

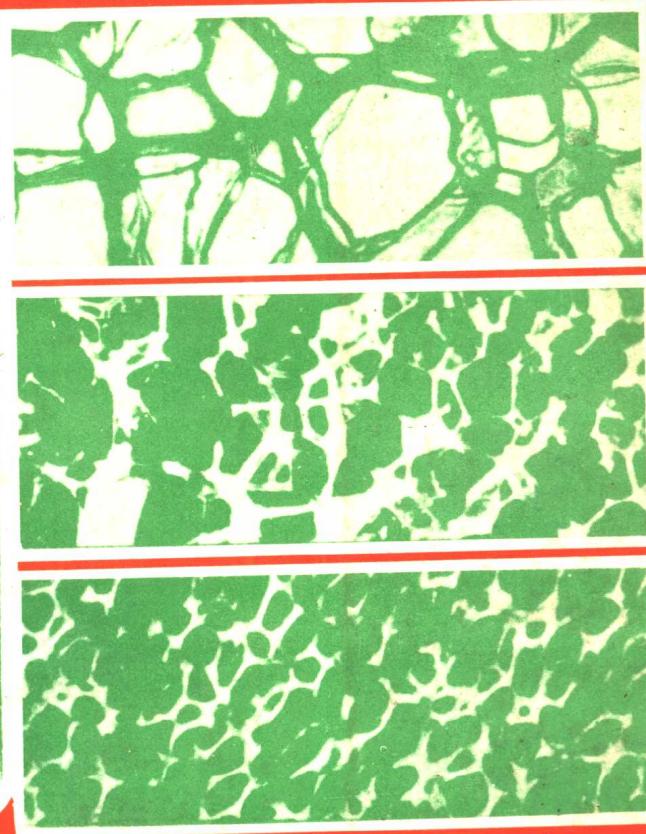
化學叢書

# 不飽和聚脂樹脂

## FRP用樹脂合成及應用

(日本化工講座之一)

滝山榮一郎原著  
復漢出版社印行



# 不飽和聚脂樹脂

FRP用樹脂合成及應用

滝山榮一郎原著

江苏工业学院图书馆  
藏书章

復漢出版社印行

中華民國六十九年四月一日出版

# 不飽和聚脂樹脂

原著者：滄山榮一郎

譯著者：洪純

出版者：復漢出版社

地址：臺南市德光街六五十一號

郵政劃撥三一五九一號

發行人：沈岳

印刷者：國發印刷

地址：臺南市安平路五五六號

打字者：克林照相植字排版打字行

地址：臺南市海安路和平街二二七巷二號

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇一號

有所權版  
究必印翻

元 五七一 裝平 B  
元 ○○二 裝精

# 原序

今日不飽和聚酯樹脂所代表的複合材料，是以玻璃強化纖維（F R P）為中心，其應用範圍包羅萬象，非常具有將來性。其他如用於汽車、電機用的預混合材料（premix）、塗料用、注型用、裝飾用的鈕扣、化粧板、工業用，及樹脂混凝土用等不勝枚舉。但是其中仍以 F R P 的成長最為顯著。

但是由於篇幅所限，要想將這些用途一一加以闡述，實在不是容易的事。因此對於某些 F R P 的利用領域，只好割愛。讀者可自行參閱有關這方面的書籍。

本書是從應用前的基礎開始敘述，以不飽和聚酯樹脂合成為中心，再加以推廣到各種用途。其中預混合物，塗料用，注型用等是專門為畢業後而從事於這一專門行業的有關人員，使其能理論和實際相互配合。若因此而提高不飽和聚酯樹脂的技術水準，乃固所願也。

# 譯

# 序

由於政府大力提倡石化工業，因此使得台灣的塑膠工業呈現一番蓬勃氣象。其中不飽和聚酯樹脂的成長也極為快速。從各個樹脂合成公司及工場到加工業者形成牢密而不可分的一體。然而也因技術的進步，對於理論及應用方面知識探求，非常地迫切。

筆者提供此書的目的，乃因為本書無論在理論及實際應用上都有其理論背景及經驗傳授，尤其是FRP用樹脂的合成及應用有很詳盡的介紹，希望能對於從事於這行業的人員及有興趣於樹脂合成及加工的人員有所助益。

在附錄中，譯者提出一篇國內外市場報告，可供作參考。另外，必須加以說明的是，由於名詞未能統一，譯者選擇之時，皆以工廠述語為基準。

# 目 次

第1章 不飽和聚酯樹脂的歷史 .....	1
第2章 不飽和聚酯樹脂的化學 .....	17
2.1 不飽和聚脂的生成和硬化 .....	17
2.2 酯結合的生成反應 .....	20
2.3 主要原料 .....	25
2.3.1 不飽和多塩基酸 .....	25
.....	25
2.3.2 飽和多塩基酸 .....	32
.....	32
2.3.3 二元醇類 .....	33
.....	33
2.3.4 單體類 .....	35
.....	35
2.3.5 主原料的製造 .....	36
2.4 樹脂製造方法和裝置 .....	39
2.4.1 實驗室的製法 .....	39
2.4.2 工業的製法 .....	43
2.5 重縮合反應 .....	45
2.5.1 重縮合反應的特長 .....	45
.....	45
2.5.2 酯化方法和樹脂的 物性 .....	51
.....	51
2.5.3 分子量的影響 .....	54
2.6 樹脂液的性質 .....	66
2.6.1 酸價 .....	66
2.6.2 氢氧價 ( $-OH$ 價) .....	66
.....	66
2.6.3 粘度 .....	67
.....	67
2.6.4 比重及收縮率 .....	70
2.6.5 水分 .....	70
2.6.6 色相 .....	71
2.6.7 硬化性測驗 .....	71
2.7 不飽和聚酯樹脂的硬化 .....	74

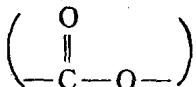
2.7.1	自由基重合與共重 合.....	122
2.7.2	觸媒和促進劑 .....	125
2.7.3	2.7.3 重合防止劑 .....	130
2.7.4	2.7.4 硬化樹脂的構造 .....	130
2.8	2.8 不飽和聚酯樹脂的分析方法 .....	135
<b>第3章</b>	<b>不飽和聚酯樹脂的構造和物性 .....</b>	<b>146</b>
3.1	3.1 不飽和醇酸組成，單體和各種物性的關係 .....	146
3.1.1	3.1.1 機械性質 .....	146
3.1.2	3.1.2 電氣性質 .....	173
3.1.3	3.1.3 耐化學藥品及耐水 性 .....	179
3.1.4	3.1.4 耐候性 .....	190
3.2	3.2 粘彈性的性質 .....	193
3.2.1	3.2.1 融變性 (Thixot- ropy) .....	193
3.2.2	3.2.2 硬化收縮 .....	201
<b>第4章</b>	<b>玻璃纖維強化塑膠 (FRP) .....</b>	<b>216</b>
4.1	4.1 FRP 之性質 .....	216
4.1.1	4.1.1 所謂FRP .....	216
4.1.2	4.1.2 樹脂所占的比率 .....	231
4.1.3	4.1.3 應力—應變曲線 .....	233
4.1.4	4.1.4 強度的方向性和基 材形狀的影響 .....	234
	4.1.5 FRP 強度和溫度 的依存性 .....	236
	4.1.6 因FRP長期暴露 劣化性 .....	236
	4.1.7 FRP的耐藥品性 .....	236
	4.1.8 耐疲勞強度 .....	236

4.1.9	蠕變 .....	237	4.1.11	FRP 的尺寸安定性 .....	242
4.1.10	FRP 強度計算及設計上注意之點 ·	239			
4.2	補強材 .....	244			
4.2.1	玻璃纖維 .....	244	4.2.3	特殊纖維 .....	250
4.2.2	有機纖維 .....	249			
4.3	FRP 的成形法 .....	251			
4.3.1	手工積層法 ···	254	4.3.4	各種袋法成形 ...	269
4.3.2	噴霧成形法 ···	259	4.3.5	嵌合模成形法 ...	270
4.3.3	冷壓成形 .....	261	4.3.6	細絲纏繞法 .....	281
<b>第5章</b>	<b>預混合物 .....</b>	<b>302</b>			
5.1	預混合物的性質 .....	302			
5.2	預混合物用不飽和聚酯樹脂 .....	305			
5.3	補強材的種類及預混合物的物性 .....	310			
5.3.1	玻璃纖維 .....	310	5.3.3	維尼龍纖維 .....	313
5.3.2	石綿纖維 .....	311			
5.4	填充劑的種類和預混合物的性質 .....	318			
5.5	副資料 .....	321			
5.5.1	觸媒和安定劑 .....	321	5.5.2	離型劑 .....	321
5.6	製造方法和試驗 .....	325			
5.6.1	預混合物的製造 .....	325	5.6.2	試驗方法 .....	326
5.7	成形方法 .....	329			
5.7.1	壓縮成形 .....	329	5.7.3	射出成形 .....	335
5.7.2	移送成形 .....	332			
5.8	缺陷及對策 .....	338			
5.9	用途 .....	338			

<b>第6章 預浸漬</b>	344
6.1 預浸漬的種類	344
6.2 金屬架橋型預膠粒	345
6.2.1 金屬氧化物的種類及量	345
6.2.3 末端基的種類	347
6.2.4 觸媒及填充劑	347
6.2.2 水份的影響	346
6.3 預浸漬的成形	348
6.4 模型	350
6.5 預浸漬蓆的應用	351
<b>第7章 注型</b>	354
7.1 注型用不飽和聚酯樹脂	354
7.1.1 樹脂的性質和種類	355
7.1.2 含水不飽和聚酯	357
7.2 填充劑的種類和注型品的性質	359
7.3 注型的種類和用途	363
7.4 不飽和聚酯樹脂發泡體	369
<b>第8章 塗料、襯裏、化粧板</b>	371
8.1 塗料用不飽和聚酯樹脂的種類和性質	371
8.1.1 添加蠟型不飽和聚酯樹脂塗料	374
8.1.3 塗裝	383
8.1.2 非添加蠟型不飽和	
8.2 補土	385
8.3 耐蝕內襯	386
8.4 化粧板用不飽和聚酯樹脂的種類和性質	394
8.4.1 流塗機法	394
8.4.3 壓縮法	398
8.4.2 賽洛仿法	397
8.5 不良發生的原因和對策	401
<b>附錄：不飽和聚酯國內外市場調查</b>	403

# 第1章 不飽和聚酯樹脂的歷史

所謂聚酯 (Poly ester)，就是在構分子的主鍵上含有酯結合



的高分子化合物的總稱。

因此，第二次世界大戰前已知塗料用醇酸樹脂 (Alkyd Resin，或稱醇酸樹脂)，聚酯纖維例如商品名稱為“Tetoron”及“Mylar Film”是由有名的對苯二甲酸 (Tere Phthalic Acid，簡稱為TPA) 及乙二醇 (Ethylene Glycol，簡稱為EG) 合成而得的聚對苯二甲酸乙二醇酯 (Poly ethylene telephthalate)。另外為人所知的“優力膠” (Urethane Rubber)，聚氨基甲酸酯塗料 (Urethane Coating) 是由乙二醇 (EG)，己二酸 (Adipic Acid) 及三甲醇基丙烷 (Trimethylol propane，簡稱為TMP) 而得末端含氫氧基的聚酯物 (Hydroxy Poly ester) 和異氰酸塩 (Isocyanate) 重合附加反應而合成的聚氨基甲酸酯 (Poly urethane)，都是在所謂的聚酯樹脂中占一席之地。

但是現在一般稱之為聚酯樹脂的場合，一定含有馬來酐 (Maleic Anhydride) 或富馬酐 (Fumaric Anhydride) 這種不飽酸 1 成分，和以酞酐 (Phthalic Anhydride，簡稱 PAn) 為代表的飽和多塩基酸併用。然後再和丙二醇 (Propylene Glycol，簡稱 PG) 或乙二醇 (EG) 等多級醇行酯化反應，而得到不飽和醇酸樹脂，最後溶解在苯乙烯的單體 (Styrene Monomer，簡稱 SM) 中而形成液狀樹脂，這必須和真正的不飽和聚酯樹脂有所區別。

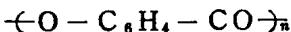
不飽和聚酯樹脂，操作方便及硬化後有優越的性質，例如黏度低，在常溫或高溫沒有揮發物，以及能自由調整硬化性，硬化後樹脂一般有良好的機械性質，電氣性質，耐水性，耐酸性，耐油性。這些性質再加上價格比其他的樹脂材料便宜，衆所公認極富將來較大型塑膠的本質。

現在，不飽和聚酯樹脂和玻璃纖維組合成所謂的“玻璃纖維強化塑膠（Fiber Reinforced Rubber，簡稱FRP或RP）為極富將來性的複合材料的主流。最初用於塗料，化粧板、接着劑，電氣用品，接着有鈕扣，裝飾品等注型品，樹脂混凝土、汽車用的補土（putty），以及替代磁器鑄物用於電機、機械部門的混合材料（premix）等，利用的領域具多方面，而且用途繼續擴大中。在世界的先進國家生產不飽和聚酯的速率，為熱硬性樹脂中發展最迅速的，因此被認為非常富有將來性的塑膠。

日本生產已屆整整十五年，為了想瞭解簡單的發展情形，在這裏儘可能地將發展的大概，按順序說明。

推算聚酯樹脂的合成，大概是1847年Berzelius將酒石酸和甘油加熱而得的生成物為最早。

其後，1863年Lorenzo發表關於乙二醇和琥珀酸（Succinic Acid）的加熱生成物，六年後，Krault由醋酸苯甲酯（Acetyl-salicylic Acid）加熱而得的產物是最初含有酯結合的構造物<sup>1)</sup>。



聚酯的不飽和結合是於1894年Vorland將二元醇和馬來酐加熱而最先獲得，這當然和現在的不飽和聚酯構成直接的關係，我們可以推想由於末端基的反應而生成環狀化合物。

很顯然的，最初出現的聚酯樹脂的商品，是由甘油和酞酐合成的所謂“Glyptal”樹脂。這產品大概是1916年出產，而用於金屬和木材的表面處理用塗料，以及用於接着劑等方面。

其後，1927年R.H.Kienle由甘油和酞酐，以及有長鏈不飽和結合脂肪酸而行酯化反應，因此發明所謂塗料用的醇酸樹脂，時至今日仍為塗料用樹脂的主流，這是一個聚酯利用領域的開拓而且成功的例子。

但是，當探討聚酯的歷史時，我們決不能忽略“卡諾素”（Carothers）這個名字。因為他本來就是從事於聚酯高分子量的合成，也是最初明確規定聚酯構造的人。Carothers合成聚酯所用的種種方法，例如在常壓使酸和二元醇反應，某種程度酯化進行後，利用減壓處理，而得高度縮合的方法；以及將馬來酐等不飽和結合酸，於不活性氣體中行酯化反應等，都是今日聚酯合成工業廣泛地採用。

更甚者，Carothers 於合成纖維領域的探求，及其研究而終於發現“尼龍”(Nylon)之輝煌成就，使得和今日的不飽和聚酯無法分開。

從Carothers 等研究後幾年的1937年代，當時醇酸樹脂乾燥機構之研究，有Bradly<sup>2)(3)(4)</sup>，Kropa等用乾性油變性和馬來酐，三乙二醇(Tri ethylene Glycol，簡稱TEG)行酯化反應，而得不飽和醇酸樹脂。單就空氣乾燥型分子內雙鍵結合，富於聚合性，而聚合後生成不溶不融的事實來看，可知不飽和聚酯樹脂誕生的開端。

繼之者大概是同一時代的Ellis<sup>5)</sup>發現不飽和醇酸樹脂的聚合速度若和與樹脂可共聚合的單體併存時，會增加30倍以上，這和今日所見情形已很相似。

不飽和聚酯樹脂最初試驗實用化，據說是用於絕緣和防濕的電氣用品的注型<sup>6)(7)</sup>。

但是，第二次世界大戰開始之際，不飽和聚酯於其他方面的應用很快地普遍起來。例如Pittsburg Plate Glass公司開始組合丙烯基樹脂和玻璃纖維，1942年U.S.Rubber公司的技術陣容開始用玻璃纖維作為補強材，於是首開發出今日所見不飽和聚酯配合的實用方法，這是令不飽和聚酯能跳居熱硬化性樹脂中之翹楚的原動機。

當初，如Radome及汽油桶等用於純軍事用途，B-29裝備最初亦是由不飽和聚酯製造。

但是，戰後的一個時期目標却朝向注型及以紙為基材的積層，而不是如同當初注目於FRP的將來性，這大概是全力扶持的緣故，也可能是玻璃纖維價格太高的緣故。

在這種狀況之下，研究被迫停止繼續，而朝向樹脂的改良，玻璃纖維處理劑的開發，使得FRP的性能向上等。雖然戰後那個時期FRP的開發不活躍，但是現在說FRP的基礎已穩若磐石決不是誇張之詞。

後來，又回復原來的景氣，美國的不飽和聚酯樹脂的生產量正式的發展大約在1950年。其後的發展情況及用途需求量，大概以圖1.1及圖1.2表示。

歐洲方面，最早開發的是英國，據說到1947年初期已開發預料混合物(premix)，當時的配合比和現在的基本配合幾乎完全一樣，英

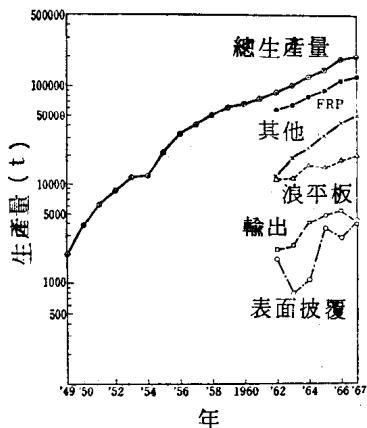


圖 1-1 美國不飽和聚酯的生產量

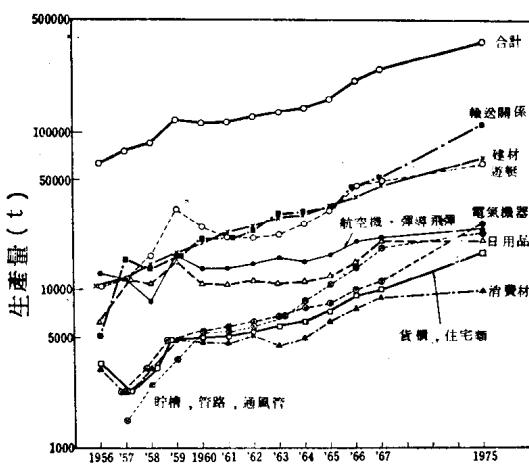


圖 1-2 美國 FRP 用途領域及生產量

國的需求量見表 1.1，由表中可知從初期開始幾乎全是 FRP。

又世界各國使用不飽和聚酯，以 FRP 用量最多之故，現在將 FRP 生產國的用途需求整理於圖 1.3<sup>8)</sup>。

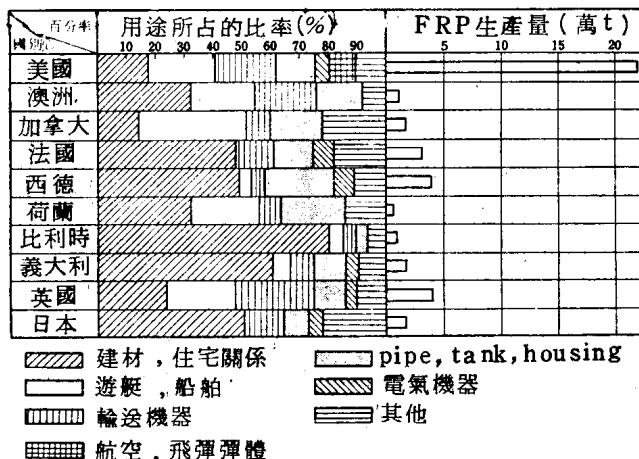


圖 1-3 FRP 用途領域及生產量

表 1-1 英國的需求量

用 途	1964 年			1965 年			1966 年		
	數量 (t)	比率 (%)	數量 (t)						
陸上輸送	4,300	22.8	4,935	21.0	5,500	20.4			
船 舶	2,100	11.7	3,760	16.0	4,500	16.6			
浪板，嵌板	3,600	19.9	3,760	16.0	4,250	15.8			
混合物	1,600	8.4	2,585	11.0	3,250	12.0			
工業用	900	5.0	1,410	6.0	1,350	5.0			
化學裝置	800	4.5	1,410	6.0	1,350	5.0			
建築用	750	4.2	940	4.0	1,000	3.7			
電氣機器部門	1,200	6.8	1,175	5.0	1,000	3.7			
*被覆用	1,500	9.0	1,645	7.0	1,350	5.0			
* pipes & seal 材	750	4.2	705	3.0	800	2.9			
*床 材	350	2.0	470	2.0	800	2.9			
其 他	250	1.5	705	3.0	1,850	7.0			
合 计	18,000		23,500		27,000				

由 Plastics, 1965, 1967,  
印 \*者為非 FRP 的主體的推定量

表 1-2 歐洲諸國的生產量

國別 \ 年	1963	1964	1965	1966
西 德				169,700
英 國		18,400	24,200	27,500
法 國			25,000	31,628
義大利			35,000	38,000
荷 蘭	3,700	5,800	7,300	7,500
				alkyl 82,906 lacquered 28,500 — 其他 57,731

\* 西德的不飽和聚酯樹脂量不清楚

然後再看關於日本發展的情形，以往至今，日本對於新的塑膠，最初先由外國輸進樣品（sample），因此產生需求，等到匯集需求量到某種程度，就轉移為國產化，其經過情形大概都是如此，唯獨不飽和聚酯是個例外。

關於樹脂的情報，從1948年開始輸入一點一點的文獻，1950年秋田務這位先驅者整理後出版“不飽和聚酯樹脂”這本書，略遲些才開始輸入樣品程度的樹脂，同時研究發表也較熱絡<sup>9)</sup>，此後日本的不飽和聚酯樹脂開始呈現一線曙光。

日本不飽和聚酯樹脂最初的對象是市售品，工業規模的生產是在1953年10月，其中的先驅者是理研合成樹脂和日本觸媒二公司，幾乎在同時富士通信機（現在的富士通）因自己需求而開始有研究設備的措施。

而後參加樹脂生產的製造商有1954年大日本油墨化學公司，同年末期日立化成，1956年有東洋高壓（現在的三井東壓），然後1960年以武田藥品為最主要。在這期間，大宗的塗料的製造商都是為自己需求而小規模地開始專門生產塗料。

另一方面，為市場所接受的樹脂開始動盪，衆所周知的F R P 浪板及非F R P 鈕扣這兩方面開始蕭條。浪板就成為如今日所見的連續生產方式，因此有一個個的壓力機。鈕扣進步為大口徑的離心注型機，大的有6吋的口徑的圓筒，如此和新成立親美國而被稱為“戰爭出生的孩子”(War born baby)者相對照之下，便不難瞭解其起步的過程。

其後的發展可參照圖1.4便可明瞭，大約1958年塗料及1961年化粧板開始成長。至於F R P ，於1954年日本防衛廳訂貨的雪艇(snow boat)，1955年的滑翔機，快艇等，是有關人員努力的結晶，而給予F R P 優良的試作品。但是除了酸類之原料外，其餘幾乎全靠輸入，因此樹脂的價格為目前的3～5倍，玻璃纖維種類少而且價格高，1公斤需一千日圓以上之故，民間所需的F R P 實在沒有餘地可以接受。

但是，在此惡劣條件之下，1958年東洋陶器開始製造不飽和聚酯樹脂的浴缸，以後就朝一定的方向推展。

其後，F R P 方面樹脂的量，樹脂本身的改良，玻璃纖維價格降低及種類增加，與性能增強等逐漸增加，1964年末終於快速地發展，現在這種傾向愈來愈強，日本現在是以F R P 為主用途的不飽和聚酯的時代，大概今後F R P 的發展使得不飽和聚酯成為最大型的塑膠是錯不了的。

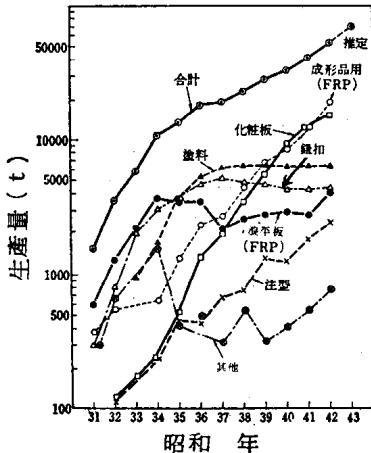


圖 1-4 日本的不飽和需要量

表 1-3 不飽和聚酯的種類及特長

樹脂種類	特 長	用 途
一般用	丙二醇，醋酐，馬來酐等一般原料合成。 標準硬質型，可分為高反應性，中反應性、低反應性。一般有優良的物性，普通的用途廣泛，粘度約 20 ~ 40 poise。	各種大型手積層製品，嵌合模，注型，袋法等一般用，及適用各成型法的各種用途。
光安定型	對於太陽光或紫外線照射顯示最低變色度。 有優良的耐候性，使用異丁烯酸甲酯 (Methyl methacrylate) 的單體，併用光安定劑，光折射率和玻璃相同，粘度和一般用相同	浪板、平板等屋樣採光用，天窗，浴室等裝飾用。
表面被覆用	於空氣存在中而不會妨礙硬化。有添蠟型及特別處方的非蠟型，加入促進劑及賦予搖變性等種類很多，主要用於化粧板用的速硬型，硬化皮膜非常硬，富於耐摩擦性、耐水性，粘度 1 ~ 10 poise 左右易於使用。	木工塗裝，化粧板的製造，塗裝、混凝土床塗裝，容器、罐的內襯，船體，甲板的塗裝。

續下頁