

胶粘剂配方·制备·应用丛书

环氧树脂胶粘剂

贺曼罗 编著

中国石化出版社

胶粘剂配方·制备·应用丛书

环氧树脂胶粘剂

贺曼罗 编著

中国石化出版社

图书在版编目(CIP)数据

环氧树脂胶粘剂/贺曼罗编著.
—北京:中国石化出版社,2004
(胶粘剂配方·制备·应用丛书)
ISBN 7-80164-518-9

I. 环… II. 贺… III. 环氧树脂-胶粘剂
IV. TQ433.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第011231号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

河北天普润印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

850×1168毫米32开本12.75印张341千字

2004年4月第1版 2004年4月第1次印刷

定价:28.00元

前 言

在最近的 20 余年里,我国的胶粘剂及胶接技术获得了快速发展,各类胶粘剂已广泛应用于工农业生产与人民生活的各个领域,并发挥着越来越重要的作用,取得了巨大的经济效益和良好的社会效益。

合成胶粘剂已成为重要的高分子材料品种之一。它们在研发新产品、保证高质量、节省能源、降低成本、提高生产效率等诸多方面均有重要意义。据统计,我国胶粘剂生产产量:1997 年为 176 万吨,2001 年已达 243 万吨,年销售金额为 180.5 亿元,比 2000 年 153 亿元增长了 8.7%。2002 年达 289 万吨、年销售金额 202 亿元。预计今后 5~10 年里仍然保持每年增长率为 10% 以上,是一个极具发展前途的行业。

环氧树脂胶粘剂是合成胶粘剂产品中应用最广、发展很快的一个重要类别。它在建筑、机械、轻工、电子、汽车、铁路、航空、军工及日常生活中广泛使用,而且比其他胶粘剂品种历史长、普及广、技术完善、性能优良,尤其在耐老化、耐久性及粘接强度上,更为其他胶种所不及。因此人们更加希望系统地、全面地获取该方面的专业技术知识,以利于新产品的开发和实际应用。

纵观目前众多胶粘剂新技术书籍中，国内尚未有此类专业书面世，而新的成果、新产品、新技术又散见于许多刊物中。经中国石化出版社同志们的鼓励，编者根据自身从事胶粘剂研究与应用的几十年实践与心得体会，并参考国内外新出现的技术资料编写了该书，奉献给关注此类胶粘剂的读者朋友们。

编写中，本着简明扼要、系统完整、侧重实践、忠实可靠的原则，对环氧树脂的类别与制造、固化剂(特别是新型改性固化剂)合成与配制、胶粘剂辅料的选用、配方设计原则、各类胶种的性能、胶接施工工艺、测试方法以及在国民经济中的应用，都作了详细介绍。希望读者朋友看过之后能有所裨益。

本书编写中得到了资料提供单位与李子东教授、王德中老师等作者的无私支持，在此深表谢意。

由于本书成稿较急、编者水平有限，书中错误在所难免，恳请批评指正！

编者

2004年3月于大连

目 录

1 环氧树脂胶粘剂概述	(1)
1.1 环氧树脂胶粘剂的发展	(1)
1.2 环氧树脂胶粘剂的特点	(3)
1.3 环氧树脂胶粘剂的分类	(5)
1.4 环氧树脂胶粘剂的组成	(6)
1.5 我国环氧树脂胶粘剂的发展与现状	(7)
2 环氧树脂的分类、性质与制造	(10)
2.1 环氧树脂的定义	(10)
2.2 环氧树脂的分类	(10)
2.2.1 按环氧树脂的状态分类	(11)
2.2.2 按环氧树脂的化学结构分类	(11)
2.2.3 按制造方法分类	(14)
2.2.4 按主要组成物质分类	(14)
2.3 环氧树脂的基本性能	(15)
2.4 环氧树脂的制造	(18)
2.4.1 双酚 A 型环氧树脂的合成	(19)
2.4.2 酚醛环氧树脂的合成	(22)
2.4.3 缩水甘油醚型环氧树脂的合成	(24)
2.4.4 氨基环氧树脂的合成	(25)
2.4.5 缩水甘油酯型环氧树脂的合成	(26)
2.4.6 脂环族环氧树脂的合成	(28)
2.4.7 环氧化聚烯烃——聚丁二烯环氧的合成	(31)
2.4.8 有机硅环氧树脂的合成	(33)
2.4.9 (甲基)丙烯酸环氧树脂的合成	(35)
3 环氧树脂胶粘剂的固化与固化剂	(38)
3.1 环氧树脂的固化反应	(38)

3.1.1	环氧基的反应活性及异质末端	(38)
3.1.2	环氧树脂环氧基的反应	(41)
3.1.3	环氧树脂中羟基的反应	(47)
3.1.4	环氧树脂与叔胺咪唑的反应	(48)
3.1.5	环氧树脂与三氟化硼	(50)
3.2	环氧树脂胶粘剂的固化剂	(51)
3.2.1	固化剂的分类	(51)
3.2.2	脂肪族与脂环族胺类	(53)
3.2.3	芳香族胺类	(59)
3.2.4	改性胺类固化剂	(62)
3.2.5	叔胺固化剂	(75)
3.2.6	咪唑类固化剂	(79)
3.2.7	多硫醇固化剂	(85)
3.2.8	聚酰胺固化剂	(85)
3.2.9	高聚物固化剂	(89)
3.2.10	酸酐类固化剂	(93)
3.2.11	潜伏型固化剂	(101)
3.2.12	其他特种类型固化剂	(106)
3.3	环氧树脂胶粘剂的固化促进剂	(112)
3.3.1	胺类固化促进剂	(112)
3.3.2	取代脲固化促进剂	(113)
3.3.3	咪唑及其盐类固化促进剂	(113)
3.3.4	金属有机酸盐固化促进剂	(114)
3.3.5	膦类化合物固化促进剂	(114)
3.3.6	三氟化硼胺络合物固化促进剂	(115)
3.3.7	复合纳米 TiO_2 固化促进剂	(115)
3.3.8	酚类固化促进剂	(115)
4	环氧树脂胶粘剂的其他配合组分	(116)
4.1	环氧树脂胶粘剂的增塑剂、增韧剂	(116)
4.2	环氧树脂胶粘剂的增塑剂	(116)

4.2.1	邻苯二甲酸二甲酯	(117)
4.2.2	邻苯二甲酸二丁酯	(117)
4.2.3	邻苯二甲酸二辛酯	(117)
4.2.4	葵二酸二丁酯	(118)
4.2.5	葵二酸二辛酯	(118)
4.2.6	磷酸三苯酯	(118)
4.2.7	磷酸三甲苯酯	(119)
4.2.8	三醋酸甘油酯	(119)
4.2.9	氯化石蜡 - 42	(119)
4.3	环氧树脂胶粘剂的增韧剂	(119)
4.3.1	环氧树脂胶粘剂的增韧途径	(120)
4.3.2	环氧树脂胶粘剂的增韧机理	(121)
4.3.3	液体聚硫橡胶增韧剂	(124)
4.3.4	丁腈橡胶增韧剂	(127)
4.3.5	聚氨酯增韧剂	(132)
4.3.6	尼龙增韧剂	(135)
4.3.7	热塑性塑料增韧剂	(137)
4.3.8	其他增韧剂	(138)
4.4	环氧树脂胶粘剂的稀释剂组分	(145)
4.4.1	非活性稀释剂	(146)
4.4.2	活性稀释剂	(146)
4.5	触变剂	(151)
4.5.1	触变性	(152)
4.5.2	气相 SiO_2 触变剂	(152)
4.5.3	气相二氧化硅在胶粘剂中的应用	(154)
4.6	偶联剂	(156)
4.6.1	有机硅烷偶联剂的合成及其进展	(157)
4.6.2	有机硅烷偶联剂的作用机理	(158)
4.6.3	有机硅偶联剂的分子结构与性能关系	(159)
4.6.4	有机硅偶联剂在胶粘剂中的应用方法	(160)

4.6.5	有机硅偶联剂的选择和使用时 应注意的问题	(160)
4.6.6	钛酸酯偶联剂	(161)
4.7	环氧树脂胶粘剂的填充剂(填料)	(163)
4.7.1	环氧树脂胶粘剂填充剂的种类	(164)
4.7.2	填充剂的表面处理	(166)
4.7.3	使用方法	(167)
4.7.4	几种功能性填料	(171)
4.7.5	玻璃微珠	(173)
4.7.6	碳纤维	(174)
4.7.7	芳纶纤维	(176)
4.7.8	硫酸钙晶须	(176)
5	环氧树脂胶粘剂分类	(178)
5.1	环氧树脂胶粘剂的分类	(178)
5.1.1	按环氧树脂胶粘剂的工艺特点分类	(178)
5.1.2	按照环氧树脂胶粘剂胶接头受力 情况分类	(178)
5.1.3	按环氧树脂胶粘剂的组成情况分类	(179)
5.1.4	按环氧树脂胶粘剂的用途分类	(179)
5.1.5	按环氧树脂胶粘剂的外观分类	(179)
5.2	环氧树脂胶粘剂的配方设计	(179)
5.2.1	环氧树脂胶粘剂配方设计的基本原则	(179)
5.2.2	配方设计的经验要点	(181)
5.3	通用型环氧树脂胶粘剂	(186)
5.3.1	农机 I 号胶粘剂	(192)
5.3.2	机械修补胶粘剂	(193)
5.3.3	环氧抗磨胶(耐磨胶)	(194)
5.3.4	东风万能胶	(195)
5.3.5	通用型环氧树脂胶粘剂的配制	(195)
5.4	环氧树脂结构胶粘剂	(197)

5.4.1	JGN 型建筑结构胶粘剂	(198)
5.4.2	高强建筑结构锚固胶粘剂	(207)
5.4.3	尼龙改性 420 胶	(208)
5.4.4	J-114 丁腈改性环氧高温结构胶粘剂	(209)
5.4.5	丁腈改性环氧树脂结构胶膜	(210)
5.4.6	新型聚醚酰亚胺改性环氧树脂结构胶粘剂	(212)
5.5	耐高温环氧树脂胶粘剂	(213)
5.5.1	JGN 型耐温建筑结构胶	(214)
5.5.2	室温固化耐热 150℃ 环氧树脂结构胶粘剂	(215)
5.5.3	DS-2 刹车片胶	(216)
5.5.4	环氧-聚砜耐温结构胶粘剂	(217)
5.5.5	酚醛改性环氧树脂的耐高温胶粘剂	(218)
5.5.6	E-20 耐温环氧树脂结构胶粘剂	(219)
5.5.7	双马来酰亚胺改性环氧树脂耐温胶	(220)
5.5.8	含二氮杂萘酮结构环氧树脂耐温胶粘剂	(221)
5.6	耐低温环氧树脂胶粘剂	(224)
5.7	室温快固化环氧树脂胶粘剂	(225)
5.7.1	914 室温快速固化环氧树脂胶粘剂	(226)
5.7.2	快固化多用环氧树脂胶粘剂	(227)
5.7.3	5 分钟快固化环氧树脂胶粘剂	(228)
5.7.4	911 室温快干环氧树脂胶粘剂	(229)
5.7.5	环氧丙烯酸类快固化胶	(230)
5.7.6	室温快固金属修补环氧树脂胶粘剂	(231)
5.8	水下(固化)环氧树脂胶粘剂	(234)
5.8.1	水下 1# 环氧树脂胶粘剂	(235)
5.8.2	酮亚胺水下环氧树脂胶粘剂	(235)
5.8.3	WL-JGN 建筑结构胶粘剂	(238)
5.8.4	810 水下环氧树脂胶粘剂	(239)
5.8.5	环氧型水中胶粘剂(2#)	(239)
5.8.6	MA 水下环氧砂浆胶粘剂	(240)

5.9	水基环氧树脂胶粘剂	(242)
5.9.1	环氧树脂的乳化	(242)
5.9.2	DJR 水基环氧树脂修补胶	(244)
5.9.3	单组分水基环氧胶粘剂	(245)
5.9.4	咪唑啉型自乳化环氧树脂胶粘剂	(246)
5.10	环氧树脂密封胶	(247)
5.10.1	环氧树脂密封胶的组成	(247)
5.10.2	常用密封胶的配制与性能举例	(247)
6	环氧树脂胶粘剂粘接技术与工艺	(251)
6.1	粘接方案的确定	(251)
6.1.1	粘接技术的先进性、可靠性	(251)
6.1.2	粘接部位的认识与确立	(252)
6.1.3	粘接技术中的组合胶粘剂的运用	(252)
6.1.4	连接方法的混合应用技术	(253)
6.2	胶粘剂的选用	(254)
6.2.1	正确选用胶粘剂的意义	(254)
6.2.2	胶粘剂的选用原则	(255)
6.3	粘接接头的设计	(260)
6.3.1	接头及接头受力情况	(260)
6.3.2	接头形式的选择原则	(261)
6.3.3	粘接接头的类型	(262)
6.3.4	常用接头的分析与评价	(264)
6.4	粘接的工艺方法	(268)
6.4.1	表面处理的意义及方法	(268)
6.4.2	胶粘剂的准备	(275)
6.4.3	涂胶与晾置	(277)
6.4.4	粘合	(278)
6.4.5	清理与防粘连	(279)
6.4.6	固化	(280)
6.4.7	粘接检验与修整	(283)

6.5	拆胶的方法	(284)
6.6	粘接的补强措施	(284)
6.6.1	机械补强	(285)
6.6.2	钢板粘接补强	(285)
6.6.3	嵌入销钉、螺钉、金属套	(286)
6.6.4	镶块与嵌入燕尾槽	(286)
6.6.5	点焊补强	(287)
6.6.6	构织铁丝网	(287)
6.6.7	粘贴织物补强	(287)
6.6.8	防止剥离	(288)
6.6.9	尽量减小或消除胶层内应力	(288)
6.6.10	其他补强措施	(290)
7	胶粘剂粘接质量的控制	(291)
7.1	胶粘剂的影响	(291)
7.1.1	主粘料结构的影响	(291)
7.1.2	粘料相对分子质量的影响	(292)
7.1.3	增塑剂的影响	(292)
7.1.4	填料的影响	(292)
7.1.5	溶剂的影响	(292)
7.1.6	配胶的影响	(293)
7.2	粘接工艺的影响	(293)
7.2.1	脱脂的影响	(293)
7.2.2	表面粗糙程度的影响	(293)
7.2.3	被粘物表面的温度	(293)
7.2.4	胶层厚度的影响	(294)
7.2.5	固化温度的影响	(294)
7.2.6	固化压力的影响	(294)
7.2.7	固化时间的影响	(294)
7.2.8	后固化的影响	(295)
7.3	接头设计的影响	(295)

7.4	质量管理的影响	(295)
7.4.1	胶粘剂	(295)
7.4.2	操作人员	(295)
7.4.3	工作环境	(296)
7.4.4	工艺条件	(296)
7.5	质量控制的内容	(296)
7.5.1	胶粘剂的控制	(296)
7.5.2	粘接工艺的控制	(296)
7.5.3	操作环境的控制	(297)
7.5.4	设备仪器的控制	(297)
7.5.5	粘接部件的控制	(297)
7.6	粘接的质量缺陷与处理	(297)
8	胶粘剂性能的测试	(299)
8.1	胶粘剂的一般物理性能及其测试	(299)
8.1.1	外观	(299)
8.1.2	密度	(300)
8.1.3	固含量	(300)
8.1.4	粘度	(300)
8.1.5	pH 值	(301)
8.1.6	胶粘剂的其他性能	(301)
8.2	胶粘剂的施工工艺性能	(301)
8.2.1	胶粘剂的流变性	(301)
8.2.2	胶粘剂的触变性	(302)
8.2.3	胶粘剂的适用期	(302)
8.2.4	胶粘剂的固化性能	(302)
8.2.5	胶粘剂的贮存性能	(303)
8.2.6	胶粘剂的其他工艺性能	(304)
8.3	胶粘剂的自身物理机械性能及测定	(304)
8.3.1	胶粘剂自身的拉伸强度	(304)
8.3.2	胶粘剂的自身压缩强度	(305)

8.3.3	胶粘剂的自身弯曲强度	(305)
8.4	胶粘剂的粘接强度	(306)
8.4.1	粘接接头的组成与破坏形式	(306)
8.4.2	胶粘剂粘接正拉伸强度的测试	(307)
8.4.3	胶粘剂剪切强度的测试	(308)
8.4.4	胶粘剂剥离强度的测试	(309)
8.4.5	不均匀扯离强度	(310)
8.4.6	压剪强度测试	(310)
8.4.7	胶粘剂的特种性能测试	(311)
8.5	胶粘剂其他性能的测试	(311)
8.5.1	胶粘剂粘接持久性的测试	(311)
8.5.2	胶粘剂加速老化性能的测试	(312)
8.5.3	耐冻融性能测试	(313)
8.5.4	耐介质性能的测试	(313)
8.5.5	胶粘剂冲击强度的测试	(314)
8.5.6	胶粘剂疲劳强度的测试	(314)
9	环氧树脂胶粘剂的应用	(316)
9.1	环氧树脂胶粘剂在机械工业上的应用	(316)
9.1.1	环氧树脂胶粘剂在机械制造上的应用	(316)
9.1.2	环氧树脂胶粘剂在设备维修上的应用	(320)
9.1.3	胶粘剂在挽回次品、残品上的应用	(325)
9.2	环氧树脂胶粘剂在铁路机车及车辆上的应用	(328)
9.2.1	环氧树脂胶粘剂在内燃机车上的应用	(328)
9.2.2	环氧树脂胶粘剂在蒸汽机车上的应用	(330)
9.2.3	环氧树脂胶粘剂在电力机车上的应用	(330)
9.2.4	胶接钢轨的绝缘应用	(331)
9.2.5	环氧树脂胶粘剂在铁路桥梁养护与 加固中的应用	(333)
9.3	环氧树脂胶粘剂在建筑工业上的应用	(334)
9.3.1	在建筑材料生产中的应用	(335)

9.3.2	环氧树脂胶粘剂在施工中的应用	(336)
9.3.3	在装修上的应用	(338)
9.3.4	在建筑改造加固中的应用	(340)
9.3.5	在水利工程中的应用	(347)
9.3.6	在修补材料及其他方面的应用	(348)
9.4	环氧树脂胶粘剂在汽车工业上的应用	(351)
9.4.1	应用胶粘剂粘接汽车用蜂窝夹心板	(353)
9.4.2	在汽车钣金折缝补强上的应用	(353)
9.4.3	在汽车制造其他部位上的应用	(354)
9.4.4	在汽车点火线圈灌封中的应用	(356)
9.4.5	在汽车部件维修上的应用	(356)
9.5	环氧树脂胶粘剂在宇航和飞机制造工业上的应用	(357)
9.5.1	在阿波罗飞船上的应用	(358)
9.5.2	在飞机制造工业上的应用	(358)
9.5.3	环氧树脂胶粘剂在飞机零部件修理上应用	(361)
9.6	环氧树脂胶粘剂在轻工、电子工业中的应用	(363)
9.6.1	在纺织机械制造上的应用	(363)
9.6.2	在电子元器件粘接上的应用	(364)
9.6.3	在电子元器件灌封上的应用	(366)
9.6.4	在应变片粘接上的应用	(370)
9.6.5	在导电粘接上的应用	(371)
9.7	环氧树脂胶粘剂在其他方面的应用	(374)
9.7.1	在光学仪器上的应用	(374)
9.7.2	在堵漏上的应用	(376)
9.7.3	在带油零部件上的粘接应用	(379)
9.7.4	在电器粘接上的应用	(380)
9.7.5	在日常生活中的应用	(382)
10	环氧树脂胶粘剂配制应用中的防护与安全	(385)
10.1	环氧树脂胶粘剂的毒性问题	(385)

10.1.1	胶粘剂毒性的评价	(385)
10.1.2	毒性物质侵入人体的途径	(385)
10.1.3	环氧树脂胶粘剂的毒性	(386)
10.2	环氧树脂配制过程中的安全防护	(387)
10.2.1	胶种配制选择低毒或无毒的组分	(387)
10.2.2	设备、场地的防护措施	(388)
10.2.3	加强安全防护意识, 制定必要的 规章制度	(388)
10.3	环氧树脂胶粘剂施工应用中的防护及 贮存运输中的安全	(388)
10.3.1	环氧树脂胶粘剂施工中的安全防护	(388)
10.3.2	环氧树脂胶粘剂贮存、运输中的安全	(389)
参考文献		(390)

1 环氧树脂胶粘剂概述

1.1 环氧树脂胶粘剂的发展

胶粘剂又称粘(黏)合剂、粘接剂、接着剂。它是一种能把各种材料紧密结合在一起,并且具有良好的粘接强度及机械性能的物质。借助胶粘剂将各种物件连接的技术称为胶接技术。在产品制造、新材料开发及各种维修中,胶接如同焊接、铆接、螺接等方法一样,也是一种现代连接材料的方法。

胶粘剂对我们并不陌生,在生产、生活中到处可以碰到。如:贴邮票的胶水、做家具用的水胶、白胶等都是胶粘剂。它们在工业、农业、交通、卫生及家庭日常生活中都被广泛应用。从20世纪40年代以来,随着合成高分子材料工业的发展及工业水平的提高,胶粘剂已成为一种新颖的材料受到广泛的重视;并且已逐渐发展成为一个独立的工业部门——胶粘剂工业。胶粘剂与胶接技术及其应用是一门新兴的边缘科学,它涉及到高分子材料(包括高分子化学与物理),无机材料及表面化学,固体物理及力学,合成化学及界面科学等有关学科。它随着科学技术的发展而发展,亦将由于它自身的广泛应用及理论研究的深入而有更加广阔的前景。

胶粘剂及胶接技术的应用,在人类历史中有悠久的历史。许多出土文物已经证明,在三四千年前,我们祖国就有了性能良好的胶粘剂。我国是应用胶接技术最早的国家,秦朝以糯米、石灰制成的灰浆用于长城基石的胶接,使得万里长城至今仍屹立于亚洲东方,成为中华民族古老文化的象征。不过早年使用的胶粘剂大都属于天然高分子材料,由于它本身的胶接强度不高,其他性能(如耐水、耐温、耐老化、耐介质等)也较差,在使用上具有很大的局限性。