

第二版

环氧树脂生产

与

应用

● 王德中 主编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

环氧树脂生产与应用

第 二 版

王德中 主编

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

环氧树脂生产与应用/王德中主编. —2版. —北京: 化学工业出版社, 2001.6
ISBN 7-5025-3151-3

I. 环… I. 王… II. ①环氧树脂-生产工艺
②环氧树脂-应用 N.TQ323.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 01306 号

环氧树脂生产与应用

第二版

王德中 主编

责任编辑: 侯奎荣

责任校对: 马燕珠

封面设计: 于兵

*

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) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 27 $\frac{1}{4}$ 字数 764 千字

2001 年 6 月第 2 版 2001 年 6 月北京第 1 次印刷

印数: 1—4000

ISBN 7-5025-3151-3/TQ · 1357

定价: 58.00 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

京朝工商广字第 740 号

前 言

环氧树脂自从 1947 年问世以来已经历了半个多世纪的发展过程，它的产量和应用仍在热固性塑料领域中占有重要地位。从消费量的增长来看虽然无惊人之处，但一直在稳步地上升（详见下表），可见目前仍没有一种材料能撼动它的地位。

全球历年来树脂的消费量/t

年份	1974	1978	1982	1990	1995	1998
西欧	90 000	115 000	115 000	195 000	201 000	207 000
美国	90 000	125 000	126 000	180 000	185 000	194 000
日本	30 000	37 000	61 000	150 000	165 000	168 950
其他	30 000	32 000	58 000	120 000	130 000	134 000
总计	240 000	309 000	360 000	645 000	681 000	704 000

环氧树脂应用配方、成型方法的多样性、灵活性在聚合物中是很难找到的。因此到了 80 年代之后，对于它的改性、固化机理和产物结构、性能的研究比起产品合成的研究显得更为活跃，成就更大。

本书主要总结了 80 年代中期以来环氧树脂的合成、改性、应用等方面的技术进展。尤其对我国科技工作者的研究成果及在工业上的应用作了较为详尽的论述。本书分为上下两篇，上篇包括：树脂合成、主要单体、固化剂、稀释剂及其他助剂；下篇包括：环氧树脂在涂料、浇铸、模塑、胶黏剂、复合材料等方面的应用以及在汽车、电子工业等支柱产业中的应用。

从 1972 年本人撰稿由上海树脂厂编写了《环氧树脂生产和应用》一书后，国内还没有一本实用性这样强的著作，本人有幸参加了《化工百科全书》中环氧树脂条目的撰稿工作之后，时常听到同行们的呼

声：希望在环氧树脂条目基础上扩写并充实内容。近 20 年来有关环氧树脂的资料浩如烟海、散存于国内外各种杂志及书本之中，尽管我埋首于卷帙浩繁的文章中披沙拣金，终因本人学识水平有限，本书中错漏之处在所难免，不当之处诚请各方面专家及广大读者不吝指正。

本书分上、下两篇，王德中统编，撰稿人：

上篇 王德中 黄启嘉 郑宝库 周成伟 联民权 周伟仁
许荣祖 宗庆岭 汪秀荣 叶尚池

下篇 王德中 钱向东 张明君 李柱生 郑文萍 杨 颀
朱文洪 马文光 施乃刚 魏 康 赖理文 孙林福

本书以理论联系实际，实用性为原则，尽可能反映出近年来树脂合成、应用方面的知识和技术，相信本书对于从事这一领域的科研人员、工程技术人员，大专院校的师生有所裨益和参考，这是本人最大的愿望。

王德中

2000 年 3 月于上海

内 容 提 要

本书分上、下两篇,共18章。上篇11章为环氧树脂基本概念及生产工艺。主要阐述环氧树脂的特性、分类、主要原材料(环氧氯丙烷、双酚A)的来源及合成方法、低中高分子量双酚A型环氧树脂及其他环氧树脂的合成、环氧树脂结构及固化行为的研究、固化物结构与力学强度的关系、各种固化剂、稀释剂与触变剂、增塑及增韧剂、各种填料及增强材料的作用等。下篇7章为环氧树脂的应用。主要阐述环氧树脂在涂料(防锈、防腐蚀涂料、船舶、汽车、电工绝缘、食品包装与罐桶内壁涂料、家用电器、地坪、水泥管道等)、黏合剂(土木建筑、汽车、船舶、机械工业)中的应用;环氧树脂浇铸在模具制造、光弹性材料制造中的应用;在反应注射成型及增强反应注射成型工艺中的应用;环氧树脂模塑料在集成电路上的应用;以环氧树脂为主的各种增强材料、环氧树脂改性后在阻燃材料、织物整理、牙科材料、模型制造的应用;最后阐述环氧树脂生产中的三废处理、毒性及安全问题。

全书内容丰富,具有实用性和可操作性,并附有一些配方供生产及使用者参考。

本书可供从事环氧树脂生产、科研、使用单位的工程技术人员学习,也可供有关大专院校师生参考。

目 录

上篇 环氧树脂生产工艺

1 概述	1
1.1 定义及发展史	1
1.1.1 定义	1
1.1.2 发展史	2
1.2 环氧树脂的特性及用途	3
1.2.1 环氧树脂的特性	4
1.2.2 环氧树脂的应用	6
1.3 环氧树脂的特性指标及分析测试标准方法	7
1.3.1 未固化环氧树脂的特性指标	7
1.3.2 固化后环氧树脂的特性指标	10
1.3.3 环氧树脂加工应用特性指标	10
1.3.4 环氧树脂分析测试标准及方法	11
参考文献	13
2 环氧树脂的分类、性能及基本原料	14
2.1 环氧树脂的分类	14
2.2 各类环氧树脂的结构特点及性能	16
2.2.1 缩水甘油醚型环氧树脂	16
2.2.2 缩水甘油酯型环氧树脂	19
2.2.3 缩水甘油胺型环氧树脂	20
2.2.4 脂环族环氧化物	21
2.2.5 线型脂肪族环氧化物	24
2.3 主要单体和原料	25
2.3.1 环氧氯丙烷	26
2.3.2 β -甲基环氧氯丙烷	33
2.3.3 双酚 A 及其衍生物	34

2.3.4 双酚 S	45
参考文献	48
3 双酚 A 型环氧树脂的合成	49
3.1 概述	49
3.2 低分子量双酚 A 型环氧树脂的合成	50
3.2.1 低分子量环氧树脂合成反应的机理	50
3.2.2 提高产品质量,降低生产成本的对策	55
3.2.3 制造工艺技术进展实例	56
3.3 中等、高分子量双酚 A 型环氧树脂的合成	63
3.3.1 一步合成法	64
3.3.2 两步合成法	67
3.4 超高分子量环氧树脂的合成	74
3.5 四溴双酚 A 型环氧树脂的合成	74
3.5.1 高溴含量 E _x 型环氧树脂的合成	75
3.5.2 中等溴含量 E _x 型环氧树脂的合成	76
参考文献	82
4 其他缩水甘油醚、缩水甘油酯、缩水甘油胺的合成	84
4.1 酚醛环氧树脂的合成	84
4.1.1 线型酚醛树脂的合成	84
4.1.2 环氧化反应	86
4.2 邻甲酚甲醛环氧树脂 (ECN) 的合成	86
4.2.1 工艺技术路线的选择	86
4.2.2 化学反应机理	87
4.2.3 三废处理及综合利用	89
4.2.4 成品邻甲酚甲醛环氧树脂的主要技术指标	89
4.3 多元醇缩水甘油醚环氧树脂的合成	91
4.3.1 甘油环氧树脂	92
4.3.2 聚醚环氧树脂	93
4.3.3 缩水甘油酯型环氧树脂	95
4.3.4 缩水甘油胺环氧树脂	100
参考文献	105
5 脂环族环氧化物、环氧化聚烯烃及其他树脂	106
5.1 脂环族环氧化物	106

5.1.1	二氧化双环戊二烯	108
5.1.2	3,4-环氧基-6-甲基环己烷甲酸-3',4'-环氧基-6'-甲基环己 烷甲酯 (以下简称 ZH 68-01 环氧化物)	122
5.1.3	二氧化二戊烯	124
5.1.4	二氧化双环戊二烯多元醇醚	125
5.1.5	二氧化双环戊基醚 (ZH-300、ZH-400) 树脂	127
5.2	环氧化聚烯烃——环氧化聚丁二烯	128
5.2.1	合成	128
5.2.2	性能和用途	129
5.3	特种元素环氧树脂	130
5.3.1	有机钛环氧树脂	131
5.3.2	有机硅环氧树脂	132
5.3.3	有机氟环氧树脂	139
5.3.4	有机磷环氧树脂	140
5.4	(甲基)丙烯酸环氧酯	142
5.4.1	(甲基)丙烯酸环氧酯合成路线	142
5.4.2	酯化反应催化剂及反应动力学	144
5.4.3	(甲基)丙烯酸环氧酯的改性	149
5.5	聚(异氰脲酸酯-噁唑烷酮)树脂 (PISOX)	151
5.5.1	概述	151
5.5.2	PISOX 的性能和应用	153
5.5.3	PISOX 的增韧研究	156
	参考文献	158
6	环氧树脂的结构标定及固化行为的研究	159
6.1	环氧树脂固化行为的研究	159
6.1.1	DSC 法在环氧树脂固化反应研究中的应用	159
6.1.2	TSC 法在环氧树脂固化反应研究中的应用	173
6.2	红外光谱 (IR) 法及核磁共振 (NMR) 法测定环氧树脂	176
6.2.1	红外光谱法测定环氧树脂	176
6.2.2	核磁共振 (NMR) 法测定环氧树脂	278
6.3	分子量分布测定	180
6.3.1	GPC 法测定分子量分布	180
6.3.2	GPC 法研究环氧树脂的分子结构	184

6.4	多组分试样的剖析	185
6.4.1	未固化树脂组合物的剖析	185
6.4.2	固化物试样的剖析	186
6.5	用电场脱离质量分析法 (FD-MS) 测定微量杂质	192
	参考文献	193
	附录1 环氧树脂及其制品测试标准题录	195
	附录2 各国双酚 A 型环氧树脂牌号对照参考表	196
	附录3 双酚 A 型环氧树脂及主要性能、用途	197
7	固化剂	198
7.1	固化剂的分类	198
7.2	脂肪族胺、酯环族胺及其加成物	199
7.2.1	脂肪族多元胺及其加成物	200
7.2.2	二丙酮丙烯酰胺与多元胺加成物	208
7.2.3	脂环族多元胺	209
7.2.4	改性脂肪族胺、脂环族胺	212
7.3	叔胺及其盐	222
7.3.1	苄基二甲胺	223
7.3.2	三乙醇胺	224
7.3.3	DMP-30 及其盐类	225
7.3.4	双环脒及其盐类	227
7.4	芳香族胺及其改性体	230
7.4.1	间苯二胺	232
7.4.2	改性间苯二胺	232
7.4.3	二氨基二苯基甲烷	234
7.4.4	二氨基二苯基砷	235
7.4.5	间苯二甲二胺	237
7.4.6	共混低熔点芳香族胺	238
7.4.7	其他改性芳香族胺	238
7.5	咪唑	241
7.6	酸酐	246
7.6.1	邻苯二甲酸酐	250
7.6.2	顺丁烯二酸酐	251
7.6.3	四氢邻苯二甲酸酐	251

7.6.4	甲基四氢邻苯二甲酸酐	253
7.6.5	甲基六氢邻苯二甲酸酐	255
7.6.6	纳迪克酸酐及甲基纳迪克酸酐	256
7.6.7	正十二烷基丁二酸酐	259
7.6.8	戊二酸酐	259
7.6.9	聚壬二酸酐	260
7.6.10	均苯四甲酸二酐及其改性体	262
7.6.11	偏苯三酸酐及其改性体	264
7.6.12	含卤素的酸酐	264
7.6.13	桐油酸酐及马来酰亚胺桐油酸酐	267
7.6.14	其他酸酐	268
7.6.15	酸酐的液体混合物及其用量计算	270
7.7	高分子预聚体	271
7.7.1	聚酰胺	272
7.7.2	酚醛树脂	277
7.7.3	氨基树脂	280
7.7.4	端羧基聚酯树脂	280
7.7.5	聚醚型固化剂及氨基聚氨酯	282
7.8	潜伏型固化剂	284
7.8.1	双氰胺系列	284
7.8.2	三氟化硼-胺络合物	286
7.8.3	噁硼杂环硼胺络合物	290
7.8.4	有机酰肼	293
7.8.5	超配位硅酸盐	295
7.8.6	咪唑-金属盐络合物	296
7.8.7	环状酰胺	298
7.8.8	阳离子聚合光敏剂	299
7.9	功能性固化剂	307
7.9.1	消光固化剂	307
7.9.2	阻燃性固化剂——磷胺	308
7.9.3	提高粘接性的固化剂	312
7.9.4	自乳化型固化剂	312
参考文献		315

8 稀释剂与触变剂	317
8.1 稀释剂	317
8.1.1 非活性稀释剂	317
8.1.2 活性稀释剂	321
8.2 触变剂	336
8.2.1 触变性与气相二氧化硅触变剂	337
8.2.2 在不含固化剂的环氧树脂中增黏	339
8.2.3 在含有固化剂的环氧树脂中气相二氧化硅的触变效果	341
8.2.4 配方例	347
参考文献	352
9 增塑、增韧及共混合金	353
9.1 增塑剂	353
9.2 增韧剂	354
9.2.1 环氧类增韧剂	355
9.2.2 非环氧类增韧剂	365
9.3 由聚丙烯酸弹性体改性的环氧树脂	375
9.3.1 环氧树脂中形成聚丙烯酸共聚物的方法	375
9.3.2 改性环氧树脂的特性	375
9.3.3 核壳结构的丙烯酸酯聚合物——环氧体系	377
9.4 共混合金	379
9.4.1 活性端基丁腈橡胶/环氧树脂共混体系	379
9.4.2 橡胶改性芳香族聚酰亚胺/环氧树脂体系	380
9.4.3 热塑性工程塑料对环氧树脂的增韧	383
9.4.4 弹性体及工程塑料增韧环氧树脂的机制和断裂力学模型	388
参考文献	389
10 填料、增强材料及其他助剂	391
10.1 填料	391
10.1.1 硅微粉及活性硅微粉	393
10.1.2 环氧树脂浇铸专用氧化铝填料	399
10.1.3 易切削加工填充料——HD 碳酸钙粉	401
10.1.4 玻璃微珠	406
10.1.5 填料对环氧树脂固化物性能的影响	408
10.2 纤维增强材料	412

10.2.1	玻璃纤维	412
10.2.2	碳纤维	414
10.2.3	芳纶纤维	418
10.3	偶联剂	423
10.3.1	界面层	423
10.3.2	硅烷偶联剂的品种及应用	426
10.3.3	钛酸酯偶联剂	429
10.3.4	铝酸酯类偶联剂	433
10.4	阻燃剂	437
10.4.1	无机阻燃剂	438
10.4.2	有机阻燃剂	439
10.4.3	阻燃剂应用实例	445
10.5	脱模剂	447
10.5.1	脱模剂的分类	447
10.5.2	脱模机理	448
10.5.3	有机硅系脱模剂	449
10.5.4	有机氟系脱模剂	450
10.5.5	内脱模剂	451
	参考文献	452
11	环氧树脂固化物结构与力学强度的关系	453
11.1	分子链的生长、中间体以及网络结构	453
11.1.1	环氧树脂的物性及分子设计	453
11.1.2	分子链的生长与中间体的结构 (一)	453
11.1.3	分子链的生长与中间体的结构 (二)	458
11.1.4	B 阶段的结构与固化物的性质	460
11.1.5	分子链生长, 网络形成以及产物物性	462
11.2	环氧树脂浇铸材料的内应力 (一)	464
11.2.1	浇铸材料的内应力	464
11.2.2	脂肪族胺固化物的内应力	465
11.2.3	脂肪族酸固化物的内应力	468
11.2.4	芳香族胺固化物的内应力与无机填料的作用	469
11.2.5	无机填料对芳香族胺类固化物的影响	473
11.3	环氧树脂浇铸材料的内应力 (二)	473

11.3.1	用减少固化物的收缩来降低内应力	473
11.3.2	含有胺类固化剂、促进剂的固化物及其内应力和网状结构 ...	473
11.3.3	酸类固化剂、促进剂以及催化固化物的内应力和网状结构 ...	476
11.3.4	添加内环酯的固化物的内应力	478
11.3.5	添加橡胶环氧树脂固化物的内应力	480
11.3.6	降低内应力的其他方法	481
11.4	涂膜的内应力	481
11.4.1	无溶剂以及添加溶剂体系的内应力	482
11.4.2	活性稀释剂添加体系的内应力	485
11.4.3	促进剂及非促进剂、胺固化体系以及催化固化体系的内 应力	487
11.4.4	促进剂及非促进剂、酸固化体系的内应力	489
11.4.5	添加增塑剂体系的内应力	490
11.4.6	降低涂膜内应力的对策	490
11.5	固化产物的力学性能及粘接性 (一)	491
11.5.1	不同分子量环氧树脂的固化产物的力学性能及粘接强度	492
11.5.2	不同分子链长度的固化剂其固化产物的力学性能与粘接 强度	495
11.5.3	力学性能与交联间的分子量	498
11.5.4	固化产物的玻璃化温度与力学性能以及粘接强度的关系	499
11.6	固化产物的力学性能及粘接性 (二)	500
11.6.1	含与不含促进剂胺固化物及催化固化物的性质 (胺网络、 醚网络及胺、醚混合网络)	500
11.6.2	含与不含促进剂酸固化物及催化固化物的性质 (酯网络、 醚网络及酯、醚混合网络)	505
11.6.3	与环氧树脂的力学性能、粘接强度相关的各种问题	508
参考文献		508

下篇 环氧树脂的应用

12	环氧树脂涂料	512
12.1	防锈与防腐环氧树脂涂料	515
12.1.1	纯环氧树脂涂料	515
12.1.2	环氧树脂沥青防腐涂料	518

12.1.3	无溶剂环氧树脂防腐涂料	519
12.1.4	环氧树脂类防腐涂料的发展方向	520
12.2	船舶环氧树脂涂料	522
12.2.1	环氧树脂富锌底漆	522
12.2.2	船底防锈漆	523
12.2.3	船壳漆	524
12.2.4	室温固化环氧树脂类甲板漆	524
12.2.5	船舶饮用水舱涂料	525
12.3	汽车车身用底漆	526
12.3.1	水溶性环氧酯的合成和电沉积涂料的配制	526
12.3.2	阳极电沉积涂料	526
12.3.3	阴极电沉积涂料	529
12.3.4	两种电沉积涂料性能的对比	530
12.4	电工绝缘涂料	531
12.4.1	漆包线绝缘漆	533
12.4.2	浸渍绝缘漆	534
12.4.3	粉云母带黏合绝缘漆	539
12.4.4	覆盖绝缘漆	542
12.4.5	硅钢片绝缘漆	542
12.5	食品包装罐、桶内壁环氧树脂涂料	543
12.5.1	环氧树脂/酚醛树脂涂料	543
12.5.2	环氧树脂/甲酚甲醛树脂涂料 (FM 涂料)	545
12.5.3	环氧树脂/氨基树脂涂料	546
12.5.4	环氧树脂/聚酰胺树脂接缝补涂涂料	547
12.5.5	易拉罐内外壁涂料 (紫外光固化涂料)	547
12.6	家用电器涂料	548
12.6.1	环氧酯类涂料	549
12.6.2	环氧树脂氨基树脂底漆	553
12.6.3	环氧树脂新戊二醇聚酯烘漆 (耐深冲漆)	554
12.7	地坪、水泥管道涂料	554
12.7.1	环氧树脂地坪涂料	554
12.7.2	水泥管道内外壁涂料	564
12.8	粉末涂料	566

12.8.1	环氧树脂粉末涂料的组分	569
12.8.2	环氧树脂聚酯树脂粉末涂料	575
12.8.3	聚酯树脂 TGIC 粉末涂料	579
12.8.4	环氧树脂酚醛树脂防腐型粉末涂料	587
12.9	射线固化涂料	589
12.9.1	射线固化涂料的种类及组成	589
12.9.2	射线固化涂料的应用领域	591
12.9.3	木材加工用射线固化涂料	591
12.9.4	电影胶卷耐磨涂料	592
12.9.5	石英光导纤维一次被覆涂料	594
12.9.6	用于预涂卷材的电子束固化涂料	598
12.9.7	感光性油墨	603
12.9.8	光刻涂料在导光照明仪表板上的应用	611
	参考文献	614
13	环氧树脂浇铸、注射成型	615
13.1	浇铸在电站设备中的应用	615
13.1.1	环氧树脂浇铸绝缘材料及浇铸工艺	616
13.1.2	影响浇铸件性能的因素	618
13.1.3	六氟化硫断路器拉杆和绝缘筒的制造	621
13.1.4	干式变压器浇铸成型	624
13.1.5	其他绝缘浇铸件的成型及工艺	626
13.1.6	环氧树脂浇铸料的新发展	628
13.2	反应注射成型 (RIM) 及增强反应注射成型 (RRIM)	630
13.2.1	反应注射成型工艺过程及原理	631
13.2.2	增强反应注射成型	634
13.2.3	环氧树脂 RIM 工艺及装置的发展	640
13.3	环氧树脂浇铸工艺在模具制造上的应用	642
13.3.1	铸造用的环氧树脂模具	643
13.3.2	金属薄板成型用的环氧树脂模具	656
13.4	环氧树脂浇铸料在光弹性材料制造中的应用	667
13.4.1	树脂的选择	667
13.4.2	改性树脂	667
13.4.3	固化剂	668

13.4.4	制造光弹性材料必须解决的几个质量问题	668
	参考文献	670
14	环氧树脂胶黏剂	671
14.1	通用环氧树脂胶黏剂	675
14.2	土木建筑用胶黏剂	678
14.2.1	港工混凝土潮差及水下部位修补胶	678
14.2.2	水利工程用潮湿面及水下修补胶	683
14.2.3	低温或室温快速固化环氧树脂胶黏剂	687
14.2.4	自乳化及水基型胶黏剂	690
14.2.5	混凝土细裂缝灌浆补强胶	694
14.2.6	道路标记安装用胶黏剂	701
14.2.7	建筑结构胶黏剂	703
14.3	交通工具及机械工业用胶黏剂	705
14.3.1	汽车工业用胶黏剂	705
14.3.2	船舶安装及零件修补用胶黏剂	710
14.3.3	飞机制造用胶接点焊胶黏剂	722
14.3.4	精密机械、模具、工夹具修补胶	723
14.3.5	机床维修用胶黏剂	725
14.3.6	光学胶黏剂	726
14.3.7	导电胶	735
14.3.8	油面粘接型胶黏剂	741
	参考文献	747
15	环氧树脂模塑料	749
15.1	集成电路封装用环氧模塑料的基本性能及制造工艺	752
15.2	集成电路封装用模塑料对环氧树脂的要求	755
15.2.1	高纯度	755
15.2.2	高功能化	757
15.2.3	提高树脂的耐热性	758
15.2.4	耐潮性、吸水性改善的树脂	758
15.2.5	赋予低应力的树脂	761
15.3	提高集成电路封装用模塑料性能的特种固化剂	762
15.3.1	提高固化剂的固化性	762
15.3.2	提高固化剂的耐水性及耐热性	762