



合成树脂及应用丛书

# 不饱和聚酯树脂及其应用

沈开猷 编



化学工业出版社

合成树脂及应用丛书

# 不饱和聚酯树脂及其应用

沈开猷 编

化学工业出版社

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,着重介绍了近代各种玻璃钢成型工艺、人造大理石工艺,并详细论述了片状模塑料(SMC)和团状模塑料(BMC)的基础理论,特性及成型方法。也较全面地分析整理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、设计等部门的技术人员学习,也可供大专院校有关专业师生参考。

合成树脂及应用丛书  
不饱和聚酯树脂及其应用

沈开猷 编

责任编辑:侯奎荣

封面设计:许立

\*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

北京市顺义县李史山印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

开本 850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印张 17<sup>1</sup>/<sub>4</sub> 字数 468千字

1988年11月第1版 1988年11月北京第1次印刷

印数 1—5,000

ISBN 7-5025-0187-8/TQ·149

定价 6.40元

# 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。

我国的不饱和聚酯生产虽然在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。

编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较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。

编者 1986年3月

# 目 录

## 上篇 不饱和聚酯树脂工艺

第一章 概论 .....	1
1.1 不饱和聚酯树脂的一般特性 .....	1
1.2 不饱和聚酯的发展简史 .....	3
1.3 不饱和聚酯技术发展概况及展望 .....	7
1.4 基本概念 .....	11
第二章 不饱和聚酯所用主要原材料 .....	19
2.1 不饱和二元酸 .....	19
2.2 饱和二元酸 .....	21
2.3 二元醇 .....	25
2.4 交联单体 .....	29
2.5 引发剂 .....	32
第三章 不饱和聚酯的配方设计 .....	35
3.1 通用不饱和聚酯分子链的结构设计 .....	36
3.2 主要结构成分的选择 .....	44
3.3 制品性能对组分与结构的要求 .....	53
3.4 分子量改变的影响 .....	61
3.5 引发与阻聚系统的选择 .....	62
第四章 不饱和聚酯的化学反应 .....	66
4.1 聚酯缩聚反应的特点 .....	66
4.2 分子量的控制 .....	68
4.3 聚酯的粘度 .....	84
4.4 体型缩聚反应和凝胶 .....	87
4.5 不饱和聚酯的共缩聚反应 .....	89
4.6 不饱和聚酯的交联 .....	94
4.7 不饱和聚酯交联的引发过程 .....	98
4.8 阻聚、缓聚和稳定 .....	103
4.9 固化后树脂的老化与防老化 .....	105

第五章 不饱和聚酯的生产工艺 .....	110
5.1 生产流程与车间布置 .....	110
5.2 主要生产设备 .....	114
5.3 生产工艺 .....	118
5.4 生产过程及产品质量控制 .....	124
5.5 树脂的分析 .....	138
第六章 引发剂、促进剂、阻聚剂 .....	140
6.1 引发剂、促进剂、阻聚剂之间的关系 .....	140
6.2 引发剂的选用 .....	140
6.3 常温固化用引发剂 .....	148
6.4 片状模塑料和团状模塑料所用引发剂 .....	159
6.5 其他引发剂 .....	161
6.6 引发剂的联用 .....	168
6.7 促进剂、加速剂与凝胶稳定剂 .....	170
6.8 阻聚剂与缓聚剂 .....	180
6.9 苯乙烯在固化后树脂中的残余 .....	193
第七章 近年来不饱和聚酯技术的进展 .....	196
7.1 环氧化物连续生产工艺 .....	196
7.2 在不饱和聚酯分子中引入新的结构单元 .....	200
7.3 不饱和聚酯品种的进展 .....	206
7.4 发展趋向 .....	209
第八章 阻燃树脂 .....	212
8.1 阻燃机理 .....	212
8.2 阻燃树脂配方原则 .....	215
8.3 含卤素结构单元 .....	218
8.4 阻燃添加剂 .....	219
8.5 可燃性测定方法 .....	221
第九章 乙烯基酯树脂 .....	228
9.1 树脂的合成 .....	229
9.2 分子结构对性能的影响 .....	233
9.3 不同品种的乙烯基酯树脂 .....	235
9.4 树脂的固化 .....	240
9.5 交联单体 .....	242

9.6 主要性能 .....	243
----------------	-----

## 下篇 不饱和聚酯树脂的应用

第十章 不饱和聚酯树脂的品种 .....	251
10.1 通用树脂 .....	252
10.2 胶衣树脂 .....	254
10.3 耐化学树脂 .....	256
10.4 阻燃树脂 .....	260
10.5 浇注树脂 .....	262
10.6 柔性树脂 .....	265
10.7 透明板材树脂 .....	266
10.8 人造大理石和玛瑙树脂 .....	267
10.9 对模、模压、拉挤树脂 .....	269
10.10 片状模塑料和团状模塑料用树脂 .....	271
10.11 发泡聚酯树脂 .....	273
10.12 低挥发树脂 .....	274
10.13 特殊用途树脂 .....	275
10.14 可接触食品级树脂 .....	277
第十一章 增强材料、填料及其他添加材料 .....	280
11.1 玻璃纤维 .....	280
11.2 其他纤维增强材料 .....	292
11.3 填料 .....	295
11.4 颜料 .....	307
11.5 各种特性添加剂 .....	308
11.6 夹芯材料 .....	313
第十二章 玻璃纤维增强聚酯的特性及设计原则 .....	318
12.1 聚酯树脂的纤维增强机理 .....	318
12.2 玻璃纤维增强聚酯的特性 .....	323
12.3 制品设计的原则 .....	337
12.4 强度的近似计算 .....	347
第十三章 模具制造及脱模处理 .....	358
13.1 模具选择 .....	358
13.2 石膏模与木模 .....	359



13.3	玻璃钢模具 .....	360
13.4	金属模具 .....	367
13.5	脱模处理 .....	377
第十四章	玻璃钢制品的成型方法 .....	381
14.1	接触成型 .....	384
14.2	袋压成型 .....	397
14.3	注塑成型 .....	400
14.4	模压成型 .....	404
14.5	纤维缠绕成型 .....	411
14.6	离心成型 .....	415
14.7	连续制板成型 .....	417
14.8	连续拉挤成型 .....	420
14.9	夹芯结构成型 .....	421
14.10	制品的后加工、连接、维护及修理 .....	422
第十五章	人造大理石与人造玛瑙 .....	436
15.1	主要性能要求 .....	436
15.2	主要原材料选择 .....	438
15.3	制品设计原则 .....	441
15.4	制造工艺 .....	442
15.5	裂纹与缺陷的防止 .....	448
第十六章	片状模塑料和团状模塑料 .....	450
16.1	组分与性能 .....	451
16.2	对树脂的要求 .....	460
16.3	增稠作用 .....	469
16.4	收缩率控制 .....	475
16.5	填料的选择与处理 .....	480
16.6	玻璃纤维的选择与处理 .....	489
16.7	模塑料的制造工艺 .....	493
16.8	模塑料技术的新进展 .....	501
第十七章	树脂的现场施工 .....	509
17.1	在钢结构上的应用 .....	509
17.2	在混凝土结构上的应用 .....	511
17.3	在木结构上的应用 .....	514

17.4	管线的修理	514
17.5	槽罐的现场制造	515
17.6	玻璃钢建筑	516
第十八章	生产与操作安全	521
18.1	引发剂与促进剂的操作警戒	522
18.2	树脂贮存与使用中的安全	522
18.3	使用其他材料中的安全	525
第十九章	测试标准	526
19.1	物理性能	526
19.2	化学性能	528
19.3	机械性能	529
19.4	热性能	531
19.5	燃烧及发烟性能	532
19.6	电性能	533
19.7	其他性能	533
19.8	制品规格	535

# 上 篇

## 不饱和聚酯树脂工艺

### 第一章 概 论

#### 1.1 不饱和聚酯树脂的一般特性

树脂是一种俗称，指制造塑料制品所用的高分子原料，凡未经加工的任何高聚物都可称为树脂。

聚酯指的是二元羧酸和二元醇经缩聚反应而成的聚合物。

聚酯树脂可分为两类：一类是饱和聚酯树脂，其分子结构中没有非芳族的不饱和键，如聚对苯二甲酸乙酯。这是一种热塑性树脂，可以通过喷丝头注射成型得“涤纶”纤维，也可以制成薄膜，即“涤纶”薄膜。另一类是不饱和聚酯树脂，其分子结构中含有非芳族的不饱和键，可用适当的引发剂引发交联反应而成为一种热固性塑料。本书中所叙述的不饱和聚酯树脂即属此类，为方便起见也常简称聚酯。

不饱和聚酯分子在固化前是长链形的分子，其分子量一般为1,000~3,000，这种长链形的分子可以和不饱和的单体交联而形成具有复杂结构的庞大的网状分子。这种网状分子有三种形态见图1-1所示。

图中(1)为大致均匀连续网状结构；(2)为不均匀连续网状结构，在密度较大的连续网之间有密度较低的链型分子互相联结；(3)为不连续的网状结构，密度较大的连续网分散于未键合的组分中间。

不饱和聚酯树脂固化后主要形成第二种网状结构的大分子。通

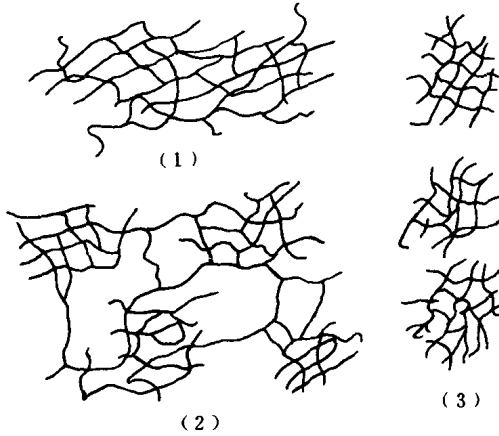


图 1-1 网状分子结构的三种形态

过电子显微镜或对树脂的溶胀过程进行观察，可以研究这种结构形态。

不饱和聚酯是增强塑料中使用最普遍的树脂。在增强塑料领域中，热固性树脂用量占85~90%，热塑性树脂用量较少。热固性树脂的品种有多种，其中不饱和聚酯用量远远超过其他各种树脂。因为不饱和聚酯具有特别有利的加工工艺条件，而且价格便宜。例如酚醛树脂价格虽然低于聚酯，但在加工固化时要排出水分，形成蒸汽，必须采用较高的成型压力〔一般为 $7.85 \times 10^6 \sim 29.43 \times 10^6 \text{ Pa}$  ( $80 \sim 300 \text{ kgf/cm}^2$ )〕和升温条件下才能成型，于是需要较大的压机才能生产。不饱和聚酯在加工固化时不排出水分或其他副产物，因而可在较低的压力和温度下成型。实际上，不饱和聚酯大量使用于常温与接触压力下加工成各种制品，这是其他树脂所不可比拟的。

聚酯和其他两种常用的热固性树脂固化后的性能对比见表1-1。

不饱和聚酯树脂固化后虽然可成为不溶不熔的热固性材料，但其机械强度很低，不能满足大部分使用的要求，如用玻璃纤维增强就成为一种复合材料，俗称玻璃钢。它具有重量轻、强度高、耐化学腐蚀、电绝缘、透微波等许多优良性能，而且成型方法简单，可

表 1-1 三种热固性树脂固化后性能对比

性能	不饱和聚酯树脂	缩水甘油醚环氧树脂	酚醛树脂
拉伸强度, MN/m <sup>2</sup>	25~80	30~100	20~65
压缩强度, MN/m <sup>2</sup>	60~160	60~190	45~115
拉伸模量, GN/m <sup>2</sup>	2.5~3.5	2.5~6.0	2.0~6.5
断裂伸长, %	1.3~10.0	1.1~7.5	1.5~3.5
弯曲强度, MN/m <sup>2</sup>	70~140	60~180	45~95
弯曲模量, GN/m <sup>2</sup>	2.5~3.5	1.8~3.3	2.5~6.5
泊松比	c, 0.35	0.16~0.25*	—
相对密度	1.11~1.15	1.15~1.25	1.31
吸水率(24h), mg	10~30	7~20	15~30
体积电阻率, Ω-cm	10 <sup>12</sup> ~10 <sup>14</sup>	10 <sup>10</sup> ~10 <sup>18</sup>	10 <sup>9</sup> ~10 <sup>14</sup>

\* 计算值。1 N/m<sup>2</sup> = 9.80665 Pa。

以一次成型各种大型或具有复杂构形的制品, 成为一种具有很大优越性的新型材料。

聚酯玻璃钢和其他材料的拉伸强度与弹性模量等性能对比见表 1-2。

表 1-2 聚酯玻璃钢和其他材料性能比较

材料	相对密度	极限拉伸强度 kgf/cm <sup>2</sup> (平均)	比强度 × 10 <sup>3</sup> cm	拉伸弹性模量 kgf/cm <sup>2</sup> (平均)	比模量 × 10 <sup>3</sup> cm
聚酯玻璃钢	1.7	3.520	2.076.6	197.1	115.9
钢	7.8	8.800	1.128.2	2.041.6	261.7
硬铝	2.8	4.576	1.634.2	704	251.4
杉木	0.5	704	1.408	98.6	197.2

1 kgf/cm<sup>2</sup> = 0.1 MPa。

从表中数据可以看出: 玻璃钢的比强度高于型钢、硬铝和杉木, 但比模量较低。经过合理的结构设计, 可以弥补其弹性模量不足, 而充分发挥其比强度高以及其他优良性能。

## 1.2 不饱和聚酯的发展简史

不饱和聚酯的发展历史可大致分为三个阶段。从18世纪中叶到

19世纪30年代为不饱和聚酯的早期阶段，产品主要用于油漆、涂料方面；从19世纪30年代到第二次世界大战结束，不饱和聚酯在热固性材料中成为一种新型材料，开始在战争中使用，战后，不饱和聚酯迅速推广到民用，普及到世界各国，至今成为一个独立的新型行业，是不饱和聚酯的迅速发展阶段。

不饱和聚酯的发现可以追溯到1847年，瑞典科学家伯齐利厄斯（Berzelius）用酒石酸和甘油反应生成聚酒石酸甘油酯，是一种块状的树脂。以后1894年和1901年又出现了乙二醇和顺丁烯二酸合成的聚酯和用苯二甲酸酐和甘油反应得的苯二甲酸甘油酯。1913年，这种苯二甲酸甘油酯用植物油改性制成的醇酸树脂投入了工业生产，用作油漆基料，具有良好的耐久性。这样聚酯作为涂料应用持续了二十多年。

1934年以后出现了过氧化苯甲酰。当时也用于油漆生产，发现用过氧化苯甲酰可以使顺丁烯二酸甘油酯和苯乙烯单体加速聚合，使树脂“快干”，故称为“干燥剂”。

1937年布雷德利（Bradley）发现：采用游离基引发剂可使线型聚酯转变为不熔的固体。随后不久，发现不饱和聚酯和不饱和单体如苯乙烯可以发生交联反应，其反应速度比没有交联单体时的反应要快30倍左右，这是现代不饱和聚酯的起点。随后又发现了用邻苯二甲酸酐和顺丁烯二酸酐一起和乙二醇反应，可以减少树脂的结晶倾向，并增强和苯乙烯的相容性，于是成功地产生了热固性的不饱和聚酯。

不饱和聚酯制品在第二次世界大战期间，首先在军用航空上得到了应用。1941年美国用丙烯醇取得不饱和性制得丙烯基树脂，又用顺丁烯二酸和反丁烯二酸取得不饱和性制得聚酯。次年，用玻璃布增强制得第一批聚酯玻璃钢雷达天线罩，其重量轻、强度高，透微波性能好，制造简便，迅速用于战争，显示了优异的性能。

战后，不饱和聚酯就推广到民用方面，并迅速普及到西欧、日本、苏联及世界各国。从1950年以后，玻璃钢制品一直是不饱和聚酯的主要用途，但油漆基料仍在继续应用，1955年后又生产为无溶

剂漆。1957年聚酯的浇注应用有了新的突破，开始用于生产“珍珠”钮扣。1959年以后又用于制造人造大理石、人造玛瑙以及地板与路面铺复材料，应用日益广泛。

1957年以后，聚酯树脂的成型加工方法有了重大改进，出现了团状模塑料(BMC、DMC)和片状模塑料(SMC)、使聚酯制品能以实现高速率、高质量、低成本的大批量生产。特别在汽车工业中因限制燃油消耗而要求使用轻质高强的复合材料时，对聚酯片状模塑料(SMC)的需求更为增长。

到1967年全世界不饱和聚酯树脂的产量已达18万吨左右。9年后，1976年即增加到63万吨。1984年已超过120万吨。可见其发展速度之快。1984年，全世界各种树脂玻璃钢产量已达200万吨左右。

表1-3列出了1984年全世界及美、日、西欧和我国不饱和聚酯树脂总产量及各种树脂玻璃钢总产量。

表 1-3 1984年世界不饱和聚酯树脂与各种树脂玻璃钢产量

	全世界	美国	日本	西欧	我国
聚酯树脂总产量, 万吨	126	56	19.4	50.8	2.5
聚酯树脂用于玻璃钢的比例, %		76.3	77		80
各种树脂玻璃钢总产量, 万吨	200	97.9	25.4		4.5

聚酯玻璃钢在工业、建筑、交通等各部门的应用极其广泛，表1-4所示为1984年美、日、英、联邦德国等国玻璃钢在各方面应用所占比例。

表 1-4 1984年西方主要国家玻璃钢应用分配情况 (%)

	美国	日本	英国	联邦德国
建筑	25.6	46.1	16	16
化工防腐	19.6	13.6	20	24
船舶	18.9	12.6	20	4
交通运输	12.4	2.8	24	16
工业用制品	10.7	19.4	11	25
其他	12.8	5.5	9	15

随着不饱和聚酯的应用日益伸展到各个部门，各种成型加工方法也日益增多，于是对树脂的性能也提出了各种不同的要求，促进了树脂品种的不断增长，性能逐步提高。

我国不饱和聚酯的发展较迟。50年代，在北京、天津、上海等地已有不饱和聚酯的研究与生产。60年代初期常州建材二五三厂引进了英国斯高特-巴德尔(Scott-Bader)公司的工艺与设备，对推动我国聚酯工业和玻璃钢工业的发展起了一定作用。到70年代初期，玻璃钢制品开始由军工到民用，得到较快的推广。玻璃钢化工管道、耐腐蚀容器、槽罐，玻璃钢船艇，汽车、客车，冷藏车部件，冷却塔，空调设备，耐酸泵及管道配件，玻璃钢建筑板材，屋面波形瓦，温室透明瓦，装饰板，玻璃钢活动房屋，加层建筑，电工绝缘板，管、棒，玻璃钢机器零件、外壳等等，各种制品达数百种，其应用日益伸入到国民经济各个领域。

玻璃钢的发展推动了不饱和聚酯生产的发展。到1985年，我国不饱和聚酯树脂的生产企业已达30家以上，总产量达到3万吨左右。玻璃钢企业包括各种小型企业已达三千多家。各地已经建立并发展了一批科研工作队伍，无论在理论与实际上都达到了一定的科技水平。但总的说来，我国不饱和聚酯和玻璃钢生产技术还落后于世界先进水平，差距很大。从不饱和聚酯来说，产品品种少，大部分是通用树脂，许多重要品种如片状模塑料(SMC)用树脂、拉挤用树脂、人造大理石与玛瑙树脂、钮扣树脂、低挥发树脂、发泡聚酯、乙烯基酯树脂等，或者性能差，或者仍为缺口。树脂的生产工艺与设备水平低，特别是大部分中小企业，设备简陋，工艺落后，管理不严，操作与安全规程不健全，因而产品质量不稳定，性能不够理想。玻璃钢主要仍处于手工生产阶段，差距也很大。

目前，国内许多科研、生产部门正在大力加强不饱和聚酯的生产与应用技术的研究与开发，并不断取得进展。南京绝缘材料厂已引进美国索亥俄(SOHIO)化学公司的全套不饱和聚酯生产技术以及玻璃钢连续板材生产技术，这对于推动聚酯和玻璃钢生产与技术的提高将起一定作用。相信经过几年努力，我国不饱和聚酯生产技



术可以逐渐接近或达到世界先进水平。

### 1.3 不饱和聚酯技术发展概况及展望

不饱和聚酯技术随着生产的发展也日益成熟，至今已逐步形成了自己独特的一整套生产与应用理论与技术体系。

1.3.1 不饱和聚酯理论上的进展对于推动生产技术水平的提高起着以下几方的重要指导作用。

1. 对于不饱和聚酯合成过程中的缩聚反应机理的认识，合理地确定分阶段反应过程，取得分子链结构均匀的优质产品具有重要意义。在此基础上产生了间苯型、双酚A型、新戊二醇型等不同类型的树脂产品。

2. 对于聚酯平均分子量与分子量分布的分析、推导与计算，提供了预测及控制聚酯缩聚产物分子量的方法。

3. 对于聚酯的凝胶与固化机理的认识是成功地确定各种玻璃钢成型工艺条件的基础。所有的机械化、半机械化以至手工成型方法，其工艺条件的确定都要满足特定树脂的凝胶与固化条件的要求。反过来，不同的成型方法也对树脂的凝胶与固化性能提出了特定的要求。

4. 对于片状模塑料(SMC)的增稠机理的研究以及低收缩、低轮廓添加剂作用机理的研究成果克服了SMC生产中的技术难关，使聚酯模塑料进入了大规模、高效率、低成本生产优质产品的新阶段。

5. 对于复合材料结构理论的研究揭示了这种各向异性材料的特殊的力学性能，从而产生了复合材料的结构设计与计算理论，为实际生产和应用提供了重要的指导依据。

6. 对于玻璃纤维与树脂界面状态的研究对提高层合材料各种物理、化学性能具有重要意义。据此产生了各种偶联剂的使用技术，使复合材料性能显著提高。

1.3.2 树脂的合成工艺，目前仍以二元酸与二元醇的熔融法缩聚反应为主。生产控制水平日益提高。可以将树脂的合成工艺归为