

合成胶粘剂及其应用

徐全祥 主编



辽宁科学技术出版社

合成胶粘剂及其应用

徐 全 祥 主 编



辽宁科学技术出版社

一九八六年·沈阳

合成胶粘剂及其应用

Hechengjiacaozhuanji Jiqi Yingyong

全 1 册 1 分册

辽宁科学技术出版社 (沈阳市南京街6段1里2号)
沈阳市新华书店发行 沈阳市第二印刷厂印刷

开本: 797×1092 1/32 印张: 18 字数: 454,000

1985年12月第1版 1986年3月第1次印刷

责任编辑: 刘绍山

插图: 云 桂

封面设计: 邹君文

责任校对: 苏太和

印数: 1—9,000

统一书号: 15288·196

定价: 3.60元

(委托出版)

前 言

我国合成胶粘剂的研究、生产和应用技术正在迅速发展，呈现一派欣欣向荣景象。合成胶粘剂是一类新型材料，它可以通过粘附作用将各种被粘物牢固地结合在一起，它已成为传统的机械连接（焊接、铆接和螺接等）之外的新连接形式。胶接连接具有工艺简单、粘接强度高、牢固可靠、应力分布均匀，密封、防腐、节能、减轻结构重量和经济效益显著等特点，因而在国民经济中起着日益重要的作用。为了更进一步促进胶接技术的发展，培训粘接技术人员，特编此书，供有关人员参考。

本书系统地介绍了合成胶粘剂及其发展概况和理论知识。理论和应用并重，取材新颖。全书共分十六章，重点介绍了以环氧树脂及其配合剂、酚醛树脂和橡胶为基料的胶粘剂，对多种改性胶粘剂作了较详细的介绍，并对其的一些重要胶粘剂也进行了介绍。使读者在了解合成胶粘剂的理论知识和技能的基础上，为应用胶粘剂或研制新的胶种提供了有利的条件。本书阐述了合成高分子胶粘剂有关高分子化合物的结构与性能的关系和粘接原理，并列举了许多生产适用的胶粘剂配方、胶接接头设计、胶接工艺和安全操作技术等有关资料供参考。

本书由徐全祥、陈素梅、张桂兰、王淑荣四同志合编，由徐全祥同志定稿，并邀请沈阳市粘接技术协会学术委员会主要成员沈阳工业学院李子东讲师、沈阳化工学院王克钦讲

师、沈阳石油化工设计研究院刘希浩工程师、沈阳第四橡胶厂赵寿洲工程师进行审阅并提出宝贵意见。本书在编写过程中自始至终受到东北工学院化学系、普化教研室主任、副教授张式和、沈阳市工业技术交流中心、沈阳市粘接协会秘书长徐国华、沈阳市科技干部进修学院副院长申建华等领导同志的热情支持和具体帮助，于此，一并致以衷心的感谢。

限于时间和水平，本书定有不妥或错误之处，欢迎读者批评指正。

编 者

1986年2月

目 录

第一章 概论	1
第一节 胶粘剂与胶接技术的发展简史.....	1
第二节 合成胶粘剂的功能.....	3
第三节 胶接的优缺点.....	6
第四节 胶粘剂的分类.....	11
第五节 胶粘剂的组成.....	18
第六节 合成胶粘剂的应用.....	30
第二章 胶接机理及影响胶接强度的因素	34
第一节 胶接过程与胶接接头的破坏.....	34
第二节 胶接机理.....	39
第三节 影响胶接强度的主要因素.....	48
第四节 本章小结.....	62
第三章 环氧树脂胶粘剂	69
第一节 环氧树脂的分类.....	70
第二节 双酚A型环氧树脂胶粘剂.....	77
第三节 环氧树脂胶粘剂各类配方简介.....	154
第四节 几种新型环氧树脂胶粘剂.....	175
第五节 国外环氧树脂胶粘剂的发展概况.....	182
第四章 酚醛树脂胶粘剂	187
第一节 酚醛树脂.....	187
第二节 酚醛树脂胶粘剂.....	192
第三节 改性酚醛树脂胶粘剂.....	200

第四节	间苯二酚—甲醛树脂胶粘剂·····	224
第五章	脲醛树脂胶粘剂·····	227
第一节	概述·····	227
第二节	脲醛树脂胶的合成·····	228
第三节	脲醛树脂胶粘剂的制备工艺·····	240
第四节	脲醛树脂胶粘剂的调制·····	247
第六章	聚氨酯胶粘剂·····	262
第一节	聚氨酯胶粘剂的特点和应用·····	262
第二节	多异氰酸酯及聚氨酯的合成机理·····	263
第三节	聚氨酯胶粘剂·····	269
第四节	预聚体型聚氨酯胶粘剂·····	275
第五节	多异氰酸酯胶粘剂·····	282
第七章	不饱和聚酯树脂胶粘剂·····	285
第一节	不饱和聚酯树脂胶粘剂的组成·····	285
第二节	不饱和聚酯树脂的固化·····	290
第三节	不饱和聚酯树脂胶粘剂的性能和用途·····	293
第八章	丙烯酸酯类胶粘剂·····	297
第一节	α -氰基丙烯酸酯胶粘剂·····	297
第二节	厌氧胶·····	306
第三节	第二代丙烯酸酯胶粘剂·····	318
第九章	有机硅胶粘剂及杂环胶粘剂·····	325
第一节	有机硅胶粘剂的特点及分类·····	325
第二节	硅树脂型胶粘剂·····	326
第三节	硅橡胶胶粘剂·····	330
第四节	杂环胶粘剂·····	338
第十章	热塑性树脂胶粘剂·····	346
第十一章	热熔胶粘剂·····	360

第一节	热熔胶的优缺点	360
第二节	热熔胶的组成	361
第三节	热熔胶的分类	362
第四节	几种常用的热熔胶粘剂	365
第五节	热熔胶的施工工艺	375
第六节	热熔胶的应用和发展概况	377
第十二章	橡胶胶粘剂	380
第一节	概述	380
第二节	橡胶胶粘剂的组成	382
第三节	氯丁橡胶胶粘剂	392
第四节	丁腈橡胶胶粘剂	409
第五节	聚硫橡胶胶粘剂	414
第六节	天然橡胶胶粘剂	427
第七节	丁苯橡胶胶粘剂	429
第十三章	压敏胶粘剂	433
第一节	压敏胶粘剂的特点及组成	433
第二节	压敏胶粘带	434
第三节	几种重要的压敏胶粘剂简介	438
第十四章	无机胶粘剂	442
第一节	无机胶粘剂的发展概况	442
第二节	无机胶粘剂的分类和性能	443
第三节	无机胶粘剂的用途	445
第四节	磷酸—氧化铜无机胶粘剂	446
第五节	硅酸盐型无机胶粘剂	453
第十五章	胶接技术	460
第一节	胶接接头的设计	460
第二节	合理选择胶粘剂	472

第三节	胶粘剂的配方改进措施·····	473
第四节	胶接工艺·····	474
第五节	胶接工艺中补强措施·····	488
第十六章	安全基础知识及防护措施·····	494
第一节	胶粘剂的毒性概述·····	494
第二节	几种常用胶粘剂的毒性·····	494
第三节	防护措施·····	503
附录一、	胶接试件机械性能的测定方法（摘要）·····	505
附录二、	几种常用塑料和橡胶的简易鉴别方法·····	509
附录三、	各类胶粘剂的性能简表·····	513
附录四、	根据剂接接头的工作温度选用胶粘剂参考表··	515
附录五、	国产部分胶粘剂配方参考表·····	515
附录六、	国产胶粘剂新产品简介·····	548
附录七、	参考文献·····	567

第一章 概 论

在工农业生产和我们的日常生活中，经常会遇到胶粘剂〔粘合剂〕与胶接问题。胶粘剂是一种通过粘附作用，使被粘物结合在一起的物质。它具有粘结性能和力学性能。被粘物是准备胶接的物体或胶接后胶层两边的物体。胶接是用胶粘剂将被粘物表面连接在一起的过程。胶接是一种新技术。它已成为某些铆接、焊接、螺接或其它传统连接形式所不能代替的新工艺。这种新工艺具有粘接强度高、牢固、可靠、光滑、美观、节能和经济等特点，已成为军工、航空、交通运输、轻工、化工以及建筑等行业的重要的专门技术之一。近二、三十年来，在国内外发展非常迅速，已渗透到各个领域，应用范围日益广泛，经济效益十分明显，很有发展前途，已经引起各方面的重视。我们要研究与开发新胶种，大力推广、应用胶接新技术，不断提高经济效益，争取为我国的四化建设作出更大的贡献。

第一节 胶粘剂与胶接技术的发展简史

胶接是一种古老而又崭新的技术。在人类历史中，胶粘剂的应用已有几千年的历史。根据现有文字记载，我国是世界上应用胶接技术最早的国家。早在数千年前，我国劳动人民就掌握了许多天然胶粘剂。例如：

一、我国秦朝以糯米浆与石灰制成的灰浆，作为万里长城基石的胶粘剂，使得长城迄今仍屹立于世界的东方，成为

中华民族古老文明的标志。其它，如许多出土文物、工艺品、棺木等也都使用了胶粘剂。象汉墓马王堆出土的棺木，就是在公元前 200 年，用糯米浆配以防腐剂制成棺木密封剂，再加上其它措施，使得在二千多年后棺木出土时，棺木里的女尸不但不腐，而且骨肉及关节仍有弹性，从而轰动了世界。

二、我国古代重要武器——弓箭是具有韧性和弹性的制品。在它的制造过程中，使用了大量的胶粘剂。

三、墨是我国古代特有的产品。它是用骨胶和松烟或碳黑配制而成的。墨在我国文化发展史中起了很大的作用。其后，墨的制法在宋代又传入了日本。

上述我国古代所使用的各种胶粘剂大都属于天然高分子材料的范畴。由于这些胶粘剂本身的粘接强度不高。耐水、耐霉性差等原因，因此，在使用上有很大的局限性。

天然高分子胶粘剂沿用了几千年，直到1909年由贝克隆特发明了酚醛树脂以后，才逐步出现了合成胶粘剂。到本世纪三十年代，由于现代工业部门，尤其是航空工业发展的需要，以及合成高分子材料的发展，出现了以合成树脂为粘料的新型胶粘剂——合成胶粘剂，胶接金属材料的结构胶也开始在飞机制造工业上应用了。1942年，美国最先制成酚醛—氯丁橡胶型胶接金属的胶粘剂，德国和法国大量发展了聚氨酯胶粘剂，主要用于轮胎、潜艇和其它军工武器方面，也用于制鞋、包装及织物等工业部门。这种胶粘剂具有强度高、弹性好等特点。1941年，英国发明了酚醛—聚乙烯醇缩醛混合型结构胶粘剂。1944年7月，英国以牌号为 Redux 用于战机主翼的粘合，并获得成功。到了五十年代，环氧树脂胶粘剂的应用和研究便有了一个飞跃，这是因为这种胶粘剂与其它类型胶粘剂比较，粘接强度高、适应性强、种类多，又可配制成全

溶剂的胶粘剂。环氧树脂与其它树脂等配合，便可大大地扩大应用范围，因此，成为当时的主要胶粘剂。1957年，美国又发明了氰基丙烯酸酯胶粘剂，开创了瞬间粘合的新时期。其后不久又出现了隔绝空气即会粘合的厌氧胶，六十年代出现了热熔胶粘剂。近年来，又有了第二代丙烯酸酯胶粘剂。接着日本对紫外光固化反应性丙烯酸酯胶粘剂进行了研究，并把这种胶粘剂称为第三代丙烯酸酯胶粘剂。与此相类似的光固化胶粘剂也正在继续开发中。合成胶粘剂将进一步跨入新的胶粘剂时代。

我国在解放前基本上没有合成高分子工业和合成胶粘剂工业。建国后的三十多年来，我国的合成胶粘剂工业和粘接技术同其它科学技术一样，也得到了迅速发展。合成胶粘剂的研究、生产和应用的组织与队伍，在全国各地相继建立并在逐步发展壮大。胶粘剂与粘接技术在工农业生产上和日常生活中的应用范围正在日益扩大。合成胶粘剂工业和粘接技术的发展正呈现一派欣欣向荣、生气勃勃的景象。目前，我国胶粘剂的品种已接近 600 种，产品的产量与质量都在不断提高。由于我国石油化学工业的飞跃发展，必将促进胶粘剂工业与粘接技术的突飞猛进。

需要指出的是：我国的胶粘剂工业及其应用技术与国外某些现代化工业发达的国家相比，尚有一定差距。我们要急起直追，赶超世界先进水平。

第二节 合成胶粘剂的功能

随着石油化学工业特别是合成高分子工业的发展、胶粘剂新品种的不断增多、胶接技术的发展，从而胶接接头的可靠性日益提高。胶粘剂的有效功能在很多领域中日益显示出

来。例如在机械工业中，胶粘剂的用量虽然占胶粘剂的总消耗量还不多，但胶粘剂的许多优点，特别是在产品设备的连接、密封、修复等方面，发挥了突出的功能。下面列举出胶粘剂的有效功能供参考。

一、结构粘合

通过结构胶把要求承受较大应力和较长时间负荷的物体粘接在一起，相当于组成了连成一体结构材料。胶接这种材料必须具有足够的胶接强度，不仅要求高的剪切强度，还要求较高的不均匀扯离强度等，从而使这种胶接接头能经得住振动、冲击、疲劳等各种负载的考验，同时要求它具有一定的耐热性、耐候性、耐介质等性能，在较苛刻的环境条件下工作。

二、耐高温

各种胶粘剂的最高使用温度是不同的，普通胶粘剂耐温在 150°C 以下，酸酐类固化的环氧树脂胶粘剂能耐 200°C ，环氧酚醛胶粘剂耐温 175°C — 260°C ，聚酰亚胺胶粘剂在 227°C 下可使用30,000小时，在 316°C 下仍有一定的韧性。利用合成胶粘剂结合特种无机材料可制成烧蚀材料。一般合成胶粘剂耐高温性能较差，如果要求能耐更高温度，就要使用无机胶粘剂。目前应用较多的磷酸——氧化铜无机胶粘剂可耐 800°C ，胶层脆性较大，因而它在使用上具有局限性。现在国内外在积极研制性能较好的能耐 $1,200^{\circ}\text{C}$ 以上的无机胶粘剂，个别的可在 $2,000^{\circ}\text{C}$ 以上使用。

三、耐超低温

能在深度冷冻状态下使用的胶叫做超低温胶。聚氨酯胶粘剂在 -196°C 下能保持很高的胶接强度和韧性。改性环氧胶粘剂，可用于超低温的结构粘合。国外现在有一种尼龙改

性环氧胶粘剂，它的连续使用温度范围为 $-251-149^{\circ}\text{C}$ ，在低温下经过24小时之后，它的拉伸强度为436公斤/厘米²。

四、密封

(一) 紧固密封

现在有一种正在推广使用的厌氧胶，它具有与空气接触不会固化，而当它一旦与空气（氧）隔绝就能很快固化的特点。这种胶粘剂在我国也有产品，现在研制新品种，努力提高质量。有些部门使用厌氧胶作为紧固螺钉的新工艺，已开始收到良好的效果。在机械、车辆、拖拉机、船舶等工业部门，在振动条件下使用的各种器械，应用厌氧胶紧固螺钉而收到功效的事例有很多。

(二) 液态密封

利用密封胶作为液态密封垫片（新型液态垫圈）比传统的密封固体垫片的密封性能好。某些密封胶粘剂在常温下是流动性液体，涂在机械连接部位，就能形成具有弹性的胶膜，紧固力越大，胶膜就越薄，胶粘剂本身分子结合力也相应地增大，流体在结合面内流动则更困难，因而液态密封圈具有很高的密封性和耐压效能，同时它的耐振动，耐冲击等性能也都很好。因而它已成为解决“跑、冒、滴、漏”等老大难问题的新型材料。

五、瞬间粘合

(一) 瞬干胶

它是以 α -氰基丙烯酸酯等为重要基料的胶粘剂。这种胶粘剂的最大特点是粘合速度快，胶接强度较高，应用范围较广。这种胶本身的缺点正在逐步被克服，世界各国竞相研制，现已发展有数十个品种。

(二) 医用粘合

医用粘合瞬干胶，在脏器的粘合，外伤止血等方面都已收到良好的效果。这种胶粘剂的新品种不断涌现，应用范围日益扩大，受到人们的重视。它是一种很有发展前途的胶粘剂。

六、水下粘合

我国在水利工程等方面利用了水下粘合新工艺，提高了混凝土的抗渗、堵漏、抗冲刷和耐磨等性能，并可将陆上的预制件放在水中与水下基础构件粘接起来，大大地加快了施工速度，简化了施工工艺。这种新工艺在水电部十多个部门已开始应用，试行效果良好。

七、推动新型材料的开发

由于胶粘剂具有特殊功能，它的出现推动了新型材料的开发，可以说胶粘剂是发展新型材料的介质和动力，同时它本身也已经成为一种新型材料。就人造板而言，它已从原来的胶合板向更高质量的胶合板方向发展，进而生产出刨花板、纤维板以及各种装饰贴面板等木材胶合制品。用酚醛树脂胶粘剂制成的木材层压材料，具有质地坚硬、耐热、耐腐蚀等优异性能，远远地优于普通木材。

玻璃钢也叫玻璃纤维增强塑料，是一种复合材料。它集中了合成树脂和玻璃纤维的优点，具有强度高，重量轻、隔声、减振并能耐瞬时高温烧蚀，同时它的电性能和耐化学介质的性能也都很好，它的应用范围日益扩大。

第三节 胶接的优缺点

金属结构胶粘剂的出现可以说是胶粘剂的发展史上的重大突破。这是因为使用金属结构胶粘剂的胶接工艺同铆接、螺栓连接等机械连接方法相比，具有一系列的优点。突出表

现在以下几个方面：

一、优点

(一) 整个胶接面都能承受荷载，因此机械强度比较高。

例如两块钢板间的连接，采取胶接（粘合面积为 25.4×25.4 毫米²）比铆接（铆钉直径6.35毫米）抗剪强度高40—95%，具体数据见表1—1。

表1—1 胶接与铆接强度比较〔抗剪强度（公斤/厘米²）〕

钢板厚度（毫米）	连 接 方 式	
	胶 接 (面积 25.4×25.4 毫米 ²)	铆 接 (铆钉直径6.35毫米)
1.35	147	105
3.18	274	140

(二) 胶接接头的应力分布比较均匀

由于胶接避免了焊接变形和铆接钻孔等造成应力集中，因此使应力（剪切应力）能在全部胶接面上比较均匀地分布，如图1—1所示，耐疲劳强度、使用寿命相应地增长了。同时蠕变性能，耐候性能都有所改善。如胶接的薄板，其耐振性要比铆接和螺栓连接高40—60%。

应力集中的消除对提高构件的疲劳寿命具有十分重大的意义。国外曾在如图1—2所示的工字梁结构上进行了铆、焊、胶三种工艺的对比试验，其结论是胶接结构的疲劳寿命分别是铆接结构和焊接结构的六倍和五倍。

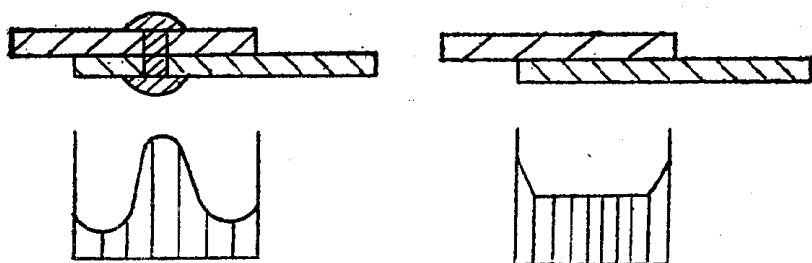


图1—1 铆接、胶接接头应力分布图

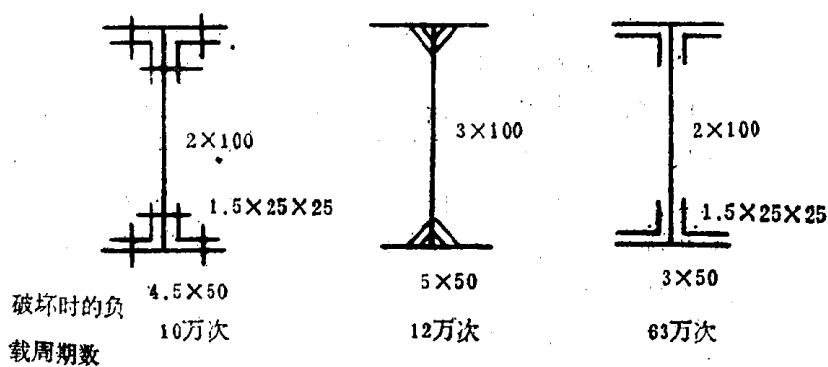


图1—2 不同结构工字梁的疲劳试验