

# 关于环氧树脂生产 工艺

# 环氧树脂

环氧树脂：

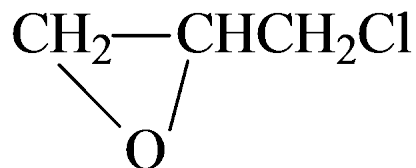
分子链中含有两个以上环氧基团的树脂，它是由具有环氧基的化合物与多元羟基化合物进行缩聚反应生成的热塑性高聚物。由于其分子链中还含有很多环氧基、羟基等活性基团，在固化剂作用下，能交联为体型结构。

# 一 双酚A型环氧树脂的合成

## 1 合成环氧树脂的原料

### (1) 环氧氯丙烷

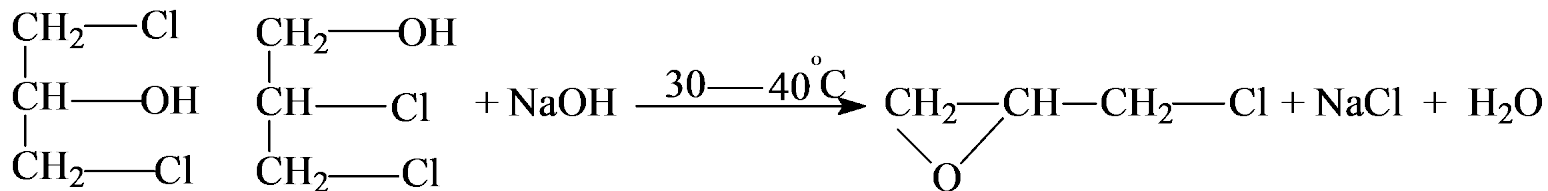
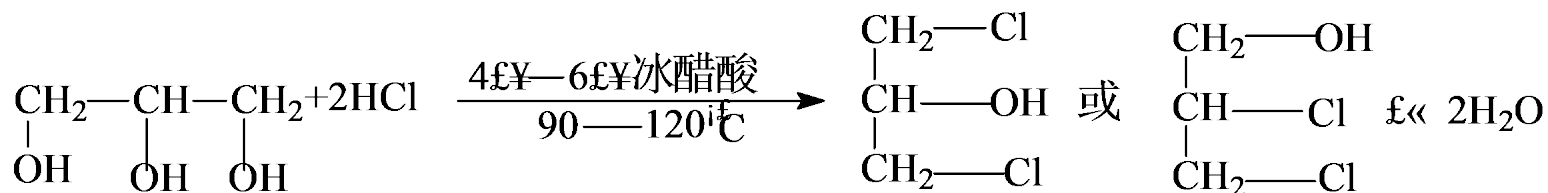
又名1-氯-2, 3-环氧丙烷, 俗名**表氯醇**, 结构式为:



- 工业生产方法主要有**甘油法**和**丙烯法**两种。
- **甘油法**工艺简单设备要求低, 操作方便, 但生产成本低高。**丙烯法**技术先进, 工艺较复杂。但原料来源丰富, 生产成本低, 是发展必然。

## A 甘油法

- 将甘油与4%~6%的冰醋酸均匀混合，通入氯化氢干燥气体制成二氯丙醇，再与氢氧化钠反应，即可得到环氧氯丙烷。

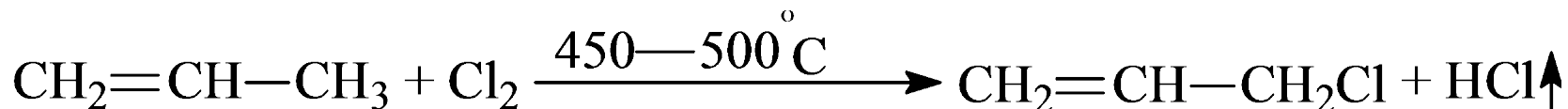


## B 丙烯法

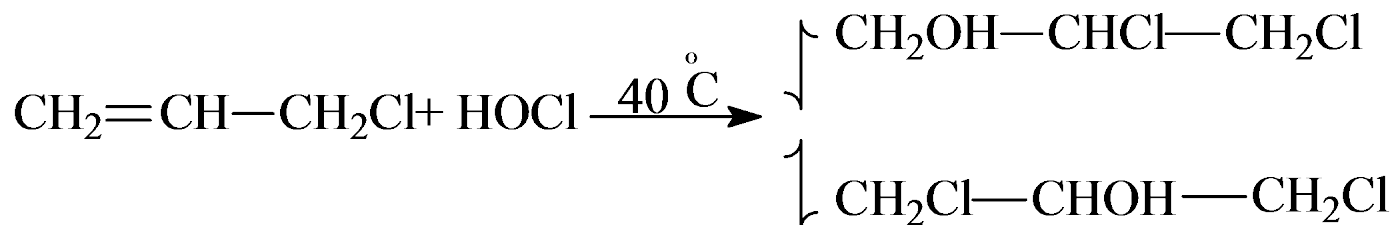
- 此法是一种较先进的方法，将丙烯和氯气在450~500℃的高温下进行气相氯化，约80%转化为氯丙烯，20%的副产物二氯丙烯及二氯丙烷(称D-D混剂)，它们可用作农药。将氯丙烯提浓到95%后与次氯酸加成制得二氯丙醇，然后经环化就可得粗环氧氯丙烷。

合成反应方程式如下：

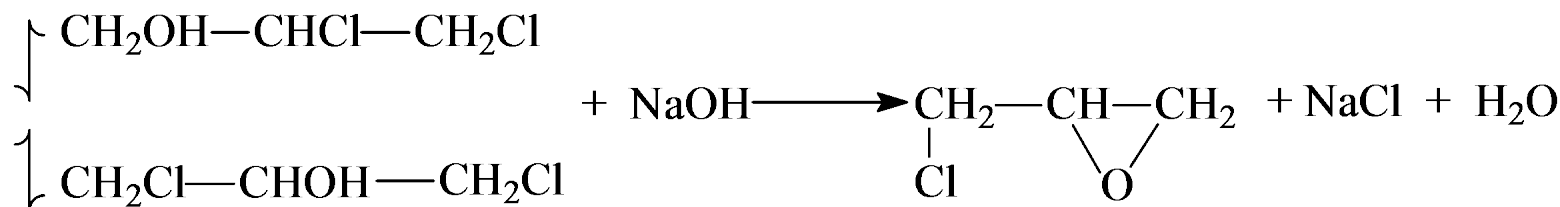
### ① 丙烯高温氯化



## ② 3-氯丙烯与次氯酸反应



## ③ 二氯丙醇环化



粗品经精馏后则为产品出厂。

## (2)二酚基丙烷(双酚A)

- 双酚A是一种白色粉末或白色片状晶体，略带酸味并有苦味。不溶于水，但能溶于醇、醚、丙酮及碱性溶液。
- 在室温下微溶于苯、甲苯、二甲苯，但随着温度的升高其溶解度增加很快，工业上利用这一特点进行双酚A的提纯。

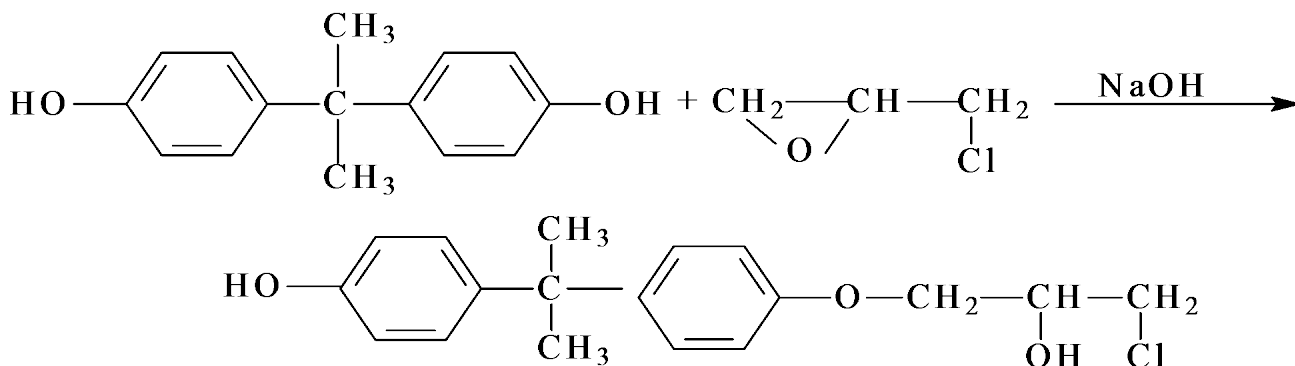
## 表 1 双酚A生产方法比较

生产方法		工艺过程	生产方式	对设备的腐蚀	产品质量	苯酚回收量	反应周期	劳动强度
硫酸法	旧工艺	简单	间歇	很严重	很差	—	长	高
	新工艺	更简单	间歇	较严重	较差	—	一般	较高
盐酸法 氯化氢气体法 三氯化硼法 四氯化硅甲苯法 巯基离子交换树脂法		复杂 复杂 一般 一般 较简单	间歇 间歇、连续 间歇 间歇、连续 连续	严重 严重 仅不腐蚀搪瓷 不大 不大	较差 较差 好 好 好	较大 较大 较大 较大 大	一般 一般 很长 短 短	很高 较高 一般 较小 小

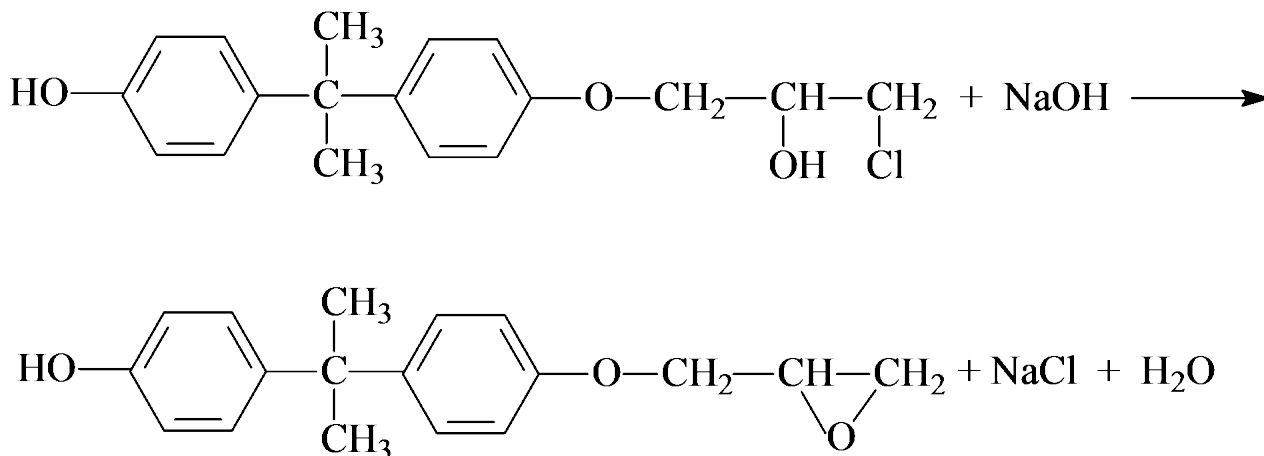


## 2 树脂的合成

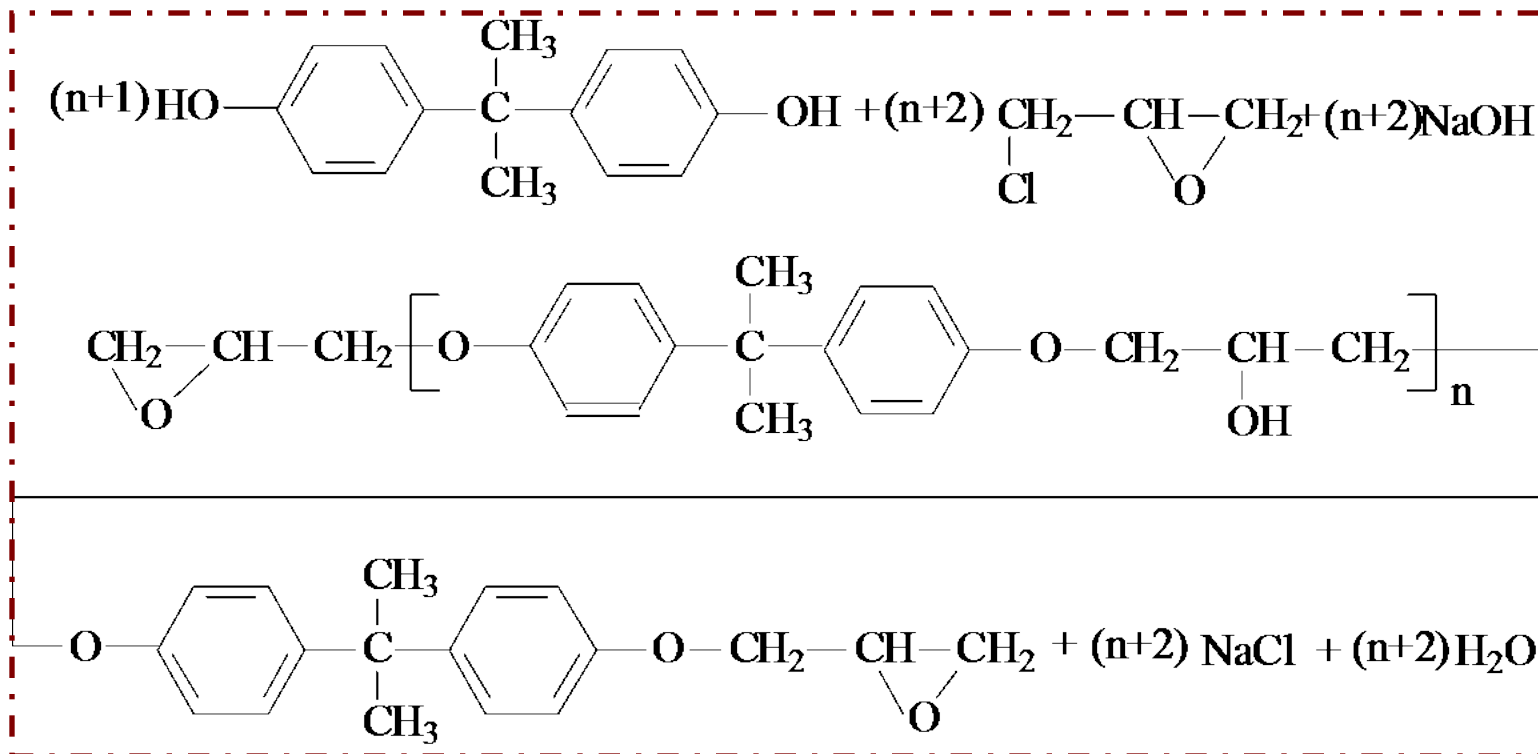
(1) 反应历程 环氧氯丙烷和双酚A在NaOH的存在下进行缩聚反应:



在NaOH作用下，链端的氯原子与羟基上的氢原子结合成HCl而脱离，闭合为新的环氧基。



这样开环、闭环反应重复下去，得到环氧高聚物。



分子量最低者 $n=0$ ，分子量高者 $n>10$ 。

工业生产的液态环氧树脂分子量最低者大约平均 $n=0.2$ 。

$n>2$ 时环氧树脂常温下为脆性固体。

## (2) 影响因素

### A 摩尔比的影响

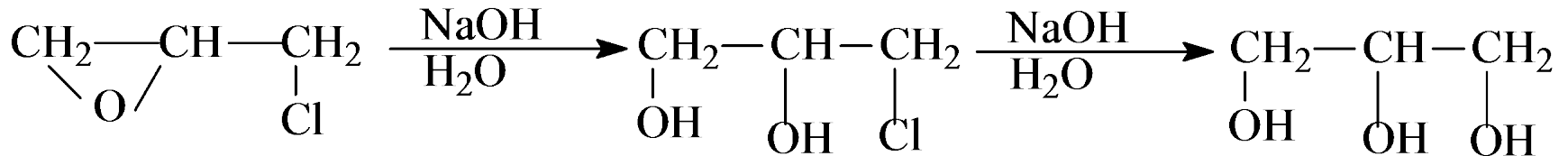
#### 摩尔比对产品性能的影响

产品	环氧氯丙烷：双酚A (mol)		
	1.0/1	1.48/1	1.22/1
环氧值, 当量/100g	0.5	0.2	0.1
软化点 (°C)	9	69	98
平均分子量 (沸点升高法)	370	900	1400
环氧基数/分子	1.85	(n=2)	1.44(n≈3.7)

过量的环氧氯丙烷起分子量调节剂的作用

## B 氢氧化钠的影响

- 对于低分子量树脂，由于环氧氯丙烷过量很多，所以水解消耗的NaOH较多，而只有中等分子量和高分子量树脂的生产中，NaOH才接近理论值。
- 在浓碱介质中，环氧氯丙烷的活性大，脱氯化氢的作用比较迅速、安全，有利于低分子量树脂的生成，碱液一般分两次加入，可使环氧氯丙烷的回收率提高。



## C 温度

在碱性条件下50℃就可反应，反应温度升高，有利于提高反应速率和产物分子量。

## D 加料顺序

先将双酚A溶于碱液中，然后加入环氧氯丙烷，可得分子量较大的树脂。

将双酚A的碱液加入到环氧氯丙烷中，可得中等分子量的树脂。

先将双酚A溶于环氧氯丙烷，再滴加碱液，生成树脂的分子量最小。

### (3) 树脂的生产

#### A 低分子量树脂的生产

**配料：**双酚A:环氧氯丙烷:NaOH=1:2.75:2.42（摩尔）

**NaOH浓度：**30%

**溶解：**溶解温度：70℃，30min。

**第一次加碱：**4h，50~55℃。

在55-60℃下反应4h，减压回收环氧氯丙烷，温度低于85℃，真空度>600mmHg，约2h，70℃左右时加苯溶解，约30min。

**第二次加碱：**温度55~70℃，约1h。并在此温度下维持3h。冷却后分出水，使苯溶液透明，再静置4h。然后先常压脱苯，至液温110℃，再减压脱苯至140~143℃无苯馏出为止。

## B 中等分子量和高分子量环氧树脂

除配料比有差别外，操作和温度等基本一致。

### 中等分子量：

双酚A:环氧氯丙烷:NaOH=1:1.473:1.598(摩尔)；

NaOH浓度10%。

### 高分子量：

双酚A:环氧氯丙烷:NaOH=1:1.218:1.185；

NaOH浓度10%。



# 操作步骤

- ◆ 溶解：70℃，30min。
- ◆ 聚合：47℃时一次加入环氧氯丙烷；在80-85℃反应1h，85-90℃ (高分子量树脂为95℃)反应2-3h。
- ◆ 中和：水洗至树脂呈中性。
- ◆ 脱水：常压脱水至115℃，减压脱水至135-140℃。

## 二 环氧树脂的交联固化

- 环氧树脂分子的两端具有环氧基，可以根据环氧基含量估算环氧树脂的分子量。工业上常以环氧当量、环氧值来衡量分子量的大小。

环氧值：100克树脂含环氧基的摩尔数。

环氧当量：1摩尔的环氧基所相当的树脂重量。

环氧值=100克/环氧当量

环氧值越小，环氧当量越大，分子量越大。

当 $n=0$ ，则 $M=340$ ；一个分子有两个环氧基，

则环氧当量 $340/2=170$ ，

其环氧值等于 $100/170=0.59$

## 二 环氧树脂的交联固化

- 双酚A环氧树脂本身很稳定，即使加热到200℃也不变化。由于树脂中含有很多可以反应的活性基团（如环氧基、羟基）所以树脂均能在酸性或碱性固化剂的作用下固化。
- 固化温度与使用固化剂种类和用量有关，从低温到高温均可。其固化过程一般不放出水或其它低分子，故作胶粘剂、层压制品或浇注灌封的制品均不会有多孔性缺陷。
- 环氧树脂的固化剂种类繁多，随着科技进步及各部门的需要，新的固化剂还在不断涌现。

# 固化剂种类

1

胺类固化剂

2

酸酐类固化剂

3

咪唑类固化剂

4

树脂固化剂

# 1 胺类固化剂

胺类固化剂分类:

胺类固化剂

脂肪胺类

脂环族胺类

芳香族胺类





# 脂肪族胺类

- 脂肪族胺类如：乙二胺、己二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、三乙胺、三乙醇胺等能在室温使树脂固化，且固化速度快，粘度低，使用方便。
- 固化放热给操作带来不便，且对操作人员健康不利。多余的胺残留在制品中会使树脂裂解，一般不适宜作结构胶粘剂的固化剂。
- 用量一般为树脂重的8%~15%。为提高制品机械强度在固化后再在100~140℃处理4~6h。

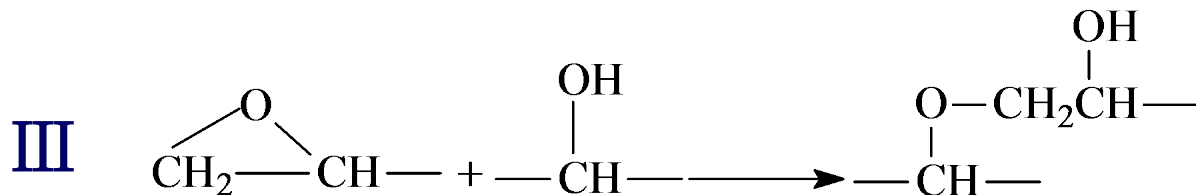
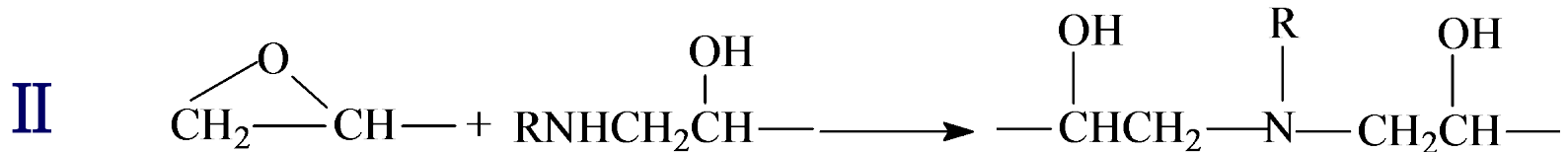
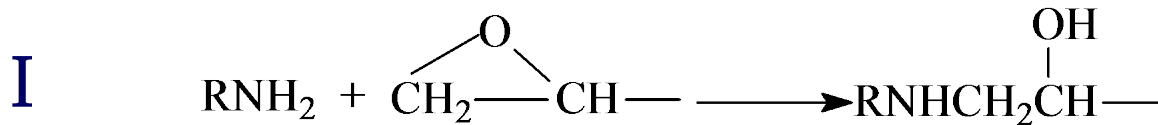


# 芳香胺类固化剂

- 芳香胺类固化剂分子中有苯环存在，故固化环氧制品热性能较好。主要品种有：
  - ① 间苯二胺，用量为树脂重的14%~16%，一般采用分段加热从室温逐渐升至150℃；
  - ② 苯二甲胺，用量为树脂重的16%~20%，可常温固化；
  - ③ 二氨基二苯砒，用量为树脂重的30%~35%，125~200℃固化。若加入1%的促进剂(咪唑、甲基咪唑或三氟化硼乙胺)，则130℃，2h即可固化；
  - ④ 二氨基二苯甲烷，用量为树脂重的30%左右，165℃，4~6h固化。

# 环氧树脂与芳香二胺的固化反应

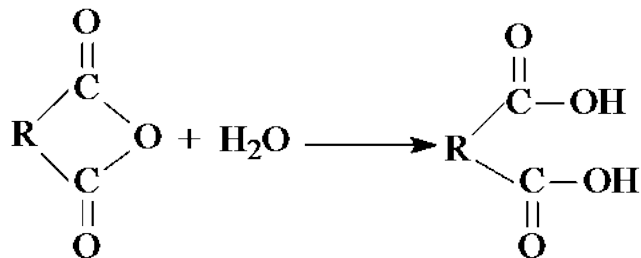
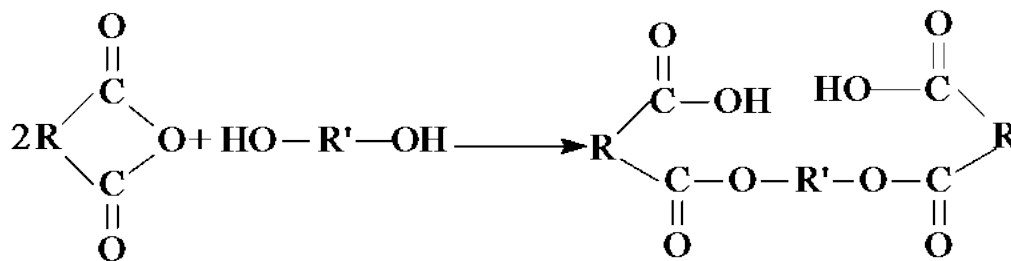
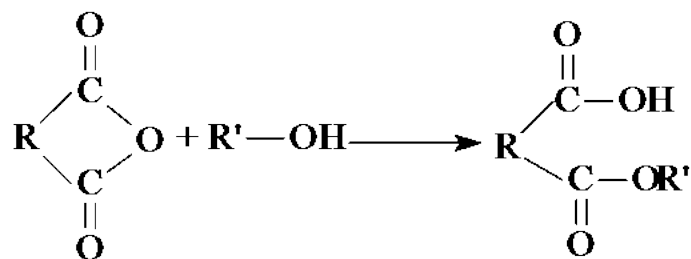
环氧树脂与芳香二胺的反应首先是由伯胺上的活泼氢打开环氧环，形成仲胺和仲醇，仲胺上的活泼氢和仲醇的醇羟基氢都可进一步和另外一个环氧基团反应。



## 2 酸酐类固化剂

- 这类固化剂固化慢，固化温度高，且多为固体，加料及操作不便。但固化过程中放热缓和，且产品收缩小，由于有酯键存在使产品韧性有所提高。
- 一般可加入1%~3%叔胺作催化剂，使酸酐开环与环氧反应生成单酯和二酯。

环氧树脂中的羟基和其他含羟基化合物都可使酸酐开环，水也可使酸酐开环，故空气湿度对酸酐固化是有影响的。



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/568007036130007007>