

环氧树脂生产与应用

上海树脂厂编

石油化学工业出版社

环氧树脂生产与应用

上海树脂厂 编

石油化学工业出版社

为了配合我国环氧树脂生产的发展和满足从事环氧树脂生产战线和使用部门广大读者的要求，特编写了环氧树脂生产与应用一书。

本书较系统地论述了环氧树脂的生产和应用。全书共分六章：首先介绍环氧树脂的一般概念；重点详细地阐述了二酚基丙烷环氧树脂的单体生产和树脂的制造方法；对环氧树脂使用过程所需用的辅助材料也作了较完整的叙述，并介绍了典型的应用、工艺和配方；同时对新近发展的其他类型环氧树脂和新型环氧树脂进行了介绍和展望。并介绍了环氧树脂中间产品的分析方法、树脂物化性能的测试及安全生产知识。

本书内容介绍较全面，可供环氧树脂生产及应用部门的工人和工程技术人员参考。

环氧树脂生产与应用

上海树脂厂 编

石油化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本 787×1092¹/₃₂ 印张 11¹/₂

字数 251千字 印数 1—11200

1974年10月第1版重排本 1976年10月第1次印刷

书号：15063·化1 定价：0.92元

限国内发行

编 者 的 话

环氧树脂是一种具有良好的粘结、耐腐蚀、绝缘、高强度等性能的高分子合成材料。它已被广泛地应用于多种金属和非金属材料的粘结、耐腐蚀涂料、电气绝缘材料、玻璃钢、精密模具等等的制造。它在电子电气、机械制造、航空、船舶等工业部门及国防工业中起着重要的作用，已成为我国国民经济建设中不可缺少的材料。

我国的环氧树脂产品诞生在大跃进的年代里。十几年来在毛主席的革命路线指引下，这一塑料品种发展得很快。尤其是通过无产阶级文化大革命和正在深入开展的批林批孔运动，广大职工以阶级斗争为纲，深入持久地开展革命的大批判，狠批了刘少奇、林彪一类骗子所散布的媚外崇洋、爬行主义、唯生产力论等黑货。在伟大领袖毛主席的“抓革命，促生产，促工作，促战备”战略方针指引下以更宏伟的步伐，意气风发地在赶超世界先进水平的大道上奔跑。近几年来我国的环氧树脂不仅产量大幅度增长而且生产技术水平不断提高，新产品层出不穷，应用的新领域不断地被打开。

为了适应环氧树脂生产和应用的需要，我们将一九七二年编写的“环氧树脂生产与应用”一书重新进行修改和补充。修改本仍保持六个章节。用深入浅出的方法，并从实用角度出发叙述环氧树脂发展史、生产方法、各种辅助材料的使用和特性、环氧树脂的成型加工、某些新型环氧树脂的制造、使用，以及性能测定方法等。

在“环氧树脂的应用”一章中我们进行了重点修改。第四节“涂料”是重新改写的。修改本在内容上力求增添近年

来应用方面的新工艺、新技术。

本书出版以来得到很多读者的热情支持并提出许多宝贵意见，这些都给修改工作带来了很大的帮助。在此我们表示衷心的感谢。

由于我们的实践经验和理论水平有限，这本书里一定还存在着一些错误和缺点。我们诚恳地希望广大读者提出宝贵的意见，以便更正和补充。

上海树脂厂 一九七四年七月

目 录

编者的话

第一章 概论	1
第一节 环氧树脂的发展概况	1
第二节 环氧树脂的特性及用途	4
一、环氧树脂的特性	4
二、环氧树脂的用途	8
第二章 环氧树脂的生产	11
第一节 环氧树脂单体的合成	11
一、环氧氯丙烷	12
二、二酚基丙烷(双酚A)	24
第二节 环氧树脂的合成	49
一、生产方法概述和产品规格	49
(一)软树脂的生产	50
(二)中等分子量环氧树脂的生产	52
(三)高分子量环氧树脂的生产	52
(四)产品规格及说明	52
二、反应机理的探讨	53
三、工艺流程及说明	67
四、影响环氧树脂合成的主要因素	69
(一)原料分子比的影响	69
(二)氢氧化钠的影响	70
(三)反应温度与反应时间	72
(四)加料顺序	72

(五) 其他影响因素	73
五、操作控制条件与生产中异常情况的处理	73
(一) 软树脂的操作条件	73
(二) 中等分子量环氧树脂的操作条件	77
(三) 高分子量环氧树脂的操作条件	79
第三节 生产中的安全与劳动保护	81
一、生产环氧树脂所用的原料, 中间体和产品的一些性质	82
二、生产中可见的燃烧, 爆炸, 中毒的原因及防护	83
第三章 环氧树脂的辅助材料	86
第一节 固化剂	86
一、胺类固化剂	86
(一) 胺类固化剂的特点	86
(二) 胺类固化剂的反应机理	87
(三) 各种脂肪族胺类的性能与使用	88
(四) 芳香族胺类的性能与使用	91
(五) 各种新型的改性胺类的性能与使用	95
二、酸酐类及其改性体固化剂	102
(一) 酸酐类固化剂的特点	102
(二) 酸酐类固化剂的反应机理	102
(三) 酸酐类固化剂的种类、性能及使用	103
(四) 改性酸酐类的性能与使用	109
三、其他类型固化剂	111
(一) 高分子树脂类	111
(二) 潜伏性固化剂	113
(三) 含金属元素固化剂	116
第二节 环氧树脂增韧剂	117
一、增韧剂的作用及分类	117
二、非活性增韧剂的使用	117

三、活性增韧剂的使用	119
第三节 环氧树脂的稀释剂	123
一、稀释剂的作用及分类	123
二、非活性稀释剂的种类及使用	126
三、活性稀释剂的种类及使用	127
第四节 环氧树脂的填充剂	133
一、填充剂的作用	133
二、填充剂的种类及使用	133
第四章 环氧树脂的应用	136
第一节 粘合	136
一、粘合机理	137
二、粘合工艺	138
三、固化过程的一般讨论	141
四、粘合特性的选择及改进	143
五、粘合配方	144
六、导电胶	150
七、耐高温环氧粘合剂	151
第二节 在工艺装备上的应用	154
一、冲模	156
二、铸模	164
三、介绍几种配方	172
第三节 玻璃钢	175
一、原材料选择	176
二、成型方法和性能	184
三、成型工艺	195
四、特殊类型玻璃钢——玻璃钢蜂窝	197
五、应用举例	198
第四节 涂料	207
一、环氧树脂漆的性能	207

二、涂料的分类	209
三、胺固化环氧树脂漆	209
四、酯化型环氧树脂漆	218
五、以合成树脂为固化剂的环氧树脂漆	223
六、其他类型的涂料	228
第五节 环氧树脂在其他方面的应用	235
一、环氧树脂镜片	235
二、耐热环氧含硼泡沫塑料	236
三、环氧玻璃粉云母箔	237
四、环氧树脂注型品	238
五、改进环氧树脂的韧性	239
第六节 安全与防护	241
一、环氧树脂在应用过程中安全与防护的重要性	241
二、环氧树脂应用过程中的一些安全防护措施	243
第五章 新型环氧树脂	247
第一节 元素环氧树脂	248
一、卤代二酚基丙烷环氧树脂	248
二、有机钛环氧树脂	252
三、有机硅环氧树脂	254
第二节 非二酚基丙烷环氧树脂	259
一、甘油环氧树脂	260
二、乙二醇环氧树脂	264
三、酚醛环氧树脂	265
四、(异)三聚氰酸环氧树脂	270
五、胺基环氧树脂	273
六、其他胺基环氧树脂	275
第三节 脂环族环氧树脂	278
一、概论	278
二、氧化双环戊二烯〔桥式异构体〕	285

三、*6201环氧树脂	290
四、脂环族环氧稀释剂	295
五、二氧化双环戊烯基醚	298
六、聚丁二烯环氧树脂	300
七、二氧化双环戊二烯多元醇醚	303
第四节 环氧树脂发展动向	306
一、新型的脂环族环氧树脂	306
二、脂肪—脂环族环氧及芳香—脂环族环氧树脂	307
三、提高耐热性、耐腐蚀等性能的新型环氧树脂	313
四、提高韧性的新型环氧树脂	321
第六章 环氧树脂中间体及成品的分析	322
第一节 环氧树脂中间体的分析	322
一、中间体分析的意义	322
二、中间体原料主要控制指标	322
三、环氧氯丙烷的分析	323
四、二酚基丙烷(双酚A)的分析	324
第二节 环氧树脂化学性能的分析	326
一、环氧树脂性能及分析介绍	326
二、分析的主要项目及方法	327
第三节 环氧塑料物理及机械性能的鉴定	339
一、环氧塑料一般性能测定方法	339
二、环氧塑料机械性能测定	343
三、环氧塑料电性能测试	347
四、环氧塑料老化试验	350

附表

一、环氧氯丙烷的主要物理常数	352
二、不同温度时环氧氯丙烷的蒸气压	352
三、不同温度时环氧氯丙烷在水中的溶解度	353

四、环氧氯丙烷的共沸混合物	353
五、左旋环氧氯丙烷	353
六、双酚 A 的主要物理常数	354
七、二乙烯三胺的物理性能	354
八、无碱玻璃布的品种和规格	354
九、无碱玻璃纱的品种和规格	355
十、无碱玻璃布带的品种和规格	355
十一、玻璃纤维表面处理剂	355

附录

一、我国环氧树脂分类、型号、命名方法——

1967年部颁标准会议通过

二、各种类型环氧树脂牌号参考表

154		四
155		二
156		一
157		二
158		一
159		二
160		三
161		一
162		二
163		三
164		四

毒棚

165		一
166		二
167		三

第一章 概 论

第一节 环氧树脂的发展概况

环氧树脂是一种新型的合成材料，自四十年代工业上获得应用后，发展极其迅速，用途极其广泛。当五十年代初期正式工业生产后，产量大幅度上升，到目前为止，世界环氧树脂的年产量估计在十万吨以上，在品种方面，不但二酚基丙烷（双酚 A）型环氧树脂品种齐全，质量不断提高，而且用金属元素及非金属元素对双酚 A 型环氧树脂进行改性，使耐热性及耐燃性有所提高。特别是近年来，由于过乙酸环氧化技术的发展（它主要是对资源极其丰富的脂肪族多烯烃类及脂环族多烯烃类进行环氧化而言），为环氧树脂开辟了新天地。这一类环氧树脂不但品种多，而且大都具有许多独特的性能，如粘度很低（最低的只有几个厘泊）、高的耐热性（可达 200°C 以上）、高的机械强度、高延伸率、耐水、耐辐射等，因而不但在民用和国防上，还是在尖端科学技术上都获得了特殊的应用。

我国的环氧树脂这一新型材料是大跃进的产物。十几年来，在党和毛主席的英明领导下，获得了飞跃的发展。毛主席教导我们：“我们是主张自力更生的。我们希望有外援，但是我们不能依赖它，我们依靠自己的努力，依靠全体军民的创造力”。我国人民正是按照毛主席这一教导，高举毛泽东思想伟大红旗，发扬了独立自主，自力更生，奋发图强的革命精神，使环氧树脂这一新型高分子材料，从无到有，从

少到多得到蓬勃发展。十几年来环氧树脂的生产已遍地开花。在发展速度上是前所未有的，是任何国家不能比拟的。特别是在我们伟大领袖毛主席亲自发动的无产阶级文化大革命以后，人的思想更加革命化，群众的积极性充分调动起来了，因而大大的推动了生产力的发展。在这大好形势下，我国环氧树脂的产量比前几年有所增长。目前我国环氧树脂产量又有很大的提高。完全可以预料，在不久的将来我国环氧树脂在产量方面也一定能跃入世界先进水平的行列。

表1—1

环氧树脂牌号规格

产品牌号	规格					
	软化点 ℃	环氧值 当量/100克	有机氯值 当量/ 100克	无机氯值 当量/ 100克	挥发份 %	粘度，厘 泊/25℃
#618	—	0.48~0.54	≥0.02	≥0.001	≥2	
#619	—	≤0.48	≥0.02	≥0.005	≥2.5	
#6101	12~20	0.41~0.47	≥0.02	≥0.001	≥1	
#634	21~27	0.38~0.45	≥0.02	≥0.001	≥1	
#637	20~35	0.30~0.40	≥0.02	≥0.005	≥1	
#638	40~55	0.23~0.38	≥0.02	≥0.005	≥1	
#601	64~76	0.18~0.22	≥0.02	≥0.001	≥1	
#603	78~85	0.10~0.18	≥0.02	≥0.005	≥1	
#604	85~95	0.09~0.14	≥0.02	≥0.001	≥1	
#607	110~135	0.04~0.07	—	—	—	
#609	135~155	0.02~0.045	—	—	—	
#644	≥40	≤0.44	≥0.1	≥0.005	≥2	
#648	≥70	≤0.44	≥0.08	≥0.005	≥2	
#662		0.55~0.71		≥0.005		≥300
#695	90~95(熔点)	0.90~0.95				
#670	20~35	0.35~0.45	≥0.02	≥0.005	≥1	
#665	(固体含量 ≤50%)液体	0.01~0.03	—	—		≥40(秒)

目前双酚A型环氧树脂已有十多种不同分子量不同规格

的品种投入生产；质量方面更是不断提高。具有特种性能的非双酚A型环氧树脂如酚醛环氧树脂、甘油环氧树脂、有机钛环氧树脂、异三聚氰酸环氧树脂、有机硅环氧树脂等也已投入生产或扩大生产，其牌号规格如表1—1所示。

在高速发展环氧树脂的同时，应用环氧树脂必不可少的辅助材料（如低毒的性能优良的固化剂，低毒的稀释效果良好的活性稀释剂以及增韧剂、填充剂等）也获得了相应的发展。毛主席教导我们：“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”。毫无疑问，在环氧树脂这一技术领域中，我们也一定能够攀登世界的高峰。事实上，六十年代水平的许多新型品种，如耐高温的脂环族环氧化物；耐高温、延伸率较高的脂肪族聚烯烃环氧树脂；耐高温、机械强度及延伸率较高、耐辐射的环氧化烯烃的环氧化物也已问世，并已相继进行大型生产或扩大生产。烯烃类环氧化物的牌号规格见表1—2。

其他，如有特种性能的元素环氧树脂、金属螯合型环氧

表1—2 烯烃类环氧化物的牌号及规格

产品 牌号	规格						
	外 观	环 氧 值 当量/100克	比 重 d ₂₀	熔 点 °C	粘 度 厘泊/ 20°C	沸 点 °C	折光率 n _D ²⁰
6201	淡黄色液体	0.62~0.67	1.121	—	<2000	185/3毫米汞柱	
6207	白色结晶	1.22	1.331	184	—		
6300	白色固体	≥0.95	1.153	55	—		
6400	琥珀色液体	≥0.95	1.153	—			
6269	液 体	1.16~1.19	1.0326	—	8.4	242	1.4682
6206	液 体	1.29~1.35	1.0986	—	7.7	227	1.4787
62000	琥珀色粘性 液体	0.162~ 0.186	0.9012	—	碘值180		羟基含量 2~3%

树脂正处于研究阶段。从而使我们可以看到环氧树脂的生产和其他生产部门一样，在我国正出现一片欣欣向荣景象。

第二节 环氧树脂的特性及用途

凡含有环氧基团的高分子聚合物统称环氧树脂。它是一种新型的合成树脂。未固化前，它的结构是线型的热塑性树脂，具有一般热塑性塑料所特有的因温度变化而改变其流动状态的通性。

最近出现的含有两个以上的环氧基团的环氧化物，由于其固化后具有许多独特的优良的塑料性能，因此，也属于环氧树脂范畴。

环氧树脂种类很多。在各类环氧树脂中，因双酚A型环氧树脂产量最大，用途最广，所以称双酚A型环氧树脂为通用环氧树脂或标准环氧树脂，简称环氧树脂。本书主要论述这种环氧树脂的生产及应用。同时也概述和展望其他类型环氧树脂的生产及应用。书中所提“环氧树脂”若无特别说明皆属二酚基丙烷环氧树脂。

一、环氧树脂的特性

环氧树脂具有许多独特的优良的性能。主要是：

(一) 良好的加工工艺性

环氧树脂中特别是低分子环氧树脂，由于分子量小，所以常温下流动性较好，易和固化剂及其他添加剂混合，这就给操作带来了很大的方便。同时也保证了加工工艺（如浇注、层压、涂复等）的顺利进行。

(二) 高度的粘合力

在环氧树脂的结构中具有羟基 $\left(\begin{array}{c} \text{—C—} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right)$ 、醚基 (—O—)

和极为活泼的环氧基 $\left(\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array} \right)$ 存在，使环氧树脂具有很

高的粘合力。羟基、醚基有高度的极性，使得环氧树脂分子与相邻界面产生了电磁吸力，而环氧基团则能与介质表面，特别是金属表面上的游离键起反应，形成化学键，因而环氧树脂的粘合力特别强。如果用于粘合铝及铝合金材料，于高温固化时，其抗剪强度可达 250 公斤/厘米²，若室温固化，抗剪强度也可达 150 公斤/厘米²。

(三) 收缩性小

环氧树脂与固化剂反应时是通过直接加成反应来进行的。因此，在固化过程中，没有副产物产生，也不会产生气泡，所以其收缩率小。环氧树脂是热固性树脂中收缩性最小的一种（一般都小于 2%）。它的热膨胀系数也很小（一般为 $6.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ）。

(四) 稳定性好

分两方面：

1. 未加固化剂的环氧树脂，其成品一般不含碱、盐，因此，不易变质，结构不受破坏。如果贮存方法（密封、室温不受潮）得当，可以保存一年以上仍可使用。

2. 固化后环氧树脂具有优良的耐化学稳定性。虽然环氧树脂结构中含有羟基，但这种羟基性质与酚醛树脂中的羟基不同，酚醛树脂中羟基是酸性类型，能与碱起作用，故酚醛树脂不耐碱。至于聚酯树脂由于具有酯键能被碱破坏，也不耐碱，唯独环氧树脂，能耐碱。同时环氧树脂结构中又含有稳定的苯环，醚键，其结构又稠密封闭（固化后），故它又

能耐酸、耐有机溶剂。环氧树脂的耐化学腐蚀性能如表1—3所示。

表1—3 环氧树脂耐化学腐蚀性一般情况

试 剂 名 称	温 度, °C	性 能
蒸 馏 水	20~40	24个月不受破坏
海 水	20~40	24个月不受破坏
石 油	20~40	24个月不受破坏
煤 油	20~40	24个月不受破坏
10%硫酸	20~40	24个月不受破坏
50%硫酸	20~40	6个月不受破坏
10%盐酸	20~40	24个月不受破坏
10%硝酸	20~40	6个月不受破坏
10%磷酸	20~40	24个月不受破坏
43%磷酸	20~40	18个月不受破坏
10%醋酸	20~40	24个月不受破坏
30%苏打	20~40	24个月不受破坏
10%氨水	20~40	24个月不受破坏
10%丙酮水溶液	20~40	6个月不受破坏
丁 醇	20~40	3个月不受破坏
苯	20~40	6个月不受破坏
甲 苯	20~40	6个月不受破坏
环 己 醇	20~40	6个月不受破坏
环 己 酮	20~40	3个月不受破坏
水	100	3个月不受破坏
50%肥皂水	20~100	6个月不受破坏
甘 油	20~100	6个月不受破坏
10%液碱	100	1个月不受破坏

(五) 优异的电绝缘性能

环氧树脂和许多有机高分子材料一样, 是一种良好的绝缘材料, 固化后环氧树脂电性能表1—4所示。