



不饱和聚酯树脂

周菊兴 栢孝达

中国建筑工业出版社

BUBAOHEJUZHI SHUZH

不 饱 和 聚 酯 树 脂

周菊兴 栢孝达

中 国 建 筑 工 业 出 版 社

本书以通用不饱和聚酯树脂和感光聚酯树脂为主，介绍了聚酯的合成原理、固化机理，生产中使用的主要原材料、各种添加剂及其选用，实验室制法和工业规模的生产，适当地介绍了原料及成品的分析检验方法和几种特殊用途的聚酯，最后概略地介绍了不饱和聚酯树脂的各种应用。

本书可供从事不饱和聚酯树脂和感光树脂生产和使用的有关人员阅读，亦可供高等院校高分子专业学生参考。

不 饱 和 聚 酯 树 脂

周菊兴 栢孝达

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
河北省固安县印刷厂印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：8¹/₂。字数：198千字

1981年11月第一版 1985年7月第二次印刷

印数：2,951—7,850册 定价：1.20元

统一书号：15040·3957

目 录

第一章 绪论	1
一、定义	1
二、不饱和聚酯树脂的发展概况	2
三、不饱和聚酯树脂的展望	3
第二章 聚酯合成的基本原理	8
一、常用的几个术语	8
二、酯化反应	11
三、酯化反应的机理	16
四、多官能团的酯化反应——体型缩聚	18
五、官能度理论	20
六、聚酯分子量的控制	29
七、聚酯的固化	33
第三章 聚酯的生产	54
一、主要原料	54
二、树脂制造方法	77
第四章 各种添加剂	107
一、引发剂	107
二、促进剂	122
三、阻聚剂	133
四、其他辅助材料	142
第五章 几种特殊用途的聚酯	155
一、自熄性聚酯	155
二、耐化学腐蚀的聚酯	168

三、预浸渍聚酯·····	173
四、粉状聚酯·····	174
五、丙烯酸类聚酯·····	175
第六章 原料及成品的分析和检验·····	177
一、原料的质量控制·····	177
二、树脂成品的检验·····	201
三、不饱和聚酯树脂的化学分析·····	211
第七章 不饱和感光聚酯树脂·····	214
一、引论·····	214
二、感光树脂版的组成·····	216
三、制版工艺·····	233
四、液体感光树脂的配制举例·····	238
第八章 不饱和聚酯树脂的应用·····	246
一、概述·····	246
二、未增强的聚酯树脂的应用·····	247
三、玻璃钢的应用·····	257
附录 1 乙二醇水溶液的折射率 (n_D^{20})·····	261
附录 2 丙二醇水溶液的折射率 (n_D^{25})·····	261
附录 3 不同压力下二元醇的沸点·····	262
附录 4 感光聚酯用的几种交联剂的合成·····	262

第一章 绪 论

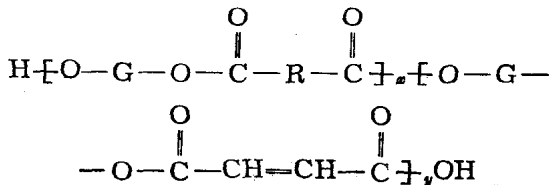
一、定 义

聚酯是主链上含有酯键的高分子化合物总称，由二元醇或多元醇与二元酸或多元酸缩合而成，也可从同一分子内含有羟基和羧基的物质制得。目前已工业生产的有聚酯纤维（涤纶）、不饱和聚酯树脂和醇酸树脂。

不饱和聚酯是由饱和的或不饱和的二元醇与饱和的及不饱和的二元酸（或酸酐）缩聚而成的线型高分子化合物。在

分子主链中同时含有酯键 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—} \end{matrix}$ 和不饱和双键 —CH=CH— 。因此，它具有典型的酯键和不饱和双键的特性。不饱和聚酯在我国有时亦简称为聚酯，为叙述方便，本书提到的聚酯均指不饱和聚酯。

典型的不饱和聚酯具有下列结构



式中G及R分别代表二元醇及饱和二元酸中的二价烷基或芳基， x 和 y 表示聚合度。

从上式可见，不饱和聚酯具有线型结构，故有时也叫线

型不饱和聚酯。

不饱和聚酯中具有的双键易氧化，并能通过加成反应和其他乙烯类单体交联聚合；酯键能被酸、碱水解而遭受破坏，这是聚酯的特点。

在工业上，线型不饱和聚酯通常与乙烯类单体配合使用，习惯上把线型不饱和聚酯与乙烯类单体的混溶组成物，叫做不饱和聚酯树脂，简称聚酯树脂。

二、不饱和聚酯树脂的发展概况

1894年伏赖德首先用乙二醇和顺丁烯二酸合成了不饱和聚酯。

而不饱和聚酯树脂的发现约在1937年以后，当时测知不饱和聚酯与不饱和单体的共聚合速度要比不饱和聚酯本身自聚速度快三十倍[●]。不饱和聚酯与单体快速交联反应的这一重大发现，使得不饱和聚酯树脂于1941年起获得大规模的应用。

第二次世界大战开始，因军用需要促进了聚酯树脂工业的发展，特别是聚酯玻璃钢，由于其强度大，加工成型方便，发展极为迅速。在战后，由于室温固化剂的发现，使聚酯玻璃钢工业的增长速度远远地超过其它塑料工业。

最初生产聚酯树脂所用的原料是一缩二乙二醇、顺酐和苯乙烯单体。1947年麦斯凯脱发现在制备不饱和聚酯时，加入饱和二元酸或酐（如苯酐），能降低树脂的结晶倾向，同时改进了与不饱和单体苯乙烯的混溶性，也提高了固化后

● Ellis, C., U.S.Pat., 2, 195, 362(1940).

的制品的刚性。

前人的工作，为今天的聚酯树脂工业奠定了基础，四、五十年代，世界各国相继投入工业性生产。几个重要的生产聚酯树脂国家历年的产量如表1-1所示。

我国的聚酯树脂工业诞生于1958年，目前已初具规模。

几个重要的生产聚酯树脂国家历年的产量 表 1-1

国 别	产 量 (万吨/年)								
	1956年	1966年	1969年	1971年	1972年	1973年	1974年	1975年	1976年
美 国		21.20	28.10	31.60	41.60	46.77	40.40	35.00	43.0
日 本	0.1225	4.638	9.56	12.76	15.20	18.80	13.53	12.04	15.0
英 国		2.55	3.60	3.80	4.80	5.20	5.60	5.00	5.80
法 国	0.24	3.16	5.15	5.57	6.60	8.60	7.50		
意大利		3.80			9.30				
西 德		16.97			28.84				
荷 兰		0.75							

三、不饱和聚酯树脂的展望

(一) 发展动向

1. 聚酯生产技术

七十年代以前，聚酯生产技术的改进主要是投料、出料自动化，加大釜的容积以及稳定产品质量等。最近发明了以环氧丙烷代替丙二醇制造聚酯的新技术，该新技术的主要特点是：缩聚反应不生成副产物，反应速度快，生产周期比用丙二醇法缩短一倍多，可变间歇操作为连续操作。

该法目前在欧美、日本均已工业化生产。我国天津合成材料厂也已于1975年6月投入工业性生产。

据报导，美国RCI公司已采用此法连续生产聚酯。

2. 成型加工

用预成型技术制作玻璃钢主要有片状模塑料(SMC)和散状模塑料(BMC)，每年产量都以20%以上的速度递增。SMC最早产于西德拜耳公司(1960年)，稍后在西欧、美国和日本也相继投产。在1967年SMC已作为国际市场上的商品出售。SMC和BMC这两种预成型材料对玻璃钢生产的连续化、机械化提供了条件，并在工时、成本、原料消耗、产品质量等方面都有重要影响。

我国SMC的研制工作已初见成效，北京251厂建成2000吨/年的片状模塑料生产机组。这是一项有发展前途的新工艺，这种方法的出现，必将加速聚酯工业的发展。另外波形瓦连续生产机组、数控缠绕机组等的研制成功，也使我国玻璃钢成型工艺的发展达到了一个新的水平。

(二) 新品种的研制

由于聚酯应用面异常广泛，故对其性能有多种多样的要求，重要的生产聚酯树脂的国家十分重视新产品的研制，每年都有新品种问世。现将近年来新品种简介如下：

1. 耐腐蚀聚酯树脂

在化工、交通运输等部门所用耐腐蚀材料中，玻璃钢的需用量不断增加，要求聚酯有良好的耐腐蚀性。提高耐腐蚀性的方法大致有下列几种：(1)降低酯键密度；(2)使用疏水的二元醇或二元酸；(3)封闭端基或减少端基；(4)通过酯键结构的位置障碍降低水解程度；(5)选用耐蚀的单体及用量。这类品种约占聚酯总量的15%。一般以氯代酸为原料的聚酯与间苯二甲酸型聚酯都具有良好的耐蚀性。近几年来出现的乙烯基酯树脂(或称环氧丙烯酸型树脂)是最优良的耐蚀性品种。

图 1-1 是乙烯基酯的最简单的结构式，其结构有几个特点：（1）在环氧酯部分中，芳香环提供了良好的机械性能和耐热性能；（2）醚键具有好的抗化学性能；（3）侧羟基具有粘附性并有反应活性，例如可与酸酐或异氰酸酯反应；

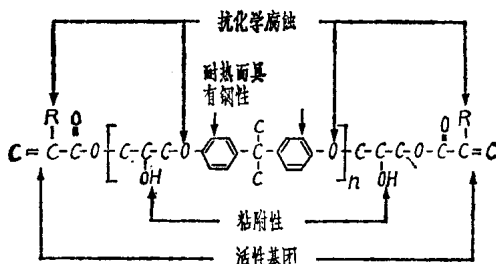


图 1-1 乙烯基酯的分子结构

（4）不饱和酸端基的双键是可发生交联的活性基团，可以单独固化或用活性单体稀释，室温固化。另外，酸中部分的取代基，如甲基，由于空间阻碍，可降低酯基的水解，所以甲基丙烯酸乙烯酯比丙烯酸乙烯酯抗化学腐蚀性更好。该品种耐蚀性超过双酚 A 型聚酯的另一个原因是乙烯基酯的酯基在端基部位，受侵蚀后，分子的骨架不再受影响；而双酚 A 型聚酯最大的弱点是发生水解，而留下的分子骨架仍可继续受到腐蚀。

2. 难燃性聚酯树脂

由于玻璃钢大多用作建筑材料家具、交通运输器材，因此，要求使用难燃性聚酯树脂。

难燃性聚酯树脂可分为三大类，即添加型、反应型和膨胀性阻燃涂层。其具体做法有：（1）使用卤族元素作为组分之一；（2）卤族元素与磷、锑等氮族元素并用；（3）使

用含水聚酯；（4）添加磷化物；（5）使用无机填料，特别是水合氧化铝。

难燃性聚酯树脂在欧美、日本早已投入工业性生产，约占聚酯产量的50%。这类树脂在我国工业性生产工艺亦无问题。

3. 低收缩性聚酯树脂

一般聚酯在固化后，体积收缩率达7~8%，直接影响产品的质量和外观。生产低收缩性聚酯树脂的主要方法是加入聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、DAP聚酯等热塑性聚合物。

4. 耐热性聚酯树脂

影响聚酯耐热性的因素有：（1）二元醇和二元酸的类型和用量；（2）不饱和双键的密度；（3）聚酯的分子量；（4）交联剂的类型与用量。例如使用内次甲基四氢邻苯二甲酸酐（简称NA酐）作为酸成分可以大幅度提高热变形温度，该聚酯的玻璃钢可在250~260°C长期使用，电性能好，强度也高。若用三聚氰酸三丙烯酯作为交联剂也可使聚酯玻璃钢的使用温度达到260°C。

5. 快固化聚酯树脂

聚酯的一个优点是在常温下也能迅速固化，但为了缩短成型周期及增加模具使用周转率，从而提高产量，聚酯的快固化便很重要。

聚酯的固化速度取决于：（1）聚酯的配方；（2）添加剂的种类、组合或用量；（3）单体的种类，例如使用 α -氯代苯乙烯可使聚酯快固及难燃；（4）使用合适的引发剂与促进剂。如用氧化-还原体系的引发剂与促进剂，即过氧化甲乙酮-环烷酸钴或过氧化环己酮-环烷酸钴体系，可加叔胺类化合物如N，N-二甲基苯胺或N，N-二乙基苯胺

等达到快速固化的目的。

6. 耐气候性聚酯树脂

用于屋外的聚酯树脂，要求其有优良的耐气候性。提高聚酯玻璃钢耐气候性的方法有：（1）添加紫外线吸收剂；（2）使用一部分甲基丙烯酸甲酯作交联剂；（3）表面覆盖胶衣聚酯；（4）使用屏蔽力大的填料等。最近比较引人注目的是结晶型聚酯与胶衣聚酯。前者可制成固体颗粒，供模塑加工使用，大都是以对苯二甲酸、乙二醇和顺酐反应所制得的聚酯，在美国、日本都已有产品供应；后者不仅有装饰效果，而且起保护面层的作用，所以要求操作方便、收缩小、韧性大、不龟裂以及快固化等。美国伊斯曼（Eastman）公司生产的间苯二甲酸新戊二醇型的聚酯作为胶衣树脂，效果较好。

7. 水作为填料的聚酯树脂

荷兰阿诗兰德（Ashland）公司1968年以来陆续报导了所谓WEP树脂，商品名称为阿波罗（Arpol）。这类树脂有50~60%的水作填料，故价格低，且具有放热低、收缩小、难燃等特点，可做人造木材、浇铸料及发泡体（即D-WEP树脂）。该树脂关键是固化系统的选择，克服水对固化的影响。据国外介绍，一般选用过氧化甲乙酮-钴盐系统，再配合叔胺盐促进剂方能奏效。

8. 光敏性不饱和聚酯树脂

光敏性不饱和聚酯树脂主要用来制造感光树脂版。这种树脂版具有制版简易、快速、油墨传移性好等种种优点。国外的APR版就是不饱和聚酯型的（1969年成为商品）；其后提维斯太（Tevista）版也问世。近年来我国上海、广州、西安、北京等地都开展了对光敏树脂的研究工作。目前已有20个省市开始试用。

第二章 聚酯合成的基本原理

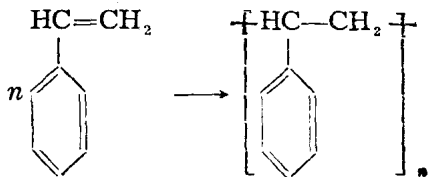
一、常用的几个术语

不饱和聚酯的合成是缩合聚合反应（简称缩聚反应）；聚酯树脂（由聚酯和一种或两种以上的单体交联剂组成）的成型固化过程是加成聚合反应（简称加聚反应）。缩聚反应和加聚反应皆是由低分子化合物制备高分子化合物的重要途径。

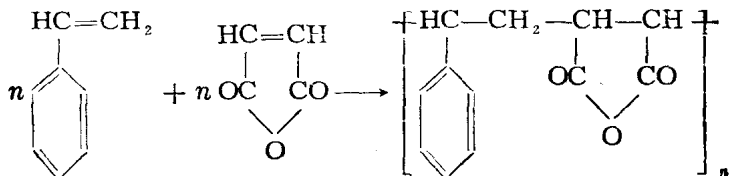
在介绍聚酯树脂合成原理之前，先对聚合反应的两个基本方法，即加聚反应和缩聚反应有关的基本知识简单介绍一下。

加聚反应是将许多相同的或不相同的低分子物质化合成高分子物质的过程，例如由苯乙烯合成聚苯乙烯或者由苯乙烯与顺丁烯二酸酐共聚合。前者是同种分子的聚合，叫均聚合；后者是不同种分子的聚合，叫共聚合。两种分子的共聚合又称二元共聚；若三种分子的共聚合，则称为三元共聚，依次类推。

聚合反应的生成物的组分与反应物的组分是相同的。苯乙烯分子的组成是 C_8H_8 ，则聚苯乙烯是 C_8H_8 的倍数，基本组分不会发生变化：

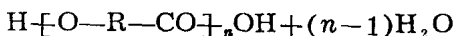
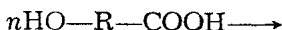


苯乙烯与顺酐的二元共聚亦是如此，只是小分子物质变成大分子的高聚物罢了。

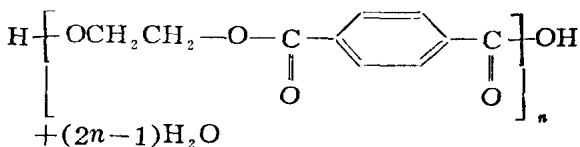
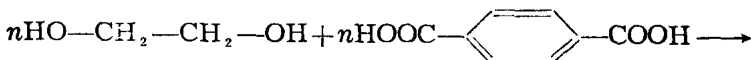


缩聚反应是将许多相同的或不相同的低分子物质相互化合而成高分子物质，同时析出小分子物质，如水、醇、氨、卤化物等的过程。同种分子的缩聚反应称为均缩聚；不同种分子的缩聚称为共缩聚；相同官能团的同系物如乙二醇、一缩二乙二醇与苯酐反应或乙二醇与苯酐及顺酐反应，这种共缩聚有时称为混缩聚反应。

羧酸、氨基酸等均能发生均缩聚反应：



乙二醇与对苯二甲酸的缩聚是二元共缩聚的例子：



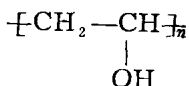
下面将在聚合反应中经常遇到的几个术语作一简要的说明：

单体 通过聚合反应制备高分子化合物时所用的原料（即低分子化合物），称为单体。单体必须具备两个或两个以上能相互作用的官能团（例如，羧酸、氨基酸、二元醇

或多元醇、二元酸或多元酸、二元胺或多元胺等)以及在反应过程中能产生两个以上活性中心的化合物(如不饱和键和环状结构等)。

官能度 单体分子在发生反应时,参加反应的官能团数目或某些官能团在化学反应中所具有的反应能力,称为官能度。例如乙二醇与对苯二甲酸起反应时,它们的官能度都是2。苯乙烯在聚合时,反应官能团为1(1个不饱和键),但官能度为2。这是因为它在反应过程中 π 键断裂可以同两个原子或原子团发生反应。乙炔的官能团为1(1个不饱和三键),但在反应中可以断裂一个 π 键,官能度为2,也可以断裂两个 π 键,官能度为4。举上述这些例子可以说明单体分子的官能度可以和官能团数目一致,也可以不一致。必须根据它们在反应过程中的实际情况来确定。官能度随反应条件、原料配比的不同而改变,如甘油与二元酸反应,如果条件温和,酸不过量,甘油的官能度为2;若反应条件剧烈,酸也过量,则甘油的官能度为3。

链节和聚合度 高分子化合物的分子量虽然很大,但其化学组成却很简单。一般情况,它们都是由许多结构单元重复结合而成的。例如聚乙烯醇的结构可用下式表示:



聚乙烯醇是由 n 个结构单元 $\text{—CH}_2\text{—CHOH—}$ 重复构成的大分子,若 $n=1700$,则表示结构单元重复1700次。象这样构成高分子的结构单位称为“链节”。在高分子中所含链节的数目,即 n 的值,称为“聚合度”。

高聚物的分子量 聚合度的大小可以反映聚合物分子量

的高低。聚合度、链节和分子量三者之间有下列关系：

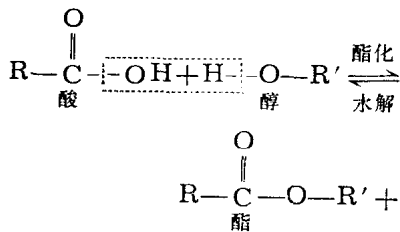
$$\text{分子量} = \text{链节的式量} \times \text{聚合度}$$

例如聚乙烯醇链节的式量 $[-\text{CH}_2-\text{CHOH}-] = 44$ ，聚合度 $n = 1700$ ，则其分子量 $\bar{M} = 44 \times 1700 = 7.48 \times 10^4$ 。

高分子化合物的多分散性 高分子化合物实际上是由化学组成相同，聚合度不等的同系物组成的混合物，这种现象，称为高分子化合物的多分散性。因此，高分子化合物的分子量和低分子化合物的分子量具有不同的概念。即高分子化合物的分子量只能表示不同聚合度的高分子化合物的分子量的平均值。低分子化合物的纯度概念也不适用于高分子化合物，只要高分子化合物中不含其它组分的杂质，就可以说是纯净的。高分子化合物都无明显的熔点，只有较宽范围的软化点。所有这些都是由高分子化合物的多分散性决定的。

二、酯化反应

酯化反应是醇中羟基的氢原子与酸中羧基的氢氧基团发生缩合作用生成酯与水的过程，可用下列通式表示：



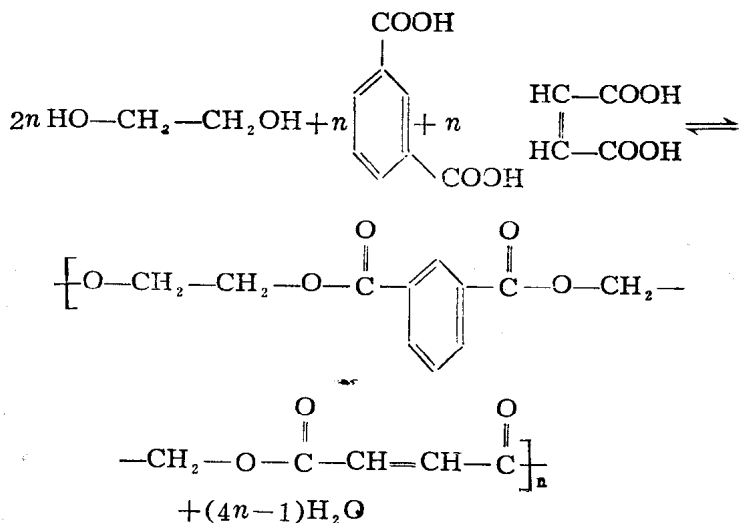
这个反应是可逆的，即酯也可以水解生成酸与醇。

生产不饱和聚酯是以不饱和二元酸、饱和二元酸与不饱和二元醇或饱和二元醇之间的酯化反应为基础的，常见的酯

化反应有下列几种类型。

(一) 直接酯化反应

1. 二元醇与二元酸作用



2. 二元醇与酸酐作用

