



“十二五”国家重点图书
合成树脂及应用丛书

环氧树脂 及其应用

■ 陈平 刘胜平 王德中 编著



化学工业出版社



“十二五”国家重点图书
合成树脂及应用丛书

环氧树脂 及其应用

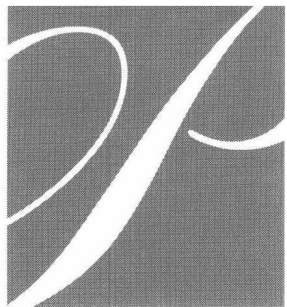
■ 陈平 刘胜平 王德中 编著



化学工业出版社

·北京·

Preface 序



合成树脂作为塑料、合成纤维、涂料、胶黏剂等行业的基础原料，不仅在建筑业、农业、制造业（汽车、铁路、船舶）、包装业有广泛应用，在国防建设、尖端技术、电子信息等领域也有很大需求，已成为继金属、木材、水泥之后的第四大类材料。2010年我国合成树脂产量达4361万吨，产量以每年两位数的速度增长，消费量也逐年提高，我国已成为仅次于美国的世界第二大合成树脂消费国。

近年来，我国合成树脂在产品质量、生产技术和装备、科研发等方面均取得了长足的进步，在某些领域已达到或接近世界先进水平，但整体水平与发达国家相比尚存在明显差距。随着生产技术和加工应用技术的发展，合成树脂生产行业和塑料加工行业的研发人员、管理人员、技术工人都迫切希望提高自己的专业技术水平，掌握先进技术的发展现状及趋势，对高质量的合成树脂及应用方面的丛书有迫切需求。

化学工业出版社急行业之所需，组织编写《合成树脂及应用丛书》（共17个分册），开创性地打破合成树脂生产行业和加工应用行业之间的藩篱，架起了一座横跨合成树脂研究开发、生产制备、加工应用等领域的沟通桥梁。使得合成树脂上游（研发、生产、销售）人员了解下游（加工应用）的需求，下游人员了解生产过程对加工应用的影响，从而达到互相沟通，进一步提高合成树脂及加工应用产业的生产和技术水平。

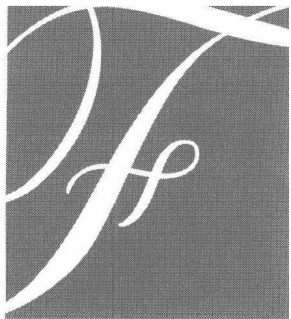
该套丛书反映了我国“十五”、“十一五”期间合成树脂生产及加工应用方面的研发进展，包括“973”、“863”、“自然科学基金”等国家级课题的相关研究成果和各大公司、科研机构攻关项目的相关研究成果，突出了产、研、销、用一体化的理念。丛书涵盖了树脂产品的发展趋势及其合成新工艺、树脂牌号、加工性能、测试表征等技术，内容全面、实用。丛书的出版为提高从业人员的业务水准和提升行业竞争力做出贡献。

该套丛书的策划得到了国内生产树脂的三大集团公司（中国石化、中国石油、中国化工集团），以及管理树脂加工应用的中国塑料加工工业协会的支持。聘请国内 20 多家科研院所、高等院校和生产企业的骨干技术专家、教授组成了强大的编写队伍。各分册的稿件都经丛书编委会和编著者认真的讨论，反复修改和审查，有力地保证了该套图书内容的实用性、先进性，相信丛书的出版一定会赢得行业读者的喜爱，并对行业的结构调整、产业升级与持续发展起到重要的指导作用。

袁晴棠

2011 年 8 月

Foreword 前言



环氧树脂是一类具有良好粘接、耐腐蚀、电气绝缘、高强度等性能的热固性高分子合成材料。它已被广泛地应用于多种金属与非金属的粘接、耐腐蚀涂料、电气绝缘材料、玻璃钢/复合材料等的制造。它在电子、电气、机械制造、化工防腐、航空航天、船舶运输及其他工业领域中起到重要的作用，已成为各工业领域中不可缺少的基础材料。

2002年8月由陈平教授统稿，陈平、王德中、刘胜平三位教授撰写的《环氧树脂及其应用》一书由化学工业出版社出版发行，几年来，《环氧树脂及其应用》受到了全国广大科技工作者的欢迎，短短几年多次重印。获得了2005年度大连市优秀科学著作一等奖。笔者在这里对广大读者的厚爱表示真诚的感谢。

近年来，我国合成树脂科研、生产与应用都取得了长足的进展。为了满足广大科技工作者的需求，化学工业出版社于2009年启动了《合成树脂及应用丛书》的编写工作。本着与时俱进的精神，本书在保留了已有《环氧树脂及其应用》一书成功内容的基础上，对有关内容，特别是21世纪以来近10年关于环氧树脂最新的研究成果及其在工业领域中的应用作了较为详尽的补充与论述。全书包括环氧树脂发展简史、环氧树脂、固化剂、促进剂的合成与制造、基本性能，环氧树脂的表征分析，环氧树脂的固化反应，环氧树脂用辅助材料及改性，环氧树脂的转变与松弛，环氧树脂的加工流变学；以及环氧树脂在胶黏剂、浇注料、涂料、复合材料等方面的应用。本书增加了环氧树脂最新研究进展及相关附录。以便在满足环氧树脂研究与应用的广大科研人员需求以外，还能满足环氧树脂及其辅助材料与设备制造商等销售人员的需求。

全书由陈平教授统稿。第1章至第7章，第13、14章由陈平教授主笔，第8章由刘胜平教授主笔，第9至第12章由王德中教授主笔，第15章和附录由贾彩霞博士和李彬女士编写，李俊燕博士对相关章节进行了补充修改。

在这里首先感谢我的学生张承双博士、熊需海博士、王乾博

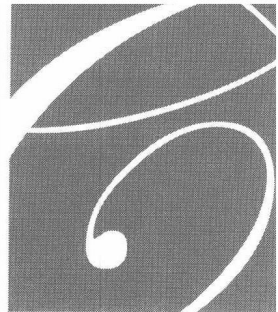
士、张相一博士等的辛勤劳动。特别感谢大连理工大学研究生院专著出版基金的大力支持；感谢所有为传承化工新材料科技文明接力而不计荣誉的国内外文献资料的著作者。

相信本书的出版发行对我国从事高分子材料的科技工作者了解与运用该研究领域的成就将有所裨益。

限于编者水平，书中缺点和不足之处难免，欢迎读者批评指正。

陈平

2011年8月于大连理工大学



| | |
|---------------------------|-----------|
| 第1章 绪论 | 1 |
| 1.1 环氧树脂的发展简史 | 1 |
| 1.2 环氧树脂的定义 | 2 |
| 1.3 环氧树脂的分类 | 2 |
| 1.3.1 按化学结构分类 | 3 |
| 1.3.2 按状态分类 | 4 |
| 1.3.3 按制造方法分类 | 5 |
| 1.4 环氧树脂的产量与应用 | 5 |
| 第2章 环氧树脂的合成与制造 | 7 |
| 2.1 双酚 A 型环氧树脂的合成与制造 | 7 |
| 2.1.1 双酚 A 型环氧树脂的合成反应 | 7 |
| 2.1.2 双酚 A 型环氧树脂的合成方法 | 9 |
| 2.2 脂环族环氧树脂的生成反应与合成方法 | 12 |
| 第3章 环氧树脂的基本性能与表征分析 | 15 |
| 3.1 环氧树脂的基本性能 | 15 |
| 3.1.1 双酚 A 型环氧树脂 | 15 |
| 3.1.2 双酚 F 型环氧树脂 | 16 |
| 3.1.3 双酚 S 型环氧树脂 | 16 |
| 3.1.4 氢化双酚 A 型环氧树脂 | 16 |
| 3.1.5 线型酚醛环氧树脂 | 17 |
| 3.1.6 多官能基缩水甘油醚树脂 | 18 |
| 3.1.7 多官能基缩水甘油胺树脂 | 18 |
| 3.1.8 具有特殊机能的卤化环氧树脂 | 20 |
| 3.2 环氧当量与环氧值 | 21 |
| 3.2.1 化学分析法 | 22 |
| 3.2.2 光谱分析法 | 23 |
| 3.3 羟值与羟基值 | 23 |
| 3.4 氯含量 | 25 |
| 3.4.1 氧弹法 | 25 |

| | | |
|-------|----------------|----|
| 3.4.2 | 古罗蒂法 | 25 |
| 3.4.3 | 水解萃取法 | 25 |
| 3.5 | 双键的定量 | 26 |
| 3.6 | 黏度 | 26 |
| 3.6.1 | 杯式黏度计 | 27 |
| 3.6.2 | 旋转黏度计 | 27 |
| 3.6.3 | 毛细管黏度计 | 27 |
| 3.6.4 | 落球式黏度计 | 28 |
| 3.7 | 软化点 | 28 |
| 3.7.1 | Durran 水银法 | 28 |
| 3.7.2 | 环球法 | 28 |
| 3.8 | 分子量及分子量分布 | 29 |
| 3.8.1 | 平均分子量的定义 | 29 |
| 3.8.2 | 分子量和分子量分布的测定方法 | 30 |

第4章 环氧树脂的固化反应、固化剂和促进剂 31

| | | |
|-------|----------------|----|
| 4.1 | 环氧基的反应性 | 31 |
| 4.1.1 | 环氧基的电子云分布及反应活性 | 31 |
| 4.1.2 | 异质末端及其影响 | 33 |
| 4.2 | 与活泼氢化物的反应 | 34 |
| 4.2.1 | 与醇类的反应 | 35 |
| 4.2.2 | 与酚类的反应 | 36 |
| 4.2.3 | 与羧酸类的反应 | 37 |
| 4.2.4 | 与硫醇的反应 | 37 |
| 4.2.5 | 与酰胺、脲类的反应 | 38 |
| 4.2.6 | 与脲酯和异氰酸酯的反应 | 38 |
| 4.3 | 固化剂的概况 | 39 |
| 4.3.1 | 固化剂的种类 | 39 |
| 4.3.2 | 固化剂的固化温度和耐热性 | 40 |
| 4.3.3 | 固化剂的结构与特性 | 41 |
| 4.3.4 | 各种用途不同的固化剂 | 42 |
| 4.4 | 胺类固化剂 | 42 |
| 4.4.1 | 多元胺类固化剂 | 42 |
| 4.4.2 | 叔胺类固化剂 | 51 |
| 4.4.3 | 叔胺盐类固化剂 | 53 |
| 4.4.4 | 咪唑类固化剂 | 54 |
| 4.4.5 | 硼胺及其盐类固化剂 | 61 |
| 4.4.6 | 硼胺络合物类固化剂 | 62 |
| 4.5 | 酸酐固化剂 | 66 |

| | | |
|-------|-----------------------|----|
| 4.5.1 | 酸酐的固化反应机理 | 66 |
| 4.5.2 | 酸酐固化剂的种类与特点 | 73 |
| 4.5.3 | 酸酐固化剂的共熔混合改性 | 76 |
| 4.6 | 马来酸酐及其几种改性固化剂 | 77 |
| 4.6.1 | 70 酸酐 | 77 |
| 4.6.2 | 桐油酸酐 | 77 |
| 4.6.3 | 647 酸酐 | 77 |
| 4.7 | 其他固化剂 | 77 |
| 4.7.1 | 线型酚醛树脂固化剂 | 77 |
| 4.7.2 | 聚酯树脂固化剂 | 78 |
| 4.7.3 | 液体聚氨酯固化剂 | 78 |
| 4.7.4 | 苯乙烯-马来酸酐共聚树脂固化剂 | 78 |
| 4.7.5 | 聚硫橡胶固化剂 | 79 |
| 4.8 | 环氧树脂固化用促进剂 | 79 |
| 4.8.1 | 亲核型促进剂 | 80 |
| 4.8.2 | 亲电型促进剂 | 80 |
| 4.8.3 | 金属羧酸盐促进剂 | 81 |
| 4.9 | 潜伏型环氧树脂体系固化反应动力学参数的特征 | 81 |
| 4.9.1 | 理论分析 | 81 |
| 4.9.2 | 一般性结论 | 83 |

第5章 环氧树脂用辅助材料及其改性 84

| | | |
|-------|-------------------------|-----|
| 5.1 | 稀释剂 | 84 |
| 5.1.1 | 非活性稀释剂 | 84 |
| 5.1.2 | 活性稀释剂 | 85 |
| 5.2 | 触变剂 | 86 |
| 5.2.1 | 触变性 | 87 |
| 5.2.2 | 触变剂 | 87 |
| 5.2.3 | 在不含固化剂的环氧树脂中作用 | 88 |
| 5.2.4 | 在含有固化剂的环氧树脂中气相二氧化硅的触变作用 | 89 |
| 5.3 | 填料对环氧树脂的改性 | 89 |
| 5.3.1 | 填料的种类及用途 | 90 |
| 5.3.2 | 填料的改性效果 | 91 |
| 5.4 | 偶联剂 | 93 |
| 5.5 | 阻燃剂 | 95 |
| 5.5.1 | 无机阻燃剂 | 96 |
| 5.5.2 | 有机阻燃剂 | 97 |
| 5.6 | 脱模剂 | 101 |
| 5.6.1 | 脱模剂的分类 | 101 |

| | | |
|--------|----------------------------------|-----|
| 5.6.2 | 脱模机理 | 102 |
| 5.6.3 | 有机硅系脱模剂 | 103 |
| 5.6.4 | 有机氟系脱模剂 | 104 |
| 5.6.5 | 内脱模剂 | 104 |
| 5.7 | 增塑剂及其改性 | 105 |
| 5.7.1 | 增塑剂的种类 | 105 |
| 5.7.2 | 增塑效果 | 107 |
| 5.8 | 纤维增强材料 | 107 |
| 5.8.1 | 玻璃纤维 | 107 |
| 5.8.2 | 碳纤维 | 109 |
| 5.8.3 | 超高分子量聚乙烯纤维 | 109 |
| 5.8.4 | 芳纶纤维 | 110 |
| 5.8.5 | 聚对亚苯基二噁唑纤维 | 111 |
| 5.8.6 | 硼纤维 | 112 |
| 5.9 | 环氧树脂的增韧途径及其增韧机理 | 112 |
| 5.9.1 | 环氧树脂的增韧途径 | 112 |
| 5.9.2 | 环氧树脂的增韧机理 | 113 |
| 5.10 | 热固性树脂改性环氧树脂 | 120 |
| 5.10.1 | 氰酸酯改性环氧树脂 | 120 |
| 5.10.2 | 酚醛改性环氧树脂 | 122 |
| 5.10.3 | 双马来酰亚胺改性环氧树脂 | 123 |
| 5.11 | 可溶性聚芳醚对环氧树脂的增韧改性 | 124 |
| 5.11.1 | PEK-C/环氧/氰酸酯树脂体系固化反应动力学的 DSC 研究 | 124 |
| 5.11.2 | PEK-C/环氧/氰酸酯树脂体系固化反应机理的 FT-IR 研究 | 126 |
| 5.11.3 | PEK-C/环氧/氰酸酯树脂体系的相态结构 | 128 |
| 5.11.4 | PEK-C/环氧/氰酸酯树脂体系的性能 | 130 |

第6章 环氧树脂固化物的转变与松弛 134

| | | |
|-------|--------------------------------------|-----|
| 6.1 | 酸酐/环氧树脂固化物的转变与松弛 | 134 |
| 6.1.1 | 玻璃化转变松弛 | 134 |
| 6.1.2 | 玻璃态中的 β 松弛 | 135 |
| 6.1.3 | α 与 β 松弛之间的中间转变 | 138 |
| 6.1.4 | β 或 β' 松弛对环氧树脂固化物冲击强度的影响 | 138 |
| 6.2 | 胺/环氧树脂固化物的转变与松弛 | 139 |
| 6.2.1 | 玻璃化转变 | 139 |
| 6.2.2 | 玻璃态中的 β 转变 | 140 |
| 6.2.3 | α 与 β 松弛之间的转变 | 141 |
| 6.2.4 | β 和 β' 松弛与固化物力学性能的关系 | 142 |
| 6.2.5 | 玻璃态中的 γ 松弛 | 142 |

| | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|
| 6.3 | 羧酸/环氧树脂固化物的转变与松弛 | 142 |
| 6.3.1 | 网络的结构特征 | 143 |
| 6.3.2 | 具有不同网络结构的环氧树脂固化物的松弛机理及其动态力学性能 | 143 |
| 6.3.3 | 交联密度与 T_g 的关系 | 145 |
| 6.3.4 | 网络结构与机械强度的关系 | 146 |
| 6.3.5 | 力学性能对温度的依赖性 | 147 |
| 第7章 环氧树脂固化物的结构形成-形态-性能间的关系—— | | 149 |
| 7.1 | 环氧树脂凝胶化形态 | 149 |
| 7.1.1 | 微凝胶的形成 | 149 |
| 7.1.2 | 大凝胶体的形成 | 150 |
| 7.1.3 | 交联网络结构的形成 | 151 |
| 7.2 | 环氧树脂固化物结构与性能间的关系 | 151 |
| 7.2.1 | 交联密度 | 152 |
| 7.2.2 | 力学性能与交联密度之间的关系 | 153 |
| 7.2.3 | 力学性能对温度的依赖关系 | 154 |
| 第8章 环氧树脂的加工流变学—— | | 157 |
| 8.1 | 流变学基本概念 | 157 |
| 8.2 | 环氧树脂结构模型-流变性-加工性-性能间的关系 | 159 |
| 8.2.1 | 结构与流变之间的关系 | 160 |
| 8.2.2 | 固化行为的动力学研究 | 162 |
| 8.2.3 | 热固性树脂的流变模型 | 165 |
| 8.3 | 流变学在环氧树脂中的应用 | 166 |
| 8.3.1 | 固化行为与加工工艺性 | 167 |
| 8.3.2 | 玻璃纤维/环氧层压制品加工过程中的流变性质 | 168 |
| 8.4 | 环氧树脂添加体系的流变性质 | 170 |
| 8.4.1 | 影响浓分散体系流变性质的因素 | 170 |
| 8.4.2 | 刚性填料体系的牛顿性 | 171 |
| 8.4.3 | 填料对环氧树脂流变性质的影响 | 174 |
| 第9章 环氧树脂胶黏剂—— | | 176 |
| 9.1 | 土木、建筑用胶黏剂 | 179 |
| 9.1.1 | 港工混凝土潮差及水下部位修补胶 | 180 |
| 9.1.2 | 水利工程用潮湿面及水下修补胶 | 181 |
| 9.1.3 | 混凝土细裂缝灌浆补强胶 | 184 |
| 9.1.4 | 建筑结构胶黏剂 | 188 |
| 9.1.5 | 土木、建筑用胶黏剂的新进展 | 189 |

| | |
|----------------------------|-----|
| 9.2 电子、电气胶黏剂 | 189 |
| 9.2.1 导电胶黏剂 | 189 |
| 9.2.2 导热、导磁胶黏剂 | 193 |
| 9.2.3 环氧树脂云母制品 | 194 |
| 9.3 交通工具用胶黏剂 | 195 |
| 9.3.1 汽车工业用胶黏剂 | 195 |
| 9.3.2 船舶安装及零件修补用胶黏剂 | 198 |
| 9.3.3 飞机制造用胶接点焊胶黏剂 | 199 |
| 9.4 机械工业用胶黏剂 | 201 |
| 9.4.1 精密机械、模具、工夹具修补胶 | 201 |
| 9.4.2 机床维修用胶黏剂 | 202 |
| 9.4.3 光学零件用胶黏剂 | 202 |

第10章 环氧树脂浇注料及反应注射成型 **209**

| | |
|----------------------------------|-----|
| 10.1 电气装备用浇注料 | 209 |
| 10.1.1 环氧树脂浇注绝缘料、浇注工艺及影响因素 | 210 |
| 10.1.2 六氟化硫断路器拉杆和绝缘筒的制造 | 213 |
| 10.1.3 干式变压器浇注料 | 214 |
| 10.1.4 其他电气装备用环氧绝缘浇注料 | 216 |
| 10.2 工装模具用环氧树脂浇注料 | 216 |
| 10.2.1 铸造模具用环氧树脂浇注料 | 217 |
| 10.2.2 金属薄板成型用环氧树脂浇注料 | 217 |
| 10.3 光弹测试材料用环氧树脂浇注料 | 217 |
| 10.3.1 树脂的选择 | 218 |
| 10.3.2 改性树脂 | 218 |
| 10.3.3 固化剂 | 218 |
| 10.3.4 制造光弹性材料必须解决的几个质量问题 | 218 |
| 10.4 环氧树脂的反应注射成型及增强反应注射成型 | 220 |
| 10.4.1 环氧树脂的工艺流程及原理 | 220 |
| 10.4.2 增强反应注射成型 | 221 |
| 10.4.3 互穿网络反应注射成型 | 222 |

第11章 环氧树脂模塑料 **223**

| | |
|--------------------------------|-----|
| 11.1 电气工业用环氧树脂模塑料 | 223 |
| 11.2 电子工业用环氧树脂封装模塑料 | 225 |
| 11.3 提高电子工业用环氧树脂模塑料性能的途径 | 226 |
| 11.3.1 特种环氧树脂 | 226 |
| 11.3.2 特种固化剂 | 231 |
| 11.3.3 特殊的固化促进剂 | 233 |

| | | |
|--------|-------------------|-----|
| 11.3.4 | 改进填充料的性能 | 233 |
| 11.3.5 | 选用增韧剂来改善封装用模塑料的性能 | 234 |
| 11.4 | 集成电路封装用环氧模塑料的发展动向 | 234 |

第12章 环氧树脂涂料 236

| | | |
|--------|--------------------|-----|
| 12.1 | 防腐蚀环氧树脂涂料 | 239 |
| 12.1.1 | 纯环氧树脂涂料 | 239 |
| 12.1.2 | 漆酚环氧重防腐涂料 | 241 |
| 12.1.3 | 环氧树脂沥青防腐蚀涂料 | 243 |
| 12.1.4 | 无溶剂环氧树脂防腐蚀涂料 | 243 |
| 12.1.5 | 环氧树脂类防腐蚀涂料的发展方向 | 244 |
| 12.2 | 电气绝缘环氧树脂涂料 | 244 |
| 12.2.1 | 漆包线绝缘漆 | 245 |
| 12.2.2 | 浸渍绝缘漆 | 246 |
| 12.2.3 | 粉云母带黏合绝缘漆 | 249 |
| 12.2.4 | 覆盖绝缘漆 | 251 |
| 12.2.5 | 硅钢片绝缘漆 | 252 |
| 12.3 | 汽车车身用环氧树脂涂料 | 252 |
| 12.3.1 | 水溶性环氧酯的合成和电沉积涂料的配制 | 252 |
| 12.3.2 | 阳极电沉积涂料 | 253 |
| 12.3.3 | 阴极电沉积涂料 | 254 |
| 12.3.4 | 两种电沉积涂料性能的对比 | 255 |
| 12.4 | 船舶环氧树脂涂料 | 255 |
| 12.4.1 | 环氧树脂富锌底漆 | 256 |
| 12.4.2 | 船底防锈涂料 | 256 |
| 12.4.3 | 船壳漆 | 257 |
| 12.4.4 | 甲板漆 | 258 |
| 12.4.5 | 饮用水舱涂料 | 258 |
| 12.5 | 食品容器用环氧树脂涂料 | 259 |
| 12.5.1 | 环氧树脂/酚醛树脂涂料 | 259 |
| 12.5.2 | 环氧树脂/甲酚甲醛树脂涂料 | 261 |
| 12.5.3 | 环氧树脂/氨基树脂涂料 | 261 |
| 12.5.4 | 环氧树脂/聚酰胺树脂涂料 | 262 |
| 12.5.5 | 易拉罐内外壁涂料 | 262 |
| 12.6 | 土木建筑用环氧树脂涂料 | 263 |
| 12.6.1 | 环氧树脂地坪涂料 | 263 |
| 12.6.2 | 水泥管道内外壁涂料 | 269 |
| 12.7 | 粉末涂料 | 270 |
| 12.7.1 | 环氧树脂粉末涂料的组分 | 271 |

| | | |
|--------|------------------|-----|
| 12.7.2 | 环氧树脂/聚酯树脂粉末涂料 | 274 |
| 12.7.3 | 环氧树脂/酚醛树脂防腐型粉末涂料 | 276 |
| 12.8 | 环氧树脂涂料的新动态 | 277 |

第13章 纤维增强环氧树脂基复合材料 **278**

| | | |
|--------|--------------------|-----|
| 13.1 | 层压成型法 | 279 |
| 13.1.1 | 预浸料的制备 | 280 |
| 13.1.2 | 层压工艺 | 280 |
| 13.1.3 | 玻璃布增强环氧树脂覆铜箔板 | 282 |
| 13.2 | 纤维缠绕成型工艺 | 285 |
| 13.2.1 | 概述 | 286 |
| 13.2.2 | 原材料及芯模 | 288 |
| 13.2.3 | 纤维缠绕规律 | 291 |
| 13.2.4 | 缠绕成型工艺及参数选择 | 297 |
| 13.2.5 | 缠绕机 | 299 |
| 13.3 | 拉挤成型工艺 | 305 |
| 13.3.1 | 拉挤成型工艺特点 | 305 |
| 13.3.2 | 拉挤成型用原材料 | 306 |
| 13.3.3 | 拉挤成型模具 | 307 |
| 13.3.4 | 拉挤成型工艺的发展及其应用 | 309 |
| 13.4 | 反应注射成型工艺 | 310 |
| 13.5 | 环氧树脂基复合材料在风力发电中的应用 | 311 |
| 13.5.1 | 环氧树脂在风机叶片上的应用 | 311 |
| 13.5.2 | 环氧树脂在风机叶片模具中的应用 | 312 |
| 13.5.3 | 环氧树脂在风电其他部位的应用 | 313 |

第14章 环氧树脂泡沫塑料及齿科材料 **314**

| | | |
|--------|--------------|-----|
| 14.1 | 环氧树脂泡沫塑料 | 314 |
| 14.1.1 | 成型方法 | 314 |
| 14.1.2 | 性能 | 317 |
| 14.1.3 | 用途 | 319 |
| 14.2 | 环氧树脂齿科材料 | 319 |
| 14.2.1 | 可见光聚合型齿科修复材料 | 320 |
| 14.2.2 | 复合补牙材料 | 321 |

第15章 环氧树脂及其应用的最新进展 **324**

| | | |
|--------|-----------|-----|
| 15.1 | 新型环氧树脂 | 324 |
| 15.1.1 | 新型耐湿热环氧树脂 | 324 |

| | | |
|--------|-----------------|-----|
| 15.1.2 | 新型阻燃环氧树脂 | 326 |
| 15.1.3 | 液晶环氧树脂 | 330 |
| 15.2 | 环氧树脂固化技术及新型固化剂 | 336 |
| 15.2.1 | 微波固化技术 | 337 |
| 15.2.2 | 光固化技术 | 338 |
| 15.2.3 | 新型固化剂 | 341 |
| 15.3 | 新型环氧树脂固化促进剂 | 346 |
| 15.3.1 | 新型环氧树脂潜伏型促进剂 | 346 |
| 15.3.2 | 环氧树脂固化促进剂的微胶囊化 | 348 |
| 15.3.3 | 其他新型环氧树脂固化促进剂 | 349 |
| 15.4 | 纳米材料改性环氧树脂 | 350 |
| 15.4.1 | 纳米材料在环氧树脂中的作用机理 | 350 |
| 15.4.2 | 纳米材料改性环氧树脂现状 | 351 |
| 15.4.3 | 纳米/环氧树脂复合材料的制备 | 353 |

参考文献 357

附录 358

| | | |
|-----|-----------------|-----|
| 附录一 | 环氧树脂品种牌号表及主要生产商 | 358 |
| 附录二 | 环氧树脂用辅助材料及主要生产商 | 366 |
| 附录三 | 环氧树脂主要加工成型设备制造商 | 371 |

第 1 章 绪论

环氧树脂(通称为 epoxy resins)是一种环氧低聚物(epoxy oligomer), 与固化剂(hardener)反应时便可形成三维网状的热固性塑料。环氧树脂通常是在呈液体状态下使用的, 经常温或加热进行固化, 达到最终的使用目的; 作为一种液态体系的环氧树脂, 具有在固化反应过程中收缩率小, 其固化物的粘接性、耐热性、耐化学药品性以及力学性能和电气性能优良的特点, 是热固性树脂中应用量较大的一个品种。缺点是耐候性和韧性差(除部分特殊品种外), 但可以通过对环氧低聚物和固化剂的选择, 或采用合适的改性方法在一定程度上加以克服和改进。

1.1 环氧树脂的发展简史

在 19 世纪末和 20 世纪初有两个重大的发现, 揭示了环氧树脂的合成发明的序幕。早在 1891 年, 德国化学家 Lindmann 采用对苯二酚与环氧氯丙烷反应, 可以得到树脂状的产物。1909 年俄国化学家 Prileschajew 发现采用过氧化苯甲酰可使烯烃氧化生成环氧化合物。时至今日, 这两个反应依然是环氧树脂的主要合成路线, 但是它的使用价值没有被揭示。

环氧树脂的真正研究是从 20 世纪 30 年代开始的, 1934 年德国的 Schlack 首先用胺化合物使含有大于一个环氧基的化合物聚合制得高分子聚合物, 并由 I. G. 染料公司作为德国的专利发表。因第二次世界大战而未能在美国取得专利权。随后, 瑞士的 Pierre Castan 和美国的 S. O. Greelee 所发表的多项专利都揭示了双酚 A 和环氧氯丙烷经缩聚反应能制得液体环氧树脂, 用有机多元胺和二元酸均可使其固化, 并且具有优良的粘接性。这些研究成果促使了美国 De Voe-Raynolds 公司在 1947 年进行了第一次具有工业生产价值的环氧树脂制造, 并且指出在一些特殊领域它是一种性能优于酚醛和聚酯的新型树脂。不久, 瑞士的 Ciba 公司、美国的 Shell 以及 Dow Chemical 公司都开始了环氧树脂的工业化生产及应用开发工作。当时环氧树脂在金属材料的粘接和防腐涂料等应用方面已有了突破, 于是环氧树脂作为一个行业蓬勃地发展起来了。

环氧树脂大规模生产和应用还是从 1948 年以后相继开始的。1955 年, 四种基本环氧树脂在美国获得了生产许可证。Dow Chemical 公司建

立了环氧树脂生产线。由于它具有一系列优良的性能，所以在工业上发展很快，不仅产量迅速增加，而且新品种不断涌现。1956年美国联碳公司开发成功脂环族环氧树脂，1959年Dow Chemical公司开发成功热塑性酚醛型环氧树脂；1960年前后，还相继出现了卤代环氧树脂和聚烯烃环氧树脂，以后又相继出现了多官能酚缩水甘油醚以及其他许多新型结构的环氧树脂，如含五元环的海因环氧、酚酞环氧和含有聚芳杂环结构的环氧树脂。

我国环氧树脂研究工作开始于1956年，在沈阳和上海两地首先获得成功，1958年上海开始工业化生产，以后不仅产量迅速增加，而且新品种不断涌现。到20世纪70年代末，我国已形成了从合成单体、树脂、固化剂等较完善的科学研究、生产销售与开发应用的工业体系。特别是改革开放以后，由于环氧树脂具有一系列优异的粘接、耐腐蚀、电气绝缘、高强度等性能，它已被广泛地应用于多种金属与非金属的粘接、耐腐蚀涂料、电气绝缘材料、玻璃钢/复合材料等的制造。它在电子、电气、机械制造、化工防腐、航空航天、船舶运输及其他许多工业领域中起到越来越重要的作用，已成为各工业领域中不可缺少的基础材料。目前环氧树脂正朝着“高纯化，精细化，专用化，系列化，配套化，功能化”六个方向发展，以此来满足各个行业对环氧树脂提出的不同的性能需求。

1.2 环氧树脂的定义

由两个碳原子与一个氧原子形成的环称为环氧环或环氧基，含这种三元环的化合物统称为环氧化合物（epoxide）。最简单的环氧化合物是环氧乙烷。

环氧乙烷通过离子型聚合可得到热塑性的聚氧化乙烯树脂（polyethylene oxide），这种树脂被称为环氧树脂。

环氧树脂是一个分子中含有两个以上环氧基，并在适当的化学试剂存在下能形成三维交联网络状固化物的化合物总称。环氧树脂的种类很多，其分子量属低聚物（oligomer）范围，为区别于固化后的环氧树脂，有时也把它称为环氧低聚物。

1.3 环氧树脂的分类

环氧树脂的种类很多，且在不断地发展，因此，明确地进行分类是困难的。按化学结构分类在类推固化树脂的化学及力学性能研究等方面是便利的。