

## 实验十九 不饱和聚酯/玻璃纤维增强塑料的制备

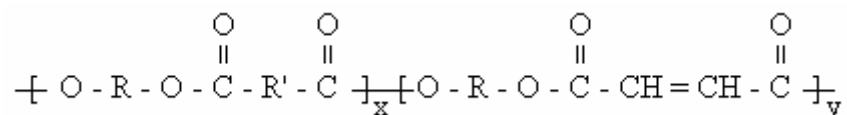
### 一、实验目的

1. 了解不饱和聚酯的结构和性质；
2. 掌握不饱和聚酯凝胶点的测试原理和方法；
3. 制备不饱和聚酯/玻璃纤维增强塑料并测试其弯曲强度。

### 二、实验原理

#### 1. 线型不饱和聚酯树脂

不饱和聚酯树脂是由不饱和二元酸(或不饱和二元酸与饱和二元酸的混合物)与二元醇进行缩聚反应而得的线型聚合物，其化学结构可用下列通式表示：



式中 R 及 R' 分别表示二元醇及饱和二元酸中的烷基或芳基，x 和 Y 是不饱和聚酯分子中链节的重复数目，可见，不饱和聚酯树脂主链具有杂链结构(酯基)，并且不饱和双键也在主链上。所生成的聚酯树脂为粘稠状液体或固体的低分子物，分子量在 2000~3000 之间，缩聚度相当于 15~25。

#### (1) 不饱和聚酯树脂的原料及其性质

合成不饱和聚酯树脂时，常用的二元酸有顺丁烯二酸、反丁烯二酸、邻苯二甲酸、乙二酸和癸二酸等，二元醇中常用的有乙二醇、一缩乙二醇、丙二醇、一缩丙二醇等，有时也用到丙三醇、季戊四醇以及不饱和的一元醇等，表 1 和表 2 分别列出了某些醇和酸的物理性质。不饱和聚酯树脂要用不饱和单体(又称交联剂)稀释成合适粘度的胶液，以供浸渍玻璃纤维之用。常用单体有苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、邻苯二甲酸二丙烯酸酯、三聚氰酸三丙烯酸酯等，某些不饱和单体的主要物理性质列于表 3 中。

#### (2) 原料对树脂性能的影响

官能度的影响：要生成分子量较高的聚酯，应使二元酸与二元醇的用量为等克分子的关系。增大不饱和聚酯树脂的分子量能提高交联硬化后聚酯树脂的物理机械性能，但使树脂在单体中的混溶性降低。少量三官能的醇类参与反应时，能显著提高树脂的分子量，使交联后

的树脂物理机械性能提高。

表 1 某些二元醇或多元醇的物理性质

醇类	分子式	分子量	沸点 ℃	熔点 ℃	密度 $d_{30}^{20}$	折光率 $n_D^{20}$
乙二醇	HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	62.07	197.6	-13.6	1.1155	1.4316
一缩乙二 醇	HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O- -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	106.16	245.0	-8.0	1.1184	1.4472
丙三醇	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	92.08	290.0	17.9	1.2636	1.4740

表 2 某些二元酸或酐的物理性质

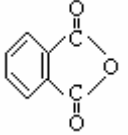
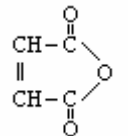
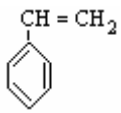
酸或酐	分子式	分子量	沸点 ℃	熔点 ℃	酸值
邻苯二甲酸酐(苯酐)		148.03	285.1	131	758
己二酸	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	146.14	265/100mm	151	555
顺丁烯二酸酐(顺酐)		98.06	202	56	1144
反丁烯二酸	$\begin{array}{c} \text{CH-COOH} \\    \\ \text{HOOC-CH} \end{array}$	116.07	升华	286	967

表 3 某些常用烯类单体的物理性质

单体	分子式	分子量	沸点 ℃	折光率 $n_D^{25}$	密度 $d_{20}^{20}$
苯乙烯		104.14	145.2	1.5439	0.9060
α-甲基-苯乙烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	118.17	165.4	1.5358	0.9116
甲基丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COO} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	100.11	101	1.4120	0.945

二元醇和二元酸的影响：二元醇的碳链愈长，所得树脂的柔性越好，但固化后树脂的热变形温度较低，以乙二醇为基础的聚酯较其它二元醇(一缩乙二醇、丙二醇、一缩丙二醇等)为基础的聚酯，有较硬的分子结构，交联硬化后，通常有较高的物理机械性能。不饱和酸是

制备不饱和聚酯时在树脂中引入不饱和双键的主要成分，通常随二元酸中不饱和酸量的增加，树脂与单体的混溶性降低，固化后树脂的耐热性提高，硬度增大，弹性降低。相反，如果饱和酸量增加，树脂与单体的混溶性显著改善，易于使用，固化后的树脂的收缩率和热变形温度降低，并有较好的柔韧性。

单体的影响：由于单体物质中都含有活泼的不饱和双键，在一定条件下能与不饱和聚酯中的双键起加成聚合作用，从而使线型聚酯交联形成网状结构而固化，故单体又称为不饱和聚酯树脂的交联剂。所以单体的结构，性质和用量也影响聚酯树脂的物理和化学性质。

## 2. 不饱和聚酯树脂的固化

反应机理：不饱和聚酯树脂与单体配成胶液后，在引发剂和热的作用下，聚酯分子中的不饱和双键与单体的不饱和双键起加成反应，结果形成网状体型聚合物。交联反应是从引发剂分解，形成自由基开始的。树脂与单体间经过链引发、链增长、链终止三个阶段而形成交联聚合物，所以不饱和聚酯的固化反应属于自由基链式反应机理，不饱和聚酯树脂的链增长过程受凝胶效应(自动加速的现象)的影响。

引发剂的选择和用量：不饱和聚酯树脂固化用的引发剂主要是有机过氧化物，选择引发剂时主要考虑引发剂的活性，如临界温度、活化能和半衰期等指标。只有在临界温度以上，引发剂分解出的自由基才能使不饱和聚酯树脂有较明显的交联固化速度。表 4 列出了某些常用引发剂。引发剂用量增大时，树脂固化速度增加，放热效应更趋显著，反应不易控制，操作时间缩短。用量过少时，固化速度太慢，生产周期长，产品欠熟。一般引发剂用量约为树脂胶液重量的 0.5~2% 左右。

表 4 常用引发剂的活性

引发剂	临界温度 ℃	活化能 Kg/mol	活性氧 %	用量 wt %	凝胶温度 / °C	
					15 min	5 min
过氧化十二酰	60~70	30.7	3.94	1.65	64	77
过氧化二苯甲酰	70	30.7	6.5	1.0	74	84
过氧化甲乙酮(含二丁酮)	80	28.5	11.0	0.6	66	86
过氧化环己酮(含二丁酯)	88	—	11.0	0.6	72	—
过氧化二叔丁基	100	35.1	10.8	10.8	109	123
过氧化二异丙苯	120	40.6	57	1.15	99	—

促进剂的选择和用量：从表 4 可见，引发剂的临界温度均在 60℃ 以上，如需使树脂在

室温固化，单纯使用过氧化物引发剂时固化速度极慢，如配合使用促进剂则能大大加速固化速度，甚至使树脂在室温下固化。因此，促进剂就是一类能促使有机过氧化物在室温下分解产生自由基的物质，它们主要有两大类：一类是对过氧化物有效的促进剂，如二甲基苯胺、二甲基甲苯胺等；另一类是对氢过氧化物有效的促进剂，如环烷酸钴、钡、锰和亚油酸钴等具有变价的金属皂类。室温固化时一般可加入 0.5~2% 的过氧化甲乙酮、过氧化环己酮或过氧化苯甲酰，并配合使用 0.05~1.0% 的环烷酸钴，二甲基苯胺等。

### 3. 不饱和聚酯/玻璃纤维增强塑料的制备

不饱和聚酯玻璃纤维增强塑料主要由以下两种材料组成：即起粘结剂作用的不饱和聚酯树脂胶液和起增强作用的玻璃纤维或织物。此外，还可以加入各种填充料，触变剂和色料等。

为了增加不饱和聚酯树脂与玻璃纤维表面的粘结力，玻璃纤维或织物上须预先以“偶联剂”作表面处理。偶联剂含有两种不同活性基团的物质，一种能与玻璃表面的 OH 基或玻纤表面所吸附的水分作用，另一种基团则有亲树脂的能力，因而在树脂—玻璃之间起到架桥作用，增强了树脂与玻璃间粘结力。

成型时可采用手糊法、缠绕法、模压法等将树脂胶液与玻璃纤维或织物附于成型模具上，多数情况下还施加一接触压力。为顺利地将已固化的增强材料从模具上取下，必须在模具工作面涂以脱膜剂，如玻璃纸、聚酯薄膜、硅油、凡士林等。本实验采用聚酯薄膜作为脱膜剂。含胶的玻璃纤维可经冷固化(室温固化)、中温固化(50~60℃)或高温固化(100~120℃以上)而得成品。

## 三、实验仪器设备及流程

实验原料：不饱和聚酯树脂、玻璃布、引发剂(60：40 的过氧化苯甲酰与邻苯二甲酸二丁酯的糊状物)、丙酮。

仪器设备：恒温水浴、天平、烘箱、铁架台、秒表、温度计(量程 100℃ 及 200℃ 各一)、试管、培养皿、烧杯、毛刷、剪刀、涤纶薄膜、乳胶管、聚乙烯薄膜、压敏胶带、聚四氟乙烯板、电子拉力机、游标卡尺、锯子。

实验流程：树脂胶液的活性的测定 — 树脂胶液的配方及固化条件的确定 — 不饱和聚酯/玻璃纤维增强塑料的手糊成型 — 材料固化 — 弯曲强度测试、树脂胶液含量的测试 — 数据处理，写实验报告

## 四、实验操作步骤

### 1. 树脂胶液的活性的测定

测定树脂的活性(包括诱导时间、放热峰值、活性增长时间和固化时间等),可以判断树脂胶液的配方和相应的工艺条件的适用性。

将加入 2%引发剂(60: 40 的过氧化苯甲酰与邻苯二甲酸二丁酯的糊状物)的树脂(约 20 克)快速搅拌均匀后,转入试管中,将试管置于  $82(\pm 0.5)^{\circ}\text{C}$  的恒温水浴中加热,用温度计(温度剂须先用聚乙烯薄膜及乳胶管隔离处理)测定树脂胶液温度上升的情况,同时用秒表记录时间,每隔 30 秒记录一次时间及温度,并记录下温度达到的最高峰值及时间。实验从试管置入恒温水浴开始至胶液温度上升达最高值并从最高值下降  $5^{\circ}\text{C}$  时为止。

### 2. 不饱和聚酯/玻璃纤维增强塑料的制备

本实验用手糊成型法制备不饱和聚酯/玻璃纤维增强塑料板材。制备过程如下:

A. 首先按下面配方配制胶液,在培养皿中称量 40~50 克的树脂及 1%的引发剂(60: 40 的过氧化苯甲酰与邻苯二甲酸二丁酯的糊状物),将二者混合均匀备用;

B. 裁减尺寸  $100\times 100\text{mm}$  的玻璃纤维布 15 块,并称量其总重量( $W_1$ );

C. 在聚四氟乙烯模具表面铺上聚酯薄膜,在其表面先涂刷上胶液,再将玻璃布平铺于涂有胶液的模板上,然后再将胶液均匀涂于其上,再铺上一层玻璃布并涂上胶液,注意玻璃布与树脂间须浸润,层间不得有气泡存在,如此重复逐层将 15 块玻璃布铺完。在最后一层玻璃布的表面均匀涂刷胶液后,再铺上一层聚酯薄膜,用试管轻轻滚压,挤出多余的树脂。

D. 在  $85\sim 90^{\circ}\text{C}$  下的烘箱中固化,固化时间在 4~5 小时左右。

### 3. 性能测试

A. 待增强塑料固化完全后,除去表面的聚酯薄膜,锯成  $100\times 100\text{mm}$  的增强塑料板材(去除边缘挤出的树脂),称量增强塑料板材的重量为  $W_2$ 。

B. 测弯曲强度:将上述  $100\times 100\text{mm}$  的增强塑料板材锯成 15mm 宽的试样 5~6 根,用卡尺测量试样的宽度和厚度,各测三个点,取平均值。在电子拉力机上测试样品的弯曲强度,两支点间的跨距为 50mm。

## 五、数据处理

### 1. 树脂胶液的活性

将实验所测的温度和时间数据整理,并以温度和反应时间为坐标绘图,即得如图 1 所示的不饱和聚酯树脂活性-放热曲线,从图上可以得到下列说明树脂胶液的活性的数据:

A. 诱导时间：试管置于水浴后，热的作用使引发剂分解，但由于阻聚剂和氧气的作用，初期并没有显著的聚合发生，反应体系温度随反应时间缓慢上升。胶液温度从 66℃ 升至 88℃ 所需的时间即为诱导时间。

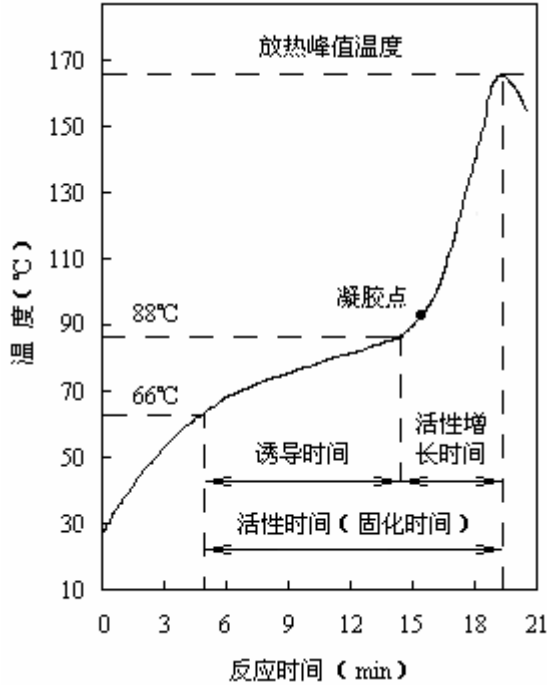


图 1 不饱和聚酯树脂的典型活性-放热曲线

B. 放热峰值温度：随聚合反应的进一步发展，反应体系放出的热量愈来愈多，除一部分温度由水浴所吸收外，积累的热量甚至会高于水浴温度若干度。反应体系的最高温度，称为放热峰值温度。

C. 活性增长时间和凝胶点：树脂胶液过 88℃ 后，放热加速，温度上升很快，曲线有最大的斜率。由 88℃ 至放热峰值所需的时间称为活性增长时间。其曲线斜率急速增大的起点为凝胶点，凝胶点以后胶液转变为弹性固体，凝胶点以温度表示。

D. 活性时间：从温度 66℃ 升至放热峰值所需之时间。

## 2. 树脂含量

增强塑料的力学性能与树脂含量有关，最佳值约 50% 左右。由涂胶前玻璃布的重量  $W_1$ ，固化成型后增强塑料的重量(去除边缘挤出的树脂后)  $W_2$ ，按下式近似计算树脂含量：

$$\text{树脂含量}(\%) = [(W_2 - W_1) / W_2] \times 100\%$$

## 3. 弯曲强度

按下式计算每根试条的弯曲强度：

$$F_w = (3 \times 10^{-6} P_B L) / (2bh^2)$$

式中： $F_w$  为弯曲强度(MPa)， $P_B$  为破坏载荷(N)， $L$  为夹具的跨距(50mm)， $b$  为试样的宽度(mm)， $h$  为试样的厚度(mm)，最后计算弯曲强度的平均值。

## 六、分析讨论题

1. 在不饱和聚酯/玻璃纤维增强塑料的制备实验中，聚酯薄膜的作用是什么？

2. 测定树脂胶液活性实验的目的是什么？

( 执笔人：黄健)