

## 实验 18 不饱和聚酯树脂的合成及其玻纤增强塑料的制备

### 一、实验目的

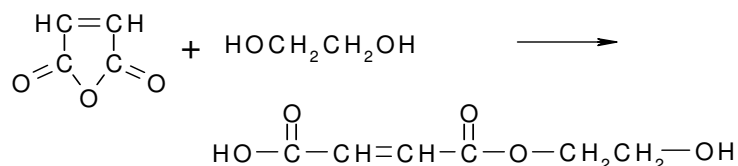
- 1、掌握不饱和聚酯树脂的聚合机理和制备方法
- 2、掌握玻璃纤维增强塑料（玻璃钢）的制备方法

### 二、基本原理

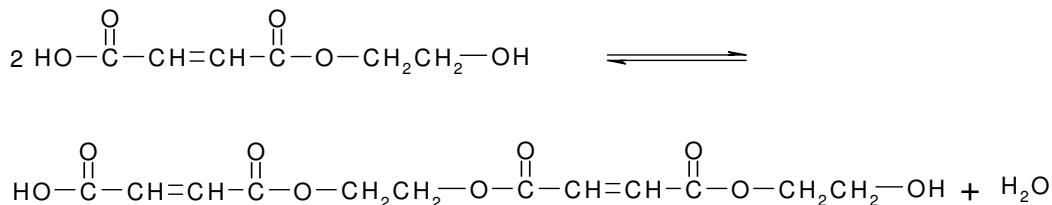
由二元羧酸和二元醇经过缩聚反应而生成的聚合物称为聚酯。当聚酯分子结构中含有非芳香族的不饱和键时，又被称为不饱和聚酯。通常情况下缩聚反应结束后，趁热加入一定量的活性单体配制成一定粘度的液体树脂，称为不饱和聚酯树脂。纤维增强塑料中，热固性树脂的应用品种很多，其中不饱和聚酯树脂的用量最大。

不饱和聚酯是由不饱和二元酸或其酸酐与多元醇经缩聚反应制得的聚合物。二元酸或酸酐主要有：顺丁烯二酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酸酐。醇主要包括：乙二醇、1,2-丙二醇、丙三醇等。最常用的不饱和聚酯是由顺丁烯二酸酐和 1,2-丙二醇合成的，其反应机理如下：

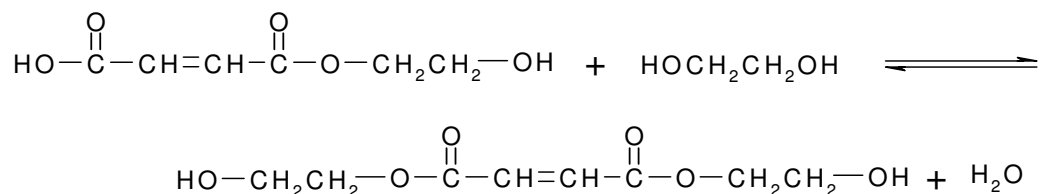
酸酐开环并与羟基加成



形成的羟基酸可进一步进行缩聚反应，如羟基酸分子间进行缩聚



或者羟基酸与二元醇进行缩聚反应



在实际生产中，为了改进不饱和聚酯最终产品的性能，常常加入一部分饱和二元酸（或其酸酐），如邻苯二甲酸酐，一起共聚。

### 三、主要仪器和试剂

#### 1、主要试剂

名称	试剂	规格
单体	顺丁烯二酸酐	AR
	邻苯二甲酸酐	AR

	1,2-丙二醇	AR
	苯乙烯	AR
引发剂	过氧化苯甲酰	AR
其它	对苯二酚	AR
二甲苯胺	AR	
邻苯二甲酸二辛酯	AR	
氢氧化钾—乙醇溶液	自制	

玻璃纤维方格布

聚丙烯薄膜

注：顺丁烯二酸酐有毒，不要接触皮肤。顺丁烯二酸酐及邻苯二甲酸酐易吸水，称量时要快，以保证配比准确。

## 2、 主要仪器

250ml 磨口四颈瓶一只、300mm 球形冷凝器一只、300mm 直形冷凝器一只、100ml 油水分离器一只、蒸馏头一只、150℃，200℃ 温度计各一只，250ml 广口试剂瓶一只、250ml 锥形瓶二只、加热、控温、搅拌装置（一套）、平板玻璃、烧杯、刮刀、CO<sub>2</sub> 钢瓶。

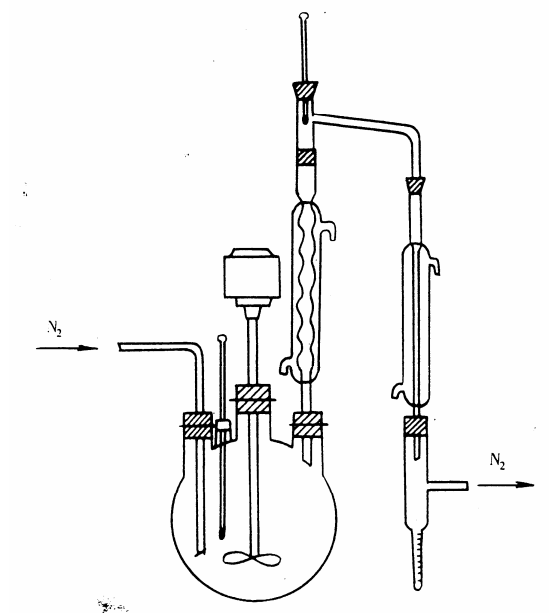


图 2-14 不饱和聚酯合成装置

## 四、 实验步骤

不饱和聚酯树脂的合成

1、将干净的玻璃仪器按实验装置图安装好，并检查反应瓶磨口的气密性。

2、在 250ml 四颈瓶中依次加入顺丁烯二酸酐 9.8g，邻苯二甲酸酐 14.8g，丙二醇 9.2g。

加

热升温，并通入氮气保护。同时在蒸馏头出口处接上直形冷凝管，并通水冷却。用 25ml 已干燥称重的烧杯接受馏出的水分。

3、30min 内升温至 80℃，充分搅拌，1.5h 后升温至 160℃，保持此温度 30min 后，取样测酸值。逐渐升温至 190—200℃，并维持此温度。控制蒸馏头温度在 102℃ 以下。每隔 1h 测一次酸值。酸值小于 80 (mgKOH/g) 后，每 0.5h 测一次酸值，直到酸值达到 40±2 (mgKOH/g)。

4、停止加热，冷却物料至 170~180℃ 时加入对苯二酚和石蜡，充分搅拌，直至溶解。待物料降温至 100℃ 时，将称量好的苯乙烯迅速倒入反应瓶内，要求加完苯乙烯后的物料温度不超过 70℃，充分搅拌，使树脂冷却到 40℃ 以下，再取样测一次酸值。

5、称量馏出水,与理论出水量比较,估计反应程度。

玻璃纤维增强塑料的制备

1、在烧杯中，将不饱和聚酯树脂 100 份，过氧化苯酰—邻苯二甲酸二辛酯糊 4 份，二甲苯胺 0.01 份，混合并搅拌均匀，备用。

2、裁剪 100mm×100mm 的玻璃布十块，备用。

3、在光洁的玻璃板上，铺上一层玻璃纸，再铺上一层玻璃布，用刮刀刷上一层树脂，使之渗透，小心驱逐气泡，再铺上一层玻璃布，反复此操作，直到所需厚度，最后再铺上一层玻璃纸，驱逐气泡，并压上适当的重物。

4、放置过夜，再于 100—150℃ 烘 2h，产品俗称玻璃钢（FRP）。

酸值测定方法

精确称取 1g 左右树脂，置于 250ml 锥形瓶，加入 25ml 丙酮，溶解后加入 3 滴酚酞指示剂，用浓度为 0.1mol/L 的氢氧化钾—乙醇标准溶液滴定至终点。酸值由下式计算得到：

$$\text{酸值} = \frac{56.1NV}{W} \quad (\text{mgKOH/g})$$

式中，N——氢氧化钾—乙醇标准溶液的浓度（mol/L）

V——消耗的氢氧化钾—乙醇标准溶液的体积（ml）

W——样品的重量（g）

## 五、 结果与讨论

- 1、实验过程中，不断检测酸值的目的是什么？为什么？
- 2、如果将实验中所用的 CO<sub>2</sub> 气体改成 N<sub>2</sub>，可否？有什么异同点？
- 3、实验中强调的几个温度，如 102℃，70℃，40℃，其必要性是什么？
- 4、苯乙烯的作用是什么？如果不用苯乙烯，玻璃钢的性能会有什么变化？

## 六、背景知识

不饱和聚酯由二元不饱和酸、二元饱和酸的混合物与接近等摩尔的二元醇或环氧化合物，经缩聚反应合成的线形低分子聚合物。由于不饱和聚酯分子中含有不饱和双键，在自由基引发剂的作用下可以发生自由基聚合，形成体型结构。在工业中，多加入乙烯基单体，形成具有聚合活性的溶液，然后浸渍玻璃纤维，最后固化成玻璃纤维增强塑料制品，俗称玻璃钢。

不饱和聚酯玻璃钢主要用来制造小型船舶、浴缸、容器等。生产大型制件，可采用喷涂的方法；生产小型制品，可以玻璃纤维短绒为填料，直接加热模压成型。