

玻璃钢技工系列教材

合成树脂

张金强 主编

武汉工业大学出版社

T0322 4

(鄂)新登字 13 号

图书在版编目(CIP)数据

合成树脂/王金强主编. —武汉:武汉工业大学出版社,
1995. 5

玻璃钢技工系列教材

ISBN 7-5629-0956-3

I. 合… II. 王… III. 合成树脂-技工学校-教材 IV.
TQ32

武汉工业大学出版社出版发行

(武汉市武昌珞狮路 14 号 邮编 430070)

核工业中南三〇九印刷厂印刷 各地新华书店经销

开本:787×1092 1/32 印张:12.125 字数:264千字

1995年5月第1版 1995年5月第1次印刷

印数:1—3000 定价:17.50元

出版序言

当前，我国国民经济正以高速度向前发展，建材工业作为基础工业之一，在国民经济发展中占有举足轻重的地位。邓小平同志指出：“科学技术是第一生产力”。建材工业要大发展，科技教育工作必须走在前面，培养具有较高科学文化知识和生产技能的社会主义劳动者，乃是百年大计。

我国玻璃钢（即指玻璃纤维增强塑料）工业起步于本世纪50年代，到目前已发展到有数千家企业、数千种产品的富有旺盛生命力的一个行业，玻璃钢产品已在我国石油、化工、交通、建筑、机械、电气、环保、农业、国防等许多领域得到应用。然而，为数众多的玻璃钢企业的职工文化素质和技术水平相对较低，这严重制约着整个行业的技术进步和发展。为此，我们组织编写了这套“全国玻璃钢技工系列教材”，其中包括：《玻璃钢概论》、《纤维增强材料》、《合成树脂》、《手糊成型工艺》、《压制成型工艺》、《缠绕成型工艺》、《玻璃钢检验》、《玻璃钢物化性能试验》、《玻璃钢力学性能试验》共9种。

本系列教材是按1987年5月国家建材局人才开发司颁布的“玻璃钢企业技术培训教学计划、教学大纲”进行编写的。并结合1990年2月国家建材局颁布的“纤维增强材料工人技术等级标准”有关玻璃钢各工种应知应会条款，进行了修改，补充了一些初学者入门知识，照顾到了乡镇企业适用的教学内容。

本系列教材以玻璃钢企业具有初中以上文化程度的中级技工为主要对象，兼顾到初级、高级技工层次，取材全面、内容丰富，文字通俗易懂，并配有习题。

本系列教材为国家建材局指定的玻璃钢教材，可作为技工学校玻璃钢专业和玻璃钢企业技术培训教材。请各使用单位根据教学和培训的实际需要，选择相应的内容进行教学。

本系列教材的问世，得到编者、审稿人、出版社有关同志的大力支持，在此表示衷心的感谢。

各单位在使用本教材的过程中，有何建议和要求，请及时反馈到国家建材局教材办公室和武汉工业大学出版社，以便再版时修改，使这套教材日臻完善。

国家建材工业局教材办公室

1994年8月

全国玻璃钢技工系列教材总编组 成员名单：

总 编 冷兴武（国家建材工业局哈尔滨玻璃钢研究所）

副总编（以下按姓氏笔划为序）

王月新（常州建材二五三厂）

朱培（国家建材工业局玻璃钢研究设计院）

陆全法（国家建材工业局上海玻璃钢研究所）

贾玉英（中国无机非金属材料科技实业公司）

蔡绍彭（兵器工业总公司五七二七工厂）

前 言

本书是一本有关玻璃钢/复合材料的基体材料——合成树脂知识的普及教材。

本书介绍了不饱和聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂的合成机理、固化原理、生产中所用的主要原、辅材料以及这些合成树脂赋予玻璃钢的性能。其中重点介绍了不饱和聚酯树脂及其玻璃钢的有关知识。

此外,还介绍了几种其它热固性树脂和当前应用较为广泛的几种热塑性树脂,以供选用。需要说明的是,为了使从事玻璃钢工业的中、高级技术工人更好地掌握上述内容,考虑到他们大多数的文化水平,特在教材中写进了第一章有机化学基础。另外凡有(※)标志下的化学反应式及章节作为专门从事合成树脂生产的技工必备知识。

本书是集大量资料和作者及兄弟单位多年工作实践经验,综合写成的一本深入浅出、通俗易懂的专业性教材。

本书适用于具有初中以上文化程度的,从事玻璃钢、合成树脂的工人学习,亦可供有关管理人员参考。

本书由王金强主编,并编著第一、二、三、四、六、七章;第五章由王文华编著。全书由张东兴主审,李志良参审。

编者

1994年2月

目 录

第一章 有机化学基础	1
第一节 概述.....	1
第二节 脂肪烃.....	6
第三节 环 烃	23
第四节 烃的衍生物	31
复习题	52
第二章 合成树脂概论	53
第一节 合成树脂概述	53
第二节 合成树脂的分类和命名	58
第三节 合成树脂系统对玻璃钢性能的影响	65
复习题	76
第三章 不饱和聚酯树脂	77
第一节 不饱和聚酯树脂的特性	79
第二节 不饱和聚酯树脂的合成	81
第三节 不饱和聚酯树脂的固化原理.....	125
第四节 常用的不饱和聚酯树脂牌号及性能.....	134
第五节 特殊用途的聚酯树脂.....	137
第六节 不饱和聚酯树脂的固化剂和添加剂.....	162
复习题.....	190
第四章 环氧树脂	192
第一节 环氧树脂的特性.....	194

第二节	缩聚结构式和环氧树脂的合成	202
第三节	环氧树脂规格及牌号	215
第四节	固化反应机理和固化过程	220
第五节	固化剂的种类及选择	229
第六节	稀释剂和增韧剂的采用	256
	复习题	274
第五章	酚醛树脂	275
第一节	原材料的性质	275
第二节	酚与醛的缩合原理及酚醛树脂的结构	282
第三节	制备甲阶酚醛树脂的控制方法	291
第四节	酚醛树脂的性能及其改性	292
第五节	热固性酚醛树脂的生产*	297
	复习题	302
第六章	其它几种类型热固性树脂	305
第一节	呋喃树脂	305
第二节	脲醛树脂	310
第三节	三聚氰胺—甲醛树脂	319
第四节	有机硅树脂	325
	复习题	336
第七章	热塑性树脂	337
第一节	聚酰胺	337
第二节	聚对苯二甲酸乙二醇酯——涤纶(PET)	346
	346
第三节	聚氯乙烯	350
第四节	聚乙烯和聚丙烯	364
	复习题	376

第一章 有机化学基础

第一节 概述

一、有机化学的含义

化学是研究物质和它们变化的科学。有机化学是化学中的一个分支,它的研究对象是“有机物质”。有机化学的发展史告诉人们的一个事实就是碳元素是一切有机物质的主要成分。因此,有机化学可以认为是“含碳化合物的化学”。

有机化学中所指的含碳化合物,实际上是指碳氢化合物及其衍生物。所以,有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

在有机化合物中,除了碳和氢外,还常含有别的元素,如氧、氮、磷、硫及卤素等。近年来,由于元素有机化学的发展,几乎所有元素都可生成有机衍生物,因此,我们对有机化学的理解不可绝对化。例如,碳酸氢钠(NaHCO_3)虽含碳和氢,但因其具有无机物的特性,而不视为有机化学的范畴;四氯化碳(CCl_4)虽然不含氢却是一个典型的有机物,所以,有机物和无机物之间并没有严格的界限。

二、有机化合物的特点

既然有机化合物与无机化合物之间并没有严格的界限,为什么还要把有机化学从化学的整个领域中分离出来,作为一个独立的学科研究呢?其原因是:

(一)有机化合物的众多性

有机化合物的组成元素虽仅限于少数几种,但有机化合物的总数要比无机物多得多。前者已远远超过100万种,后者则不过5万种。这一数目随新的天然物质和合成物的发现,还将不断增加。因此,把众多的有机化合物归纳于一个独立的学科是适当的和必要的。产生有机化合物众多的原因是:

1. 碳原子可以彼此自行结合,而形成链的分叉以及环状的形式。

2. 有机物多数具有同分异构现象。若干物质具有相同的组成和相同的相对分子质量,但是具有不同的分子化学结构,因而具有不同的性质,这种现象称为同分异构现象。称这些物质为同分异构体。

因此,大多数有机物不只是一个而可能是多个物质符合于同一组成,它们彼此间的区别仅在于化学结构的不同。

3. 有机化合物应用极为广泛。无论在人民生活中还是国民经济中都有重大的意义。例如,医药、食物、燃料、染料、橡胶、纤维、肥料等大多都是有机物质。

(二)有机化合物的特性

1. 绝大多数有机化合物是可以燃烧的,燃烧时生成二氧化碳和水。由于有机化合物多为共价化合物而易受热分解。

2. 难溶于水。有机化合物分子中原子间是共价键结合,无机物中多为离子键结合。这种结构特点,表现在物理性质上,就是无机物易溶于极性强的水中而不溶于极性很弱或非极性的有机溶剂中;有机化合物恰恰相反,即易溶于有机溶剂而难溶于水。不过,这种区别也并不是绝对的,如典型的无机物氯化铍易溶于有机溶剂酒精;有机物酒精能以任何比例同水混溶。

3. 熔点低。有机化合物晶体中,分子之间结合不牢固,要破坏它们的排列所需的能量也就较小。故熔点一般比无机物低。一般来说,有机物的熔点在 400°C 以下,而最简单的无机物氯化钠的熔点为 800°C 。

4. 反应速度较缓慢且普遍存在副反应。有机物分子间的反应方式主要靠分子间的碰撞,碰撞到获得一定能量时才能开始反应,所以反应缓慢,一般需要数小时甚至几天才能反应完全。主要依靠分子间碰撞才能发生的反应,势必因发生碰撞部位的不同而不同,其结果是除主要反应外,还有副反应。这种情况在有机反应中是十分普遍的。

5. 同分异构现象的普遍存在。

三、有机化合物的分类

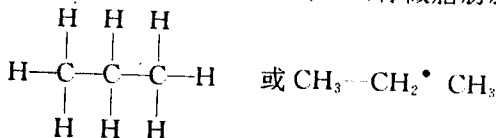
在机化合物的种类繁多,为了便于学习和研究,必须对其分类。但是,有机化合物的分类是多种多样的,并没有一个固定的分类法。目前,分类方法一般有两种:按碳链的骨架(即碳原子的结合方式)分类和根据分子中含有的官能团分类。

(一)按碳链骨架分类

根据有机化合物分子中碳链的形式和组成碳链的原子特征,分为三类:

1. 开链化合物

指分子链中的碳原子以直链式相连接的化合物。由于这类化合物最初在脂肪中发现,所以又称做脂肪族化合物。例如



丙烷

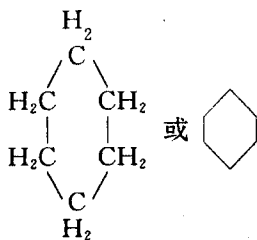
前者是结构式,后者是结构简式,“—”代表分子、原子之间的键。

2. 碳环化合物

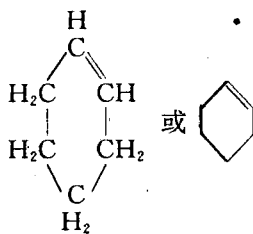
这类化合物分子中,碳原子互相连接成环状。环状化合物可分为两类。

(1)脂环族化合物 在这族化合物的分子中,碳原子依次连接成环状,环内也可以有双键(不饱和键),其性质与脂肪族化合物相似。

例如:

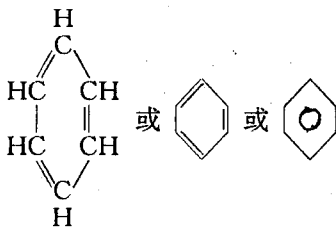


环己烷



环己烯

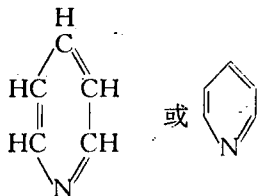
(2)芳香族化合物 这类化合物的共同特点是含有芳香性质的苯环结构(即由六个碳原子以单键、双键交替连接而成的环状结构。)例如:



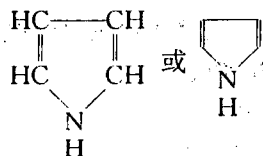
苯

3. 杂环化合物

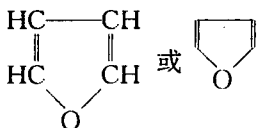
这类化合物也具有环状结构,但环上的原子不完全是碳原子,还有其它原子存在。例如:



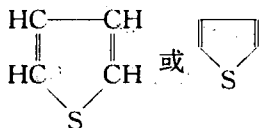
吡啶



吡咯



呋喃



噻吩

(二)按官能团分类

所谓官能团,就是指能反映出某类有机化合物特性的原子或原子团(包括双键和叁键)。因此,含有相同官能团的化合物,其化学性质基本相似,可以归于一类。表 1-1 列出了主要官能团所属化合物的类别。

表 1-1 主要官能团及其所属化合物的类别

化合物类别	官能团	化合物类别	官能团
烯烃	双键 $\text{C}=\text{C}$	醛和酮	羰基 $\text{C}=\text{O}$
炔烃	叁键 $\text{C}\equiv\text{C}$	羧酸	羧基 COOH
卤代烃	卤素 X(F, Cl, Br, I)	胺	氨基 NH_2
醇和酚	羟基 OH	磺酸类	磺(酸)基 SO_3H
醚	醚键 O	硝基化合物	硝基 NO_2
		腈	氰基 CN

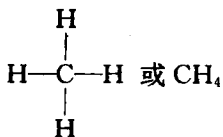
第二节 脂肪烃

有机化合物组成中只含有碳和氢两种元素的化合物称碳氢化合物。学名为烃。烃可看成一切有机化合物的母体，其它的有机化合物都可以说是烃的衍生物。

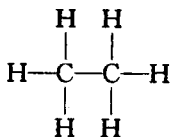
一、饱和烃

(一) 概述

饱和烃又称烷烃。这类化合物中碳原子相互间是以单键(两个原子共用一对电子的共价键是单键)相连，其它的碳键则全部由氢原子所饱和。最简单的烷烃是甲烷，它是由一个碳原子和四个氢原子组成的，即

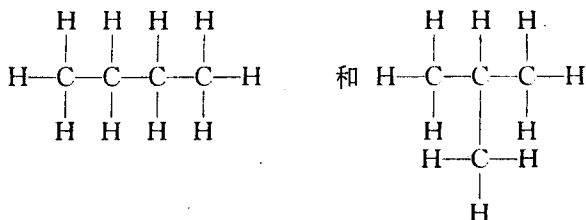


其次是由两个碳原子和六个氢原子所组成的乙烷，即



由三个碳原子和八个氢原子组成的丙烷等，依此类推。

甲烷、乙烷、丙烷只有一种排列方式，从丁烷(C_4H_{10})起各种饱和烃的分子的碳原子可以有不同的结合顺序——同分异构现象。例如丁烷(C_4H_{10})就可以有两种排列方式：



两者互为异构体。

随着分子中碳原子数目的增多,同分异构体数目必然增加。例如戊烷(C_5H_{12})有三个异构体,己烷(C_6H_{14})有五个异构体等。这些异构现象是基于碳原子互相连接方式的不同(直链、支链),我们把这种异构现象称为链异构。

化学性质相似,在分子组成上相差一个或若干个 CH_2 原子团的物质,它们互称做同系物,这些同系物组成了一个同系列。

甲烷、乙烷、丙烷等都是同系物,同属于烷烃,其分子式符合通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。

(二) 甲烷

1. 甲烷的来源和制备

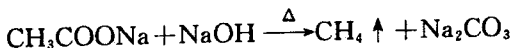
甲烷是无色无味的气体。它比空气轻,极难溶于水,易燃。

甲烷大量存在于天然气中。天然气是一种贮藏在地层中可燃性气体,是多种气体的混合物,其主要成分是甲烷,体积含量一般在 $80\% \sim 90\%$ 。甲烷不仅存在于天然气中,在油田气、沼气及煤层里的坑气等,它们的主要成分也都是甲烷。

工业上所需的甲烷的主要来源是天然气,有时也可从炼焦煤气中提取。

在实验室,甲烷用无水醋酸钠(CH_3COONa)和碱石灰

(氢氧化钠和消石灰的混和物)混和加热制得。化学反应方程式为:

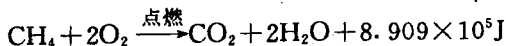


2. 甲烷的化学性质

在一般情况下,甲烷的化学性质较为稳定,不与强酸、强碱及强氧化剂等发生反应。如将甲烷通入高锰酸钾紫色溶液中,溶液颜色不变,这表明甲烷不能被高锰酸钾氧化。但甲烷的化学稳定性是有条件的,相对的,在高温、高压和催化剂的条件下,甲烷能进行化学反应,这些反应在工业上的应用很广泛。

(1) 氧化反应

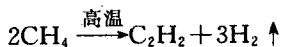
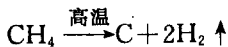
甲烷在空气中燃烧生成 CO_2 和 H_2O 。燃烧时产生淡蓝色火焰并放出大量的热,是一种气体燃料。



当甲烷与空气混合,使空气中甲烷的含量达 5%~14%,遇火花就会发生爆炸。煤矿的矿井里,必须采取安全措施,以防止甲烷与空气混合气体的爆炸事故发生。

(2) 加热分解

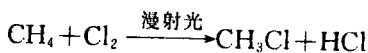
在隔绝空气的条件下,甲烷在 1000~1200°C 温度下能分解为炭黑和氢气;若在短时间内加热至 1500°C 高温并迅速加以冷却,甲烷会裂解成乙炔(C_2H_2)和氢气。



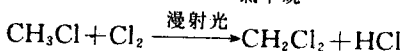
炭黑用作增强橡胶的耐磨性填料,也是黑色颜料、油漆、油墨的原料。

(3) 取代反应

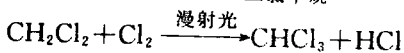
甲烷在光或加热的条件下,与氯气发生一系列反应,依次生成一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷(俗称氯仿)和四氯甲烷(又称四氯化碳)。



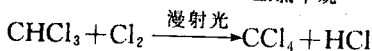
一氯甲烷



二氯甲烷



三氯甲烷



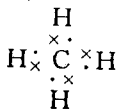
四氯甲烷

有机物分子中的某些原子或原子团被其它原子或原子团所替代的反应称之为取代反应。

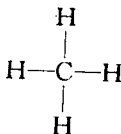
甲烷和氯气发生取代反应所得四种化合物,称为甲烷的氯化衍生物。烃分子中的氢原子被另一种元素的原子或原子团取代,所生成的化合物叫做烃的衍生物。

3. 甲烷的分子结构

甲烷分子中碳原子最外层有四个价电子,分别同四个氢原子的核外电子形成四个共用电子对,因此,碳原子和四个氢原子以共价键相结合。甲烷的分子结构可用结构式表示,其中每一短线表示一个共价键。



电子式



结构式

关于甲烷的结构,布特列洛夫首先指出分子中原子排列不是平面的而是立体的,四价碳的化合物可能具有正四面体的结构;后来荷兰化学家范特霍夫提出碳原子四面体学说,认为碳原子是一个正四面体的中心,它的四个共价键是由中心指向正四面体的顶点方向,这样四个C—H键之间的夹角(键角)都等于 $109^{\circ}28'$,键长(氢原子与碳原子之间的距离)都是 $1.09 \times 10^{-10} \text{m}$,键能是 $4.14 \times 10^5 \text{J/mol}$ 。甲烷分子结构如图1-1所示。

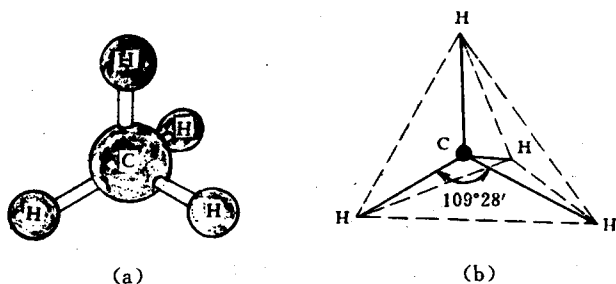
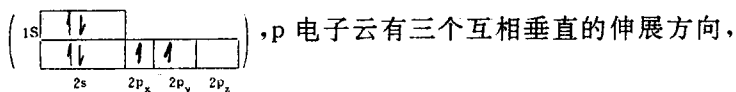


图 1-1 甲烷分子的结构

(a)甲烷分子的棒状模型; (b)甲烷的正四面体结构

甲烷分子为什么具有正四面体的结构呢?正四面体学说只适用于解释烷烃的结构,而用近代电子结构理论,则可圆满地解释各类化合物的结构:

在原子结构中,碳原子核外电子的排布是 $1s^2 2s^2 2p^2$



电子云排布可写成 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 。最外层两个电子离核远,能量较高。又由于2s和2p电子同属第二电子能级,它们之间能量相差很小。当碳原子与氢原子形成甲烷时,在氢原子的作用