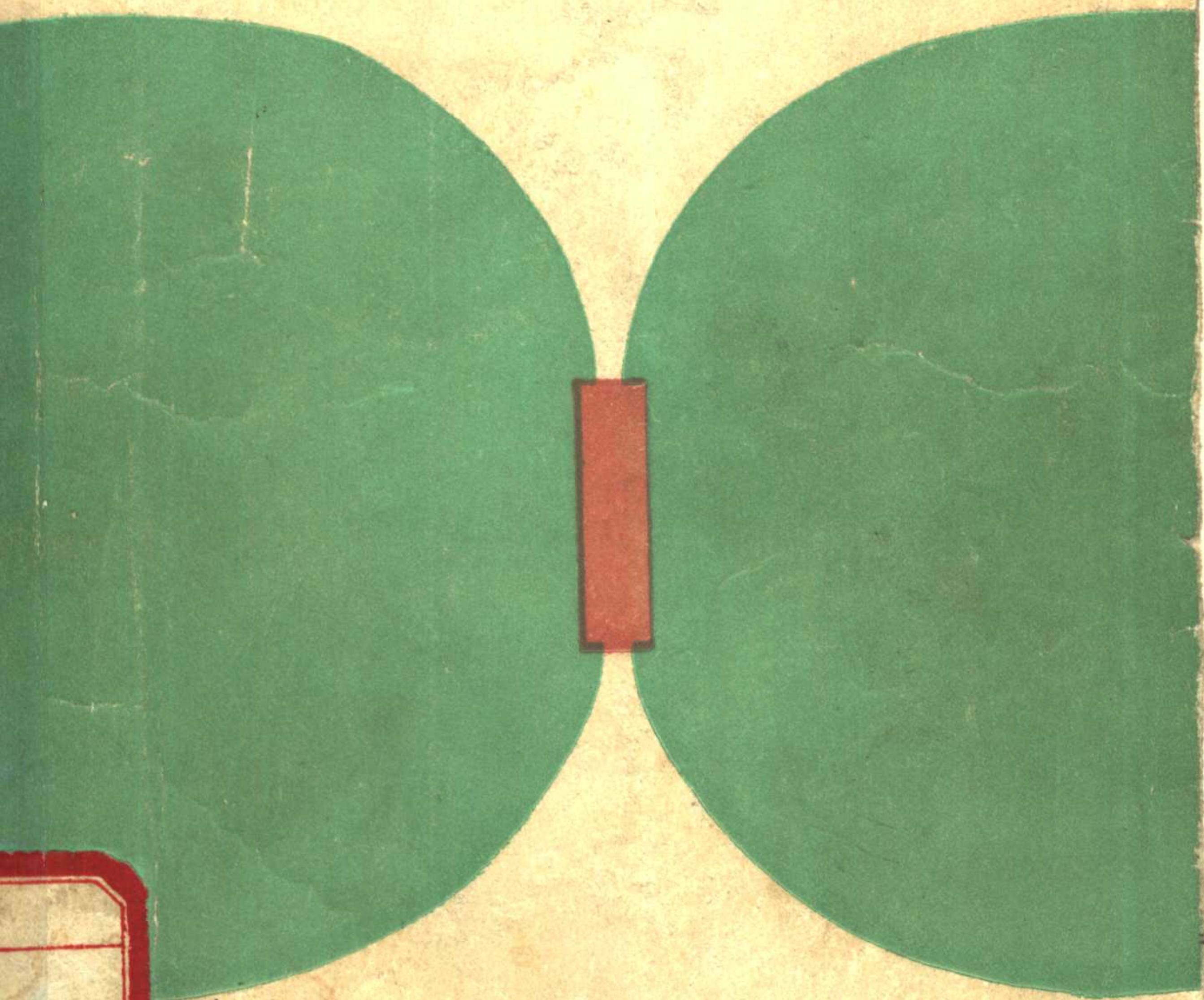


胶粘剂与其应用

贺曼罗 编著



中国铁道出版社

胶 粘 剂 与 其 应 用

贺曼罗 编著

中 国 铁 道 出 版 社

1987年·北京

内 容 简 介

本书是一本关于胶粘剂及其应用方法的书。书中介绍了各种胶粘剂的成份、胶接机理和性能，对工程上常用的环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸酯等胶粘剂，以及液体密封胶等胶种作了重点介绍。同时还介绍了各类材料的胶接工艺。在从事胶接作业时，查阅书末附表即可选用合适的胶粘剂。

本书可供工程技术人员，车间主任、工人参考，也可供大中专院校师生作课外学习之用。

胶 粘 剂 与 其 应 用

贺曼罗 编著

中国铁道出版社出版

责任编辑 安鸿逵 封面设计 王毓平

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

中国铁道出版社印刷厂印

开本：787×1092毫米 1/32 印张：5.5 字数：124千

1987年5月 第1版 第1次印刷

印数：0001—11,000 册 定价：1.10元

前 言

随着我国四化建设的飞速发展，胶粘剂的应用日益广泛和普遍。胶接技术和传统的铆、焊、螺钉连接相比具有许多突出的优点，如：应力分布均匀，重量轻，接头光滑密封，成本低，以及几乎可以将任何材料连接在一起等等，因而广泛应用于各工业部门。还由于工艺操作简单、方便及时、节约材料能源等长处，又在各类机械修理中发挥出越来越大的作用及显著的经济效益。为了进一步促进这门新技术的更快推广与应用，参照有关资料与我们工作中的体会，编写了此书，就常用的胶粘剂性质、机械维修中的胶接工艺、胶粘剂的选用、各类材料的胶接等，作概要的介绍。由于编者水平有限，经验不多，书中错误之处在所难免，恳请读者批评指正。

本书在编写过程中，得到石家庄铁道学院机械系领导与老师的热情帮助，大连市胶接研究会的同志亦给予巨大的支持，在此深表感谢。

编 者

1985.4.

目 录

第一章 胶粘剂概述	1
第一节 胶粘剂的发展与特点	1
第二节 与胶粘剂有关的高分子化合物方面的知识	5
第三节 胶粘剂的分类与组成	11
一、 胶粘剂的分类	11
二、 胶粘剂的组成	13
三、 胶粘剂应用概述	14
第四节 胶接的产生与胶接机理	17
第五节 胶接接头	25
第六节 胶接性能测试	32
第二章 胶接工艺	37
第一节 胶接工艺概述	37
第二节 表面处理	41
第三节 胶接工艺中的补强措施	45
第四节 胶粘剂的选择与配制	53
第三章 环氧树脂胶粘剂	55
第一节 环氧树脂	55
第二节 环氧树脂胶的固化剂与固化	59
第三节 环氧树脂胶添加剂	69
第四节 几类改性的环氧胶粘剂	73
第四章 其他常用的胶粘剂	76
第一节 酚醛及改性酚醛树脂胶粘剂	76
第二节 丙烯酸酯类胶粘剂	83

第三节	聚氨酯胶粘剂	97
第四节	氯丁胶粘剂及其他橡胶胶粘剂	102
第五节	有机硅胶粘剂及硅烷偶联剂	108
第六节	其他几种胶粘剂	115
第七节	无机胶粘剂	123
第五章	液体密封胶	129
第一节	液体密封胶概述	129
第二节	液体密封胶的组成与应用	133
第六章	各类材料的胶接	138
第一节	金属的胶接	138
第二节	塑料的胶接	140
第三节	其他材料的胶接	143
附表	表	146
附表 1 .	环氧树脂类胶粘剂	146
附表 2 .	酚醛树脂胶粘剂	158
附表 3 .	丙烯酸酯类胶粘剂	161
附表 4 .	聚氨酯与聚异氰酸酯胶粘剂	164
附表 5 .	其他类型胶粘剂	166
附表 6 .	各种被粘材料胶粘剂选用表	插页

第一章 胶粘剂概述

第一节 胶粘剂的发展与特点

一、胶粘剂与胶接技术

胶粘剂又称粘合剂、粘结剂、接着剂等。它是一种能把各种材料紧密地结合在一起并具有良好的性能的物质。借助胶粘剂将各种物件连接的技术称为胶接技术。在产品的制造与维修中，胶接如同焊接、铆接、螺接等方法一样，也是一种现代连接材料的方法。

胶粘剂对我们并不陌生，在生产、生活中到处可以碰到。贴邮票的胶水，做家具用的水胶、白胶都是胶粘剂。它们在工业、农业、交通、卫生、家庭日常生活中都被广泛应用。从本世纪四十年代以来，随着合成高分子材料工业的发展及工业水平的提高。胶粘剂已成为一种新颖的材料受到广泛的重视，并且已逐渐发展成为一个独立的工业部门——胶粘剂工业。胶粘剂与胶接技术及其应用是一门新兴的边缘科学，它涉及到高分子材料（包括高分子化学与物理），无机材料及表面化学，固体物理及力学，合成化学及界面科学等有关学科。它随着科学技术的发展而发展，亦将由于它自身的广泛应用及理论研究的深入而有更加广阔的前景。

二、胶粘剂及胶接技术的发展

胶粘剂及胶接技术的应用，在人类历史中有悠久的历史，许多出土文物已经证明，在三、四千年前，我们祖国就有了性能良好的胶粘剂，我国是应用胶接技术最早的国家，秦朝以糯米、石灰制成的灰浆用于长城基石的胶接，使得万

里长城至今仍屹立于亚洲东方，成为中华民族古老文化的象征。不过早年使用的胶粘剂大都属于天然高分子材料，由于它本身的胶接强度不高，其它性能（如耐水、耐温、耐老化、耐介质等）也较差，在使用上具有很大的局限性。

到本世纪三十年代，由于高分子材料的出现，现代工业部门，特别是航空工业发展的需要，又出现了以合成高分子材料为主要成份的新型胶粘剂。在二次大战期间，由于当时飞机制造上的要求，生产高性能、轻质蜂窝夹层结构材料的需要，胶粘剂得到了迅速发展，出现了酚醛-缩醛胶、聚氨酯胶等新胶种。

五十年代开始出现了环氧树脂胶粘剂。由于它具有强度高、种类多、适应性强的特点，成为主要的结构胶粘剂。1957年美国伊斯曼公司发明了氰基丙烯酸酯类快干胶，洛太公司生产了厌氧胶，六十年代出现了热熔胶，近年来又涌现出第二代丙烯酸酯胶，第二代环氧胶、第三代丙烯酸酯胶等等。胶粘剂工业的发展历史虽然不长，但其发展速度很快，已成为一个不可缺少的独立工业部门。

由于胶粘剂在近几十年中有了巨大发展，还因为它已渗透到各个领域；由于它的出现而产生了許多新型复合材料——早年的胶合板、纤维板、近年的无纺布、玻璃网，最近广泛用于宇航工业的碳纤维复合材。胶粘剂不但推动了尖端技术的发展而且已成为家喻户晓的日常用品。当前胶粘剂产量大，品种多，并产生了具有各种特性的新胶种，因此胶粘剂在某些工业中已成为不可缺少的材料。

我国在解放前，基本上没有合成高分子工业，也就没有胶粘剂工业。新中国成立后，由于国民经济的发展，我国化学工业特别是合成高分子工业的飞速发展。出现了一系列高分子材料，为胶粘剂的合成和制造提供了丰富的物质基

础，为胶接技术的发展开辟了广阔的前景，使胶接这一古老的技术，获得了新的生命力。合成胶粘剂的研制、生产和应用的技术队伍在全国各地相继建立并不断扩大，胶接技术在生产中也发挥了越来越大的作用。现在国内已有了一些研究胶粘剂的部门和生产胶粘剂的专业厂，研制品种已达近千种，产量、质量稳步提高，有了专业组织和学术刊物，可望，随着四化建设的发展，定将在社会主义建设中发挥更大的作用。

我国胶粘剂工业还处在发展阶段，与先进国家水平尚有一定差距，也还不能适用工农业发展的需要。只要我们发奋努力，也能在不远的将来，使胶粘剂工业有更大的发展，赶上和超过世界先进水平。

三、胶接技术的特点

胶接连接方法可以作为铆、焊等连接方法的补充，有些地方还可代替铆、焊，亦可与传统连接方法并用，其使用日益广泛，表1—1列出了美国胶接连接比重日益增长的情况。

美国胶粘剂消耗费与其它连接费比较*

(单位：百万美元)

表 1 — 1

连接形式	1963~ 1965年	1966~ 1968年	1969~ 1971年	1972~ 1974年	1976年	1983年	1990年
胶 粘 剂 连 接	458	560	669	1170	1655	3320	5190
螺钉、扣、 铆接	1204	1663	1688	2400	2840	4800	7225
钉、销钉	161	175	191	278	320	510	825
焊 接	366	400	455	537	699	1080	1660
总 计	2189	2798	3003	4385	5520	9710	14900
胶粘剂占 %	20.9	20.0	22.3	26.7	30.0	34.2	34.8

* 资料来自美国A. N. Gent, Rubber Chem, Techn. V.51
No.4G92(1978)。

胶接技术的日益发展与它的许多优点有直接关系，与传统的连接方式比较有如下一些特点：

1. 可将不同种类的材料很好地胶接在一起。如：不同弹性模量、厚度相差悬殊材料，很薄的和极硬的材料，极小的和复杂形状的材料等等。象印刷电路板铜箔与基材的胶接，0.26mm厚的薄木与家俱的粘接、陶瓷片与金属的粘接、金属与混凝土的胶接等。

2. 胶接比铆、焊及螺纹连接重量轻，在飞机制造中，胶接代替铆接之后重量可减轻20~30%，大型天文望远镜用胶接结构的重量也可减轻25%左右。

3. 胶接接头的应力均匀地分布在整個胶合面上，尤其对于大面积的平板胶接，由于避免了高度的应力集中，所以强度得到了提高。表1—2与图1—1表明了这种情况。通常胶接疲劳寿命可提高3~10倍。

胶接与铆接抗剪强度 (kPa) 比较* 表1—2

胶接钢板厚度 (mm)	连 接 方 法	
	胶接 (面积 25.4 × 25.4 mm ²)	铆接 (铆钉直径 6.35 mm)
1.35	1.47×10^4	1.05×10^4
3.18	2.74×10^4	1.4×10^4

* 数据来自《合成胶粘剂》(科学出版社1980年版，杨玉崑等编写)。

4. 胶接容易做到密封、绝缘、防腐蚀，其表面易做到光滑，平整。可根据要求使接头具有某些特种性能。如：导电、透明、隔热等，并具有良好的综合性能。如在直升飞机的主旋翼轴使用胶粘剂能防止不同金属之间电偶腐蚀，铁路钢轨使用胶接绝缘接头可便于进行电子自控等。

5. 胶接还有工艺简便，操作方便，提高工效，节约能

源，降低成本，工艺温度低，减轻劳动强度等优点。在直升飞机制造中应用胶接工艺可省工40~50%，建筑结构中应用胶接工艺可减少劳动量40%左右。另外，胶接操作不要求有很高的专业技术水平。

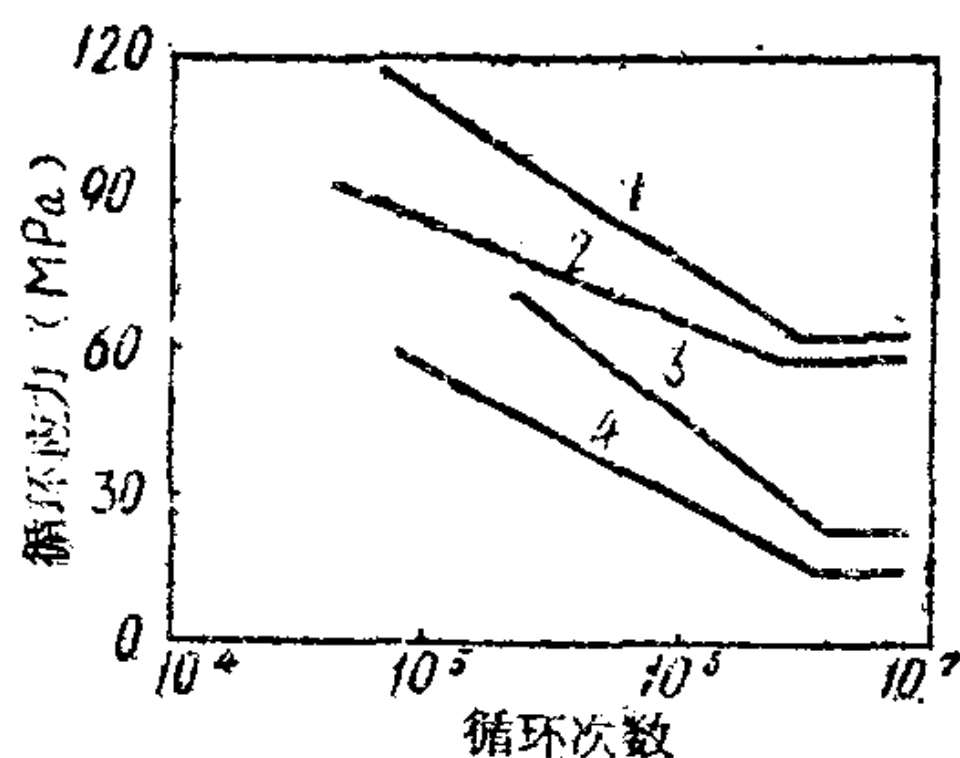


图1-1 硬铝搭接接头的剪切疲劳曲线
1. 胶接点焊；2. 胶接；3. 铆接；4. 点焊

6. 胶接工艺也有一些缺点，主要是比焊铆强度低，特别是冲击强度和剥离强度较低；使用温度有很大的局限性，通常在100~150°C下使用，少数可达到250°C以上，无机胶虽可达600°C~1000°C，但性质较脆。

7. 胶粘剂都用高分子材料为主要组份，总有一个老化问题，但目前缺乏完整的资料，也无快速可靠的办法来进行鉴定与预测。

8. 胶接工艺的影响因素很多，难以控制，检测手段也还不完善。这些都有待改进和发展。

第二节 与胶粘剂有关的高分子 化合物方面的知识

一、高分子化合物的特点与结构特性

高分子化合物亦称高聚物或聚合物，是以低分子有机物为原料，通过化学反应制得的由化学键结合起来的长链大分

子。

1. 高聚物的分子量

高聚物最根本的特点是分子量特别高，从几千至几十万，甚至上百万。由于分子量很高，高聚物与低分子量的同系物相比，性质发生了质的变化。如：随着分子量的增加，环氧树脂也可由室温下的粘性液体变成固体。因此分子量是表示高聚物特征的重要参数。

2. 高聚物的多分散性和平均分子量

与低分子化合物相比，高聚物除分子量特别高以外，另一重要差别是其分子量的多分散性，也就是说高聚物不象低分子物那样每种物质的分子具有相同并等于定值的分子量，而是同一种物质的分子量并不一定相等，且分布在一定的范围内，所以高聚物是由组成相同而分子量不同的同系高分子组成的混合物，由于高聚物有多分散的特点，通常所说的分子量，都是指同系高分子组成的平均分子量。

3. 高聚物的结构特性

在常用的高分子物中，我们常发现，有的材料易被溶剂溶解或易被加热熔化；有的则对溶剂与加热都不敏感，呈不溶不熔状态。它们的这些性质与他们自身的结构密切相关。

高聚物的不同结构可分为以下三种：

(1) 线型高聚物 通常只有一个双键（如氯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ），聚合时它们只能结合成线状的长链高分子物。线型高聚物的各长链之间是借助范德华力（即中性分子或中性原子间随距离增大而迅速减小的吸引力）结合在一起的。所以在热或溶剂作用下能使这种结合力减弱甚至消除时，高聚物便呈现出可溶或可熔的特性。溶液胶粘剂、热熔胶粘剂都含有这类聚合物。

(2) 体型高聚物 当单体含有两个以上双键或具有两个

以上的活性官能团时，它们不仅能形成线型分子，而且能进一步反应，交联成网状的体型高聚物。由于这些分子链间是借助强的化学键交联在一起的，因此它们对热和溶剂的作用比线型高分子稳定，呈现不熔不溶的特性。通常所说的热固性塑料、硫化橡胶和除热熔胶外的大多数胶粘剂都属于体型高聚物。体型高聚物的硬度、脆性均随交联度的增加而增大。

(3) 支链高聚物 在通常的线型高聚物中，常含有支链数不多、长度不等的支链高聚物。支链高聚物常具有线型高聚物的特点，但视支链的多少而介于线型和体型高聚物之间见图 1—2。

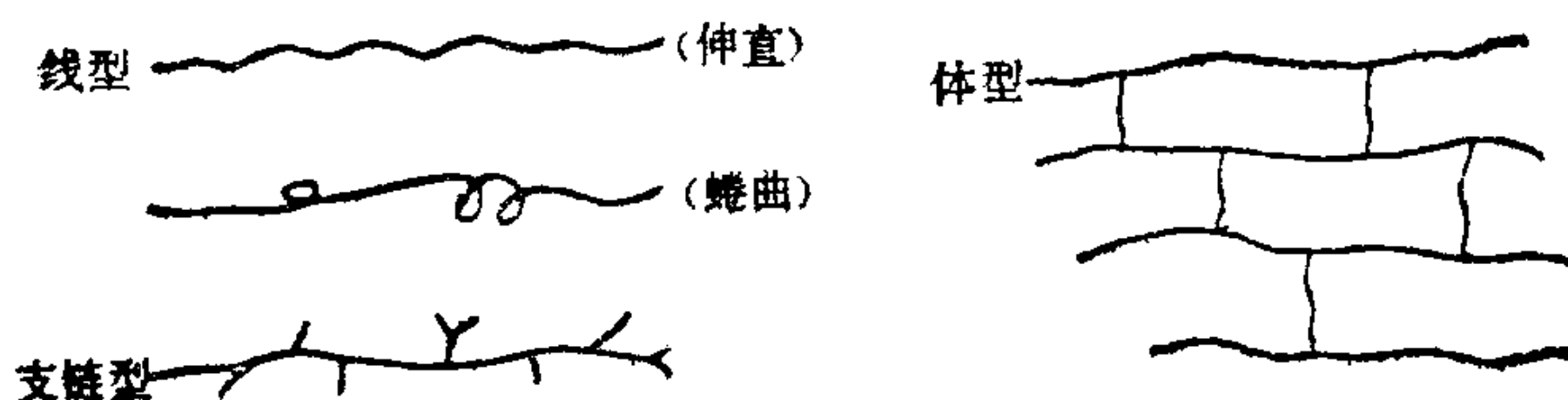


图 1—2 高聚物结构示意图

二、高聚物的分类与命名

为了便于研究种类繁多，并且日益增加的高聚物，现将常见分类法简述如下：

1. 按主要用途、性能和来源分类可分为塑料（包括涂料、胶粘剂）、橡胶、纤维三大类，称为三大合成材料。塑料又可分为热塑性、热固性两大类；橡胶又可分为天然橡胶和合成橡胶；纤维又可分成天然纤维与化学纤维（包括人造纤维与合成纤维）。

2. 按形成高聚物的反应分类可分为加聚物和缩聚物两类。加聚物是由许多低分子物经加成聚合而得；缩聚物经许

多低分子物缩合聚合而得。

3. 按照高聚物主链结构分类可分为碳链高聚物和杂链高聚物。碳链高聚物指主链仅由碳原子组成；杂链高聚物指主链上含有碳以外的氧、氮、硫、磷原子等。

高聚物通常是根据制备高聚物的基本反应和原料命名。如果是经加成聚合而得，常在原料名称前加“聚”字。如聚丙烯、聚苯乙烯等。如果经缩合聚合而制得，则多在原料名称后面加“树脂”二字，如酚醛树脂、脲醛树脂等。但也有例外。

三、线型非晶相高聚物的物理状态

线型非晶体相高聚物分子通常呈无规则蜷曲形状，由于分子链很长，它可能有两种运动单元即整个高分子链和链中的链段。由于这两种运动单元所处的运动状态不同，线型非晶相高聚物可有三种不同的聚集状态，即玻璃态、高弹态、粘流态。

1. 玻璃态 高聚物在某一定温度（玻璃化温度，表示为 T_g ）以下，两种运动单元都处于被冻结状态。在外力作用下，链段仅作微小的伸缩和键角的微小改变。除去外力即能很快恢复。此时高聚物呈现与低分子物完全一样的普弹形变，其应力应变关系服从虎克定律。这种状态就是玻璃态。对不同的 高聚物，玻璃化温度不同。通常塑料的玻璃化温度高于室温，橡胶的玻璃化温度低于室温。

2. 高弹态 若高聚物所处的温度高于 T_g 时链段的运动虽然被解冻，但只要温度不超过流动温度（表示为 T_f ），整个分子链就不会运动。在这种状态下，一个不大的外力作用于高聚物即能使高聚物产生比普弹形变大得多的形变。当外力恒定时，形变会随时间的增长而增大。除去外力后，形变不立刻恢复，而是随时间的增长而逐渐恢复。这种形变为高弹

形变。这种状态即为高弹态。高弹态为高聚物所特有的状态。各种橡胶在室温下即处于典型的高弹态。低分子物无链段单元，也就没有高弹态，高弹态是高聚物特有的性质。

3. 粘流态 如温度高于 T_f 时，则整个大分子链就可以自由移动。此时高聚物就具备象液体那样流动的性质。在外力作用下，形变可无限大，去除外力后形变不能完全恢复的称塑性形变。这种状态就是产生不可逆形变的粘流态。下图表示在外力作用下高聚物温度与形变的关系。

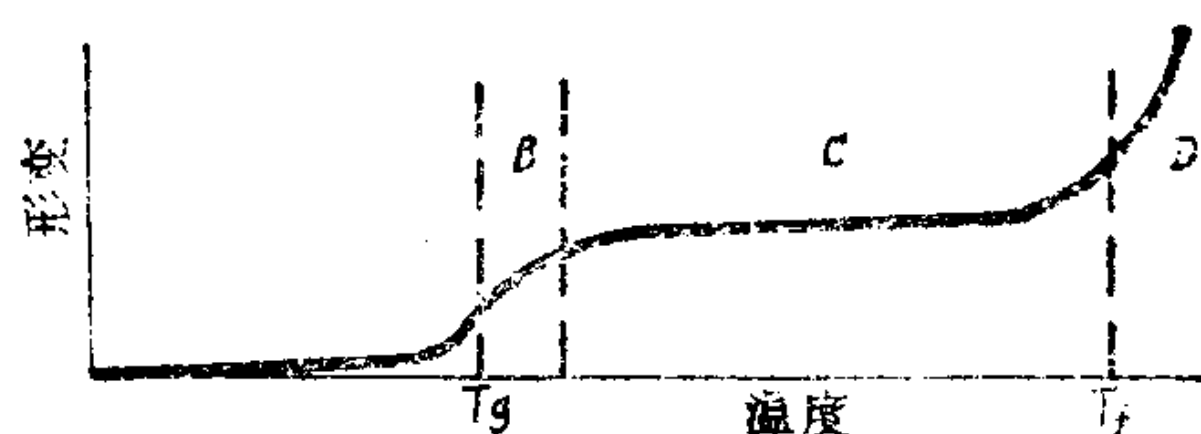


图 1—3 高聚物温度—形变曲线

A—玻璃态，B—过渡区，C—高弹态，D—粘流态。

四、合成高聚物的反应

合成高聚物的反应有两类：

1. 缩合聚合反应（缩聚反应）

缩聚反应是由相同或不同的双官能团的低分子通过分子间的缩合反应而成的高聚物，同时析出低分子物（如水、氨、醇及其卤化氢等）的过程。

2. 加成聚合（简称加聚）反应

加聚反应是由许多相同或不同的不饱和分子化合物通过加成反应而生成高聚物的过程。这种反应无低分子物析出，因此高聚物与单体有相同的组成。

五、高聚物的改性

塑料、纤维、橡胶、涂料和胶粘剂等各种合成材料虽然具有许多优点，但也有很多不足之处。随着现代化工业的发展，各应用部门对高聚物的性能要求更是千差万别。要满足

这些要求，靠单一的素材是无法达到的。因此，往往希望通过一些简单的方法对高聚物的进行改性而制得具有各种特性的新材料。

所谓高聚物的改性，就是借助各种添加剂、增强剂，接枝与嵌段共聚、交联和几种高聚物的物理共混等手段，以提高和改善高聚物的性能。高聚物改性的工作，无论从理论角度还是从材料应用的观点，都受到人们的广泛重视。

1. 加入增强填料和其它添加剂

在树脂中加入增强剂，可使其性能（如抗张强度、抗弯强度、耐冲击性能、收缩率、热胀系数、热变形温度等）有很大改善。常用的增强剂有棉布、石棉、玻璃纤维、碳纤维、碳黑等。

在树脂中加入填充剂对改善树脂的成型加工，提高制品的某些性能和降低成本都有明显的效果。此外还可以加入各种抗氧剂，防老剂等。在胶粘剂中加入填充剂通常是为了达到提高胶的粘合强度和耐热性、降低胶的热胀系数、改善工艺性能和降低成本等目的。

2. 接枝与嵌段共聚

接枝共聚是指在聚合物主链上接入不同性能的支链反应。嵌段共聚是指在聚合物主链上“嵌入”具有不同性能的另一种聚合物链的反应。

通过接枝和嵌段共聚所得的新聚合物通常都继承了单独两种聚合物的优点，当然也免不了继承各自的缺点。这是改性时必须考虑到的。

3. 高聚物交联

热塑塑性高聚物可以用各种方法，使原来的线型分子交联成体型分子。交联后其耐热性、耐溶剂性、化学稳定性及机械强度方面都有所提高。因此，交联反应也是一种对线型

高聚物的改性方法。

4. 高聚物的共混

采用两种或多种高聚物进行共混，来制备具有某些特性的合成材料。如将聚氯乙烯加入环氧树脂可以提高环氧树脂固化产物的韧性。但并非任何两种高聚物都能共混。这与它们的结构和性能有关。

在实际中，为了获得具有良好性能的多组分胶粘剂体系，可采用上述两种方法改性。

六、高聚物的老化与防老

高聚物在存放和使用过程中，随时间的延长常会导致其物理性能的恶化，如材料发粘、变色、变脆。以致失去其机械性能，称为老化。

高聚物的老化是由于环境中物理的（热能、光辐射能、机械能），化学的（氧、臭氧、水、酸、碱等）和生物等因素的长期作用，使高聚物降解、交联所引起。

由光和热引起的高聚物的老化，都是游离基型的链锁反应，具有自行加速的特点。因此加入能阻止链锁反应的开始或迅速终止链锁反应的物质，都可以起到使聚合物性能保持稳定，防止老化的作用。

各种稳定剂都有一定的稳定作用，但也有其局限性。因此在实际配方时，往往需要几种稳定剂联合使用。稳定剂的种类很多，其稳定机理也各不相同，这只能根据不同结构的高聚物和它们的使用环境来选择。

第三节 胶粘剂的分类与组成

一、胶粘剂的分类

胶粘剂种类繁多，涉及面广，从天然高分子物到合成高分子乃至无机物，均有很多品种，因此分类方法也很多，