

粘 合 剂 及 其 应 用

汪锡安 胡宁先 编

上海科学技术文献出版社

目 录

第一章 概论	(1)
第一节 粘合剂的过去、现状和发展	(1)
一、粘合剂的发展历史	(2)
二、粘合剂的时代	(6)
三、发展中的粘合剂	(13)
第二节 粘合剂的分类	(16)
一、按主要成份分类	(18)
二、按固化形式分类	(18)
三、按外观形态分类	(20)
四、按强度特性分类	(20)
五、按应用称呼分类	(21)
第三节 粘合机理	(22)
一、粘合的产生和粘合理论	(22)
二、粘合剂对被粘物表面的浸润	(25)
三、粘合力 and 粘合强度	(30)
第二章 天然粘合剂及无机粘合剂	(41)
第一节 葡萄糖衍生物粘合剂	(42)
一、淀 粉	(43)
二、可溶淀粉	(48)
三、糊 精	(48)
四、阿拉伯树胶	(50)
五、海藻酸钠	(52)
第二节 氨基酸衍生物粘合剂	(52)
一、植物蛋白	(53)

二、酪 朊	(56)
三、血液蛋白	(62)
四、骨胶及明胶	(65)
五、鱼 胶	(68)
第三节 其他天然树脂粘合剂	(70)
一、木质素	(70)
二、单 宁	(73)
三、松 香	(75)
四、虫 胶	(78)
五、生 漆	(79)
六、沥 青	(81)
第四节 无机粘合剂	(84)
一、硅酸盐类	(84)
二、磷酸盐类	(90)
三、硫酸盐——石膏	(92)
四、氧镁水泥及其他胶泥	(94)
五、玻璃、陶瓷粘合剂及其他低熔点物	(96)
第三章 合成树脂粘合剂	(100)
第一节 热塑性树脂粘合剂	(100)
一、聚醋酸乙烯酯	(100)
二、丙烯酸酯及其衍生物	(103)
三、聚乙烯醇缩醛	(106)
四、聚氯乙烯	(108)
五、聚偏氯乙烯	(109)
六、聚乙烯基醚类	(109)
七、聚丁烯	(111)
八、乙烯共聚物	(112)
九、聚酰胺类	(114)
十、热塑性聚酯	(115)
十一、纤维素类	(116)

十二、水溶性粘合剂	(119)
第二节 热固性树脂粘合剂	(120)
一、氨基树脂	(120)
二、酚醛树脂	(122)
三、间苯二酚甲醛树脂	(124)
四、二甲苯树脂	(125)
五、呋喃树脂	(126)
六、环氧树脂	(127)
七、不饱和聚酯	(131)
八、热固性丙烯酸酯	(132)
九、聚氨酯	(135)
第三节 复合型树脂粘合剂	(140)
一、酚醛-聚乙烯醇缩醛	(140)
二、酚醛-丁腈橡胶	(141)
三、酚醛-氯丁橡胶	(143)
四、环氧-酚醛树脂	(143)
五、环氧-聚酰胺树脂	(145)
六、环氧-尼龙树脂	(146)
七、环氧-聚丁二烯树脂	(147)
第四章 橡胶粘合剂	(150)
第一节 天然橡胶粘合剂	(151)
一、天然橡胶	(151)
二、再生橡胶和解聚橡胶	(153)
三、天然橡胶衍生物	(154)
四、天然橡胶的树脂改性物	(156)
第二节 氯丁橡胶粘合剂	(157)
一、氯丁橡胶的结构和特性	(157)
二、配合物及其功能	(158)
三、氯丁橡胶粘合剂的品种	(159)
第三节 丁腈橡胶粘合剂	(164)

一、结构及组成	(164)
二、性能和特点	(166)
三、配制和用途	(167)
第四节 其他合成橡胶粘合剂	(169)
一、丁苯橡胶	(169)
二、热塑性丁苯橡胶	(170)
三、丁基橡胶、聚异丁烯	(173)
四、丁二烯-乙烯吡啶橡胶	(176)
五、聚硫橡胶	(176)
六、硅橡胶	(179)
第五章 特殊粘合剂	(182)
第一节 瞬间粘合剂	(182)
一、结构与性能	(182)
二、合成与制备	(189)
三、粘合工艺上的若干问题	(190)
四、新品种及应用	(193)
第二节 厌氧粘合剂	(194)
一、结构与性能	(194)
二、合成与制备	(196)
三、用途及使用工艺	(198)
四、发展及改性方向	(200)
第三节 第二代丙烯酸酯粘合剂	(201)
一、概述	(201)
二、反应机理、特点和用途	(202)
三、制造与研究	(205)
第四节 结构粘合剂	(211)
一、结构粘合剂的定义	(211)
二、结构粘合剂具备的必要条件	(212)
三、结构粘合剂的特点	(213)

四、几类结构粘合剂	(214)
第五节 应变粘合剂	(219)
一、应变测量和应变粘合剂	(219)
二、应变粘合剂的选择	(219)
三、几类应变粘合剂	(224)
第六节 热熔粘合剂	(226)
一、组成和特点	(226)
二、发展和应用情况	(229)
三、新型的热熔粘合剂	(230)
第七节 微胶囊粘合剂	(234)
一、微胶囊的功能和特点	(234)
二、微胶囊的组成和制造方法	(235)
三、几种微胶囊粘合剂	(236)
四、微胶囊粘合剂的用途	(242)
第六章 粘合剂的识别和粘合技术	(246)
第一节 粘合剂的识别	(246)
一、一般试验法	(246)
二、聚合物类别鉴定法	(249)
第二节 粘合剂的选择	(254)
一、对粘合的评价	(254)
二、粘合剂的选择方法	(256)
第三节 粘合技术与表面处理	(268)
一、粘合接头的设计	(268)
二、表面处理	(271)
三、操作要点	(286)
第七章 各种材料的粘合	(289)
第一节 金属的粘合	(289)
一、金属的粘合特点及要求	(289)
二、金属粘合剂的选择	(290)

三、粘合时的注意事项·····	(294)
第二节 玻璃的粘合·····	(294)
一、玻璃的表面特性及粘合要求·····	(294)
二、粘合剂的配合与选择·····	(295)
三、胶合玻璃的制造·····	(298)
四、复层玻璃的制造·····	(299)
五、玻璃与金属框架的粘合·····	(302)
第三节 塑料的粘合·····	(303)
一、塑料的连接方法和特点·····	(303)
二、溶剂接合法·····	(303)
三、热熔法·····	(311)
四、粘合法·····	(312)
第四节 增强塑料的粘合·····	(314)
一、增强塑料和它的粘合形式·····	(314)
二、增强塑料用粘合剂·····	(316)
三、增强塑料的粘合方法·····	(317)
第五节 复合材料的粘合·····	(319)
一、什么是复合材料·····	(319)
二、蜂窝结构材料·····	(320)
三、夹心板式复合板·····	(325)
四、包装用复合薄膜·····	(331)
第六节 橡胶的粘合·····	(339)
一、橡胶的品种与特性·····	(339)
二、橡胶与橡胶、橡胶与非金属材料的粘合·····	(340)
三、未硫化橡胶与金属的粘合·····	(342)
四、硫化橡胶与金属的粘合·····	(349)
第八章 粘合剂在各个领域的应用(一)·····	(353)
第一节 在汽车工业上的应用·····	(354)
一、粘合剂在汽车上的应用·····	(354)
二、典型粘合介绍·····	(357)

三、几种粘合剂的用途·····	(359)
第二节 在建筑方面的应用 ·····	(362)
一、作为建筑材料·····	(363)
二、用于建筑施工·····	(366)
三、在工程中的应用·····	(370)
第三节 在电气工业上的应用 ·····	(371)
一、电气工业对粘合剂性能的要求·····	(371)
二、各类粘合剂的电气性能·····	(374)
三、典型应用介绍·····	(375)
第四节 在宇宙开发、飞机制造及造船上的应用·····	(381)
一、在宇宙开发中的应用·····	(381)
二、在飞机制造中的应用·····	(383)
三、在造船上的应用·····	(388)
第五节 在医学上的应用 ·····	(390)
一、在外科手术和止血方面的应用·····	(391)
二、骨的修补粘合·····	(392)
三、牙齿的镶嵌、填补与涂覆 ·····	(396)
第九章 粘合剂在各个领域的应用(二) ·····	(403)
第一节 在木材加工上的应用 ·····	(403)
一、木材用粘合剂及其性能的改进·····	(403)
二、耐水胶合板的制造·····	(407)
三、高含水量木材的粘合·····	(409)
四、装饰板与基板的粘合·····	(409)
五、家具木器与木材组件的粘合·····	(410)
六、树皮或废屑料的利用·····	(412)
第二节 在织物加工中的应用 ·····	(413)
一、纤维和织物的粘合特点·····	(413)
二、无纺布的制造·····	(414)
三、植绒加工·····	(418)
四、结合织物的制造·····	(421)

五、印染粘合	(422)
第三节 在纸张加工和印刷工业中的应用	(423)
一、纸张粘合的特点及粘合剂的选择	(423)
二、一般纸张的粘合加工	(424)
三、在印刷和制版上的应用	(427)
四、书籍的无线装订	(428)
第四节 其他方面的应用	(430)
一、制鞋	(430)
二、包装	(433)
三、砂轮与砂皮的制造	(435)
四、镜片的粘合	(437)
第五节 压敏胶带的制造	(438)
一、压敏胶带的组成和用途	(439)
二、粘合剂成份的改进和开发	(440)
三、剥离剂的改进	(440)
四、特种压敏胶带	(445)

第一章 概 论

粘合剂又称胶粘剂、粘接剂及粘着剂等。

粘合剂这一名称对许多人来说还是陌生的，但如果说胶水和浆糊就是粘合剂时，人们就熟悉了。当然粘合剂不只是日常用的胶水和浆糊，凡有良好的粘合性能、可把两个相同的或不同的固体材料连接在一起的物质都可以称为粘合剂。因此它包括天然物、合成树脂和无机物中具有粘合性能的许多物质。人们非常熟悉的水泥、石膏及沥青等建筑材料都属于粘合剂。

粘合剂与粘合技术是随着人类文明的产生而产生，随着人类文明的发展而发展的。现在它不仅广泛应用于胶合板、纸品加工、制鞋、纤维加工等轻纺工业中；而且促进了建筑、机械、航空及造船等工业的发展；在生物医学、电子仪表、国防军工及空间技术等尖端技术部门也占有重要的地位。

目前很多发达国家都建立了专业性的粘合技术协会并且出版了不少专业性的杂志和书刊，广泛的进行技术交流和学术探讨，我国各地也开始建立了类似的组织并进行了频繁的活动。正是在这样的基础上逐步形成了一门新的学科——粘合与粘合剂工艺学，它包含了粘合理论、粘合剂的制备与性质以及粘合工艺等三个主要部份，是一门主要与高分子化学、普通化学及物理学等有联系的应用科学。

随着粘合剂新品种的不断增多、应用范围的日益扩大以及理论探讨的逐步深入，相信粘合技术将有更广阔的发展前景。

本书系根据国外近期的文献资料，介绍各类粘合剂，尤其是

新型粘合剂的品种和发展动向，并且重点阐述它们的应用对象和应用工艺，希望对国内粘合技术的发展有所参考或借鉴。

第一节 粘合剂的过去、现状和发展

一、粘合剂的发展历史^[1~4]

粘合技术是一门既古老又年青的工艺技术。人们使用粘合剂有着极其悠久的历史，可以说粘合技术是迄今所有物体连接技术(包括焊接、铆接、螺丝连接、嵌接及粘接)中历史最悠久的一种。

从考古发掘中已经发现，远在 5300 年前，人类就用水和粘土调合起来，把石头等固体粘合成为生活用具。4000 年前我国就利用生漆作粘合剂和涂料制成器具，既实用又有美术价值。在 3000 年前的周朝，已使用动物胶作为木船的嵌缝密封胶。

在圣经的创世纪中，记载了 2000 年前用矿石沥青或木质树脂嵌填航行于地中海的船只；用沥青与灰浆料拌合用于建筑高塔。我国秦朝以糯米浆与石灰制成的灰浆用作长城基石的粘合剂，使得万里长城至今仍屹立于亚洲北部，成为中华民族古老文明的象征。

古埃及人从金合欢树中提取阿拉伯胶，从鸟蛋、动物骨骼中提取骨胶，从松树中收集松脂制成粘合剂。我国也是利用骨胶较早的国家，在造船及工艺美术上都用得很多。

最早的无纺织物，就是以草茎、麦秆纵横交错，用小麦浆糊粘贴、再压紧加工而成的。

古埃及人用白土与骨胶混合，再加上颜料，用于棺木的密封及涂饰。公元前 200 年，我国用糯米浆糊制成的棺木密封剂、再配用防腐剂及其它措施，使在 2000 多年后棺木出土时尸体不但

不腐,而且肌肉及关节仍有弹性,从而轰动了世界。

在古代的武器制造上,中国和日本都使用骨胶粘合铠甲、刀鞘,并且用来制造弓这类兼具韧性与弹性的复合材料制品。

古罗马人和中国人都早就知道用树脂粘液来捕捉小鸟。用骨胶粘合油烟(或炭黑)制成的墨,在我国的文化发展史上起过不小的作用。至于人们从狩猎活动中发现血液的粘合性能也有很长的历史,迄今猪血老粉在我国建筑、家具制造业中仍占有重要地位。

随着经济的发展,需要量的逐渐增加,粘合剂的生产亦由分散的手工作坊向工业化发展。1690年荷兰首先创建了生产天然高分子粘合剂的工厂;英国在1700年建成了以生产骨胶为主的工厂;美国于1808年建成了第一家粘合剂工厂。19世纪初,瑞士和德国出售了从牛乳中提炼出来的粘合剂——酪朊。19世纪末出现了酪朊与石灰生成的盐,制成固态的粘合剂,在第一次世界大战中还用以制造小型飞机。在大战前后,除酪朊外,血纤蛋白、大豆蛋白一度曾占主要地位。同时美国曾以参茨淀粉用于胶合板的生产,发现比使用骨胶要经济得多。

综上所述,早期的粘合剂都是以天然物为原料的,而且大多是水溶性的。但是20世纪以后,由于现代化大工业的发展,天然粘合剂不论产量还是品种方面都已不能满足要求,因而促使了合成粘合剂的产生和不断发展。

合成树脂粘合剂的生产是从Baekeland 1909年发明工业酚醛树脂开始的。1912年出现了用酚醛粘合剂粘合的胶合板,大大降低了生产成本,而且提高了胶合板的耐水性和粘合强度。

第二次世界大战期间,由于军事工业的需要,粘合剂也有了相应的发展。尤其在飞机的结构件上应用了粘合剂,出现了“结

构粘合剂”这一新的名称。1941年由英国 Aero 公司发明的酚醛-聚乙烯醇缩醛树脂混合型结构粘合剂,牌号为“Redux”,1944年7月用于战斗机主翼的粘合,并获得成功。以后,又应用于另一架名为“彗星”的飞机制造上。但不久该机不幸坠落,引起轩然大波。然而在追查事故原因中发现,引起飞机损坏的原因是金属发生疲劳而断裂,相反在粘合部份却仍然完好无损,因此粘合剂的信誉大增,在结构件上的应用更加广泛。

50年代开始出现了环氧树脂粘合剂,与其他粘合剂相比,具有强度高、种类多、适应性强的特点,成为主要的结构粘合剂。

而在制鞋、汽车制造等行业中,橡胶型粘合剂的应用也很广。在二次大战前,溶剂型的天然橡胶占多数,自1932年出现氯丁橡胶粘合剂后,合成橡胶类粘合逐渐占了主流,而且与环氧树脂或其他树脂相配合,大大扩大了应用范围。

在木器制作、纸品加工及包装行业中,聚醋酸乙烯乳液占有主导地位。它是一种优异的水溶性粘合剂,在绝大多数部门中都可取代传统的酪朊、骨胶等天然粘合剂。1943年德国根据异氰酸酯的高反应性,开发了聚氨酯树脂。十多年以后,出现了它的粘合剂,并用于制鞋、织物及包装等工业部门,这类粘合剂具有强度高、弹性好的特点。

1957年美国 Eastman 公司发明的氰基丙烯酸酯粘合剂,开创了瞬间粘合的新时期。在常温、无溶剂的普通条件下,几秒到几十秒内就可发生强有力的结合。此外还出现了隔绝空气即会发生粘合的厌氧粘合剂等等。60年代开始出现了热熔粘合剂,近年又有了第二代丙烯酸酯粘合剂。表 1-1 反映了美国粘合剂发展史,虽然不能代表整个世界粘合剂的发展史,但从中可了解到它的概貌。

表 1-1 美国粘合剂的发展史^[1, 5, 15, 16]

年 份	事 项	公司(或备考)
1814	由动物骨骼制胶	
1872	开始制造鱼胶	
1874	发表关于鱼胶的最早美国专利	
1875	确认木材胶合板工业的重要性	
1909	由蕃薯树粉制造植物胶	F. G. Perkins
1912	胶合板制造中用酚醛树脂作粘合剂	Baekeland-ThurLOW
1915	制成血清白蛋白用于木材粘合	Haskelite Co.
1917	在飞机制造中用了酚胺胶	
1920~1930	发展了纤维素酯及醇酸树脂粘合剂	
1927	环化橡胶粘合剂	Fischer-Goodrich Co.
1928~1930	大豆蛋白粘合剂	I. F. Laucko Co.
1930	脲醛树脂粘合剂	
1930~1935	压敏胶带	Drew-Minnesota Mining & Mfg.Co.
1932	氯丁橡胶粘合剂	Du Pont Co.
1935	酚醛树脂薄膜粘合剂	Resinous Product & Chemical Co.
1937	聚异氰酸酯粘合剂	Farbenfabriken Bayer A. G.
1939	醋酸乙烯树脂粘合剂	Carbide & Carbon Chemical Co.

(续表)

年 份	事 项	公司(或备考)
1941	三聚氰胺树脂粘合剂“Redux” 酚醛-聚乙烯醇缩醛混合粘合剂	American Cyanamide Co. Bruyne-Aero Reseach Ltd.
1942	“Cyleweld” 酚醛-氯丁橡胶结 构型金属粘合剂	Saunders-Chrysler. Co.
1943	间苯二酚树脂粘合剂	Pern. Coal Products Co.
1944	“Metlbond” 金属用结构粘 合 剂	G. G. Havens-Consolidated Vultee Aircraft Co.
1945	糠醇树脂粘合剂“Pliobond”酚 醛-丁腈混合型结构粘合剂	Delmonte-Plastice Inst. Goodyear Tire & Rubber Co.
1946	环氧树脂粘合剂	Araldite (Ciba Ltd.)
1952	“Formulation 422” 粘合剂	Shell Development Co.
1957	“Eastman 910”瞬间粘合剂	Eastman Chemical Products Inc.
1971	改性压敏型热熔粘合剂	Flintkote Co.
1972	第二代丙烯酸酯粘合剂	Hughson Chemical Co. 与 Du Pont Co.
1973	聚烯烃热塑性弹性体粘 合 剂 TPR	Uniroyal Co.
1974	离子型聚合物高耐冲粘合剂	Du Pont Co.

二、粘合剂的时代^[5~8]

在国民经济和科学技术飞跃发展的今天，以合成树脂为主的各类粘合剂发挥了巨大的作用，成为一种不可缺少的重要材料，因而称今天为粘合剂时代。其理由是：

(一) 粘合剂已渗透到各个领域

粘合技术具有其他连接方法无可比拟的优越性，在短短几十年中有了巨大的发展：

1. 各个部门都缺少不了粘合剂

从粘合剂应用量的统计中可以明显地看到这一点，表1-2所列的是日本1966~1978年各行业具体应用的数量。

2. 由于粘合剂而出现了新型材料

在世界各国，粘合剂的最大用途是制胶合板。在这中间粘合剂不仅起粘合作用，而且固化的树脂使材料产生质的变化，实际形成了一种新的材料。与胶合板相类似的还有木屑板、刨花板以及无纺布等。尤其突出的是以玻璃纤维与粘合剂制成的玻璃钢增强塑料，是一种性能高超的结构材料。因此粘合剂是发展新材料的介质和动力，也是新材料的重要组成部份。

3. 粘合剂推动了尖端技术的发展

人造卫星上数以千计的太阳能电池，全都用粘合剂使其固定在表面。美国载人宇宙飞船——阿波罗的指挥舱、登月舱所用的钛铝合金蜂窝结构用的是耐高温的环氧-酚醛粘合剂。导弹弹头装配过程中要用粘合剂；它的固体推进剂的主要组份是氧化剂、粘合剂和燃料添加剂，其中的粘合剂是聚硫橡胶、聚氨酯、聚丁二烯，尤以后者最为出色。这都说明粘合剂在这些尖端技术中的重要作用。

4. 粘合剂已成为家喻户晓的日常用品

在各发达国家，一些化学粘合剂已成为日常消费品，百货店、小卖部都有出售。粘合剂的使用十分普遍。在家庭中，从房屋的装修布置至日用家具的修补；成人的汽车、摩托车的修理，儿童航空模型的装配等都要采用粘合剂。较常用的有环氧树脂、聚醋酸乙烯乳液及聚异丁烯压敏胶带等。

表 1-2 1966~1978年日本各部门的粘合剂应用量

(单位: 千吨)

应 用 部 门	历 年 的 应 用 量 (括号内是指当年用量的百分比)							78 年/73 年	73 年/66 年
	1966	1973	1974	1975	1976	1977	1978	(%)	(%)
胶合板	18.5	464 (60.1%)	402	347	392.5	394	408.5 (60.5%)	88.0	250.8
木 工	53	128 (16.6%)	87.4	84.8	95.3	97.7	102.6 (15.2%)	80.1	241.5
建 筑	20	68.5 (8.9%)	47.7	50	58.4	61.2	66.2 (9.8%)	96.6	342.5
土 木	—	3.8 (0.5%)	2.6	2.7	3.2	3.4	3.8 (0.6%)	100	—
纸包装	15.2	32.5 (4.2%)	23.4	24.3	27.6	28.6	30.5 (4.5%)	93.8	212
纤 维	7.8	16.7 (2.1%)	10.5	10	10.9	11.5	12 (3.7%)	71.8	214.1
车 辆	4.2	12.5 (1.62%)	8.9	9.2	10.5	9.8	10.2 (1.51%)	81.6	290.7
制 鞋	4.2	9.5 (1.2%)	6.6	6.4	7.2	7.5	7.9 (1.2%)	83.2	220.9
橡 胶 制 品	2.7	3.6 (0.5%)	2.4	2.2	2.4	2.5	2.6 (0.4%)	72.2	133.3
电 机	1.7	6.4 (0.8%)	4.4	4.3	4.9	4.8	5.1 (0.76%)	79.7	376.5
家庭用	4.8	5.0 (0.6%)	3.4	3.6	4.2	4.5	5 (0.74%)	100	104.1
其 他	1.9	21.5 (2.8%)	15.7	16.5	18.9	19.5	20.6 (3.05%)	95.8	1131.6
总 计	301	772	615	561	636	645	675 (100%)	87.4	224.2