

知识补充——新型不饱和聚酯树脂的性能及应用

不饱和聚酯树脂国外近年研究进展快速、新品层出不穷，比如：低收缩性树脂、耐腐蚀树脂、强韧性树脂、低吸水型不饱和聚酯树脂、透明性不饱和聚酯树脂、低游离苯乙烯残量的不饱和聚酯树脂、PET 型不饱和聚酯树脂、低挥发性树脂、胶衣树脂、发泡不饱和聚酯树脂、玻璃钢船艇专用树脂、耐热性 UPR 树脂和光固化 UPR 树脂。

下面对低收缩性树脂、耐腐蚀性树脂、低吸水型不饱和聚酯树脂、低挥发性树脂、含水不饱和聚酯树脂（WCUP）等五种不饱和聚酯树脂的性能及应用进行介绍。

（一） 低收缩性树脂

所谓低收缩性树脂，采用热塑性树脂来降低和缓和 UPR 的固化收缩，已在 SMC 制造中得到广泛应用。常用的低收缩剂有聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和苯二甲酸二烯丙酯聚合物等。目前国外除采用聚苯乙烯及其共聚物外，还开发了聚己酸内酯（LPS-60）、改性聚氨酯和醋酸纤维素丁酯等。日本油脂(株)化成品研究所研究了 UP 树脂的新型低收缩添加剂（LPAS），这种新型含有弹性链段和可以与 UP 树脂相容的链段，用于 UP 树脂 SMC/BMC 的成型工艺中，使得制品表面光泽、收缩率低，且着色性能好。美国俄亥俄州立大学从膨胀学、形态学和结构学，研究了含有改性的热塑性 LPAS 添加剂可低温固

UP/ST/LPAS 体系，并在低温固化体系中引入 Co-促进剂 DVB，和第二单体三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPT-MA)，使得树脂在固化过程中的收缩得到更好的控制。加拿大以热塑 PVAC 为低收缩剂 LPAS 加入到 UP 树脂中，同样很好地解决了收缩问题。日本昭和 high 聚物公司通过添加低收缩剂固体，可使不饱和聚酯组成物的粘接强度 2.45MPa，线性收缩系数降至 0.32%。日本孟山都工业化学公司使用聚醋酸乙烯 (DenkaASRM4) 作为低收缩添加剂，研制出收缩率仅为 0.096%的模塑料。

(二) 耐腐蚀性树脂

耐腐蚀性树脂有双酚 A 型不饱和聚酯、间苯二甲酸型树脂和松香改性不饱和聚酯等。据悉，日本宇部公司开发的 8250 乙烯酯树脂，不但耐腐蚀性好，而且贮存期可达到 14 个月。日本利用间苯型、双酚 A 型或乙烯基酯型不饱和聚酯树脂分别制成耐 25%NaCl 水溶液的玻璃纤维复合材料。强韧性树脂日益受到重视，目前国外主要采用加入饱和树脂的方法来提高韧性。如添加饱和聚酯、丁苯橡胶和端羧基丁腈橡胶等。美国阿莫科化学公司采用末端含羟基的不饱和聚酯与二异氰酸酯反应制成的树脂，其韧性可提高 2~3 倍，商品牌号为 Xycon。日本昭和高分子公司开发的 SD 树脂韧性好，可广泛用于制造人造大理石。巴西将柔性聚硅氧烷链段(APTS)通过接枝共聚，对含甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的不饱和聚酯树脂进行改性，得到冲击强度高的树脂和玻璃纤维增强树脂。波兰大学发现随 TDI 含量增加，TDI 改性

的不饱和聚酯树脂的黏度提高，当 TDI 质量分数达到 3% 时，树脂具有良好的触变性。树脂中加入 4, 4'-二马来酰亚胺基二苯甲烷(BM)进行改性时，改性后的树脂的压缩强度提高到 159MPa，玻璃化温度为 184°C、分解温度提高到 280°C，同时固化速度也相应加快。

(三) 低吸水性不饱和聚酯树脂

关于低吸水性不饱和聚酯树脂，德国制成 IR 辐射固化的不饱和聚酯树脂，其在 IR 辐射固化时复合材料的固化停留时间短，产品吸水率降低。

透明性不饱和聚酯树脂，则由日本花王公司研制出拉伸强度为 44.1MPa，透射率为 48%，且具有良好的耐热性的双酚 A 型透明性不饱和聚酯树脂人造大理石。而低游离苯乙烯残量的不饱和聚酯树脂，已由日本 NOF 联合公司研制出具有良好防黄变型不饱和聚酯树脂，其可用作 FRP、SMC、BMC 树脂，130°C 固化后残留苯乙烯质量分数仅 0.03%。PET 型不饱和聚酯树脂成果较多，美国和埃及用 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)的废料醇解物合成了不饱和聚酯树脂，通过调节反应可以得到固化温度为 74~90°C，固化时间仅为几分钟至 20 多分钟之间可以任意选择的不饱和聚酯树脂。韩国合成了一系列由各种醇解物得到的不饱和聚酯树脂，而且通过各种醇组成物来控制 PET 的醇解程度，控制 PET 型不饱和聚酯树脂的凝胶时间和脆性，成功地用于 SMC 和 BMC。发泡不饱和聚酯树脂也跃入眼帘，不饱和聚酯树脂作为基体

的泡沫塑料，韧性、强度比发泡 PS 好，加工比泡沫 PVC 容易，添加阻燃剂等也可使其阻燃和耐老化，成本比泡沫聚氨酯塑料低。发泡不饱和聚酯树脂的发泡主要采用化学发泡剂。使用物理发泡剂的文献不多。物理发泡剂主要是氟利昂但污染环境。化学发泡剂主要有：异氰酸酯类、偶氮类、磺酰肼类、碳酸酯酞类。

(四) 低挥发性树脂

低挥发性树脂与胶衣树脂品种较多。低挥发性树脂是目前国外正在开发的课题，一般要求是车间周围空气中苯乙烯含量必须低于 50ug/g。其方法是：加入表膜形成剂来降低苯乙烯挥发；采用加入高沸点交联剂来代替苯乙烯；采用以环戊二烯及其衍生物与 uPR 相结合，使低分子质量化，从而达到降低使用苯乙烯的目的。国外 BYKChemie 公司开发一种新型助剂 LPX-5500，可使苯乙烯挥发量减少 70~90%。胶衣树脂是制作玻璃钢制品胶衣层的专用树脂。苯乙烯仍是当前 UP 树脂选用的最合适的单体。但是苯乙烯在室温下的蒸汽压较高，容易挥发，尤其是在采用手糊或喷射成型工艺制作玻璃钢制品的胶衣层，和背衬增强层的过程中更易挥发。当其蒸气浓度超过一定数量(> 50ug/g)时会刺激人的眼鼻黏膜引起头昏、恶心等症状。因此研制开发低苯乙烯散发性胶衣树脂，显得非常必要并且具有十分重要的现实意义。Sartomer 技术公司研制了低 VOC 的含马来酸酐单体的 UPR 组成物，并应用于凝胶涂料、粘合剂、层压树脂或模塑树脂。美

国及德国研制了无(苯乙烯)单体的不饱和聚酯树脂及其组成物，其可分别用于开口浇铸，凝胶涂料和电子工业之中。

(五) 含水不饱和聚酯树脂 WCUP

含水不饱和聚酯树脂 WCUP 正在兴起。含水不饱和聚酯树脂 WCUP 是上世纪 50 年代问世的以水做填料的新型树脂。该种树脂除了具有显著的低成本特点外，还有诸多优异的性能，如固化时放热量小、体积收缩小、阻燃和易加工成型等。其可用于人造木材、装饰材料、泡沫制品、多孔材料、建筑材料、聚酯混凝土、浸润剂和涂料等。1967 年 Horie 等人第 1 次报道用氢氧化钠等碱性物质，制备稳定的含水不饱和聚酯树脂乳液，该方法被称之为聚酯成盐法。近年来用动态学法研究多相/多组分聚合物体系在国际上引起极大的关注，Nguven-Thue 等研究了动态流变行为与形态结构的相互关系，其后这类研究已成为多项聚合体体系流变学研究的热点。Kicko-walczak, Ewa 综述了满足欧盟要求的不饱和聚酯树脂的最新进展。

与国际业界相比，我国不饱和聚酯树脂业在近 10 多年来虽然发展较快，但与国外相比差距仍然较大，生产规模小、产品质量低，品种型号只有 500 个左右，原材料短缺，一些新原料质量达不到要求，新品种技术开发投入不够，科研院所与生产应用单位协作有待进一步加强。