



中等专业学校教材

胶粘剂制备及应用

北京市化工学校 马东卫 编

6

化学工业出版社

PDG

中等专业学校教材

胶粘剂制备及应用

北京市化工学校 马东卫 编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

胶粘剂制备及应用/马东卫编. —北京: 化学工业出版社, 1998. 8
中等专业教材
ISBN 7-5025-2128-3

I. 胶… II. 马… III. ①胶粘剂-制备-专业学校-教材
②胶粘剂-应用-专业学校-教材 N. TQ430.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 17260 号

中等专业学校教材
胶粘剂制备及应用
北京市化工学校 马东卫 编
责任编辑: 杨 菁
责任校对: 蒋 宇
封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
新华书店北京发行所经销
北京市云浩印制厂印刷
北京市云浩装订厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 4½ 字数 117 千字
1998 年 9 月第 1 版 1998 年 9 月北京第 1 次印刷
印 数: 1—3000
ISBN 7-5025-2128-3/G · 616
定 价: 8.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

前 言

胶粘剂是一门古老而年青的科学，早在几千年前人类已开始利用天然物质粘接生活用品、生产工具等。20 世纪初，各类合成树脂、合成橡胶等相继研制成功，粘接技术更有重大突破，使得胶粘剂生产获得飞速发展。至今胶粘剂在各个领域都发挥着重要的作用，已成为当今的新兴工业之一。

本书是根据全国化工中专教学指导委员会编制的《胶粘剂制备及应用》教学大纲编写的。本书深入浅出的讨论了当前影响较大的几种粘接理论，简要说明了粘接的基本条件。讨论了当前发展较快的几种有机类合成胶粘剂的制备，并列出了较多配方以供参考。讨论了胶粘剂在几种材料粘接中的应用和选择。还讨论了胶粘剂的几种测试方法。

依据教学计划和培养目标，加强学生实践及动手能力，结合中国目前生产现状及发展需要，突出理论与实际结合，在理论方面不作过深讨论，在应用方面突出了几种胶粘剂的制备，对其他胶粘剂不作讨论。本书力求简洁明了、力求适应当前生产发展的需要。本书带“*”号部分可根据课时安排讲授或自学。

本书由北京市化工学校韩宇略主审，在编写过程中还得到中国胶粘剂工业协会副秘书长杜梦麟先生的大力帮助，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，不足之处，望广大读者指正。

编者

1997 年 3 月

内 容 提 要

本书是根据全国化工中专教学指导委员会编制的《胶粘剂制备及应用》教学大纲编写的。共分九章，包括概论、胶粘剂常用材料、热塑性树脂胶粘剂、热固性树脂胶粘剂、橡胶胶粘剂、复合结构胶粘剂、特种胶粘剂、胶粘剂的应用、胶粘剂的测试方法。

本书可作为中专学校、技工学校及职工培训等专业教材，也可供有关技术人员参考使用。

目 录

第一章 概论	1
第一节 胶粘剂概况及发展	1
第二节 粘接技术特点	2
第三节 粘接原理	3
一、粘接基本条件	4
二、粘接界面的结合	10
三、几种粘接理论	12
第二章 胶粘剂常用材料	16
第一节 胶粘剂的组成和分类	16
一、胶粘剂的组成	16
二、胶粘剂的分类	16
第二节 胶粘剂常用材料	18
一、主体材料	18
二、固化剂	19
三、增塑剂	20
四、填充剂	22
五、溶剂	24
六、其他助剂	26
第三章 热塑性树脂胶粘剂	29
第一节 聚酯酸乙烯酯胶粘剂	29
一、概述	29
二、聚酯酸乙烯酯胶粘剂的组成	29
三、聚酯酸乙烯酯胶粘剂的制备	32
四、胶粘剂应用及特点	34
五、其他共聚物胶粘剂	35
第二节 丙烯酸酯胶粘剂	35
一、 α -氰基丙烯酸酯胶粘剂	36

二、丙烯酸双酯胶粘剂	39
三、第二代丙烯酸酯胶粘剂	43
第四章 热固性树脂胶粘剂	45
第一节 氨基树脂胶粘剂	45
一、脲醛树脂胶粘剂	45
二、三聚氰胺树脂胶粘剂	49
第二节 酚醛树脂胶粘剂	51
一、概述	51
二、酚醛树脂胶粘剂的组成	52
三、酚醛树脂胶粘剂的制备	54
四、改性酚醛树脂胶粘剂	58
第三节 环氧树脂胶粘剂	60
一、概述	60
二、环氧树脂胶粘剂的组成	62
三、环氧树脂胶粘剂的制备	66
第四节 聚氨酯胶粘剂	67
一、概述	67
二、多异氰酸酯胶粘剂	67
三、预聚体型聚氨酯胶粘剂	69
第五章 橡胶胶粘剂	71
第一节 氯丁橡胶胶粘剂	71
一、概述	71
二、氯丁橡胶胶粘剂的组成	72
三、氯丁橡胶胶粘剂的配方及制备	76
第二节 其他橡胶胶粘剂	77
一、丁腈橡胶胶粘剂	77
二、天然橡胶胶粘剂	79
第六章 复合型结构胶粘剂	81
第一节 酚醛-聚乙烯醇缩醛结构胶粘剂	82
一、概述	82
二、酚醛-缩醛胶粘剂的配方及主要性能	83
第二节 酚醛-丁腈结构胶粘剂	84
一、概述	84

二、酚醛-丁腈胶粘剂的配方及主要性能	86
第七章 特种胶粘剂	88
第一节 热熔型胶粘剂	88
一、概述	88
二、热熔胶的组成	89
三、胶粘剂的制备	94
第二节 压敏型胶粘剂	98
一、橡胶类压敏胶	99
二、丙烯酸酯类压敏胶	100
第三节 其他特种胶粘剂	102
一、导电型胶粘剂	102
二、密封型胶粘剂	103
三、应变胶	103
四、医用胶	104
第八章 胶粘剂的应用	105
第一节 木材的粘接	105
一、粘接机理	105
二、影响木材粘接的因素	106
三、胶粘剂性能的影响	107
四、木材用胶粘剂	107
第二节 金属的粘接	109
一、粘接机理	110
二、影响金属粘接的因素	110
三、胶粘剂的选择	112
第三节 塑料的粘接	112
一、粘接机理	113
二、影响塑料粘接的因素	113
三、胶粘剂的选择	115
第四节 橡胶的粘接	117
一、橡胶与橡胶的粘接	117
二、橡胶与其他材料的粘接	121
第九章 胶粘剂测试方法	123
第一节 胶粘剂性能测试	123

一、贮存期的测定	123
二、工作寿命的测定	123
三、粘度测定	124
四、固体含量测定	125
第二节 胶接强度试验	126
一、剪切强度试验	127
二、均匀扯离强度试验	128
三、不均匀扯离强度试验	128
四、剥离强度试验	129
五、持久强度试验	130
六、疲劳强度试验	130
参考文献	130

第一章 概 论

第一节 胶粘剂概况及发展

胶粘剂是一门新兴的古老的科学，几千年前人类就开始利用天然物质粘接生活用品、生产工具等，至今胶粘剂在国民经济的各个部门仍有着广泛的应用。从简单的儿童玩具、精美的工艺美术品到代表人类新技术的飞机、火箭的生产制造，处处用到胶粘剂。

胶粘剂最早应用于木材加工，用来粘接各种木制品，制造板材，其用量占胶粘剂消耗量的首位。

在轻工业部门，包装、装订、制鞋、皮革等行业胶粘剂应用十分广泛，生活用品、文体用品、工艺美术、文物修复等方面胶粘剂都起到了重要作用。

在建筑方面，胶粘剂大量用于室内装修和密封。

医学上，胶粘剂的应用也有着美好的前景，口腔科、外科手术等已有许多胶粘剂粘接的临床实例。

电子工业、仪器仪表等制造中，粘接都是不可缺少的连接方法。

飞机制造工业中，从 20 世纪 40 年代开始，粘接已经成为整个飞机设计的基础，每架飞机大约需要 400~2000kg 胶粘剂，据报道一架波音 747 客机需要胶膜 2500m²，密封胶 450kg，B-58 超音速轰炸机用 400kg 胶粘剂代替了 15 万只铆钉。

航天工业方面，人造地球卫星、宇宙飞船的发射和返回，要穿过厚厚的大气层，温度高达上千度；保存液氢、液氧的容器，需要冷却到 -253℃ 和 -183℃，它们的连接没有特殊的胶粘剂是无法办到的。

早年使用的胶粘剂大都属于天然高分子材料，强度不高，性能也较差。随着人类科学技术的进步，合成高分子胶粘剂的生产获得了飞快地发展。

30年代以后,出现了以合成高分子材料为主要成分的新型胶粘剂,如酚醛树脂胶粘剂、聚氨脂胶粘剂等,在性能、强度方面大大提高。

50年代以后,胶粘剂发展很快,耐高温、耐低温、高强度胶粘剂纷纷开发和使用,如环氧树脂胶粘剂、丙烯酸酯胶粘剂等。各种复合型结构胶粘剂,特殊性能要求胶粘剂也应运而生。

现代科学技术的发展,对粘接技术提出了越来越高的要求,随着新型胶粘剂的大量出现、性能的逐渐完善和用量的不断增加,胶粘剂在各个方面的应用会越来越广泛。目前,全世界胶粘剂总产量已超过1500万t;中国胶粘剂总产量达110多万t,且都还在增长。胶粘剂的生产已成为一个不可缺少的独立工业部门。

第二节 粘接技术特点

胶粘剂又称粘合剂、粘接剂。胶粘剂是利用界面的粘合和物质的内聚等作用,使两种或两种以上的材料粘接在一起的一类物质。

粘接技术与铆接、焊接、螺钉连接等传统连接方法相比有许多独特优点,有些方面可以代替传统连接方法,主要体现在以下几个方面。

①可以粘接同类的或不同类的材料,粘接极脆的或软的材料。两种性质不同的材料很难连接,如两种不同的金属材料很难焊接、铆接,金属材料与其他材料也无法进行焊接。许多脆性材料不易连接,如陶瓷等脆性材料不易打孔、不能焊接等。特别是两种性质完全不同异种材料,如橡胶与混凝土、木材等材料的连接,只有采用粘接才能收到理想的效果。所以不同材料间,极脆的或软的材料间,不管材质硬与软,采用粘接的方法常可获得较好的效果,这是铆、焊、螺钉连接等连接方法所无法相比的。

②可以粘接异型、复杂部件及大的薄板结构件。有些结构复杂的部件的制造和组装,采用粘接可避免铆接、螺钉连接时钻孔产生的应力集中和机械变形,可避免焊接时产生热变形、裂纹等变化,大面积薄板结构件几乎无法焊接、铆接等。采用粘接可避免上述问题,粘接的内应力较小,即省工又方便。

③粘接接头有较高的剪切强度和良好的疲劳强度。粘接是面连接，接头处应力均匀分布在整個胶面上，无应力集中，剪切强度、疲劳强度等较高。

④粘接件外形平滑，不会起皱，表面光洁，另外由于节省了大量连接件，因此质量减轻，成本下降。

⑤粘接具有良好的密封、绝缘和抗腐蚀等性能，可以大量应用于接头需要密封、绝缘的场合。

⑥粘接工艺、设备要求简单，操作方便，生产效率高。

粘接技术还有许多其他特点，例如可获得某些特殊性能等。由于这些特点使得粘接技术飞快发展。

粘接技术也有以下一些缺点和不足。

①粘接面剥离强度，不均匀扯离强度和冲击强度较低，这是要解决的首要问题。

②使用温度有很大的局限性，一般结构胶粘剂仅能在 150°C 以下使用，少数胶粘剂能在 $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ 范围使用。只有特种胶粘剂可耐高温、耐寒。

③粘接质量因受各种因素影响，不够稳定，大多数粘接件在湿热、冷热交变、冲击及受力条件下或复杂环境条件下的工作寿命是有限的。

④粘接质量无可靠的检测方法，特别是对粘接面无损伤检验就更困难了。

⑤易着火有毒而危及连接件或使人中毒，是大多数溶剂胶粘剂弱点。

⑥除临时性粘接外，修理时比螺栓连接的结构拆卸困难。

第三节 粘 接 原 理

粘接面通常是由两个被粘材料之间夹一层胶粘剂所构成，如图 1-1 所示。

粘接面的强度取决于胶粘剂的内聚力，被粘材料的强度和胶粘剂与被粘材料之间的粘合力，而最终强度又受三者中最弱的所控制。

粘合力的形成主要包括胶粘剂与被粘物的表面润湿、化学吸附、胶

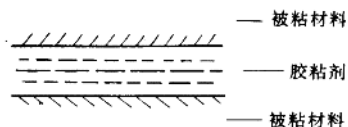


图 1-1 粘接面构成

粘剂分子向被粘物表面移动、扩散和渗透，胶粘剂与被粘材料形成的机械结合、物理化学结合等过程。粘合力的产生，不仅取决于胶粘剂和被粘材料表面的结构与状态，而且和粘接过程的工

艺条件等密切相关。

一、粘接基本条件

1. 表面润湿

所谓润湿，就是液态物质在固态物质表面分子间力作用下均匀分布的现象。不同液态物质对不同固态物质的润湿程度不同。在日常生活中可以看到，水在荷叶或石蜡表面呈球状，水珠很容易从荷叶上滚落下来而不留痕迹；油或水在钢铁表面则呈薄膜状，要完全从钢铁表面去掉油膜或水膜是不容易的。前者是润湿程度小的例子，后者是润湿程度大的例子。粘接是用液态胶粘剂（后转变为固态）把固态的被粘材料粘在一起。胶粘剂只有与被粘材料有良好的润湿，才能真正接触，并为它们之间产生物理化学结合创造条件。

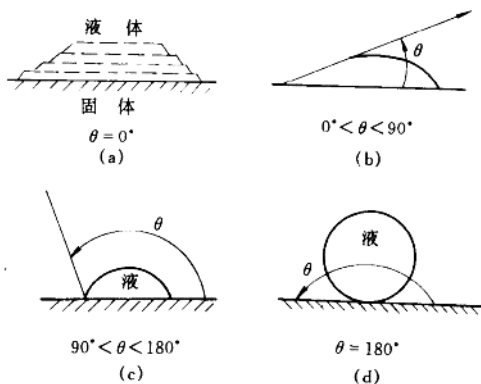


图 1-2 不同润湿状态

(a) 完全润湿状态；(b) 润湿状态；(c) 不完全状态；(d) 绝对不润湿状态

为了了解胶粘剂与被粘材料的润湿条件，首先讨论一下液体与固体润湿的一般情况。

液体与固体接触表面处都会呈现接触角 θ ，接触角为液体与固体气体接触的三相界面点作液滴曲面的切线与固体面的夹角，其值的大小可以表示润湿程度，接触角 θ 越小，说明润湿状态越好。当 θ 角为 0° 时，表明固体表面处于完全润湿状态； θ 角在 $0^\circ \sim 90^\circ$ 之间，表面呈润湿状态； θ 角大于 90° 时，为不润湿状态；当 θ 角为 180° 时，为绝对不润湿状态。固体表面的不同润湿程度如图 1-2 所示。

液体对固体的润湿程度主要取决于它们的表面张力。当一个液滴在固体表面达到热力学平衡时（图 1-3），应满足方程式（1-1），此式称为 Young 氏方程：

$$\gamma_s = \gamma_L \times \cos\theta + \gamma_{SL} \quad (1-1)$$

式中 γ_s ——固体表面张力；

γ_L ——液体表面张力；

γ_{SL} ——固、液界面张力；

θ ——液、固间界面接触角。

如图 1-3 所示，在固体和液体接触点上，存在固体表面张力 γ_s ，液体表面张力 γ_L 和固液界面张力 γ_{SL} 三个作用力。如果这三个力的合力把接触点上液滴向左方拉，则液滴扩大、 θ 角变小，因此固体润湿程度变大；若合力向右方拉，则产生相反现象。这里，向左方拉的力是 γ_s ，向右方拉的力是 $\gamma_L \times \cos\theta + \gamma_{SL}$ ，由此可以得出：

$$\gamma_s > \gamma_L \times \cos\theta + \gamma_{SL} \quad \text{润湿程度增大}$$

$$\gamma_s < \gamma_L \times \cos\theta + \gamma_{SL} \quad \text{润湿程度减小}$$

$$\gamma_s = \gamma_L \times \cos\theta + \gamma_{SL} \quad \text{液滴处于静止状态}$$

由公式（1-1）可以得出：

$$\cos\theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (1-2)$$

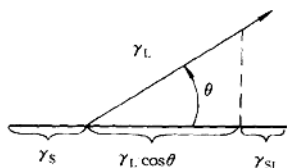


图 1-3 润湿状态

由公式 (1-1) 和 (1-2) 可以得出: 表面张力小的物质能够很好地润湿表面张力大的物质; 而表面张力大的物质不能润湿表面张力小的物质。例如, 油能很好地铺展在水或冰的表面上, 而水却不能铺展在油或带油材料的表面上。

一般金属和其他无机物的表面张力远远大于胶粘剂的表面张力, 如果金属等无机物表面是干净的, 则很容易被胶粘剂润湿, 从而为形成良好的粘合力创造了条件。但是也正因为金属等无机物表面张力大, 也容易被表面张力小的物质如油等污染, 因此这些材料在粘接之前应进行仔细的表面处理。另外, 一般塑料的表面张力和胶粘剂的表面张力大致相仿, 因此胶粘剂对这些材料的润湿程度要差一些。特别是氟塑料的表面张力比胶粘剂的表面张力小很多, 如不进行特殊的表面处理, 它们对胶粘剂呈不润湿状态, 因此它们之间很难产生粘合力, 故氟塑料等有难粘材料之称。

根据表面张力小的物质容易润湿这一原理, 可以在胶粘剂中加入适量表面活性剂以降低胶粘剂的表面张力, 提高胶粘剂对被粘材料的润湿能力, 为更好地形成物理化学结合创造条件。

2. 胶粘剂分子的移动和扩散

被粘材料表面为粘合剂所润湿仅是为产生粘合力创造必要的条件。要使胶粘剂与被粘材料产生机械和物理化学结合, 胶粘剂分子与被粘材料分子之间的距离必须小到一定程度(一般在 1nm 以下)。这就要借助于胶粘剂分子的移动和扩散。

在没有外来干扰的情况下, 胶粘剂体系中的分子热运动处于杂乱无序状态。胶粘剂与被粘物接触后, 对胶粘剂分子将产生一定的吸引作用。胶粘剂分子, 尤其是分子中带有极性基团的部分, 会向被粘物表面移动, 并向极性键靠拢。当它们的距离小于 0.5nm 时, 便产生物理化学结合。

3. 胶粘剂的渗透

实际上, 任何被粘物表面都有很多不易察觉的孔隙和缺陷。木材、织物和泡沫塑料等材料更是多孔性物质, 而胶粘剂大多是流动性液体, 粘接时胶粘剂将向被粘物的孔隙渗透。这种渗透作用可以增大接触面

积,使胶粘剂与被粘物之间产生机械结合力。

胶粘剂的渗透,实际上是胶粘剂在外力作用下压入被粘物孔隙的过程。对于封闭孔隙,因为孔隙中空气不易排出,胶粘剂向孔隙渗透时将对空气进行压缩。这种情况下,胶粘剂渗入孔隙的深度与孔径大小成反比,与压力成反比。对于开孔性孔隙,孔隙中的空气可以自由跑掉,胶粘剂的渗入深度与孔径大小成正比。

胶粘剂渗入被粘物孔隙的深度还与接触角大小、胶粘剂流动时间、孔隙的形状和孔隙的倾斜角有关。

4. 其他因素

在粘接中,除润湿、吸附、扩散等作用过程外,还有很多因素对粘接强度有显著影响,但它们的作用是通过加强或减弱上述作用因素进行的,故这些因素不属于产生粘合力的基本物理化学过程。

(1) 影响粘合力的物理因素

影响粘合力的物理因素有以下几个方面。

①被粘物表面的粗糙程度和表面形态。粗糙程度是产生机械粘合力的根本,机械粘合力是通过加强润湿及吸附作用而得到的。

②弱界面层。弱界面层的产生是由于胶粘剂、被粘物、环境或它们共同作用的结果。当胶粘剂、被粘物及环境中的低分子物或杂质,通过渗析、吸附及聚集过程,在部分或全部界面内产生了这些低分子物的富集区,这就是弱界面层。粘接接头在外力作用下的破坏过程必然发生于弱界面层。

③内应力。粘接体系存在的内应力一般有两个来源。其一是胶层在固化过程中因体积收缩而产生的收缩应力;其二是由于胶层与被粘物二者的膨胀系数不同,在受热或冷却时产生的热应力。

粘接接头的内应力可随着胶粘剂分子的松弛而缓慢下降。胶粘剂分子在松弛不足的情况下,粘接接头就存在永久性的残留内应力。

④环境作用。被粘物表面受周围介质的污染,例如被粘材料表面有油迹、水分时,粘接体系的粘合力严重下降。

(2) 胶粘剂结构与性能的关系

合理的粘接体系在受力破坏时,大多数出现胶粘剂内聚破坏或内

聚破坏与界面破坏共存的混合破坏如图 1-4。因此,粘接体系的力学性能很大部分取决于胶粘剂的内聚力,而胶粘剂的内聚力与其分子结构密切相关。

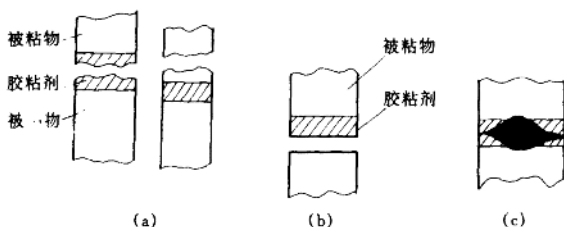


图 1-4 粘接体系受力破坏

(a) 内聚破坏; (b) 界面层破坏; (c) 混合破坏

①极性和内聚能密度。物质中原子在构成分子时,若正负电荷中心不重合(电子云偏转),则分子存在两电极(偶极)即为极性结构。聚合物极性基团对粘接有一定影响,某些理论认为胶粘剂的极性越强,其粘接强度越大。

②相对分子质量与相对分子质量分布。聚合物的分子量及分子量分布对聚合物的一系列性能起决定性的作用。以直链状不支化结构的聚合物为例,有两种不同的情况。其一是在粘接体系均为内聚破坏的情况下,胶接强度随相对分子质量的增大而升高,升高到一定范围后渐渐趋向一个定值。其二是粘接体系呈多种形式破坏时,往往存在下述规律:相对分子质量较低时,一般发生内聚破坏,此时,胶接强度随相对分子质量增加而上升,并趋向一个定值;当相对分子质量增大到使胶层的内聚力等于界面的粘接力时,开始发生混合破坏;相对分子质量继续增大,由于胶粘剂的润湿性能下降,粘接体系发生界面破坏,而使胶接强度严重降低。

胶粘剂聚合物平均相对分子质量相同而相对分子质量分布情况不同时,其粘接性能亦有所不同。

低聚物与少量高聚物混合时,胶层往往呈内聚破坏。当高聚物含