

化工製造用書

環 氧 樹 脂

應用實務

EPOXY RESINS

横浜国立大学工学部

教授/工学博士 垣内 弘 著

賴耿陽譯著

復漢出版社印行

化工製造用書

環 氧 樹 脂

應用實務

EPOXY RESINS

横浜国立大学工学部
教授／工学博士 垣 内 弘 著

賴耿陽譯著

復漢出版社印行

中華民國七十五年三月出版

環氧樹脂應用實務

原著者：垣 內

譯著者：賴 耿

出版者：復 漢 出 版 社 陽

地址：台南市德光街六五一號

郵政劃撥〇〇三一五九一—三號

發行人：沈 岳 林

印刷者：國 發 印 刷 廠

版權所有
翻印必究

精裝五〇〇元 ^B

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

序

最近環氧樹脂 (Epoxy resins) 積極應用於工業產業各方面，技術也顯著進步。已究明環氧樹脂的硬化反應機構，也開發很多新型硬化劑或變性劑，特別是應用技術進步，迅速擴大應用範圍。

此樹脂以方便的強力接着劑起家，現在已廣用為塗裝材料，也大量用於電絕緣材料、積層品、構造材料、土木建築，環氧樹脂在這些方面的利用有不少是無名英雄式的應用例，每年用量激增。

本書網羅環氧樹脂的所有情報，編輯成日本唯一的環氧樹脂專門書。先談環氧樹脂發揮特性的環氧化合物反應性，依序介紹工業製造法、新型環氧樹脂、硬化劑、變性劑、環氧樹脂的分析法、硬化反應機構、環氧樹脂的改質、硬化物的物性和電學特性、環氧樹脂的注模成形、粉末成形、積層物、塗料、接着劑、安定劑等應用技術。都由各方面活躍於第一線的專家執筆。並特關「環氧樹脂的毒性與其處置上的注意事項」一章，使本書成為真正的專門書。

環氧樹脂的應用技術進步神速，今天已比昨天高明，更不知明天會有什麼驚人的發見？但願讀者能把握這新奇的化工原料和技術，開拓更有意義的用途。

環氧樹脂 / 目次

第 1 章 環氧樹脂總論	1
1.1 何謂環氧樹脂.....	1
1.2 環氧樹脂的歷史.....	2
1.3 環氧樹脂的用途.....	3
1.3.1 塗裝材料.....	3
1.3.2 電絕緣材料.....	4
1.3.3 積層品、構造材料.....	4
1.3.4 土木、建築材料.....	4
1.3.5 接着劑.....	4
1.4 日本的環氧樹脂.....	5
第 2 章 環氧化合物	7
2.1 環氧樹脂.....	7
2.2 環氧樹脂的一般性質.....	7
2.3 環氧化合物的構造.....	8
2.4 環氧化合物的反應性.....	9
2.5 求核性試藥所致的開環反應.....	12
2.5.1 聚合反應.....	12
2.5.2 與胺的附加反應.....	17
2.6 求電子試藥所致的開環反應.....	20
2.6.1 聚合反應.....	20
2.7 與活性氫化合物的反應.....	22
2.7.1 與酸類的反應.....	23
2.7.2 與酚類的反應.....	27
2.7.3 與醇類的反應.....	29
2.7.4 與酸無水物的反應.....	31
2.7.5 與硫醇的反應.....	35

2.7.6 與醯胺、尿素的 反應.....	37	2.7.7 與脲酯及異氰酸 鹽的反應.....	38
--------------------------	----	----------------------------	----

第 3 章 雙酚 A 系環氧樹脂的製法..... 42

3.1 雙酚系環氧樹脂.....	42		
3.2 環氧氯丙烷的製造.....	42		
3.3 雙酚 A 的製法.....	44		
3.4 雙酚 A 系環氧樹脂的製法.....	45		
3.4.1 環氧樹脂的製造 化學.....	46	3.4.2 環氧樹脂的製造 方法.....	50

第 4 章 雙酚 A 系以外的環氧樹脂..... 56

4.1 環氧樹脂的製造.....	56		
4.2 從酚作成的環氧樹脂.....	59		
4.2.1 Novolak 系環氧 樹脂.....	59	4.2.3 聚羥基苯系的環 氧樹脂.....	61
4.2.2 聚酚系環氧樹脂	60	4.2.4 得自其他酚類的 環氧樹脂.....	63
4.3 得自芳香族羧酸的環氧樹脂.....	66		
4.3.1 得自氧羧酸的環 氧樹脂.....	67	4.3.2 得自芳香族二羧 酸的環氧樹脂...	67
4.4 得自乙烯基聚合物的環氧樹脂.....	67		
4.4.1 得自有環氧基之 乙烯基化合物的 環氧樹脂.....	68	4.4.3 得自聚合物的環 氧樹脂.....	72
4.4.2 有環氧基之乙烯 基生物的聚合		4.4.4 得自天然物等的 環氧樹脂.....	73
4.5 得自脂環化合物的環氧樹脂.....	74		
4.5.1 得自環己烯的環 氧樹脂.....	74	4.5.2 得自 dicyclopent- a diene 的環	

氧樹脂.....	78	4.5.3	得自其他脂環碳 氫的環氧樹脂...	81
4.6 其他的新環氧樹脂.....	82			
4.6.1 含氮環氧樹脂...	82	4.6.3	含金屬等的其他 環氧樹脂.....	87
4.6.2 含有含氮雜環的 環氧樹脂.....	85			

第 5 章 硬化劑、變性劑、充填劑..... 90

5.1 硬化劑.....	90			
5.1.1 硬化劑的分類...	90	5.1.6	三氟化硼胺複合 物.....	117
5.1.2 胺類.....	91			
5.1.3 酸無水物.....	108	5.1.7	合成樹脂初期縮 合物.....	119
5.1.4 聚醯胺樹脂.....	114			
5.1.5 多硫化物的樹脂	117	5.1.8	其他硬化劑.....	120
5.1.6		5.1.9	新硬化劑.....	120
5.2 變性劑.....	128			
5.2.1. 稀釋劑.....	128	5.2.2	可撓性賦予劑...	132
5.3 充填劑.....	134			

第 6 章 環氧樹脂之分析..... 139

6.1 環氧當量 (Epoxide equivalent, Weight per epoxy equivalene , WPE).....	139			
6.1.1 化學分析法.....	139	6.1.2	機器分析法.....	144
6.2 氫氧基當量 (Hydroxyl equivalent).....	147			
6.3 氮的定量.....	152			
6.4 雙鍵的定量.....	152			
6.5 粘度.....	152			
6.6 軟化點.....	153			
6.7 分子量及分子量分佈.....	154			

第 7 章 環氧樹脂的硬化反應..... 155

7.1 硬化反應.....	155
7.1.1 環氧基的反應性.....	156
7.2 觸媒所致的硬化.....	166
7.2.1 陽離子系觸媒所致的硬化.....	166
7.2.2 陰離子系觸媒所致的硬化.....	169
7.3 硬化劑(架橋劑)所致的硬化.....	171
7.3.1 聚胺所致的硬化反應.....	171
7.3.2 酸無水物所致的硬化反應.....	176
7.4 硬化度與諸物性.....	181
7.4.1 化學分析法.....	181
7.4.2 物理分析法.....	181
7.5 膠凝體化.....	186
7.5.1 膠凝體化概說.....	186
7.5.2 膠凝體化後的不溶性樹脂生成反應.....	193
7.5.3 系變化所致的擴散律速.....	194
7.5.4 硬化反應中諸因子的影響.....	195
7.6 高分子環氧化合物的架橋反應.....	197

第 8 章 利用環氧樹脂改質..... 201

8.1 利用環氧樹脂改質的目的.....	201
8.2 改質方法.....	201
8.3 利用環氧樹脂的改質與相容性.....	202
8.4 利用環氧樹脂改善聚合物的性質.....	204
8.4.1 酚樹脂.....	204
8.4.2 三聚氰胺樹脂.....	207
8.4.3 尿素樹脂.....	208
8.4.4 苯胺樹脂.....	208
8.4.5 二甲苯樹脂.....	208
8.4.6 聚酯.....	210
8.4.7 聚脲酯.....	213
8.4.8 矽利康樹脂.....	215
8.4.9 呋喃醛樹脂.....	216
8.4.10 聚醯胺樹脂.....	216
8.4.11 亞克力樹脂.....	217
8.4.12 聚氯乙烯.....	218
8.4.13 橡膠.....	223
8.4.14 煤焦油及瀝青.....	225

第 9 章 環氧樹脂硬化物的特性..... 227

9.1 影響硬化樹脂特性的因素.....	227
9.1.1 分子構造的影響.....	227
9.1.2 架橋密度的影響.....	231
9.2 物理特性.....	231
9.2.1 比熱.....	233
9.2.2 熱傳導率.....	233
9.2.3 熱膨脹係數.....	233
9.2.4 熱變形溫度.....	236
9.2.5 吸濕、透濕.....	237
9.3 機械性特性.....	242
9.3.1 脂肪族聚胺硬化 樹脂.....	242
9.3.2 芳香族胺硬化樹 脂.....	244
9.3.3 第三胺鹽硬化樹 脂.....	244
9.3.4 三氟化硼單乙胺 硬化樹脂.....	244
9.3.5 有機酸無水物硬 化樹脂.....	245
9.4 電學特性.....	245
9.4.1 體積電阻係數.....	246
9.4.2 電介質特性.....	248
9.4.3 絕緣破壞.....	249
9.4.4 耐弧性.....	252
9.5 化學特性.....	257
9.5.1 耐濕性.....	257
9.5.2 耐藥品性.....	258
9.5.3 耐候性.....	263
9.5.4 耐放射線性.....	264
9.5.5 熱安定性.....	270

第10章 環氧樹脂的注模..... 272

10.1 前 言.....	272
10.2 環氧樹脂的注模.....	273
10.2.1 環氧樹脂的選擇	273
10.2.2 稀釋劑的選擇(粘度降低法.....	276
10.2.3 硬化劑的選擇.....	277
10.2.4 硬化促進劑.....	288
10.2.5 可撓性賦予劑.....	289
10.2.6 充填劑.....	293
10.2.7 模子與離模劑.....	295
10.2.8 注模操作.....	295
10.3 電器零件的注模與含浸.....	298
10.3.1 小形零件的注模	298

10.3.2	大形注模	301	10.3.3	電纜編接	303
10.4	環氧樹脂發泡體與低密度注模品	305			
10.4.1	環氧樹脂發泡體	305		劑的環氧樹脂成形品	308
10.4.2	加低密度充填				

第11章 環氧樹脂粉末 309

11.1	前 言	309			
11.2	成 形	309			
11.2.1	成形法	309		粉末	314
11.2.2	環氧樹脂成形				
11.3	粉體塗裝	318			
11.3.1	粉體塗裝的方法	318	11.3.2	粉體塗裝用環氧樹脂粉末	325
11.4	其他用途	326			

第12章 環氧樹脂積層板 329

12.1	積層板	329			
12.2	製造方法	330			
12.2.1	積層板的製造方法	330	12.2.2	積層成形品的製造方法	332
12.3	製造技術上的問題	332			
12.3.1	樹脂的配合	332			333
12.3.2	塗佈含浸工程		12.3.3	成形工程	334
12.4	樹脂的選擇	335			
12.5	硬化劑及配合劑	341			
12.5.1	硬化劑的選擇	341	12.5.2	其他配合劑	345
12.6	補強基材	346			
12.6.1	玻璃纖維	346	12.6.3	玻璃纖維積層板的基材構成	
12.6.2	玻璃纖維布	347			

.....	348	348
12.6.4	合成纖維基材	12.6.5	紙..... 349
12.7	環氧樹脂積層板的性質.....		349
第13章 環氧樹脂系塗料.....		353	
13.1	前 言.....		353
13.2	塗料用環氧樹脂與硬化劑.....		353
13.2.1	塗料用環氧樹脂的種類與性狀.....	13.2.3	環氧樹脂酯... 375
 355	13.2.4	環氧樹脂系塗料的塗膜性質..... 376
13.2.2	硬化劑與硬化反應.....		357
13.3	對塗料的應用.....		379
13.3.1	塗料用樹脂的原料或中間物.....	13.3.3	一液型配合... 386
 379	13.3.4	水系塗料..... 389
13.3.2	多液型配合... 382	13.3.5	粉體塗料..... 391
13.4	環氧樹脂的塗料用途.....		392
13.4.1	船舶用塗料... 392		塗料..... 396
13.4.2	陸上防蝕塗料.....	13.4.4	素材塗裝用塗料..... 396
 395	13.4.5	其 他..... 398
13.4.3	汽車、電器用		
第14章 環氧樹脂系接着劑.....		400	
14.1	環氧樹脂的種類與接着.....		400
14.2	被接着體表面的性狀與接着.....		403
14.3	接着劑層的內部應力.....		409
14.4	環氧接着劑的配方與施工法.....		416
第15章 環氧系安定劑.....		421	
15.1	何謂環氧樹脂安定劑.....		421

15.2	環氧系安定劑的種類	421
15.2.1	高級脂肪酸酯 的環氧化合物	421
15.2.2	環己烷的環氧	421
15.2.3	環氧氯丙烷與 酚或脂肪族醇 之化合物	424
15.3	環氧化合物用為安定劑時的性能	425
15.4	環氧系安定劑的併用效果	426
15.5	環氧化合物的毒性	427
15.6	環氧系安定劑的性能比較	428

第16章 環氧樹脂的毒性與使用上的注意事項 433

16.1	毒性的一般事項	433
16.2	環氧樹脂及其關連化合物的毒性	435
16.2.1	環氧樹脂的毒 性	435
16.2.2	硬化劑胺的毒 性	441
16.2.3	其他硬化劑的 毒性	443
16.2.4	其他關連物質 的毒性	443
16.2.5	環氧樹脂的硬 化過程及硬化 後樹脂的毒性	444
16.3	環氧樹脂在產業中的障害	445
16.3.1	皮膚障害	445
16.3.2	過敏性皮膚炎	446
16.4	使用環氧樹脂作業時的注意事項	447
16.5	結語	451

1. 環氧樹脂總論

1.1 何謂環氧樹脂

由2個碳原子與1個氧原子形成的三員環環氧乙烷(Oxirane)在美國稱為Epoxy(環氧)，這不是化學上的正確名稱，歐洲使用的Epoxide較正確。

此種環氧化合物的代表有環氧乙烷(ethylene oxide, epoxy ethane)、環氧己烷(cyclohexene oxide)(1, 2-epoxy cyclohexane)等。

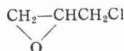


環氧乙烷

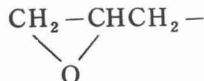


環氧己烷

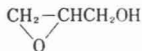
此外也有以一般慣用名稱稱呼的epoxide。



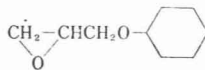
epichlorohydrin (環氧 - [1, 2] - 氯 - [3] - 丙烷)



特別稱為環氧丙基(Glycidyl)，有下示種類：



glycidol (環氧 - [2, 3] - 丙醇 - [1])



phenylglycidylether

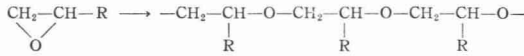
此種三員環化合物因環的變形、氧原子的鹽基性、碳與氧的分極性等而成極易反應的物質，可藉陰離子性或陽離子性觸媒而進行開環聚合

2 環氧樹脂

(第2章)。

1個分子中有2個以上此種富反應性環氧化物的物質稱為環氧樹脂 (epoxy resin)。

1個環氧化物反應成線狀聚合物。



聚醚 (polyether)

亦即為二官能性，有2個環氧基的物質為 2×2 的四官能性物質，開環而成三次元構造的生成物，屬於高分子化學的硬化性樹脂。

1.2 環氧樹脂的歷史

環氧樹脂的最初專利是德國 I.G.染料公司在 1939 年取得德國專利，因二次大戰而未能在美國等取得專利。

1940 年瑞士的 Castan 完成「可硬化的合成樹脂製造法」，Ciba 公司以此專利為基礎而開發。

此專利所用的硬化劑為二鹽基性酸，後因開發用胺類的方法，迅速擴大環氧樹脂的應用面。

Castan 的研究為環氧樹脂的發展潮流之一，另一潮流為美國 Greenlee 的研究。

Greenlee 最初的專利是 1943 年申請以雙酚 (bisphenol) 與 epichlorohydrin (環氧-[1,2]-氯-[3]-丙烷) 反應製造多價醇，以及該醇以不飽和酸酯化，並將其酯應用於塗料等，但此專利因 Castan 搶先而未獲准。不過，後來的研究在 1945 年得 5 件專利，1946 年得 12 件。

內容為包含固形樹脂製造法，它們利用聚醯胺、聚胺、酚樹脂、尿素、三聚氰胺樹脂等的硬化法等。

環氧樹脂系統的專利權非常複雜，各製造廠間有專利授權的關係。利用雙酚 A 與 epichlorohydrin 反應製造環氧樹脂的專利已屆滿，但在應用面的專利大都未到期。日本的三菱油化公司與 Shell 公司訂約，

1962 年起製造雙酚 A 系的環氧樹脂，數年前旭 Ciba 公司也生產雙酚 A 系環氧樹脂。

1.3 環氧樹脂的用途

日本的環氧樹脂需要量大都為雙酚 A 系的 Epikote (Shell Chemicals 公司)、Araldite (Ciba Ltd 公司)、DER 樹脂 (Dow Chemical 公司)，每年約消費 15000 t，此樹脂的特色詳 2 章。用途有 (1) 塗裝材料，(2) 電絕緣材料，(3) 積層物構造材料，(4) 土木建築材料，(5) 接着劑等。

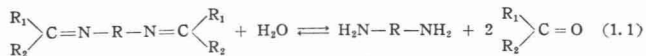
1.3.1 塗裝材料

環氧樹脂大都用於這方面，在美國的生產量約有一半用於這方面。

塗裝材料在早期是在使用前混合環氧樹脂與聚胺硬化劑的二液性，此方法用於肉厚 1~3 mm 的塗覆。以分子量約 900 的環氧樹脂與聚醯胺、聚胺為硬化劑，以酮、醇或芳香族碳化氫為溶媒。

此二液性環氧塗料對鋁或其合金有優秀的接着性，所以廣用為飛機等的底塗料。最近有無溶媒系者市售。

在液狀環氧樹脂用 Ketoimine 為硬化劑，Ketoimine 與空氣中的水分反應，分解為聚胺與酮。



即使預先混合環氧樹脂與硬化劑，只要不接觸水分，仍很安定，為不需現場硬化劑的罐頭樹脂，此系統的硬化時間需要 2~8 小時，形成厚塗膜。

環氧樹脂塗料在保護金屬材料腐蝕性的分野有很廣的利用範圍，依分子量 (分子量 380) 的環氧樹脂與聚醯胺的組合用為耐水塗料。

另有一液性環氧塗料，以不飽和脂肪酸將環氧樹脂變性，很類似醇酸樹脂系，詳 13 章。

4 環氧樹脂

1.3.2 電絕緣材料

環氧樹脂用為高電壓用高效率絕緣材料時，不會增加本體的重量及尺寸。在發電及配電的分野，環氧樹脂可用於發電機的絕緣板等。

在弱電部門是塗覆或埋入環氧樹脂，用為小形電子元件的絕緣和構成元件。利用環氧樹脂的各種特性，最近的應用有封入電容器、浸塗電容器及電阻器、含浸線圈、印刷電路積層品、半完成品的埋入等。

1.3.3 積層品、構造材料

玻璃纖維強化環氧樹脂的應用有高電壓用開關齒輪或印刷電路板等，環氧印刷電路板的性能優於酚樹脂，所以最近發展迅速。

最近這方面的新技術有繞絲法（*filament winding*），此方法的原理是玻璃纖維含浸環氧樹脂，繞卷於模上而硬化，用於飛機之類單位重量之強度大者、工具或工模之類尺寸安定性良好者。

管或槽等特別要求耐藥品性的積層構造物適用環氧樹脂優秀的機械性性質、電學性質及化學性質。

1.3.4 土木、建築材料

環氧樹脂較新的用途有土木用、建築用等，在道路或橋樑建設中，用有骨材的環氧樹脂為混凝土鋪裝密封材。但是，環氧樹脂的摩擦阻力少、容易吸着砂糖或油等，不過，可增高路面的橫滑抵抗性，用為混凝土的消冰劑，並耐冰雪反覆凍結、融化。又比混凝土輕量，適合輕量道路或橋樑等的鋪裝用。用為地板材時，不用混凝土為基床，而在適當的地板上流塗環氧樹脂。

修理有裂紋或破缺的混凝土鋪裝路時，用為下層混凝土與上層焦油系鋪裝物之間的密着膜。

適當變性的環氧樹脂配合物有優秀的接着性，所以修理混凝土構造物時，用為裂紋充填用基材。新混凝土通常不易密着於舊混凝土上，不過，以環氧樹脂為媒介，即可使兩者密着。

1.3.5 接着劑

環氧樹脂本開發為接着劑，有優秀的接着性能，硬化時的收縮少、接着強度大、有耐藥品性、有耐候性、電學性質良好、容易變性等特色，至今仍用於廣範圍。但因使用目的的關係，消費量在環氧樹脂生產量中居少。

接着劑是用變性者，詳 14 章。

1.4 日本的環氧樹脂

日本的環氧樹脂每年消費量約 15000t。

市售環氧樹脂約 95% 為雙酚 A 與 *epi chloro hydrin* 製成的系統，三菱油化公司在 1962 年引入 Shell Chemicals 的技術製造，目前旭 Ciba 公司也生產。1966 年依據 Shell Chemicals, Ciba Ltd, Dow Chemicals 三公司間有關彼此應用專利的協定，引入使用專利，分別市售。其他接近美國 FMC 公司製品者有旭電化、UCC 公司的脂環式環氧樹脂。

表 1.1 為環氧樹脂的需要量分佈。

表 1.1 日本的環氧樹脂各用途的使用量

用 途	1965 年	1966 年	1967 年
1) 電機 (注模, 積層, 封入, 埋入, 絕緣凡立水, 成形粉, 接着等用途)	16.0 %	14.0 %	18.0 %
2) 土木 (接着, 混凝土裏襯, 地板材, 道路, 防滑洗石子地板充填, 防漏, 耐藥厚塗等)	18.0	17.5	16.4
3) 接着, 固着 (接着, 充填, 焊材, 研磨材)	7.8	6.0	7.0
4) 氯乙烯樹脂安定劑 (氯乙烯等含氯化合物的安定劑)	5.5	5.5	5.6
5) 工模, 積層 (工模, 工具, 檢查具, 長絲, 繞絲等)	1.5	2.0	2.5
6) 罐塗裝 (罐頭, 桶罐內外, 管內面, 瓶蓋, 金屬板等的塗裝)	9.6	10.2	9.5
7) 一般塗料 (汽車, 電瓦斯器具, 機械, 鋼櫃等的塗裝)	18.0	17.8	14.5
8) 保護塗裝 (耐藥, 耐蝕, 塗裝底襯, 保養塗裝等)	13.5	16.0	13.5
9) 船舶塗料 (船體, 船艙, 管, 上部構造, 輪機部等的塗裝底襯)	4.0	6.0	10.0
10) 電線包覆 (電線塗料)	1.4	1.6	1.8
11) 其他 (中間物, 硬化劑等)	4.7	3.4	2.0
合 計	100.0	100.0	100.0