

实验 16 低分子量环氧树脂的制备

一、目的要求

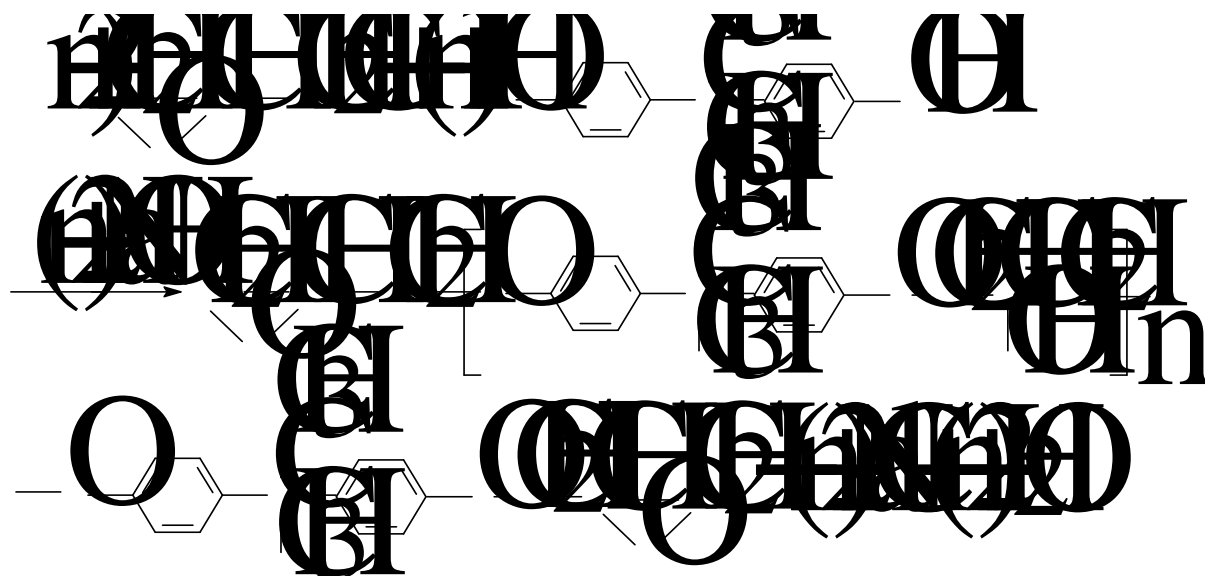
- 1、深入了解逐步聚合的基本原理。
- 2、熟悉双酚 A 型环氧树脂的实验室制法。
- 3、掌握环氧值的测定方法。

二、基本原理

环氧树脂是指含有环氧基的聚合物，它有多种类型。工业上考虑到原料来源和产品价格等因素，最广泛应用环氧树脂是由环氧氯丙烷和双酚 A（4,4—二羟基二苯基丙烷）缩合而成的双酚 A 型环氧树脂。

环氧树脂具有良好的物理与化学性能，它对金属和非金属材料的表面具有优异的粘接性能。此外它的固化过程收缩率小、并且耐腐蚀、介电性能好、机械强度高、对大部分碱和溶剂稳定。这些优点为它开拓了广泛的用途，目前已成为最重要的合成树脂品种之一。

以双酚 A 和环氧氯丙烷为原料合成环氧树脂的反应机理属于逐步聚合，一般认为在氯化钠存在下不断进行开环和闭环的反应。反应方程式如下：



线形环氧树脂外观为黄色至青铜色的粘稠液体或脆性固体，易溶于有机溶剂中，未加固化剂的环氧树脂具有热塑性，可长期储存而不变质。其主要参数是环氧值，固化剂的用量与环氧值成正比，固化剂的用量对成品的机械加工性能影响很大，必须控制适当。环氧值是环氧树脂质量的重要指标之一，也是计算固化剂用量的依据，其定义是指 100 g 克树脂中含环氧基的摩尔数。分子量越高，环氧值就相应降低，一般低分子量环氧树脂的环氧值在 0.48-0.57 之间。

三、主要试剂和仪器

1、主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体	双酚 A（4，4-二羟基二苯基丙烷）	AR	34.2g
单体	环氧氯丙烷	AR	42g

催化剂	氢氧化钠	AR	12g
溶剂	苯	AR	150g
盐酸		AR	2ml
丙酮		AR	100ml
氢氧化钠标准溶液		AR	1mol/L
酚酞指示剂,		AR	
乙醇溶液		CP	0.1%

2、主要仪器

250ml/24mm×3 标准磨口三颈烧瓶一个、300mm 球形冷凝器一支、300mm 直形冷凝器一支、滴液漏斗 60ml 一个、250ml 分液漏斗一个、100℃、200℃温度计各一支、接液管一个、250ml 具塞锥形瓶四个、100ml 量筒一个、容量瓶 100ml 一个、800ml 烧杯两个、50ml 烧杯一个、10ml 刻度吸管一支、15ml 移液管一支、50ml 碱式滴定管一支、100ml 广口试剂瓶一个、电动搅拌器一套、油浴锅（含液体石蜡）一个。

四、实验步骤

1、将三颈瓶称重并记录。将双酚 A 4.2g (0.15mol)和环氧氯丙烷 42g (0.45mol) 依次加入三

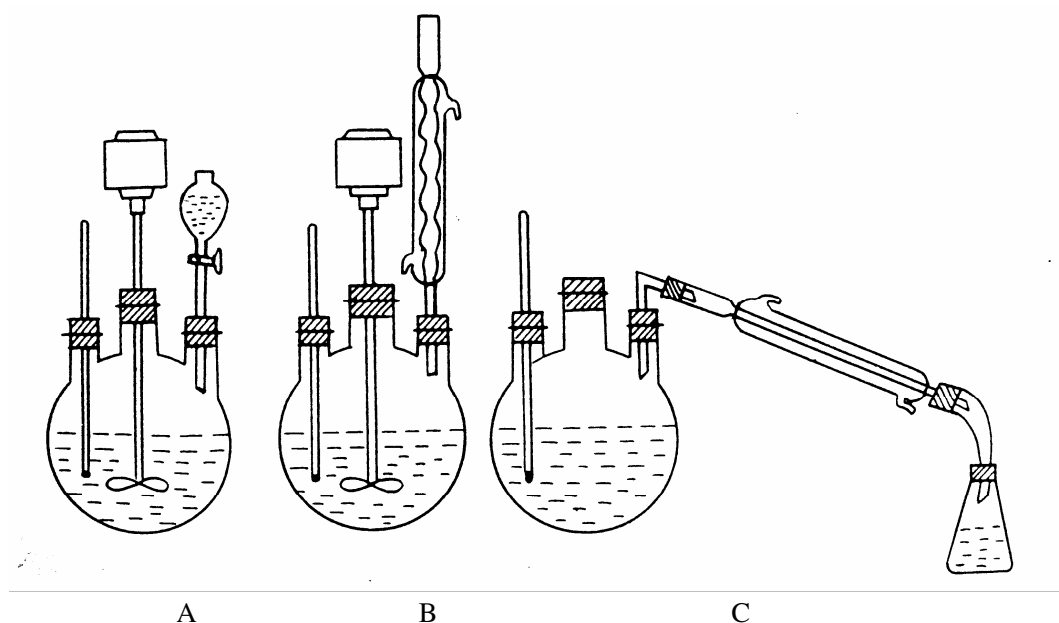


图 2-13 低分子量环氧树脂的聚合装置

颈瓶中，按图 2-13A 装好仪器。用油浴加热，搅拌下升温至 70℃~75℃，使双酚 A 全部溶解。

2、用 12g 氢氧化钠加 30 ml 去离子水，配成碱液。用滴液漏斗向三颈瓶中滴加碱液，由于环氧氯丙烷开环是放热反应，所以开始必须加得很慢，以防止反应浓度过大凝成固体而难以分散。此时反应放热，体系温度自动升高，可暂时撤去油浴，使温度控制在 75℃。分液漏斗使用前应检查盖子与活塞是否是原配，活塞要涂上凡士林，使用时振动摇晃几下后放气。

3、滴加完碱液，将聚合装置改成如图 2-13B 所示。在 75 °C 下回流 1.5h（温度不要超过 80°C），体系呈乳黄色。

4、加入去离子水 45 ml 和苯 90ml，搅拌均匀后倒入分液漏斗中，静止片刻。待液体分层后，分去下层水层。重复加入去离子水 30 ml、苯 60 ml 剧烈摇荡，静止片刻，分去水层。用 60-70 °C 温水洗涤两次，有机相转入图 2-13C 的装置中。

5、常压下蒸馏除去未反应的环氧氯丙烷。控制蒸馏的最终温度为 120°C 得淡黄色粘稠树脂。

6、将三颈烧瓶连同树脂称重，计算产率。所的树脂倒入试剂瓶中备用。

7、配制盐酸-丙酮溶液：将 2ml 浓盐酸溶于 80ml 丙酮中，均匀混合即成（现配现用）。

8、配制 NaOH-C₂H₅OH 溶液 将 4 克 NaOH 溶于 100ml 乙醇中，用标准邻苯二甲酸氢钾溶液标定，酚酞作指示剂。

9、环氧值的测定 取 125ml 碘瓶两只，在分析天平上各称取 1g 左右（精确到 1mg）环氧树脂，用移液管加入 25ml 盐酸丙酮溶液，加盖，摇匀使树脂完全溶解，放置阴凉处 1h，加酚酞指示剂三滴，用 NaOH-C₂H₅OH 溶液滴定。同时按上述条件做两次空白滴定。

环氧值（mol/100g 树脂）E 按下式计算：

$$E = \frac{(V_1 - V_2)N}{1000W} \times 100 = \frac{(V_1 - V_2)N}{10W}$$

式中，V₁ 位空白滴定所消耗的 NaOH 溶液(ml)；V₂ 为样品测试消耗的 NaOH 溶液(ml)；N 为 NaOH 溶液的体积摩尔浓度；W 为树脂质量。

分子量小于 1500 的环氧树脂，其环氧值的测定用盐酸-丙酮法。（分子量高的用盐酸-吡啶法。）反应式为



过量的 HCl 用标准的 NaOH-C₂H₅OH 液回滴。

五、结果讨论

- 1、在合成环氧树脂的反应中，若 NaOH 的用量不足，将对产物有什么影响？
- 2、环氧树脂的分子结构有何特点？为什么环氧树脂具有优良的粘结性能？
- 3、为什么环氧树脂使用时必须加入固化剂？固化剂的种类有那些？

七、实验拓展

粘结试验 用丙酮擦拭两块铝板，用干净的表面皿称取环氧树脂 4 g，加乙胺约 0.3g 用玻璃棒调和均匀后，取少量涂于两块铝板端面，胶层要薄而均匀（约 0.1 ml ），把两块铝板对准胶面合拢，用螺旋夹固定，放置固化，观察粘结效果。

八、背景知识

环氧树脂的抗化学腐蚀性、力学、电性能都很好，对许多不同的材料有突出的粘结力。使用温度范围为 90~130°C，可通过单体、添加剂和固化剂等选择组合，生产出适合各种要求的产品。环氧树脂的应用可大致分为涂敷和结构材料两类。涂敷材料包括各种涂料，如家用电器、仪器设备，飞机的舵及折翼，油、汽和化学品输送管道等。层压制品用于电器和电子工业，如线路板基材和半导体元器件的封装材料。此外，它还是用途广泛的粘合剂，有“万能胶之称”。

环氧树脂涂料是一种性能优良的涂料，其主要特点是耐化学药品性，保色性，附着力和绝缘性很好，但耐候性不佳，由于羟基的存在，如处理不当易造成耐水性差。另外，该涂料是双组分，用前调整，在贮存与使用上不方便。目前，环氧树脂涂料作为一种优良的耐腐蚀涂料，广泛用于化学工业，造船工业，也用作金属结构的底漆，但不易作为高质量的户外及高装饰性涂料。环氧树脂也用作粉末涂料的基料树脂，可知作为热固性环氧粉末涂料和环氧聚酯粉末涂料。环氧树脂除了单独使用外，还常常用来改善其他聚合物的性能。如对酚醛树脂，脲醛树脂，密胺树脂，聚酰胺，聚氯乙烯，聚酯树脂等均有改性作用。