

环氧树脂与环氧化物

EPYANGSHUZH I YU HUANYANGHUAW

环氧树脂与环氧化物

天津市合成材料工业研究所编



天津人民出版社

环氧树脂与环氧化物
天津市合成材料工业研究所编

*

天津人民出版社出版

(天津市赤峰道124号)

天津人民出版社印刷厂印刷 天津市新华书店发行

*

开本 787×1092毫米 1/32 印张 9 1/2 字数 200,000

一九七四年七月第一版

一九七四年七月第一次印刷

印数1—9,000

统一书号:15072·16

定价: 0.66 元

前 言

我国生产和使用环氧树脂（双酚A型环氧树脂）已有一定时间。随着社会主义建设事业的发展，环氧树脂的生产和使用，也得到了相应的进展。目前一些新型环氧树脂及其固化剂品种的相继出现，为群众性的技术革新和新产品制作提供了物质条件。

环氧树脂一般可用作粘合剂、浇铸料、玻璃钢和涂料等。它的优良性能（如粘合性、电绝缘性、耐化学药品性、收缩率等）及其新产品的出现，使其在机械、宇航、电气、无线电、化工各部门的应用越来越广泛。

本书共包括五章，分别叙述了双酚A型环氧树脂；环氧树脂固化剂；稀释剂、增韧剂、填料；环氧树脂的应用；新型环氧树脂与环氧化物及应用。重点放在环氧树脂品种和性能介绍以及各种应用配方的列举方面，对于有关理论和合成工艺上的问题，仅略谈及。

由于我们水平有限，实践经验不足，书中还会存在不少缺点错误，希望广大读者批评指正。

天津市合成材料工业研究所

目 录

第一章 双酚A型环氧树脂	1
第一节 环氧树脂与环氧化物的概念	1
第二节 双酚A型环氧树脂	3
第二章 环氧树脂固化剂	10
第一节 脂肪族胺类	10
第二节 芳香族胺类	38
第三节 叔胺及其盐	48
第四节 咪唑类固化剂	54
第五节 酸酐类固化剂	61
第六节 固化反应促进剂	109
第七节 潜伏性固化剂	113
第八节 在潮湿条件下用固化剂	133
第九节 线型合成树脂低聚物	138
第三章 稀释剂、增韧剂、填料	150
第一节 稀释剂	150
第二节 增韧剂	160
第三节 填 料	185
第四章 环氧树脂的应用	195
第一节 粘合剂	195
第二节 浇 铸	211
第三节 玻璃钢	222

第四节	涂 料	232
第五章	新型环氧树脂与环氧化物及应用	238
第一节	脂环族环氧化物	238
第二节	脂环族缩水甘油醚与脂环族缩水甘油酯	267
第三节	脂肪族环氧树脂	273
第四节	高韧性的螺结构环氧树脂	281
第五节	难燃的环氧树脂	286
第六节	自固化环氧树脂	289
附 录		
附表 1	293
附表 2	294
附表 3	295

第一章 双酚A型环氧树脂

第一节 环氧树脂与环氧化物的概念

一、定义

环氧树脂与环氧化物为在分子结构里含有环氧基
 $\left(\begin{array}{c} | \quad | \\ -C-C- \\ \diagdown \quad / \\ \quad O \end{array} \right)$ 的化学物质。所不同的是，环氧树脂为高

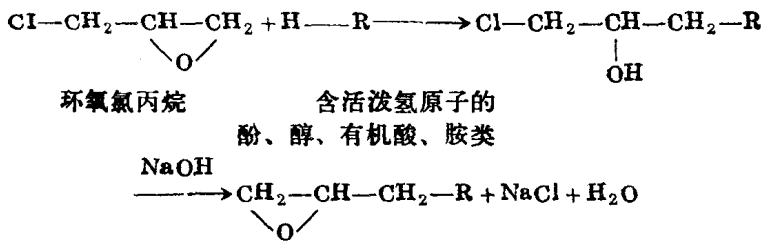
分子化合物，分子量比较大（没有固定分子量，仅有一定大小的变化范围），外观上多半为粘稠的液态或固态；环氧化物为低分子化合物，分子量比较小且固定，外观上多为液态或结晶粉末状态。但在称呼时往往不加区别地把两者混同起来，统称环氧树脂。

二、制备环氧树脂与环氧化物的方法

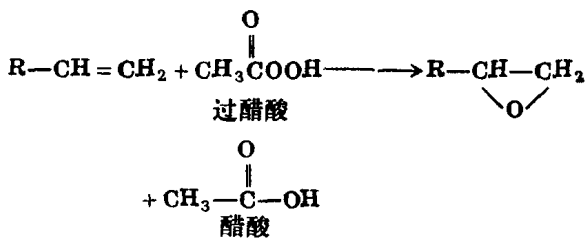
环氧树脂与环氧化物的种类繁多，但归纳其制备方法有如下四种：

第一、环氧氯丙烷与含有活泼氢原子的化合物如酚类、醇类、有机酸类、胺类等，在碱性介质中反应，引进

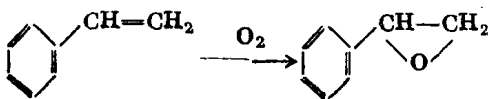




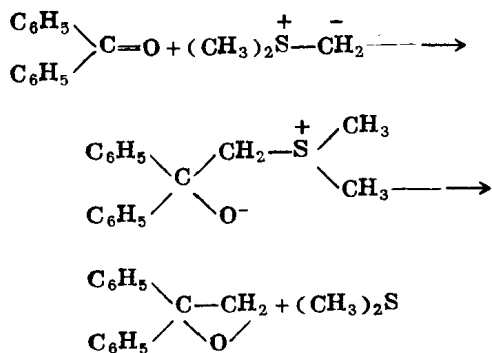
第二、用分子结构里含有不饱和双键 $\left(\text{C} = \text{C} \right)$ 的化合物为原料,以过甲酸、过醋酸或在低温下用过氧化氢进行氧化反应,打开双键,生成 $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ 基团,制取相应的环氧树脂与环氧化物。



第三、空气氧化法。以钒、铬、锰、铁等金属溴化物作催化剂,在50~110°C用氧氧化芳族烯烃(如苯乙烯)的方法。



第四、将酮、醛作用于 $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{S}}-\overset{-}{\text{CH}_2}$ 制备环氧化物。

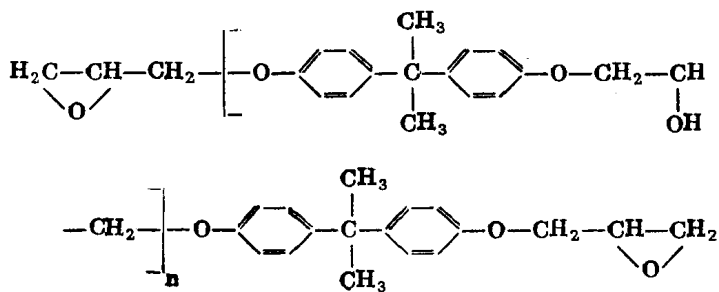


目前工业上制备环氧树脂主要采用前两种方法，第四种方法主要在实验室里制备环氧化物，还未能用于工业上。

第二节 双酚A型环氧树脂

一、双酚A型环氧树脂简介

这是一种最普通、最常用、使用范围最广的环氧树脂。通常所说的环氧树脂就是指的该类型环氧树脂，它由环氧氯丙烷与双酚A在苛性钠作用下缩聚而成。其结构式如下：



式中 $n = 0 \sim 19$ ，平均分子量为 $300 \sim 7000$ 。当 $n = 0$ 时树脂为琥珀色或淡黄色的粘稠液体，当 $n \geq 2$ 时为脆性固体。分子量在 $300 \sim 700$ 之间，软化点小于 50°C 者，称低分子量树脂（或软树脂）；分子量在 1000 以上，软化点大于 60°C 者，称高分子量树脂（或硬树脂）。如图 1—1 曲线所表明的，随着树脂分子量的增大，树脂的软化点亦提高。

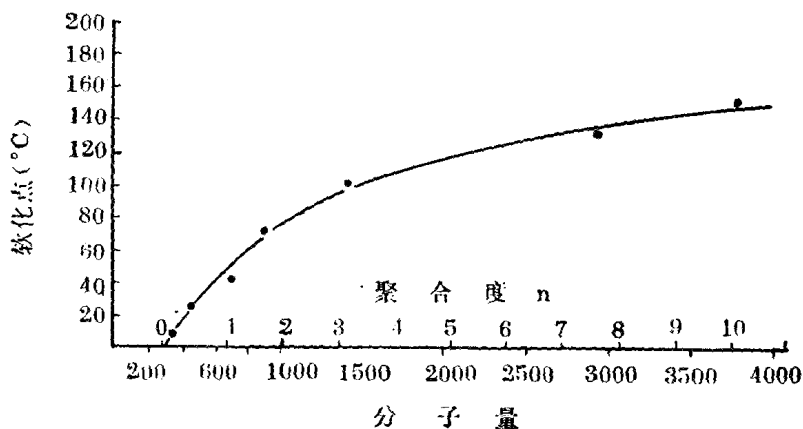


图 1—1 环氧树脂的分子量对软化点的影响

双酚 A 型环氧树脂的特点使得它在各有关工业部门得到了日益广泛的应用。

第一、粘性强。环氧树脂优良的粘性是和其分子结构特点紧密相关的。树脂中脂肪族羟基 ($-\text{CH}-$) 及醚键



($-\text{O}-$) 这些极性基团的存在，使环氧树脂的分子和相邻

界面之间容易产生电磁引力，环氧基可以和含有活泼氢的金属表面反应，生成化学键，因而环氧树脂的粘性大。

第二、收缩性小。环氧树脂和其他热固性树脂不同，它在固化过程中没有副产物产生，不会由此产生气泡，而且在液态时就有高度的缔合，因此固化产物收缩率小。对于一个纯树脂的固化产物，其收缩率小于2%，在热固性树脂中是最小的。

第三、稳定性高。环氧树脂为热塑性的，溶于丙酮等有机溶剂，加热会使液态的树脂粘度降低，固态的熔融，而不会固化变硬，可长期存放而不变质。

第四、环氧树脂的固化物能耐一般酸碱及有机溶剂，特别是耐碱性优于酚醛树脂及聚酯树脂；固化物的电绝缘性能及物理机械性能优良。

双酚A型环氧树脂固化物的缺点是：

第一、由于分子结构里含有苯核，致使树脂固化物耐候性差（不能耐紫外光照射）。

第二、固化物不能耐高温，在高温下机械强度会下降。

第三、固化物的抗冲击性能差。

二、环氧值、环氧百分含量、环氧当量

在使用环氧树脂时首先要见到的三个物理概念，从三个不同角度描述环氧树脂所含环氧基的多少。是环氧树脂各指标中最重要的一项，根据这项指标去计量固化环氧树脂时所必须的固化剂用量。

环氧值：每一百克树脂中所含有的环氧基克当量数。国产的环氧树脂通常采用这一项指标。

环氧基百分含量：每一百克树脂中含有的环氧基克数。

环氧当量：相当于一个环氧基的环氧树脂的重量数（以克表示）。

三者之间通过下式可以互相换算：

$$\text{环氧值} = \frac{\text{环氧基百分含量}}{\text{环氧基分子量}}$$

$$\text{环氧值} = \frac{100}{\text{环氧当量}}$$

[注]环氧基分子量对 $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \end{array}$ 一言为43

为了查阅方便在表1—1、表1—2、表1—3中分别列出了国产及国外有关各环氧树脂规格。

表1—1 上海有机化学工业公司环氧树脂规格

牌 号	软 化 点 (°C)	色 调	环 氧 值	新 牌 号
#618	<2500厘泊	2	0.48	E-51
#6101	14~22	4	0.40~0.47	E-44
#634	20~28	4	0.38~0.45	E-42
#637	20~35	6	0.30~0.40	E-35
#601	64~76	8	0.18~0.22	E-20
#604	85~95	8	0.09~0.15	E-12

表1-2 苏联环氧树脂规格

牌 号	熔 点 (°C)	环氧基含量(%)	平均分子量
ЭД-5	液 态	25~27	450
ЭД-6	液 态	20~22	500
Э-40	液 态	17~21	600
Э-41	72~82	9~12	1000
З-33	70~80	9~11	1000
ЭД-13	50~55	8~10	1500
Э-44	83~92	6~8	1600
ЭД-15	60~70	5~7	2200
Э-49	95~100	< 4	2800
Э-05	115~125	1.5~2.5	3500
Э-37		11~17	

表1-3 在美国各公司的环氧树脂规格

商品名及公司	比 重	熔点(°C)	色 调	环氧当量	平均分子量	羟基当量
			25°C Gardner			
Bakelite (Bakelite公司)						
ERL-2774	1.15~1.17	液 体	10(最大)	185~200	350~400	
ERL-3794	1.26	液 体	5(最大)	170~182	350~400	
ERL-2795	1.12~1.14	液 体	9(最大)	179~194	340~400	
ERLA-3001	—	25	—	—	—	
EKRA-2002	1.17	62.8~76.7	5(最大)	450~525	900~1000	145
EKRD-2003	1.19	92.2~103	6(最大)	875~975	1400	175

表1—3 (续)

Araldite (Ciba公司)

502		液 体	4	250		
6005		液 体	4	190		
6010		液 体	4	195		
6020		液 体	4	210		
6030		液 体	5	225		
6040		25	5	265		
6060		60	6	425		
6071	1.2	70	6	485	900~1050	130
6075		84	6	690		
6084	1.16	100	6	935	1740~2050	175
6097	1.15	130	6	1785	3100~4000	190
6099	1.19	150	6	3225	4800~8000	200

Epi-Rez (Jones Dabney公司)

510		液 体	6	180~200	350~400	
515		20~28	4	235~275	460	
520		65~75	4	450~525	900	
522		75~85	4	550~650	1100	
530		95~105	3	860~1015	1400	
540		127~133	3	1600~2000	2900	
550		145~155	3	2400~4000	3800	

Epon或Eplkote (Shell公司)

562		液 体	5 (最大)	145~165	300	
815		液 体	8 (•)	175~210	340~400	
820		液 体	10 (•)	175~210	350~400	
828	1.17	液 体	12 (•)	175~210	350~400	
834	1.16	液 体	10 (•)	225~290	450	
864		40~50	8 (•)	300~375	700	105
1001	1.20	64~76	8 (•)	450~525	900~1000	115
1004	1.15	95~105	6 (•)	870~1025	1400	175
1007	1.15	125~132	8 (•)	1650~2050	2900	200
1009	1.19	145~155	11 (•)	2400~4000	3800	225
1310		80		200~220	703	

Dow (Dow化学公司)

332	1.16	液 体	179	
331	1.17	液 体	187~193	
661	1.18	74~80	475~575	
664	1.18	95~103	875~985	
667	1.18	125~131	1600~2000	

第二章 环氧树脂固化剂

环氧树脂本身是热塑性的线型结构，不能直接拿来就应用，必须在向树脂中加入第二组分在一定温度条件下进行交联固化反应，生成体型网状结构的固化物后才能使用。这个第二组分我们叫做固化剂。树脂固化后就改变了原来可溶可熔的性质而变成不溶不熔的状态。树脂一经固化后在粘合剂上除去它就不容易了。

固化剂的种类很多，如脂肪族胺类、芳香族胺类及各种胺改性物；各种有机酸及其酸酐；一些合成树脂也能作为固化剂使用，同时给环氧树脂固化物带来某些补充性能。现分节叙述之。

第一节 脂肪族胺类

脂肪族胺类固化剂在目前使用的比较多。其特征是，在常温下固化环氧树脂，反应时放热，放出的热量能进一步促使环氧树脂与固化剂的反应。固化产物的耐热性能不高，为了提高其耐热性可加热固化。表2-1列出了典型的脂肪族（或脂环族）伯胺固化剂的名称及结构式。某些伯胺的特性及对液态环氧树脂（环氧当量约185~192）的反应性如表2-2所示。

表2-1 典型伯胺固化剂的名称及结构式

种类	名称	化学结构式
脂肪胺	乙二胺	$H_2N-CH_2-CN_2-NH_2$
	二乙撑三胺	$H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$
	三乙撑四胺	$H_2N-(CH_2-CH_2-NH)_2-CH_2-CH_2-NH_2$
	四乙撑五胺	$H_2N-CH_2-CH_2-NH_3-CH_2-CH_2-NH_2$
	多乙撑多胺	$H_2N-(CH_2-CH_2-NH)_n-CH_2-CH_2-NH_2$
	二甲胺基丙胺	$(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-C_2-NH_2$
	二乙胺基丙胺	$(CH_3-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$
	氨基乙醇胺	$H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-OH$
脂环胺	盖完二胺	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - \langle \text{六元环} \rangle - C - NH_2 \\ \\ H_2N \end{array} $
	N-氨基乙基哌嗪	$H_2N-CH_2-CH_2-N \langle \text{六元环} \rangle NH$

表2-2 某些伯胺固化剂特性及对液态环氧树脂的反应性

固化剂	分子 量	活泼 氢原 子个 数	计算 用量 %	外 观	蒸汽压	比 重	50克树脂 在23°C 时适用期 分	100克树 脂的放热 量 °C
					20°C 毫米 汞柱			
二乙撑三胺	103	5	11	液体	0.2	0.95	25	235
三乙撑四胺	146	6	13	•	0.01	0.98	26	233
四乙撑五胺	189	7	14	•	<0.01	0.99	27	228
二乙胺基丙胺	130	2	7	•	1.3	0.82	120(1磅)	170(1磅)
盖完二胺	170	4	22	•	—	0.91	480(2.5磅)	93(2.5磅)
N-氨基乙基哌嗪	128	3	23	•	—	0.98	17	—

当用伯胺和环氧树脂反应时，在第一阶段伯胺和环氧基反应生成仲胺，在第二阶段生成的仲胺和环氧基反应生成叔