

玻璃钢基本性能

上海耀华玻璃厂研究所

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

前 言

玻璃钢又名玻璃纤维增强塑料。自从三十年代问世以来，将及四十年。由于它的许多优异性能如轻质、高强、耐短时高温、好的绝缘性能和介电性能以及透微波、耐腐蚀、易成型等特点，目前已稳步进入常规材料的领域，而且正以较快的速度发展着。

在毛主席的革命路线指引下，我国玻璃钢工业和其他工业一样茁壮成长。1960年全国玻璃钢研制单位仅有几家，到1972年发展到几百家，目前已初具规模，产品达千余种。

为了满足将玻璃钢作为结构材料使用和深入进行研究工作的需要，我们遵照伟大领袖毛主席关于“要认真总结经验”的教导，整理了我所及原上海玻璃钢结构研究所十四年来累积的资料，汇编成册，名为《玻璃钢基本性能》。由于当时对于玻璃钢这种新型材料认识肤浅，对资料积累认识不足以及时隔较久资料有所散失，使得汇编的资料不能比较详尽。只能在可能条件下，尽量做到比较恰切。有些工作有待于将来通过继续研究和实践逐步补正。由于我们所做的工作不多，又限于水平，错误和空白之处定然不少，希望阅读的同志指教，以便我们进一步研究并修改谬误。

上海耀华玻璃厂研究所

1973.5

目 录

前言

第一章 绪言	(1)
1.1 本资料的目的和内容	(1)
1.2 玻璃钢的特性	(1)
第二章 树脂	(3)
2.1 环氧树脂	(3)
2.1.1 概述	(3)
2.1.2 环氧树脂的固化	(5)
2.1.3 各种环氧树脂与固化剂的配方	(6)
2.2 不饱和聚酯树脂	(18)
2.2.1 概述	(18)
2.2.2 不饱和聚酯树脂的合成	(19)
2.2.3 不饱和聚酯树脂的固化	(21)
2.2.4 不饱和聚酯树脂玻璃钢成型工艺	(25)
2.3 其他树脂	(30)
2.3.1 邻-苯二甲酸二丙烯酸酯(简称 DAP)	(30)
2.3.2 E-42 环氧(634)-3193 聚酯玻璃钢工艺	(37)
第三章 玻璃纤维及其表面处理	(41)
3.1 玻璃纤维及其制品简介	(41)
3.1.1 玻璃纤维的化学成分	(42)
3.1.2 单丝直径和原纱支数	(42)
3.1.3 玻璃纤维纱和玻璃纤维布	(45)
3.2 玻璃纤维纱及玻璃纤维布的强度	(45)

8.3	玻璃纤维表面处理	(50)
3.3.1	处理剂的作用机理	(51)
3.3.2	几种处理剂的处理工艺	(53)
3.3.3	玻璃布采用表面化学处理对玻璃钢耐水性及耐气候性的影响	(57)
第四章 玻璃钢力学性能		(59)
4.1	试验方法概述	(59)
4.1.1	玻璃钢力学性能测试技术要求	(59)
4.1.2	玻璃钢试验样品	(60)
4.1.3	试验设备	(61)
4.1.4	试验结果计算	(61)
4.1.5	玻璃钢力学性能测试规程简览	(66)
4.2	环氧玻璃钢的基本力学性能	(66)
4.2.1	E-42 环氧玻璃钢的基本力学性能	(67)
4.2.2	E-51(618)型环氧玻璃钢基本性能	(80)
4.2.3	648 酚醛型环氧树脂玻璃钢基本性能	(81)
4.2.4	R-122(6207)脂环族环氧树脂玻璃钢基本力学性能	(83)
4.3	聚酯玻璃钢的基本力学性能	(85)
4.3.1	306 聚酯玻璃钢的基本力学性能	(85)
4.3.2	307 聚酯玻璃钢的基本力学性能	(88)
4.3.3	DAP 聚酯玻璃钢的基本力学性能	(89)
4.4	E-42 环氧-3193 聚酯玻璃钢的基本力学性能	(90)
4.5	玻璃钢的方向性性能	(92)
4.5.1	E-42 环氧玻璃钢方向性拉伸性能	(93)
4.5.2	E-42 环氧玻璃钢方向性压缩性能	(94)
4.5.3	E-42 环氧玻璃钢方向性扭转性能	(96)

4.5.4	E-42 环氧玻璃钢方向性断纹剪切性能	(98)
4.5.5	玻璃钢方向性性能的计算公式	(99)
4.6	蠕变性能	(99)
4.7	交变性能	(105)
第五章	玻璃钢的老化	(112)
5.1	耐气候性	(112)
5.2	耐水性	(116)
5.3	温湿度影响	(121)
5.4	盐雾影响	(121)
5.5	耐化学腐蚀性	(122)
第六章	玻璃钢的物理性能	(125)
6.1	比重	(125)
6.2	吸水性	(126)
6.2.1	吸水量和吸水时间的关系	(126)
6.2.2	吸水量和浸泡水温度的关系	(127)
6.2.3	吸水量和试件厚度的关系	(127)
6.2.4	吸水量和试件大小的关系	(128)
6.2.5	吸水量和纤维组织的关系	(128)
6.3	线热膨胀性能及测试方法	(128)
6.3.1	树脂浇铸体的线热膨胀	(128)
6.3.2	纤维组织对玻璃钢线热膨胀的影响	(129)
6.3.3	一些常用玻璃钢的线热膨胀性能	(129)
6.3.4	线热膨胀测试方法	(134)
6.4	导热系数及测试方法	(134)
6.4.1	概述	(134)
6.4.2	测试方法	(134)
6.5	介电性能	(136)

第一章 绪 言

1.1 本资料的目的和内容

编写本资料的目的是希望为从事玻璃钢的工作人员和玻璃钢产品设计人员提供一个基本性能的参改资料。由于我们工作范围的局限性,这个资料偏重于力学性能方面。

这个资料包括树脂、玻璃纤维和表面处理、玻璃钢力学性能、老化和物理性能等章节。树脂章只略述了常用于玻璃钢结构产品的环氧树脂和聚酯树脂,玻璃纤维章只略述了无碱玻璃纤维的梗概,以便设计人员能够根据他的需要来比较适当地选择原材料。力学性能章提供的数据是一个平均数据。使用这类数据时,还应注意它的树脂类型、玻璃纤维织物的经纬强度比例、树脂含量和成型条件等因素,这在给出的表、图中都有注明,没有注的表图数据都属手糊成型的经纬强度相等的玻璃钢。如果作为设计值使用时,还应根据需要的可靠程度乘上一个与离散系数有关的系数,离散系数值取为13%,然后再考虑结构物所处的环境而选择适当的安全因素,一般说安全因素自2到10。老化和物理性能部份只就做过的一些工作提出一些参考数据。

1.2 玻璃钢的特性

玻璃钢是一个材料,但是更恰切地说应该是一个结构,它是玻璃纤维或玻璃纤维织物和树脂组成的。它的特性就由玻璃纤维和树脂的特性组成。我们可以选择不同的树脂和玻璃纤维组

分来满足使用要求,但不应要求一种玻璃钢来满足所有要求。玻璃钢的特点是它的可设计性。例如耐腐蚀性可以从选择合适的树脂及纤维来适应;低介电性能可以从选择低介电玻璃纤维及树脂来解决;耐瞬时高温可以允许烧蚀一部分材料而仍满足使用要求来处理。再如对受力结构来说,我们可以按照受力情况来布置玻璃纤维量。例如对高速旋转的螺旋桨,我们可以设计成一个在离心力方向上有特高强度的材料而在另一方向上却只有很小的强度;对高压容器的筒身,我们可以设计成一个径向强度比轴向强度高一倍的材料;对有些产品也可以设计成在平面上是各向同性的材料。

但是我们也不能脱离客观实际来要求玻璃钢。例如玻璃纤维和树脂都是不良导体而要求玻璃钢成为导电体或导热体就不现实。如果采用碳纤维代替玻璃纤维就能制出良导体的材料。总之,我们应该采用复合材料这个观念来理解玻璃钢,尽可能将材料设计到充分发挥其优点。对玻璃钢的结构性能来说,它的低弹性模量和弱层间剪切强度这个弱点是必需正视的。

重复一句,玻璃钢的性能是由玻璃纤维的性能和含量、树脂性能和含量以及界面粘结性能确定的。

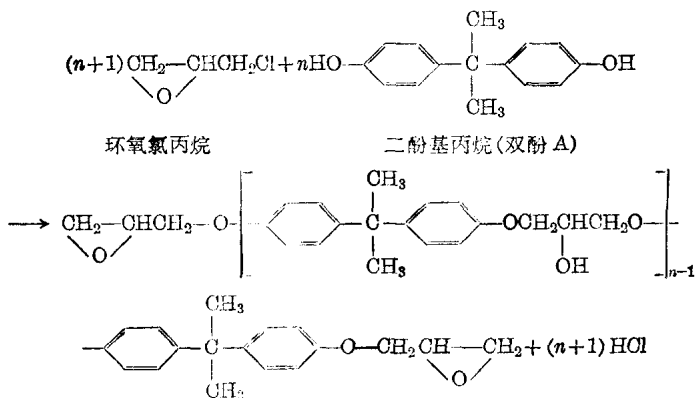
第二章 树 脂

2.1 环 氧 树 脂

2.1.1 概述

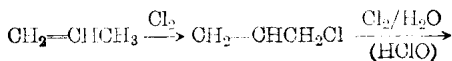
环氧树脂是含有 2 个或者更多环氧基团的树脂的总称。它的品种繁多，主要有双酚 A 型环氧树脂与脂环族环氧树脂等。

1. 双酚 A 环氧树脂 系由二酚基丙烷（双酚 A）及环氧氯丙烷在氢氧化钠溶液作催化剂情况下缩聚而成的线型高聚物，其反应式如下：

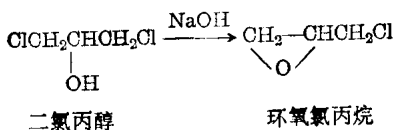


双酚 A 环氧树脂的基本原料是环氧氯丙烷及双酚 A，可分别由丙烯及丙酮与苯酚合成，其反应式分别如下：

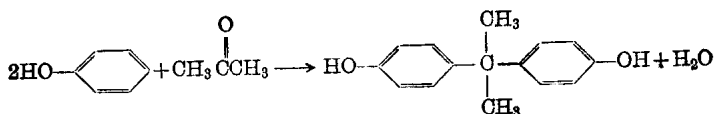
(1) 环氧氯丙烷：



丙烯

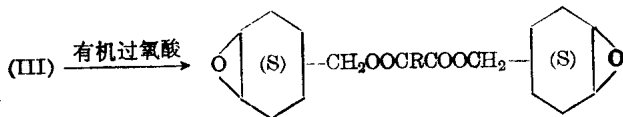
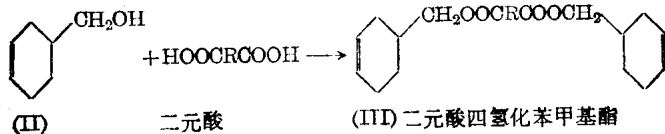
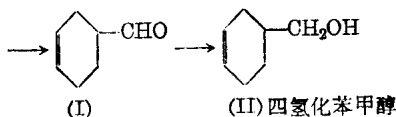
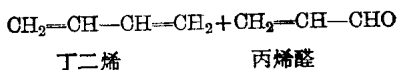


(2) 双酚 A



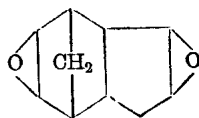
苯酚 丙酮

2. 脂环族环氧树脂 通常是利用过醋酸使烯类环氧化而得, 例如:



脂环族环氧化合物

我所常用的为 R—122(原 6207)脂环族环氧树脂



环氧树脂具有下列优点:

(1) 粘结力强 由于树脂结构中含有羟基及环氧基, 并且包含极性键, 使得环氧树脂分子和相邻表面之间产生较大吸力, 因此在热固性树脂中, 粘结力比较高。

(2) 固化收缩小 环氧树脂的固化收缩率为1~6%, 而聚酯树脂为7~10%, 因此制品的尺寸稳定性相对地比较高, 其蠕变性能也比聚酯及酚醛要低。

(3) 电绝缘性能好 固化后电绝缘性能要比聚酯树脂好。

(4) 环氧树脂比较稳定 可以保存较长的时期, 一般贮存期可在6个月以上。

其缺点是:

(1) 成本比聚酯树脂要高。

(2) 粘度比较高, 一般情况下, 不能作喷射成型。

2.1.2 环氧树脂的固化

环氧树脂的固化, 一般有三种反应方式: ① 环氧基间直接键合; ② 环氧基同芳香族羟基或脂肪族羟基键合; ③ 通过各种基团同硬化剂交联。

在结构上应用, 大多数是用胺或酸酐类固化剂进行固化交联。我所也如此。

环氧树脂固化剂的用量, 一般地按经验取用, 也可按下列公式计算:

如用胺类固化剂:

$$\text{胺的用量} = \frac{\text{胺的分子量}}{\text{活泼氢原子数}} \times \text{环氧值}$$

但当用三乙醇胺等叔胺类时, 不能用此式计算。

当用酸酐作固化剂时, 则

$$\text{酸酐用量} = K \times \text{酸酐分子量} \times \text{环氧值}。$$

其中 $K = 0.6 \sim 1$

表 2.1-1 三种环氧树脂的性能

型 号	指 标						
	外观	色泽	软化点, °C	环氧值, (当量/100g)	有机氯值, (当量/100g)	无机氯值, (当量/100g)	挥发物, (%)
	试 验 方 法						
	目测	HCB 2002-59	环球法	盐酸吡 啶法	银量法	银量法	110°C 8小时
E-51(δ18)	黄至琥珀色高 粘度透	2	—	0.48~0.54	$\leq 2 \times 10^{-2}$	$\leq 1 \times 10^{-3}$	≤ 2.0
E-44(6101)	明液体	6	12~20	0.41~0.47	$\leq 2 \times 10^{-2}$	$\leq 1 \times 10^{-3}$	≤ 1
E-42(634)		8	21~27	0.38~0.45	$\leq 2 \times 10^{-2}$	$\leq 1 \times 10^{-3}$	≤ 1

E51 粘度 40°C(落球法) ≤ 2500 厘泊

我所常用的双酚 A 环氧树脂，主要系低分子量环氧树脂，

分子量在 300~700 之间，软化点在 30°C 以下，几种牌号的环氧树脂性能列于表 2.1-1。三种常用双酚 A 环氧树脂在不同温度下的粘度曲线如图 2.1-1 所示。

下面将我所使用的几种环氧玻璃钢的树脂配方及使用工艺叙述于下。

2.1.3 各种环氧树脂与固化剂的配方

1. E-42(634)环氧树脂+邻苯二甲酸酐玻璃钢工艺

E-42 环氧树脂+邻苯二甲酸

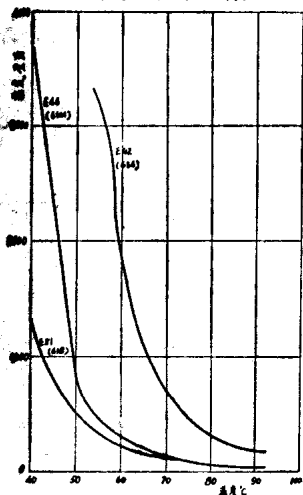


图 2.1-1 常用环氧树脂粘度温度曲线(不加稀释剂、固化剂)

酚。这一配方有较好的力学性能、电绝缘性能及中等的耐热性。其配料温度与固化温度均较高，不能在室温下成型操作，宜用于干法模压。

树脂配法

(1) 称取一定量 E-42 环氧树脂，加热（不超过 120°C）使熔化。

(2) 加入计量好的苯酐倒入已熔的环氧树脂中（低于 130°C），搅拌，溶解，即可使用。

按上述配法，将不同数量的苯酐加至 E-42 树脂中。其浇铸体的压缩性能列于表 2.1-2。

表 2.1-2 苯酐用量对 E-42(634) 环氧树脂浇铸体性能的影响

固 化 剂 用 量		测 试 项 目		
		抗压强度 (kg/cm ²)	压 缩 率 (%)	抗压模量 (10 ⁸ kg/cm ²)
邻苯二甲酸酐 (重量比)%	25	1353	4.43	0.365
	30	1413	3.82	0.409
	35	1505	4.85	0.420
	40	1487	5.66	0.388
	45	1370	5.48	0.347
	50	1390	6.21	0.343
	55	1377	8.32	0.363
	60	1400	7.80	0.350

据 2.1-2 数据及经验推荐下述配比：

表 2.1-3

组 份	重 量 比
E-42 环氧树脂	100 份
邻苯二甲酸酐	35 份

该配方的烘温制度为:

80°C (保温 1 小时)→100°C (保温 1 小时)→120°C (保温 1 小时)→140°C (保温 2 小时)→180°C (保温 2 小时)→自然冷却到室温。升温速度: 每小时 20°C。

表 2.1-4 列出了不同的苯酐加入量对玻璃钢性能的影响。从表 2.1-2 及 2.1-4 看来, 选用 35% 苯酐量是合理的。

表 2.1-4 苯酐用量对 E-42 (634) 环氧玻璃钢性能的影响

性 能		用 量 (%) (x)							
		25	30	35	40	45	50	55	60
抗拉强度 kg/cm ²	经	3297	3296	3620	3474	3678	3430	3430	3533
	纬	2743	2745	2833	2912	3013	3114	3025	3060
弯曲强度 kg/cm ²	经	3094	3380	3267	3403	3223	3255	3113	3193
	纬	3086	3187	3193	3165	2973	3088	2998	3123
冲击韧性 kg-cm/cm ²	经	119.8	103.4	104.1	115.3	130.7	120.5	127.8	123.8
	纬	100.8	90.4	112.4	92.6	95.3	106.4	109.0	117.0
含胶量, %		41.8	43.1	42.7	42.3	49.6	42.7	42.2	42.3
备 注		① 634: 苯酐=100:x ② 用 0.2 平纹布经 300°C 热处理							

在表 2.1-5 中列出了不同烘制温度对环氧苯酐玻璃钢性能的影响, 说明采用 180°C 2 小时是合理的。

表 2.1 5 处理温度对 E-42(634) 环氧玻璃钢性能的影响

处理温度 °C	含胶量 %	拉伸强度, (kg/cm ²)		弯曲强度, (kg/cm ²)		冲击强度, (kg-cm/cm ²)	
		经	纬	经	纬	经	纬
150	41.7	3717	2665	3687	3379	118.4	107.4
160	40.5	3599	2833	3694	3270	127.6	115.0
170	38.6	3560	2925	3719	3415	126.8	108.7
180	39.6	3958	2605	3746	3398	119.0	118.8
190	39.9	3576	2768	3799	3316	123.4	113.6

备注: ① 634 树脂 100 份, 苯酐 35 份。

② 用 0.2 平纹布经 300°C 热处理。

③ 升到最高温度 (150~190°C), 在此温度保温 2 小时。

在 E-42 环氧苯酐玻璃钢中可加入镉红等颜料, 对玻璃钢性能影响不大, 表 2.1-6 列出了各种颜料加入量对玻璃钢性能的影响。

表 2.1-6 各种颜料对 E-42(634) 环氧单向纤维玻璃钢性能的影响

颜 料	拉伸强度, (kg/cm ²)	弯曲强度, (kg/cm ²)	冲击强度, (kg-cm/cm ²)	含胶量, (%)
镉 红 1.5%	4717	10153	241	33
镉 黄 1.5%	5022	9405	201	32
镉 绿 0.7%	5850	9125	168	32
酒红色 1.0%	5361	10356	172	34

备注: ① 加压 8kg/cm²,

② 在 180°C 保温 2 小时, 进行固化。

2. E-42 环氧树脂+三乙醇胺玻璃钢工艺

三乙醇胺为一无色透明液体, 分子式为 $N(C_2H_4OH)_3$, 系叔胺类固化剂, 分子量为 149.19, 比重 $d_4^{20} = 1.120 \sim 1.130$, 折光率 $n_D^{20} = 1.482 \sim 1.485$ 。

E-42 环氧树脂用三乙醇胺进行固化比用苯酐作固化剂能

减少脆性,增加韧性。但是它的耐热性差,一般只能在60°C下使用。此配比的树脂液粘度比较大,完全在室温下成型尚有困难。

树脂配法

(1) 先称取一定量的E-42的环氧树脂,在40~50°C加热,使之成为粘度较低的液体。

(2) 按环氧树脂重量的10~20%配比加入三乙醇胺到熔化的E-42树脂中,搅拌均匀后,即可使用。

不同三乙醇胺用量的E-42环氧树脂玻璃钢性能见表2.1-7。

表 2.1-7 三乙醇胺用量对 E-42(634) 环氧玻璃钢性能的影响

性 能		用 量%(x)					
		10	12	14	16	18	20
拉伸强度, (kg/cm ²)	经	3467	3248	3290	3362	3071	3573
	纬	3000	2003	3063	3092	3153	3353
弯曲强度, (kg/cm ²)	经	3583	3775	3668	3525	3773	3845
	纬	3605	3722	3568	3638	3800	4091
冲击强度, (kg-cm/cm ²)	经	107.6	106.5	113.3	111.2	116.7	117.1
	纬	101.0	88.4	92.9	86.2	94.0	85.9
胶含量,(%)		38.1	39.2	39.2	39.5	39.0	37.7

备注: ① 634: 三乙醇胺=100:x。

② 0.2mm 平纹布经300°C热处理。

表 2.1-8 列出了 E-42 三乙醇胺的配比。

表 2.1-8 E-42 三乙醇胺的配比

组 份	重 量 比	备 注
E-42 环氧树脂	100	热处理制度: 室温 1.5 小时 150°C, 在 150°C 保温 3 小时。
三 乙 醇 胺	10~20	

3. E-51(618)环氧树脂玻璃钢工艺

一般环氧树脂在室温下,粘度比较大,难于在室温下操作。本配方采用 E-51 环氧树脂加入三乙烯四胺、三乙醇胺及苯乙烯,使粘度减小,可以在室温下操作与固化。

表 2.1-9 列出了 E-51 环氧树脂的配方。

表 2.1 9 E-51 环氧树脂的配方

组 份	重 量 比	备 注
E-51 环氧树脂	100	热处理制度: 室温 0.5 小时 130°C, 在 130°C 保温 6 小时。
三 乙 烯 四 胺	4	
三 乙 醇 胺	6	
苯 乙 烯	5	

树脂配法

(1) 称取一定量的 E-51 环氧树脂,按表 2.1-9 所列比例加入苯乙烯,搅拌均匀。

(2) 再加入三乙醇胺,充分搅拌。

(3) 最后加入三乙烯四胺,搅拌均匀,即可使用。

按此配方,所成型的制品,在室温下放置 4 天,基本固化。有的需进一步热处理,处理方法为:直接升温至 130°C,在 130°C 保温 6 小时,自然冷却。

本配方的主要缺点是制品耐热性差,从所测性能来看,使用温度不能超过 40°C。

4. R-122(6207)环氧树脂玻璃钢工艺

(1) R-122 环氧树脂简介

R-122 环氧树脂的化学名为二氧化双环戊二烯。此树脂属脂环族环氧化合物,是一种比较新颖的耐高温树脂,其结构式为: