

实用粘接技术丛书

玻璃与陶瓷用胶黏剂 及粘接技术

管 蓉 鲁德平 杨世芳 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

实用粘接技术丛书

玻璃与陶瓷用胶黏剂 及粘接技术

管 蓉 鲁德平 杨世芳 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

玻璃与陶瓷用胶黏剂及粘接技术/管蓉, 鲁德平, 杨世芳编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 8

(实用粘接技术丛书)

ISBN 7-5025-6026-2

I. 玻… II. ①管… ②鲁… ③杨… III. ①玻璃-胶黏剂 ②陶瓷-胶黏剂 IV. TQ437

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 081285 号

实用粘接技术丛书

玻璃与陶瓷用胶黏剂及粘接技术

管 蓉 鲁德平 杨世芳 编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 谢蓉蓉

责任校对: 顾淑云 吴 静

封面设计: 蒋艳君

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 11½ 字数 305 千字

2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6026-2/TQ · 2061

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

随着经济和科学的发展，工业、农业、交通、医疗、国防和人们日常生活中都离不开胶黏剂。几乎任何人、任何物品均涉及到胶黏剂。我国胶黏剂起步于 20 世纪 50 年代，进入 90 年代后，胶黏剂工业有了突飞猛进的发展，胶黏剂已成为一类重要的精细化工产品，预计到 2005 年，我国合成胶黏剂的消费量将达到 265 万吨，年均增长率超过 8%。

胶黏剂必须要通过适当的粘接过程才能发挥它应有的功能。对每一种胶黏剂而言，它并不是万能的，不同品种、不同牌号的胶黏剂产品都有其特殊的施用对象和施工方法，不同材料在不同的场合使用对所用胶黏剂的要求也不尽相同。可以说，为了提高材料的粘接强度，充分发挥胶黏剂的功能，先进合理的粘接技术与胶黏剂具有同等重要的作用。

粘接涉及的科技领域较多，是一个工艺复杂、技术含量较高的过程。随着科技的不断发展及胶黏剂新品种的不断涌现，粘接技术也得到了快速的发展，其应用领域也越来越广。为此，从胶黏剂的粘接技术出发，组织行业内的众多知名专家，编写了本丛书。

本丛书初步包括如下几本：《金属用胶黏剂及粘接技术》、《塑料用胶黏剂及粘接技术》、《橡胶用胶黏剂及粘接技术》、《织物用胶黏剂及粘接技术》、《纸用胶黏剂及粘接技术》、《玻璃与陶瓷用胶黏剂及粘接技术》、《粘接密封技术》、《粘接维修技术及应用实例》、《特种粘接技术及应用实例》。

本丛书系统地阐述了粘接基本原理，并结合实例重点介绍了胶黏剂在各个领域的粘接技术，具有较强的实用性与先进性，对从事胶黏剂生产及材料粘接的技术人员与管理人员具有较好的参考价值。

化学工业出版社

2004 年 7 月

前 言

胶黏剂在玻璃和陶瓷领域的应用可追溯到人类文明开始的时代，早期的玻璃和陶瓷胶黏剂以天然胶黏剂为主，且品种比较少。随着科学技术的进步，在玻璃和陶瓷中添加一些特殊的组分或添加剂，加上采用新型的制备技术，就制出了许多新型的玻璃和陶瓷的品种。玻璃和陶瓷在各行各业的广泛应用，要求有与之相对应的各种连接方法。粘接技术与铆接、螺接、焊接等连接方法相比，具有简便、可靠、经济、快速等优点，因此用胶黏剂来粘接玻璃和陶瓷成为各行各业和日常生活中不可缺少的部分。

本书介绍了玻璃和陶瓷胶黏剂的种类、部分玻璃和陶瓷胶黏剂品种、胶黏剂在玻璃和陶瓷胶黏剂中的应用实例，以及从理论上介绍了玻璃和陶瓷的结构与性能。关于玻璃和陶瓷的理论部分，适用于科研工作者阅读，因此普通读者可跳过相应的章节内容，直接找自己感兴趣或应用关联紧密的章节阅读。关于玻璃，本书主要针对无机玻璃而言，对于有机玻璃，只要知道其成分或组成，可很容易地选用适用的胶黏剂种类来粘接。

本书在编写过程中参考了不少同志的著作及期刊文章，在此表示衷心的感谢。

王必勤、向帮龙、熊芬、代化和龚春丽参加了本书的编写工作。

由于时间所限，文献资料的收集工作不是很全面。此外，由于编者水平所限，书中可能会存在一些缺点和错误之处，恳请广大读者批评指正。

编 者
2004年5月

内 容 提 要

玻璃与陶瓷用胶黏剂覆盖了大部分胶黏剂种类与品种，本书从介绍胶黏剂的粘接基础出发，介绍了与玻璃和陶瓷有关的各类有机、无机和天然胶黏剂及其品种。对于玻璃和陶瓷材料的表面处理以及粘接技术，本书专门进行了介绍。结合工业生产和日常生活中的玻璃和陶瓷材料，书中共介绍了200多种粘接实例。为了有助于胶黏剂专业人员研究的需要，本书也用专门的章节介绍了玻璃和陶瓷材料的组成和结构，并对玻璃和陶瓷用胶黏剂的进展进行了展望。

本书可供从事粘接技术研究、生产的工程技术人员及工人参考，也可供胶黏剂科研工作者参考。

目 录

第 1 章 粘接基础	1
1.1 表面张力与界面张力	1
1.2 接触角与胶黏剂的润湿	2
1.3 表面形貌与胶黏剂的润湿	3
1.4 粘接机理	3
1.4.1 粘接力	3
1.4.2 粘接机理	4
1.5 粘接接头的构成及其破坏类型	5
1.6 粘接接头的受力形式与粘接强度测试	6
1.7 粘接接头的设计	9
1.8 粘接工艺	13
1.8.1 被粘物的表面处理	14
1.8.2 胶黏剂的配制、涂敷和晾置	20
1.8.3 胶黏剂的固化	22
1.8.4 粘接制件的质量检验	23
1.9 胶黏剂的配方组成	24
1.10 胶黏剂的配方设计	28
1.11 胶黏剂的选用	30
1.11.1 被粘接材料的种类和性质	31
1.11.2 使用场合及环境条件	32
1.11.3 粘接强度要求	34
1.11.4 胶黏剂的选择和筛选	35
第 2 章 玻璃和陶瓷材料	36
2.1 玻璃材料的种类及特征	36
2.1.1 氧化物玻璃	36
2.1.2 非氧化物玻璃	42
2.1.3 玻璃的结构特征及通性	44

2.2 陶瓷材料的种类及特征	48
2.2.1 氧化物陶瓷	49
2.2.2 氮化物陶瓷	51
2.2.3 碳化物陶瓷	54
2.2.4 陶瓷材料的晶体结构	57
2.2.5 陶瓷材料的显微结构	60
2.3 玻璃和陶瓷的表面特性	63
2.3.1 玻璃和陶瓷表面组成与本体组成的差异性	63
2.3.2 玻璃和陶瓷的表面张力	63
2.3.3 玻璃和陶瓷材料的吸附性能	64
2.3.4 玻璃和陶瓷的浸润性	65
2.3.5 玻璃和陶瓷的几何结构	66
第3章 玻璃和陶瓷用有机胶黏剂	67
3.1 胶黏剂的分类	67
3.1.1 胶黏剂的组成	67
3.1.2 胶黏剂的分类	74
3.2 合成有机胶黏剂	76
3.2.1 环氧树脂胶黏剂	76
3.2.2 有机硅胶黏剂	89
3.2.3 丙烯酸树脂胶黏剂	102
3.2.4 聚氨酯胶黏剂	107
3.2.5 酚醛-缩醛胶黏剂	113
3.2.6 杂环聚合物胶黏剂	114
3.3 天然有机胶黏剂	118
3.3.1 虫胶胶黏剂	119
3.3.2 鱼胶胶黏剂	120
3.3.3 酪朊胶黏剂	121
3.3.4 生漆胶黏剂	122
3.3.5 天然橡胶胶黏剂	123
3.3.6 松香胶黏剂	127
3.3.7 纤维素胶黏剂	128
3.4 光学胶黏剂	128
3.4.1 天然树脂光学胶	128

3.4.2	合成树脂光学胶	129
3.5	其他有机胶黏剂	131
3.5.1	丁苯橡胶胶黏剂	131
3.5.2	酚醛-氯丁橡胶胶黏剂	132
3.5.3	丁腈改性环氧树脂胶黏剂	134
3.5.4	聚硫改性环氧树脂胶黏剂	135
第4章	玻璃和陶瓷用无机胶黏剂	138
4.1	无机胶黏剂的分类	138
4.2	无机胶黏剂	139
4.2.1	硅酸盐类胶黏剂	139
4.2.2	磷酸盐类胶黏剂	143
4.2.3	氧化铜无机胶黏剂	144
4.2.4	玻璃陶瓷用无机胶黏剂	148
4.2.5	矿物胶黏剂	148
4.2.6	其他无机胶黏剂	149
第5章	玻璃和陶瓷的粘接技术	153
5.1	玻璃和陶瓷的表面处理	153
5.1.1	玻璃表面的处理方法	153
5.1.2	陶瓷表面的处理方法	157
5.2	胶黏剂的选择	158
5.3	玻璃和陶瓷的粘接工艺	161
5.3.1	配胶	161
5.3.2	胶黏剂的涂布	162
5.3.3	晾置	163
5.3.4	粘接	164
5.3.5	固化	164
5.3.6	检查	166
5.3.7	加工	166
第6章	玻璃和陶瓷用胶黏剂产品介绍	168
6.1	环氧树脂类胶黏剂	168
6.2	有机硅类胶黏剂	192
6.3	丙烯酸酯类胶黏剂	202
6.4	聚氨酯胶黏剂	218

6.5	酚醛胶黏剂	224
6.6	天然有机胶黏剂	226
6.7	光学类胶黏剂	227
6.8	橡胶类胶黏剂	243
6.9	无机类胶黏剂	247
6.10	其他胶黏剂	248
第7章	玻璃胶黏剂的应用	258
7.1	在汽车行业中的应用	258
7.1.1	挡风玻璃	258
7.1.2	客车车窗玻璃	260
7.1.3	车窗玻璃与托架粘接	261
7.1.4	汽车后视镜	261
7.1.5	灯栅与反射镜	261
7.2	在光学玻璃中的应用	262
7.3	在电子行业中的应用	265
7.4	在建筑行业中的应用	266
7.4.1	玻璃幕墙	266
7.4.2	中空玻璃	267
7.4.3	夹层玻璃	269
7.4.4	钢化玻璃	270
7.5	在航空航天工业中的应用	271
7.5.1	在航空工业中的应用	277
7.5.2	在航天工业中的应用	278
7.6	在日常生活及其他方面的应用	279
第8章	陶瓷用胶黏剂的应用	282
8.1	在建筑行业中的应用	282
8.1.1	用于瓷砖的粘贴	283
8.1.2	用于陶瓷管道的修复	283
8.2	在航空与航天工业中的应用	284
8.2.1	在航空工业中的应用	285
8.2.2	在航天工业中的应用	288
8.3	在电子行业中的应用	292
8.3.1	陶瓷用胶黏剂的导电性能	293

8.3.2 陶瓷用胶黏剂导电性能的应用	295
8.4 在文物古董修复中的应用	297
8.4.1 在文物修复中的应用	297
8.4.2 在修复古董玩物中的应用	300
8.5 在日常生活中的应用	301
第9章 玻璃和陶瓷胶黏剂的进展	305
9.1 胶黏剂的发展简史	305
9.2 胶黏剂的发展现状	308
9.3 玻璃胶黏剂的研究进展	310
9.3.1 聚氨酯胶黏剂	311
9.3.2 环氧树脂胶黏剂	312
9.3.3 紫外 (UV) 辐射固化胶黏剂	314
9.3.4 室温硫化 (RTV) 硅胶黏剂	316
9.4 陶瓷胶黏剂的研究进展	316
9.4.1 环氧树脂胶黏剂	316
9.4.2 有机硅胶黏剂	317
9.4.3 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂	317
9.4.4 聚氨酯胶黏剂	317
9.4.5 酚醛-缩醛胶黏剂	317
9.4.6 虫胶	318
9.4.7 无机胶黏剂	318
附录一 胶黏剂产品牌号和用途	319
附录二 胶黏剂生产单位索引	345
参考文献	348

第 1 章 粘 接 基 础

将两个固体物质表面通过化学或物理作用结合在一起的状态称为黏合，两个固体物质称为被粘物，黏合所用的材料称为胶黏剂，两个被粘物粘接在一起的部位称为粘接接头。由于粘接涉及到被粘物的表面与界面的化学和物理性质、粘接接头的形变和断裂力学性能，以及胶黏剂本身的结构性能，因此本书首先对此作简要介绍。

1.1 表面张力与界面张力

通常把一个物质与它本身的饱和蒸气相接触的面称为表面；而把两个不同物质相接触的面称为界面。但是在实际情况中则往往把物质与气相的接触面称为表面，与非气相接触的面称为界面。常见的有固-固、液-液、固-气、固-液和液-气 5 种类型的界面。

表面张力指作用于液体表面单位长度上使表面收缩的力，其方向与液面相切，单位为 N/m 或 mN/m 。同样，在界面上也会出现这种收缩力，则为界面张力。由于在界面层上的分子受到本相分子的作用力是不相等的，因此界面层也出现不平衡力，但这一不平衡力通常比表面层的不平衡力小，所以界面张力通常是处于界面层两侧的两个相的表面张力之间，除非是这两个相发生了强烈的相互作用。表 1-1 列出了部分典型物质的表面张力。

表 1-1 物质的表面张力

物质名称	温度/ $^{\circ}\text{C}$	表面张力 /(mN/m)	物质名称	温度/ $^{\circ}\text{C}$	表面张力 /(mN/m)
铅	350	442	银	1 000	920
锌	700	538	金	1 120	1 128
铝	700	750	铜	1 120	1 270

续表

物质名称	温度/℃	表面张力 /(mN/m)	物质名称	温度/℃	表面张力 /(mN/m)
铁	1 570	1 835	聚醋酸乙烯乳胶	20	38
镍	1 550	1 925	聚偏二氯乙烯	20	40
氧化铝	2 080	700	聚甲基丙烯酸酯	20	39
钠钾硅酸盐玻璃	1 000	225~290	尼龙 66	20	46
水	20	72.2	聚苯乙烯	20	33
酚醛树脂胶黏剂	20	78	聚乙烯	20	31
脲醛树脂胶黏剂	20	71	聚四氟乙烯	20	18.5
环氧树脂胶黏剂	20	47	聚全氟丙烯	20	16.2

胶黏剂与高能表面物质润湿性好, 粘接界面结合力强; 反之, 胶黏剂与低能表面物质的粘接界面结合力低。

1.2 接触角与胶黏剂的润湿

粘接时, 除了可以从表面张力和界面张力考虑外, 胶黏剂 (通常可视为液体) 对被粘物的润湿行为也决定粘接的程度。

胶黏剂与被粘物连续接触的过程叫润湿, 胶黏剂对被粘物质表面良好的润湿可以保证被粘物与胶黏剂之间有最大的接触面积, 粘接作用最强。

胶黏剂液体对被粘物固体的润湿程度通常可以用液-固相之间的接触角 θ 的大小来判别, 接触角 θ 的示意如图 1-1 所示:

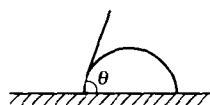


图 1-1 接触角 θ 示意

当 $\theta < 90^\circ$ 时, 液体对固体润湿; 而当 $\theta > 90^\circ$ 时, 液体对固体不润湿; 当 $\theta = 0^\circ$, 液体对固体完全润湿, 胶黏剂在被粘物表面上铺展; $\theta = 180^\circ$, 完全不润湿。

表面 (界面) 张力与接触角是两个不同的物理量, 前者描述界面上的作用力, 而后者描述液滴在固体表面上的形状。它们的共同点都是由于界面层出现力场不平衡所引起。接触角由界面张力直接确定, 影响界面张力的因素就是影响接触角的因素。

1.3 表面形貌与胶黏剂的润湿

表面形貌指被粘物表面的光滑程度与粗糙程度，如图 1-2 所示，粗糙的被粘物与胶黏剂的接触面积大于光滑表面的被粘物，即被粘物表面增加粗糙度等于增加其表面积。液体在粗糙表面的接触角有别于在光滑表面的接触角。如接触角 $\theta < 90^\circ$ 即润湿性好的情况下，粗糙面的接触角 θ' 小于 θ ，胶黏剂在粗糙表面的湿润性比在光滑表面的湿润性好。如 $\theta = 90^\circ$ ，则 $\theta' = \theta$ ，胶黏剂对粗糙表面和对光滑表面的湿润性相等。如 $\theta > 90^\circ$ ，湿润性不好的情况下 $\theta' > \theta$ ，胶黏剂在粗糙表面的湿润性能低于在光滑表面的湿润性。



图 1-2 固体表面形貌

在被粘物表面进行糙化处理时，要根据胶黏剂在被粘物表面的湿润情况酌情进行。如黏合体系湿润性不好（如低表面能固体的黏合），就不适宜糙化处理。在粘接体系呈良好湿润状态的前提下，糙化增大了实际面积，有利于粘接强度的提高。

1.4 粘接机理

1.4.1 粘接力

胶黏剂与被粘物之间是通过机械作用力、物理吸附、形成化学键和互相扩散等因素综合作用而粘接在一起的。胶黏剂不同，被粘物不同和粘接接头的制作工艺不同，这些因素对粘接力的贡献也不同，粘接强度取决于粘接力、机械作用力、物理吸附力和化学键力。

机械作用力是胶黏剂充满被粘物表面的缝隙或凹凸之处，固化后在界面区产生的啮合力，类似于木箱边角的嵌接，钉子与木材的接合或树根植入泥土的作用（图 1-3）。机械作用力对粘接强度的

贡献与被粘物表面状态有关。对于金属、玻璃等表面缺陷小的物体，这种机械结合力在总黏合力中所占的比重甚微。而对泡沫塑料、织物、纸张等多孔性材料，机械作用力占主导地位。对非极性多孔材料的粘接，机构作用力常起决定性作用。

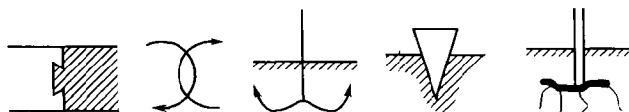


图 1-3 机械作用力示意

物理吸附力主要指范德瓦尔斯力和氢键。范德瓦尔斯力包括取向力、诱导力、色散力这几种分子间的作用力。取向力即极性分子永久偶极之间产生的引力，分子的极性越大，分子之间距离越靠近，产生的取向力就越大。诱导力指分子固有偶极和诱导偶极之间的静电引力。色散力是分子色散作用产生的引力。氢键作用产生的力称氢键力。胶黏剂与被粘材料，若一方分子中带有负电的原子，另一方带负电原子上连有氢原子，它们之间就可能形成氢键，氢键力比主价键力小得多，但大于范德瓦尔斯力，物理吸附力的特点是容易发生解吸。

化学键力又称主价键力，包括离子键力、共价键力和金属键力。离子键力是带正电荷的正离子和带负电荷的负离子之间的相互作用力。离子键力有时候可能存在于某些无机胶黏剂与无机材料表面之间的界面区内。共价键力是两个原子之间通过共用电子对连接的作用力，有些情况下，带有化学活性基团的胶黏剂分子与带有活性基团的被粘物分子之间也可能出现共价键连接。金属键力是金属正离子之间由于电子的自由运动而产生的连接力。金属键作用与粘接过程关系不大。在 3 种化学键力中，离子键力最大，共价键力次之，金属键力最小。在粘接时，如在胶黏剂与被粘物之间形成共价键，则粘接强度将会显著提高。

1.4.2 粘接机理

关于粘接机理，目前有以下几种解释。

机械粘接理论：这一理论将胶黏剂与被粘物之间的粘接归结于机械粘接作用。即粘接时胶黏剂渗透到被粘物表面的孔隙内，排除其界面上吸附的空气，形成机械镶嵌的方式，随后胶黏剂固化与被粘物形成牢固的结合。对多孔性材料，机械粘接对粘接强度确实有显著的贡献，但对于非多孔性的表面，这种贡献就不那么重要了。

吸附理论：吸附理论将胶黏剂作用归结于胶黏剂与被粘物分子间力的作用，包括氢键力和范德瓦尔斯力。这就要求胶黏剂与被粘物之间紧密接触，即胶黏剂对被粘物表面应有良好的润湿性。获得良好润湿的条件是胶黏剂的表面张力比被粘物的表面张力低，但实际上许多固体被粘物的表面张力都小于胶黏剂的表面张力，这就是为什么环氧树脂胶黏剂对金属粘接性能优良，而对于未经处理的聚合物如聚乙烯、聚丙烯、和氟塑料很难粘接的原因。

扩散理论：该理论认为，胶黏剂与被粘物的分子、长链分子或个别链段互相扩散，使界面上分子发生互溶，从而使界面消失，形成一个过渡区域而起到粘接的作用。

静电理论：该理论认为胶黏剂和被粘物之间存在着双电层，而粘接力主要由双电层的静电引力引起。在干燥环境中从金属表面快速剥离胶层时，证实有静电作用的存在。但静电作用仅存在于能够形成双电层的粘接体系，因此不具有普遍性，不是起主导作用的因素。

弱边界层理论：弱边界层理论从粘接破坏的角度解释粘接强度。当粘接在界面发生破坏时，实际上是内聚破坏或弱边界层破坏。弱边界层的产生是由于被粘物、胶黏剂、环境或它们共同作用的结果。这些因素中的低分子物或杂质，通过渗析、吸附以及聚集过程，在粘接界面内产生低分子物的富集区，形成弱边界层。在外力的作用下，弱边界层发生破坏而导致粘接强度下降。

1.5 粘接接头的构成及其破坏类型

粘接接头由被粘物、胶黏剂层组成。一个粘接接头是一个多相体系，由 3 个均匀相和两个界面区域构成，如图 1-4 所示。粘接接

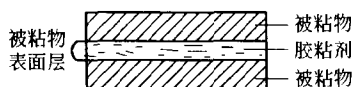


图 1-4 粘接接头的组成示意

头的形成是一个复杂过程，一般认为粘接的过程可分为两个阶段，第一阶段液态胶黏剂分子借助布朗运动向被粘物表面扩散并逐渐靠近被粘物表面；第二阶段产生

吸附作用，当胶黏剂分子与被粘物表面的分子之间的距离接近 1 nm 时，次价力便开始起作用并随距离进一步减小而增至最大。这两过程不能截然分开，在胶液变为固体前都在进行。

粘接接头承受外力作用时，应力分布极为复杂，有如图 1-5 所示的几种破坏类型。

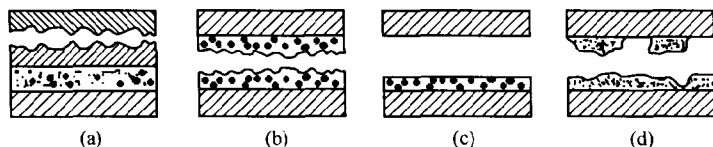


图 1-5 粘接接头破坏类型示意图

(a) 被粘物破坏；(b) 内聚破坏；(c) 界面破坏；(d) 混合破坏

(a) 被粘物破坏——胶黏剂自身强度和粘接强度大于被粘物时发生，破坏一般都是在接头的邻近处发生，因为那里的应力最为集中。

(b) 内聚破坏——破坏发生在胶黏剂层内。

(c) 界面破坏或称黏附破坏——破坏发生在胶黏剂与被粘物的界面上，伴随着被粘物或胶黏剂的表面层的破坏。

(d) 混合破坏——内聚破坏和界面破坏兼存时的破坏。

通过判断粘接接头的破坏方式，可以确定破坏是否由弱边层，或胶黏剂自身的强度，或表面处理不当引起，由此进行解决，而使粘接接头满足于应用的要求。

1.6 粘接接头的受力形式与粘接强度测试

粘接强度的测试基于粘接接头的受力形式，而粘接接头是部件