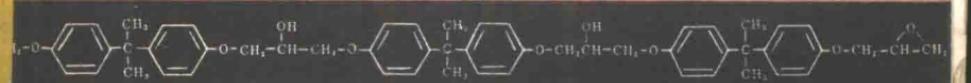


环 氧 树 脂

上海树脂厂编



环 氧 树 脂

上海树脂厂 编

上海人民出版社

内 容 提 要

环氧树脂是含有环氧基的高分子聚合物，它具有许多优良的性能，在许多部门中有着愈来愈广泛的应用。

本书着重叙述环氧树脂的制造方法，从原料单体至树脂合成、硬化及其在各方面的应用；最后介绍了其他一些新型的环氧树脂。

本书根据上海科学技术出版社 1965 年印刷的版本，经较大的修改补充后出版。可供环氧树脂生产及应用部门的工作人员参考。

环 氧 树 脂

上海树脂厂 编

上海人民出版社出版
(上海 韶兴路 5 号)

新华书店上海发行所发行 上海群众印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5.5 字数 117,000

1971 年 3 月第 1 版 1971 年 3 月第 1 次印刷

书号：15·4·103 定价：0.31 元

再 版 说 明

波澜壮阔的无产阶级文化大革命，彻底摧毁了叛徒、内奸、工贼刘少奇的反革命修正主义路线，彻底粉碎了他复辟资本主义的迷梦。战无不胜的毛泽东思想更加广泛传播，更加深入人心，活学活用毛泽东思想的群众运动正在继续深入开展。

在毛主席和以毛主席为首、林副主席为副的党中央的英明领导下，奋战在工业战线上的广大工人和革命知识分子，用毛泽东思想这个战无不胜的武器，不停息地展开对“洋奴哲学”“爬行主义”等修正主义路线的革命大批判，猛烈地扫除着刘少奇修正主义的余毒。群众性的革命大批判，大大提高了工人阶级、贫下中农和广大革命群众的阶级斗争觉悟和两条路线斗争的觉悟，有力地推动了革命和生产。数以千万计的东方无产阶级的新技术、新工艺、新产品都在短短的几年内汹涌而出。

本书介绍的环氧树脂是大跃进的产物，是在毛泽东思想的阳光雨露哺育下茁壮地发展起来的一种产品。环氧树脂俗称万能胶。它具有很强的粘结力，可以用来粘结许多金属及非金属材料，同时具有很好的电绝缘性和较强的机械性能。由于这些特性，使得它在工业浇铸，表面涂料，电气设备，半导体的密封、绝缘，坚固的玻璃钢制品等生产方面有着极其重要的地位。随着我国工农业生产的高速度发展，这种新型树脂的使用范围已经日益广泛和普遍。为了提供环氧树脂生产、研究和使用等有关部门的工作人员参考，以及相互学习，共同

提高，我们以上海科学技术出版社 1965 年出版的《环氧树脂》为基础，作了较大的修改，并且增加了部分新内容，重新出版。

毛主席教导我们说：“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。”近年来，环氧树脂的技术发展很快，书中未能详尽地一一介绍；同时由于我们的经验不足，加上时间匆促，书中肯定还存在不少的错误和缺点，希望广大革命同志提出批评意见，以便我们及时改正。

上海树脂厂

1971 年 3 月

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。

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。

目 录

再版说明

第一章 絮论	1
一、环氧树脂的发展概况	1
二、环氧树脂的特点及各种类型	2
三、硬化后环氧树脂的性能及应用范围	7
第二章 环氧树脂的合成	13
一、环氧氯丙烷	13
(一) 环氧氯丙烷的合成	13
(二) 环氧氯丙烷的性质	22
二、二酚基丙烷	28
(一) 二酚基丙烷的合成	28
(二) 二酚基丙烷的性质	33
三、环氧树脂	34
(一) 反应机理	34
(二) 环氧树脂的实验室制法	39
(三) 环氧树脂的工业制法	41
(四) 各种因素对环氧树脂合成的影响	43
第三章 环氧树脂的硬化	47
一、多元胺类	47
(一) 脂肪族伯胺类	50
(二) 脂肪族仲胺及叔胺类	59
(三) 芳香族胺类	64
(四) 酰胺类及潜性硬化剂	71
二、酸酐类	72
(一) 二元酸	74

(二) 邻苯二甲酸酐	74
(三) 顺丁烯二酸酐	77
(四) 均苯四甲酸酐	78
(五) 六氢代邻苯二甲酸酐	79
(六) 顺丁烯二酸酐衍生物	83
(七) 十二烷基代顺丁烯二酸酐	84
(八) 二氯代顺丁烯二酸酐	84
(九) 六氯内次甲基四氢苯二甲酸酐	85
三、其他类	87
(一) 酚醛树脂	87
(二) 苯胺甲醛树脂	91
(三) 脲醛树脂及三聚氰胺甲醛树脂	91
(四) 糠醛树脂	91
(五) 聚酯树脂及其他	92
第四章 环氧树脂的应用	93
一、粘合	93
(一) 稀释剂	94
(二) 填充剂	97
(三) 粘合件的表面处理	99
(四) 粘合工艺	100
(五) 各种粘合剂的配方	102
二、浇铸	105
(一) 增韧剂	106
(二) 浇铸工艺	115
(三) 各种浇铸剂的配方	116
三、泡沫塑料	117
(一) 化学泡沫	117
(二) 合成泡沫	120
四、层压	120
(一) 玻璃纤维及玻璃布	120
(二) 玻璃钢的制造工艺	121

五、涂覆.....	129
(一) 未酯化的环氧树脂涂料.....	129
(二) 酯化的环氧树脂涂料.....	133
第五章 非二酚基丙烷环氧树脂.....	137
一、甘油环氧树脂.....	137
(一) 甘油环氧树脂的制法.....	137
(二) 甘油环氧树脂的应用.....	139
二、三聚氰酸环氧树脂.....	140
(一) 三聚氰酸环氧树脂的制法.....	143
(二) 三聚氰酸环氧树脂的应用.....	146
三、酚醛环氧树脂.....	149
四、多元苯酚类环氧树脂.....	154
(一) 间二酚环氧树脂.....	154
(二) 对二酚环氧树脂.....	154
(三) 藤黄酚(即苯三酚)环氧树脂.....	155
(四) 焦儿茶酚环氧树脂.....	155
(五) 二酚基甲烷(即双酚 F)环氧树脂.....	155
(六) 三酚基甲烷环氧树脂.....	156
(七) 四酚基丁烷环氧树脂.....	156
(八) 四酚基戊烷环氧树脂.....	156
(九) 四酚基己烷环氧树脂.....	157
(十) 其他多元酚类环氧树脂.....	158
第六章 新型环氧树脂.....	159
一、环戊二烯环氧树脂.....	159
(一) 环戊二烯环氧树脂的制法.....	159
(二) 环戊二烯环氧树脂的性质.....	160
(三) 环戊二烯环氧树脂的应用.....	160
二、3-4-环氧基-6-甲基环己甲酸-	
3'-4'-环氧基-6'-甲基环己羧酸酯	161
(一) #6201 的制法	161
(二) #6201 的性质	162

(三) #6201 的应用	163
三、聚丁二烯环氧树脂.....	163
(一) 聚丁二烯环氧树脂的制法	164
(二) 聚丁二烯环氧树脂的性质	164
(三) 聚丁二烯环氧树脂的应用	164

第一章 絮 论

一、环氧树脂的发展概况

环氧树脂是含有环氧基的高分子聚合物。它的优良性能被发现和被采用仅是最近十几年的事。

环氧树脂正式大规模的应用开始于 1950 年，最初是用它来制造涂料，性能很好，但用量不大。直到它在机械工业，特别是在飞机和汽车制造工业的金属结构粘结上，以及电工等方面获得了广泛的用途后，才得到飞跃发展。

由于环氧树脂是指含有环氧基的高分子聚合物，因而它的类型非常繁多。环氧氯丙烷是各种类型环氧树脂的主要单体，它可以与各种多元酚类、多元醇类等缩聚成环氧树脂。为了便于区别起见，在环氧树脂名词前面加上不同单体的名称，如二酚基丙烷环氧树脂（环氧氯丙烷与二酚基丙烷缩聚而成）、酚醛环氧树脂（环氧氯丙烷与酚醛树脂缩聚而成）、甘油环氧树脂（环氧氯丙烷与甘油缩聚而成）等。其中以二酚基丙烷环氧树脂用途较广，人们对这种类型的高聚物的研究比较普遍和深入，所以目前环氧树脂这个名词是指二酚基丙烷环氧树脂。本书所介绍的重点也就是指这一类型的环氧树脂，至于其他类型的，将在第五章中进行讨论。

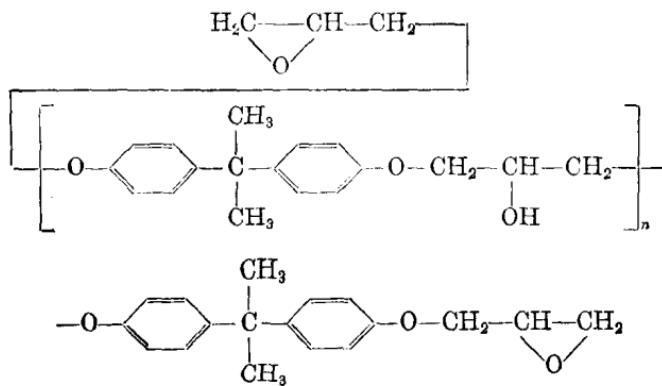
由于环氧树脂在电工和机械方面具有很多优良性能，如高度的电绝缘性和粘合性等，因而引起了人们的重视。国外的许多国家都加以采用。

近年来，随着我国社会主义建设事业的飞跃发展，各工业

部门对环氧树脂需要迫切，加上它具有优良的性能，应用范围正在不断扩大，这就为环氧树脂今后的发展开辟了广阔的前途。

二、环氧树脂的特点及各种类型

环氧树脂是由环氧氯丙烷与二酚基丙烷缩聚而成的高聚物，具有一般高聚物的通性。根据不同的条件可以制得不同分子量的树脂，平均分子量一般是在300~7000之间，它的结构式如下：

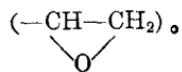


式中 $n=0 \sim 19$ ，当 $n=0$ 时得到的是琥珀色或淡黄色的低分子量树脂，但当 $n \geq 2$ 时得到的是固体的高分子量树脂。

环氧树脂具有下列特点：

(一) 粘合力高

环氧树脂的高度粘合力，是由于结构中含有脂肪族羟基 ($-\text{C}(\text{OH})-$)、醚基 ($-\text{O}-$) 及其中极为活泼的环氧基



羟基和醚基的极性，使得环氧树脂分子和相邻表面之间产生电磁吸力，而且环氧基与含有活泼氢的金属表面起反应生成化学键，因而粘结力特别强。

(二) 收缩性小

环氧树脂在硬化时没有副产物产生，不会产生气泡，因而收缩率小($\approx 2\%$)，若加入填料，则环氧塑料的收缩率更小($\approx 0.1\%$)，是热固性树脂中收缩性最小的一种。此外，热膨胀系数小，受冷热温度的影响小，因而提供了树脂用途的广泛性。

(三) 稳定性高

很多硬化剂都可以使环氧树脂硬化。通常在室温或稍加一些热度就可以操作。环氧树脂在未加入硬化剂时是热塑性树脂，不会受热硬化，所以稳定性高，可以放置很久不会变质。

根据不同的条件，可以制造出各种不同分子量的高聚物。各国环氧树脂有各种不同的牌号，见表 1-1~表 1-6。

表 1-1 上海有机化学工业公司环氧树脂规格

名 称	软化点(°C)	色 调	环氧值(当量/100克树脂)
#618	<2500 厘泊 (落球法)	2	不小于 0.48
#6101	14~22	4	0.40~0.47
#634	20~28	4	0.38~0.45
#637	20~35	6	0.30~0.40
#601	64~76	8	0.18~0.22
#604	85~95	8	0.09~0.15

表 1-2 苏联环氧树脂规格

名称	环氧基含量 (%)	环氧值	挥发物 (%)	含氯量 (%)
ЭД5	>20	>0.47	<2.5(100~105°C 至恒重)	—
ЭД6	14~18	0.33~0.42	<1.0(在 100°C 3 小时)	无
Э37	11~17	0.26~0.40	<0.5(在 100°C 2 小时)	<0.005

表 1-3 美国 Shell 公司环氧树脂规格

名称	软化点 (°C)	色调 (25°C)	环氧当量	环氧值	平均分子量	粘度③ (25°C, 厘泊)
Epon 562①	液	5	140~165	0.6~0.71	300	150~210
815②	液	8	175~210	0.48~0.57	340~400	500~900
820②	液	8	175~210	0.48~0.57	350~400	4000~10000
828	液	12	175~210	0.48~0.57	350~400	5000~15000
834	液	10	225~290	0.34~0.44	450	A ₂ ~A ₁
864	40~50	8	300~375	0.27~0.33	700	A ₁ ~B
1001	64~76	8	450~525	0.19~0.22	900~1000	C~G
1004	95~105	6	870~1025	0.10~0.12	1400	Q~U
1007	125~132	8	1650~2050	0.05~0.06	2900	Y~Z
1009	145~155	11	2400~4000	0.03~0.04	3800	Z ₂ ~Z ₆

① 是指甘油环氧树脂

② 含有稀释剂

③ 于 45% 丁基卡必醇 (Butyl Carbitol) 中测定

表 1-4 美国 Jone-Dabney 公司环氧树脂规格

名 称	软化点 (°C)	色调 (25°C)	环氧当量	环 氧 值	平 均 分子量	粘 度 (25°C, 厘泊)
Epirez 510	液	6	180~200	0.50~0.56	350~400	9000~18000
515	20~28	4	225~275	0.36~0.43	460	A ₂ ~A ₁
520	65~75	4	450~525	0.19~0.22	900	C~G ₁
522	75~85	3	550~650	0.15~0.18	1100	F~J
530	95~105	3	860~1015	0.10~0.12	1400	Q~U
540	127~133	3	1600~2000	0.05~0.06	2900	X~Z
550	145~155	4	2400~4000	0.03~0.04	3800	Z ₂ ~Z ₅

表 1-5 瑞士 Ciba 公司环氧树脂规格

名 称	软化点 (°C)	色 调 (25°C)	环氧当量	环 氧 值	粘 度 (25°C, 厘泊)
Araldile 502①	液	4	250	0.40	3000
6005	液	4	190	0.53	8000
6010	液	4	195	0.51	16000
6020	液	4	210	0.48	19000
6030	液	5	225	0.44	35000
6040	25	5	265	0.38	90000
6060	60	6	425	0.24	1000②
6071	70	6	485	0.21	E
6075	84	6	690	0.15	L
6084	100	6	935	0.11	S
6097	130	6	1785	0.06	Z ₁
6099	150	8	3225	0.03	Z ₃

① 含有增塑剂

② 指 130°C 时

表 1-6 美国 Bakelite 公司环氧树脂规格

名 称 (Bakelite)	软化点 (°C)	色调 (25°C)	环氧当量	环 氧 值	平均分子量	粘 度 (25°C, 厘泊)
ERL-2774	液	10	180~200	0.50~0.55	350~400	10500~19500
ERL-3794	液	5	170~182	0.55~0.59	350~400	7200~19200
ERL-2795①	液	9	179~194	0.51~0.56	340~400	500~900
ERLA-3001②	25	—	—	—	—	1600~1700 (60°C)
EKRA-2002	65~75	5	450~525	0.19~0.22	900~1000	C~G
EKRD-2003	95~100	6	875~975	0.10~0.11	1400	Q~U

环氧树脂的粘合力非常强，而且耐化学品性能优良。

表 1-7 环氧树脂和各种粘合剂的效果比较

粘 合 剂	成 本	粘 合 性 能				耐 腐 蚀 性 能				总 评 分	
		木 材	金 属	瓷 器	橡 胶	水	非 极 性 溶 剂	碱	酸		
沥青	10	5	5	3	7	6	1	8	8	10	63
氯化苯树脂	9	5	6	3	7	8	1	10	8	10	67
聚苯乙烯	8	3	2	2	5	8	1	10	8	10	57
聚甲基丙烯酸乙酯	6	4	3	5	6	8	2	5	7	10	56
聚甲基丙烯酸甲酯	6	3	2	3	6	8	3	8	7	10	56
聚氯乙烯	7	7	6	7	6	8	6	10	9	10	76
醋酸乙烯与氯乙烯 共聚物	7	8	6	7	5	8	5	9	9	10	74
聚醋酸乙烯	8	7	7	7	3	3	3	4	6	10	74
聚乙烯醇	5	2	2	2	6	1	7	1	3	10	41
聚乙烯醇缩醛	4	7	8	7	7	8	5	3	5	10	64
聚偏氯乙烯	7	7	6	7	7	8	7	8	9	10	76

① 含有稀释剂

② 酚醛环氧混合树脂

续表 1-7

粘合剂	成木	粘合性能				耐腐蚀性能				总评分	
		木材	金属	瓷器	橡胶	水	非极性溶剂	碱	酸		
有机硅	5	6	7	7	8	10	7	6	6	10	72
聚氨基甲酸酯	2	10	10	9	10	7	8	4	4	10	74
醇酸树脂	8	7	5	6	7	7	2	2	5	10	50
天然橡胶	7	4	4	3	8	7	3	10	8	10	64
异性化橡胶	5	4	8	4	7	9	3	10	9	10	60
异丁橡胶	6	3	6	2	8	8	3	10	9	10	65
氯化橡胶	6	5	7	4	7	6	3	10	9	10	67
丁苯橡胶	7	7	6	5	8	7	3	10	9	10	72
丙烯腈橡胶	6	6	8	6	9	7	5	8	8	10	73
氯丁橡胶	6	7	7	5	8	8	3	10	8	10	73
聚硫橡胶	5	5	4	2	4	6	8	3	5	10	52
硝酸纤维	6	5	1	5	5	3	2	2	4	10	43
醋酸纤维	5	3	1	3	5	2	3	1	3	9	35
乙酸丁酸纤维	4	3	1	4	5	2	3	1	3	9	35
甲基纤维	5	1	1	3	3	1	6	3	3	9	35
乙基纤维	5	3	1	3	5	2	3	3	3	9	37
羧基代甲基纤维	4	1	2	3	2	1	6	1	4	9	33
不饱和聚酯树脂	7	8	2	5	7	7	6	1	6	10	59
尿素树脂	7	9	2	2	2	6	9	5	5	10	57
三聚氰胺树脂	6	10	2	2	2	7	9	5	5	10	58
酚醛树脂	7	8	2	6	7	8	10	7	8	10	73
环氧树脂	4	10	8	8	8	8	9	9	8	10	82
呋喃树脂	6	7	1	8	7	8	10	10	8	10	75

注：表内所示的阿拉伯数字1、2是指不良；3、4是指稍好；5、6是指中等；7、8是指良好；9、10是指优良。

三、硬化后环氧树脂的性能及应用范围

环氧树脂是热塑性树脂，本身不会硬化，但在加入硬化剂