

实用胶粘剂制备与应用丛书

胶粘剂 基础与配方设计

向明 蔡燎原 张季冰 编



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

实用胶粘剂制备与应用丛书

胶粘剂基础与配方设计

向 明 蔡燎原 张季冰 编

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

胶粘剂基础与配方设计/向明, 蔡燎原, 张季冰编
北京: 化学工业出版社, 2001.12
(实用胶粘剂制备与应用丛书)
ISBN 7-5025-3599-3

I. 胶… II. ①向…②蔡…③张… III. ①胶
粘剂-基本知识②胶粘剂-配方-设计 IV. TQ430.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 090516 号

实用胶粘剂制备与应用丛书

胶粘剂基础与配方设计

向明 蔡燎原 张季冰 编

责任编辑: 丁尚林

责任校对: 李林

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(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

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 6 1/4 字数 158 千字
2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3599-3/TQ·1477

定价: 18.00 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

出版者的话

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。几乎任何人、任何物品均涉及到胶粘剂。我国胶粘剂工业起步于 20 世纪 50 年代末，进入 90 年代后，胶粘剂工业有了突飞猛进的发展，胶粘剂已成为一类重要的精细化工产品。2000 年产量已达到 200 多万吨，产值达 100 多亿元。预计 2005 年中国合成胶粘剂消费量将达到 265 万吨，年均增长率为 8%。

胶粘剂在国民经济建设中所起的作用越来越大，因而有关胶粘剂的理论、制备技术及应用技术倍受人们关注。由于科学的发展日新月异，各种新产品与新技术层出不穷，整个社会的环保意识也日益增强，人们开始关注与日常生活息息相关的胶粘剂对环境的影响。常用的溶剂型胶粘剂必将逐步退出舞台，而水基胶粘剂与热熔胶由于不含有机溶剂，在生产与使用过程中不造成环境污染因而得到快速发展。如何制备适应社会发展和经济建设需要且环境友好的胶粘剂，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研究现状、发展前景、制备方法、配方实例、应用等知识、技术和信息，都是广大读者希望了解的。

现在图书市场上有关胶粘剂的图书以综合性的为主，对许多从事专项胶粘剂研究与生产的读者不很适用。因此，为了满足胶粘剂行业广大读者需要，我社在广泛调研与分析的基础上，组织国内有关专家编写了《实用胶粘剂制备与应用丛书》，共包括如下九个分册：

胶粘剂基础与配方设计

胶粘剂选用与粘接技术

建筑用胶粘剂

木材用胶粘剂

密封胶粘剂

制鞋与服装用胶粘剂

水基胶粘剂

热熔胶粘剂

压敏胶粘剂

特种胶粘剂

这些分册涵盖了目前胶粘剂领域中产量比较大或发展比较快的品种，从制备与应用的角度介绍各类胶粘剂的分类、发展现状及方向，并详细介绍每种胶粘剂的生产原理、生产方法、常用配方、质量指标及应用技术，实用性很强。希望本丛书的出版能对胶粘剂生产和应用部门的工程技术人员及从事胶粘剂开发的科研人员能有所帮助。

化学工业出版社

2001年11月

内 容 提 要

本书介绍了胶粘剂的粘接机理、粘接结构的破坏、胶粘剂的配方设计原理和粘接接头设计基础等方面的内容，并详细阐述了各类胶粘剂的组成及配方设计与应用实例，最后讲述了各种被粘材料的表面处理方法。是一本实用性很强的图书。

本书内容深入浅出，既有一定的理论基础，又有很强的实践知识。适用于从事胶粘剂研究、生产与应用行业中的技术人员及相关专业师生阅读参考。

目 录

第一章 绪论	1
1.1 胶粘剂的发展简史	1
1.2 世界胶粘剂的发展趋势	3
1.2.1 调整产品结构	3
1.2.2 积极开发高品质高性能胶粘剂	3
1.2.3 强调利用电子商务这一先进方式在胶粘剂发展中的应用	3
1.2.4 先进的操作工艺和设备	3
1.3 胶粘剂在各个领域中的应用	4
1.3.1 在汽车工业上的应用	4
1.3.2 在建筑工业上的应用	6
1.3.3 在电气/电子工业上的应用	7
1.3.4 在飞机制造上的应用	8
1.3.5 在航天工业上的应用	10
1.3.6 在土木工程上的应用	10
1.3.7 粘结涂层模具	10
1.3.8 在消遣娱乐上的应用	10
1.3.9 在造船工业上的应用	11
1.3.10 在包装工业上的应用	11
1.3.11 在其他方面的应用	12
1.4 世界大型胶粘剂公司的情况简介	12
1.5 胶粘剂原料供应商动向	14
参考文献	15
第二章 粘接机理	16
2.1 概述	16
2.1.1 表面清洁度	16
2.1.2 润湿性	16
2.1.3 胶粘剂的选择	16

2.1.4 粘接接头的设计	17
2.2 粘接机理	17
2.2.1 机械理论	17
2.2.2 吸附理论	18
2.2.3 扩散理论	18
2.2.4 静电理论	19
2.2.5 弱边界层理论	19
参考文献	19
第三章 粘接结构的破坏	20
3.1 粘接接头的破坏机理	20
3.1.1 粘接接头的破坏类型	20
3.1.2 影响粘接破坏的原因	20
3.1.3 粘接接头的破坏机理	21
3.2 粘接接头的强度	21
3.2.1 应力类型和强度	21
3.2.2 粘接强度的测试方法	22
3.2.3 粘接强度的影响因素	29
参考文献	40
第四章 胶粘剂的配方设计原理和粘接接头设计基础	41
4.1 胶粘剂的配方设计原理	41
4.2 粘接接头设计基础	43
4.2.1 基本原理	43
4.2.2 改善接头效率的方法	43
4.2.3 塑料和橡胶接头	47
4.2.4 木材接头	50
4.2.5 不同类型被粘物的接头	50
参考文献	51
第五章 各类胶粘剂及其配方设计	52
5.1 胶粘剂的分类	52
5.1.1 胶粘剂的组成	52
5.1.2 胶粘剂的分类	53
5.2 天然胶粘剂	55
5.2.1 淀粉及其衍生物胶粘剂	55

5.2.2	蛋白质胶粘剂	58
5.2.3	纤维素胶粘剂	61
5.3	无机胶粘剂	63
5.3.1	可溶性硅酸盐	63
5.3.2	磷酸盐	63
5.3.3	碱式盐	64
5.3.4	氧化铅水泥	64
5.3.5	硫磺胶粘剂	64
5.4	环氧树脂胶粘剂	64
5.4.1	概述	64
5.4.2	环氧树脂的分类	65
5.4.3	双酚 A 环氧树脂	67
5.4.4	环氧树脂的固化剂	68
5.4.5	环氧树脂添加剂	71
5.4.6	环氧树脂胶粘剂的分类	74
5.5	酚醛树脂胶粘剂	75
5.5.1	甲阶酚醛树脂胶粘剂	77
5.5.2	线型酚醛树脂胶粘剂	77
5.5.3	改性酚醛树脂胶粘剂	78
5.5.4	间苯二酚-甲醛胶粘剂	80
5.6	聚氨酯胶粘剂	81
5.6.1	多异氰酸酯类胶粘剂	82
5.6.2	封闭型聚氨酯胶粘剂	82
5.6.3	预聚体型聚氨酯胶粘剂	82
5.6.4	热塑性聚氨酯胶粘剂	83
5.7	橡胶胶粘剂及压敏胶粘剂	84
5.7.1	氯丁橡胶胶粘剂	84
5.7.2	丁腈橡胶胶粘剂	86
5.7.3	天然和改性天然橡胶胶粘剂	87
5.7.4	氯磺化聚乙烯胶粘剂	88
5.7.5	聚硫橡胶胶粘剂	89
5.7.6	聚异丁烯丁基橡胶胶粘剂	89
5.7.7	丁苯橡胶胶粘剂	90

5.7.8 羧基橡胶胶粘剂	91
5.7.9 压敏胶粘剂	91
5.8 有机硅胶粘剂和硅烷偶联剂	93
5.8.1 硅树脂型胶粘剂	94
5.8.2 硅橡胶型胶粘剂	95
5.8.3 有机硅偶联剂	99
5.9 烯类高分子胶粘剂	100
5.9.1 氰基丙烯酸酯胶粘剂	101
5.9.2 不饱和聚酯胶粘剂	105
5.9.3 (甲基)丙烯酸酯树脂胶粘剂	106
5.9.4 厌氧胶粘剂	111
5.9.5 聚醋酸乙烯胶粘剂	114
5.9.6 聚乙烯醇和聚乙烯醇缩醛胶粘剂	118
5.9.7 乙烯-醋酸乙烯共聚胶粘剂	119
5.10 杂环聚合物胶粘剂	121
5.10.1 聚苯并咪唑胶粘剂	122
5.10.2 聚酰亚胺胶粘剂	122
5.10.3 聚喹噁啉(PQ)及聚苯基喹噁啉胶粘剂	123
5.10.4 杂环聚合物的性能	123
参考文献	124
第六章 被粘材料的表面处理	126
6.1 表面处理的一般方法	128
6.1.1 表面清理的主要方法	128
6.1.2 打底	131
6.1.3 聚合物的激发气体表面处理(等离子体处理)	131
6.1.4 表面处理效果的评价方法	132
6.2 金属的表面处理	133
6.2.1 铝	133
6.2.2 铍	135
6.2.3 黄铜和青铜	135
6.2.4 镉	136
6.2.5 铜与铜合金	136
6.2.6 镁与镁合金	137

6.2.7	镍与镍合金	138
6.2.8	铂	139
6.2.9	银	139
6.2.10	钢	140
6.2.11	不锈钢	142
6.2.12	锡	143
6.2.13	钛	143
6.2.14	钨与钨合金	146
6.2.15	铀	147
6.2.16	锌与锌合金	148
6.2.17	金属的粘接	149
6.3	塑料的表面处理	150
6.3.1	热塑性塑料	150
6.3.2	热固性塑料	165
6.3.3	增强塑料	168
6.3.4	泡沫塑料	170
6.4	橡胶的表面处理	170
6.4.1	氯丁橡胶	172
6.4.2	乙烯-丙烯-丁二烯三元共聚物 (EPDM)	173
6.4.3	硅橡胶	174
6.4.4	丁基橡胶	174
6.4.5	氯化丁基橡胶	175
6.4.6	氯磺化聚乙烯	175
6.4.7	丁腈橡胶 (NBR)	175
6.4.8	聚氨酯弹性体	176
6.4.9	合成天然橡胶	176
6.4.10	丁苯橡胶	176
6.4.11	聚丁二烯橡胶	177
6.4.12	氟硅弹性体	177
6.4.13	氟碳弹性体	177
6.4.14	表氯醇弹性体	178
6.4.15	硫化橡胶	178
6.4.16	聚氧化丙烯橡胶	178

6.4.17 聚丙烯酸酯橡胶	179
6.4.18 热塑性弹性体	179
6.5 木材及木制品的表面处理	179
6.6 其他各种材料的表面处理	180
参考文献	182

第一章 绪 论

两个固体物质表面通过化学力或物理力结合在一起的状态称为粘合，粘合所用的材料称为胶粘剂或粘合剂（adhesive），被粘合的固体物质称为被粘物（adherend），用胶粘剂把两个相邻的被粘物表面粘接在一起的部位称为粘接接头（joint）。与常用的焊接、铆接和螺栓连接等方法制备的装配件比较，粘合技术制备的结构件的应力传递更均匀，强度/质量比更高，密封防腐性能更好，价格更便宜，有较理想的外观结构。粘合工艺和设备一般较简单，操作方便。但粘接制件的不足是：粘接层的剥离强度较低，胶粘剂的耐热性不高，天然或植物类胶粘剂易受细菌、霉菌或寄生虫的侵蚀，粘合过程所用的溶剂可能对环境有害。

1.1 胶粘剂的发展简史

早期人类受自然界粘接现象的启发，开始利用天然的胶粘剂，如血胶、骨胶、松脂、天然沥青、淀粉、石灰等。据记载和考证，中国是应用胶粘剂最早的国家之一。1986 年从四川广汉三星堆祭祀坑发掘的金面青铜人头像，将中国人应用胶粘剂的时间上溯到 4000 年前的夏、商时期，金面罩是由金箔拓展而成，金箔通过一种枣红色的中国漆调合石灰粘合在青铜头像上。

在长期利用胶粘剂的过程中，人类对粘接技术也形成了初步的理论，胶粘剂在人类社会生活中已占有了重要的地位。到了 20 世纪初，从美国合成出酚醛树脂开始，胶粘剂和粘接技术才真正进入了高速发展时期。表 1.1 为合成胶粘剂的发展简史。

表 1.1 合成胶粘剂的发展简史^[1]

年代	发展内容	国家	发明者或公司
1907 年	发明酚醛树脂	美国	L. H. Backland
1910 年	发明古马隆树脂	美国	Allied. Chem. Co.
1912 年	试制成功酚醛胶粘剂	美国	
1925 年	出现天然橡胶压敏胶	美国	
1926 年	醇酸树脂胶粘剂问世	美国	
1930 年	脲醛胶粘剂问世	英国	British Cyanides Co.
	小批生产聚乙烯醇	加拿大	Shawinigan Co.
	试制成功聚丁二烯橡胶	前苏联	
1931 年	试制成功氯丁橡胶	美国	
1933 年	丁苯橡胶及丁腈橡胶问世	德国	I. G. Farben
1935 年	开始生产聚异丁烯	德国	A. G. Bayer
1937 年	试制成功聚氨酯	德国	
1939 年	出现聚酯酸乙烯胶粘剂	美国	
1940 年	丁基橡胶问世	美国	
1941 年	三聚氰胺胶粘剂问世	美国	
1942 年	生产不饱和树脂	美国	U. S. Rubber. Co.
1943 年	生产有机硅树脂	美国	Dow Corning Co.
1946 年	试制成功双酚 A 环氧树脂	瑞士	Ciba Geigy Co.
1953 年	试制成功厌氧性胶粘剂	美国	Loitite Co.
1955 年	出现 α -氰基丙烯酸酯	美国	Eastman Co.
1958 年	酚醛环氧树脂问世	美国	
1959 年	甲基丙烯酸环氧丙酯问世	美国	Du Pont
1960 年	开始生产 EVA 聚合物	美国	Du pont
1961 年	聚苯并咪唑问世	美国	Narmco Co.
	试制成功聚酰亚胺		Du pont
1962 年	聚二苯醚树脂问世	美国	Westing House
	出现无溶剂硅树脂	美国	Dow Corning Co.
1965 年	脂环族环氧树脂问世	美国	
1966 年	开始生产聚苯硫醚	美国	Phillips Co.
1969 年	试制成功聚酚醚树脂	英国	Midland Co.
1970 年	开始生产 1,2-聚丁二烯	日本	曹达 (株)
1972 年	聚苯醚砜问世	英国	I. C. I. Ltd
1975 年	端烯型无溶剂硅树脂问世	美国	Dow Corning Co.
	加聚型三嗪树脂问世	瑞士	
70 年代后期	出现功能性胶粘剂		Ciba Geigy Co.

1.2 世界胶粘剂的发展趋势

目前世界胶粘剂市场发展极为迅速,在工业应用领域里已相当广泛,电子材料用胶保持快速增长,包装材料市场增长停滞,而产品装配用胶已居于领先地位。全球胶粘剂的发展趋势如下。

1.2.1 调整产品结构

重点发展环保型胶粘剂。发达国家已制订更为严格的环保法规,促进其开发研制水性胶、热溶胶和无溶剂胶。1999年在发达国家市场上,水性胶占到55%,热溶胶占25%,而溶剂类胶粘剂已降到15%。因此在未来5年内,环保型合成胶将成为市场需求的主流产品。

1.2.2 积极开发高品质高性能胶粘剂

高性能胶粘剂的性能要求有:①具有良好的力学性能和功能性;②生产工艺的可操作性强。高性能胶粘剂主要包括环氧树脂胶、有机硅胶、聚氨酯胶、改性丙烯酸酯胶、厌氧胶和辐射固化胶粘剂等。

1.2.3 强调利用电子商务这一先进方式在胶粘剂发展中的应用

由于胶粘剂品种多,所需数量少,较适合于用电子商务手段来拓展市场。目前,发达国家已将电子商务作为市场推广的首选营销渠道。

1.2.4 先进的操作工艺和设备

为促进胶粘剂的迅速发展,胶粘剂大型公司已研制了先进的施胶工艺和施胶设备,为用户提供更优质的服务。

21世纪人类即将突破三大革命性的技术:①纳米技术;②基因技术;③遗传工程。这必将对胶粘剂科学的发展起到极大的影响作用,21世纪胶粘剂的发展方向体现在以下9大方面。

(1) 研制纳米级胶粘剂 纳米材料本身具有优异的特性,其比表面积很大,界面结合力强,力学性能良好,能够提高制品的透气率和自熄性能,因此用于胶粘剂的改性时表现出异常优越的性能,如纳米级环氧树脂胶。

(2) 开发活性生命胶粘剂 活性生命胶粘剂包括两大类：软组织粘接和硬组织粘接。软组织的粘接一般使用 α -氰基丙烯酸酯、明胶、有机硅胶，而硬组织的粘接大多数采用甲基丙烯酸甲酯。随着基因技术和遗传工程的应用，要求使用细胞培养的活性生命胶来粘接。

(3) 太空用胶粘剂 空间的开发利用程度越来越大，各种运载工具如宇宙飞船、航天飞机都大量使用太空胶粘剂。由于其所处条件恶劣，对胶的性能有特殊要求。

① 昼夜温差大，辐射强，胶必须承受苛刻的环境。

② 要求耐真空、强度高、可靠性好。

③ 胶的质量轻、耐久性好。

④ 施工方便，快速固化。

(4) 高强度胶粘剂 理论上胶的强度可达到几万兆帕，研制拉伸强度超过 100MPa 的胶将具有很大的市场前景。

(5) 微电子胶粘剂 在集成电路、电器元件、光量子器件方面要求精密程度极高，不能自动延展且用量少的专用胶粘剂。

(6) 耐高温胶粘剂 耐高温胶以聚苯并咪唑、有机硅树脂（耐 500~600℃）和无机胶（耐 1000℃ 以上）为主，而 21 世纪耐高温胶将以套筒式结构嵌段聚合成的胶粘剂为开发重点。

(7) 导电聚合物胶 要求从分子结构上增加自由电子的流动性，从而解决高分子材料的导电性。

(8) 无剂结合技术 根据界面理论，被粘物之间的界面接触紧密，界面距离 $< 1\text{nm}$ ，使被粘物一端成为电子受体，另一端为电子给予体而产生极性。被粘物之间不使用任何胶粘剂，而形成粘接作用。

(9) 粘接接头的无损检测技术。

1.3 胶粘剂在各个领域的应用

1.3.1 在汽车工业上的应用

在汽车工业上（包括汽车、卡车、摩托车和有关的交通工具）

应用胶粘剂是为了工艺简便、性能可靠、经济高效；用于金属、塑料、织物、玻璃、橡胶等本身或相互之间和涂漆表面的结构连接、固定和密封。大约有 25 种类型的胶粘剂适用于汽车的组装，每台典型的机动车用胶量约 9kg。汽车用胶粘剂必须满足一些独特要求，这些要求基本与粘接接头的性能无关，必须在如下条件下便于使用：①基本是不熟练的劳动者，经常频繁变换；②生产速率高（100 辆汽车/h），每次操作为短促的固定时间；③粘接表面只需最低限度清洗（也可能有油）；④对健康和安全标准允许限度低；⑤固化时间、压力和温度可稍有变化，并要求与烤漆工艺过程或与材料低的热变形温度相匹配；⑥希望避免精确的称量和复杂的混合。

汽车工业用的胶粘剂其要求是很严格的，现代汽车必须能在 $-40\sim 93^{\circ}\text{C}$ 温度范围内良好运行，还要耐温度变化、耐盐水、耐燃油、耐油脂、耐高温、耐振动、耐洗涤和耐尘土等。

胶粘剂在汽车工业上的结构应用有：①车体和车顶加固板；②双层壳体顶板；③车盖内外板；④制动蹄片；⑤离合器和传动带；⑥车窗密封；⑦塑料挡板；⑧盘式制动器摩擦衬块；⑨玻璃钢（FRP）车身壁板（运动汽车和卡车）；⑩散热器水箱；⑪车篷边缘突起；⑫塑料地板。

制动器摩擦衬片必须能在 149°C 以上的高温时承受冲击和高剪切应力，可用丁腈-酚醛胶膜。盘式制动器衬块必须能耐 177°C 以上的高温，要求用酚醛型胶粘剂。结构胶粘剂在汽车上的其他应用是玻璃与金属的粘接装配。原来挡风玻璃和后窗与车身之间是用丁基橡胶带密封，并以机械方法固定，或者另外用交联的聚硫材料，同时进行密封和固定。从 20 世纪 70 年代初开始，聚氨酯胶粘剂替代了聚硫，用来安装挡风玻璃和后窗。

聚乙烯醇缩丁醛胶粘剂用于后视镜与挡风玻璃的粘接，这种胶粘剂称为定位胶粘剂。定位胶粘剂的主要功能是把一种材料与另一种材料连接起来而不传递大的结构负荷。根据定位胶粘剂在座仓内部或外部的应用，将其分为内定位或外定位胶粘剂。内定位胶粘剂可用于：①装饰衬板；②车门面板；③地毯；④密封防风胶条；