

新领域精细化工丛书

胶粘剂

XINLINGYU JINGXI HUAGONG CONGSHU

程时远 李盛彪 黄世强 编著

化学工业出版社
精细化工出版中心



新领域精细化工丛书

胶 粘 剂

程时远 李盛彪 黄世强 编著

化学工业出版社

精细化工出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

胶粘剂/程时远,李盛彪,黄世强编著,一北京:化学工业出版社,2001.1(2001.5重印)
(新领域精细化工丛书)
ISBN 7-5025-2880-6

I. 胶… II. ①程…②李…③黄… III 胶粘剂-基本知识 IV. TQ430.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 28304 号

新领域精细化工丛书

胶 粘 剂

程时远 李盛彪 黄世强 编著

责任编辑:丁尚林

责任校对:陈 静

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社

出版发行

精细化工出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话 (010)64918013

[http //www cip.com.cn](http://www.cip.com.cn)

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 10½ 字数 293 千字

2001 年 1 月第 1 版 2001 年 5 月北京第 2 次印刷

印 数:4001—8000

ISBN 7-5025-2880-6/TQ·1248

定 价:24.00 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

前 言

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粘剂。胶粘剂在国民经济建设中起的作用越来越大，因而有关胶粘剂的理论、制备及其应用倍受世人关注，介绍它的专著亦是汗牛充栋，各方面的叙述备矣，然而技术的发展一日千里，各种观念也日益更新。尤其是对环境的维护日渐深入人心，因而对与日常生活息息相关的胶粘剂，人们对它与环境的维系更为关注。常用的溶剂型胶粘剂，必将逐步退出舞台，水基型胶粘剂由于水的汽化潜热较大、初粘性能较差，热熔胶对涂布的装备有一定的要求，反应型胶粘剂在制备及应用上也有所限制。如何制备适应社会发展、经济建设、环境友好的胶粘剂，在各种类型的胶粘剂中，如何选择对所用基材、工艺更为适用的胶粘剂，以及各种类型胶粘剂的发展前景、研究现状、应用实例是本书力图向读者介绍的。

本书的蓝本是李建宗、程时远教授组织编写的“胶粘剂合成与应用基础”，原来用于本科生的选修材料。李盛彪采用此蓝本进行了多年教学，这次由程时远教授组织重新修订，经过多次增删编成此书。参加编写的还有陈正国、肖卫东、管蓉、黄鹤、王国成、孙争光等老师，书中绘图由孙争光、王国成协助完成，在此一并表示诚挚的谢意。限于时间仓促和编者水平，疏漏不当之处在所难免，敬请同行们和广大读者提出宝贵意见。

编著者：程时远

李盛彪

黄世强

于湖北大学

2000年4月

内 容 提 要

本书共 8 章,从内容上可分为 3 部分。第一章概述胶粘剂的发展简史、特点、组成、分类及在国民经济的作用和发展趋势。第二至第六章分别介绍反应型、热熔型、水基型、功能型和其它胶粘剂,对其定义、制备方法、性能特点及应用领域进行了详细的描述,对环氧树脂、聚氨酯、酚醛树脂、脲醛树脂、丙烯酸酯、压敏胶、热熔胶等主要品种作了重点介绍。结合实际进行了生产工艺、技术经济的分析。第七、八章介绍了粘接机理、粘接技术和胶粘剂的测试。

本书论述简明扼要、概念清晰,信息资料准确而新颖,理论与实践并重,是一本有重要参考价值的胶粘剂生产与应用专业用书。可供广大科技人员、胶粘剂生产与应用人员参考,以及作为大专院校师生的教学与参考用书。

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 胶粘剂的发展概况	1
1.1.1 胶粘剂发展简史	1
1.1.2 品种及科研进展	3
1.2 胶粘剂工业生产及粘接技术的特点	7
1.2.1 胶粘剂工业的特点	7
1.2.2 粘接技术的特点	8
1.3 胶粘剂在国民经济中的作用	10
1.4 胶粘剂的组成	12
1.4.1 基料	12
1.4.2 固化剂	15
1.4.3 溶剂	15
1.4.4 增塑剂	20
1.4.5 填料	22
1.4.6 偶联剂	27
1.4.7 其它辅助材料	30
1.5 胶粘剂的分类	31
1.5.1 按胶的来源分类	31
1.5.2 按胶的主要成分分类	31
1.5.3 按胶的固化方式分类	32
1.5.4 按胶的不同称呼分类	33
1.5.5 按胶的状态分类	34
1.6 胶粘剂工业的发展趋势	34
1.6.1 天然胶的改性	34
1.6.2 无溶剂型胶粘剂	35
1.6.3 新材料的应用	36
1.6.4 与胶粘剂工业相关的技术发展	37

参考文献	37
第2章 反应型胶粘剂	39
2.1 概述	39
2.2 环氧树脂胶粘剂	40
2.2.1 环氧树脂概述	40
2.2.2 环氧树脂分类	40
2.2.3 环氧树脂的主要性能指标	43
2.2.4 双酚 A 型环氧树脂	45
2.2.5 其它类型的环氧树脂	46
2.2.6 环氧树脂胶粘剂用助剂	49
2.2.7 环氧树脂胶粘剂的改性	68
2.3 聚氨酯胶粘剂	71
2.3.1 聚氨酯胶粘剂原料	72
2.3.2 异氰酸酯的化学反应	100
2.3.3 聚氨酯胶粘剂的主要类型	103
2.4 丙烯酸酯类胶粘剂	128
2.4.1 氰基丙烯酸酯胶粘剂	128
2.4.2 反应型丙烯酸酯胶粘剂	130
2.5 厌氧胶粘剂	135
2.5.1 厌氧胶的组成	136
2.5.2 厌氧胶的主要化学反应	145
2.5.3 厌氧胶的性能及使用	146
2.6 有机硅胶粘剂	147
2.6.1 有机硅胶粘剂的基本性能	147
2.6.2 有机硅胶粘剂的种类	147
参考文献	152
第3章 热熔胶粘剂	153
3.1 概述	153
3.1.1 热熔胶粘剂的特点	153
3.1.2 热熔胶粘剂的组成	153
3.2 聚乙烯-乙酸乙烯 (EVA) 热熔胶	157
3.2.1 改善 EVA 胶粘剂的软化点	158
3.2.2 防止结皮	158

3.2.3	EVA/氯化聚乙烯/不饱和酸/有机过氧化物	159
3.2.4	EVA/反应性氨基甲酸酯预聚物/增粘剂	160
3.2.5	EVA/石蜡/松香聚酯型胶粘剂	162
3.2.6	EVA/聚酰胺型胶粘剂	162
3.3	聚氨酯热熔胶	163
3.4	聚酰胺热熔胶	166
3.5	聚酯热熔胶	167
3.6	乙烯-丙烯酸乙酯热熔胶 (EEA)	169
3.7	反应型热熔胶	170
3.8	热熔胶原材料的发展	171
	参考文献	171
第4章	水基型胶粘剂	172
4.1	概述	172
4.2	酚醛树脂胶粘剂	173
4.2.1	酚醛树脂的合成	173
4.2.2	影响酚醛树脂合成的因素	175
4.2.3	几种酚醛树脂	177
4.2.4	未改性酚醛树脂胶粘剂	179
4.2.5	改性酚醛树脂胶粘剂	179
4.2.6	间苯二酚-甲醛树脂胶粘剂	183
4.3	氨基树脂胶粘剂	184
4.3.1	脲醛树脂的合成	184
4.3.2	影响脲醛树脂性能的因素	185
4.3.3	脲醛树脂的制备工艺	188
4.3.4	改性脲醛树脂	191
4.3.5	三聚氰胺树脂胶粘剂	192
4.4	聚乙酸乙烯型胶粘剂	193
4.4.1	聚乙酸乙烯乳液	193
4.4.2	共聚改性聚乙酸乙烯乳液	194
4.4.3	复合聚合改性聚乙酸乙烯乳液	194
4.4.4	改性保护胶体聚乙酸乙烯乳液	195
4.5	EVA乳液型胶粘剂	195
4.5.1	国内外概况	195

4.5.2	EVA 乳液工艺简述	196
4.5.3	EVA 乳液的主要特性	197
4.5.4	EVA 乳液在胶粘剂方面的应用	198
4.5.5	EVA 乳液的改性研究	199
4.6	聚丙烯酸酯型胶粘剂	200
4.7	聚氨酯型胶粘剂	202
4.7.1	制备	202
4.7.2	结构和性能	204
4.7.3	应用	206
4.7.4	改性	206
4.8	橡胶型乳液胶	207
4.8.1	氯丁胶乳胶粘剂	207
4.8.2	丁腈胶乳胶粘剂	208
4.8.3	丁苯胶乳胶粘剂	208
4.8.4	丁吡胶乳胶粘剂	209
4.8.5	天然胶乳胶粘剂	209
参考文献		209
第 5 章 功能性胶粘剂		211
5.1	概述	211
5.2	压敏胶粘剂及胶粘带	211
5.2.1	压敏胶的组成	211
5.2.2	压敏胶粘带的构成	212
5.2.3	压敏胶粘剂的粘附特性	214
5.2.4	分子量及其分布对压敏胶粘接性能的影响	215
5.2.5	水乳型压敏胶的分子设计	217
5.2.6	乳液型丙烯酸压敏胶带生产技术的进展	219
5.2.7	热熔压敏胶 (HMPSA)	225
5.3	耐高温胶粘剂	226
5.4	超低温胶粘剂	227
5.5	液态密封胶和制动胶粘剂	227
5.5.1	液态密封胶的分类	227
5.5.2	性能与特点	227
5.5.3	液态密封胶的组成、制备及应用	228

5.5.4	制动胶粘剂	228
5.6	导电、导热、导磁胶粘剂	228
5.6.1	分类	228
5.6.2	导电胶的组成与制备	229
5.6.3	导电胶的应用	229
5.6.4	导热、导磁胶的应用	229
5.7	应变胶粘剂	229
5.7.1	分类	229
5.7.2	应变胶的作用	229
5.7.3	组成与特征	230
5.8	水下胶粘剂	230
5.8.1	分类	230
5.8.2	组成及原理	230
5.9	点焊胶粘剂	231
5.10	光敏胶粘剂	232
5.10.1	分类	232
5.10.2	光敏胶的固化机理及特点	232
5.10.3	光敏胶的组成与制备	232
5.10.4	光敏胶的应用	233
参考文献		233
第6章	其它胶粘剂	234
6.1	概述	234
6.2	天然胶及其改性产品	234
6.2.1	动物胶粘剂	234
6.2.2	植物胶粘剂	236
6.2.3	矿物胶粘剂	240
6.2.4	海洋胶粘剂	240
6.3	橡胶型胶粘剂	246
6.3.1	氯丁橡胶胶粘剂	247
6.3.2	丁腈橡胶胶粘剂	250
6.3.3	聚硫橡胶胶粘剂	251
6.3.4	丁基橡胶胶粘剂	251
6.3.5	聚异丁烯胶粘剂	252

6.3.6	硅橡胶胶粘剂	252
6.3.7	氯磺化聚乙烯胶粘剂	252
6.3.8	天然橡胶胶粘剂	252
6.4	无机胶粘剂	253
6.4.1	气干型无机胶	253
6.4.2	水固型无机胶	255
6.4.3	熔融型无机胶	257
6.4.4	反应型无机胶	258
参考文献		262
第7章 粘接机理及粘接技术		263
7.1	粘接机理	263
7.1.1	界面接触与粘接	263
7.1.2	粘接机理	271
7.2	粘接技术	279
7.2.1	粘接接头的设计	279
7.2.2	胶粘剂的选择与改进	285
7.2.3	胶接工艺	287
参考文献		297
第8章 胶粘剂的测试		298
8.1	胶接接头的破坏类型	298
8.2	应力、应力集中	299
8.3	胶粘剂物理性能测定	300
8.3.1	外观	300
8.3.2	相对密度	301
8.3.3	粘度	302
8.3.4	不挥发物含量	305
8.3.5	氢离子浓度(酸值)	306
8.3.6	适用期	306
8.3.7	固化速度	307
8.3.8	灰分	307
8.3.9	导电胶电阻率的测定	307
8.4	胶粘剂的老化试验	309
8.4.1	大气老化试验	310

8.4.2	大气加速老化试验	311
8.4.3	人工模拟气候加速老化试验	312
8.4.4	湿热老化	314
8.4.5	盐雾腐蚀试验	318
8.5	胶接质量的非破坏性检验	319
8.5.1	国产胶接强度检验仪	319
8.5.2	胶接质量的全息摄影检验	321
8.5.3	热或红外线检验	321
8.5.4	X光探伤	323
8.5.5	声学检验	323

第 1 章 概 述

1.1 胶粘剂的发展概况

1.1.1 胶粘剂发展简史

人们使用胶粘剂有着悠久的历史，从考古发掘中发现，远在 5300 年前，人类就用水和粘土调合起来，把石头等固体粘接成为生活用具。4000 年前我国就利用生漆作胶粘剂和涂料制成器具，既实用又有工艺价值，在 3000 年前的周朝已使用动物胶作为木船的嵌缝密封胶。秦朝以糯米浆与石灰制成的灰浆用作长城基石的胶粘剂，使得万里长城至今仍屹立于亚洲的北部，成为中华民族古老文明的象征。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。在圣经的创世纪中，记载了 2000 年前，用矿石、沥青和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。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胶粘剂，还用白土与骨胶混合，再加上颜料，用于棺木的密封及饰涂。

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。

在古代的武器制造上，中国和日本都使用骨胶粘接铠甲、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。古罗马和中国都早已知道用树脂粘液来捕捉小鸟，用骨胶粘接油烟（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接性也有很长的历史，迄今猪血、老粉在我国建筑、家具制造中仍占有重要地位。

随着经济的发展，需要量逐渐增加，胶粘剂的生产由分散的手工

作坊向工业化发展。1690 年荷兰首先创建了生产天然高分子胶粘剂工厂，英国在 1700 年建成了以生产骨胶为主的工厂，美国于 1808 年建成了第一家胶粘剂工厂。19 世纪，瑞士和德国出售了从牛乳中提炼出来的胶粘剂——酪朊，19 世纪出现了酪朊与石灰生成的盐，制成固态胶粘剂，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，同时美国曾以参芪淀粉用于胶合板的生产，发现比用骨胶要经济得多。

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

合成树脂胶粘剂的生产是从 Baekeland 1909 年发明工业酚醛树脂开始的。1912 年出现了用酚醛胶粘剂粘接的胶合板，大大降低了生产成本，而且提高了胶合板的耐久性和粘接强度。

第二次世界大战期间，由于军事工业的需要，胶粘剂也有了相应的变化和发展，尤其在飞机的结构件上应用了胶粘剂，出现了“结构胶粘剂”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胶粘剂，牌号为“Redux”，1944 年 7 月用于战斗机主翼的粘接，并获得成功。以后，又应用于另一架名为“慧星”的飞机制造上，但不久该飞机不幸坠落，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，相反在粘接部分却仍然完好无损。因此，胶粘剂的信誉大增，在结构件上的应用更加广泛。

50 年代开始出现了环氧树脂胶粘剂，与其它胶粘剂相比，具有强度高、种类多、适应性强的特点，成为主要的结构胶粘剂。

在制鞋、汽车制造行业中，橡胶型胶粘剂的应用也很广。在二次大战前，溶剂型的天然橡胶占多数，自 1932 年出现氯丁橡胶胶粘剂后，合成橡胶类胶粘剂逐渐占了主流，而且与环氧树脂或其它树脂相配合，大大扩大了应用范围。

在木器制作、纸品加工及包装行业中，聚乙酸乙烯乳胶占有主导

地位。它是一种优良的水溶性胶粘剂。在绝大多数的部门都可取代传统的酪朊、骨胶等天然胶粘剂。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，出现了它的胶粘剂，并用于制鞋、织物及包装等工业部门，这类胶粘剂具有强度高、弹性好的特点。

1957年，美国Eastman公司发明的氰基丙烯酸酯胶粘剂，开创了瞬间粘接的新时期。在常温无溶剂的普通条件下，几秒到几十秒内就可以产生强有力的结合。此外，还出现了隔绝空气即会发生粘接的厌氧胶等。

60年代开始出现了热熔胶粘剂，近来出现了反应、辐射固化热熔胶，70年代有了第二代丙烯酸酯胶粘剂，以后又有第三代丙烯酸酯胶粘剂。80年代以后，胶粘剂的研究主要在原有品种上进行改性、提高其性能、改善其操作性、开发适用涂布设备和发展无损检测技术。

1.1.2 品种及科研进展

由于能源、环保条件制约，为了适应这种形势需要，展开了大量的研制工作，以水乳胶、无溶剂胶、高反应性的胶种逐步代替易燃、有毒溶剂型胶种和固化时间长、消耗多的胶种，出现了一批新品种。

1.1.2.1 共聚、掺混、交联等方法改进老产品

聚乙酸乙烯乳液胶通过多元共聚、乳液掺混或引入活性反应基团来提高对多种材料的粘接性，改善耐水性能，还改善了综合性能。用于粘接非金属材料、木材、塑料板等。

又如在EVA树脂为基料的热熔胶中，掺加乙烯-丙烯酸乙酯共聚树脂，可改善对非粘接材料的粘接性，如加入异氰酸酯预聚物制成交联型热熔胶，可提高起始粘接力并有良好的稳定性。

1.1.2.2 积极研制更新换代的新产品

(1) 第二代丙烯酸酯胶粘剂(SGA) 70年代中期，美国首先试销不需配料、室温快速固化、性能优良的以氯磺化聚乙烯弹性体与丙烯酸酯接枝的胶粘剂，即第二代丙烯酸酯胶粘剂(SGA)，引起世界各国的重视，相继开发或引进技术，并进一步提高贮存稳定性和开发新应用领域。

(2) 第三代丙烯酸酯胶粘剂 美、日两国是在SGA基础上，采用

光引发聚合粘接，此胶对被粘物之一需具透光性方可粘接，故有一定局限性。德国的类似 SGA 胶，但采用将甲、乙组分先分别涂于材料上，可存放一年不变质，当两者合拢后即可胶粘。

(3) 厌氧胶 厌氧胶的特点是单组分，在无氧状态下能聚合而起到紧固、密封和粘接作用。为了加速粘接和改善贮存性，正在选用含氮有机化合物如磺酰胺、芳香胺以及巯基化合物等作促进剂来加速反应，使其能在短期内具有一定强度，且可改善贮存期。对主剂是甲基丙烯酸双酯的厌氧胶，采取聚氨酯改性可提高抗冲击和剥离强度，被称为第二代厌氧结构胶，其强度均比原来的提高一倍。但此胶仍有不足，在粘接中溢出的胶液遇空气不固化，会造成产品的污染。后来又开发了紫外光固化厌氧胶，使溢出部分也能固化，保证产品质量，且适应于油面粘接，称为第三代光固化厌氧胶。

(4) 氰基丙烯酸酯胶粘剂 此胶耐热性不高和性脆等缺点，影响销量进一步提高，但近来日本研制成耐热达 120°C 及冲击强度比一般高 14 倍的新胶种，还研制成可用于难粘材料聚乙烯、聚丙烯塑料的瞬干胶，在 $2\sim 3\text{s}$ 内即可粘住，粘接强度达 $4.3\sim 4.9\text{MPa}$ 。

(5) 环氧胶粘剂 日本报道采用氨基甲酸酯和羧基液体丁腈橡胶改性环氧树脂，以聚酰胺为固化剂的第二代环氧胶粘剂，室温固化后就具有优良韧性，剥离强度达 $98\text{N}/25\text{mm}$ ，第一代仅 $4.9\text{N}/25\text{mm}$ ，耐温在 $120\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

(6) 其它胶粘剂 如氰基丙烯酸酯可用于油面材料、多孔材料、未经表面处理的有机硅材料粘接。耐冲击、高强度的产品也在开发之中。第二代聚氨酯产品也开始问世，有机硅类和氯丁橡胶类胶粘剂在性能提高方面也有了新的进展。

1.1.2.3 大力开发节能、性能优异的新胶种

(1) “需氧”胶粘剂 由于厌氧胶和 SGA 存在如下的几点问题：

- a. 丙烯酸单体具有挥发性且带有刺激性气味。
- b. 无氧才能固化，使在粘接部位外的胶液接触空气固化不了。

为了克服上述问题，1982 年美国开发了一种“需氧”胶粘剂（或称喜氧、好氧），此胶现保持了 SGA 和厌氧胶的快速固化的优点和良

好性能，又弥补了两胶的不足。它具有气味小、毒性低、不燃烧、对氧不敏感、变定及固化速度快（仅10~60s），能对多孔性能表面和较大间隙（1.5mm 缝隙）进行粘接，对金属和金属材料的剪切强度达19.6~34.3MPa，但对无填料的尼龙、ABS塑料、橡胶的粘接性不如SGA，价格也略高，目前已应用于马达磁芯、金属外壳和木质嵌板、高尔夫球棒等粘接。

美国和德国报道由丙烯酸酯与含异氰酸酯基等为主组成的“需氧”胶粘剂，在室温、接触空气下使之交联固化，可用于粘接多孔性的各种材料，也可用于汽车轮胎的密封粘接。

（2）热熔型压敏胶及密封胶 热熔型压敏胶具有无溶剂且快速固化的特点。一般压敏胶都会有大量溶剂，易燃且有毒，而水剂虽没有这些问题，但固化速度慢，不利于生产，为此，热熔型压敏胶更受到青睐。它有如下几种形式。

热塑性丁苯嵌段共聚物或聚烯烃为主剂所组成，如由戊二烯或丁苯嵌段共聚丁二烯，丙烯酸酯类以及苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物配合增粘树脂组成的热熔压敏胶，具有内聚强度大，提高对光滑性、极性薄膜的粘接力。

以无规聚丙烯为主可配成低粘度、永粘性热熔压敏胶，可用作胶粘带、标签、地砖和墙纸的胶粘剂。

热熔密封胶也正在兴起，它是以丁苯或异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及新开发的丁基橡胶为主剂所组成，通过配方的调节可制取不同凝聚物的产品。

以乙烯-丙烯酸酯共聚体为基料的热熔密封胶，具有优良的机械强度、内聚强度和蠕变力，此外，胶层耐高温、耐潮湿和耐介质，对金属、玻璃有良好的粘接性，用于汽车窗框可代替机构紧固，以及飞机的燃料箱的密封等。

（3）光固化及电子束固化的新胶粘剂 紫外光或电子束固化型胶粘剂，一般是无溶剂树脂体系的胶液，它无环境污染，能快速固化，可降低能耗96%，因而近年来欧美各国开发工作进展显著。

紫外光固化设备简单，所需能量不高于3~6eV，但在粘接时，添