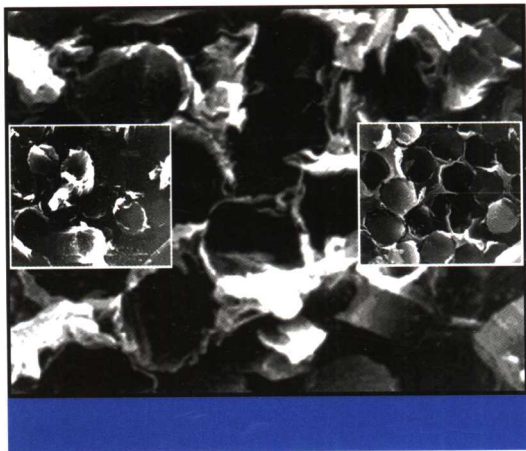


赵福君 王 超 编著

高性能胶黏剂



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

高性能胶黏剂

赵福君 王 超 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

本书结合作者长期从事胶黏剂研究工作的科研经验和取得的相关成果,并汇集国内外各方面资料,系统介绍了高性能室温固化耐热环氧树脂胶黏剂、耐高温和对多种材料都具有良好粘接性能的高性能酚醛树脂胶黏剂,以及 C/C 复合材料粘接用瞬间耐热胶黏剂的配方设计基本原理和制备过程中的关键技术。此外,还介绍了胶黏剂在湿热老化过程中变化行为的研究方法,并理论联系实际地举例说明。

本书可供从事胶黏剂研究、生产和应用的技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

高性能胶黏剂/赵福君,王超编著. —北京:化学工业出版社,2006.6
ISBN 7-5025-8967-8

I. 高… II. ①赵…②王… III. 胶黏剂-基本知识
IV. TQ43

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 071085 号

高性能胶黏剂

赵福君 王超 编著

责任编辑:靳星瑞

责任校对:宋 玮

封面设计:张 辉

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 6 1/2 字数 171 千字

2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8967-8

定 价:19.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

树脂型胶黏剂起源于国防工业的特殊技术要求，而今已广泛应用于国民经济的各个领域。在工业领域应用最为广泛的树脂型胶黏剂当属环氧树脂胶黏剂和酚醛树脂胶黏剂。

近年来，树脂型胶黏剂的新技术和新品种不断涌现，推动了胶黏剂技术的发展。尤其是室温固化耐热环氧树脂高性能胶黏剂、耐高温和对多种材料都具有良好粘接性能的酚醛树脂胶黏剂、C/C 复合材料粘接用瞬间耐热胶黏剂的高性能化以及胶黏剂耐久性能的理论研究的发展，都对胶黏剂技术的进步起到了推动作用。本书系统介绍了以上胶黏剂的配方设计原理和制备过程中的技术关键。此外，还介绍了胶黏剂在湿热老化过程中变化行为的理论研究方法，并适当举例说明，目的是使胶黏剂研究、生产和应用人员能够了解高性能胶黏剂的配方设计原理，为设计新配方提供基本理论依据和具体方法。

由于作者水平有限，加之编写时间较为仓促，书中不妥之处在所难免，欢迎读者批评指正。

赵福君 王 超

2006 年 6 月于哈尔滨

目 录

1 粘 接 基 础

1.1	粘接作用机理及其影响因素	1
1.2	粘接现象的理论解释	2
1.3	粘接强度的影响因素	6
1.3.1	粘接接头的破坏形式	7
1.3.2	被粘材料表面粗糙度对粘接强度的影响	8
1.3.3	被粘材料表面处理对粘接强度的影响	8
1.3.4	胶层厚度的影响	13
1.3.5	晾置时间与温度的影响	13
1.3.6	固化条件的影响	14
1.4	胶黏剂表面和界面研究的主要方法	15
1.4.1	X 射线光电子能谱	15
1.4.2	X 射线能谱	18

2 高性能环氧树脂胶黏剂

2.1	高性能室温固化耐热环氧树脂胶黏剂	19
2.1.1	高性能室温固化环氧树脂胶黏剂提高耐热性的 方法	19
2.1.2	高性能室温固化耐热环氧树脂胶黏剂提高韧性的 方法	22
2.1.3	高性能室温快速固化耐热环氧树脂胶黏剂	25
2.2	高性能中温固化环氧树脂胶黏剂	30
2.2.1	高性能双组分中温固化环氧树脂胶黏剂	30
2.2.2	高性能潜伏性中温固化环氧树脂胶黏剂	33

2.3	高性能高温固化环氧树脂胶黏剂	38
2.4	高性能功能性环氧树脂胶黏剂	43
2.4.1	高性能吸波环氧树脂胶黏剂	43
2.4.2	对非金属有良好粘接性能的环氧树脂胶黏剂	45
2.4.3	零膨胀环氧树脂胶黏剂	51

3 高性能酚醛树脂胶黏剂

3.1	常用高性能酚醛树脂催化剂的类型	55
3.2	高性能改性酚醛树脂胶黏剂的主要类型	56
3.2.1	聚乙烯-乙烯醇改性酚醛树脂胶黏剂	61
3.2.2	元素聚合物改性酚醛树脂胶黏剂	65
3.2.3	过渡金属有机化合物为催化剂制备的酚醛树脂胶黏剂	68
3.2.4	马来酰亚胺改性酚醛树脂胶黏剂	76
3.2.5	高性能无溶剂型韧性酚醛树脂胶黏剂	81
3.3	高性能无挥发分酚醛树脂胶黏剂	82
3.4	碳纳米管的表面改性酚醛树脂胶黏剂	84
3.4.1	碳纳米管的表面改性	84
3.4.2	碳纳米管的纯化	84
3.4.3	碳纳米管表面改性	86
3.4.4	改性碳纳米管对酚醛树脂胶黏剂性能的影响	86

4 杂环耐高温胶黏剂

4.1	聚酰亚胺胶黏剂	88
4.2	双马来酰亚胺胶黏剂	91
4.2.1	双马来酰亚胺胶黏剂	92
4.2.2	橡胶改性双马来酰亚胺胶黏剂	93
4.2.3	环氧树脂改性双马来酰亚胺胶黏剂	93
4.2.4	四马来酰亚胺胶黏剂	94
4.3	氰酸酯树脂	94

4.3.1 氰酸酯树脂的改性.....	99
4.3.2 氰酸酯胶黏剂.....	99

5 C/C 复合材料的粘接

5.1 C/C 复合材料在航空、航天领域的应用	105
5.2 C/C 复合材料粘接用胶黏剂的选择	106
5.3 国外 C/C 复合材料粘接用胶黏剂研究发展状况	108
5.4 国内 C/C 复合材料粘接用胶黏剂研究发展状况	111
5.5 C/C 复合材料粘接用胶黏剂的设计	113
5.6 C/C 复合材料粘接用胶黏剂的制备	114
5.6.1 有机硅改性酚醛树脂的合成及其耐热性能	114
5.6.2 活性石棉的制备	117
5.6.3 促进剂的选择及其对有机硅改性酚醛树脂性能的影响	117
5.6.4 胶黏剂增韧体系的确定	119
5.6.5 胶黏剂配方的确定	120
5.7 固化行为对胶黏剂主要性能的影响	122
5.7.1 固化行为对玻璃化温度、交联密度和弹性模量的影响	122
5.7.2 固化行为对粘接强度的影响	123
5.8 胶黏剂贮存期的确定	124
5.9 胶黏剂结构变化行为与热分解机理的关系	125
5.9.1 胶黏剂热分解行为的红外光谱分析	125
5.9.2 胶黏剂热分解行为的 XPS 分析	127
5.9.3 胶黏剂的热重分析	129
5.10 胶黏剂在 C/C 复合材料表面浸润时间的计算	130
5.11 粘接接头在不同温度下剪切强度的变化	132
5.12 不同粘接方向粘接接头剪切强度的变化	133
5.13 不同温度下粘接接头表界面微观形貌和元素组成变化	134

5.14	不同温度下粘接接头破坏形式的分析	138
5.15	不同热老化温度下胶黏剂红外光谱的变化	140
5.16	不同热老化温度下粘接接头剪切强度的变化	143
5.17	粘接接头在模拟环境下的分析	144
5.18	磷酸盐基耐高温胶黏剂	147
5.18.1	固化剂热处理温度与热处理时间确定	148
5.18.2	胶黏剂的热性质	151
5.18.3	胶黏剂的 XRD 图分析	153

6 胶黏剂耐湿热老化性能的研究

6.1	胶黏剂粘接接头耐湿热老化性能的研究	159
6.1.1	C/C 复合材料的表面处理	159
6.1.2	表面处理对粘接强度的影响	163
6.1.3	表面处理对胶黏剂吸水率的影响	164
6.2	固化条件对粘接接头耐湿热老化性能的影响	165
6.3	湿热老化温度对胶黏剂结构和剪切强度变化行为的影响	167
6.4	湿热老化对粘接接头表面微观形貌和元素组成的影响	169
6.5	湿热老化过程中粘接接头破坏形式的分析	173
6.6	粘接接头耐盐雾老化性能的考核	176
6.7	水分在粘接接头扩散系数的计算	177
6.7.1	水分在粘接接头扩散系数的计算	177
6.7.2	表面处理对水分在粘接接头扩散系数的影响	178
6.8	水分在粘接接头扩散动力学的计算	179
6.8.1	水分在粘接接头扩散动力学的不同计算方法	179
6.8.2	表面处理对水分在粘接接头扩散动力学的	181
6.9	粘接接头服役期和湿热老化温度关系式的推导	183

6.10	湿热老化温度与玻璃化温度以及吸水率关系式的 推导.....	185
6.11	C/C 复合材料粘接接头界面的定量分析	190
6.11.1	分析原理.....	191
6.11.2	吸水率的计算.....	192
6.11.3	水分在粘接接头界面扩散系数的计算.....	192
6.11.4	水分在粘接接头界面扩散动力学的计算.....	194
参考文献		197

1 粘接基础

粘接技术是一个既古老又年轻的技术。所谓古老是指它在使用上历史悠久，大约有 5000 年的历史，但真正开始进入胶黏剂工业化时代还是 1909 年第一个合成胶黏剂的原料——酚醛树脂的发明；所谓年轻，是指它在理论上的研究只有 50 年的历史，而且许多机理还仅仅局限于某些特殊现象的理论解释，而没有一种理论可以比较全面地解释有关粘接现象。

胶黏剂可以对金属或非金属材料等进行自粘或互粘，提高比强度，减轻重量，功能性胶黏剂还起到导电、导磁和绝缘等作用。此外，采用粘接技术还具有简化工艺、降低成本等优点，在国民经济各领域得到越来越广泛的应用。当然，胶黏剂也存在耐热性能以及耐久性能差，和焊接相比强度相对较低等一系列缺点，但是这并不影响其应用。

1.1 粘接作用机理及其影响因素

粘接过程是一个复杂的物理化学过程。粘接强度不仅取决于胶黏剂的表面结构和形貌，而且与粘接工艺有着密切的关系。胶黏剂与被粘材料表面通过界面相互吸引和连接作用的力称为粘接力，粘接力的产生是多方面的。主要有：①化学键，又称为主价键力，包

括离子键、共价键和金属键，它们具有较高的键能，在胶黏剂与被粘材料之间如果引入化学键可以大幅度地提高粘接强度。②分子间作用力，又称次价键力，包括取向力、诱导力、色散力和氢键力，是提高粘接强度的主要来源，广泛存在于所有粘接体系中，但一般比化学键低一个数量级。③界面静电引力，当金属与非金属材料密切接触时，在接触面电化学势的热力学平衡过程中会形成双电层，产生静电引力，一切具有电子供给体和接受体的物质都可以产生界面静电引力。④机械作用力，从物理化学观点看，它与粘接强度无关，而是一种增加粘接效果的方法，在多孔材料的粘接上体现得最为明显。

在以上各种产生粘接力的因素中，只有分子间作用力普遍存在于所有粘接体系中，而其他作用力只是特殊条件下才成为粘接力的来源。

1.2 粘接现象的理论解释

浸润理论认为：为了获得良好的粘接强度，粘接过程中，胶黏剂必须是容易流动的液体，才有利于界面分子的接触，胶黏剂和被粘材料之间处于湿润状态，胶黏剂能够自动在被粘材料表面展开，界面分子充分靠近，湿润程度好，会增大实际粘接面积，提高粘接强度。完全浸润是获得高粘接强度的必要条件，浸润不完全，会使实际粘接面积减小，而且粘接界面会产生空隙，并在空隙周围产生应力集中，显著降低粘接强度。平衡状态下表面张力与接触角 θ 之间用 Young 公式表示为：

$$\gamma_{s-g} = \gamma_{s-l} + \gamma_{l-g} \cos \theta \quad (1-1)$$

式中 γ_{s-g} ——固-气界面表面张力，N/m；

γ_{s-l} ——固-液界面表面张力，N/m；

γ_{l-g} ——液-气界面表面张力，N/m。

胶黏剂和被粘材料接触，链段被被粘材料表面吸附，链节向最

有利的构型方向运动，胶黏剂的液面发生运动变形，使其前沿达到接触平衡接触角。接触角对时间的变化可以用自动润湿速度 $d\cos\theta/dt$ 来描述：

$$\frac{d\cos\theta}{dt} = \frac{\gamma_a}{\eta_a L} (\cos\theta_\infty - \cos\theta_t) \quad (1-2)$$

式中 γ_a ——胶黏剂表面张力；

η_a ——黏度；

θ_∞ ——无限长时间的接触角；

θ_t —— t 时间的接触角；

L ——胶黏剂-被粘材料的运动学长度特性值；

t ——时间。

式 (1-2) 表明胶黏剂的黏度越大，达到热力学平衡的速度越慢，但这只是讨论胶黏剂在平面上的浸润情况，而实际被粘材料的表面是粗糙的。假设粗糙表面被理想化看成由无数锯齿形凹槽（V 形槽）组成，如图 1-1 所示，胶黏剂浸润的时间可按下式计算：

$$t = \frac{2\eta_a l}{\gamma_a r \cos\theta} \quad (1-3)$$

式中 r ——胶黏剂流入 V 形槽的半径；

l ——胶黏剂流入 V 形槽的深度。

胶液流入 V 形槽的速度可以按下式计算：

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{\gamma_a \cos(\theta - \alpha) x_0}{3\eta_a} \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{y_0} \right) \quad (1-4)$$

积分得：

$$\frac{\gamma_a \cos(\theta - \alpha) x_0}{3\eta_a} \times \frac{x_0}{y_0} \times t = y_0 \lg \left(\frac{y_0}{y_0 - y} \right) - y \quad (1-5)$$

图 1-1 中， x_0 为 V 形槽的半径， y_0 为 V 形槽的深度， x 为 t 时刻胶黏剂浸润到 V 形槽的半径， y 为 t 时刻胶黏剂浸润到 V 形槽的深度， θ 为 t 时刻 V 形槽内胶黏剂与 V 形槽壁的夹角， α 为 V 形槽与 y 轴的夹角。式 (1-5) 表明缝隙是永远不能被完全填平的，虽然推算过于理想化，但仍然可以用来估算胶黏剂浸润被粘材料缝

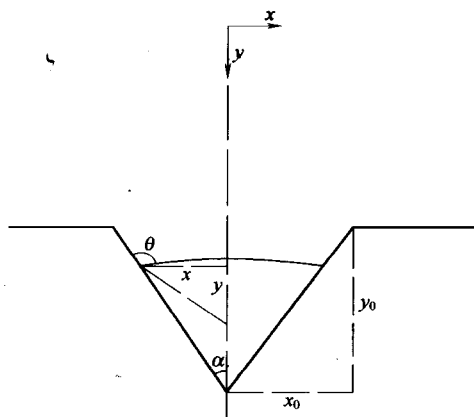


图 1-1 胶黏剂在被粘接材料表面浸润示意图

隙所需要时间的数量级。

D. Bruyne 提出的吸附理论认为粘接力的主要来源是分子间作用力。胶黏剂与被粘材料表面的粘接力与吸附力具有某种相同的性质，胶黏剂分子在被粘材料表面扩散，使两者的极性基团或分子链段相互靠近，当达到一定距离后会产生吸附力。Mclaren 和 D. Bruyne 利用粘接强度与胶黏剂中某些具有吸附作用的基团浓度存在某种依赖性关系证明了吸附理论的存在。

Воюцкий 首先建立了扩散理论，并认为在粘接高分子材料时，由于分子链段热运动，胶黏剂分子链段与被粘材料的分子链段相互扩散，使黏附界面消失，形成过渡区，产生良好的粘接强度。胶黏剂和被粘材料之间的相溶性和溶解度参数决定了扩散效果。但相溶性只能说明高分子材料粘接过程中是否扩散，至于扩散程度还取决于溶解度参数。实际粘接过程中，往往借助有效的溶剂、加热和加压等方法促进粘接界面的扩散，达到有效粘接的目的。Campion 利用仪器分析手段证明了界面扩散现象的存在。

Skinner、Savage 和 Rutzler 在 1953 年提出以双电层为理论基础的静电理论。该理论认为当金属与非金属材料密切接触时，由于金属对电子的亲合力低，容易失去电子，而非金属对电子的亲合力

高容易得到电子，所以电子可以从金属移向非金属，在界面产生接触电势，形成双电层产生静电引力，一切具有电子供给体和接受体的物质都可以产生界面静电引力作用。双电层是含有两种符号相反的空间电荷，这种空间电荷间形成的电场产生对粘接有贡献的吸附作用。Possart 于 1988 年在不破坏粘接界面的情况下，测出了电荷密度和双电层储能。

C. H. Hofricher 在 1948 年提出化学键理论，即所有已知的光谱研究结果均表明化学键理论是以胶黏剂分子和黏合表面的电子、质子相互作用为基础的。这些相互作用都是特定的，它们可以通过黏合表面化学键的分子轨道的量子力学理论描述，由于化学键要比分子间作用力高出许多倍，因此它是最理想的粘接方式。但目前已知体系对于黏合面都具有高度选择性，而这些位置的细节情况目前仍是未知的。因此，胶黏剂和粘接界面的化学键不能自动确保粘接界面具有较高的粘接强度。

Mcbain 和 Hopkis 提出的机械结合理论认为：液态胶黏剂充满被胶接物表面的缝隙或凹陷处，固化后的界面区产生齿合或锚接效果，该理论认为胶接作用归因于机械黏附作用，并可以解释多孔材料的粘接问题，但这一理论无法解释非多孔材料的粘接问题。

$$F = \frac{WH}{\lambda} \quad (1-6)$$

式中 F ——摩擦力；

W ——法线压力；

H ——固体表面的凹凸高度；

λ ——单位长度的凹凸高度。

20 世纪 60 年代以来，科学家们还提出了弱界面层理论、五环说和流变理论等，但还都没有以上理论成熟。总之，虽然以上理论可以解释粘接过程中的某些现象，但迄今为止有关粘接的任何一种理论都不能单独解释粘接现象，而且任何一种理论对粘接强度的贡献大小尚不能通过实验手段加以鉴别。

1.3 粘接强度的影响因素

粘接强度不仅与胶黏剂本身的结构和性能有关，而且还严重依赖被粘材料的表面结构和粘接工艺。胶黏剂交联密度大，韧性优异以及具有较多的极性基团，都可以提高粘接强度；对于被粘材料的表面结构而言，适当的粗糙度，较高的极性可以有效地提高粘接强度；其次，粘接工艺对胶黏剂的粘接强度也有一定影响，例如：胶层厚度、固化温度、固化压力、固化时间、晾置时间与温度。

理想粘接强度是：等温、等压下把两相从平衡位置可逆地分开到无穷远处要求的自由能。

$$\sigma^2 = \frac{16}{\sqrt{3}} \times \left(\frac{W_a}{Z_a} \right) \quad (1-7)$$

Z_a 是两相平衡距离，在色散力情况下 $Z_a = 2\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$)， $W_a = 100 \times 10^{-3} \text{N/m}$ ，由此计算的理想粘接强度 1500MPa ，比实际黏合强度大至少两个数量级，但实际上断裂过程的可逆是不存在的，断裂过程中伴随大量的黏弹损耗。因此，实际强度决定于已存在的裂缝性质和体系的黏弹性质。粘接界面区和本体相区存在着裂缝，围绕着裂缝会产生应力集中，体系局部应力大于局部强度，会发生断裂，产生条件是：

$$\frac{\mu}{A} \geq G \quad (1-8)$$

式中 μ ——试样整体弹性形变能；

A ——裂缝界面积；

G ——裂缝产生单位面积的能量 $G = W_c + W_p$ 或 $G = W_a + W_p$ ；

W_c ——内聚功；

W_p ——塑性功；

W_a ——黏合功。

理想状态下产生强黏合键条件是平衡界面距离 $2 \sim 5\text{\AA}$ ($1\text{\AA} =$

0.1nm), 界面是有一定厚度的区域, 大分子链段可以相互渗透或作用, 其机械强度与结构密切相关。当界面强度小于本体强度, 发生界面分离, Criffith 判据条件:

$$\sqrt{\frac{E_{12}G_1}{\alpha_{12}}} = \sqrt{\frac{E_2G_2}{\alpha_2}} \quad (1-9)$$

其中相 1 强于相 2, 无界面化学键。

由于

$$E_{12} \cong \sqrt{E_1 E_2}, G_a \cong \sqrt{G G_a}$$

所以

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_{12}} < \frac{E_2 G_2}{E_1 G_1} \quad (1-10)$$

1.3.1 粘接接头的破坏形式

胶黏剂粘接材料的破坏主要有四种: 界面破坏、内聚破坏、混合破坏和材料破坏。以上四种破坏形式不是同时发生在粘接接头, 而是分别发生的, 对于同一种粘接接头, 有可能在不同条件下产生不同的破坏形式。胶黏剂粘接接头的四种破坏形式见图 1-2。

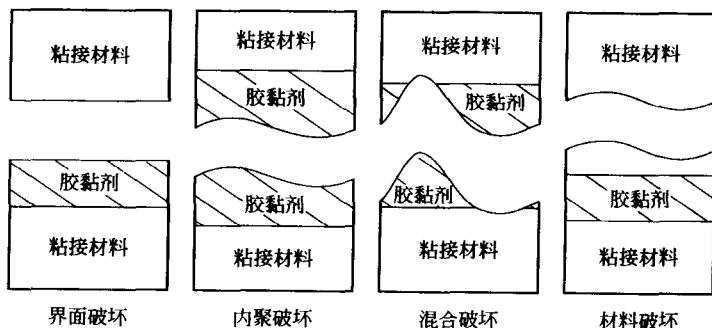


图 1-2 胶黏剂粘接接头的四种破坏形式

界面破坏是由于胶黏剂和被粘材料之间结合力极弱, 粘接接头破坏时, 从界面脱粘, 此时胶黏剂和被粘材料的内聚强度均高于界面结合强度。内聚破坏是由于胶黏剂内聚强度低于界面结合强度和被粘材料的内聚强度造成的。混合破坏是由于胶黏剂内聚强度、界面结合强度和被粘材料的内聚强度相同造成的。材料破坏是由于被

粘材料的内聚强度低于界面结合强度和胶黏剂内聚强度造成的。

1.3.2 被粘材料表面粗糙度对粘接强度的影响

被粘材料表面粗糙程度是产生机械黏合力的源泉之一，适当提高粗糙度可以增加粘接接触面积，从而提高粘接强度，但粗糙度过大会使界面接触不良，胶黏剂不易浸润和渗透，容易造成缺少胶黏剂或胶层过大，粘接强度反而下降；而过低的粗糙度也使胶黏剂浸润不良或胶层过薄，粘接强度同样下降，因此适当的粗糙度对于材料的粘接有重要影响，材料粘接时通常采用砂纸打磨后再进行其他处理，从而获得适当的表面性能，更好地提高粘接效果。

1.3.3 被粘材料表面处理对粘接强度的影响

表面处理可以提高被粘材料的表面极性和接触面积，从而提高粘接强度，对于金属材料通常采用化学氧化处理和电化学处理，例如：LY12CZ 铝合金通常采用铬酸或磷酸阳极化处理，可以使表面产生更多的极性基团，特别是磷酸阳极化处理可以形成孔深 40~60nm、孔径 30~50nm 和膜厚 40~60nm 的氧化膜，从而显著提高粘接强度和耐久性能。而非金属材料的表面处理则更为复杂，由于非金属材料大多为难粘材料，因此表面处理更为重要。

1.3.3.1 化学改性方法

化学氧化法是比较早的用于聚烯烃进行表面改性的方法，即用氧化剂处理聚烯烃，使其表面氧化生成极性基团，其氧化方法有多种。

(1) 酸氧化法

在化学氧化法中，酸氧化法是最常见的一种表面处理方法，常用的强酸性氧化液有：无水铬酸-四氯乙烷体系、铬酸-醋酸体系、氯酸-硫酸体系以及重铬酸盐-硫酸体系等，其作用原理是：处理液的强氧化作用使聚合物表面分子被氧化，在材料表面层生成羟基、羰基、羧基、磺酸基或不饱和键等极性基团，这些基团的生成，可使聚合物表面活化，使亲油表面活化成亲水表面，达到提高聚合物