

环 氧 胶 粘 剂

刘尚乐 韩定国 编著

Bbml6/02

山西人民出版社

前 言

环氧胶粘剂是目前国内外发展较快，应用较广的胶粘剂之一。我国从1958年合成双酚A环氧树脂以来，现在已研究出数百种性能较好的环氧胶粘剂，并已应用到国民经济的各个技术部门，成为航空、机械、建筑等工业部门中不可缺少的专门技术之一。

本书主要介绍了环氧胶粘剂的基本知识。对各种类型的环氧胶粘剂，从设计原理，配方组成，胶接技术及在机械、建筑上的应用都作了较详细的叙述。书中还列举了190例配方，并介绍了他们的制造方法，物理——机械性能、电性能，供实际应用中参考。用胶接代替铆、焊和螺栓连接，将会使航空、机械、电子和建筑等部门的生产和技术来一个重大的改革。

在以华主席为首的党中央的领导下，随着我国科学技术日新月异的发展，环氧胶粘剂技术也必将有一个飞速的发展，将会在我国社会主义建设中发挥出它应有的作用。

在编写此书的过程中，曾得到山西大学化学系申泮文教授的帮助，书稿脱稿后又承他进行了审阅，并得到解鸿章、康钧胜、杨松茹、王长荣等同志的协助，在这里仅向他们表示诚挚的感谢。

由于我们的水平有限，书中不免存在一些错误和缺点，恳切希望广大读者提出宝贵的意见。

作 者

目 录

第一章 绪 言

- § 1 环氧胶粘剂的发展简史..... 1
- § 2 使用环氧胶粘剂的优越性和局限性..... 3
- § 3 环氧胶粘剂在我国的发展情况..... 5

第二章 胶粘原理

- § 1 化学粘附力.....10
- § 2 物理粘附力.....12
- § 3 机械粘附力.....15

第三章 环氧树脂与固化剂

- § 1 环氧树脂.....18
 - 1. 环氧树脂(双酚 A 型)18
 - 2. 新型环氧树脂.....23
 - 3. 环氧树脂的合成工艺路线.....27
 - 4. 环氧树脂的选择.....30
- § 2 固化原理.....32
 - 1. 胺类固化剂的固化原理.....35
 - 2. 酸酐类固化剂的固化原理.....38
 - 3. 其它类型固化剂的固化原理.....41
- § 3 固化剂.....44
 - 1. 胺类固化剂.....45
 - 2. 酸酐类固化剂.....58

3. 潜伏性固化剂.....	59
4. 咪唑类固化剂.....	59
5. 潮湿固化剂.....	59
6. 树脂类固化剂.....	77
7. 固化剂用量的确定.....	77
8. 固化反应促进剂.....	81

第四章 辅助材料

§ 1 稀释剂.....	84
1. 非活性稀释剂.....	84
2. 活性稀释剂.....	105
§ 2 增韧剂.....	116
1. 非活性增韧剂.....	116
2. 活性增韧剂.....	129
§ 3 填充剂.....	140
1. 填充剂的种类.....	141
2. 对填充剂的技术要求.....	141
3. 填充剂的选择与用量.....	144
4. 填充剂对胶接强度的影响.....	145
§ 4 改性材料.....	149

第五章 环氧胶粘剂的分类与配方设计

§ 1 环氧胶粘剂的分类.....	152
§ 2 室温固化环氧胶粘剂.....	153
1. 普通型室温固化环氧胶粘剂.....	153
2. 室温快干型环氧胶粘剂.....	155
3. 改性室温固化环氧胶粘剂.....	166
§ 3 低温固化环氧胶粘剂.....	197

§ 4	加热固化环氧胶粘剂	200
1.	双液型加热固化环氧胶粘剂	201
2.	单液型加热固化环氧胶粘剂	201
3.	热融熔环氧胶粘剂	202

第六章 特殊环氧胶粘剂

§ 1	水下环氧胶粘剂	238
§ 2	耐超低温环氧胶粘剂	241
§ 3	导电环氧胶粘剂	248
§ 4	导热环氧胶粘剂	267
§ 5	导磁环氧胶粘剂	268
§ 6	环氧胶接点焊胶粘剂	269
§ 7	耐高温环氧胶粘剂	282
§ 8	粘结塑料的环氧胶粘剂	287

第七章 胶接工艺

§ 1	胶接件的表面处理	295
1.	金属表面处理的方法及设备	296
2.	非金属材料的表面处理	298
§ 2	涂胶与固化	311
1.	涂胶	311
2.	固化工艺	318
§ 3	接头的设计原则及种类	322
1.	胶接接头的破坏力学	322
2.	接头的设计原则	326
3.	胶接接头的连接种类	329
§ 4	安全技术	334
1.	有害物质侵入人体的途径	334

2.影响中毒的有关因素.....	335
3.主要有害物质中毒症状.....	336
4.预防中毒.....	337

第八章 环氧胶粘剂的应用

§ 1 在建筑上的应用.....	344
1.胶接预制构件及墙体.....	344
2.修补新老混凝土裂缝.....	345
3.粘结胶片处理伸缩缝.....	355
4.粘结聚苯乙烯泡沫塑料保温板.....	358
5.粘结新老混凝土.....	359
6.在电气安装工程上的应用.....	360
7.在建筑中的其它用途.....	362
§ 2 在机械工业中的应用.....	365
1.在汽车和拖拉机修造中的应用.....	365
2.机床维修方面的应用.....	368
3.在航空工业中的应用.....	370
4.粘结固定地脚螺栓.....	372
5.在量具刀具上的应用.....	373
6.应变片的粘贴.....	376
7.在船舶修造中的应用.....	378
§ 3 在其它工业中的应用.....	380

第九章 环氧胶粘剂的发展动向

§ 1 不同性能和不同用途环氧胶粘剂的发展动向.....	384
1.耐高温和高强度的环氧胶粘剂.....	384
2.高韧性的环氧胶粘剂.....	386

3. 自固化型环氧胶 粘 剂.....	387
4. 光敏性环氧胶 粘 剂.....	389
5. 吸油性环氧胶 粘 剂.....	390
6. 潜伏性环氧胶 粘 剂——分子筛法.....	391
7. 水稀释性环氧胶 粘 剂.....	391
§ 2 固化剂及填充剂的发展动向.....	395
1. 胺类固化剂的改 性.....	395
2. 潜伏性固化 剂.....	396
3. 高温固化剂.....	397
4. 填充剂的发展.....	398
§ 3 粘结技术的发展.....	410
1. $C^{60}\gamma$ —射线照射粘结.....	410
2. 超声波粘结.....	410
3. 其它粘结工艺	411

第一章 绪 言

胶粘剂是一门新兴的专门科学技术。有关它的理论探讨，只是在近几十年才逐渐引起重视。它涉及表面的粘合现象，又涉及到复杂的反应机理。

凡是能把两种物体胶接在一起，并在胶合部分有足够的粘结力的物质，都称做胶粘剂。这种物质的溶液称为胶液。被胶接物体之间的胶接物，称为胶层。

典型的胶粘剂，既具有一定的物理性能，又具有一定的机械性能。因此，它能在不改变两种物体结构的情况下，将物体连接在一起。

环氧胶粘剂是以环氧树脂为主剂的，再加固化剂和辅助材料（如稀释剂，增韧剂和填充剂及其它改性剂等），所组成的一种热固型混合物。环氧胶粘剂是伴随环氧树脂的发展而产生的，它是环氧树脂的一个重要应用方面。

§1 环氧胶粘剂的发展简史

人类使用胶粘剂进行胶接已有悠久的历史。我国是人类历史中使用胶粘剂最早的国家 and 发源地之一。在公元前1000年的周昭王时已知用胶。一些古代书籍如魏伯阳的《周易参同契》，葛洪的《抱朴子内外篇》，贾思勰的《齐民要术》等著作中，都有关于胶粘剂的制造和使用方面的详细记载。

许多出土文物也可以证明我国劳动人民早在二、三千年前就在制做工具和工艺品方面使用了胶粘剂。随着科学技术的进步和有机合成高分子科学的急速发展，出现了合成胶粘剂。而使用环氧胶粘剂只是近二十几年的事。

早在1860年伍尔兹 (Wultz) 就曾经指出用氧化乙烯容易合成高分子环氧化合物。1933年塞莱克 (Sehlack) 报道双酚A和环氧氯丙烷形成了树脂化合物。1936年凯顿 (Caetan) 制成了低熔点琥珀色环氧树脂。氧化乙烯与各种环氧化合物的衍生物从1936年开始应用于工业中。1939年格林里 (Greenlee) 制成了高熔点深色树脂。1943年凯西 (Caseah) 取得了以二元酸固化环氧树脂的专利，到1948年才开始应用于工业上。1955年考伯尔斯公司 (Koppers Corporation) 研制了环氧化热塑性邻甲酚——甲醛树脂，并于1965年开始生产。1956年联合碳化物公司 (Union Carbide Corporation) 提出了用过氧酸法制备环氧树脂，为环氧树脂的发展开辟了广阔的道路。1960年食品机械和化学公司 (FMC-corp.) 制成了环氧化聚丁二烯。1968年日本大日本油墨公司制成了甲基环氧氯丙烷型环氧树脂。

自从四十年代后期环氧树脂投入工业生产以来，最初是用于涂料工业。随着生产实践和科学技术的发展，环氧胶粘剂以独特的粘结力，良好的介电性能，稳定的耐腐蚀性能，高度的绝缘性和较高的机械强度逐步被人们所重视，认为它是一种新型的高分子合成粘结材料。直到它在机械工业、建筑工业、电子工业和航空工业等方面获得了广泛的应用以后，环氧胶粘剂才得到了迅速的发展。

在品种方面，不但双酚A环氧胶粘剂种类繁多，耐热性

较好的杂元素环氧胶粘剂和新型的环氧胶粘剂也相继出现，质量不断提高。

§ 2 使用环氧胶粘剂的优越性和局限性

环氧胶粘剂作为一项新技术几乎遍及国民经济的各个领域。用它可以代替部分焊接、铆接、螺栓连接。在建筑工业中可以粘结混凝土，修补混凝土裂缝，粘接新老混凝土及水暖管道，用于电气安装等。应用范围越来越广，使用数量也越来越大。使用环氧胶粘剂比焊、铆、螺栓等连接方式有以下几个方面的优越性。

1. 环氧胶粘剂能连接各种金属材料和非金属材料。除对聚苯乙烯、聚乙烯、尼龙、巨四氟乙烯以及有机玻璃等几种材料粘结力较差，或没有粘结力之外，对于两种性质不同的金属，以及金属和非金属材料均具有极强的粘结力。其剪切强度比一般铆、焊等方式连接要大。例如相同搭接面积的钢板，粘接比铆接的剪切强度高40~46%，甚至超过某种金属或合金的强度。

2. 胶接接头的应力能比较均匀地分布在全部胶接面上，从而改善了金属薄板（特别是有色金属）由于焊、铆、螺栓连接等方式引起的应力集中，局部起翘变形而造成的强度下降等现象。使屈服疲劳强度大大提高。在反复荷载下，铆钉经 3×10^6 次循环即破坏，而粘结可经受 4×10^6 次循环。主要原因是铆钉在反复加载过程中，容易产生应力集中，而先行破坏。

3. 采用胶接可以取消机械紧固件（螺钉、螺母和卡子），

并可使用较薄的材料，因此大大减轻了结构重量。这一点在航空和造船工业中更显得突出。例如，在飞机的某些结构（机翼和骨架装备）中采用胶接，可减轻重量的25%，有利于提高飞行速度。

4.接头具有良好的密封性，可省去专门的密封垫和密封片，从而节省了时间，降低了成本。在承受较大压力的气密和封闭结构件中，采用胶与焊，胶与铆，胶与螺栓等复合连接形式，不但可以提高接头的密封性，还可以提高接头的承载能力。此外，胶层还具有绝缘，耐腐蚀等优点。

5.对于陶瓷、玻璃、混凝土等脆性材料，既不能钻孔铆接，又不能电焊，就非采用胶接方式进行连接不可，这样就解决了电焊、铆接等所难以处理的问题。

6.采用环氧胶粘剂可以修复破损零件，解决异形、复杂构件和大面积接合等问题，其工艺简单，工效高，周期短，节约材料和资金，在这些方面环氧胶粘剂显示出了明显的优越性。

7.采用胶接可以简化设计和生产过程，提高工艺水平，并可根据使用要求，配制具有适宜的强度、硬度、韧性、绝缘、密封、吸收振动、耐高温、耐腐蚀等特殊性能的胶粘剂。

唯物辩证法告诉我们，事物总是一分为二的，任何事物有它的优点的一面，也必然有它的不足的一面，十全十美的东西是不存在的。环氧胶粘剂同样也是这样，它虽具有上述各方面的优越性，但还存在着一定的局限性。也就是说还存在着一些缺点和问题。主要有以下几个方面。

1.冷粘型环氧胶粘剂，仅能用于设备维修中受力不大和

使用温度不高的结构的胶接上，如气孔、裂纹、磨损等缺陷的修补，以及减速机对口的胶接等。

2. 热粘型环氧胶粘剂固化时，需要在高温（130~300°C）下方能起反应，如邻苯二甲酸酐固化剂与环氧树脂固化时，需加热到130°C以上。由于温度差和结构本身的固定而产生的内应力影响，仅适用于小零件和零件需要较大强度，以及易于加温处理的部件上。

3. 接头在长期工作过程中，胶层耐老化（光、热、湿、介质等）性能较差（如变硬，变脆，强度下降等）。工作温度一般不超过200°C，可靠温度低于100°C。

世界上的一切事物都是在不断地发展着，“人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。”随着科学技术的不断发展，通过反复实践和研究，这些问题将会逐步得到解决。胶接技术有着广阔的发展前途，但只有通过长期的反复实践，才能逐步地认识到它的内在规律，才能由必然王国走向自由王国。

§3 环氧胶粘剂在我国的发展情况

我国从1958年开始研究试制二酚基丙烷环氧树脂（简称双酚A）。这一新型的高分子粘结材料是大跃进的产物。这是我国工人和胶粘剂科技人员在毛主席的无产阶级革命路线指引下，以独立自主，自力更生，艰苦奋斗，奋发图强的革命精神所取得的丰硕成果。

近二十几年来，环氧树脂在我国从无到有，由少到多地得到了蓬勃地发展。目前双酚A环氧树脂已有十多种不同分

子量不同规格的品种投入生产，质量不断提高。具有特殊性能的非双酚A型环氧树脂，如酚醛环氧树脂、甘油环氧树脂、有机钛环氧树脂、异三聚氰酸环氧树脂、有机硅环氧树脂等新型环氧树脂也相继问世和投入生产。与此相适应的环氧胶粘剂正在迅速发展之中。目前我国已研制出的环氧胶粘剂有：室温固化胶粘剂、室温快速固化胶粘剂、低温固化的胶粘剂、高温固化的胶粘剂、高强度的胶粘剂、潜伏性单一包装的胶粘剂、胶接点焊胶粘剂等类型。根据其用途又有导电胶粘剂、导磁胶粘剂、导热胶粘剂、水下固化胶粘剂、超低温使用胶粘剂、密封胶粘剂、航空结构胶粘剂等。种类和品种繁多，举不胜举。

随着我国电子、机械、航空、建筑及宇宙科学的飞速发展，对环氧胶粘剂的性能要求更加全面，现有的成果还远远不能满足社会主义建设飞速发展的需要。随着科学技术的进步，环氧胶粘剂将以无比旺盛的生命力，迅猛异常地向前发展。

第二章 胶粘原理

目前对于胶粘理论方面的研究还很不成熟，对于实际工作还缺乏指导意义。长期以来为了解释胶粘现象，曾提出过“吸附”、“双电层”、“扩散”等假说，但是直到现在还都处在争论之中。胶粘效果是与许多错综复杂的因素有关，涉及到流变学、界面化学、材料力学、高分子化学、物理化学与物理学等许多科学领域。在这一章里仅将人们公认的胶粘原理作一些初步的介绍。

要想使两个被粘物体粘接得好，必须使它们互相紧密接触，然后形成足够强度的结合。所用的胶粘液必须对被粘物体产生浸润，如果浸润较弱，就不能获得较强的粘结效果。这是进行胶粘的首要条件。

为了说明胶液的浸润情况，假设有一胶液(L)滴加在被粘固体(S)表面上。其浸润情况如图(2-1)所示。

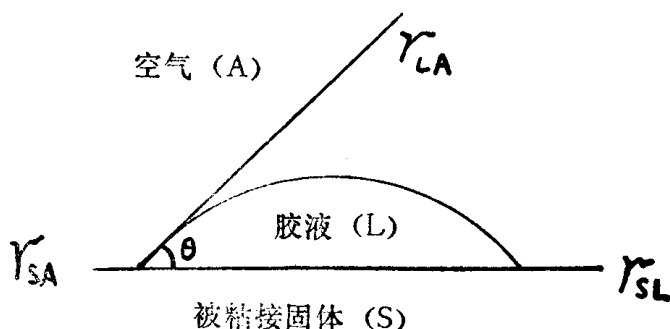


图 2-1 胶液在被粘接固体表面浸润情况

从图中可以看出，胶液的液滴与被粘固体（S）之间成 θ 角，称之为浸润角（ θ ）。胶液的浸润能力大小取决于 γ_{LA} 、 γ_{SA} 、 γ_{SL} 三力之间的关系，三力达到平衡时，其关系可用矢量表示之（ γ_{LA} 、 γ_{SA} 、 γ_{SL} 分别是液—气，固—气，固—液界面的界面张力或界面自由能）：

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cos \theta \quad (2-1)$$

浸润程度的大小可由 θ 角的大小来估计。当 $\theta > 90^\circ$ 时，胶液不浸润；当 $\theta = 90^\circ$ 时， $\cos \theta = 0$ ，则 $\gamma_{SA} = \gamma_{LS}$ ，胶液完全不浸润。

当 $\theta < 90^\circ$ 时，胶液则浸润，胶液能在被粘固体表面展开；当 $\theta = 0$ 或 $\theta = 180^\circ$ 时， $\cos \theta = 1$ ，则 $\gamma_{LA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA}$ ，胶液完全浸润。所以 θ 角越小浸润能力越强；反之， θ 角越大，浸润能力就越差。

胶液的表面张力越小，浸润角就越小，浸润能力就越好。胶液表面张力越大，浸润角就越大，浸润能力就越差。

固体表面的浸润性能与固体表面的结构有关。亲水性固体多半是离子型晶格构造，或分子间作用力很强的固体，如碳酸盐，硅酸盐，金属氧化物等。憎水性固体则其极性很小，如石墨，高分子聚合物等。

粘度与表面张力较小的环氧胶粘剂对于表面张力比较大的固体，如金属，陶瓷，玻璃等均具有较好的浸润能力和渗透能力。金属表面张力随着原子体积的增大而减少，金属的模数越大，强度越大的金属，粘结性越好。如果被粘物表面被油污或被其它杂质所复盖，使金属的表面张力降低，或有非活性基团物质的存在，这些因素都会严重地影响胶液对被

粘物体的浸润能力。

为了增强环氧胶粘剂对被粘物体的浸润能力，对被粘物体表面必须进行处理，去掉污染物，恢复被粘物体的原来的比较高的表面张力，以利于环氧胶粘剂的浸润和粘附。

对被粘物表面进行化学处理，在金属表面则可形成一极性较强的致密的氧化膜，增大它的表面张力而易被浸润。对于一些非极性的难粘的高聚物，如聚乙烯、氟塑料和某些橡胶（如丁基橡胶、乙丙橡胶、氟橡胶等），化学处理可以增加被粘表面的极性基团，以有利于浸润和粘附。或者使聚烯烃表面机械强度较低的低分子量的聚合物进行交联，形成机械强度增大的高分子量聚合物，而利于粘合。

第二个条件是环氧胶粘剂与被粘物体能形成某种最低能量的结合，也就是说要有一定的粘结力。这种力包括环氧胶粘剂固化后本身的内聚力和胶粘剂与被粘物体之间的粘附力。

胶粘剂的内聚力同其组成材料和用量有关，与固化条件（温度、压力、时间）也有一定的关系。例如，胶粘剂配方中所选用的环氧树脂、改性树脂、活性稀释剂和活性增韧剂不同，其化合物的官能团不一样，材料用量不一样，则组成的胶粘剂内聚力也不一样。实验证明，含有机官能团 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CONH$ 、 $-Cl$ 等聚合物在大多数情况下胶结性能是良好的，如聚缩醛、环氧树脂，酚醛缩合物，聚酯和聚氨基甲酸酯等。胶层的内聚性能在很大程度上也决定于分子内与分子间的力，不同的聚合物其内聚力大小各不相同。要选用内聚力不同的合成树脂，增韧剂和稀释剂以改善环氧胶粘剂的内聚性能。现将部分有机官能团的克分子内聚力汇

列在表 2—1 中。

表2—1 各种有机官能团内聚力的数值

有机官能团	克分子内聚力 (卡/克分子)	有机官能团	克分子内聚力 (卡/克分子)
—CH ₂	990	=CH ₂	1780
—OH	7250	—NH ₂	3530
—COOH	8970	>CO	4270
—COOCH ₃	5600	—CHO	4700
—Cl	7400	—COOC ₂ H ₅	6230
—CONH	16200	—NO ₂	7200
		—CONH ₂	13200

环氧胶粘剂对被粘物体表面的粘附力，大致分为三种：化学粘附力，物理粘附力和机械粘附力。分述如下。

§ 1 化学粘附力

在环氧胶粘剂中，对胶粘性能起决定作用的是环氧树脂。环氧树脂是两端含有环氧基的长链的多元醇、为线型结构，可用简图表示如下：

