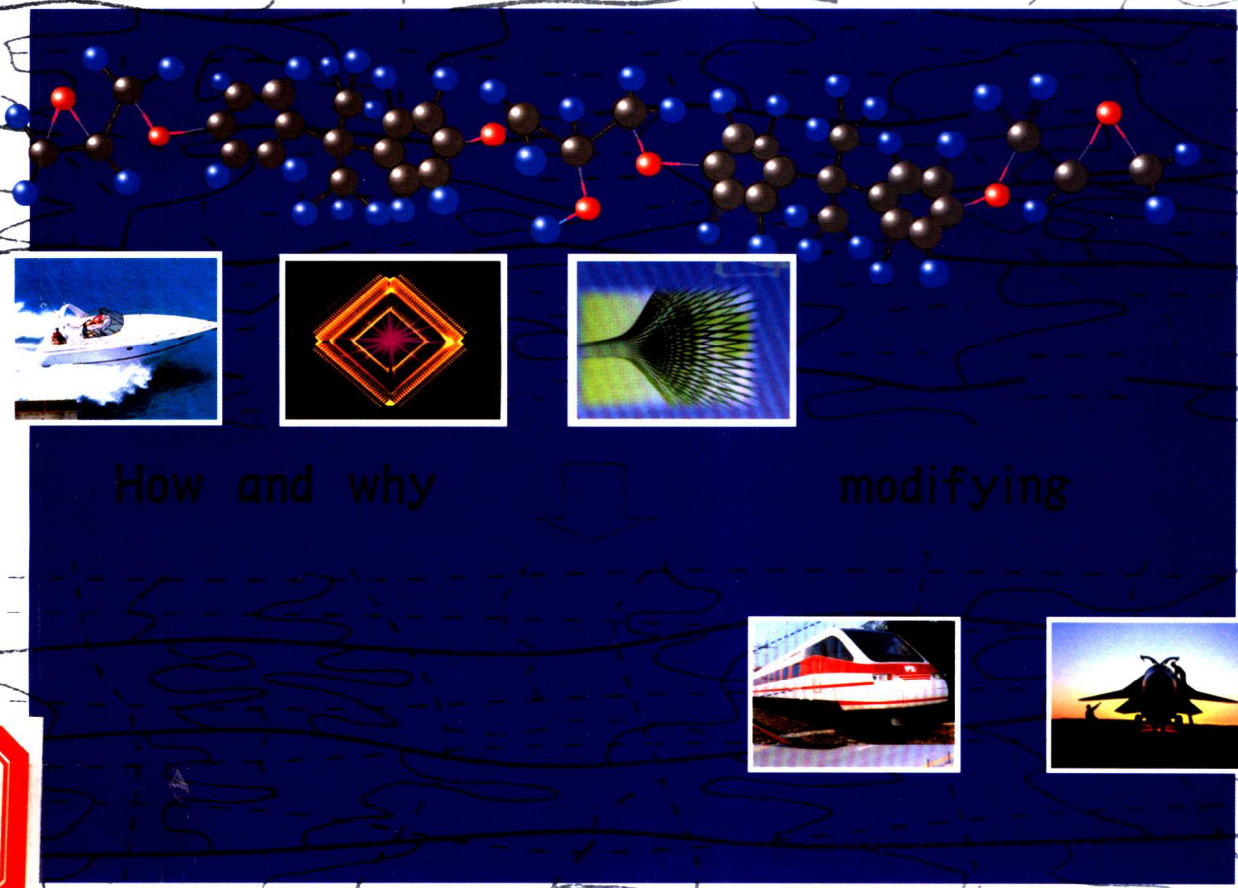


环氧树脂 应用原理与技术

孙曼灵 主编



环氧树脂应用原理与技术

主 编 孙曼灵

副主编 吴良义



机 械 工 业 出 版 社

本书从实际应用出发,详细地介绍了各种环氧树脂、固化剂和助剂的结构与性能特点、对固化物性能的影响和适用范围。阐述了环氧树脂固化反应的类型和固化原理,环氧树脂的固化成型过程及其工艺参数的确定,配方设计和工艺设计原理,质量监控方法和固化物的结构与性能。重点讲述了环氧树脂在涂料、胶黏剂、电子电器封装及绝缘材料、复合材料、工业建筑及乙烯基酯树脂等领域的实际应用技术和典型示例,这些多为作者在科研和实践中经过实际考验的成功事例和心得体会。最后扼要地介绍了环氧树脂应用的新进展。

全书力求重点突出、切实有用,以理论指导实践,有分析、有经验、有实例。因而具有很强的实用性和可读性。

本书可供从事环氧树脂应用的生产、施工、科研、使用单位的技术人员阅读。也是环氧树脂及其固化剂、助剂的生产和营销人员,相关企业的技术管理和决策人员应该了解的内容。对大专院校相关专业的师生也是一本极有用的教学和科研参考书。

图书在版编目(CIP)数据

环氧树脂应用原理与技术/孙曼灵主编. —北京:机械工业出版社, 2002.9

ISBN 7-111-10445-5

I. 环... II. 孙... III. 环氧树脂—基本知识
IV. TQ323.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 043147 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑:齐福江 张亚秋 版式设计:霍永明 责任校对:刘志文

封面设计:陈沛

责任印制:付方敏

北京市密云县印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行

2002 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

1000mm×1400mm B5·21.875 印张·854 千字

0 001—3 000 册

定价:58.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

本社购书热线电话(010)68993821、68326677-2527

封面防伪标均为盗版

编 辑 委 员 会

- 主任委员:** 黄维成 中国化工新材料总公司总经理, 中化化工科学技术研究总院院长, 高级工程师
王永红 天津市合成材料工业研究所所长, 全国环氧树脂行业协会理事长, 天津市胶粘剂研究会理事长, 高级工程师
- 副主任委员:** 孙曼灵 西北工业大学教授
吴良义 全国环氧树脂行业协会秘书长, 《热固性树脂》编辑部主任兼执行主编, 全国合成树脂及塑料工业信息总站环氧树脂信息站站长, 教授级高级工程师
白忻平 兰星新材料有限公司无锡树脂厂厂长, 全国环氧树脂行业协会副理事长, 《热固性树脂》编委会副主任委员, 高级工程师
李桂林 常州涂料化工研究院副院长, 全国环氧树脂应用技术学会秘书长, 教授级高级工程师
田呈祥 天津市合成材料工业研究所总工, 天津市材料科学学会副理事长, 《热固性树脂》编委会主任, 期刊主编, 教授级高级工程师
- 委 员:** 黄吉甫 南开大学教授
唐光斌 岳阳石化总公司环氧树脂厂总工, 高级工程师
翁 强 上海铮悦贸易有限公司总经理, 全国环氧树脂应用技术学会副理事长
施土根 平湖市双马精细化工有限公司董事长兼总经理, 高级工程师
张 晖 岳阳石化总公司环氧树脂厂厂长, 高级工程师
薛中群 江苏三木集团公司副总经理, 全国环氧树脂行业协会理事、副秘书长
王祖良 兰星新材料有限公司无锡树脂厂高级工程师
刘洪林 江苏三木集团公司总裁
陈迪明 长沙市化工研究所副所长, 全国环氧树脂应用

IV

技术学会副理事长

刘坐镇 华东理工大学教授，华昌聚合物有限公司总经理

徐 甫 天原集团上海树脂厂有限公司总经理助理

前 言

环氧树脂具有许多独特的优异性能，在热固性树脂中其综合性能最好，因而发展极快，应用很广。环氧树脂在应用中的特点是：树脂品种很多，固化剂品种更多，再加上众多的改性剂等添加剂，因此环氧树脂材料配方的组合更是各种各样、层出不穷。可以设计出针对性很强的最佳配方以满足各种不同的使用性能和工艺性能的要求。但是每个最佳配方都有一定的适用范围（条件），不是在任何工艺条件下和任意使用条件下都宜采用。也就是说没有通用的最佳配方。必须根据不同的条件设计出不同的最佳配方。由于不同的环氧树脂固化体系的固化原理并不完全相同，所以其固化历程，即固化工艺条件对环氧固化物的结构和性能影响极大。相同的配方在不同的固化工艺条件下所得固化物的性能会有非常大的差别。所以正确地作出最佳材料配方设计和工艺设计是环氧树脂应用技术的关键。要能生产和开发出自己所需性能的环氧材料，就必须设计出相应的专用最佳配方及其成型工艺条件。

本书依据环氧树脂的应用特点，在着重从实用角度讲述环氧树脂的应用技术时，阐明了材料结构与性能的关系，突出了理论对实践的指导作用，注意了讲述与实例的结合。从而能在深入了解固化原理和设计原理并参考成功经验和实例的基础上，逐步提高分析问题和解决问题的能力，以便能自行开发并生产出性能最佳、成本最低的环氧材料和制品。使企业在商品经济的激烈竞争中具有更强的自我发展能力和技术实力。使我国的环氧树脂应用技术及产品品种和质量尽快达到国际先进水平。

本书总结和反映了近年来环氧树脂应用的发展和成果，包括各位作者多年来的研究和实践经验及应用实例，相信会给读者很大的帮助和启迪。这是一本理论结合实际的、实用性很强的书。

本书的编写出版首先要感谢全国环氧树脂应用技术学会和全国环

氧树脂行业协会的领导和成员们的大力支持和热情帮助。他们对本书的编写提出了很多宝贵的意见和建议。有几位还总结了自己多年来的实践经验和研究心得，并编入了本书。正是有了他们的支持、关怀和无私奉献，才使本书具有了很高的实用价值，并在理论与实际的结合上前进了一大步。

南开大学黄吉甫教授仔细地审阅了本书，并提出许多中肯的宝贵意见，使本书的质量得到进一步提高。对此我们表示万分感谢。还应感谢机械工业出版社齐福江高工，他为本书的编写和出版出了许多好主意，并给予了大力帮助。

应该说这本书是大家努力的成果，是集体智慧的结晶。

何炳林院士在百忙中为本书撰写了序言。对我国环氧树脂行业的快速发展寄予厚望，使我们深受鼓舞和鞭策。谨表示衷心的感谢。

由于资料浩瀚，而篇幅不能过大，终因本人学识水平有限，书中难免有不妥及错漏之处。恳请各位专家和读者多多批评指正。以便进一步修改、更正、补充，使本书在促进我国环氧事业的发展中发挥更大的作用。

孙曼灵

序 言

环氧树脂是一类具有良好粘结、耐腐蚀、绝缘、高强度等性能的热固性高分子合成材料。它已被广泛应用于多种金属与非金属材料的粘结、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、化学建材、水利电力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。

孙曼灵、吴良义等同志所编著的《环氧树脂应用原理与技术》一书，是目前我国一本比较深入和系统地论述环氧树脂应用原理与技术的专著。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、固化剂和促进剂的种类、特性和应用。对其应用原理与应用技术，如固化反应机理、固化物的结构—形态—性能之间的关系、环氧树脂的改性、加工流变学和应用研究成果与动态等方面均进行了详细的理论阐述和具体的实际应用介绍，从而为环氧树脂体系配方、工艺参数和应用性能的优化设计以及开拓新的应用领域提供了理论基础和应用实例。

该书不仅具有一定的理论深度和广度，并且实用性强，同时也反映了近年来在环氧树脂应用领域的最新研究成果，颇具参考价值。可以预见，本书的出版对我国从事环氧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。应正、副主编之约，命笔作序，寄以厚望。

何炳林

2002.7.29

本书编者简介

(以章节顺序为序)

吴良义 天津市合成材料工业研究所信息中心主任,教授级高级工程师。全国环氧树脂行业协会秘书长。《热固性树脂》编辑部主任兼执行主编。全国合成树脂及塑料工业信息总站环氧树脂信息站站长。天津市胶黏剂研究会秘书长。(编写第1章及合编第3章)

孙曼灵 西北工业大学教授。全国高等院校复合材料类专业教学指导委员会委员。中国玻璃钢工业协会技术交流部技术咨询委员会委员。全国环氧树脂应用技术学会复合材料专业委员会副主任委员。《热固性树脂》编委。(编写第2、4、9章及合编第7章)

孙勘良 天津市合成材料工业研究所高级工程师。曾任《热固性树脂》副主编,全国环氧树脂应用技术学会副理事长。(合编第3章)

李彤 天津市合成材料工业研究所高级工程师,《热固性树脂》编辑。(合编第3章)

陈立新 西北工业大学博士。(编写第5、12章)

李桂林 常州涂料化工研究院副院长、教授级高级工程师。全国环氧树脂应用技术学会秘书长。《热固性树脂》编委。化工部教授级高级工程师评委。化工部科学技术进步奖评审特邀专家。(编写第6章)

李福志 空军9508厂高级工程师。全国环氧树脂应用技术学会理事兼华中分会秘书长。武汉粘接学会副秘书长。武汉市腐蚀与防护学会理事。(合编第7章)

龙御云 山东烟台奥利福化工有限公司高级工程师、总经理。全国环氧树脂应用技术学会理事。《热固性树脂》编委。(编写第8章8.2节)

王泽洋 天津市合成材料工业研究所高级工程师,副所长。(编写第8章8.3节)

孙忠贤 中国科学院化学研究所研究员。北京科化化学新技术公司总工程师。国家“七五”、“八五”、“九五”科技攻关环氧塑封料项目负责人。《热固性树脂》编委。(编写第8章8.4节)

辜信实 东莞生益覆铜板股份有限公司总工、高级工程师。《热固性树脂》编委。(编写第8章8.5节)

王晓东 华东理工大学华昌聚合物有限公司高级工程师。中国腐蚀与防护学

会非金属材料专业委员会委员、副秘书长。中国腐蚀技术协会技术委员会委员。
(编写第 10 章)

侯锐钢 华东理工大学华昌聚合物有限公司副总工程师、高级工程师。国家标准《建筑防腐蚀工程施工及验收规范》修编组副组长。中国腐蚀与防护学会防腐蚀工程专业委员会副秘书长、建筑工程专业委员会及非金属材料专业委员会委员。中国工程建设标准化协会化工工程委员会委员。中国化工防腐蚀技术协会教育编辑委员会委员。化学工业出版社《涂料防腐蚀技术丛书》编辑委员会副主任。(编写第 11 章)

术 语

鉴于文献中有关环氧树脂的有些术语的含义不完全一致,故将本书采用的一些术语及其含义说明如下:

聚合物——由一种或几种简单的化学结构单元重复排列所构成的、用共价键相连接的大分子化合物。前者为均聚物,后者为共聚物。按其平均相对分子质量的大小可以把聚合物分为齐聚物、低聚物和高聚物。

齐聚物——由二个、三个、四个等少量单体分子聚合而成的聚合物。又称为多聚体。其平均相对分子质量 <1500 。分子长度小于 5 nm 。

低聚物——聚合度小的聚合物。通常其平均相对分子质量 <1 万。

高聚物——聚合度较大的聚合物。通常其平均相对分子质量为 $1\sim 100$ 万。

环氧树脂——含有二个或二个以上环氧基的低聚物或低分子化合物。通常其平均相对分子质量小于 6000 。

液态环氧树脂——室温下呈液态的环氧树脂。

固态环氧树脂——室温下呈固态的环氧树脂。具有热塑性。不含固化剂。不是B阶树脂,也不是环氧树脂固化物(C阶树脂)。

环氧树脂固化体系——以环氧树脂和固化剂为主要组分、经配方设计而组成的未固化体系。可含有或不含其他添加剂(助剂)。

环氧树脂胶液——不含填料和增强材料的环氧树脂液态固化体系。

环氧树脂固化物——环氧树脂固化体系经固化而形成的三维结构固体物质。

环氧模塑料——由环氧树脂胶液与粉状

填料或/和短纤维组成的环氧树脂工程塑料的预制材料(中间产品)。不含纤维的称为环氧微粒模塑料(环氧模塑粉);含纤维的称为环氧纤维模塑料。环氧模塑料经高压模塑成型即得环氧塑料制品。

冲击韧度——冲坏标准试件单位面积所需的能量(所耗费的功)。单位为 kJ/m^2 。即通常所说的“冲击强度”。但是从物理概念上讲,它不是“强度”(破坏应力 N/m^2),而是断裂能(断裂功 J/m^2)。因此,称之为冲击“强度”不妥。

按照 GB3102.8—1993 规定,本书采用下列术语:

(1) 相对分子质量 M_r 。取代分子量。

(2) 物质的量 $n(B)$ 。(应注明基本单元 B),单位: mol 。取代克分子数、克原子数、摩尔数。

(3) 摩尔质量 $M(B)$ 。(应注明基本粒子 B)。即 B 的质量除以物质的量,表示单位物质的量的质量,单位: g/mol 。取代克分子量、克原子量、克当量(若取代克当量则应在注明基本粒子时除以价数)。

(4) 物质的量浓度 $C(B)$ 。简称浓度,即 B 的物质的量除以混合物的总体积,单位: mol/L 。取代体积克分子浓度、摩尔浓度、体积摩尔浓度、克分子浓度、当量浓度(若取代当量浓度则应在注明基本粒子时除以价数)。

(5) 质量浓度 $\rho(B)$ 。即 B 的质量除以混合物的总体积。单位: g/L 。

(6) 质量分数 $\omega(B)$ 。即 B 的质量除以混合物的质量。单位: %。取代重量百分

浓度、浓度 (w)、重量百分含量、质量百分含量。

(7) 体积分数 φ (B)。即 B 的体积除

以混合物的体积。取代体积浓度、体积百分浓度、浓度 (V)。

含量、用量、(用量)比、配比、份——在本书中未加说明者均对质量而言。

目 录

前言

序言

本书编者简介

术语

第 1 章 环氧树脂及其应用概况	1
1.1 环氧树脂的定义及发展简史	1
1.1.1 定义	1
1.1.2 环氧树脂发展简史	2
1.2 环氧树脂的性能及应用特点	4
1.3 环氧树脂的应用领域及国内外应用发展概况	5
1.3.1 环氧树脂的主要应用领域	5
1.3.2 环氧树脂应用发展概况	8
1.3.3 环氧树脂应用技术开发动向	10
参考文献	13
第 2 章 环氧树脂的结构与性能	14
2.1 概述	14
2.1.1 环氧树脂的类型及合成方法	14
2.1.2 环氧树脂的命名	15
2.1.3 环氧树脂的化学反应性	18
2.2 双酚 A 型环氧树脂	26
2.2.1 双酚 A 型环氧树脂的合成	27
2.2.2 双酚 A 型环氧树脂的结构与性能特点	30
2.2.3 双酚 A 型环氧树脂的质量分析和质量标准	31
2.3 其他双酚型缩水甘油醚环氧树脂	38
2.3.1 双酚 F 型环氧树脂	38
2.3.2 双酚 AD 型环氧树脂	39
2.3.3 双酚 S 型环氧树脂	41
2.3.4 间苯二酚型环氧树脂	42
2.3.5 羟甲基双酚 A 型环氧树脂	42
2.3.6 氢化双酚 A 型环氧树脂	43
2.3.7 有机硅改性双酚 A 型环氧树脂	44

2.3.8 有机钛改性双酚 A 型环氧树脂	46
2.3.9 尼龙改性环氧树脂	46
2.3.10 氟化环氧树脂	46
2.4 多酚型缩水甘油醚环氧树脂	48
2.4.1 线型苯酚甲醛环氧树脂	48
2.4.2 邻甲酚甲醛环氧树脂	50
2.4.3 间苯二酚甲醛环氧树脂	52
2.4.4 其他多酚型缩水甘油醚环氧树脂	53
2.5 脂肪族缩水甘油醚环氧树脂	54
2.6 缩水甘油酯型环氧树脂	57
2.7 缩水甘油胺型环氧树脂	61
2.8 环氧烯烃化合物	63
2.8.1 脂环族环氧树脂	63
2.8.2 脂肪族环氧烯烃化合物	72
2.9 杂环型和混合型环氧树脂	73
2.9.1 杂环型缩水甘油环氧树脂	73
2.9.2 混合型环氧树脂	77
2.10 阻燃性环氧树脂	79
2.11 水性环氧树脂	88
2.12 环氧树脂主要性能的测定方法	92
2.12.1 环氧当量(环氧值)的测定方法	92
2.12.2 氯含量的测定方法	95
2.12.3 黏度的测定方法	99
2.12.4 软化点的测定方法	101
2.12.5 羟基含量的测定方法	101
2.12.6 平均相对分子质量及其分布的测定方法	104
参考文献	106
附录	106
附录 2-1 有关环氧树脂的国家标准目录	106
附录 2-2 EPIKOTE 及 EPON 环氧树脂的型号和质量标准	107
附录 2-3 Epi-rze 水性环氧树脂和 Epi-cure 水性固化剂的型号、质量标准 and 用途	109
附录 2-4 我国环氧树脂主要生产企业	110
第 3 章 环氧树脂的固化及固化剂	111
3.1 固化剂的分类与概况	111
3.1.1 固化剂的种类	111
3.1.2 固化剂的固化温度与固化物的耐热性	112
3.1.3 固化剂的结构与特性	113
3.1.4 用途不同的各种固化剂	114

3.2 多胺固化剂(加成聚合型之一)	115
3.2.1 分类及反应机理	115
3.2.2 各种单一多胺的性质与性能	119
3.2.3 改性多元胺	133
3.2.4 共熔混合多胺	139
3.3 有机酸酐固化剂(加成聚合型之二)	140
3.3.1 分类及反应机理	140
3.3.2 各种酸酐固化剂的性质与性能	143
3.3.3 共熔混合型酸酐	157
3.3.4 应用中要注意的问题	158
3.4 加成聚合型的其他固化剂	159
3.4.1 酚醛树脂固化剂	159
3.4.2 聚硫醇化合物——低温快速固化剂	160
3.4.3 异氰酸酯和嵌段异氰酸酯化合物	162
3.4.4 醇酸树脂固化剂	163
3.5 最佳用量与最佳固化条件	164
3.5.1 最佳用量	164
3.5.2 用量对固化物性能的影响	165
3.5.3 最佳固化条件	166
3.6 开环聚合的催化型固化剂	167
3.6.1 阴离子聚合型固化剂	167
3.6.2 阳离子聚合型固化剂	176
3.7 潜伏性固化剂	178
3.7.1 潜伏性固化剂的种类和特性	179
3.7.2 溶解型固化剂	179
3.7.3 热分解型潜伏固化剂	180
3.7.4 光固化体系与光固化剂	181
3.7.5 潮湿固化型固化剂	183
3.7.6 分子筛吸附型固化剂	184
3.7.7 微胶囊固化剂	184
3.7.8 微波固化体系	184
3.8 特种固化剂	185
3.8.1 阻燃性及高耐热性固化剂	185
3.8.2 韧性固化剂	187
3.8.3 耐热性、低吸水性固化剂	187
3.9 固化剂的毒性与安全操作	203
3.9.1 固化剂的毒性作用	203
3.9.2 使用固化剂的安全操作	205

3.9.3 其他相关化合物的毒性·····	205
参考文献·····	206
附录·····	207
附录 3-1 国内环氧树脂固化剂主要生产厂及其品种和牌号·····	207
附录 3-2 胺类固化剂的类型、牌号、性能及用途·····	210
附录 3-3 国产脂环胺类固化剂·····	212
第 4 章 环氧树脂的固化成型及固化物的结构与性能 ·····	213
4.1 概述·····	213
4.2 环氧树脂的固化成型过程、影响因素及质量监控方法·····	213
4.3 环氧胶液的流变性及其对成型工艺和固化物性能的影响·····	216
4.4 环氧固化物化学结构的形成及其对固化物性能的影响·····	217
4.5 环氧固化物的分子运动与结构和性能的关系·····	222
4.6 环氧固化物聚集态结构的形成及其对固化物性能的影响·····	228
4.7 环氧材料界面层的形成、界面层的结构与功能·····	233
4.8 环氧固化物的收缩与内应力·····	242
参考文献·····	251
第 5 章 环氧树脂的改性及改性剂 ·····	252
5.1 概述·····	252
5.2 环氧树脂流动性的调节·····	253
5.2.1 稀释剂·····	253
5.2.2 溶剂·····	261
5.2.3 流变及流变剂·····	262
5.2.4 增稠剂·····	265
5.3 增塑及增塑剂·····	266
5.4 增韧及增韧剂·····	268
5.4.1 增韧途径及增韧剂·····	268
5.4.2 增韧剂的选择·····	271
5.5 增强及增强剂·····	271
5.5.1 纤维增强材料·····	272
5.5.2 选用原则·····	278
5.6 其他改性剂和助剂·····	278
5.6.1 偶联剂·····	278
5.6.2 填充剂·····	280
5.6.3 阻燃及阻燃剂·····	283
5.6.4 着色材料·····	285
5.6.5 润湿分散剂·····	287
5.6.6 消泡剂·····	289
5.6.7 乳化剂·····	290

参考文献	291
第 6 章 环氧树脂涂料	293
6.1 概述	293
6.1.1 环氧涂料的分类	293
6.1.2 环氧涂料的组成	293
6.1.3 环氧涂料的特性	296
6.1.4 环氧涂料的应用	308
6.2 溶剂型环氧涂料	309
6.2.1 溶剂型环氧涂料配方设计原则	310
6.2.2 溶剂型环氧涂料配方设计	310
6.2.3 溶剂型环氧涂料应用示例	318
6.2.4 溶剂型环氧涂料品种	321
6.3 高固体分环氧涂料	321
6.3.1 高固体分环氧涂料配方设计原则	322
6.3.2 高固体分环氧涂料配方设计	322
6.3.3 高固体分环氧涂料应用示例	326
6.4 无溶剂型环氧涂料	331
6.4.1 无溶剂环氧涂料的特性	331
6.4.2 无溶剂环氧涂料配方设计	332
6.4.3 无溶剂环氧涂料应用示例	335
6.4.4 无溶剂环氧涂料品种	337
6.5 环氧粉末涂料	338
6.5.1 环氧粉末涂料的特性	338
6.5.2 环氧粉末涂料配方设计	339
6.5.3 环氧粉末涂料应用示例	347
6.5.4 环氧粉末涂料品种	350
6.6 水性环氧涂料	352
6.6.1 水溶性环氧涂料配方设计	352
6.6.2 水乳化环氧涂料配方设计	356
6.6.3 水性环氧涂料品种	357
6.7 专用环氧涂料	359
6.7.1 烧蚀隔热涂料	359
6.7.2 其他专用环氧涂料品种	366
6.8 环氧树脂涂料发展趋势	368
6.8.1 环氧涂料的应用基础研究	368
6.8.2 环氧涂料的发展	369
参考文献	371
附录	371