

一九七七年
玻璃钢技术交流会资料选编

国家建筑材料工业总局玻璃钢技术交流组

中国建筑工程出版社

一 九 七 七 年

玻璃钢技术交流会资料选编

国家建筑材料工业总局玻璃钢技术交流组

中国建筑工程出版社

本书选编了1977年6月在广州召开的玻璃钢技术交流会
的三十篇资料，分原材料、半成品、设计计算、应用和设
备，以及性能测试等五个部分。原材料部分主要介绍了几种
价廉、原材料易得、合成工艺较简单的树脂的合成方法及其
玻璃钢性能。半成品部分重点介绍了片状模塑料的成型工
艺、设备、测试及初步应用。设计计算部分介绍无端头螺旋
缠绕的计算和缠绕机丝嘴的运动规律的分析。应用和设备部
分包括波形瓦、液化石油气罐、叶片、地面雷达罩等产品，
以及缠绕机及张力控制器等设备或部件。性能测试部分介绍
力学性能及复模量测定、X射线法及声发射等非破坏检验，
最后还介绍了玻璃钢的断裂韧性。

本书可供玻璃钢科研、生产等单位有关人员参考。

一九七七年

玻璃钢技术交流会资料选编

国家建筑材料工业总局玻璃钢技术交流组

*

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：19 插页：2 字数：427 千字

1979年4月第一版 1979年4月第一次印刷

印数：1—6,490册 定价：1.60元

统一书号：15040·3507

目 录

不饱和酸环氧树脂.....	1
丁苯树脂的合成及其玻璃钢的制备.....	8
改性松香不饱和聚酯树脂.....	15
酚改性芳醛树脂及其玻璃钢.....	35
双酚 A 型 323 不饱和聚酯树脂的试制及其玻璃钢耐 腐蚀试验.....	48
耐醋酸及腈纶介质腐蚀的酚醛玻璃钢.....	74
片状模塑料.....	90
不饱和聚酯树脂的增稠效应.....	180
片状模塑料试验小结.....	197
片状模塑料及其在建筑上初步应用.....	209
以苯乙烯为单体组分的不饱和聚酯料团.....	224
高强度环氧模塑料的研究.....	230
异形玻璃钢制品的无端头螺旋缠绕.....	254
玻璃钢压力容器纤维缠绕机丝嘴运动规律的分析.....	271
玻璃钢波形瓦连续成型工艺及机组.....	297
YG-15 型玻璃钢液化石油气罐.....	308
φ 3.6 米自动调角风机玻璃钢叶片研制 总结.....	322
大块板拼装式玻璃钢地面雷达罩.....	334

碳纤维增强塑料缠绕工艺初步试验	366
数控纤维缠绕机	378
卧式纤维缠绕机	394
四种机械式张力控制器性能试验报告	407
连续缠管机芯轴温度场变化规律及控温方法	441
模压玻璃钢弯曲性能测试方法探讨	456
十米天线用的玻璃钢蜂窝夹层板力学性能试验小结	477
玻璃钢复模量测定	523
X射线照相法在玻璃钢材料中的应用	540
声发射在撑竿测定中的应用	563
玻璃钢胶衣层	574
玻璃钢的断裂韧性	587

不饱和酸环氧酯树脂

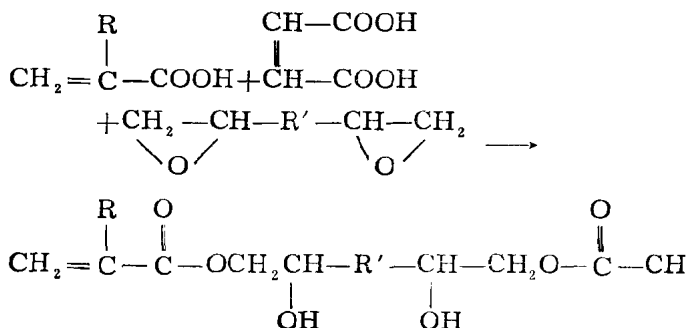
上海化工学院玻璃钢教研组

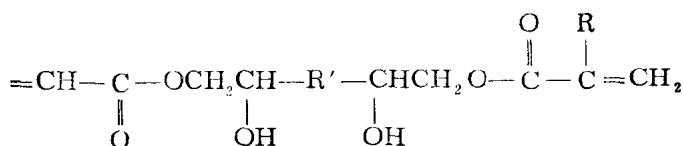
由不饱和羧酸和环氧树脂进行加成反应而得到的不饱和酸环氧酯树脂，由于在分子结构中易被水解破坏的酯基含量较少以及空间阻碍等因素，使这类聚酯树脂比一般通用型聚酯树脂具有更好的耐酸及耐碱腐蚀性能。同时，由于分子结构中含有较多的芳环，提高了这类树脂的玻璃化温度，使这类树脂较通用型聚酯树脂有更高的使用温度。

我们选用甲基丙烯酸、丙烯酸和顺或反丁烯二酸为不饱和羧酸，醋酸为饱和羧酸与二酚基丙烷型环氧树脂进行反应，制备了一系列具有不同化学组成和分子量的不饱和酸环氧酯树脂，以适应不同的使用要求。

一、合成方法

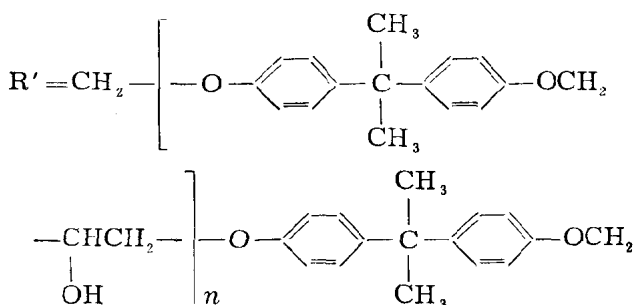
1. 化学反应





式中

R = H 或 CH₃



2. 配料 (表 1)

各种不同树脂的配方

表 1

树 脂 代 号	配 料 量 (克)					
	甲基丙烯酸	丙烯酸	顺丁烯二酸	反丁烯二酸	醋 酸	E-44环氧
3044	—	—	—	69.7	60	454
3144	180	—	—	—	—	454
3244-1	94	—	58	—	—	454
3244-2	94	—	—	58	—	454
3344	34.4	—	—	69.7	36	454
3644	—	151	—	—	—	454

注：催化剂为苄基三甲(或乙)基氯化铵，用量为0.5%；
阻聚剂为对苯二酚，用量为0.15%。

3. 操作

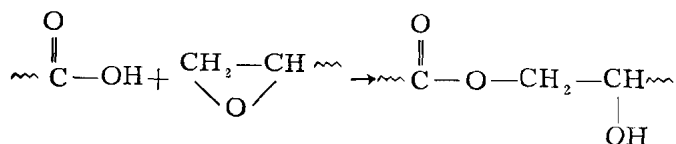
于1000毫升三口瓶中，按上述配方投料，油浴加热并开

动搅拌。反应温度维持在120~130°C，时间约2~3小时。反应终点用酸值控制，3144、3244、3644树脂酸值控制在20以下，3044、3344树脂酸值控制在30以下。当酸值达到规定指标时，即停止反应，乘热出料，或于80°C下加入苯乙烯稀释成树脂溶液。不加苯乙烯时3144、3644树脂为半固体，3044、3244、3344树脂为固体。加入苯乙烯时，3144、3644树脂按树脂：苯乙烯=7：3的比例进行稀释，3044、3244、3344树脂则按6：4的比例进行稀释，稀释后即得适宜于玻璃钢手糊成型用的树脂溶液。

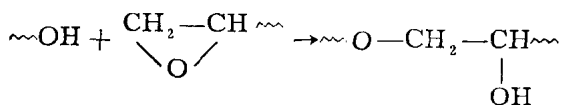
4. 讨论

有机羧酸和二酚基丙烷环氧树脂在加热条件下，有可能发生下列反应：

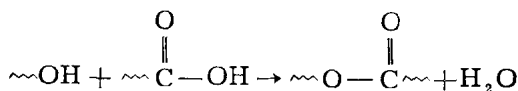
反应A——羧基与环氧基之间的加成反应



反应B——羟基（由反应A生成或环氧树脂分子中原有）与环氧基之间的加成反应



反应C——羟基与羧基间的酯化反应



在上述三个反应中，反应A是我们所希望的。反应B则引起大分子的交联。反应C如果发生在二元羧酸与树脂大分

子之间,则同样可引起大分子的交联。反应B、C是我们所不希望的,因为它引起树脂分子量的急剧增高,甚至发生凝胶。

叔胺或季胺盐催化剂的存在影响着反应A和B二个竞争反应。从实验结果来看,当反应系统的酸值降到很低时,树脂仍保持可溶可熔的状态,且其分子结构中的环氧基团已基本上消耗完,后一点从树脂分子的红外光谱图(图1)中可以明显地看出,因为表示环氧基团的特征吸收峰(910厘米^{-1})已经消失。这说明反应接近终点时,分子之间尚无大量交联,因而可以认为,在催化剂苄基三甲(或乙)基氯化铵存在的条件下,主要进行的反应是羧基与环氧基之间的加成反应,而不是羟基与环氧基之间的加成反应。

为了避免在反应后阶段发生羟基与环氧基之间的加成反

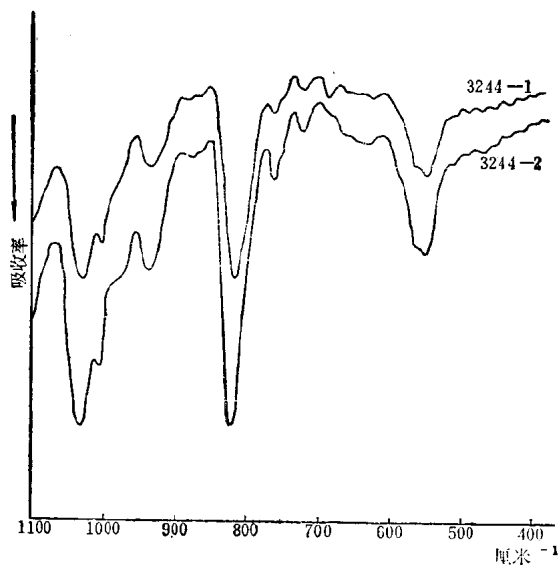


图 1 3244-1及3244-2树脂红外光谱图

应，在原料配比上应该是酸过量，但二元羧酸用量过多，一方面使生成的树脂分子量过大，不适宜于制备玻璃钢，另一方面有可能发生反应C而引起大分子间的交联。因此，为了避免大分子间的交联，即避免反应B和反应C的发生，不宜加入过量的二元羧酸，而应适当保持过量的一元羧酸。

5. 树脂合成扩大试验

于80升不锈钢反应釜中，依次投入 E-42 环氧树脂 23.8 公斤，甲基丙烯酸4.7公斤，顺丁烯二酸2.9公斤，苄基三甲基氯化胺150克，对苯二酚 20 克，然后开动搅拌，夹套蒸汽加热，当釜内温度达90°C时，关闭蒸汽。此时釜内物料逐渐自动升温，最高可达116°C。维持反应温度为110~120°C，并随时测定酸值。当酸值降至20左右时即停止反应，开冷却水降温。当温度降至100°C以下时，即可加入苯乙烯 20 公斤，同时开大冷却水流量，加速降温。当温度降至40°C以下时，即可出料、包装。所得树脂为淡黄色透明溶液，酸值为15。以 4 % 过氧化苯甲酰糊为引发剂，0.1% 二甲基苯胺为促进剂，于25°C下测得的凝胶时间为20分钟。

二、树脂性能

1. 树脂及其玻璃钢的外观、软化点及固化特性(表 2)

树脂的外观、软化点及固化特性

表 2

树脂代号	外观	软化点(°C)	室温固化适用的引发剂
3044	浅黄色固体	42~53	过氧化环己酮、过氧化苯甲酰
3144	浅黄色半固体	—	过氧化苯甲酰
3244-1	浅黄色固体	—	过氧化环己酮、过氧化苯甲酰
3244-2	浅黄色固体	38~45	过氧化环己酮、过氧化苯甲酰
3344	浅黄色固体	44~56	过氧化环己酮、过氧化苯甲酰
3644	浅黄色半固体	—	过氧化苯甲酰

2. 玻璃钢的耐腐蚀性能

我们对3244树脂玻璃钢作了耐腐蚀性能试验，结果列于表3。

3244玻璃钢的耐腐蚀性能

表 3

介 质 \ 性 能 玻 璃 钢	湿态重量变化率 (%)		干态重量变化率 (%)		弯曲强度保留率 (%)	
	3244-1	3244-2	3244-1	3244-2	3244-1	3244-1
醛 化 浴	1.3	0.93	-0.21	-0.15	100	100
25%硫酸	0.79	0.76	-0.80	-0.68	98	81
15%盐酸	0.63	0.93	-1.5	-0.88	88	97
5%硝酸	0.85	0.97	-1.3	-0.96	90	86
醋 酸	15.0	13.5	-1.8	-1.31	78	72
5%氢氧化钠	10.0	5.07	-3.6	-1.05	14	20
10%碳酸钠	1.8	1.53	-0.8	-0.38	73	65
空白试验			-0.73	-0.65	100	100

注：1. 试验温度为80℃，时间168小时。

2. 维尼纶工业的醛化浴介质为每升含硫酸315±4克，硫酸钠200±10克，甲醛32±2克。

玻璃钢试样以0.4毫米厚中碱无捻方格布为增强材料，室温固化，未作任何后处理。玻璃钢含胶量：3244-1树脂玻璃钢为54.4%，3244-2树脂玻璃钢为55.8%。

鉴于玻璃钢试样室温固化后仅放置7天，未经任何后处理，故起始强度数据偏低，为了更正确地反映玻璃钢经腐蚀试验后的干态重量变化率及弯曲强度保留率，我们同时作了空白试验，并以空白试验的试样作为比较标准。如3244-1树脂玻璃钢的起始弯曲强度为2600公斤/厘米²，试样经空白试验后，其弯曲强度为2700公斤/厘米²。3244-2树脂玻璃钢的起始弯曲强度为2300公斤/厘米²，试样经空白试验后，其弯

曲强度为2600公斤/厘米²。

三、结论

1.不饱和酸环氧树脂树脂合成方法简便，耐腐蚀性能良好，用其成型玻璃钢，工艺性能良好，是制备手糊成型冷固化耐腐蚀玻璃钢的合适原材料。

2.以顺（或反）丁烯二酸为原料的不饱和酸环氧树脂树脂，由于代替了部分或全部价格昂贵的甲基丙烯酸或丙烯酸，使树脂成本大为降低。同时固化后树脂表面不发粘，因而亦可作为表面涂层加以应用。

丁苯树脂的合成及其玻璃钢的制备

上海化工学院玻璃钢教研组

我们以80%丁二烯和20%苯乙烯在惰性溶剂中用金属钠催化聚合，制得粘稠状的丁苯树脂。

丁苯树脂系纯碳氢结构的共聚物。其最大特点是该树脂外双键可与乙烯基单体交联固化，制得的玻璃钢（层压制品或管材）具有优异的介电性能，尤其是在宽广的频率和温度范围内，电性能稳定。实验还表明：丁苯玻璃钢的机械强度相当于一股环氧玻璃钢，同时它还兼具有耐腐蚀性良好，吸水性小等优点。

我们在实验室合成的基础上，与兰州合成橡胶厂、上海新华树脂厂协作，进行过50升压力釜的树脂扩大试验，性能基本稳定。

一、丁苯树脂的合成

1. 原料配比

丁二烯（含量>99%）	80%
苯乙烯（精制）	20%
20号汽油或甲苯（无水）	200%
金属钠（ $\phi < 0.2$ 毫米）	2%
二氧陆环（分析纯）	20%
异丙醇（分析纯）	0.2%

2. 丁苯树脂性能（表1）

丁 苯 树 脂 的 性 能

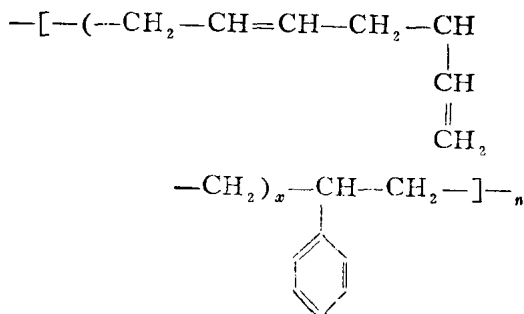
表 1

性 能	以甲苯为溶剂的丁苯树脂	以汽油为溶剂的丁苯树脂
比重 d_{25}^{25}	0.92	0.92
折光率 n_D^{20}	1.52030~1.5279	1.5224~1.5289
特性粘度 η	6.7~8.5	18.5~20.0
酸 碱 值	0	0
含 氧 值	0	0
碘 值	270~278	320~350
外双键, %	—	50~60
内双键, %	—	40~50

用甲苯作溶剂, 聚合后树脂分子量低, 是一种淡黄色粘稠液体。用汽油作溶剂, 聚合后所得树脂分子量高, 为黄色透明粘稠液体, 加乙烯基单体交联剂后粘度适宜, 可作为玻璃钢的胶粘剂。

3. 树脂结构

根据红外光谱分析的结果和聚合反应时两种单体的克分子配料比(丁二烯:苯乙烯 = 7.7:1), 树脂内外双键含量以及树脂碳氢分析结果, 可以认为丁苯树脂的化学结构式为:



二、丁苯树脂玻璃钢的制法及性能

1. 丁苯树脂的凝胶化和固化

实验测定了分别以邻苯二甲酸二丙烯酸酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯作交联剂的丁苯树脂的凝胶速度和最小固化时间

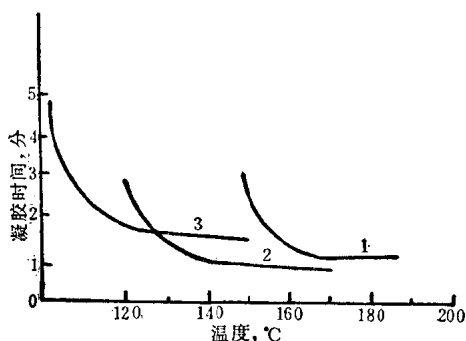


图 1 交联剂品种对丁苯树脂凝胶时间的影响

1—邻苯二甲酸二丙烯酸酯；2—苯乙烯；
3—甲基丙烯酸甲酯

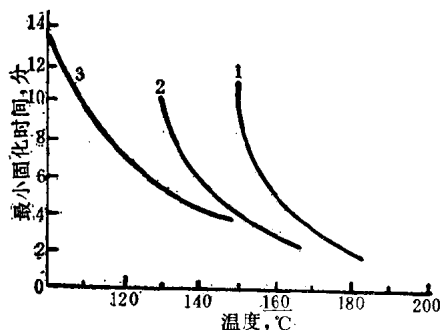


图 2 交联剂品种对丁苯树脂最小固化时间的影响

1—邻苯二甲酸二丙烯酸酯；2—苯乙烯；
3—甲基丙烯酸甲酯

与反应温度的关系，结果如图 1、2 所示。丁苯树脂胶液各组分分配比（重量份）为：丁苯树脂：过氧化二叔丁酯：乙烯基单体=60:4:40

由图 1、2 可见，我们可按成型工艺需要而选择不同的固化条件。

2. 引发剂用量对树脂凝胶化和固化的影响

丁苯树脂与乙烯基单体的交联共聚为自由基聚合，因此可以有机过氧化物作为引发剂来使之交联共聚。通常用过氧化二叔丁酯，过氧化二异丙

苯，过氧化苯甲酸叔丁酯或两种以上的混合引发剂。我们研究了过氧化二叔丁酯的用量对树脂凝胶化和固化的影响。

实验表明：丁苯树脂的凝胶和固化速度随引发剂用量的增加而加快。当引发剂用量小于 2% 时，丁苯树脂不能充分固化。大于 4% 时，对丁苯树脂凝胶和固化的影响均不大。但此时由于引发剂增加后放热剧烈，凝胶后树脂中存有大量气泡，对成型工艺不利，所以一般引发剂用量以 4% 为宜。

3. 丁苯树脂交联固化产物的热稳定性及其它性能

将丁苯树脂与交联剂、引发剂等混匀后加热固化，并将此交联固化产物粉碎、筛选（80~100 孔/英寸²）成粉状树脂，然后放在热天平中，以每小时 100°C 的升温速度加热树脂，测定其在大气条件下的热失重以评定它的热稳定性。由测定结果可以看出：丁苯树脂在大气条件下的热分解温度为 240~250°C。达分解温度前树脂的相对失重为 1.5~2.5%。我们还研究了丁苯树脂浇铸体的机械性能和电性能，结果列于表 2。

丁苯树脂浇铸体的性能

表 2

性 能 交 联 剂	比重 d_{20}^4	弯曲强度 (公斤/厘米 ²)	静弯曲强度 (公斤/厘米 ²)	介质损耗 角正切值 (10 ⁵ 赫兹)	介电系数 (10 ⁶ 赫兹)	马 丁 耐 热 (°C)
苯 乙 烯	1.09	1596	674	1.51×10^{-3}	2.81	100
乙烯基甲苯	1.07	1256	498	1.30×10^{-3}	2.87	94

4. 丁苯树脂玻璃钢成型工艺

(1) 胶液配制

丁苯树脂 60%

· 乙烯基甲苯(或苯乙烯、邻苯二甲酸二丙烯酯) 40%

二乙烯基苯	6~8%
过氧化二异丙苯	2%
过氧化二叔丁酯	2%
过氧化环己酮	2%

(需冷固化时, 再加4%环烷酸钴的乙烯基甲苯溶液)

(2) 成型工艺

先将经 A172 有机硅烷处理过的玻璃布剪成一定大小, 放入烘箱中加热处理, 去除表面水分, 然后以玻璃纸作脱模剂, 铺放一层玻璃布(玻璃布经纬向交叉重叠铺放), 均匀涂刷一层树脂, 如此操作达所需厚度后, 赶出多余树脂和气泡, 并控制含胶量, 最后放入烘箱中加热固化。固化条件为: 80°C/8小时, 100°C/2小时, 120°C/2小时, 150°C/16~24小时, 175°C/1小时, 冷却至室温后取出即得丁苯玻璃钢。

5. 丁苯玻璃钢性能(表3)

丁 苯 玻 璃 钢 性 能

表 3

树脂/交联剂				力学性能				电性能		马 丁 温 度 (°C)
丁苯 树脂	乙烯基 甲 苯	苯 乙 烯	邻苯二甲 酸二 丙 酯	弯 曲 强 度 (公斤/ 厘米 ²)	拉 伸 强 度 (公斤/ 厘米 ²)	冲 击 强 度 (公斤/ 厘米 ²)	击 度	介质损耗 角正切值 (10 ⁵ 赫兹)	介电系数 (10 ⁵ 赫兹)	
60	40	—	—	3900~ 4400	1724	185~ 210	—	4~6×10 ⁻³	3.8~4.2	>240
60	—	40	—	4100~ 4500	2545	198~ 208	—	3.11×10 ⁻³	4.05	>240
60	—	20	40	4585	—	—	—	7.12×10 ⁻³	4.45	—

注: 丁苯玻璃钢的含胶量为37~38%, 比重为1.60~1.68。

三、讨论

1. 丁苯树脂合成条件对其玻璃钢性能的影响

(1) 由于丁苯玻璃钢的固化成型是借助于丁苯树脂中