

<http://www.epoxy-c.com> 13915284081

环氧树脂

——	概况
—— — — —	性能
—— — — — — — —	合成
—— — — — — — — — —	应用
—— — — — — — — — — —	发展

目 录

第一部分 环氧树脂的概况.....	1
一、环氧树脂的定义及发展简史.....	1
二、环氧树脂的性能及应用特点.....	3
三、环氧树脂的应用领域及国内外应用发展概况.....	5
第二部分 环氧树脂的性能.....	13
一、环氧树脂的类型及合成方法.....	13
二、环氧树脂的命名.....	14
三、环氧树脂的化学反应性.....	16
第三部分 环氧树脂的合成.....	21
一、双酚 A 型环氧树脂的合成.....	21
二、其他双酚型缩水甘油醚环氧树脂的合成.....	26
三、多酚型缩水甘油醚环氧树脂的合成.....	29
第四部分 环氧树脂的应用.....	32
一、环氧树脂的固化.....	32
二、环氧树脂的固化成型.....	35
三、环氧树脂的改性.....	37
四、环氧树脂涂料.....	44
五、环氧树脂胶粘剂.....	48
六、环氧树脂电子电器封装及绝缘材料.....	53
七、环氧树脂复合材料.....	55
八、环氧树脂在建筑中的应用.....	58
第五部分 环氧树脂的发展.....	63
一、合成新的固化剂.....	63
二、新型耐热环氧树脂.....	64
三、新型耐温、耐湿环氧树脂及复合物.....	65
四、液晶环氧树脂.....	66
五、纳米材料在环氧树脂中的应用.....	67

第一部分 环氧树脂的概况

一、环氧树脂的定义及发展简史

1.1 环氧树脂定义

环氧树脂 (Epoxy Resin) 是泛指含有两个或两个以上环氧基, 以脂肪族、脂环族或芳香族等有机化合物为骨架并能通过环氧基团反应形成有用的热固性产物的高分子低聚体 (Oligomer)。当聚合度 n 为零时, 称之为环氧化合物, 简称环氧化物 (Epoxide)。这些低相对分子质量树脂虽不完全满足严格的定义但因具有环氧树脂的基本属性在称呼时也不加区别地统称为环氧树脂。

在工业技术领域中, 有些例外与上述定义不符, 例如制造飞行器涂料所用芳香基多元醇, 尽管每个分子中环氧基含量低于 2, 甚至是零, 传统上也称之为环氧树脂, 它与高分子质量酚氧化合物非常相似, 其合成的原料与主要的工业环氧树脂相同, 因而也称为环氧树脂。

上述定义不包括环氧化天然油及其相关品种。这些环氧化物基本上用作聚氯乙烯等树脂的稳定剂和增塑剂。虽然他们也含有两个或两个以上的环氧基, 但在环氧树脂通用的固化条件下不能充分反应得到有用的热固化产物。

在欧洲, 环氧树脂被称为环氧化合物树脂 (Epoxide Resin)。依据它们的化学性质, 文献上分类为: 环氧化聚烯烃、过醋酸环氧树脂、环氧烯烃聚合物、环氧氯丙烷树脂、双酚 A 树脂、环氧氯丙烷—双酚 A 缩聚物、双环氧氯丙烷树脂以及 2, 2—双(对羟基)丙烷二缩水甘油醚。

环氧树脂是一种从液态到黏稠态、固态多种形态的物质。它几乎没有单独的使用价值, 只有和固化剂反应生成三维网状结构的不溶不熔聚合物才有应用价值, 因此环氧树脂归属于热固性树脂。属于网络聚合物范畴。

1.2 环氧树脂发展简史

环氧树脂的发明曾经历了相当长的时期。早在 1891 年, 德国的 Lindmann 用对苯二酚与环氧氯丙烷反应, 缩聚成树脂并用酸酐使之固化。但是它的使用价值没有被揭示。1930 年, 瑞士的 Pierre Castan 和美国的 S. O. Greenlee 进一步进行研究, 用有机多元胺使上述树脂固化, 显示出很高粘接强度, 这才引起了人们的重视。广泛地讲, 环氧树脂可以从含有链烯基的母体化合物合成, 也可以从含有活性氢原子的母体化合物合成。20 世纪初首先报导了烯烃的环氧化, 但直到 20 世纪 40 年代中期, Swern 和他在美国农业部的合作伙伴开始研究聚不饱和天然油的环氧化时, 此项技术也仅应用于高相对分子质量单环氧化合物的生产并引起广泛的工业化规模开发的兴趣。10 年之

后才应用于环氧树脂合成技术之中。大约在 20 世纪 20 年代中期已经报导了双酚 A 与环氧氯丙烷反应产物，15 年后首创了不稳定的环氧化脂肪胺中间产物的生产技术。1933 年德国的 Schlack[1]研究现代双酚 A 环氧树脂同双酚 A 的分离技术。尽管一年之后 Schlack 报导了双环氧化合物同有机酸、无机酸、胺和硫醇的反应，但确定双酚 A 环氧树脂的工业价值的还是瑞士 De Trey Freres 公司的 Castan 和美国 Devoe & Reynolds 公司的 Greenlee。1936 年，Castan 生产了琥珀色环氧氯丙烷—双酚 A 树脂，并同邻苯二甲酸酐反应生产出用于浇铸和模塑制品的具有工业意义的热固性制品。1939 年年初 Greenlee 也独自生产出了高分子质量双酚 A 环氧氯丙烷树脂并用于高级热固性涂料。1937 年到 1939 年欧洲曾尝试用环氧树脂补牙，但没有成功。除此之外，在第二次世界大战前，没有全面开发环氧树脂技术。战后不久 Devoe & Reynolds 开始试生产涂料树脂，而 CIBA 公司得到 De Trey Freres 许可，开始进一步发展液体涂料、层压材料和粘接剂用液体环氧树脂。1943 年 Castan 的基本专利授权。然而环氧树脂第一次具有工业价值的制造是在 1947 年由美国的 Devoe—Reynolds 公司完成的，它开辟了环氧氯丙烷—双酚 A 树脂的技术历史，环氧树脂开始了工业化开发，且被认为是优于老的酚醛树脂和聚酯树脂的一种技术进步。这种树脂几乎能与大多数其他热固性塑料的性能相媲美，在一些特种应用领域其性能优于酚醛和聚酯。不久瑞士的 CIBA(汽巴)公司、美国的 Shell(壳牌)和 Dow(道)公司开始了环氧树脂的工业化生产和应用开发工作。20 世纪 50 年代后期，美国的两个主要公司，汽巴和 Devoe—Reynolds 继续研究缩水甘油醚型环氧树脂，壳牌化学公司只提供环氧氯丙烷，联合碳化物塑料公司首先制造酚醛树脂和双酚 A，欧洲汽巴和壳牌集中开发了环氧树脂。

1955 年夏季，四种基本环氧树脂在美国获得生产制造许可证，Dow Chemical co. 和 Reichhold 化合物公司建立了环氧树脂生产线。在普通双酚 A 环氧树脂生产应用的同时，一些新型的环氧树脂相继问世。如 1956 年美国联合碳化物公司开始出售脂环族环氧树脂，1959 年 Dow 化学公司生产酚醛环氧树脂。大约在 1960 年，Koppers, co. 生产了邻甲酚醛环氧，1965 年初，汽巴开始生产和经销该种树脂。在 1955~1965 年期间，环氧树脂质量明显提高，双酚 A 环氧树脂已有所有的平均相对分子质量等级的牌号。酚醛环氧确立了明显的耐高温应用的优级性能。壳牌化学品公司和联碳塑料生产多官团能酚缩水甘油醚等特种耐温树脂，制造商还提供了脂肪族多元醇—环氧氯丙烷树脂。Unio Carbide 开发了对氨基苯酚三缩水甘油醚树脂。1957 年有关环氧树脂的合成工艺的专利问世，是由 Shell Developmet co. 申请的，该专利研究了固化剂和填加剂的应用工艺方法，揭示了环氧树脂固化物的应用。

过醋酸法合成的环氧树脂最初是 1956 年由美国联合碳化物公司推出，1964 年转卖给联碳塑料。在欧洲，工业化脂环族环氧树脂于 20 世纪 60 年代初问世，1963 年通过汽巴公司引入美国，1965 年汽巴引进联碳塑料的许多多官能团环氧的品种，大约 1960 年 FMC CORP. 开始经销环氧化聚丁二烯。70 年代中期，美国、加拿大、英国、

瑞士、西德、比利时、阿根廷、墨西哥、波兰、捷克斯洛伐克和苏联都开始制造双酚 A 环氧树脂和一些新型环氧树脂。70 年代开始了低氯含量的电子级应用，相继五元环海因环氧、氢化双酚 A 环氧等耐老化树脂和四溴双酚 A 环氧、含溴环氧化合物等阻燃型环氧树脂得到发展。80 年代开发了复合胺、酚醛结构的新型多官能团环氧树脂以满足复合材料工业需要。最近又开发了水性环氧树脂和稠环耐温耐湿环氧树脂。由于环氧树脂品种的增加和应用技术的开发，环氧树脂在电气绝缘、防腐涂料、金属结构粘接等领域的应用有了突破：于是环氧树脂作为一个行业蓬勃地发展起来；目前它的品种、应用开发仍很活跃，从 1960 年以来，已有数百种环氧树脂完成工业化开发，已有 40~50 种不同结构的环氧可商品化制造或由中间试验厂提供，同时与之相适用的 100 多种工业化固化剂和许许多多的改性剂和稀释剂与之配套，正谓方兴未艾。

中国研制环氧树脂始于 1956 年，在沈阳、上海两地首先获得了成功。1958 年上海、无锡开始了工业化生产。20 世纪 60 年代中期开始研究一些新型的脂环族环氧：酚醛环氧树脂、聚丁二烯环氧树脂、缩水甘油酯环氧树脂、缩水甘油胺环氧树脂等，到 70 年代末期中国已形成了从单体、树脂、辅助材料，从科研、生产到应用的完整的工业体系。

环氧树脂具有优良的物理机械性能、电绝缘性能、耐药品性能和粘结性能，可以作为涂料、浇铸料、模压料、胶粘剂、层压材料以直接或间接使用的形式渗透到从日常生活用品到高新技术领域的国民经济的各个方面。例如：飞机、航天器中的复合材料、大规模集成电路的封装材料、发电机的绝缘材料、钢铁和木材的涂料、机械土木建筑用的胶粘剂、乃至食品罐头内壁涂层和金属抗蚀电泳涂装等都大量使用环氧树脂。它已成为国民经济发展中不可缺少的材料。它的产量和应用水平也可以从一个侧面反映一个国家的工业技术的发达程度。

二、 环氧树脂的性能及应用特点

环氧树脂、酚醛树脂及不饱和聚酯树脂被称为三大通用型热固性树脂。它们是热固性树脂中用量最大、应用最广的品种。环氧树脂中含有独特的环氧基，以及羟基、醚键等活性基团和极性基团，因而具有许多优异的性能。与其他热固性树脂相比较，环氧树脂的种类和牌号最多，性能各异。环氧树脂固化剂的种类更多，再加上众多的促进剂、改性剂、添加剂等，可以进行多种多样的组合和组配。从而能获得各种各样性能优异的、各具特色的环氧固化体系和固化物。几乎能适应和满足各种不同使用性能和工艺性能的要求。这是其他热固性树脂所无法相比的。

2.1 环氧树脂及其固化物的性能特点

(1) 力学性能高。环氧树脂具有很强的内聚力，分子结构致密，所以它的力学性能高于酚醛树脂和不饱和聚酯等通用型热固性树脂。

(2) 粘接性能优异。环氧树脂固化体系中活性极大的环氧基、羟基以及醚键、胺键、

酯键等极性集团赋予环氧固化物以极高的粘接强度。再加上它有很高的内聚强度等力学性能，因此它的粘接性能特别强，可用作结构胶。

(3) 固化收缩率小。一般为 1%~2%。是热固性树脂中固化收缩率最小的品种之一(酚醛树脂为 8%~10%；不饱和聚酯树脂为 4%~6%；有机硅树脂为 4%~8%)。线胀系数也很小，一般为 $6 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 。所以其产品尺寸稳定，内应力小，不易开裂。

(4) 工艺性好。环氧树脂固化时基本上不产生低分子挥发物，所以可低压成型或接触压成型。配方设计的灵活性很大，可设计出适合各种工艺性要求的配方。

(5) 电性能好。是热固性树脂中介电性能最好的品种之一。

(6) 稳定性好。不含碱、盐等杂质的环氧树脂不易变质。只要贮存得当(密封、不受潮、不遇高温)，其贮存期为 1 年。超期后若检验合格仍可使用。环氧固化物具有优良的化学稳定性。其耐碱、酸、盐等多种介质腐蚀的性能优于不饱和聚酯树脂、酚醛树脂等热固性树脂。

(7) 环氧固化物的耐热性一般为 80-100 $^\circ\text{C}$ 。环氧树脂的耐热品种可达 200 $^\circ\text{C}$ 或更高。

(8) 在热固性树脂中，环氧树脂及其固化物的综合性能最好。

2.2 环氧树脂的应用特点

(1) 具有极大的配方设计灵活性和多样性。能按不同的使用性能和工艺性能要求，设计出针对性很强的最佳配方。这是环氧树脂应用中的一大特点和优点。但是每个最佳配方都有一定的适用范围(条件)，不是在任何工艺条件和任意使用条件下都宜采用。也就是说没有“万能”的最佳配方。必须根据不同的条件，设计出不同的最佳配方。由于不同配方的环氧树脂固化体系的固化原理不完全相同，所以环氧树脂的固化历程，即固化工艺条件对环氧固化物的结构和性能影响极大。相同的配方在不同的固化工艺条件下所得产品的性能会有非常的大差别。所以正确地作出最佳材料配方设计和工艺设计是环氧树脂应用技术的关键，也是技术机密所在。要能生产和开发出自己所需性能的环氧材料，就必须设计出相应的专用配方及其成型工艺条件。因此，就必须深入了解和掌握环氧树脂及其固化剂、改性剂等的结构与性能、它们之间的反应机理以及对环氧固化物结构及性能的影响。这样才能在材料配方设计和工艺设计中得心应手，运用自如，取得最佳方案，生产和开发出性能最佳、成本最低的环氧材料和制品。

(2) 不同的环氧树脂固化体系分别能在低温、室温、中温或高温固化，能在潮湿表面甚至在水中固化，能快速固化、也能缓慢固化，所以它对施工和制造工艺要求的适应性很强。环氧树脂可低压成型或接触压成型，因此可降低对成型设备和模具的要求，减少投资，降低成本。

(3) 在三大通用型热固性树脂中，环氧树脂的价格偏高，从而在应用上受到一定的影响。但是，由于它的性能优异，所以主要用于对使用性能要求高的场合，尤其是对综合性能要求高的领域。

三、环氧树脂的应用领域及国内外应用发展概况

3.1 环氧树脂的主要应用领域

环氧树脂优良的物理机械和电绝缘性能、与各种材料的粘接性能、以及其使用工艺的灵活性是其他热固性塑料所不具备的。因此它能制成涂料、复合材料、浇铸料、胶粘剂、模压材料和注射成型材料，在国民经济的各个领域中得到广泛的应用。

3.1.1 涂料

环氧树脂在涂料中的应用占较大的比例，它能制成各具特色、用途各异的品种。其共性：

- (1) 耐化学品性优良，尤其是耐碱性。
- (2) 漆膜附着力强，特别是对金属。
- (3) 具有较好的耐热性和电绝缘性。
- (4) 漆膜保色性较好。

但是双酚 A 型环氧树脂涂料的耐候性差，漆膜在户外易粉化失光又欠丰满，不宜作户外用涂料及高装饰性涂料之用。因此环氧树脂涂料主要用作防腐蚀漆、金属底漆、绝缘漆，但杂环及脂环族环氧树脂制成的涂料可以用于户外。

3.1.2 胶粘剂

环氧树脂除了对聚烯烃等非极性塑料粘结性不好之外，对于各种金属材料如铝、钢、铁、铜；非金属材料如玻璃、木材、混凝土等；以及热固性塑料如酚醛、氨基、不饱和聚酯等都有优良的粘接性能，因此有万能胶之称。环氧胶粘剂是结构胶粘剂的重要品种。

环氧树脂胶粘剂的主要用途见表 1-1、表 1-2 及表 1-3。

表 1-1 环氧树脂胶粘剂的主要用途

应用领域	被粘材料	主要特征	主要用途
土木建筑	混凝土，木，金属，玻璃，热固性塑	低黏度，能在潮湿面（或水中）固化，低温固化性	混凝土修补（新旧面的衔接），外墙裂缝修补，嵌板的粘结，下水道管的连接，地板粘结，建筑结构加固。
电子电器	金属、陶瓷，玻璃，FRP 等热固性塑料	电绝缘性、耐湿性，耐热冲击性，耐热性，低腐蚀性	电子元件，集成电路，液晶屏，光盘，扬声器，磁头，铁芯，电池盒，抛物面天线，印制电路板
航天航空	金属，热固性塑料，FRP（纤维增强塑料）	耐热，耐冲击，耐湿性，耐疲劳，耐辐射线	同种金属、异种金属的粘接，蜂窝芯和金属的粘接，复合材料，配电盘的粘接
汽车机械	金属，热固性塑料，FRP	耐湿性，防锈，油面粘接，耐磨耐久性（疲劳特性）	车身粘结，薄钢板补强，FRP 粘结，机械结构的修复、安装
体育用品	金属，木，玻璃，热固性塑料，FRP	耐久性，耐冲击性	滑雪板，高尔夫球杆，网球拍
其他	金属，玻璃，陶瓷	低毒性，不泛黄	文物修补，家庭用

表 1-2 环氧胶粘剂在土木建筑上的主要用途

工程类别	粘接对象	典型用途	主要组成
基础结构	岩石—岩石 金属—石或混凝土 金属—混凝土 金属—金属	疏松岩层的补强、基础加固、预埋螺栓、底脚等，柱子、桩头、接长、悬臂梁加粗、桥梁加固、路面设施敷设	环氧—稀释剂—改性胺 环氧—填料—改性胺 双酚 S 环氧—缩水甘油胺 树脂—丁基橡胶—改性胺
地面	瓷、花岗石—混凝土 金属—混凝土 砂石—混凝土 PVC—橡胶—金属	耐腐蚀地坪制造中粘结构及勾缝；地面防滑和美化、净化；地板的铺设	环氧—填料—改性胺 环氧—聚硫橡胶—改性胺 丙烯酸酯—环氧共聚乳液
维修	混凝土、钢筋、灰浆	堤坝、闸门、建筑物的裂缝、缺损、起壳的修复，新旧水泥粘接	环氧—糖醇—改性胺 环氧—沥青—改性胺 环氧—活性石灰—改性胺
装璜	金属、玻璃、大理石、瓷 砖有机玻璃、聚碳酸酯	墙面、门面、招牌、广告牌的安装和装潢	环氧—聚氨酯 环氧—有机硅橡胶
给排水	金属、混凝土	管道、水渠衬里，管接头密封	环氧—改性芳香胺

表 1-3 环氧胶粘剂在汽车上的主要用途

用途	被粘材料	粘结部位	典型组成
卷边、点焊	钢板—钢板	发动机罩、门、行李箱底	单组分、环氧—聚氨酯
补强	钢板—FRP 钢板—发泡材料	门中部 门把手	环氧—偏硼酸三甲酯 环氧—聚酰胺
结构粘接	碳、玻璃纤维，钢，生铁	驱动轴、刹车片	单组分环氧原浆料
粘结密封	FRP—涂装钢板	车顶—窗框	环氧—聚硫橡胶
装饰粘接	聚丙烯酸酯—聚丙烯	后背灯座	改性环氧树脂

3.1.3 电子电器材料

由于环氧树脂的绝缘性能高、结构强度大和密封性能好等许多独特的优点，已在高低压电器、电机和电子元器件的绝缘及封装上得到广泛应用，发展很快。主要用于：

(1) 不电器、电机绝缘封装件的浇注。如电磁铁、接触器线圈、互感器、干式变压器等高低压电器的整体全密封绝缘封装件的制造。在电器工业中得到了快速发展。从常压浇注、真空浇注已发展到自动压力凝胶成型。

(2) 广泛用于装有电子元件和线路的器件的灌封绝缘。已成为电子工业不可缺少的重要绝缘材料。

(3) 电子级环氧模塑料用于半导体元器件的塑封。近年来发展极快。由于它的性能

优越，大有取代传统的金属、陶瓷和玻璃封装的趋势。

(4) 环氧层压塑料在电子、电器领域应用甚广。其中环氧覆铜板的发展尤其迅速，已成为电子工业的基础材料之一。

此外，环氧绝缘涂料、绝缘胶粘剂和电胶粘剂也有大量应用。

3.1.4 工程塑料和复合材料

环氧工程塑料主要包括用于高压成型的环氧模塑料和环氧层压塑料，以及环氧泡沫塑料。环氧工程塑料也可以看作是一种广义的环氧复合材料。环氧复合材料主要有环氧玻璃钢(通用型复合材料)和环氧结构复合材料，如拉挤成型的环氧型材、缠绕成型的中空回转体制品和高性能复合材料。环氧复合材料是化工及航空、航天、军工等高新技术领域的一种重要的结构材料和功能材料。

3.1.5 土建材料

主要用作防腐地坪、环氧砂浆和混凝土制品、高级路面和机场跑道、快速修补材料、加固地基基础的灌浆材料、建筑胶粘剂及涂料等。

3.2 环氧树脂应用发展概况

3.2.1 国外环氧树脂概况

20世纪30年代国外开始使用环氧树脂，经过60多年的发展，环氧树脂产品品种、质量及其应用都已进入成熟阶段。目前，世界环氧树脂的总生产能力约为 $150 \times 10^4 \text{t/年}$ ，生产和消费主要集中的西欧、美国和日本。1997年以上三个国家和地区的环氧树脂总生产能力约为 $100 \times 10^4 \text{t/年}$ ，消费量为 $59 \times 10^4 \text{t/年}$ 。其能力之和约为世界总生产能力的74%。韩国目前环氧树脂生产能力已达到 $9.5 \times 10^4 \text{t/年}$ ，占世界总生产能力的7%。

1997年世界主要国家和地区环氧树脂生产能力

国家及地区	能力 ($\times 10^4 \text{t/年}$)	%
西欧	38.3	28.2
美国	37.8	27.8
日本	23.9	17.6
其他	36.0	26.4
总计	136.0	100

1997年世界最大的三家环氧树脂生产公司是壳牌公司、道化学公司和汽巴嘉基公司，其中美国壳牌公司是世界上最大的环氧树脂生产公司，其生产能力为 $16 \times 10^4 \text{t/年}$ 。这三家跨国公司在世界范围内的环氧树脂生产能力分别为 $34 \times 10^4 \text{t/年}$ 、 $24.5 \times 10^4 \text{t/年}$ 、 $18 \times 10^4 \text{t/年}$ 。总计为 $76.5 \times 10^4 \text{t/年}$ ，约占世界环氧树脂总生产能力的56%以上。

1997 年世界环氧树脂主要生产厂能力

主要生产厂		份额 (%)	能力($\times 10^4$ t/年)
西欧	Ciba	38.3	7.7
	Dow		9.5
	Shell		14.0
美国	Ciba	37.8	8.3
	Dow		12.0
	Shell		16.0
日本	Dow Chemical Japan	23.9	3.0
	Tohto Kasei		3.0
	Yuka Shell		4.0

1998 年世界环氧树脂消费量为 119.4×10^4 t。在过去几年里年均增长率为 3.3%。其中美国、西欧、日本环氧树脂的消费量约 80×10^4 t，约占世界总消费量的 67%。预计 2005 年世界环氧树脂总消费量将达到 156×10^4 t，其年均增长率约为 3.9%。由于以上三个国家及地区为世界环氧树脂主要生产和消费者，由此本文只重点分析美国、西欧、日本环氧树脂的消费构成。总的来看，美国、西欧主要以涂料为主，日本则以电子、电气为主。

1998 年世界主要国家及地区环氧树脂消费 ($\times 10^4$ t/年)

应用领域	美国	西欧	日本	总计
涂料	16.2	17.0	5.6	38.8
电子电气	5.7	8.3	6.1	20
复合材料	2.4	2.3	0.6	5.3
建筑行业	2.4	4.7	1.2	8.3
粘合剂	1.8	1.5	0.9	4.2
其他	1.5	1.2	0.7	3.4
总计	30	35.0	15.0	90

3.2.2 国内环氧树脂生产及市场分析

我国从 20 世纪 50 年代末开始研制生产环氧树脂。目前通用型环氧树脂产量占 90%–95%。特种环氧树脂的比例远远低于世界发达国家。国内环氧树脂生产厂家约有一百多家。1998 年生产能力约为 12×10^4 t/年。

20 世纪 90 年代初期至中期我国环氧树脂进口量在较大幅度的增长。1994~1999 年我国环氧树脂进口年均增长率高达 21%。进口环氧树脂主要消费在珠江三角洲等沿海地区。近几年进口的环氧树脂中主要是电工浇铸专用环氧树脂，电子无器件封装用环氧树脂，粉末涂料和汽车用泳漆用环氧树脂。我国环氧树脂主要从台湾、日本、美国、韩国进口。1998 年海关统计数据表明，以上四个国家和地区出口到中国的环氧树脂占中国总进口量的 89%。中国环氧树脂出口量近几年稳中有升，但涨幅不大。中国环氧树脂进出口详见表 1-8。

我国近几年环氧树脂产量、进出口及表观消费（万吨）

年代	产量	进口	出口	表观消费
1994	1.9	3.2	0.04	5.06
1995	4.0	3.3	0.07	7.23
1996	3.6	4.6	0.13	8.07
1997	4.2	5.8	0.26	9.74
1998	5.0	7.3	0.38	11.92
1999	6.0	9.8	0.41	16.21
2000	8.5			

1998年我国环氧树脂主要进出口国家和地区及进口量（吨）

国家的地区	进口量	出口量	国家和地区	进口量	出口量
中国台湾省	33905	20	泰国	840	
日本	13454	18	香港	831	2611
美国	8802	7	加拿大	676	
韩国	8605	62	英国	480	
瑞士	232		马来西亚	266	12
德国	1540	1	法国	43	810
荷兰	1187		其它	781	470
新加坡	867		合计	72509	4011

我国环氧树脂消费领域与国外基本相同，主要分为以下几个领域。涂料行业、复合材料、电子电气行业、粘合剂、其他。1998年全国环氧树脂总消费量为12万吨/年，其中大部分是通用型环氧树脂，特种和功能型环氧树脂消费比例较低（见图1-5及表1-9）。1998年其他领域消费环氧树脂约为0.1万吨，预计2005年将达到0.3万吨。

国内环氧树脂消费构成（万吨/年）

应用领域	涂料	复合材料	电子、电气	粘合剂	其他	总计
1998年消费量	5.5	4.5	1.5	0.4	0.1	12

3.3 环氧树脂应用技术开发动向

环氧树脂技术开发动向向高性能化、高附加值发展，重视环境保护和生产的安全性。特殊结构环氧树脂和助剂产品向着精细化、功能化、能在特殊环境下固化发展。固化产物具有高韧性、高强度、耐辐照、耐高低温方向发展。由此特种树脂、固化剂、稀释剂的品种将会有更大发展，形成多品种小批量的生产格局。随着高分子物理学近

期的发展，品种的发展已集中于采用化学或非化学合成的方法，通过共混、合金的手段来制得环氧—橡胶、环氧—热塑性塑料、各种有机无机的填充料复合物以及环氧树脂基无机纳米复合材料。

3.3.1 涂料

环氧涂料的发展趋势是降低污染、提高质量和安全性、开拓功能化。重点开发罐用涂料、防腐涂料、功能性涂料和环保型涂料及其推广应用。特别是其中水性环氧体系的品种开发和质量提高，将会在汽车工业(如电泳涂料)、家电行业、食品行业(如罐用涂料)、化学工业(如防腐涂料)、建筑行业(如地坪涂料、建筑胶黏剂、环氧砂浆及混凝土)等应用领域获得突破性进展。

3.3.2 电子材料

随着电子设备向小型化、轻量化、高性能化和高功能化的发展，电子器件也相应向高集成化、薄型化、多层化方向发展，因此要求提高环氧封装材料和覆铜板的耐热性、介电性能和韧性，降低吸水性和内应力。当前开发的重点是高纯度、高耐热性、低吸水性和高韧性的环氧树脂和固化剂。例如在环氧树脂和固化剂中引入苯、双环戊二烯、联苯、联苯醚、萘等骨架可大大提高环氧固化物的耐部件和电性能，降低吸水率。此外，开演阴燃环气体系的研究开发也引起国内外的极大关注。

3.3.3 高性能环氧复合材料

高性能环氧复合材料的研究重点是提高耐湿热性、冲击后压缩强度及层间力学性能。为了提高耐湿热性，正如同环氧电子材料那样，可向环氧树脂和固化剂中引入苯、双环戊二烯、联苯、联苯醚、萘等骨架。为了提高冲击后压缩强度和层间力学性能，可采用提高环氧固化物断裂韧性的方法，通常是在环氧树脂中加入橡胶或耐热性热塑性树脂，形成海岛结构或互穿网络结构的多相体系。

3.3.4 防火性环氧材料

恶性火灾的不断发生使人们逐渐认识到材料仅具有阻燃性还远远不能达到防止火灾的目的。对飞机材料率先提出应具有防火性要求，即具有难燃(阻燃)、少烟、低毒(产生的气体毒性小)、低热释放率等性能要求。防火性环氧材料的研制开发，不仅对航空、航天，而且对车辆、船舶、家电、高层及公共场所建筑等领域都具有极大的重要性。

3.3.5 液晶环氧树脂

液晶环氧树脂是一种高度分子有序、深度分子交联的聚合物网络，它融合了液晶有序与网络交联的优点，与普通环氧树脂相比，其耐热性、耐水性和耐冲击性都大为改善，可以用来制备高性能复合材料；同时，液晶环氧树脂在取向方向上线膨胀系数小，而且其介电强度高、介电损耗小，可以使用在高性能要求的电子封装领域，是一种具有美好应用前景的结构和功能材料，受到国内外的重视。

液晶环氧树脂的研究开始较晚，尚不成熟。从理论角度而言，固化工艺对固化过程中体系有序度的影响是值得深入研究的一个问题。初始反应体系的相态可以影响反

应速度，而反应速度的快慢也影响到固化树脂的有序度，需要有确切的有序度和交联度的数据，目前尚未解决。从性能研究和开发角度而言，尚未有系统地表征液晶环氧树脂力学和电性能的报道，同时，利用液晶环氧树脂对普通环氧树脂进行改性是实现环氧树脂高性能化的一个可行途径，具有重要的应用价值。

3.3.6 环氧树脂无机纳米复合材料[13]

纳米材料和纳米复合材料是近 20 年来迅速发展起来的一种新型高性能材料，是当今新材料研究中活力最大、对未来经济和科技发展有十分重要影响的领域。日本把它列为材料科学四大研究任务之一，美国“星球大战”、欧洲“尤里卡”计划均将它列为重点项目，我国在攀登计划中也设立了纳米材料学科组。纳米材料是一种超细粒子材料，其粒径为 1—100nm。因此，它的比表面积很大，表面能很高，表面原子严重配位不足，具有很强的表面活性和超强吸附能力。并具有常规材料所不具有的特殊性能，如体积效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和介电限域效应等。从而使纳米材料具有微波吸收性能、高表面活性、强氧化性、超顺磁性等，以及特殊的光学性质、催化性质、光催化性质、光电化学性质、化学反应性质、化学反应动力学性质及特殊的物理机械性质。纳米材料的应用将是传统材料，尤其是功能材料的一次革命。纳米材料用于复合材料中也将使复合材料的发展产生难以预料的巨大变化。纳米复合材料(nanocomposite)可分为两大类，一类是由金属/陶瓷、金属/金属、陶瓷/陶瓷组成的无机纳米复合材料；另一类是由聚合物/无机、聚合物/聚合物组成的聚合物纳米复合材料。聚合物纳米复合材料的研究起步较晚，但近 2—3 年发展相当迅速。用于环氧树脂纳米复合材料的无机纳米材料有 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、CaCO₃、ZnO、黏土等。初步研究结果表明，纳米材料能大大提高环氧复合材料的力学性能、耐热性、韧性、抗划痕能力等性能，能同时达到提高耐热性和韧性的效果。当前环氧纳米复合材料的研究重点是纳米材料在基体中均匀分散的方法；复合方法、复合效应、复合规律和复合机理的研究；环氧纳米复合材料的应用研究。纳米材料和技术为环氧涂料、胶粘剂、电子材料、塑料、复合材料和功能材料的发展增添了高科技含量，开辟了一条新的途径，必将使环氧材料的发展和应用产生巨大的变化。

3.3.7 蔗糖基环氧单体和环氧化合物

两组蔗糖基环氧单体，命名为环氧烯丙基蔗糖(EAS)和环氧丁烯基蔗糖(ECS)，分别由辛烷氧基辛丙基蔗糖(OAS)和辛烷氧基丁烯基蔗糖(OCS)环氧化制备。合成和结构特性研究表明，新型环氧单体是结构同分异构体和非对称异构体构成的混合物，每个蔗糖分子上含有各不相同数量的环氧基。EAS 和 ECS 可制备成平均每个蔗糖分子含 1 至 8 个环氧基的环氧化合物。

二乙烯三胺(ETA)固化的蔗糖基环氧聚合物大约在 320℃开始降解，它可粘接铝材、玻璃和钢材。相对搭接抗剪试验(ASTM D1002-94)表明，ETA 固化环氧烯丙基蔗糖，每个蔗糖分子平均 3.2 个环氧基团(EAS-3.2)，其固化物与双酚 A 二缩水甘油

醚相比属于弹性粘接，而 DETA 固化 ECS-7.3 性能比 DGEBA 和 EAS-3.2 都好。所有蔗糖基环氧都可以交联固化且溶于水、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、丙酮和二氯甲烷。

第二部分 环氧树脂的性能

一、环氧树脂的类型及合成方法

1.1 环氧树脂的类型

环氧树脂的种类很多，并且不断有新品种出现。环氧树脂的分类方法也很多。通常按其化学结构和环氧基的结合方式大体上分为五大类。这种分类方法有利于了解和掌握环氧树脂在固化过程中的行为和固化物的性能。(1)缩水甘油醚类，(2)缩水甘油酯类，(3)缩水甘油胺类，(4)脂肪族环氧化合物，(5)脂环族环氧化合物。此外，还有混合型环氧树脂，即分子结构中同时具有两种不同类型环氧基的化合物。例如：TDE-85 环氧树，AFG-90 环氧树脂。

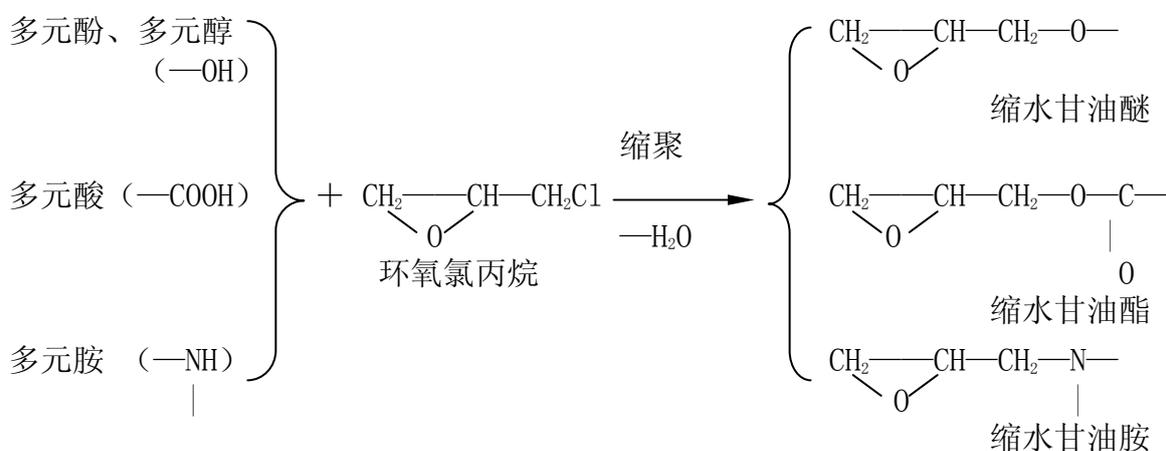
也可以按官能团(环氧基)的数量分为双官能团环氧树脂和多官能团环氧树脂。对反应性树脂而言，官能团数的影响是非常重要的。

还可以按室温下树脂的状态分为液态环氧树脂和固态环氧树脂。这在实际使用时很重要。液态树脂可用作浇注料、无溶剂胶粘剂和涂料等。固态树脂可用于粉末涂料和固态成型材料等。这里所说的固态环氧树脂不是已达到，b 阶段的环氧树脂固化体系，也不是达到 C 阶段的环氧树脂固化物(已固化的树脂)，而是相对分子质量较大的单纯的环氧树脂，是一种热塑性的固态低聚物。

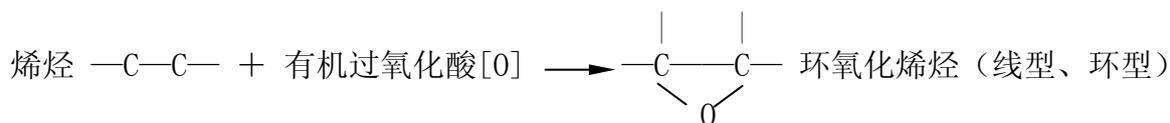
1.2 环氧树脂的合成方法

环氧树脂的合成主要有两类方法：

1.2.1 多元酚、多元醇、多元酸或多元胺等含活泼氢原子的化合物与环氧氯丙烷等含环氧基的化合物经缩聚而得。



1.2.2 链状或环状双烯类化合物的双键与过氧酸经环氧化而成。



二、环氧树脂的命名

2.1 国标 GB/T1630—1989 的命名法

按照 GB/T1630—1989 的规定,环氧树脂的名称由树脂缩写代号加牌号组成。按照 GB/T1844—1995 规定,环氧树脂缩写代号用“EP”表示。环氧树脂牌号由两个数字组组成。两组数字间用“—”字线连接:第 I 数字组—第 II 数字组。

(1) 第 I 数字组。第 I 数字组由 5 位阿拉伯数字组成。每一数字(命名序号 1-5)代表所指的特性,前两位数字表示树脂的化学组分,后三位数字分别表示树脂黏度、环氧当量的范围值和对改性剂或溶剂的规定。按照表 2-1 列出的命名顺序号,依次标出各项性能类别数或档数。如果某项性能未作规定,则在相应位置以“0”表示。

(2) 第 II 数字组。第 II 数字组由 3 位阿拉伯数字组成。每一数字(命名序号 6-8)代表所指的特性,分别表示树脂的密度范围值、添加剂类型和特征。按照表 2-2 列出的命名顺序号,依次标出各项性能的档数。如果某项性能未作规定,则在相应位置以“0”表示。

环氧树脂的主要性能

命名序号	1 和 2	3	4	5
性能类别	化学组分	黏度 23℃/pa. s	环氧当量/g. mol ⁻¹	改性剂或溶剂
0	未规定	未规定	未规定	未规定
1	双酚 A 缩水甘油醚	≤0.25	≤115	无
2	芳香族缩水甘油醚(或酯)	>0.25-1	116-150	含活性剂
3	脂肪族缩水甘油醚(或酯)	>1-5	151-175	含非活性剂
4	脂环族缩水甘油醚(或酯)	流体, >5	176-210	含有机溶剂
5	环烯烃类环氧	半固体	211-290	含活性剂和有机溶剂
6	酚醛环氧	触变剂	291-525	含非活性剂和有机溶剂
7	卤代环氧衍生物		526-1025	
8	其他含氮缩水甘油衍生物		1026-2050	
9	杂环化合物		>2050	
10	烯炔类环氧			
11	其他元素环氧			

注:树脂化学组分组用两位阿拉伯数字表示,如“1”类树脂写作“01”,“10”类树脂写作“10”。对由两类不同化学组分组成的树脂混合物,可用符号“00”表示。

环氧树脂的次要性能

命名序号	6	7	8
性能档数	密度 (23℃) /g. cm ⁻³	添加剂①	特征
0	未规定	未规定	未规定
1	≤1.10	无	具有规定燃烧性的材料②
2	1.10-1.14	填料	可水解含氯量低于 0.2%
3	1.15-1.19	有机或无机着色剂	结晶倾向小
4	1.20-1.29	填料和着色剂	水溶性
5	1.30-1.39	乳化剂	耐热性
6	1.40-1.59		
7	1.60-1.80		

注：①如果使用多种添加剂或规定有多种特征标示，应标出最主要的一种。②全面评定材料的燃烧性，至少需要测定燃烧性、引火性、放出热量、释放的有毒气体和烟密度等性能。

(3) 命名举例。例 1:某种环氧树脂(EP)，化学组分为脂肪族缩水甘油醚(03)，粘度为 1-5Pa·s(3)，环氧当量为 291-525g/mol(6)，不含改性剂(1)，密度为 1.15-1.19g/cm³(3)，未规定添加剂(0)和特征(o)，其名称为 EP03361-300。例 2:某种环氧树脂(EP)，系以两种不同化学组分(00)组成，树脂为半固体(5)，环氧当量为 211-290g / mol(5)，含有活性剂(2)，密度为 1.20-1.29 g/cm³ (4)，加有填料(2)和具有耐热注(5)，其名称为 EP 00552-425。

2.2 国标 GB / T1630—1989 的命名法

鉴于目前仍大量采用环氧树脂的老型号，故将老国标“GB / T1630—1989 环氧树脂分类、型号、命名”中环氧树脂的命名摘录于下，以便查阅。

(1) 分类和代号 环氧树脂按其主要组成物质不同而分类，并分别给以代号如下。

代号	环氧树脂类别	代号	环氧树脂类别
E	二酚基丙烷环氧树脂	G	硅环氧树脂
ET	有机钛改性二酚基丙烷环氧树脂	N	酚酞环氧树脂
EG	有机硅改性二酚基丙烷环氧树脂	S	四酚基环氧树脂
EX	溴改性二酚基丙烷环氧树脂	J	间苯二酚环氧树脂
EL	氯改性二酚基丙烷环氧树脂	A	三聚氰酸环氧树脂
EI	二酚基丙烷侧链型环氧树脂	R	氧化双环戊二烯环氧树脂
F	酚醛多环氧树脂	Y	氧化乙烯基环己烯环氧树脂
B	丙三醇环氧树脂	W	氧化双环氧戊二基醚
ZQ	脂肪酸甘油酯环氧树脂	D	聚丁二烯环氧树脂
IQ	脂肪族缩水甘油酯	H	3, 4-环氧基-6 甲基环己烷甲酸
L	有机磷环氧树脂		3', 4' -环氧基-6 甲基环己烷甲酯

(2) 命名原则。1) 环氧树脂的基本名称, 仍采用我国已有习惯名称, 即“环氧树脂”。2) 在这基本名称之前加上型号。

(3) 型号。1) 环氧树脂以一个或两个汉语拼音字母与二位阿拉伯数字作为型号, 以表示类别及品种。2) 型号的第一位采用主要组成物质名称。取其主要组成物质, 汉语拼音的第一字母, 若遇相同取其第二字母, 以此类推。3) 第二位是组成中若有改性物质, 则也是用汉语拼音字母, 若不是改性则划一横。4) 第三和第四位是标志出该产品的主要性能环氧值平均数。

(4) 举例。某牌号环氧树脂, 以二酚基丙烷为主要组成物质, 环氧值指标为 $0.48 \sim 0.54 \text{ mol} / 100 \text{g}$, 则其平均值为 0.51, 该树脂的全称为“E-51 环氧树脂”。

三、环氧树脂的化学反应性

环氧树脂是一种热塑性低聚物, 性能很差。除用作聚氯乙烯的稳定剂等之外, 没有多少直接使用价值。但是当它与固化剂进行固化反应形成三维交联网络结构后, 则呈现出一系列优异的性能, 从而具有卓越的实用价值。所以环氧树脂的化学反应性能是环氧树脂应用的基础、核心。环氧树脂在固化过程中的行为及固化物的性能取决于环氧树脂的性能、固化剂和其他助剂阶性能以及它们与树脂之让的相互影响及合理配合, 此外还和它们的固化历程有密切关系。而这些又取决于它们的分子结构。环氧树脂最大的特征是含有反应活性很高的环氧基。

3.1 环氧基的反应活性

环氧基是由两个碳原子和一个氧原子组成的三元环。由电子衍射法得到的环氧基的结构如图 2—1 所示。环氧基三元环的两个碳原子和一个氧原子在同一平面上, 使环氧基有共振性。 $\angle \text{COC}$ 大于 $\angle \text{OCC}$, 故倾斜性大, 反应性相当活泼。氧的电负性比碳大, 导致静电极化作用, 使氧原子周围电子云密度增加。若将环氧乙烷的电负荷分布与同样是三元环的环丙烷相比较 (如图 2—2 所示), 可以看出环丙烷电子分布均一, 而环氧乙烷的电荷明显地偏向氧原子。这样一来, 在环氧基上就形成两个可反应的活性中心: 电子云密度较高的氧原子和电子云密度较低的碳原子。环氧环上的电子云密度分布为。当亲电子试剂靠近时就攻击氧原子, 而当亲核试剂靠近时则攻击碳原子, 并迅速发生反应, 引起 C—O 键断裂, 使环氧基开环。同时又由于环内键角约 60° , 与正常的键角约 109° 比较, 每个键都向内屈挠约 24° , 因此环氧环具有很大的张力。就象一张拉开的弓, 有很大的回复原态的倾向一样。这种张力是开环的潜在力。正是由于电荷的极化和环氧环的非常大的变形能量, 使得环氧基具有极高的反应活性。

端环氧基 (如环氧乙烷) 与脂环族环氧化合物脂环上的环氧基在立体结构上有显著的差异 (如图 2—1 和图 2—3 所示)。这种差异对它们的反应性影响极大。在以环己烯氧化物为代表的脂环族环氧化合物中 (图 2—3), C_6 、 C_1 、 C_2 及 C_3 四个碳原子处于同一平面上, C_4 和 C_5 在环氧环的背面, 突出在 C_6 — C_3 平面的上下。因此 C_1 和 C_2 比端环

氧基的碳原子受到非常大的立体障碍。无此种立体障碍的端环氧基化合物，受到胺或酚盐等亲核试剂攻击而产生的 SN2 反应，是在环氧环的背面受攻击时进行的。如图 2—4 所示，靠 β 开裂生成正常的加成物。而在环己烯或环辛烯等环氧化合物脂环上的环氧基，由于受如图 2—3 所示的立体障碍的缘故，其反应活性比端环氧基的反应活性低得多。

质子和路易斯酸之类的亲电子试剂攻击氧原子进行加成反应。在这种情况下，生成的碳阳离子越稳定，则越容易进行：开裂，异常加成生成物的生成比例有增加的趋势。尽管脂环族环氧化合物对碳原子的受攻击有很大的立体障碍，但对氧原子的受攻击却无此位阻效应。并且比端环氧基有更大的反应活性。因此，酸酐是脂环族环氧树脂的主要固化剂。

环氧树脂中，R 为推电子基团时，会增加环氧基与亲电试剂(如路易斯酸等)的反应速度，而会降低环氧基与亲核试剂(如路易斯碱等)的反应速度。当 R 为吸电子基团时，则恰恰相反。

3.2 环氧基的均聚反应

环氧基虽然有极高的反应活性，但是如果没有固化剂、催化剂或有害杂质，其本身是很稳定的。例如纯的双酚 A 型环氧树脂即使加热到 200℃ 也不会开环聚合。所以环氧树脂的存放期很长。可是环氧树脂在叔胺等路易斯碱或 BF₃ 等路易斯酸的催化作用下，环氧基会按离子型聚合反应的历程开环均聚。

在叔胺作用下，环氧基按阴离子逐步聚合反应历程开环均聚。这是由于叔胺的 N 原子外层有一对未共享的电子对，具有亲核性质，是质子接受体。叔胺中烷基的推电子作用使，具有很强的电负性。容易攻击环氧基上的 C δ^+ 原子而形成负氧离子。后者能继续不断地与另一个树脂分子的环氧基开环反应，使分子链增长或交联。体系中水和醇等给质子基团化合物能促进环氧基的开环反应。

BF₃ 是环氧树脂的阳离子型催化剂。由于反应太剧烈，树脂凝胶太快(仅数十秒钟)，无法操作，所以通常是与路易斯碱(胺类、醚类等)形成络合物，降低反应活性后使用。BF₃—胺络合物能引发环氧基按阳离子聚合反应历程开环均聚。聚合历程比较复杂，经基对它影响很大。对于纯的双酚 A 型环氧树脂而言，首先在一定温度下 BF₃ 胺络合物离解释出 H⁺，H⁺ 攻击环氧基开环形成离子结构。此离子结构连续不断地使其他环氧基活化、开环聚合。络合胺类的碱性不同则离解温度也不同。低于此温度时，即使与环氧树脂共存，体系也是很稳定的。因此可作为潜性固化剂。

无机碱也是环氧基聚合的催化剂。因此，环氧树脂中残留的微量碱会显著改变树脂固化体系的正常固化速度及树脂的存放期。应予以重视。

3.3 环氧基与活泼 H 原子的反应

按照化学性质可把含活泼氢化合物分成碱性化合物(如伯胺、仲胺、酰胺等)和酸性化合物(如羧酸、酚、醇等)。它们的活泼氢原子与环氧基会产生以下加成反应。

碱性化合物按亲核机理与环氧基反应，一般说来碱性大的活性大，如脂肪胺>芳香胺。酸性化合物按亲电机理与环氧基反应，一般说来酸性大的活性大，如羧酸>酚>醇。

脂肪族伯胺与端环氧基的反应在室温下就能进行，无需促进剂。但是一系列质子给予体物质(如醇类、酚类、羧酸、磺酸和水等)对此反应有促进作用。而质子接受体物质(如酯类、醚类、酮类和腈类等)对它起抑制作用。促进效果的顺序为：酸 \geq 酚 \geq 水>醇>腈>芳烃(苯、甲苯等)>二氧杂环己烷>二异丙基醚。

芳香胺比脂肪胺的活性小，与环氧基的反应速度慢。室温下只有30%左右的树脂参加了反应。这是由于芳香胺氮原子上的不对称电子被苯环部分地分散了(苯核的E效应)，造成碱性降低，以及苯环的立体位阻效应所致。然而芳香胺与脂环环氧基的反应却要比脂肪胺快。这可能是芳香胺的相对酸度大一些的缘故。芳香胺与环氧基的反应也可被醇类、酚类、三氟化硼络合物和辛酸亚锡等加速。辛酸亚锡对脂环族环氧树脂的固化加速作用特别明显。

酰胺基上氢原子的活性就更小了。室温下与环氧基很难发生反应。需在KOH、NaOH或苯二甲酸钠等强碱性促进剂存在下；或在150℃以上的高温下才能产生开环加成反应。此反应，可用于环氧树脂的改性。

醇类化合物是作为亲电试剂与环氧基反应的。但因其酸性极弱，即亲电性小，所以若无促进剂存在则需要在200℃以上才能反应。醇类与环氧基的反应活性顺序为：伯醇>仲醇>叔醇。叔胺等碱性化合物能促进羟基与环氧基在较低温度(100℃左右)下快速反应。

酚比醇的酸性大。所以酚羟基与环氧基的反应速度比醇羟基快。在近200℃时就开始反应。在KOH等碱性促进剂作用下，此反应能在100℃时进行。

羧基与环氧基的反应比胺类慢。一般在室温下不能生成高交联度结构。需在100℃以上长时间加热才能固化。叔胺、季胺盐等碱性化合物能促进此反应。用于环氧树脂的增韧及固化、乙烯基酯树脂的合成等。

在碱性促进剂作用下，醇、酚和羧酸等含羟基化合物与缩水甘油醚反应活性的顺序为醇>酚>羧酸。这和它们的阴离子的碱性大小顺序是一致的。

巯基(硫醇基)类似于羟基能与环氧基反应，生成含仲羟基和硫醚键的产物。叔胺和其它胺类化合物对此反应有较强的促进作用。其反应速率比胺与环氧基的反应快得多，尤其在低温，即使在0℃也能反应。增加胺类促进剂的碱性能增快反应速率。此反应用于环氧树脂的增韧和固化。

3.4 环氧基与其他官能团的反应

(1) 环氧基能与HCl、HBr中的卤素原子反应；用于环氧当量的测定；聚氯乙烯等氯化聚合物的稳定剂。

(2) 环氧基能与聚氯乙烯中1,2结合的烯丙基位的氯原子反应而交联。

(3) 环氧基与氯磺酸基的反应。用于氯磺化聚乙烯与环氧树脂的硫化。促进剂有二硫化二苯并噻唑、秋兰姆、二邻甲苯基胍等。

(4) 环氧基与异氰酸基—NCO 的反应。异氰酸酯具有如下的共振结构。可以看出，异氰酸酯是亲电子试剂，易被亲核试剂所攻击。因此易与各种活泼氢化合物发生反应。季胺盐等是其高效促进剂。最后生成恶唑烷酮。

用 $MgCl_2$ 和六甲基磷酰三胺二聚物作促进剂合成出恶唑弹性体。用溴化四乙基胺、溴化锂等作促进剂用于胶粘剂，在 150 — 200℃ 下固化。用溴化锂和三烷基膦化氧的络合物作促进剂可在 80℃ 反应，用于胶粘剂。

(5) 环氧基与氨基甲酸酯的反应。此反应经由 β -羧乙基氨基甲酸酯，生成恶唑烷酮。叔胺(如三乙胺)和季铵盐是该反应的有效促进剂。

(6) 环氧基与脲类的反应。在高温下可发生下列反应。

3.5 仲羟基与其他官能团的反应

相对分子质量较高的双酚 A 型等环氧树脂中还含有仲羟基。它与某些官能团的反应如下：

(1) 仲羟基与羟甲基的醚化反应。用于酚醛树脂的改性和固化。

(2) 仲羟基与羟基的酯化反应。用于羟基橡胶的改性及硫化，环氧树脂的增韧及固化等。

(3) 仲羟基与异氰酸基的反应。促进剂有叔胺、有机金属化合物等。用于异氰酸酯的扩链及交联等。

(4) 钛、锆及铝的醇盐能通过下列整合反应使带羟基的聚合物交联。环氧树脂用烷氧基钛交联可制得涂料和塑料的胶粘剂。平均相对分子质量为 3000 左右的环氧树脂与三(乙酰乙酸乙酯)铝配得性能很好的涂料。

3.6 环氧树脂中的异质端基及其影响

环氧氯丙烷与活泼氢化合物经聚合而形成的环氧树脂大分子的端基并不仅仅是环氧基，还会形成少量异质端基。这些异质端基虽然数量很少，但是它们不仅影响环氧树脂本身的性质和固化反应性，同时也影响环氧树脂固化物的性能，尤其是电性能，故不可忽视。异质端基的结构不同，产生的影响也不同。但是它们共同的影响是使树脂的环氧当量增加，从而造成固化树脂交联密度的降低。一般说来，环氧当量小的树脂其异质端基的影响小。而对环氧当量大的树脂，其异质端基的影响就不能忽视了。

通常形成的异质端基有以下几种。a 端基是由于环氧树脂合成过程中正常加成的环氧氯丙烷因脱 HCl 的闭环反应不完全而形成的。以 1,2-氯化羟基形式存在于树脂中。易水解，故称为解氯，或易皂化氯，是活性氯。b 端基和图 c 端基是环氧氯丙烷异常加成的副反应所形成的。它们水解生成 Cl^- 的倾向比易皂化氯小得多，为结合氯、非活性氯。b 端基是双酚 A 阴离子与环氧氯丙烷的中间碳原子反应生成的 1,3-氯化羟基。而 c 端基是 1,2-氯化醇的羟基或相应的烷氧基离子与环氧氯丙烷反应而形成

的 1-氯-2-缩水甘油醚基。

上述三种含有机氯的异质端基反映了树脂合成反应的情况。尽管含量很少，但却对环氧树脂性能影响很大。不仅有降低固化物的电性能和腐蚀性大等负效应；还有能防止液态环氧树脂结晶，缩短凝胶时间，促进固化反应等正效应；图 d 端基是在回收再利用的环氧氯丙烷中混入了缩水甘油进而起反应形成的。习惯上称之为 α -二乙醇端基。在双酚 A 型环氧树脂中通常含有 70mmol/kg 左右的 α -二乙醇结构。其正效应是在胺或酸酐与环氧树脂的固化反应中起促进作用，而负效应是使固化物的耐水性降低。图 e 端基是未加成环氧氯丙烷而残留下来的酚结构。通常在环氧树脂中的浓度非常小，其影响可以忽略不计。

第三部分 环氧树脂的合成

一、双酚 A 型环氧树脂的合成

双酚 A (即二酚基丙烷) 型环氧树脂即二酚基丙烷缩水甘油醚。在环氧树脂中它的原材料易得、成本最低, 因而产量最大(在我国约占环氧树脂总产量的 90%, 在世界约占环氧树脂总产量的 75%~80%), 用途最广, 被称为通用型环氧树脂。它也是本书重点介绍的环氧树脂品种。

1.1 合成原理

双酚 A 型环氧树脂是由二酚基丙烷(双酚 A) 和环氧氯丙烷在碱性催化剂(通常用 NaOH) 作用下缩聚而成。其反应历程的说法不一, 尚无定论, 本书不作探讨。但是, 大体上说来, 在合成过程中主要的反应可能如下:

(1) 在碱催化下, 双酚 A 的羟基与环氧氯丙烷的环氧基反应, 生成端基为氯化羟基的化合物——开环反应。

(2) 氯化羟基与 NaOH 反应, 脱 HCl 再形成环氧基——闭环反应。

(3) 新生成的环氧基与双酚 A 的羟基反应生成端羟基化合物——开环反应。

(4) 端羟基化合物与环氧氯丙烷反应生成端氯化羟基化合物——开环反应。

(5) 生成的氯化羟基与 NaOH 反应, 脱 HCl 再生成环氧基——闭环反应。

在环氧氯丙烷过量情况下, 继续不断地进行上述开环——开环——闭环反应, 最终即可得到二端基为环氧基的双酚 A 型环氧树脂。

上述反应是缩聚过程中的主要反应。此外还可能有一些不希望有的副反应, 如环氧基的水解反映、文化反应、酚羟基与环氧基的反常加成反应等。若能严格控制合适的反应条件(如投料配比, NaOH 用量、浓度及投料方式, 反应温度, 加料顺序、含水量等), 即可将副反应控制到最低限度。从而能获得预定相对分子质量的、端基为环氧基的线型环氧树脂。

调节双酚 A 和环氧氯丙烷的用量比, 可以制得平均相对分子质量不同的环氧树脂。按照平均相对分子质量的大小可将双酚 A 型环氧树脂分为:

液态双酚 A 型环氧树脂(低相对分子质量环氧树脂、软树脂)。平均相对分子质量较低, 平均聚合度 $n=0\sim 1.8$ 。当 $n=0\sim 1$ 时, 室温下为液体, 如 EP01441—310(E—51), EP01451—310(E—44), EP01551—310(E—42) 等。当 $n=1\sim 1.8$ 时为半固体, 软化点 $<55^{\circ}\text{C}$, 如 E—31。

固态双酚 A 型环氧树脂。平均相对分子质量较高。 $n=1.8\sim 19$ 。当 $n=1.8\sim 5$ 时为中等相对分子质量环氧树脂。软化点为 $55\sim 95^{\circ}\text{C}$ 。如 EP01661—310(E—20),

EP01617—310(E—12)等。当 $n > 5$ 时为高相对分子质量环氧树脂。软化点 $> 100^{\circ}\text{C}$ 。如 EP01681—410(E—06), EP01691—410(E—03)等。

通常环氧树脂的 $n = 0 \sim 19$, 其相对分子质量 < 6000 , 为低聚物。若 $n > 100$, 就具有高聚物的性能。这样的树脂专门命名为苯氧基树脂(phenoxy resin), 以区别于一般的环氧树脂。苯氧基树脂的相对分子质量较大, 通常为 $3 \sim 4$ 万, 环氧基含量非常少。实际上它是一种热塑性高聚物, 其最终的使用性能没有必要通过环氧基的固化来提供。然而它含有大量仲羟基, 可用作化学改性点和交联点。例如可与异氰酸酯或三聚氰胺—甲醛树脂进行反应。

1.2 合成方法

(1) 液态双酚 A 型环氧树脂的合成方法归纳起来大致有两种: 一步法和二步法。一步法又可分为一次加碱法和二次加碱法。二步法又可分为间歇法和连续法。

一步法工艺是把双酚 A 和环氧氯丙烷在 NaOH 作用下进行缩聚, 即开环和闭环反应在同一反应条件下进行的。目前国内产量最大的 E—44 环氧树脂就是采用一步法工艺合成的。

二步法工艺是双酚 A 和环氧氯丙烷在催化剂(如季铵盐)作用下, 第一步通过加成反应生成二酚基丙烷氯醇醚中间体, 第二步在 NaOH 存在下进行闭环反应, 生成环氧树脂。二步法的优点是: 反应时间短; 操作稳定, 温度波动小, 易于控制; 加碱时间短, 可避免环氧氯丙烷大量水解; 产品质量好而且稳定, 产率高。国产 E—51、E—54 环氧树脂就是采用二步法工艺合成的。

(2) 固态双酚 A 型环氧树脂的合成方法大体上也可分为两种: 一步法和二步法。一步法又可分为水洗法、溶剂萃取法和溶剂法。二步法又可分为本体聚合法和催化聚合法。

一步法(国外称 Taffy 法)工艺是将双酚 A 与环氧氯丙烷在 NaOH 作用下进行缩聚反应, 用于制造中等相对分子质量的固态环氧树脂。国内生产的 E—20、E—14、E—12 等环氧树脂基本上均采用此法。其中水洗法是先先将双酚 A 溶于 10% 的 NaOH 水溶液中, 在一定温度下一次性迅速加入环氧氯丙烷使之反应, 控温。反应完毕后静置, 除去上层碱水后用沸水洗涤十几次, 除去树脂中的残碱及副产物盐类。然后脱水得到成品。溶剂萃取法与水洗法基本相同, 只是在后处理工序中在除去上层碱水后, 加入有机溶剂萃取树脂。能明显改善洗涤效果(洗 $3 \sim 4$ 次即可)。然后再经水洗、过滤、脱溶剂即得到成品。此法产品杂质少, 树脂透明度好, 国内生产厂多采用之。溶剂法是先先将双酚 A、环氧氯丙烷和有机溶剂投入反应釜中搅拌、加热溶解。然后在 $50 \sim 75^{\circ}\text{C}$ 滴加 NaOH 水溶液, 使其反应(也可先加入催化剂进行开环醚化, 然后再加入 NaOH 溶液进行脱 HCl 闭环反应)。到达反应终点后再加入大量有机溶剂进行萃取, 再经水洗、过滤、脱溶剂即得成品。此法反应温度易控制, 成品树脂透明度好, 杂质少, 收率高。关键是溶剂的选择。

二步法(国外称 advancement 法)工艺是将低相对分子质量液态E型环氧树脂和双酚A加热溶解后,在高温或催化剂作用下进行加成反应,不断扩链,最后形成高相对分子质量的固态环氧树脂,如E—10、E—06、E—03等都采用此方法合成。二步法工艺国内有两种方法。其中本体聚合法是将液态双酚A型环氧树脂和双酚A在反应釜中先加热溶解后,再在200℃高温反应2h即可得到产品。此法是在高温进行反应,所以副反应多,生成物中有支链结构。不仅环氧值偏低,而且溶解性很差,甚至反应中会凝锅。催化聚合法是将液态双酚A型环氧树脂和双酚A在反应釜中加热至80~120℃使其溶解,然后加入催化剂使之发生反应,让其放热自然升温。放热完毕冷至150~170℃反应1.5h,经过滤即得成品。

一步法合成时,反应是在水中呈乳状液进行的。在制备高相对分子质量树脂时,后处理较困难。制得的树脂相对分子质量分布较宽,有机氯含量高。不易得到环氧值高、软化点亦高的产品,以适应粉末涂料的要求。而二步法合成时,反应呈均相进行,链增长反应较平稳,因而制得的树脂相对分子质量分布较窄,有机氯含量较低,环氧值和软化点可通过配比和反应温度来控制 and 调节。具有工艺简单、操作方便、设备少、工时短、无三废、一次反应即可、产品质量易控制和调节等优点,因此日益受到重视。

1.3 结构与性能特点

在环氧树脂的各个应用领域中,其最终的使用性能是由环氧树脂固化物提供的。环氧树脂固化物的性能取决于固化物的分子结构。而固化物的分子结构及其形成则取决于环氧树脂的结构及性能、固化剂的结构及性能、添加剂的结构及性能,以及环氧树脂的固化历程。这里,先就双酚A型环氧树脂的结构对环氧树脂及其固化物性能的影响作一些介绍。

1.3.1 双酚A型环氧树脂的大分子结构具有以下特征:

- (1) 大分子的两端是反应能力很强的环氧基。
- (2) 分子主链上有许多醚键,是一种线型聚醚结构。
- (3) n 值较大的树脂分子链上有规律地、相距较远地出现许多仲羟基,可以看成是一种长链多元醇。
- (4) 主链上还有大量苯环、次甲基和异丙基。

1.3.2 双酚A型环氧树脂的各结构单元赋予树脂以下功能:环氧基和羟基赋予树脂反应性,使树脂固化物具有很强的内聚力和粘接力。醚键和羟基是极性基团,有助于提高浸润性和粘附力。醚键和C—C键使大分子具有柔顺性。苯环赋予聚合物以耐热性和刚性。异丙基也赋予大分子一定的刚性。—C—O—键的键能高,从而提高了耐碱性。所以,双酚A型环氧树脂的分子结构决定了它的性能具有以下特点:

- (1) 是热塑性树脂,但具有热固性,能与多种固化剂、催化剂及添加剂形成多种性能优异的固化物,几乎能满足各种使用要求。
- (2) 树脂的工艺性好。固化时基本上不产生小分子挥发物,可低压成型。能溶于多

种溶剂。

- (3) 固化物有很高的强度和粘接强度。
- (4) 固化物有较高的耐腐蚀性和电性能。
- (5) 固化物有一定的韧性和耐热性。
- (6) 主要缺点是：耐热性和韧性不高，耐湿热性和耐候性差。

1.4 质量分析和质量标准

要得到高质量的环氧树脂，首先应了解影响树脂质量的主要因素是什么？影响的程度如何？并给以量化和标准化，从而保证获得高质量的、性能稳定的树脂及其固化物。环氧树脂的性能是由平均相对分子质量及相对分子质量分布、化学性质（环氧基含量、羟基含量、异质端基结构及其含量等）、物理性质（粘度、软化点、溶解性等）来确定的。少量的杂质（水、NaCl、游离酚、溶剂、环氧氯丙烷高沸物等）对树脂的质量也有很大的影响。

1.4.1 平均相对分子质量和相对分子质量分布

双酚 A 型环氧树脂如同其它聚合物一样，不是单一相对分子质量的化合物，而是含有不同聚合度的同系分子的混合物。因此，不仅平均相对分子质量的大小对树脂的性能有很大的影响，而且相对分子质量分布的宽窄对树脂的性能也有很大的影响。对双酚 A 型环氧树脂而言，平均相对分子质量的大小决定了树脂的环氧基含量、羟基含量、树脂的粘度、软化点及溶解性等性能，并对固化工艺、固化物的性能以及树脂的应用领域等都有很大的影响。例如相对分子质量低的树脂能溶于脂肪族和芳香族溶剂，而相对分子质量高的树脂只能溶于酮类和酯类等强溶剂中。相对分子质量分布会影响环氧树脂的结晶性、粘度、软化点等性能。例如平均相对分子质量相同而相对分子质量分布较宽的树脂，其软化点就偏低。因此，平均相对分子质量和相对分子质量分布是环氧树脂的一个重要性能。

1.4.2 环氧基的含量

反应活性极大的环氧基是环氧树脂的最重要的官能团。环氧基的含量直接关系到固化物交联密度的大小。从而成为影响固化物性能的主要因素之一。因此，在合成环氧树脂时，环氧基的含量是控制和鉴定环氧树脂质量的主要手段之一。在应用环氧树脂时，环氧基的含量是环氧树脂固化体系配方设计（选材及配比）的主要依据之一。环氧基含量的表示方法通常有三种：

环氧当量——定义为含 1mol 环氧基的环氧树脂的质量(g)，单位为 g/mol。

环氧值——定义为 100g 环氧树脂中所含环氧基的物质的量，单位为 mol / 100g。

环氧基的质量分数——定义为 100g 环氧树脂中所含环氧基的质量(g)，单位为 %。

三者的换算关系为： $[\text{环氧当量}] = 100 / [\text{环氧值}] = 43 / [\text{环氧基的质量分数}]$

对未支化的、端基为环氧基的双酚 A 型环氧树脂，可按环氧基的含量大致估算其平均相对分子质量。 $[\text{平均相对分子质量}] \approx 2 \times [\text{环氧当量}]$

1.4.3 羟基含量

当双酚 A 型环氧树脂的聚合度 $n > 0$ 时，在树脂的分子中就含有仲羟基。n 愈大，平均相对分子质量就愈大，羟基含量也愈高。羟基对环氧树脂的固化影响很大。它能促进伯胺与环氧树脂的固化反应，能使酸酐开环与环氧基反应，所以羟基含量愈高，则凝胶时间愈短。在有些应用场合下需要知道环氧树脂的羟基含量来控制固化工艺。仲羟基在环氧树脂与金属等的粘接中起着重要的作用。仲羟基也是环氧树脂的活性反应点，在聚合物的改性、扩链及交联等应用上也起着重要的作用。羟基含量的表示方法通常有：

羟基当量——定义为含 1mol 羟基的树脂的质量(g)，单位为 g/mol。

羟值——定义为 100g 环氧树脂中羟基的物质的量，单位为 mol / 100g。

从分子结构可知，平均相对分子质量为 M 的双酚 A 型环氧树脂其平均聚合度为 n 时，则该树脂具有 n 个羟基。所以可用羟基含量大致估算平均相对分子质量。它们之间的关系(理论值)如下：

$$\begin{aligned} [\text{羟值}] &= (n/M) \times 100 & n &= (M-340) / 284 \\ \therefore [\text{羟值}] &= 0.352 - (120/M) & [\text{环氧值}] &= (2/M) \times 100 \\ \therefore [\text{羟值}] &= 0.352 - 0.60 \times [\text{环氧值}] \end{aligned}$$

1.4.4 黏度和软化点

在调配环氧树脂胶液时，黏度是十分重要的使用性质，对操作性、脱泡性等有很大影响。在用作浇注和灌封材料、液体胶黏剂和液体涂料、预浸料等时，黏度是一个至关重要的性能。液态双酚 A 型环氧树脂自身的粘度及固态双酚 A 型环氧树脂一定浓度溶液的黏度都随平均相对分子质量的增加而增大，并随相对分子质量分布(即分散性)的减小而降低。例如工业生产的平均相对分子质量最低(环氧当量=190，其中 $n=0$ 的组份占 87%~88%)的双酚 A 型环氧树脂的黏度为 10~14Pa·s，而经提纯后不含高相对分子质量组份的环氧树脂的黏度仅为 3Pa·s。环氧树脂的黏度对温度的敏感性很大，温度不大的改变会引起黏度的很大变化。此效应在 wgkq 用环氧树脂胶液时是很重要的。

双酚 A 型环氧树脂是由聚合度不同的同系化合物组成的。所以它没有明确的熔点，只有一个熔融温度范围，称为软化点。固态双酚 A 型环氧树脂的软化点和熔融黏度在粉末涂料等应用中非常重要。软化点和熔融黏度受平均相对分子质量和相对分子质量分布的支配。熔融黏度随温度的升高迅速下降。

显然，粘度和软化点在一定程度上反应出平均相对分子质量和相对分子质量分布的大小。

1.4.5 氯含量

双酚 A 型环氧树脂中的氯通常以三种形式存在，即活性氯(易皂化氯)、非活性氯和无机氯。前二者是有机氯。它们的生成及对树脂性能的影响已在环氧树脂的异质端

基一节中作过介绍。无机氯主要是在合成树脂时缩合反应产生的大量 NaCl，虽经水洗去盐，但仍可能残留微量 NaCl。无机氯对室温电性能的影响非常明显，必须加以限制。通常用无机氯含量来衡量后处理工艺；用有机氯含量来衡量树脂合成反应情况。

1.4.6 杂质含量

在生产过程中不可避免地会在树脂中残留少量杂质，如水、有机溶剂、NaCl、游离酚、环氧氯丙烷高沸物等。这些杂质对环氧树脂的电性能、色泽、贮存性以及固化物的性能影响极大。

水和溶剂虽在环氧树脂生产的最后高温真空脱溶剂及水工序中已被脱除，但是总会或多或少地有微量残留下来。在存放过程中树脂还会吸潮使含水量增加。相对分子质量高的树脂则更为突出。水和有机溶剂会在固化成型过程中挥发，导致起泡，影响固化物的质量。

游离酚是合成反应中双酚 A 或端羟基中间化合物的酚羟基未与环氧氯丙烷加成而残留在树脂中的。通常由于环氧氯丙烷过量，因此残留的游离酚含量非常少。游离酚对固化反应有明显的影晌。

杂质含量是影响产品质量的重要因素，切不可忽视。

各国及各大生产厂对环氧树脂的质量都定有标准。我国对双酚 A 型环氧树脂的质量标准(中华人民共和国国家标准 GB / T13657 — 1992)。

二、其他双酚型缩水甘油醚环氧树脂的合成

2.1 双酚 F 型环氧树脂

这是为了降低双酚 A 型环氧树脂本身的粘度并具有同样性能而研制出的一种新型环氧树脂。通常是用双酚 F (二酚基甲烷) 与环氧氯丙烷在 NaOH 作用下反应而得的液态双酚 F 型环氧树脂。也可合成出固态双酚 F 型环氧树脂 (多采用两步法合成)。工业级双酚 F 是双酚 F 的各种异构体 (约占 90%) 和少量三元酚的混合物。由它制得的环氧树脂中含有少量支链结构。双酚 F 型环氧树脂的特点是黏度小，不到双酚 A 型环氧树脂黏度的 1/3，对纤维的浸渍性好。其固化物的性能与双酚 A 型环氧树脂几乎相同，但耐热性稍低而耐腐蚀性稍优。液态双酚 F 型环氧树脂可用于无溶剂涂料、胶粘剂、铸塑料、玻璃钢及碳纤维复合材料等。固态双酚 F 型环氧树脂可用作防腐涂料和粉末涂料。

2.2 双酚 AD 型环氧树脂

通过改变树脂的骨架结构能进一步降低树脂本身的粘度。如把双酚 A 骨架正中的两个甲基中至少一个置换成氢，以这种结构的双酚 A 为原料生产出的环氧树脂的黏度就低。双酚 AD 就是有一个甲基被氢取代的双酚。其特点是黏度底，非结晶性。固化物性能与双酚 A 型环氧树脂基本相当。

2.3 双酚 S 型环氧树脂

是由双酚 S (4,4'-二羟基二苯砜) 与环氧氯丙烷在碱性条件下合成的一种耐高温环氧树脂。双酚 S 型环氧树脂 (黑龙江石化所研制)。由于在双酚 S 环氧树脂中用强极性的砜基取代了双酚 A 型环氧树脂的异丙基, 提高了树脂的耐热性和热稳定性。砜基还提高了粘结力, 增加了环氧基的开环活性。双酚 S 型环氧树脂的特点是高温下强度高, 热稳定性、化学稳定性及尺寸稳定性好, 与醇酸树脂、酚醛树脂、脲醛树脂等有很高的反应能力, 对玻璃纤维及碳纤维有较好的润湿性和粘结力。可用作浇注料、胶黏剂、涂料、层压塑料和复合材料。过改变树脂的骨架结构能进一步降低树脂本身的粘度。如把双酚 A 骨架正中的两个甲基中至少一个置换成氢, 以这种结构的双酚 A 为原料生产出的环氧树脂的黏度就低。双酚 AD 就是有一个甲基被氢取代的双酚。其特点是黏度底, 非结晶性。固化物性能与双酚 A 型环氧树脂基本相当。

2.4 间苯二酚型环氧树脂

由间苯二酚与环氧氯丙烷缩合而成的一种低粘度环氧树脂。国产间苯二酚型环氧树脂 680 (上海新华树脂厂) 和 J—80 (无锡树脂厂), 间苯二酚型环氧树脂的特点是活性大, 黏度小, 加工工艺性好, 耐热性好, 可用作耐高温浇注料、纤维复合材料、无溶剂胶黏剂等, 还可作为环氧树脂的活性稀释剂。

2.5 羟甲基双酚 A 型环氧树脂

即邻位羟甲基化双酚 A 型缩水甘油醚环氧树脂。它是一种开环活性比普通双酚 A 型环氧树脂高得多的新品种。可以室温快速固化, 甚至在 $-5\sim-10^{\circ}\text{C}$ 低气温下固化。羟甲基双酚 A 型环氧树脂是由羟甲基双酚 A 与环氧氯丙烷在碱性催化剂作用下合成的。羟甲基双酚 A 型环氧树脂的特点是活性大, 能低温快速固化。可作为主体树脂或辅助树脂同普通双酚 A 型环氧树脂 (如 E—51、E—44) 混合使用。固化剂可选用脂肪胺、芳香胺及它们的改性胺 (如二乙烯三胺、三乙烯四胺、多乙烯多胺、J-551、T-31、YH-82 等)。可制作室温快速固化胶和负温下使用的环氧砂浆, 用来快速粘结金属、玻璃、陶瓷、木材、硬质塑料等, 以及混凝土构件的粘结和修补。特别适用于冬季施工作业。

2.6 氢化双酚 A 型环氧树脂

即又称为双酚 H 型的缩水甘油醚。是由双酚 A 加氢得到氢化双酚 A, 再与环氧氯丙烷在碱催化下缩合而成。国产氢化双酚 A 型环氧树脂 (天津合成材料工业研究所) 的环氧值为 $0.39\sim 0.43\text{mol} / 100\text{g}$, 黏度 (25°C) $2.5\sim 3.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。日本东都化成氢化双酚 A 型环氧树脂的性能列于表 2-14。氢化双酚 A 型环氧树脂浇注体的参考性能为: 热变形温度 88°C , 拉伸强度 73.2MPa , 伸长率 0.39% , 压缩强度 92MPa , 弯曲强度 96.8MPa , 耐电弧性 85s , 耐漏电痕迹性 0.1mm 。氢化双酚 A 型环氧树脂的特点是: 黏度小, 与双酚 F 型环氧树脂相当。但凝胶时间长, 约为双酚 A 型环氧树脂的二倍左右。其最大特点是耐候性好, 耐电晕、耐漏电痕迹性均好。

2.7 有机硅改性双酚 A 型环氧树脂

用有机硅聚合物 (聚硅氧烷) 来改性环氧树脂, 能大大改善环氧树脂耐热性、耐水

性、韧性、耐候性较差的缺点。聚硅氧烷和环氧树脂的相容性较差，不易共混，因此通常采用反应的方法来改性。在催化剂作用下，由低平均相对分子质量聚硅氧烷的烷氧基、羟基、氨基、羧基、巯基等活性基团与低平均相对分子质量环氧树脂的仲羟基及环氧基反应而得。主要的合成途径如下：聚硅氧烷中的烷氧基与环氧树脂中的羟基产生脱醇反应，聚硅氧烷中的羟基与环氧树脂中的羟基产生脱水反应，聚硅氧烷中的羟基与环氧树脂中的环氧基的醚化反应，含氨基的聚硅氧烷与环氧树脂的加成反应，含羧基的聚硅氧烷与环氧树脂的酯化反应，含巯基的聚硅氧烷与环氧树脂的加成反应。有机硅改性环氧树脂具有优异的力学性能、电性能、耐热性、耐水性和粘结性能，可用于高温、高湿、温度剧变环境下使用的防护涂料和绝缘材料。如矿用机械、电气机车、电缆接头、水下装置，以及 H 级电动机、潜水电动机线圈浸渍材料等。近年来有机硅改性环氧树脂在国外发展很决。应用重点集中在半导体器件、密封胶、模塑材料及涂料等方面。

2.8 有机钛改性双酚 A 型环氧树脂

有机钛改性环氧树脂是由正钛酸丁酯和低平均相对分子质量双酚 A 型环氧树脂的羟基进行脱醇反应而得。国产 670 号有机钛改性环氧树脂是由正钛酸丁酯和 E-44 环氧树脂缩合而成。由于环氧树脂中的羟基被钛氧基取代，因此其吸水性、防潮性、介电性等都有很大提高。另一方面，由于树脂中具有 P 电子的氧原子和具有 d 电子缺位的钛原子直接相连，导致大分子链中存在 p—d 共扼效应而有较大的键能，使树脂耐热老化性能得到显著的提高，高温下介电损耗角正切大幅度减少，热稳定性有很大提高。它广泛用于电气、电机工业。如作为云母胶黏剂的产品在大容量发电机的绕组绝缘上大量使用，提高了绝缘层的电气性能，并对发电机的使用期限及运行可靠性给予了决定性的保证。

2.9 尼龙改性环氧树脂

五三研究所研制并生产的尼龙改性环氧树脂是环氧—尼龙接枝共聚物与双氰胺—环氧树脂预聚物的混合物。环氧—尼龙接枝共聚物是醇溶性尼龙 6 / 66 和 E-51 环氧树脂在 600 号环氧活性稀释剂中聚合而成。双氰胺-环氧树脂预聚物是双氰胺、F—44 环氧树脂及二甲基苄胺在混合溶剂中聚合而得。将二者按比列混合即为尼龙改性环氧树脂。尼龙改性环氧树脂的最大特点是强度高、韧性大。用它制成的玻璃纤维增强塑料具有很高的力学性能和冲击韧性。多用于军工产品，如尾翼片、穿甲弹弹托等。该树脂还可用作环氧树脂、酚醛树脂的增韧剂。机钛改性环氧树脂是由正钛酸丁酯和低平均相对分子质量双酚 A 型环氧树脂的羟基进行脱醇反应而得。国产 670 号有机钛改性环氧树脂是由正钛酸丁酯和 E-44 环氧树脂缩合而成。由于环氧树脂中的羟基被钛氧基取代，因此其吸水性、防潮性、介电性等都有很大提高。另一方面，由于树脂中具有 P 电子的氧原子和具有 d 电子缺位的钛原子直接相连，导致大分子链中存在 p—d 共扼效应而有较大的键能，使树脂耐热老化性能得到显著的提高，高温下介电损耗角正

切大幅度减少，热稳定性有很大提高。它广泛用于电气、电机工业。如作为云母胶黏剂的产品在大容量发电机的绕组绝缘上大量使用，提高了绝缘层的电气性能，并对发电机的使用期限及运行可靠性给予了决定性的保证。

2.10 氟化环氧树脂

主要是氟化双酚型缩水甘油醚环氧树脂。它是由各种氟化双酚化合物与环氧氯丙烷聚合而成。国外品种甚多。氟化环氧树脂的特点是疏水性、耐湿性、热稳定性、耐老化性、阻燃性、韧性、介电性好，摩擦系数小，表面张力小，浸润性好，粘结强度高，可用作胶粘剂、涂料、浇注料、复合材料等。它与双酚 A 型环氧树脂的相容性好，可与之共混改性。氟化环氧树脂价格昂贵，多用于特殊用途，如水下复合材料、空间结构材料、防污涂料、条件恶劣的空间太阳能材料等。它的折射率低，与双酚 A 型环氧树脂共混可调整其折射率，又能提高浸润性和粘接强度，用作光纤的胶粘剂。

三、多酚型缩水甘油醚环氧树脂的合成

3.1 线型苯酚甲醛环氧树脂

简称酚醛环氧树脂(EFN)，它是由低相对分子质量的热塑性线型酚醛树脂和环氧氯丙烷在碱作用下缩聚而成。兼有酚醛树脂和双酚 A 型环氧树脂的优点。用相对分子质量及活泼羟基含量不同的线型酚醛树脂，可以合成出不同相对分子质量和官能度的酚醛环氧树脂。与双酚 A 型环氧树脂相似，可用一步法或二步法合成。采用二步法可获得粘度相对

酚醛环氧树脂在室温下通常是高黏度半固体，平均聚合度 n 约 1~3。当 $n=0$ 时即双酚 F 环氧树脂，所以酚醛环氧树脂环氧基的反应性与双酚 F 环氧树脂颇为相似。可用胺、酸酐、咪唑等固化剂固化。固化物的性能以官能度为 4.0 的酚醛环氧树脂最好。部分交联后的酚醛环氧树脂，由于位阻效应，往往影响其余环氧基的陆续开环，因此固化是不完全的，所以固化温度对酚醛环氧树脂就有较大的影响。在 150℃ 以下固化的酚醛环氧树脂性能和双酚 A 环氧树脂的性能尤其是热变形温度相近。经过高温(170~200℃)固化的酚醛环氧树脂就呈现出较高的耐热性

双酚 A 型环氧树脂的 n 愈大，相对分子质量就愈大，软化点升高，但环氧基并不增多，所以交联密度变小，耐热性下降。而线型酚醛环氧树脂则有所不同，随着 n 的增加，相对分子质量增大，软化点升高，同时环氧基也随之增多，交联密度增大，耐热性提高。较低的酚醛环氧树脂。

在合成树脂时，由于位阻效应，线型酚醛树脂分子上的酚羟基并不是全都环氧化了。剩余的酚羟基往往会促使环氧基开环自聚，从而缩短了存放期。因此酚醛环氧树脂应低温贮存。分子结构中的酚羟基还使酚醛环氧树脂的开环活性比较大，如咪唑可以在室温下固化酚醛环氧树脂。酚醛环氧树脂的特点是环氧基含量高，树脂粘度大，固化物交联密度大，具有优良的热稳定性、力学性能、电绝缘性、耐水性和耐腐蚀性。

可用于层压、模压、缠绕、浇注等成型工艺以制作玻璃钢结构件、电器元件等，也可用作胶粘剂。

国内主要生产厂有无锡树脂厂、岳阳石化总厂环氧树脂厂、上海树脂厂、三木集团公司、晨光院二分厂、南通化工二厂等。

3.2 邻甲酚甲醛环氧树脂

线型邻甲酚甲醛环氧树脂 (ECN) 是由邻甲酚与甲醛在酸性介质中缩聚成线型邻甲酚甲醛树脂，再与环氧氯丙烷在碱作用下缩聚而成。

邻甲酚甲醛环氧树脂的性能大体上与苯酚甲醛环氧树脂相似。但由于酚醛的邻位被甲基取代，空间位阻效应使其环氧基的反应活性低于 EPN。然而它与苯酚体系相比较能提高线型酚醛树脂的聚合度，因此 ECN 比 EPN 的软化点高，固化物的性能更优越。这一特性使 ECN 被大量用作集成电路 (IC) 和各种电子电路、电子元件的封装材料。随着 IC 的高度集成化，配线更加微细化，因此除严格要求 ECN 的耐热性和耐湿性外，还要求严格控制总含氯量到极微量，以尽量减少对配线的腐蚀作用。国产邻甲酚甲醛环氧树脂已有总含氯量 $< 0.05\%$ 的品种，其性能已达到国外先进水平。

平均相对分子质量的大小决定了 ECN 的熔融黏度、反应活性以及固化物的性能。随着相对分子质量的增加，软化点升高，熔融黏度增大，反应速度加快，固化物玻璃化温度 T_g 提高。当 M_n 从 400 增加到 1000 时， T_g 升高较大，约为 80°C 。但是熔体的流动性减小了，弯曲强度降低了。因此在实际应用时应加以综合考虑。线型酚醛环氧树脂的软化点一般不大于 80°C ，否则树脂在溶剂中的溶解性变差，熔融黏度变大，给使用带来诸多不便。

3.3 间苯二酚甲醛环氧树脂

间苯二酚与甲醛在草酸催化下缩合成低相对分子质量的间苯二酚甲醛树脂后，再在 NaOH 作用下与环氧氯丙烷反应制得间苯二酚甲醛四缩水甘油醚环氧树脂。

国产型号为 F-76 环氧树脂 (天津合成材料工业研究所、南通化工二厂产)。橙黄色粘稠液体，环氧当量 $130\sim 137\text{g/mol}$ 。环氧值 $0.73\sim 0.77\text{ mol}/100\text{g}$ ，黏度 (75°C) $2.0\sim 2.7\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。该树脂的特点是具有较高的活性，固化物的耐热性、耐腐蚀性及电性能优良。可用作耐高温浇注料、胶粘剂、涂料及复合材料。也可用作其他环氧树脂的改性剂。

3.4 其他多酚型缩水甘油醚环氧树脂

1, 1, 2, 2—四 (对羟基苯基) 乙烷四缩水甘油醚环氧树脂简称四酚基乙烷四缩水甘油醚环氧树脂。国产型号为四酚基乙烷四缩水甘油醚 1031 (天津合成材料工业研究所)。环氧值 $0.45\sim 0.50\text{mol}/100\text{g}$ ，软化点 80°C ，分子中平均官能度 $3.2\sim 3.5$ 。具有较高的热变形温度和良好的化学稳定性。用 DDS 固化后在 250°C 时剪切强度可达 10MPa ，而双酚 A 型环氧树脂在同样条件下剪切强度接近零。它与碳纤维、芳纶纤维制成的高性能复合材料已用于宇航工业。还可用于印刷电路板、封装材料和粉末涂料等。

三酚基甲烷三缩水甘油醚环氧树脂为红色固体。软化点 72~78℃，环氧值 0.32。固化物的热变形温度可达 260℃以上，有良好的韧性和湿热强度，能耐长期高温氧化。该树脂可单独使用。也可对通用型环氧树脂共混改性。用作高性能复合材料、封装材料等。

均苯三酚三缩水甘油醚环氧树脂由均苯三酚与环氧氯丙烷在苄基三甲基溴化铵催化下进行加成反应，其生成物再与甲醇钠反应，脱 HCl 闭环形成该树脂。

均苯三酚环氧树脂为琥珀色固体，软化点 88~94℃，环氧值为 0.58。由于苯环的吸电子效应，提高了环氧基的反应活性，尤以均苯三酚环氧树脂的反应活性最高。例如用 1,4-环己烷二甲胺固化，反应速度比双酚 A 型环氧树脂高出 10 倍。但在部分交联后，由于交联密度高，限制了分子链的运动，影响进一步的固化反应，实际反应程度比间苯二酚型及双酚 A 型环氧树脂低。

第四部分 环氧树脂的应用

一、环氧树脂的固化

1.1 概述

在环氧树脂应用中，固化剂占有十分重要的位置。一位日本专家认为：“开发新型固化剂比开发新型环氧树脂更为重要，因为文献上发表的一些树脂，虽然多有学术价值，但并无实践意义。而开发一种新型固化剂，则可以解决环氧树脂应用的一个课题”。环氧树脂本身是一种在分子中含有两个(或以上)活性环氧基的低分子质量化合物，分子质量在 300~2000 之间，具有热塑性，在常温和一般加热条件下，不会固化，因而也不具备良好的机械强度、电气绝缘、耐化学腐蚀等性能，无法直接应用。因此，必须加入固化剂，组成配方树脂，并且在一定条件下进行固化反应，生成立体网状结构的产物，才会显现出各种优良的性能，成为具有真正使用价值的环氧材料。所以说，固化剂在环氧树脂的应用上具有不可缺少的，甚至在某种程度上起着决定性的作用；我们讨论固化剂，实际上也就是讨论环氧树脂的应用问题。

当然，在环氧树脂中仅仅加入固化剂，还不能完全满足实际应用的要求。还必须加入稀释剂、填料、增韧剂、着色剂、阻燃剂，以及各种特殊要求的助剂如防沉剂、触变剂等。各种不同种类牌号的固化剂、稀释剂、增韧剂、填料等以及各种助剂，按实际使用要求，进行有目的的选择组合，就会出现千变万化、五花八门的配方。运用这些配合技术可以解决众多领域的技术课题，形成各种各样的材料，如层压材料；涂料、胶粘剂、浇铸料（灌封料）、浸渍料、塑封料、包封料、耐磨材料、密封材料等等。

对于应用技术课题的解决，主要面临的是选择材料进行配合的问题。而材料的选择，首先是固化剂的选择，其次才是各种助剂的选择。对于从事树脂应用多年的科技工作者来说，主要靠多年积累的经验，参考国内外最新科技资料进行选择，然后还需经过实验的考核来确定。而对于新从事这项工作的初学者来说，则往往比较困难，需要一个实践的过程。国外不少学者目前将“高分子的分子设计”技术运用于配方材料选择，并且采用先进的工具——微机进行处理，使配合技术在较短的时间内完成，大大提高了工作效率。但是，国内在这方面的研究工作还是比较落后的。

1.2 固化剂的分类与概况

1.2.1 固化剂的种类

显在型固化剂为普通使用的固化剂，而潜伏型固化剂则指的是：这类固化剂与环氧树脂混合后，在室温条件下相对长期稳定(一般要求在 3 个月以上，才具有较大实用

价值，最理想的则要求半年或者 1 年以上)，而只需暴露在热、光、湿气等条件下，即开始固化反应。这类固化剂基本上是用物理和化学方法封闭固化剂活性的。在显在型固化剂中，双氰胺、己二酸二酰肼这类品种，在室温下不溶于环氧树脂，而在高温下溶解后开始固化反应，因而也呈现出一种潜伏状态。所以，在有的书上也把这些品种划为潜伏型固化剂。实际上可称之为功能性潜伏型固化剂。因为潜伏型固化剂可与环氧树脂混合制成一液型配合物，简化环氧树脂应用的配合手续，其应用范围从单包装胶黏剂向涂料、浸渍漆、灌封料、粉末涂料等方面发展。潜伏型固化剂在国外日益引起重视，可以说是研究与开发的重点课题，各种固化剂改性新品种和配合新技术层出不穷，十分活跃。

显在型固化剂(以下称固化剂)可分为加成聚合型和催化型。所谓加成聚合型即打开环氧基的环进行加成聚合反应，固化剂本身参加到三维网状结构中去。这类固化剂，如加入量过少，则固化产物连接着未反应的环氧基。因此，对这类固化剂来讲，存在着一个合适的用量。而催化型固化剂则以阳离子方式，或者阴离子方式使环氧基开环加成聚合，最终，固化剂不参加到网状结构中去，所以不存在等当量反应的合适用量；不过，增加用量会使固化速度加快。

加成聚合型固化剂有多元胺、酸酐、多元酚、聚硫醇等。其中最重要、应用最广泛的是多元胺和酸酐，多元胺占全部固化剂的 71%，酸酐类占 23%。从应用角度出发，多元胺多数经过改性，而酸酐则多以原来的状态，或者两种、三种低温共融混合使用。

1.2.2 固化剂的固化温度与固化物的耐热性

各种固化剂的固化温度各不相同，固化物的耐热性也有很大不同。一般地说，使用固化温度高的固化剂可以得到耐热优良的固化物。对于加成聚合型固化剂，固化温度和耐热性按下列顺序提高：

脂肪族多胺 < 脂环族多胺 < 芳香族多胺 ≈ 酚醛 < 酸酐

催化加聚型固化剂的耐热性大体处于芳香多胺水平。阴离子聚合型(叔胺和咪唑化古物)、阳离子聚合型(BF₃络合物)的耐热性基本上相同，这主要是虽然起始的反应机理不同，但最终都形成醚键结合的网状结构。

固化反应属于化学反应，受固化温度影响很大，温度增高，反应速度加快，凝胶时间变短；凝胶时间的对数值随固化温度上升大体呈直线下降趋势。但固化温度过高，常使固化物性能下降，所以存在固化温度的上限；必须选择使固化速度和固化物性能折衷的温度，作为合适的固化温度。按固化温度可把固化剂分为四类：低温固化剂固化温度在室温以下；室温固化剂固化温度为室温~50℃；中温固化剂为 50~100℃；高温固化剂固化温度在 100℃以上。属于低温固化型的固化剂品种很少，有聚硫醇型、多异氰酸酯型等；近年来国内研制投产的 T-31 改性胺、YH-82 改性胺均可在 0℃以下固化。属于室温固化型的种类很多：脂肪族多胺、脂环族多胺；低分子聚酰胺以及改性芳胺等。属于中温固化型的有一部分脂环族多胺、叔胺、咪唑类以及三氟化硼络合

物等。属于高温型固化剂的有芳香族多胺、酸酐、甲阶酚醛树脂、氨基树脂、双氰胺以及酰肼等。

对于高温固化体系，固化温度一般分为两阶段，在凝胶前采用低温固化，在达到凝胶状态或比凝胶状态稍高的状态之后，再高温加热进行后固化(post-cure)，相对之前段固化为预固化(pre-cure)。

1.2.3 固化剂的结构与特性

如上所述，固化剂的固化温度和固化物的耐热性有很大关系。同样地，在同一类固化剂中，虽然具有相同的官能基，但因化学结构不同，其性质和固化物特性也不同。因此，全面了解具有相同官能基而化学结构不同的多胺固化剂的性状、特点，对选择固化剂来说，是很重要的。

在色相方面，脂环族最浅，基本上是透明的，而脂肪族和芳香族，其着色程度相当显著。在黏度方面，也有很大不同，脂环族不过零点零几 Pa·s，而聚酰胺则非常黏稠，达数 Pa·s，芳香族胺多为固态。适用期长短正好与固化性完全相反，脂肪族反应性最高，而脂环族、酰胺、芳香族依次降低。

色 相：(优)脂环族→脂肪族→酰胺→芳香胺(劣)

熟 度：(低)脂环族→脂肪族→芳香族→酰胺(高)

适用期：(长)芳香族→酰胺→脂环族→脂肪族(短)

固化性：(快)脂肪族→脂环族→酰胺→芳香族(慢)

刺激性：(强)脂肪族→芳香族→脂环族→酰胺(弱)

多胺类固化剂的化学结构和性质

另外，在光泽、柔软性、粘接性、耐酸性、耐水性方面，也呈一定规律性。

光 泽：(优)芳香族→脂环族→聚酰胺→脂肪胺(劣)

柔软性：(软)聚酰胺→脂肪族→脂环族→芳香族(刚)

粘接性：(优)聚酰胺→脂环族→脂肪族→芳香族(良)

耐酸性：(优)芳香族→脂环族→脂肪族→聚酰胺(劣)

耐水性：(优)聚酰胺→脂肪胺→脂环胺→芳香胺(良)

多胺类固化剂的化学结构和与双酚 A 树脂固化物的性质

对光泽来说，芳香族最好，脂肪族最差。此性质受固化温度的影响，随温度升高，光泽变好。至于柔软性，官能基间距离长的聚酰胺更优良一些，而交联密度高的芳香胺则差。耐热性与柔软性正好相反，而粘接性则与柔软性一致。耐药品性(耐酸性)受化学结构影响，芳香族比较优良，脂肪胺和聚酰胺则易受化学药品腐蚀。耐水性受官能基质量浓度的支配，官能基质量浓度低、疏水度高的聚酰胺类更耐水，而官能基质量浓度高的芳香族则差一些。

1.2.4 用途不同的各种固化剂

固化剂按用途可分为常温固化剂和加热固化剂。如前所述，环氧树脂高温固化时

一般性能优良，但是在土木建筑中使用的涂料和粘接剂等由于加热困难，需要常温固化；所以大都使用脂肪胺、脂环胺以及聚酰胺等，尤其是冬季使用的涂料和粘接剂不得不与多异氰酸酯并用，或使用具有恶臭气味的聚硫醇类。

至于中温固化剂和高温固化剂，则要以被着体的耐热性以及固化物的耐热性、粘接性和耐药品性等为基准来选择。选择重点为多胺和酸酐。由于酸酐固化物具有优良的电性能，所以广泛用于电子、电器方面。

脂肪族多胺固化物粘接性以及耐碱、耐水性均优良。芳香族多胺在耐药品性方面也是优良的。由于氨基的氮元素与金属形成氢键，因而具有优良的防锈效果。胺质量浓度愈高，防锈效果愈好。酸酐固化剂和环氧树脂形成酯键，对有机酸和无机酸显示了高的抵抗力，电性能一般也超过了多胺。

二、环氧树脂的固化成型

环氧材料的性能不仅取决于环氧树脂的结构与性能、固化剂和添加剂的结构与性能，以及它们之间的配比，而且也取决于它的成型固化历程。相同的配方在不同固化工艺参数和程序下所得固化物的结构和性质具有很大的差异。所以工艺设计与材料设计具有同样的重要性，工艺过程的监控与原材料质量的检控同样是获得高质量环氧材料的重要环节和必不可少的手段。材料设计和原材料检控为获得高质量环氧材料提供了物质基础。但是能否获得高质量的环氧材料，实现材料设计的目的，还要靠工艺设计和工艺过程监控来保证。也可以说材料设计和原材料检控是获得高质量环氧材料的必要条件。而工艺设计和工艺过程监控则是获得高质量环氧材料的充分条件。

2.1 环氧树脂的固化成型过程及影响因素

环氧材料的固化成型过程是一个很复杂的物理变化和化学变化过程，其影响因素也很多。可概括如下：

(1) 环氧胶液(液态环氧树脂胶液，或环氧树脂溶液，或环氧树脂熔液)对固体材料(纤维、填料、被粘接面、涂层基底等)的润湿、浸渍。也可制成预浸料或模塑料。主要影响因素是胶液与固体材料的相容性(亲和性，可用调整胶液配方设计和固体表面处理等方法来改善)和胶液的黏度，(取决于胶液配方和环境温度)。

(2) 物料充填模腔或流平，形成致密的物体。主要影响因素是物料的流动性，主要是胶液的黏度。这都取决于胶液配方和环境温度。可以用加压和抽真空的方法来协助实现充模及形成致密的物体。

(3) 进行固化反应。在一定的条件下环氧低聚物与固化剂、改性剂开始反应，从胶液→凝胶化→玻璃化→三维交联结构固化物。主要的影响因素是体系的热历程。包括：预热温度、升降温速度、固化温度、固化时间、后固化温度及时间等。此外，固化压力对固化反应及制品的密实和形状稳定也有一定的作用。主要影响因素是胶液配方和环境温度及湿度等。

(4) 环氧基体(环氧固化物)的结构形成。这是随着环氧树脂固化反应的进行而逐步形成的。包括固化物化学结构的形成和固化物聚集态结构的形成。主要影响因素是胶液配方和体系的热历程。

(5) 环氧材料界面层结构的形成。它也是随着环氧树脂固化反应的进行逐步形成的。不仅取决于胶液配方和体系的热历程，而且还与纤维、填料等材料的表面性能密切相关。

2.2 环氧树脂固化成型过程的质量监控方法

固化成型工艺过程的质量监控方法主要有两类，即静态监控固化工艺法和动态监控固化工艺法。此外还有固化模型法等，但尚未达到实用阶段。

2.2.1 静态监控固化工艺法

静态监控固化工艺法也就是通常采用的通过对主要工艺参数(温度、时间和压力)的选择和控制得到合格的环氧材料制件的方法。工艺参数的确定长期来采用经验的方法。即通过大量不同工艺条件下树脂浇注体和环氧材料性能数据的分析，总结出工艺参数。随着科学技术的发展，已开始利用先进的仪器分析法如差热分析(DTA)、示差扫描量热法(DSC)、扭辨分析(TBA)、红外光谱分析(IR)及流变分析等技术为工艺参数的确定提供了更科学的依据。在严格控制各工艺参数的情况下，也可以得到较好的产品。但是这些分析结果不是在产品上直接测出的，而是在规定的试样和条件下测得的。它反映了树脂胶液在固化成型过程中的一般规律性，但不是产品在固化成型过程中的实际情况。在实际固化过程中会遇到一些干扰，如电压波动引起升温速度和恒温温度的变化，原材料和预浸料不同批次间的差异等。这将引起固化体系中物理变化和化学反应的波动。静态法很难正确地及时调整工艺参数，以致于影响产品质量。也就是说传统的方法不能动态地掌握固化体系中实际产生的物理和化学变化情况，无法及时恰当地调整工艺参数以确保产品的高质量。

2.2.2 动态监控固化工艺法

主要是利用动态介电分析(DDA)技术自动跟踪监测树脂体系固化过程中介电性能(如电导、体积电阻率、电容、介电常数、介电损耗角正切等；以介电损耗角正切最有效)的变化；并采用与树脂固化特性相关的介电特性曲线作为选取各种工艺参数的依据。它不需要专门的试样，能直接在产品上测量。因此可以把实际产品固化过程中各个阶段的物理和化学变化情况，如实地反映到测试信号中。这样就可以及时地调整、控制固化过程的进行，通过监控固化的全过程来确保产品的高质量。

环氧树脂固化过程中介电性能的变化是由于环氧树脂中的极性基团在交变电场中反复取向和取向难易程度的变化而产生的。取向程度的难易与温度、电场频率(以上为外因)及聚合度、黏度(内因)等有关。聚合度和温度对黏度及偶极子的取向起着不同程度的相反作用。当温度和电场频率一定时，体系介电性能的变化就反映出其聚合度、黏度等状态的变化。固化初期温度低，树脂黏度大，极性基团取向运动困难，介

电损耗小。随着温度的升高，树脂开始软化，极性基团活动增加，介电损耗逐渐增大。当温度进一步升高，黏度降低较大时，极性基团的运动变得容易了，所以介电损耗开始下降，在损耗曲线上出现第一个峰值。随着温度的继续升高和保温时间的延长，黏度和介电损耗降低到最小值。有利于胶液进一步浸渍纤维和充满模腔。随后，固化反应加快，聚合度增加，造成黏度增加，逐渐抵消了由于温升引起的黏度降低。当聚合度增加造成的黏度增加占了优势后，极性基团的运动逐渐变得困难，介电损耗和黏度开始上升。超过凝胶点后，交联网络已开始形成。黏度急剧增大，极性基团的取向运动愈来愈困难。最后导致介电损耗下降，出现了第二个峰值。并随固化程度的增加，其下降趋势逐渐趋向水平(常数)，这表明固化反应已基本结束。别选取 A, B, C, D, E 五个不同固化时间作加压点。压力为 0.7MPa，瞬时一次加全压。测定复合材料的短梁剪切强度(SB—SS)、弯曲强度(σ_f)和孔隙率(v)等性能。

1) 加压太早(A 点)，黏度太小，胶液流失过多，致使孔隙率大，形成局部分层，短梁剪切强度低。

2) 加压太迟(E 点)，超过凝胶点，黏度已很大交联网络已形成，外加压力已不能把树脂和纤维压密实了。因此孔隙率很大，短梁剪切强度很低。

3) 要获得孔隙率小、强度高的复合材料，应在凝胶前的适当时刻(C 点)加压，方能使复合材料达到最佳性能。

4) 在 C 点附近孔隙率和强度变化不大的区域内可找到一个加压带(区)，在此范围内加压成型的复合材料的性能均较好。加压带的宽度根据材料性能容许波动范围来确定。显然，范围宽一点好，否则对加压点控制的要求太严，易出现质量波动。与加压带相对应的黏度范围就是在该工艺条件下最佳加压的黏度。

5) 可用与加压带对应的 $\tan \delta$ 值作为监控加压时机的信息。

三、环氧树脂的改性

3.1 概述

环氧树脂具有良好的综合力学性能、高度的粘合力、收缩率小、稳定性好、优异的电绝缘性能，作为涂料、胶粘剂、复合材料树脂基体、电子封装材料等在机械、电子、电器、航天、航空、涂料、粘接等领域得到了广泛的应用。然而，由于固化后的环氧树脂交联密度高，内应力大，因而存在质脆、耐疲劳性、耐热性、抗冲击韧性差等缺点，难以满足工程技术的要求，使其应用受到一定的限制。特别是制约了环氧树脂不能很好地用于结构材料等类型的复合材料，为此，国内外学者对环氧树脂进行了大量改性研究。其中，最主要的是改善环氧树脂的脆性、耐湿热性。

环氧树脂可通过化学方法改性和物理方法进行改性。化学方法改性主要是合成新型结构的环氧树脂及新型结构的固化剂；物理方法改性主要是通过与改性剂形成共混结构来达到提高性能的目的。两种方法比较起来，第一种方法从工艺、成本及难易程

度来讲都比第二种方法处于劣势。因此，目前对环氧树脂的改性主要是通过共混结构实现的。

环氧树脂的增韧途径主要有三类：①刚性无机填料、橡胶弹性体和热塑性塑料聚合物等形成两相结构进行增韧。②用热塑性塑料连续贯穿于环氧树脂网络中形成半互穿网络型聚合物来增韧改性。③通过改变交联网络的化学结构组成(如在交联网络中引入“柔性段”)以提高交联网络的活动能力。

环氧树脂的耐湿热性能的改善，主要是通过环氧树脂分子中引入含稠环的结构单元和合成含氟的环氧树脂，以及采用新的固化剂代替传统的 DDS 等。

改性后的环氧树脂，由于耐湿热性和韧性的提高，将进一步扩大环氧树脂在电子电器产品、复合材料受力构件以及高性能结构胶粘剂等方面的应用。

另一方面，尽管环氧树脂具有良好的加工工艺性，但对于不同的应用，其操作工艺需要作适当的改善。如二酚基丙烷型环氧树脂，由于黏度较大，在某些操作中工艺性差，就需要在固化体系中加入稀释剂来降低黏度，改善操作工艺性能。因此，为了满足不同的应用，需要加入稀释剂、填料、增强剂等不同的添加剂。

环氧树脂流动性的调节:环氧树脂配合物的流动性，对于涂料，衬里，浇铸等用途是很重要的。为适应这些要求必须降低粘度，或者提高黏度，或者赋予触变性，能达到这些要求的配合材料称为流动性调节剂。

3.2 稀释剂

稀释剂主要用来降低环氧胶粘剂体系的黏度，溶解、分散和稀释涂料，改善胶液的涂布性和流动性。此外，稀释剂也起到延长使用寿命的作用。但是加入稀释剂也会降低固化后树脂的热变形温度、胶接强度、耐介质及耐老化等性能。然而，为了使树脂胶液便于浸润胶合物的表面，提高其浸润能力和湿润能力，有利于操作，必须加入适量的稀释剂。

稀释剂的分类方法很多，按其使用机理，可分为非活性稀释剂与活性稀释剂两大类。

3.2.1 非活性稀释剂

非活性稀释剂不与环氧树脂、固化剂等起反应，纯属物理地掺混到树脂中。它与树脂仅是机械的混合，起稀释和降低黏度作用的液体。它在胶液的固化过程中大部分是挥发掉的。它会给树脂固化物留下孔隙，使收缩率相对增大。因此，非活性稀释剂对固化后树脂性能的不利影响比活性稀释剂的影响大，但却能少许提高树脂的韧性。当使用要求较高时不能使用非活性稀释剂，应选用活性稀释剂。

非活性稀释剂多为高沸点液体，如邻苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二辛酯、苯乙烯、苯二甲酸二烯丙酯、甲苯、二甲苯等。用量以 5%~20%为宜。12%左右的邻苯二甲酸二丁酯使标准环氧树脂的黏度从 10Pa·s 降到 0.5~0.7Pa·s(25℃)。一些工业环氧树脂(2.0~4.0Pa·s)含有二丁酯作为非活性稀释剂。溶剂亦作为非活性稀释剂，

但对耐化学试剂有不利影响。用量大时，固化物性能变坏同时由于稀释剂在固化过程中的挥发会引起收缩率增大。

3.2.2 活性稀释剂

活性稀释剂一般是指带有一个或两个以上环氧基的低分子化合物，它们可以直接参与环氧树脂的固化反应，成为环氧树脂固化物交联网络结构的一部分，对固化物的性能几乎无影响，有时还能增加固化体系的韧性。活性稀释剂又分为单环氧基活性稀释剂和多环氧基活性稀释剂两种。某些单环氧基稀释剂，如丙烷基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚和苯基缩水甘油醚，对于胺类固化剂反应

活性较大。某些烯炔或脂环族单环氧基稀释剂对酸酐固化剂反应活性较大。因此，使用活性稀释剂时，固化剂的用量、品种应作相应的调整。

无溶剂环氧涂料中，单官能活性稀释剂用量不超过环氧树脂的 15%，多官能活性稀释剂用量可达到 20%~25%。但用量太多，会降低涂膜性能。例如，不加活性稀释剂的双酚 A 型环氧涂层和含井 501 (环氧丙烷丁基醚) 活性稀释剂的双酚 A 型环氧涂层在 10% 硫酸水溶液中浸泡 30 天后，涂层增重分别是 2.11% 和 4.18%；在甲醇中浸泡 30 天后，涂层增重分别是 2.67% 和 13.5%。

活性稀释剂一般有毒，在使用过程中必须注意，长期接触往往会引起皮肤过敏，严重的甚至于会发生溃烂。

单环氧化物的稀释效果比较好，脂肪族型的比芳香族型有更好的稀释效果。使用芳香族型活性稀释剂的固化产物耐酸碱变化不大，但耐溶剂性却有所下降。

单环氧化物活性稀释剂的使用会使热变形温度降低，这是由于它的使用会使固化物的交联密度下降的缘故。长碳链的活性稀释剂使用后可使抗弯强度、冲击韧度得以提高。用量不多时对固化产物的硬度无影响，而热膨胀系数则增加。各种单环氧化物活性稀释剂对固化产物物理机械性能的影响见下表。

各种单环氧化物活性稀释剂对固化产物物理机械性能的影响

稀释剂及添加后树脂的黏度 /pa·s	适用期 (23℃)/min	放热峰温度/℃	吸水率增量(%)	弯曲强度/Mpa	热变形温度 /℃	热失重 (200℃ 48h) (%)	
无稀释剂	12.2	40	200	0.73	142	120	1.89
辛烯氧化物	1.5	55	205	1.10	99.4	74	5.20
	0.5	72	180	1.18	80	65	
	0.2	100	164	1.04	56	58	
苯乙烯氧化物	1.5	48	200	0.71	136	93	2.39
	0.5	69	193	0.80	132	82	4.29
	0.2	84	178	1.06	114	70	6.20
丁基缩水甘油醚	1.5	55	204	1.01	129	101	2.12
	0.5	63	207	1.32	120	85	2.72
	0.2	76	193	1.63	115	75	3.77

烯丙基缩水甘油醚	1.5	48	204	1.11	132	95	1.86
	0.5	59	194	1.51	126	96	2.37
	0.2	66	189	1.72	111	74	3.14
苯基缩水甘油醚	1.5	47	198	1.04	138		2.37
	0.5	49	209	1.26	136		3.28
	0.2	54	198	1.35	137		4.93
对甲苯酚缩水甘油醚	1.5	46	202	0.98	154	92	2.98
	0.5	46	204	1.24	140	78	4.40
	0.2	51	201	1.35	106	63	6.58
甲基丙烯酸缩水甘油酯	1.5	41	208	1.30	129	105	2.93
	0.5	42	224	1.64	122	95	3.78
	0.2	46	224	2.02	128	87	4.43

注:双酚 A 型环氧树脂, 环氧当量 190g/mol, 固化剂三亚乙基四胺。

各种单环氧化物对固化物电性能的影响

稀释剂及添加后树脂的黏度/pa·s		介电常数		介电损耗角正切	
		60Hz	10 ⁵ Hz	60Hz	10 ⁵ Hz
无稀释剂	12.2	4.17	3.67	0.0096	0.036
丁基缩水甘油醚	1.5	3.94	3.57	0.009	0.031
	0.5	3.72	3.45	0.009	0.029
	0.2	3.70	3.50	0.009	0.027
烯丙基缩水甘油醚	1.5	4.14	3.68	0.012	0.038
	0.5	4.72	4.01	0.037	0.048
	0.2	4.03	3.68	0.012	0.032
丁基缩水甘油醚	1.5	3.91	3.54	0.0078	0.032
	0.5	3.70	3.46	0.0048	0.027
	0.2	3.46	3.28	0.0052	0.020

注:双酚 A 型环氧树脂, 环氧当量 190g/mol, 固化剂三亚乙基四胺。

使用二或三环氧化物作稀释剂, 用量和固化方法适当, 就不会降低交联密度, 因此热态下的机械强度及耐化学品性保持率较高。与单环氧化物比较, 在稀释效果上差些, 要将树脂黏度下降到同等水平所需添加量较大。

短链及环状结构的二或三环氧化物, 对固化物的热变形温度几乎无影响, 而长碳链稀释剂影响则十分明显。

3.2.3 稀释剂的选用原则

- 1) 尽量选用活性稀释剂, 以利于在改进工艺性的同时, 提高其粘接、机械性能。
- 2) 选择那些与主体树脂化学结构相近的稀释剂, 因为它们会在其它助剂存在下, 与主体树脂一道参加反应, 而大大改善胶层性能。如在 100 份双酚 A 环氧树脂为主体

组分的胶中，加入 20 份丁二醇双环氧稀释剂，并用混胺作固化剂时，可使其胶层延伸率达到 7.0%，而拉伸强度仍保持在 29MPa 以上，热变形温度达 120℃。

3) 应注意选用挥发性小、气味(异味)小、毒性尽量低的品种，以减少稀释剂在配胶、施胶时对人的侵害，因为大多数活性或非活性稀释剂都有异味和有低毒。

4) 来源容易，不燃不爆，价格低廉，亦是要考虑的重要因素。因此只要能用水为稀释剂的就应尽量用水。

5) 应通过实验与理论选择最合适的加入量。

3.3 溶剂、增稠剂

3.3.1 溶剂

溶剂与非活性稀释剂的主要区别是，溶剂主要起溶解树脂体系的作用，当然也能调节胶液的黏度；而非活性稀释剂主要的作用是调节涂料的粘度，它可能对树脂体系有溶解性也可能没有溶解性。

溶剂的加入，使胶粘剂更便于施工，并可在室温下进行固化，使胶液黏度低，易浸润被粘物表面、工艺性好等。但溶剂加入也造成胶粘剂在固化时体积收缩率大，溶剂有时会使被粘物表面溶胀，造成粘结不牢，以及大部分溶剂挥发并易燃，有一定毒性等不足。因此在配置胶粘剂时应注意选择使用。

胶粘剂溶剂的选用，首先考虑其对主体树脂的溶解性能，其次考虑其挥发速度，因为只有合适的挥发速度才能配出性能良好的胶粘剂和涂料来。再其次要考虑溶剂的黏度、闪点及易燃性。为安全考虑，应尽可能采用较高闪点的醇、醚醇和酯类，用丙二醇醚类代替乙二醇醚以降低毒性，最后还要考虑气味、毒性、来源难易及价格高低等。

环氧树脂可溶解在某些有机溶剂中，树脂的溶解性随分子量的增加而降低。酮类、酯类、醚醇类和氯代烃类是环氧树脂的溶剂，对环氧树脂有很好的溶解能力。芳烃和醇类不是环氧树脂的溶剂，但是芳烃和醇混合后，则可作为中等分子量树脂的溶剂。

环氧树脂涂料多采用混合溶剂，是由溶剂和稀释剂组成的，可以降低成本，改善漆膜性能和施工性能，提高溶剂的溶解力。刷涂施工的产品应使用部分高沸点溶剂，如乙基溶纤剂等。

在选用溶剂时还应注意的是，不同结构的溶剂对固化反应会起不同的作用。例如，胺固化环氧树脂不能使用酯类作溶剂，因为酯类与胺类固化剂有反应，破坏固化剂，降低固化效果；路易斯酸作固化剂时，如选用环己酮作溶剂，会发生缩酮化反应，这种反应会影响固化涂膜的性能，尤其是在烘烤的条件下，因此，使用酮类和酯类溶剂时应十分小心。

3.3.2 增稠剂

增稠剂在胶黏剂的组成中是一类比较新的配合助剂，它们加入胶粘剂之后，能将施工黏度增稠和使原来一些不黏或难黏的物质粘结强度有所提高，特别是提高其初粘

力，并且改善其对被粘物表面的浸润性。

增稠剂大都是分子量不很大的树脂类物质，在选用时主要遵循以下原则：①与环氧树脂有很好的相容性，在混合之后，能长期稳定的与环氧树脂共同工作，不析出、不分层。②具有最佳的增稠效果，对被粘物表面有相当高的粘附力。③来源丰富，价格便宜，最好为非危险品，以方便贮运。

目前用于环氧胶粘剂的增稠剂主要有有机硅烷化合物、烷基酚醛树脂、松香或改性松香以及改性淀粉等。考虑到增黏剂的加入，既有施工工艺上的要求，又有粘接性能、胶接接头性能上的要求，有时单一的增稠剂无法达到要求，近年来大都采用混合型增稠剂。如，在环氧胶中加入叔丁基酚醛外，还加入改性松香，以增加初粘力。增稠剂的加入量一般为总量的1%~20%。

3.4 流变及流变剂

3.4.1 引言

能够改善涂料流变性能的助剂称为流变改性剂，也称为流变剂。一般的说，流变剂能够改善涂料的稳定性和涂装性，提高涂膜质量。例如，防止涂料贮存过程中颜、填料的沉淀，避免涂装过程中涂料的溅落、流挂，改善涂膜的流平性能等。

从流变学的观点来看，流变剂还分成触变性流变剂和假塑性流变剂，二者之间的差别在于外加剪切力撤除后体系结构恢复的速度。这一特性是涂料流动和流平的主要影响因素。假塑性流变剂由于具有极快的结构恢复速度，在外加剪切力去除后几乎立即恢复结构粘度，因而有利于涂料的防沉降和防流挂，但用量高时会对流动和流平产生不利的影响，并进而影响涂膜质量，如刷痕过重、喷涂时雾化不良等。典型的假塑性流变剂是气相二氧化硅、可溶性蓖麻油和聚烯烃浆等。

触变型流变剂在外加剪切力去除后能够显示实时相关的结构恢复速度，用之于涂料中即能得到满意的抗流挂性，又不会损失流动和流平性，在涂料中的应用效果优于假塑性流变剂。这类流变剂主要有有机粘土和氢化蓖麻油基有机蜡等。触变性与填料的形状有关，粒子纵横比(aspectratio)越大，尺寸越小，触变性效果就越高。

3.4.2 几种常用的流变剂

(1) 气相二氧化硅 气相二氧化硅是较早使用的流变剂，但现在使用的该产品在性能上有了较大提高。气相二氧化硅为固体粉末，是球形微粒的集合体，其分子上含有羟基基团，能够吸附水分子和极性液体。球形颗粒表面有硅醇基。当气相二氧化硅分散于基料溶液中时，相邻球形颗粒之间的硅醇基团因氢键结合而产生疏松的晶格，形成三维网络结构，产生凝胶作用和很高的结构黏度。在受到剪切力作用时，因氢键结合力很弱，网络结构破坏，凝胶作用消失，黏度下降。剪切力去除后又能恢复原来静止时的形状。

气相二氧化硅在涂料中的用量视最终粘度要求和不加气相二氧化硅前涂料的粘度情况而定，一般为涂料总量的0.5%~3.0%(质量分数)。

气相二氧化硅在使用时易受涂料溶剂的影响，在非极性溶剂中的效果最好。在极性溶剂中液体的分子和二氧化硅颗粒间吸引力增大，很难形成疏松的网络结构。为此。国外有专门用于极性溶剂的气相二氧化硅，如德国 Degussa 公司的 Aerosil 系列产品。

在涂料中气相二氧化硅可用于防锈涂料，厚浆涂料和装饰涂料等，以提高粘度，防止颜料沉降，改善涂膜流挂。气相二氧化硅的缺点是在涂料贮存中粘度和触变性有下降趋势。

(2) 有机膨润土 有机膨润土流变剂外观为粉状物质，微观上是附聚的黏土薄片堆，黏土薄片两面都附聚有大量的有机长链化合物，经分散并活化后，相邻薄片边缘上的羟基靠水分子连结，从而形成触变性的网络结构，外观则成凝胶状态。如果没有水分子，则不能形成凝胶结构。

有机膨润土在使用时最好先制成凝胶，在涂料的生产过程中在颜料投料阶段将凝胶投入。即先在剪切力的作用下使溶剂或树脂溶液进入毛细孔隙中而将附聚的薄片堆润湿，使附聚的薄片堆解聚，这时体系的粘度显著增大。在剪切条件下加入活化剂，使薄片间的距离加大。继续剪切把薄片充分分散，即得到活化的触变结构，即膨润土凝胶。

最常用的活化剂是相对分子量低的醇类，例如甲醇和乙醇。相对分子量低的酮，尤其是丙酮，也可以用作活化剂，但其气味较大，闪点较低，限制了其在工业涂料中的应用。

目前国内有机膨润土生产技术也比较成熟，有许多型号的产品。天津有机陶土厂生产的 TN064，TF4065 和浙江临安助剂厂生产的 S01，在国内应用较广。这些产品的使用性能与美国 NL 公司的 BENTONE34 相当。制成预凝胶的使用效果高于干粉直接添加的效果。

(3) 氢化蓖麻油 氢化蓖麻油是由蓖麻油加氢制得的一种蜡状固体，经过处理，便可作为涂料的触变剂使用，主要用于增稠、防沉和防流挂。它是 12—羟基硬酯酸三甘油酯，在脂肪酸链上有羟基，因此显示出了某种程度的极性。在非极性溶剂中能够溶胀凝胶化，溶胀粒子间因氢化蓖麻油分子中的极性基团而产生微弱的氢键结合，形成有触变性的网络结构，改善颜料悬浮性，控制流挂而不牺牲流动和流平性，通常不与涂料其它组成起反应，对涂料耐久性无不良影响，在配方中不泛黄，并赋予贮存稳定性和重现性。

氢化蓖麻油在使用时也需要活化处理。在活化的第 1 阶段，先用基料溶液将氢化蓖麻油流变剂粉末分散，活化第 2 阶段是在搅拌状况下，将基料溶液-氢化蓖麻油粉末混合物升温至 43~53℃，该过程需持续 20~30min，使颗粒溶胀充分。然后在搅拌的情况下冷却至常温，得到具有触变性能稳定的流变结构。在活化的过程中，温度的控制是主要的。如果超过最高活化温度，在冷却时搅拌不够，则氢化蓖麻油就不能形成触变性的凝胶网络而会析出“晶粒”。同样，活化温度低且活化持续时间不够，也会

出现这种情况。遇到活化不好起“晶粒”时，可以按正确的活化方法进行重新活化。现将国外一些公司的产品如下表。

性能	德国 Henkel 公司		比利时 NL 化学公司		英国 ICI
	Rilanit Special Micro	Rilanit HT Extra	Thixcinr	Thixatroi ST	Thixomen
外观	白色极微细颗粒	白色极微细粉末	白色细粉	白色细粉	白色细粉末
密度 g. cm ⁻³	0.9	约 325g/L	1.02	1.02	1.02
不挥发分 (%)	99	100	100	100	100
适用溶剂	脂肪和芳香族	脂肪和芳香族	脂肪族	脂肪和芳香族	脂肪和芳香族
使用温度/ °C	(脂肪族) 50~55 (芳香族) 40	(脂肪族) 50~60 短时间 80~90(芳香族) 40 短时间 80	35~54	(脂肪族) 57~74 (芳香族) 33~49	
用 (%)		0.2~2	0.2~0.8	0.2~0.8	0.5~1
分散时间	最好选用高速分散机, 在使用温度范围内分散 15~30min				

四、环氧树脂涂料

环氧树脂涂料(简称环氧涂料)以其性能优异及应用广泛而闻名于世。在对合成树脂改性、涂料品种创新和专用涂料发展等领域，环氧树脂及其涂料都起着重要作用。目前，环氧涂料(清漆及磁漆)已成为涂料工业中的支柱产品之一。

4.1 环氧涂料的分类

环氧涂料是合成树脂涂料的主要产品之一，大体上有五种分类方法。

4.1.1 以施工方式分类

有喷涂用环氧涂料、滚涂用环氧涂料、流涂用环氧涂料、浸涂用环氧涂料、静电施工用环氧涂料、电泳施工用涂料、粉末流动施工用涂料及刷涂用环氧涂料等。

4.1.2 以用途分类

有建筑涂料、汽车涂料、舰船涂料、木器涂料、机器涂料、标志涂料、电气绝缘涂料、导电涂料、耐药品性涂料、防腐蚀涂料、耐热涂料、防火涂料、示温涂料、润滑涂料、烧蚀隔热涂料、食品罐头涂料和阻燃涂料等。总之，以用途分类时，可概括为建筑用、工业用和特种用三大类环氧涂料。

4.1.3 以固化方式分类

自干型环氧涂料：单组分、双组分和多组分液态涂料；

烘干型环氧涂料：单组分(或双组分)固态和液态涂料；

辐射固化型涂料：环氧树脂改性的液态涂料。

4.1.4 以固化剂名称分类

有胺固化型环氧涂料、酸酐(或多元酸)固化型环氧涂料、离子引发固化型环氧涂料和合成树脂固化型环氧涂料等。

4.1.5 以涂料状态分类

有溶剂型环氧涂料、高固体分(少溶剂)型环氧涂料、液态无溶剂型环氧涂料、粉末型环氧涂料及水性(水乳化型和水溶型)环氧或环氧改性涂料。

在涂料工业中,以环氧涂料用途及状态分类居多。

4.2 环氧涂料的组成

环氧涂料由环氧树脂、环氧酯、改性及固化用的合成树脂(以上组分统称为基料)、固化剂、着色颜料及体质颜料(简称颜填料)、溶剂(包括水)、各种功能性助剂等材料组成。其主要材料对环氧涂料的使用性影响如下。

4.2.1 基料

环氧涂料中的基料是重要的成膜物质。常用的基料品种除基础基料环氧树脂外,还有酚醛树脂、氨基树脂、有机硅树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、聚硫橡胶、液态聚丁二烯、液态丁腈橡胶、糠醇树脂、煤沥青等辅助基料。环氧树脂与辅助基料进行科学合理地配合,可以制备各种性能的环氧涂料。

特别提示,环氧树脂分子中含有吸电子基团时,会增加与路易斯碱(亲核试剂)固化剂的反应速度、而降低与路易斯酸(亲电试剂)固化剂的反应速度;环氧树脂分子中含有给电子基团时,会增加与路易斯酸固化剂的反应速度,降低与路易斯碱固化剂的反应速度。掌握、控制环氧树脂与固化剂的反应速度,是决定环氧涂料涂装性及使用性的技术关键之一。应根据不同应用技术要求,确定不同结构的环氧树脂。

4.2.2 固化剂

固化剂结构和反应活性对环氧涂料的固化反应速度起决定性作用。例如,在加成固化反应中,芳胺加成物、苯酚/甲醛与胺缩合物都能在低温下使环氧树脂快速固化;300号聚酰胺在低温下与环氧树脂固化反应慢;酸酐及其衍生物在较高温度下才能与环氧树脂充分固化。

用E-44环氧树脂为基料,取胺当量:环氧当量=0.6:1,在10~12℃下几种胺固化剂的固化反应性见下表。

在10~12℃下几种胺固化剂的固化反应性

固化剂名称	实干时间/h	完全固化时间/h	硬度(摆杆)
胺/丙酮缩合物	48	168	0.65
EA-10 固化剂	<48	96	0.62
300号聚酰胺	>72	336	0.49
芳胺加成物	2	120	0.88
T31 固化剂	5	96	

4.2.3 颜填料

在环氧磁漆中，颜填料是不可缺少的组分。值得提示的是，颜填料品种对涂膜内应力的影响。在涂料中，增加钛白和氧化锌用量，会提高涂膜的弹性模量、增加内应力、降低粘结强度；增加铝粉和滑石粉用量，会抑制涂膜体积收缩、提高弹性模量、对内应力基本无影响、并有改进涂膜粘结强度作用。几种常用的颜填料使涂膜产生内应力大小顺序是：钛白=氧化锌>硫酸钡>碳酸钙>滑石粉=铝粉。

环氧涂膜的内应力随着氧化锌用量增多而增大，涂膜的粘结强度随氧化锌用量增多而降低。试验证明，涂膜内应力超过粘结力时，涂膜就会剥离；内应力超过内聚力时，涂膜就会开裂。

4.2.4 助剂

环氧涂料中的助剂主要有固化促进剂、触变剂、流平剂、消泡剂、阻燃剂、增塑剂和偶联剂等，其中对固化反应速度影响最大的是固化促进剂。

环氧涂料中的环氧树脂与固化剂反应时，选用的固化促进剂结构和用量对固化反应速度影响甚大。当固化促进剂的空间位阻增大时，不利于固化反应进行；固化促进剂用量增加，会加快固化反应速度。

用液态双酚 A 型环氧树脂：多官能度环氧化物—硫化氢加成物=100:75(质量比)，选用叔胺作固化促进剂，在 25℃ 下进行固化反应。

用液态双酚 A 型环氧树脂：聚硫醇=100:60(质量比)，选用 DMP—30 作固化促进剂，在 25℃ 下进行固化反应，DMP—30 用量对凝胶时间的影响见下表。表中①表示每 100 份(质量份)环氧树脂中加入固化促进剂的份数(质量份)。

固化促进剂	质量份①	消耗不同量环氧基所需时间/h				
		10%	30%	50%	70%	90%
无	0	20.0	21.0	21.5	22.0	23.0
吡啶	1.0	0.5	0.75	0.8	1.0	1.25
2-丙基吡啶	1.5	3.0	3.5	3.6	3.75	4.0
2.6-二甲基吡啶	2.0	6.5	7.5	7.6	7.75	8.0

DMP-30 用量对凝胶时间的影响

DMP-30 用量①	凝胶时间/h	DMP-30 用量①	凝胶时间/h
0	1000	2.0	0.5
0.25	12	3.0	0.25
1.0	1.2	10.0	1/60

4.2.5 固溶剂

环氧涂料采用的溶剂多数由二种或二种以上有机溶剂混合而成，也称为惰性稀释剂(简称稀释剂)。值得注意的是，不同结构的溶剂对固化反应会起不同的作用。

1) 溶剂的抑制作用 在环氧基与含活泼氢化合物的固化反应中,氢键接受体作溶剂时,对固化反应起抑制作用。因为氢键接受体会与固化反应体系内的氢键给予体结合,消耗氢键给予体的浓度,减慢固化反应速度。设氢键接受体为 Y,它与氢键给予体(HX)相结合成氢键:

$$Y+HX \rightarrow Y \cdots \cdots HX$$

由于形成氢键,导致原固化体系内的 LIx 与环氧基反应效能减弱,使环氧树脂分子内(或固化反应中产生的)羟基的自催化作用减弱。

2) 溶剂的反应性 在固化反应体系中,经常存在路易斯酸类固化促进剂。如果选用环己酮作溶剂,会发生缩酮化反应。如果选用酯类作溶剂,会发生酯与羟基间进行的酯交换反应,这种反应会影响固化涂膜的性能,尤其是在烘烤条件下,使用酮和酯类溶剂时应十分小心。

4.3 环氧涂料的应用

目前,国内外环氧树脂及其改性树脂制造的涂料品种和应用领域大体相同其主要应用领域如石油化工、食品加工、钢铁、机械、交通运输、电力电子、海洋工程、地下设施和船舶工业等都大量使用环氧涂料,具体应用如下。

4.3.1 防腐蚀涂料的应用

人们以防腐蚀涂料的特定要求为依据,制备出各种防腐蚀涂料。应用于钢材表面、饮水系统、电机设备、油轮、压载舱、铝及铝合金表面和特种介质等防腐蚀,获得优异的效果。

4.3.2 舰船涂料

海上的潮湿、盐雾、强烈的紫外线和微碱性海水的侵袭等苛刻环境,对涂膜是一种严峻考验。环氧涂料附着力强、防锈性和耐水性优异、机械强度及耐化学药品性好,在舰船防护中起重要作用。环氧酯涂料用于船壳、水线和甲板等部位,发挥了耐磨、耐水、耐油和“湿态”粘结性强等特点。

4.3.3 电气绝缘涂料

环氧涂料形成的涂膜具有电阻系数大、介电强度高、介质损失小和“三防”性好等优点。广泛用于浸渍电机及电器设备的线圈、绕组及各种绝缘纤维材料、各种组合配件表面、粘接绝缘材料、裸体导线、浇注料、电子元器件的绝缘保护等领域。

4.3.4 食品罐头内壁涂料

利用环氧涂料的耐腐蚀性和粘结性,制成抗酸、硫等介质的食品罐头内壁涂料。环氧树脂—甲基丙烯酸甲酯—丙烯酸制得水溶性的饮料罐内壁涂料,用于啤酒和饮料瓶内壁防护,环氧—酚醛涂料用于食品罐头内壁防护、具有好的抗酸(硫)效果。中国是食品工业大国,食品饮料包装用涂料前景看好。

4.3.5 水性涂料的应用

用环氧酯配制的水性电泳涂料有独特性能。涂膜有优良的耐蚀性、保色性和一定的装饰性。电泳涂料用于汽车工业、医疗器械、电器和轻工产品等领域。

双组分水性环氧涂料用于新引日混凝土间粘接，能有效地防止机械损伤和化学药品危害；利用双组分水性环氧涂料对核反应堆装备设施进行防护，容易除去放射性污染；双组分水性环氧地坪涂料等，都是无污染性的涂料品种。

4.3.6 专用涂料的应用

环氧专用涂料主要用于地下贮罐防腐、防水、防渗漏，高温环境及宇宙飞行器烧蚀隔热，指示设备或仪器的隔热、阻燃防火、高温防腐、铁轨润滑及磁性材料防护等。

4.3.7 粉末涂料的应用

环氧粉末涂料用于家用电器工业、仪器仪表工业、电机工业、轻工行业、石油化工防腐、建筑五金、电气绝缘、船舶工业和汽车零部件等领域。

五、环氧树脂胶粘剂

人类使用胶粘剂已有几千年的历史，然而环氧树脂胶粘剂(简称环氧胶粘剂或环氧胶)从1950年左右出现至今，仅仅只有50多年。但是随着20世纪中叶各种胶粘理论的相继提出，以及胶粘界面化学、胶粘剂流变学和胶粘破坏机理等基础研究工作的深入进展，使胶粘剂阶性能、品种和应用有了突飞猛进的发展。环氧树脂及其固化体系也以其独特的、优异性能(详见第2章和第3章)和新型环氧树脂、新型固化剂和添加剂的不断涌现，而成为性能优异、品种众多、适应性广泛的一类重要的胶粘剂。由于环氧胶粘剂的粘接强度高、通用性强，曾有“万能胶”、“大力胶”之称。已在航空、航天、汽车、机械、建筑、化工、轻工、电子、电器以及日常生活等领域得到广泛的应用。

环氧胶粘剂是由环氧树脂、固化剂、促进剂、改性剂、稀释剂、填料等组成的液态或固态胶粘剂。环氧胶粘剂的胶粘过程是一个复杂的物理和化学过程，包括浸润、粘附、固化等步骤，最后生成三维交联结构的固化物，把被粘物结合成一个整体。胶接性能(强度、耐热性、耐腐蚀性、抗渗性等)不仅取决于胶粘剂的结构和性能以及被粘物表面的结构和胶粘特性，而且和接头设计、胶粘剂的制备工艺和贮存以及胶接工艺等密切相关，同时还受周围环境(应力、温度、湿度、介质等)的制约。因此环氧胶粘剂的应用是一个系统工程。环氧胶粘剂的性能必须与上述影响胶接性能的诸因素相适应，才能获得最佳结果。用相同配方的环氧胶粘剂胶接不同性质的物体，或采用不同的胶接条件、或在不同的使用环境中，其性能会有极大的差别。应用时应充分给予重视。由于篇幅的限制，本章主要介绍环氧胶粘剂主要品种的配方设计、胶接工艺条件、性能及应用举例。

5.1 环氧树脂胶粘剂的类型、特点、机理

5.1.1 环氧树脂胶粘剂的类型

环氧树脂胶粘剂的品种很多，其分类的方法和分类的指标尚未统一。通常按下列方法分类。

按胶粘剂的形态分类——如无溶剂型胶粘剂、(有机)溶剂型胶粘剂、水性胶粘剂(又可分为水乳型和水溶型两种)、膏状胶粘剂、薄膜状胶粘剂(环氧胶膜)等。

5.1.1.1 按固化条件分类

1) 冷固化胶(不加热固化胶)。又分为:

低温固化胶, 固化温度 $<15^{\circ}\text{C}$;

室温固化胶, 固化温度 $15\text{—}40^{\circ}\text{C}$ 。

2) 热固化胶。又可分为:

中温固化胶, 固化温度约 $80\text{—}120^{\circ}\text{C}$;

高温固化胶, 固化温度 $>150^{\circ}\text{C}$

3) 其他方式固化胶, 如光固化胶、潮湿面及水中固化胶、潜伏性固化胶等。

5.1.1.2 按胶接强度分类

1) 结构胶, 抗剪及抗拉强度大, 而且还应有较高的不均匀扯离强度, 使胶接接头在长时间内能承受振动、疲劳及冲击等载荷。同时还应具有较高的耐热性和耐候性。通常钢-钢室温抗剪强度 $>25\text{MPa}$, 抗拉强度 $\geq 33\text{MPa}$ 。不均匀扯离强度 $>40\text{kN/m}$ 。

2) 次受力结构胶, 能承受中等载荷。通常抗剪强度 $17\text{—}25\text{MPa}$, 不均匀扯离强度 $20\text{—}50\text{kN/m}$ 。

3) 非结构胶, 即通用型胶粘剂。其室温强度还比较高, 但随温度的升高, 胶接强度下降较快。只能用于受力不大的部位。

5.1.1.3 按用途分类

1) 通用型胶粘剂。

2) 特种胶粘剂。如耐高温胶(使用温度 $\geq 150^{\circ}\text{C}$)、耐低温胶(能耐 -50°C 或更低的温度)、应变胶(粘贴应变片用)、导电胶(体积电阻率 $10^{-3}\sim 10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$)、密封胶(真空密封、机械密封用)、光学胶(无色透明、耐光老化、折光率与光学零件相匹配)、耐腐蚀胶、结构胶等。

此外也可按固化剂的类型来分类, 如胺固化环氧胶、酸酐固化胶等。还可分为双组分胶和单组分胶, 纯环氧胶和改性环氧胶(如环氧-尼龙胶、环氧-聚硫橡胶胶、环氧-丁腈胶、环氧-聚氨酯胶、环氧-酚醛胶、有机硅环氧胶、丙烯酸环氧胶等)。

5.1.2 环氧树脂胶粘剂的特点

5.1.2.1 环氧胶粘剂与其他类型胶粘剂比较, 具有以下优点:

(1) 环氧树脂含有多种极性基团和活性很大的环氧基, 因而与金属、玻璃、水泥、木材、塑料等多种极性材料, 尤其是表面活性高的材料具有很强的粘接力, 同时环氧固化物的内聚强度也很大, 所以其胶接强度很高。

(2) 环氧树脂固化时基本上无低分子挥发物产生。胶层的体积收缩率小, 约 $1\%\text{—}2\%$, 是热固性树脂中固化收缩率最小的品种之一。加入填料后可降到 0.2% 以下。环氧固化物的线胀系数也很小。因此内应力小, 对胶接强度影响小。加之环氧固化物

的蠕变小，所以胶层的尺寸稳定性好。

(3) 环氧树脂、固化剂及改性剂的品种很多，可通过合理而巧妙的配方设计，使胶粘剂具有所需要的工艺性(如快速固化、室温固化、低温固化、水中固化、低粘度、高粘度等)，并具有所要求的使用性能(如耐高温、耐低温、高强度、高柔性、耐老化、导电、导磁、导热等)。

(4) 与多种有机物(单体、树脂、橡胶)和无机物(如填料等)具有很好的相容性和反应性，易于进行共聚、交联、共混、填充等改性，以提高胶层的性能。

(5) 耐腐蚀性及介电性能好。能耐酸、碱、盐、溶剂等多种介质的腐蚀。体积电阻率 10^{13} — $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ ，介电强度 16 — $35 \text{kV} / \text{mm}$ 。

(6) 通用型环氧树脂、固化剂及添加剂的产地多、产量大，配制简易，可接触压成型，能大规模应用。

5.1.2.2 环氧胶粘剂的主要缺点

(1) 不增韧时，固化物一般偏脆，抗剥离、抗开裂、抗冲击性能差。

(2) 对极性小的材料(如聚乙烯、聚丙烯、氟塑料等)粘接力小。必须先进行表面活化处理。

(3) 有些原材料如活性稀释剂、固化剂等有不同程度的毒性和刺激性。设计配方时应尽量避免选用，施工操作时应加强通风和防护。

5.1.3 胶接破坏机理

要设计出环氧胶粘剂的最佳配方，达到所要求的胶接性能，就必须了解环氧胶粘剂的粘附机理和胶接的破坏机理。在这方面已做了大量研究，提出了许多理论，虽然都还存在一些不足之处，但是已阐明和解决了不少实际问题，大大推动了环氧胶粘剂的开发应用。

5.2 环氧树脂胶粘剂配方设计的基本原则及应用

5.2.1 胶粘剂阶性质与胶接性能的关系

胶粘剂的性能对胶接性能具有决定性的影响，对胶粘剂的配方设计至关重要。接头中胶层和界面层的性能主要取决于胶粘剂的结构、性能及其固化历程，当然还与被粘物的表面结构和性质等有关。本节讨论的胶粘剂的性质是指固化后的胶层和界面层阶性质。影响胶接性能的胶粘剂性能主要有：

(1) 胶粘剂的强度和韧性。前者是胶粘剂抵抗外力的能力，而后者是降低应力集中、抵抗裂纹扩展的能力。提高胶粘剂的强度和韧性有利于提高接头的胶接强度。

(2) 胶粘剂的模量和断裂伸长率。二者影响胶接接头的应力分布。低模量和高断裂伸长率的胶粘剂会大大提高“线受力”时的胶接强度。但是模量太低、断裂伸长率太大往往会降低内聚强度，反而使胶接强度降低。对这两种影响相反的因素，只有找到它们共同影响下的最佳值，才能得到最好的“线受力”胶接强度。

(3) 胶粘剂的稳定性和耐久性。这是它抵抗周围环境(温度、湿度、老化、介质侵

蚀等)使胶粘剂性能劣化和结构破坏的能力。对提高接头的耐热性、耐湿热性、耐老化性、耐腐蚀性及安全可靠性等具有决定性作用。

抗剪强度(面受力)和剥离强度(线受力)显然是性质不同的两类性能。前者属于应力范畴,是材料的极限应力(破坏应力);后者与胶粘剂的形变能有关,属于能量范畴,是材料的断裂能(断裂功)。所以有人把剥离强度列为韧性参数。中尾一宗等测定了胶层厚度、温度及测试速度与剥离强度的关系,发现这些参数可以换算,并给出了换算后的组合曲线。曲线中剥离强度峰的数目与胶粘剂的转变点数目有关。

按硬度大小分成四个区域:非结构性胶粘剂、柔性胶粘剂、一般结构胶粘剂和耐热胶粘剂。

胶粘剂的性能与胶接性能是相互关联又相互制约的。必须综合考虑、全面权衡才能设计出所需环氧胶粘剂的最佳配方。

5.2.2 确定所需环氧胶粘剂关键性能的主要依据

(1) 按接头中胶层的受力状态和大小选择胶粘剂的性能。若为“面受力”,宜选用内聚强度和粘附强度大、韧性好的胶粘剂。若为“线受力”则宜选用韧性好、模量较小、断裂伸长率较大的胶粘剂。受疲劳或冲击载荷时宜选用韧性好的胶粘剂。

(2) 按被粘物的性质选择胶粘剂。刚性大的脆性材料(如玻璃、陶瓷、水泥、石料等)宜用强度高、硬度和模量大、不易变形的胶粘剂。钣金件和结构件等坚韧、高强的刚性材料,由于承载大并有剥离应力、冲击和疲劳应力,宜用强度高、韧性大的结构胶粘剂,如环氧-丁腈胶。柔软及弹性材料(塑料薄膜、橡胶等)一般不用环氧胶。也可选用柔性大的环氧胶。多孔性材料(泡沫塑料、海绵等)宜用教度较大、柔性好的环氧胶。极性小的材料(聚乙烯、聚丙烯、氟塑料等)应先经表面活化处理后再用环氧胶粘接。

(3) 按使用温度选择胶粘剂。胶粘剂的玻璃化温度 T_g 一般应大于最高使用温度。通用型环氧胶粘剂的使用温度约为 $-40\sim+80^{\circ}\text{C}$ 。使用温度高于 150°C 时宜用耐热胶粘剂。使用温度在 -70°C 以下时宜用韧性好的耐低温胶粘剂,如环氧-聚氨酯胶、环氧-尼龙胶等。冷热交变对接头破坏较大,宜用韧性好的耐高低温胶,如环氧-尼龙胶等。

(4) 按其他使用性能要求选择胶粘剂。如耐水性、耐湿热性、耐老化性、耐腐蚀性、介电性等。

(5) 按工艺要求(固化温度、固化速度、教度、潮面或水中固化等)选择胶粘剂。

所选出的胶粘剂常常不能同时满足所有的要求。这就需要正确地判断哪些性能是所需胶粘剂的主要性能(关键性能),哪些是次要性能。并按照确保主要性能,兼顾其他性能的原则设计胶粘剂配方。

5.2.3 环氧胶粘剂配方设计的步骤和方法

首先应根据使用性能和允许的固化工序条件判断采用环氧胶粘剂是否有可能,在性能价格比上是否有优势。然后大体上按照以下步骤进行配方设计。

(1) 初步判断所需环氧胶粘剂的主要性能是哪些，次要性能是哪些。

(2) 本着确保主要功能，兼顾其他功能的原则，按照组分材料的结构和性能与胶粘剂性能的关系来确定胶粘剂的初步配方(胶粘剂的组配和配比)。还应考虑成本及组分材料的来源。

先选配环氧树脂固化体系。按化学当量计算树脂和固化剂的理论用量。对催化剂和促进剂用量则参考经验数据。

再选配其他助剂。参照经验数据或试配法定初步用量(配比)。

组分材料的结构与性能及其对固化物性能的关系。在选配时还应注意组分材料之间的相互影响。

(3) 按照主功能最优，其他功能适当的原则对初步配方进行优化。如采用正交回归分析法等，并借助计算机辅助设计，经过综合权衡，最后定出最佳配方。

必须指出，按标准方法测出的胶接强度并不是实际接头的强度。这是因为胶接强度不仅与胶粘剂和被粘物性质有关，而且还受接头的形式和几何尺寸、胶接工艺条件、环境温度和湿度、加载方式和速度等因素的影响。实际接头和标准试样在这些方面并不完全相同。所以对实际结构件还要进行模拟件的强度测试，必要时还必须对实际胶接件直接进行破坏性强度测试。

5.2.4 环氧树脂胶粘剂的应用

由于胶接与传统的铆接、焊接、螺纹联接相比较，无论在改善受力情况、提高结构性能、减轻制件重量，还是在改进工艺操作、降低成本等方面都具有无可争议的优越性，因此发展很快。环氧胶粘剂具有优异的胶接性能，并且其他性能也较均衡，能与多种材料及异种材料胶接，通过配方设计几乎可以满足各种使用性能和工艺性能的要求，因此从日常生活到尖端技术等各领域都得到广泛的应用。已成为飞机、导弹、火箭、卫星、飞船、汽车、舰艇、机械、电子、土木建筑等领域不可缺少的材料。

土木建筑用环氧胶粘剂顺应了现代土木建筑发展的总趋势，所以近十几年来发展迅速。胶种向着低毒、能在特殊条件下(如潮湿面、水下、油面、低温)固化、室温固化高温使用、高强度、高弹性等方向发展。应用面从单一的新老水泥的粘合、建筑裂缝的修补发展到基础结构、地面、装磺、电气、给排水等施工过程中。

环氧胶粘剂在汽车机械工业中的应用。车身胶粘剂的品种和用量在不断增加。据日本统计，环氧胶用量占 25%。其特点是：油面胶接性能提高；单组分化，能在 40℃保存半年，150℃左右与电泳底漆同步固化；完全固化前能经受磷化处理，不渗流、不污染电泳漆；为高强度结构胶。环氧胶在机械工业中主要用于维修和安装。

环氧胶在航空、航天工业中已大量应用，主要用于制造蜂窝夹层结构、全胶接钣金结构、复合金属结构(如钢—铝、铝—镁、钢—青铜等)和金属—聚合物复合材料的复合结构。一般都是结构胶。这种结构已成为整个飞机设计的基础之一。如一架波音 747 客机需用胶膜 2500m²。三叉戟飞机的胶接面积占全部连接面积的 67%。某型号超

音速重型轰炸机胶接壁板达 380m²，占全机总面积的 85%，其中蜂窝结构占 90%，用胶量超过 400kg/架。

环氧胶在电器工业中的应用如：电机槽楔钢捧间的绝缘固定，变压器中硅钢片之间的粘接，电子加速器的铁心及长距离输送的三相电流的位相器的粘接等。在电子工业中颇具特色的应用有环氧导电胶和环氧导热胶。

环氧胶粘剂的发展动向主要有：

- (1) 向专用型、高质量、多品种、系列化发展。
- (2) 向毒性低、污染少的环保型发展。
- (3) 向使用简便、操作容易掌握发展。

六、环氧树脂电子电器封装及绝缘材料

环氧树脂的介电性能、力学性能、粘接性能、耐腐蚀性能优异，固化收缩率和线胀系数小，尺寸稳定性好，工艺性好，综合性能极佳，更由于环氧材料配方设计的灵活性和多样性，使得能够获得几乎能适应各种专门性能要求的环氧材料，从而使它在电子电器领域得到广泛的应用。并且其增长势头很猛。尤其在日本发展极快。以 1998 年世界主要消费环氧树脂的国家及地区，用于电子电器领域的环氧树脂占各国或地区环氧树脂总消费量的比例来看：日本为 40%，西欧为 24%，美国为 19%。而我国只占 13%。随着我国四大支柱产业之一——电子工业的飞速发展，预计环氧树脂在此领域中的应用必将会有大幅度的增长。

环氧树脂在电子电器领域中的应用主要有：电力互感器、变压器、绝缘子等电器的浇注材料，电子器件的灌封材料，集成电路和半导体元件的塑封材料，线路板和覆铜板材料，电子电器的绝缘涂料，绝缘胶粘剂，高压绝缘子芯棒、高电压大电流开关中的绝缘零部件等绝缘结构材料等。后三类环氧材料将下面章节介绍中一一介绍。

环氧树脂电子电器封装及绝缘材料的发展方向主要是：提高材料的耐热性、介电性和阻燃性，降低吸水率、收缩率和内应力。改进的主要途径是：合成新型环氧树脂和固化剂；原材料的高纯度化；环氧树脂的改性，包括增韧、增柔、填充、增强、共混等；开发无溴阻燃体系；改进成型工艺方法、设备和技术。

6.1 环氧树脂浇注及浇注材料

环氧树脂浇注是将环氧树脂、固化剂和其他配合料浇注到设定的模具内，由热塑性流体交联固化成热固性制品的过程。由于环氧树脂浇注产品集优良的电性能和力学性能于一体，因此环氧树脂浇注在电器工业中得到了广泛的应用和决速的发展。

环氧树脂浇注的工艺方法，从不同的工艺条件去理解有不同的区分方法。从物料进入模具的方式来区分可分为浇注和压注。浇注指物料自流进入模具。它又分常压浇注和真空浇注。压注指物料在外界压力下进入模具，并且为了强制补缩，在物料固化过程中，仍保持着一定的外压，它由过去的简单加压凝胶法发展成现在成熟的自动压

力凝胶法。

从物料固化温度来区分可分为常温浇注法和高温浇注法。选用常温或高温浇注法由浇注材料的本身性质所决定的，其根本区别是浇注材料固化过程中所必需的温度条件。

从物料固化的速度来区分可分为普通固化法和快速固化法。物料进入模具至拆模所需的时间为初固化时间，普通固化法需几个甚至十几个小时，快速固化法只需十几分钟至几十分钟。

现代浇注工艺中，应用比较成熟的浇注工艺方法主要是真空浇注法和自动压力凝胶法。

6.1.1 真空浇注工艺

真空浇注工艺是目前环氧树脂浇注中应用最为广泛、工艺条件最为成熟的工艺方法。

对于一件环氧树脂浇注的电器绝缘制品，它要求外观完美、尺寸稳定、力学性能要：一电性能合格。它的这些性能取决于制件本身的设计、模具的质量、浇注用材料的选择、浇注工艺条件的控制等各个方面。环氧树脂真空浇注的技术要点就是尽可能减少浇注制品中的气隙和气泡。为了达到这一目的，在原料的预处理、混料、浇注等各个工序都需要控制好真空度、温度及工序时间。

6.1.2 自动压力凝胶工艺

自动压力凝胶工艺是 20 世纪 70 年代初由瑞士 CIB 入 Ctigy 公司开发的技术。因为这种工艺类似于热塑性塑料注射成型的工艺方法，因此也称其为压力注射工艺。它的最为显著的优点是大大提高了浇注工效。可以说自动压力凝胶技术的开发成功及在工业上的大量应用，是真空浇注由间歇、手工操作向自动化生产发展的一场革命，它和真空浇注的主要区别在于：

- (1) 浇注材料是在外界压力下通过管道由注入口注入模具；
- (2) 物料的混料处理温度低，模具温度高；
- (3) 物料进入模具后，固化速度快，通常为十几分钟至几十分钟；
- (4) 模具固定在液压机上，模具加热由模具或模具固定板上的电热器提供；
- (5) 模具的合拆由液压机上的模具固定板移动来完成。

自动压力凝胶工艺的特点：模具利用率高，生产周期短，劳动效率高；模具装卸过程中损伤程度低，模具使用寿命长；自动化程度高，操作人员劳动强度轻；制品成型性好，产品质量有所提高。

6.2 环氧树脂的灌封及灌封材料

6.2.1 灌封料的用途

灌封是环氧树脂的一个重要应用领域。已广泛地用于电子器件制造业，是电子工业不可缺少的重要绝缘材料。

灌封，就是将液态环氧树脂复合物用机械或手工方式灌入装有电子元件、线路的器件内，在常温或加热条件下固化成为性能优异的热固性高分子绝缘材料。它的作用是：强化电子器件的整体性，提高对外来冲击、震动的抵抗力；提高内部元件、线路间绝缘，有利于器件小型化、轻量化；避免元件、线路直接暴露，改善器件的防水、防潮性能。

6.2.2 灌封料的分类

环氧灌封料应用范围广，技术要求千差万别，品种繁多。从固化条件上分，有常温固化和加热固化两类。从剂型上分，有双组分和单组分两类。多组分剂型，由于使用不方便，做为商品不多见。

常温固化环氧灌封料一般为双组分，灌封后不需加热即可固化，对设备要求不高，使用方便。缺点是复合物作业教度大，浸渗性差，适用期短，难以实现自动化生产，且固化物耐热性和电性能不很高。一般多用于低压电子器件灌封或不宜加热固化的场合使用。

6.2.3 灌封料的技术要求

加热固化双组分环氧灌封料，是用量最大、用途最广的品种。其特点是复合物作业教度小，工艺性好，适用期长，浸渗性好，固化物综合性能优异，适于高压电子器件自动生产线使用。

单组分环氧灌封料，是近年国外发展的新品种，需加热固化。与双组分加热固化灌封料相比，突出的优点是所需灌封设备简单，使用方便，灌封产品的质量对设备及工艺的依赖性小。不足之外是成本较高，材料贮存条件要求严格，所用环氧灌封料应满足如下要求：

- 1) 性能好，适用期长，适合大批量自动生产线作业。
- 2) 教度小，浸渗性强，可充满元件和线间。
- 3) 灌封和固化过程中，填充剂等粉体组分沉降小，不分层。
- 4) 固化放热峰低，固化收缩小。
- 5) 固化物电气性能和力学性能优异，耐热性好，对多种材料有良好的粘接性，吸水性和线膨胀系数小。

6) 某些场合还要求灌封料具有难燃、耐候、导热、耐高低温交变等性能。近年，随电子工业迅猛发展，我国已拥有一支优秀的环氧灌封料研究、开发队伍，专业生产厂家规模不断壮大，产品商品化程度明显提高，初步形成了门类品种较为齐全的新兴产业。

七、环氧树脂复合材料

复合材料是由基体材料和增强材料复合而成的多相体系固体材料。它充分发挥了各组分材料的特点和潜在能力，通过各组分的合理匹配和协同作用，呈现出原来单一

材料(均质材料、单相材料)所不具有的优异的新性能,从而达到对材料某些性能的综合要求。复合材料的出现在材料发展史上具有划时代的意义。受到国内外的极大重视。其发展之迅猛在历史上是空前的。已在工业、农业、交通、军事、科学技术和人民生活等各个领域广为应用。尤其是在航空、航天等尖端技领域中已成为不可缺少的重要的结构材料。无怪乎有人认为 21 世纪将进入“复合材料时代”。

热固性树脂基复合材料是目前研究得最多、应用得最广的一种复合材料。它具有质量轻、强度高、模量大、耐腐蚀性好、电性能优异、原料来源广泛,加工成型简便、生产效率高特点,并具有材料可设计性以及其它一些特殊性能,如减振、消音、透电磁波、隐身、耐烧蚀等特性,已成为国民经济、国防建设和科技发展中无法取代的重要材料。在热固性树脂基复合材料中使用最多的树脂仍然是酚醛树脂、不饱和聚酯树脂和环氧树脂这三大热固性树脂。这三种树脂阶性能各有特点:酚醛树脂的耐热性较高、耐酸性好、固化速度快,但较脆、需高压成型;不饱和聚酯树脂的工艺性好、价格最低,但性能较差;环氧树脂的粘结强度和内聚强度高,耐腐蚀性及介电性能优异,综合性能最好,但价格较贵。因此,在实际工程中环氧树脂复合材料多用于对使用性能要求高的场合,如用作结构材料、耐腐蚀材料、电绝缘材料及透波材料等。

7.1 环氧树脂复合材料的分类

环氧树脂复合材料(简称环氧复合材料,也有人称为环氧增强塑料)的品种很多,其名称、含义和分类方法也没有完全统一,但大体上讲可按以下方法分类。

7.1.1 按用途可分为环氧结构复合材料、环氧功能复合材料和环氧功能型结构复合材料。结构复合材料是通过组成材料力学性能的复合,使之能用作受力结构材料,并能按受力情况设计和制造材料,以达到材料性能册格比的最佳状态。功能复合材料是通过组成材料其他性能(如光、电、热、耐腐蚀等)的复合,以得到具有某种理想功能的材料。例如环氧树脂覆铜板、环氧树脂电子塑封料、雷达罩等。需要指出的是,无论使用的是材料的哪一种功能性,都必须具有必要的力学性能,否则再好的功能材料也没有实用性。已有些功能材料同时还要有很高的强度,如高压绝缘子芯棒,要求绝缘性和强度都很高,是一种绝缘性结构复合材料。

7.1.2 按成型压力可分为高压成型材料(成型压力 5—30MPa),如环氧工程塑料及环氧层压塑料;低压成型材料(成型压力 <2.5 MPa),如环氧玻璃钢和高性能环氧复合材料。玻璃钢和高性能复合材料由于制件尺寸较大(可达几个 m^2)、型面通常不是平面,所以不宜用高压成型。否则模具造价太高,压机吨位太大,因而成本太贵。

7.1.3 按环氧复合材料阶性能、成型方法、产品及应用领域的特点,并照顾到习惯上的名称综合考虑可分为:环氧树脂工程塑料、环氧树脂层压塑料、环氧树脂玻璃钢(通用型环氧树脂复合材料)及环氧树脂结构复合材料。

7.2 环氧树脂复台材料的组成

环氧树脂复合材料是由环氧树脂基体、增强材料及二者的界面层所组成。

7.2.1 环氧树脂基体 它是环氧树脂胶液的固化物。环氧树脂胶液是由环氧树脂、固化剂以及促进剂、改性剂、稀释剂、偶联剂和其他助剂组成。根据不同的使用及工艺要求进行选配。

7.2.2 增强材料 多采用纤维及其织物，以及微粒状(粉状)材料。增强效果一般随增强材料长径比的增大而增大。微粒材料的增强效果较低，多用于功能性的复合，如 SiO₂ 粉用于绝缘料，胶体石墨用于塑料轴承等。但是，随着当前纳米级材料的迅速开发与应用，预计其增强效果和功能性复合效果将会有大幅度提高。大量采用的纤维材料是玻璃纤维及其织物。早期曾用过棉织物，因来源的限制，现在除特殊需要外已很少应用。也可采用化学纤维如聚酯纤维等。在环氧工程塑料中多采用短玻璃纤维，也可使用石棉纤维、棉纤维等。在高性能环氧复合材料中主要采用碳纤维，以及它与芳纶纤维、高强玻璃纤维的混杂纤维。在雷达罩中除了采用 E—玻璃纤维和 D—玻璃纤维外，还可采用介电性能更好的石英纤维。

7.2.3 环氧树脂基体与增强材料的界面层 在环氧树脂与增强材料复合的过程中，在它们之间形成了界面层。界面层的结构及性能与环氧树脂基体及增强材料都不相同。高质量的界面层性能保证了基体和纤维潜在能力的高度发挥和复合效应的充分实现。

7.3 环氧树脂复合材料的特性

(1) 密度小，比强度和比模量高。高模量碳纤维环氧复合材料的比强度为钢的 5 倍、铝合金的 4 倍，钴合金的 3.2 倍。其比模量是钢、铝合金、钛合金的 5.5—6 倍。因此，在强度和刚度相同的情况下碳纤维环氧复合材料构件的重量可以大大减轻。这在节省能源、提高构件的使用性能方面，是现有任何金属材料所不能相比的。

(2) 疲劳强度高，破损安全特性好。环氧复合材料在静载荷或疲劳载荷作用下，首先在最薄弱处出现损伤，如横向裂纹、界面脱胶、分层、纤维断裂等。然而众多的纤维和界面会阻止或延缓裂纹的扩展，基体会迅速把载荷重新分配并通过界面传递到未断纤维上，使整个构件能继续承载，不会立即整体断裂。在疲劳过程中裂纹扩展很慢，直到疲劳寿命的 90% 左右才迅速断裂。整体断裂前有明显预兆，所以破损安全特性好。而金属材料在疲劳载荷下常常是没有明显预兆的突发性破坏。

(3) 减振性能好。结构的自振频率除了与结构本身形状有关外，还与材料的比模量的平方根成正比。环氧复合材料具有高的比模量，因此也具有高的自振频率。高的自振频率不易引起工作时的共振，这就可以避免因共振而产生的早期破损。同时，复合材料中纤维与基体间的界面具有吸振能力，因此它的振动阻尼很高。对形状和尺寸相同的轻金属合金梁及碳纤维复合材料梁进行振动试验表况轻合金梁需 9s 才能停止振动，而复合材料梁只需 2.5s 就静止了。

(4) 耐腐蚀性能、介电性能、透电磁波性能及综合性能好。耐热性亦较好。

(5) 可用模具一次成型整体构件，从而减少了零部件、紧固件和接头数目，改善

了受力状态，节省了原材料，减轻了构件的重量。所用工装简单，生产周期短，成本可大大降低。

(6) 各向异性及材料性能的可设计性。这是复合材料，尤其是高性能复合材料的突出特点。可根据工程结构的载荷分布及使用条件进行复合材料的配方设计和铺层设计。合理地、有效地发挥各组成材料的作用和潜在性能，满足材料性能的预定要求，实现构件的优化设计，做到安全可靠、经济合理。

(7) 环氧复合材料的主要缺点是：材料性能的分散性较大，耐老化性较差，耐湿热性不很高，横向性能和层间剪切强度不够好。

7.4 环氧树脂复合材料的应用

环氧树脂工程塑料主要用于要求强度高、冲击韧性好、具有一定耐热性等综合性能的工程塑料零部件。如火箭尾翼片、穿甲弹弹托、声纳鳍板等。还用作功能性塑料，如电子元件的塑封材料、水润滑塑料轴承等。

环氧树脂层压塑料主要用作电机、电器的绝缘结构件。其中环氧覆铜板的用量极大。

环氧树脂玻璃钢主要用作耐腐蚀容器，如贮罐、槽车、电解槽、酸洗塔等，也用作雷达罩。

高性能环氧复合材料主要用作飞机、卫星、航天器等的结构件，固体火箭发动机壳体，以及高级体育用品如球拍、球棒、钓鱼杆、赛艇等。

八、环氧树脂在建筑中的应用

8.1 概述

现代清洁生产要求车间地面洁净耐磨，室内空气含尘量尽量低，这不仅是改善劳动条件的要求，更是产品质量的保证。1995年起我国制药企业开始实施 GMP (Good Manufacturing Process) 验证工作，各药厂都在努力使生产的硬件和软件水平均能达到 GM 旧规范。规范中洁净度最重要的指标就是地面的抗磨耗性，抗磨耗性越好，地面的析尘量也越低，所能达到的洁净级别越高。对于高级别洁净场所(100—1000级)，建议采用不析尘或弱析尘材料；析尘量较大的材料可用于低级别洁净场所(10万—100万级)；而强析尘材料不能用于有洁净要求的场所。

为了满足工业化生产车间的功能需求和现代化管理的要求，常常选用有特殊性能的地面材料进行地面装饰。其中地面涂料是重要的选择材料。国外的许多洁净车间地面也采用了整体聚合物面层，包括涂料和贴面材料。

用于工业生产车问的地面涂料，也称为工业地面涂料，一般常用环氧树脂涂料和聚氨酯涂料。这两类涂料都具有良好的耐化学品性，耐磨损和耐机械冲击性能。但是由于水泥地面是易吸潮的多孔性材料，聚氨酯对潮湿的容忍性差，施工不慎易引起层间剥离，针孔等弊病，且对水泥基层的粘结力较环氧树脂涂料差，因而当以耐磨，洁

净为主要的性能要求时宜选用环氧树脂涂料，而以弹性要求为主要性能要求时则宜使用聚氨酯树脂涂料。

环氧树脂耐磨洁净地面涂料为双组分常温固化的厚膜型涂料，通常将其中无溶剂环氧树脂涂料称为“自流平涂料”，国内在 20 世纪 80 年代开始研制和试用，目前已在国内药厂 GMP 验证地面工程中广泛应用，并取得了很好的效果。

无溶剂环氧自流平耐磨洁净地面涂料用于工业地面具有许多优点。例如：

- (1) 与基层的粘结强度高，硬化收缩极低，不易开裂。
- (2) 整体无缝，易清洗，不集聚灰尘、细菌。
- (3) 高固体份，一次成膜厚；无溶剂，施工毒性小，符合环保对涂料 VDC 要求。
- (4) 强度高，耐磨损，经久耐用，能长时间经受铲车、推车和其他工具的碾压。
- (5) 抗渗透，耐化学药品的腐蚀性能强，对油类也有较好的容忍力。
- (6) 极佳的施工性和流平性，具有良好的装饰性。
- (7) 室温固化成膜，容易维修保养。
- (8) 表面平整光滑，色彩丰富，能美化工作环境。
- (9) 地面无毒，符合卫生要求，有一定的阻燃性。
- (10) 对有导静电要求的地面，可制成导静电环氧地面涂料。

8.2 环氧树脂耐磨地面涂料的组成

洁净耐磨地面涂料中最常用的成膜物是以环氧树脂为代表的合成树脂类材料。涂料一般分为无溶剂型、溶剂型及水溶性型等。溶剂型系统一般具有溶剂挥发、涂料粘度较小、固体含量低、一次成膜薄、施工时易发生浮色(floating and flood)等缺陷成膜物抗冲能力较弱。无溶剂型系统因不含非活性溶剂，固体含量可调整至近 100%，一次成膜厚，施工中不会出现贝纳德窝(Benard cell)和浮色(floating)。水溶性洁净耐磨地面涂料对潮湿基面有良好的粘结力。本章节着重介绍无溶剂型系统的耐磨地面涂料。

8.2.1 成膜物质

根据洁净耐磨地面涂料的要求，成膜物应具有如下性能：常温固化、高粘结力、较强机械性能、抗化学药品性强、良好的电气性。环氧树脂耐磨地面涂料的成膜物普遍采用双酚 A 型环氧树脂，其性能在前面有关章节已有介绍。作为地面涂料的基料要求对混凝土等多种底材有优良附着力，固化时体积收缩率低，抗化学性能优异，涂膜坚韧耐磨，对潮湿表面有一定的“容忍”力等特点。双酚 A 环氧树脂按相对分子质量不同可分为团体环氧树脂和液体环氧树脂。高相对分子质量的固体环氧树脂分子中含较多羟基，可催化环氧基与胺的固化反应，干燥速度较快，但固体含量低，涂膜薄，与固化剂的混溶性差，涂料熟度高，流平性差。低黏度环氧树脂虽然缺少羟基，固化速度较慢，但可制成高固体含量厚膜涂料，且与固化剂混溶性好，施工时涂料流平性好，固化速度可通过加入团化促进剂来提高。因而宜选用低相对分子质量环氧树脂，

常用的有 E44(6101)、E42(644)、E51，进口的有 D. E. R. 331 和 SHELL828 等代表性树脂。

8.2.2 固化剂

胺类固化剂是环氧涂料的主要固化剂，这类固化剂主要有脂肪胺、脂肪胺加成物、脂环胺、脂环胺加成物、聚酰胺、聚酰胺加成物、曼尼其碱等。

各种固化剂中，脂肪胺与环氧树脂反应迅速，放热量大，涂膜交联密度高，抗化学性能很好。脂肪胺加成物在刺激性、泛白、与环氧树脂相容性等方面有较大改善，但最终涂膜的交联结构与脂肪胺相似，玻璃化温度高，脆性大，主要用于高抗化学品耐溶剂型涂料。

脂环胺及其加成物的许多性能较脂肪胺及其加成物有较大提高，如色浅、流平性好、光泽高、不泛白、不需诱导期，其玻璃化温度仍较高，主要用作无溶剂环氧地面涂料的固化剂。

聚酰胺固化剂综合性能优良，分子内长链烃具有很好的内增塑作用，使涂膜柔软、耐冲击，酰胺键提供了更大的粘附性、润湿性、剥离强度和对潮湿表面的容忍度。耐化学性能较其他胺固化剂下降，但仍保持很高的韧性，广泛用作溶剂型环氧地面涂料的固化剂。

聚酰胺与环氧的混溶性不好，施工前没有熟化仍有发白出油现象，而聚酰胺加成物与环氧树脂相容性好，游离胺含量低，较标准聚酰胺在不良条件下易固化而得到不变黄、无白霜的涂膜，因而目前大多数环氧地面涂料都选用聚酰胺加成物作为地面涂料固化剂。

曼尼其碱又叫酚醛胺，其特点是分子中含有酚羟基，能促进固化，常用于低温、潮湿、水下固化涂料。由于分子中苯环的刚性使涂膜脆性较大，故单独作为地坪涂料的固化剂应用不多，多用作中间层胶泥、砂浆的固化剂。

8.2.3 稀释剂

稀释剂即能溶解树脂的有机溶剂。主要作用是降低树脂胶液黏度，同时也有利于把树脂固化过程中放出的热量传递出来，可适当延长胶液的使用期。稀释剂分非活性稀释剂和活性稀释剂两类。

1) 非活性稀释剂本身不参与固化反应，仅达到物理混合和减低黏度的目的。一般加入量为树脂重量的 5%—15%，在树脂固化时，会有部分逸出，从而增加树脂的收缩率，降低粘结力、机械强度及热变形温度，严重时甚至会产生气孔。溶剂型环氧地面涂料使用时应特别注意。

2) 活性稀释剂的种类及使用。活性稀释剂具有环氧基，能参与环氧树脂的环氧固化反应，所以并无逸出之弊。

对固化后树脂无太多的影响，同时还往往起着增韧作用，在配方中增韧剂的用量可以减少或不用。但加入活性稀释剂时固化剂应相应增加用量。

洁净耐磨地面涂料一次施工成膜厚度达 0.8—3.0 mm，为防止非活性溶剂挥发而产生涂抹膜陷，多选用了活性稀释剂，制成无(挥发)溶剂型自流平涂料，同时也符合环保绿色涂料要求，进一步改善了施工条件。

稀释剂用量过多，对性能也有一定的影响。由于稀释剂本身是短链分子，碳链比环氧树脂短，因而阻碍了链的形成，影响了成膜物的主要性能。

8.2.4 颜、填料

环氧树脂耐磨地面涂料属于厚浆型涂料，着色颜料的用量可比普通颜料少。另一方面，环氧地面涂料表干时间长，使用有机颜料易产生浮色、发花等问题，且有机颜料的耐化学性能有局限性，因而大多选用无机颜料，如钴白粉、氧化铬绿和氧化铁系的颜料等。

填料可选用重晶石粉、碳酸钙、天然矿物粉、云母粉和石英粉。由于是厚膜涂料，为了降低涂膜的收缩应力，避免因涂膜固化过程中体积收缩过大而导致开裂，尚须使用一些粗质填料(也称为粗细骨料)。

填料的外形尺寸、吸油量、添加量对地面涂料的最终性能有决定作用，主要为达到低收缩率、低教度、高添加量、高耐磨性和良好的贮存性等目的。目前，市场上较好的无溶剂环氧自流平涂料多选用天然(耐磨)矿石粉作为主要填料，它与常用的碳酸钙填料相比有其独特之处。

1) 填料添加量对涂料熟度的影响。无论是施工性还是从成膜物的性能看，地面涂料的教度是至关重要的。一方面希望涂料的固体含量尽量高，可降低成本，达到一次成膜厚的目的；一方面又不希望黏度太高，黏度高不利于施工，影响成膜物的流平性、消泡性。通过实验发现：耐磨矿物粉加入量对涂料鼓度影响变化较少。这是由于天然矿物粉与碳酸钙相比有相对低的吸油量所致。在相同吸油量的涂料中(轻质)碳酸钙的加入量不超过 30%，而天然矿物粉加入量可达 50%以上。

2) 填料添加量对涂膜线收缩率的影响。对环氧耐磨地面涂料而言，其最大的优势就在于可做到一次施工面积大，整体无缝，这就对涂膜线性收缩率有较高要求。

3) 填料对涂膜磨耗量的影响。根据 GB/T1768-89 实验测试，(CS17, 500*2g, 1000R。)

天然(耐磨)矿物粉填料在许多方面优于一般的碳酸钙填料，使环氧自流平耐磨地面涂料施工工艺得到显著提高，具有以下优点：

- ①填料添加量大大提高，同时又不显著提高涂料熟度，保证施工时涂料的流平性。
- ②独特的纤维状几何结构粉料加入能明显降低涂膜线性收缩率，提高耐磨耗性。
- ③填料与树脂等材料能很好相容，不影响涂膜耐化学药品性和其他综合性能。

8.2.5 助剂

环氧洁净耐磨地面涂料对涂膜的流平性要求极高，特别是成膜较厚情况下，既要使涂膜在活性期内充分流平，又要求湿膜中的气泡迅速排出而表面不留下缺陷，因此，

流平、消泡等助剂的选择及用量是极为关键的因素。一方面此类助剂用量增加会降低涂膜成膜时的表面张力，有利于涂膜自流平和消泡，另一方面这类助剂过多加入会引入不相溶物，对树脂、稀释剂及填料间的粘结产生不利影响。

涂料中各种颜料、填料须经过分散研磨，为保证细度，提高分散效率，还加入了分散类助剂。所有助剂的加入都是以提高施工性和改善涂膜性能为目的的。

环氧树脂耐磨地面涂料应考虑选用以下几种助剂——

1) 分散剂 地面涂料中颜、填料含量高，黏度相对较高，通常方法分散时，分散效率低，且易产生浮色、发花现象，须加入湿润分散剂加以改善。聚羟酸酯类分散剂有理想的润湿、降黏、分散、反浮色、反发花作用，还可提高涂膜光泽，促进流平，防止涂料沉淀等作用，用量为涂料量的 0.5%—1.5%。

2) 流平剂 由于环氧树脂耐磨地面涂料溶剂含量少，无溶剂环氧树脂耐磨地面涂料不含挥发性溶剂，涂料的黏度高，表面张力大，施工后对底材湿润性差，流平性不佳，涂膜易出现桔皮、刷痕、波纹、缩孔和针子等表面状态缺陷。因而须添加流平剂来降低涂料的表面张力，延长流动时间，提高流平性能。流平剂宜选用丙烯酸共聚物类，例如 BYK 公司的 BYK—VP—354。其表面张力较低，与环氧树脂相容性有限，可在短时间内迁移到涂膜表面，形成单分子层，使表面张力均一化，减少因表面张力梯度而引起的各种涂膜表面弊病。

3) 消泡剂 环氧树脂耐磨地面涂料内含多种具有表面活性的物质，容易起泡；水泥砂浆底材存在很多孔隙，孔隙内空气会被涂料置换出来留在涂膜中；地面涂料在施工时通过机械搅拌及刮板会使大量空气陷入涂膜内；而涂料自身的黏度大，气泡在涂膜中稳定，不易排出，这些因素使得涂料中须加入消泡剂加速气体的排出，减少针子、鱼眼等缺陷。可选用非硅系消泡剂，例如 BYK 公司的 BYK055 / 057。其表面张力低，扩散渗透性好，在气泡壁上形成表面张力差而导致表层流动，使泡壁变薄而破裂。该类消泡剂和丙烯酸流平剂配合使用，有很好的协同作用，得到极佳的消泡和流平效果，而且不易出现缩孔等副作用。

第五部分 环氧树脂的发展

环氧树脂是分子中含有两个或两个以上环氧基团的一类高分子化合物。自 20 世纪 40 年代以来, 逐渐发展成为一类包含有许多类型的热固性树脂, 如缩水甘油醚、缩水甘油胺、缩水甘油酯以及脂肪脂环族环氧树脂等。环氧树脂由于具有优良的工艺性能、机械性能和物理性能, 价格低, 作为涂料、胶粘剂、复合材料树脂基体、电子封装材料等广泛应用于机械、电子、电器、航空、航天、化工、交通运输、建筑等领域。然而, 通用环氧树脂, 如双酚 A 环氧树脂及其改性树脂使用普通固化剂固化后, 树脂交联密度高、内应力大, 以及网络结构中含有许多易吸水的羟基, 存在吸湿大、尺寸稳定性和介电性能差、韧性低和湿热稳定性差等缺点, 不能满足近年来对环氧树脂的使用特性, 如耐热性、吸湿性、介电性能、冲击韧性和固化性能等提出的更高要求, 因此, 环氧树脂改性和不同结构的新型环氧树脂得到快速发展, 利用新型环氧树脂固化剂也成为环氧树脂高性能化的另一途径。

一、合成新的固化剂

在高性能环氧树脂中常用的固化剂是二氨基二苯砜(DDS), 环氧/DDS 体系的耐热性(Tg)高, 但吸湿量大, 耐湿热性差, 且密度高, 导致该体系脆性大。为了改善环氧树脂基体的湿热性能和韧性, 发展了下列多种聚醚二胺型固化剂, 包括二氨基二苯醚二苯砜(BDAS)、二氨基二苯醚二苯醚(BDAO)、二氨基二苯醚双酚 A(BDAP)、二氨基二苯醚—6F—双酚 A。

聚醚二胺固化 TGDDM 的性能

固化剂	吸水率 (%)	干态 Tg/°C	湿态 Tg/°C	ΔTg/°C
DDS	3.3	220	151	69
BDAS	2.3	211	158	53
BDAO	1.7	202	163	39
BDAP	1.5	204	164	40
BDAF	1.3	200	170	30

由上表可以看出, 与 DDS 相比其他二胺因两端胺基间的距离较长, 造成吸水点氨基的减少, 因而吸水率降低, 并具有优良的耐冲击性。虽然固化剂上柔性的醚键较多, 而使干燥时耐热性有所降低。但因芳香环多而使耐热性降低不多。另外, 因吸水性小, 因吸水造成耐热性降低也小。

以 Shell 公司开发的不含醚键的固化剂 Epon HPT1061 和 1062 为固化剂(基本式如下), 由于含有大量的碳氢键, 吸湿率也较 DDS 有大幅降低。

在 Epon HPT1071 和 1072 树脂中配合 1061 和 1062 固化剂, 其干态耐热性(T_g)虽然比 DDS 降低了约 10°C , 为 $250\sim 241^\circ\text{C}$, 但吸水率进一步降低, 为 $1.6\%\sim 1.4\%$ 。不仅保持了吸水时的弹性模量, 其他物性还进一步得到改善。

此外, 3M 公司开发了以苄为骨架的各种二胺类化合物, 用作环氧树脂的耐热、耐湿性固化剂, 在得到极好的高温性能同时, 吸水率也非常小。

由上述固化剂固化的双酚 A 型环氧(DGEBA)和苄型环氧(DGEBF)在相对湿度 100% 、温度 95°C 的条件下, 平衡吸水率仅为 $1.4\%\sim 2.2\%$ 。这显示苄基是一个非常憎水性的结构。随分子链延长, 吸水率明显降低。

二、新型耐热环氧树脂

双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)是环氧树脂中最重要的一种, 它具有流动性好, 力学性能高, 价格低等优点, 但耐热性较差 $T_g < 120^\circ\text{C}$, 为了提高环氧树脂的耐热性, 近年来合成了许多新型的环氧树脂。耐热性的环氧树脂品种主要是那些具有耐热骨架或可提高交联密度的多官能环氧树脂。

2.1 二缩水甘油醚型

a, a' 一双(4-羟基苯)一对一二异丙基苯二缩水甘油醚(DGEIB): 无色粘稠液体, 环氧当量 $240\sim 255\text{g/mol}$ 。

双酚 S 二缩水甘油醚(DGEBS): 熔点 75°C , 环氧当量 305g/mol , 热膨胀系数低, 原因是固化物中砜基自身间的相互作用, 以及砜基与羟基之间生成氢键, 束缚了分子间的滑动。

酚酞环氧树脂(DGEPP), 白色黏稠树脂, 环氧当量 260g/mol 。

9,9' 一双(4-羟基苯)苄二缩水甘油醚(DGEBF): 熔点 132°C , 环氧当量 305g/mol , 此树脂用苯六酸三酐或 DDM 固化后, 生成热和热氧化非常稳定的材料。

二氯双酚基苄二缩水甘油醚(DGEBF-DiCl): 熔点 198°C , 环氧当量 270g/mol , 与 DGEBA 以 1:1 混合后, 用 DDS 固化后树脂体系的 T_g 为 187°C 。

双酚基蒽酮二缩水甘油醚(DGEA): 熔点 163°C , 环氧当量 343g/mol 。

2.2 多官能缩水甘油醚型

双酚 A 酚醛型环氧: 熔点 65°C , 环氧当量 201g/mol , 与传统酚醛树脂相比, 不仅固化物的耐热性更高, 和 DDS 固化后, T_g 达 224°C , 并具有良好的综合平衡性能。

萘环酚醛型环氧: 熔点 $110\sim 115^\circ\text{C}$, 环氧当量 $240\sim 275\text{g/mol}$, 由于引入疏水性的萘环骨架, 不仅耐热, 且熔融黏度低, 吸水率小, 粘合力优异。配合 DDS 固化后, T_g 高达 300°C 。

二苯甲酮型环氧(BPTGE): 环氧当量 143g/mol , 是一个耐热并具有韧性的四缩水

甘油醚树脂，与 DDS 固化后，T_g 达 260℃。

四苯乙烯四缩水甘油醚(E-1031s)：熔点 92℃，环氧当量 196g/mol，和 DDS 固化后，T_g 达 235℃。

2.3 缩水甘油胺型

4, 4'-二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺(TGDDM)：环氧当量 117~134g/mol，TGDDM/DDS 树脂体系由于高的强度/质量比而普遍用于宇航复合材料。最高玻璃化温度约为 240℃。

二异丙叉苯撑型四缩水甘油胺(TGBAP)：熔点 50℃，环氧当量 150—170g/mol。

四甲基异丙叉苯撑四缩水甘油胺(TGMBAP)：熔点 65℃，环氧当量 185—205g/mol。

缩水甘油胺型环氧树脂目前是高性能复合材料常用的树脂基体，TGDDM 尽管耐热性较高，但由于其中 N 原子的存在，使固化物的耐湿热性较差。为此，开发了改性的 TGBAP 和 TGMBAP，由于它们在结构中分子链延长，使树脂中亲水性的 N 原子的含量降低，耐湿热性能提高，其性能见下表。

树脂类型		TGDDM	TGBAP	TGBAP	TGMBAP	苋型环氧	
树脂用量		100	100	100	100	100	
固化剂 HPT-1061				53.8			
固化剂 HPT-1062					53.2		
固化剂 DDS		49.4	41.5			24.3	
T _g /℃		246	249	241	239	290	
吸水率 (1) (%)		5.7	3.6	2.1	1.4	2.8	
弯曲性能	干态	强度/Mpa	138	140	140	130	124
		模量/Gpa	3.9	3.9	3.4	3.4	3.3
	湿态	强度 (2) /Mpa	75.8	90	97	90	89.6
		模量 (2) /Mpa	2.5	3.0	2.9	3.2	3.0

(1)为沸水浸泡 48h。(2)为 93℃水浸 14 天。

三、新型耐温、耐湿环氧树脂及复合物

电子尖端领域的飞速发展，推动了环氧树脂的发展。用通用环氧树脂固化的封装料其耐热性和吸湿性都不能满足目前电子封装材料的技术要求。为了提高封装材料优良的耐热性和低吸水性，国外许多化工公司(如日本化药公司、大日本油墨化学公司等)开发了适合半导体封装材料用的新型高性能环氧树脂。

提高耐热性的重大因素就是增大交联密度，如果这样，一般的环氧树脂结构是随着交联密度的增大，自由体积也增大，这样，容易使水分子侵入固化物，而使吸水率上升。但越智等人指出萘环的平面结构为网目链排列，有使自由体积减小的效果。由

于自由体积的减小，降低了吸水性和线膨胀系数。另一方面，通过萘酚环本身的耐热骨架使树脂具有耐热性。另外，从赋予树脂骨架本身以高强韧性方面着手，还出现了含联苯骨架的环氧树脂。

四、液晶环氧树脂

4.1 概述

自从 1888 年奥地利植物学家莱尼茨尔 (F. Reinitzer) 在测定胆甾苯甲酸酯 C₂₇H₄₅O₂C₆H₅ 熔点时，发现此有机物熔化后会经历一个不透明的混浊液态阶段，继续加热，才成为透明的各向同性液体；1889 年德国物理学家莱曼 (Lehmann) 在 145.5~178.5℃ 下观察也发现该物质的熔融液体具有双折射现象并提出了“液晶”这一学术用语以来，液晶已有一百多年的发展历史。液晶就是液态和晶态之间的一种中间状态，它既具有液体的易流动特性，又具有晶体的某些特性(如光学各向异性)。从分子序来看，液晶分子中往往具有一维或二维远程有序，即介于理想的液体和晶体之间。

4.1.1 液晶分子结构特点

1) 液晶分子的几何形状与球状分子相比发生了明显的伸长(如长棒状)或扁化(如扁碟状或盘状)，保持各向异性，并且分子的长径比(L/D)必须大于 4。

2) 分子末端含有强极性或易于极化的原子或原子团，通过分子间的电力、色散力的作用，使分子保持取向有序。

3) 液晶分子长轴应不易弯曲，要有一定的刚性。因而常在分子的中央部分引进双键或叁键，形成共扼体系，以得到刚性的线性结构或者使分子保持反式构型，以获得线状结构。

4) 生成液晶相的能力以及液晶相的稳定性与前三个因素的强弱有关，是三个特性的综合体现。

随着液晶材料种类的日益增多、其应用范围日趋广泛，人们对液晶的研究也进一步深入。

4.2 液晶分类方法

4.2.1 根据液晶的形成条件，可将液晶分为热致型，溶致型。热致型液晶是在一定温度区间，即在 T_c(由晶态转入液晶态的温度)和 T_i(由液晶态转入无序液体的温度)之间的温度范围内形成液晶态；溶致型液晶则是利用合适的溶剂制成一定浓度的溶液，当此浓度超过某一临界值时才显示液晶的性质。

4.2.2 根据液晶态的结构，可将液晶又分为三类：向列型液晶、近晶型液晶、胆甾型液晶。

向列型液晶具有一维远程取向有序，其棒状分子大致保持相互平行排列，但分子重心分布完全无序；近晶型分子呈二维有序结构，棒状分子互相排列成平行的层状结构，分子长轴垂直于层片平面，分子可在本层内活动，但不能来往于各层之间；胆甾

型液晶是分子依靠端基的相互作用彼此平行排列成层状结构，分子的长轴与层平面平行，而相邻两层之间分子长轴的取向依次规则的扭转一定的角度，层层累加形成螺旋面结构。

4.2.3 按照液晶物质相对分子质量的大小，可将液晶分为小分子液晶和高分子液晶。当然，高分子与小分子并没有十分确切的数值界限，如果按相对分子质量大小，更细致的次序应为：小分子、齐聚物、低相对分子质量聚合物和高分子。按照 Staudinge 的经典说法，原子数目大于 1000 的线型分子常可划入高分子的行列。

在液晶高分子中，如按照液晶高分子链的结构特征，尤其是介晶基团的分布及主链的柔性，又可以分为主链液晶高分子和侧链液晶高分子。介晶基团位于液晶高分子主链上的称为主链液晶高分子，位于液晶高分子侧链上则称为侧链液晶高分子，有的液晶高分子主链和侧链均具有介晶基团。

如果将介晶单元用反应性官能团封端，可制得功能性液晶小分子，根据其封端官能团的结构，又可分为液晶环氧、液晶双马来酰亚胺、液晶氰酸酯。

五、纳米材料在环氧树脂中的应用

纳米材料是指粒子平均粒径在 100 nm 以下的材料。其中平均粒径为 20~100nm 的称为超细粉，平均粒径小于 20nm 的称为超微粉。纳米材料具有相当大的相界面面积，它具有许多宏观物体所不具备的新异的物理、化学特性，既是一种多组分物质的分散体系，又是一种新型的材料。纳米材料的研究是从金属粉末、陶瓷等领域开始的，现已在微电子、冶金、化工、电子、国防、核技术、航天、医学和生物工程等领域得到了广泛的应用。近年来将纳米材料分散于聚合物中以提高高分子材料性能的研究也日益活跃，并取得了许多可观的成果。

5.1 纳米材料的特性

由于纳米材料晶粒极小，表面积特大，在晶粒表面无序排列的原子分数远远大于晶态材料表面原子所占的百分数，导致了纳米材料具有传统固体所不具备的许多特殊基本性质，如体积效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和介电限域效应等，从而使纳米材料具有微波吸收性能、高表面活性、强氧化性、超顺磁性及吸收光谱表现明显的蓝移或红移现象等。除上述的基本特性，纳米材料还具有特殊的光学性质、催化性质、光催化性质、光电化学性质、化学反应性质、化学反应动力学性质和特殊的物理机械性质。

5.2 纳米材料的种类

5.2.1 纳米二氧化硅

纳米二氧化硅的团聚体是无定型白色粉末，表面分子状态呈三维网状结构。这种结构赋予涂料优良的触变性能和分散稳定性。纳米二氧化硅具有极强的紫外线吸收、

红外线反射特性，能提高涂料的抗老化性能。对纳米二氧化硅表面进行处理，可使二氧化硅纳米粒子表面同时具有亲水基团和亲油基团，纳米材料的这种两亲性大大扩大了其应用领域。针对不同类型的涂料，纳米二氧化硅的添加量一般为 0.1%—1.0%，最多不超过 5%。

5.2.2 纳米二氧化钛

纳米二氧化钛是 20 世纪 80 年代末发展起来的主要纳米材料之一。纳米二氧化钛的光学效应随粒径而变，尤其是纳米金红石二氧化钛具有随角度变色效应。纳米二氧化钛的粒度一般为 10~50 nm，添加量控制在 1.0% 以下。

5.2.3 纳米氧化锌

纳米氧化锌具有一般氧化锌无法比拟的新性能和新用途，具有屏蔽紫外线、吸收红外线及杀菌防霉作用。纳米氧化锌还具有增稠作用，有助于颜料分散的稳定性。

5.2.4 其他纳米材料

常用的其他纳米材料还有超细炭黑、气相二氧化硅、纳米级碳酸钙等，均属于纳米材料范畴。但炭黑的分散问题、气相二氧化硅的添加问题及碳酸钙合理使用仍需进一步研究。

5.3 纳米材料在环氧树脂中的应用

纳米材料在环氧树脂中的应用主要是在复合材料和涂料方面。

在现有的复合材料中，通常以纤维作增强材料，由于纤维与基体的相容性问题，限制复合材料性能的发挥。为了解决相容性问题，充分发挥复合材料的优异性能，人们从分子水平设计复合材料。通过控制纳米材料在高聚物中的分散与复合，能够在树脂较弱的微区内起补强、填充、增加界面作用力，减少自由体积的作用，可能仅以很少的无机粒子体积含量，就能在一个相当大的范围内有效地改变复合材料的综合性能，且不影响材料的加工性能。

Zhang L D 等人的研究表明， α -Al₂O₃ 与环氧树脂复合，使其模量增加，当粒径为 27nm， α -Al₂O₃ 添加量为 1%~5% (质量比) 时，提高了环氧树脂的 T_g，模量达极大值；添加量超过 10% (质量比) 时，模量下降。

王立新等采用己二胺对粘土通过离子交换反应进行改性，然后将改性后的粘土与 E-51 在二甲基甲酰胺 (DMF) 中搅拌混合，制备出环氧树脂/粘土纳米复合材料。当纳米粘土添加量为 3wt% 时，马丁耐热为 61.5℃，冲击韧性为 8.95kJ/m²，分别比不加粘土的固化树脂提高了仅 20℃ 和 190%。

Muks Wang 等人采用粉末法使低分子环氧树脂在粘土层间聚合成醚。这一研究是用 E-51 与处理过的黏土在混合情况下，高温自聚生成聚醚粉末，聚合时伴随粘土的层离反应，二者为一协同反应。

Usuki-A 等人述及的粘土改性环氧树脂采用了溶剂法，在溶剂 N, N'-二甲基甲酰胺中，E-51 在其作用下穿插于黏土晶层之间，然后加入固化剂固化，使两者复合良

好，性能有很大提高。除此以外，有人采用插层原位复合法，将单体嵌入到粘土夹层中再固化的方法制备环氧/黏土纳米复合材料。

5.4 我国纳米材料研究及生产概况

据专家分析，我国纳米材料的综合研究水平处于先进行列之中，但就纳米材料的应用而言，我国目前仍处于起步阶段。

自 20 世纪 80 年代中期以来，纳米科学和纳米技术越来越受到中国政府的重视。1991 年 11 月召开的纳米科技发展战略学术研讨会上，一致认为纳米科技是正在兴起的跨世纪的战略性科技领域，纳米科技正处于重大突破时期。会上制定了纳米科技发展战略对策，对发展中国纳米科技进行部署，其中，把纳米材料的制备科学与性能研究列为“八五”重点项目。为期 10 年的“纳米科学攀登计划(1990~1999 年)”和一系列先进材料研究计划是核心活动。

据《生活时报》报道，目前中国已经建成了 9 个纳米技术研究基地，中国科学院固体物理研究所、南京大学、上海硅酸盐研究所、清华大学、北京大学等单位已经形成了一支从事纳米技术研究的队伍，并在国际上取得了一系列令人鼓舞的成果，个别方面甚至走在了世界最前沿。中国有实力的研究领域是纳米碳管和运用纳米管的生产工艺开发。中国物理学会和中国粒子学会致力于纳米技术传播。中国的纳米科技已取得突破性进展。目前中国已经有多家企业在从事纳米材料的生产 and 研制，并有一批产品投放市场，取得了良好的经济效益和社会效益。纳米材料已经在北京的一些体育场馆使用，效果十分显著，为中国争取 2008 年的“奥运”申办权做出民贡献。

<http://www.epoxy-c.com> 13915284081