

合成胶粘剂 及其性能测定

贝有为编

燃料化学工业出版社

合成胶粘剂及其性能测定

贝 有 为 编

燃料化学工业出版社

内 容 提 要

本书讲述了胶粘剂的基本知识,着重介绍了各种合成胶粘剂的配制方法、组份配方、性能和用途以及胶接工艺方法。对胶粘剂的物理化学性能、胶接连接的机械性能的测定方法也作了较为全面系统的介绍。

本书可供从事胶粘剂研究、生产和应用部门的工人、技术人员和干部参考,也可供高等学校塑料专业师生阅读。

合成胶粘剂及其性能测定

(只限国内发行)

貝 有 为 编

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $9\frac{1}{4}$

字数 201 千字 印数 1—12,700

1974年6月第1版 1974年6月第1次印刷

* * *

5063·内567 (化-142) 定价 0.74 元

毛主席语录

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

外国有的，我们要有的，外国没有的，我们也要有的。

前 言

在毛主席无产阶级革命路线的指引下，我国广大工农兵群众遵照毛主席关于“打破洋框框，走自己工业发展道路”的教导，自力更生，艰苦奋斗，在各条工业战线上开展了技术革新的群众运动，取得了辉煌的成绩。其中“胶接技术”作为一种新的工艺方法也在航空、机械制造、造船、无线电和仪器仪表工业，以至在医学部门日益得到广泛的应用。

采用胶粘剂进行各种材料的胶接，具有强度大、工艺简单、节约劳动力等优点。近几年来我国广大工人、技术人员研制、生产、使用了多种新型的合成胶粘剂。为了适应革命、生产战线上的大好形势，满足广大工农兵、技术人员的需要，同时为了总结交流经验，普及推广胶粘剂的应用，特编写了这本“合成胶粘剂及其性能测定”，供广大工人、技术人员参考。

书中讲述了胶粘剂的基本知识，列举了80余种常用胶粘剂的组份、配制方法及其性能、用途；同时还对胶粘剂物理化学性能、胶接机械性能的测定方法作了较全面的介绍。对国外一些胶粘剂工作也适当地介绍了一些，希望读者以批判的态度吸取其有益的部分。

对本书编写中的缺点错误，恳切地希望读者们提出批评意见。

本书编写过程中，有邢玉清、范太炳、王淑英等同志参加协助，特此致谢。

编者 1973年4月

目 录

第一章 概论	1
第一节 胶粘剂的组成	2
第二节 胶粘剂的分类	7
第三节 胶接基本原理	10
1. 吸附理论	13
2. 静电理论	18
3. 扩散理论	19
第四节 影响胶接强度的因素	20
1. 高分子化合物的分子量及结构对胶接性能的影响	20
2. 填料对胶接性能的影响	23
3. 被粘物性质对胶接强度的影响	26
4. 胶接工艺因素对胶接强度的影响	31
第二章 热固性高分子胶粘剂	37
第一节 酚醛树脂胶粘剂	38
1. 酚醛树脂胶	42
2. 醇溶性酚醛树脂胶	44
3. 水溶性酚醛树脂胶	45
第二节 改性酚醛树脂胶粘剂	49
1. 酚醛-橡胶胶	50
2. 酚醛-缩醛胶	63
第三节 间苯二酚甲醛树脂胶粘剂	76
第四节 环氧树脂胶粘剂	80
1. 室温硬化的环氧树脂胶	82
2. 加热硬化的环氧树脂胶	90
3. 改性的环氧树脂胶	93
第五节 聚氨酯和聚异氰酸酯胶粘剂	109

1. 由纯异氰酸酯制成的胶粘剂	110
2. 聚氨酯胶粘剂	112
第六节 脲醛树脂胶粘剂	119
第七节 有机硅胶粘剂	123
第八节 聚酰亚胺等耐热胶粘剂	126
第九节 无机胶粘剂	128
第十节 导电胶和导磁胶	133
第十一节 感光性胶粘剂	141
第三章 热塑性高分子胶粘剂	145
第一节 聚乙烯胶粘剂	145
第二节 甲醇胶	146
第三节 聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯胶粘剂	149
1. 聚甲基丙烯酸酯类胶粘剂	149
2. α -氰基丙烯酸酯胶粘剂	153
3. 嫌气性胶粘剂	156
第四节 尼龙聚酰胺胶粘剂	158
1. 尼龙-环氧树脂胶粘剂	159
2. 羟甲基聚酰胺胶粘剂	162
3. 尼龙-酚醛树脂胶粘剂	163
第五节 聚乙烯醇及聚乙烯醇缩醛胶粘剂	166
第六节 聚氯乙烯胶粘剂	168
第七节 呋喃树脂胶粘剂	169
第四章 橡胶胶粘剂	174
第一节 聚异丁烯胶粘剂	175
第二节 丁基橡胶胶粘剂	176
第三节 氯丁橡胶胶粘剂	177
第四节 丁腈橡胶胶粘剂	181
第五节 丁苯橡胶胶粘剂	183
第六节 环化橡胶胶粘剂	184

第七节	氯化橡胶胶粘剂	186
第八节	聚硫橡胶胶粘剂	188
第九节	胶膜和胶粘带	189
第五章	胶粘剂的胶接工艺和应用	194
第一节	胶接连接的优缺点	194
第二节	金属表面处理	196
1.	铝合金的表面处理	198
2.	碳钢和不锈钢的表面处理	201
3.	钛合金的表面处理	202
4.	镁合金的表面处理	202
5.	铜合金的表面处理	203
第三节	金属胶接接头型式	203
第四节	金属蜂窝夹层结构	206
第五节	金属胶接点焊工艺	214
第六节	非金属材料的胶接	218
1.	热塑性塑料的胶接	219
2.	热固性塑料的胶接	224
第七节	安全技术	224
第六章	胶粘剂胶接性能检验	227
第一节	胶粘剂物理化学性能测定	227
1.	外观	227
2.	比重	227
3.	粘度	228
4.	浓度	233
5.	氢离子浓度(pH)	233
6.	使用寿命	233
7.	硬化速度	234
8.	灰分	234
9.	导电胶电阻率的测定	234
第二节	金属胶接的机械性能测定	236

1. 金属胶接剪切强度	237
2. 金属胶接扯离强度	245
3. 金属胶接冲击强度	252
4. 金属胶接持久强度	254
5. 金属胶接疲劳强度	257
6. 金属胶接耐化学性能的测定	259
第三节 非金属材料胶接性能测定	261
1. 拉伸剪切强度	261
2. 压缩剪切强度	264
3. 均匀扯离强度	265
4. 剥离强度	267
第四节 蜂窝夹层结构机械性能测定	269
1. 蜂窝结构剪切强度	269
2. 蜂窝结构抗拉强度	271
3. 垂直于蒙皮平面的抗压强度	273
4. 平行于蒙皮平面的抗压强度	273
5. 蜂窝芯胶接强度测定(撕离法)	275
第五节 胶接质量的非破坏性检查	275
1. 超声波穿透法探伤	278
2. 超声波脉冲反射法探伤	280
3. 超声共振探伤法	281
4. 抗声阻探伤法	282
5. 真空法	282
附录	284
索引	285

第一章 概 論

胶粘剂（又称为粘合剂）是一类具有优良粘合性能、能将各种材料紧密地粘接起来的物质。

胶粘剂在工业上的应用最早起始于木材加工业，用以制造胶合板等。随着科学事业的发展，胶粘剂的品种不断增加，胶粘剂越发得到广泛的应用；它不仅可胶接木材、玻璃、陶瓷、橡胶、塑料、织物、纸张等非金属材料，而且还能普遍用来胶接各种金属。特别是近三十年来，在航空工业上使用的胶粘剂已成为制造飞行器的重要材料之一。

采用胶粘剂进行各种材料的连接方法称为“胶接”。被胶接的材料称之为“被粘物”。胶接与铆接、焊接或螺栓连接比较，具有某些特点，特别是在航空工业、造船工业上更显示一定的优越性。例如以飞机制造为例，飞机的某些制件采用胶接连接后，可以减轻飞机的结构重量，增加航速；同时胶接制件表面光滑平整，保证飞机的气动力外形，有利于航行；在强度上胶接结构的应力分布均匀，可提高其疲劳强度；此外还具有密封、防腐蚀性能，因此胶接工艺在航空工业上已占有重要的地位。在无线电工业上，近年来又研制成功具有导电性能的导电胶，用来胶接无线电设备，还可用于印刷电路板、代替孔金属化；也可用胶粘剂胶接各种仪表机壳、半导体元件、微型组件等等，大大简化了工艺过程。在文化大革命以来，我国广大革命群众研制成功医用胶粘剂，在外科手术上可以代替缝合，用来胶接血管、肌肉组织，使伤员治愈时间缩短，减轻伤员痛苦。总之，随着我国科学技术事业

的不断发展,胶粘剂及其应用必将得到进一步的充实和完善。

第一节 胶粘剂的组成

人们最早使用的胶粘剂大都是一些来源于自然界的胶粘物质,如动物性的鱼胶、骨胶等,植物性的淀粉、糊精之类。这些胶粘剂除用水作为溶剂外,组份是很简单的。但近三十年来,人们大量采用了合成树脂胶粘剂以后,单一组份的胶粘剂往往不能满足使用上的要求,需要将多组份材料混合在一起,经过一定的物理或化学作用而达到适合胶粘剂性能的要求。这些组份可包括以下几方面。

1. 粘料(即粘合物质)

它是胶粘剂的基本组份,胶粘剂的粘接性能主要由粘料决定,通常有以下物质可作为各种胶粘剂的粘料:

(1) 天然高分子化合物。如淀粉、蛋白质、动物的皮胶、骨胶以及天然橡胶等。

(2) 合成高分子化合物。包括的种类极为繁多,属于热固性树脂的有酚醛树脂、脲醛树脂、聚氨酯树脂、有机硅树脂等;属于热塑性树脂的有聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇缩醛类树脂、聚苯乙烯…等;属于弹性材料的有氯丁橡胶、丁腈橡胶、聚硫橡胶等。所有这些合成材料均可以根据需要作为胶粘剂的粘料使用。

(3) 无机化合物。某些磷酸盐、硅酸盐等。

但用于受力部位胶接的结构型胶粘剂,主要用热固性树脂作为粘料,因为它在硬化后形成体型交联结构,能增加胶层的内聚强度,尤其是在热固性树脂的大分子链节上引入某些极性基团(如羟基、羧基等)能改善其粘附性能;不过单独使用一种热固性树脂,常常不能满足胶粘剂多种性能的要

求，因而在结构型胶粘剂中常加入热塑性树脂或弹性材料，以改善胶粘剂的性能，例如可提高胶层的韧性，降低脆性，从而提高胶接结构的抗弯曲、抗冲击、抗剥离的强度。

热塑性树脂及弹性材料不能单独作为结构型胶粘剂使用，因为它们是可熔可溶的或是缺乏一定的刚性，会出现蠕变和冷流动现象。它们与热固性树脂配合使用时，用量也有一定的限制。结构胶组份中加入热塑性树脂，虽然可以改善抗冲击和弯曲强度，但也会带来不利的影响，例如能降低胶层的抗拉强度和剪切强度，也影响胶粘剂的耐热性能。因此，在设计胶粘剂配方时，应作全面考虑，选择适当的粘料、合理的用量以获得优良的综合性能。

表 1—1 酚醛-缩丁醛胶粘剂组份配比及用途

胶粘剂名称		酚醛-缩醛型胶粘剂				
牌 号		JSF-2	JSF-4	JSF-3	JSF-5	JSF-6
组 份	甲阶可溶酚醛树脂	8.2%	1.7%	13.0%	2.45%	16.5 重量份
	聚乙烯醇缩醛	8.2%	9.7%	8.7%	9.75%	9.7
	乙醇	83.6%	88.6%	78.3%	87.8%	82.55
	邻苯二甲酸二丁酯	—	—	—	—	3.5
	蓖麻油	—	—	—	—	17.5
	松 香	—	—	—	—	0.85
用 途		胶接金属、塑料、木材、陶瓷、玻璃等	同 JSF-2，但具有更大的弹性、耐热性较低	用于玻璃纤维层压塑料的制造	同 JSF-3	用于胶接织物、及织物与金属间的胶接
保 存 期		六个月	六个月	一个月	一个月	三个月
曾用牌号		БФ-2 FN-301	БФ-4 FN-302	БФ-3	БФ-5	БФ-6

表1—1列出工业上广泛使用的酚醛-缩醛型胶粘剂的组份配方 (国产牌号为JSF型胶粘剂, 曾用牌号为BΦ型、FN型等), 从表1中看出, 胶粘剂组份中所用的粘料包括热固性的甲阶可溶酚醛树脂和热塑性的聚乙烯醇缩丁醛树脂, 溶剂为酒精; 当两种粘料的用量不同时, 所得性能及用途各异。

2. 硬化剂和催化剂

在胶粘剂配方中, 往往加入一定重量的硬化剂, 加入硬化剂的目的是为了使其某些线型高分子化合物与它交联成体型结构。例如环氧树脂中加入胺类或酸酐类硬化剂, 在室温或高温作用后即能硬化为坚固的胶层。

表 1—2 不同胺类硬化剂对环氧树脂胶粘剂使用寿命的影响

硬化剂	分子式	与100克618环氧树脂的用量(克)	使用寿命(室温)
乙二胺	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	8	数分钟
二乙烯三胺	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	8	53分钟
二乙氨基丙胺	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	6	210分钟
二甲氨基丙胺	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$	6	55分钟
六氢吡啶		6	6小时
双氰胺	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NHCN}$	6	>24小时
二甲氨基甲基苯酚*	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	16	60分钟

* 二甲氨基甲基苯酚又简称DMP-10

有些情况下，胶粘剂中加入催化剂（有时为促进剂、硫化剂）可以加速高分子化合物的硬化过程。例如在含有橡胶组份的胶粘剂中，必须加入硫化剂、硫化促进剂或助促进剂使橡胶硫化。

选择不同种类的硬化剂（或催化剂）以及使用不同的用量，对胶粘剂的使用寿命、胶接的工艺条件（硬化温度、压力、时间）以及胶接后的机械强度均有很大影响，因此在选用时应该注意。

表1—2以环氧树脂胶粘剂为例，在选择不同的胺类硬化剂时，胶粘剂的使用寿命很不相同。

3. 填料

在胶粘剂组份中，有时可以加入一定重量的填充物来改善胶粘剂的性能；一般讲，填料的加入可增加胶粘剂的稠度，使粘度增大；能降低热膨胀系数、减低收缩性；提高胶层的抗冲击韧性及其他机械强度；同时胶接接头的耐热性增加。

实验证明，加入石棉填料对提高耐热性有很好作用。此外在某些特殊情况下，在胶粘剂组份中加入导电性良好的银粉或具有磁性的铁粉，则可配制成专门用途的导电胶或导磁胶。

填料对胶粘剂性能的影响取决于填料种类的选择和用量的多少。常用的填料有石英粉、滑石粉、氧化铝粉、石棉粉、金属粉及一些其他金属氧化物。所有各种填料均要求干燥，并粉碎得很细，通常均须通过200目筛孔，并在100℃烘干后使用。

4. 溶剂

胶粘剂分溶剂型胶粘剂及无溶剂胶粘剂两种，此外还有胶膜、胶粘带等。溶剂型胶粘剂的组份中，需用有机溶剂来溶解粘料、调节胶粘剂的粘度以便于施工。选择溶剂时，应

考虑它的挥发速度。如果溶剂挥发速度太快，则胶层表面迅速干燥，形成一个封闭的表面，这将阻止胶层内部的溶剂挥发，致使胶层硬化后产生气泡。如果挥发太慢，胶层内部残留的挥发成份又影响胶接强度。应当指出溶剂的性质、用量与胶接工艺条件（涂胶后在空气中的晾置时间以及在烘箱中干燥的温度等）有密切关系。

5. 其他附加剂

为了满足某些特殊的要求，在胶粘剂中还需加入其他一些组份，如增塑剂，防霉剂、防腐剂、稳定剂等各种附加剂。

例如提高橡胶胶粘剂对光、热、氧的化学稳定性，经常加入各种防老剂。某些耐高温胶粘剂中也常加入少量稳定剂，以提高胶粘剂在高温下长期工作时的机械强度。这是由于一般高分子化合物当加热到 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 以上时，将发生热裂解作用，特别是被粘物（如硬铝合金）中含有微量铜、铁、硅等杂质存在更起着催化剂作用，促使有机物质迅速氧化和分

表 1—3 不同稳定剂对酚醛-缩醛-有机硅型胶粘剂在不同温度下胶接强度的影响

稳 定 剂	用 量 %	不同温度下的剪切强度 (公斤/厘米 ²)			
		20℃	200℃	350℃	200℃处理200 小时后， 在200℃测
—	—	160~200	75~90	20~50	40~60
唑 啉	1	200	86	37	85
乙 酰 丙 酮	1	198	102	18	37
亚 硝 酸 钠	0.5	198	70	27	45
羟基二苯胺	1	181	101	32	52
苯基- α -萘胺	1	194	96	37	0
苯基- β -萘胺	1	174	89	32	48
吩 噻 嗪	1	204	86	42	11

解。为了防止高分子化合物在这种情况下氧化分解，加入少量稳定剂是极其重要的。表1—3 为不同稳定剂 对于酚醛-缩醛-有机硅型胶粘剂（相当于国产牌号热结胶61,63,64类型）耐热性能的影响。

综上所述，各种胶粘剂的组成是复杂的，使用要求也不尽相同，但任何一种胶粘剂，粘料是不可缺少的一个组份，此外根据要求可能包括其他一方面或几方面组份，但并不一定完全具备，这要视具体使用要求而定。各种常用胶粘剂的组成配方将在相应的章节里介绍。

第二节 胶粘剂的分类

胶粘剂的种类繁多，组成各异，要将各种不同性质和用途的胶粘剂整理分类存在着许多不同的看法，为了便于研究和应用，常见的分类方法有以下几种：

1. 按照胶接接头的受力情况可分为结构胶与非结构胶

结构胶具有较高的强度，其胶接接头能承受较大的载荷；例如在航空工业及家俱生产上，结构胶用于胶接受力结构或次受力结构的制件。在设计金属胶接结构时，所使用的结构胶应该符合以下几项主要的指标：在室温时胶接剪切强度在150~300 公斤/厘米²范围内；剪切疲劳强度，经10⁶ 循环应在40~80公斤/厘米²范围内；剪切持久强度经200 小时应为80~120 公斤/厘米²；此外，在很多情况下胶接结构要求保证不均匀扯离强度为50~70公斤/厘米。

非结构胶一般不承受任何较大的载荷，用来胶接受力较小的制件或作为定位之用。

2. 按照胶粘剂的主要组份（粘料）的化学性质可分为有机胶粘剂和无机胶粘剂两大类

在有机胶粘剂中包括：

(1) 属于动物性来源的有鱼胶、骨胶、酪素胶等。

(2) 属于植物性来源的有淀粉、糊精、大豆蛋白胶以及天然橡胶等。

(3) 以合成高分子化合物为基础的胶粘剂又分为热固性树脂胶粘剂、热塑性树脂胶粘剂以及合成橡胶胶粘剂三类。

表 1—4 胶 粘

有 机 胶				
结 构 胶 粘 剂	天然胶粘剂	合 成 高 分		
		热固性高分子胶粘剂		热塑性高 (包括合成
		种 类	用 途	种 类
		环氧树脂 聚氨酯 有机硅 聚酰亚胺(PI) 聚苯并咪唑(PBI) 聚次苯基硫醚	金属、塑料、玻璃、木材等 金属、塑料、皮革、橡胶等 金属耐高温用 同 上 同 上 同 上	聚丙烯酸酯 聚甲基丙烯酸酯 甲醇胶
非 结 构 胶 粘 剂	动物胶	酚醛树脂	木材、纸张、金属、塑料	聚酰胺(尼龙)
	植物胶	脲醛树脂	木材、纸张	合成橡胶
	用于木材、皮革、纸张、纤维的胶接	间苯二酚甲醛树脂	金属与木材、石棉、水泥	聚醋酸乙烯酯
		聚酯树脂 呋喃树脂	聚酯薄膜、光学设备 热塑性塑料、石墨	聚乙烯醇缩醛 过氯乙烯树脂