

为了配合我国环氧树脂生产的发展和满足从事环氧树脂生产战线和使用部门广大读者的要求，特编写了环氧树脂生产与应用一书。

本书较系统地论述了环氧树脂的生产和应用。全书共分六章：首先介绍环氧树脂的一般概念；重点详细地阐述了二酚基丙烷环氧树脂的单体生产和树脂的制造方法；对环氧树脂使用过程所需的辅助材料也作了较完整的叙述，并介绍了典型的应用、工艺和配方。同时对新近发展的其他类型环氧树脂和新型环氧树脂进行了介绍和展望。书中并附带介绍了环氧树脂中间产品的分析方法、树脂物化性能的测试及安全生产知识。

本书内容介绍较全面，可供环氧树脂生产及应用部门的工人和工程技术人员参考。

环氧树脂生产与应用

只限国内发行

上海树脂厂 编

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本：787×1092¹/₃₂ 印张：10¹⁵/₁₆ 插页：1

字数：230千字 印数：1—24,200

1972年12月第1版 1972年12月第1次印刷

书号：15063·内517(化-89) 定价：0.83元

目 录

前 言

第一章 概论	1
第一节 环氧树脂的发展概况	1
第二节 环氧树脂的特性及用途	4
一、环氧树脂的特性.....	4
二、环氧树脂的用途.....	8
第二章 环氧树脂的生产	11
第一节 环氧树脂单体的合成	11
一、环氧氯丙烷.....	12
二、二酚基丙烷（双酚 A）.....	24
第二节 环氧树脂的合成	51
一、生产方法概述和产品规格.....	51
（一）软树脂的生产.....	52
（二）中等分子量环氧树脂的生产.....	55
（三）高分子量环氧树脂的生产.....	55
（四）产品规格及说明.....	55
二、反应机理的探讨.....	56
三、工艺流程及说明.....	71
四、影响环氧树脂合成的主要因素.....	73
（一）原料分子比的影响.....	74
（二）氢氧化钠的影响.....	74
（三）反应温度与反应时间.....	76

(四) 加料顺序	76
(五) 其他影响因素	77
五、操作控制条件与生产中异常情况的处理	77
(一) 软树脂的操作条件	77
(二) 中等分子量环氧树脂的操作条件	81
(三) 高分子量环氧树脂的操作条件	83
第三节 生产中的安全与劳动保护	85
一、生产环氧树脂所用的原料, 中间体和产品的一些性质	85
二、生产中可见的燃烧, 爆炸, 中毒的原因及防护	87
第三章 环氧树脂的辅助材料	90
第一节 固化剂	90
一、胺类固化剂	90
(一) 胺类固化剂的特点	90
(二) 胺类固化剂的反应机理	91
(三) 各种脂肪族胺类的性能与使用	93
(四) 芳香族胺类的性能与使用	95
(五) 各种新型的改性胺类的性能与使用	99
二、酸酐类及其改性体固化剂	107
(一) 酸酐类固化剂的特点	107
(二) 酸酐类固化剂的反应机理	107
(三) 酸酐类固化剂的种类、性能及使用	108
(四) 改性酸酐类的性能与使用	114
三、其他类型固化剂	116
(一) 高分子树脂类	116
(二) 潜伏性固化剂	118
(三) 含金属元素固化剂	121
第二节 环氧树脂增韧剂	122

一、增韧剂的作用及分类	122
二、非活性增韧剂的使用	122
三、活性增韧剂的使用	124
第三节 环氧树脂的稀释剂	128
一、稀释剂的作用及分类	128
二、非活性稀释剂的种类及使用	131
三、活性稀释剂的种类及使用	132
第四节 环氧树脂的填充剂	138
一、填充剂的作用	138
二、填充剂的种类及使用	138
第四章 环氧树脂的应用	141
第一节 粘合	141
一、粘合理理	142
二、粘合工艺	143
三、要明确的几个问题	147
四、粘合特性的选择及改进	148
五、粘合配方	149
六、导电胶	154
七、耐高温环氧粘合剂	155
第二节 在工艺装备上的应用	158
一、冲模	160
二、铸模	169
第三节 玻璃钢	173
一、原材料选择	175
二、成型方法和性能	178
三、成型工艺	189
四、特殊类型玻璃钢——玻璃钢蜂窝	191
五、应用举例	193

第四节 涂料	195
一、树脂	195
二、溶剂	195
三、固化剂	198
四、涂料的分类	201
五、环氧树脂酯类	207
六、环氧漆包线	209
七、快干环氧无溶剂漆	213
八、环氧粉末树脂	214
九、耐高温涂料用的树脂	215
第五节 环氧树脂在其他方面的应用	216
一、环氧树脂镜片	216
二、耐热环氧含硼泡沫塑料	217
三、环氧玻璃粉云母箔	218
四、环氧树脂注塑品	219
五、改进环氧树脂的韧性	219
第六节 安全与防护	221
一、环氧树脂在应用过程中安全与防护的重要性	221
二、环氧树脂应用过程中的一些安全防护措施	224
第五章 新型环氧树脂	227
第一节 元素环氧树脂	228
一、卤代二酚基丙烷环氧树脂	228
二、有机钛环氧树脂	232
三、有机硅环氧树脂	234
第二节 非二酚基丙烷环氧树脂	240
一、甘油环氧树脂	240
二、乙二醇环氧树脂	244
三、酚醛环氧树脂	245

四、(异)三聚氰酸环氧树脂	250
五、胺基环氧树脂	253
六、其他胺基环氧树脂	255
第三节 脂环族环氧树脂	258
一、概论	258
二、二氧化双环戊二烯[桥式异构体]	265
三、#6201 环氧树脂	270
四、脂环族环氧稀释剂	275
五、二氧化双环戊烯基醚	278
六、聚丁二烯环氧树脂	280
七、二氧化双环戊二烯多元醇醚	283
第四节 环氧树脂发展动向	286
一、新型的脂环族环氧树脂	286
二、脂肪一脂环族环氧及芳香一脂环族环氧树脂	287
三、提高耐热性、耐腐蚀等性能的新型环氧树脂	293
四、提高韧性的新型环氧树脂	301
第六章 环氧树脂中间体及成品的分析	302
第一节 环氧树脂中间体的分析	302
一、中间体分析的意义	302
二、中间体原料主要控制指标	302
三、环氧氯丙烷的分析	303
四、二酚基丙烷(双酚 A)的分析	304
第二节 环氧树脂化学性能的分析	306
一、环氧树脂性能及分析介绍	306
二、分析的主要项目及方法	307
第三节 环氧塑料物理及机械性能的鉴定	318
一、环氧塑料一般性能测定方法	319
二、环氧塑料机械性能测定	323

三、环氧塑料电性能测试	328
四、环氧塑料老化试验	330

附表

一、环氧氯丙烷的主要物理常数	332
二、不同温度时环氧氯丙烷的蒸气压	332
三、不同温度时环氧氯丙烷在水中的溶解度	333
四、环氧氯丙烷的共沸混合物	333
五、左旋环氧氯丙烷	333
六、双酚 A 的主要物理常数	334
七、二乙烯三胺的物理性能	334
八、无碱玻璃布的品种和规格	334
九、无碱玻璃纱的品种和规格	335
十、无碱玻璃布带的品种和规格	335
十一、玻璃纤维表面处理剂	335

附录

一、我国环氧树脂分类、型号、命名方法—— 1967年部颁标准会议通过	336
二、各种类型环氧树脂牌号参考表	338

第一章 概 论

第一节 环氧树脂的发展概况

环氧树脂是一种新型的合成材料，自四十年代工业上获得应用后，发展极其迅速，用途极其广泛。当五十年代初期正式工业生产后，产量大幅度上升，到目前为止，世界环氧树脂的年产量估计在十万吨以上，在品种方面，不但二酚基丙烷（双酚A）型环氧树脂品种齐全，质量不断提高，而且用金属元素及非金属元素对双酚A型环氧树脂进行改性，使耐热性及耐燃性有所提高。特别是近年来，由于过乙酸环氧化技术的发展（它主要是对资源极其丰富的脂肪族多烯烃类及脂环族多烯烃类进行环氧化而言），为环氧树脂开辟了新天地。这一类环氧树脂不但品种多，而且大都具有许多独特的性能，如粘度很低（最低的只有几个厘泊）、高的耐热性（可达200°C以上）、高的机械强度、高延伸率、耐水、耐辐射等，因而不但在民用和国防上，还是在尖端科学技术上都获得了特殊的应用。

我国的环氧树脂这一新型材料是大跃进的产物。十几年来，在党和毛主席的英明领导下，获得了飞跃的发展。毛主席教导我们：“我们是主张自力更生的。我们希望有外援，但是我们不能依赖它，我们依靠自己的努力，依靠全体军民的创造力”。我国人民正是按照毛主席这一教导，高举毛泽东思想伟大红旗，发扬了独立自主，自力更生，奋发图强的革命精神，使环氧树脂这一新型高分子材料，由无到

有，由少到多得到蓬勃发展。十几年来环氧树脂的生产已遍地开花。在发展速度上是前所未有的，是任何国家不能比拟的。1967年，特别是在我们伟大领袖毛主席亲自发动的无产阶级文化大革命以后，人的思想更加革命化，群众的积极性充分调动起来了，因而大大的推动了生产力的发展。在这大好的形势下，我国环氧树脂的产量比前几年有所增长。目前我国环氧树脂产量又有很大的提高。完全可以预料，在不久的将来我国环氧树脂在产量方面也一定能跃入世界先进水平的行列。

表 1-1 环氧树脂牌号规格

产品牌号	规格					
	软化点 ℃	环氧值 当量/100克	有机氯值 当量/ 100克	无机氯值 当量/ 100克	挥发份 %	粘度，厘 泊/25℃
*618	—	0.48~0.54	≥0.02	≥0.001	≥2	
*619	—	≤0.48	≥0.02	≥0.005	≥2.5	
*6101	12~20	0.41~0.47	≥0.02	≥0.001	≥1	
*634	21~27	0.38~0.45	≥0.02	≥0.001	≥1	
*637	20~35	0.30~0.40	≥0.02	≥0.005	≥1	
*638	40~55	0.23~0.38	≥0.02	≥0.005	≥1	
*601	64~76	0.18~0.22	≥0.02	≥0.001	≥1	
*603	78~85	0.10~0.18	≥0.02	≥0.005	≥1	
*604	85~95	0.09~0.14	≥0.02	≥0.001	≥1	
*607	110~135	0.04~0.07	—	—	—	
*609	135~155	0.02~0.045	—	—	—	
*644	≥40	≤0.44	≥0.1	≥0.005	≥2	
*648	≥70	≤0.44	≥0.08	≥0.005	≥2	
*662		0.55~0.71		≥0.005		≥300
*695	90~95(熔点)	0.90~0.95				
*670	20~35	0.35~0.45	≥0.02	≥0.005	≥1	
*665	(固体含量 ≥50%)液体	0.01~0.03	—	—		≥40(秒)

目前双酚 A 型环氧树脂已有十多种不同分子量不同规格

的品种投入生产；质量方面更是不断提高。具有特种性能的非双酚A型环氧树脂如酚醛环氧树脂、甘油环氧树脂、有机钛环氧树脂、异三聚氰酸环氧树脂、有机硅环氧树脂等也已投入生产或扩大生产，其牌号规格如表1—1所示。

在高速度发展环氧树脂的同时，应用环氧树脂必不可少的辅助材料（如低毒的性能优良的固化剂，低毒的稀释效果良好的活性稀释剂以及增韧剂、填充剂等）也获得了相应的发展。毛主席教导我们：“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平”。毫无疑问，在环氧树脂这一技术领域，我们也一定能够攀登世界的高峰。事实上，六十年代水平的许多新型品种，如耐高温的脂环族环氧化物；耐高温、延伸率较高的脂肪族聚烯烃环氧树脂；耐高温、机械强度及延伸率较高、耐辐射的环氧化烯烃的环氧化物也已问世，并已相继进行大型生产或扩大生产。烯烃类环氧化物的牌号规格见表1—2。

其他，如有特种性能的元素环氧树脂、金属螯合型环氧

表 1—2 烯烃类环氧化物的牌号及规格

产品 牌号	规 格						
	外 观	环 氧 值 当量/100克	比 重 d_{20}	熔 点 ℃	粘 度 厘泊/ 20℃	沸 点 ℃	折光率 n_D^{20}
6201	淡黄色液体	0.62~0.67	1.121	—	<2000	185/3毫米汞柱	
6207	白色结晶	1.22	1.331	184	—		
6300	白色固体	≥0.95	1.153	55	—		
6400	琥珀色液体	≥0.95	1.153	—			
6269	液 体	1.16~1.19	1.0326	—	8.4	242	1.4682
6206	液 体	1.29~1.35	1.0986	—	7.7	227	1.4787
62000	琥珀色粘性液体	0.162~ 0.186	0.9012	—	碘值180		羟基含量 2~3%

树脂正处于研究阶段。从而使我们可以看到环氧树脂的生产和其他生产部门一样，在我国正出现一片欣欣向荣景象。

第二节 环氧树脂的特性及用途

凡含有环氧基团的高分子聚合物统称环氧树脂。它是一种新型的合成树脂。未固化前，它的结构是线型的热塑性树脂，具有一般热塑性塑料所特有的因温度变化而改变其流动状态的通性。

最近出现的含有两个以上的环氧基团的环氧化物，由于其固化后具有许多独特的优良的塑料性能，因此，也属于环氧树脂范畴。

环氧树脂种类很多。在各类环氧树脂中，因双酚A型环氧树脂产量最大，用途最广，所以称双酚A型环氧树脂为通用环氧树脂或标准环氧树脂，简称环氧树脂。本书主要论述这种环氧树脂的生产及应用。同时也概述和展望其他类型环氧树脂的生产及应用。书中所提“环氧树脂”若无特别注明皆属二酚基丙烷环氧树脂。

一、环氧树脂的特性

环氧树脂具有许多独特的优良的性能。主要是：

(一) 良好的加工工艺性

环氧树脂中特别是低分子环氧树脂，由于分子量小，所以常温下流动性较好，易和固化剂及其他添加剂混合，这就给操作带来了很大的方便。同时也保证了加工工艺（如浇铸、层压、涂复等）的顺利进行。

(二) 高度的粘合力

在环氧树脂的结构中具有羟基 $\left(\begin{array}{c} \text{—C—} \\ | \\ \text{OH} \end{array}\right)$ 、醚基 (—O—) 和极为活泼的环氧基 $\left(\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}\right)$ 存在，使环氧树脂具有

很高的粘合力。羟基、醚基有高度的极性，使得环氧树脂分子与相邻界面产生了电磁吸力，而环氧基团则能与介质表面，特别是金属表面上的游离键起反应，形成化学键，因而环氧树脂的粘合力特别强。如果用于粘合铝及铝合金材料，于高温固化时，其抗剪强度可达250公斤/厘米²，若室温固化，抗剪强度也可达150公斤/厘米²。

(三) 收缩性小

环氧树脂与固化剂反应时是通过直接加成反应来进行的。因此，在固化过程中，没有副产物产生，也不会产生气泡，所以其收缩率小。环氧树脂是热固性树脂中收缩性最小的一种（一般都小于2%）。它的热膨胀系数也很小（一般为 $6.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ）。

(四) 稳定性好

分两方面：

1. 未加固化剂的环氧树脂，其成品一般不含碱、盐，因此，不易变质，结构不受破坏。如果贮存方法（密封、室温不受潮）得当，可以保存一年以上仍可使用。

2. 固化后环氧树脂具有优良的耐化学稳定性。虽然环氧树脂结构中含有羟基，但这种羟基性质与酚醛树脂中的羟基不同，酚醛树脂中羟基是酸性类型，能与碱起作用，故酚醛树脂不耐碱。至于聚酯树脂由于具有酯键能被碱破坏，也不耐碱，唯独环氧树脂，能耐碱。同时环氧树脂结构中又含有稳

定的苯环,醚键,其结构又稠密封闭(固化后),故它又能耐酸、耐有机溶剂。环氧树脂的耐化学腐蚀性性能如表1—3所示。

表 1—3 环氧树脂耐化学腐蚀性一般情况

试 剂 名 称	温 度, ℃	性 能
蒸馏水	20~40	24个月不受破坏
海 水	20~40	24个月不受破坏
石 油	20~40	24个月不受破坏
煤 油	20~40	24个月不受破坏
10%硫酸	20~40	24个月不受破坏
50%硫酸	20~40	6个月不受破坏
10%盐酸	20~40	24个月不受破坏
10%硝酸	20~40	6个月不受破坏
10%磷酸	20~40	24个月不受破坏
43%磷酸	20~40	18个月不受破坏
10%醋酸	20~40	24个月不受破坏
30%苏打	20~40	24个月不受破坏
10%氨水	20~40	24个月不受破坏
10%丙酮水溶液	20~40	6个月不受破坏
丁 醇	20~40	3个月不受破坏
苯	20~40	6个月不受破坏
甲 苯	20~40	6个月不受破坏
环己醇	20~40	6个月不受破坏
环己酮	20~40	3个月不受破坏
水	100	3个月不受破坏
50%肥皂水	20~100	6个月不受破坏
甘 油	20~100	6个月不受破坏
10%液碱	100	1个月不受破坏

(五) 优异的电绝缘性能

环氧树脂和许多有机高分子材料一样,是一种良好的绝缘材料,固化后环氧树脂电性能表1—4所示。

表 1—4 环氧树脂电性能的一般情况

项 目	性 能
击穿电压, 仟伏/毫米·室温	35最高可达50
体积电阻, 欧姆-厘米	10^{14} 以上
介质常数, 50赫/秒	3~4
损耗因数, 仟伏/毫米·50赫	0.004以下
抗电弧, 秒	100~140

例: #6101、#634 的电性能测试如下情况:

#6101及#634以苯酐为固化剂的电性能

1. 成型条件: 树脂型号	#6101	#634
树脂重量, 克	100	100
苯酐用量(95%以上), 克	40	35
固化温度, °C	130	130
固化时间, 小时	14	15
2. 性能: 树脂型号	#6101	#634
介电强度, 千伏/毫米	32~42	26.1~32.3
体积电阻, 欧姆-厘米	$>3.93 \times 10^{14}$	$>1 \times 10^{14}$
表面电阻, 欧姆	$>3.7 \times 10^{14}$	$>1 \times 10^{14}$
介质损耗, 60仟伏/50赫	0.0113~0.0204	0.0530~0.0570

(六) 机械强度高

环氧树脂结构中含有环氧基、醚基、羟基等。同时其结构又很紧密, 所以它相对于酚醛树脂、聚酯树脂及其他高分子材料来讲有更好的机械性能。固化后的环氧树脂机械性能如表1—5所示。

表 1—5 环氧树脂的机械性能

项 目	数 据
抗张强度, 公斤/厘米 ²	460~700
抗弯强度, 公斤/厘米 ²	900~1200
抗压强度, 公斤/厘米 ²	870~1740
杨氏弹性模量, 公斤/厘米 ²	23200~34800
抗冲击强度, 公斤-厘米/厘米 ²	10~20
比 重	1.12~1.15

(七) 耐热性

环氧树脂因含有稳定的苯环及醚键, 所以其耐热性也很好, 它的马丁耐热在 100°C 以上。而在电机上的应用耐热性可达 F 级。

(八) 吸水性

环氧树脂的吸水率很低, 在室温下吸水率在 0.5% 以下, 所以它可以用于作防潮材料 (经一个月高温高湿作用, 其强度降低不到 10%)。

二、环氧树脂的用途

环氧树脂由于具有许多优良的性能, 所以从民用到国防, 从一般工业到尖端科学, 它的用途越来越广泛。特别是近几年来, 许多性能优异的新品种的相继问世, 使环氧树脂在国民经济中越来越显得重要。

环氧树脂的用途按其使用形式可分下列几方面:

(一) 作粘合剂

环氧树脂对金属与金属、金属与非金属、非金属与非金属等材料都有很强的粘合力, 故广泛的用作粘合剂, 俗称它

为万能胶。国外用它作粘合拖拉机及起重机上的零件，可以经受12吨重的载荷。由于环氧树脂可以在室温固化，固化后又可经受高低温作用，这就对一些不能经受高温的精密部件的紧固是极为适用的，如光学仪器，蜂巢结构材料等的粘合剂已广泛使用环氧树脂。

(二) 作层压材料

环氧树脂由于具有很好的机械强度，因此，已大量用于制层压板，玻璃钢等。用环氧树脂制成的玻璃钢，其强度不亚于聚酯玻璃钢。因此这种层压材料可代替金属材料，已广泛用于汽车工业，造船工业，建筑业等。从而大大减轻了重量，简化制造工艺和缩短工时。

(三) 作浇铸、浸渍及模具

环氧树脂由于它具有极好的电绝缘性，机械性及耐热性，因此已广泛用于浸渍、浇铸成电机电器上的零件。

1. 浇铸成电机中的定子、电机外壳、变压器，可以大大减轻部件重量，缩小体积，简化工艺过程。

2. 浸渍成各种互感器，线圈的绝缘体、电容器、电流计、电缆、转动开关、电缆接头等。体积小，工艺方便，为目前电气工业中必不可少的材料。

除此以外还大量浇铸层压成模具，它与金属模具比较，具有操作方便、成本低、工时短、使用寿命长等特点。

(四) 作涂料

这是环氧树脂最主要的用途，应用最早，用量也最大，其用量约占环氧树脂总用量的40%左右。特别是高分子量的环氧树脂用作涂料，不但在耐腐蚀方面具有独特的性能，同时其机械性能，弹性以及光泽方面都大大优于酚醛基和醇酸

基涂料。目前用得最广是耐腐蚀涂料,除此以外还作罐头漆,漆包线等,具体应用如下:

1. 建筑交通方面:

交通上常用环氧涂料,施涂地板、路面,具有光滑柔软舒适之感,使用寿命长,易于修补,克服了混凝土新与旧粘性不好,修补效果差的缺陷。同时其弯曲强度、防水、防渗透性、抗腐蚀性等都大大超过混凝土涂层。

2. 化学工业方面:

(1) 稀硫酸贮槽用环氧树脂胶涂复后,可经受温度变化及耐腐蚀。

(2) 纸浆槽内涂环氧胶后,可以经受不同工作温度,使用寿命可达20个月。

(3) 杀虫剂厂中的金属搅拌以及运输带用环氧胶施涂后,保护层效果良好。

3. 食品工业方面:

(1) 食糖提炼厂中的旋转筒、过滤槽施涂胶层后,具有耐酸耐温性能。

(2) 饮料工业中果液、酒、醋等储存槽施涂环氧胶层后,无毒,使用寿命延长。

(3) 食品罐头内层施涂环氧胶层,可耐酸、碱、盐腐蚀,可抗硫侵蚀,达到保味、延长贮存期的目的。

4. 其他工业方面:

如石油工业中的管道阀门,污水场的过滤管道;核子能工场所之贮放槽等施涂环氧胶层后具有良好的耐腐蚀性。另外也可作聚氯乙烯塑料的稳定剂,有机硅树脂的改性剂等。