

环氧树脂

陈平 刘胜平 编著

化学工业出版社

环 氧 树 脂

陈 平 刘胜平 编著

化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环氧树脂/陈平, 刘胜平编著. —北京: 化学工业出版社, 1999.3
ISBN 7-5025-2532-7

I. 环… II. ①陈… ②刘… III. 环氧树脂 IV. TQ323.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 06201 号

环 氧 树 脂
陈 平 刘 胜 平 编
责任编辑: 周伟斌
封面设计: 郑小红

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 5 号 邮政编码 100029)
新华书店北京发行所经销
北京市密云云浩印刷厂印刷
北京市密云云浩印制厂装订

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 8 $\frac{1}{2}$ 字数 183 千字
1999 年 3 月第 1 版 1999 年 3 月北京第 1 次印刷
印 数: 1—4000
ISBN 7-5025-2532-7/TQ·1129
定 价: 16.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

序 言

环氧树脂是一类具有良好粘接、耐腐蚀、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材料的粘接、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着重要的作用，已成为各工业领域中不可缺少的基础材料。

陈平等同志所著的《环氧树脂》一书，是目前我国一本比较深入和系统地论述环氧树脂的学术专著。它简明扼要，深入浅出地介绍了有重要应用价值的环氧树脂、固化剂和促进剂的制造、种类和特性。对其固化反应机理、固化物的结构-形态-性能之间的关系、固化物转变与松弛机制、环氧树脂的改性、加工流变学和应用研究动态等方面均进行了详细的理论阐述，从而为环氧树脂体系配方、性能的优化设计和开拓新的应用领域提供了理论基础。

该书不仅具有一定的理论深度和广度，并且适用性强，同时也反映了作者及其同事近年来在该研究领域的最新成果，颇具参考价值。可以预见，本书的出版对我国从事高分子材料的科技工作者了解和运用这一领域的成就将有所裨益。应陈平等同志之约，命笔作序，寄以厚望。

张津华

1997年11月于天津

前 言

环氧树脂以优异的力学性能、电性能和粘接性能而著称，现在无论是在一般的技术领域，还是在尖端技术领域中都得到了广泛的应用。它是热固性树脂中应用量较大的一个品种，除以胶粘剂的形式使用外，还以涂料、灌封料、结构材料和纤维增强复合材料用树脂基体等形式使用，每年应用量剧增。

对环氧树脂的研究是从本世纪 30 年代初开始的。环氧树脂引起商家的兴趣，首先是在德国 Schlack 的专利发表后。由 I. G. 染料公司在 1939 年所阐述的液体聚环氧化合物，因二次世界大战而未能在美国取得专利权。稍后，瑞士的 P. Castan 在 1940 年报道了二缩水甘油醚类和酯类的制造方法，并取得专利权，Ciba 公司以此专利为基础而进行了开发。1943 年 P. Castan 申请的美国专利介绍了用二元酸固化树脂。后来，P. Castan 的专利又介绍了以用量为 0.125% 的碱性催化剂进行环氧树脂固化，然而这个专利中有些内部数值如重要的胺固化剂通常用量高于 5%，至此对 Castan 的研究成为环氧树脂的发展方向之一。

环氧树脂早期绝大部分应用于表面涂料，对这个领域的研究应归功于 S. O. Greenlee 的工作；Greenlee 的研究工作使他在 1945 年和 1946 年取得两项专利，其内容包括固态环氧树脂的制造，甘油改进环氧树脂的工作，用干燥的油酸进行较高分子物料的酯化；利用聚酰胺、聚胺、酚醛树脂、尿素及三聚氰胺树脂等固化环氧树脂的方法等项目。Greenlee 的这些研究工

作成为环氧树脂的另一发展方向。

环氧树脂的大规模生产和应用还是从 1948 年以后开始的。由于它具有一系列优良的性能，如粘接性强，收缩率小，介电性能、机械性能和耐热性能优良，化学稳定性好等特点，所以在工业上发展很快，不仅产量迅速增加，而且新品种也不断涌现。1960 年前后，相继出现了热塑性酚醛型环氧树脂、卤代的双酚 A 环氧树脂、聚烯烃环氧树脂，以后又出现了许多脂环型环氧树脂以及其他新型的环氧树脂。

我国生产环氧树脂是从 1958 年开始的，以后不仅产量迅速增加，而且新品种也发展较快。目前在合成树脂领域中环氧树脂已经成为重要的品种，广泛应用于电子、电气、机械、化工、国防以及其他许多生产领域中。随着我国石油化学工业的发展，环氧树脂在各领域中的应用也必将得到更迅速的发展。

目前国内还尚未出版过系统介绍环氧树脂固化反应机理、性能、改性及其应用方面的专著，从事环氧树脂研究及其应用的科研人员只能看到许多零散的文献资料。因此，作者在多年从事环氧树脂理论研究及其开发应用基础上，并收集整理了国内外的文献编著此书，该书反映了作者近年来在完成国家科技攻关和省、部级科技基金项目中取得的最新研究成果。希望该书的出版对推动环氧树脂和高性能高分子材料的发展以及在电子、电气、航天航空、船舶运输等行业的进步产生有益的影响。

本书第一、八、九章由刘胜平编写，第二、三、四、五、六、七章由陈平编写。

天津合成材料工业研究所张津华研究员为本书写了序言，在编写过程中得到哈尔滨理工大学唐传林教授的支持与帮助，且审阅了本书的初稿，在此一并致以深切的谢意。

由于环氧树脂内容广泛，发展迅速，新品种不断涌现，加之作者水平有限，各个章节所介绍的深度和广度难免不齐，书中的缺点和不足在所难免，恳请读者批评指正。

作者

1997年10月于哈尔滨

内 容 提 要

本书简明扼要、深入浅出地介绍了有重要应用价值的环氧树脂、固化剂和促进剂的制造、种类和特性，对其固化反应机理，固化物的结构-形态-性能之间的关系，加工流变学和应用研究动态进行了详细阐述。全书共分九章，分别论述了环氧树脂的制造方法和基本性能，环氧树脂的分析，环氧树脂用固化剂和促进剂，环氧树脂的固化反应机理，环氧树脂固化物的转变与松弛，环氧树脂固化物的结构-形态-性能之间的关系，环氧树脂的改性，环氧树脂的加工流变学和环氧树脂的应用进展。本书具有一定的理论深度和广度，并且适用性强，是一本比较详尽、系统论述环氧树脂的专著。

本书可供从事高分子材料科学研究、工业生产和推广应用的科技人员阅读，也可作为高等院校有关专业师生的教学参考书。

目 录

第一章 环氧树脂总论	1
1.1 环氧树脂的定义	1
1.2 环氧树脂的种类	2
1.2.1 按化学结构分类	2
1.2.2 按状态分类	5
1.2.3 按制造方法分类	5
第二章 环氧树脂的制造和基本性能	6
2.1 双酚 A 型环氧树脂的合成	6
2.1.1 双酚 A 型环氧树脂的生成反应	6
2.1.2 制造方法	6
2.2 脂环族环氧树脂的合成	11
2.3 环氧树脂的基本性能	13
2.3.1 双酚 A 型环氧树脂	13
2.3.2 双酚 F 型环氧树脂	14
2.3.3 双酚 S 型环氧树脂	17
2.3.4 氢化双酚 A 型环氧树脂	17
2.3.5 线性酚醛型环氧树脂	17
2.3.6 多官能基缩水甘油醚树脂	19
2.3.7 多官能基缩水甘油胺树脂	20
2.3.8 具有特殊机能的卤化环氧树脂	21
第三章 环氧树脂的分析	25
3.1 环氧当量与环氧值	25
3.1.1 化学分析法	25
3.1.2 光谱分析法	27

3.2	羟值与羟基值	28
3.3	氯含量	30
3.4	双键的定量	32
3.5	粘度	32
3.5.1	杯式粘度计	32
3.5.2	旋转粘度计	33
3.5.3	毛细管粘度计	33
3.5.4	落球式粘度计	33
3.6	软化点	35
3.7	分子量及分子量分布	36
3.7.1	平均分子量的定义	36
3.7.2	分子量和分子量分布的测定方法	37
第四章	环氧树脂的固化反应、固化剂和促进剂	39
4.1	环氧基的反应性	39
4.1.1	环氧基的电子云分布及反应活性	40
4.1.2	异质末端及其影响	42
4.2	与活泼氢化物的反应	43
4.2.1	与醇类的反应	44
4.2.2	与酚类的反应	46
4.2.3	与羧酸类的反应	47
4.2.4	与硫醇的反应	48
4.2.5	与酰胺、脲类的反应	49
4.2.6	与脲酯和异氰酸酯的反应	50
4.3	固化剂的概况	51
4.3.1	固化剂的种类	51
4.3.2	固化剂的固化温度和耐热性	53
4.3.3	固化剂的结构与特性	54
4.3.4	各种用途不同的固化剂	55
4.4	胺类固化剂	56
4.4.1	多元胺类固化剂	56

4.4.2	叔胺及咪唑类固化剂	71
4.4.3	硼胺及其硼胺络合物固化剂	86
4.5	酸酐固化剂	93
4.5.1	酸酐的固化反应机理	93
4.5.2	酸酐固化剂的种类与特点	101
4.5.3	酸酐固化剂的共熔混合改性	107
4.6	顺丁烯二酸酐及其几种改性固化剂	107
4.6.1	70 酸酐	108
4.6.2	桐油酸酐	108
4.6.3	647 酸酐	108
4.7	其他固化剂	108
4.7.1	线性酚醛树脂固化剂	108
4.7.2	聚酯树脂固化剂	109
4.7.3	液体聚氨酯固化剂	109
4.7.4	聚硫橡胶固化剂	109
4.8	环氧树脂固化用促进剂	110
4.8.1	亲核型促进剂	111
4.8.2	亲电型促进剂	112
4.8.3	金属羧酸盐促进剂	112
4.9	潜伏性环氧树脂体系固化反应动力学参数的特征	113
4.9.1	问题的提出	113
4.9.2	理论分析	113
4.9.3	一般性结论	116
第五章	环氧树脂的辅助材料及改性	117
5.1	稀释剂	117
5.1.1	非活性稀释剂	117
5.1.2	活性稀释剂	118
5.2	合金改性	123
5.2.1	增塑剂的分类	123
5.2.2	增塑效果	125

5.3 环氧树脂的韧性改进途径及其增韧机理	126
5.3.1 环氧树脂的增韧途径	126
5.3.2 增韧机理	126
5.4 填料对环氧树脂的改性	138
5.4.1 填料的种类及用途	138
5.4.2 用偶联剂对填料进行表面处理及作用	141
5.4.3 填料的改性效果	144
第六章 环氧树脂固化物的转变与松弛	148
6.1 酸酐/环氧树脂固化物的转变与松弛	149
6.1.1 玻璃化转变 (α 松弛)	149
6.1.2 玻璃态中的 β 松弛	149
6.1.3 α 与 β 松弛之间的中间转变	156
6.1.4 β 或 β' 松弛对环氧树脂固化物冲击强度的影响	156
6.2 胺/环氧树脂固化物的转变与松弛	158
6.2.1 玻璃化转变 (α 松弛)	158
6.2.2 玻璃态 ($T < T_g$) 中的 β 转变	159
6.2.3 α 与 β 松弛之间的转变 (α' 、 β')	162
6.2.4 β 和 β' 松弛与固化物力学性能的关系	162
6.2.5 玻璃态 ($T < T_g$) 中的 γ 松弛	163
6.3 羧酸/环氧树脂固化物的转变与松弛	163
6.3.1 网络的结构特征	163
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	164
6.3.3 交联密度与 T_g 的关系	169
6.3.4 网络结构与机械强度的关系	170
6.3.5 力学性能对温度的依赖性	171
第七章 环氧树脂固化物的结构形成-形态-性能间的关系	173
7.1 环氧树脂凝胶化形态	173
7.1.1 微凝胶体的形成	173
7.1.2 大凝胶体的形成	174

7.1.3	交联网络结构的形成	175
7.2	环氧树脂固化物结构与性能间的关系	176
7.2.1	交联密度	177
7.2.2	机械性能与交联密度之间的关系	180
7.2.3	机械性能对温度的依赖关系	180
第八章	环氧树脂的加工流变学	185
8.1	流变学基本概念	185
8.2	环氧树脂结构模型-流变性-加工性-性能间的关系	189
8.2.1	结构与流变之间的关系	190
8.2.2	固化行为的动力学研究	193
8.2.3	热固性树脂的流变模型	197
8.3	流变学在环氧树脂中的应用	200
8.3.1	固化行为与加工工艺性	200
8.3.2	玻璃纤维/环氧层压制品加工过程中的流变性质	202
8.4	环氧树脂加填体系的流变性质	206
8.4.1	影响浓分散体系流变性质的因素	207
8.4.2	刚性填料体系的牛顿性	208
8.4.3	填料对环氧树脂流变性质的影响	212
第九章	环氧树脂的应用	215
9.1	环氧树脂涂料	217
9.1.1	常温固化型	217
9.1.2	自然干燥型	220
9.1.3	烘干型	220
9.1.4	阳离子电沉积涂料	221
9.1.5	粉末涂料	222
9.2	环氧树脂胶粘剂	223
9.2.1	双组分型胶粘剂	224
9.2.2	单组分环氧树脂胶粘剂	229
9.3	环氧树脂成型材料	230
9.3.1	环氧树脂成型材料及应用	230

9.3.2 环氧树脂泡沫塑料	235
9.4 纤维增强塑料和复合材料	236
9.5 环氧树脂的反应注射成型	239
9.5.1 环氧树脂的RIM工艺	239
9.5.2 环氧树脂的RIM拉挤工艺	241
9.6 环氧树脂应用研究动态	242
9.6.1 涂料领域	242
9.6.2 电子、电气领域	243
9.6.3 土木建筑、粘接领域	243
9.6.4 其他领域	244
主要参考文献	245

第一章 环氧树脂总论

环氧树脂(通称为 epoxy resins),是一种环氧低聚物(epoxy oligomer),当与固化剂(hardener)反应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、耐化学药品性以及机械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。

环氧乙烷通过离子性聚合所得到的热塑性的聚氧化乙烯树脂(polyethylene oxide),这种树脂不称为环氧树脂。

环氧树脂是一个分子中含有两个以上环氧基 $\begin{array}{c} \text{—CH—CH—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$,

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。

1107817

1.2 环氧树脂的种类

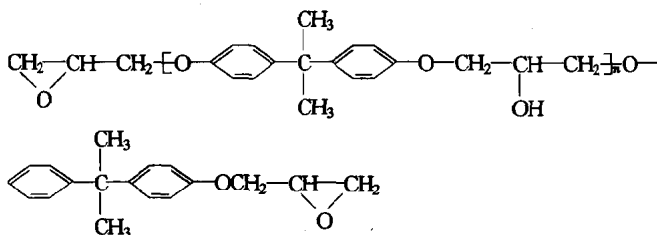
环氧树脂的种类很多,且在不断地发展,因此,明确地进行分类是困难的。按化学结构分类在类推固化树脂的化学及机械性能研究等方面是便利的。

1.2.1 按化学结构分类

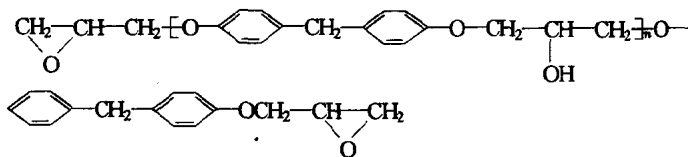
环氧树脂按化学结构可大致分为以下几类。

1. 缩水甘油醚类

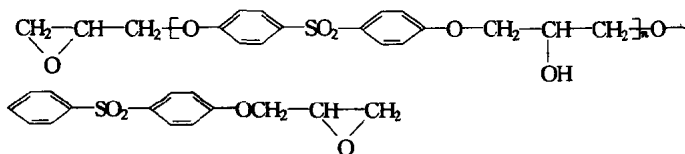
其中的双酚 A 缩水甘油醚树脂简称为双酚 A 型环氧树脂,是应用最广泛的环氧树脂,其化学结构式为:



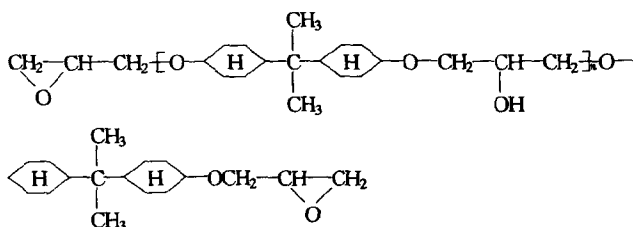
双酚 F 型环氧树脂:



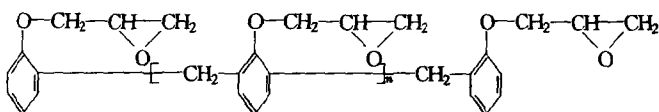
双酚 S 型环氧树脂:



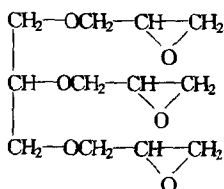
氢化双酚 A 型环氧树脂:



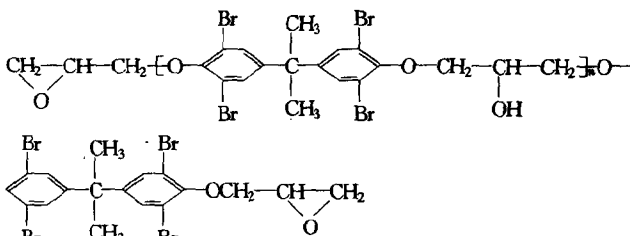
酚醛型环氧树脂：



脂肪族缩水甘油醚树脂：



溴代环氧树脂：



2. 缩水甘油酯类

邻苯二甲酸二缩水甘油酯等。