

全民办化学工业参考資料

土法制环氧树脂

(万能膠)

化学工业部計劃司編

化学工业出版社

29454

这本小册子较详细地介绍了环氧树脂的土法生产过程、反应条件控制、操作注意事项、所用设备及设备结构等。本书还叙述了制造环氧树脂所用的原料、产品的分析检验、性能和用途。

本书供试制和生产环氧树脂的人员阅读。

全民办化学工业参考资料
土法制环氧树脂
(万能胶)

化学工业部计划司编

化学工业出版社(北京安定门外和平北路)出版

北京市书刊出版业营业登记证出字第092号

化工出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本: 787×1092·1/32

1958年11月第1版

印张: 16/32

1959年3月第2次印刷

字数: 9,700

印数: 5301—10,000

定价: (9) 0.05元

书号: 15063·0355

前 言

环氧树脂是一种新型的合成树脂，它具有优良的粘結性、电絕緣性和化学稳定性。随着我国社会主义建設的飞跃发展，各工业部門对环氧树脂的需要日益迫切。为此，我們嘗試以土法生产环氧树脂，以便于全国各地推广。目前我們已初步获得成功。现将我們的生产方法、条件控制和分析檢驗等作一介紹，以供同志們試制时参考之用。

一、环氧树脂的性能及用途

环氧树脂具有优良的性能 粘結性很强，絕緣性能也很好，并能抵抗一般酸、碱的腐蚀，还有很高的机械强度和热稳定性，防水性也很好，容易硬化等。

由于环氧树脂具有优越的性能而被用于各工业部門中，尤其是被广泛采用于电器工业和机械制造业中，并能大量代替鋼材和有色金属。其主要用途：

1. 用于机械制造的模具。由于它在硬化时不产生气泡，体积伸縮性很少；适于用为模具。
2. 用作电器工业上的絕緣材料。
3. 作为粘結剂，粘接金属或各种非金属。因为它的粘結性很好，所以又叫做“万能胶”。做为鋼与鋼的粘接，其抗拉强度可达800公斤/厘米²以上。
4. 与玻璃纖維能制成“玻璃鋼”，用于制管道、汽車壳、船身、火車箱等。
5. 做为油漆涂料。

二、制造方法

原料：甘油、氯化氢、冰醋酸、苯酚、丙酮、硫酸等。

制造过程图

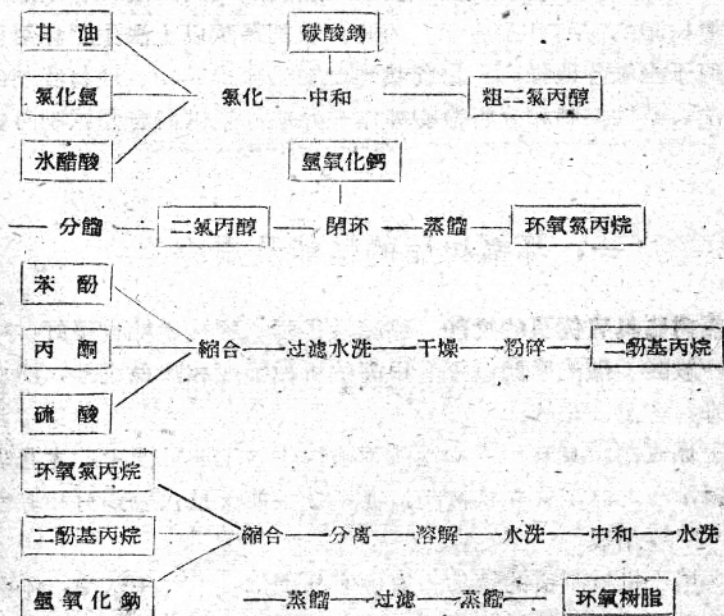


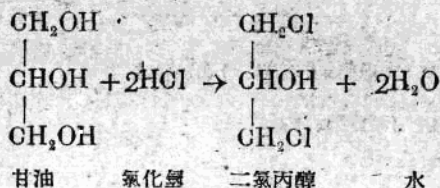
图 1 工艺生产总图

环氧树脂是由环氧氯丙烷，二酚基丙烷及氢氧化钠缩合而成的。兹将各种制造过程分述于下：

(一) 环氧氯丙烷的制造

环氧氯丙烷是由二氯丙醇与氢氧化钙作用，再行蒸馏而得。故先介绍二氯丙醇的制造。

(1) 二氯丙醇的制造



二氯丙醇的性质为无色、微粘不稳定的液体，微有类似氯仿的气味。微溶于水，并能溶于任何比例的酒精、乙醚中。

沸点 174~175°C

比重 1.3506

凝固点 -4°C

折光率 1.48

原料：

名 称	規 格	重量比
甘 油	98%	100
冰醋酸	99.5%	5
氯化氢	干 燥	140

设备：



图 2 二氯丙醇的制造

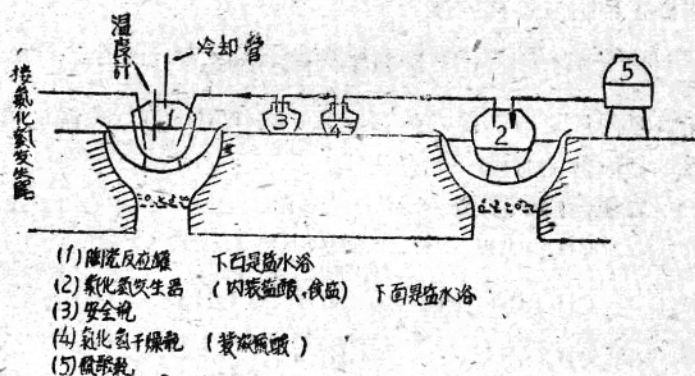


图 3 二氯丙醇的生产流程图

制造过程：将甘油倒入陶瓷反应罐 1 中，然后加进冰醋酸，应该把冰醋酸和甘油混合均匀。升温到 80°C 时，从氯化氢发生器 2 中开始通入氯化氢气，控制氯化氢气的流量，在冷却管口应该没有多余的氯化氢气跑出来，通到反应器里的全部被吸收。通进氯化氢气，生成的氯化反应是放热反应，温度可以升到 105°C 。反应的温度是 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ ，反应的时间是 10 小时左右。

氯化反应完成后，停止加温，将反应物从反应罐里抽出来，冷却，然后加碳酸钠中和。中和的时候所加的碳酸钠量，要看反应物中所含的游离酸多少而定，可以取出小量反应物加入碳酸钠，以进行试验，看中和好所需碳酸钠量，按这个数字计算全部用量。如有条件做滴定试验更好。中和时，将浓碳酸钠溶液慢慢加进去，有气泡发生，直到气泡很少。用万能试纸试验，要求达到 pH 值 $6\sim 7$ 。加水，静置，分为两层，上层是水及盐类，下层是粗二氯丙醇。分层之后，静置 30 分钟，将上层水分抽出，弃去。留下粗二氯丙醇。

将粗二氯丙醇放入蒸馏瓶中，加热减压蒸馏。蒸馏的目的是将水及二氯丙醇蒸出，没有氯化完全的甘油及一氯丙醇留下，可继续进

行氯化。在常压下,水的沸点是 100°C , 二氯丙醇的沸点是 174°C 。在减压下,二氯丙醇在 $110\sim 130^{\circ}\text{C}$ 即可蒸出,如果有黄色或淡红色的液体流出,应换一个受器,可能是一氯丙二醇蒸出(一氯丙二醇是浅黄色油状物,沸点是 230°C)。蒸出的水及二氯丙醇分层分的很清楚,上层是水,下层是二氯丙醇,两者均是无色透明液体。

减压蒸馏的方法是用一个小的真空泵,动力是用一架旧的自行车,将后车带取下,后车轮与真空泵的皮带轮装上一条皮带,这样就可以不用电动机。搅拌的装置也可以用这个办法。

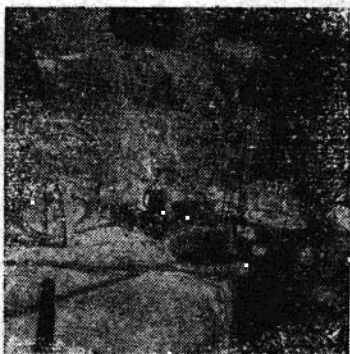


图 4 以旧自行车带动真空泵的减压装置

注意事项:

1. 在反应罐中装甘油及冰醋酸的量,按体积算应不超过反应器容积的40%,因为氯化反应完毕后,体积增加将近一倍。

2. 为使反应的时间快,氯化完全,可以装置搅拌器。我们是利用氯化氢气通入时候的压力起搅拌作用。

3. 检查氯化反应是否完全,可以从四个方面来看。第一,甘油及醋酸均是无色的,但经过氯化,颜色逐渐变深,最后呈黄褐色;第二,反应后的体积比原料的体积增加近一倍;第三,生成物的比重是 $1.29\sim 1.295/17^{\circ}\text{C}$; 第四,将反应物取出一些样品,加入碳酸钠溶液中和好,分层出来的粗二氯丙醇的体积应达到反应物体积的80%以上。

4. 中和时加入的碳酸钠的量过多或不足,均能使得分层后的粗二氯丙醇的量减少。如果碱量过多,可以加10%浓度的盐酸,再行中和。在粗二氯丙醇层中,如果有混浊现象,就是有食盐出现。

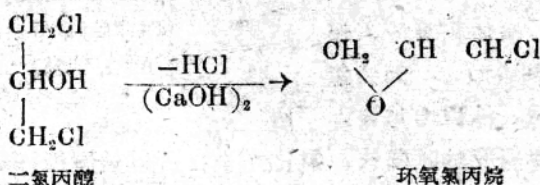
6. 在蒸餾时要严格控制温度, 并且升温时要慢, 掌握不好就会把一氯丙醇蒸出。

7. 氯化氢发生系用食盐、盐酸加硫酸的方法。由于氯化反应罐中没有减压，常常压力过大，氯化氢气通不进去，可以从反应罐中接出一个导管插入硫酸瓶的顶部，使两边压力平衡。

1. 氯化氢发生器要加热，器内压力很大；氯化反应罐里的压力也很大，盐酸及硫酸很容易喷出，应经常注意通气情况。

2. 氯化氢气导管应不漏气。

3. 二氯丙醇有毒，但揮发性不大，不去嗅或手触即可。



二氯丙醇

环氧氯丙烷

环氧氯丙烷的性质：挥发性很大，具有麻醉性不稳定的透明液体，有类似氯仿的气味。不溶于水、能溶于酒精、乙醚中。

沸点	117°C
凝固点	-25.6°C
比重	1.1801
折光率	1.44195

原料

三氯丙醇		重量比	100
氢氧化钙	88%	重量比	46.5
水		重量比	62.5

制造过程：先将水加入陶瓷罐中，慢慢将氢氧化钙粉末加进去，并开动搅拌装置，混合均匀。然后加入二氯丙醇，搅拌30分钟。取样检查，如从石灰中有油出来，就表示反应完成，即生成环氧氯丙烷。

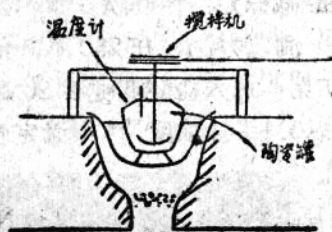


图5 环氧氯丙烷的制造

将反应物取出，放入蒸馏瓶中，减压蒸馏。温度不超过 110°C ，蒸馏出无色透明液体，其中亦有水，但分层清楚。

减压的方法与二氯丙醇的蒸馏一样。

搅拌装置是由旧电风扇带动转动的搅拌装置，如下图。

注意事项：

1. 环氧基的生成主要靠搅拌作用，所以一定要搅拌好。

2. 蒸馏时温度不可过高，以免分解。

安全事项：

1. 环氧氯丙烷有毒，蒸汽刺激眼、鼻、喉，与皮肤接触时间长能被吸收，可引起角膜不透明及骨痛等症，这种慢性中毒的感觉是疲倦和胃肠机能减退。



图6 以旧电风扇带动转动的搅拌装置

2. 环氧氯丙烷含有环氧基，在有碱性或酸性介质存在时，很不稳定。据说，与硫酸及无水碱金属盐如氯化锡、氯化铁等猛烈作用以至爆炸，即使将这些物质在室温下缓缓加入环氧化物中，也要发生爆炸。

环氧氯丙烷纯度的测定：配制盐酸吡啶液试剂，在1立升的容

量瓶里，加16毫升浓盐酸，用分析用的吡啶液稀释至1立升。按一般酸碱标定，用酚酞作指示剂。

测定方法：在250毫升带广口廻流冷凝器的三角瓶中，称试样0.5克，加入盐酸吡啶液20毫升，在水浴上廻流20~45分钟。冷却后以0.1当量浓度NaOH滴定多余盐酸，以酚酞为指示剂，滴至淡红色。

$$\text{环氧氯丙烷含量}\% = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2) \times 0.0925}{\text{样品重}} \times 100$$

N_1 = 加入盐酸吡啶的浓度

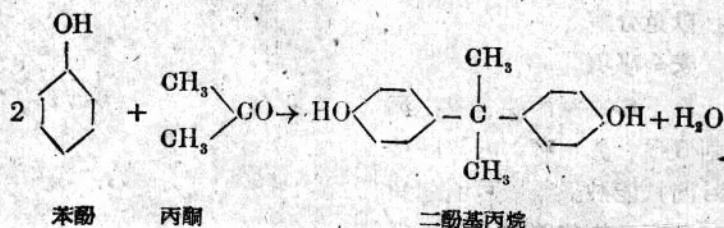
V_1 = 加入盐酸吡啶毫升数

N_2 = 滴定用NaOH液浓度

V_2 = 滴定用NaOH液毫升数

0.0925 = 环氧氯丙烷的毫克当量。

(二) 二酚基丙烷的制造



二酚基丙烷的性质是灰白色针状结晶，纯品的融点是153°C。

原料

苯 酚	純 度	98%以上	重量比	100
丙 酮	沸 点	55.5~57°C	重量比	38.2
硫 酸	純 度	72.5%	重量比	445
甲 苯	沸 点	110~111°C	重量比	4.5

设备：与环氧氯丙烷的设备同，即用一陶瓷罐。

制造过程：先将浓度72.5%的硫酸倒入陶瓷罐里，开动搅拌，在常温下加进苯酚，再慢慢加进丙酮。如果先将苯酚溶于丙酮中亦可。烧火将水浴加热，反应物的温度保持在 40°C ，不停地搅拌，反应时间约为10小时。在反应的时候，如果有结晶出来，便加进甲苯溶解。甲苯在加原料时，一起加也可以。

反应完了之后，将反应物从陶瓷罐倒入过滤器里，将硫酸滤出。然后用温水(30°C)洗滤布上的结晶，一直洗到中性。将结晶放到干燥箱中干燥，温度在 80°C 以下，干燥到含水份在3%以下。从外观来看，不应再粘在一起。干燥以后用大研钵研碎，应研到能够飞扬的粉末。

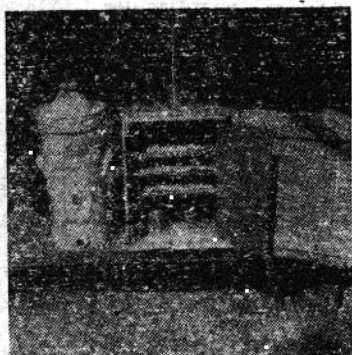


图 7 干燥二酚基丙烷用干燥箱及过滤器

注意事项

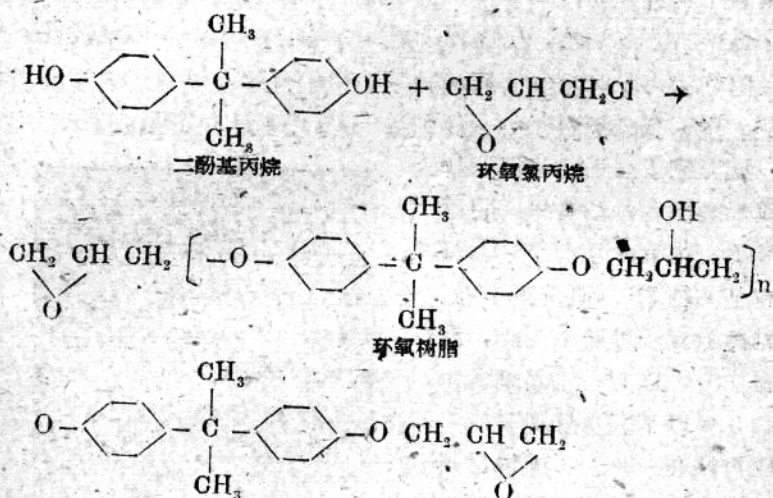
1. 硫酸的浓度高或者反应的温度高，都能起磺化反应。
2. 最好不断搅拌，以免有结块现象。如有结块时，将其搅碎后，仍可继续反应。
3. 加苯酚时，硫酸的温度应在 30°C 以下。加丙酮时，温度也应在 30°C 以下。

4. 过滤后的稀废硫酸在下次制造二酚基丙烷时，可与浓硫酸配成所需要的浓度时用，以便重复使用。

安全事项

硫酸、苯酚均能烧伤皮肤。二酚基丙烷对皮肤也有浸蚀作用。丙酮、甲苯均易燃。

(三) 環氧樹脂的縮合



性質 (1) 相当于苏联牌号 ЭД-6 (2) 相当于苏联牌号 Э-37

外觀	由淺黃到褐色透 明粘性樹脂	由淺黃到褐色的 樹脂, 不含雜質
環氧基含量	14~18%	11~17%
揮發物	1%以下	0.5%以下
比重	1.2	
電击穿强度		22千伏/毫米以上

配料

(1) 環氧氯丙烷	重量比100	
二酚基丙烷	107	
氫氧化鈉 100%	43.8	〈配成20%溶液使用〉
甲 苯	270~300	
(2) 環氧氯丙烷	重量比100	
二酚基丙烷	96	
氫氧化鈉 100%	33.2	〈配成10%溶液使用〉
甲 苯	250~300	

設備：与环氧氯丙烷的設備同，即用一陶瓷罐。

制造过程：在常温下将环氧氯丙烷放到陶瓷反应罐里，开动搅拌，慢慢加进二酚基丙烷，全部溶解在环氧氯丙烷里，慢慢則变稠。加二酚基丙烷的时间共約10~20分钟。二酚基丙烷加完后，将盖盖好升高温度，在半小时左右温度升达 50°C 。开始慢慢滴入氢氧化鈉溶液，随加随搅拌，約需8小时方加完毕。加氢氧化鈉时，反应物的温度是 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。加完氢氧化鈉，仍在 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 下，反应1.5~2小时。

将反应物倒在分离瓶中，将下层废液放出，再将上层液放到反应罐里。加进甲苯，以溶解树脂，搅拌半小时到一小时，温度在 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 。然后再倒入分离瓶中，靜置2小时左右，分层，放去下层废液。将上层液再倒入反应罐里，加水(为环氧氯丙烷量的 $1/3$ 左右)，在 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 下搅拌半小时，通二氧化碳中和，約1小时左右。再倒入分离瓶中，靜置1小时左右，放去下层废液。

将树脂放在蒸餾瓶中，加热蒸出水分。然后过滤，将結晶盐及杂质滤出。滤液再放蒸餾瓶中，加热蒸餾，将甲苯回收，最高温度不超过 200°C 。最后将树脂倒出即为成品。

注意事項

1. 环氧氯丙烷应不含水；二酚基丙烷应为干燥研細的粉末，如含水多則难溶于环氧氯丙烷，能够結块。

2. 加氢氧化鈉要慢慢加入，太快則反应不均匀。

安全事項

1. 环氧氯丙烷及甲苯均易燃。

2. 环氧氯丙烷有刺激性，很毒，应密閉好，不要嗅它，并防止接触皮肤。

环氧树脂所含环氧基的測定

測定方法与測定环氧氯丙烷的环氧基方法相同。

計算公式为：

$$\text{环氧基}\% = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2) \times 0.043}{\text{样品重}} \times 100$$

N_1 = 加入盐酸吡啶之浓度

V_1 = 加入盐酸吡啶之ml数

N_2 = 滴定用NaOH之浓度

V_2 = 滴定用NaOH之ml数

0.043 = 环氧基之毫克当量。

三、需要的人員

在整个生产中，不一定必須有极丰富經驗的技术人員及技术工人，只要有几个具有一定的化学基本知識的人，經過短期的学习就可以掌握生产。

需要人員的数量要看生产量的大小以及連續生产还是間断生产而定。如果是从氯化到树脂縮合都用同一套設備，只在白天生产，則有4~5人即可以，这样生产周轉一次約需一星期，也就是一星期左右出一次成品。如果是日夜不停地生产，則需10~15人，这样生产約三~四天可出一次成品。如果氯化、分餾、蒸餾、二酚基丙烷及树脂縮合各有一套設備，日夜生产，則要40人左右，这样每天都可出成品。

四、所需投資

如按日产数公斤左右的产品，估計需要200~300元的投資（不包括供水、供电等需要的投資）不需要鋼材。投資主要是用于小型电动机、鉄鍋、陶瓷罐等主要設備以及一些玻璃器皿等。在建設当中，有很多可以不花投資的，象紅砖就可以用旧砖；不要厂房，搭个簡單的棚子就可以等等。如有旧的設備材料可以利用，則花錢更少，进度也可加快。

五、我們的体会

我們以土法生产环氧树脂，是和北京市 101 中学合作搞起来的，参加工作的同志都是沒有搞过环氧树脂的生产的，資料也不多，建設的条件也不是很好，但是，經過半个月的苦干，我們搞成功了。

我們認為，有了党的領導，有了群众的智慧和干劲，大胆破除迷信，解放思想，發揮敢想、敢干的共产主义风格，就能克服一切困难，把这个比較高級的合成树脂工厂建設起来。