

木材胶粘剂实用技术

李晓平 编著

翁向丽 主审

东北林业大学出版社

2003·哈尔滨

前 言

胶粘剂在国民经济建设中发挥着极其重要的作用。目前，胶粘剂已广泛应用于木材加工、建筑、电子工业、汽车制造、机械、宇航等重要的工业部门，并大量应用于人们日常生活等各个领域，是推动现代工业进步不可缺少的重要材料。

木材胶粘剂在胶粘剂领域占有十分重要地位，在木材加工中应用极大地提高了木材的使用价值。随着全球优质天然木材资源的锐减，利用速生材、小径木、枝桠材、间伐材等开发生产胶接木质材，木质复合材替代天然优质木材，都离不开胶粘剂。近年来，现代木材工业不断发展，木材胶粘剂的产量逐年增加，应用范围日益扩大，木材胶粘剂的性能不断改进，具有特殊功能的胶粘剂不断在木材加工中应用，扩大了被胶接材的种类，由木材之间的胶接发展到木材或非木质材料与金属、塑料、织物等异种材料的胶接。

本书主要介绍了木材胶粘剂的特性、用途、合成工艺、配方及影响产品质量因素、制胶设备、常用原材料和胶粘剂产品分析检验方法等，这些都是胶粘剂生产及应用中必备的知识，希望能

够为生产厂家和技术人员在生产和应用中提供帮助。

本书在编写过程中，得到了顾继友教授的指导和帮助，在此表示衷心的感谢。

由于作者水平所限，书中如有错误和不足之处，欢迎读者和同仁批评指教。

编 者

2002 年 11 月

目 录

第一章 木材胶粘剂概述	(1)
第一节 木材的胶接	(1)
第二节 木材胶粘剂的组成	(8)
第三节 木材胶粘剂的分类	(12)
第四节 木材胶粘剂的现状与发展	(13)
第五节 常用木材胶粘剂术语	(17)
第二章 脲醛树脂胶粘剂	(22)
第一节 合成脲醛树脂的原料	(23)
第二节 脲醛树脂的合成原理	(25)
第三节 影响脲醛树脂质量的因素	(28)
第四节 脲醛树脂的合成工艺	(35)
第五节 脲醛树脂的调制	(44)
第六节 脲醛树脂胶粘剂的改性	(49)
第三章 三聚氰胺树脂胶粘剂	(55)
第一节 合成三聚氰胺树脂的原料	(56)
第二节 三聚氰胺树脂的合成原理	(56)
第三节 影响三聚氰胺树脂质量的因素	(60)

第四节	三聚氰胺树脂的合成工艺	(64)
第五节	三聚氰胺树脂的改性	(67)
第四章	酚醛树脂胶粘剂	(70)
第一节	合成酚醛树脂的原料	(70)
第二节	酚醛树脂的合成原理	(72)
第三节	酚醛树脂的固化	(77)
第四节	影响酚醛树脂质量的因素	(79)
第五节	酚醛树脂的合成工艺	(83)
第六节	酚醛树脂的改性	(92)
第五章	聚醋酸乙烯酯乳液胶粘剂	(97)
第一节	概述	(97)
第二节	主要原料	(98)
第三节	聚醋酸乙烯酯的合成原理	(101)
第四节	影响聚醋酸乙烯酯乳液质量的因素	(103)
第五节	聚醋酸乙烯酯乳液的合成工艺	(106)
第六节	聚醋酸乙烯酯乳液的应用及其改性	(107)
第六章	热熔胶粘剂	(110)
第一节	概述	(110)
第二节	热熔胶的组成及其作用	(111)
第三节	热熔胶的制备与应用	(115)
第七章	氯丁橡胶胶粘剂	(120)
第一节	概述	(120)
第二节	氯丁橡胶胶粘剂的主要成分及作用	(122)
第三节	氯丁橡胶胶粘剂的实用配方	(126)
第八章	环氧树脂胶粘剂	(129)
第一节	概述	(129)
第二节	生产环氧树脂的主要原料	(131)
第三节	环氧树脂的合成原理	(132)
第四节	环氧树脂的固化	(133)
第五节	环氧树脂胶粘剂的配制	(138)

第六节 环氧树脂的应用	(140)
第九章 不饱和聚酯树脂胶粘剂	(142)
第一节 概述	(142)
第二节 主要原料	(143)
第三节 不饱和聚酯树脂的合成原理	(145)
第四节 不饱和聚酯树脂的固化	(145)
第五节 不饱和聚酯树脂胶粘剂的应用	(147)
第十章 聚氨酯胶粘剂	(150)
第一节 概述	(150)
第二节 异氰酸酯及其反应	(151)
第三节 二异氰酸酯胶粘剂	(154)
第四节 水性高分子异氰酸酯胶粘剂	(158)
第五节 可乳化异氰酸酯胶粘剂	(162)
第十一章 胶粘剂生产设备与工艺参数	(164)
第一节 反应釜	(165)
第二节 冷凝器	(170)
第三节 真空泵	(173)
第四节 其他辅助设备	(176)
第十二章 胶粘剂主要原料的测定方法	(178)
第一节 常用化学药品及溶液的配制、标定	(178)
第二节 主要原料及辅助材料的分析检验方法	(189)
第三节 三聚氰胺	(191)
第四节 苯酚 (石炭酸)	(194)
第五节 乙酸乙烯酯	(198)
第六节 氢氧化钠	(199)
第七节 六亚甲基四胺	(201)
第八节 氯化铵	(202)
第九节 尿素	(204)
第十三章 胶粘剂产品的分析检验方法	(210)
第一节 外观的测定	(210)

第二节	密度的测定	(211)
第三节	黏度的测定	(211)
第四节	pH 值的测定	(216)
第五节	固体含量的测定	(217)
第六节	适用期的测定	(219)
第七节	固化时间的测定	(219)
第八节	水混合性的测定	(220)
第九节	贮存期的测定	(221)
第十节	游离甲醛含量的测定	(222)
第十一节	游离苯酚含量的测定	(227)
第十二节	可被溴化物含量的测定	(231)
第十三节	碱量的测定	(232)
第十四节	聚合时间的测定	(233)
第十五节	羟甲基含量的测定	(234)
第十六节	树脂沉析温度的测定	(236)
第十七节	含水率的测定	(236)
第十八节	最低成膜温度的测定	(238)
第十九节	稳定性的测定	(239)
第二十节	残存单体的测定	(241)
第二十一节	熔融黏度的测定	(242)
第二十二节	软化点的测定	(244)
第二十三节	熔融指数的测定	(247)
第二十四节	胶合强度的测定	(249)
第二十五节	异氰酸酯基含量的测定	(251)
参考文献		(252)

第一章 木材胶粘剂概述

木材胶粘剂是一类单组分或多组分的，具有优良胶接性能的，在一定条件下能使不同形态木材（相互或与其他材料）通过表面黏附作用紧密地胶合在一起的物质。

我国是少林国家，森林资源匮乏，进入 20 世纪 90 年代后，天然优质大径级木材越来越少，人工速生林、低劣质木材及小径级材已成为木材加工工业的主要原料，发展木材综合利用，充分利用采伐剩余物、加工剩余物和低劣木材发展人造板和木材胶接制品，是解决木材供需矛盾的有效措施。胶粘剂则在这些措施中起着日益显著的作用。木材胶粘剂已成为开发人造板新品种的最重要的因素。

第一节 木材的胶接

木材是内聚强度较低的结构材料，所以无论是从外观完美性还是从提高构件的刚性和耐久性角度来看，胶接都是木材的最佳

结合方式。目前，绝大多数木制品或木材与其他材料的复合制品都采用胶接工艺。因此，木材加工工业是应用胶粘剂数量最多的工业部门。

一、胶接机理

胶接是一个复杂的物理、化学过程。它包括胶粘剂的液化、流动、润湿、固化、变形、破坏等诸多过程。因此，任何一种理论都很难圆满解释胶接的问题和胶接现象的全部。下面仅对一些胶接理论做简要介绍。

(1) 机械理论 机械理论是最早提出的胶接理论，即液态胶粘剂流入并填满凹凸不平的被胶接材料表面，经过固化，胶粘剂与被胶接物便通过表面互相咬合，如钩、锚那样实现胶接物间的牢固连接。

对于木材来讲，机械理论更为重要。因为木材是多孔性材料，木材表面存在大量的纹孔和暴露在外的细胞腔，这是木材胶接形成胶接力（胶钉作用）的有利条件。但机械理论不能解释非多孔性材料，如表面光滑的玻璃等物体的胶接现象，也无法解释由于材料表面化学性能的变化对胶接作用的影响。实验证明，机械因素是形成胶接强度的主要原因；机械结合力与物理吸附和化学吸附作用，是产生胶接力的主要源泉。

(2) 吸附理论 吸附理论认为，胶接是胶粘剂分子与被胶接物分子在界面层上相互吸附产生的。胶接作用是物理吸附和化学吸附共同作用的结果。

吸附理论认为，胶接过程可以分为两个阶段。第一阶段是胶粘剂分子通过布朗运动，向被胶接物体表面移动扩散，使两者的极性基团或分子链段相互靠近。第二阶段是吸附引力的产生。当胶粘剂和被胶接物体的分子间距离达到 1 nm 以下时，便产生分子间引力，即范德华力。

吸附理论的实质是极性分子或极性基团存在于胶接界面，它们在界面处有一定的取向。此外，在胶接特别牢固的情况下还存在化学吸附，如共价-离子力为基础的化学吸附。

吸附理论不能解释聚合物自固体表面剥离时所消耗的巨大能量；也不能解释实际上存在的极性胶粘剂在非极性表面上胶接等问题。

(3) 扩散理论 扩散理论认为，两种聚合物在具有相溶性的前提下，当它们相互紧密接触时，由于分子的布朗运动或链段的摆动产生相互扩散，在界面上发生互溶，导致界面消失和过渡区的产生，从而形成牢固的接头。在通常情况下，只有同类高分子化合物才能互溶和扩散。所以扩散理论适用于解释同种或结构相近的高分子化合物的胶接作用。它不能解释金属和陶瓷、玻璃等无机物的胶接现象。

(4) 化学键理论 胶接的化学键理论认为，胶粘剂与被胶接物通过化学反应形成化学键而牢固连接。由于化学键的强度比范德华力高许多倍，因而形成化学键的连接是最强的连接，这是最理想的胶接。

曾有不少学者证实，在一系列胶接体系中，胶粘剂与被胶接材料间存在化学键。但是，化学键理论也仅是形成胶接力的一个方面。因为，如果界面胶接力完全由化学键组成的话，胶接强度就应有很大提高，而实际上胶接强度并没有理论计算值高并差得很远。一般解释为在界面上仅有个别的接触点能形成化学键，所以在单位面积上所形成的化学键数目只是全部接触中的一小部分，因而化学键对胶接强度不会有数量级的提高，但有化学键连接的接头会有较好的耐久性。化学键理论为许多事实所证实，在相应的领域中是成功的；但是，它的不足也是显而易见的。它无法解释大多数不发生化学反应的胶接现象。

以上介绍的几种胶接理论，都有一定的实验依据，分别解释

一定的胶接现象，同时又都存在着明显的局限性，至今尚难找到一种通用的胶接理论。关键在于灵活应用有关理论指导实践，以获得良好的胶接效果。

二、影响木材胶接的因素

(1) 密度和树种 木材树种和胶接强度的关系主要取决于木材的相对密度。从胶接的难易和耐久性方面考虑，相对密度低，木材胶层的应力较小，并且易于产生镶嵌作用，因而剥离强度较高。木材的解剖学性质与化学组成也是影响胶接难易的重要因素。一般而言，孔隙多材质不均匀的木材难于形成连续的胶层，相对密度大的木材胶接耐久性较相对密度小的木材差。

(2) 木材含水率 木材含水率对木材的胶接有较大影响，胶接木材时其含水率应保证在适当的范围内。如果胶接含水率很高的木材，涂布后的胶粘剂被稀释，黏度下降而使胶液过多地渗透到木材的内部，导致胶层缺胶而使胶接强度下降。

胶接木材时适宜的含水率因胶粘剂的种类、胶接条件等不同，一般为7%~15%。以下是几种胶粘剂胶接木材最适宜的含水率：氨基树脂为6%~12%；聚醋酸乙烯酯乳液为5%~12%；常温固化酚醛树脂为6%~12%；热固性酚醛树脂为4%~7%（高密度木材）、3%~5%（低密度木材）。

胶接制品的含水率应与其使用环境的平衡含水率相一致。尽可能减少因含水率变化使胶层的应力增加，胶接制品产生翘曲与扭曲变形。

(3) 木材的纹理与纤维方向 木材是各向异性的材料，因其纹理、纤维方向不同，其收缩膨胀等物理性质以及机械性质差异较大。胶接制品在水分变化时，纤维方向上存在的差异将产生内应力以及胶接耐久性的差异。

胶接力受被胶接材表面纹理方向组合的影响变化较大。胶接

端切面时，由于胶粘剂向导管等内腔的浸透量大，为使其不缺胶，应在被胶接材的两个端切面上都涂胶。

木材的强度因纤维方向的不同而异，这种方向性差异也直接影响其胶接性能。通常纤维方向相互平行胶接时其胶接力最大，纤维相互垂直胶接时其胶接力最小。

(4) 木材的抽提成分 在胶接时实际发生明显干扰、阻碍胶接的特殊成分，即抽提成分。它们对胶粘剂的润湿、浸透、固化等胶接的各个过程都会产生很大影响。

一般情况下，抽提成分多的木材，大都润湿不好，胶接效果差；若对其表面预先采用砂磨等物理方法或者化学处理，除去抽提成分，则润湿状况得到改善，胶接强度提高。

(5) 木材的表面状态 木材表面的构造根据加工过程、加工方法、木材成分的分布等不同而有所不同，具体情况比较复杂。

与其他材料相类似，随着表面粗糙度的增加，表面积增加。粗糙度系数 R 可用来表示木材表面的粗糙情况。

$$R = \frac{\text{木材真表面积}}{\text{外表的几何表面积}} > 1$$

完全平滑的材料 $R = 1$ 。

木材是由许多管状组织集合而成的，当沿着纤维方向切断时，所得到的平面必然是凹凸不平。在这种情况下，粗糙度系数与孔隙率 C 之间的关系用下式表示：

$$R = 1 + \frac{d_1}{d_2} \cdot C$$

式中： d_1 ， d_2 分别为细胞壁的长与宽。

例如，孔隙率 $C = 50\%$ 的木材，细胞壁大致为正方形，则：

$$\frac{d_1}{d_2} = 1 = 2C$$

这样

$$R = 1 + 2C^2$$

R 值增大,意味着胶接的有效面积增大,因而胶接强度随 R 值的增加而增加。随后, R 值的增大,胶接强度反而下降。这与金属的情况基本相似。

木材表面的粗糙度对胶接强度的影响还与其他一些因素有关。首先,加压作用对表面粗糙的木材效果较为显著,而对表面比较平滑的木材,即使在低的压力下也能基本上达到加压作用下的胶接效果;其次,对于表面能被胶粘剂充分润湿的木材,粗糙度对胶接强度的影响较小;此外,还应考虑到木材的密度,对于密度大的木材,表面十分粗糙的胶接效果较差。

(6) 木材的 pH 值 木材的 pH 值多为酸性、弱酸性。一般情况下 pH 值并不是影响常用木材可胶接性能的一个重要因素,而是间接地影响涂布胶接的固化时间。但是当木材的相对密度大于 0.8 时,木材的 pH 值对胶接强度就有比较大的影响。

三、木材胶粘剂应具备的条件

(1) 润湿性 为形成良好的胶接,首先要求胶粘剂分子和被胶接材(木材)分子充分接触。为此,一般需将被胶接体表面的空气、或者水蒸气等气体排除,使胶粘剂液体和木材接触,即将气-固界面转换成液-固界面,这种现象叫做润湿,其润湿能力叫做润湿性。胶粘剂在完成胶接作用时,其分子必须对被胶接物体表面有一定的润湿、扩散能力,使胶液形成薄而均匀的胶层,为胶粘剂分子与被胶接物表面分子相互吸引、达到良好胶接而创造必要的条件。

液体的润湿性主要是由表面张力引起的。液体和固体皆有表面张力,对液体称为表面张力,对固体则称为表面能,常用符号 γ 表示。在图 1-1 中, γ_{LV} 为液体的表面张力; γ_{SV} 为固体的表面能;经过固、液、气三相交界线上一点的液面切线与液体附着面一侧的夹角 θ ,称为接触角。

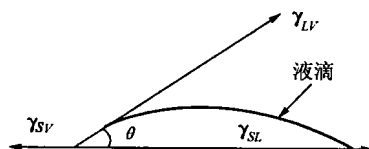


图 1-1 液体在固体表面上的浸润状态

由图 1-1 可见，固体的表面能致使液滴铺展，而液体的表面张力则使液滴收缩， θ 角越小，润湿越好。因此，接触角 θ 的大小可作为评价润湿性好坏的指标。当 $\theta = 0$ 时完全润湿； $\theta < 90^\circ$ 时润湿； $\theta > 90^\circ$ 时不润湿。

润湿性主要决定于胶粘剂和被胶接物的表面张力，还与工艺条件、环境因素等有关。

脲醛树脂的接触角比较小，一般为 $25^\circ \sim 35^\circ$ ，是一种能充分润湿、容易进行涂布的胶粘剂。水溶性酚醛树脂的接触角为 $50^\circ \sim 60^\circ$ ，醇溶性酚醛树脂的接触角为 $70^\circ \sim 80^\circ$ ，都比脲醛树脂的接触角大。当温度升高时，树脂的表面张力下降。因此，从润湿角度来看，在加热情况下进行胶接的效果较好。润湿状况还与木材的种类有关，密度小于 0.8 的木材随着润湿状况的改善胶接强度也相应有所增加；密度大于 0.8 的木材，密度与润湿状况关系就不甚明显。

(2) 相对分子质量及其分布 聚合物的相对分子质量大小及其分布对胶接性能有较大的影响。相对分子质量较小时，具有较低的熔点和较小的黏度，胶接性能良好，但内聚性能较低，获得的胶接内聚强度不高；相对分子质量较大时，难于溶解，熔点高，黏度较大，胶接性能较差。不过内聚强度较大，可能获得较高的胶接内聚强度。因此，胶粘剂所用聚合物应具有相应的相对

分子质量或聚合度范围，才能有良好的胶接性能。

(3) 极性 木材是极性物质。它的内部异性基团互相吸引，正负电荷抵消而呈饱和状态；它的表面有部分极性基团未发挥作用，当有极性的胶粘剂与木材接触时，表面的极性基团进行定向排列而互相吸引，使胶粘剂与木材产生牢固的胶接力。

木材胶粘剂最常用的是热固性树脂，如脲醛树脂、三聚氰胺树脂和酚醛树脂等。这些都是极性物质，都可以获得良好的胶接。

(4) pH 值 胶粘剂与胶接层呈极端的强酸性或强碱性时，会导致木材自身的脆弱化，或者变色。这是造成胶接性能低下、污染的原因。酸性对木材的劣化远较碱性严重。例如，脲醛树脂由于固化时残留的酸使木材老化性增加，它产生残留酸的原因是使用酸性固化剂导致的。

胶粘剂的固化若受 pH 值影响非常大时，由于胶粘剂选择不当可能导致胶接失败。例如，强碱性的水泥与混凝土会导致酸性固化的脲酸树脂产生胶接不良。

第二节 木材胶粘剂的组成

胶粘剂的品种较多，组成不一，有的简单，有的复杂。但是胶粘剂都是以黏料为主要成分，配合各种固化剂、增塑剂、稀释剂、填料以及其他助剂等配制而成。

最早使用的胶粘剂大都来源于天然的胶黏物质，如淀粉、糊精、骨胶、鱼胶等，用水做溶剂，通过加热配制而成。由于组分较为单一，不能适应各种用途上的要求。当今的胶粘剂大都是以合成高分子化合物为主要成分，制成的胶粘剂有良好的胶接性能，可供各种胶接场合使用。下面主要介绍合成胶粘剂的各组

分。

一、黏料

黏料也称基料，是胶粘剂中的主要成分，决定了胶粘剂的基本特性。不同类型的胶粘剂，其黏料也不同。一种胶粘剂一般由1种或2种，甚至3种高聚物构成。黏料起胶接作用，要求有良好的润湿性和胶接性。作为黏料的物质有合成树脂，包括热固性树脂（酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺树脂等）、热塑性树脂（聚醋酸乙烯树脂等）、合成橡胶（氯丁橡胶、丁腈橡胶等）；天然高分子物质（淀粉、蛋白质、天然橡胶等）；无机化合物（硅酸盐、磷酸盐等）。有时使合成树脂和合成橡胶相互配合以改善胶粘剂的性能。

二、固化剂

固化剂是一种可以使低分子聚合物或单体经过化学反应生成高分子化合物，或使线型高分子化合物交联成体型高分子化合物的一类物质。按其参与反应的高分子化合物的不同，也可以称交联剂或硫化剂等。固化剂的性能和用量往往对胶粘剂的固化和胶层的性能起很大作用。固化剂种类繁多，要按不同主体材料的固化反应情况和对胶粘剂性能的要求以及工艺性能等条件进行选择。

三、增塑剂和增韧剂

增塑剂和增韧剂是指胶粘剂中改善胶层的脆性、提高其柔韧性的成分。它们的加入能改善胶粘剂的流动性，提高胶层的抗冲击强度和伸长率，降低其开裂程度；但是用量过多会使胶层的机械强度和耐热性能有所降低，通常的用量为胶料的20%以内。一般要求为无色、无臭、无毒，挥发性小，不燃和化学稳定性

好。

增塑剂是一种高沸点液体或低熔点的固体化合物，与胶粘剂有混溶性，但不参与固化反应，在固化过程中有从体系中离析出来的倾向。主要通过隔离、屏蔽、偶合作用，来削弱聚合物分子间的作用力达到增塑的目的，从而降低软化温度，减小熔体的黏度，增加流动性，改善加工性能和胶粘剂的柔韧性。如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三酚酯等。

增韧剂是一种单官能团或多官能团的化合物，能与黏料起反应成为固化体系的一部分；它们大都是黏稠液体，如低相对分子质量的环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚酰胺、橡胶等，而聚酰胺、聚硫橡胶等也可作为环氧树脂的固化剂。增韧剂也称为增塑剂。

四、填料

胶粘剂体系中加入填料的目的是改善胶粘剂的某些特性，降低成本或赋予它一些新的功能。在一般情况下，填料是不与黏料、固化剂等组分发生化学反应的，通常为中性或弱碱性化合物。其主要作用为：

(1) 提高机械性能 常用的无机填料，如金属粉末、金属氧化物和矿物质等均可提高胶粘剂的抗压强度和尺寸稳定性及降低收缩率，但也会降低胶粘剂的某些性能，如剥离强度等。橡胶中加入炭黑、白炭黑、碳酸钙等可提高抗张强度、硬度和耐磨性。

(2) 赋予胶粘剂以新的功能 胶粘剂中加入银粉可制成导电胶；用碳基铁粉可制造导磁胶粘剂；用铜、铝粉做填料可改善胶粘剂的导热性；环氧树脂中加入铬酸锌可提高强度的保持率。在填料中加 50% 的三氧化铋，可增强抗氧化破坏能力；加入 $Zr(SiO_3)_2$ 可降低环氧树脂的吸水性；加入气相 SiO_2 可改善胶粘剂的触变形，改善工艺操作性能。