

●●●●●

不饱和聚酯树脂

及其应用

第三版

沈开猷 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

(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. —3版.
北京: 化学工业出版社, 2005.3
ISBN 7-5025-6736-4

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 (2005) 第 017394 号

不饱和聚酯树脂及其应用
第三版

沈开猷 编著

责任编辑: 叶露 侯奎荣

责任校对: 顾淑云 李军

封面设计: 关飞

*

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) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 17 字数 453 千字

2005 年 5 月第 3 版 2005 年 5 月北京第 8 次印刷

ISBN 7-5025-6736-4/TQ·2168

定 价: 38.00 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

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。上篇系统地介绍了不饱和聚酯树脂的化学反应、配方设计、生产工艺,着重介绍了引发剂、促进剂、阻聚剂的作用以及阻燃树脂和乙烯基酯树脂。下篇介绍了不饱和聚酯树脂的品种、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、人造大理石和人造玛瑙的制作工艺,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。另外还着重介绍了玻璃纤维表面处理及其应用技术、玻璃纤维增强材料的设计计算方法。

本书可供各有关生产、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。

第三版前言

《不饱和聚酯树脂及其应用》自1988年出版以来受到了众多读者的关心，作者不断收到不饱和聚酯和玻璃钢行业教学、科研、生产、应用等方面同仁的来信、来电，提出了不少宝贵的建议和意见。根据市场的需要和不饱和聚酯树脂及玻璃钢技术的发展，2000年对该书作了修订：增加了一些新的不饱和聚酯树脂，特别是阻燃树脂的生产工艺；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。

随着不饱和聚酯树脂及其复合材料应用的扩大，读者对本书的阅读热情仍不减。为了进一步满足读者的需求，在第二版的基础上，第三版结合最近不饱和聚酯树脂及玻璃纤维、玻璃钢的发展作了充实：较为深入地介绍了不饱和聚酯树脂应用中的一个重要的技术领域——关于树脂与增强材料（如玻璃纤维）之间的化学结合问题，即增强用纤维的表面处理技术；对树脂的新原料、新型增强材料、纳米技术应用等方面也作了重要的补充。

本次再版中，承蒙南京玻璃纤维研究设计院夏涛、王健、费传军、黄欣等同志鼎力相助，作者在此深表谢意。

作者对读者多年来给予本书的关心和支持表示衷心感谢。敬请读者对本书的不足之处提出宝贵意见。

作 者

2004年11月

第一版前言

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 20 世纪 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

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	6
1.4 基本概念	9
1.4.1 官能度	9
1.4.2 热塑性和热固性	10
1.4.3 加成聚合和缩合聚合	10
1.4.4 交联、引发剂	11
1.4.5 促进剂	12
1.4.6 聚合度	13
1.4.7 分子量和分子量分布	13
2 不饱和聚酯所用主要原材料	16
2.1 不饱和二元酸	16
2.1.1 顺丁烯二酸酐	16
2.1.2 反丁烯二酸	18
2.2 饱和二元酸	18
2.2.1 邻苯二甲酸酐	18
2.2.2 间苯二甲酸	19
2.2.3 对苯二甲酸	19
2.2.4 己二酸	20
2.2.5 四氯邻苯二甲酸酐	20
2.2.6 四溴邻苯二甲酸酐	20
2.2.7 桥亚甲基四氯邻苯二甲酸酐	20
2.2.8 六氯桥亚甲基邻苯二甲酸酐	21

2.3	二元醇	21
2.3.1	丙二醇	21
2.3.2	乙二醇	22
2.3.3	一缩二乙二醇	22
2.3.4	一缩二丙二醇	23
2.3.5	新戊二醇	23
2.3.6	二溴新戊二醇	23
2.3.7	双酚 A 衍生物	23
2.3.8	氢化双酚 A	24
2.3.9	烯丙醇	24
2.4	交联单体	24
2.4.1	苯乙烯	24
2.4.2	其他苯的乙烯基衍生物	26
2.4.3	邻苯二甲酸二烯丙酯	26
2.4.4	甲基丙烯酸甲酯	27
2.4.5	三聚氰酸三烯丙酯	27
2.5	引发剂	28
3	不饱和聚酯的配方设计	30
3.1	通用不饱和聚酯分子链的结构设计	31
3.1.1	聚酯分子链的形成	31
3.1.2	交联剂的使用	33
3.1.3	通用聚酯树脂配方	33
3.1.4	通用聚酯的变形	34
3.2	主要结构成分的选择	40
3.2.1	不饱和二元酸	40
3.2.2	饱和二元酸	42
3.2.3	二元醇	44
3.2.4	交联单体	46
3.3	制品性能对组分与结构的要求	48
3.3.1	力学性能	48
3.3.2	柔软性	49
3.3.3	结晶性	51
3.3.4	热稳定性	52

3.3.5	熔点	53
3.3.6	阻燃性	53
3.3.7	电性能	54
3.3.8	耐化学性	54
3.3.9	对水敏感性	55
3.3.10	透明度与光稳定性	56
3.3.11	空气干燥性	56
3.4	分子量改变的影响	57
3.5	引发与阻聚系统的选择	58
3.5.1	不同引发剂对树脂性能的影响	58
3.5.2	不同阻聚剂对树脂性能的影响	59
4	不饱和聚酯的化学反应	61
4.1	聚酯缩聚反应的特点	61
4.1.1	分子链的逐步增长过程	61
4.1.2	缩聚反应的可逆性	62
4.2	分子量的控制	63
4.2.1	分子量的分布	63
4.2.2	平均分子量	67
4.2.3	分子量的控制	68
4.3	聚酯的黏度	77
4.3.1	不饱和聚酯熔体属于非牛顿流体	77
4.3.2	影响黏度的因素	79
4.4	体型缩聚反应和凝胶	80
4.5	不饱和聚酯的共缩聚反应	81
4.5.1	聚酯分子结构的多样性	81
4.5.2	聚酯反应的一步法和两步法	83
4.6	不饱和聚酯的交联	86
4.7	不饱和聚酯交联的引发过程	89
4.7.1	有机引发剂	90
4.7.2	热分解引发	91
4.7.3	化学分解引发	91
4.7.4	光引发	94
4.8	阻聚、缓聚和稳定	94

4.9	固化后树脂的老化与防老化	96
4.9.1	紫外线的作⽤	96
4.9.2	空气中氧和臭氧的作⽤	98
4.9.3	水解降解作⽤	99
5	不饱和聚酯的生产⼯艺	100
5.1	生产流程与车间布置	100
5.2	主要生产设⽤	103
5.2.1	缩聚反应⽤设⽤	103
5.2.2	稀释设⽤	106
5.2.3	检测与控制仪器	107
5.3	生产⼯艺	107
5.3.1	试验室合成	107
5.3.2	车间生产⼯艺	110
5.4	生产过程及产品质量控制	113
5.4.1	⼯艺过程的控制	113
5.4.2	原材料质量控制	116
5.4.3	产品质量控制	117
5.5	树脂的分析	124
6	引发剂、促进剂、阻聚剂	126
6.1	引发剂、促进剂、阻聚剂之间的关系	126
6.2	引发剂的选⽤	126
6.2.1	树脂特性	128
6.2.2	树脂的存放期	128
6.2.3	成型温度控制	130
6.2.4	固化速度	132
6.2.5	模制件的壁厚	132
6.2.6	填料、颜料及各种添加剂的影响	133
6.3	常温固化⽤引发剂	138
6.3.1	过氧化环己酮	138
6.3.2	过氧化甲乙酮	139
6.4	⽚状模塑料和团状模塑料⽤引发剂	144
6.5	其他引发剂	146
6.5.1	过氧化酮	147

6.5.2	过氧化二酰	147
6.5.3	氢过氧化物	150
6.5.4	二烷基过氧化物与二芳基过氧化物	152
6.5.5	过氧化羧酸酯	152
6.6	引发剂的联用	152
6.7	促进剂、加速剂与凝胶稳定剂	155
6.7.1	金属化合物促进剂	155
6.7.2	叔胺促进剂	158
6.7.3	加速剂	160
6.7.4	加速剂与凝胶稳定剂	162
6.7.5	促进剂的最适用量	163
6.8	阻聚剂与缓聚剂	164
6.8.1	对阻聚剂的使用要求	166
6.8.2	主要阻聚剂的规格及使用方法	167
6.8.3	阻聚性能的评价	168
6.8.4	贮存中固化性能的漂移	172
6.9	苯乙烯在固化后树脂中的残余	177
7	不饱和聚酯技术的进展	179
7.1	环氧化物连续生产工艺	179
7.1.1	反应原理	179
7.1.2	合成工艺概况	181
7.1.3	环氧化物工艺的主要优缺点	182
7.2	在不饱和聚酯分子中引入新的结构单元	182
7.2.1	双环戊二烯	182
7.2.2	新戊二醇	185
7.2.3	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	185
7.2.4	1,4-二甲醇环己烷	186
7.2.5	二溴新戊二醇	186
7.2.6	四溴双酚 A 二(2-羟乙基醚)	187
7.2.7	二羟甲基丙酸	187
7.2.8	三羟甲基乙烷	187
7.2.9	1,4-二羧酸环己烷	188
7.3	不饱和聚酯品种的进展	188

7.3.1	苯乙烯低挥发性树脂	189
7.3.2	泡沫聚酯树脂	190
7.3.3	聚酯水泥	191
8	阻燃树脂	193
8.1	阻燃概述	193
8.1.1	阻燃机理	193
8.1.2	有机物的燃烧	194
8.1.3	阻燃元素的引入	195
8.1.4	氧化锑等阻燃添加剂的作用	196
8.1.5	有机磷化合物的辅助阻燃	196
8.2	阻燃树脂配方原则	197
8.3	添加型阻燃树脂	199
8.3.1	卤代添加剂	199
8.3.2	含磷或含磷与卤素添加剂	200
8.3.3	三水合氧化铝	201
8.3.4	钨化合物	201
8.4	反应型阻燃树脂	202
8.4.1	含氯结构单元	202
8.4.2	含溴结构单元	204
8.5	可燃性测定方法	205
8.5.1	氧指数测定——ASTM D 2863	205
8.5.2	火焰传播速度测定	207
8.5.3	其他测定方法	210
9	乙烯基酯树脂	211
9.1	树脂的合成	212
9.2	分子结构对性能的影响	215
9.3	不同品种的乙烯基酯树脂	217
9.3.1	基本乙烯基酯树脂	217
9.3.2	片状模塑料	218
9.3.3	高温用环氧清漆乙烯基酯树脂	218
9.3.4	阻燃树脂	219
9.3.5	辐射固化树脂	219
9.3.6	氨基甲酸酯乙烯基酯树脂	220

9.3.7 橡胶改性乙烯基酯树脂	220
9.4 树脂的固化	221
9.5 交联单体	223
9.6 主要性能	224
9.6.1 各种乙烯基酯树脂性能对比	224
9.6.2 黏度	224
9.6.3 延伸率对层合材料性能的影响	227

下篇 不饱和聚酯树脂的应用

10 不饱和聚酯树脂的品种	231
10.1 通用树脂	232
10.2 胶衣树脂	234
10.3 耐化学树脂	236
10.3.1 耐化学树脂类型	236
10.3.2 间苯型耐化学树脂	238
10.3.3 双酚 A 型耐化学树脂	239
10.3.4 乙烯基酯树脂	240
10.4 阻燃树脂	241
10.5 浇铸树脂	243
10.5.1 纽扣树脂	243
10.5.2 包胶树脂	244
10.5.3 大型浇铸树脂	244
10.6 柔性树脂	246
10.7 透明板材树脂	247
10.8 人造大理石和人造玛瑙树脂	248
10.9 对模、模压、拉挤用树脂	250
10.10 片状模塑料和团状模塑料用树脂	252
10.11 发泡聚酯树脂	253
10.12 低挥发树脂	255
10.13 特殊用途树脂	256
10.14 可接触食品级树脂	257
10.14.1 不饱和聚酯树脂允许采用的主要原料	258

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	259
10.14.3	检验要求	260
11	增强材料、填料及其他添加材料	261
11.1	玻璃纤维	261
11.1.1	玻璃纤维对不饱和聚酯的增强效果	261
11.1.2	玻璃纤维的制造方法	262
11.1.3	玻璃纤维的成分与性能	267
11.1.4	纤维直径和纱线细度	268
11.1.5	玻璃纤维制品及代号	268
11.1.6	玻璃纤维浸润剂	270
11.1.7	玻璃纤维浸润剂用聚酯树脂乳液	273
11.1.8	玻璃纤维的各种制品	276
11.2	其他纤维增强材料	279
11.2.1	碳纤维	279
11.2.2	芳香族聚酰胺纤维	281
11.2.3	超高分子量聚乙烯纤维	281
11.2.4	PBO纤维	282
11.2.5	其他增强用纤维	283
11.3	填料	283
11.3.1	碳酸钙	285
11.3.2	黏土和硅酸盐	289
11.3.3	阻燃填料	290
11.3.4	轻质填料	293
11.3.5	填料的表面处理	293
11.4	颜料	295
11.5	各种特性添加剂	296
11.5.1	触变添加剂	296
11.5.2	表面成型剂	296
11.5.3	光稳定剂	297
11.5.4	偶联剂	297
11.6	夹芯材料	300
11.6.1	轻质木材	300

11.6.2	泡沫塑料	301
11.6.3	蜂窝结构	303
11.7	纳米技术在不饱和聚酯树脂中的应用	304
12	玻璃纤维增强聚酯的特性及设计计算	307
12.1	聚酯树脂的纤维增强机理	307
12.1.1	两种材料的性能对比	307
12.1.2	对纤维与树脂基体的要求	308
12.1.3	两种材料的界面	309
12.1.4	不同浸润剂对复合材料性能的影响	311
12.2	玻璃纤维增强聚酯的特性	312
12.2.1	力学性能	312
12.2.2	热性能	315
12.2.3	耐化学性	316
12.2.4	耐久性	318
12.2.5	玻璃纤维含量对复合材料性能的影响	320
12.2.6	玻璃纤维分布对复合材料性能的影响	321
12.2.7	温度对复合材料性能的影响	323
12.3	制品设计的原则	325
12.3.1	材料选择	325
12.3.2	工艺方法选择	326
12.3.3	设计中应注意的几个问题	331
12.4	强度的近似计算	335
12.4.1	单向连续纤维复合材料的强度计算	335
12.4.2	平面双向垂直分布的连续纤维复合材料的强度计算	337
12.4.3	随机分布的短纤维复合材料的强度计算	339
12.4.4	纤维增强聚酯材料的相对密度	342
12.4.5	混合定律的近似性	343
12.5	筒体结构的设计与计算	344
12.5.1	合理确定复合材料的安全系数	345
12.5.2	筒体结构的力学计算	346
12.5.3	玻璃钢结构设计	353
13	模具制造及脱模处理	365
13.1	模具选择	365

13.2	石膏模与木模	366
13.2.1	石膏模具	366
13.2.2	木模具	367
13.3	玻璃钢模具	367
13.3.1	聚酯玻璃钢模具	367
13.3.2	环氧玻璃钢模具	371
13.4	金属模具	374
13.4.1	钢模具	374
13.4.2	铝、铜、锌等合金模具	381
13.5	脱模处理	382
13.5.1	蜡型脱模剂	383
13.5.2	聚乙烯醇脱模剂	383
13.5.3	薄膜脱模剂	384
13.5.4	表面孔隙密封剂	384
13.5.5	有机硅烷脱模剂	384
13.5.6	内脱模剂	384
14	玻璃钢制品的成型方法	385
14.1	接触成型	388
14.1.1	模具准备和胶衣	389
14.1.2	手糊铺层	390
14.1.3	喷射铺层	394
14.1.4	环境温度对树脂固化工艺的影响	398
14.2	袋压成型	400
14.2.1	真空袋压成型	400
14.2.2	压力袋成型	402
14.2.3	蒸压器(釜)成型	402
14.2.4	袋压装置所用材料	403
14.3	注塑成型	403
14.3.1	树脂注塑成型	403
14.3.2	模塑料注塑成型	405
14.3.3	真空注塑成型	405
14.4	模压成型	407
14.4.1	冷压成型	407

14.4.2	热压成型	409
14.5	纤维缠绕成型	413
14.6	离心成型	418
14.7	连续制板成型	419
14.8	连续拉挤成型	421
14.9	夹芯结构成型	422
14.10	拉挤-缠绕复合成型	424
14.11	制品的后加工、连接、维护及修理	424
14.11.1	脱模后的加工修整	424
14.11.2	制品成型中的缺陷及克服办法	425
14.11.3	制品的连接	430
14.11.4	制品使用中的维护	432
14.11.5	制品损伤的修理	432
15	人造大理石与人造玛瑙	436
15.1	主要性能要求	436
15.1.1	外观	436
15.1.2	物理性能与化学性能	437
15.1.3	耐久性	437
15.2	主要原材料选择	438
15.2.1	不饱和聚酯树脂	438
15.2.2	填料	439
15.3	制品设计原则	441
15.4	制造工艺	442
15.4.1	模具准备	442
15.4.2	胶衣被覆	442
15.4.3	基体浇铸	443
15.4.4	制品的后固化	445
15.5	裂纹与缺陷的防止	446
16	片状模塑料和团状模塑料	449
16.1	组分与性能	450
16.1.1	通用模塑料所用聚酯组分	450
16.1.2	SMC与BMC组分	450
16.1.3	制品力学性能	451