

# 环氧固化剂及其应用与发展

钟辉，黄红军，王晓梅，万红敬，任水云

(军械工程学院 理化教研室, 石家庄 050003)

**摘要：**介绍了环氧固化剂的分类，包括显在型与潜伏型两大类，显在型主要有胺类、酸酐类、合成树脂类以及硫醇类，潜伏型以双氰胺和咪唑类为主。详细论述了各种环氧固化剂的优缺点，胺类可室温固化，酸酐类综合性能优异，合成树脂类与硫醇类分别具有耐化学性能与防腐性能。简述了多元胺类、叔胺类与咪唑类固化剂及固化机理，即通过固化剂中的活性原子进攻环氧基，开环加成形成交联结构并赋予环氧树脂性能。最后叙述了各类固化剂在胶黏剂与涂料中的应用，并展望了其在耐热性能、力学性能、绿色环保方面的发展趋势。

**关键词：**环氧树脂；固化剂；胶黏剂；涂料

**DOI:** 10.7643/ issn.1672-9242.2016.04.022

**中图分类号：**TJ04; TQ 314.256

**文献标识码：**A

**文章编号：**1672-9242(2016)04-0136-07

## Application and Development of Epoxy Curing Agent

ZHONG Hui, HUANG Hong-jun, WANG Xiao-mei, WAN Hong-jing, REN Shui-yun

(Teaching and Research Section of Physics and Chemistry, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

**ABSTRACT:** It introduced the types of epoxy curing agents, including both explicit and potential types. Explicit curing agents mainly included amine, maleic anhydride, synthetic resin and thiols while potential curing agents mainly included dicyandiamide and imidazolium. It discussed in detail the advantages and disadvantages of the curing agents, i.e. amine could be cured at room temperature, maleic anhydride had excellent comprehensive properties, synthetic resin and thiols were resistant to chemicals and corrosion. It also sketched the curing mechanism of polybasic amine, tertiary amine and imidazole curing agents, namely activity atoms attacked the epoxy groups to open the ring and form crosslinked structure, giving the epoxy resin good performances. Finally, it described their application in the field of adhesives and coatings, and forecasted the development trend in the aspects of mechanical properties, thermal properties and environmental protection.

**KEY WORDS:** epoxy resin; curing agent; adhesive; coating

环氧树脂是在聚合物基复合材料领域中应用最广泛的基体树脂，其优异的性能常用于灌浆、粘结材料、金属防腐材料以及防火绝缘材料<sup>[1]</sup>，它必须在固化剂的存在下发生开环反应，形成交联密度高、呈现三维网状的固化物形态，把复合材料骨

材包络在网状体之中，形成的固化物有着优异的综合性能得以广泛的应用<sup>[2]</sup>。液态环氧树脂一般用作浇注料、无溶剂胶粘剂和涂料，固态一般用于粉末涂料和固态成型材料，但是只有固化剂加入后才能实用化。

收稿日期：2016-05-17；修订日期：2016-06-13

Received: 2016-05-17; Revised: 2016-06-13

基金项目：国家自然科学基金（No. 51103178）

Fund: Suported by the "National Natural Science Foundation of China (51103178)"

作者简介：钟辉（1991—），女，四川人，硕士研究生，主要研究方向为军用功能材料。

Biography: Zhong Hui(1991—), Female, from Sichuan, Graduate student, Research focus: military functional material.

## 1 环氧固化剂分类

固化剂, 是一类增进或控制固化反应的物质或混合物。固化剂中的某些基团与环氧树脂中的环氧基或羟基发生反应。固化剂种类繁多, 包括显在型与潜伏型, 显在型包含反应型固化剂与催化型固化剂, 反应型的一般都含有活泼氢原子, 伴随其转移, 与环氧树脂分子进行加成, 逐步聚合交联成体型网状结构; 催化型则引发树脂中的环氧基按离子聚合的方式进行固化反应。潜伏型比较常见的是酮亚胺与双氰胺、咪唑类等<sup>[3]</sup>。

### 1.1 显在型固化剂

1) 胺类固化剂。此类固化剂是最早使用的室温快固化剂, 使用量大。室温下固化的脂肪胺与聚酰胺, 加热型的芳香胺, 此类固化剂通过胺基与预聚物的环氧端基发生亲电加成反应生成交联聚合物, 使固化产物满足性能要求。谭家顶<sup>[4]</sup>研究了几种常用胺类固化剂对环氧树脂固化产物的影响, 研究表明, 脂环族固化剂的固化效果更佳。

2) 酸酐类固化剂。酸酐类固化剂赋予环氧树脂更多新特点。它与环氧树脂中的羟基作用, 产生含一个羧基单酯, 后者再引发环氧树脂固化。它具有挥发性小、毒性低、相容性好、使用期长, 同时固化反应较慢、优良的耐热性能、机械强度高等优点, 但是因其放热量小需要加热固化, 所以常常加入叔胺促进固化, 提高活性与速度。

3) 合成树脂类固化剂。这类固化剂分子中含有酚羟基、醇羟基或其他活性氢, 高温状态下固化环氧树脂发生交联<sup>[5—6]</sup>。含大量酚羟基的酚醛树脂类可形成高度交联、性能优良的酚醛环氧树脂漆膜; 分子末端含有羟基或羧基的聚酯树脂类使固化物具有柔韧性、耐湿性、电性能和粘接性; 含羟基和氨基的氨基树脂固化剂有较好的耐化学药品性和柔韧性的漆膜; 既含氨基, 又有异氰酸酯基的液体聚氨酯类固化的产物有着优越的耐水性、耐溶剂性、耐化学药品性以及柔韧性。

4) 硫醇类固化剂。硫醇类分子中含有巯基, 与环氧基在低温下反应生成共聚物, 主要用于快速固化体系, 通常配以少量叔胺, 经进攻—开环—进攻的循环过程最终形成交联结构, 发生亲核或自由基加成, 适用期延长, 在涂层领域中提高柔韧性和防腐性能<sup>[7]</sup>。

目前在市场上使用较多的是脂肪胺和硫脲的合成产物或低分子硫醇化合物, 在快速修补及冬季作业合有着很大优势, 但脆性大粘结强度低等问题促生了合成多硫醇固化剂或合成含多个醚键的、链端带有巯基的醚硫化合物固化剂<sup>[8]</sup>, 王安亭<sup>[9]</sup>合成研究了多硫醇固化剂的制备, 可实现快速固化, 而产物的强度也有适当提高。

### 1.2 潜伏型固化剂

潜伏性固化剂是将其化学结构或者是采用某种技术手段把固化剂对环氧树脂的开环活化暂时冻结起来。潜伏性固化剂的优势在于在室温下可放置较长时间, 在受热、光、湿气等外界条件下即可促进生成固化物<sup>[10]</sup>。固化潜伏性固化剂需要有适宜的活性使产物有良好的性能, 同时具有优良的潜伏性、耐水、耐湿热性<sup>[11]</sup>, 但是从现实情况来看, 制备钝化高活性或提高低活性固化剂的活性是研究最多的途径。

双氰胺是最早使用的热致活潜伏性固化剂, 室温下为固体, 常以粉末状的形式分散于环氧树脂中<sup>[12]</sup>, 但固化温度高, 需要与各种多为碱性化合物的促进剂配合用以降低其固化温度或通过分子设计的方法对双氰胺进行化学改性, 可引入胺类, 制备双氰胺衍生物<sup>[13]</sup>。唐囡<sup>[14]</sup>等人采用自制的双酚 A 型酚醛树脂进行改性, 制备出低温快固的潜伏性双氰胺固化剂, 制备漆膜时, 性能优异。周建萍等人<sup>[15]</sup>制备出了环氧潜伏性固化剂并将其配制成水性涂料, 研究其稳定性, 同时漆膜表面也光滑平整。

咪唑类的潜伏性固化剂的固化温度相对中等, 在 120 ℃以下, 具有良好耐湿热与耐热性, 获取潜伏性的方法有<sup>[16]</sup>: 将咪唑类分散在环氧树脂中, 热熔后开始反应; 利用物理方法, 采用微胶囊技术, 将咪唑类粉体包覆于微囊中, 在热压作用下破壁溶出反应固化<sup>[17]</sup>, 乔吉超等人<sup>[18]</sup>论述了采用物理法、化学法以及相分离法分别制备了环氧胶微胶囊、厌氧胶微胶囊以及压敏胶微胶囊的研究进展, 表明了微胶囊技术在胶黏剂的具有很大的应用前景; 与其他化合物结合在室温下温度存在, 高温时分解; 一般咪唑含有活泼氢, 活性高, 但其衍生物通常带有庞大的侧基, 就从考虑使用周期的问题上看, 咪唑衍生物形成空间位阻, 降低反应活性加以钝化, 达到改善潜伏性的目的<sup>[19]</sup>。娄春华等人<sup>[20]</sup>用有机酸

对咪唑盐络合物进行改性，与潜伏性固化剂双氰胺进行复配制备出的环氧树脂固化物的粘结性能得以提升，同时其适用期与潜伏性也明显提高。

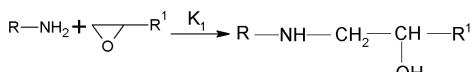
## 2 胺类固化剂及固化机理

### 2.1 多元胺类固化剂

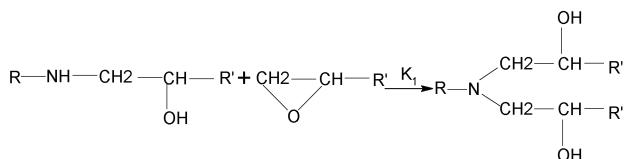
多元胺类固化剂品种繁多，强亲核试剂的脂肪族多元胺，其高度活泼的氢在室温下就能打开环氧树脂的环氧基生成羟基，羟基与环氧基参与交联结构的形成。含有酰胺基和氨基的作用常温及中温型的聚酰胺多元胺，酰胺基与环氧基反应，交联形成网络结构，用在环氧涂料、浇注料、胶黏剂等领域<sup>[21]</sup>。刘大娟<sup>[22]</sup>等人就以聚酰胺为主固化剂，DMP-30为促进剂快速固化制备粘接性能好的环氧树脂胶黏剂，将其用于包封膜。含有饱和六元环结构的脂环族多元胺类，有优异的耐热性与力学性能，同时兼具柔顺性与刚性、强度，因其反应活性低一般需要协同其他固化剂或掺入促进剂加快固化，配制结合强度与刚性于一身的建筑结构胶。含一个或多个苯环的芳香族多元胺类有优良的耐热性、耐酸性腐蚀性等综合性能，但固化反应会受其空间位阻的影响，速度有所降低，需要加热，经改性或加入催化剂后可以配成良好的固化剂于低温下固化。

固化反应中，首先伯胺中的活性氢与环氧基反应，生成仲胺，随即仲胺中的活性氢与环氧基再进一步反应，生成叔胺。此时开始有催化作用，胺上的活泼的氢可以打开一个环氧基团进而交联固化<sup>[23]</sup>。

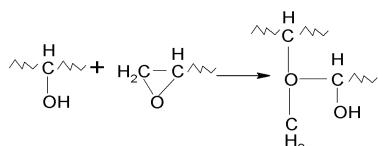
第一步为伯胺的开环反应：



第二步为第一步反应产物与环氧基反应：

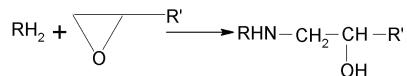


第三步为剩余的胺基，反应物中的羟基与环氧基继续反应，直到体型大分子。



胺类固化剂因其在毒性、韧性、强度方面的不足致其使用受限，含有醚键的聚醚胺可以替代其应用<sup>[24]</sup>。在实际场合下，改性多胺更常用，例如聚酰胺的耐热性差、脂肪胺的毒性与挥发性、芳香胺的高固化温度等缺点就可由改性改善不足的。一般的改性方法有环氧化合物加成多胺减弱挥发性与毒性，改善脆性，或通过与丙烯腈反应的迈克尔加成改善相容性。亢小丽<sup>[25]</sup>利用迈克尔加成反应合成了聚氨酯类固化剂，产物具有良好的耐水、耐碱性。采用曼尼期反应加成多胺，将多元胺与醛、酚等反应改善工艺环境。例如朱明<sup>[26]</sup>等人就合成了曼尼希型改性胺，引入酚羟基，强化固化反应活性，引入了酚醛结构，提高热变形温度，同时进行增韧增柔改性，使胶用环氧树脂的粘性得以提高。多胺与硫脲发生加成反应，使之可以在低温环境下使用。这些改性方法都是有效的，也是目前努力研究的一个方向。

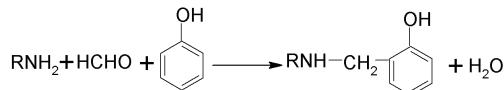
多元胺改性机理：



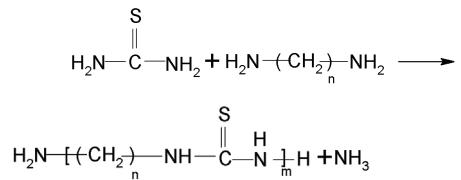
迈克尔加成机理：



曼尼希反应机理：



硫脲改性机理：



### 2.2 叔胺类与咪唑类

1) 叔胺类固化剂。叔胺是强碱性化合物，是按照阴离子聚合机理进行催化固化，其上氮原子上的一对孤对电子首先作用于环氧基，对其进行亲核进攻，催化开环生成氧阴离子，氧阴离子在攻击环氧基，开环加成，以连锁反应进行固化。一般广泛用作低分子聚酰胺、酸酐固化环氧、多元胺的促进剂，酚羟基可显著加速树脂的固化速率<sup>[27]</sup>。

2) 咪唑类固化剂。这是一种新型固化剂，其反应活性因结构有所差异<sup>[28]</sup>，但是一般在较低温度

下就可使环氧树脂固化。首先, 咪唑中类吡啶氮原子进攻环氧基, 形成 1-1 加合物, 再去进攻环氧基, 开环后形成 1-2 加合物, 同时还会产生两性离子对, 其上的氧负离子使环氧开环形成新的氧负离子, 最后形成了咪唑固化环氧的网络结构<sup>[29]</sup>。

仲胺、叔胺的存在, 仲胺基上的氢同环氧树脂反应生成仲羟基, 叔胺的阴离子催化环氧树脂进行开环成醚。张靠民<sup>[30]</sup>复配胺类固化剂和咪唑类固化剂, 改善固化物质量, 同时缩短固化时间。Veronique<sup>[31]</sup>等人将咪唑与各种氯甲酸酯反应合成其衍生物作为主固化剂再加入其他固化剂加以改善耐湿热性。

### 3 固化剂应用与发展趋势

#### 3.1 胶用固化剂

环氧树脂胶黏剂是用的非常普遍的一种胶黏剂, 对各种金属和大部分非金属材料均有良好的粘接性能, 故有万能胶之称, 黏结力大、力学强度高、收缩率小、尺寸稳定等优点, 已在电子、电器等方面得到广泛应用。环氧树脂胶黏剂常常被选用为建筑胶黏剂的主剂, 其中固化剂的种类和结构在很大程度上决定着胶黏剂的固化行为、强度和韧性<sup>[32]</sup>。集强度和韧性于一身的脂环族胺类固化的环氧树脂固化物同时具有高强度和高韧性; 改性聚酰胺体系固化的环氧树脂胶粘剂满足结构胶用的要求, 具有高的粘接强度; 聚酰胺做主固化剂, DMP-30 做促进剂的固化体系反应速率提高, 可达到快速固化、粘接性能好的目的; 硫醇与叔胺的复配粘度适中, 可快速固化, 研究一种能够与粘接物表面的油渍反应, 同时存在能够参与固化的次乙烯基结构含磷固化剂<sup>[33]</sup>。

#### 3.2 涂料

不同结构性能的环氧树脂涂料具有优异的性能, 它不仅受环氧分子量的影响, 固化剂结构对环氧涂料的性能也有着重要影响<sup>[34]</sup>。双氰胺是最早工业化的固化剂, 一般需要用改性双氰胺的手段降低熔点, 且提高涂料的抗黄变性、柔韧性等。具有柔韧性的二羧酸二酰肼可做快速固化型, 低温型的异氰酸酯类固化条件简单, 无需固化促进剂或交联剂即可制备性能良好的环氧涂料。既可做固化剂又

可作促进剂的咪唑类常与其他固化剂复配使用, 咪唑基催化环氧开环聚合生成网状大分子, 改善固化体系性能; 改性后的小分子酸酐固化剂可改进固化涂膜的柔性等力学性能; 酚类固化剂作为防腐涂料业的一个新兴新型固化剂, 固化后的固化膜柔韧性好反应速度也快<sup>[35]</sup>。陈郁栋<sup>[36]</sup>将苯胺三聚体与异佛尔酮二胺作为复合固化剂制备环氧涂层, 采用电化学方法评价其防腐性能, 实验表明其防腐性能明显提高。固化后的交联密度高使得脆性大, 抗冲击性也变弱, 对固化剂本身而言引入含柔性链段是可行的<sup>[37]</sup>。例如腰果酚, 可以提供体系良好的韧性, 因此, 在众多研究中, 有学者将其与曼尼斯碱复配制备固化剂, 或用腰果酚改性胺为固化剂用于涂料领域中, 固化涂层隔热隔音, 涂膜柔韧致密, 漆膜表面平整<sup>[38]</sup>。与此同时, 水性涂料更加符合环保要求, 就要研究有乳化能力与适当反应活性的固化剂<sup>[39]</sup>。当前开发新型涂料用的固化剂着手点就是在与环氧的相容性, 潜固化性, 低温与快速等方面有所提高与进展。

#### 3.3 环氧固化剂发展趋势

固化剂作为发挥环氧树脂价值的一个核心物质, 固化后产物的性质取决于固化剂的性能, 因此对固化剂的研究之路具有深远的意义。从研究固化剂至今, 结合国内外现状, 目前固化剂面临着以下一些挑战与改变。

1) 固化后的产物要具有耐热性, 短时间内可以承受高温热变形温度较高, 因此要开发高活性耐热性优良的固化剂, 改性聚醚胺、脂肪胺或混合复配制备高活性耐热性固化体系。

2) 韧性与强度的结合。由于传统环氧树脂在固化后性能较差, 特别是韧性低、质脆, 极大影响其使用, 因此提高环氧树脂的性能就需要改进韧性<sup>[40]</sup>。李成吾<sup>[41]</sup>以环氧树脂和丁腈为原料反应制备出增韧环氧树脂, 用含“柔性链”的大分子固化剂固化环氧, 引入柔性链段<sup>[42]</sup>, 在固化过程中产生微观相分离, 形成致密、疏松相间的两相网络结构, 提高韧性与柔顺性。其次对低分子量的环氧树脂进行扩链改性也可提高柔性<sup>[43]</sup>, 增韧的另一个比较常见的途径还有在树脂基体中加入橡胶弹性体等分散相进行增韧, 或在环氧树脂中贯穿热固性树脂形成网络结构达到增韧的目的, 还需要寻找效果最佳的促进剂<sup>[44]</sup>。

3) 固化环境, 固化反应可以在四个区间段反应, 高于100℃的高温区、50~100℃的中温区、室温以及低于室温以下的温度, 但是从能源、操作成本等角度上讲研究最多的还是室温环境下的固化, 多为脂肪族多胺, 脂环族多胺以及低分子聚酰胺等胺类固化剂, 为克服胺固化剂挥发性与毒性, 用物理或化学法改性胺以促进室温固化剂的发展, 硫醇类同样可以室温固化, 因此后续研究可以将两类室温固化剂以某种合理的方法、比例复配使用, 或者并用咪唑类化合物<sup>[45]</sup>。

4) 特殊环境的适应性与专用性。由于环境不可控, 当环氧树脂作为胶黏剂使用时, 在潮湿、地下低温环境或水库大坝补修的水下等特殊环境, 就需要特用固化剂使固化物满足特殊环境下的特殊性能。酮类潜伏固化剂可应用于潮湿环境, 聚硫醇类固化剂与促进剂复配可用于一些快速修补的场合。例如T31固化剂可在潮湿或水下施工, 具有良好的反应活性<sup>[46]</sup>。

5) 固化剂与固化技术的匹配性。现今采用较多的是热固化技术, 利用热效应进行固化过程, 与此同时, 微波固化技术与光固化技术逐渐发展起来, 微波的优势在于传热均匀, 加热效率高, 而且可控。紫外光固化技术是一种绿色技术, 不仅在涂料、粘合剂等应用广泛, 在树脂基复合材料的固化领域中的又一新的发展方向<sup>[47]</sup>。采用紫外光固化时, 体系中的光敏物质受光刺激产生活性基团进而引发交联固化, 光固化技术的快固化、环保性、节能性使之成为研究热门<sup>[48]</sup>。常杨军<sup>[49]</sup>研究了脂肪族环氧树脂在光固化领域的性能, 并论述了其发展前景。此外, 超声辐照对环氧树脂固化后的力学性能也有影响, 因此, 也可以研究发展超声辐照固化技术<sup>[50]</sup>。要充分利用正在发展中的固化技术, 与之相应的就是适合相应固化技术的固化剂的研究也是重点与难点。如将多种固化技术结合, 选择合适的固化剂或许可以得到综合性能兼优的固化产物。

6) 加热型潜伏性固化剂具有极大的潜力, 可以继续研究双氰胺及其改性产物、有机酸酰肼、硼-胺络合物、咪唑类、微胶囊等潜伏性固化剂。

## 4 结语

目前, 环氧树脂用量的多少、二次加工能力的大小、应用水平的高低是衡量一个国家工业发展水

平的重要标志<sup>[51]</sup>。国外研究多是多品种、耐久、耐高温、高强度等综合性能的产品<sup>[52]</sup>。在我国, 还需要发挥环氧树脂的品质, 发挥它与固化剂结合的后固化产物的品质。随着研究的不断进展与深入, 将会使固化剂的性能进一步优化, 以固化剂的改性为起点指导探索实践, 使之走上功能型、低毒、无毒、适应特殊环境、适应特定行业、达到电性能、力学性能优良的固化剂产业之路。

## 参考文献:

- [1] 阮峥, 刘朝辉, 邓智平. 环氧树脂体系功能化研究进展[J]. 装备环境工程, 2015, 12(1): 51—58.  
RUAN Zheng, LIU Zhao-hui, DENG Zhi-ping. Research Progress of Epoxy Resin System[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(1): 51—58.
- [2] FRIGIONE M E, MASCIAL A. Oligomeric and Polymeric Modifiers for Toughening of Epoxy Resin[J]. European Polymer Journal, 1995, 31(11): 1021—1029.
- [3] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.  
WANG De-zhong. Production and Application of Epoxy Resin[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [4] 谭家顶, 程珏, 郭晶. 几种胺类固化剂对环氧树脂固化行为及固化物性能的影响[J]. 化工学报, 2011, 62(6): 1723—1729.  
TAN Jia-ding, CHENG Jue, GUO Jing. The Effect of Several Amine Curing Agents on Curing Behaviors and Properties of Epoxy Resins[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2011, 62 (6): 1723—1729.
- [5] 杨国. 酮醛树脂的合成及其在潜伏性固化剂中的应用[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.  
YANG Guo. Synthesis of Ketone Aldehyde Resin and Its Application in Latent Curing Agent[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.
- [6] 红军, 杜志鸿, 胡建伟, 等. 环氧树脂共混改性聚氨酯泡沫材料粘附性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(13): 1—4.  
HUANG Hong-jun, DU Zhi-hong, HU Jian-wei, et al. Adhesion Properties of Blend-modified Epoxy/ Polyurethane Foam[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(13): 1—4.
- [7] 王春飞. 室温快固化环氧胶的制备技术及性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.  
WANG Chun-fei. The Research of the Technology and Performance of Room Temperature Fast Curing Epoxy Adhesive[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [8] 康富春, 张宏伟. 硫醇固化剂的合成和应用[J]. 热固性树脂, 2006, 21(3): 15—16.  
KANG Fu-chun, ZHANG Hong-wei. Synthesis and Application of Mercaptan Curing Agent[J]. Thermosetting Resin, 2006, 21(3): 15—16.
- [9] 王安亭. 多硫醇快速固化剂的合成[J]. 热固性树脂, 2009, 24(1): 17—19.

- WANG An-ting. Synthesis of Fast Curing Agent for Multi Thiol[J]. Thermosetting Resin, 2009, 24(1): 17—19.
- [10] 高玉斌. 硼胺络合物潜伏型固化剂的合成及环氧树脂体系性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- GAO Yu-bin. Synthesis and Properties of Epoxy Resin System for Latent Curing Agent of Boron Amine Complex[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [11] 焦剑, 蓝立文. 潜伏性环氧固化剂的发展[J]. 潜伏性环氧固化剂的发展, 1997, 18(6): 15—19.
- JIAO Jian, LAN Li-wen. Development of Latent Epoxy Curing Agent[J]. Latent Epoxy Curing Agent, 1997, 18(6): 15—19.
- [12] 徐武, 王煊军, 刘祥萱. 潜伏性环氧固化剂研究进展[J]. 粘接, 2006, 27(6): 26—28.
- XU Wu, WANG Xuan-jun, LIU Xiang-xuan. Research Progress of Latent Epoxy Curing Agent[J]. Bonding, 2006, 27(6): 26—28.
- [13] 张惠玲. 新型环氧树脂潜伏性固化剂的合成及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
- ZHANG Hui-ling. Study on Synthesis and Properties of a New Type of Latent Curing Agent for Epoxy Resin [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2005.
- [14] 唐囡, 杨又华, 邓静伟. 双酚A型酚醛树脂改性双氰胺固化环氧树脂行为的研究[J]. 表面技术, 2014, 43(6): 144—148.
- TANG Nan, YANG You-Hua, DENG Jing-wei. Bisphenol A Phenolic Resin Modified Dicyandiamide Curing Epoxy Resin Behavior[J]. Surface Technology, 2014, 43(6): 144—148.
- [15] 周建萍, 赵海芳, 刘志雷. 潜伏性环氧固化剂的制备及其水性环氧涂料的性能研究[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 105—108.
- ZHOU Jian-ping, ZHAO Hai-fang, LIU Zhi-lei. Preparation of Latent Epoxy Curing Agent and Study on the Properties of Waterborne Epoxy Coatings[J]. Surface Technology, 2012, 41(2): 105—108.
- [16] 张健, 韩孝族. 咪唑类潜伏性固化剂[J]. 化学与黏合, 2005, 27(5): 294—298.
- ZHANG Jian, HAN Xiao-zu. Imidazole Latent Curing Agent[J]. Chemical and Bonding, 2005, 27(5): 294—298.
- [17] 潘锦平, 范和平, 李桢林. 中温潜伏性固化剂在环氧胶黏剂中的研究进展[J]. 化学与黏合, 2010, 32(6): 35—49.
- PAN Jin-ping, FAN He-ping, ZHEN Lin-li. Temperature Latent Curing Agent in Epoxy Adhesive Research Progress[J]. Chemistry and Adhesion, 2010, 32(6): 35—49.
- [18] 乔吉超, 胡小玲, 管萍. 微胶囊技术在胶黏剂中的应用[J]. 化学与黏合, 2007, 29(1): 52—56.
- QIAO Ji-chao, HU Xiao-ling, GUAN Ping. Application of Microencapsulation Technology in Adhesives[J]. Chemistry and Adhesion, 2007, 29(1): 52—56.
- [19] 郗小云. 环氧树脂功能性固化剂的研究现状与进展[J]. 胶体与聚合物, 2005, 23(2): 37—38.
- QI Xiao-yun. The Status and Progress of Curing Agent of Epoxy Resin[J]. Colloid and Polymer, 2005, 23(2): 37—38.
- [20] 娄春华, 孔宪志, 朱清梅. 有机酸改性咪唑环氧树脂固化促进剂的研究[J]. 化学与黏合, 2010, 32(2): 31—34.
- LOU Chun-hua, KONG Xian-zhi, ZHU Qing-mei. Organic acid Modified Imidazole Curing Accelerator for Epoxy Resin[J]. Chemistry and Adhesion, 2010, 32(2): 31—34.
- [21] 沈灿军. 低温快速固化环氧树脂胶粘剂的合成研究[J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(6): 22—25.
- SHEN Can-jun. Study on Synthesis of Low Temperature Fast Curing Epoxy Resin Adhesive[J]. Chinese Adhesive, 2009, 18(6): 22—25.
- [22] 刘大娟, 肖建伟, 李桢林. 新型快速固化环氧树脂胶粘剂的制备及性能[J]. 中国胶粘剂, 2013, 22(4): 21—24.
- LIU Da-juan, XIAO Jian-wei, LI Zhen-lin. Preparation and the Study of Properties of Novel fast Curing Epoxy Resin Adhesive[J]. China Adhesive, 2013, 22(4): 21—24.
- [23] 李广宇, 李子东. 环氧胶粘剂与应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- LI Guang-yu, LI Zi-dong. Epoxy Adhesive and Application Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [24] 唐小东, 夏建陵, 黄坤等. 环氧树脂固化剂用聚醚胺的研究进展[J]. 热固性树脂, 2013, 28(3): 47—52.
- TANG Xiao-dong, XIA Jian-ling, HUANG Kun, et al. Curing Agent of Epoxy Resin with Amine Terminated Polyether[J]. Thermosetting Resin, 2013, 28(3): 47—52.
- [25] 庄小丽. 新型聚氨酯固化剂的合成[J]. 聚氨酯工业, 2012, 27(5): 41—43.
- KANG Xiao-li. Synthesis of New Polyurethane Curing Agent[J]. Polyurethane Industry, 2012, 27(5): 41—43.
- [26] 朱明, 赵世琦, 张炜. T31室温固化环氧树脂粘结性能的研究[J]. 化学建材, 2000, 27(3): 27—30.
- ZHU Ming, ZHAO Shi-qi, ZHANG Wei. The Research of Properties of T31 Room Temperature Curing Epoxy Resin Adhesive[J]. Chemical Building Materials, 2000, 27(3): 27—30.
- [27] 万金涛. 环氧树脂固化剂-树枝状聚丙烯亚胺的制备及其性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- WAN Jin-tao. The Preparation and Properties of Epoxy Resin Curing Agent-Dendritic Polypropylene[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [28] 姚燕, 孟祥玲. 环氧树脂用固化剂的研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2007, 10(4): 37—40.
- MENG Xiang-ling, YAO Yan. Research Progress of Curing Agent for Epoxy Resin[J]. Modern Coating and Painting, 2007, 10(4): 37—40.
- [29] 张健. 咪唑类潜伏性固化剂[J]. 化学与黏合, 2005, 27(5): 294—298.
- ZHANG Jian. Imidazole Latent Curing Agent[J]. Chemical and Bonding, 2005, 27(5): 294—298.
- [30] 张靠民, 顾轶卓, 李敏, 等. 快速固化环氧树脂体系研究[C]// 第十七届全国复合材料学术会议论文集. 北京: 中国宇航出版社, 2013.
- ZHANG Kao-min, GU Yi-zhuo, LI Min, et al. Fast Curing Epoxy Resin System[C]// The 17th National Composite

- Academic Conference Papers. 2013: 435—438.
- [31] HALL G V. Epoxy Resins with N-ester Substituted Imidazoles: US 6174985[P]. 2001-01-16.
- [32] 李明轩, 胡高平, 肖卫东. 环氧树脂低温固化剂在建筑胶黏剂中的应用[J]. 胶体与聚合物, 2004, 22(2): 41—42.  
LI Ming-xuan, HU Gao-ping, XIAO Wei-dong. The Application of Epoxy Resin Low Temperature Curing Agent in Building Adhesive[J]. Colloid and Polymer, 2004, 22(2): 41—42.
- [33] 王钟熠, 张连红, 梁红玉. 环氧树脂室温快速固化剂的合成[J]. 合成树脂基塑料, 2013, 30(3): 25—28.  
WANG Zhong-yi, ZHANG Lian-hong, LIANG Hong-yu. The Synthesis of Epoxy Resin Curing Agent for Epoxy Resin at Room Temperature[J]. Synthetic Resin Based Plastics, 2013, 30(3): 25—28.
- [34] 李依璇. 环保型环氧树脂防腐涂料的研究进展[J]. 涂料技术与文摘, 2013, 34(5): 14—17.  
LI Yi-xuan. Research Progress of environmental Protection Epoxy Resin Anticorrosive Coatings[J]. Coating Technology and Abstracts, 2013, 34(5): 14—17.
- [35] 王方银. 环氧粉末涂料用固化剂的研究进展[J]. 安徽化工, 2013, 39(6): 1—8.  
WANG Fang-yin. Research Progress of Curing Agent for Epoxy Powder Coatings[J]. Anhui Chemical Industry, 2013, 39(6): 1—8.
- [36] 陈郁栋, 曾志翔, 彭叔森. 苯胺三聚体固化环氧树脂制备防腐蚀涂层及其性能研究[J]. 表面技术 2014, 43(3): 158—162.  
CHEN Yu-dong, ZENG Zhi-xiang, PENG Shu-sen. Study on Preparation and Properties of Anti-corrosion Coatings by Curing Epoxy Resin with Aniline Melamine[J]. Surface Technology, 2014, 43(3): 158—162.
- [37] 吴宗汉. 环氧树脂及涂料的增韧改性[J]. 涂料工业, 2009, 39(12): 62—65.  
WU Zong-han. Toughening Modification of Epoxy Resin and Coatings[J]. Coatings Industry, 2009, 39(12): 62—65.
- [38] 周建萍. 潜伏性环氧固化剂的制备及其水性环氧涂料的性能研究[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 105—108.  
ZHOU Jian-ping. Preparation of Latent Epoxy Curing Agent and Study on the Properties of Waterborne Epoxy Coatings[J]. Surface Technology, 2012, 41(2): 105—108.
- [39] 范亚平. 水性环氧树脂涂料及其固化机理的研究[J]. 涂料工业, 2006, 36(7): 17—21.  
FAN Ya-ping. Study on the Curing Mechanism of Waterborne Epoxy Resin Coatings[J]. Coating Industry, 2006, 36(7): 17—21.
- [40] 张天才, 张凯, 王永凤. 聚醚胺/酚醛胺环氧树脂体系的固化动力学研究[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 50—52.  
ZHANG Tian-cai, ZHANG Kai, WANG Yong-feng. Curing Kinetics of Polyether Amine/Phenolic Amine Epoxy System [J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 50—52.
- [41] 李成吾, 邓爱民, 于柱. 高温快速固化环氧树脂胶粘剂的研制[J]. 沈阳理工大学学报, 2008, 27(4): 62—63.  
LI Cheng-wu, DENG Ai-min, YU Zhu. Research of Fast Curing Epoxy Resin Adhesive at High Temperature[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2008, 27(4): 62—63.
- [42] 宫晋英, 冯伟. 低成本室温快速固化环氧树脂胶黏剂的研制[J]. 山西化工, 2003, 23(4): 63—64.  
GONG Jin-ying, FUNG Wei. Development of Low-cost Room Temperature Fast Curing Epoxy Resin Adhesive[J]. Shanxi Chemical Industry, 2003, 23 (4): 63—64.
- [43] 郑亚萍, 胡丹, 张娇霞. 高温快速固化高相对分子质量韧性环氧树脂研究[J]. 中国胶粘剂, 2010, 19(9): 5—8.  
ZHENG Ya-ping, HU Dan, ZHANG Jiao-xia. High Temperature, Fast Curing, High Relative Molecular Weight and Toughness Epoxy Resin[J]. China Adhesive, 2010, 19(9): 5—8.
- [44] 白云起, 薛丽梅, 刘云夫. 环氧树脂的改性研究进展[J]. 化学与黏合, 2007, 29(4): 289—293.  
BAI Yun-qi, XUE Li-mei, LIU Yun-fu. Research Progress of Modified Epoxy Resin[J]. Chemical and Adhesive, 2007, 29(4): 289—293.
- [45] HAM Y R, SUN H K, SHIN Y J, et al. A Comparison of Some Imidazoles in the Curing of Epoxy Resin[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010(16): 556—559.
- [46] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 388—400.  
SUN Man-ling. Application and Technology of the Epoxy Resin[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2002: 388—400.
- [47] 马建. 紫外光快速固化环氧树脂及其复合材料研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009.  
MA Jian. UV Fast Curing Epoxy Resin and the Research of Its Composites[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2009.
- [48] CYTEC S. New Flexible Epoxy-acrylate Oligomer[J]. Radnews, 2009(68): 8.
- [49] 常杨军, 韩建伟, 曹祥来. 脂环族环氧树脂及其在阳离子UV固化中的应用[J]. 研究与开发, 2014, 15(4): 39—41.  
CHANG Yang-jun, HAN Jian-wei, CAO Xiang-lai. Epoxy Resin of Epoxy Resin and Its Application in the Curing of Cationic UV[J].Research and Development, 2014, 15(4): 39—41.
- [50] 李永哲, 李长青. 宋巍超声辐照对碳纳米管增强环氧树脂黏度和力学性能的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 73—76.  
LI Yong-zhe, LI Chang-qing, SONG Wei. The Influence of Ultrasonic Irradiation of Carbon Nanotubes Reinforced Epoxy Resin on Viscosity and Mechanical Properties[J]. Surface Technology, 2012, 41(5): 73—76.
- [51] 闫华. 我国胶黏剂的现状及发展趋势[J]. 化学与黏合, 2007, 29(1): 39—43.  
YAN Hua. The Current Situation and Development Trend of Adhesives in China[J]. Chemical and Bonding, 2007, 29(1): 39—43.
- [52] SETSUO S, RAMRIO C B, ALEXSSANDER Su A, et al. Curing Agents for Epoxy Resins: US, 20200012888[P]. 2010-01-21.