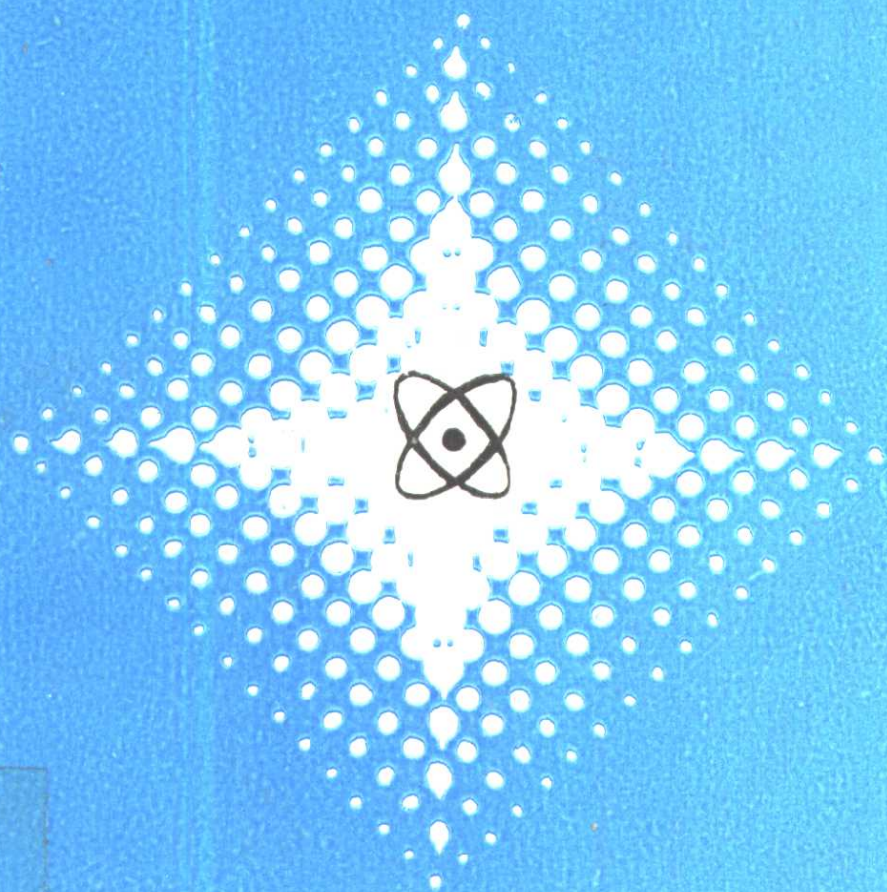


实用胶粘剂

— 技术手册 —



化学工业部科学技术情报研究所

实用胶粘剂 技术手册

蔡永源 主编

化学工业部科学技术情报研究所

内 容 简 介

《实用胶粘剂技术手册》是一本以介绍实用胶粘剂配方和粘接技术为主，同时相应介绍有关粘接理论和性能测试方法的专业性技术手册。它是我国目前国内胶粘剂配方收集较多的一本实用粘接参考书。

本手册收集了国内外有关实用配方近千种。章节包括胶粘剂组成及粘接理论、酚醛树脂胶、不饱和聚酯胶、聚氨酯胶、氨基树脂和环氧树脂胶、有机硅树脂胶、聚氯乙烯树脂胶、丙烯酸酯树脂胶、尼龙胶和醋酸乙烯树脂等品种胶粘剂，还包括芳杂环树脂胶和各种合成橡胶、天然胶、特种胶等胶粘剂及性能测试方法。书后另附有国内胶粘剂研制生产单位和商品名称与化学名称对照表等。

本手册主要供从事化工、轻工、机械、冶金、纺织、电子电器、航天航空和水利交通等系统广大科技人员及工人参阅。

本手册由天津市合成材料工业研究所高级工程师蔡永源同志主编。参加本书编写的还有无锡树脂厂研究所副所长董耿蛟同志（第六章）及天津市合成材料工业研究所刘静娴同志（第十一章、第十二章）等。本手册经蔡永源同志和化工部情报所徐维正同志审阅定稿，最后由责任编辑向多英同志编辑加工出版。由于时间仓促，水平有限，欠妥之处在所难免，希望广大读者和有关专家、学者批评指正。

前 言

随着近几十年高分子合成材料的蓬勃发展，目前在整个胶粘剂中合成胶粘剂已占主导地位，约占全部胶粘剂的80%以上。胶粘剂性能优异，目前它已被广泛应用于宇航、轻工、纺织、医疗卫生、机械、冶金、化工、造纸和日常生活等各个领域，成为推动现代社会进步必不可少的重要化工材料。

1966~1973年世界胶粘剂工业进入兴旺发展时期，其产量每年以10%的速度递增，在七年中产量基本上翻了一番。七十年代后期，由于世界经济危机冲击，使市场疲软，产品滞销，各工业部门对胶粘剂的需求量大幅度下降。八十年代初期胶粘剂市场仍不太景气，八十年代后期才有所回升。据报导，1985年世界胶粘剂总产量为500多万吨，预计1995年可望达到627万吨。80%以上的胶粘剂主要用于木材加工、建筑、包装和运输等部门。

我国胶粘剂工业起步于五十年代。近年来，随着中央“改革、开放”政策的深入贯彻实施，我国胶粘剂的科研、生产和推广应用工作也取得了显著成绩。据不完全统计，目前我国已有研制、生产胶粘剂的单位几百家，品种牌号1千多种，但这还不能满足日益增长的需要。为了进一步普及和推广应用实用胶粘剂技术，我们参考了国内外有关大全、手册、书刊和专利，编写了这本手册。本手册从实用出发，对各种天然胶粘剂和合成胶粘剂的组成、配比、制备方法、固

化条件、性能及用途等都作了较详细叙述，对胶粘剂粘接理论及其测试方法亦作了一般性介绍。

本书分二十一章，共收入国内外实用配方近千种，可供化工、轻工、纺织、机械、冶金、电子电气、航天、水利、交通和人民日常生活各个领域科技人员参考，也可供高等院校高分子化学及塑料工艺学等有关化工专业师生参阅。

参加《实用胶粘剂技术手册》

编审工作人员名单（以姓氏笔划为序）

主 编	蔡永源			
编 写	刘静娴	董耿蛟	蔡永源	
审 定	徐维正	蔡永源		
责任编辑	向多英			

实 用 胶 粘 剂 技 术 手 册

* * *

化学工业部科学技术情报研究所编辑出版

河北省抚宁县印刷厂印刷

1990年9月第一次印刷

目 录

第一章 胶粘剂组成及粘接理论	(1)
第一节 胶粘剂组成及分类.....	(1)
一、胶粘剂组成.....	(1)
二、胶粘剂分类.....	(1)
第二节 粘接理论.....	(3)
第二章 酚醛树脂胶粘剂	(11)
第一节 酚醛树脂胶粘剂制备.....	(11)
第二节 酚醛树脂胶粘剂.....	(16)
第三节 酚醛-缩醛胶粘剂.....	(24)
第四节 酚醛-丁腈胶粘剂.....	(38)
第五节 酚醛-氯丁胶粘剂.....	(54)
第六节 酚醛-环氧胶粘剂.....	(58)
第七节 其它改性酚醛胶粘剂.....	(63)
第三章 不饱和聚酯树脂胶粘剂	(68)
第一节 不饱和聚酯树脂制备.....	(68)
第二节 不饱和聚酯树脂胶粘剂.....	(73)
第四章 聚氨酯树脂胶粘剂	(84)
第一节 聚氨酯树脂胶粘剂制备.....	(84)
第二节 聚氨酯树脂胶粘剂.....	(86)
第五章 氨基树脂胶粘剂	(100)
第一节 氨基树脂胶粘剂制备.....	(100)
第二节 氨基树脂胶粘剂.....	(102)
第六章 环氧树脂胶粘剂	(113)

第一节	环氧树脂的分类	(113)
第二节	环氧树脂的制备	(115)
第三节	环氧树脂胶粘剂	(135)
第四节	环氧缩醛胶粘剂	(173)
第五节	环氧丁腈胶粘剂	(183)
第六节	环氧聚硫胶粘剂	(206)
第七节	其它改性环氧树脂胶粘剂	(225)
第八节	阻燃性环氧树脂胶粘剂	(237)
第七章	有机硅树脂胶粘剂	(250)
第一节	有机硅树脂制备	(250)
第二节	有机硅树脂胶粘剂	(251)
第八章	聚氯乙烯树脂胶粘剂	(261)
第一节	聚氯乙烯树脂的制备	(261)
第二节	聚氯乙烯树脂胶粘剂	(263)
第九章	丙烯酸酯树脂胶粘剂	(269)
第一节	丙烯酸酯树脂组成及制备	(269)
第二节	丙烯酸酯树脂胶粘剂	(271)
第十章	聚醋酸乙烯及聚乙烯醇缩醛胶粘剂	(284)
第一节	聚醋酸乙烯及聚乙烯醇缩醛胶制备	(284)
一、	聚醋酸乙烯胶粘剂制备	(284)
二、	聚乙烯醇缩醛胶粘剂制备	(285)
第二节	聚醋酸乙烯胶粘剂	(286)
一、	聚醋酸乙烯乳液	(286)
二、	乙烯 / 酯酸乙烯共聚胶粘剂	(288)
三、	顺-醋共聚乳液胶粘剂	(290)
第三节	聚乙烯醇缩醛胶粘剂	(292)
一、	聚乙烯醇缩甲醛胶粘剂	(292)
二、	聚乙烯醇缩丁醛胶粘剂	(293)
第十一章	尼龙胶及线型聚酯胶	(296)
第一节	尼龙胶粘剂组成及制备	(296)

第二节	线型聚酯胶粘剂的制备	(297)
第三节	尼龙树脂胶粘剂	(298)
第四节	聚酯树脂胶粘剂	(302)
一、	共聚聚酯树脂胶粘剂	(302)
二、	聚酯树脂胶粘剂	(304)
三、	异氰酸酯改性聚酯胶	(306)
第十二章	芳杂环树脂胶粘剂	(308)
第一节	芳杂环树脂制备	(308)
第二节	聚酰亚胺树脂胶粘剂	(316)
第三节	其它芳杂环树脂胶粘剂	(322)
一、	聚苯并咪唑胶粘剂	(323)
二、	聚碳酸酯树脂胶粘剂	(324)
三、	聚苯醚树脂胶粘剂	(325)
四、	聚砒树脂胶粘剂	(325)
五、	氯化聚醚树脂胶粘剂	(325)
第十三章	丁腈橡胶胶粘剂	(326)
第一节	丁腈橡胶制备	(326)
第二节	丁腈橡胶胶粘剂	(327)
一、	丁腈橡胶胶粘剂配制	(328)
二、	单组份丁腈橡胶胶粘剂	(329)
三、	双组份丁腈橡胶胶粘剂	(335)
第十四章	氯丁橡胶胶粘剂	(346)
第一节	氯丁橡胶胶粘剂组成及制备	(346)
第二节	氯丁橡胶胶粘剂	(348)
一、	单组份氯丁橡胶胶粘剂	(349)
二、	双组份氯丁橡胶胶粘剂	(364)
第十五章	硅橡胶胶粘剂	(370)
第一节	硅橡胶组成及制备	(370)
第二节	有机硅橡胶胶粘剂	(372)

第十六章 天然橡胶胶粘剂	(388)
第一节 天然橡胶胶粘剂组成及制备	(388)
第二节 天然橡胶胶粘剂	(389)
第十七章 其它橡胶胶粘剂	(404)
第一节 其它橡胶胶粘剂主要品种	(404)
第二节 丁基橡胶和丁苯橡胶胶粘剂	(407)
一、丁基橡胶胶粘剂	(407)
二、丁苯橡胶胶粘剂	(411)
第三节 氯磺化聚乙烯橡胶及聚硫橡胶胶粘剂	(413)
一、氯磺化聚乙烯橡胶胶粘剂	(413)
二、聚硫橡胶胶粘剂	(416)
第十八章 无机胶粘剂	(421)
第一节 磷酸盐胶粘剂	(421)
第二节 硅酸盐胶粘剂	(424)
第三节 磷腈树脂胶粘剂	(430)
第十九章 天然树脂胶粘剂	(433)
第一节 矿物胶粘剂	(433)
第二节 动物胶粘剂	(438)
第三节 植物胶粘剂	(444)
第廿章 特种树脂胶粘剂	(450)
第一节 热熔胶和压敏胶	(450)
第二节 点焊胶、厌氧胶和光敏胶	(466)
第三节 导电胶、导热胶、导磁胶	(482)
第四节 吸水固化胶粘剂	(493)
第五节 应变胶和抗蠕变胶	(496)
第六节 液态密封胶和制动胶	(500)
第廿一章 胶粘剂性能测试方法	(512)
第一节 剪切强度测试方法	(512)
第二节 均匀扯离强度测试方法	(514)
第三节 非均匀扯离强度测试方法	(514)

第四节	剥离强度测试方法.....	(515)
第五节	压敏胶粘带剥离强度测试方法.....	(517)
第六节	高低温剪切强度测试方法.....	(519)
第七节	导电胶电阻率测试方法.....	(519)
第八节	老化性能测试方法.....	(521)
附表:		
附表一	几种常用塑料粘接方法.....	(524)
附表二	常用法定单位换算表.....	(526)
附表三	各种粘度换算表.....	(527)
附表四	各种材料选用胶粘剂参考表.....	(528)
附表五	表面处理所用的溶剂.....	(529)
附表六	各种胶粘剂研制生产单位对照表.....	(530)
附表七	国内胶粘剂使用的橡胶促进剂和防老剂.....	(573)
附表八	国内胶粘剂采用的硅烷偶联剂.....	(576)
附表九	商品名称与化学名称对照表.....	(577)

第一章 胶粘剂组成及粘接理论

第一节 胶粘剂组成及分类

一、胶粘剂组成

胶粘剂俗称粘合剂，它是由主体材料和辅助材料组成的。主体材料一般包括各种树脂、橡胶等高分子材料，也包括磷酸盐、硅酸盐、水玻璃和氧化铝等无机化合物，还包括淀粉、蛋白质、虫胶、猪皮胶等动植物胶粘剂和天然胶粘剂，等等。在胶粘剂中这些主体材料一般都能赋予胶粘剂以一定的粘接强度和一定的机械强度。

辅助材料主要包括固化剂、促进剂、交联剂、增塑剂、溶剂、增韧剂、稀释剂和填料等。其主要作用是改善主体材料性能和便于施工，使胶粘剂能在一定范围内和不同环境条件下得到更好的利用。

二、胶粘剂分类

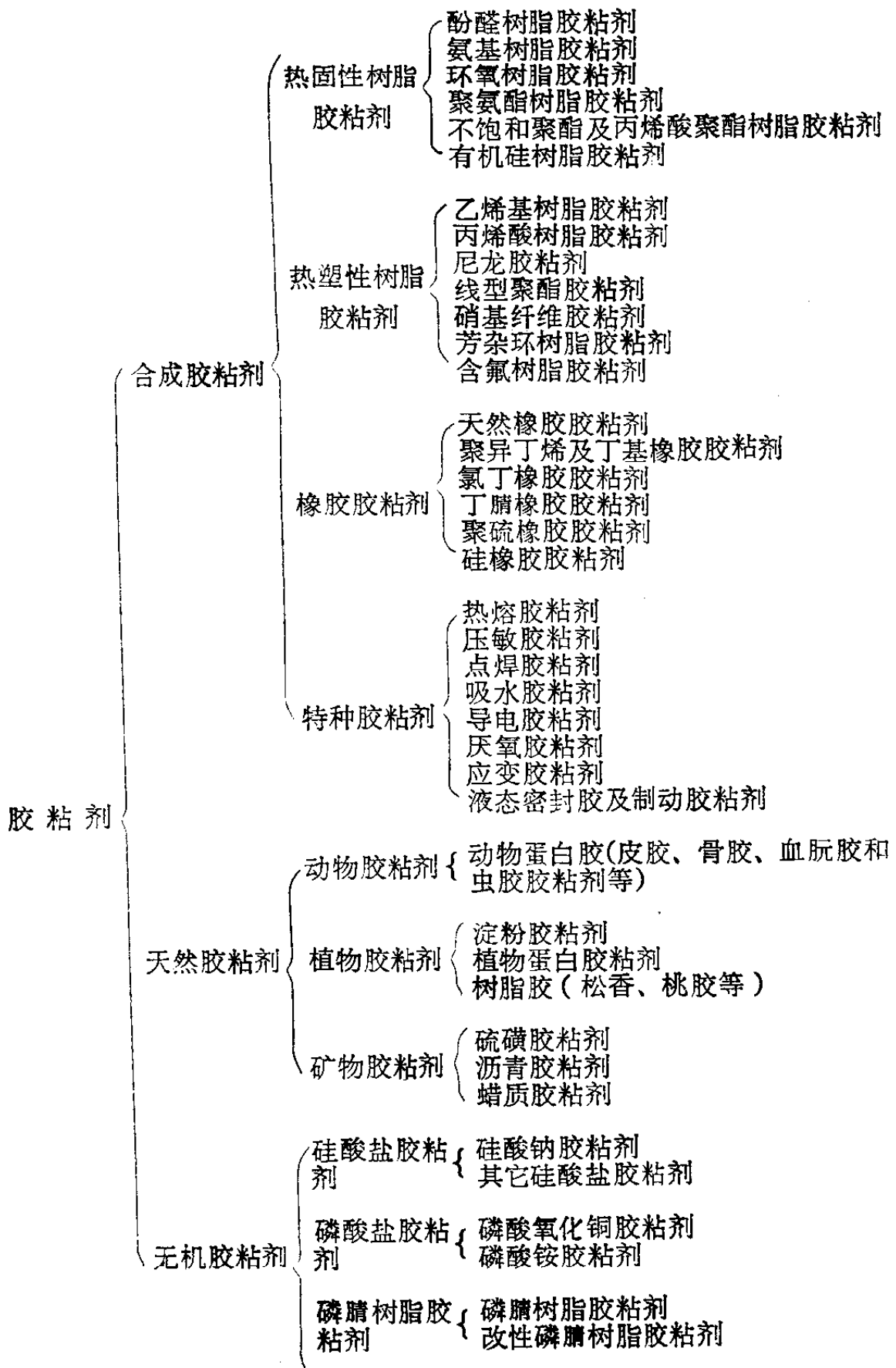
胶粘剂一般有以下几种分类方法：

1. 按照胶粘剂主体材料的来源分，可分为天然胶粘剂和合成胶粘剂。其中天然胶粘剂分为动物胶粘剂、植物胶粘剂和矿物胶粘剂；合成胶粘剂包括高分子材料合成胶粘剂和无机胶粘剂两大类（详细分类见表1-1）。

2. 按照胶粘剂形态和用途来分，可分为普通胶粘剂和特种胶粘剂两大类。

3. 按粘接处受力情况来分，可分为结构胶粘剂和非结构胶粘剂。结构胶粘剂一般固化后的粘接强度比较高（剪切

表1-1 各种胶粘剂的分类



强度在15MPa以上)；非结构胶粘剂的粘接强度较低，一般主要用于非主要受力部位粘接。

4. 按固化条件来分，可分为室温固化胶粘剂、低温固化高温使用胶粘剂、高温固化胶粘剂和光敏固化、电子束固化胶粘剂等。

胶粘剂详细分类见表1-1所示。

第二节 粘 接 理 论

由于粘接材料和被粘接材料之间粘合力的形成主要包括表面处理、润湿、胶粘剂分子向被粘接材料表面移动、渗透和扩散，所以近年来国内外普遍被确认的粘接理论，主要有以下几种：

一、吸附理论

吸附理论一般分为化学吸附和物理吸附两种。化学吸附是指形成化学键的吸附，而物理吸附是两种材料分子间力即范德华力作用的结果。

如果胶粘剂分子中极性基团越多，则它对极性被粘物的粘接强度就越高，反之非极性胶粘剂与非极性被粘物由于彼此之间色散力的影响，粘接强度就较小。

根据吸附理论，范德华力包括偶极力、诱导偶极力和色散力。一般极性分子之间的引力为偶极力，其力的大小、性质与偶极矩的大小、方向和它们之间的距离有关。它们相互

作用的势能是：
$$E_k = - \frac{u_1 u_2}{R^3} f \quad (1)$$

式中： u_1 、 u_2 为偶极矩， R 为距离， f 为方向函数，可用下式求得：

$$f = 2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\phi_1 - \phi_2)$$

式中 θ_1, ϕ_1 为 u_1 的方向角, ϕ_2, θ_2 为 u_2 的方向角。如果吸力和斥力数值相同,而方向又相反,那么其平均势能 E_k 即为零。

事实上温度对分布也有影响。按照统计力学观点,温度越低, u_1 、 u_2 在低势能相对方向出现的几率就越高。所以可得出下式:

$$E_k = -\frac{2}{3} \frac{u_1^2 \cdot u_2^2}{KTR^6} \quad (2)$$

K ——波尔兹曼常数, T ——绝对温度

从(1)式和(2)式可以看出,对于极性分子,由于 u_1 、 u_2 存在的结果,所以 u_1 、 u_2 越大,则粘接力也越大。由此可见 R 越小,粘接强度越高,但温度越高,粘接强度反而下降。

前人曾经做过理论上计算,当两个理想平面之间距离为 $10 \text{ \AA}$ 时,它们之间引力为 $10 \sim 100 \text{ MPa}$ (即 $100 \sim 1000 \text{ kg/cm}^2$);而距离为 $3 \sim 4 \text{ \AA}$ 时,引力却可增加到 $100 \sim 1000 \text{ MPa}$ (即 $10^3 \sim 10^4 \text{ kg/cm}^2$)。

极性分子和非极性分子之间的作用力称为诱导偶极力,其表达式为:

$$E_D = -\frac{a_1 u_2^2 + a_2 u_1^2}{R^6} \quad (3)$$

式中负号表示吸引, a_1 、 a_2 表示分子极化率, u_1 、 u_2 为偶极矩,其中一个为永久偶极,另一个是诱导偶极, R 为分子间距离。

从上述(1)~(3)式可以看出,诱导偶极力的大小与距离 R 、极化率 a 和偶极矩 u_1 、 u_2 之间的关系,但与温度无关。

色散力是指非极性分子之间的作用力，表达式为：

$$E_L = -\frac{3}{2} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \left(\frac{a_1 a_2}{R^6} \right) \dots\dots (4)$$

式中 I_1 、 I_2 为分子电离能， a_1 、 a_2 为分子极化率， R 为分子之间距离。

在上述三种力之间，一般色散力比较大。三种力之和大约为2~7千卡/摩尔之间。

除了上面所说的三种力之外，分子中氢原子与两个电负性很大而半径又小的原子(如氧、氟和氮等)之间还存在一种氢键力。其键长为 $2.7 \sim 3.0 \text{\AA}$ ，能量为2~8千卡/摩尔。

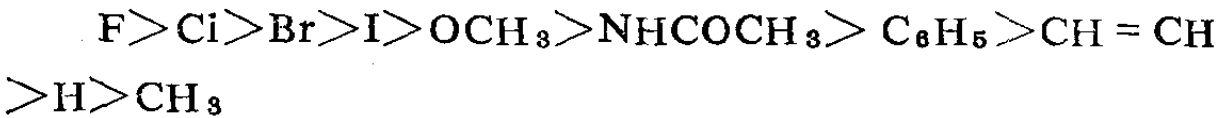
所以从吸附理论可以知道，要达到一次好的粘接，首先胶粘剂和被粘接物之间必须充分接触。这可采用溶液法和加热加压法来实现。一般高温固化比低温固化粘接的效果好，而且粘接强度高。

表2-1 各种烷烃衍生物的偶极矩

化 合 物	-Cl	-OH	-CN	-NO ₂	-COOH
CH ₃ X	1.89~1.92	1.69	3.94	3.54	0.77
CH ₃ CH ₂ X	2.01~2.05	1.70	4.02	3.88	0.80
CH ₃ CH ₂ CH ₂ X	2.01~2.04	1.64	4.05	3.57~3.67	0.85
CH ₃ (CH ₃) ₂ X	2.12	1.66	4.09	3.55	0.87
CH ₃ (CH ₂) ₄ X	/	1.65	/	/	0.88

由表2-1可以看出，偶极矩 μ 的存在是分子中电子云密度分布不均匀的结果。对于同系物，由于同一功能团的取代而引起的电子云密度的变化接近一个常数，因此偶极矩基本不变。而从物质结构理论来说，其电离能也相等。从酸的电离常数大小比较中可以得知，吸电子功能团诱导效应的强弱顺

序是：



人们在测定粘接接头的粘接强度时发现：粘接力大小与剥离强度有关。但是，克服分子间力所做的功往往并不随着分子间的分离速度而变化。这也是吸附理论不能解释的不足之处。

二、扩散理论

在分子之间，同样存在着扩散现象。这种扩散现象，是以分子的链状结构、分子的挠曲性和分子的“微布朗运动”能力为基础的。

扩散理论主要阐明两点：一是胶粘剂的大分子与被粘物要相容，即溶解度参数要相近；二是强调扩散，这样才能形成过渡区的网络结构层。

一九七八年，日本上野学者采用染料微观光谱法进一步证明了聚合物/聚合物之间的扩散，并测得了扩散系数和活化能。

有人曾经提出，聚酯薄膜的剥离强度与胶粘剂溶度参数 σ 之间有一定关系。实验证明， σ 值相近的高分子材料之间剥离强度最高。其关系见图 1-1

扩散理论不仅适用于金属材料，而且对玻璃和聚合物材料等粘接现象的解释也是十分重要的。

当胶粘剂与被粘物接触后，对胶粘剂分子将产生一定的吸引作用。一般，胶粘剂分子，尤其是分子带有极性基团的部分，不但会向被粘物表面进行移动和扩散，而且会向极性键靠拢。当它们之间距离小于 $5\text{\AA}$ 时，便会产生物理化学的结合。