

《汪泽霖 编著

不饱和聚酯树脂 及制品性能

BUBAOHE
JIZHI
SHIZHI
JI
ZHIPIN
XINGNENG



化学工业出版社

汪泽霖 编著

不饱和聚酯树脂 及制品性能

BUBAOHE
JIZHI
SHIZHI
JI
ZHIPIN
XINGNENG



化学工业出版社
· 北京 ·

本书以不饱和聚酯树脂及其制品的性能为主线，首先介绍了液体不饱和聚酯树脂性能以及树脂的固化和增稠效应；然后论述了树脂及其制品的力学性能、填充改性能、透光性能、阻燃性能、耐候性、耐水性、电性能、热性能以及耐腐蚀性能；并且对食品级树脂的卫生性能进行了简单介绍。

本书可供从事玻璃钢、大理石等复合材料制品开发、研究和设计的工程技术人员参考，也可作为相关企业和大专院校的培训教材。

图书在版编目 (CIP) 数据

不饱和聚酯树脂及制品性能/汪泽霖编著. —北京: 化学工业出版社, 2009.12
ISBN 978-7-122-06794-4

I. 不… II. 汪… III. 不饱和聚酯树脂 IV. TQ323.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 180092 号

责任编辑: 赵卫娟 宋向雁
责任校对: 王素芹

装帧设计: 杨 北

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京市彩桥印刷有限责任公司
850mm×1168mm 1/32 印张 9½ 字数 250 千字
2010 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

不饱和聚酯树脂作为复合材料的基体所制成的产品已广泛地应用于国民经济各个领域。这些制品的性能各异，如作为结构材料需要力学性能，作为采光材料需要透光性能，作为建筑材料需要阻燃性能，在室外使用的制品需要耐候性能，在水中使用的制品需要耐水性能，在高温条件下使用的制品则需要耐热性能，盛放化工产品的容器需要具有耐腐蚀性能，盛放食品的容器则应使用食品级的材料，有的制品同时需要几种性能等。不饱和聚酯树脂性能的优劣直接影响复合材料制品的质量。也可以这样说，不饱和聚酯树脂的发展就是树脂原有性能的提高和新的优良性能涌现的过程。

研究材料性能，首先要了解性能，通过测试获得具体数值，然后对它进行改性、提高，以便扩大应用范围。如不饱和聚酯树脂的力学性能是比较低的，当用玻璃纤维增强之后，力学性能大幅度提高，从而可以作为结构材料使用。

本书以不饱和聚酯树脂的性能为主线，再扩展到复合材料性能。书中列举了大量不饱和聚酯树脂及其复合材料的性能数据。首先叙述了液体不饱和聚酯树脂性能以及树脂固化和增稠性能；然后介绍了各种制品的力学性能、透光性能、阻燃性能、耐候性、耐水性、电性能、热性能、耐腐蚀性能、卫生性能以及填充改性能。

本书得到我的同事、同仁们的帮助和陈庭炳先生的关心，在此表示最诚挚的谢意。

作者虽有热忱之心，但是能力与水平有限，书中不妥之处，敬请批评、指正。

汪泽霖

2009年9月

目录

第 1 章 液态不饱和聚酯树脂性能	1
1.1 外观	3
1.2 黏度和促变度	5
1.2.1 测试方法和仪器	6
1.2.2 黏度和温度的关系	6
1.2.3 两种不同黏度胶衣混合后的黏度	7
1.2.4 促变度	8
1.3 折射率	8
1.4 相对密度	8
1.5 酸值	9
1.6 羟值	10
1.7 固体含量	11
1.8 水分含量	12
1.9 分子量	13
1.10 红外光谱	14
第 2 章 不饱和聚酯树脂的固化和增稠效应	28
2.1 树脂固化过程中的化学反应	28
2.1.1 自由基形成	28
2.1.2 初级自由基与阻聚剂或阻滞剂（延迟剂）的反应	30
2.1.3 自由基共聚合反应	30
2.2 固化体系	34
2.2.1 引发剂	34
2.2.2 促进剂	37
2.3 共聚反应中树脂性能的变化	38

2.3.1	树脂交联固化	38
2.3.2	反应放热	40
2.3.3	树脂固化体积收缩	51
2.3.4	内应力产生和内应力消除	54
2.4	不饱和聚酯树脂增稠效应	55
2.4.1	碱土金属氧化物和氢氧化物的增稠机理	56
2.4.2	增稠过程的影响因素	56
第3章	力学性能	59
3.1	试样制备	59
3.1.1	树脂浇注体	59
3.1.2	纤维增强塑料	61
3.2	树脂浇注体性能	61
3.2.1	拉伸性能	62
3.2.2	压缩性能	67
3.2.3	弯曲性能	69
3.2.4	冲击强度	71
3.2.5	树脂化学结构对浇注体力学性能的影响	71
3.3	玻璃钢性能	72
3.3.1	树脂对玻璃纤维的浸透性和浸润性	72
3.3.2	玻璃钢内树脂含量测试和玻璃纤维体积含量计算	73
3.3.3	玻璃纤维拉伸性能	75
3.3.4	玻璃钢力学性能	77
第4章	透光性能	80
4.1	透光原理	80
4.2	透光率测试	82
4.3	透光型波纹板用树脂	83
4.3.1	含有甲基丙烯酸甲酯透光树脂	83
4.3.2	无甲基丙烯酸甲酯透光树脂	84
4.3.3	添加型阻燃透光树脂	85

4.3.4	反应型阻燃透光树脂	87
4.4	波纹板性能	88
4.4.1	透光波纹板基本性能	88
4.4.2	透光及阻燃性能	88
4.4.3	特征透过波长	89
4.4.4	影响玻璃钢透光性能的因素	90
4.5	透光型波纹板树脂黄变现象	92
4.5.1	大气暴露试验	92
4.5.2	波纹板紫外光老化试验	93
4.5.3	低温试验	94
4.6	透光型波纹板防老化措施	95
4.6.1	调整树脂组成	95
4.6.2	添加光稳定剂	95
4.6.3	表面粘贴薄膜	101
4.7	波纹板生产	101
4.7.1	树脂的配料与加料	102
4.7.2	切丝沉降	103
4.7.3	去除气泡	104
4.7.4	波纹板成型及烘密	104
4.7.5	切割	105
4.7.6	电器控制	105
4.8	透光型玻璃钢的应用	105
第5章	阻燃性能	107
5.1	不饱和聚酯树脂常用阻燃剂	107
5.1.1	卤素阻燃剂	107
5.1.2	磷-卤素阻燃剂	112
5.1.3	有机磷系阻燃剂	114
5.1.4	无机阻燃剂	116
5.2	反应型阻燃不饱和聚酯	120
5.2.1	含卤族元素反应型阻燃不饱和聚酯树脂	120

5.2.2	含磷元素反应型阻燃不饱和聚酯树脂	121
5.3	添加型阻燃不饱和聚酯树脂	123
5.3.1	添加型阻燃剂的阻燃效果	123
5.3.2	添加型阻燃剂对液体树脂性能的影响	126
5.3.3	添加阻燃剂对树脂浇注体性能的影响	127
5.3.4	阻燃剂含量对玻璃钢性能影响	127
5.4	添加型阻燃树脂的应用	128
5.4.1	在手糊工艺中应用的添加型阻燃树脂	128
5.4.2	在拉挤工艺中应用的添加型阻燃树脂	129
5.5	阻燃性能测试	133
5.5.1	氧指数测定	133
5.5.2	燃烧状况测定	134
5.5.3	烟密度测定	138
5.6	阻燃型不饱和聚酯树脂及其制品的应用	141
附录	部分厂家阻燃树脂性能指标	142
附表 1	液体阻燃树脂性能指标	142
附表 2	阻燃树脂浇注体性能指标	143
附表 3	阻燃树脂种类、特性及应用建议	143

第 6 章	耐候性	145
6.1	聚酯玻璃钢在大气暴露条件下外观变化	146
6.1.1	未加保护的玻璃钢表面耐候性	146
6.1.2	表面有胶衣层的耐候性	147
6.2	聚酯玻璃钢在大气暴露条件下的力学性能	154
6.2.1	玻璃钢板材的原材料和成型方法	154
6.2.2	试验条件	154
6.2.3	试验结果	155
6.3	影响玻璃钢耐候性的因素	158
6.3.1	气候类型与玻璃钢耐候性关系	158
6.3.2	玻璃钢表面树脂含量与耐候性关系	159
6.4	库存老化试验	160

6.5	玻璃钢表面胶衣树脂层	162
6.5.1	胶衣层施工工艺和厚度控制	162
6.5.2	胶衣树脂固化度及硬度	164
6.6	耐候性试验方法	165
6.6.1	大气暴露试验方法	165
6.6.2	人工加速气候试验	167
6.6.3	湿热试验方法	176
第7章	耐水性	179
7.1	材料吸水性	179
7.1.1	吸水性试验方法	179
7.1.2	树脂浇注体和玻璃钢的吸水性能	181
7.2	水对玻璃纤维增强聚酯力学性能的影响	184
7.2.1	玻璃钢试样板三年水浸泡试验	184
7.2.2	玻璃纤维增强聚酯常温固化浸水后力学性能变化	189
7.2.3	玻璃纤维增强聚酯工作艇使用中力学性能变化	190
7.2.4	玻璃纤维增强聚酯含水量与力学性能关系	193
7.2.5	玻璃钢湿态性能	194
7.2.6	水对玻璃纤维增强聚酯的物理作用	195
7.3	性能恢复现象	197
7.4	耐水性试验方法	199
7.4.1	耐水性试验方法	199
7.4.2	耐水性加速试验方法	201
7.4.3	试样单面浸水试验方法	202
7.5	使用偶联剂提高玻璃纤维增强塑料耐水性能	203
7.5.1	偶联剂的种类和作用机理	203
7.5.2	偶联剂使用效果	205
第8章	电性能	207
8.1	导电性能	207
8.1.1	电阻率	207

8.1.2	玻璃钢含水量对电阻率的影响	209
8.2	介电性能	210
8.2.1	介质损耗	210
8.2.2	介电常数	211
8.2.3	复合材料介电性能的估算	213
8.2.4	水对玻璃钢介电性能的影响	214
8.2.5	热对玻璃钢介电性能的影响	215
8.2.6	复合材料介电性能测试	216
8.3	介电强度(击穿电压)	217
8.4	复合材料的电性能应用	218

第9章 热性能 220

9.1	热膨胀	220
9.1.1	热膨胀系数的测试	220
9.1.2	复合材料热膨胀系数的计算	221
9.1.3	线膨胀系数与体膨胀系数的关系	223
9.1.4	复合材料线膨胀系数的方向性	223
9.2	热传导	223
9.2.1	热导率的测试	224
9.2.2	热导率的计算	224
9.3	比热容	226
9.3.1	比热容的测试	226
9.3.2	比热容加和性原理	227
9.4	材料使用温度的确定	227
9.4.1	负荷变形温度	227
9.4.2	玻璃化温度	228
9.4.3	马丁耐热温度	228
9.4.4	临界温度	228
9.5	提高不饱和聚酯树脂的耐热性	230
9.5.1	增大树脂交联密度	230
9.5.2	选用可增加树脂耐热性能的二元酸和二元醇	230

9.5.3 采用环状化合物或杂环化合物作交联剂	230
第10章 耐腐蚀性能	231
10.1 树脂浇注体的耐腐蚀性能	231
10.2 玻璃钢耐碱溶液性能	233
10.2.1 玻璃钢在氢氧化钠溶液中性能变化	233
10.2.2 玻璃钢在氢氧化铵溶液中性能变化	236
10.3 玻璃钢耐酸溶液性能	237
10.3.1 玻璃钢在硫酸溶液中性能变化	237
10.3.2 玻璃钢在盐酸溶液中性能变化	238
10.3.3 玻璃钢在硝酸溶液中弯曲强度保留率	239
10.3.4 树脂浇注体和玻璃钢在醋酸溶液中性能变化	240
10.3.5 中碱玻璃纤维和无碱玻璃纤维对玻璃钢耐酸性影响	241
10.3.6 各种酸对玻璃钢耐酸性影响	242
10.4 耐有机溶剂性能	242
10.5 耐盐溶液性能	243
10.6 耐腐蚀性气体性能	243
10.7 耐腐蚀性能评价方法	244
10.7.1 德国评价标准	244
10.7.2 试验数据外推法	246
第11章 填充制品性能	249
11.1 填料的性质	249
11.1.1 填料颗粒的形状	249
11.1.2 颗粒粒径及其分布	250
11.1.3 物理性质	252
11.2 填料的种类与特性	253
11.2.1 碳酸盐	253
11.2.2 硅酸盐	254
11.2.3 硫酸盐	258

11.2.4	氧化物与氢氧化物	259
11.2.5	单质	262
11.2.6	有机物	263
11.2.7	晶须	264
11.3	人造大理石制品	266
11.3.1	人造大理石基体树脂规格和性能	266
11.3.2	人造大理石性能	268
	附录	275
	附表 1 人造大理石液体树脂规格	275
	附表 2 树脂浇注体性能	276

第 12 章 卫生性能

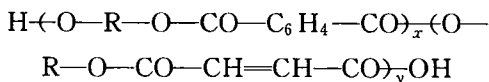
12.1	原材料的要求和规定	278
12.1.1	树脂合成所用的酸, 醇和交联剂	278
12.1.2	在树脂合成及玻璃钢制品固化成型中所用的辅助材料及其限量	279
12.2	食品级树脂及其玻璃钢制品卫生标准	279
12.2.1	感官指标	279
12.2.2	理化指标	280
12.3	不饱和聚酯树脂食品毒理学安全性评价	281
12.3.1	不饱和聚酯树脂毒性鉴定	281
12.3.2	苯乙烯毒性鉴定	282
12.3.3	不饱和聚酯浇注体的 Ames 试验	284
12.4	聚酯玻璃钢食品容器	284
12.4.1	原材料	284
12.4.2	卫生要求	284
12.4.3	结构	285
12.4.4	工艺特定要求	285
12.4.5	外观和物理性能	286

参考文献

第 1 章

液态不饱和聚酯树脂性能

不饱和聚酯树脂是指聚合物分子链上具有碳-碳不饱和键的、能与不饱和单体或预聚体发生交联的一类聚酯。它由饱和二元醇、二元酸和不饱和二元酸（或酸酐）缩聚反应制成。例如通用型不饱和聚酯树脂就是由乙二醇或丙二醇、邻苯二甲酸酐和顺丁烯二酸酐制成，其结构式为：



式中，R 代表乙二醇中的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 或丙二醇中的 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ， x 和 y 表示聚合度。

不饱和聚酯合成所用主要原材料如下。

(1) 不饱和二元酸 常用的有顺丁烯二酸（简称顺酸）或顺丁烯二酸酐（简称顺酐）和反-丁烯二酸（简称反酸）。不饱和二元酸在聚酯分子中，除提供羧基生成酯键，使分子链增大以外，最重要的贡献是提供双键，赋予聚酯分子具有与活性单体，如苯乙烯等交联剂发生共聚合的能力。由反酸合成的聚酯比用顺酸合成的聚酯更具有线性特征，软化点高，结晶性强，耐腐蚀性强。

(2) 饱和二元酸 常用的饱和二元酸是苯二甲酸的三个同分异构体：即邻位、间位和对位。由邻苯二甲酸或酐构成的树脂通常称为邻苯型聚酯；间苯二甲酸则构成间苯型聚酯；对位则称为对苯型聚酯。间苯型聚酯的强度、耐水、耐热和耐化学性能都较邻苯型好。对苯型聚酯虽也具有优良的性能，但缩聚反应较困难，故使用量较少。另外还有己二酸和癸二酸等。

(3) 二元醇类 二元醇类按结构可分为直链型，如乙二醇

(HO—CH₂—CH₂—OH)；支链型，如1,2-丙二醇 [HO—CH₂—CH(CH₃)—OH] 和新戊二醇 [HO—CH₂—C(CH₃)₂—CH₂—OH]。新戊二醇是对称结构的醇，含有两个甲基，可称为2,2-二甲基丙二醇，可使树脂的耐水性、耐碱性提高，使树脂对水解稳定，常用于高性能胶衣中，在耐化学腐蚀树脂中也有采用。醚类二元醇有一缩二乙二醇和一缩二丙二醇等。

(4) 交联剂 最常用的交联剂是苯乙烯，它价格较低，来源丰富，反应性好，制成的玻璃钢力学性能好。另外还有乙烯基甲苯，它能代替部分或全部苯乙烯，用来提高玻璃钢的热稳定性；邻苯二甲酸二烯丙酯，它挥发性低，刺激性小，产品的耐老化性较好；三聚氰酸三烯丙酯 (TAC)，它的使用会提高制品的力学性能，耐热性好，使用温度达 200℃ 以上，但刺激性大，固化时放热温度高； α -甲基苯乙烯，它可以改善树脂的固化特性，其主要功用是降低放热峰温度，且不影响固化产品的物理性能；甲基丙烯酸甲酯，它与树脂的混合物在未反应前是低黏度的，而且聚合反应较快，其沸点低，价格高，固化后的产品具有特别良好的透光性和耐候性。但由于甲基丙烯酸甲酯的自聚倾向大，单独使用会使树脂固化不完全，所以往往与苯乙烯合用。

(5) 阻聚剂 为了防止不饱和聚酯在贮存过程中，因受到环境介质（光、热、氧等）的影响，而过早地发生凝胶，使聚酯树脂失去效用，普遍地在稀释后的树脂中加入阻聚剂，使单体不发生聚合反应而起阻聚的作用。常用的阻聚剂有对苯二酚、对叔丁基邻苯二酚、环烷酸铜和苯醌等。

(6) 其他助剂 这类助剂的加入赋予树脂一定性能，不是所有的树脂都要添加，而是根据需要。如生产厂家预先在树脂内添加促进剂，定义为预促进不饱和聚酯；玻璃钢成型后表面树脂由于空气中的氧气或潮湿空气中的水分的阻聚作用导致发黏，添加石蜡浮于表面隔绝氧气或水分使树脂正常固化；促变剂会使树脂流动性变小，适合于垂直面玻璃钢成型。

不饱和聚酯的合成可分为三部分进行。

(1) 缩聚反应 有机酸中的羧基 ($-\text{COOH}$) 与二元醇中的羟基 ($-\text{OH}$) 在 $160\sim 210^{\circ}\text{C}$ 进行酯化脱水反应, 形成分子量 $500\sim 2500$, 聚合度 < 8 的预聚合物。

上述为一步法酯化反应, 应用于邻苯型树脂合成; 若使用间苯二甲酸, 则用二步法酯化, 即先把间苯二甲酸与二元醇酯化到酸值约 20mgKOH/g , 生成一个新的二元醇, 再加入不饱和酸, 继续反应。反应终点控制一般用酸值或黏度, 最好是两者结合, 根据黏度-酸值标准曲线来控制。

(2) 稀释 上述反应完成后, 等反应液冷却到约 120°C , 注入放有苯乙烯的稀释釜中, 稀释为固含量一定的不饱和聚酯。

(3) 调整 将稀释后的树脂液放入调整槽内, 根据需要加入其他助剂, 如促变剂、促进剂、交联剂或石蜡等。

不饱和聚酯树脂用作树脂基复合材料的基体, 原料来源广泛, 价格低廉, 合成工艺简单, 性能可以按照需要进行调整, 因而品种很多。选用不饱和聚酯树脂首先应考虑它是否能满足产品生产工艺中的要求, 例如黏度、反应活性、放热温度等; 再就是产品的性能, 在复合材料中作为基体的不饱和聚酯的性能对产品性能有很大的影响, 例如负荷变形温度、耐腐蚀性、耐候性等; 还有价格问题, 当两种树脂的性能相似, 则价廉的当然优先选用。要使不饱和聚酯得到合理的选用, 应该对它们的性能有充分的了解, 再按照所生产产品的性能及工艺路线进行选用, 同时也可改性不饱和聚酯以满足需要。

本章将就液体不饱和和聚酯树脂的外观、黏度、折射率、相对密度、酸值、羟值、固体含量、水分含量、分子量和红外光谱作简单介绍。

1.1 外观

优质不饱和聚酯树脂产品的外观用肉眼观察一般为均一、清澈、透明的黏稠状液体; 若含有促变剂则显浑浊; 含有钴类促进剂的预促进树脂则显紫色。有的浇注产品对树脂颜色要求特别严格,

可按国标 GB/T 7193.7 试验方法来测定。该方法是参照 ISO 6271, 用肉眼在必色箱内比较液态不饱和聚酯与铂-钴对比标准液的颜色, 并以最接近的铂-钴颜色单位表示结果, 若颜色介于两个对比标准液之间, 则以二者中较深的色号为准。铂-钴对比标准液是将一定体积的铂-钴原液放入 100mL 比色管, 用蒸馏水稀释到刻线, 盖上塞子, 在必色管上标出各自的铂-钴色号。比色后于暗处存放, 贮存期不超过两个月。

配制铂-钴对比标准液色号与所需铂-钴原液体积的关系见表 1-1。

表 1-1 标准液色号与所需铂-钴原液体积的关系

铂-钴对比标准液色号	铂-钴原液体积/mL	铂-钴对比标准液色号	铂-钴原液体积/mL
5	1	90	18
10	2	100	20
15	3	125	25
20	4	150	30
25	5	175	35
30	6	200	40
35	7	250	50
40	8	300	60
50	10	350	70
60	12	400	80
70	14	450	90
80	16	500	100

该方法适用于透明液体, 一般的不饱和聚酯属于透明液体, 可以使用。对于不饱和聚酯胶衣树脂及添加了活性二氧化硅促变剂的树脂, 由于外观不透明, 故难以用铂-钴对比标准液色号表示, 只能对不同的树脂在必色箱中作深浅的相互比较。

此外, 还有铁-钴加氏比色法, 测试原理和方法与上述方法相同, 只是试剂使用氯化铁和氯化钴。

根据实际碰到的问题, 还要注意以下几点。

① 树脂透明度较差 影响树脂透明度的因素有: 反应釜内温度过高、树脂在釜内时间过长, 引起树脂裂解; 通入惰性气体太晚

或不足，部分树脂氧化；残留在釜壁、釜底的树脂没有清除，导致下一次的树脂透明度较差等。反应后期用抽真空的办法排除微量水及不起反应的小分子，可以改善透明度。

② 上层是否有水 包装后的树脂桶在存放或运输过程中，有时雨水会渗漏至桶内，水在树脂的上面。若使用树脂时，树脂是从桶下面放出，往往待树脂快用完时才能发现树脂内含有水分，这就影响了产品质量，应该在取样同时检查树脂表层是否有水。

③ 树脂是否有沉淀甚至分层 有的树脂稳定性不好，有沉淀现象，使用前要搅拌均匀，或整桶树脂在地上来回滚动消除沉淀。当树脂有明显分层现象时，则需树脂生产厂家解决。

④ 树脂内是否含有杂质 树脂内若混有其他杂质，如漂浮在表面的油状物或混在树脂内的固体颗粒，都得除去，否则影响产品质量。微量铁的存在会使树脂颜色变深。

⑤ 树脂内是否有胶块 有的树脂已局部凝胶而产生胶块，性能已发生变化，最好不要使用。

1.2 黏度和促变度

黏度通常用加在流体内的剪切应力和剪切速率的比表示，单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ （帕斯卡·秒）。

通常手糊玻璃钢黏度较低，在 $1000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下；人造大理石浇注料 $1000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 左右；胶衣树脂的黏度更大，在 $2000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上。成型大型玻璃钢渔船时，要求树脂的黏度是 $300 \sim 500\text{mPa} \cdot \text{s}$ ，促变树脂黏度是 $400 \sim 700\text{mPa} \cdot \text{s}$ ，促变度在 2 以上。各工艺用树脂黏度范围见表 1-2。

表 1-2 各工艺用树脂黏度大致范围

单位： $\text{mPa} \cdot \text{s}$

工艺名称	手糊工艺	喷射工艺	RTM	拉挤工艺	透光波纹板
黏度范围	250~750	300~750	280~360	300~820	200~650
工艺名称	缠绕工艺	SMC/BMC	浇注工艺	胶衣树脂	
黏度范围	250~550	970~2300	450~1250	2000~4000	