

环氧树脂与 环氧涂料

李桂林 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

环氧树脂与环氧涂料

李桂林 编著

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

环氧树脂与环氧涂料/李桂林编著. —北京: 化学工业出版社, 2003.3
ISBN 7-5025-4316-3

I. 环… II. 李… III. ①环氧树脂②环氧树脂漆
IV. ①TQ323.5②TQ633

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 008051 号

环氧树脂与环氧涂料

李桂林 编著

责任编辑: 顾南君

文字编辑: 赵媛媛

责任校对: 郑捷

封面设计: 张昊

*

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

北京市管庄永胜印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 21 $\frac{3}{4}$ 字数 592 千字

2003 年 3 月第 1 版 2003 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4316-3/TQ·1687

定 价: 46.00 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

由环氧树脂制成的涂料、层压制品、浇注料、塑封料、胶黏剂等产品已大量地用于机械、电器、电子、电力、交通、轻工、石化、建筑、国防等诸多领域。环氧树脂体系的应用技术已成为专业技术学科。

近年来，环氧树脂及其涂料应用范围迅速扩展，技术水平和产品质量明显提升。随着国民经济持续增长，对产品性能提出更新更高的要求。技术创新是环氧树脂类精细化工产品开发应用的原动力，环氧树脂及其涂料的新品种不断涌现，新用途不断拓展。环氧树脂及其涂料在不同应用领域间的交叉式发展、渗透，已构成应用技术网络。

《环氧树脂与环氧涂料》一书坚持应用原理与应用技术相结合的原则，吸取了同行专家的相关观点，系统地整理了作者 30 多年的实践经验，反映了环氧树脂应用技术的新需求、新水平、新趋向。

本书遵循对环氧树脂及其涂料高性能及功能化、低污染及高安全性的发展要求，涉及内容全面具体。是一本既有常规知识介绍又有重点论述，既有科研成果又有应用实例，既有理论指导又有实践验证的涂料专业书。

本书突出实用性，具有可读性和可操作性，根据各类环氧涂料的使用要求及特点，深入研究环氧涂料配方设计原则及思路，确定有实用价值的涂料组成；详细介绍有关环氧涂料的制造方法、涂装技术和应用示例。本书还注重创新性和先进性，采用行之有效的科学方法计算并预测环氧涂膜的防介质渗透能力和抗烧蚀隔热性，奠定了配方设计的理论基础；吸纳了最近 3 年的环氧树脂、固化剂及环氧涂料开发应用的新资料，编入了近期开发的新产品。

21世纪科技发展会越来越迅速，科技的内在魅力会激发渴求知识人们的求知欲和创造欲。衷心希望涂料行业的科技人员在涂料工业发展中踏上更高的梯级。

本书第一章主要资料由孙曼灵教授提供，本书的出版还得到马静、梁平辉的支持，在此表示感谢。为方便读者，本书在附录中照原样列举了若干国家标准。鉴于本人学识水平所限制，书中错漏之处在所难免，恳请各方面专家及广大读者对本书不足之处不吝指正。

李桂林

2002年8月于江苏常州

目 录

第一章 环氧树脂	1
第一节 概述	1
一、环氧树脂的发展简史	1
二、环氧树脂的类型及合成方法	2
三、环氧树脂的命名	4
第二节 双酚 A 型环氧树脂	7
一、双酚 A 型环氧树脂的合成	7
二、双酚 A 型环氧树脂的结构与性能特点	12
三、双酚 A 型环氧树脂的质量分析和质量标准	13
第三节 其他双酚型环氧树脂	22
一、双酚 F 型环氧树脂	22
二、双酚 AD 型环氧树脂	24
三、双酚 S 型环氧树脂	26
四、间苯二酚型环氧树脂	27
五、羟甲基双酚 A 型环氧树脂	28
六、氢化双酚 A 型环氧树脂	29
七、有机硅改性双酚 A 型环氧树脂	30
八、有机钛改性双酚 A 型环氧树脂	32
九、尼龙改性环氧树脂	32
十、氟化环氧树脂	32
第四节 多酚型环氧树脂	35
一、线型苯酚甲醛环氧树脂	35
二、邻甲酚甲醛环氧树脂	38
三、间苯二酚甲醛环氧树脂	41
四、其他多酚型环氧树脂	42
第五节 脂肪族缩水甘油醚环氧树脂	43
第六节 缩水甘油酯型环氧树脂	48
第七节 缩水甘油胺型环氧树脂	53
第八节 环氧化烯烃化合物	55

一、脂环族环氧树脂	55
二、脂肪族环氧化烯烃化合物	66
第九节 杂环型和混合型环氧树脂	68
一、杂环型环氧树脂	68
二、混合型环氧树脂	73
第十节 阻燃性环氧树脂	76
一、含溴环氧树脂	77
二、其他类型阻燃性环氧树脂	79
三、阻燃性环氧树脂的发展动向	85
第十一节 水性环氧树脂	86
一、非水溶性环氧树脂水乳液	86
二、水性化改性环氧树脂	87
三、水溶性环氧树脂	89
第十二节 柔韧性环氧树脂	92
一、柔韧性环氧树脂的合成及性能	92
二、柔韧性环氧树脂的应用	94
三、普通环氧树脂的柔性化措施	96
第十三节 环氧树脂主要性能指标的测定方法	101
一、环氧当量(环氧值)的测定方法	102
二、氯含量的测定方法	106
三、黏度的测定方法	112
四、软化点的测定方法	113
五、羟基含量的测定方法	114
六、平均相对分子质量及其分布的测定方法	117
第二章 环氧树脂固化反应	121
第一节 加成固化反应	121
一、环氧树脂的化学反应性	121
二、含活泼氢化合物与环氧基的反应	125
三、含质子给予体化合物与环氧树脂的反应	136
四、异氰酸酯类与环氧树脂的反应	144
五、其他官能团与环氧基的反应	146
第二节 催化聚合反应	147
一、阴离子引发的反应	147
二、阳离子引发的反应	148
三、配位催化聚合的反应	150

第三节	缩聚交联反应	151
一、	氨基树脂与环氧树脂的反应	151
二、	酚醛树脂与环氧树脂的反应	153
三、	含羧基合成树脂与环氧树脂的反应	155
第四节	自由基引发固化反应	156
一、	光固化的反应	156
二、	氧化聚合的反应	160
第五节	影响固化反应的因素	164
一、	反应物结构的影响	164
二、	外在条件的影响	171
第三章	固化剂	174
第一节	多元胺固化剂	174
一、	多元胺及其固化物的性能	174
二、	多元胺的品种	180
三、	多元胺固化剂的用量	191
四、	多元胺固化剂的毒性	194
五、	胺类固化剂的改性	196
第二节	有机酸酐固化剂	209
一、	有机酸酐及其固化物的性能	209
二、	有机酸酐的品种	212
三、	有机酸酐固化剂的用量	227
四、	酸酐的吸湿性及稳定性	229
第三节	合成树脂固化剂	230
一、	酚醛树脂	230
二、	聚硫醇化合物	232
三、	氨基树脂	233
四、	异氰酸酯化合物	235
五、	含羧(羟)基合成树脂	237
第四节	催化型固化剂	239
一、	阴离子聚合型固化剂	239
二、	阳离子聚合型固化剂	248
第五节	新型固化剂	249
一、	固化剂发展的新特点	250
二、	新型固化剂	250
第四章	环氧涂料概述	273

第一节 环氧涂料的分类及组成	273
一、环氧涂料的分类	273
二、环氧涂料的组成	274
第二节 环氧涂料的特性及应用	279
一、耐化学药品性	279
二、防介质渗透性	279
三、物理机械性	294
四、耐烧蚀性	296
五、综合特性	299
六、环氧涂料的应用	301
第三节 环氧涂膜的内应力	302
一、浇注料的内应力	302
二、涂膜的内应力	304
第四节 环氧涂料的现状与发展	307
一、环氧涂料的现状	307
二、环氧涂料的发展趋势	309
第五章 溶剂型环氧涂料	315
第一节 溶剂型环氧涂料的配方设计	315
一、溶剂型环氧涂料的配方设计原则	315
二、溶剂型环氧涂料的配方设计	316
第二节 溶剂型环氧涂料的制备	337
一、生产工艺	337
二、产品性能及用途	338
第三节 溶剂型环氧涂料的涂装	339
一、被涂物件表面处理	339
二、涂装工艺	345
三、涂装安全措施	346
四、涂装质量	350
第四节 溶剂型环氧涂料的产品示例	352
一、溶剂型环氧涂料的相关品种	352
二、溶剂型环氧涂料的开发应用	357
第六章 无(少)溶剂型环氧涂料	359
第一节 无(少)溶剂型环氧涂料的配方设计	359
一、无(少)溶剂型环氧涂料的配方设计原则	359
二、无(少)溶剂型环氧涂料的配方设计	360

第二节	无(少)溶剂型环氧涂料的制备	386
一、	环氧饮水舱涂料的制备	386
二、	环氧玻璃鳞片涂料的制备	389
三、	无溶剂型环氧涂料的特性	391
第三节	无(少)溶剂型环氧涂料的涂装	392
一、	被涂物件表面处理	392
二、	对涂装环境的要求	392
三、	涂装工艺	393
四、	涂装质量	394
第四节	无(少)溶剂型环氧涂料的产品示例	396
第七章	水性环氧涂料	402
第一节	水性环氧涂料的配方设计	402
一、	水性环氧涂料的特点	402
二、	水溶性环氧涂料的配方设计	402
三、	水乳化型环氧涂料的配方设计	407
第二节	水性环氧涂料的制备	409
一、	水溶性环氧涂料的制备	409
二、	水乳化型环氧涂料的制备	414
第三节	水性环氧涂料的涂装	417
一、	被涂物件表面处理	417
二、	电泳涂料的涂装	420
三、	水性环氧涂料的浸涂施工	425
四、	水乳化型环氧涂料的涂装	427
第四节	水性环氧涂料的产品示例	428
一、	CED 涂料品种及开发应用趋势	428
二、	水性环氧涂料相关品种及开发应用	432
第八章	环氧粉末涂料	435
第一节	环氧粉末涂料的配方设计	435
一、	环氧粉末涂料的特性	435
二、	环氧粉末涂料的配方设计	436
第二节	环氧粉末涂料的制备	447
一、	生产工艺	447
二、	产品性能及用途	448
第三节	环氧粉末涂料的涂装	449
一、	被涂物件表面处理	449

二、涂装方法及工艺	453
三、涂装环境	453
四、涂装质量	454
第四节 环氧粉末涂料的产品示例	457
一、环氧粉末涂料的相关品种	457
二、环氧粉末涂料的开发应用概况	458
第九章 专用环氧涂料	461
第一节 专用阻燃涂料	461
一、燃烧与阻燃涂料的功能	461
二、阻燃剂与阻燃的机理	464
三、专用阻燃涂料的组成	469
四、专用阻燃涂料的产品示例	473
第二节 示温涂料	478
一、示温涂料的类型及特点	478
二、示温涂料的变色原理	479
三、示温涂料的组成	481
四、示温涂料的制备及施工	483
五、示温涂料的用途	484
六、示温涂料的发展	485
第三节 光固化涂料	486
一、光固化涂料的组成及性能	486
二、光固化涂料的涂装及用途	493
三、辐射固化涂料的发展	495
第四节 食品罐用涂料	499
一、食品罐用涂料的质量要求	499
二、食品罐用涂料的组成及性能	499
三、食品罐用涂料的施工及用途	506
四、食品罐用涂料的开发应用	507
第五节 烧蚀隔热涂料	510
一、烧蚀隔热涂料的特性	510
二、烧蚀隔热涂料的组成	512
三、烧蚀隔热涂料的制备及施工	518
四、涂层性能评价参数	519
五、烧蚀隔热涂料的发展	520
第六节 环氧地坪涂料	521

一、环氧地坪涂料的概况	521
二、环氧地坪涂料的组成及制备	522
三、环氧地坪的制备	526
四、环氧地坪涂料的开发应用	534
第七节 电阻涂料	541
一、电阻器的性能及影响因素	541
二、电阻涂料的配方设计	549
三、电阻涂料的制备	555
四、电阻涂料的涂装	559
五、电阻涂料的品种	565
第八节 耐核辐射涂料	576
一、概述	576
二、耐核辐射涂料的组成及制备	577
三、耐核辐射涂料的性能及应用	580
第九节 导电涂料	583
一、概述	583
二、导电涂料的组成	584
三、影响导电性的因素	591
四、导电涂料的品种	597
五、导电涂料的应用	599
第十节 电工绝缘涂料	604
一、绝缘涂料的分类及基本特性	605
二、绝缘涂料的组成	606
三、绝缘涂料的品种	612
第十一节 润滑耐磨涂料	619
一、润滑耐磨涂料	619
二、耐磨涂料	627
第十二节 专用环氧涂料相关品种	631
第十章 环氧酯涂料	637
第一节 环氧酯树脂的制备	637
一、环氧酯树脂的类型	637
二、环氧酯树脂的配方设计	639
三、环氧酯树脂的制备	645
第二节 环氧酯涂料的制备	646
一、环氧酯涂料的性能及应用	646

二、环氧酯涂料的组成	647
三、环氧酯涂料的制备	649
第三节 环氧酯涂料的涂装	655
一、腐蚀防护的类型	655
二、被涂物件表面处理	656
三、涂装示例	656
附录一 有关环氧树脂的国家标准	659
附录二 各国双酚 A 型环氧树脂牌号对照参考表	660
附录三 各种有机涂料的物理性能表	661
附录四 涂料基础标准与通用方法	663
附录五 国外各涂料及相关企业驻华机构经销产品	669
附录六 国内涂料企事业单位和主要产品	671
主要参考文献	682

第一章 环氧树脂

第一节 概 述

一、环氧树脂的发展简史

在 19 世纪末和 20 世纪初两个重大的发现揭开了环氧树脂发明的帷幕。远在 1891 年德国的 Lindmann 就用对苯二酚和环氧氯丙烷反应生成了树脂状产物。1909 年俄国化学家 Prileschajew 发现用过氧化苯甲醚和烯烃反应可生成环氧化合物。这两种化学反应至今仍是环氧树脂合成中的主要途径。

1934 年 Schlack 用胺类化合物使含有大于一个环氧基团的化合物聚合制得了高分子聚合物，并作为德国的专利发表。1938 年之后的几年间，瑞士的 Pierre castan 及美国的 S.O.Greenlee 所发表的多项专利都揭示了双酚 A 和环氧氯丙烷经缩聚反应能制得环氧树脂；用有机多元胺类或邻苯二甲酸酐均可使树脂固化，并具有优良的粘接性。这些研究成果促使了美国 DeVe-Raynolds 公司在 1947 年进行了第一次具有工业生产价值的环氧树脂的制造。不久，瑞士的 CIBA 公司、美国的 Shell 公司以及 Dow Chemical 公司都开始了环氧树脂的工业化生产及应用开发工作。进入 20 世纪 50 年代，在普通双酚 A 环氧树脂生产应用的同时，一些新型的环氧树脂相继问世。如 1956 年美国联合碳化物公司开始出售脂环族环氧树脂，1959 年 Dow 化学公司生产酚醛环氧树脂。由于环氧树脂品种的增加和应用技术的开发，环氧树脂在电气绝缘、防腐涂料、金属结构的粘接等领域的应用有了突破，于是环氧树脂作为一个行业蓬勃地发展起来。目前它的品种及应用开发仍很活跃，正可谓方兴未艾。

中国研制环氧树脂始于 1956 年，在沈阳、上海两地首先获得了成功。1958 年上海开始了工业化生产，60 年代中期开始研究一

些新型的环氧树脂和脂环族环氧树脂、酚醛环氧树脂、聚丁二烯环氧树脂、缩水甘油酯环氧树脂、缩水甘油胺环氧树脂等。70年代末又开发了元素改性环氧树脂和特种环氧树脂等品种。

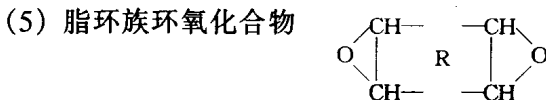
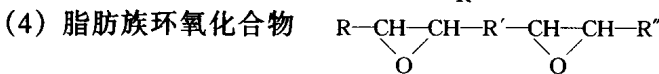
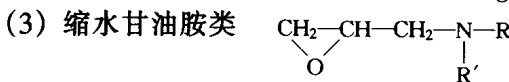
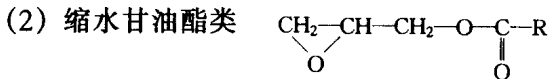
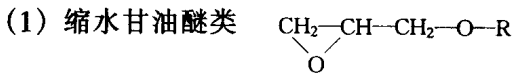
经过40余年的努力，我国环氧树脂生产和应用得到了迅速的发展，目前生产厂家已达100余家。生产的品种、产量日益增多，质量不断提高，在国民经济建设中正起着越来越重要的作用。但是以生产规模、产品质量、品种方面和世界先进水平相比差距还很大。我们必须用跳跃式发展模式，向着“规模化、高纯化、精细化、专用化、系列化、功能化”六化方向发展，才能满足各行各业对环氧树脂的需求。

1998年我国环氧树脂总消耗量为120kt。其中，涂料行业占45%、复合材料占38%、电气电子行业占13%、胶黏剂占3%、其他1%。

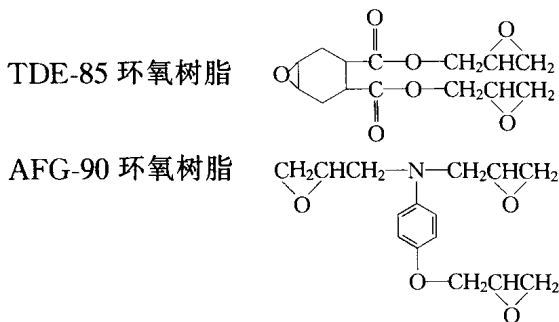
今后环氧树脂应用技术领域开发方向是涂料、电子材料、高性能复合材料、防火材料、液晶环氧树脂、环氧树脂-无机纳米复合材料、蔗糖基环氧单体及环氧化合物、环保型材料等。

二、环氧树脂的类型及合成方法

1. 环氧树脂的类型 环氧树脂的种类很多，并且不断有新品种出现。环氧树脂的分类方法也很多。通常按其化学结构和环氧基的结合方式大体上分为五大类。这种分类方法有利于了解和掌握环氧树脂在固化过程中的行为和固化物的性能。



此外，还有混合型环氧树脂，即分子结构中同时具有两种不同类型环氧基的化合物。例如：

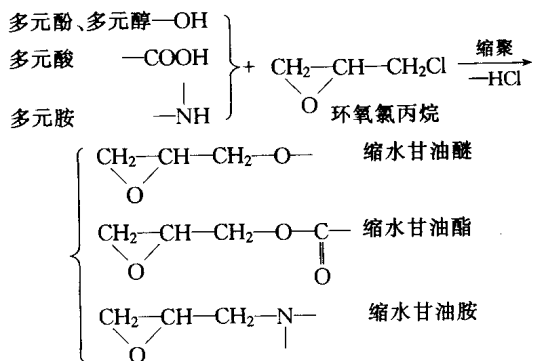


也可以按官能团(环氧基)的数量分为双官能团环氧树脂和多官能团环氧树脂。对反应性树脂而言，官能团数的影响是非常重要的。

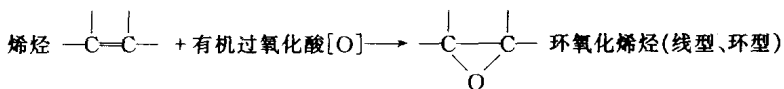
还可以按室温下树脂的状态分为液态环氧树脂和固态环氧树脂。这在实际使用时很重要。液态树脂可用作浇注料、无溶剂胶黏剂和涂料等。固态树脂可用于溶剂型涂料、粉末涂料和固态成型材料等。这里所说的固态环氧树脂不是已达到 B 阶段的环氧树脂固化体系，也不是达到 C 阶段的环氧树脂固化物（已固化的树脂），而是相对分子质量较大的单纯的环氧树脂，是一种热塑性的固态低聚物。

2. 环氧树脂的合成方法 环氧树脂的合成主要有两类方法。

(1) 多元酚、多元醇、多元酸或多元胺等化合物与环氧氯丙烷等含环氧基的化合物经缩聚而得。



(2) 链状或环状双烯类化合物的双键与过氧酸经环氧化而成。



三、环氧树脂的命名

1. 国标 GB 1630—89 的命名法 按照 GB 1630—89 的规定，环氧树脂的名称由树脂缩写代号加牌号组成。

按照 GB 1844 规定，环氧树脂缩写代号用“EP”表示。

环氧树脂牌号由两个数字组组成。两组数字间用一短线连接：

第 I 数字组 - 第 II 数字组

(1) 第 I 数字组 第 I 数字组由 5 位阿拉伯数字组成。每一数字（命名顺序号 1、2、3、4、5）代表所指的特性，前两位数字表示树脂的化学组分，后三位数字分别表示树脂黏度、环氧当量的范围值和对改性剂或溶剂的规定。按照表 1-1 列出的命名顺序号，依次标出各项主要性能类别数或档次。如果某项性能未作规定，则在相应位置以“0”表示。

表 1-1 环氧树脂的主要性能

主要性能 性能类别 或档次	1 和 2 ^① 化学组分	3 ^① 黏度(23℃) /Pa·s	4 ^① 环氧当量 /(g/eq)	5 ^① 有机改性剂 或溶剂
0	未规定	未规定	未规定	未规定
1	双酚 A 缩水甘油醚	≤0.25	≤115	无
2	芳香族缩水甘油醚 (或酯)	>0.25~1	116~150	含活性剂
3	脂肪族缩水甘油醚 (或酯)	>1~5	151~175	含非活性剂
4	脂环族缩水甘油醚 (或酯)	流体, >5	176~210	含有机溶剂
5	环烯烃类环氧	半固体	211~290	含活性剂和有机溶剂
6	酚醛环氧	固体	291~525	含非活性剂和有机溶剂
7	卤代环氧衍生物	触变剂	526~1025	