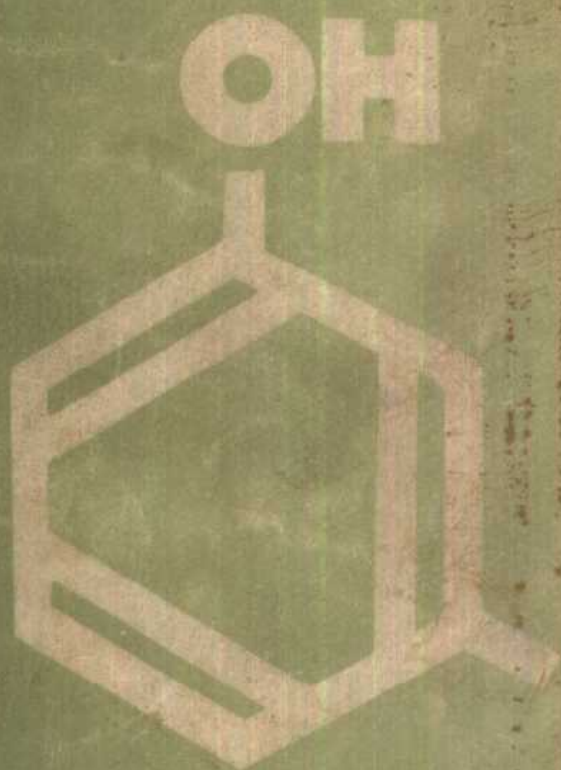


聚合物 胶粘剂

王致禄 陈道义 等编著



上海科学技术出版社

高分子科技丛书

聚合物胶粘剂

王致禄 陈道义 等编著

上海科学技术出版社

内 容 提 要

聚合物胶粘剂是新兴的、边缘性的学科。本书侧重学术理论基础和最新成就并结合自己的工作,论述了聚合物胶粘剂化学和有关粘接的问题。

本书共十章,第一章是绪论;第二章是粘接基本原理;第三至第七章为环氧、酚醛、丙烯酸酯、有机硅等胶粘剂化学;第八章至第十章为粘接工艺、粘接接头的力学性能和耐久性。

本书可供从事胶粘剂研究、生产和应用的科技人员,以及高分子专业的研究生和大学生参考。

高分子科技丛书

聚合物胶粘剂

王致禄 陈道义 等编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行

祝桥新华印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 16 字数 422000

1988 年 6 月第 1 版 1988 年 8 月第 1 次印刷

印数 1—67000

ISBN 7-5323-0885-5/O·105

定价: 6.50 元

《高分子科技丛书》编辑委员会

主任委员

王葆仁

副主任委员

委 员

钱保功

钱宝钧

钱人元

冯新德

何炳林

夏 炎

孙君立

林尚安

黄葆同

于同隐

徐 僖

12.28

序

高分子科学是近代科学中发展比较迅速的一门综合性学科。随着科学研究和生产的不断发展,高分子科学逐渐形成了四个主要的分支,即高分子化学、高分子物理化学、高分子物理及高分子工艺与应用。主要研究天然高分子(天然橡胶、纤维素)及合成高分子(合成橡胶、塑料、合成纤维)的化学性能结构,物理机械性能,加工成型的技术与理论等。作为高分子化学重要组成部分的功能高分子,是近期国内外研究得最为活跃的领域。

高分子科学在国民经济和科学技术领域中占有极其重要的地位。人们的衣、食、住、行都离不开高分子,就是人们的肌体也是由大量高分子组成的。更重要的是在化工、轻纺、电气、机械、建筑、医疗等各行各业都发挥了它独特的优势。它们在新技术,如航空航天、遥控、电子中作为特种材料,如绝缘隔热等是无可代替的。

只有科学技术迅速发展,才能实现社会主义四个现代化。为了使高分子科学赶上和超过国外的先进水平,适应高等院校的基础理论教学与科研,以及高分子科学研究工作者的需要,我们组织编写了《高分子科技丛书》。

该《丛书》注意理论联系实际,结合教学和科研工作,反映高分子科学的最新成就,以供高等院校有关专业高年级学生、教师、研究生及科研人员参考。

王郁仁

一九八五年一月

前 言

聚合物胶粘剂是一门新兴的、边缘性的学科。由于胶粘连接具有许多优异性能,所以近几十年来聚合物胶粘剂学科发展迅速。

胶粘连接与铆接、焊接、螺接等传统的连接方式相比,具有应力分布均匀、耐疲劳、重量轻、工艺简便、成本低等优点。因此,自四十年代以来,航空、宇航等工业部门大量地采用了胶接的钣金结构、蜂窝结构和由粘接方法制造的高强度、高模量的复合材料。聚合物胶粘剂的发展,促进了航空和航天技术中轻量化结构的发展。

聚合物胶粘剂早已应用到木材加工、建筑、轻纺、机械交通、电子、医疗等各个领域。目前,已经成为人们生活中不可缺少的材料。六十年代以来,聚合物胶粘剂的年增长率达10%,远超过其他工业的发展速度。几个发达国家的生产量占世界总产量的90%,每年的人均消耗量为2.5公斤,而其他国家的每年人均消耗量为1公斤以下。可见,胶粘剂的生产和消耗量反映着工业发展水平,胶接技术与国民经济的发展密切相关。

五十年代以来,我国在聚合物胶粘剂的研究、生产和应用方面都取得了较大的进展,但与发达国家相比,还有一定差距,今后还要在聚合物胶粘剂的合成、配方设计、胶接工艺、粘附理论、聚合物的结构与粘接性能的关系等方面开展大量的研究工作,以适应胶接技术发展的需要。我们侧重本学科的学术理论基础和最新成就并结合自己的工作编著了此书,希望能对有关专业的读者有所帮助。

本书共十章,分别由王致录(第一章)、陈道义(第二章)、钟云杰(第三章)、刘德富(第四章)、陆企亨(第五章)、关常葆(第六、七

章)、王文举(第八章)、胡建国(第九章)和翁维强(第十章)同志编写的。由于编著者水平有限,书中错漏之处难免,请批评指正。

编 者

1986年11月

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 胶粘剂发展简史	1
第二节 聚合物胶粘剂的分类、组成及其优缺点	3
第三节 聚合物胶粘剂的应用及其在国民经济 中的作用	9
第四节 聚合物胶粘剂的生产概况及发展前景	15
参考文献	19
第二章 粘接基本原理	20
第一节 粘附现象与粘接的吸附理论	21
第二节 聚合物的相溶性和粘接的扩散理论	38
第三节 被粘物的表面形态与粘接的机械结合 理论	56
第四节 粘附表面热力学	57
第五节 胶粘剂的固化	78
参考文献	79
第三章 环氧树脂胶粘剂	82
第一节 环氧树脂胶粘剂概述	82
第二节 环氧树脂的分类	83
第三节 环氧树脂的固化与固化机理	97
第四节 环氧树脂固化剂	110
第五节 环氧树脂添加剂与改性剂	129
第六节 环氧树脂胶粘剂结构与性能关系	133
第七节 环氧树脂胶粘剂和改性环氧树脂胶粘剂	141

参考文献	158
第四章 酚醛树脂胶粘剂	162
第一节 酚醛树脂	162
第二节 未改性酚醛树脂胶粘剂	175
第三节 改性的酚醛树脂胶粘剂	179
参考文献	216
第五章 丙烯酸系反应性胶粘剂	218
第一节 序 论	218
第二节 丙烯酸酯及其衍生物的合成	223
第三节 α -氰基丙烯酸酯胶粘剂的改性	232
第四节 嫌氧胶的进展	242
第五节 丙烯酸系紫外线固化胶粘剂	255
第六节 第二代丙烯酸酯结构胶粘剂的研究	268
参考文献	284
第六章 有机硅胶粘剂	288
第一节 聚有机硅氧烷的合成	288
第二节 结构与性能的关系	294
第三节 有机硅聚合物化学的进展	298
第四节 有机硅烷偶联剂	306
参考文献	316
第七章 杂环高分子胶粘剂	320
第一节 分子结构与性能的关系	321
第二节 聚苯并咪唑胶粘剂	324
第三节 聚酰亚胺胶粘剂	331
第四节 其他杂环高分子胶粘剂	354
参考文献	358

第八章 胶接结构的耐久性	363
第一节 水的作用	363
第二节 热氧化作用	369
第三节 应力作用	371
第四节 大气曝晒	374
参考文献	374
第九章 胶接工艺	377
第一节 先进胶接体系概念	377
第二节 胶接工艺方法	394
第三节 胶接质量控制、检验及修补	436
参考文献	452
第十章 胶接件的力学测定	453
第一节 剪切强度	453
第二节 剥离强度	464
第三节 正拉强度	472
第四节 弯劈强度	473
第五节 冲击强度	484
第六节 疲劳试验	487
第七节 持久和蠕变试验	493
参考文献	500

第一章 绪 论

胶粘剂是一种靠界面作用(化学力、物理力)把各种材料牢固地粘接在一起的物质,也称胶接剂或粘合剂,简称为胶。如粘纸用的浆糊,粘木器用的鳔胶,粘金属用的环氧胶等。用作胶粘剂的高分子物质可分为天然的与合成的两大类(无机胶除外),天然高分子胶粘剂来源于动、植物,如动物的皮、骨、血可制成皮胶、骨胶、血朐胶等;植物淀粉、蛋白质、天然树脂、天然橡胶可制成淀粉胶、蛋白胶、树脂胶、橡胶浆等。由于天然高分子胶粘剂原料来源广泛,加工简便,人们早在几千年前就知道用它们来制造工具和工艺品,至今仍在木材加工、包装、纸加工、农具修理等行业和日常生活中应用着。但是,天然高分子胶粘剂不耐潮湿,而且强度也不理想,所以它们的应用范围受到一定限制。合成高分子胶粘剂是以合成聚合物或预聚体、单体为主体材料制成的胶粘剂。由于它性能优越,且可按使用要求来设计新品种,近三、四十年来各国已将其大量地用于木材加工、建筑和轻纺工业中。高聚物胶粘剂的产量约占胶粘剂总产量的 $\sim 70\%$ 。用于受力结构的粘接,且能经受长期持续载荷的胶粘剂称为结构胶粘剂。结构胶粘剂在整个胶粘剂工业中占有重要的地位,它对航空工业、宇航技术、机械工业的发展起了极为关键的作用,而且其发展速度很快。因此本书将以结构胶粘剂为重点。

第一节 胶粘剂发展简史

人类使用胶粘剂进行胶接有悠久的历史。我国古代人民在生产劳动中很早就使用了天然产物(动、植物胶)进行胶接。早期的典籍“皇帝内经”、魏伯阳的“周易参同契”、葛洪的“抱朴子内外篇”

• 1 •

1106440

等,均有用胶的记载。另外,从出土文物和考古发掘亦可看出早在四、五千年前人们就用泥土粘接石块筑洞穴;三、四千年前用大漆做涂料并粘合用具,用动物胶密封木船的镶缝;两千多年前用石灰和糯米浆粘合万里长城的基石,尤其是用糯米浆密封的棺木(配合防腐措施),出土时尸体完整不腐,而且肌肉仍有弹性,引起各国的关注;一千多年前用骨胶制造弓、墨和工艺品。总之,古代人民在胶接技术方面积累了丰富的实践经验。

随着生产和科学技术的不断发展,本世纪初人们对高聚物胶粘剂逐步有所认识,不仅用酚醛树脂生产出胶合板,相继又合成了脲醛树脂、卤代弹性体、聚氨酯、聚醋酸乙烯酯等,基本上奠定了高聚物胶粘剂的基础。橡胶型胶粘剂最初系以天然橡胶浆,自三十年代开发了氯丁橡胶及其它合成橡胶以来,橡胶型胶粘剂有了较大的发展。

本世纪四十年代,酚醛-氯丁、酚醛-缩醛、酚醛-丁腈型胶粘剂相继成功地用于航空工业,使飞机的飞行速度和高空性能有了较大的提高。五十年代初期又合成出环氧树脂,所谓的万能胶,广泛地用于各行各业,接着在1957年美国开发了 α -氰基丙烯酸酯快干胶,随后又出现了厌氧胶、热熔胶,以及七十年代中期的第二代丙烯酸酯胶,使胶接技术的发展达到了高潮。目前胶接技术已渗透到国民经济的各个领域,包括国防、交通、建筑、轻纺、电子、机械、医疗、宇航等部门。以高聚物胶粘剂为基础发展起来的蜂窝结构、钣金结构、密封材料、填充材料、建筑材料(刨花板、纤维板)、无纺布等,逐步在国民经济中占了主要地位。至于日常生活中用的胶粘剂更是不胜枚举,如各种家具、装饰品、乐器、橡胶制品、雨具、运动器械等无一不用胶粘剂来粘接和修补。因此高聚物胶粘剂已成为发展宇航工业、工农业生产和社会生活所必需的一种重要材料。

我国研制高聚物胶粘剂的工作是从1958年开始的,二十多年来高聚物胶粘剂的研究、应用和生产部门在全国各地相继建立。至今高聚物胶粘剂的产量已达十多万吨,产品的质量和数量均在稳

步上升,大部分品种我国均已自行生产,基本上满足了国民经济发展的需求。

第二节 聚合物胶粘剂的分类、组成及其优缺点

聚合物胶粘剂种类繁多,组成各异,用途更为广泛。目前从不同的角度已有很多分类方法,常见的几种分类方法如下:

一、按状态分类

根据胶粘剂的形态可以把胶粘剂分为液态(溶液、乳液等)的、糊状的和固态(如胶膜、胶棒、胶粉等)的。至于选择何种状态,这要取决胶接工艺要求,胶接结构的形式,现有的生产设备和成本核算等。

液状或糊状胶应用很广泛,其粘度主要取决于聚合物的种类、分子量,当然也和所用稀释剂、溶剂、填充剂有关,此外还受温度的影响。易流动的低粘度胶液,由于涂敷容易,适于大面积而平整的表面的粘接。粘度大的糊状胶,可用于不平整和配合不好的表面,有填充空隙的作用。棒状或粉状胶通常是热固化的,能较长时间贮运和保存,在热的表面上涂敷也很方便。胶膜应用范围最广,因为使用胶膜能简化胶接工艺(减少固化剂的掺混、喷涂和干燥等工序),适于大面积的胶接,使用胶膜不仅能控制胶层的厚度和均匀程度,而且能防止胶的流淌。由于胶膜中不含溶剂,也可减少对环境的污染。因此,人们对胶膜的发展非常重视,胶膜的应用范围也日益广泛。根据胶接工艺和结构上的要求,除纯胶膜外还有载体胶膜(在胶膜中加入尼龙纱载体)。载体可以减少胶膜的变形,也有利于控制胶层厚度,避免造成局部缺胶,载体胶膜尤其适用于蜂窝结构的胶接。

二、按固化形式分类

粘接首先是液体胶粘剂在被粘物表面上浸润,然后通过各种

物理的、化学的作用固化，而产生粘附力。按固化形式的不同可将胶粘剂分为溶剂挥发型、化学反应型和热熔型三大类。

1. 溶剂挥发型

热塑性高聚物溶于适当的溶剂，做成流动性的溶液，涂在被粘物表面上，将溶剂挥发掉形成胶膜而固化，达到粘接。

乳液胶粘剂是高聚物胶体颗粒在乳化剂的包围下分散在水中的体系。粘接时乳液中的水分逐渐渗透到多孔性被粘材料中去并挥发掉，促使乳液中的胶体颗粒凝聚形成连续的胶膜而固化，达到粘接。

2. 化学反应型

反应型胶粘剂一般是由多官能团的单体或预聚体，通过催化或加热固化成三维交联的热固性胶粘剂。亦可将线型高分子交联起来，如橡胶的硫化。

3. 热熔型

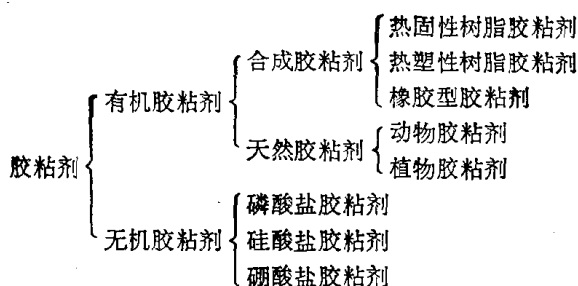
热熔型胶粘剂的主要成分是热塑性高聚物。当加热时它熔融呈流动性液体，并浸润被粘物表面，冷却后即可固化，达到粘接。

三、按应用分类

按胶接件的受力情况可把胶粘剂分为结构胶粘剂与非结构胶粘剂两大类。它可再分为高温(固化)结构胶、中温(固化)结构胶和常温(固化)结构胶等。非结构胶用于受力不太大的结构部件，虽说不要求非结构胶具有像结构胶那样的机械强度和综合性能，但往往对非结构胶有特殊的要求。此外根据其特定的应用和特殊的性能要求还有些特种胶，如应变胶、导电胶、导磁胶、耐碱胶、光学胶及医用胶等。

四、按化学类型分类

胶粘剂按其化学类型可分类如下：



本书就是基于化学类型分类法，并以热固性树脂胶粘剂为中心，介绍有机聚合物胶粘剂。

热固性胶粘剂以热固性树脂为主体，可经缩聚或加聚等化学反应转化为体型交联的分子网络，形成不溶、不熔的固体，具有一定的机械强度，可用做结构胶。

热塑性胶粘剂以线型的热塑性树脂为主体，分子间不发生交联，永久是可溶、可熔的。热则变软，冷则变硬，其液固态变化是物理的过程，没有化学变化。但其强度不理想，多用做非结构胶粘剂。

橡胶型胶粘剂发展较早，品种也较多。由于它有优异的弹性，适用于胶接柔软的或膨胀系数相差悬殊的材料，故应用范围极为广泛。所不足的是胶接强度和耐热性不高，且大多数品种需要用溶剂，污染环境，受到各国环保法令的限制。六十年代中期美国首先研制成功热塑性弹性体，如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 SBS 和 SIS 等，它们既具有塑料易加工的热塑性，又有橡胶的高弹性，可广泛用作热熔胶或其它胶料。

合成胶粘剂主要品种及简要用途列表如下：

类别	主 要 品 种	简 要 用 途
热固性树脂胶粘剂	1. 脲醛胶	胶合板、木屑板、木制品及家具
	2. 酚醛胶	高档胶合板、层压板、砂布、砂轮
	3. 改性酚醛胶	金属-金属、金属-非金属、层压板

(续表)

类别	主要品种	简要用途
热固性树脂胶粘剂	4. 三聚氰胺胶 5. 环氧树脂 6. 改性环氧树脂 7. 改性丙烯酸酯胶 8. 聚氨酯胶 9. 不饱和聚酯胶 10. 有机硅聚合物胶 11. 杂环高聚物胶	胶合板、贴面板 金属-金属、金属-非金属、层压板、建筑胶 金属-金属、金属-非金属、工程胶 金属-金属、金属-非金属、厌氧胶、油面胶 金属-金属、金属-非金属 增强塑料 耐高温胶、金属零件固定、电子元件胶 耐高温金属结构胶、层压板
热塑性树脂胶粘剂	1. 氰基丙烯酸酯胶 2. 聚乙烯及其共聚物胶 3. 聚醋酸乙烯乳液 4. 乙烯-醋酸乙烯共聚物胶 5. 聚乙烯醇缩醛胶 6. 聚酰胺树脂胶 7. 聚氯乙烯和过氯乙烯胶 8. 聚丙烯酸酯胶	金属小零件、橡胶制品、日用品胶修 软塑料制品 木制品、建筑、包装 木制品、织物、包装、装订、热熔胶 安全玻璃、织物加工 热熔胶、纸制品、玻璃 聚氯乙烯制品 压敏胶带
橡胶胶粘剂	1. 氯丁橡胶胶粘剂 2. 丁腈橡胶胶粘剂 3. 丁苯橡胶胶粘剂 4. 聚硫橡胶胶粘剂 5. 硅橡胶胶粘剂 6. 聚异丁烯胶粘剂 7. 天然橡胶及其改性物胶粘剂 8. 羧基橡胶胶粘剂 9. 热塑性弹性体胶粘剂	金属-橡胶、塑料、织物 金属-织物、橡胶制品 橡胶制品、压敏胶 密封胶 密封胶 压敏胶、聚烯烃薄膜 橡胶制品、压敏胶 金属-非金属 热熔胶、装订

五、胶粘剂的组成

胶粘剂一般是由几个组份经一定的物理和化学方法而制成的,其中有一种或几种组份具有粘附性,如热固性树脂、热塑性树脂或橡胶弹性体,谓之粘料。此外尚有固化剂、增塑剂、填料、稀释剂、增粘剂、着色剂和溶剂等。各组份的选用主要是由胶粘剂的性能要求和用途来决定。

六、胶接连接的优点

自四十年代金属结构胶问世以来,胶接技术的发展异常迅速,这与结构胶所具有的独特性能有关。在特定的场合下采用胶接远非其它连接方式所能比拟。胶接连接的主要优点如下:

(1) 胶接结构为面际连接,应力分布均匀,耐疲劳性能好。胶接比铆接和螺接结构的疲劳寿命高几倍到十几倍,这是由于铆接、点焊和螺接应力多集中在局部,当长时间连续反复受力时容易遭到疲劳破坏。在胶接构件中,由于应力分布均匀,疲劳裂纹扩展也比较缓慢,不致于发生毁灭性的破坏。

(2) 胶接结构的重量轻,这不仅是由于省去了大量的铆钉、螺钉减轻了重量,而且在设计结构时,由于无应力集中问题,可以选用薄材(胶接飞机结构蒙皮的选材远比铆接的蒙皮要薄)。更重要的是采用胶接可以制成蜂窝夹层结构,使结构重量大幅度下降。由于胶接结构的强/重比高,特别适合于航空和航天的轻量化结构的要求,因此胶粘剂是发展航空和航天技术的一项必不可少的材料。

(3) 胶接技术应用范围广,不仅可以胶接同一类材料,亦可将不同类型的材料(如各种金属、陶瓷、玻璃和某些塑料、橡胶等)彼此胶接起来。胶接结构特别适用于薄型、微小型和复杂型构件的连接。

(4) 胶接结构的表面光滑美观,气动性好,并具有密封、防腐、绝缘等性能。

(5) 胶接工艺比较简便,可以节省工时,降低成本,适合于大批量的生产。