

HUANYANG

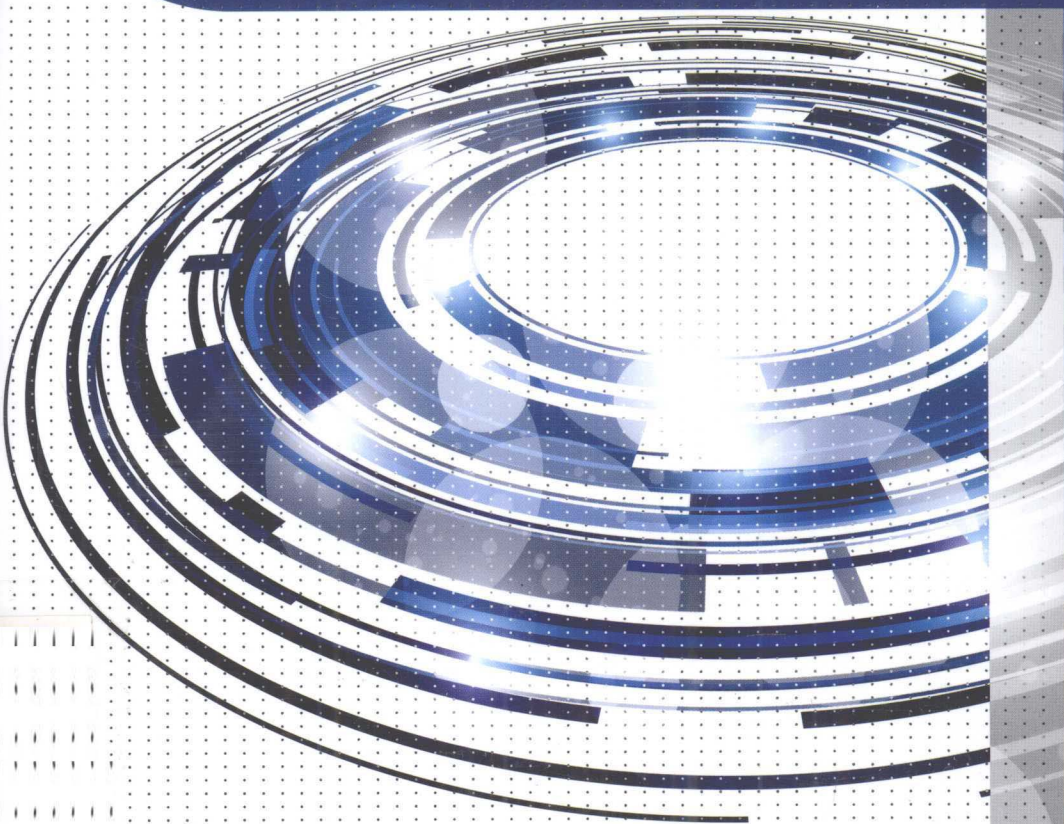
GUHUAJI

JI TIANJIAJI

环氧固化剂 及添加剂



胡玉明 编著



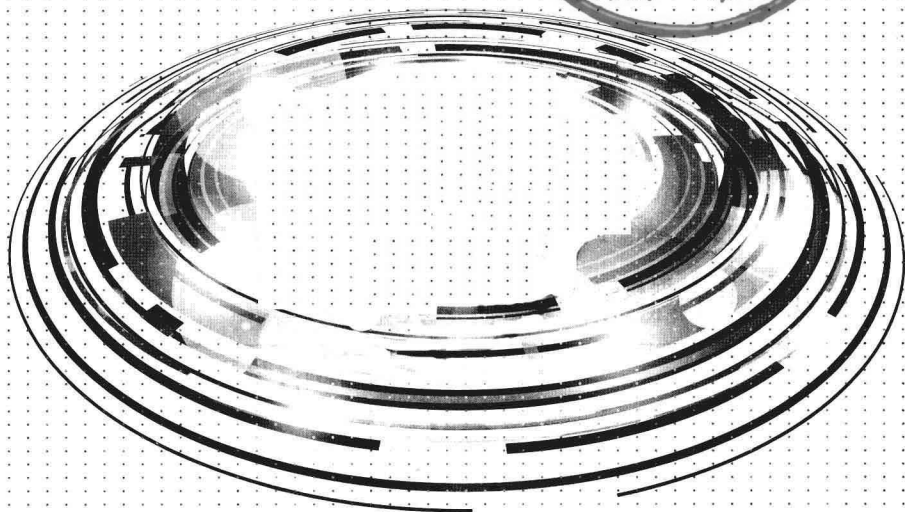
化学工业出版社

HUANYANG
GUHUAJI
TIANJIAJI

环氧固化剂 及添加剂



胡玉明 编著



化学工业出版社
· 北京 ·

本书分为上下两篇，上篇为固化剂，下篇为添加剂。作者从应用角度出发，较全面、系统地介绍了各种固化剂的制备、性能和应用及固化剂对固化物性能的影响；下篇介绍了用于环氧树脂的各种添加剂（稀释剂、增韧剂、填充剂、阻燃添加剂、偶联剂、增强基材、发泡剂及流变剂等）品种、性能及对环氧树脂固化物性能的影响。

本书注重基础资料 and 数据的收集，并反映当前环氧树脂相关添加剂的发展趋向，对于从事环氧树脂应用领域的技术人员有很好的参考价值。

图书在版编目 (CIP) 数据

环氧固化剂及添加剂/胡玉明编著. —北京: 化学工业出版社, 2011.7
ISBN 978-7-122-11027-5

I. 环… II. 胡… III. ①环氧树脂-交联剂②环氧树脂-助剂 IV. ①TQ330.38②TQ047.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 067127 号

责任编辑: 仇志刚
责任校对: 王素芹

装帧设计: 杨 北

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 化学工业出版社印刷厂
710mm×1000mm 1/16 印张 25 字数 528 千字 2011 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前 言

环氧树脂自 1947 年工业化生产以来，已过一个甲子之年有余。

我国 1958 年开始工业化生产环氧树脂，特别是改革开放以来，取得了长足的发展，目前已成为生产和消费环氧树脂的大国。

环氧树脂问世之初应用始于胶黏剂，因粘接性能之优，而被冠以“万能胶”之称。随其各种优异性能的不断被发现、开拓，应用领域不断扩大，至今在涂料、电绝缘材料、纤维复合材料、胶黏剂等领域取得了广泛应用；已从日常民用渗透至国民经济各个领域的相关部门，乃至电子信息、航空航天等高新尖端技术，因而又有“高性能树脂”之称。

环氧树脂的快速发展，一方面得益于它本身优良的性能，另一方面也得益于它特有的工艺多样性（涂、浸、灌、喷、注射、模塑等）和产品多样性（多功能性）。

环氧树脂应用靠的是复配技术，除了设备、工艺之外，重要的是配方的设计，完美配方设计的实现，需要对环氧树脂、固化剂及其与之相关添加剂进行选择 and 组合。

本书介绍的内容就是与环氧树脂配伍的固化剂及添加剂（对添加剂也有称之为改性剂或助剂的）。

全书分上、下两篇。上篇为固化剂，以原《固化剂》一书为基础，保持原书结构，做适当微调，并增加“透明固化物用促进剂”一节。下篇为添加剂，分 5 章分别介绍稀释剂、增韧剂、填充剂、阻燃添加剂及其他添加剂。

全书内容取材于国内外公开出版物，内容编排兼顾基础资料和开发的新产品及发展趋向。力求文字叙述准确，数据、图表翔实。

希望本书对读者能有所裨益，并向书中文献的所有作者致以谢意。由于作者水平的局限，不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

作者

2011 年 2 月于天津

目 录

上篇 固化剂

第1章 概论	1
1.1 固化剂定义及分类	1
1.1.1 定义	1
1.1.2 固化剂的分类	3
1.2 固化剂化学	3
1.2.1 伯胺与环氧基的反应	3
1.2.2 叔胺与环氧基的反应	4
1.2.3 咪唑化合物与环氧基的反应	5
1.2.4 三氟化硼-胺络合物与环氧基反应	5
1.2.5 巯基($-SH$)与环氧基的反应	6
1.2.6 酚羟基与环氧基的反应	6
1.2.7 酸酐和环氧基的反应	7
1.3 固化剂的选择基准及用量计算	9
1.3.1 固化剂的选择基准	9
1.3.2 固化剂用量计算	10
1.4 固化剂的变性方法	14
1.4.1 胺固化剂的变性方法	14
1.4.2 酸酐固化剂的变性方法	17
1.4.3 高熔点固化剂的悬浮化	17
1.5 固化剂的毒性及其安全使用技术	18
1.5.1 胺固化剂的毒性	19
1.5.2 酸酐固化剂的毒性	21
参考文献	22
第2章 脂肪族胺	23
2.1 脂肪族多元胺	23
2.1.1 二亚乙基三胺(DETA)	26
2.1.2 二亚乙基三胺的变性物	27
2.1.3 三亚乙基四胺和四亚乙基五胺及其变性物	36
2.2 聚亚甲基二胺	37

2.2.1 乙二胺	39
2.2.2 己二胺	43
2.2.3 二乙氨基丙胺	47
2.3 高碳数脂肪族二胺	48
2.3.1 以 C ₅ 馏分制成的脂肪二胺	48
2.3.2 不饱和脂肪族二胺	48
2.4 脂肪族酰胺多胺	49
2.5 含芳香环脂肪胺	51
2.5.1 间二甲苯二胺	51
2.5.2 间二甲苯二胺的改性物	52
2.5.3 其他含芳环脂肪胺	54
2.5.4 间二甲苯二胺曼尼期碱	54
2.5.5 间二甲苯二胺曼尼期碱的氰乙基化	55
参考文献	55
第3章 芳香族胺、脂环胺及杂环胺	58
3.1 芳香胺	58
3.1.1 间苯二胺 (MPD)	58
3.1.2 二氨基二苯基甲烷 (DDM)	60
3.1.3 二氨基二苯砜 (DDS)	65
3.1.4 芳胺的改性	67
3.1.5 特殊结构芳香胺	71
3.1.6 芳醚二胺和聚芳醚二胺	71
3.2 脂环族胺	73
3.2.1 盖烷二胺 (MDA)	74
3.2.2 N-氨基基哌嗪 (N-AEP)	74
3.2.3 异佛尔酮二胺 (IPD)	75
3.2.4 1,3-双(氨基甲基)环己烷 (1,3-BAC)	76
3.2.5 4,4'-二氨基二环己基甲烷及其衍生物	76
3.3 含酰亚胺结构的固化剂	78
3.3.1 双羧基邻苯二甲酰亚胺 (BCPIs)	78
3.3.2 (双) 马来酰亚胺	79
3.4 杂环胺	80
3.4.1 具有海因环结构的二胺	80
3.4.2 氨基环三聚磷腈	81
3.4.3 二氮杂萘酮 (DHPZ)	81
参考文献	82
第4章 有机酸酐	84

4.1 芳香族酸酐	85
4.1.1 邻苯二甲酸酐及其胺加成物	85
4.1.2 偏苯三甲酸酐及其加成物	87
4.1.3 均苯四甲酸二酐及其加成物	90
4.1.4 3,3',4,4'-苯酮四羧酸二酐及其加成物	93
4.1.5 二苯基砒-3,3',4,4'-四羧酸二酐 (DSDA)	94
4.2 脂环族酸酐	95
4.2.1 顺丁烯二酸酐及其加成物	97
4.2.2 桐油酸酐 (TOA)	98
4.2.3 烯烷基丁二酸酐	99
4.2.4 四氢苯二甲酸酐 (THPA) 和甲基四氢苯二甲酸酐 (MeTHPA)	102
4.2.5 六氢苯二甲酸酐 (HHPA)	108
4.2.6 甲基六氢苯二甲酸酐 (MeHHPA)	109
4.2.7 纳迪克酸酐 (NA)	111
4.2.8 甲基纳迪克酸酐 (MNA)	113
4.2.9 戊二酸酐	115
4.2.10 萜烯系酸酐	116
4.2.11 氢化甲基纳迪克酸酐 (H-MNA)	117
4.2.12 甲基环己烯四羧酸二酐 (MCTC)	118
4.3 脂肪族酸酐	118
4.3.1 直链脂肪族酸酐	119
4.3.2 带侧基的长链脂肪族二元酸聚酸酐	122
4.4 含卤素酸酐	123
4.4.1 1,4,5,6-四溴苯二甲酸酐	123
4.4.2 六氯内次甲基四氢苯二甲酸酐 (CA)	123
4.4.3 六氯环戊二烯与四氢苯二甲酸酐及其衍生物的加成物	125
4.5 低共熔点酸酐	125
参考文献	127
第5章 固化反应促进剂	129
5.1 叔胺及其盐	131
5.1.1 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚 (TAP)	132
5.1.2 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚的三(2-乙基己酸)盐	133
5.1.3 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚的三油酸盐	135
5.1.4 苄基二甲胺 (BDMA)	136
5.1.5 其他叔胺	136
5.2 乙酰丙酮金属盐 $[M(AA)_n]$	136

5.3 三苯基膦及其磷盐	140
5.3.1 三苯基膦(TPP)	140
5.3.2 季磷化合物	140
5.4 芳基异氰酸酯的加成物	142
5.4.1 取代脲	142
5.4.2 芳基异氰酸酯与咪唑类化合物的加成物	143
5.5 有机羧酸盐及其络合物	145
5.5.1 活性三(2-乙基己酸)铬	145
5.5.2 有机酸盐-胺络合物	146
5.6 其他促进剂	146
5.6.1 1,8-二氮杂-双环(5,4,0)-7-十一碳烯(DBU)	146
5.6.2 2-硫醇基苯并噻唑(促进剂M)	147
5.6.3 过氧化物	147
5.6.4 硫脲及其衍生物	148
5.6.5 环烷基咪唑啉	149
5.6.6 2-苯基咪唑啉	149
5.6.7 含环氧基的芳香叔胺	150
5.6.8 钛酸酯促进剂	151
5.6.9 二茂铁基促进剂	152
5.6.10 卤化铬-酸酐络合物	152
5.7 透明固化物用促进剂	153
5.7.1 卤化季铵盐	153
5.7.2 DBU有机盐	153
参考文献	154
第6章 咪唑类固化剂	156
6.1 咪唑类化合物	160
6.1.1 咪唑	160
6.1.2 2-甲基咪唑	160
6.1.3 1-苄基-2-乙基咪唑	161
6.1.4 1-氨基乙基-2-甲基咪唑(AMZ)	161
6.1.5 2-乙基-4-甲基咪唑	162
6.1.6 1-氰乙基取代咪唑	165
6.1.7 各咪唑化合物的固化性能	167
6.2 咪唑加成物	167
6.2.1 咪唑与环氧树脂(或环氧化合物)的加成物	167
6.2.2 咪唑与异氰酸酯的加成物	171
6.2.3 咪唑化合物与有机酸的反应生成物	172

6.2.4 咪唑化合物与脲的反应产物	173
6.2.5 咪唑金属盐络合物	175
6.2.6 其他咪唑反应加成物	178
参考文献	178
第7章 线型合成树脂低聚物	180
7.1 低相对分子质量聚酰胺树脂	180
7.1.1 低相对分子质量聚酰胺的物理特性	181
7.1.2 低相对分子质量聚酰胺的化学特性	183
7.1.3 低相对分子质量聚酰胺的固化性能	184
7.1.4 聚酰胺树脂的毒性	188
7.1.5 不饱和长链二元酸制备的聚酰胺	188
7.1.6 聚酰胺的改性	190
7.2 线型酚醛树脂及聚酚树脂	191
7.2.1 高相对分子质量线型酚醛树脂	194
7.2.2 苯酚芳烷基树脂	196
7.2.3 硼酚醛树脂	197
7.2.4 双酚 A 线型酚醛树脂	199
7.2.5 双酚 A 基酚醛树脂	199
7.2.6 苯酚(或取代酚)与其他醛制备的酚醛树脂	200
7.2.7 聚对乙烯基酚及其他聚酚树脂	201
7.3 芳胺甲醛树脂	205
7.3.1 苯胺甲醛树脂	205
7.3.2 N-烷基苯胺甲醛树脂	206
7.3.3 间苯二胺甲醛树脂	206
7.4 聚酯树脂	206
7.5 其他合成树脂	207
7.5.1 多功能的 SP 树脂	207
7.5.2 聚酰胺酸	207
7.5.3 苯乙烯-马来酸酐共聚树脂(SMA)	208
7.5.4 核-壳粒子	208
参考文献	209
第8章 潜伏性固化剂	211
8.1 分散型固化剂	211
8.1.1 双氰胺(Dicy)及其衍生物	212
8.1.2 有机酸酐肼	216
8.1.3 三氟化硼-胺络合物	221
8.1.4 二氨基马来腈(DAMN)及其衍生物	227

8.1.5	多胺盐和芳香胺与无机盐的络合物	228
8.1.6	胺化酰亚胺 (AI) 和超配位硅酸盐 (ECSS)	229
8.1.7	分子筛封闭型固化剂	230
8.1.8	微胶囊化固化剂	231
8.2	光、紫外线分解型固化剂	231
8.2.1	光固化剂的种类及特性	232
8.2.2	影响环氧树脂光聚合的因素	234
8.2.3	光阳离子聚合应用举例	235
8.2.4	可见光固化剂	235
8.3	潮湿条件下的固化剂	236
8.3.1	酮亚胺	236
8.3.2	席夫碱	239
8.4	其他潜伏性固化剂	240
8.4.1	环氧加成物的复合物	240
8.4.2	双(邻苯二甲酰)乙二胺及其衍生物	241
	参考文献	242
第9章	特种固化剂	243
9.1	柔性固化剂	243
9.1.1	螺环二胺 (ATU) 及其加成物	243
9.1.2	端氨基聚醚	245
9.1.3	含氨基甲酸酯的二元胺	246
9.1.4	芳醚酯二芳胺	248
9.1.5	热致性液晶固化剂	249
9.1.6	其他柔性固化剂	250
9.2	低温固化剂	250
9.2.1	聚硫醇	250
9.2.2	多胺和硫脲的加成物	252
9.2.3	多元异氰酸酯	252
9.3	水基环氧涂料用固化剂	253
9.4	活性酯固化剂	256
9.5	耐湿热固化剂	259
9.5.1	2,3,5-三甲酚醛树脂 (TMP novolac)	259
9.5.2	2-磺基对苯二甲酸酰亚胺和酸酐	260
	参考文献	260
第10章	固化剂对固化物性能的影响	262
10.1	固化剂对耐水性的影响	262
10.2	固化剂对耐化学品(腐蚀介质)性能的影响	265

10.2.1 胺类固化剂的耐药品性	266
10.2.2 酸酐固化剂的耐药品性	271
10.2.3 线型合成树脂低聚物的耐药品性	273
10.3 固化剂对耐热性的影响	275
10.3.1 胺类固化剂对耐热性的影响	277
10.3.2 酸酐固化剂对耐热性的影响	280
10.4 固化剂对耐 γ 射线辐照的影响	284
参考文献	287

下篇 添加剂

第 11 章 稀释剂	289
11.1 稀释剂的分类及产品特性	289
11.1.1 稀释剂分类	289
11.1.2 稀释剂产品特性	290
11.2 稀释剂的稀释作用	292
11.2.1 稀释剂的稀释效果	292
11.2.2 稀释剂对凝胶、固化过程的影响	293
11.3 稀释剂对固化物各种性能的影响	294
11.3.1 稀释剂对粘接性能的影响	294
11.3.2 稀释剂对其他性能的影响	295
11.4 活性(反应性)稀释剂的毒性	296
11.5 活性稀释剂新技术	298
11.5.1 环状碳酸酯的特性及稀释效果	298
11.5.2 碳酸酯对固化物性能的影响	299
参考文献	300
第 12 章 增韧剂	301
12.1 环氧系增韧剂	302
12.1.1 单环氧化合物	302
12.1.2 双环氧化合物	303
12.2 聚硫化合物	305
12.3 增韧性的聚醇	307
12.4 聚合物弹性体	308
12.4.1 端羧基丁腈橡胶(CTBN)	309
12.4.2 丙烯酸橡胶	311
12.4.3 有机硅橡胶	312
12.5 聚氨酯弹性体	313
12.5.1 氨基甲酸酯预聚物	314

12.5.2	末端具有官能基的氨基甲酸酯预聚物	315
12.5.3	接枝的 IPN 聚合体	316
12.5.4	封闭化氨基甲酸酯预聚物	316
12.6	热塑性树脂	317
12.7	热致性液晶聚合物 (TLCP)	318
12.7.1	热致性液晶化合物	318
12.7.2	热致性液晶环氧 (PHBHQ)	319
12.8	倍半硅氧烷和纳米 SiO_2	320
12.9	超支化聚合物	321
12.9.1	羟端基脂肪族超支化聚酯 (HBP)	321
12.9.2	超支化环氧树脂	322
	参考文献	323
第 13 章	填充剂	324
13.1	填充剂的使用目的和选择	324
13.2	填料的种类和特性	325
13.3	填料对树脂固化物性能的影响	326
13.3.1	填料对力学性能的影响	326
13.3.2	填料对热冲击、收缩、膨胀系数的影响	328
13.3.3	填料对热传导性的影响	329
13.3.4	填料对耐燃性的影响	330
13.3.5	填料对电气性能的影响	331
13.3.6	填料对耐药品性的影响	333
13.3.7	填料对作业性的影响	333
13.4	填料的表面处理	334
13.4.1	纳米碳酸钙的表面处理	334
13.4.2	玻璃微珠的表面处理	335
13.4.3	纳米二氧化硅的表面处理	336
13.4.4	二氧化硅表面处理	337
13.4.5	炭黑的表面处理	337
	参考文献	337
第 14 章	阻燃添加剂	338
14.1	环氧树脂的可燃性	338
14.2	阻燃添加剂	339
14.2.1	阻燃剂和阻燃助剂	339
14.2.2	耐燃环氧树脂	343
14.2.3	阻燃固化剂	349
14.2.4	阻燃性填充剂	357

14.2.5 复合使用阻燃添加剂举例	360
14.3 新阻燃技术	360
14.3.1 一种新型阻燃剂	360
14.3.2 纳米技术的应用	361
14.3.3 新型的阻燃环氧组成物	362
参考文献	362
第 15 章 其他添加剂	364
15.1 偶联剂	364
15.1.1 偶联剂的使用目的和方法	364
15.1.2 硅烷偶联剂的结构和产品特性	364
15.1.3 硅烷偶联剂对复合材料体系性能的影响	366
15.1.4 钛酸酯系偶联剂	368
15.2 增强基材(纤维)	371
15.2.1 增强基材的特性	371
15.2.2 增强基材各述	372
15.3 发泡剂	378
15.3.1 发泡剂种类及产品特性	378
15.3.2 环氧发泡体的组成	379
15.3.3 环氧泡沫塑料的应用	379
15.4 流变剂	380
15.4.1 定义及作用	380
15.4.2 流变剂分类	380
15.4.3 流变剂特性各述	381
参考文献	382
附录一 典型的环氧树脂固化剂	383
附录二 环氧树脂固化剂缩写名称对照	385
附录三 欧美各公司生产的环氧树脂规格	386

上篇 固化剂

第 1 章

概 论

环氧树脂本身为热塑性的线型结构，受热后固态树脂可以软化、熔融，变成黏稠态或液态；液态树脂受热黏度降低。只有加入固化剂后，环氧树脂才能得到实用。如图 1-1 所示，一个完整概念的环氧树脂组成物应该由四个方面的成分组成^[1]。但在实际应用时，不一定四个方面的成分都要具备，但树脂成分中的固化剂必不可少，可见固化剂的重要。



图 1-1 环氧树脂组成物的各成分及其作用

环氧树脂所以能取得广泛应用，就是因为这些成分多变配合的结果。尤其是固化剂，一旦环氧树脂确定之后，固化剂对环氧树脂组成物的工艺性和固化产物（产品）的最终性能起决定性作用。

1.1 固化剂定义及分类

1.1.1 定义

环氧树脂本身是热塑性的线型结构，不能直接拿来就应用，必须在向树脂中加

入第二组分，在一定温度（或湿度）等条件下，与环氧树脂的环氧基进行加成聚合反应，或催化聚合反应，生成三维网络结构（体型网状结构）的固化物后才能使用。这个充当第二组分的化合物或树脂称作固化剂，分为加成型固化剂和触媒型固化剂。

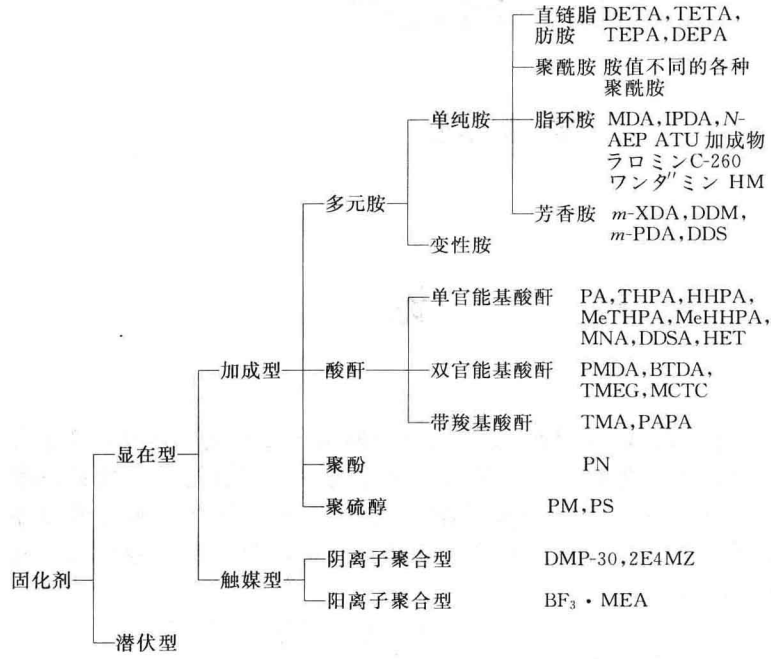


图 1-2 固化剂体系分类
(按反应性和化学结构)

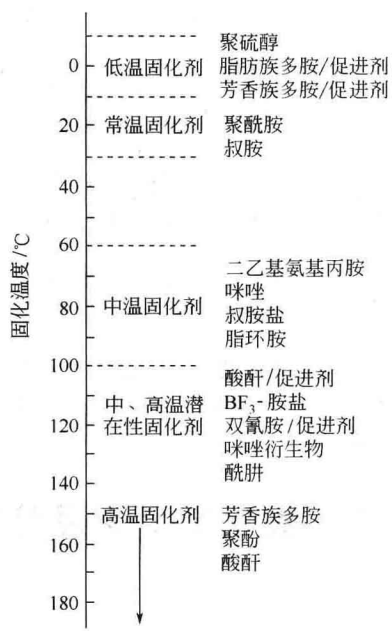


图 1-3 按固化温度分类固化剂

1.1.2 固化剂的分类^[2,3]

固化剂的种类很多。本文按固化剂的反应性和化学结构、固化温度及用途进行分类，分别如图 1-2、图 1-3 和图 1-4 所示。在图 1-2 中潜伏型固化剂，由于内容丰富，在这里省却，将在第 8 章中叙述。

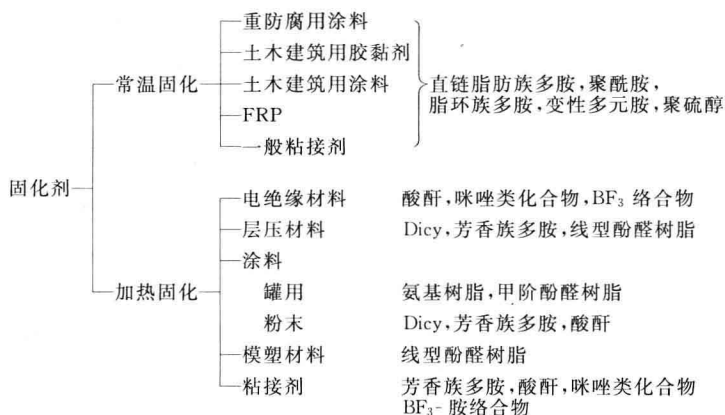
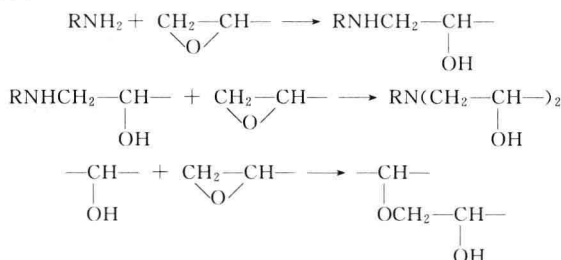


图 1-4 按不同用途分类固化剂

1.2 固化剂化学

1.2.1 伯胺与环氧基的反应

当用伯胺固化环氧树脂时，在第一阶段伯胺和环氧基反应生成仲胺；在第二阶段，生成的仲胺和环氧基反应生成叔胺，并且生成的羟基亦能和环氧基反应、具有加速反应进行的倾向。



胺的化学结构不同，它们与环氧基的反应速度也不相同。图 1-5 表示几种胺在室温下与环氧基的反应速度^[4]。在初期反应速度比较快，环氧基消耗的较多，到达一定时间后环氧基的消耗不像开始那么多。环氧基的反应程度在 3 周的期间内非常低，聚酰胺只有 40%，二亚乙基三胺也只不过 65%，要进一步提高环氧基的反应程度，有必要在高温下进行固化反应。

当多胺固化环氧树脂时，醇或酚的存在会促进反应加快，但不能改变最后的反应程度。如下式所示，酚、醇的羟基和环氧基的氧原子形成氢键而促进开环，酚羟

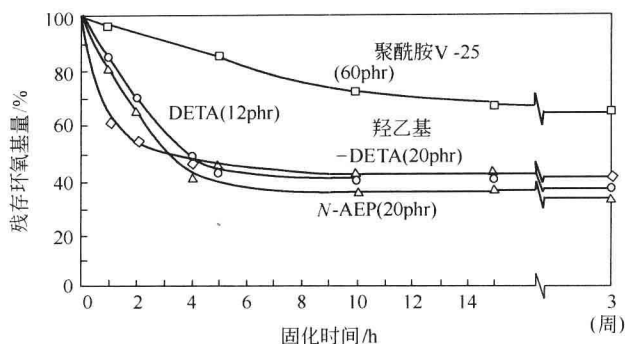


图 1-5 各种多胺对双酚 A 环氧树脂的固化速度的影响

基容易形成这种键，因此显示更大的促进作用。除了酚、醇之外有机酸、硫酰胺等对反应亦有促进作用。但有些基团具有抑制作用。表 1-1 列出了各种添加化合物取代基对胺与环氧基反应的影响^[5]。但邻苯二甲酸、顺丁烯二酸等没有促进作用，这是由于它们和胺反应生成了酰亚胺之故。

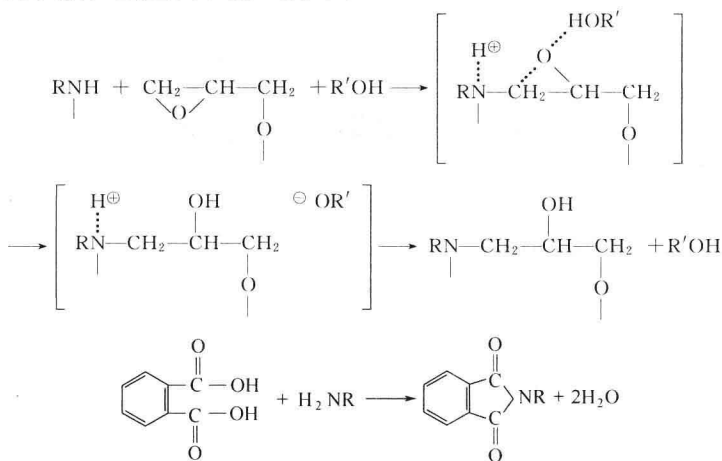


表 1-1 各种添加化合物取代基对胺与环氧基反应的影响

具有促进作用 的取代基	具有抑制作用 的取代基	具有促进作用 的取代基	具有抑制作用 的取代基
—OH —COOH —SO ₃ H —CONH ₂ —CONHR	—OR(R≠H) —COOR —SO ₃ R —CONR ₂ (R≠H) —SO ₂ NR ₂	—SO ₂ NH ₂ —SO ₂ NHR	$\begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \text{—CN} \\ \text{—NO}_2 \end{array}$

1.2.2 叔胺与环氧基的反应^[6]

叔胺是强碱性化合物。叔胺固化环氧树脂按阴离子聚合机理进行。阴离子聚合固化剂首先作用环氧基、使其开环，生成氧阴离子；氧阴离子攻击环氧基、开环加成。这种开环加成像连锁反应进行下去固化环氧树脂。