

内 容 简 介

本手册详细介绍了胶粘剂基础理论,胶粘剂的选择、生产和测试,并对胶粘剂在工业中的应用进行了充分的讨论,同时也完整地介绍了胶粘剂材料和其它主要组分;最后介绍了被粘物及其胶接技术,讨论了胶粘剂、密封剂在汽车工业部门的应用,也探讨了机械涂胶设备和机械手等。

本手册主要供从事胶粘剂理论研究、品种开发、应用设计和施胶、胶接测试等方面的化学家、工程师和管理干部以及高校师生参考。

胶 粘 剂 技 术 与 应 用 手 册

HANDBOOK OF ADHESIVES TECHNOLOGY & APPLICATION

北 京 粘 接 学 会 编 译

李金林 主编 余云照 主审

责任编辑:李金林

封面设计:任 辉

宇 航 出 版 社 出 版

(北京和平里滨河路1号 100013)

南京化工学院印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张 48 字数 1256 千字

1991年12月第1版 1991年12月第1次印刷

印数 1—10000

ISBN 7-80034-538-6/TQ·007

定价:57 元

北京粘接学会理事长 杜璇题词

传播国外先进科学技术，
为提高胶粘剂的科技水
平，加速我国国民经济
的发展多做贡献！

杜璇
一九九二·十一

前 言

《胶粘剂技术与应用手册》由北京粘接学会组织有关专家、学者和工程技术人员编译自美国 Irving Skeist 编辑、Van Nostrand Reinhold 公司出版的 1990 年第 3 版 **HANDBOOK OF ADHESIVES**。

编译本手册旨在将美国胶粘剂和密封剂研究理论和先进技术较全面地介绍给国内广大同仁,以期促进我国胶粘剂工业的进一步发展。

本手册(原版,下同)写法类似于 1962 年的第 1 版和 1977 年的第 2 版,它由 70 名专家、教授和顾问参加编写,详细评述了各工业部门对胶粘剂和密封剂的最新应用以及胶粘剂工艺指南——从正确选择胶粘剂、胶接接头设计和表面处理到应用方法,也详细介绍了许多新的重要材料及其应用。

本手册共 3 篇 47 章。

第 1 篇(计 5 章)介绍了基础理论和胶粘剂的选择、生产和测试,并对胶粘剂在工业应用,包括建筑、航空/航天、包装、汽车、纺织、鞋袜、磨具、电子和家用等方面的重要性进行了讨论。

第 2 篇(计 28 章)详细、完整地介绍了胶粘剂材料——热固性、热塑性树脂,橡胶和天然聚合物,偶联剂和其它主要成份。其中尤其对热门材料丙烯酸类、厌氧胶、氨基丙烯酸酯、聚氨酯、环氧树脂、聚醋酸乙烯、耐高温胶粘剂、热熔胶、有机硅和硅烷等都作了重点介绍。

第 3 篇(计 14 章)介绍了被粘物及其粘接技术。讨论了胶粘剂和密封剂在工业部门的应用(包括配方及其技巧、应用技术),也探讨了双组分胶粘剂机械涂胶的设备和胶粘剂非常先进的应用自动化设备——机械手。

本手册对从事胶粘剂、密封剂理论研究、品种开发(包括改性)、应用开拓、应用设计和施工、胶接测试等方面的化学家、工程师以及管理干部等是一本非常难得的工具书和技术性很强的参考文献。

有关本手册的使用作如下说明:

1. 使用的单位一律以原文中的符号表示,英制单位也未换算成我国的法定计量单位,如 lb/in^2 (或 psi)、 in 、 ft 等,请读者需要时自行换算;

2. 在单位符号的使用中,按 GB3100-86 中“中文符号只供在小学或初中教科书、普及书刊中作为符号采用”的要求,本手册尽量以符号表示,如 d (天、日)、 min (分)、 mol (摩尔)、 N (牛顿)、 kV (千伏)、 cP (厘泊)、 Pa (帕)等;

3. 根据《关于出版物上数字用法的试行规定》(1987.1.1)中“凡是可以阿拉伯数字而且又很得体的地方,均应使用阿拉伯数字”的要求,本手册尽量按这新要求表达,如 80 年代、第 5 章、6 种、……

4. 由于原文中照相机示难以有较好的印刷效果,故均予省略。若读者需跟踪,请参阅原著。

在出版过程中,对郑瑞琪、杨玉崑、邓启明、马启元、张平、姜虹、庄宇红、王建群等同志在清样的校阅和丁大锐、林力同志在编务、版面设计方面给予的大力帮助表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,错误和不切之处在所难免,恳请同仁斧正。

编 者

1991 年 12 月

目 录

第1篇 基础	1
第1章 胶粘剂概论	3
第2章 胶粘剂在国民经济中的作用	22
第3章 粘合基础	44
第4章 胶接的表面处理	78
第5章 胶粘剂选择和筛选试验	95
 第2篇 胶粘剂材料.....	113
第6章 动物胶	115
第7章 酪朊和混合蛋白质胶粘剂	129
第8章 淀粉胶粘剂	148
第9章 天然橡胶胶粘剂	163
第10章 丁基橡胶和聚异丁烯	181
第11章 丁腈橡胶胶粘剂	204
第12章 丁苯橡胶胶粘剂	228
第13章 胶粘剂用热塑橡胶(A-B-A 嵌段共聚物)	241
第14章 胶粘剂用羧基聚合物	273
第15章 溶剂型和乳液型氯丁胶粘剂	287
第16章 聚硫密封剂和胶粘剂	310
第17章 酚醛树脂胶粘剂	320
第18章 氨基树脂胶粘剂	346
第19章 环氧树脂胶粘剂	353
第20章 聚氨酯和异氰酸酯胶粘剂	366
第21章 胶粘剂用聚醋酸乙烯乳液	389
第22章 胶粘剂用聚乙烯醇	410
第23章 聚烯烃和乙烯共聚物热熔胶粘剂	418
第24章 聚乙烯醇缩醛胶粘剂	434
第25章 丙烯酸酯胶粘剂	447

第 26 章	厌氧胶粘剂	161
第 27 章	氨基丙烯酸酯胶粘剂	172
第 28 章	聚酯和聚酰胺高性能热熔胶粘剂	188
第 29 章	耐高温有机胶粘剂	511
第 30 章	有机硅密封剂和防粘剂	532
第 31 章	有机功能硅烷偶联剂	513
第 32 章	非硅烷类偶联剂	557
第 33 章	橡胶型胶粘剂用树脂	563
第 3 篇	被粘物和粘接技术	579
第 34 章	塑料粘接	581
第 35 章	织物与橡胶粘接	591
第 36 章	木材粘接	606
第 37 章	密封剂和嵌缝料	618
第 38 章	胶粘带和标签用压敏胶粘剂	615
第 39 章	粘合磨料	668
第 40 章	涂层磨具	671
第 41 章	土木建筑工程用胶粘剂	681
第 42 章	电气工业用胶粘剂	701
第 43 章	导电胶粘剂	707
第 44 章	航空航天工业用结构胶粘剂	715
第 45 章	汽车工业用胶粘剂	728
第 46 章	计量、混合和施胶设备	731
第 47 章	胶粘剂和密封剂的自动施胶	711

第 1 篇

基 础

第1章 胶粘剂概论

IRVING SKEIST, JERRY MIRON

Skeist Incorporated

Consultants to the Polymer Industries

Whippany, New Jersey

胶粘剂是一种起联系作用的物质。它们将材料连接在一起而构成的整体所起的作用比各部分的总和更大。胶粘剂的用量比被粘基材,如金属、玻璃、木材、纸、织物、橡胶和塑料要少得多。正如人体健康需要酶、激素和维生素一样的重要,胶粘剂是现代工业社会健康发展必不可少的重要材料。

胶接的优点

胶粘剂工业之所以迅速发展是由于胶接和其他的联接方法相比有许多优点:

1. 薄膜、纤维和小颗粒不能或根本不能很好用其他方法连接,但很容易用胶粘剂粘接。其典型的用途有:

- (a) 塑料薄膜、铝箔、织物和纸的层压;
- (b) 玻璃纤维绝缘材料和玻璃纤维织物复合材料;
- (c) 砂轮、砂纸、砂布和刹车片;
- (d) 人造纤维、尼龙、聚酯、玻璃纤维和钢丝增强的轮胎;
- (e) 瓦楞纸板、纸袋、标签、胶带、邮票和信封;
- (f) 安全玻璃;
- (g) 非织造织物、植绒织物和栽绒地毯;
- (h) 粘土填充的印刷用纸;
- (i) 木屑板;
- (j) 贴面家具。

2. 应力分布面广,因此比采用机械连接更易得到更轻、更牢的组件。例如可以用夹芯板(由蜂窝芯和薄的铝或镁面板构成)制造飞机的机翼、尾翼和机身,从而降低了疲劳破坏的可能性。工厂预制的胶粘地板、木制框架和整个房间单元具有拉伸、弯曲和冲击强度以经受运输和吊装时的严酷条件。在增强塑料和高性能复合材料中,通过功能硅烷或其他偶联剂的作用,可将玻璃纤维混粘于不饱和聚酯母体中,也可将石墨纤维混粘于环氧树脂母体中。

3. 通过交叉粘接(cross bonding)能使各向异性材料的强度-重量比及尺寸稳定性得到改善。例如木材本身不均一且对水敏感,可以变成不翘曲且耐水的层压板。经过轻微粘合的无规纤维可制成各方向有相同性能的非织造制品。

4. 电容器、印刷线路、电动机、电阻器等的粘合面具有电绝缘性能。

5. 幕墙窗框密封后, 粘合面具有阻隔湿气的作用。在层压包装材料中, 粘合面大大提高了抗湿气的能力。

6. 可粘合异种材料, 如铝-纸, 钢-铜。若两种金属粘合在一起, 胶层将它们分开, 从而防止腐蚀。若两种热膨胀系数相差显著的材料粘合在一起, 柔性的胶层能降低因温度变化所产生的应力。不同材料的层压制品具有优于它们各自单一材料的综合性能, 如聚乙烯与赛璐玢的复合膜具有前者的热封接和耐水性以及后者的耐油脂和可印刷性能。

7. 最后一点, 常常是很关键的考虑因素, 即用胶粘剂粘合与织布相比, 与金属的焊接相比, 或者与用铆钉、螺栓连接及用钉子等机械连接方法相比, 可以更快、更经济。

发 展 史

远古古代, 胶粘剂已经有精巧的应用。在 3300 年以前底比斯的石刻中描述了将薄木板粘合于好像是榕树厚板上, 可以看见盛胶的罐子和刷子^[1]。比这更早的是在克里特岛 Knossos 宫中, 用湿石灰作白垩、铁赭石和铜兰石等颜料的粘料来涂饰墙壁^[2]。古埃及人就使用阿拉伯树胶、鸡蛋、动物胶、半液状香脂和松香作胶粘剂。木质棺柩以一种白垩和动物胶混合的粘合颜料进行装饰。

纸莎草纸是最早的非织造织物。将 12~20 ft 高、直径约 3 in 的芦苇劈成薄片, 一片挨着一片排好, 用槌子敲打。然后涂上面粉浆糊, 再在垂直方向排一层芦苇片, 再用槌子敲打。制好的纸莎草纸是亮棕色的^[2]。

我们在圣经中读到沥青是建造通天塔的首选胶泥。沥青和树脂曾用作航行地中海商船的密封剂。在伪经 (Apocrypha) 中有这样一个比喻: “教会一个笨蛋就像要把破瓷器的碎片粘在一起一样”。现在, 教育家仍在为该第一个问题而奋斗, 而后一问题已经被环氧胶粘剂解决了。

据罗马作家 Pliny 的记述, 罗马人曾用松木焦油和蜂蜡嵌填船缝。Pliny 曾描述用蛋清将金箔贴到纸上, 这是层压材料和印刷电路应用的最早记述。我们早就知道, 像古代中国人那样, 罗马人制造过粘鸟胶, 这是由槲寄生汁制成的胶粘剂, 涂在树枝上可捕捉小鸟。

在 Theophrastus 年代已经用鱼、鹿角、奶酪制成的胶粘剂粘接木制品。下面是 9 世纪的酪素胶配制方法的一段记载:

“将软酪切成很小块, 在白中用杵经热水洗涤, 直至水变清。然后用手挤压并放入冷水中待它变硬。接着用一块木板将它在平滑木台上碾碎, 再放在白中用杵捣成细末。加入水和石灰并混匀, 直至成为膏状物。用这种胶粘合圣坛上的台面, 干燥后十分坚固, 受热或潮湿都不能将它破坏。”

在进入 20 世纪以前, 除 100 年前引入橡胶和火棉胶粘剂外, 胶粘剂技术的进展甚微。在近几十年里天然胶粘剂得到了改进, 合成胶粘剂也雨后春笋似地从实验室中涌现出来。

资 料 来 源

本书第 2 版 (1977) 列出了 1947 年以后有关胶粘剂和粘附的图书约 40 册。在本章参考文献中列出了一些更新的书目^[3~21], 还有在 6 个国家中出版的 8 种期刊^[22~29], 其中 Adhesives

Age^[24]最负盛名:

Gorden Research Conferences、美国化学会以及许多大学有关粘附与胶粘剂学术会议;
各种咨询公司(包括本公司)完成的胶粘剂工业技术经济研究报告。

胶粘剂分类

胶粘剂可按许多方法,如按涂胶和固化方法、化学组成、价格或被粘物和最终产品的适用性进行分类。

涂胶和固化方法

胶粘剂必须以流体的形式涂于被粘物上,它完全润湿被粘物表面,且不留空隙,即使粗糙表面也可润湿。因此胶粘剂在涂胶时必须具有低粘度。

然而要形成高内聚强度,胶粘剂必须固化。在用有机胶粘剂胶接的接头中,胶层或者是可以溶解的粘度极高的热塑性和熔融性材料,或者是交联的不熔融性热固性树脂或橡胶。

从流体变成固体可通过几种方法来实现:

1. 热塑性高分子的冷却 热塑性高分子加热时软化并熔融,冷却时又重新变硬。加热必须达到足够高的流动性,以便成功地润湿表面。热塑性材料可以通过各种方法涂敷到一个被粘物上:以热熔体的形式,以粉末的形式,通过挤出机,以溶液或乳液涂胶接着烘干并冷却。

习惯上,“热熔”是指分子量及粘度比“热塑性”低材料。

如果冷却后胶层不发粘,则已涂胶的基材就可堆码,而后贮存备用。待用时必须加热,使胶粘剂重新活化。另一更常用的方法是在熔融体或粉末或挤出机涂胶后立即进行粘合。热熔胶可提供最高生产率,因为它的固化比溶剂的挥发或者通过化学反应固化都要快。

食品包装用纸、纸板及玻璃纸可作热塑性胶粘剂各种应用方法的实例。将熔融石蜡用接触法涂布(kiss-coating)于面包包装的纸基,这样就形成可热封的防潮保护层;用挤出涂布聚乙烯可制成盛奶纸盒和多层袋;或涂敷偏氯乙烯树脂溶液或乳液,然后挥发溶剂或水。在不需要防潮的场合,如密封盛罐头的纸箱,为了降低造价可以用可热封的粉末胶粘剂而不用连续胶膜。丙烯酸和聚氯乙烯共聚物粉末型树脂加速了某些非织造布的生产。

分子量和极性是决定热熔胶强度的两个重要因素。石蜡和聚乙烯都是脂肪烃聚合物,但是聚乙烯的分子量高得多,因此拉伸强度、撕裂强度和耐热性也高得多。

现在有些热熔胶类型强度很高。EVA是乙烯和醋酸乙烯的共聚物,它和蜡及增粘剂配合成的胶粘剂用于包装、装订和家具封边。聚酰胺和聚酯用于鞋帮粘合、家具封边和罐头封口。

热熔胶迅速固化通常是人们所希望的,但至少有一个例外。瓶子和罐头用的标签上有时涂一层“延迟粘性”胶粘剂,例如由用在一种室温下是固体的增塑剂配制成的聚醋酸乙烯,通过加热进行活化后标签在1min内保持粘性,这样有利于高速包装流水线的作业。

汽车的安全玻璃是夹层玻璃,在二块平板玻璃之间夹一层热塑性、增塑剂含量高的聚乙烯醇缩丁醛(PVB)。经配制的PVB必须是光学透明,对光稳定,且不含挥发分。此外,更重要的是它必须有韧性和良好的粘附性,以在发生事故时玻璃破碎能牢固地粘住碎片。

用量最大的热熔胶可能是用于铺设路面的沥青。

2. 溶剂或载体的逸散 在溶液和乳液中胶粘剂组分与溶剂或水混合在一起。这些液体使胶粘剂的粘度足够降低以润湿被粘材料的表面。润湿完成以后它们必须被除去。多孔性被粘物如纸允许液体从胶层中散发。但如果二个被粘物都是不透气的,则在这二个表面粘合之前必须让水或溶剂挥发掉。这一过程会降低生产速度,这是溶液或乳液胶粘剂在应用时的一大缺点。此外,可以不采用溶剂,其原因是价格高、原料紧缺、易燃、毒性或污染环境等。近年已经有一些法规,如洛杉矶 66 号地方法规,规定了工业应用时各种溶剂排放量的上限。

因此 3E 规则(即经济、节能和环境保护)是反对用溶剂型胶粘剂的。尽管如此,由于它们优异的润湿性能,加上可以在常温下涂胶以及适用面广,这类胶粘剂仍然相当重要。

溶液中固含量,即最终留在胶层中物质的浓度,采用有机溶剂时一般低于 30%,以水作溶剂时可能更高一些,在乳液中则更高。在溶液中如果固含量太高,会造成粘度很大以致润湿性不好。所溶解的聚合物分子量越高,则允许的最高浓度越低。因此配制溶液型胶粘剂所采用的树脂分子量比塑料或橡胶用的低得多。部分水解的纤维素酯和硝化纤维素是适宜用作胶粘剂的短链聚合物,然而它们强度太差不宜用作塑料。

水不仅是乳液的载体而且也是最重要的溶剂。淀粉和糊精、蛋白质类胶及聚乙烯醇是较重要的水溶性有机胶粘剂。最重要的无机胶粘剂硅酸钠是水溶性的。

要达到浓度 50%以上必须至少一部分聚合物存在于比胶体粒径还大的聚集体中。在胶乳中聚合物是球形的,以独立的一相存在于水母体中。最重要的乳液胶粘剂是天然橡胶、合成橡胶、聚氯乙烯树脂和丙烯酸类树脂。这些聚合物的分子量不受限制,因为粘度与分散相颗粒中所含的物质无关。胶乳的粘度主要取决于固含量和水相的组分。胶乳的浓度通常在 35%至 55%,但有些情况下浓度可进一步提高而粘度还不至于太大。

在很多操作过程中,例如纸张高速涂布用涂料,水的除去成了“瓶颈”。在选择粘土或颜料用粘料时,现在倾向于放弃用淀粉溶液,而喜欢用酪素或大豆蛋白与合成乳胶相配合。

有机溶胶与胶乳相似,是两相的,但连续相是有机物而不是水。有机溶胶是聚氯乙烯树脂在增塑剂和挥发性有机溶剂中的分散体系。它们也具有足够的流动性以很好湿润基材(可以是纸、布或金属)。涂到基材上以后将涂层加热以除去溶剂并使树脂熔融。

3. 现场聚合 这类胶粘剂的技术进步最快。所有的热固性树脂都归入这一类,包括那些先以溶液形式涂到基材上的在内,也包括需要通过硫化来增加内聚强度的弹性体。此外一些烯类单体,尤其是甲基丙烯酸甲酯、氰基丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯容易进行现场聚合。

这类材料与溶剂型胶粘剂相比,其主要优点是在两个被粘物粘合以后胶粘剂层的强度能进一步提高。不用溶剂可以使生产线更快、成本更低、粘合强度更高。

反应型胶粘剂可以分为两类:

(1)缩合反应,通常水是副产物。这类包括最老的合成胶粘剂酚醛树脂和氨基树脂。

(2)加成聚合,无副产物形成。这一类包括最有兴趣的新型胶粘剂,如聚酯、环氧树脂、聚氨酯、氰基丙烯酸酯、厌氧胶以及射线固化型聚合物。一般的丙烯酸酯和硫化型的橡胶也属于这一类。

若用第(1)类胶粘剂制备复合材料,必须加压以克服水或其他挥发性副产物的不良影响。相反,第(2)类胶粘剂固化时只需加接触压力。这一点对于胶接不便放入压机中的大型部件十分有利。

有些胶粘剂固化时需要加热,另一些在催化剂的作用下在室温下反应,有些是在光的作用

下活化。胶接时不需要用炉子也是一种优越性。经过适当配方后可以在常温下固化的胶粘剂有间苯二酚-甲醛树脂、不饱和聚酯、环氧树脂、甲基丙烯酸甲酯、氰基丙烯酸酯和聚氨酯。聚合反应是放热的,因此胶层的温度略高于环境温度,尤其在被粘物的导热不良时更为明显。

牙科医生用聚甲基丙烯酸甲酯与 MMA 单体调配糊进行补牙已经有几十年了。现在胶粘剂公司正将类似的配方提供给工业应用。

新近几年发展起来的厌氧胶是双甲基丙烯酸酯,若配制得当,在氧的存在下总是保持液态。一旦隔绝空气就迅速固化。它们已迅速在金属部件装配的领域中得到广泛的应用。在本书中将专门有一章介绍这类胶粘剂。

需氧(aerobic)胶粘剂这一术语是为一系列双组分丙烯酸结构胶粘剂而提出的。它们降低了对氧气阻聚的敏感性。与厌氧胶相比,这类胶粘剂可用于多孔性表面和填充宽度达 60 mil 的缝隙^[60]。

射线固化胶粘剂是最常用的具有丙烯酸酯侧基的聚合物或不饱和聚酯。它们可以在紫外线或电子束的作用下固化。后者穿透力较大,但也较贵。丙烯酸酯类紫外线固化涂料在铝及钢线圈涂料方面已经具有重要的地位。对胶粘剂这一技术用途不多,但它已用于电灯泡的密封。有一个制造非织造布的独创性的方法是将冷冻的单体借助于紫外线的作用进行低温聚合。

4. 压敏胶粘剂^[16] 这类胶粘剂和其他类型胶不同,粘度不会不断增加。换句话说,它们永远处于中间粘性的状态。实际上对于某些应用来说,压敏胶的主要优点是它们对表面的润湿不完全,从而可以从被粘物表面除去不留下胶粘剂的痕迹。在压敏胶带技术中一个重要的早期发现是轻微凝胶的胶层能满足这一要求。

压敏材料的粘接强度不足是预计的,但内聚强度低是不希望的。低粘接强度否定了压敏胶在重负荷场合下的应用。具有永久粘性的材料不可避免容易变形和断裂。

大多数压敏胶是天然橡胶、再生橡胶和丁苯橡胶与低或中等分子量的增粘剂、抗氧剂等的混合物。它们以溶液涂敷到背材上。但较新的热塑性弹性体,即苯乙烯与异戊二烯或丁二烯的嵌段共聚物,可以熔融涂胶。若用于优异的颜色、耐光和耐氧化的场合,则可选用价格较贵的丙烯酸酯共聚物。聚异丁烯也耐紫外线,用于可除去的标签。

双面压敏胶带以及多数压敏标签都有一层隔离纸以防止它们在使用前粘在一起。防粘的性质要求隔离膜的表面能比胶层低很多。聚硅氧烷涂层满足了这一要求。

胶粘剂的来源

有机和半有机的胶粘剂可以根据来源作如下的分类:

1. 天然的:淀粉、糊精、沥青、动物和植物蛋白、天然橡胶和虫胶。
2. 半合成的:硝化纤维素和其它纤维素衍生物、二聚酸聚酰胺、蓖麻油基聚氨酯。
3. 合成的:
 - (a) 烯类聚合物,包括树脂和橡胶:聚醋酸乙烯、聚乙烯醇、丙烯酸类、不饱和聚酯、丁腈橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、聚异丁烯。
 - (b) 缩聚和逐步聚合高分子:环氧树脂、聚氨酯、聚硫橡胶、酚醛树脂、间苯二酚树脂、脲醛树脂和三聚氰胺树脂。

固化、溶解度、交联

另一方面,根据最终胶层的可溶性和可熔性对胶粘剂作如下分类:

1. 可溶性的,包括热塑性高分子(可溶可熔):淀粉及其衍生物、沥青、某些蛋白质、纤维素衍生物、烯类聚合物、某些丙烯酸类树脂。
2. 交联的(不溶不熔):酚醛树脂和间苯二酚树脂、脲醛树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂、聚氨酯、硫化天然橡胶和合成橡胶、厌氧胶、不饱和聚酯。

“热固性”这一术语习惯指能交联的混合物,包括那些不要求加热就可交联的混合物。

交联可以是两种化学结构不同的中间体之间的反应,例如:

- (a) 甲醛与苯酚或间苯二酚之间的缩合。
- (b) 甲醛与尿素或三聚氰胺之间的缩合。
- (c) 异氰酸酯与多元醇反应形成聚氨酯。
- (d) 环氧化合物与伯胺或胺基聚酰胺的反应。
- (e) 不饱和聚酯与苯乙烯的共聚合。
- (f) 硫黄硫化的双烯类橡胶。

交联也可以是同种化合物分子之间的反应,例如:

- (a) 叔胺催化环氧化合物固化。
- (b) 双甲基丙烯酸酯的厌氧组合物在排除空气后的聚合。
- (c) 过氧化物硫化橡胶。

在室温下交联的多数胶粘剂是双组分的,混合后进行使用。湿气固化的胶粘剂和密封剂是单组分的,只要不开封可长期储存,涂胶后接触空气中的水蒸气就发生反应。在越来越多的湿气固化体系中有三类密封剂和各种胶粘剂:

- (a) 异氰酸酯预聚物,例如由聚醚多元醇与过量的芳族二异氰酸酯反应制成,与湿气反应生成聚氨酯-脲。缺点是同时生成二氧化碳。
- (b) 通过用易水解的乙酰基将聚硅氧烷的端羟基封闭制成湿气固化的聚硅氧烷。这类密封剂刚涂上时有醋酸气味,据此可以识别。
- (c) 聚硫密封剂可以与过氧化钙或过氧化钡相配合。过氧化物与湿气反应生成过氧化氢使聚硫熟化。这样的体系比二氧化铅固化的双组分体系固化得慢。
- (d) 不饱和聚酯可以用过氧化钡加钴盐作潜伏性催化体系,它可被湿气活化。
- (e) 氰基丙烯酸酯在碱性催化剂的存在下自聚,甚至像水那样弱的碱也能起作用。曝露于空气湿气中几秒钟就能固化。
- (f) 环氧树脂可与酮亚胺相配合。后者遇湿气放出胺固化剂。这一技术已经用于涂料,也有可用于胶接多孔性材料的胶粘剂。

共混体系和偶联剂

许多胶粘剂是将二种类型结合在一起的共混物。许多共混体系具有的重要优点是非线性应力-应变曲线,在曲线下的面积(断裂功)增加了,因此具有较高的韧性、冲击强度和剥离强度。共混体系一般至少有2个 T_g (玻璃化转变温度),一个弹性组分(提供良好的伸长率)的 T_g 。在室温以下,另一个刚性组分则比室温高得多(提供良好的拉伸和压缩强度)。共混体系的尺寸范围很宽:

复合材料	$10 \sim 10^5 \text{ \AA}$ 或更大
混合物分子间共混	$10^1 \sim 10^5 \text{ \AA}$
分子内共混	$10 \sim 10^2 \text{ \AA}$
无规共聚物	
接枝及嵌段共聚物	
其他共混体系	

较重要的胶粘剂共混体系有：

1. 氯丁-酚醛：初始强度优良，晾置时间可调节，固化后强度高。
2. 丁腈-酚醛：高温下强度优异（因为放出水蒸气，所以固化时需要加压）。
3. RFL（间苯二酚甲醛树脂与胶乳）：用于轮胎帘线与橡胶的粘合。
4. 环氧-丁腈：胶接金属剥离强度高。
5. EVA-蜡低分子量树脂：用于包装、书籍装订和家具封边等的热熔胶。

偶联剂是双功能的混杂体，用于改进复合材料和共混体系中不同相之间的粘附。通常分散相是无机物，因此偶联剂由有机官能团和无机基团组成。有机活性点或与有机基材形成化学键，或至少能保证与基材之间有很强的亲和力，而无机部分或参与反应，或增强吸附。现在最常用的偶联剂是硅烷类型， $X-R-Si(R')_3$ 。R'-Si 键是可以水解的。R' 可以是烷氧基、氯或乙酰氧基。有机官能点“X”用来与聚合物相配合。在各种官能团中胺基和环氧基用来与环氧树脂或其他高分子相键合，而乙烯基用来与不饱和聚酯相键合。

在高性能复合材料中增强纤维与热固性或热塑性母体树脂之间的偶联是一个粘附的重要问题，它已经受到了很大的重视但仍未得到完全的解决。硅烷对玻璃的作用效果很好，而对石墨纤维或芳纶纤维之间的粘附尚待改进。钛酸酯偶联剂对芳纶的作用似乎比硅烷好些，而石墨纤维在用环氧树脂作复合材料的母体树脂时常用未加固化剂的环氧树脂挂浆。然而高性能复合材料的新趋势是用耐高温的热塑性母体树脂，与纤维之间的偶联可能更加困难。

胶膜

热固性胶粘剂和热塑性胶粘剂都以胶膜的形式供应。胶膜有许多优点：组分与厚度都均匀，易于操作，无挥发分。但是它们制备困难，因此较贵；固化时要求加热加压以达到良好的胶接。

用量最大的胶膜是用于安全玻璃的聚乙烯醇缩丁醛（在热塑性高分子一节中已有介绍）。另外一种热塑性、压敏性的聚丙烯酸是发展最快的胶膜，它们用于设备、办公室金属家具、机器等铭牌和装饰物的粘合。

热固性胶膜用于飞机金属-金属胶接，也用于需量较小的设备、电器和汽车上的粘合。这些胶粘剂都是共混体系，具有优异的剪切强度、延伸率和耐热性等综合性能。丁腈-酚醛和环氧-丁腈是最主要的胶膜，其次是聚乙烯醇缩丁醛-酚醛、环氧-尼龙和环氧-酚醛。在环氧-丁腈中的丁腈橡胶是端羧基丁腈聚合物，在升温固化时与环氧树脂发生反应。

耐高温、阻燃

某些航空、航天和电子工业用的胶粘剂要求长期耐高温。许多不太引人注目的最终用途如铸造沙模和芯子、涂敷磨料和粘合磨料、刹车片和其他摩擦材料，还有隔热材料也要求粘料具

有良好的耐热性。

最早的合成胶粘剂酚醛树脂在高温下性能优良,且价格低。芳香环结构、高交联密度以及加强共振的羟基都有助于耐热性和剪切强度的提高。但固化后的酚醛树脂中仍含有亚甲基桥,这是容易热降解的部位。

若需要更高的耐热性,我们现在有聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚喹噁啉以及其他亚甲基含量低或不含亚甲基的线型聚合物^[53]。共轭结构增加了这些材料的热稳定性。不幸的是,稠环结构接近于梯型高分子吡龙时耐热性可能最佳,但聚合物难以加工成型。

通过芳香多元酸与多元胺缩合得到的聚合物的类型决定于反应物的官能度:

胺的官能度	酸的官能度	聚合物
2	2	聚酰胺(尼龙)
2	3	聚酰亚胺
2	4	聚酰亚胺
4	2	聚苯并咪唑
4	4	吡龙

现在美国政府在 Flammable Fabrics Act 法令中对越来越多的产品提出阻燃要求,包括地毯、褥垫、汽车内饰物和儿童睡衣等。最便宜的阻燃有机胶粘剂是含磷酸盐增塑剂的聚氯乙烯。它们已用于地毯背胶和粘合汽车内饰织物。具有讽刺意味的是,在 70 年代初为满足政府阻燃规定而发展起来的共聚物后来被取消了,因为它们不能满足政府另一机构 OSHA 低氯乙烯含量的要求,氯乙烯单体被认为是致癌物。

另外一些阻燃胶粘剂含有偏氯乙烯乳液、卤代环氧树脂,或者像磷酸二铵或胺基磺酸盐那样的添加剂。从四溴或四氯双酚 A 制成的环氧树脂已用于航空特种胶粘剂。

胶粘剂与被粘物的匹配

若要使胶粘剂与被粘物的结合耐久,它们必须彼此相容。

两个材料粘合在一起构成的复合材料至少有 5 个部分:第 1 被粘物/界面/胶粘剂/界面/第 2 被粘物。

胶接接头的强度应该是最弱环节的强度。如果一个被粘物是纸,过大的应力将造成纸的撕裂。对于强度较大的被粘物,破坏将是界面的粘附破坏或胶层的内聚破坏。如果被粘物表面处理得当,胶粘剂完全润湿被粘物,破坏就不会发生在界面,否则就是表面处理不合适。换言之,胶粘剂和被粘物之间的粘附强度应该比胶层的内聚强度高。在胶粘剂和被粘物结合时,在自由能降低并且胶粘剂固化时产物的形变不大的情况下,粘附强度大于胶粘剂的内聚强度的现象才能实现。

让我们先考虑后一要求。胶粘剂在固化时通常要收缩(无机胶例外)。聚合、溶剂挥发甚至热熔胶冷却都会造成胶层收缩。造成的形变会导致把胶粘剂从被粘物上面拉开。此外胶接接

头被弯曲时也会产生形变。有一些补救办法可以减少这些原因造成接头破坏的危害：

1. 选择低收缩树脂,例如选择环氧树脂而不是不饱和聚酯。
2. 选择刚性比被粘物低的胶粘剂。否则弯曲时会造成胶层中应力集中。但是胶粘剂过于柔软会伴随着内聚强度下降。
3. 如果应力主要是拉伸的,胶层应尽量薄,与被粘物表面光滑度一致。但是对于多孔性的被粘物涂胶量要充足以防缺胶。若接头要曝露于相当高的剪切应力下,胶层应该适当厚一些。
4. 引入非活性填料,最好是无机填料。
5. 粘接两个不透气的材料时,在叠合前应该让水或溶剂彻底挥发尽。

在本手册的第3章里Gent与Hamed提供了一篇粘附理论的综述。Mahoney在第4章里讨论了表面处理,Rice在第5章里考查了胶粘剂的测试方法。

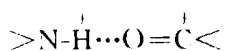
在本章概论中我们集中讨论二个与选择胶粘剂有关的问题:临界表面张力和溶解度参数。

让我们首先考查在胶粘剂和被粘物之间可能存在的键的类型。这些键可能是主价键或次价键。

主价键包括电价键、共价键和金属键。电价键或有极键可能存在于蛋白质胶粘剂中;共价键或无极键在玻璃纤维某些上浆处理中起一定的作用;金属键则在焊接、锡焊或铜焊时形成。所涉及的金属及合金本质上是高温热塑性胶粘剂,但它们不在本书讨论范围内。

对粘接最重要的是引起分子相互吸引的次价键或Van der Waals'键。其中最重要的是色散力或London力。实际上,非极性高分子如聚乙烯、天然橡胶、SBR和丁基橡胶的全部内聚力是由它们所贡献的。这些力的作用范围约4Å,随原子间距离的6次方的增大而迅速降低。因此分子间必须紧密靠近London力才能起作用。这一点有助于解释为什么像天然橡胶那样的柔性高分子作胶粘剂比像聚苯乙烯那样的中等柔性分子更好。低模量对粘附有利,因为链段具有旋转的自由度使胶粘剂能紧配被粘物。

永久偶极的作用形成更强的键合,尤其在正极是氢原子时更明显。氢键,如典型的



解释了为什么多种多样的胶粘剂如淀粉和糊精、聚乙烯醇、硝化纤维素、酚醛树脂和环氧树脂对极性被粘材料都十分成功。在许多烯类聚合物中引入少量羧基对增加粘附力非常有效。在本书中有一整章讨论含羧基的弹性体。能利用含氢键胶粘剂的被粘物有木材、纸、皮革、玻璃和金属。

有二种方法有助于为指定的基材选择合适的胶粘剂。它们表面上不同,但是实际上互有联系。在本手册的第2版中^[19]Zisman考查了组分对粘附的影响,并证明了临界表面张力对决定什么胶粘剂能润湿一种表面是有用的。在本章中要讨论溶解度参数作为预测胶粘剂与被粘物的相容性的工具。Gardon^[31,35]指出了这二种方法的相关性。这也能从表1中看出。在表中将Gardon与Burrell收集到的一些溶解度参数与Shafirin在本手册第二版^[19]中列出的临界表面张力作了比较。

图1说明随极性和氢键的增加,溶解度参数的升高比临界表面张力的更快。