

内 容 简 介

胶粘剂广泛应用于零、部件的连接和装配以及设备和仪器维修等方面。

本书共分七章 第一章热固性树脂胶粘剂、第二章热塑性树脂胶粘剂、第三章橡胶胶粘剂、第四章特种胶粘剂、第五章无机胶粘剂、第六章天然胶粘剂、第七章粘接强度的测试方法。

本书着重介绍了电子工业应用的二百多个胶粘剂配方、性能和用途。对比较新的胶粘剂品种也作了简单的介绍。

本书内容紧密结合生产实际，列举了一些应用实例。可供从事胶粘剂工作的工人、技术人员参考。

电 子 工 业 常 用 胶 粘 剂

《电子工业常用胶粘剂》编写组 编

*

国防工业出版社 出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₁₆ 印张13¹/₂ 314千字

1981年1月第一版 1981年1月第一次印刷 印数：0,001—8,600册

统一书号：15034·2089 定价：1.10元

目 录

概述	1	第五节 点焊胶	155
第一章 热固性树脂胶粘剂	3	第六节 焊泥	160
第一节 环氧树脂胶粘剂	3	第七节 厌氧胶	163
第二节 酚醛树脂胶粘剂	52	第五章 无机胶粘剂	169
第三节 脲醛树脂胶粘剂	65	第一节 硅酸盐胶粘剂	169
第四节 异氰酸酯、聚氨酯 和不饱和聚酯胶粘剂	67	第二节 磷酸盐胶粘剂	171
第五节 有机硅树脂胶粘剂	76	第六章 天然胶粘剂	185
第二章 热塑性树脂胶粘剂	94	第一节 矿物胶粘剂	185
第一节 溶剂型热塑性树脂胶粘剂	94	第二节 植物胶粘剂	187
第二节 热塑性树脂胶粘剂	100	第三节 动物胶粘剂	188
第三章 橡胶胶粘剂	114	第七章 粘接强度的测试方法	195
第一节 橡胶胶粘剂的组成	114	第一节 剪切强度的测试方法	195
第二节 天然橡胶胶粘剂	115	第二节 抗拉强度的测试方法	196
第三节 合成橡胶胶粘剂	117	第三节 不均匀扯离强度的测试方法	198
第四章 特种胶粘剂	131	第四节 冲击强度的测试方法	199
第一节 导电胶	131	第五节 剥离强度的测试方法	201
第二节 导磁胶	147	附录一 常用胶粘剂索引	203
第三节 热熔胶和压敏胶	148	附录二 常用材料的表面处理方法	207
第四节 光敏胶	151	附录三 几种金属材料粘接的 结构形式	210

概 述

胶粘剂（又称粘结剂或粘合剂，简称胶）是一类具有优良粘接性能，能将各种材料牢固地粘接为一体的物质。借助胶粘剂进行连接的方法称为胶接（通称粘接），是一种广泛应用的连接方法。与其他连接方法（如铆接、焊接和螺钉连接等）相比，粘接有以下优点：

1. 可以连接性质不同的材料，如金属和非金属的连接。也可连接很薄的材料或两者厚度相差很大的材料。

2. 铆接时，由于受冲击力的作用，焊接时，受高温的作用，均产生较大的变形。而粘接变形小，利于连接金属薄板、箔以及小型、异型和复杂的零件。

3. 粘接接头中的胶层分布均匀，应力集中现象比铆接、焊接等连接方式小。因此，它有较强的剪切强度、抗拉强度和耐疲劳强度。

4. 粘接接头外形光滑，具有密封、绝缘和耐腐蚀等性能，可满足不同的要求。根据需要，还能得到具有特殊性能（如导电等）的粘接接头。

5. 用胶粘剂对设备和零、部件进行修复，工艺简便、成本低。

粘接接头也有不足之处：有机胶粘剂易老化、耐热性差（不超过 300°C ），无机胶粘剂虽耐热，但性脆；粘接接头抗剥离和抗冲击能力差等。

粘接是通过胶粘剂作为中间媒介层来连接的。胶粘剂固化后的强度（即内聚力），胶粘剂与被粘接材料表面的粘附作用（即粘附力）都是影响胶粘剂粘接强度的主要因素，而粘附力往往起着主导作用。因而，胶粘剂的粘接强度的高低，不仅取决于选用的胶粘剂和工艺，而且与被粘接材料的性质和表面状态以及接头形式有着密切的关系。

首先，合理地选用胶粘剂，并采用正确的工艺（如配胶、涂胶、晾置、迭合、加压和固化等）是很重要的。胶粘剂固化后的胶层应具有足够的强度和韧性，并在液态时，表面张力要小，能浸润被粘接材料的表面，最好要有一定的渗透能力。此外，胶粘剂在固化时，收缩率要小，固化后的胶层，其热膨胀系数应和被粘接材料接近。

由于被粘接材料的性质和粘接接头的形式不同。因此，必须根据不同的粘接对象和使用要求，选用合适的胶粘剂和工艺。

胶粘剂的用法及固化条件，随其种类、性能和要求的不同而异。在加热或加压下固化的接头，其强度比室温或不加压条件下固化的接头要高。但是，在保证质量要求的情况下，应采用简单的工艺。

其次，正确地设计粘接接头，能扩大粘接面积和得到合理的负载方式，以充分发挥胶粘剂的特点，得到良好的效果。粘接接头比铆接、焊接和螺钉等连接的接头，设计更复杂。例如，胶粘剂的剪切强度和抗拉强度较高，不均匀扯离强度和冲击强度较低，而剥离强度更低。应根据接头的受力情况（如剪切、拉伸、弯曲、压缩、冲击和剥离等）设计接头，尽量使接头承受剪切和拉伸应力，避免承受不均匀扯离、冲击和剥离应力。在特殊情况下，可采用粘接与机械连接相结合的结构形式，以提高其粘接强度和耐疲劳强度。

根据理论推导和实际测定，粘接强度随搭接宽度和长度的增加而增大，而长度增加是有限度的，超过一定长度后，强度反而有所下降。在设计接头时，必须注意这一特点。胶层厚度对粘接强度的影响很大，随着胶层的增厚，粘接接头产生的内聚力破坏的几率会增加，而粘接强度会降低。厚薄不均的胶层，在受力时也容易产生应力集中。这些，在工艺上（如确定合理的胶粘剂用量和加压等）都应注意。

此外，被粘接材料表面的预处理也十分重要。正确的表面处理，使被粘接的表面能被胶粘剂充分浸润，能得到良好的粘接强度。根据试验，经过正确的表面处理后，可以提高强度。为了使粘接接头获得最大的强度，对各种被粘接的材料，必须选择合适的表面处理工艺，并严格操作。一般材料表面都有油污（尤其是金属材料更多）、脏物、氧化层和水份等，将会直接影响胶粘剂对被粘接表面的粘附作用。处理后的表面应防止油污，尽量在短时间内进行粘接，否则应重新处理。此外，被粘接表面还要有一定的粗糙度，粘接的效果更好。

在电子工业中，粘接技术已成为一种必不可少的工艺方法。在电子装备的零、部件的连接和装配，工模夹具，刃、量具制造和设备维修等方面，可以部分代替铆接、焊接和螺钉等机械连接。

胶粘剂的分类方法很多，本书是按胶粘剂主体材料的性质来分类的，分为热固性树脂胶粘剂、热塑性树脂胶粘剂、橡胶胶粘剂、无机胶粘剂和天然胶粘剂，还有特殊用途的胶粘剂。

第一节 环氧树脂胶粘剂

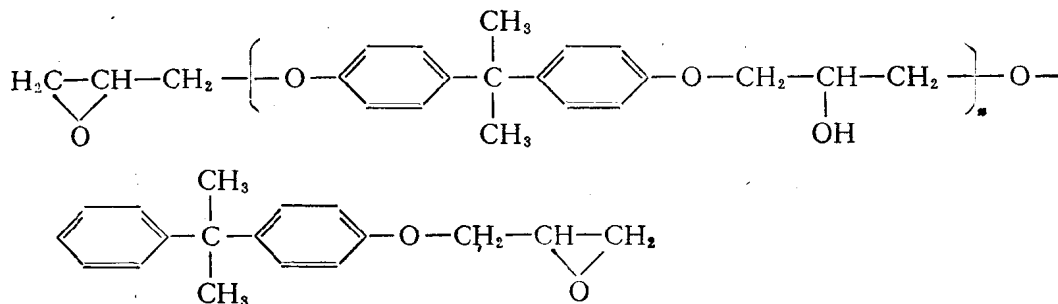
一、概 述

环氧树脂胶粘剂，粘接强度高，固化时体积收缩率小，电性能良好，化学稳定性高，其耐碱性比酚醛树脂胶和聚酯树脂胶好。并可在接触压力下室温固化。广泛应用于雷达、通讯机、计算机和电子仪器、仪表等元、器件的制造中。

二、环氧树脂胶粘剂各组分及选用原则

(一) 环氧树脂

双酚 A 环氧树脂是由环氧氯丙烷与二酚基丙烷缩聚而成。结构式如下:



由于环氧树脂分子结构中，含有脂肪族羟基（ $\text{R}-\text{C}-$ ）、醚基（ $-\text{O}-$ ）和极为活

$$\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array}$$

1108974

活泼的环氧基 ($-\text{CH}-\text{CH}_2$)。极性的羟基和醚基,使环氧树脂的分子和相邻表面之间产生



电磁吸力。环氧基与含有活泼氢的金属表面起化学反应生成化学键,因而环氧树脂胶粘剂的粘接强度很高。胶粘剂用的环氧树脂和环氧化合物,见表 1-1。

表1-1 胶粘剂用的环氧树脂和环氧化合物

牌 号	原牌号	组 成	软化点(°C)	环氧值 (当量/100 克树脂)
E-51	618	双酚A环氧树脂	液 体	0.48~0.54
E-44	6101	双酚A环氧树脂	12~20	0.41~0.47
E-42	634	双酚A环氧树脂	21~27	0.38~0.45
E-35	637	双酚A环氧树脂	20~35	0.30~0.40
E-31	638	双酚A环氧树脂	40~55	0.23~0.38
E-20	601	双酚A环氧树脂	64~76	0.18~0.22
	6828(616)	双酚A环氧树脂	液 体	0.52~0.54
A-95	695	三聚氰酸环氧树脂	熔点90~95	0.90~0.95
F-44	644	酚醛环氧树脂	≤40	>0.44
F-46	646	酚醛环氧树脂	≤70	≥0.44
	711	四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯	液 体	0.6~0.67
	712	羟甲基双酚A环氧树脂	液 体	0.4~0.5
		氨基四官能环氧树脂		0.4
	731	邻苯二甲酸二缩水甘油酯	液 体	0.6~0.65
	732	间苯二甲酸二缩水甘油酯		0.6~0.68
D-17	2000	聚丁二烯环氧树脂	粘稠液体	7~8%①
H-71	201	3, 4-环氧基-6-甲基环己烷甲酸		0.6~0.64
R-122	207	二氧化双环戊二烯		1.22
		二氧化双环戊烯基醚	固液混合	>0.95

① 为环氧基的含量。

(二) 固化剂

固化剂的作用是使线型的环氧树脂变成不溶不熔的体型结构的环氧树脂。环氧树脂的优异性能,只有在固化之后才能显示出来。可见,固化剂是环氧树脂胶粘剂中必不可少的成分。

许多物质都可作环氧树脂的固化剂。按固化剂的固化温度,分为高温、中温、室温和低温固化剂;按固化剂的反应类型,分为催化型和交联型固化剂;按固化剂的化学成分,分为胺类、酸酐类、杂环化合物类以及它们的改性物和潜性固化剂。

在选用固化剂时,应考虑产品的性能要求(粘接强度和电性能)、使用环境条件(温度、湿度和工作介质)以及允许的固化条件(如能否加热、加压,固化时间的长短)等。高温固化时,用芳香胺、酸酐类和双氰胺等;中温固化时,用咪唑类;室温固化,粘接强度要求不高时,用脂肪类胺类和改性胺类固化剂。若经常使用的胶,要用毒性小的各种改性固化剂。快速固化时,用酚醛改性胺类固化剂,并加入促进剂。在潮湿条件下,用酮亚胺及酚醛改性酮亚胺类固化剂等。

1. 胺类固化剂

1) 多元脂肪族胺类固化剂

此类固化剂在室温时，可以固化环氧树脂。固化反应时放出热量，促使环氧树脂固化。但此类固化剂有毒，适用期较短。胶层耐水性低、质较脆。固化剂的用量要求准确，用量过多过少，将会影响胶层的性能。特别是在有游离胺存在的情况下，会使胶层的耐水性降低。所以确定固化剂的用量是很重要的。各种伯胺、仲胺固化剂用量，可按下列式计算：

$$\text{胺类固化剂百分用量} = \frac{\text{胺的分子量}}{\text{胺分子中活泼氢原子数}} \times \text{环氧树脂的环氧值}$$

多元脂肪族伯胺固化剂，见表 1-2。

表 1-2 多元脂肪族伯胺固化剂

名 称	简 称	结 构 式	分子量	用量% ^①	固 化 条 件
乙二胺	EDA	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	60	6~8	室温/1天或80°C/3小时
二乙烯三胺	ETA	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	103	8~11	室温/1天或100°C/2小时
三乙烯四胺	TTA	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	146	10~11	室温/2~7天或100°C/2小时
四乙烯五胺	TPA	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	189	最高12 11~15	室温/2~7天或100°C/2小时
多乙烯多胺	PEDA	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$		14~15	室温/2~7天或100°C/2小时
二甲基胺丙胺	DMAPA	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	102	4~7	60°C/4小时 + 120°C/半小时
二乙基胺丙胺	DEAPA	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	130	5~8	60~70°C/4小时 + 120°C/1小时
氨基乙醇胺		$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$			
己二胺	HDA	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	116	12~15	室温/2天

① 当环氧树脂为 100 份时，胺固化剂的用量。

2) 芳香族胺类固化剂

用芳香族胺类固化的环氧树脂，粘接强度高，耐化学介质性能好，电性能较好，热变形温度较高。由于在固化后的环氧树脂中含有稳定的苯环，故芳香族二胺与脂肪族二胺相比，其热变形温度约高 40~60°C。常用的芳香族类胺固化剂，见表 1-3。

表 1-3 芳香族胺类固化剂

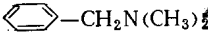
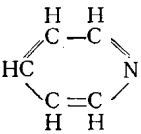
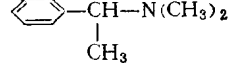
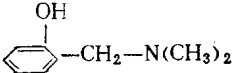
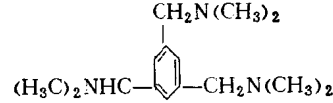
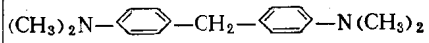
名 称	结 构 式	熔点°C	用量%	固 化 条 件
间苯二胺		63	14~15	80°C/2小时 + 150°C/2小时
4, 4'-二氨基二苯基甲烷		89	27~30	
4, 4'-二氨基二苯基砜		175	30~35	130°C/2小时
间苯二甲胺		液体	16~20	室温/24小时 + 70°C/1小时或 80°C/3小时
间氨基苯胺		38		
苯基二甲胺			6	80°C/1小时或室温/3小时
2, 6-二氨基吡啶		121		

绝大多数的芳香胺是固体，在和环氧树脂混合时必须加热，操作不方便，适用期也短。为了克服上述缺点，将两种芳香胺配成共熔混合固化剂，或用单环氧化物与芳香胺在室温下制成液体固化剂，它们容易和环氧树脂混合。常用 60~70% 的间苯二胺与 40~30% 的二氨基二苯基甲烷的共熔物，它为暗褐色液体。

3) 叔胺及其盐类固化剂

叔胺分子比较活泼，可在室温下固化环氧树脂，而且固化速度快。其用量为环氧树脂重量的 5~15%。常用的叔胺固化剂，见表 1-4。

表 1-4 叔胺类固化剂

名 称	简 称	结 构 式	用量%	固 化 条 件
三 乙 胺	TEA	$N(C_2H_5)_3$	10~15	100°C/1 小时
苄基二甲胺			6	室温/3 小时或 80°C/1 小时
三乙醇胺		$N(C_2H_4OH)_3$	13~15	100°C/3 小时 + 120°C/3 小时
吡 啶	PRN			
α -甲基苄基二甲胺				
二甲胺基甲基苯酚	DMP-10		16	
2, 4, 6-三(二甲胺基)苯酚	DMP-30 或 K-54		5~10①	80°C/1 小时
4, 4'-二二甲胺基二苯甲烷	TMD		0.5~1	

● 作促进剂时，用量为 0.1~3%。作双酚 A 环氧树脂（环氧值 0.52~0.54）固化剂时，用量为 10%。用于环氧树脂—液体多硫化物体系（室温固化）时，用量为 10~15%，加热固化时，用量为 6%。

2. 改性胺类固化剂

由于胺类固化剂（多数脂肪族多胺）蒸汽压较高，容易挥发，毒性较大，对人体有害。在使用过程中，适用期短，固化剂用量要求准确。近年来，国内已研制出多种改性胺类固化剂，它们是胺类与环氧化物的加成反应物、胺类与树脂的缩合反应物和氨基乙基化产物等。

1) 胺类与环氧化物加成反应物

由脂肪族多胺与环氧乙烷反应制得的加成反应物，由于分子量增加，降低了脂肪族多胺的活性，使脂肪族多胺的挥发性降低，毒性小。胺类与环氧化物的加成反应物，见表 1-5。

2) 苯酚—甲醛—二元脂肪伯胺缩合反应物

由于这类缩合反应物的分子结构中含有酚羟基，故加快了固化剂中胺基与环氧树脂中环氧基化学反应的速度。用它们做固化剂，可制成快速固化的环氧树脂胶粘剂，如 HY-914, SW-2, SW-3 等胶粘剂。这类固化剂又称酚醛改性胺类固化剂，见表 1-6。

表1-5 胺类与环氧化物的加成反应物

牌 号	名 称	外 观	用量%	固化条件	特 性
120	β -羟乙基乙二胺	淡黄色粘性液体	16~18	室温/1天或80°C/3小时	粘度小, 毒性小, 易吸水
590	间苯二胺与环氧丙烷 苯基醚缩合反应物	黄至棕黑色粘稠液体, 软化点 $<20^{\circ}\text{C}$	12~20	室温/1天或80°C/2小时 +150°C/2小时	毒性小, 韧性较好
593	二乙烯三胺与环氧丙烷 烷丁基醚缩合反应物	浅黄色粘性透明液体	23~25	室温/1天	吸水性强, 需密封保存

表1-6 酚醛改性胺类固化剂

牌 号	名 称	外 观	用量%	固化条件
701	苯酚甲醛己二胺缩合反应物	棕红色粘稠液体	25~35	室温/4~8小时
702	苯酚甲醛间苯二胺缩合反应物	棕红色粘稠液体	30~40	室温/4~8小时
703	苯酚甲醛乙二胺缩合反应物	棕红色粘稠液体	20	室温/4~8小时
	苯酚甲醛四乙烯五胺缩合反应物①		45	室温/2~4小时
	苯酚甲醛二乙烯三胺缩合反应物②		45	室温/2小时

① 为SW-2胶用固化剂。

② 为SW-3胶用固化剂。

这类固化剂在有水份的情况下, 不影响固化反应。可作为潮湿条件下使用的环氧树脂固化剂。

3) 氰乙基化产物

氰乙基化产物是胺类与丙烯腈的加成反应物, 它和胺类与环氧化物的加成反应物类似。它们的反应活性降低了, 但适用期延长了, 随着氰乙基化程度的增加, 反应热会降低, 使胶层耐溶剂性能得到改善, 但电性能变差。二乙烯三胺与丙烯腈的加成反应物, 牌号为591, 是淡黄色液体, 其用量为树脂重量的20~25%。80°C/12小时固化。胶层的韧性和耐冲击性能好, 但耐热性较差。

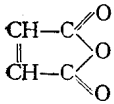
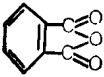
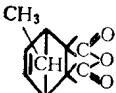
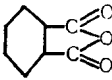
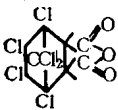
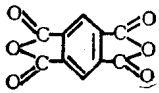
4) 胺类与硫脲加成反应物

为了克服脂肪族多胺类固化剂室温固化速度慢、胶层质脆和操作时容易流散等缺点, 配制了以下两种固化剂:

(1)	三乙烯四胺	54.2
	DMP-30	14.8
	硫脲	7.0
	E-51环氧树脂	16.3
	2-甲基咪唑	7.7
(2)	二乙烯三胺	50
	DMP-30	31.4
	硫脲	18.6

这类固化剂, 用量为环氧树脂重量的20%。用它们配制的胶, 室温时固化速度快, 粘接强度高, 密封性好, 耐油、耐水和耐化学介质性能好, 而且工艺简便、成本低。

表1-7 常 用 酸

名 称	简 称	分 子 式	熔点℃	分 子 量
顺丁烯二酸酐	MA		53	98
邻苯二甲酸酐	PA		128	148
内次甲基四氢邻苯二甲酸酐	NA		160	164
甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸酐	MNP		液体	178
六氢邻苯二甲酸酐	HHPA		36	154
十二烷基顺丁二烯二酸酐	DDSA	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	粘稠液体	268
六氯内次甲基四氢邻苯二甲酸酐	HET (CA)		239	371
聚壬二酸酐	PAPA	$\left[(\text{CH}_2)_7 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$	60	2000~5000
均苯四甲酸酐	PMDA		286	218

① 一般与NA和苯基二甲胺混合使用时，用量为20~25%。

② 一般与NA、PA混合使用时，用量为20~25%。

酞 类 固 化 剂

固化剂用量%	作促进剂用量%	固 化 条 件	特 性
30~40	0.05~0.1	160~200°C/2~4小时	固化速度快, 性脆
30~45	0.05~0.1	130°C/2小时 + 150°C/4小时	韧性较好
60~80	0.5~2.5	80°C/3小时 + 120°C/3小时 + 200°C/3小时	耐热性好 (200°C以上), 使用方便, 室温下一月不固化
80	0.25~0.5	120°C/24小时	
80	0.25~0.5	80°C/1小时 + 200°C/1小时或150°C/4小时	耐燃性好
130~180	1.0~2.0	100°C/8小时或150°C/4小时	电性能较好
100~110		100°C/1小时 + 160°C/4小时或200°C/1小时	耐燃性好
70●		100°C/12小时	韧性好
50~60●		180°C/15分钟	耐热性好 (300°C)

此外, 硫醇与环氧化物加成反应物、螺环二胺加成反应物和二酮丙烯酸酐的胺基加成反应物, 均是环氧树脂较好的固化剂。

3. 酸酐类固化剂

酸酐可作各类环氧树脂的固化剂, 特别适于作环氧化烯烃树脂的固化剂。

酸酐类固化剂与胺类固化剂相比, 其毒性小, 对皮肤的刺激小, 但对粘膜的刺激性较大。在高温下固化, 适用期较长。胶层热变形温度高, 粘接强度高, 电性能良好。酸酐类固化剂除少数在室温下是液体外, 绝大多数是易升华的固体。它们熔点高, 使用时必须加热, 使其熔融, 不如胺类固化剂使用方便。在高温时会产生刺激性气体, 适用期会缩短。常用的酸酐类固化剂, 见表1-7。

酸酐类固化剂的用量, 可按下式计算:

$$\text{酸酐固化剂百分用量} = C \times \frac{\text{酸酐当量}}{\text{环氧树脂环氧当量}} \times 100\%$$

式中 C 为常数, 依酸酐的种类不同而异,

一般酸酐 $C = 0.85$

卤化了的酸酐 $C = 0.60$

使用叔胺作促进剂时 $C = 1$

$$\text{酸酐当量} = \frac{\text{酸酐分子量}}{\text{酸酐基个数}}$$

1) 液体酸酐混合物

通常, 酸酐为固体, 不易和环氧树脂混合。若采用两种酸酐, 按一定比例混合, 在室温时则为液体。液体酸酐混合物, 见表1-8。

表1-8 液体酸酐混合物

酸 酐 的 重 量 比	结晶开始温度(°C)
甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸50/六氢苯二甲酸酐50	-40
甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸80/六氢苯二甲酸酐20	-30
甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸酐20/六氢苯二甲酸酐80	15
甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸酐20/十二烷基代丁二酸酐80	-10
甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸酐30/十二烷基代丁二酸酐70	-30
甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸酐60/十二烷基代丁二酸酐40	-30
甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸酐65/四氢苯二甲酸酐35	-20
甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸酐80/邻苯二甲酸酐20	5
邻苯二甲酸酐15/六氢苯二甲酸酐85	23
十二烷基代丁二酸酐80/四氢苯二甲酸酐20	20
十二烷基代丁二酸酐90/四氢苯二甲酸酐10	-20
十二烷基代丁二酸酐50/六氢苯二甲酸酐50	10
十二烷基代丁二酸酐70/六氢苯二甲酸酐30	-20
六氢内次甲基四氢苯二甲酸酐40/六氢苯二甲酸酐60	10

2) 改性酸酐固化剂

“改性”是为了克服酸酐类固化剂熔点高、不易和环氧树脂混合的缺点。

(1) 647酸酐

647酸酐是用过量的顺丁烯二酸酐与环戊二烯加成反应制得的一种混合酸酐, 其熔点

小于40℃。室温时，易和环氧树脂混合。它能降低环氧树脂粘度，挥发性也比顺丁烯二酸酐小，既便于操作，又减轻对人体的刺激作用。647酸酐的特性，见表1-9。

表1-9 647 酸酐的特性

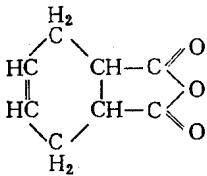
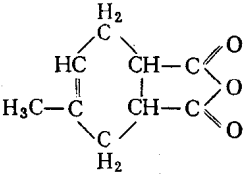
外 观	棕色非均一体的结晶与溶液
熔点℃	<40
酸酐当量	137~147
固化剂用量	60~80%
固化条件	100℃/8 小时 + 150℃/3 小时

647酸酐为内式一内次甲基四氢邻苯二甲酸酐、外式一内次甲基四氢邻苯二甲酸酐和顺丁烯二酸酐的混合物。

(2) 四氢苯二甲酸酐和甲基四氢苯二甲酸酐

这两种酸酐，分别由丁二烯和异戊二烯与顺丁烯二酸酐双键加成反应的产物，其特性见表1-10。

表1-10 两种酸酐加成反应物的特性

名 称	四氢苯二甲酸酐	甲基四氢苯二甲酸酐
结 构 式		
熔 点 ℃	102~103	63~64

四氢苯二甲酸酐与甲基四氢苯二甲酸酐都溶于乙醇、丙酮和芳香胺中，但不易溶于汽油中。

四氢苯二甲酸酐与甲基四氢苯二甲酸酐没有升华现象。蒸汽压很低（在125℃温度时，苯二甲酸酐为6毫米汞柱，而四氢苯二甲酸酐仅为0.3毫米汞柱），对人体的刺激小。其适用期比顺丁烯二酸酐和邻苯二甲酸酐长得多，胶层性能大体相同。

四氢苯二甲酸酐熔点高，操作不便，但它在强酸性催化剂的作用下（如用硫酸，在200℃时加热5小时，或用五氧化二磷，在194℃时加热7小时）可制得一种液体混合酸酐，通称70酸酐，它在室温时为液体，容易和环氧树脂混合，其用量为环氧树脂重量的50~100%。80℃/2小时固化。

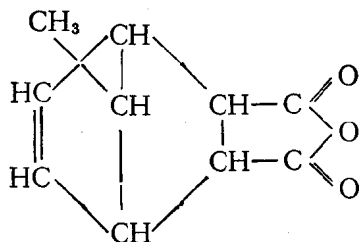
3) 308酸酐

它是桐油改性顺丁烯二酸酐的产物，又称82酸酐，它是液体，其用量为环氧树脂重量的20%。在80℃/20小时+100℃/5小时固化。

4) 甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸酐

它是甲基环戊二烯与顺丁烯二酸酐的加成反应物。其特性如下：

结构式



外观 浅黄色液体

粘度 (25°C) 138厘泊

比重 (20°C) 1.236克/厘米³

沸点 >250°C

在室温时和环氧树脂容易混合。加促进剂后,适用期仍较长。胶层色浅,固化收缩率小,热变形温度高,电性能(包括耐弧性)良好,耐高温老化性能良好,耐药品性较好。但耐碱性、强溶剂性差。

4. 树脂型固化剂

含有一NH—、—SH—、—COOH、—OH等基团的线型树脂低聚物,可做环氧树脂的固化剂。如苯胺甲醛树脂、酚醛树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、呋喃树脂和聚氨酯等,最常用的是低分子量聚酰胺树脂。它们与胺、酸酐类固化剂相比,有以下优点:不易挥发,没有升华现象,用量范围宽,既有固化作用,又有增韧作用,能改善环氧树脂胶粘剂的性能。

作环氧树脂固化剂的聚酰胺,是二聚或三聚的植物油酸以及不饱和脂肪酸与多元胺缩聚的低分子量树脂,一般分子量为500~9000。目前使用较多的,是亚油酸二聚体与多元胺的缩聚物,见表1-11。

表1-11 聚酰胺固化剂

牌 号	组 成	外 观	胶 值	用量%	固化条件
650	低分子聚酰胺(简称H-4固化剂)	棕色液体	200±20	80~100	室温或 65°C/3小时
651	低分子聚酰胺	浅黄色液体	400±20	45~65	室温或 65°C/3小时
200	亚油酸二聚体与三乙烯四胺反应物	粘稠液体	215±5	40~100	室温或 65°C/3小时
400	二聚桐油酸与二乙烯三胺反应物	棕红色稠液	200±20	40~100	室温或 65°C/3小时
203	亚油酸二聚体与二乙烯三胺反应物	棕黄色液体	200±20	40~100	室温或 65°C/3小时
300	亚油酸二聚体与三乙烯四胺反应物	棕红色液体	305±15	40~100	室温或 65°C/3小时
3051	亚油酸二聚体与四乙烯五胺反应物	棕红色液体	350±20	40~100	室温或 65°C/3小时
500	二聚桐油酸甲酯与三乙烯四胺反应物	棕黄色液体	400±20	40~100	室温或 65°C/3小时
600	己内酰胺与二乙烯三胺反应物	棕黄色液体	600±20	20~30	室温或 65°C/3小时

低分子量聚酰胺,可在室温或加热时固化环氧树脂,其用量范围宽,适用期长,操作方便,毒性和挥发性较小。胶层固化收缩率小,尺寸稳定。冲击、抗弯、抗压及抗拉强度较高,耐热、耐冲击性好,电性能良好。对各种材料的粘接性能好,但耐热性及耐溶剂性能差。

使用低分子量聚酰胺时,应按产品技术要求确定用量和固化条件。用量少,胶层耐热

性好。耐腐蚀性好，但脆性增加。用量增多，粘接性能好，耐冲击性好，韧性增高，但耐热性降低。为了提高耐热性，可加入芳香胺或芳香胺的改性物，加热固化。

5. 杂环类固化剂

目前常用的杂环类固化剂是咪唑类固化剂，它是兼有仲胺和叔胺性能的胺类中温固化剂，固化温度在60℃以上。由于它们多为结晶状高沸点物质，所以室温时不挥发、气味小，比普通胺类毒性小，用量少和适用期长。此外，胶层具有粘接强度高、电性能良好和热变形温度高等特点。常用的咪唑类固化剂，见表1-12。

表1-12 咪唑类固化剂

名 称	结 构 式	外 观	用 量 %	固 化 条 件
咪 唑	$ \begin{array}{c} \text{CH}-\text{N} \\ \parallel \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array} $	结晶固体	3~5	60~80℃/6~8小时
2-甲基咪唑	$ \begin{array}{c} \text{CH}-\text{N} \\ \parallel \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array} $	结晶固体熔点 136℃	3~5	60~80℃/6~8小时
2-乙基-4-甲基咪唑	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{N} \\ \parallel \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \text{C}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array} $	室温时为过冷液体， 实际熔点45℃	2~5	60~80℃/6~8小时
2-甲基咪唑与环氧丙烷丁基醚反应物		棕黑色液体	10	70℃/6小时
2-甲基咪唑与环氧丙烷异辛基醚反应物		棕黑色液体		

6. 潜性固化剂

环氧树脂与一般固化剂混合后，不能长期放置，只能在使用前配制，使用很不方便。为了克服上述缺点，研制出一种潜性固化剂，它与环氧树脂混合后，在室温时不发生固化反应，而在一定的温度或压力下开始固化反应。利用这一特性，可制备单包装环氧树脂胶。

潜性固化剂种类很多，主要有三氟化硼-胺络合物、胺基丙烷、咪唑盐类、咪唑与金属盐的络合物、芳香胺与无机盐的络合物、二胺基二苯基砷-对羟基苯甲酸体系和超配位硅酸盐体系等。此外，还采用分子筛和微胶囊等新技术来制造所谓“新型潜性固化剂”，也能起到暂时把环氧树脂与固化剂隔离的作用。MS-2、MS-1环氧树脂胶的固化剂是微胶囊型的。

1) 三氟化硼-胺络合物

三氟化硼与胺类能构成稳定的络合物，使胺变得不活泼，若与环氧树脂混合后，有较长的适用期。这类络合物在一定的温度下，分解为三氟化硼和胺，其中胺类与环氧树脂起固化反应，而三氟化硼具有促进环氧基与多胺、双氰胺和酸酐进行固化反应的能力。三氟化硼与胺络合物有很多种，常用的有以下几种：

(1) 三氟化硼-单乙胺 $\text{F}_3\text{B}:\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

(2) 三氟化硼-苄胺 $\text{F}_3\text{B}:\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

(3) 三氟化硼—2,4-二甲苯胺 $F_3B:NH_2C_6H_3(CH_3)_2$

三氟化硼—单乙胺吸湿性强, 在潮湿空气中放置, 易水解而失去其固化剂作用, 所以应迅速称量。若将其溶解在乙二醇或糠醇中, 再和环氧树脂混合后, 可降低粘度, 并能延长适用期。

这类固化剂用量少, 毒性小。若加入磷酸, 还可以低温快速固化。

2) 硼胺固化剂

硼胺固化剂是胺基硼烷化合物, 它是一种比较理想的环氧树脂潜性固化剂。牌号有594和595, 它们的性能, 见表1-13。

表1-13 594和595的性能

名 称	594	595
结 构 式	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{B}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{B}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
外观	黄色至褐色树脂状液体	无色至黄色透明液体
胺值	80~130	200~300
沸点	极高	240~250°C/常压 120~130°C/20毫米汞柱

594是B—β-二甲胺基乙氧基—1,3,6,2-硼杂三恶辛环, 595是B—β-二甲胺基乙氧基—1,3,2-硼杂二恶环。从化学结构上看, 它们是非对称性的硼酸酯, 硼杂八元环和六元环紧接在硼原子上, 赋予胶层较好的热稳定性和坚韧性。叔胺基团的氮原子, 由于硼原子电子的吸引, 活泼性较一般叔胺大为减小。这种化合物作为环氧树脂的固化剂, 有较长的适用期。加热后, 叔胺基变得活泼, 使环氧树脂迅速固化。

594和595主要是通过叔胺基团打开环氧树脂的环氧基, 发生加成聚合反应, 使环氧树脂固化。它们在-10°C时, 仍能保持低的粘度, 和环氧树脂混溶后, 其混溶性极好。固化过程中和胶层受热后, 均无游离物产生。因此, 受热时, 电性能良好。但它们耐低温性能较差, 低温时易开裂。

它们和环氧树脂混溶后, 在室温时, 固化反应极慢, 但在120°C以上时, 2~3小时内即可固化。它们的沸点极高, 挥发性小, 对皮肤及呼吸道刺激性较小。其固化剂用量, 见表1-14。

表1-14 固化剂用量

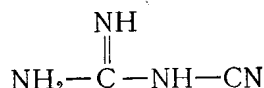
环氧树脂牌号	E-51	E-44	E-42	F-44
594用量(%)	10~12	7~9	6~8	6~10
595用量(%)	7~9	5~9	4~6	5~7

3) 双氰胺

双氰胺为白色结晶粉末, 熔点为207~209°C, 分子量84。用量为环氧树脂的4~9%。

和环氧树脂混合后，在室温下六个月内是稳定的。它在145~165℃时分解，使树脂迅速固化。还可作酸酐类及酚醛树脂固化剂的促进剂。

双氰胺的结构式如下：



7. 潮湿条件下使用的固化剂

1) 酮亚胺固化剂

酮亚胺是由酮类（如丙酮、甲乙酮等）与多元脂肪族伯胺（如乙二胺、二乙烯三胺等）缩合反应的产物。在有水份和湿气的情况下，酮亚胺就介离为多元脂肪族伯胺及相应的酮类，多元脂肪族伯胺与环氧基反应，将环氧树脂固化。

表1-15 促进剂的用量

促 进 剂	用 量 (%)
苯酚	树脂量的 3
水	酮亚胺量的 0.5~2
二乙烯三胺	酮亚胺量的 0.5~3

除水外，苯酚及多元脂肪族胺（如二乙烯三胺、三乙烯四胺等）对酮亚胺的固化反应亦有促进作用。促进剂的用量，见表1-15。

2) 乙二胺—胺基甲酸酯吸水固化剂

乙二胺—胺基甲酸酯极易与水起反应，生成乙二胺和二氧化碳。在配制胶粘剂时，加入生石灰，可以吸收二氧化碳和多余的水，胶粘剂就可以吸收被粘接材料表面的水份，会产生良好的粘接。

8. 促进剂

前面介绍的各种固化剂，由于它们和环氧基起反应的基团的活性不同，所以固化反应速度相差很大。在某些情况下，为了加快环氧树脂胶粘剂的固化速度，降低固化温度，要加入一定量的促进剂。

水、醇、酚类、硫酸胺及各种有机酸，对胺类固化剂均有促进作用。因为在它们的结构中含有羟基及羧基。但是，邻苯二甲酸和顺丁烯二酸对胺类固化剂没有促进作用。因为它们与胺生成了酰亚胺，不再产生促进作用。

叔胺可作为脂肪族多胺、芳香族多胺及聚酰胺的促进剂。叔胺对固化反应的促进效果，与其分子中氮原子上的电子密度及分子链长度有关，氮原子上的电子密度愈大，分子量愈小，则对固化反应的促进效果就愈大。典型的促进剂，见表1-16。

表1-16 典型的促进剂

应用范围	名 称
胺类固化剂	1. 双酚A、苯酚、间苯二酚、间甲酚、壬基酚、2, 4, 6-三(二甲胺基甲基)苯酚 ^① 2. 巯基乙酸、三苯基亚磷酸酯、多元硫醇 3. 三氯化硼—单乙胺、各种脂肪族叔胺
酸酐固化剂	苯基二甲胺、2, 4, 6-三(二甲胺基甲基)苯酚、二甲苯胺、二乙基丙胺、吡啶、哌啶、2-乙基-4-甲基咪唑、三乙醇胺硼酸盐

① 为聚酰胺的促进剂。