

第二版

不饱和聚酯树脂

及其应用

● 沈开猷 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

不饱和聚酯树脂及其应用

(第二版)

沈开猷 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

不饱和聚酯树脂及其应用/沈开猷编著. —2版.
北京: 化学工业出版社, 2001.1
ISBN 7-5025-2963-2

I. 不… II. 沈… III. 不饱和聚酯树脂
IV. TQ323.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 44902 号

不饱和聚酯树脂及其应用
(第二版)

沈开猷 编著

责任编辑: 侯馨荣

责任校对: 凌亚菊

封面设计: 于兵

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982511
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/16 印张 16¹/₄ 字数 446 千字

2001 年 1 月第 2 版 2002 年 2 月北京第 6 次印刷

ISBN 7-5025-2963-2/TQ·1292

定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

第二版前言

《不饱和聚酯树脂及其应用》1988年出版以来,受到了不饱和聚酯树脂与玻璃钢行业科研、生产、应用、教学方面同仁的关心,曾多次印刷。笔者及化学工业出版社收到了许多读者来信、传真、电话等,询问有关不饱和聚酯树脂及玻璃钢等生产技术、设备、原材料、应用、销售等方面的问题,并提出了不少宝贵的建议。作者在此表示衷心的感谢。

此次再版,一方面适应不饱和聚酯树脂及玻璃钢技术的发展,作适当修改;另一方面根据目前市场的需要,适当增加了一些树脂,特别是阻燃树脂的生产工艺等内容;在玻璃钢方面,着重增加了层合材料的设计与计算方法等内容。

再版后,本书仍会有一些不足之处,敬请读者进一步提出意见,给予指正。

作者

2000年7月

前 言

不饱和聚酯树脂是近代塑料工业发展中的一个重要品种,在工业、农业、交通、建筑以及国防工业方面有广泛的应用。特别是用纤维材料(主要是玻璃纤维)增强的聚酯树脂,固化后成为不溶不熔的热固性增强塑料,它是近代复合材料中应用最普遍的一种,通称纤维增强塑料(FRP),俗称聚酯玻璃钢。

我国的不饱和聚酯树脂虽然在50年代已有研究和少量生产,但实际上是从60年代开始发展起来的。60年代初期,我国玻璃纤维工业兴起,同时引进了英国不饱和聚酯生产技术,促进了纤维增强塑料(玻璃钢)工业的发展。70年代以来,玻璃钢工业开始由军工、尖端技术产品迅速推广到民用,生产技术和产品品种增长很快。可以说,不饱和聚酯树脂、玻璃纤维和纤维增强塑料三方面互相促进,互相依靠,在我国已经成为一个新兴的行业。

作者在复合材料行业中工作多年,深感在不饱和聚酯和纤维增强塑料方面缺乏系统的工艺技术书籍,而目前国内实际生产技术水平与国际上先进技术水平差距较大,故尽可能汇集国外最新的技术资料,结合我国当前实际,编写此书,供生产、技术、教学与科研等方面的同志参考。

本书分上、下两篇。上篇介绍不饱和聚酯工艺,着重叙述不饱和聚酯生产所用原材料,树脂配方的设计原理,树脂的合成以及凝胶、固化的反应过程,各种引发剂、促进剂、阻聚剂的作用以及树脂生产的工艺过程。在树脂品种中着重介绍了阻燃树脂和乙烯基酯树脂。

下篇介绍不饱和聚酯的应用,着重叙述不饱和聚酯的品种,增强材料、填料及各种特性添加剂,纤维增强塑料(玻璃钢)的各种成型方法,片状模塑料、团状模塑料以及人造大理石、人造玛瑙的成型工艺等。

由于编者水平有限，书中的不足与错误在所难免，敬请读者给予指正。

作者

内 容 提 要

本书根据国内外不饱和聚酯树脂及玻璃钢、人造大理石和人造玛瑙等品种的发展近况，较详细地阐述了不饱和聚酯树脂生产的原理、工艺与应用。全书分上、下两篇。上篇系统地论述了不饱和聚酯树脂的化学反应、配方设计、生产工艺，着重论述了引发剂、促进剂、阻聚剂的作用以及阻燃树脂和乙烯基酯两种树脂。下篇介绍了树脂的品种、复合材料的复合机理和特性、制品和模具的设计与制作方法，着重介绍了各种玻璃钢制品的制作工艺及配方、人造大理石和人造玛瑙的制作工艺及配方，并详细论述了片状模塑料及团状模塑料的基础理论、特性及成型方法。树脂的现场施工、安全操作，原料及树脂的测试标准。另外还介绍了纤维增强材料的设计计算方法。较全面地叙述了近年来国外不饱和聚酯的生产与应用方面的工艺技术。

可供各有关生产、科研、设计部门、使用单位的技术人员学习，也可供大专院校有关专业师生参考。

化学工业出版社读者联系卡

欢迎您阅读参考我社出版的图书。为了更好地做好服务工作,我们恭候您的宝贵意见,作为今后制订出书计划、改进销售服务的决策依据。敬请填写后寄回。

您购阅的图书名称:

您对本书内容等方面的意见和建议:

您还希望我社提供哪些方面的图书:

您对我社图书宣传、销售方面有何希望与建议:

您从何处获知本书(划√)

- 中国化工报 中国石化报 《化工进展》期刊 邮购订单
书店陈列 他人介绍 其他途径:_____

您拥有我社出版的哪些书籍(列举数种):

您是否要求我社定期为您寄送图书目录(划√): 是 否

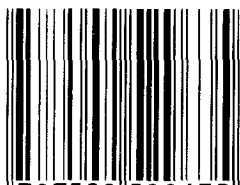
姓名:_____ 出生年月:_____年____月 联系电话:_____

通讯地址:_____ 邮编:_____

E-mail:_____ 学历:_____ 职务或职称:_____

请您复印本表(或裁下),填写后寄往:北京市朝阳区惠新里3号(邮编100029)化学工业出版社总编室收。

ISBN 7-5025-2963-2



9 787502 529635 >

ISBN 7-5025-2963-2/TQ · 1292 定价：32.00元

目 录

上篇 不饱和聚酯树脂的生产工艺

1 概论	1
1.1 不饱和聚酯树脂的一般特性	1
1.2 不饱和聚酯的发展状况	3
1.3 不饱和聚酯技术发展概况	5
1.4 基本概念	8
1.4.1 官能度	8
1.4.2 热塑性和热固性	9
1.4.3 加成聚合和缩合聚合	9
1.4.4 交联、引发剂	10
1.4.5 促进剂	11
1.4.6 聚合度	12
1.4.7 分子量和分子量分布	12
2 不饱和聚酯所用主要原材料	15
2.1 不饱和二元酸	15
2.1.1 顺丁烯二酸酐	15
2.1.2 反丁烯二酸	17
2.2 饱和二元酸	17
2.2.1 邻苯二甲酸酐	17
2.2.2 间苯二甲酸	18
2.2.3 对苯二甲酸	18
2.2.4 己二酸	19
2.2.5 四氯邻苯二甲酸酐	19
2.2.6 四溴邻苯二甲酸酐	19
2.2.7 桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐	19
2.2.8 六氯桥亚甲基邻苯二甲酸酐	20

2.3	二元醇	20
2.3.1	丙二醇	20
2.3.2	乙二醇	21
2.3.3	一缩二乙二醇	21
2.3.4	一缩二丙二醇	22
2.3.5	新戊二醇	22
2.3.6	二溴新戊二醇	22
2.3.7	双酚 A 衍生物	22
2.3.8	氢化双酚 A	23
2.3.9	烯丙醇	23
2.4	交联单体	23
2.4.1	苯乙烯	23
2.4.2	其他苯的乙烯基衍生物	25
2.4.3	邻苯二甲酸二烯丙酯	25
2.4.4	甲基丙烯酸甲酯	25
2.4.5	三聚氰酸三烯丙酯	26
2.5	引发剂	26
3	不饱和聚酯的配方设计	29
3.1	通用不饱和聚酯分子链的结构设计	30
3.1.1	聚酯分子链的形成	30
3.1.2	交联剂的使用	32
3.1.3	通用聚酯树脂配方	32
3.1.4	通用聚酯的变型	33
3.2	主要结构成分的选择	39
3.2.1	不饱和二元酸	39
3.2.2	饱和二元酸	41
3.2.3	二元醇	43
3.2.4	交联单体	44
3.3	制品性能对组分与结构的要求	47
3.3.1	机械强度	47
3.3.2	柔软性	48
3.3.3	结晶性	50
3.3.4	热稳定性	50

3.3.5	熔点	51
3.3.6	阻燃性	52
3.3.7	电性能	52
3.3.8	耐化学性	53
3.3.9	对水敏感性	54
3.3.10	透明度与光稳定性	54
3.3.11	空气干燥性	54
3.4	分子量改变的影响	55
3.5	引发与阻聚系统的选择	56
3.5.1	不同引发剂对树脂性能的影响	56
3.5.2	不同阻聚剂对树脂性能的影响	57
4	不饱和聚酯的化学反应	59
4.1	聚酯缩聚反应的特点	59
4.1.1	分子链的逐步增长过程	59
4.1.2	缩聚反应的可逆性	60
4.2	分子量的控制	61
4.2.1	分子量的分布	61
4.2.2	平均分子量	61
4.2.3	分子量的控制	66
4.3	聚酯的黏度	74
4.3.1	不饱和聚酯熔体属于非牛顿流体	75
4.3.2	影响黏度的因素	76
4.4	体型缩聚反应和凝胶	77
4.5	不饱和聚酯的共缩聚反应	79
4.5.1	聚酯分子结构的多样性	79
4.5.2	聚酯反应的一步法和两步法	80
4.6	不饱和聚酯的交联	83
4.7	不饱和聚酯交联的引发过程	87
4.7.1	有机引发剂	87
4.7.2	热分解引发	88
4.7.3	化学分解引发	89
4.7.4	光引发	91
4.8	阻聚、缓聚和稳定	91

4.9	固化后树脂的老化与防老化	93
4.9.1	紫外光的作用	93
4.9.2	空气中氧和臭氧的作用	95
4.9.3	水解降解作用	96
5	不饱和聚酯的生产工艺	97
5.1	生产流程与车间布置	97
5.2	主要生产设备	100
5.2.1	缩聚反应应用设备	100
5.2.2	稀释设备	103
5.2.3	检测与控制仪器	104
5.3	生产工艺	104
5.3.1	试验室合成	104
5.3.2	车间生产工艺	107
5.4	生产过程及产品质量控制	110
5.4.1	工艺过程的控制	110
5.4.2	原材料质量控制	113
5.4.3	产品质量控制	115
5.5	树脂的分析	122
6	引发剂、促进剂、阻聚剂	121
6.1	引发剂、促进剂、阻聚剂之间的关系	124
6.2	引发剂的选用	124
6.2.1	树脂特性	126
6.2.2	树脂的存放期	126
6.2.3	成型温度控制	128
6.2.4	固化速度	130
6.2.5	模制件的壁厚	130
6.2.6	填料、颜料及各种添加剂的影响	131
6.3	常温固化用引发剂	131
6.3.1	过氧化环己酮	136
6.3.2	过氧化甲乙酮	137
6.4	片状模塑料和团状模塑料所用引发剂	141
6.5	其他引发剂	144
6.5.1	过氧化酮	144

6.5.2	过氧化二酰	144
6.5.3	氢过氧化物	147
6.5.4	二烷基与二芳基过氧化物	149
6.5.5	过氧化羧酸酯	149
6.6	引发剂的联用	149
6.7	促进剂、加速剂与凝胶稳定剂	151
6.7.1	金属化合物促进剂	152
6.7.2	叔胺促进剂	155
6.7.3	加速剂	156
6.7.4	加速剂与凝胶稳定剂	158
6.7.5	促进剂的最适用量	160
6.8	阻聚剂与缓聚剂	160
6.8.1	对阻聚剂的使用要求	162
6.8.2	主要阻聚剂的规格及使用的方法	163
6.8.3	阻聚性能的评价	164
6.8.4	贮存中固化性能的漂移	168
6.9	苯乙烯在固化后树脂中的残余	172
7	近年来不饱和聚酯技术的进展	175
7.1	环氧化物连续生产工艺	175
7.1.1	反应原理	175
7.1.2	合成工艺概况	177
7.1.3	环氧化物工艺的主要优缺点	178
7.2	在不饱和聚酯分子中引入新的结构单元	178
7.2.1	双环戊二烯	178
7.2.2	新戊二醇	181
7.2.3	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	181
7.2.4	1,4-二甲醇环己烷	182
7.2.5	二溴新戊二醇	182
7.2.6	四溴双酚 A 二(2-羟乙基醚)	182
7.3	不饱和聚酯品种的进展	183
7.3.1	苯乙烯低挥发性树脂	183
7.3.2	泡沫聚酯树脂	184
7.3.3	聚酯水泥	185

8 阻燃树脂	187
8.1 阻燃机理	187
8.1.1 有机物的燃烧	187
8.1.2 阻燃元素的引入	188
8.1.3 氧化锑等阻燃添加剂的作用	189
8.1.4 有机磷化合物的辅助阻燃	189
8.2 阻燃树脂配方原则	190
8.3 添加型阻燃树脂	192
8.3.1 卤代添加剂	192
8.3.2 含磷或含磷与卤素添加剂	193
8.3.3 三水合氧化铝	193
8.3.4 钼化合物	194
8.4 反应型阻燃树脂	195
8.4.1 含氯结构单元	195
8.4.2 含溴结构单元	196
8.5 可燃性测定方法	198
8.5.1 氧指数测定——ASTM D2865	198
8.5.2 火焰传播速度测定	199
8.5.3 其他测定方法	202
9 乙烯基酯树脂	203
9.1 树脂的合成	204
9.2 分子结构对性能的影响	207
9.3 不同品种的乙烯基酯树脂	209
9.3.1 基本乙烯基酯树脂	209
9.3.2 片状模塑料	210
9.3.3 高温用环氧清漆乙烯基酯树脂	211
9.3.4 阻燃树脂	211
9.3.5 辐射固化树脂	211
9.3.6 氨基甲酸乙酯乙烯基酯树脂	212
9.3.7 橡胶改性乙烯基酯树脂	212
9.4 树脂的固化	213
9.5 交联单体	215
9.6 主要性能	216

9.6.1 各种乙烯基酯树脂性能对比	216
9.6.2 黏度	217
9.6.3 延伸率对层合材料性能的影响	219

下篇 不饱和聚酯树脂的应用

10 不饱和聚酯树脂的品种	222
10.1 通用树脂	223
10.2 胶衣树脂	225
10.3 耐化学树脂	227
10.3.1 耐化学树脂类型	227
10.3.2 间苯型耐化学树脂	228
10.3.3 双酚 A 型耐化学树脂	229
10.3.4 乙烯基酯树脂	231
10.4 阻燃树脂	231
10.5 浇注树脂	233
10.5.1 纽扣树脂	233
10.5.2 包胶树脂	234
10.5.3 大型浇注树脂	234
10.6 柔性树脂	235
10.7 透明板材树脂	236
10.8 人造大理石和玛瑙树脂	237
10.9 对模、模压、拉挤树脂	240
10.10 片状模塑料和团状模塑料用树脂	241
10.11 发泡聚酯树脂	243
10.12 低挥发树脂	244
10.13 特殊用途树脂	245
10.14 可接触食品级树脂	247
10.14.1 不饱和聚酯树脂允许采用的主要原料	247
10.14.2 满足树脂生产工艺性和制品应用性能所需用的各种添加剂 及辅助材料	248
10.14.3 检验要求	249
11 增强材料、填料及其他添加材料	250
11.1 玻璃纤维	250

11.1.1	玻璃纤维对不饱和聚酯的增强效果	250
11.1.2	玻璃纤维的制造方法	251
11.1.3	玻璃纤维的成分与性能	254
11.1.4	纤维直径和纱线细度	255
11.1.5	玻璃纤维制品及代号	255
11.1.6	玻璃纤维浸润剂	257
11.1.7	玻璃纤维各种制品	258
11.2	其他纤维增强材料	261
11.2.1	碳纤维	262
11.2.2	芳族聚酰胺纤维	263
11.2.3	其他增强用纤维	263
11.3	填料	264
11.3.1	碳酸钙	266
11.3.2	黏土和硅酸盐	270
11.3.3	阻燃填料	271
11.3.4	轻质填料	274
11.3.5	填料的表面处理	274
11.4	颜料	276
11.5	各种特性添加剂	277
11.5.1	触变添加剂	277
11.5.2	表面成型剂	277
11.5.3	光稳定剂	278
11.5.4	偶联剂	278
11.6	夹芯材料	281
11.6.1	轻质木材	281
11.6.2	泡沫塑料	281
11.6.3	蜂窝结构	283
12	玻璃纤维增强聚酯的特性及设计计算	285
12.1	聚酯树脂的纤维增强机理	285
12.1.1	两种材料的性能对比	285
12.1.2	对纤维与树脂基体的要求	286
12.1.3	两种材料的界面	286
12.1.4	不同浸润剂对复合材料性能的影响	289