

环氧树脂简介

环氧树脂是指大分子链上含有醚基而在两端含有环氧基团的一类聚合物，英文名称为 Epoxyresin，简称 EP。EP 有很多种类，按组成可分为双酚 A 型、双酚 F 型、双酚 S 型、脂环族、脂肪族及酚醛环氧等类型。但工业上应用最多普遍的双酚 A 型环氧树脂，它由二酚基丙烷（双酚 A）和环氧氯丙烷缩聚而成，产量可占 90% 以上；其他各类型环氧树脂大多具有某些独特的性能如耐热、难燃、柔性及低粘度等，往往只用于特殊场合。本节主要介绍双酚 A 型环氧树脂，其他类型在改性品种中简单介绍。

未固化的 EP 为线性结构，具有热塑性。但中、低分子量 EP 的强度较低，不能直接用作塑料制品，只能用于粘合剂和涂料，用于粘合剂的 EP 因粘合性能好而素有“万能胶”的美称。只有高分子量 EP 才具有适当的强度，可直接加工成塑料制品，但用量很少。

中、低分子量 EP 如要用于塑料制品，必须加入固化剂在一定温度下进行交联固化反应，形成体型网状结构，才具有优异的性能。

固化后的 EP 具有良好的力学性能、化学稳定性、电绝缘性、尺寸稳定性及耐热性等，在塑料中广泛用于浇铸、压制、增强玻璃钢及泡沫等塑料制品。

EP 最早由美国 Celanese 公司于 1946 年开发，到 2000 年世界产量为 153 万 t/a，世界三大生产厂为壳牌石油化学公司(32 万 t/a)、美国 Dow 公司 (28.62 万 t/a)、瑞士汽巴-嘉基公司(22.5 万 t/a)。我国的生产厂有广州汽巴公司 (3 万 t/a)、岳阳环氧树脂厂 (2 万 t/a)、无锡石化总厂 (1 万 t/a)、宜兴三木集团(1 万 t/a)、沈阳化工集团石化院 (0.3 万 t/a、计划扩至 3 万 t/a)、无锡光明化工厂 (0.3 万 t/a)、昆山化工二厂 (0.3 万 t/a)、环氧树脂应用协会实验厂 (0.25 万 t/a)、上海树脂厂 (0.2 万 t/a、计划扩至 1 万 t/a)、四平油漆厂(0.2 万 t/a)，计划投产的有无锡爱迪环氧树脂公司 (2 万 t/a)、天津石化 (乙烯)合资公司(13 万 t/a)等。

EP 不同国家的消费比例如下表所示。

不同国家 EP 的应用比例

用途	美国	日本	西欧	中国
涂料/%	50	39.1	51	40.4
电子电器/%	21.5	40.9	21.4	40.06
建筑/%	6.3	8.2	13.1	10
复合材料/%	6.9	6.9	6.4	6.15

环氧塑料的组成

环氧塑料由 EP 树脂、固化剂、稀释剂、增塑剂、增韧剂、增强剂及填充剂等组成。

1、环氧树脂

环氧树脂可为液体和固体粉末两类。固体常用于压制成型，液体常用于浇铸及层压成型等。

EP 大分子链中含有大量活泼的环氧基、羟基及醚基，具有很好的反应活性。其中，环氧基团可与固化剂反应，使线型结构变成网状体型结构；而羟基及醚基等极性基团使分子间作用力增强；苯基赋予制品力学和耐热性能；亚甲基则提供制品以柔性和冲击性能。下面以浇铸制品为例，将 EP、UP(不饱和聚酯)、PF 三种树脂的性能比较如下表所示

浇铸型 EP、UP、PE 的性能比较

性能	EP	UP	PE
相对密度	1.11~1.23	1.10~1.46	1.30~1.32
吸水率/%	0.07~0.16	0.15~0.6	0.12~0.36
成型收缩率/%	1~2	4~6	8~10
拉伸强度/MPa	83	41.2~69.6	42.2~61.8
断裂伸长率/%	1~7	1.3~2	1.5~2
压缩强度/MPa	107.9	90.2~166	86~107.9
弯曲强度/MPa	127	58.8~117.7	76.5~117.7

洛氏硬度	M112	-	-
热膨胀系数/ $(\times 10^{-5}K^{-1})$	6	8~10	6~8
热变形温度/ $^{\circ}C$	300	-	-
体积电阻率/ $(\Omega \cdot cm)$	1017	-	-

环氧树脂分子链上环氧基的数目决定其性能，因此可用其表征 EP 的牌号，具体有三种表示法：环氧值指每 100g 树脂中含有环氧基的摩尔数；环氧基百分含量指每 100g 树脂中含有环氧基的克数；环氧当量指相当于一个环氧基的环氧树脂质量克数。三者的换算关系为：环氧值 = 环氧基百分含量/83；环氧值 = 100/环氧当量。

常用 E 加环氧值表示 EP 的牌号，如 E-42 表示此 EP 的环氧值为 42。

环氧树脂除上面介绍的双酚 A 型外，还有如下几种。

- ① 卤代二酚基丙烷，环氧化树脂，自熄性好，可用于阻燃。
- ② 有机钎环氧树脂，热稳定性和介电损耗角正切值小，可用于绝缘。
- ③ 有机硅环氧树脂，耐热、耐水性好，可用于高温、高湿及温度剧变的场合。
- ④ 酚醛环氧树脂，热稳定性及力学性能好，与双酚 A 型环氧树脂的性能比较如下表所示。

双酚 A 玻璃钢与酚醛玻璃钢的性能比较

性能	双酚 A 型 EP 的玻璃钢	酚醛型 EP 玻璃钢
拉伸强度/MPa	300	472
热变形温度/ $^{\circ}C$	232	330
体积电阻率/ $(\Omega \cdot cm)$	3×10^{14}	3×10^{14}
介电常数/(kV/mm)	11.5	11.6

⑤ 三聚氰酸环氧树脂，耐高温性好，马丁耐热可达 250 $^{\circ}C$ ，化学稳定性及耐紫外线性高。

⑥ 脂环族环氧树脂，耐热性好，热变形温度可达 300 $^{\circ}C$ ，耐候性好。

2、固化剂

固化剂的作用为使 EP 树脂交联固化。EP 同 AF 不同，它只有在固化剂的存在下才可固化。EP 可用的固化剂品种很多，具体如下。

① 胺类固化剂，为 EP 用量最大的固化剂，包括脂肪族胺、芳香族胺及改性胺等，主要品种有：乙二胺、用量 6%~8%，二乙烯三胺、用量 8%~10%，间苯二胺、用量 14%~16%。

② 酸酐类固化剂，包括芳香酸酐、脂肪酸酐、脂环酸及卤代酸酐等，主要品种有：顺丁烯二酸酐、用量 30%~40%，均苯四酸二酐、用量 56 份，邻苯二甲酸酐、用量 30~50 份，聚壬二酸酐，用量 20%~25%。

③ 咪唑类固化剂，如二甲基咪唑、用量 0.5%~10%。

④ 高分子类固化剂，如低分子 PA、PF、苯胺甲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、脲树脂等。

3、稀释剂

稀释剂的作用为降低 EP 的粘度，改善其流动性。包括非活性和活性两类稀释剂：非活性稀释剂指不参与固化反应，大多为高沸点溶剂如戊醇、DOP、DBP 及苯乙烯等，用量 5%~15%；活性稀释剂指参与固化反应，具体有苯乙烯氧化物、苯基缩水甘油醚及烯丙基缩水甘油醚等，用量 5%~20%。

4、增塑剂和增韧剂

纯 EP 比较脆，冲击强度及弯曲强度都比较差，需加入增塑剂和增韧剂改善之。增塑剂为 DOP、DBP 及磷酸酯类等，用量 5%~20%。

增韧剂为带活性基团的热塑性树脂如 PA、丁腈胶等。

5、增强剂和填充剂

增强剂为纤维类，主要为玻璃纤维及织物，其制品称为环氧玻璃钢。填充剂为无机矿物粉类，用量最大可达 200%，具体有：石英粉、云母粉、碳酸钙及铁白粉等。

下面举两个具体配方参考实例。

OEP 浇铸液 (含填料)

EP	100	DBP	10
二乙基三胺	8-10	铁白粉	50

OEP 层压液 (不含填料)

EP	100	苯乙烯	10
顺丁烯二酸酐	30		

环氧塑料的性能

环氧塑料的性能取决于树脂种类、交联程度、固化剂种类、填料的性能等因素，如胺类固化剂交联结构中含有烃基和醚基，而酸酐类固化剂则含有酯基。

1、力学性能

用 EP 制成的玻璃钢制品的力学性能很好，比一般的工程塑料还要好，具体如下表所示。

几种 EP 玻璃钢的性能

性能	EP-42+苯酐	EP-52+三乙醇胺	EP+PE
EP 含量/%	45	48	>35
拉伸强度/MPa	294	294	450
拉伸模量/MPa	17650	16670	23170
压缩强度/MPa	243	294	221
压缩模量/MPa	17650	11800	12900
弯曲强度/MPa	402	461	415
弯曲模量/MPa	17650	15690	16170
冲击强度/(kJ/m ²)	180	270	284

但 EP 的强度和模量随温度升高而下降。以 E-42 环氧玻璃钢为例，在 23℃ 时弯曲强度为 383MPa，在 100℃ 时仅为 25.3MPa。

2、热学性能

EP 的耐热性优良，具体的耐热性取决于树脂和固化剂的品种及用量。如轻度交联 EP 的热变形温度仅为 60℃，而高度交联 EP 则高达 250℃；再如用低分子 PA 固化 EP 的热变形温度为 90℃，而用酸固化的 EP 为 200℃；又如选用脂环族 EP 和含有苯环酸酐固化剂的 EP 制品耐热性高。

另外，EP 的线膨胀系数和收缩率都小，因而具有良好的尺寸稳定性。

3、电学性能

EP 的电性能优良，EP 的体积电阻率为 $10^{14-15} \Omega \cdot \text{cm}$ ，介电损耗角正切值为 $(2.58 \sim 3) \times 10^{-2}$ ，介电常数为 4.03。但 EP 的电性能受添加剂的品种和环境温度不同而变，其中酸酐固化 EP 的电性能受湿度的影响较大。

4、环境性能

EP 含有苯环及醚键，耐化学稳定性好，能耐一般的酸和碱。耐化学性能与固化剂种类有关。胺类固化剂 EP 的耐酸性差，而酸酐类固化剂的耐酸性好、耐水性差。

环氧塑料的加工

环氧塑料的成型方法很多，主要有压制、注塑、层压及浇铸等。

1、压制成型

常加入增强材料如玻璃纤维和填充材料等，制品的相对密度为 1.8~2。

具体的成型条件为:预热温度为 60~90℃、时间为 30s,压制温度为 135~190℃,压力为 1.96~19.6MPa,压缩比为 2%~7%,成型周期为 60s。

2、注塑

对设备的要求为:温度控制的精度为士 1℃, L/D 为 14~20, 螺杆呈锥形、螺槽较深以降低剪切, 螺杆中心水冷却, 螺杆与料筒间隙为 13~37 μ m, 压缩比为 0.5~1.4。

对原料的要求为长期储存稳定, 流动性好并可保持长时间塑化, 高温下固化时间短。

注塑的具体工艺条件:料筒温度 50~60℃, 喷嘴温度 80~90℃, 模具温度 190~220℃, 注塑压力 79.8~107MPa, 背压 7~8MPa,

3、层压成型

EP 层压玻璃钢为 EP 在塑料中最大的用途, 基材以玻璃丝布为主, 也用石棉、丢母及纸张等。其中, 树脂占 25%~35%, 基材占 60%~70%。

EP 的层压成型可分为湿法和干法两种。湿法为将配好的层压液涂于基材上, 直接一次加热压合固化。此法选用低分子 EP 树脂, 加入适量活性稀释剂;干法成型为将配好的层压液涂于基材上, 先分层进预固化, 再加热压合彻底固化。此法常用高分子 EP 树脂。

4、浇铸成型

常用于电子元器件的塑封和各种零件的成型。

具体成型工艺为先将树脂与固化剂、填充材料等配合好并搅拌均匀, 注入模具中, 模具须涂脱模剂, 常用有机硅或凡士林。固化可加热或不加热, 当树脂粘度过大浇铸困难时, 加入适量稀释剂调节即可。

环氧塑料的应用

1、环氧玻璃钢制品

可用于大型壳体, 具体如游船、汽车车身、座椅、快餐桌、发动机罩、后轮罩、仪表盘、化工防腐管、防腐槽、防腐罐、飞机降舵吸氧气瓶等。

2、注塑和压制制品

主要用于汽车发动机部件、头灯反射镜、制动用制品、开关壳体、线圈架、家电底座、电动机外壳等。

3、浇铸制品

各种电子和电器元件的塑封, 金属零件的固定。

4、泡沫塑料制品

用途不如 PF 和 AF 泡沫塑料广泛, 主要用于中低温度绝热材料、轻质高强夹心材料、防震包装材料、漂浮材料及飞机上的吸音材料等。