

功能性特种胶粘剂

〔日〕永田宏二 等著

化学工业出版社

82.28
156
C.1

功能性特种胶粘剂

〔日〕 永田宏二 等著

谢世杰 赵建伟 曹龙根 译
杨善德 校

化学工业出版社

译者的话

粘结的历史可以追溯到古老的埃及和美索不达米亚的古远文明时期，就是在我们伟大的祖国，象万里长城那样宏伟而古老的建筑中，也使用了即便在今天也令人叹为观止的粘接技术，但是，胶粘剂作为一门近代的新兴学科，则是在50年代初，随着高分子，即聚合物科学的发展而崛起的，并随着各种新型聚合物材料的不断开发而有所新的进展。当前聚合物材料的发展方向之一是致力于通过接枝、镶嵌、或共混等技术来获得具有高附加价值的各种各样的特殊功能，这就是所谓的功能性高分子材料。与此相应，也随之诞生了“功能性胶粘剂”这个新概念。

有关胶粘剂和粘接的专著，不论是翻译的还是有关专家撰写的，在国内已出版了不少，但是专门从“功能性”角度出发来阐述的专著，则不论是在国外还是在国内，均很罕见。本书系由日本各专业的专家执笔汇编而成，从内容上讲，包括了直至80年代初的最新情报，而且，有理论阐述，也有实用配方例和具体的应用技术，实用性强。为此，我们特将它译出，介绍给国内的有关方面，相信它对于推动和促进我国胶粘剂和胶粘技术的发展会产生一定的积极作用。

鉴于译者校者水平有限，时间又较仓促，译文中的错误在所难免，欢迎有关的专家和读者给予批评指正。

译校者

1989年

42030

序

材料与材料粘结的技术由来已久，但是，在当今技术革新蓬勃开展的形势下，已不再局限于单纯的粘接功能，而开始追求与此同时又兼有各种功能的特种胶粘剂了。

从执笔者可看出，在从事功能性特种胶粘剂的开发研究时，其特征是不再局限于传统的树脂、胶粘剂生产厂，而且也涉及到应用胶粘剂的厂家。

各胶粘剂生产厂所追求的具有高附加价值的产品也属于这一类胶粘剂。

在这之前虽已出版了许多有关胶粘剂的专著，但是尚还没有一本是专门具体阐述兼有特殊功能的胶粘剂的书籍。

为此，本书以适应需要的多样化和严格化为目标，从供生物体用、电气功能等出发，把功能性特种胶粘剂分成9种功能，并进而再分为20个小类。

针对这些胶粘剂的每一类，以概要；技术开发（功能、特性、组成、主要原料等）；具体配方例；应用例；研制厂家；对未来市场的展望等为中心，对最新的情报资料做了归纳。

据此可以确信，本书不仅对于追求高附加价值的胶粘剂生产厂中的研制人员，而且对于应用部门以及各胶粘剂销售处的负责人也必将有所裨益。

如果本书对于各位读者有所帮助的话，那么编者就会感到是万幸的了。

CMC 编辑部

1983年1月

目 录

引言——绪论

永田宏二

1.1 何谓功能材料	1
1.2 何谓功能性胶粘剂	2
1.3 功能性胶粘剂的地位	3

第1章 活体、生物体功能胶粘剂

1.1 齿科用胶粘剂	谷 嘉明 6
1.1.1 前言	6
1.1.2 粘结在齿科领域中的重要性	6
1.1.3 口腔内环境的特殊性	7
1.1.4 齿科用胶粘剂的种类和用途	8
(1) 软组织用胶粘剂 (adhesive for soft tissues)	8
(2) 牙齿硬组织用胶粘剂 (adhesive for hard tooth tissues)	9
1.1.5 对齿科用胶粘剂的理想描述	22
1.2 医疗用胶粘剂	宫入裕夫 24
1.2.1 前言	24
1.2.2 活体中应用的胶粘剂的特殊性	25
1.2.3 作为生物体用胶粘剂使用的氰基丙烯酸酯胶粘剂	27
1.2.4 生物体用胶粘剂的粘结方法	31
(1) 活体组织的粘结	31
(2) 血管的粘结	33
(3) 血管的粘结与力学性能	36
1.2.5 结束语	38
1.3 外科用胶粘剂	小野昌孝 40
1.3.1 手术用胶粘剂的现状	40

1.3.2	手术用胶粘剂	43
1.3.3	氰基丙烯酸酯胶粘剂	43
1.3.4	内脏手术用胶粘剂的一般性问题	44
1.3.5	作为医用材料的生物体用胶粘剂与生物体的相互作用	45
1.3.6	关于手术用胶粘剂的最新情报	46
	(1) 医用材料的一般研究动向	46
	(2) 手术用胶粘剂的最新情报	47
1.3.7	今后研究的方向	48
	(1) 接枝和嵌段聚合物反应	49
	(2) 氰基钴胺素[5,6-二甲基-1-(α -D-呋喃糖基) 苯并咪唑]和二糖类异硫氰酸酯等的应用	49
	(3) 其它	49
1.4	在生物体中看到的附着性粘结剂	松本恒隆 52
1.4.1	前言	52
1.4.2	蜘蛛	53
1.4.3	紫贝、藤壶	57
1.4.4	泥鳅、鳗鲡	61
1.4.5	贝壳和贝柱	65
1.4.6	其它	66
	(1) 蜂和蚁	66
	(2) 毛毡苔	67
	(3) 麝香百合	67
1.4.7	结束语	67

第2章 电气功能胶粘剂

2.1	绝缘用胶粘剂	小野 博 70
2.1.1	前言	70
2.1.2	环氧树脂类胶粘剂	71
	(1) 缩水甘油醚型环氧树脂	72
	(2) 缩水甘油酯类环氧树脂	75

(3) 环形脂肪族环氧树脂	75
2.1.3 金属的粘结	82
2.1.4 电绝缘用高分子膜的粘结	85
2.1.5 复合绝缘材料中的粘结	88
2.1.6 旋转电机中的粘结	89
2.1.7 静态电机中的粘结	94
2.2 半导体胶粘剂	山岡 重德 97
2.2.1 前言	97
2.2.2 芯片粘结用银胶浆	99
(1) 必备性能	99
(2) 胶浆的组成	100
(3) 固化物的性能	102
(4) 胶浆的发展动向	103
2.2.3 表面涂层用聚酰亚胺树脂	104
(1) 使用方法	105
(2) 必备性能	105
(3) 今后发展动向	106
2.2.4 各种胶粘剂	107
(1) 结点涂层用树脂	107
(2) 精细布线加工用光刻胶膜	108
2.2.5 半导体用胶粘剂的评价方法	109
2.2.6 结束语	111
2.3 导电性胶粘剂	山里 弘之 112
2.3.1 前言	112
2.3.2 导电材料的分类	113
(1) 无机类	113
(2) 有机类	113
(3) 复合类	114
2.3.3 组成导电性胶粘剂的原料	115
(1) 导电填料	115

(2) 粘料	117
(3) 溶剂、添加剂	117
2.3.4 导电性胶粘剂的导电机理.....	117
2.3.5 导电性胶粘剂的种类和性能.....	119
(1) 室温固化型导电性胶粘剂	120
(2) 热固化型导电性胶粘剂	120
(3) 高温烧结成型用导电性胶粘剂	124
(4) 耐热导电性胶粘剂	124
2.3.6 导电性胶粘剂的使用方法.....	125
(1) 基材	125
(2) 施涂方法	125
(3) 固化干燥方法	125
2.3.7 导电性胶粘剂在应用时的注意事项.....	127
2.3.8 导电性胶粘剂的应用.....	128
(1) 用于晶体振子	128
(2) 用于成型炭与金属的粘结	128
(3) 用于集成电路芯片、发光两极管芯片和大规模集成电 路芯片等的粘结	128
(4) 用于自动扼流圈	129
(5) 光导元件	129
(6) 用于叠平缝	129
(7) 用于液晶	129
(8) 其它	130
2.3.9 结束语.....	130

第 3 章 光学功能胶粘剂

永田宏二

3.1 透明胶粘剂.....	132
3.1.1 光学用胶粘剂的必备条件.....	132
3.1.2 光学用胶粘剂的种类.....	133
(1) 加拿大树胶	133

(2) 聚酯树脂	133
(3) 环氧树脂	133
(4) 紫外线固化型胶粘剂	134
3.1.3 标准与试验方法	134
3.1.4 玻璃粘结的基础	136
(1) 表面与粘结性	136
(2) 热膨胀系数	140
(3) 透明性及折射率	141

第 4 章 减振胶粘剂

4.1 序言	界 健二 143
4.2 防噪音措施与减振钢板	143
4.3 减振钢板的结构和基本特性	144
4.3.1 结构	144
4.3.2 减振性能	147
4.3.3 隔音性能	147
4.3.4 机械性能	148
4.4 减振钢板的加工特性和耐久性	150
4.4.1 模压成型性	150
4.4.2 点焊性	151
4.4.3 耐热性	152
4.4.4 耐候性	153
4.4.5 耐油性	154
4.5 减振钢板的用途举例	155
4.5.1 邮政袋用的滑道	155
4.5.2 汽车油盘	155
4.5.3 高频发电机罩壳	156
4.6 结束语	157

第5章 机械功能性胶粘剂

5.1 超弹性配合料	石村友正, 樱井富美夫	158
5.1.1 前言		158
5.1.2 技术开发动向		158
(1) 超弹性配合料的种类和必要性		158
(2) 对超弹性配合料的要求		159
5.1.3 关于组成和特性		159
(1) 聚氨酯系列的种类与特性		159
(2) ジェラNo4441聚氨酯树脂		161
5.1.4 用途		163
(1) 通讯、电气工程用		164
(2) 在生产流水线上用		168
5.1.5 超弹性配合料的前景		168
5.2 高强度胶粘剂	永田宏二	169
5.2.1 前言		169
5.2.2 金属结构用胶粘剂		170
5.2.3 胶粘剂的种类和特性		172
(1) 尼龙-环氧类		173
(2) 丁腈-环氧类		174
(3) 乙烯基树脂酚醛类		176
(4) 丁腈-酚醛类		176
(5) 环氧-酚醛类		177
(6) 聚芳烃类		177
(7) 环氧类		177
(8) 改性丙烯酸酯树脂类		178
(9) 氰基丙烯酸酯类		179
(10) 厌氧胶粘剂		179
(11) 其它		179

第6章 热功能性胶粘剂

6.1 耐热性胶粘剂	林 静雄	182
6.1.1 前言		182
6.1.2 耐热性		182
6.1.3 耐热性胶粘剂的动向		184
(1) 市场动向		185
(2) 用途		185
(3) 技术动向		186
6.1.4 各种耐热性胶粘剂		188
(1) 环氧树脂类胶粘剂		188
(2) 其它耐热性胶粘剂		188
(3) 含氮杂环系胶粘剂		188
6.1.5 今后的动向		204
6.1.6 结束语		206
6.2 阻燃胶粘剂	若林一民	207
6.2.1 前言		207
6.2.2 阻燃性的评价		208
6.2.3 胶粘剂的阻燃技术		210
(1) 阻燃剂的种类		210
(2) 阻燃性胶粘剂存在的问题		220
6.2.4 阻燃胶粘剂的性能		223
(1) 电机用经UL认可的阻燃胶粘剂		223
(2) 汽车用MVSS认可的阻燃胶粘剂		231
6.2.5 结束语		235
6.3 超低温胶粘剂	川井千秋	
6.3.1 前言		236
6.3.2 LNG运输船的概况		237
6.3.3 超低温用胶粘剂的使用例		242

(1) テクニガス方式的LNG运输船	242
(2) 隔热部位的环境和设计条件	243
(3) 胶粘剂的使用部位	245
(4) 粘结部分的性能要求	246
(5) 粘结施工与质量管理	248
6.3.4 结束语	250

第7章 其它具有物理功能的胶粘剂

7.1 以放射线固化的胶粘剂	岡田纪夫 251
7.1.1 前言	251
7.1.2 放射线源	252
7.1.3 紫外线和电子束的比较	253
7.1.4 固化粘结方法	255
7.1.5 胶粘剂中使用的固化树脂品种	256
(1) 不饱和聚酯树脂	256
(2) 丙烯酸改性树脂	257
(3) 多烯/多硫醇树脂	261
7.1.6 利用放射线的结构胶粘剂的固化	264
7.1.7 用途和今后的动向	266
7.1.8 结束语	269
7.2 低膨胀率胶粘剂	永田宏二 271
7.2.1 期望不收缩或低膨胀胶粘剂的原因	271
7.2.2 膨胀性聚合物的研究	272
7.2.3 对将来的展望	280

第8章 化学性功能的胶粘剂

8.1 油面用胶粘剂	齐藤太嘉志 281
8.1.1 前言	281
8.1.2 使用油面用胶粘剂时的粘结机理	282

8.1.3	油面用胶粘剂的发展演变	283
(1)	粘结工艺过程	284
(2)	对油面用胶粘剂的性能要求	285
8.1.4	各种油面用胶粘剂	286
(1)	氯丁胶类腻子型胶粘剂	286
(2)	聚氯乙烯树脂类腻子型胶粘剂	288
(3)	环氧类胶粘剂	289
(4)	改性丙烯酸酯胶粘剂	292
(5)	其它胶粘剂	293
8.1.5	油面用胶粘剂的评价方法	294
(1)	油面锚定性测试法	294
(2)	粘结强度测定方法	296
8.1.6	结束语	296
8.2	潮湿面用胶粘剂	喜多 惇 298
8.2.1	前言	298
8.2.2	环氧树脂类胶粘剂	298
8.2.3	关于潮湿面的粘结	299
(1)	使用水置换剂	299
(2)	使用聚酰胺-胺	300
(3)	使用改性脂肪烃多胺	300
8.2.4	对潮湿面粘结的评价	300
(1)	灰浆与灰浆之间的弯曲粘结强度的测试	301
(2)	在潮湿面上浇灌时接缝粘结强度的测定	301
(3)	在潮湿面上的衬里试验	302
(4)	对潮湿裂缝的注胶试验	305
(5)	JISA6024规定的潮湿面粘结试验	306
8.2.5	结束语	307
8.3	防蚀胶粘剂	永田 宏二 307
8.3.1	胶粘剂的耐腐蚀性	307
8.3.2	胶粘剂层的腐蚀性	317

第9章 其它特殊胶粘剂

9.1 复合材料用胶粘剂 (橡胶·金属).....	岩泽登代司	319
9.1.1 前言.....		319
9.1.2 橡胶-金属粘结用硫化型胶粘剂的历史发展动向、特性 以及关于粘结的各种观点.....		319
(1) 硬质胶法		320
(2) 镀黄铜法		322
(3) 环化橡胶法		322
(4) 多粘结层法		323
(5) 酚醛树脂法		324
(6) 蛋白质胶乳法		325
(7) 卤化弹性体法		326
(8) 炭黑配合法		327
(9) 多异氰酸酯法		327
(10) 单一胶浆和双胶浆施涂型胶粘剂法		328
(11) 有机硅氧烷和有机钛酸酯法		332
9.1.3 橡胶-金属硫化型胶粘剂的现状		334
9.1.4 结束语.....		334
9.2 无机胶粘剂.....	木村 馨	337
9.2.1 前言.....		337
9.2.2 无机胶粘剂的分类.....		337
(1) 空气干燥型胶粘剂		338
(2) 水固化型胶粘剂		338
(3) 低熔点玻璃		338
(4) 金属焊料		339
(5) 反应型胶粘剂		339
9.2.3 反应型胶粘剂的构成.....		340
9.2.4 固化反应.....		343
(1) 硅酸盐		343

(2) 磷酸盐	349
9.2.5 反应型胶粘剂的特性	351
9.2.6 无机胶粘剂的用途	355
9.2.7 结束语	357

引言——绪论

〔永田宏二〕

1.1 何谓功能材料

“功能材料”这个术语，在日本是最近才诞生的，在英语中 (Functional Material) 似乎已经通用了。虽说它是1975年左右开始采用的，但是，关于它的定义迄今却尚不明确。

这里介绍几种观点，作为对“功能”概念的探索。

据日本机械工业联合会的功能材料研究交流会^{〔1〕}所下的定义，功能材料与结构材料不一样，它是：“为赋予材料有价值的功能（机能），通过改变材料本身的组成、结构、添加剂、生产过程等而制成的具有高附加价值的知识密集型材料”。这儿所指的功能，举例如：光学、电磁、音响、热、分离吸收、力学、输送载体、化学、生物体功能等，体现这类功能的形态，举例如：薄膜化、微型化、纤维化、气孔化、复合化、无孔化等。

1981年开始执行的通产省工业技术院的“下一代产业基础技术开发制度”，作为日本国今后走技术立国道路的开端，确定了旨在开创下一代繁荣的技术开发课题，其中包含了高性能性高分子材料。它们是：①高效分离膜材料；②导电性高分子材料；③高结晶性高分子材料。其中③显然是指代替金属材料的结构材料。看来，尽管被称作为结构材料，但只要它具有新颖性，也可以在功能材料中占据一定位置。此外，在涉及半

导体的标题下，规定了“新功能元件”项。其定义为：“使原有半导体元件的功能显著提高的元件；具有以往所没有的新功能的元件”。总之，毫无异议，功能就是机能的意思，但是，对它有各种各样的解释。

在1980年通宇省基础产业局委托产业材料调查研究所进行的“高性能树脂”调查报告中，对功能作了如下分类：

- (1) 电气（包括电子）方面的功能；
- (2) 热学方面的功能；
- (3) 机械方面的功能；
- (4) 光学方面的功能；
- (5) 化学方面的功能；
- (6) 生物体功能；
- (7) 物质移动等功能。

对于胶粘剂来讲，基本上采用这一观点较为方便。

1.2 何谓功能性胶粘剂

功能性胶粘剂，也称高性能胶粘剂、新功能胶粘剂，似乎宜看作是除具有“粘结”这一主要功能外，还同时兼有1.1节所述任何一种功能的胶粘剂。

此外，高分子化学领域内，也还有功能性地掌握其分子结构和反应性的设想。黄氏^[1]把“封闭于特定状态下时是稳定的，而当其从这种条件或状态下解放出来，而置于某种环境、介质中时，就会马上迅速固化的胶粘剂”，称作为功能性胶粘剂，并归纳整理如下：

(1) 封闭型功能性胶粘剂

厌氧性胶粘剂

瞬时胶粘剂