

# 无苯乙烯交联剂制备不饱和聚酯交联条件的优化



林双龙<sup>1</sup>, 庞博旺<sup>1</sup>, 王晓静<sup>1</sup>, 赵翔<sup>2</sup>, 胡江浦<sup>1</sup>, 次立杰<sup>1</sup>, 张志辉<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>石家庄学院化工学院, 石家庄市绿色装饰板材技术创新中心, 环境催化及清洁技术研究创新中心, 河北石家庄 050035

<sup>2</sup>津东电缆有限公司, 河北邢台 054000

**摘要:** 本文开展了以邻苯二甲酸二烯丙酯为交联剂制备无苯乙烯不饱和聚酯的研究, 并对这种交联剂进行交联固化反应制备不饱和聚酯的交联反应条件进行了研究。本文研究了过氧化苯甲酰 (BPO) 和过氧化苯甲酸叔丁酯 (TBPB) 两种引发体系下引发剂的用量、固化的温度和固化的时间等因素对不饱和聚酯性能的影响。通过研究发现, 两种引发体系下, 适当增加引发剂的用量、提升固化温度和延长固化时间的, 都有利于提升不饱和聚酯的拉伸强度、弯曲强度与热变形温度, 但不饱和聚酯的韧性也因此变差, 抗冲击性能下降。当引发剂用量、固化温度及固化时间超过一定数值后这些性能的变化趋势变缓。BPO 引发体系比 TBPB 引发体系所需的引发温度略低。

**关键词:** 不饱和聚酯; 无苯乙烯; 引发剂; 固化温度; 固化时间

DOI: [10.57237/j.mater.2025.01.002](https://doi.org/10.57237/j.mater.2025.01.002)

## Optimization of Crosslinking Conditions for Unsaturated Polyester Preparation Using Styrene Free Crosslinking Agent

Lin Shuanglong<sup>1</sup>, Pang Bowang<sup>1</sup>, Wang Xiaojing<sup>1</sup>, Zhao Xiang<sup>2</sup>, Hu Jiangpu<sup>1</sup>, Ci Lijie<sup>1</sup>, Zhang Zhihui<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang Green Decorative Board Technology Innovation Center, Environmental Catalysis and Clean Technology Research and Innovation Center, Shijiazhuang 050035, China

<sup>2</sup>Jindong Cable Limited Liability Company, Xingtai 054000, China

**Abstract:** The study on the preparation of a styrene-free unsaturated polyester using diallyl phthalate as a cross-linking agent, and the cross-linking reaction conditions for the preparation of unsaturated polyester through cross-linking and curing reaction of this cross-linking agent were studied. In this paper, the effects of the amount of initiator, curing temperature and curing time on the properties of unsaturated polyesters under two initiator systems, benzoyl peroxide (BPO) and tert-butyl peroxybenzoate (TBPB), were studied. Through research, it is found that under the two initiator systems, appropriately increasing the amount of initiator, increasing the curing temperature and prolonging the curing time are all beneficial to improve the tensile strength, flexural strength and thermal deformation temperature of unsaturated polyester,

基金项目: 2024 年大学生创新创业训练计划项目 (S202410102073).

\*通信作者: 张志辉, zhangzhihui678@163.com

收稿日期: 2025-01-04; 接受日期: 2025-04-09; 在线出版日期: 2025-05-30

<http://www.materialsrd.com>

but unsaturated polyester The toughness of the ester is also deteriorated and the impact resistance is reduced. When the amount of initiator, curing temperature and curing time exceed a certain value, the change trend of these properties becomes slower. The initiation temperature required for the BPO initiated system is slightly lower than that of the TBPB initiated system. This study focuses on the preparation of a styrene-free unsaturated polyester using diallyl phthalate (DAP) as a cross-linking agent and systematically investigates the cross-linking reaction conditions. The effects of initiator type (benzoyl peroxide, BPO, and tert-butyl peroxybenzoate, TBPB), initiator content (1%–5%), curing temperature (100–140 °C), and curing time (2–6 h) on the mechanical and thermal properties of the unsaturated polyester were evaluated. Experimental results indicate that increasing initiator content, curing temperature, and curing time within optimal ranges significantly enhances tensile strength, flexural strength, and heat deflection temperature (HDT).

**Keywords:** Unsaturated Polyester; Styrene Free; Initiator; Curing Temperature; Curing Time

## 1 引言

通用的不饱和聚酯树脂 (UPR) 是一种热固性树脂, 具有广泛的应用领域, 它是由线性热塑性不饱和聚酯通过与交联单体经固化反应制得的。线性的热塑性不饱和聚酯是分子主链上含双键与酯键的高分子化合物, 它是通过二元醇和二元酸 (或者酸酐) 反应得到的 [1]。而热塑性不饱和聚酯分子链上所带有的 C=C 双键之间的反应是难以进行的。因此, 需要与一定量的交联单体混合, 并在引发剂的作用下发生固化反应, 才可以形成具有三维网络立体结构的热固性树脂 [2, 3]。

热固性不饱和聚酯的综合性能优良, 具有优异的耐腐蚀性, 介电性能和阻燃性。不饱和聚酯的主要用途是经过玻璃纤维增强制造玻璃钢, 然后应用于各个工程技术领域 [4-6]。

热固性不饱和聚酯的固化过程是指线性不饱和聚酯与交联单体发生交联反应从而形成具有三维网络立体结构的不熔、不溶的固化树脂的一个过程。UPR 的交联反应属于自由基聚合反应 [7]。在微观上, 交联反应过程包括链引发、链增长、链终止和链转移四个阶段。

在宏观上, UPR 的交联固化过程则大致分为凝胶、硬化和熟化三个阶段 [8]。在凝胶阶段时, UPR 的分子链开始进行交联, 树脂从粘流态变为凝胶状态。在硬化阶段时, UPR 已经有了一定程度的交联, 树脂从软凝胶状态慢慢变为具有一定硬度的固体, 固化树脂的表面变得干燥但是不具有粘性 [9, 10]。熟化阶段也称为后固化阶段, 在这一阶段, UPR 的交联网络逐渐完善, 交联程度随之提高熟化过程结束, 所得到的固化树脂的性能通常会达到最佳状态, 表现出稳定的物理和化学性能 [11]。

不饱和聚酯的引发体系通常包括室温引发体系 (<50 °C), 中温引发体系 (50 °C-100 °C) 和高温引发体系 (>100 °C) [12, 13]。

室温引发体系是由引发剂和促进剂共同作用, 而引发 UPR/交联单体树脂体系的交联反应。室温引发体系在室温下就可以有效的控制和调整反应固化速度, 操作比较简便, 实施成本相对较低 [14]。引发剂是在其他外界条件下分解产生自由基而引发树脂交联的一种化合物, 又称为固化剂。促进剂是降低引发剂分解温度, 缩短引发剂分解时间, 调高固化效率的助剂。常用室温引发剂有过氧化环己酮、过氧化甲乙酮。

中温引发体系是指能够在室温以上 (50 °C-100 °C) 产生自由基, 引发 UPR/交联单体体系的交联反应的引发体系。中温引发体系一般可以分为两类, 一类是由分解温度较高的有机过氧化物与某些促进剂组合而成的氧化还原体系, 另一类是分解温度相对较低的有机过氧化物 [15]。

高温引发体系指的是在 100 °C 以上才会分解而产生自由基, 引发 UPR/交联单体体系的交联反应的引发体系。常用的引发剂有过氧化苯甲酰 (BPO)、过氧化苯甲酰叔丁酯 (TBPB) 等。

不饱和聚酯在制备时常常使用苯乙烯作为交联单体, 但是苯乙烯挥发时具有毒性, 长期使用对人体伤害较大。因此亟需开发新的交联单体来代替有毒性的苯乙烯单体。邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP) 与苯乙烯相比, 其沸点更高、挥发性更小、毒性更低, 且分子结构中含有不饱和双键, 可以与线性不饱和聚酯发生交联固化反应。有可能在某些应用领域替代苯乙烯作为交联单体使用, 制备出环保性能更加优异的热固性不饱和聚酯。而在不饱和

聚酯的交联固化过程需要使用引发剂，并且需要在一定的固化条件才可以实现。而 DAP 作为交联单体使用时的引发剂种类、引发剂含量、固化温度和固化时间等因素，都会对最终不饱和聚酯的性能产生影响。因此，本文将研究采用邻苯二甲酸二烯丙酯作为交联剂制备无苯乙烯不饱和聚酯时引发剂种类、含量及固化条件对不饱和聚酯性能的影响。

## 2 实验内容

### 2.1 样品制备

首先将热塑性的不饱和聚酯在 80℃ 烘箱中预热 2h。将预热好不饱和聚酯与交联单体邻苯二甲酸二烯

丙酯 (DAP) 进行混合，之后加入适量的引发剂混合均匀。将混合好的树脂体系倒入准备好的模具中，并放在烘箱中，在一定温度内固化一定时间，就可以得到不饱和聚酯树脂。

#### 2.1.1 不同引发剂含量样品制备

选取 TBPB 和 BPO 作为引发剂，控制它们的含量 (添加量为 1%、2%、3%、4%、5%) 分别和不饱和聚酯及交联单体进行混合制备不饱和聚酯树脂，选取固化温度为 120 摄氏度，固化时间为 4 小时，具体原料配比与固化条件见表 1。

表 1 不同引发剂含量样品

	热塑性不饱和聚酯 (%)	DAP (%)	BPO (%)	TBPB (%)	固化温度 (°C)	固化时间 (h)
样品 1	65	35	1	0	120	4
样品 2	65	35	2	0	120	4
样品 3	65	35	3	0	120	4
样品 4	65	35	4	0	120	4
样品 5	65	35	5	0	120	4
样品 6	65	35	0	1	120	4
样品 7	65	35	0	2	120	4
样品 8	65	35	0	3	120	4
样品 9	65	35	0	4	120	4
样品 10	65	35	0	5	120	4

#### 2.1.2 不同固化温度样品的制备

固定两种引发剂的含量及固化时间，将引发剂和不饱和聚酯以及交联单体进行混合，制备样品，并在不同的固化温度下进行固化。具体原料配比与固化条件见表 2。

表 2 不同固化温度样品

	热塑性不饱和聚酯 (%)	DAP (%)	BPO (%)	TBPB (%)	固化温度 (°C)	固化时间 (h)
样品 1	65	35	3	0	100	4
样品 2	65	35	3	0	110	4
样品 3	65	35	3	0	120	4
样品 4	65	35	3	0	130	4
样品 5	65	35	3	0	140	4
样品 6	65	35	0	3	100	4
样品 7	65	35	0	3	110	4
样品 8	65	35	0	3	120	4
样品 9	65	35	0	3	130	4
样品 10	65	35	0	3	140	4

#### 2.1.3 不同固化时间样品的制备

将引发剂和不饱和聚酯和交联单体进行混合，制备样品，并在不同的固化时间下进行固化。具体原料配比与固化条件见下表。

表 3 不同固化时间样品

	热塑性不饱和聚酯 (%)	DAP (%)	BPO (%)	TBPB (%)	固化温度 (°C)	固化时间 (h)
样品 1	65	35	3	0	120	2
样品 2	65	35	3	0	120	3
样品 3	65	35	3	0	120	4
样品 4	65	35	3	0	120	5
样品 5	65	35	3	0	120	6
样品 6	65	35	0	3	120	2
样品 7	65	35	0	3	120	3
样品 8	65	35	0	3	120	4
样品 9	65	35	0	3	120	5
样品 10	65	35	0	3	120	6

## 2.2 性能测试

### 2.2.1 热变形温度

选取 10 mm×10 mm×4 mm 固化好的不饱和聚酯树脂试样，要求试样表面平整光滑，无切削痕迹、凹痕或毛边等缺陷。使用维卡软化测试仪进行测试。

### 2.2.2 弯曲强度

选择试样，使用万能拉力机进行试验，试验速率为 10 mm/min。

### 2.2.3 冲击强度

选择试样，使用简支梁氏冲击试验机，之后进行冲击强度的测试。

### 2.2.4 拉伸强度

选择合适的试样，使用万能拉力机进行拉伸强度的实验，试验速率为 10 mm/min。

## 3 结果与分析

从图中可以发现随着引发剂含量的增加热变形温度也随之增加。可能是由于随着引发剂含量的增加，引发剂引发不饱和聚酯发生共聚反应的程度增加，交联程度增加，使得热变形温度也在增加。当 BPO 和 TBPB 的含量超过 3% 时对热变形温度的影响趋势变缓。是因为 3% 引发剂已经足以引发大部分交联单体完成交联反应，所以再增加引发剂含量，引发效果变化不明显。当引发剂为 5% 时 BPO 和 TBPB 对应的热变形温度都为 47 °C。

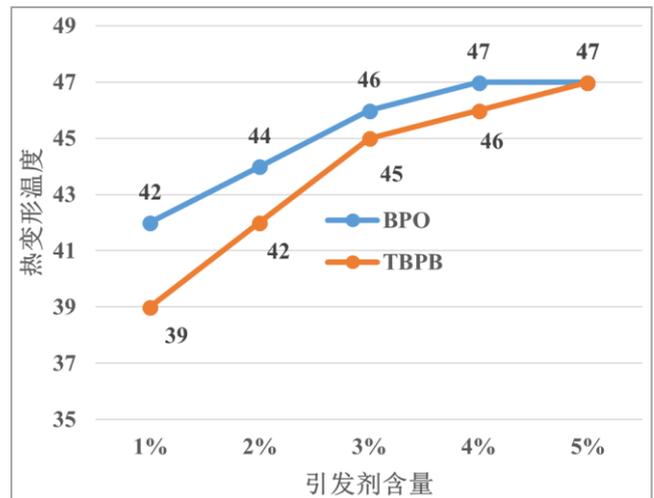


图 1 不同引发剂含量制备不饱和聚酯树脂 (UPR) 的热变形温度

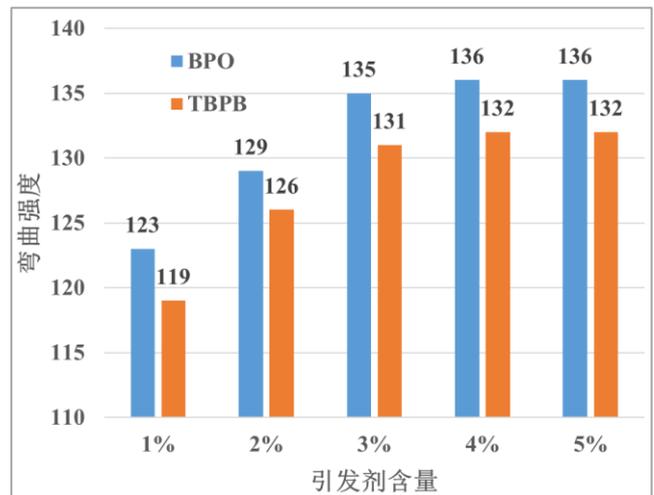


图 2 不同含量引发剂制备不饱和聚酯的弯曲强度

由上图中可以看到，在引发剂含量从 1% 增加到 3% 时，弯曲强度随着引发剂含量的增加，发生明显上升。引发剂含量增加，引发速度加快，交联密度增加，所以

UPR 的弯曲强度增加。但是，当引发剂含量从 3%增加到 5%时，它的弯曲强度变化与热变形温度变化类似。这也是因为自由基已经足够反应，可能不需要过多的引发剂了。从图中还可看出，相同添加量下，以 BPO 为引发剂制备的不饱和聚酯弯曲强度比 TBPB 更高。原因可能是在此反应条件下，BPO 更为适合作为不饱和聚酯交联反应的引发剂。

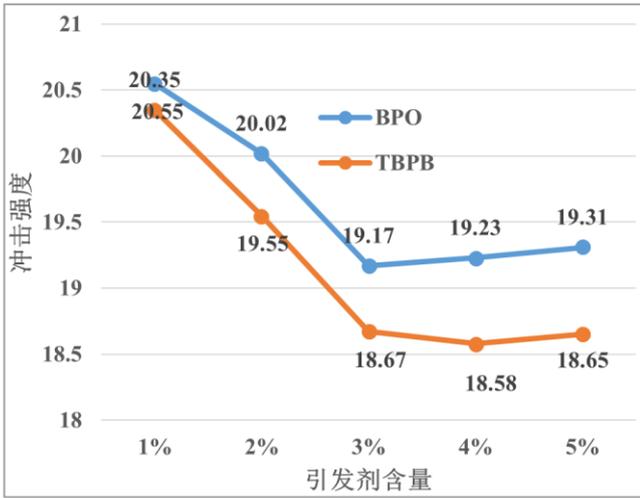


图 3 不同含量引发剂制备不饱和聚酯的冲击强度

如图 3 所示，随着引发剂的含量从 1%增加到 3%，整体呈现一个下降的趋势。这是因为随着引发剂含量增加，交联程度增加，结合弯曲强度可知，材料的刚度上升，韧性下降，所以导致冲击强度下降。而当引发剂含量超过 3%时，冲击强度的下降趋势减缓而且略有上升，原因可能与弯曲强度增加趋势变缓类似。过多的引发剂含量可能导致 DAP 分子发生自聚，起到增韧作用。

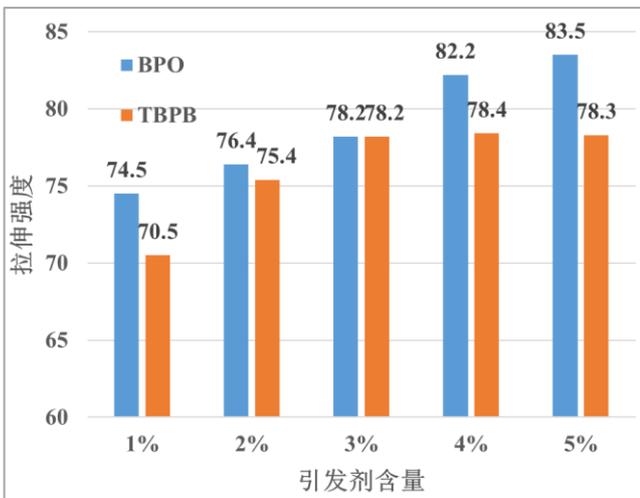


图 4 不同引发剂含量制备 UPR 的拉伸强度

从图 4 中可以看出，随着引发剂含量的增加，不饱和聚酯的拉伸强度整体呈现一个增加的趋势。原因可能与热变形温度随引发剂含量的变化类似。当引发剂含量增加到 3%以后，可以发现，随着引发剂含量的增加，不饱和聚酯的拉伸强度没有明显变化，这也是由于 3%的引发剂已经足够引发大部分双键交联固化反应，所以之后随着引发剂含量的增加 UPR 的拉伸强度变化不明显。从图中还可得知，采用 BPO 作为引发剂比采用 TBPB 作为引发剂制备的不饱和聚酯的拉伸强度始终要高。说明在此情况下，使用 BPO 作为引发剂不饱和聚酯的交联密度更大，更为合适。

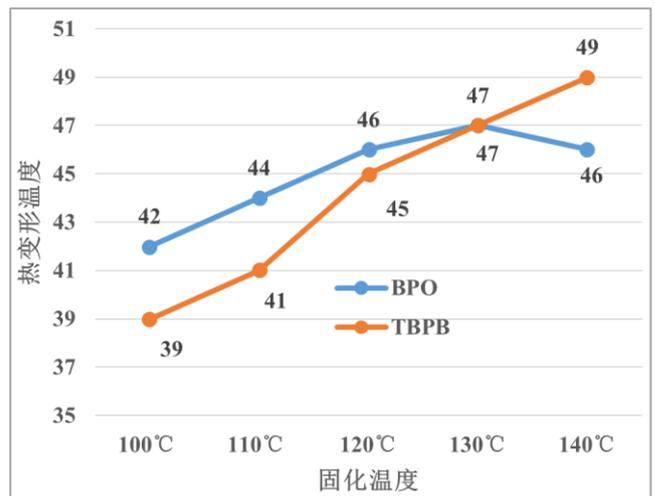


图 5 不同固化温度制备不饱和聚酯的热变形温度

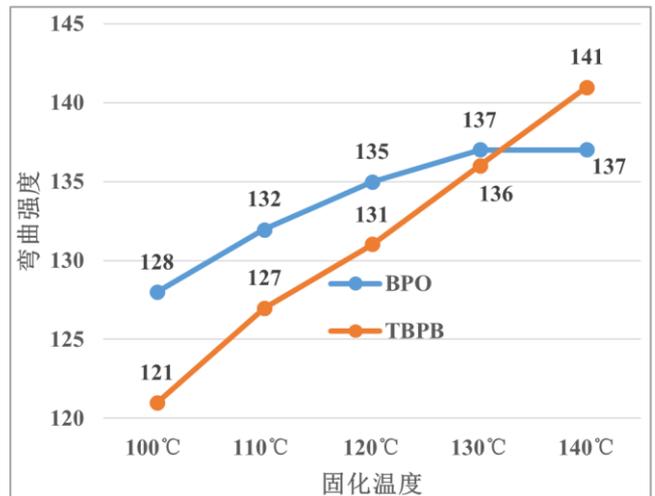


图 6 不同固化温度制备 UPR 的弯曲强度

从图 5 中可以看出随着固化温度的增加，热变形温度也随之增加。原因是随着固化温度的升高，反应速率加快，不饱和聚酯的交联密度增加，因此热变形

温度升高。当固化温度小于 130℃ 时 BPO 作为引发剂制备 UPR 的热变形温度要高于 TBPB。但是当固化温度高于 130℃ 时，反而低于 TBPB。这可能是因为固化温度在 130℃ 以下时，更适合 BPO 引发剂的分解产生自由基，从而引发交联反应。而在 130℃ 以上时，TBPB 引发剂的分解更为完全，而 BPO 有可能因为温度过高反而活性降低，或者分解产生了不利于引发反应的物质。说明 TBPB 引发剂更适合在较高温度下使用。

图 6 显示，随着固化温度的升高，不饱和聚酯的弯曲强度随之增加。当引发剂为 TBPB 时，在 130℃ 以下，不饱和聚酯的弯曲强度低于同等条件下引发剂为 BPO 的；当固化温度为 140℃ 时，不饱和聚酯的弯曲强度就高于同等条件下引发剂为 BPO 的。弯曲强度的结果也说明 BPO 适宜的引发温度要比 TBPB 更低一些，BPO 更适合在 110-130℃ 引发反应，而 TBPB 可能更适合在 130~150℃ 时引发反应。

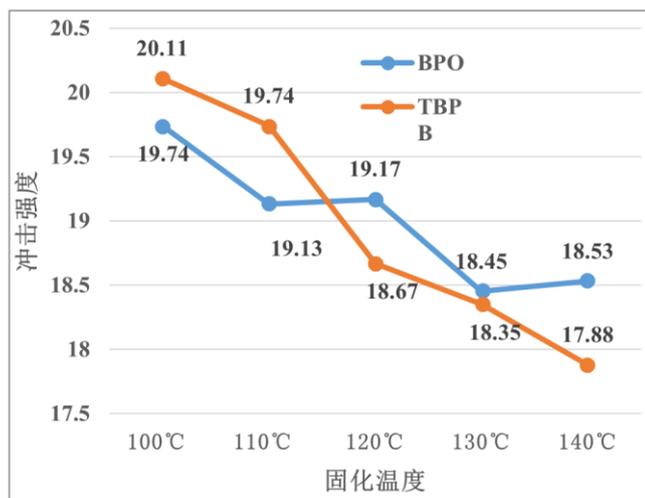


图 7 不同固化温度制备不饱和聚酯的冲击强度

从图 7 可以看到，随着固化温度的增加，不饱和聚酯的冲击强度整体呈现下降的趋势。固化温度在 100℃ 和 110℃ 时，引发剂 BPO 制备的不饱和聚酯的冲击强度要低于 TBPB。而当固化温度在 120℃ 及以上时，BPO 作为引发剂制备的不饱和聚酯的冲击强度要高于 TBPB。原因是在 120℃ 以下时，BPO 作为引发剂制备的不饱和聚酯交联程度相比同等条件下 TBPB 要更高。而在更高温度（130~140℃）时，TBPB 引发制备的不饱和聚酯的交联程度反而超过了以 BPO 作为引发剂。

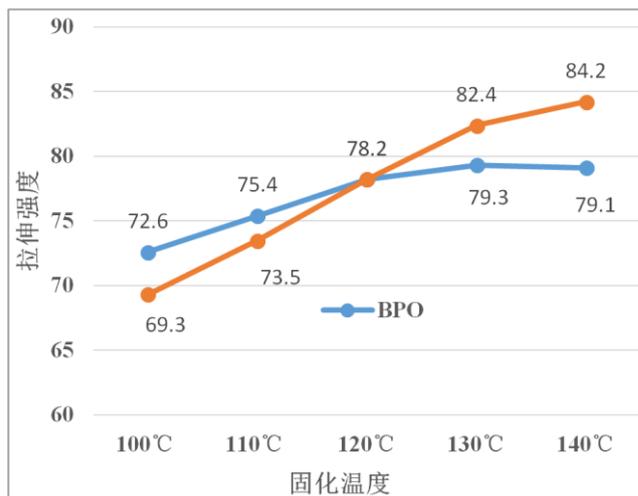


图 8 不同固化温度制备不饱和聚酯的拉伸强度

从图 8 可以看到，随着固化温度的升高，不饱和聚酯的拉伸强度随之升高。主要原因是，固化温度升高，交联反应速率加快，交联程度也升高，因此 UPR 的拉伸强度也随之升高。当固化温度小于 120℃ 时，BPO 作为引发剂得到的不饱和聚酯的拉伸强度比引发剂 TBPB 的高；当固化温度为 120℃ 时，二者相当；当固化温度高于 120℃ 时，TBPB 制备的 UPR 的拉伸强度要比 BPO 高。结合以上结果说明，TBPB 使用时的引发温度比 BPO 的要高一些。

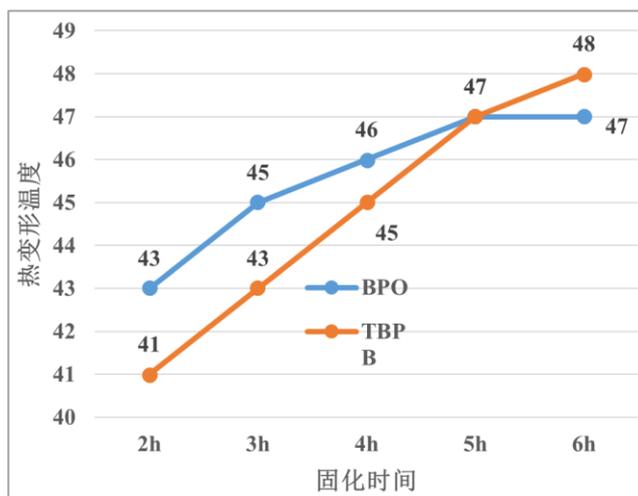


图 9 不同固化时间制备不饱和聚酯热变形温度

图 9 显示，随着固化时间的增加，不饱和聚酯的热变形温度呈现增加的趋势。原因是随着固化时间的增加，固化反应程度增加。当固化时间小于 5 h 时，引发剂 TBPB 制备的不饱和聚酯的热变形温度低于引发剂为 BPO 的；在固化时间为 5 h 时，两者相当；当

固化时间高于 5 h 时，引发剂 TBPB 制备的产物热变形温度高于 BPO。这说明，在此引发剂添加量及固化温度下，较长的固化时间 ( $\geq 5h$ ) 以 TBPB 作为引发剂，固化反应的程度有可能更高。

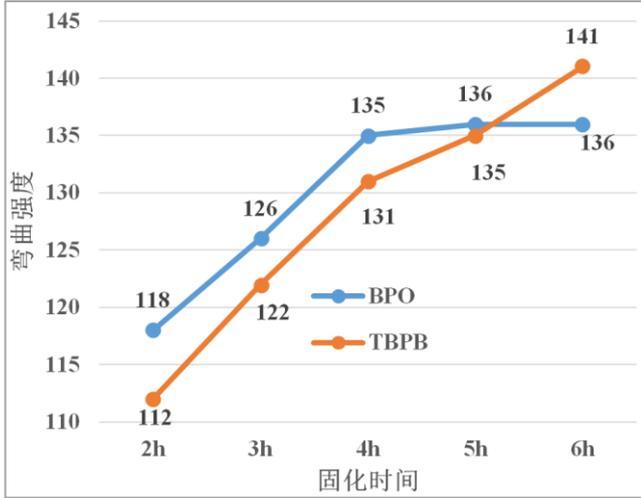


图 10 不同固化时间制备的不饱和聚酯的弯曲强度

从图 10 中可以看出，随着固化时间的增加，UPR 的弯曲强度呈现一个增加的趋势。但当固化时间超过 4h 后，BPO 引发剂制备的不饱和聚酯弯曲强度基本保持不变，而 TBPB 引发剂制备的仍然有明显增加趋势，这可能是由于在此温度范围内 BPO 引发剂可以较快的引发反应，并在较短时间内使反应达到较高程度，而 TBPB 引发反应的速率比 BPO 引发剂的更慢一些，其所需固化反应时间也 longer。但 TBPB 作为引发剂制备的不饱和聚酯在较长时间的固化反应后，弯曲强度要更大一些，说明固化反应的交联程度可能更高。

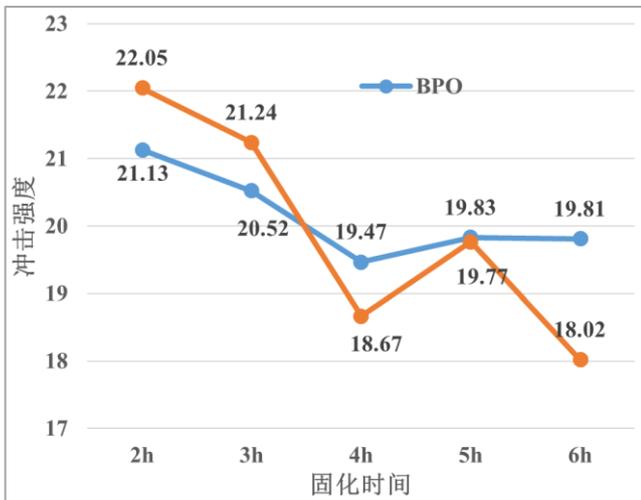


图 11 不同固化时间制备不饱和聚酯的冲击强度

由上图所示，当固化时间增加时，不饱和聚酯的冲击强度整体呈现降低的趋势。当固化时间为 2 h 和 3 h 时，TBPB 制备的 UPR 冲击强度高于 BPO，原因是强度增加，刚性增加，韧性有所降低，所以冲击强度随之下降。当固化时间超过 4 h 时后，固化反应过程趋于稳定，所以冲击强度变化趋势变缓。

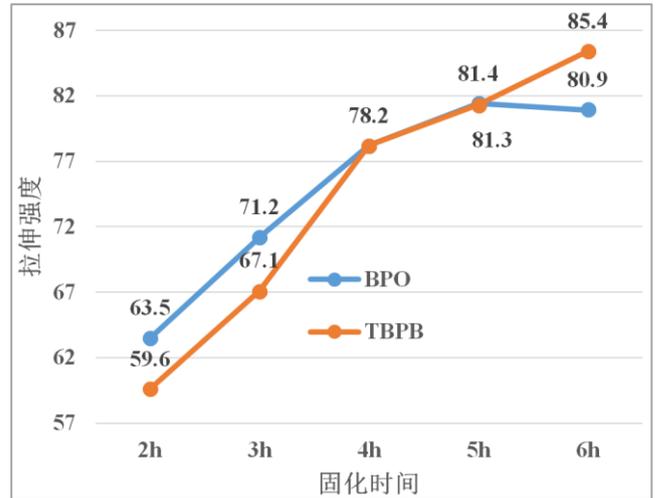


图 12 不同固化时间制备不饱和聚酯的拉伸强度

上图显示，固化时间对不饱和聚酯的拉伸强度有一定影响。随着固化时间的增加，不饱和聚酯的拉伸强度也呈现增加。说明随着固化时间的增加固化程度也在不断增加。当固化时间小于 4 h 时，引发剂为 BPO 时不饱和聚酯的拉伸强度比 TBPB 的更高，但是当固化时间大于 4 h 以后，呈现出相反的情况。根据不饱和聚酯的性能，说明当固化时间小于 4 h 时，BPO 更适合作为不饱和聚酯的引发剂；而当大于 4 h 时，则 TBPB 更适合。

## 4 结论

本文研究了以 DAP 为交联剂制备热固性不饱和树脂时的交联固化条件，首先，研究了引发剂 BPO 与 TBPB 用量对不饱和聚酯性能的影响，研究发现，使用的引发剂含量在 1%~3% 时，不饱和聚酯的热变形温度、拉伸强度和弯曲强度随着引发剂含量的增加而增加，而冲击强度则有所降低。当引发剂用量超过 3% 时，所有相关性能变化趋势减缓。而且在同等引发剂用量、固化温度与时间的条件下 BPO 引发剂对于不饱和聚酯的固化程度更高。其次，研究了固化温度对不饱和聚酯性能的影响。经过研究证明 TBPB 适宜的引

发温度比 BPO 要高一些, 其中 BPO 更适合固化温度低于 120 ℃, 而 TBPB 更加适合在固化温度高于 120 ℃。较高的固化温度有利于提高不饱和聚酯的固化反应程度, 从而使弯曲强度、拉伸强度和热变形温度提高, 当然也会使不饱和聚酯的韧性变差, 抗冲击性能下降。再次, 通过研究固化时间下两种引发剂条件下不饱和聚酯的各项性能发现, 适当延长固化反应时间有利于提高固化反应程度, 从而增强拉伸与弯曲强度, 提升热变形温度, 降低冲击强度。但过长的固化反应时间并不能一直使性能发生改变。而且 BPO 所需的固化时间比 TBPB 要稍微短一些。

## 参考文献

- [1] 丘管先, 李挺, 张小萍, 杜江华. TBPB/BPO 对不饱和聚酯树脂固化行为及 BMC 力学性能的影响 [J]. 塑料工业, 2020, 48(09): 117-120.
- [2] 李建新, 黄港, 高中琦, 等. 超声在线监测不饱和聚酯树脂固化过程及其动力学行为 [J]. 天津工业大学, 2024, 43(05): 51-58.
- [3] 范智杰. 耐高温不饱和聚酯树脂制备及其固化方法探讨 [J]. 化工中间体, 2015, 11(04): 92-93.
- [4] 李志豪. 无苯乙烯的室温固化不饱和聚酯树脂的组成、固化工艺与性能研究 [D]. 华南理工大学, 2020.
- [5] 邹萌, 何兆益, 唐亮, 等. 不饱和聚酯树脂固化磷石膏强度形成机制及微观特性研究 [J]. 应用化工, 2024, 53(09): 2109-2113.
- [6] 张斌. 新型无苯乙烯不饱和聚酯的合成及其涂料 [D]. 华南理工大学, 2015.
- [7] 黄新辉, 陆昶. 低苯乙烯挥发不饱和聚酯树脂的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2023, 51(05): 45-50.
- [8] 胡双林. 高效阻燃不饱和聚酯树脂复合材料的制备与研究 [D]. 重庆交通大学, 2024.
- [9] 刘擎国. 环境友好的不饱和聚酯树脂的组成、固化工艺与性能研究 [D]. 华南理工大学, 2018.
- [10] 刘华, 吕晓平, 茆凌峰, 刘世强, 刘坐镇. 不饱和聚酯树脂低苯乙烯挥发助剂的研究与应用 [J]. 热固性树脂, 2016, 31(06): 37-45.
- [11] 袁学会, 刘方方, 冯倩男. 不饱和聚酯树脂室温固化体系研究进展 [J]. 山东化工, 2014, 43(05): 49-51.
- [12] 田井速, 袁正华, 罗恒, 等. 再生石材用不饱和聚酯树脂固化特性研究 [J]. 科技资讯, 2024, 22(07): 89-92+97.
- [13] 刘方方, 袁学会. 不饱和聚酯树脂 BPO/DMA/MHPT 固化体系的研究 [J]. 粘接, 2016, 37(02): 40-42.
- [14] 谢加强, 陈进, 褚绥红, 等. 耐水不饱和聚酯树脂的改性研究 [J]. 化工新型材料, 2024, 52(10): 126-130+138.
- [15] 钟范. 不饱和聚酯树脂在复合材料中的应用和发展 [J]. 现代盐化工, 2024, 51(06): 4-5+71.