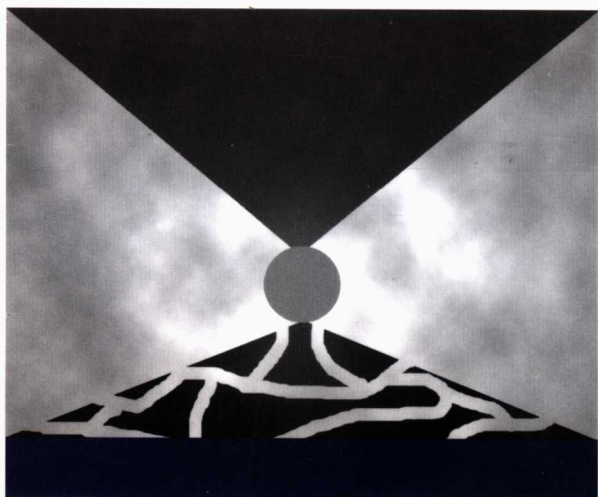


胡玉明 吴良义 编

固化剂



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

固 化 剂

胡玉明 吴良义 编

化 学 工 业 出 版 社

材 料 科 学 与 工 程 出 版 中 心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

固化剂/胡玉明, 吴良义编. —北京: 化学工业出版社, 2004. 2
ISBN 7-5025-5123-9

I. 固… II. ①胡…②吴… III. 交联剂
IV. TQ330. 38

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 005725 号

固 化 剂

胡玉明 吴良义 编
责任编辑: 丁尚林
文字编辑: 颜克俭
责任校对: 李 林
封面设计: 关 飞

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订
开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 17 字数 397 千字
2004 年 4 月第 1 版 2004 年 4 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-5123-9/TQ·1907
定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

环氧树脂自1947年工业化生产以来，其应用从高新尖端技术到日常工业和民用品，已渗透到国民经济各个领域的相关部门。它的发展，除了自身的因素，也离不开与之配伍的固化剂。固化剂产品的不断涌现和使用，使得环氧树脂充分地展示了其独具的工艺多样性和产品多种性（多功能性）。

作者在工作实践中接触到许多从事环氧树脂领域工作的同志，希望有一本专写固化剂的书，以便在工作中参考使用。为顺应这一呼声，在化学工业出版社的支持下，我们编写了此书。

全书共分10章48节，参考国内外公开出版物（书、期刊），按固化剂自然规律成书。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。为方便读者，书末设有相关附表。

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。由于作者水平所限，书中不当和疏漏在所难免，敬请读者批评指正。

作者
2003年6月
于天津

目 录

第1章 概论	1
1.1 固化剂定义及分类	2
1.1.1 定义	2
1.1.2 固化剂的分类	3
1.2 固化剂的应用结构	3
1.3 固化剂化学	9
1.3.1 伯胺与环氧基的反应	9
1.3.2 叔胺与环氧基的反应	11
1.3.3 咪唑化合物与环氧基的反应	11
1.3.4 三氟化硼-胺络合物与环氧基反应	12
1.3.5 巯基(-SH)与环氧基的反应	12
1.3.6 酚羟基与环氧基的反应	13
1.3.7 酸酐和环氧基的反应	14
1.4 固化剂的选择基准及用量计算	18
1.4.1 固化剂的选择基准	18
1.4.2 固化剂用量计算	19
1.5 固化剂的变性方法	25
1.5.1 胺固化剂的变性方法	25
1.5.2 酸酐固化剂的变性方法	29

1.5.3	高熔点固化剂的悬浮化	30
1.6	固化剂的毒性及其安全使用技术	30
1.6.1	胺和酸酐固化剂的毒性	32
1.6.2	环氧树脂的毒性	36
1.6.3	活性(反应性)稀释剂的毒性	38
	参考文献	42
第2章	脂肪族胺	44
2.1	脂肪族多元胺	44
2.1.1	二亚乙基三胺(DETA)	49
2.1.2	二亚乙基三胺的变性物	51
2.1.3	三亚乙基四胺和四亚乙基五胺及其变性物	66
2.2	聚亚甲基二胺	68
2.2.1	乙二胺	70
2.2.2	己二胺	77
2.2.3	二乙氨基丙胺	83
2.3	高碳数脂肪族二胺	84
2.3.1	以C ₅ 馏分制成的脂肪二胺	84
2.3.2	不饱和脂肪族二胺	85
2.4	脂肪族酰胺多胺	86
2.5	含芳香环脂肪胺	89
2.5.1	间二甲苯二胺	89
2.5.2	间二甲苯二胺的改性物	90
2.5.3	其他含芳环脂肪胺	93
2.5.4	间二甲苯二胺曼尼期碱	94
2.5.5	间二甲苯二胺曼尼期碱的氰乙基化	95
	参考文献	96

第3章 芳香族胺、脂环胺及杂环胺	100
3.1 芳香胺	100
3.1.1 间苯二胺 (MPD)	100
3.1.2 二氨基二苯基甲烷 (DDM)	104
3.1.3 二氨基二苯砷 (DDS)	112
3.1.4 芳胺的改性	115
3.1.5 特殊结构芳香胺	122
3.1.6 芳醚二胺和聚芳醚二胺	123
3.2 脂环族胺	126
3.2.1 盖烷二胺 (MDA)	126
3.2.2 <i>N</i> -氨基乙基哌嗪 (<i>N</i> -AEP)	128
3.2.3 异佛尔酮二胺 (IPD)	129
3.2.4 1,3-双(氨基甲基)环己烷(1,3-BAC)	131
3.2.5 4,4'-二氨基二环己基甲烷及其衍生物	132
3.3 含酰亚胺结构的固化剂	134
3.3.1 双羧基邻苯二甲酰亚胺 (BCPI _s)	134
3.3.2 (双)马来酰亚胺	136
3.4 杂环胺	138
3.4.1 具有海固环结构的二胺	138
3.4.2 氨基环三聚磷腈	139
3.4.3 二氮杂萘酮 (DHPZ)	140
参考文献	141
第4章 有机酸酐	144
4.1 芳香族酸酐	146
4.1.1 邻苯二甲酸酐及其胺加成物	146

4.1.2	偏苯三甲酸酐及其加成物	149
4.1.3	均苯四甲酸二酐及其加成物	155
4.1.4	3,3',4,4'-苯酮四羧酸二酐及其加成物	159
4.1.5	二苯基砜-3,3',4,4'-四羧酸二酐 (DSDA)	162
4.2	脂环族酸酐	163
4.2.1	顺丁烯二酸酐及其加成物	165
4.2.2	桐油酸酐 (TOA)	168
4.2.3	烯炔基丁二酸酐	170
4.2.4	四氢苯二甲酸酐 (THPA) 和甲基四氢苯 二甲酸酐 (MeTHPA)	174
4.2.5	六氢苯二甲酸酐 (HHPA)	183
4.2.6	甲基六氢苯二甲酸酐 (MeHHPA)	185
4.2.7	纳迪克酸酐 (NA)	188
4.2.8	甲基纳迪克酸酐 (MNA)	191
4.2.9	戊二酸酐	194
4.2.10	萘烯系酸酐	195
4.2.11	氢化甲基纳迪克酸酐 (H-MNA)	198
4.2.12	甲基环己烯四羧酸二酐 (MCTC)	199
4.3	脂肪族酸酐	199
4.3.1	直链脂肪族酸酐	200
4.3.2	带侧基的长链脂肪族二元酸聚酸酐	205
4.4	含卤素酸酐	207
4.4.1	1,4,5,6-四溴苯二甲酸酐	207
4.4.2	六氯内次甲基四氢苯二甲酸酐 (CA)	207
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	209

4.5 低共熔点酸酐	211
参考文献	213
第5章 固化反应促进剂	217
5.1 叔胺及其盐	220
5.1.1 2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚 (TAP)	223
5.1.2 2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚的三- (2-乙基己酸)盐	224
5.1.3 2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚的三 油酸盐	228
5.1.4 苄基二甲胺 (BDMA)	228
5.1.5 其他叔胺	229
5.2 乙酰丙酮金属盐 $[M(AA)_n]$	229
5.3 三苯基膦及其磷盐	234
5.3.1 三苯基膦 (TPP)	234
5.3.2 季磷化合物	236
5.4 芳基异氰酸酯的加成物	237
5.4.1 取代脲	238
5.4.2 芳基异氰酸酯与咪唑类化合物的加成物	240
5.5 有机羧酸盐及其络合物	242
5.5.1 活性三(2-乙基己酸)铬	243
5.5.2 有机酸盐-胺络合物	244
5.6 其他促进剂	245
5.6.1 1,8-二氮杂-双环(5,4,0)-7-十 一碳烯 (DBU)	245
5.6.2 2-硫醇基苯并噻唑 (促进剂 M)	246

5.6.3	过氧化物	247
5.6.4	硫脲及其衍生物	247
5.6.5	环烷基咪唑啉	249
5.6.6	2-苯基咪唑啉	250
5.6.7	含环氧基的芳香叔胺	250
5.6.8	钛酸酯促进剂	253
5.6.9	二茂铁基促进剂	254
5.6.10	卤化铬-酸酐络合物	255
	参考文献	255

第6章 咪唑类固化剂

6.1	咪唑类化合物	264
6.1.1	咪唑	264
6.1.2	2-甲基咪唑	264
6.1.3	1-苄基-2-乙基咪唑	265
6.1.4	1-氨基乙基-2-甲基咪唑 (AMZ)	266
6.1.5	2-乙基-4-甲基咪唑	268
6.1.6	1-氰乙基取代咪唑	273
6.1.7	各咪唑化合物的固化性能	276
6.2	咪唑加成物	276
6.2.1	咪唑与环氧树脂 (或环氧化合物) 的加成物	276
6.2.2	咪唑与异氰酸酯的加成物	283
6.2.3	咪唑化合物与有机酸的反应生成物	284
6.2.4	咪唑化合物与脲的反应产物	286
6.2.5	咪唑金属盐络合物	289
6.2.6	其他咪唑反应加成物	294

参考文献	294
第7章 线型合成树脂低聚物	297
7.1 低相对分子质量聚酰胺树脂	297
7.1.1 低相对分子质量聚酰胺的物理特性	299
7.1.2 低相对分子质量聚酰胺的化学特性	301
7.1.3 低相对分子质量聚酰胺的固化性能	304
7.1.4 聚酰胺树脂的毒性	309
7.1.5 不饱和长链二元酸制备的聚酰胺	310
7.1.6 聚酰胺的改性	313
7.2 线型酚醛树脂及聚酚树脂	313
7.2.1 高相对分子质量线型酚醛树脂	318
7.2.2 苯酚芳烷基树脂	321
7.2.3 硼酚醛树脂	323
7.2.4 双酚 A 线型酚醛树脂	326
7.2.5 双酚 A 酚醛树脂	327
7.2.6 苯酚（或取代酚）与其他醛制备的酚 醛树脂	328
7.2.7 聚对乙烯基酚及其他聚酚树脂	330
7.3 芳胺甲醛树脂	336
7.3.1 苯胺甲醛树脂	336
7.3.2 <i>N</i> -烷基苯胺甲醛树脂	337
7.3.3 间苯二胺甲醛树脂	338
7.4 聚硫化合物	338
7.5 聚酯树脂	340
7.6 其他合成树脂	341
7.6.1 多功能的 SP 树脂	341

7.6.2	聚酰胺酸	342
7.6.3	苯乙烯-马来酸酐共聚树脂 (SMA)	343
7.6.4	核-壳粒子	344
	参考文献	344

第8章 潜伏固化剂

8.1	分散型固化剂	349
8.1.1	双氰胺 (Dicy) 及其衍生物	349
8.1.2	有机酸酰胺	356
8.1.3	三氟化硼-胺络合物	364
8.1.4	二氨基马来腈 (DAMN) 及其衍生物	373
8.1.5	多胺盐和芳香胺与无机盐的络合物	376
8.1.6	胺基酰胺 (AI) 和超配位硅酸盐 (ECSS)	377
8.1.7	分子筛封闭型固化剂	379
8.1.8	微胶囊化固化剂	379
8.2	光、紫外线分解型固化剂	380
8.2.1	光固化剂的种类及特性	381
8.2.2	影响环氧树脂光聚合的因素	384
8.2.3	光阳离子聚合应用举例	386
8.2.4	可见光固化剂	387
8.3	潮湿条件下固化剂	387
8.3.1	酮亚胺	387
8.3.2	席夫碱	393
8.4	其他潜伏固化剂	395
8.4.1	环氧加成物的复合物	395
8.4.2	双(邻苯二甲酰)乙二胺及其衍生物	396

参考文献	397
第9章 特种固化剂	400
9.1 柔性固化剂	400
9.1.1 螺环二胺 (ATU) 及其加成物	401
9.1.2 端氨基聚醚	403
9.1.3 含氨基甲酸酯的二元胺	405
9.1.4 芳醚酯二芳胺	408
9.1.5 热改性液晶固化剂	409
9.1.6 其他柔性固化剂	410
9.2 低温固化剂	411
9.2.1 聚硫醇	411
9.2.2 多胺和硫脲的加成物	414
9.2.3 多元异氰酸酯	415
9.3 阻燃固化剂	416
9.3.1 DCEPD 固化剂	416
9.3.2 磷化多芳核二胺	417
9.3.3 氯化磷酰衍生物 (DCP 和 PPDC) 制成的 阻燃固化剂	420
9.3.4 以亚磷酸酯和多元胺制成的含磷多胺	423
9.3.5 含磷酚醛树脂	425
9.3.6 F 系列固化剂	426
9.3.7 含氮酚醛树脂	427
9.4 水基环氧涂料用固化剂	428
9.5 活性酯固化剂	433
9.6 耐湿热固化剂	437
参考文献	454

第 10 章 固化剂对固化物性能的影响	456
10.1 固化剂对耐水性的影响	456
10.2 固化剂对耐化学品（腐蚀介质）性能的影响	461
10.2.1 胺类固化剂的耐药品性	463
10.2.2 酸酐固化剂的耐药品性	471
10.2.3 线型合成树脂低聚物的耐药品性	473
10.3 固化剂对耐热性的影响	476
10.3.1 胺类固化剂对耐热性的影响	480
10.3.2 酸酐固化剂对耐热性的影响	484
10.4 固化剂对耐 γ 射线辐照的影响	489
参考文献	494
附录	497

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。

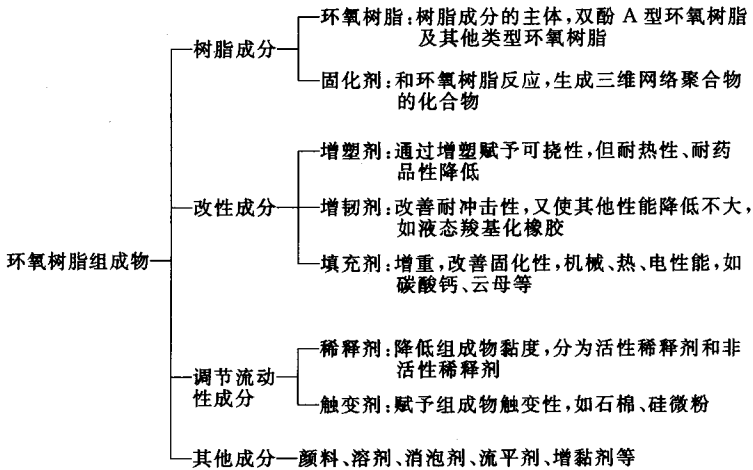


图 1-1 环氧树脂组成物的各成分及其作用

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

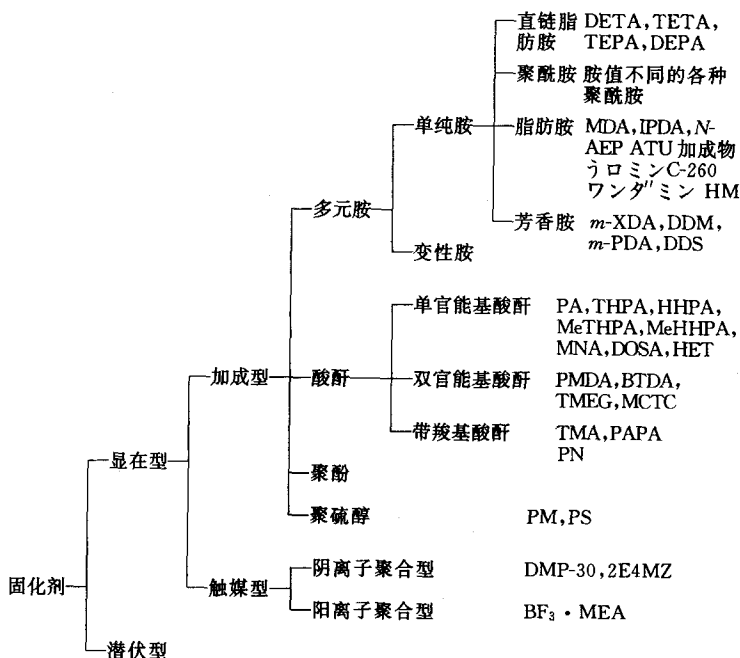


图 1-2 固化剂体系分类

(按反应性和化学结构)

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。

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。

1.2 固化剂的应用结构

环氧树脂作为涂料、胶黏剂（包括密封胶）、电绝缘材料及复合材料基材等应用，涉及到民用、高新技术领域及各工业部门。因此，固化剂的应用结构亦随着环氧树脂的消费结构发生变化。

在本节通过几组相关统计数字来说明固化剂的应用结构变化和发展趋向。应该说明的是固化剂产品除了专用作环氧树脂固化剂之外，有些是渗透到其他产业里的，或者说由其他化工产品中选用作固化剂的，例如顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐等也是制造不饱和聚酯树脂的原料，所以统计起来比较困难，报道亦不常见。从这些统计数据可以看出固化剂的应用结构，也可以概略地勾画出环氧树脂固化剂在环氧树脂中所占比重及各固化剂之间的比例。