

环 氧 树 脂

〔美国〕H. 李 K. 奈維萊 著

焦书科等 译 王源玉 殷宗泰 校

中 国 工 业 出 版 社

本书系根据 Henry Lee 等著的“环氧树脂”一书而译出的。全书共分12章，第1章至第7章详细地讨论了环氧树脂的合成原理，以及各种增塑剂、稀释剂、熟化剂及熟化过程的机理。第8至第12章介绍了在工业上或实验室内应用环氧树脂的各种最新工艺，如浇注、层压以及用环氧树脂做涂料和粘合剂，此外，书中还列举了许多典型配方和性能数据。最后一章介绍了环氧树脂生产的操作技术和安全防护。

本书主要供从事环氧树脂的生产、研究和使用的有关人员阅读，并可供高等院校有关专业的师生参考。

本书由焦书科、张明哲(第9章)和丘坤元(第12章)等翻译，经王源玉、殷宗泰同志校订。

H. Lee K. Neville
EPOXY RESINS
THEIR APPLICATIONS AND TECHNOLOGY
McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC.
NEW YORK TORONTO LONDON 1957.

* * *

环 氧 树 脂

焦书科等 译 王源玉 殷宗泰 校

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京佳麟阁路西10号)

北京市书刊出版业营业许可出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $10^{1/2}$ ·字数243,000

1965年8月北京第一版·1965年8月北京第一次印刷

印数0001—5,320·定价(科四)1.20元

*

统一书号: 15165·3776(化工-353)

目 录

序 言

第一章 环氧树脂的合成及其特性	1
主要的环氧树脂分子结构	4
主要的环氧树脂分子的合成	5
环氧氯丙烷	5
双酚 A	6
双酚 A 二甘油醚	8
高分子量环氧树脂的合成	10
多元酚聚醚醇的合成	13
混合树脂的合成	13
其他环氧树脂的合成	14
工业环氧树脂	17
树脂的鑑定	19
粘度	20
环氧当量	20
羟基当量	24
平均分子量和分子量分布	25
软化点	26
热变形温度	27
結論	27
参考文献	28
第二章 环氧树脂的熟化	30
环氧基的聚合反应	31
羟基的聚合反应	35
用交联剂进行熟化	42
伯胺和仲胺	42
有机酸	46

VI

酸酐	50
含氮量的影响	52
熟化剂用量的计算	52
熟化度	54
转化率的测定	55
交联度的估算	57
熟化树脂的鑑定	59
物理性能	60
化学性能	61
电性能	61
結論	62
参考文献	63
第三章 用脂肪伯胺及其加成物作熟化剂	64
脂肪伯胺	64
二乙撑三胺	65
二乙胺基代丙胺	68
改性胺	70
胺-树脂和胺-甘油醚加成物	72
胺-环氧乙烷加成物	76
氟乙基化产物	82
混合胺	88
結論	92
参考文献	93
第四章 胺类、酰胺类和潜伏熟化剂	94
环状脂肪胺	94
叔胺	98
叔胺盐	100
芳香胺	104
未改性的芳香伯胺	105
改性的芳香胺	113
酰胺	115
潜伏催化剂	116
BF ₃ ·单乙胺络合物	117

硼酸盐	118
結論	119
参考文献	119
第五章 有机酸和酸酐熟化剂	121
二元酸	121
草酸	122
酸酐	122
邻苯二甲酸酐	124
順丁烯二酸酐	130
六氢邻苯二甲酸酐	130
1,2,4,5均苯四甲酸二酐(焦性密石酸酐)	132
甲基(邻)苯二甲酸酐丁烯二酸加成物	141
正十二烷基丁二酸酐	141
二氯代丁烯二酸酐	142
克鲁瑞狄克酸酐(Chlorendic Anhydride)	143
結論	147
参考文献	148
第六章 稀释剂、填料和树脂改性剂	149
稀释剂	149
用量	152
适用期和放热作用	153
性能	153
填料	155
用量	156
适用期和放热作用	157
性能	157
填料与树脂的掺和	163
树脂改性剂	163
酚醛单体和树脂	164
苯胺甲醛树脂	166
脲醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂	167
糠醛树脂	167
聚酯树脂	168

VI

乙烯类树脂	168
异氰酸酯 (聚氨基甲酸酯)	169
碳氟树脂	170
硅树脂	170
結論	171
参考文献	171
第七章 增塑剂和增韧剂	173
增塑剂	173
单官能的增韧剂	173
多官能的增韧剂	174
聚酰胺树脂	175
聚硫化物	182
脂肪二胺	187
聚酯增韧剂	190
結論	191
参考文献	191
第八章 澆鑄、灌注、鑲嵌、密封和輕质泡沫体	193
工业应用	193
配方	198
树脂-熟化剂混合物	201
性能的改进	205
生产工艺	208
模型	209
应用工艺	209
大型或复杂形状的澆鑄	213
高填充体积填料鑄件的澆鑄	213
典型配方	213
輕质泡沫体	216
化学泡沫体	216
合成泡沫体	220
結論	222
参考文献	222
第九章 粘合剂	224

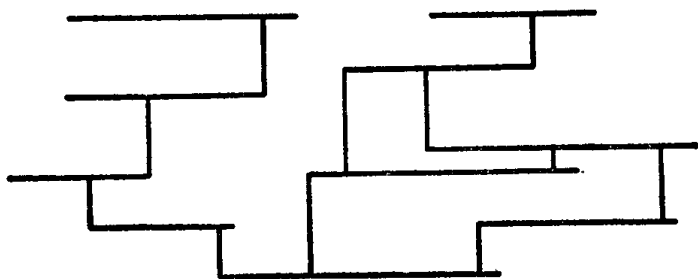
粘合剂体系	225
一般討論	226
特性的选择改进	229
应用	232
配方	233
柔韧体系	233
刚性体系	236
焊剂	242
結論	242
参考文献	243
第十章 层压制品	245
玻璃纖維层压制品的理論	245
环氧-玻璃布层压制品在工业上的应用	246
制造工艺	248
层压制品的制造	251
配方	253
玻璃布的种类及其表面处理	253
树脂、改性剂和熟化剂体系	255
层合压力、树脂含量和熟化周期	256
熟化层压制品的性能	261
机械性能	262
电性能	270
耐化学腐蝕性	273
結論	276
参考文献	277
第十一章 涂料	278
100%的純树脂涂料	278
未酯化的溶液涂料	280
树脂	282
溶剂	285
熟化剂和改性剂	288
顏料	293
配方	294

X

环氧树脂酯类	300
結論	303
参考文献	303
第十二章 使用方法和安全防护	305
环氧树脂在生产中的使用	305
填料的摻合	306
熟化剂的計量	306
最适宜的每批用料量	306
搅拌设备的选择	308
施工设备的使用	309
有害的生理反应的消除	309
熟化设备的选择	311
脫模剂的选择	311
环氧树脂的除去	312
結論	312
参考文献	313
化学索引	314

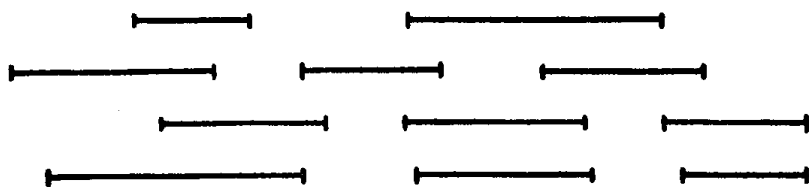
第一章 环氧树脂的合成及其特性

环氧树脂在主要的工业用塑料中是較新型的。1930年，它首先由瑞士的皮里·卡斯坦（Pierre Castan）和美国的 S.O. 格林里（Greenlee）合成，环氧树脂同酚醛和聚酯树脂一样属于热固性塑料。当加入熟化剂时热固性树脂则变为坚硬的和不熔的体系，此体系可设想为三向交联的网状结构，在平面上可以表示如下：



由上图可以看出：分子在任何方向的运动，都受到了交联排列的限制。

另一方面，热塑性树脂如聚乙烯和聚氯乙烯，可设想为永久可熔的化合物。它们由长的綫型分子鏈組成，这些分子鏈在空間彼此靠近排列但并不相互連接，在平面上，該体系可表示如下：



由上图可以看出：分子在任何方向的运动都没有由于同周围分子的交联而受到阻碍。

实际上，热塑性物质在加热时可逐渐软化，或加压时可以流动，而热固性物质却只能在指定的范围内保持其尺寸稳定性，这样分类虽然是从结构的基础出发，但是，不能把它看作是性能的绝对界限。某些热固性物质虽然具有最大的极限范围，在较高的温度下却比耐高温的热塑性材料更易变形。

在其他方面，这两类物质也有所区别，例如：热塑性物质在加热和加压下可以形成所要求的形状；但这对所有热固性物质并不一定是必要的。例如：一个低粘度的环氧树脂在室温和适当的液体熟化剂混合后，倒入一个准备好的模型内，几分钟之内即可脱模成为一个固体的和尺寸稳定的块状树脂。另一个不同点是：在品种和程度上都使得热固性树脂在许多工业应用上成为有用的一类，而热塑性树脂的化学性质是不适合的。

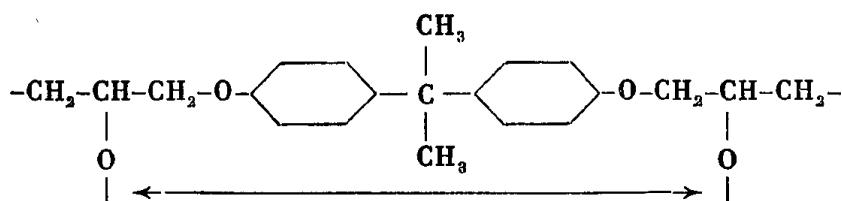
热固性环氧树脂具有一系列可贵的性能，可以直接用来配制粘合剂、密封液体、冷焊剂、浇铸件、层压品和涂料。其比较重要的性能是：

1. 易变性 对环氧树脂来说很多熟化剂是有效的，而且环氧树脂可和多种改性剂混溶，因此熟化的环氧树脂体系能够加工成为许多不同的品种。

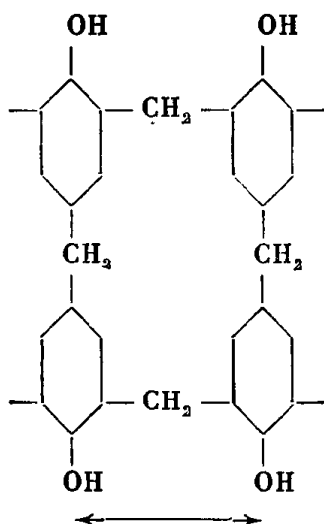
2. 良好的操作特性 很多环氧树脂体系都可在室温下操作，有些在混合过程中只需一般的加热即可。在熟化剂掺入之前，如果制造方法适当，且不含有任何碱，树脂的适用期是很长的。树脂与熟化剂的比例不象某些热固性树脂那么严格，但是如果想得到很好的结果，熟化剂的用量就应该严格按照实验测定的量使用，并应小心称量。熟化剂的用量太多或太少，都会使树脂的耐溶剂性和热变形温度下降，但是在大多数的应用中，很小的百分误差还是允许的，甚至对某些熟化剂可允许有较宽的限度。通过调节熟化周期和选择适当熟化剂的方法，可在任何指定的时间内完成熟化，在很多场合下，适用期、粘度和熟化时间都可按照生产场所的要求加以调节，而不会严重的影响熟化体系的性质。

3. 韧性 熟化环氧树脂的韧性约比同样熟化的酚醛树脂大

七倍，其相对韌性是由于各交联点之間的距离和很多脂肪鏈的存在所引起的。



典型的熟化环氧树脂的结构



典型的熟化酚醛树脂的结构

4. 高粘性 由于原始树脂中脂肪羟基 $\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}- \end{array} \right)$ 和醚键

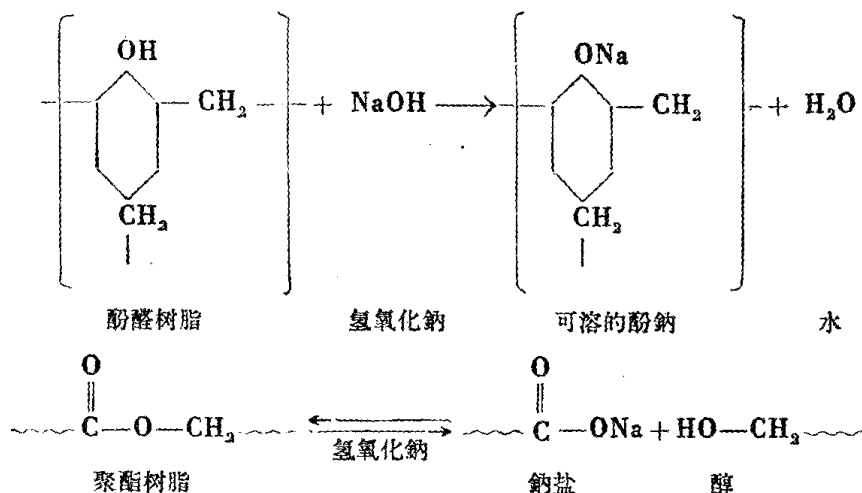
($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) 的存在，使环氧树脂具有很高的粘合强度。由于这些基团的极性，使环氧分子和相邻介面間产生了电磁键的引力，同样，环氧基可以和表面，例如金属表面上活泼氢起反应，形成化学键，因为树脂可以相当平稳的从液态变成固态（即有輕微收縮），所以能保持着原有的键。

5. 收縮性低 环氧树脂有别于很多热固性化合物，它在熟化过程中不放出副产物，而且在液态时就有高度的締合。熟化是通过直接加成来进行的，对一个未改性的体系來說其收縮率小于2%，这就說明分子間的重排是很少的。另一方面，酚醛和聚酯树

脂的縮合和交联則产生相当高的收縮值。

6. 稳定性 熟化的环氧树脂具有高度的化学稳定性。在熟化的环氧体系中，醛基、苯环和脂肪羟基，实际上不易受碱的侵蚀，而且也极耐酸。

比較一下弱酸性的酚醛树脂和聚酯树脂酯键对氢氧化钠的稳定性：



在酚醛树脂的情况下，所生成的酚钠很容易溶解，从而使树脂的链最终断裂。在聚酯树脂的情况下，酯键经水解后产生原来的醇和酸的钠盐。

熟化环氧体系的化学稳定性由于树脂块内稠密封闭的堆砌结构而有所增加，尤其对溶剂有特殊的抵抗作用。

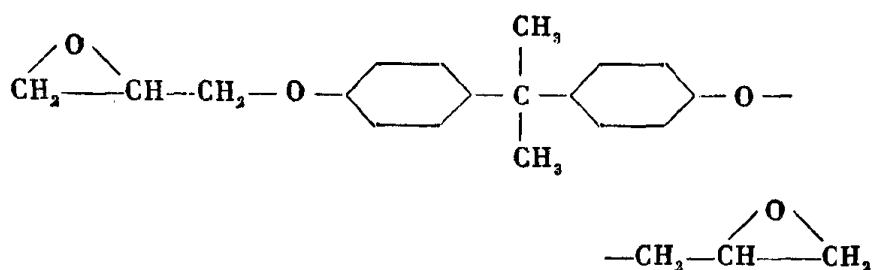
主要的环氧树脂分子结构

环氧树脂分子是以活泼的环氧基或环乙氧基来表示其特性的。



环氧基是綫型聚合物的末端，通过环氧基、羟基或其他基团（第二章）完成交联和熟化时，结果形成一个非常坚韧的、特粘的并

具有高度稳定性的固体。其最简单最理想的形式可用双酚A的二甘油醚来代表，



应用最广的液体环氧树脂，其粘度范围为 8000~20000 厘泊，主要为上式结构。因为工业上的环氧树脂是未经分子蒸馏的，所以常会有百分之几的高分子量同系物、带支链的分子、异构体以及偶尔含有与基础结构相组合的单甘油醚类。而高粘度的液体和固体工业用树脂都是聚合度很高的产物，可以认为它是以双酚 A 二甘油醚为主的同系物。

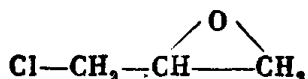
因为双酚 A 二甘油醚及其高级同系物，可以作为这类化合物的代表，故需详加讨论。

主要的环氧树脂分子的合成

合成双酚 A 二甘油醚常用的原料是环氧氯丙烷和双酚 A，这些是由天然气和炼焦的副产物中而得来的。

环氧氯丙烷

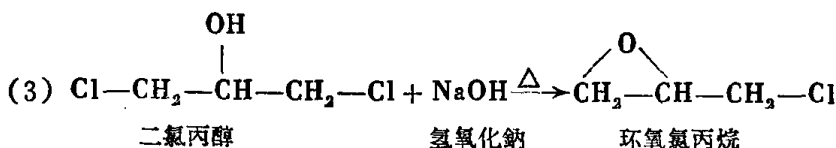
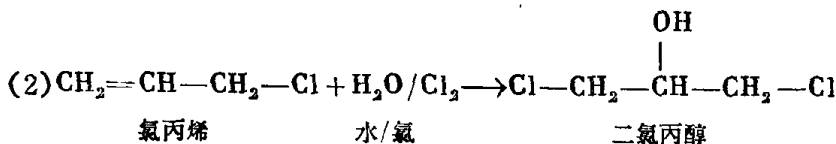
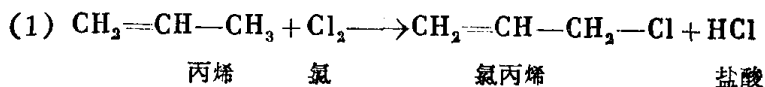
环氧氯丙烷是无色易流动的液体，具有和氯仿相似的刺激味道。分子式如下



环氧氯丙烷是极活泼的化合物。通常通过环氧基和含有活泼氢（易起反应的氢）的物质化合，工业品的有效纯度是 98%。

环氧氯丙烷通常是用丙烯经氯化生成氯丙烯，氯丙烯再和次氯酸反应得二氯丙醇，二氯丙醇遇氢氧化钠在高温下放出一个氢

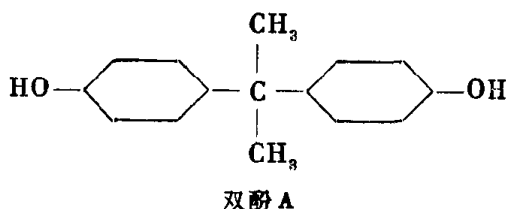
和一个氯即得环氧氯丙烷。反应的起始阶段和由丙烯制甘油的步骤相同。由丙烯制备环氧氯丙烷的全部反应式表示如下：



从以后的讨论可知，反应（3），失卤化氢作用实际上也说明了在双酚 A 二甘油醚分子内环氧基的形成。

双 酚 A

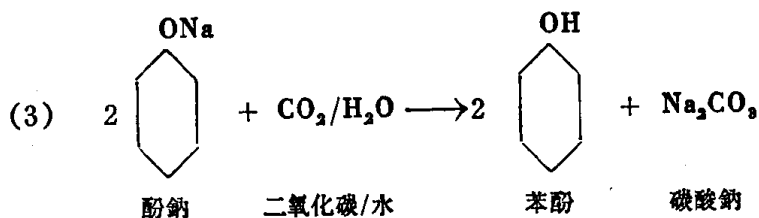
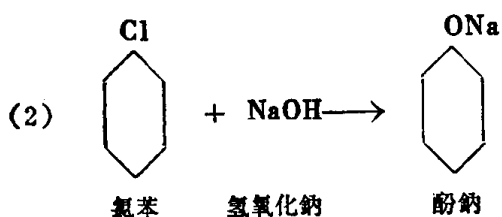
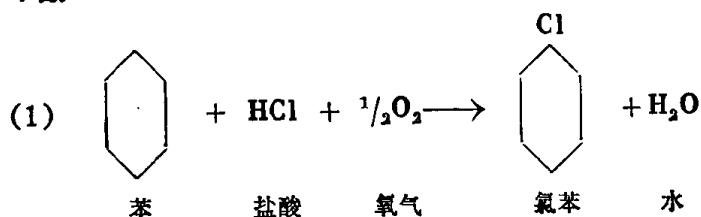
双酚 A 或 2,2'-二对羟基苯基丙烷，需要先合成两个基本的中间物，丙酮和苯酚。



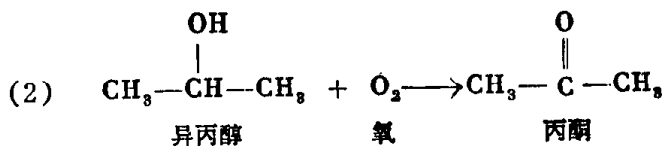
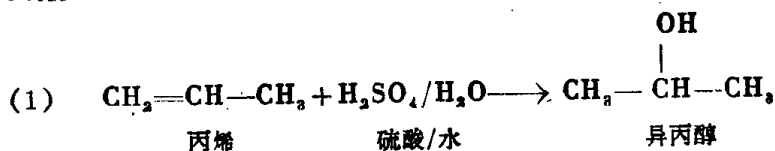
双酚 A 和其他的芳香族化合物一样都含有稳定的苯环，是一个很易合成的二元酚，双酚 A 商品是相当纯的片状固体，熔点 153°C。

工业上生产双酚 A 采用几种步骤：一种是用煤焦油或水煤气得来的苯作原料，苯与氯化氢和氧气处理可得氯苯，氯苯再加氢氧化钠可形成酚钠，通入二氧化碳使苯酚游离，制取丙酮可由丙烯加硫酸处理得异丙醇，然后异丙醇进行适度的氧化即得丙酮，丙酮与苯酚化合得双酚 A，反应如下：

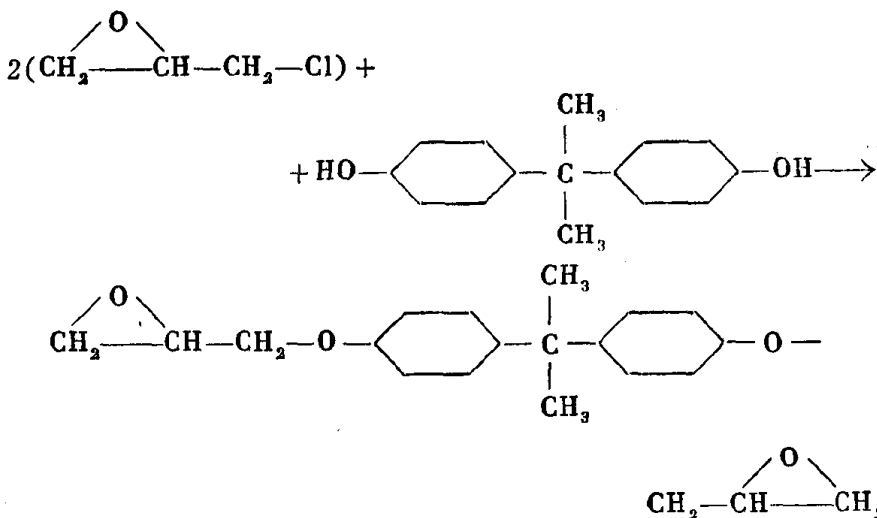
苯酚



丙酮



分子的环氧氯丙烷，



但是当按化学计量 2 : 1 的比例反应时，单体（双酚 A 二甘油醚）的产率小于 10%，残余物为高分子量的缩合产物和聚合产物。因此为了获得高产率的单体产物，常加入过量的环氧氯丙烷，即按化学计量的二倍或三倍加入，此时可能获得 70% 或更高的产率。也曾有人提出，环氧氯丙烷可按过量十倍使用，但发现二甘油醚的纯度随环氧氯丙烷过量的多少而改变。

使用过量环氧氯丙烷的另一个优点是：环氧氯丙烷本身可以作为反应介质，因此在合成反应中可不必另加溶剂。反应时通入一个气压的惰性气体，小心的按需要滴加氢氧化钠以控制反应液的碱性，按照文献的实验步骤^[1-2]：

在 370 克（4 克分子）的环氧氯丙烷内加入 228 克（1 克分子）的双酚 A，此溶液在一个氮气压下保持 105—110°C 连续搅拌，在 16 小时内滴入 80 克（2 克分子）30% 的氢氧化钠水溶液，借酚酞指示剂颜色的消退来控制氢氧化钠的滴加速度，保持反应混合液恰为中性。

分出反应产物的有机层，用硫酸钠干燥后，进行减压分馏。其立体异构物呈水白色状而挥发，所得粘滞液体具有以下性质：

沸点 210—230°C/0.05 毫米，折光指数 n_D^{20} 1.5707…………… 170 克

沸点 230—240°C/0.05 毫米…………… 15 克

总产率 54%