

玻璃钢 化工设备

化工部设备中心站编

上海科技文献出版社

上海科技文献出版社

上海科技文献出版社

上海科技文献出版社

上海科技文献出版社

上海科技文献出版社

上海科技文献出版社

上海科技文献出版社

上海科学技术文献出版社

玻璃钢化工设备
化工部设备中心站编

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海市印刷三厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5.125 字数 123,000

1981年4月第1版 1981年4月第1次印刷

印数: 1—3,600

书号 15192·135 定价 0.65元

《科技新书目》184-145

前 言

玻璃钢是一种新型的防腐蚀工程结构材料，主要是用玻璃纤维或其制品为增强材料，耐腐蚀合成树脂为粘合剂而复合成的，并且具有重量轻、强度高、耐腐蚀、成型性好等优点。

玻璃钢最早是由美国在 1932 年研制而成的，至今已有四十多年的历史。随着石油化学工业的发展及三废处理工作的展开，对材料的要求，特别是耐腐蚀性能方面的要求越来越高。因此，玻璃钢的应用也日益增长。最近二十几年中，国外在玻璃钢的原材料、玻璃钢制品的成型工艺方面有很大的发展，并成功地应用于管道、容器、塔器、烟囱等方面。为了进一步了解国外有关这方面的发展情况，推广应用这种新型的复合材料，我们从有关的期刊中选译了一些有关原料的选择、玻璃钢结构件的设计、玻璃钢制品的施工方法以及玻璃钢的各种耐腐蚀性能测试结果等文章，以供从事这方面研究的科研工作者、工程技术人员和高等院校有关专业的师生参阅。

上海医药设计院化工部设备中心站的韩季璋同志参加了本译丛的组稿和审阅工作，谨志谢意。译文中错误之处，敬请读者指正。

编 者

一九八〇年十月

1550.0

目 录

1. 耐蚀玻璃钢及其复合	(1)
2. 玻璃钢结构	(23)
3. 玻璃钢容器的设计	(45)
4. 玻璃钢管道的设计和施工要点	(59)
5. 玻璃钢冷却塔	(78)
6. 玻璃钢高强度离心机转筒	(82)
7. 玻璃钢封头的稳定性	(93)
8. 聚酯玻璃钢容器	(100)
9. 特种聚酯树脂在化工防腐蚀设备中的应用	(104)
10. 玻璃钢及树脂的腐蚀行为和应力的影响	(119)
11. 玻璃钢缠绕管的各种暴露试验结果	(135)
12. 阻燃性复合塑料	(146)

耐蚀玻璃钢及其复

一、前 言

由于玻璃钢是由树脂、增强材料和填料等组成的复合材料，因而随树脂基体的种类、成形条件和增强材料与复合方法，以及玻璃含量的不同而有各种不同的物理、化学性能。

树脂是在复合材料中与增强材料复合的母体，通常采用的是不饱和聚酯树脂，可将其分为：

- ①邻苯酸系(一般称G类)；
- ②间苯酸系(具有中等程度的耐蚀性)；
- ③双酚系(具有很高的耐蚀性)。

②、③主要是作耐蚀玻璃钢用。树脂基体本身的耐腐蚀性及其一些物性列于表1。

表 1 不饱和聚酯树脂的物理性能比较

物理性能	单 位	间 系 不饱和聚酯树脂	双酚系 不饱和聚酯树脂	乙烯酯系 不饱和聚酯树脂
热变形温度	℃	150	120	130
抗张强度	公斤/毫米 ²	5.2	3.3	8.0
伸长率	%	1.2	1.4	6.0
固化收缩率	%	9.6	8.5	6.5
弯曲强度	公斤/毫米 ²	9.5	10.5	15.0
弯曲弹性模量	公斤/毫米 ²	350	350	355
冲击强度	公斤·厘米/厘米 ²	2.1	2.3	4.0

同时, 各生产厂即使生产同一类型的树脂, 性能也有差异, 从表 2 和图 1 (a)、(b)、(c) 中可以明显地看出, 各厂生产的间苯系和双酚系聚酯有不同的耐蚀性。

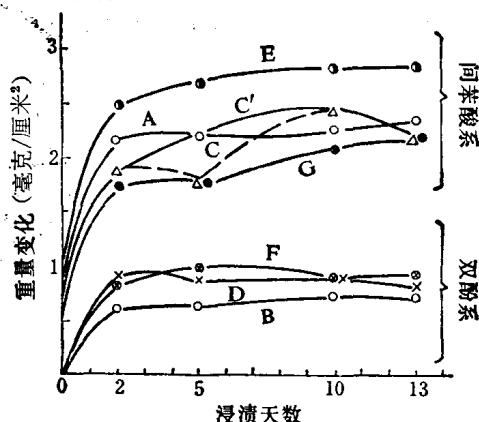


图 1(a) 在蒸馏水(80°C)中, 浸渍天数和重量的变化(C'为假想线)

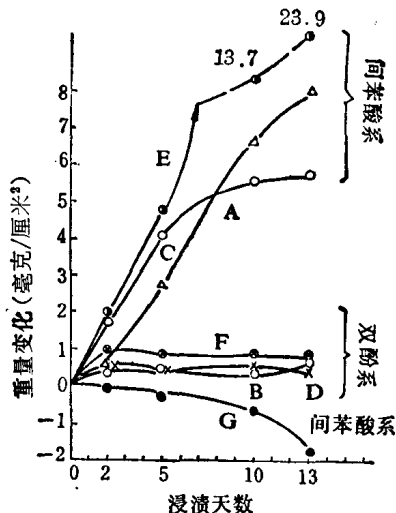


图 1(b) 在 10%NaOH 溶液中, 浸渍天数和重量的变化(浸渍温度 $82\pm 1^{\circ}\text{C}$)

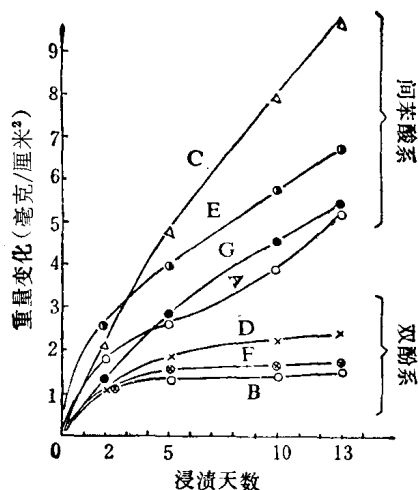


图 1(c) 在35%盐酸中,浸渍天数和重量的变化(浸渍温度 $79 \pm 1^\circ\text{C}$)

表 2 市售不饱和树脂固化物的耐腐蚀性

溶液	天数	代 号	A	B	C	D	E	F	G
		变 化	间苯系	双酚系	间苯系	双酚系	间苯系	双酚系	间苯系
蒸馏水	5	重量变化 毫克/厘米 ²	2.22	0.60	1.77	0.91	2.66	0.96	1.76
		硬度保持率 %	93.0	106.3	92.4	97.4	96.4	115.2	96.7
	13	毫克/厘米 ²	2.35	0.71	2.20	0.80	2.76	0.84	2.16
		%	99.0	116.5	92.4	103.9	96.0	115.2	96.7
10%NaOH	5	毫克/厘米 ²	4.09	0.47	2.80	0.47	4.80	0.83	-0.04
		%	70.4	86.6	44.6	87.7	21.7	107.8	86.7
	13	毫克/厘米 ²	5.80	0.56	8.19	0.50	23.9	0.78	-1.76
		%	70.4	95.3	5.7	97.4	0	104.0	80.0
35% HCl	5	毫克/厘米 ²	2.59	1.32	4.85	1.83	3.91	1.45	2.68
		%	90.5	106.3	63.7	110.4	83.8	111.5	100.0
	13	毫克/厘米 ²	5.19	1.50	9.65	2.39	6.62	1.64	5.33
		%	85.4	122.4	30.0	116.2	73.1	125.7	80.0

注: ①静态浸渍, 平均温度为 80°C

②使用 GEYZ J934-1 巴科尔硬度计测定硬度

③代号, 为生产厂的聚酯名称

C和E的间苯系聚酯在35%的盐酸,10%的氢氧化钠溶液中,浸渍温度达80°C时会老化。此时,重量直线增加,而硬度直线下降,也即基体表面软化。换言之,机械强度和其表面的吸液量有关,机械强度的降低意味着老化。如果仅从这些实验结果来确定聚酯老化的根据是不足的,但可根据各种破坏现象进行解释。

玻璃钢有各种成形方法,一般构件采用普通的玻璃钢成形技术(使用G类聚酯和玻璃毡)和模压加工片状模塑料成形法。化学工业用的耐蚀玻璃钢成形技术与这些成形法有很大的差别,其加工的基本点是完全不同的。

如果不考虑加工上的差别,而盲目认为“玻璃钢的耐蚀性和强度都比较好”,就可能造成用玻璃钢制造的设备 and 塔槽等一类装置膨胀直至破坏,从而得出“玻璃钢不适宜作化学装置”的错误结论。

另一方面,“玻璃钢不是塑性材料,而接近于脆性材料”,这一点不可忘记。同时,玻璃钢的最大弱点为异向性特别大,应力分散很不均匀,所以玻璃钢在作单独结构和衬里用时,就会出现一些问题。另外,在选择树脂基体时,还必须考虑到水解的危险性。作者强调“没有一种能满足现有条件的、十全十美的耐蚀材料”,玻璃钢也不例外。

二、玻璃钢结构件的机械强度

对于结构设计来说,除进行以往的类似于钢材等的强度设计外,还必须进行以弯曲刚性为主的挠度设计。换句话说,由于塑料与以往的作结构用的材料相比,刚性低、强度高,为此,根据使用要求,使用塑料板、管和玻璃钢这类复合材料作为结

构材料时，其性能与钢材相比，与其说是强度问题，倒不如说是刚性问题。

玻璃钢的强度基本上与玻璃的含量 (GC) 有关，模压成型制品的强度与玻璃含量的关系如图 2 所示。

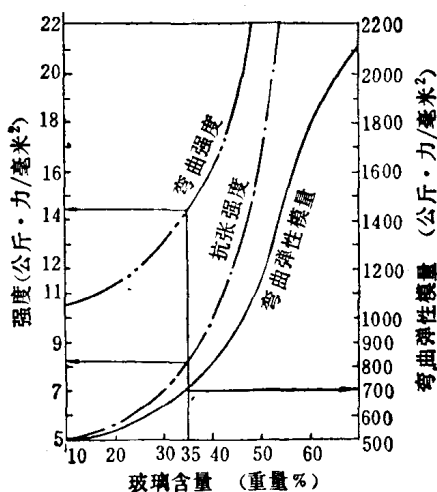


图 2 玻璃钢的弯曲强度和玻璃含量的关系

耐蚀玻璃钢主要采用手糊法成形，其玻璃纤维的最大含量是：

短切玻璃纤维毡：	30%
玻璃布：	40~45%
无捻粗纱布：	40%

在设计时，要以各种规格的值作为基材选择的基础，图 2 为在常温下，以玻璃布为主交叉铺设玻璃钢结构的特性值，此值比 MILP 17549A 等所示的值偏低。当然，从设计角度考虑此值还是安全的，但随着基体和增强材料种类的不同，这个值就可

以在较宽的范围内变动。

表 3 对典型的塑料板——硬聚氯乙烯板（层压法）和玻璃钢的物理性能进行了比较。

表 3 典型的硬-聚氯乙烯板和玻璃钢的特性

项 目	单 位	硬-聚氯乙烯板 (层压法)	玻 璃 钢 (手糊法)
玻璃含量	%	—	25~40
比重	—	1.43	1.45~1.6
伸长率	%	80~130	1.5~2.0
抗张强度	公斤/毫米 ²	5.5~6.0	6~10
抗张弹性模量	公斤/毫米 ²	250~270	700~900
弯曲强度	公斤/毫米 ²	9~10	12~17
弯曲弹性模量	公斤/毫米 ²	350~370	600~800
压缩强度	公斤/毫米 ²	7.5~8.5	10~15
剪切强度	公斤/毫米 ²	6.5~8.3	6~9
线膨胀系数	$\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	6~8	2.0~3.0
热变形温度	$^{\circ}\text{C}$	78	160~180
比热	卡/克/ $^{\circ}\text{C}$	0.2~0.3	0.3
悬臂梁式冲击值	公斤·厘米/厘米 ²	7	95
泊松比	—	0.37	0.3~0.5

三、玻璃钢耐蚀设备的结构

这类规定最初是在 1969 年由美国商业部标准局作为国家标准《NBS Voluntary Product Standard PS15-69》颁布的，日本则由增强塑料协会耐蚀玻璃钢设备委员会以《接触法成形耐蚀玻璃钢设备(FRPS-C-75-101)》作为协会标准颁布。

为此，在进行新的耐蚀玻璃钢设备的设计时，基本上可按照上述规定进行。显然，它不适用于特殊的腐蚀环境，也不适用于采用缠绕法和热压法成形的制品，因而，在采用这些方法

时，可参照上述规定。

协会标准中，首先对玻璃钢手糊层的基本结构——耐蚀层和增强层作了明确的规定，如图 3 所示，各层的大体情况如下：

(1)耐蚀层：由表层和中间层组成，表层是接触环境介质的最内层，是玻璃面毡、合成纤维、石棉等增强的富树脂层。

(2)中间层：由短切玻璃纤维毡增强，厚约为 2.0 毫米左右，该层能在介质浸透表层后，不浸透外层。

(3)外层(增强层)：适用于使用条件下的耐蚀结构层，必须要满足表 4 中所列的抗张强度和弯曲强度的要求。如果手糊制品不能达到表中的最小值时，可以增加手糊层的厚度，使该制品的整体强度达到要求。

(4)最外层：为使玻璃纤维增强材料不露出在腐蚀环境下，它的组成与表层相同。

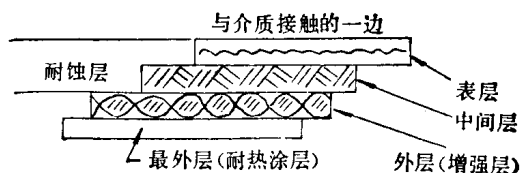


图 3 玻璃钢耐蚀设备的基本结构

表层：玻璃含量约为 10%，以面毡和合成纤维、石棉等增强；

中间层：玻璃含量约为 20~30%，短切玻璃纤维毡层(2 层)；

外层(增强层)：玻璃含量约为 35~50%，无捻粗纱布、短切纤维层

另外，制品在腐蚀不很明显的环境下，可以省去耐蚀表面层，直接由中间层起始。

图 4 示出了以上的结构。

在耐蚀玻璃钢设备的设计时，特别要注意耐蚀层的刚性(固

化度)对整个耐蚀设备的影响,当玻璃钢的抗张或弯曲应变超过树脂时,玻璃钢就要产生裂纹。

一旦有裂纹产生,其耐蚀性就会降低。为此,对玻璃钢,特别是对耐蚀层作用的应力,必须控制在使树脂产生裂纹的范围内。一般讲,应变达 0.2~0.4%时,就会产生裂纹。

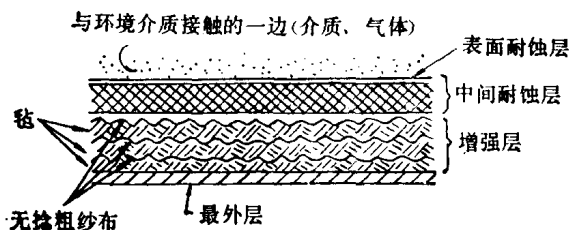


图 4 手糊层的基本结构

表面耐蚀层: 玻璃含量约为 10%, 以厚度为 0.25~0.5 毫米(碱性)的面毡和韧性大的双酚系树脂作基体是合适的;

中间耐蚀层: 玻璃含量约为 20~30%, E 毡 450# × 2 层, 厚度为 2.5 毫米以上;

增强层: 玻璃含量约为 35~50%, 用毡、无捻粗纱布交叉铺设达规定的厚度;

最外层: 玻璃含量约为 20~30%, 为使外观美观, 采用面毡 1 层, 如需要可采用平纹布, 并隔绝空气固化

表 4 玻璃钢手糊板的最小机械强度

(温度 20℃ × 湿度 65%)

手糊板厚度 (毫米)	抗张强度 (公斤/毫米 ²)	弯曲强度 (公斤/毫米 ²)	弯曲弹性模量 (公斤/毫米 ²)
3.2~4.8	6.3	11	490
6.4	8.4	13	560
8.0	9.5	14	630
9.6以上	11.0	15	700

注: 上述是含有耐蚀层的手糊板强度

四、玻璃钢的耐蚀性及其用途

玻璃钢的耐蚀性能,基本上是由树脂基体的种类所决定,而

树脂的耐蚀性一般取决于树脂中酯基($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$)的含量即,如酯基含量大,则容易引起水解反应,耐蚀性能就会降低。

玻璃钢用的树脂基体,根据其耐蚀性可分为:

(1)邻苯酸系(G类)

原来不适用于耐蚀设备,但由于它能耐海水、非氧化性无机酸、常温下的水和酸等的腐蚀,因此,大多数邻苯酸系用来作水贮槽、净化槽、便槽等。作者认为,因水解作用,对溶液类湿气,含大量汽油的蒸气不适用。它基本上只能作轻质的结构材料,与其它树脂相比,其弯曲强度、弯曲弹性模量最低,这一点在使用时必须注意。

(2)间苯酸系

其耐水解性、耐热性和机械性能比邻苯酸系好,而且耐酸、耐碱,可作地下汽油贮罐用。

(3)双酚系

双酚系比间苯酸系好,能耐高温下的碱类水溶液和酸,同时能耐中等浓度的碱溶液、漂白剂等,其耐碱性是现有树脂中最好的。

(4)乙烯酯系(环氧丙烯酯树脂)

这种树脂在其分子链的末端含有酯基和丙烯基,不过,其主链为双酚A结构,主链节中不含酯键。分子的末端含有不饱和基是其结构上的特点,与双酚系相比,其断裂变形大,伸长率达4~8%,而且除热变形温度高以外,其耐蚀性比双酚系树

脂好，同时也是现有树脂中耐溶剂性能最好的一种。这类树脂是环氧树脂和丙烯酸类反应并溶解于苯乙烯中的，为此，也可以说，是改性环氧树脂，属于新的热固性树脂。

环氧树脂具有分子量大的双酚A结构，同时又不含酯基，因此具有极好的耐蚀性，而不足的是，与其它材料配合使用时固化调节较为困难。常温固化时，采用胺类作固化剂，由于胺本身是碱性，所以树脂固化物的耐碱性好，而耐酸性不十分好。它与环氧树脂相比，除使用方便外，还具有良好的施工性、固化性、粘度等特性。

由于该树脂价格较贵，因而使用与价格之间存在矛盾，但由于它的耐蚀性、耐溶剂性比双酚系树脂好，因而已逐步采用，而且随着产量的增加，估计树脂的价格也会降低，预计今后在耐蚀设备和玻璃钢衬里，薄内衬方面将会得到较广泛的应用。

树脂老化的根源主要是：开始时树脂吸水，然后水向树脂内部浸透、扩散，换句话说，就是溶胀过程。

当溶胀达到平衡时，吸水过程即停止，由于扩散而侵入树脂的水与酯基反应，使酯键水解。吸水初期的扩散过程中，构成树脂的分子的运动是物理现象，而其后的过程，可以认为是以水解为代表的化学反应过程。

根据耐酸、耐碱性能来看，上述邻苯系、间苯系聚酯树脂，原则上只能作轻质结构材料用，显然，它们的耐腐蚀性能比硬-聚氯乙稀差。

双酚系树脂因固化条件不同，性能差异也大，在合适的固化条件下，耐蚀方面应用的树脂必须保证其在巴科尔硬度计(GEYZ J934-1)上的读数在35~40以上。

因此，对于聚酯树脂的耐腐蚀性来说，要其酯基、末端基浓度小，采用疏水性大的酸和乙二醇反应，以及苯乙烯含量要

大，使酯基得以稀释的聚酯的耐水性好。

也就是说，不饱和聚酯树脂改性的最终目的是防止水解反应。

五、耐蚀玻璃钢衬里

耐蚀玻璃钢衬里结构，基本上是采用手糊法成形，当增强材料的选择和其组合不当时，引起结构层间和衬里剥离，这样会大大地降低机械性能，特别是层间变形大时，会造成不耐蚀的使用效果。

本文中，所述的衬里是用聚酯树脂和玻璃纤维增强材料在经表面处理过的基体(金属、混凝土制的)上自己粘接固定，使用衬里具有防止基体腐蚀的作用。

因此，对衬里而言，强度不是主要的，而主要是耐腐蚀性能。单独用玻璃钢制成的结构与此不同，随着增强材料的排列不同，厚度的变化也很大。另外，增强材料与树脂基体要充分浸渍，使其成一体，完全象单一的材料一样。除此之外，增强材料与基体的粘接对衬里性能的影响很大。就是说，当两者的粘接性差时，衬里在应力作用下，则应力难以均匀分布和传递，并容易引起环境介质的浸透和扩散，产生水解作用，这样很可能使衬里内部受到破坏。

另外，在应力负荷条件下与环境介质液接触，如超过负荷应力极限，则会引起急剧老化，这种现象与热塑性树脂薄片的衬里是类似的。

在通常的条件下，聚酯树脂和玻璃的界面粘接力约为树脂本身聚合力的 $1/5$ 。制作玻璃钢时，一般使用经偶联剂表面处理过的玻璃纤维，采用合成纤维时也可进行类似的处理。表 5

为不同种类的玻璃纤维和偶联剂对聚酯树脂的影响。

表 5 偶联剂对聚酯树脂的影响

玻璃纤维 的种类	表面处理剂	弯曲强度 (公斤/毫米 ²)		$\tan\delta \times 10^{-4}$ (100千周)	
		煮 沸 前	煮 沸 后	煮 沸 前	煮 沸 后
无 碱	未处理	10.7	7.1	14	1,558
无 碱	沃 兰	14.6	12.0	13	448
含 碱	沃 兰	16.1	13.3	45	484
无 碱	硅 烷	15.0	15.4	19	124

注：对呋喃树脂来讲，用硅烷处理剂是有效的

用玻璃钢作衬里所存在的问题

玻璃钢衬里结构中的主要问题：

(1) 基材的表面处理和养护；

(2) 材料的选择和增强材料的排列；

(3) 设计、施工法：

 常温和低温固化，则耐热性差，

 与基材的粘接强度不稳定；

(4) 因温度急剧变化(热冲击)而引起层间剥离；

(5) 一般来说，温度超过 85°C，在腐蚀介质中容易老化和水解；

(6) 水蒸气的扩散是造成剥离的主要因素；

(7) 基材变形会引起剥离（如对塔槽类来说，当倾斜变化达 0.1% 时，耐蚀性就会变差，为此，在 NBS PS15-69 中规定倾斜度不得超过 0.5%）；

(8) 衬里厚度过大（往往有这样的说法，是否可用玻璃毡和无捻粗纱布等制成加强筋衬里，厚度达 5~15 毫米。越厚耐腐蚀性越好，这种说法是错误的，厚度的增大，对耐蚀效果无

直接影响。另外，厚度增大，从 $F = \sigma_t \times A$ (公斤) 式中可知，因温度变化而产生的应力与截面积成比例，而 F 越大，则容易造成层间剥离)。

因此，作为理想的方案要使衬里变形小，且应力均匀、稳定性好，可用玻璃布。

单纯玻璃钢结构中，一般讲，玻璃含量高则强度就大，而厚度增加则刚性就提高，这种结构不适用于衬里。

树脂固化后，有残余应力，并能缓慢地变形，残余应力大，衬里容易剥离和破坏。

玻璃钢中，玻璃含量越低，则残余应力越大。同时，高温下迅速固化也会产生大的残余应力。

根据以上所述，作为耐蚀玻璃钢的衬里应该为：

(1) 绝对不能采用以毡或以毡为主的衬里，而且一般讲，越厚其玻璃含量就会降低，容易引起变形和剥离；

(2) 衬里中，玻璃增强材料排列的大体标准为：

a) 静止介质的贮槽衬里

$$\cdots \cdots 2 \sim 3C + Sm$$

b) 急速流动的贮槽衬里

$$\cdots \cdots C + M + C + Sm$$

c) 急速流动的贮槽衬里

$$\cdots \cdots C + C + C + Sm$$

d) 要求一定厚度和强度的衬里

$$\cdots \cdots M + RC + C + Sm$$

e) 干腐蚀性气体通道的衬里

$$\cdots \cdots 2C + Sm$$

f) 湿气、混凝土内的衬里

$$\cdots \cdots 2 \sim 3C + Sm$$