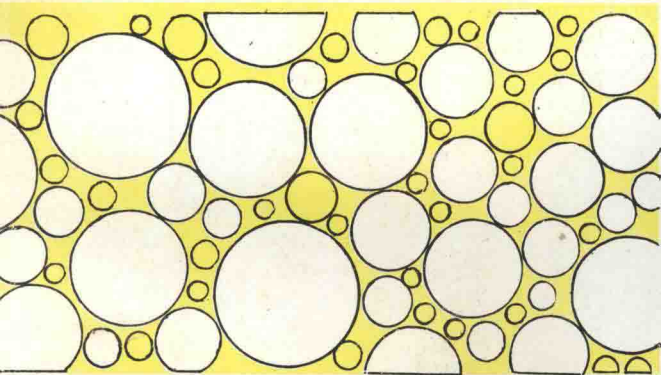




木材胶粘剂知识入门

主 编
郭柏林
吴景信
苏伟华

主 审
李 坚



北 林 业 大 学 出 版 社

木材胶粘剂知识入门

江苏工业学院图书馆
藏书章

主编 郭相林 吴景信 苏伟华

东北林业大学出版社

(黑) 新登字第 10 号

木材胶粘剂知识入门

Mucai Jiaoniani Zhishi Rumen

主编 郭柏林 吴景信 苏伟华

主审 李 坚

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路 26 号)

东北林业大学印刷厂印刷

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 9.5 字数 200 千字

1994 年 12 月第 1 版 1994 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—4 000 册

ISBN 7-81008-608-1/TB·48

定价: 10.80 元

大力推广科学技术
促进林产工业发展

王长福

黑龙江省森工总局局长王长福同志的题词

前 言

胶合技术是一门独立的、新兴的边缘科学。近些年来，国内外的胶合技术发展十分迅速，应用领域日趋广泛，已成为航天、航空、机械、电子、电器、交通、建筑、轻工、医疗等行业不可缺少的专门技术之一。

木材是国民经济和日常生活不可缺少的重要材料，它的加工和胶合技术都别具一格，已引起人们的广泛重视，从科研部门到生产单位，从专业技术人员到生产一线的干部、工人都日益认识到胶合技术在国民经济，特别是在森工系统中的特殊重要性。因此近几年来，木材胶合技术得到迅速发展，尤其是在人造板、家具工业中的发展速度更为显著。新材料、新产品的开发、应用，迅速提高企业经济效益等，都要在认真研究、推广、应用胶粘剂问题上大做文章。可以说，胶粘剂是生产胶合板、刨花板、纤维板等木材综合利用的最重要的基础之一，胶粘剂的质量决定着产品的数量、质量和销售效益。因此，有人把胶粘剂称作“液态黄金”。

当前，森工系统正在进行“治危兴林”的攻坚战，大打林产工业的翻身仗。大力发展林产工业，是振兴林区的最直接、最有效的措施，而林产工业的方方面面又都直接或间接地与胶粘剂发生联系。明智的企业领导者都十分重视胶粘剂的研究与生产，一些企业已经靠优质的胶粘剂生产出了优质的产品，获得了显著的经济效益。但是还有很多企业在胶粘

剂的研究和生产中处于被动地位,影响了企业的快速发展。为进一步普及和生产应用胶粘剂,大力发展木材综合利用,根据各林业局、工厂领导和工程技术人员及生产一线的干部、工人的要求,我们编写了这本《木材胶粘剂知识入门》。本书从胶粘剂的发展史、分类、性能及制造等方面进行了较系统的阐述,可以说是胶合板、刨花板、纤维板等厂家广大干部和工人的必读书。要想获得“液态黄金”,必须掌握“炼金”术。只有广泛普及胶粘剂知识,扫除林产工业战线乃至森工系统的“胶盲”,林产工业的发展才能获得高速度。所以,诚挚希望各木材综合利用企业,各林业局的领导、技术人员和从事胶合板、刨花板、纤维板等生产的工人都能认真研读这本基础书,以提高胶粘剂的生产质量,迅速生产出优质产品,获得最佳经济效益,为治危兴林,建设社会主义新型林区作出贡献。

由于水平和时间有限,加之经验不足,错误及不妥之处在所难免,敬请广大读者予以批评指正。

编 者

1994年2月

目 录

绪 论	(1)
一、胶粘剂发展简史	(1)
二、胶粘剂在木材加工工业中的地位	(3)
三、胶粘剂发展趋势	(4)
第一章 木材胶合和胶粘剂基础	(8)
第一节 胶合理论的现代学说	(8)
第二节 胶合强度及影响因素	(10)
第三节 胶粘剂的基本条件	(47)
第四节 胶粘剂选择	(56)
第二章 合成胶粘剂	(73)
第一节 理论基础	(73)
第二节 酚醛树脂胶	(78)
第三节 脲醛树脂胶	(130)
第四节 三聚氰胺甲醛树脂胶	(171)
第五节 乳白胶	(181)
第六节 聚氨酯胶粘剂	(205)
第七节 环氧树脂胶	(225)
第八节 不饱和聚酯树脂胶	(236)
第九节 橡胶胶粘剂	(242)
第十节 热熔胶 (HM 胶)	(248)
第三章 天然胶粘剂	(253)
第一节 淀粉胶粘剂	(253)
第二节 蛋白质胶粘剂	(260)

第四章 安全防护.....	(277)
第一节 胶粘剂毒性.....	(277)
第二节 安全防护.....	(280)
附 录.....	(284)
主要参考文献.....	(294)

绪 论

通过胶合作用，能使被胶合物结合在一起的物质称为胶粘剂，又称粘合剂。

用作胶粘剂的物质可分为天然高分子和合成高分子两大类。天然高分子胶粘剂原料来源广泛、加工简便、成本低，但不耐水，胶合强度也不理想，因此应用范围受到一定限制；合成高分子胶粘剂性能优良，应用范围十分广泛。从日常生活到工业生产都离不开胶粘剂，而且胶粘剂在现代科学技术中的地位也越来越重要。从胶粘剂年人均消耗量来看，工业发达国家约 2.5kg，工业不发达国家不足 0.1kg，可见胶粘剂的生产量和消耗量反映了工业发展水平和发展速度，与国民经济的发展密切相关。

一、胶粘剂发展简史

木工胶粘剂的发展，经历了一个漫长的历史过程。人类使用胶粘剂，可以追溯到很久以前，从古埃及出土文物中，可以看到许多公元前 1500 年的胶合制品。成吉思汗率领蒙古军利用集成胶合的石弓建立了伟业，这种石弓就是用“鳔胶”把外竹、中侧木、内竹粘合在一起制成的。我国劳动人民早在四五千年之前，就将粘土、淀粉、骨胶、树脂等物作为胶粘剂，用于建筑、工具和工艺品的制造，至今很多文物还保存良好。而淀粉、骨胶等天然胶粘剂一直沿用到现在。

但是由于天然胶粘剂有不少弱点，在使用上有很大的局限性。所以，虽然长期使用，历史悠久，但胶合技术发展缓慢。直到本世纪初美国人发明了高分子酚醛树脂胶，胶粘剂和胶合技术才进入一个快速发展的新时期。概括地说，合成胶粘剂的发展经历了三个时期，即：诞生期（本世纪初到 30 年代）、成长期（30 年代到 60 年代）、完善期（60 年代以后）。本世纪 20 年代，出现了用天然橡胶加工的压敏胶，并研制成功醇酸树脂胶粘剂。30 年代，美国开始生产氯丁橡胶、聚醋酸乙烯和三聚氰胺树脂；德国开始生产丁苯橡胶、丁腈橡胶；英国生产脲醛树脂，在此期间橡胶型胶粘剂迅速发展。40 年代，瑞士发明的双酚 A 型环氧树脂，美国生产的有机硅树脂、不饱和聚酯等树脂相继问世，大大促进了胶接强度高、耐久性好、综合性能优良的近代胶粘剂的迅速发展，胶粘剂很快发展成为三大体系，即橡胶型胶粘剂、树脂型胶粘剂和树脂-弹性体复合型胶粘剂。50 年代，美国研制成第一代厌氧胶粘剂和氰基丙烯酸瞬干胶。60 年代，醋酸乙烯热熔胶、聚酰亚胺、聚二苯醚等新型材料相继问世，胶粘剂品种的研究达到高峰。70 年代以来，胶粘剂新品种的出现略有下降，但胶粘剂工业逐渐转入系列化和完善化阶段。

我国合成胶粘剂的研制和生产是从 50 年代末开始的。30 多年来合成胶粘剂的研究、应用与生产部门在全国相继建立。如今合成胶粘剂的产量已达到数十万吨，产品的质量 and 数量均在稳步上升，大部分胶粘剂已自行生产，基本上满足了国民经济发展的需要。

目前，胶粘剂工业已成为一个既有广泛生产实践，又有相当指导理论且独立的新兴工业。胶合技术是一种连接材料

的工艺技术，它比焊接连接更复杂，应用更广泛。近代胶粘剂和胶合技术是一门多学科性的科学，它是在有机化学、胶体化学、高分子化学和材料力学等学科的基础上发展起来的一门科学。胶粘剂和胶合技术在人类社会生活中正在发挥越来越大的重要作用。

二、胶粘剂在木材加工工业中的地位

胶粘剂消耗量最大、应用最广泛的是木材加工工业、建筑业、轻纺工业、汽车制造工业等部门。我国约有 70% 的胶粘剂用于木材加工部门，其他国家也是同样，美国约 60%、日本约 75%、俄罗斯 70%~80%。

胶粘剂在木材加工部门的消耗量对我国来说更有特殊意义。我国人口众多又是少林的国家，利用木质和非木质材料生产各种人造板及其胶接制品，是节木、代木、保护森林资源的一项重要措施。生产 1m^3 木质刨花板，可代替 3.1m^3 原木制成的板材；生产 1t 纤维板，可代替 5.6m^3 原木制成的板材。特别是近几年来，利用棉杆、麻杆、玉米杆、麦杆及壳类等非木质材料制作刨花板的研究与生产，为节约木材和非木质材料的综合利用开辟了一条新路，这将会带来巨大的经济效益和社会效益。

在合成胶粘剂出现以前，木材加工各部门都使用动物胶（皮胶、骨胶、鱼胶及血胶）和植物胶（豆胶）。这些天然胶粘剂一般说来胶合强度、耐水性、耐热性、耐化学药剂侵蚀等性能不高，其胶接制品不能承受苛刻条件的作用，使用寿命短，同时，限制了人造板生产连续化和自动化。我国使用天然胶粘剂的历史相当长，50 年代才逐渐使用合成胶粘剂。

据统计, 1t 脲醛树脂胶可代替 2.5t 动物胶, 并可提高生产率 50%。脲醛树脂胶的理化性能可满足室内用木材或非木质材料胶接制品的要求, 因而大多数国家都广泛使用脲醛树脂胶, 唯有美国大量使用酚醛树脂胶。因此, 合成胶粘剂可完全代替天然胶粘剂。

合成胶粘剂可改善木材或非木质材料的理化及力学性质。例如, 用酚醛树脂生产的木材层积塑料, 具有强度高、硬度大、耐磨、耐燃、耐水、耐酸碱等优良特性, 为木材所不及。因此, 用酚醛树脂生产的木质或非木质胶合制品, 可承受高温和高湿环境的作用, 使用寿命长, 但因成本高, 产量不大。

由于合成胶粘剂的合成技术不断提高, 许多新型的胶粘剂在木材工业中得到应用。例如, 聚醋酸乙烯酯乳液、乙酯热熔胶及氯丁橡胶等胶粘剂, 扩大了被胶接材料的种类, 由木材之间的胶合发展到木材或非木质材料与金属、塑料、织物等异种材料间的胶合。这些胶合制品在人民生活 and “四化” 建设中将作出越来越大的贡献。

三、胶粘剂发展趋势

合成胶粘剂的开发和应用已有半个世纪的历史, 其发展速度在各国的工业中一直处于领先地位。70 年代后期, 以掺混、接枝共聚等方法对老产品进行改性, 同时研制出了一大批性能优异、节约能源的新品种。近几年来又引入互穿网络聚合的新技术, 为合成新胶种开辟了一条新途径, 致使胶合技术在提高生产率、改善产品性能、降低成本、适于大规模自动化高速度生产等方面起很大作用。

（一）甲醛系列胶粘剂

这类胶粘剂（如酚醛树脂、脲醛树脂等）性能优良，如：分子量低，湿润性良好，含有反应性基团，能与含纤维素的材料产生化学吸附，胶合强度高，耐水性良好及耐化学药剂侵蚀，是木材加工工业中消耗量最大的一类胶粘剂。但在被胶合材料和胶合技术的不断开发的情况下，对胶粘剂提出了更高的要求。因此，木材工业用胶粘剂总的发展趋势是专用化、综合性能全面化、低毒、低成本及低能耗。

就脲醛树脂而言，它的发展方向是克服或减缓树脂的老化和固化体积收缩率，研究和推广低毒脲醛树脂以及针对各种被胶合材料的物理化学特性研究专用脲醛树脂，以提高胶合制品的综合性能。

酚醛树脂须研究解决低碱含量、低毒、快速固化及降低成本等问题。

浸渍用三聚氰胺树脂，尚须研究提高树脂的韧性及降低成本等，改进浸渍用脲醛树脂的合成工艺，提高树脂的理化性能。

（二）热熔胶粘剂

热熔胶是一种以热塑性树脂为粘料的固体胶粘剂。此种胶粘剂受热而熔融，能湿润被胶合材料的表面，冷却固化产生胶合，与其它胶粘剂相比，热熔胶固化快、胶接强度高、纯固体、不含溶剂、无污染、运输方便、可胶接的材料广泛，且适用于油面等物体的胶接。但不足之处是耐热性低，需要一定的制造设备，投资较大。近一二十年热熔胶发展特别快，年增长率达15%，主要用于木材加工、包装、制鞋及金属等的胶接。

热熔胶所用的粘料主要是乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、聚酰胺、聚氨酯及聚乙烯等,其中EVA的消耗量占绝大部分。为使这些树脂兼具适宜的胶合强度、内聚强度、柔韧性、湿润性和热熔粘度等特性,除要研究用蜡降低粘度、提高流动性,用增粘树脂增加粘性,用填料调节收缩应力等之外,还要进一步研究共聚物中单体的比例、分子量和支化度以及通过交替共聚改变树脂结构,调整极性基团,合成出理想的共聚物。同时研究用特定的聚乙烯醇与EVA反应制成水分散性和水溶性热熔液,而且无毒。

反应性热熔胶用以克服一般热熔胶胶合强度和耐热性都有局限性的缺点。它综合了热熔胶和反应型胶粘剂两方面的胶接特性,即使在使用初期,低于120℃的温度熔融时,仍有良好的流动性,对被胶接材料的表面产生良好的湿润,然后通过湿气固化(一液型)或在固化剂作用下(两液型)发生交联反应,提高胶粘剂的耐热、耐热蠕变、耐寒、耐化学药剂侵蚀及对金属、木材、皮革、塑料等各种材料的胶接性能,而且延长露置时间,适合某些胶接工艺的需要,扩大热熔胶的应用范围。

(三) 乳液胶粘剂

乳液胶粘剂(例如聚醋酸乙烯酯乳液)在木材加工工业中近年来的消耗量逐渐增加,大有代替皮胶的趋势。

聚醋酸乙烯酯乳液(PVAC),它的价格较低,对纤维材料及多孔性材料等有优异的胶接强度。近年来为改善脲醛树脂的脆性和耐水性,常采用聚醋酸乙烯酯乳液作为改性剂。为提高这种混合胶的性能,须研究聚醋酸乙烯酯乳液与脲醛树脂的混合比。

近年来又发展了聚氨酯、环氧等再分散型水乳液、非水乳液及粉末乳液。总之，乳液胶粘剂的发展趋势是多元共聚、掺混各种物质以达到改性、降低成本、扩大应用的目的。

(四) 反应性胶粘剂

反应性胶粘剂的典型代表是改性丙烯酸酯胶粘剂，也叫第二代丙烯酸酯胶粘剂。它是70年代中期首先由杜邦公司研制成功的。第二代丙烯酸酯胶粘剂，一般是将高分子弹性体溶于反应性丙烯酸单体中，加入稳定剂配成基础物质，并加入引发剂作甲组分；同样在基础物质中加入促进剂作乙组分。胶接时把甲乙两组分分别涂在两个被胶接材料的表面上，合拢后很快固化。此种胶粘剂称为双组分胶粘剂。在固化过程中，由于引发剂的引发，反应性单体与弹性体之间发生游离基接枝共聚反应，使之具有优良的性能。该胶粘剂特点是：室温快速固化，且固化速度可调；两组分无需严格计量调配，使用方便；胶合的材料广泛，而且适用于油面的胶合。

近年来各国针对丙烯酸酯胶粘剂的不足仍在进行改性和提高。如寻求高碳链的丙烯酸单酯代替易挥发的单体，以减小臭味；采用硅烷偶联剂改善耐水性；采用酚-胺缩聚物减小毒性；采用单组分胶改善贮存稳定性等等。

第一章 木材胶合和胶粘剂基础

胶合过程是一个复杂的物理化学过程。胶合力的产生,不仅取决于胶粘剂性能与被胶合材料表面结构和状态,而且与胶合过程中的工艺条件密切相关。因此,需要不断研究,揭示胶合现象的本质,探索胶合过程的规律,进而指导胶粘剂的合成及胶合技术的不断改进和提高。

第一节 胶合理论的现代学说

解释胶合现象的理论很多,多数学者认为,“比胶合理论”较为成熟。

以前,有人提出机械胶合理论。所谓机械胶合就是当胶粘剂渗入被胶合材料表面的裂隙或孔隙的凹部而固化时,好像嵌入钩子那样或者像锚陷入海底那样,使其胶合起来。在木材胶合中,常用投锚、打钉效果来评价胶合现象,但从许多试验及金属、塑料的胶合来看,多数学者现在都否定了这个理论。如图1所示,(a)是全部孔隙充满胶粘剂的理想情况;(b)是实际情况,由于湿润不完全,有胶粘剂没流展到的地方,还有孔隙被空气封闭的部分,或者胶粘剂中卷入空气而形成气泡等等。因此,像图1(a)那样的投锚效果是不存在的。但最近通过电子显微镜放大照片,可以观察到流入木纤维细胞壁中固化的胶粘剂,有人提议重新评价投锚效果。

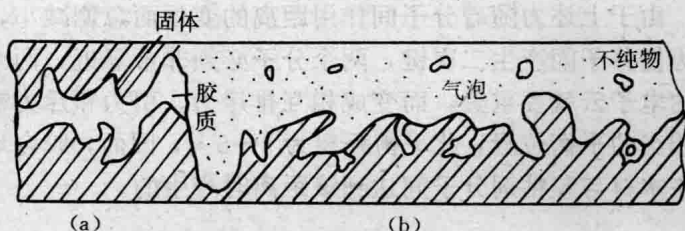


图 1 胶合现象模型

比胶合包括化学键和二次键两种。化学键包括氢键和一次键，一次键又包括离子键、共价键、金属键。这些键是化学物质的构成方式，因而是相当大的，而不像一般强度试验机测定那样小。另外，普通胶粘剂和木材发生化学键不是容易的事情，只有具有异氰酸基或丙烯酸基等反应能力相当高的官能团的胶粘剂，才可以说，它们的分子和木材分子间产生了化学键。显然，大多数胶合的结合力是上述之外的力，即二次键。二次键包括配向力（极性分子间引力）、诱导力（非极性分子受到另外极性分子感应而产生的极性引力）、色散力（非极性分子由于瞬间极性而产生的引力），其简图如图 2 所示。



图 2 比胶合理论图示