

 腐蚀与防护全书

合成树脂及玻璃钢

中国腐蚀与防护学会 主编

李 国 莱 等 编著

化学工业出版社

腐 蚀 与 防 护 全 书

合成树脂及玻璃钢

中国腐蚀与防护学会 主编

李国莱等 编著

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书内容包括高分子化学的基本理论,常用树脂的合成原理、合成方法,及其应用和性能,玻璃纤维的组成和性能,各种成型工艺和方法,产品结构设计和计算方法,还介绍了耐蚀玻璃钢化工设备的破坏类型及事故分析。

本书内容深入浅出,结合实际,专业知识连贯性强,便于自学。

本书可供各工业部门有关工厂的工程技术人员和从事化工腐蚀与防护专业人员参考,也可供大专院校有关专业师生参考。

腐 蚀 与 防 护 全 书

合 成 树 脂 及 玻 璃 钢

中国腐蚀与防护学会 主 编

李国荣等 编 著

责任编辑: 刘 威

封面设计: 席 立

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

★

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $77/8$ 字数 208 千字

1989年1月第1版1989年1月北京第1次印刷

印 数 1—5,380

ISBN 7-5025-0310-2/TQ·242

定 价 3.30 元

序

腐蚀与防护科学是本世纪30年代发展起来的一门综合性的技术科学，目前已成为一门独立的学科，并正在不断的发展

腐蚀是材料在各种环境作用下发生的破坏和变质，遍及国民经济各个部门，给国民经济带来巨大的损失。根据工业发达国家的调查，每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的2—4%，我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达二百亿元。搞好腐蚀与防护工作，已不是单纯的技术问题，而是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。因此，全面普及腐蚀科学知识，推广近代的防护技术，以减少腐蚀造成的经济损失，延长材料和设备的使用寿命，促进城乡经济的发展和企业经济效益的提高，是当前亟待解决的问题。

为此，中国腐蚀与防护学会和化学工业出版社决定共同组织编写《腐蚀与防护全书》。《全书》分总论、腐蚀理论、环境腐蚀与防护、耐蚀材料、防蚀技术、腐蚀试验与监控六篇数十个分册，并将陆续出版。

《全书》属于专业百科性质的大型综合性工具书，全面系统地阐述腐蚀学科的理论和应用，总结国内外的腐蚀与防护经验，反映近代的防护技术，内容广泛，兼顾知识性、教育性和实用性。主要供腐蚀与防护专业以及与该专业有关的工程技术人员阅读使用，也可供企业管理干部与大专院校有关专业师生参考。

《全书》编写工作曾得到腐蚀与防护领域许多专家、工程技术人员及其所在单位领导的热情协助和大力支持，对此，表示衷心的感谢。

由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，望读者批评指正。

《腐蚀与防护全书》编委会

1987、2

《腐蚀与防护全书》编委会成员

主任委员：肖纪美

副主任委员：石声泰 曹楚南 朱日彰 杨永炎 郭长生

顾问：张文奇 李 苏 沈增祚

委员：（按姓氏笔划序）

火时中	王广扬	王正樵	王光雍	许维钧
刘国瑞	刘翔声	朱祖芳	杜元龙	杜发一
宋诗哲	劳添长	李兴濂	李志清	李铁藩
吴宝琳	吴荫顺	杨文治	杨 武	杨熙珍
杨 璋	张其耀	张承濂	顾国成	徐乃欣
徐兰洲	徐克薰	袁玉珍	傅积和	曾宪焯
褚武扬	虞兆年	黎樵桑	戴新民	
吴荫顺	王光雍	褚武扬	袁玉珍	李志清
刘 威				

编辑组：

前 言

近年来高分子基体复合材料之一的玻璃纤维增强塑料（简称玻璃钢）在各工业部门中的应用日益广泛，在化工防腐蚀应用领域发展更快，但有关这方面综合性的专业论著很少。为此，我们编写了《腐蚀与防护全书》中的《合成树脂及玻璃钢》分册这本专业基础书，以供有关读者需要。

玻璃钢产品性能的优劣取决于原材料、成型工艺、结构设计等因素，但从本质而论，则在很大程度上应取决于合成树脂、粘结界面、增强材料这三个主要方面。对化工防腐耐蚀玻璃钢来说，合成树脂的性能尤为重要。因此，本书中合成树脂的内容占了较多的篇幅，但也用一半多篇幅叙述了玻璃纤维、偶联机理、成型工艺、结构设计及质量控制等内容，以不使顾此失彼。

本书由华东化工学院有关专业教师共同编写，参加编写工作的有：李国莱（第1、2、3、5、6章）、匡彦青（第4章）、赵玉庭（第7章）、吴志英（第8章）、陶婉蓉（第9章）、李昌兰（第10章）、谢维章（第11章），全书最后由赵玉庭、李国莱负责校改修订。

本书编写过程中顾及了读者对象，力求深入浅出，充分阐明要领，但由于编者的知识面有限，书中或有错误和不妥之处，切望广大读者予以批评指正。

编者

1987年7月

目 录

第1章 概论	(1)
1. 玻璃钢的基本概念	(1)
1.1 玻璃钢的定义	(1)
1.2 热塑性玻璃钢和热固性玻璃钢	(2)
2. 玻璃钢的基本性质	(3)
3. 耐蚀玻璃钢的发展与应用	(5)
3.1 耐蚀玻璃钢的发展	(5)
3.2 耐蚀玻璃钢的应用	(5)
第2章 树脂合成原理	(7)
1. 缩聚反应	(7)
1.1 概述	(7)
1.1.1 定义	(7)
1.1.2 分类	(9)
1.2 线型缩聚反应	(9)
1.2.1 反应程度和聚合度	(9)
1.2.2 平衡常数和聚合度	(10)
1.2.3 单体官能团的当量比与聚合度	(11)
1.3 体型缩聚反应	(12)
1.3.1 凝胶现象和凝胶点	(12)
1.3.2 凝胶点的预测	(13)
1.3.3 反应体系中官能度的调节	(15)
1.4 缩聚反应的实施方法	(16)
1.4.1 熔融缩聚	(16)
1.4.2 溶液缩聚	(16)
2. 加聚反应	(17)
2.1 反应原理	(17)
2.2 反应历程	(18)
2.2.1 链的引发	(18)
2.2.2 链的增长	(19)

2.2.3 链的转移·····	(19)
2.2.4 链的终止·····	(20)
2.3 自由基共聚反应·····	(20)
2.3.1 共聚物的组成方程·····	(21)
2.3.2 共聚物组成的控制·····	(22)
2.4 加聚反应的实施方法·····	(23)
2.4.1 本体聚合·····	(23)
2.4.2 溶液聚合·····	(23)
3. 缩聚反应与加聚反应的主要区别·····	(25)
第3章 不饱和聚酯树脂 ·····	(27)
1. 概述·····	(27)
1.1 定义·····	(27)
1.2 性能特点·····	(27)
1.3 树脂分类·····	(28)
2. 不饱和聚酯树脂的合成·····	(28)
2.1 主要原料·····	(28)
2.1.1 二元醇·····	(28)
2.1.2 不饱和二元酸·····	(31)
2.1.3 饱和二元酸·····	(32)
2.1.4 交联剂·····	(34)
2.1.5 阻聚剂·····	(37)
2.2 不饱和聚酯树脂的合成·····	(38)
2.2.1 通用型不饱和聚酯树脂的配方和反应式·····	(38)
2.2.2 工艺操作·····	(39)
2.2.3 质量控制·····	(40)
3. 不饱和聚酯树脂品种简介·····	(40)
3.1 通用型不饱和聚酯树脂·····	(40)
3.2 中等耐蚀不饱和聚酯树脂·····	(40)
3.3 双酚A型不饱和聚酯树脂·····	(43)
3.4 乙烯基酯不饱和聚酯树脂·····	(43)
3.5 二甲苯型不饱和聚酯树脂·····	(45)
4. 不饱和聚酯树脂的固化·····	(46)
4.1 固化的阶段性·····	(46)
4.2 引发剂·····	(47)
4.2.1 活性氧含量·····	(47)

4.2.2	临界温度	(47)
4.2.3	半衰期	(47)
4.3	促进剂	(48)
4.3.1	过氧化苯甲酰-叔胺体系	(49)
4.3.2	酮过氧化物-环烷酸钴引发体系	(50)
第4章	环氧树脂	(53)
1.	概述	(53)
1.1	定义	(53)
1.2	发展和应用	(53)
1.3	环氧树脂的分类	(53)
2.	双酚A型环氧树脂	(54)
2.1	反应原理	(54)
2.2	双酚A型环氧树脂的规格和牌号	(56)
2.3	环氧值、环氧当量和环氧基百分含量	(56)
3.	环氧树脂的性能	(57)
4.	环氧树脂的固化	(59)
4.1	固化原理	(59)
4.2	环氧树脂固化剂的分类	(59)
4.3	固化剂的选用	(60)
4.3.1	固化剂的固化工艺性能	(60)
4.3.2	固化物的性能	(61)
4.4	胺类固化剂	(62)
4.4.1	脂肪族胺类	(62)
4.4.2	芳香胺固化剂	(62)
4.4.3	叔胺固化剂	(64)
4.5	改性胺固化剂	(65)
4.6	酸酐类固化剂	(66)
4.7	高分子类固化剂	(67)
5.	其它辅助材料	(68)
5.1	稀释剂	(68)
5.1.1	非活性稀释剂	(68)
5.1.2	活性稀释剂	(69)
5.2	增塑剂和增韧剂	(69)
5.3	填料	(69)
第5章	酚醛树脂	(72)

1. 概述.....	(72)
2. 热塑性酚醛树脂.....	(72)
3. 热固性酚醛树脂.....	(74)
3.1 合成原理.....	(74)
3.2 热固性酚醛树脂的性能.....	(76)
3.2.1 良好的工艺性能.....	(76)
3.2.2 良好的耐蚀性能.....	(76)
3.2.3 其它性能.....	(77)
4. 改性酚醛树脂.....	(78)
4.1 聚乙烯醇缩醛改性的酚醛树脂.....	(78)
4.2 硼改性的酚醛树脂.....	(78)
4.3 环氧树脂改性的酚醛树脂.....	(78)
4.4 二甲苯改性的酚醛树脂.....	(78)
5. 酚醛树脂的固化.....	(79)
5.1 固化方法.....	(79)
5.2 固化过程.....	(79)
5.3 固化剂.....	(80)
5.3.1 对甲苯磺酰氯.....	(80)
5.3.2 苯磺酰氯.....	(80)
5.3.3 硫酸乙酯.....	(80)
5.3.4 石油磺酸.....	(81)
5.3.5 NL型固化剂.....	(81)
第6章 呋喃树脂.....	(83)
1. 概述.....	(83)
2. 呋喃树脂的品种和发展.....	(83)
2.1 糠酮树脂.....	(84)
2.2 糠醇树脂.....	(85)
2.3 耐蚀呋喃树脂的新发展.....	(85)
3. 呋喃树脂的性能和应用.....	(86)
3.1 耐蚀性能.....	(86)
3.2 耐热性能.....	(87)
3.3 稳定性能.....	(87)
3.4 阻燃性能.....	(87)
3.5 机械性能.....	(87)
4. 呋喃树脂的固化.....	(88)

第7章 其它类型树脂	(89)
1. 全碳氢热固性树脂.....	(89)
1.1 热固性1, 2-聚丁二烯树脂	(89)
1.2 热固性丁苯树脂.....	(92)
1.2.1 丁苯树脂合成原理.....	(92)
1.2.2 丁苯树脂合成方法.....	(93)
1.2.3 丁苯树脂性能.....	(93)
2. 有机硅树脂.....	(94)
2.1 有机硅树脂合成原理.....	(95)
2.2 有机硅树脂合成方法	(97)
2.3 有机硅树脂性能.....	(98)
3. 耐高温树脂.....	(99)
3.1 聚酰亚胺树脂.....	(100)
3.2 聚苯醚树脂.....	(103)
3.3 聚苯硫醚树脂.....	(105)
第8章 玻璃纤维及其制品	(108)
1. 概述.....	(108)
1.1 玻璃纤维的分类.....	(108)
1.2 玻璃纤维的化学组成.....	(109)
1.3 玻璃纤维的性能.....	(110)
1.3.1 玻璃纤维的物理性能.....	(110)
1.3.2 玻璃纤维的化学性能.....	(114)
2. 玻璃纤维及其制品.....	(116)
2.1 玻璃纤维及制品的生产工艺.....	(116)
2.1.1 玻璃纤维的生产工艺.....	(116)
2.1.2 玻璃纤维制品的生产工艺.....	(116)
2.2 玻璃纤维纱.....	(117)
2.3 玻璃纤维织物.....	(118)
3. 玻璃纤维的表面化学处理.....	(121)
3.1 表面化学处理剂的作用.....	(121)
3.1.1 处理剂对玻璃钢老化性能的影响.....	(122)
3.1.2 处理剂对玻璃钢耐水性能的影响.....	(122)
3.1.3 处理剂对玻璃钢耐化学腐蚀性能的影响.....	(122)
3.2 表面处理剂的作用机理.....	(122)
3.3 化学处理剂的种类及应用范围.....	(126)

3.3.1	硅烷偶联剂的结构·····	(126)
3.3.2	硅烷偶联剂的种类与应用范围·····	(126)
第9章	玻璃钢成型工艺·····	(130)
1.	手糊成型工艺·····	(130)
1.1	原材料准备·····	(130)
1.1.1	玻璃布·····	(130)
1.1.2	树脂·····	(130)
1.1.3	胶衣树脂·····	(131)
1.1.4	辅助材料·····	(132)
1.2	模具和脱模剂·····	(132)
1.2.1	模具结构和材料·····	(132)
1.2.2	脱模剂·····	(134)
1.3	成型工艺·····	(135)
1.4	实例介绍(玻璃钢贮槽)·····	(137)
1.4.1	结构设计和强度设计·····	(137)
1.4.2	成型工艺·····	(139)
2.	模压成型工艺·····	(140)
2.1	模压料·····	(140)
2.1.1	模压料制备·····	(140)
2.1.2	模压料的工艺性·····	(143)
2.2	模压成型工艺·····	(143)
2.3	实例介绍(玻璃钢阀门)·····	(146)
2.3.1	球阀的制造工艺·····	(146)
2.3.2	结构设计·····	(147)
3.	缠绕成型工艺·····	(148)
3.1	成型工艺·····	(149)
3.1.1	缠绕的基本材料·····	(149)
3.1.2	内衬和芯模·····	(150)
3.1.3	缠绕规律·····	(150)
3.1.4	缠绕工艺参数·····	(153)
3.2	实例介绍(布带缠制玻璃钢管)·····	(154)
3.2.1	原材料和内衬·····	(155)
3.2.2	缠管工艺操作·····	(155)
3.2.3	PVC—FRP管缠绕成型工艺·····	(156)
4.	其他成型工艺·····	(157)

4.1	连续成型工艺	(158)
4.2	SMC和BMC工艺	(158)
4.3	挤出和注射成型工艺	(160)
第10章	耐蚀玻璃钢的设计	(162)
1.	纤维与基体的基本力学性能	(163)
1.1	树脂浇铸体的力学性能	(163)
1.2	纤维的力学性能	(164)
2.	玻璃钢的基本特性	(166)
2.1	静态特性	(166)
2.1.1	玻璃钢中玻璃纤维含量的换算	(166)
2.1.2	拉伸特性	(167)
2.1.3	压缩特性	(175)
2.1.4	剪切特性	(177)
2.1.5	弯曲特性	(178)
2.2	玻璃钢的其他力学性能	(179)
2.2.1	疲劳性能	(179)
2.2.2	蠕变性能	(179)
3.	玻璃钢耐腐蚀设备设计基础	(180)
3.1	复合材料的强度理论	(180)
3.2	耐腐蚀化工设备设计准则	(184)
3.3	耐腐蚀层结构	(187)
3.4	回转壳内压薄壁容器应力分析	(189)
4.	玻璃钢耐腐蚀贮罐的设计	(197)
4.1	承受液体压力的立式圆筒形壳体	(197)
4.2	卧式贮罐	(198)
4.3	耐腐蚀玻璃钢贮罐的结构处理	(205)
4.4	玻璃钢的连接	(210)
4.4.1	胶接连接	(210)
4.4.2	机械连接	(211)
第11章	耐腐蚀玻璃钢化工设备可靠性评价及质量控制	(216)
1.	耐腐蚀玻璃钢化工设备概述	(216)
2.	耐腐蚀玻璃钢化工设备可靠性评价	(217)
2.1	设备耐腐蚀性能可靠性评价	(219)
2.2	产品结构强度可靠性评价	(220)
2.3	限定变形可靠性评价	(221)

3. 耐腐蚀玻璃钢化工设备的破坏类型及事故分析.....	(222)
4. 耐腐蚀玻璃钢产品的可靠性与经济性的关系	(228)
5. 提高耐腐蚀玻璃钢化工设备可靠性的措施.....	(229)
5.1 提高耐腐蚀玻璃钢设备可靠性的管理措施.....	(229)
5.2 提高耐腐蚀玻璃钢设备可靠性的技术措施.....	(230)
5.3 耐腐蚀玻璃钢设备的质量检查和试验.....	(230)
5.3.1 产品质量要求.....	(230)
5.3.2 产品质量检查方法及其程序.....	(231)
5.4 耐腐蚀玻璃钢设备的使用检查事项及措施.....	(233)
5.4.1 玻璃钢设备中运转装置的检查.....	(233)
5.4.2 所有连接接头的内部检查.....	(233)
5.4.3 通风管道和排水管道的检查.....	(234)
5.4.4 基础及支撑的检查.....	(234)
5.4.5 防腐蚀内衬层和涂层的检查.....	(234)
5.4.6 磨损和冲蚀的检查	(235)
参考文献.....	(236)

第 1 章 概 论

1. 玻璃钢的基本概念

1.1 玻璃钢的定义

以合成树脂为粘结剂，玻璃纤维及其制品作增强材料而制成的复合材料，称为玻璃纤维增强塑料。因其强度高，可以和钢铁相比，故又称玻璃钢（FRP）。

合成树脂是一种人工合成的高分子化合物，最初由于其外形和性能（如加热变软、冷却变硬的性能）类似于天然树脂而得名，合成树脂在玻璃钢中，一方面将玻璃纤维粘结成一个整体，起着传递载荷的作用，另一方面又赋予玻璃钢各种优良的综合性能，如良好的耐蚀性、电绝缘性和施工工艺性等，因而玻璃钢制品的性能，往往取决于所用合成树脂的种类。

玻璃纤维及其制品是玻璃钢的主要承力材料，在玻璃钢中起着增强骨架的作用，对玻璃钢的力学性能起主要作用，同时也减少了产品的收缩率，提高了材料的热变形温度和抗冲击等性能。

在玻璃钢中，树脂和玻璃纤维之间的粘结状况，对玻璃钢的力学性能、耐蚀性能和耐久性能等有着重大的影响。为了增加树脂和纤维之间的粘结，除了从工艺上改进树脂对玻璃纤维的浸润性外，一个重要的措施就是用各种增强型浸润剂（含偶联剂）对玻璃纤维进行表面处理。

玻璃钢是玻璃纤维增强塑料的简称。随着科学技术的发展，玻璃纤维已不能满足某些高温、高强度、高模量和特殊腐蚀介质等方面应用的需要，出现了碳纤维、硼纤维和有机纤维等作为增强材料的制品，这些制品和玻璃钢都属于复合材料范畴。

1.2 热塑性玻璃钢和热固性玻璃钢

大分子通常是由许多简单结构单元重复连接而成的，其几何形状可分为线型、支链型和体型三种。

线型结构的大分子是由许多重复链节以共价键相连接的长链分子。由于链的长度与直径之比可达数千或数万倍，因此，一般不可能保持直线形状，总是弯曲成各种不同的形状。如果在长链周围有相当数量的侧链，就成为支链型结构。当线型或支链型分子在一定条件下相互作用，交叉连接成网，那么它就变成了立体网状结构，称之为体型结构。

按照树脂受热行为的不同，可把树脂分为热塑性树脂和热固性树脂。相应地，根据这两类树脂的不同，可将玻璃钢分为热塑性玻璃钢和热固性玻璃钢。

具有线型或支链型大分子结构的树脂称为热塑性树脂。这类树脂受热时变软进而熔融，可以加工塑制成所需的形状，冷却后变硬，再加热到一定温度仍可软化、熔融，冷却后又变硬，这个塑化的过程可以反复多次。其原因在于，常温时线型或支链型的大分子之间的吸引力很大，但当加热到一定温度后，这些大分子便能克服彼此之间的吸引力而相互滑动，这时的高分子化合物呈软化、熔融状态，具有可塑性，而冷却后大分子之间的滑动便凝固下来，此时高分子化合物呈固体状态。因此，加热和冷却仅仅意味着大分子之间的“移动和凝固”，而大分子之间基本上没有化学反应发生，如聚氯乙烯、聚乙烯和聚丙烯等树脂就表现为此类性质。

最终具有体型大分子结构的树脂称为热固性树脂。通常，热固性树脂是先制成常有活性基团的线型或支链型大分子，然后在加热或成型条件下大分子之间发生化学反应，线型或支链型结构逐渐相互连接形成网状体型结构。一旦形成体型结构就具有在溶剂中不溶解以及在加热情况下不熔融，继续加热只能使树脂分解和破坏的特性。因此，热固性树脂的加工过程也是固化过程，变形具有不可逆性。象不饱和聚酯树脂和酚醛树脂等就具有此类特性。热固性树脂的固

化除需要加热外，有时还需要加入能促使线型或支链型大分子转变成体型结构的物质，这类物质称为固化剂。

同热塑性树脂相比，一般热固性树脂具有更好的机械强度和耐热性能等。目前，世界上85%以上的玻璃钢是由热固性树脂组成的；常用的耐蚀玻璃钢几乎全部是热固性玻璃钢，其主要树脂品种是不饱和聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂和呋喃树脂。

用玻璃纤维增强热塑性树脂制成的热塑性玻璃钢可以改善树脂的耐热性和机械强度等性能。由于热塑性树脂具有产量大、来源广、价格低廉、加工性能优良等特点，因此，虽然目前热塑性玻璃钢的产量还不小，但其发展速度却很大。鉴于热塑性树脂将在《耐腐蚀塑料》分册中作详细介绍，本书仅介绍热固性树脂及其玻璃钢。

2. 玻璃钢的基本性质

(1) 轻质高强

玻璃钢的比重只有1.4—2.0，即只有普通钢材的 $1/4$ — $1/6$ ，比铝还要轻约 $1/3$ ，而机械强度却能达到或超过普通碳钢的水平，例如某些环氧和不饱和聚酯玻璃钢，其拉伸和弯曲强度均能达到400Mpa以上，按比强度计算，已达到或超过某些特殊合金钢的水平，这不仅对宇航等军工部门要求减轻自重的制品应用上有着重要意义，而且可作为有效的防腐设备的主要结构材料，具有运输、安装和维修方便等优点。

(2) 优良的耐化学腐蚀性

玻璃钢与普通金属的电化学腐蚀机理不同，它不导电，在电解质溶液里不会有离子溶解出来，因而对大气、水和一般浓度的酸、碱、盐等介质有着良好的化学稳定性，特别在强的非氧化性酸和相当广泛的pH值范围内的介质中都有着良好的适应性，过去用不锈钢也对付不了的一些介质，如盐酸、氯气、二氧化碳、稀硫酸、次氯酸钠和二氧化硫等，现在用玻璃钢可以很好地解决。

(3) 优良的电性能

玻璃钢是一种优良的电绝缘材料，用玻璃钢制造的设备不存在