

不 饱 和 聚 酯

(内 口 资 料)

浙 江 德 涛 梅 林 装 订 厂

前 言

不饱和聚酯树脂是玻璃纤维增强塑料的最基本原料，具有独特的性质，当前已被广泛用于电机、汽车、船舶、涂料、装饰板、混凝土、钮扣等各个方面，其应用范围还在不断拓宽，是一种极有前途的成型材料，为此编译这本书聊供参考，但限于水平，谬误难免，请同志们指正。

严志炯

1978年12月于上海

目 录

1. 不饱和聚酯的历史 1
2. 不饱和聚酯的化学 8
3. 不饱和聚酯树脂的结构和物性 93
4. 玻璃纤维增强塑料(FRP) 111
5. 预混料 142
6. 预浸料坯 165
7. 浇铸 168
8. 涂料、材料、装饰板 174

聚 酯 树 脂

1. 不饱和聚酯的历史

所谓聚酯是结构分子的主链含有酯键($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)的高分子化合物总称。因此,三十年代出现的涂料用醇酸树脂(也称邻苯二甲酸树脂),或是由著名的对苯二甲酸和乙二醇合成的聚对苯二甲酸乙二醇酯(聚酯纤维,商品名为“涤纶”和“聚酯薄膜”),以及熟知的作为聚氨酯桐油、聚氨酯涂料原料的,由乙二醇、己二酸、三羟基丙烷等制得的羟基树脂和异氰酸酯再经加聚反应制成的聚氨酯等都属聚酯树脂。

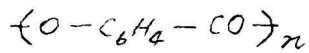
但是,现在一般所称的聚酯树脂中,必定含有一种马来酸酐或富马酸之类的饱和多元酸成分,其中把饱和酸与以邻苯二甲酸酐为代表的饱和多元酸一起使用,与丙二醇、乙二醇之类多元醇酯化,并把酯化得到的饱和聚酯树脂溶解在苯乙烯单体等聚合用单体中,得到液状树脂,这类树脂确切地说应该称为不饱和聚酯树脂;必须与一般聚酯树脂加以区别,不能混淆。

不饱和聚酯树脂使用方便,固化后性质优异,粘度低,不论在常温或高温都没有挥发性物质产生,并且可以任意地调节固化度;固化后树脂一般具有良好的机械性质、电气性质、耐水性、耐酸性和耐油性,这些优点加上其成本不比其它塑料高,所以可以预料不饱和聚酯树脂是将来制造大型塑料制品的一种理想基本原料。

现在把不饱和聚酯树脂与玻璃纤维复合制成所谓玻璃纤维增强塑料(以下简称FRP或RP),不仅是极有发展前途的复合材料主要品种,而且可用于涂料、装饰板、粘接剂、电

机零件及纽扣装饰品等浇铸、塑料混凝土、汽车用油灰，或者用作代替电机、机械零件中磁口铸件的预混料等，应用范围很广，遍及很多方面，新的用途还在不断扩展，因此世界上各先进工业国家一致认为这是将来最有希望的塑料。

最早合成的聚酯是由 Berzelius 在 1847 年加热酒石酸和甘油所得到的生成物；其后 Lorenzo 在 1863 年提出关于加热乙二醇和丁二酸所得生成物的报告；又过了六年以后，Kraut 第一个对加热乙酰水杨酸得到的生成物给出了链状的酯型结构



具有不饱和键的聚酯，最初是由 Vorlander 于 1894 年加热乙二醇和马来酸酐得到的，这当然与现在的不饱和聚酯没有直接关系，估计是按瑞基反应得到的环状化合物生成物。

显然，作为商品最早出现的聚酯是由丙三醇和邻苯二甲酸酐合成的所谓甘酞树脂，这是 1916 年的事情，其用途似乎是作为金属、木材等的装饰用涂料和粘接剂。

此后在 1927 年，R. H. Kienle 把甘油和邻苯二甲酸酐以及有不饱和键的长链脂肪酸酯化，发明了涂料用醇酸树脂，这种树脂至今仍是主要的涂料用树脂，这一发明成功地开拓和确立了聚酯的一个应用领域。

在回顾聚酯历史时，不能不提到 Carothers 的名字，因为他首先合成具有高分子量的聚酯，并且是第一个明确给出那些聚酯结构的人；Carothers 在聚酯合成方面使用过不同的方法，例如最初使酸和甘油在常压下反应，经某种程度酯化后进行减压处理以提高浓缩的方法，以及在使用具有马来酸酐之美不饱和键的酸成分时，在惰性气流中进行酯化反应的方法等，仍是现在聚酯合成工业中广泛采用的方法。

不过他的目的是寻求合成纤维，不是我们现在所讨论的不饱和树脂，后来他终于因发明尼龙（聚酰胺）而闻名于世。

现在采用的制造不饱和聚酯方法直接起源于Bradly 等人的研究，在比 Carothers 等晚几年的1937年，正在进行醇酸涂料干燥机理研究的Bradly、Kropa 等人把作为干性油形式使用的马来酸酐与三甘醇酯化而得到了不饱和聚酯树脂，不但具有空气干燥性，而且分子内双键是聚合性的，发现经聚合而产生不溶不熔的树脂，这就是最早的不饱和聚酯树脂。

几乎与此同时，Ellis发现，如果可能共聚的单体共存，则不饱和聚酯的聚合速度甚至可以提高至30倍以上，他这个发现已经接近今天的实际情况了。

实际应用不饱和聚酯的最初尝试据说是浇铸兼具绝缘和防潮性能的电绝缘件。第二次世界大战开始，不饱和聚酯在其它领域也得到迅速普及，首先是美国匹茨堡平板玻璃公司开始把烯丙树脂和玻璃纤维复合，其后在1942年，美国橡胶公司技术部门用玻璃纤维作为增强材料，发明了今天仍在沿用的复合不饱和聚酯的实用方法，成为使不饱和聚酯树脂作为一种杰出的热固性树脂而飞跃发展的因素。

最初，不饱和聚酯多用于制造雷达罩、汽油桶等军用品，但是在战后一段时间则着重于铸塑和以纸为基材的层压，并不注意FRP的发展，恐怕当时的玻璃纤维价格高昂也是一个原因。然而，即使在那种情况下，研究工作也仍旧继续进行，随着树脂的改进，由于玻璃纤维处理剂的研制而使FRP的性能提高为现在的FRP发展奠定了基础。美国的不饱和聚酯树脂生产进入正常发展始于1950年，不久就有了惊人的飞跃；在欧洲，战后最早使用的是英国，据说在1947年就已经研制了初期预混料，那时的配方和现在几乎是一样的。

在德国,开始时不饱和聚酯主要用途是制涂料,而法国和意大利则是制作波形板。

日本于1953年起才有小规模生产,但发展相当快,最早的产品是FRP波形板和非FRP的钮扣。波形板不是现在那样用连续生产方法制成的漂亮制品,而是一张一张压出来的;钮扣则是用口径仅为6吋的圆筒浇成的,根本不能与今天的大口径离心浇铸相比拟。

58年起的涂料和61年起的装饰板都成为发展的反动力,在FRP方面,虽然在54年发明了滑道板、55年滑翔机和高艇等优良制品,但是除酸类以外,大部分原料都依靠进口,树脂价格比现在要高出了3~5倍,由于玻璃纤维的种类少、成本高,所以民用FRP制品根本没有发展余地。随着用于FRP的树脂改进和玻璃纤维的成本降低、品种增多和性能提高,从64年开始有了迅速的发展,使日本也进入了把不饱和聚酯树脂主要用于FRP的时代。

我国对不饱和聚酯的生产和应用历史很短,所以还不能普及,但也可以预见在不长的时间里将会有迅猛的发展的。

不饱和聚酯树脂的一般性质和用途列于表1.1中。

表1.1 不饱和聚酯树脂的种类和特性

树脂种类	特 性	用 途
一般用	由丙二醇、邻苯三甲酸酐、马来酸酐等一般原料合成,标准的硬质型,可分为高反应性、中反应性和低反应性几种,一般显示优越的物性,是供普通用途需要,粘度约为2~40泊。	各种大型手糊制品、对模成型、浇铸、注塑等,也可用于其它各种成型方法。

续表 1.1

树脂种类	特 性	用 途
光敏定型	对太阳光线或紫外线显示最小变色，有杰出的耐酸性，在单体里使用甲基丙烯酸酯类并同时使用光敏剂，折射率与玻璃相同，粘度与一般用的相同。	制成的波纹板供重载屋顶采光用，也用于天窗、隔板、浴室的装饰等。
表面涂层用	即使有空气存在也不妨碍固化，有蜡型和特别配方的非蜡型，加入促进剂可形成多种触变性赋予型，在装饰板里主要以快速固化型为主，固化膜硬而具耐磨耗性和耐水性，粘度约1~10泊，使用方便。	木工油池、装饰板制造、混凝土地板的油池、容口、油击等衬里、船体及甲板油池。
层压用 (快固型)	把玻璃纤维迅速浸湿，并使树脂不流动，可以得到快速固化，用于喷涂法时可以用不加促进剂的型号，粘度则视不同的成型方法而变化，用手糊法时约3~5泊较为方便，一般则在2.5~20泊的范围内。	小船、卡车司机座、浴池、净化池、渔轮等大型层压制品。
耐化学用	具良好耐化学药品性，可以用间苯二甲酸系、双酚系的高级聚酯，粘度约5~15泊。	耐化学性容口、下水池、管子等。在要求耐碱性的场合，

续表 1.1

树脂种类	特 性	用 途
耐热用	耐热温度高，即使对热分解也有抵抗性，此外，高温时粘度降低很少，由不能和聚酯树脂和单体一同经特殊配方制成，粘度约为20~40泊。	不使用双酚系聚酯。主要用于对模成型，也用于树脂混料、浇铸、涂料及长丝卷缠等。
耐冲击用	坚韧，冲击强度高，其中更有在高温时仍保持强度的品种，粘度约为5~25泊。	各种对模成型品、预混料、冷压、浇铸等，用作修补汽车的油灰特别适宜。
自熄型	添加卤素，具自熄性，也有一定的耐热性，一般耐化学性和强度也良好，粘度约10~30泊。	波纹板、平板、各种层压制品。
挠性型	具有橡胶状弹性，硬度小，与其它树脂混合使用以改善机械性质，此外，也用于单独浇铸和油灰的，粘度约1~10泊。	混入硬质树脂可用于浇铸、用作油灰和密封材料。
钮扣用	固化树脂颜色极淡，半硬质，加工性良好，珠光等分散性也好。	离心浇铸钮扣料坯。
	根据要求特制。	人工大理石、预混料坯、密封材料等。

FRP 的应用范围很广，大致可以归纳如表 1.2 所列。

表 1.2 FRP 的主要用途

领域	用途
飞机、军事方面	飞机用座椅、空对空导弹壳体、导管、集风罩、小型飞机的机身和机翼、航天起飞用雷达罩体和罩壳、直升飞机机翼、飞机前锥体、雷达天线罩、声纳罩、火箭发动机外壳、各种导弹壳体、压力容器等。
建筑	浴室（主要为单元结构或整体浴室）、幕墙、装饰板、混凝土用型箱、落水管、采光板、通气管、隔板、层状结构板条、化粪池、下水道、淋浴室、天窗、隔热防音装置、工业用及家用通风装置、波纹板、百叶窗等。
电机	电子材料壳体、保险丝管、马达用绝缘板、发电机绝缘板、印刷电路板、雷达天线罩、开关装置、接线板、接线柱、变压器绝缘板等。
家庭用	空调壳体、洗碗机罩、干燥器管罩、各种橱、洗衣机槽、衣架等。
外壳类	办公用机械、计算机外壳、刈草机外壳、机械出纳箱、邮箱、各种保护罩、户外电动机罩壳、照相机铰箱、泵罩壳、电话线套管等。
船舶	小船船体、各种舟船上层结构、甲板、救生具、发动机外壳、浮动船坞、燃油贮槽、通气筒盖等。
食品、卫生	药品箱、管子和容器、谷物蔬菜贮存用容器、食品工业用装置。

续表 1.2

领域	用途
傢具	剧场、体育场、球场等傢具、座椅，公园及车站用长凳，学校椅子和桌子，地下铁道及公共车辆上座椅。
体育用品	弓、箭、钓鱼竿、高尔夫球棒及面罩、曲棍球杖、枪柄、滑雪板、跳高用棒、游泳池等。
容器	化学药品容器、汽油箱、肥料桶、油箱、水箱、铁路槽车等。
运输工具	汽车车厢及零件、拖拉机司机台、摩托车零件、路标、冷冻车车身、顶板、座椅、油罐汽车、拖车车体、卡车司机室、汽车挡泥板等。
	冷冻机壳体、冷却塔、密封板式鼓风机、模胎、管子、安全帽、各种板材。

2. 不饱和聚酯树脂的化学

2.1 聚酯的生成和固化

不饱和聚酯树脂的实际使用过程可分为树脂的制造（不饱和聚酯的合成和在单体中溶解）和成型（固化）两个步骤，两者的化学过程是完全不同的。

所谓不饱和聚酯是由乙二醇、不饱和多元酸及饱和多元酸加热酯化合成的，分子量为数千，在常温下呈很脆的树脂状至糖浆状粘性液体，种类很多。

一般采用马来酐（顺丁烯二酸酐）和富马酸（反丁烯二酸）作为不饱和多元酸，它们在聚酯中形成反应性不饱和键，固化时成为和乙烯基单体的反应基。

产生水分之兼付产品，这就是它可以用低压法成型的原因。

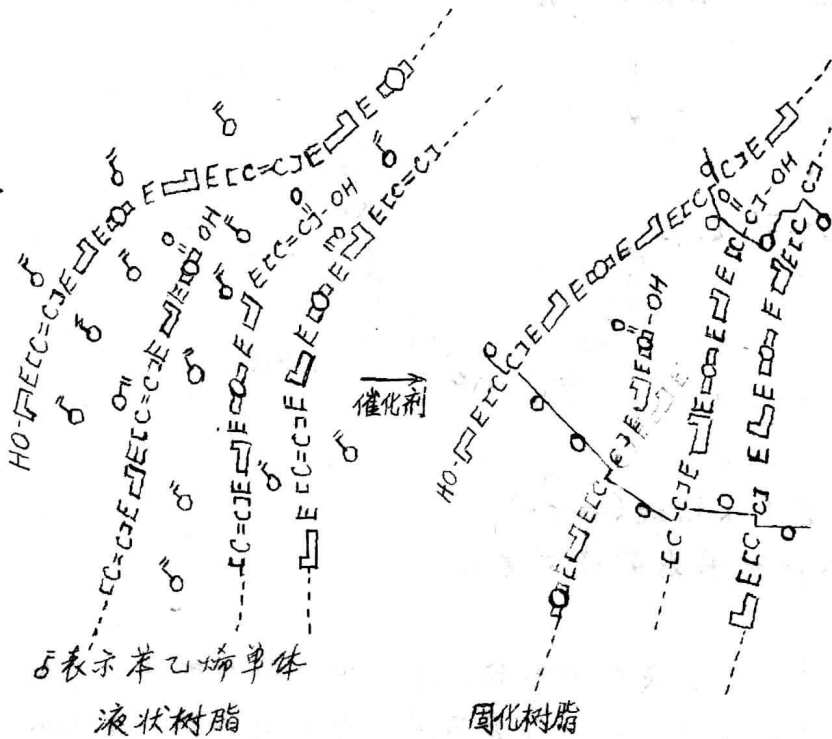


图 2.2

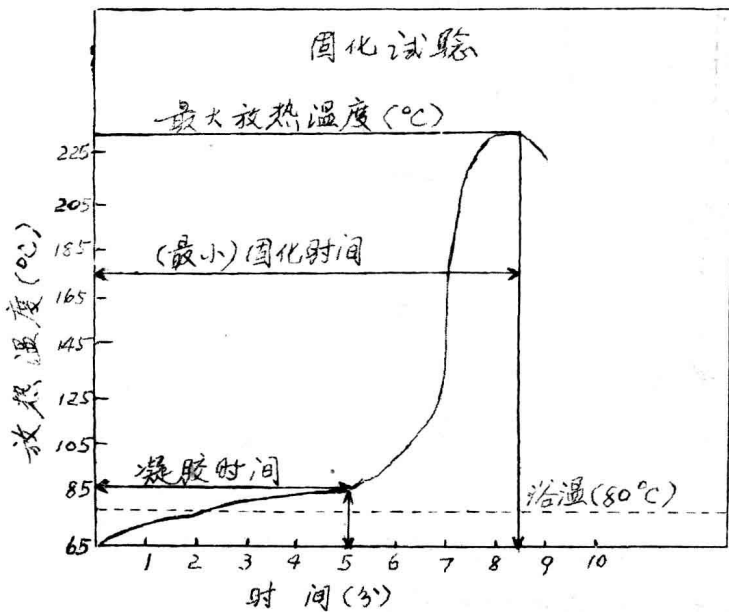
不饱和聚酯树脂在固化过程中的物理、化学变化，可以从添加固化催化剂开始的测试所致树脂温度—时间曲线来推定，测试方法已经标准化，即SPI（塑料工业协会）标准测试法，日本工业标准基本上以此为根据，只作了微小的变动，就是将华氏温度改为摄氏。测试方法大致如下：

把0.5克±0.01克的过氧化苯甲酰溶解于50±1克的试样中，置于内径18毫米的试管里深度为10厘米，在距试样5厘米的中部安放热敏电阻（温度计），浸于恒温槽内，恒温槽的温度

为 80°C 。当试料温度到达 65°C 以后，按时记下温度的上升值，并求下列值：

- (1) 凝胶时间：试料温度从 65°C 升至 85°C 的时间为凝胶时间。
- (2) 最小固化时间：一般把从 65°C 起至最大放热温度的时间作为固化时间，可以看作是固化的速度。
- (3) 最大放热温度：可在一定的测试条件下记录，指由于聚合热而达到的温度最大值，成为表示反应活度的基准。
- (4) 骤升温度：在从凝胶到固化的阶段中，把剧烈放热即将开始时突变的发热的曲线部分称作骤升温度，其幅度有大有小，没有特别标准化的数值 (SPI 场合)。

上列四种内容都归纳于各 2.3 中。



各 2.3

添加 1% 过氧化苯甲酰的不能和聚酯树脂的固化曲线

这个放热曲线根据不饱和聚酯的组成、单体数量、阻聚剂种类和数量，还有在常温固化时与催化剂同时加入的促进剂种类和数量等的不同而有大幅度的变化。看放热曲线时重要的是：在读出凝胶时间、最大放热温度的同时，读出表示固化速度（最小固化时间—凝胶时间）的基线；例如为了缩短成型时间而仅仅试图缩短凝胶时间是不行的。作为快速固化的类型，则希望在虽具有某种程度的凝胶时间，但在一旦开始固化的情况下就要尽可能以最短的时间达到最大的放热温度。不过，在浅铸中由于发生龟裂、剥落情况，因而不理想，所以也有要求固化较慢的场合，必须根据用途进行选择。

各2.4以曲线包形式表示放热曲线类型和树脂的种类。较为详细的测试方法可以参阅2.6节中所述。

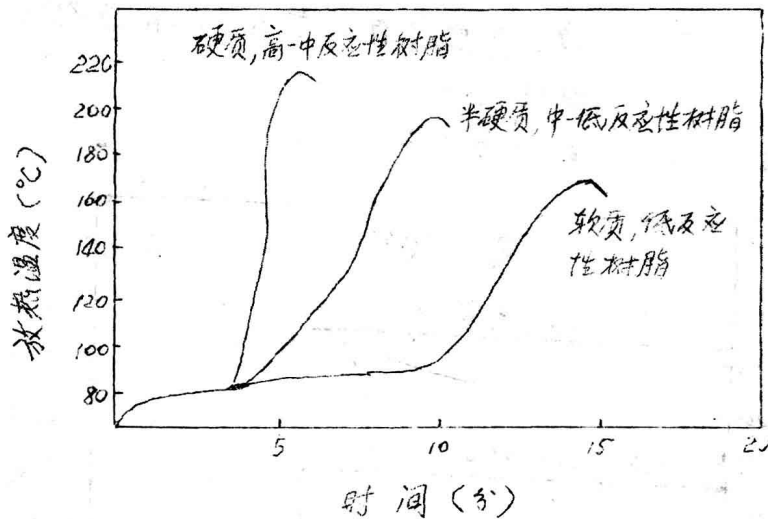


图2.4 不饱和聚酯树脂的种类及其代表性固化曲线

2.2 酯键的生成反应

制造不饱和聚酯树脂时的反应一般是由多元醇与二元酸酐与

二醇的直接酯化，虽然从原料和酯的分子量来看，在现阶段似乎还没有利用其它方法的可能性，但最近已开始进行由单环氧化物与酸酐合成不饱和聚酯的试验，因此这里简单介绍一下形成酯链的反应种类。

聚酯合成方法根据反应的类型大致可以分为四种：

- (1) 直接酯化反应
- (2) 酯交换反应
- (3) 复分解反应
- (4) 开环聚合

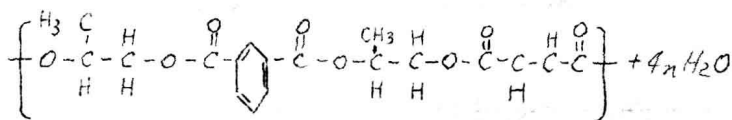
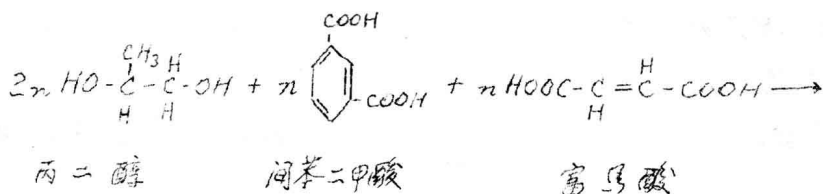
对这四类具有代表性的合成方法分别叙述于下。

(1) 直接酯化反应：

这种不饱和聚酯的合成反应最普通，根据采用多元醇或多元酸酐可以分为二类。

(a) 二醇和多元酸反应的情况

当采用间苯二甲酸、富马酸作为多元酸时，最初因酯化有水产生，所以看不见初期的急剧升温。

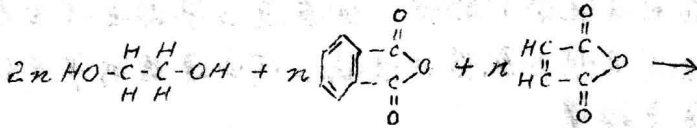


不饱和聚酯

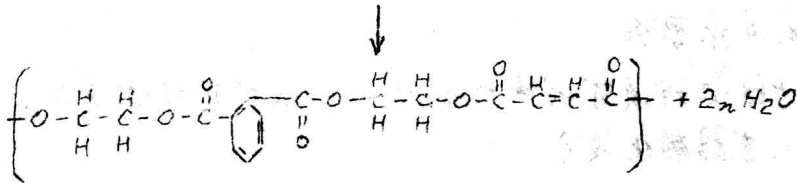
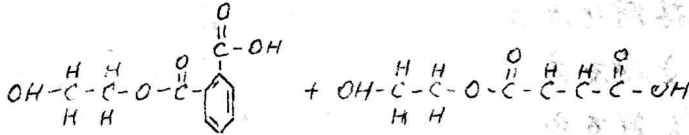
(b) 二醇与酸酐反应的情况

最初发生的是酸酐开环引起的与二醇的加成反应，生成中间体羟基羧酸，接着进一步缩合，反应开始存在开环引起

的放热现象，所以对加温应予注意。



乙二醇 邻苯二甲酸酐 马来酸酐



(c)为(a)(b)的混合形式。

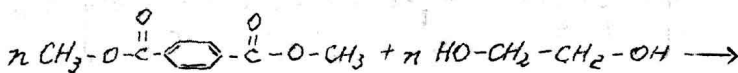
以上的反应是制造不饱和聚酯树脂的基础反应。

(2) 酯交换反应

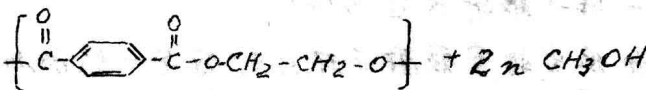
酯交换反应中的酯一般是反应成分之一，此反应是一种使酯和醇、酸或别种酯进行反应再除去与新的酯键生成的醇、酸、酯的过程。

聚酯纤维（一般为聚乙二醇对苯二甲酸酯）是最有代表性的例子。

(a) 二羧酸酯与二醇的酯交换反应



对苯二甲酸二甲酯 乙二醇



聚乙二醇对苯二甲酸酯 甲醇