（或聚酯乳液）	4~9
水溶性环氧	0.4~1.5
润滑剂A	0.05~0.5
润滑剂B	0.03~0.1
润滑剂C	0.~0.3
抗静电剂	0.05~0.2
偶联剂A-174	0.2~0.5
冰醋酸	0.03~0.1
去离子水	余量

直接纱纱团经125℃，20h烘干后，箭杆织机织造。

环氧或聚酯乳液成膜剂，赋予玻纤以良好的浸透性，制成玻璃钢制品清澈、透明，无白丝，界面结合力强，耐老化、耐候性好。

特别要指出的是，目前国内许多玻纤厂仍用石蜡711浸润剂生产方格布用纱。个别企业甚至混用配方，以期提高单丝强力及原纱浸透性。711浸润剂配方如下：

组分名称	用量/%
固色剂	3.5
SR-1水溶性聚酯（或SR-2）	3.5
余量	自来水

此配方中固色剂为双氰胺与甲醛缩聚物，此原料与不饱和聚酯树脂溶解度参数 δ 相差甚大，完全不相溶，虽然浸渍树脂后无白丝显露，但这是由于固色剂膜本身为透明的缘故。双氰胺-甲醛缩聚物水溶性极强，用711浸润剂拉丝细纱支撑玻璃钢制品后，水分极易沿着玻纤与树脂的界面浸入，造成制品耐水煮性差，水煮1~2h后，样品白化、膨松、分层，加上SR-1、SR-2水溶性聚酯树脂合成中使用的主要原材料（占60%以上）为完全水溶的聚氧乙烯化合物，更加剧了玻璃钢制品耐水煮性能下降，用此浸润剂制造的方格布，糊制成玻璃钢制品

后，使用时间一长后，表面白化，玻纤外露，层间分离，强度急剧下降，国家质检部门所以已将此类产品定为不合格产品，应尽快停止生产，予以淘汰。

也有些厂家使用了811浸润剂，811浸润剂取消了固色剂成分，使用了环氧树脂改性的水溶性聚酯树脂，有时还添加了偶联剂，性能符合标准。其配方如下：

组分名称	用量/%
环氧改性水溶性聚酯	4~8
A-174(KH-570)	0.2~0.5
自来水	余量

使用811浸润剂的玻纤方格布性能虽然较711浸润剂有了一定的提高，但与国内外现有的先进浸润剂相比，仍有一定差距，表现在涂油不均、单丝强力不够高、毛丝较多，随着先进的池窑生产线不断建立及高质量浸润剂的使用，我国的方格布质量将不断提高。

在应用手糊成型工艺制造玻璃钢制品生产过程中，经常会遇到驱除气泡困难的难题，制品中夹杂了大量气泡，不但影响外观，而且严重影响制品的强度及耐候性，而方格布的脱泡能力也是与浸润剂的浸透性能相关的。

方格布织物存在着许多大小不一的毛细管状空隙，当树脂与方格布接触时，润湿相（树脂）的浸润速度(wetthrough)，即润湿相自发地置换非润湿相（在此时为空气）的浸润速度应大于树脂自由浸润速度。这就意味着树脂对单位长度玻纤的粘结力应大于由毛细管压力引起的毛细管力。如此时树脂就会顺利地通过方格布单纤之间的毛细管，而不至于有大量气泡封在毛细管中。这就要求浸润剂膜溶解快，对基体树脂相容性好或粘结力强。而在相反的情况下，由于浸透(wetout)慢，润湿相浸润速度过低，毛细管压力大于两相之间的粘结力，则空气会封在毛细管内形成点状、长形、甚至于蛇形的气泡，而且很难排除。近年来国外对气泡的形成机理进行了深入的研究，包括纤维

的表面能、纤维浸透机理及树脂扩散机理，并在实践中得到很好的应用。

对高质量方格布而言，要求外观显扁平席状，各股纱适当散开，不要成圆棍状，经纬纱之间交织紧密，无空隙，整个布面经纬纱单纤分布均匀，这样从宏观上减少了气泡的一个因素，为此浸润剂要赋予玻纤单丝之间适当的集束性，既要保证股纱在织造时保持纤维的完整性，不起毛，同样在织成方格布后要适当的散开呈扁平的席状。这就要求浸润剂固含量不能太高，一般控制在3.5%~5.5%之间，同时要选择浸润剂成膜剂成膜为强度不高的粘性膜，分子量不易过大，避免粘结集束力太强。（当然成膜剂分子量小也有利于浸透）对纱线的含水率控制要低，原丝筒最好烘干，使含水率小于0.2%（中碱纱）。含水率过高的纱经织造后影响股纱的浸透，而且还造成经纬纱之间较大的空隙，总之方格布、缝编织物等手糊玻璃钢基材要求纤维定向，密度高，这样有利于树脂浸透，减少气泡，同时可减少树脂用量，提高制品强度，同时也能节约成本。

2 缠绕工艺及拉挤工艺

拉挤和缠绕工艺的要求与织造工艺有很多相似性，这种相似性决定了它们均使用软质浸润剂，即浸润剂成膜剂为不干的粘结膜，英国标准在分类时都把它们列为W类。实际上有些产品确实在这三类应用中通用。欧文思科宁、PPG及Vetrofex等三大玻纤公司许多产品都是缠绕与拉挤通用。

在纤维直径选择上，为降低成本也都可使用直径相对较粗的纤维。美国早期的研究表明在一定范围内，纤维的单位面积强度随着直径增大下降很小。所以池窑生产线上，生产单丝直径17~24 μm 的直接纱，国内合股缠绕纱单丝直径有的高达16 μm ，在缠绕和拉挤玻璃钢制品中，选用相对较粗的纤维可提高玻璃钢制品截面上玻纤单位面积，从而提高玻纤在玻璃钢

制品中的比例，而玻纤纱是缠绕制品和拉挤制品的主要承载材料，从而提高了制品的强度。

缠绕成型工艺对缠绕纱技术要求如下：

(1)、纱线耐磨性好，不起毛、不断头；这要求浸润剂中要使用高效的润滑剂，如咪唑啉类、双碳链(18C)、季胺盐、长碳链酰胺等。同时浸润剂对纤维保护好，对无碱缠绕纱或拉挤纱，抗拉强度最好要达到0.35N/tex以上（国际标准为0.25N/tex），无捻粗纱的强度下降主要是由于散丝、毛丝及单纤间张力不均匀造成。玻纤纱要能被树脂完全浸透，浸透时间小于40秒，浸透后无白丝，气泡少，对此类纱另一个质量控制指标是成带性好和悬垂性好（张力均匀）。悬垂性主要用于反映无捻粗纱中原丝张力均匀性与长度的一致性，悬垂性好的无捻粗纱织成方格布布面平整，毛丝少。用于缠绕、拉挤，则纱线负荷均匀，外观平整，而悬垂性差的无捻粗纱，在复合材料加工过程中，长度短的股纱首先受力，极易拉毛，甚至拉断，而长度较长的股纱则易在导纱孔、模具口处堆积拉断，如在方格布织造时在箭杆导孔处或拉挤纱模具口，减少合股数是提高悬垂性的一个有效方法。所以800孔拉丝的股纱悬垂性要好于400孔及200孔拉丝的股纱。在原丝筒退解时，每股纱最好设张力控制，使张力尽可能均匀。在浸润剂技术方面，提高无捻粗纱的悬垂性可采取以下措施：无捻粗纱在浸渍树脂前要保持暂时的抱和性，合股纱股纱之间不应散开，这样可提高缠绕纱及拉挤纱的作业加工性能。浸润剂配方中添加水溶性环氧，其作用是提高浸润剂的粘结力，以提高粗纱的成带性。浸润剂膜爽滑，静电少，使退纱时单股纱通过导纱勾及张力辊时阻力小，张力均匀，悬垂性好，这样的缠绕纱，制品表面平整，凹凸度不大于制品厚度的20%。

拉挤纱张力不匀、松弛、圈结、毛丝、断纱，会造成模具进料口堵孔，玻纤纱拉断或大量毛丝堆积，必须停车清理，使作业无法正常

进行。

虽然缠绕纱和拉挤纱属软质纱，但粗纱柔軟性不宜过头，否则纱团易变形，而且纱团使用至末端时，纱团很薄时易塌陷，不能实现纱团之间连续引纱。如发生此情况要提高浸润剂成膜剂的硬度，即提高其分子量，同时适当减少润滑剂用量。

拉挤制品也往往使用膨体纱，连续原丝毡或缝编毡，以提高制品横向强度及表面质量，膨体纱对浸润剂有特殊要求，经膨化机后膨化容易，单丝易散开，同时单丝又不能断裂，应成圈状，尽量减少强度的损失，此类浸润剂一般采用增强纺织型浸润剂，原纱、单丝间粘结力适中，易于膨化变形，同时要对纱线保护润滑性好，保护单丝的完整性浸透快、表面质量好。下面列举二个缠绕纱及拉挤纱典型的配方：

缠绕纱浸润剂配方：

组分名称	用量/%
环氧乳液（或聚酯乳液）	5~9
水溶性环氧	0.3~1.5
阳离子胺类润滑剂	0.03~0.12
非离子润滑剂	0.2~0.5
A-174 (KH-570)	0.3~0.65
冰醋酸	0.05~0.2
去离子水	余量

拉挤纱浸润剂配方：

组分名称	用量/%
聚酯乳液	3~6
水溶性聚酯	0.5~2
水溶性环氧	0.3~1.5
阳离子胺类润滑剂	0.03~0.12
脂肪酰胺润滑剂	0.05~0.2
有机抗静电剂	0.03~0.1
KH-570	0.02~0.2
去离子水	余量

在缠绕管道壁上出现白丝及拉挤棒材弯曲

时易劈裂，均是浸润剂在树脂中结合不良造成的。国外大公司为此花费很大精力致力于提高浸润剂成膜剂的质量，如抽油杆专用拉挤纱，国内纱不能满足其抗疲劳要求，还需进口。特别要指出的是，缠绕制品上有少量一段段的很明显的白丝，往往并不是由于浸润剂整体质量不佳引起的，而是由于浸润迁移造成的，即原丝筒和直接无捻粗纱团在表面水分先蒸发干燥，造成水分分布的梯度，内层浸润剂在毛细管力的作用下向外层迁移，完全干燥后造成表面层浸润剂含量过高，往往比中层、内层高1~2倍，而含油量过高的原丝，整体树脂往往不能将其浸润剂膜完全溶解，从而造成局部的白丝。对直接纱纱团外层要充分剥离，合股纱退纱时外壳也要充分废弃不用，以保证无捻粗纱每一股纱、每一段纱含油率在0.5%左右。

原丝微波烘干工艺可避免迁移，常规烘干过程中，要避免升温过快，尽量保持原丝筒内外温度一致。水分应以蒸气的形态向外扩散，而不应该以液态水形态沿毛细管向外扩散。这样，也可有效地降低迁移的发生。

在浸润剂技术上，降低浸润剂的迁移有以下措施：

(1) 提高浸润剂成膜剂的粘结性，能尽快地粘附在玻纤表面，不至于随着水分流动而带走。

(2) 浸润剂成膜剂乳液颗粒度不宜过小，不宜太亲水，使水分流动时不易带走。

(3) 浸润剂中水溶性组分不宜过大，润滑剂的HLB值不能太高。

(4) 控制浸润剂固含量不要太高，保持在5%以下最为适宜。

当然降低浸润剂的迁移，应首先解决相关工艺实施参数，从烘干工艺中，严格控制排湿温度与时间、成膜温度与时间、升温速率及进出烘房温度，也能极大降低浸润剂的迁移。

(待续)