

杨玉崑 廖增琨 编著
余云照 卢凤才

合成胶粘剂

科学出版社

合 成 胶 粘 剂

杨玉崑 廖增琨 编著
余云照 卢凤才

科 学 出 版 社

1 9 8 0

内 容 简 介

本书重点介绍结构型合成胶粘剂,也介绍一些重要的非结构型胶粘剂,但不包括无机胶粘剂。全书分两部分,前五章综述胶接头在形成和破坏过程中的重要物理化学问题,包括胶粘剂对被粘材料表面的浸润、粘附机理、胶粘剂的固化、胶接头的力学性能和老化等,还介绍了处理各种被粘材料表面以及进行胶接头强度测试和环境试验的具体方法。后七章分别介绍了以环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯、烯类聚合物、有机硅、杂环聚合物以及橡胶等为基础的几种重要类型的合成胶粘剂的概况,并讨论了它们在合成化学、配方设计、性能和应用等方面国内外研究工作的现状和发展趋势。

本书主要供从事合成胶粘剂方面的研究、设计人员以及从事合成胶粘剂生产和使用的广大工程技术人员阅读,也可作为大学高分子专业及其他有关专业的教学参考书。

合 成 胶 粘 剂

杨王崑 廖增琨 编著
余云照 卢凤才

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980年8月第一版 开本:850×1168 1/32

1980年8月第一次印刷 印张:22 1/4

精 1—6,940 插页:3 平 2

印数: 平 1—5,300 字数:583,000

统一书号:13031·1219

本社书号:1699-13-4

定价: 精装本 3.80 元
平装本 3.50 元

前 言

近几年来,我国合成胶粘剂的科研、生产和应用都得到了迅速发展,这一领域内的科学技术队伍也在不断壮大。为了适应这一形势,迫切需要一本能够提供关于粘附理论浅释、胶接接头的形成和破坏过程以及关于胶粘剂的合成、配方设计和性能等系统知识的书籍。本书的出版,希望能对我国合成胶粘剂的科研、生产和应用的进一步发展起到一定的促进作用。

本书第二章介绍了粘附理论的各种观点,同时对胶粘剂的固化及胶粘剂的力学行为作了论述,是全书的提纲挈要,以使初次从事胶接工艺和合成胶粘剂工作的人员对胶接接头形成的全过程有一个概貌,并引起重视。

把胶接接头的老化问题与环境试验单独作为一章来写,在有关胶粘剂的著作中还不多见。但这个专题已日益引起从事胶粘剂配方设计和应用方面的研究人员的重视。在这一章中编著者力求把握住影响胶接接头老化的主要因素,介绍国际上在这方面的研究现状,有些则是编著者自己实验室的工作总结。

环氧树脂胶粘剂在结构胶中占有很突出的地位,而本书的作者又绝大部分从事以环氧树脂为基础的合成胶粘剂研究工作,自然地把环氧胶粘剂作为重点章节来写。近年来,一些新型研究工具,如扫描电子显微镜、示差扫描量热计、凝胶渗透色谱仪和液体色谱仪、红外和核磁共振光谱、粘弹谱仪和扭摆仪等仪器在环氧树脂及其固化过程研究中获得广泛的应用。在这一章中注意介绍了这个趋势。几种重要的改性环氧胶粘剂尤其是丁腈橡胶增韧的环氧结构胶占据了较大的篇幅,这是和近年来它在航空工业上的应用比例日益增大分不开的。为此该章较为详细地总结了丁腈增韧环氧胶粘剂的若干物理、化学问题。

国际上近年来出现所谓第二代改性丙烯酸胶粘剂，它具有十分优良的性能；在工艺上十分有前途的水溶性胶粘剂和光敏型胶粘剂也是值得注意的；尤其是厌氧型胶粘剂在机械、机车修造、电子和汽车工业上的应用十分广泛而日益为人们所重视，因此本书把第九章的位置安排给烯类高分子胶粘剂，介绍了有关烯类高分子胶粘剂的若干化学问题，以提供对此有兴趣的读者一些线索为目的。

第十一章杂环高分子胶粘剂及其它耐高温胶粘剂也是出自同样的目的作为单独的一章来安排的。杂环高分子是六十年代中期发展起来的一类耐高温高分子。但要作为耐高温胶粘剂使用，在工艺上仍然有许多必须克服的缺点，因此杂环高分子的化学改性工作的介绍是这一章的重点。

本书不是一本胶粘剂手册，因此没有系统地介绍各类胶粘剂的品种和牌号。各种胶粘剂的配方和性能穿插在各章节中，是为了阐述配方设计原则和说明一些规律性的东西而介绍的。由于编著者的工作范围和知识面所限，有些章节没能参阅大量的文献资料，只能作一般性的叙述；有些很重要的内容，如胶接接头的非破坏性测试，蜂窝夹层结构的胶接工艺等，也没能包括在本书中。有些读者曾希望详细介绍胶粘剂应用和胶接工艺方面的知识，但由于编著者缺少足够的实践经验，无法满足读者这方面的要求。

本书由杨玉崑、廖增琨、余云照、卢凤才主编，参加各章编著的还有张崇立、金士九、毕先同、眭秀楣、刘康德、聂绪宗、葛增蓓、许淑芳、李已明等。本书的编著自始至终得到中国科学院化学研究所各级领导的有力支持。胡亚东、黄志镗同志审阅了本书，郑瑞琪、王斌如、邵毓俊等同志也曾审阅过部分稿件。王葆仁同志对本书的编著工作提出过宝贵意见。在编著过程中还得到国内各有关研究所和工厂的大力支持，特此致谢。由于编著者水平所限，本书一定有不少错误之处，恳请读者批评指正。

目 录

第一章 合成胶粘剂的发展和应用

第一节 胶粘剂的发展历史	1
第二节 合成胶粘剂的种类	2
第三节 合成胶粘剂的应用	4
第四节 胶接工艺的优缺点	7
第五节 胶接工艺中应该注意的几个问题	10
一、正确选择连接方式	10
二、重视接头设计和被粘材料的表面处理	11
三、合理选择胶粘剂	12
四、胶粘剂配方的改进	13
参考文献	14

第二章 胶接接头的形成

第一节 被粘物的表面结构	16
第二节 胶粘剂对被粘物表面的浸润	17
一、浸润的热力学问题	17
二、浸润的动力学问题	21
三、表面化学参数与胶接强度的关系	21
第三节 粘附机理	22
一、机械结合理论	22
二、吸附理论	23
三、扩散理论	27
四、静电理论	29
五、化学键结合	30
六、总结	31
第四节 胶粘剂的固化	32

一、热熔胶	32
二、溶液胶粘剂	33
三、乳液胶粘剂	34
四、热固性胶粘剂	35
第五节 胶接接头的内应力问题	38
一、收缩应力	39
二、热应力	41
第六节 胶粘剂的力学性能	42
一、非晶态高聚物力学性能的特点	42
二、非晶态高聚物的物理状态	43
三、蠕变和应力松弛	45
四、高分子固体的强度	46
五、胶粘剂的配方	49
参考文献	50

第三章 被粘材料的表面处理与胶接

第一节 表面特性与胶接强度	53
一、清洁度的影响	53
二、粗糙度的影响	56
三、表面化学结构的影响	59
第二节 表面处理方法	63
一、溶剂、碱液和超声波脱脂法	63
(一) 溶剂脱脂法	63
(二) 碱液脱脂法	64
(三) 超声波脱脂法	65
二、机械加工、打磨和喷砂	66
三、化学腐蚀法	68
四、涂底胶法	69
五、放电法	70
六、表面处理方法对其它性能的影响	71
(一) 对被粘金属机械性能的影响	71
(二) 对金属“贮存期”的影响	72
(三) 对接头耐久性的影响	78

第三节 各种材料表面的处理与胶接	74
一、金属材料表面的处理与胶接	74
(一) 铝合金	74
(二) 碳钢	81
(三) 不锈钢	82
(四) 钛合金	83
(五) 镁合金	85
(六) 铜和铜合金	86
(七) 其它金属(镍、铬、锌、钨、铍、钼、锆、金、铂、银、锡、铅、电镀金属)	87
二、高分子材料表面的处理与胶接	90
(一) 含氟高聚物	90
(二) 聚烷烯烃	93
(三) 聚酯、聚碳酸酯	95
(四) 聚醚	96
(五) 聚酰胺	97
(六) 赛璐珞	97
(七) 聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、硬质聚氯乙烯	97
(八) 聚酰亚胺	98
(九) 酚醛、脲醛、环氧和不饱和聚酯制品	98
(十) 层压塑料	98
(十一) 天然橡胶	99
(十二) 合成橡胶	99
(十三) 硅橡胶	100
三、其它材料表面的处理与胶接	101
(一) 玻璃	101
(二) 陶瓷	101
(三) 水泥制品	102
(四) 木材	102
参考文献	103

第四章 胶接接头的力学性能与强度测试

第一节 胶接接头的破坏力学	108
一、胶接接头的破坏强度和破坏类型	108
二、胶接接头破坏机理	110
三、测试温度、加载速度对胶接接头破坏强度的影响	112

第二节 剪切强度与正拉强度115

一、剪切强度的测试116

(一) 单搭接拉伸剪切强度测试方法116

(二) 压缩剪切强度测试方法118

(三) 扭转剪切强度测试方法119

二、搭接接头受剪切力作用时的应力分布119

(一) 应力分布是不均匀的119

(二) 被粘物上的应力集中122

(三) 胶粘剂层上的应力集中123

三、影响接头抗剪强度的因素124

(一) 被粘物的性质和厚度的影响124

(二) 胶粘剂性质的影响125

(三) 胶粘剂层厚度的影响126

(四) 搭接长度的影响127

(五) 测试温度和加载速度的影响128

四、正拉强度的测试方法和影响接头正拉强度的因素130

(一) 正拉强度的测试方法130

(二) 影响接头正拉强度的因素130

第三节 剥离强度和劈开强度131

一、剥离和劈开的异同131

二、剥离强度和劈开强度的测试133

(一) 剥离强度的测试方法133

(二) 劈开强度的测试方法136

(三) 不均匀扯离强度的测试方法137

(四) 其它“线受力”破坏的强度测试方法137

三、胶接接头“线受力”时的应力分布138

四、影响剥离强度、劈开强度的因素141

(一) 剥离角对剥离强度的影响141

(二) 被粘物的性质和厚度的影响142

(三) 接头几何尺寸的影响142

(四) 胶粘剂性质的影响143

(五) 胶层厚度的影响144

(六) 测试温度的影响145

第四节 冲击强度146

一、测试方法146

二、影响冲击强度的因素147

三、“T”剥离冲击试验	149
第五节 接头的持久强度和蠕变	150
一、持久强度和蠕变长度的测定	150
二、胶接接头在应力长时间作用下的破坏过程	151
三、影响持久强度的因素	153
(一) 加载应力与持久寿命的关系	153
(二) 温度与持久寿命的关系	154
(三) 不同的胶粘剂对持久强度的影响	154
四、胶粘剂的蠕变	155
第六节 胶接接头的疲劳强度	156
一、疲劳强度的测定	156
二、疲劳破坏的过程	158
三、影响疲劳强度的因素	159
(一) 疲劳强度与疲劳寿命的关系	159
(二) 温度对疲劳寿命的影响	160
(三) 应力交变的频率对疲劳强度的影响	160
(四) 应力分布对疲劳强度的影响	161
附: 等应力增加法预计疲劳和持久极限强度	164
第七节 胶接接头的设计	166
一、接头设计的重要性及一般原则	166
二、平板对接接头的设计	167
三、管材对接接头的设计	171
四、角接和“T”形胶接接头的设计	172
五、平面胶接接头的设计	173
六、胶接与铆接、螺栓连接和点焊等混合连接形式	173
(一) 混合连接的优点	173
(二) 混合连接的工艺和应用	174
参考文献	176

第五章 胶接接头的老化问题与环境试验

第一节 金属胶接接头的大气老化	179
一、大气曝晒试验法	180
二、金属胶接接头大气老化的一些规律	181

三、金属胶接头大气老化的机理	188
(一) 水的作用	188
(二) 应力存在的影响	194
(三) 被粘金属表面的腐蚀的影响	198
(四) 其他因素的影响	200
四、提高金属胶接头耐大气老化性能的途径	201
(一) 改进胶粘剂的化学结构	201
(二) 偶联剂及底胶的正确使用	202
(三) 寻找更好的金属被粘物表面处理方法	204
(四) 其它途径	205
第二节 金属胶接头的热老化	206
一、金属胶接头的热老化机理	206
(一) 胶粘剂的热老化机理	206
(二) 金属被粘物及其表面处理对胶粘剂热老化的影响	210
二、提高金属胶接头热老化性能的途径	213
(一) 改进胶粘剂主体材料的热稳定性	213
(二) 在胶粘剂配方中正确使用各种稳定剂	215
第三节 其它胶接接头的老化问题概述	217
一、木材胶接接头的老化	217
(一) 引起木材胶接头老化的原因	217
(二) 影响木材胶接头老化的因素	219
二、塑料、橡胶等胶接接头的老化	222
第四节 几种人工加速老化试验法简介	223
一、几种人工加速老化试验法简介	223
(一) 恒温恒湿和恒温水浸试验法	223
(二) 人工气候加速老化试验法	224
(三) 盐雾试验法	225
(四) 高低温周期交变试验法	225
(五) 干-湿周期循环试验法	226
(六) 外应力作用下的人工加速老化试验法	226
二、关于估算胶接头使用寿命的可能性	227
参考文献	228

第六章 环氧树脂胶粘剂

第一节 引言	232
--------------	-----

一、环氧树脂分类	232
(一) 缩水甘油基型环氧树脂	232
(二) 环氧烯烃	233
二、环氧树脂胶粘剂发展简介	234
第二节 双酚 A 环氧树脂	234
一、双酚 A 环氧树脂的制备和品种	235
二、双酚 A 环氧树脂的生理效应	236
第三节 环氧树脂固化剂及固化机理	237
一、环氧树脂固化剂分类	237
二、有机胺类固化剂固化机理	238
三、脂肪族和脂环族胺类	241
✓(一) 乙二胺	244
(二) 二乙烯三胺和三乙烯四胺	244
(三) N, N-二甲基氨基丙胺和 N, N-二乙基氨基丙胺	247
(四) 改性脂肪胺	249
✓四、芳香族胺类	250
✓(一) 间苯二胺	251
(二) 4, 4'-二氨基二苯甲烷	253
(三) 4, 4'-二氨基二苯醚	253
(四) 间氨基苯胺	254
✓五、有机酸酐的固化机理	255
(一) 活泼氢对酸酐开环作用的影响	255
(二) 三级胺对酸酐开环作用的影响	257
✓六、有机酸酐固化剂	260
(一) 聚壬二酸酐	260
(二) 顺丁烯二酸酐及其改性物	261
(三) 六氢邻苯二甲酸酐	263
(四) 邻苯二甲酸酐	265
(五) 芳香族多元酸酐	265
✓七、催化型固化剂	267
(一) 有机三级胺及其固化机理	267
(二) 咪唑及其衍生物	271
(三) 双氰双胺及其固化促进剂	274
(四) 三氟化硼络合物	277
八、低分子聚酰胺	279

第四节 其它缩水甘油基型环氧树脂	283
一、环氧化线型酚醛树脂	283
二、4, 4'-二羟基二苯砜双缩水甘油醚环氧树脂	289
三、其它多元酚类多缩水甘油醚环氧树脂	291
(一) 1, 1, 2, 2-四(对羟基苯基)乙烷四缩水甘油醚环氧树脂	291
(二) 间苯二酚和均苯三酚缩水甘油醚环氧树脂	292
四、缩水甘油酯型环氧树脂	293
五、芳香胺缩水甘油基型环氧树脂	295
(一) N, N'-二缩水甘油基对羟基苯胺缩水甘油醚环氧树脂	295
(二) 氨基四官能环氧树脂	297
第五节 脂环族环氧和环氧化烯烃	297
一、制备	297
(一) 过醋酸氧化法	298
(二) 次氯酸加成法	300
(三) 氯代乙腈法	300
二、脂环族环氧树脂的基本特性	301
三、几种重要的脂环族环氧和环氧化烯烃	304
(一) 双(2, 3-环氧基环戊基)醚	304
(二) 3, 4-环氧化环己烷甲酸 3', 4'-环氧化环己烷甲酯	306
(三) 环氧化聚丁二烯	308
第六节 环氧树脂添加剂	309
一、稀释剂	309
(一) 非活性稀释剂	309
(二) 活性稀释剂	309
二、填料	317
(一) 填料对粘度的影响	318
(二) 填料降低收缩应力和热应力	318
(三) 填料对各种物理化学性能的影响	320
三、偶联剂	321
第七节 几种重要的改性环氧胶粘剂	322
一、环氧树脂的几种改性剂	322
(一) 低分子液体改性剂	322
(二) 增柔剂	322
(三) 增韧剂	323
二、聚硫改性环氧胶粘剂	324

(一) 聚硫橡胶与环氧树脂的化学作用	324
(二) 聚硫橡胶用量对性能的影响	326
(三) 各种改性剂对环氧胶粘剂湿热老化性能的影响	328
三、尼龙改性环氧胶粘剂	328
(一) 尼龙的结构及尼龙与环氧树脂的化学作用	329
(二) 尼龙改性环氧胶粘剂的热机性能	331
(三) 环氧胶粘剂的湿热老化性能	334
(四) 环氧-尼龙胶粘剂的改进方向	337
四、丁腈橡胶增韧的环氧胶粘剂	339
(一) 大分子固体丁腈橡胶增韧的环氧胶粘剂	339
(二) 不同类型液体丁腈橡胶对环氧树脂的增韧作用	340
(三) 端羧基丁腈增韧环氧树脂的若干物理、化学问题	342
第八节 各种类型的环氧胶粘剂选择和配方设计	349
一、常温、低温及高潮湿表面或水中固化的环氧树脂胶粘剂	349
(一) 环氧树脂的开环活性	349
(二) 固化剂的反应活性及选择	355
二、耐高温环氧树脂胶粘剂	362
(一) 结构与耐高温的关系	362
(二) 用耐高温树脂改性环氧树脂胶粘剂	363
(三) 用含多官能环氧基的耐高温环氧树脂作为主体的环氧胶粘剂	368
三、一组分环氧树脂胶粘剂	370
四、导电胶	374
(一) 导电银粉的制备	374
(二) 导电胶配方举例	375
五、光学胶	376
(一) 对光学胶的技术要求	376
(二) 光学胶的种类	377
(三) 环氧树脂光学胶的基本组成	377
参考文献	378

第七章 酚醛和改性酚醛树脂胶粘剂

第一节 未改性的酚醛树脂胶粘剂	387
一、酚醛树脂化学	387
二、线性酚醛树脂	389
三、甲阶酚醛树脂	391

四、未改性的酚醛树脂胶粘剂	393
第二节 丁腈橡胶改性的酚醛树脂胶粘剂	394
一、酚醛树脂与橡胶之间的反应	395
(一) 甲阶酚醛树脂与橡胶的双键的反应	395
(二) 酚醛树脂与腈基的反应	398
二、酚醛-丁腈胶粘剂的基本组分	399
(一) 酚醛树脂	399
(二) 丁腈橡胶	400
三、酚醛-丁腈胶粘剂的配合	402
(一) 酚醛树脂和丁腈橡胶的配比	402
(二) 催化剂及硫化剂	403
(三) 填充剂	405
(四) 偶联剂	406
(五) 热稳定剂	407
(六) 溶剂	408
四、酚醛-丁腈胶粘剂的制备	409
(一) 胶液的制备	409
(二) 胶膜的制备	409
(三) 胶接工艺	409
五、酚醛-丁腈胶粘剂的性能	410
第三节 其他橡胶改性的酚醛树脂胶粘剂	416
一、酚醛-氯丁胶粘剂	416
二、酚醛-羧基丁腈胶粘剂	418
三、酚醛-氟橡胶胶粘剂	421
第四节 酚醛-聚乙烯醇缩醛胶粘剂	421
一、化学反应	422
二、影响胶粘剂性能的因素	423
(一) 酚醛和缩醛的比例	423
(二) 缩醛的类型	424
(三) 缩醛分子量的影响	424
(四) 固化条件的影响	424
三、酚醛-缩醛胶粘剂的性能	425
(一) 胶接强度与温度的关系	425
(二) 耐大气老化性能	426
(三) 耐疲劳性能	426

(四) 耐介质性能	427
四、国内外几种重要的酚醛-缩醛胶粘剂简介	427
第五节 间苯二酚-甲醛、脲醛和三聚腈胺-甲醛树脂胶粘剂	430
一、间苯二酚-甲醛树脂胶粘剂	430
二、脲醛和三聚腈胺-甲醛树脂胶粘剂	432
参考文献	437

第八章 聚氨酯胶粘剂

第一节 异氰酸酯及其反应	440
一、多异氰酸酯的制备及品种	440
(一) 制备方法	440
(二) 芳香族二元及多元异氰酸酯	442
(三) 1, 6-六亚甲基二异氰酸酯	444
(四) 其它二异氰酸酯化合物	446
二、异氰酸酯基分析	447
三、异氰酸酯基的化学反应	447
(一) 羟基与异氰酸酯的反应	447
(二) 羧基与异氰酸酯的反应	447
(三) 胺基与异氰酸酯的反应	448
(四) 水与异氰酸酯的反应	448
(五) 其它反应	448
(六) 催化剂对异氰酸酯基反应的影响	449
(七) 异氰酸酯的自聚	451
四、聚氨酯的形成	452
第二节 多异氰酸酯胶粘剂	454
一、多异氰酸酯胶粘剂的特点	455
二、多异氰酸酯胶粘剂的种类和使用方法	456
(一) 未改性的多异氰酸酯胶粘剂	456
(二) 用橡胶改性的多异氰酸酯胶粘剂	456
第三节 封闭型异氰酸酯类胶粘剂	458
第四节 端异氰酸酯基聚氨酯预聚体型胶粘剂	461
一、预聚体型胶粘剂的性能	461
二、预聚体的制备	464

(一) 制备反应	464
(二) 聚酯的制备	466
(三) 聚醚的制备	470
三、预聚体胶的类型及固化	473
四、双组分预聚体胶的结构与性能关系	475
五、聚氨酯预聚体胶品种及改性方向	480
(一) 改性聚氨酯胶粘剂的耐低温性能	482
(二) 改性聚氨酯胶粘剂的耐热性能	482
(三) 改性聚氨酯胶粘剂的耐湿热性能	482
第五节 聚氨酯热熔胶	483
一、结构对机械性能的影响	484
(一) 二异氰酸酯的结构对一些热塑性聚氨酯性能的影响	484
(二) 二元醇的结构对热塑性聚氨酯性能的影响	485
(三) 大分子二醇的类型对一些热塑性聚氨酯性能的影响	486
二、聚氨酯的耐光性	488
参考文献	490

第九章 烯类高分子胶粘剂

第一节 烯类聚合	495
第二节 氰基丙烯酸酯胶粘剂	498
一、制备方法	498
二、配方与贮存方法	500
三、使用方法与性能	502
四、应用	504
第三节 不饱和聚酯胶粘剂	505
第四节 (甲基)丙烯酸酯树脂胶粘剂	508
一、制备方法	508
二、固化方法	510
三、配方与性能	511
四、应用	513
第五节 厌氧性胶粘剂	514
一、配制方法	514
二、厌氧胶的固化	519