



Ø 3. 交联单体

Ø 4. 固化

Ø 5. 应用

不饱和聚酯树脂 (unsaturated polyester resins, UPR) 是指分子链上具有不饱和键 (如双键) 的聚酯高分子。

| 不饱和二元酸 (或酸酐)、饱和二元酸 (或酸酐) 与二元醇 (或多元醇) 在一定条件下进行缩聚反应合成不饱和聚酯,

| 不饱和聚酯溶解于一定量的交联单体 (如苯乙烯) 中形成的液体树脂即为不饱和聚酯树脂。

| 不饱和聚酯树脂加入引发体系可反应形成立体网状结构的不溶不熔高分子材料, 因此不饱和聚酯树脂是一种典型的热固性树脂。

4.3.1 交联单体

不饱和聚酯树脂是具有不饱和键的线型结构的聚合物。

把能与这种聚合物进行交联共聚固化的单体，称为交联单体。

4.3.1 交联单体



|交联单体的分子结构中都有 π 键和大 π 键，是可聚合的活性基，

|这些活性基为丙烯酸基、甲基丙烯酸基、丙烯酰胺基、乙烯基、烯丙基、乙烯氧基、环氧丙烷基、丁烯二酸基、烯丙氧基、乙炔基等。

4.3.1 交联单体



交联单体的种类及其用量对固化树脂的性能有很大影响。常用的交联剂可分为单官能团单体、双官能团单体以及多官能团单体。

4.3.1 交联单体

单官能团交联单体是指化合物分子中含有一个双键，由于反应性好及操作简便，常常被优先选用。但在常压下它们的沸点在 100°C 以下，易挥发而不宜单独使用。

双官能团及多官能团交联单体是指分子结构中含有两个或两个以上不饱和键的化合物。交联单体也可再分为二烯烃、多元醇的丙烯酸酯和多元酸的不饱和酯三类。

4.3.1 交联单体



I**苯乙烯**与不饱和聚酯相容性良好，固化时能与聚酯中的不饱和双键很好地共聚，固化树脂的物理性能较好，而且价格便宜，是最常用的交联单体。

4.3.1 交联单体

固化树脂的物理性能受苯乙烯含量的影响较大，为了获得最佳的物理性能，苯乙烯的含量有最适宜的范围，工业上常用的乙烯基甲苯是60%间位与40%对位的混合物，乙烯基甲苯比苯乙烯活泼，所以它与苯乙烯相比有较短的固化时间与较高的放热峰温度。

乙烯基甲苯用作交联单体的主要优点是吸水性较苯乙烯固化的树脂低，电性能尤其是耐电弧性能有所改善。用乙烯基甲苯固化的树脂的体积收缩率比苯乙烯固化的树脂要低4%左右；

4.3.1 交联单体

1,2-二乙烯基苯非常活泼，它与聚酯的混合物在室温时就易于聚合，常与等量的苯乙烯并用，可得到相对稳定的不饱和聚酯树脂，然而它比单独用苯乙烯的活性要大得多。

1,2-二乙烯基苯的苯环上有两个乙烯基取代基，因此用它交联固化的树脂有较高的交联密度，它的硬度与耐热性都比苯乙烯交联固化的树脂好；

4.3.1 交联单体



| 甲基丙烯酸甲酯本身与不饱和聚酯中的不饱和双键的共聚倾向较小，经常与苯乙烯并用。

| 甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯并用作交联单体的最大优点在于能改进固化不饱和聚酯树脂的耐候性；

| 它的缺点是沸点较低、易于挥发，以及与苯乙烯并用后使固化树脂的体积收缩率大于单独用苯乙烯固化的树脂。

4.3.1 交联单体

邻苯二甲酸二烯丙酯的反应活性比乙烯类单体及丙烯酸类单体要低，即使有催化剂(引发剂)存在，也不能使不饱和聚酯树脂室温固化。

由于它的挥发性，固化树脂时的放热峰温度都较低，广泛用来制备聚酯模压料(片状模压料、料团状模压料等)，模压制品开裂及出现空隙的现象较少。

4.3.1 交联单体

邻苯二甲酸二烯丙酯的反应活性比乙烯类单体及丙烯酸类单体要低，即使有催化剂(引发剂)存在，也不能使不饱和聚酯树脂室温固化。

由于它的挥发性，固化树脂时的放热峰温度都较低，广泛用来制备聚酯模压料(片状模压料、料团状模压料等)，模压制品开裂及出现空隙的现象较少。



4.3.2 端基封闭剂

当用二元醇与二元酸(饱和的与不饱和的)酯化后生成聚酯,一般两端都带有羟基或羧基,为了改进聚酯的某些性能,如抗水性、电绝缘性以及交联剂单体——苯乙烯的混溶性,在制造聚酯的后期,常用一元酸或一元醇与端羟基或端羧基反应,使聚酯的端基失去活性,达到封端的目的。

因此,用于聚酯合成中的一元酸或一元醇,为端基封闭剂。

4.3.2 端基封闭剂

- |如乙酸与聚酯反应，数小时后，将过量的乙酸蒸去，直到酸值回复到乙酸化反应前的数值。这样有效地减少端羟基，提高耐水性，并且也阻止了进一步缩聚。
- |用乙酸、苯甲酸和松香酸作封端剂可改进树脂与苯乙烯的相容性；
- |用正丁醇、苯甲醇和环己醇作封端剂封闭羧基，可改进与苯乙烯的相容性，改善聚酯树脂的耐腐蚀性。

4.4.1 固化



由酯化反应制得的线型缩聚产物一般是与活性稀释剂，也称交联剂（例如苯乙烯）混溶制成树脂。

从理论上讲，能够用作共聚的烯烃类单体都可以作为不饱和聚酯的交联剂，但是由于聚酯在其中的溶解度、常温下的挥发性、固化的难易以及原料的来源及价格等因素的限制，需要综合考虑，择优选用。

最常用的交联剂是苯乙烯、其次是二苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、邻苯二甲酸二烯丙酯等。

4.4.1 固化



交联剂的选择条件是：

|能溶解和稀释不饱和聚酯，并参加共聚反应，生成网状交联产物；

|能以一定速度与聚酯共聚；

|对固化后的不饱和聚酯的性能有改进；

|挥发性低，低毒或无毒；来源丰富，制备容易、价格低。

(1) 交联剂用量

①理论用量

不饱和聚酯在固化前是含具有不饱和双键的线型聚合物，交联剂的结构中也含有一个或两个不饱和双键，在固化剂和促进剂的作用下，产生的自由基引发双键，产生交联聚合反应。

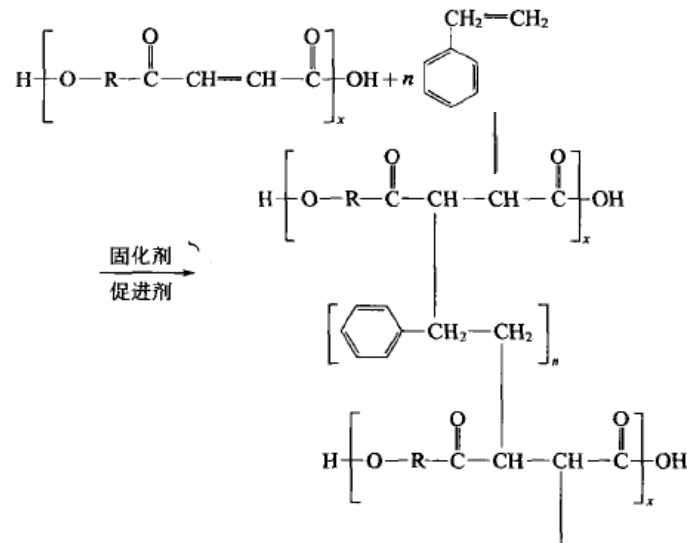
交联剂将含有不饱和双键的线型聚酯分子桥接起来，形成网状结构的聚合物，交联剂起的是桥接的作用。由于不饱和树脂中双键的数量有限，因此交联剂的使用量要有个最适合的量。



4.4.1 交联剂用量

交联剂不足，树脂固化不完全；交联剂过多，会导致“桥”自身连接起来，形成了长桥，影响树脂的强度及其他性能。所以交联剂的量应与双键的数量相当。

交联聚合的反应可以用以下化学反应式表示：



式中，R代表烷基(二元醇中除羟基以外的余基)， $n \geq 1$ ，其意义为加入交联剂的物质的量应大于或等于不饱和二元酸的物质的量， n 的变化的合理区间为 $1 \leq n \leq 3$ 。



4.4.1 固化

②实际用量

为了保证聚酯固化是有足够量的“桥”，交联剂一般要比不饱和二元酸或酐的摩尔量过量100%，有时甚至过量200%以上。如聚（顺丁二酸烯丙酯/邻苯二甲酸酯）树脂合成时交联剂苯乙烯的用量是2：1。

通常树脂溶液中苯乙烯适宜的含量为35%，发现交联固化后的聚合物中只有少量的聚苯乙烯链存在，多数是苯乙烯二聚体与两个聚酯链交联。



4.4.2 固化机理

不饱和聚酯树脂从黏流态树脂体系发生交联反应到转变成成为不溶不熔的具有体型网络结构的固态树脂的全过程，称为**树脂的固化**。

线型聚酯分子与乙烯基型单体(如苯乙烯、乙酸乙烯、甲基丙烯酸甲酯等)的共聚作用，就其历程分为**自由基聚合和离子型聚合**两类。

聚酯固化一般是通过引发剂(俗称固化剂)或光、热等使单体引发产生自由基，故聚酯的固化一般遵循**自由基共聚反应机理**。

4.4.2 固化机理



自由基加聚反应的历程可分为链引发、链增长、链终止和链转移4个阶段。

①链引发

自由基聚合的活性中心是自由基，它可以通过引发剂的热分解、氧化-还原反应或光化学反应来得到。所生成的自由基能引发不饱和聚酯和交联剂的交联固化反应。光敏剂可根据其引发作用的特点并结合制版工艺的要求来进行选择。

②链增长

单体分子经引发成单体自由基后，立即与其他分子反应，进行链聚合，形成长链自由基。

③链终止

聚合物的活性链增长到一定程度就失去活性，停止增长，此时称为链的终止。链终止反应主要是双基终止。用苯乙烯单体时，耦合终止是主要倾向。



4.4.2 固化机理

由于线型不饱和聚酯分子中含有多个双键，可看作是官能度很高的反应物分子，当共聚反应进行到一定程度时，会形成三向网状结构的分子，出现凝胶现象。

此时会发生自动加速效应，使总的聚合速率剧增，体系急剧放热，温度升至150-200°C，最后由于进一步共聚，使三向网状结构变得更为紧密，限制了单体的扩散速率，使总的聚合速率下降。为了进一步充分固化，常需要采取较长时间的加热过程，以促使其聚合反应尽可能趋于完全。



④链转移

一个增长着的大的自由基能与其他分子，如溶剂分子抑制剂发生作用，使原来的活性链消失，成为稳定的大分子，同时原来不活泼的分子变为自由基，这一过程称为链的转移。

4.4.2 固化体系

根据不饱和聚酯树脂固化温度可将固化体系划分为常温、中温和高温固化体系。

① 常温固化体系

常温固化体系一般采用在室温条件下由稳定的有机过氧化物和促进剂组成的氧化还原系统。

主要是过氧化酮类引发剂和环烷酸钴固化系统，过氧化酰类和叔胺固化系统。

由于过氧化酮和环烷酸钴固化系统具有固化完全、成型条件宽等优点，所以应用特别广泛。



4.4.2 固化体系

②中温固化体

成型温度为 $90\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的玻璃钢成型工艺通常使用中温固化体系。使用中温固化体系的玻璃钢成型工艺主要是拉挤等连续成型工艺，但随着玻璃钢技术的发展，以前属于常温成型工艺的纤维缠绕工艺、浇注成型工艺和RTM工艺，由于采用了较高的成型温度，所以也使用中温固化系统。

与此相反，传统上属于高温成型工艺的预浸渍成型工艺的SMC成型工艺，由于降低了成型温度，也开始使用中温固化系统。中温固化体系主要采用过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二碳酸酯、二烷基过氧化物、过氧化辛酸叔己酯和过氧化二碳酸双酯等。



4.4.2 固化体系

③高温固化体系

|过氧化苯甲酸叔丁酯混合使用时，可以显著改善SMC在模具内的流动性，增加固化速率。

|另一种新型引发剂是过氧化碳酸酯有机过氧化物，如叔丁基过氧化异丙基碳酸酯。它们与过氧化苯甲酸叔丁酯相比，适用期和制品的外观质量相近，但固化速率更快、残留单体量更低。

|此外，过氧化苯甲酸叔丁酯的叔己基和叔戊基衍生物也是引人注目的新型引发剂，它们与过氧化苯甲酸相比，也具有固化速率快、残留苯乙烯量少等优点。

不饱和聚酯早期主要用作涂料和浇注成型，1942年出现了聚酯玻璃钢（即玻璃纤维增强聚酯）后，由于玻璃钢产品和工艺的巨大优势，发展极为迅速。

目前国外聚酯消耗量中玻璃钢占总消耗量的70%–80%。玻璃钢成型加工技术除了手糊法之外，还有缠绕法、冷模压法、低压成型法和浇注法等。20世纪70年代末和80年代初期，美国以喷射成型法为主，日本、英国和法国以手糊法为主。

4.5 应用



I连续法一般是指连续浸渍树脂后，在一定压力下成型，再进入 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ 固化区，加工压力为 $0.02\sim 0.2\text{ MPa}$ ，传递速率为 $2\sim 5\text{m/min}$ 。美国FRP主要应用于汽车零部件、管道、储罐、建材、船舶等。

n 交联单体

∅特点和单体名称

n4. 固化

∅理论用量

∅固化机理

∅固化体系

n5. 应用

∅成型方法

非常感谢