

胶粘剂 和胶接技术

国防工业出版社

胶粘剂和胶接技术

夏文干 赵桂芳 曾令况 编著

国防工业出版社

1.255
自本

内 容 简 介

本书较系统地介绍了胶粘剂和胶接技术。全书共分九章。书中介绍了胶接的特点及其在国民经济中的作用,各种胶接理论,各类胶粘剂,胶接接头设计,胶接表面的各种处理方法,胶粘剂的选择和胶接工艺,胶接应用实例,详细地介绍了胶粘剂和胶接性能的鉴定方法,胶粘剂的老化试验方法。附录中汇集了二百余种胶粘剂的组成、性能和应用概况,供读者选择参考。

本书可供从事胶接工作的工人、工程技术人员参考,也可供大专院校有关专业师生阅读。

胶粘剂和胶接技术

夏文干 赵桂芳 曾令况 编著

*

国防工业出版社出版发行

新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092¹/₁₆ 印张17⁷/₈ 413千字

1980年6月第一版 1990年2月第三次印刷 印数: 21,001—27,000册

ISBN 7-118-00589-4/TQ·21 定价: 5.90元

前 言

胶接是一种比较新的连接技术。它和焊接、铆接、螺钉连接相比具有一系列重要的优点。例如：应力分布均匀，接头光滑，重量轻，成本低，连接不变形以及几乎可以将任何金属、非金属连接在一起。因而它越来越多地应用于国民经济各部门，特别是航空、电子、船舶和机械工业部门应用更为广泛。

我国解放二十多年来，在毛主席无产阶级革命路线指引下，胶接技术发展很快。新的胶接材料和胶接技术不断出现，胶接应用越来越广泛。为了适应胶接技术的飞速发展，我们本着交流经验，共同总结提高的精神编写了这本“胶接技术”。

本书力求从实际使用出发叙述胶接的全过程。同时适当介绍了一些胶接和胶粘剂理论。书中也介绍了国外的一些情况。

由于我们实践经验不足，理论水平有限，难免存在不少错误和缺点。衷心希望广大读者提出宝贵意见，以便修改和补充。

本书在编写过程中得到各兄弟单位大力支援，特别是得到西北工业大学林德宽同志、原重庆工业大学贝有为同志热情指导，西北工业大学张懋炯同志及我单位许多同志也给了很大的帮助，在此致以衷心感谢。

编 者

目 录

第一章 绪论	1
第一节 胶粘剂的发展及其在国民经济中的作用	1
第二节 胶接的特点及改进途径	3
第三节 胶粘剂的分类	5
第二章 胶接理论	7
第一节 实现胶接的条件	7
第二节 胶接理论	9
第三章 胶粘剂的通用配合剂	14
第一节 概述	14
第二节 固化剂与硫化剂	14
第三节 硫化促进剂	20
第四节 防老剂	21
第五节 填料	22
第六节 增塑剂和增韧剂	24
第七节 稀释剂和溶剂	26
第八节 增粘剂(偶联剂)	31
第四章 树脂基胶粘剂	35
第一节 酚醛树脂胶粘剂	35
第二节 环氧树脂胶粘剂	41
第三节 其它类型的胶粘剂	52
第五章 橡胶型胶粘剂	65
第一节 概述	65
第二节 丁腈-酚醛胶粘剂	65
第三节 氯丁-酚醛胶粘剂	66
第四节 氯丁橡胶胶粘剂	67
第五节 丁腈橡胶胶粘剂	68
第六节 丁苯橡胶胶粘剂	69
第七节 丁基橡胶胶粘剂	70
第八节 聚硫橡胶胶粘剂	71
第九节 氯磺化聚乙烯胶粘剂	72
第六章 胶接接头设计	74
第一节 胶接接头受力分析	74
第二节 胶接接头形式	80
第三节 胶接接头形式的选择	88
第四节 胶接接头结构尺寸的确定	89
第七章 被胶接材料的表面处理	92
第一节 被胶接材料表面处理的重要性	92

第二节	常用表面处理方法	93
第三节	金属表面处理方法	96
第四节	塑料表面处理方法	107
第五节	橡胶表面处理方法	112
第六节	其它材料表面处理方法	113
第八章	胶接工艺	117
第一节	选择胶粘剂的基本原则	117
第二节	胶粘剂的保管	117
第三节	胶粘剂的配制	118
第四节	胶粘剂的涂敷方法	118
第五节	胶粘剂的固化	122
第六节	胶接点焊	130
第七节	蜂窝夹层结构胶接	134
第八节	典型胶接工艺举例	139
第九节	胶接工艺对胶接强度的影响	149
第十节	安全技术	152
第九章	胶粘剂和胶接性能检验	154
第一节	胶粘剂的物理化学性能测定	154
第二节	胶接件的机械性能测定	159
第三节	蜂窝夹层结构机械性能测定	169
第四节	胶粘剂的老化试验	172
第五节	胶接质量的非破坏性检验	181
参考资料		186
附录一	国产部分胶粘剂一览表	187
	天然胶粘剂 (附表1-1)	188
	无机胶粘剂 (附表1-2)	189
	橡胶基胶粘剂 (附表1-3)	190
	树脂基胶粘剂 (附表1-4)	194
	橡胶-树脂基胶粘剂 (附表1-5)	238
	导电胶粘剂 (附表1-6)	250
	胶接点焊胶粘剂 (附表1-7)	256
	密封胶 (附表1-8)	264
附录二	各类胶粘剂的性能简表	270
附录三	各种材料胶接选用胶粘剂索引	271

第一章 绪 论

第一节 胶粘剂的发展及其在国民经济中的作用

凡能形成一薄膜(层),靠此薄膜(层)将一物体与另一物体的表面紧密地连接起来,起着传递应力的作用和满足一定的物理、化学性能要求的非金属物质称为胶粘剂(或粘接剂、粘合剂),简称胶。

藉胶粘剂实现的连接称胶接。

胶接是人类使用的古老而普通的连接方式。生活中所用的浆糊,木工所用的骨胶,已有几千年历史了。只在新型高聚物材料发展后,胶接技术才在现代工业、农业及其它行业中获得广泛的应用。在许多地方,为了特殊的需要,还可以进行混合连接,如:胶接点焊、胶接铆接和胶接螺钉连接等。

恩格斯说:“科学的发生和发展从开始起便是生产所决定。”胶接技术的发展正是这样。三十年代以前,胶粘剂仅以动物胶和植物胶为主,它仅用于胶接纸张一类的材料,发展缓慢。木材是最早的结构材料之一,它首先用来制造各种木器、胶合板以及早期的木质飞机,使用的胶粘剂是酪素胶。第一次世界大战时期,发现用于航空工业的主要木质构件上的酪素胶耐湿性有限,容易长霉。这就有必要进行改进。1930年开始出现了以合成树脂为基础的配合其它材料的新型胶粘剂。它和动物胶、植物胶相比有很多优点:强度高,既耐潮湿又能防霉,能适应许多恶劣环境。

酚醛树脂是第一个用来代替酪素胶的合成胶粘剂。随着航空工业的高速发展,促进了高分子化学的发展。特别是第二次世界大战期间,由于胶接有其独特的长处,欧美各国在飞机装配上竞相采用胶接作连接形式。从而相应地产生了供金属胶接的高剪切强度、高剥离强度的以酚醛树脂为基体的胶粘剂。例如:酚醛-氯丁胶粘剂,酚醛-丁腈胶粘剂等。由于这些胶粘剂的研究和应用,使胶粘剂进入了结构胶的领域。所以结构胶接是从航空工业的发展开始的,以后再逐步扩大到其它领域。酚醛基胶粘剂有优点,但也有某些不足,例如:几乎都含有溶剂、固化温度较高和固化压力比较大等。这就促使人们寻找研究新的胶粘剂。1940年环氧树脂在工业上获得了应用,发展迅速,用途广泛。五十年代初正式工业生产以后,产量大幅度上升。由于它不仅具有酚醛树脂胶粘剂的强度,而且可以制成室温(或低于室温)固化的、不含溶剂的使用方便的胶粘剂。因此,1950年出现了以环氧树脂为基础的胶粘剂。至今在结构胶中主要的仍是以酚醛树脂和环氧树脂为基础的胶粘剂。

航空工业和宇宙航行的发展,如:飞机的马赫数接近3时,驻点温度达250~300℃,宇宙飞行器表面温度更高,上述胶粘剂满足不了使用要求。五十年代末出现了芳杂环聚合物胶粘剂,如:聚酰亚胺(PI)胶粘剂,耐热性比PI稍差的聚苯并咪唑(PBI)胶粘剂;耐热性比PI好的经改性的聚苯并噻唑(PBT)胶粘剂和聚苯撑(PP)胶粘剂等。此外,在

宇宙航行中还采用了一些无机陶瓷类高温胶。但是, 目前作为超高温胶粘剂, 芳杂环还是处于领先地位, 尽管研制时间不长, 随着宇宙、航空事业的发展, 这类胶是大有希望的。

从早期的动物胶、天然胶到现代使用的各种胶粘剂, 由于使用的领域不同, 被胶接物的特性不同, 胶接工艺也就很不相同。表 1-1 为胶粘剂发展的大概情况。

表1-1 胶粘剂发展概况

年 代	胶 粘 剂 发 展 概 况
最早期	粘土、石蜡、血蛋白、明矾、淀粉、骨胶、糊精
1791年	天然橡胶胶浆胶粘剂
1800年	酪素胶作为商品出售
1823年	天然橡胶胶粘剂、烟片胶胶粘剂
1843年	美国橡胶胶粘剂专利出现
1855~1865年	乳胶胶粘剂
1914年	酚醛树脂胶粘剂专利出现
1917年	酪素胶用于航空工业
1925~1927年	环化橡胶胶粘剂
1920~1930年	纤维素酯胶、醇酸树脂胶
1930~1935年	压敏胶粘剂
1937年	脲醛(氨基树脂)胶
1938~1942年	间苯二酚-甲醛-胶乳胶粘剂
1939~1944年	合成橡胶胶粘剂(德国的异氰酸酯胶粘剂, 美国的氯丁、丁腈以及丁苯橡胶胶粘剂)
1940年	氯化橡胶胶粘剂
1941年	工业上开始将胶粘剂用于木材和金属胶接
1942年	三聚氰胺-甲醛胶粘剂
1942年	氯丁酚醛胶、丁腈酚醛胶作为结构胶胶接金属
1947年	聚氨酯胶开始应用
1950年	环氧树脂结构胶
1952年	羧基弹性体胶及其改性胶
1955~1957年	氨基丙烯酸型胶粘剂
1958年	芳杂环高分子化合物胶粘剂

随着胶接技术的应用范围不断扩大, 胶粘剂产量越来越大, 品种也不断增多。1972年仅资本主义世界胶粘剂消费达 126 万吨/年。日本 1966 年生产胶粘剂约 30 万吨, 1971 年为 64.5 万吨, 到 1972 年达到了 69.5 万吨。胶接技术不仅应用于一般的建筑工业、车辆制造、仪器仪表、电子、光学器件的装配, 机械零件的胶接, 而且更大量地应用于飞机、火箭、导弹、雷达装置、人造卫星、宇宙飞船和核潜艇等。仅举飞机为例, 目前世界上用胶粘剂胶接零部件的飞机就有一百种以上, 其中包括轰炸机、战斗机、水上飞机、运输机、直

升机、客机等各种类型。

勤劳勇敢的中国人民早在三千多年前就已使用天然植物胶和动物胶。两千多年前秦始皇统一了中国，为了抵御侵略，修筑了名驰中外的万里长城。长城砖与砖之间就用了类似胶粘剂的物质，这种物质不断发展，成为现在建筑必需的石灰、水泥、沙浆。然而解放前，由于反动派的残酷统治压迫，胶粘剂、胶接技术没有得到发展，仍停留在天然胶和动物胶的水平上。解放后，在毛主席无产阶级革命路线指引下，广大从事胶接技术的工人、工程技术人员，遵照伟大领袖毛主席关于“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。”的教导，在大跃进的1958年就已研制出多种金属结构胶。十几年来从无到有，从小到大，从少到多地发展了自己的胶接技术。胶粘剂品种越来越多，有的胶粘剂已进入世界先进水平行列。应用范围不断扩大。胶接技术应用见表1-2。

表1-2 胶粘剂在各工业领域中的应用

项 目	主 要 应 用	常 用 胶 粘 剂 品 种
木材制品	构件胶接、层压板、人造木	骨胶、皮胶、酪素胶、酚醛胶、氨基树脂胶、聚乙酸乙烯酯胶、间苯二酚-甲醛胶、环氧胶、脲醛胶
纸 张	胶接包装制品、书籍装订、纸质层压板	糊精、聚乙烯醇、乙烯共聚物、甲基丙烯酸酯、聚酰胺、动物胶、植物胶、酚醛胶、环氧胶
建 筑	修补破损、修路、建筑桥梁、胶接地板、壁板、隔音板	水泥、沥青、天然及合成胶乳、环氧胶
塑 料	薄膜、管材、板材	根据不同情况选用不同胶粘剂
橡 胶	轮胎制造、制鞋、绝缘、减震及密封装置	天然及合成胶乳、聚氨酯胶、多异氰酸酯胶、其它橡胶基胶粘剂
汽 车	刹车片、仪表表牌等	金属用的各种合成胶粘剂
纤维制品	天然纤维、合成纤维各种制品	多异氰酸酯胶、合成胶乳、酚醛胶、聚酯胶、环氧胶、聚醋酸乙烯胶
医 疗	橡皮膏、牙齿、皮肤、骨、血管、外科手术	胶乳、氨基丙烯酸酯类胶、甲基丙烯酸酯类胶、无机胶粘剂
电子工业	电真空密封、囊封、金属胶接、非金属胶接、标碑、天线、波导、机柜、框架胶接、半导体器件制造	金属与非金属用的各种合成胶粘剂、光刻胶
船只舰艇	隔音板、仪器、仪表、通讯器材	金属与非金属用的各种合成胶粘剂
应 变 片	制片、贴片	应变胶
飞 机	机翼、壁板方向舵、蜂窝结构、旋翼、仪器、仪表、螺帽、螺栓	金属用的各种合成胶粘剂
火箭导弹	部件连接、发动机构件、密封、固体燃料的成型	金属用的各种合成胶粘剂
人造卫星 宇宙飞船	太阳电池、仪器的密封	金属用的各种合成胶粘剂

第二节 胶接的特点及改进途径

胶接技术之所以在二十世纪四十年代得到迅速发展，主要是胶接与电焊、钎焊、铆接和螺钉连接等接合技术相比，具有以下优越性：

(1) 可以连接多种多样的弹性模量和厚度不同的材料, 尤其是薄片材料。例如: 印刷电路板的金属箔与基体连接, 除胶接外, 别无其它连接方法。

(2) 可简化机械加工工艺。如: 在制造各种模具时, 胶接冲模卸料板导向部分、多个冲头, 不论模具多么复杂, 均可迅速进行胶接。缩短产品生产周期, 提高产品质量。

(3) 表面光滑, 气动性能良好。

(4) 密封性能良好, 可以减少密封结构, 提高产品结构内部的器件耐介质性能。

(5) 减轻结构重量。用胶接可以得到挠度小、结构小、重量轻的结构。如: 铝合金和钢的复合梁; 铝合金和铜合金的复合结构; 在飞机制造中的蜂窝夹层结构和其它夹层结构。有资料谈到飞机装配中, 变铆接为胶接可以减轻连接件重量的 25~30%。

(6) 延长结构寿命。由于胶接面大, 接头处应力分布均匀, 完全克服了铆钉孔、螺钉孔和焊点周围的应力集中所引起的疲劳龟裂。胶接的多层板结构能够避免裂纹的迅速扩展。直升飞机旋翼, 由于改成胶接结构, 使用寿命可以从 500~600 小时提高到 1500 小时, 甚至超过 6000 小时。

一般铆接强度开始可能超过胶接强度, 但在重复弯曲应力下, 超过一定次数后, 胶接强度则大于铆接强度 (见图 1-1)。美国为试制大型客机 L-1011 进行的大量试验表明胶接结构比铆接的耐疲劳性能提高 10 倍。

(7) 制造成本低。复杂的结构部件, 采用胶接一次可以完成, 而铆接、焊接需要多道工序。并且焊接后会产生变形, 必须校正和精加工, 增加了不必要的重复劳动。在某些情况下, 胶接可以减少零件数量, 节省贵重材料。

(8) 非导电胶有绝缘、绝热和抗震性能。

(9) 有很好的耐腐蚀性能, 可以减少不同金属间连接的电位腐蚀。例如: 铝波导用铝钎焊, 容易产生腐蚀现象, 使波导报废。用胶接就没有这个缺点。

(10) 胶接工序本身需要的劳动量少, 操作人员不需要很高的技术水平, 只需要工作细致、认真就行。劳动强度也较小。

(11) 生产效率高。快速固化胶粘剂可在几分钟甚至几秒钟内就将复杂构件牢固地连接在一起, 无须专门设备。

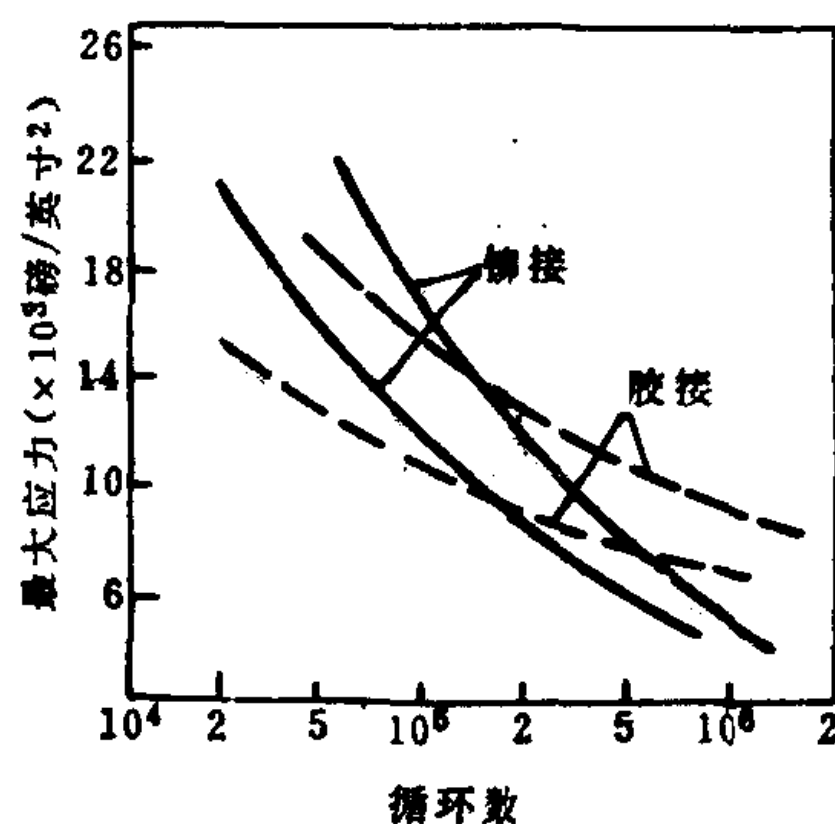
事物总是一分为二的。胶接也有不足之处。主要缺点是:

(1) 热固性胶粘剂的剥离力比较低。热塑性胶粘剂在受力情况下有蠕变倾向。

(2) 某些胶粘剂胶接过程比较复杂。胶接前必须仔细地进行表面处理和保持清洁, 胶接过程中需加温、加压固化, 夹具和设备复杂, 因而使大型和复杂零件的胶接受到限制。

(3) 某些胶粘剂易燃、有毒。

(4) 某些不加配合剂的胶粘剂导热、导电性能不良; 有的在冷、热、高温高湿、生化、日光、化学的作用下, 以及增塑剂散失和其它工作环境作用下而渐渐老化。目前国内外还缺乏完整的资料来鉴定胶接件在各种使用条件下的寿命。



1 胶接结构与铆接结构的疲劳性能
被胶接物: 铝合金, 搭接。

(5) 目前还缺乏准确度和可靠性方面都较好的无损检验胶接质量的方法。质量基本上靠工艺定型后操作者严格按照工艺进行操作来保证。

为使胶接技术应用更加广泛, 目前应根据使用上提出的要求和尚存在的问题, 对以下课题进行探索和研究:

(1) 尽速发展各种可供胶粘剂使用的树脂和辅助材料, 如: 增加胶接面润湿作用的硅烷类增粘剂, 发展提高安全操作的潜伏性固化剂, 发展供多方面使用的胶粘剂。目前, 可供应用的品种还不够多, 应用范围也有限, 应结合实际情况, 推广扩大应用范围。

(2) 研制一些特殊性能的胶粘剂。这些胶粘剂应该具有工艺简单, 贮藏和使用方便(如: 单组分胶粘剂)、室温或中温低压快速固化、能满足较高或较低温度使用的高强度、高韧性的特点。克服目前存在的某些胶粘剂工艺复杂或韧性不足的缺点。

(3) 研制尖端技术需要的各种胶粘剂。如: 瞬时耐高温($2000\sim 3000^{\circ}\text{C}$), 长期使用于 150°C 以上耐某些介质; 长期耐低温(液态氢、固态氢); 长期耐真空、电离辐射; 长期耐海水; 长期耐疲劳的密封性好的胶粘剂。包括结构胶和非结构胶以及特殊用途的透明胶、导电胶等。目前, 国产导电胶都是银粉填料型的, 强度不够高, 韧性更差。有待从各种途径改进, 特别是在胶粘剂的基础成分上努力。

(4) 认真研究胶接理论, 使胶接技术从“必然王国”向“自由王国”发展。这样才能多快好省地发展这门科学。克服目前存在的模仿或盲目的倾向。

(5) 胶粘剂的老化问题。如何解决人工模拟各种自然加速老化与自然老化的换算比, 这是值得注意的。

(6) 研究胶接面的处理方法及效果的检验。研究胶接质量的无损检验。国内外目前虽然有一些报导和应用, 如: 国产胶接质量检验仪(福克仪), 声学无损检验, 超声波检验等等。但只在一定的条件下适用于一定的胶粘剂, 而且还不十分可靠。尤其是声学检验、超声波检验, 可靠程度更差。

第三节 胶粘剂的分类

随着胶接技术的应用不断扩大, 胶粘剂的性能不断提高, 品种越来越多。有必要进行合理的分类。

胶粘剂的分类方法甚多, 说法不一, 至今国内外还没有一个统一的分类方法。我们根据胶粘剂的特点, 认为可作以下分类:

(1) 按来源分: 天然胶粘剂和合成胶粘剂。

(2) 按用途分: 通用胶粘剂和专用胶粘剂。专用胶粘剂中又分: 金属用、木材用、橡胶用等。

(3) 按胶接强度分: 结构胶粘剂和非结构胶粘剂。

结构胶粘剂不论用在哪种胶接接头都能承受较大的应力。在静载荷情况下这类胶粘剂的抗剪强度至少大于 70 公斤/厘米^2 。有时还要求有较好的不均匀扯离强度和疲劳强度等。

非结构胶粘剂不能承受较大载荷, 原则上用于胶接较小零件, 配合另一种装配方式或临时固定之用。

(4) 按胶接工艺分:

按胶粘剂的使用方式分：刷、喷、浸、涂和铺放五种。

按胶粘剂固化时加温条件分：冷固化胶粘剂——在室温下，通常是在 30°C 以下能固化的胶粘剂；中温固化胶粘剂——在 $30\sim 99^{\circ}\text{C}$ 能固化的胶粘剂；高温固化胶粘剂—— 100°C 以上固化的胶粘剂。

按胶粘剂的加压形式分：触压固化胶粘剂——压力在 0.5 公斤/厘米² 以下；压力敏感胶粘剂——使用时借助一定压力使被胶接件胶合，不需要胶接时又可很容易去除，甚至可以反复多次；高压固化胶粘剂——压力大于 1 公斤/厘米² 固化的胶粘剂。

(5) 按使用状态分：液状、粉状、棒状和膜状胶粘剂等。

(6) 按胶粘剂固化以后受热行为分：热塑性胶粘剂和热固性胶粘剂。

(7) 按胶粘剂的基本组成物质分：树脂基胶粘剂、橡胶基胶粘剂和它们的混合体系树脂-橡胶胶粘剂或橡胶-树脂胶粘剂等。此外，还有无机胶粘剂。

(8) 按其它特殊性能分：导电胶、导磁胶、点焊胶等。

表 1-3 是一些分类举例。

表1-3 胶粘剂分类

天然胶粘剂				合成胶粘剂			
动物胶	植物胶	矿物胶	无机胶	合成橡胶	单组分胶		多组分胶
				胶	热塑性胶	热固性胶	
皮胶、骨胶、虫胶、酪素胶、鱼胶	淀粉、糊精、松香、阿拉伯树胶、天然橡胶	硅酸盐、磷酸盐、氧化铅、硫磺、矿物蜡、琥珀、沥青	氧化铜—磷酸、水玻璃、水泥、 SiO_2 — Na_2O — B_2O_3 、无机—有机聚合物	氯磺化聚乙烯橡胶、聚丁二烯橡胶、丁基橡胶、聚异戊二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、聚氨基甲酸酯橡胶、硅橡胶、聚硫橡胶、丁苯橡胶	各种纤维素（醋酸纤维素、硝化纤维素、……）、乙烯类聚合物、饱和聚酯、聚醚（如：聚次苯基硫醚）、聚酰胺、聚酚醚	环氧、酚醛、聚氨酯、有机硅树脂、脲醛树脂、三聚氰胺树脂、呋喃树脂、不饱和聚酯、聚氨基甲酸酯、热固性可溶尼龙、热固性丙烯酸、聚酰亚胺、聚苯并咪唑	酚醛—缩醛 酚醛—环氧 酚醛—聚酰胺 酚醛—缩醛—环氧 酚醛—缩醛—有机硅 酚醛—丁腈 酚醛—聚氨酯 酚醛—氯丁 环氧—丁腈 环氧—聚硫 环氧—聚砒 环氧—尼龙 环氧—聚酰胺（低分子量） 环氧—缩醛 环氧—有机硅 环氧—聚氨酯 环氧—聚醚

从本书附录一所列各种胶粘剂可以进一步了解胶粘剂的分类类型。

第二章 胶 接 理 论

胶接应用范围越来越广，这就要求对胶接这种现象进行理论研究，以推动这门科学的发展。到目前为止，从事胶接工作的人们，在实践中积累了不少经验，通过研究与认识，提出了一些胶接理论。但尚不全面、不系统。各种说法均带有片面性，有的基本上是一些假设。本章除介绍关于胶接表面化学及表面物理现象外，将涉及几种观点，并根据我们的生产实践谈一些看法。

第一节 实现胶接的条件

胶接强度的大小，取决于胶粘剂的组成及其性质、被胶接件的性质和表面状态、胶接工艺（如：固化温度、压力、胶层厚度）等。通常在一定范围内，胶层厚度减小其强度则相应增加。这就说明胶接过程不能只看成是相界面上的一种简单的物理化学过程，而是和被胶接件和胶粘剂组织结构有相互联系的过程。胶接接头在受到外力作用时，由于其粘附强度和内聚强度的不同，其断裂情况有四种形式（见图 2-1）。

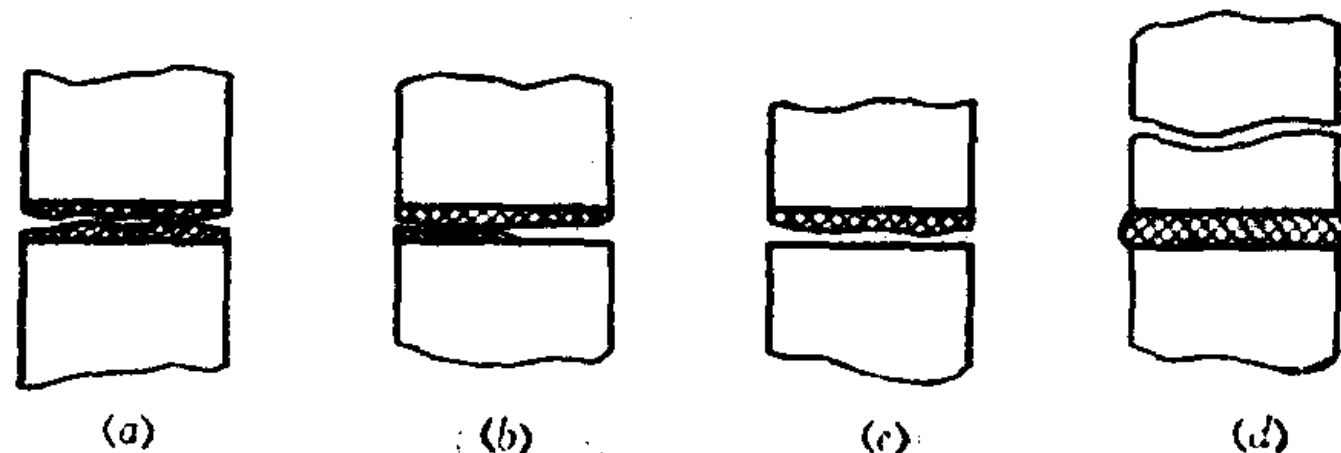


图2-1 胶接件断裂示意图

(a) 胶粘剂内聚破坏；(b) 部分胶粘剂内聚破坏，部分粘附破坏；(c) 粘附破坏；(d) 材料（被胶接件）断裂。

在实际工作中，都力争达到 (d) 种情形，而避免 (c) 种情况的发生。当破坏是 (a) 种情况时应尽量提高胶粘剂内聚强度；(b) 种情形一般能得到较好的胶接强度。在满足胶接强度的条件下，(a)、(b) 的情况出现最多。这就说明要实现牢固胶接，必须使胶与被胶接件实现良好粘附，同时胶层本身足够坚强——胶的内聚强度足够大。下面先谈粘附现象。

物质的三态均存在着粘附现象。只是由于液体和液体、液体与气体、气体与固体的胶合力甚小，没有实际意义。而液体与固体、固体与固体的胶合在我们实际生活中起着重要作用。

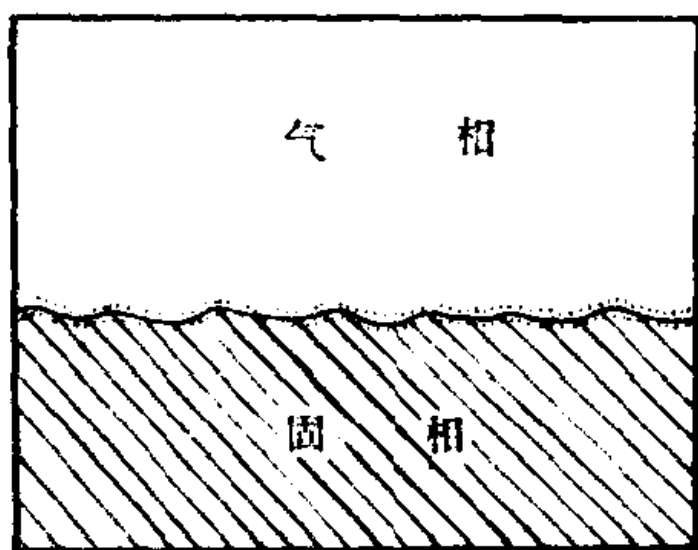


图2-2 气相-固相界面胶合微观图

只是由于液体和液体、液体与气体、气体与固体的胶合力甚小，没有实际意义。而液体与固体、固体与固体的胶合在我们实际生活中起着重要作用。为了便于说明，我们首先谈谈气相与固相之间的关系。人们的常识已经知道，即使宏观很光滑的固体，微观上都是凹凸不平的。固体表面很容易被沾污，刚清洁好的表面，在空气中存放很短的时间就会吸附上一层气体（如图 2-2）。有的金属表面甚至与空气中的氧发生作用，生成一层氧化膜。在图 2-2 中未划线部分代表空气，离固相表面几个埃（Å）处，气相的比重和组分都由于吸附效应而受到影响。

图中界面附近的黑点是吸附的气体分子。它是由于固体表面原子不饱和力场与接近固体表面的气体分子间的力相互作用的结果。而有些气体分子则扩散到固体结晶点阵中去。

这种吸附在多数情况下总是减小固体的表面能。固体表面的吸附又分为分子吸附和化学吸附。分子吸附是表面分子之间的范德华力引起的。化学吸附是由共价键力引起的。范德华力又分为色散力、诱导力和取向力。非极性分子内的电子和原子核在不断运动的过程中会经常发生瞬时的相对位移，而使分子的正、负电荷的重心不重合，产生了瞬时偶极。和它相邻的另一个非极性分子也有这种瞬时偶极产生。两者相互影响使两个接近的偶极处在异极相邻的状态。它们之间有一种力叫色散力。当极性分子和非极性分子靠近时，非极性分子受极性分子的影响，产生诱导偶极。这时诱导偶极和极性分子的固有偶极之间有一种力叫做诱导力。当极性分子和极性分子靠近时，由于有偶极的取向，引起分子间的引力叫做取向力。

范德华力的有效作用距离只有几个埃（Å），力也较小约 0.1~1 千卡/克分子。而化学共价键力约为 10~100 千卡/克分子。范德华力的一个重要性质是引力与其他分子无关。

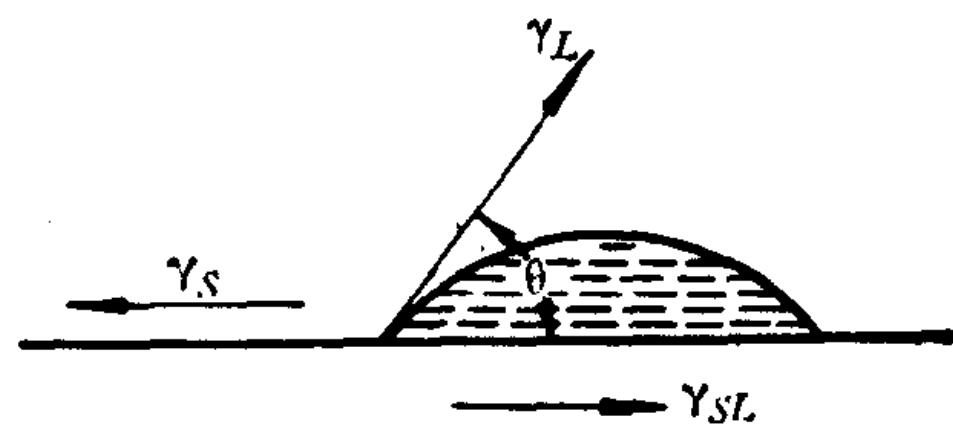


图2-3 液体与固体之间的表面能

为了将两个物体牢固地胶接在一起，首先得保证粘附，而实现粘附的条件之一是被胶接物表面必须能被胶液充分地润湿——即整个表面良好接触。胶接面上的胶粘剂液滴情况（见图 2-3），从力学的观点看，其表面张力与接触角 θ 处于平衡状态。根据久普列方程，

$$W_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (1)$$

式中 W_{SL} ——固体与液体之间的粘附功；

γ_s ——气体介质中的固体表面张力；

γ_L ——固体介质中的液体表面张力；

γ_{SL} ——固体与液体相接面的表面张力。

从图 2-3 可知，当三个张力达到平衡后， γ_s 和 γ_{SL} 的差值可以通过润湿角 θ 求出，

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (2)$$

将方程 (2) 代入 (1) 得：

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

从 (3) 式可以看出：当 $\theta = 0$ 时，则

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + 1) = 2\gamma_L \quad (4)$$

在这种情况下，固体表面完全被液体所润湿。这是达到最好的粘附强度的必要条件。

从 (3) 式看出，当 $\theta = 180^\circ$ 时，则

$$W_{SL} = \gamma_L [1 + (-1)] = 0 \quad (5)$$

在这种情况下，固体表面完全不润湿，粘附强度等于 0。

从 (3) 式看出，当 $\theta = 90^\circ$ 时，则

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + 0) = \gamma_L \quad (6)$$

在这种情况下，固体表面部分润湿，粘附强度居于前两者之间。当然在实际情况下，完全不润湿是不存在的。因此总有一些粘附强度。正是为了提高润湿能力，需对胶接面进行表面处理。

有了好的粘附强度，同时必须具备高的胶层内聚强度，才能达到好的胶接强度。这是前面已提到并为实际工作所证明的。它们之间的关系怎样？实验证明高分子化合物的分子

量较小时，大多数粘度较小，粘附性能好，而内聚强度差。用它胶接其它材料时，胶接强度就差。高分子化合物分子量太大时，一般难溶于有机溶剂，粘度较高，虽然有较大的内聚强度，但粘附性并不好。分子量大时，胶粘剂分子向被粘物扩散性能也不好。因此在实际胶接中，都要求高分子化合物有一定的分子量(见表 2-1)。同时将适当量的高分子量化合物与适当量低分子量化合物搭配也能获得好的结果(见表 2-2)。

表2-1 不同分子量的聚异丁烯对赛璐玢胶接时的剥离强度

聚异丁烯分子量	剥离破坏特征	剥离强度(克/厘米)
7000	内聚破坏	0
20000	混合破坏	369
100000	粘附破坏	67

表2-2 胶接强度与不同分子量环氧树脂搭配的关系

配方组分	比例 (重量份)	抗剪强度 (公斤/厘米 ²)		
		25°C	在100°C水中1小时后	在25°C水中1月后
双酚A环氧树脂 (环氧当量249)	100	17.5	28.7	浸渍开裂
双酚A环氧树脂 (环氧当量249)	80.9	281.4	299.6	279.3
甘油环氧树脂	14.3			
环氧丙烷丙稀醚	3.6			
双酚A环氧树脂 (环氧当量249)	70	111.3	沸腾开裂	146.3
甘油环氧树脂	30			

注：双酚A环氧树脂(环氧当量249)平均分子量约460，甘油环氧树脂分子量300，环氧丙烷丙稀醚分子量114。

固化剂 二乙烯三胺

第二节 胶接理论

从上一节叙述可知，被胶接件除了必须充分润湿和胶粘剂有较高的内聚强度外，还必须有一种特殊的力将被胶接件和胶粘剂结合起来，这种力到底是什么力？有不少人从各种不同角度进行了研究，归纳起来有如下几种理论：

一、机械理论

机械力：这是一种简单的力，往往容易被人们所忽视。但在实际工作中，我们发现它的影响在一定程度上还是很重要的。例如：使用氧化铜(CuO)和磷酸(H_3PO_4)胶粘剂时，在相同的条件下，发现采用套接的强度比对接或其他搭接的强度要高几倍。这说明除了一般胶接力之外，在套接情况下有着特殊的胶接力。通常这种胶粘剂是 CuO 与 H_3PO_4 作用生成 $\text{CuHPO}_4 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ 微晶，然后通过氢键及离子键把 Cu^{++} 与 H_2O 结合在一起，形成穿插连续分布的物相。加上未作用的 CuO 物相结合在一起而产生牢固的结合。在胶粘剂固化过程中，产生体积膨胀。正因为这样，在套接中，由于间隙较小，胶粘剂由糊状转化为固体过程又较迅速，因而外溢机会少，胶层膨胀就起了与机械配合中的过盈配合一样的作用，产生胀紧力，从而使被胶件更牢固的结合在一起。

再看另一种情况，它是我们进行胶接过程中应用最多的情况，就是胶接前，被胶接件除清洁处理胶接面外，往往还需要将胶接面再进行粗化。这种粗化的目的，一方面是增加胶接面积，也就是增强其粘附力，另一个重要作用，就是增大胶粘剂与被胶接件表面的机械嵌合作用，形成无数个相嵌结合点，从而大大提高胶接强度。

二、双电层理论

曾有人用边界角法在静力平衡下证实了第一节所述的粘附功的概念。另有人用摆式法测得这种功的值比边界角法测得的值大许多倍，用这种粘附力测定仪对某些粘附进行了剥离试验，也同按边界角法测得的粘附功大不相同。他在研究高分子高聚物为基础的胶膜与玻璃、金属及其他材料表面剥离时，当分离速度超过 10 厘米/秒，曾在黑暗中看见放电现象和听到轻微的爆音。撕裂力随着撕裂速度的增加而增加。分离时，高聚物带负电荷，另一表面（玻璃、金属等）带正电荷。这种带电现象发生在胶粘剂和被胶接件断裂的瞬间，并且当介质不同的时候，粘附功也不同。因此，提出了双电层理论：

该理论将胶粘剂与被胶物比作电容器。电容器的两块夹板就是双电层。当两种不同的物质接触时，官能团的电子通过分界线或一个相的极性基向另一个相表面定向吸附的结果，便形成了双电层。当被胶物与胶粘剂剥离时，可以看成两块板的分离，此时，两极之间便产生电势差，到一定程度便产生放电现象。快速剥离时，由于电荷缺乏足够的时间泄放，要在一段较长距离内克服异电荷之间的吸引，这就是胶合力较大的原因。这种胶合功等于电容器的能量，可用下式表示：

$$A = \frac{2\pi\sigma^2 h}{D}$$

式中 A ——胶合功；

σ ——表面电荷密度；

h ——放电间隙；

D ——介质的介电常数。

双电层理论的不足在于不能解释：

- (1) 有许多高聚物在胶合剥离时并未放电。
- (2) 当两个胶合体都是介质时，很难设想胶粘剂与被胶物有大量电子移动，故不能在胶粘剂与被胶物间建立足够大的电动势。
- (3) 两个高聚物性质愈相近，胶合力愈大，但两个同性高聚物接触电势差则较小。
- (4) 橡胶硫化后胶接力下降，而橡胶硫化并不影响接触电势。

三、扩散理论

有人指出：高分子聚合物的相互粘附力也和自粘力一样，都是由于线型分子或分子链段向被胶物内部扩散，从而在胶粘剂和被胶物之间形成牢固的结合。自粘和互粘相似，唯一区别在互粘扩散中，两种不同大分子具有不同的流动性。而在自粘中，两种分子的流动性是相似的。

显而易见，扩散理论建立在高分子聚合物的线性结构及其分子具有柔曲性上面。这种柔曲性能使分子作微布朗运动。根据这种理论，只有在胶粘剂能扩散的情况下，才具有胶

合力。这就要求胶粘剂的使用者在使用胶粘剂时，最好能使被胶接的表面溶胀或溶解，使被胶接材料和胶粘剂分子能互相扩散，导致相界面的消失，形成牢固的结合。这样的强度则大大超过被胶接件材料和胶粘剂的强度。用一种物质溶解于另一种物质的相似规律，可以将扩散过程看成是一种聚合物溶解于另一种聚合物的现象。而聚合物的溶解与否又决定于聚合物的极性关系。只有极性相似时才能溶解，也只有在极性一致时，才具有高度粘附作用。这是应用扩散理论的原则之一，另外大分子和它们的链段，必须具有足够的流动性。

实验证明了胶粘剂与被胶物之间的剥离力取决于下列因素：

(1) 高分子聚合物的分子量大、链长，对被胶物渗透较慢，增加在压力作用下胶与被胶物的接触时间，能迫使胶向被胶物渗透，从而提高剥离强度。

(2) 分子量小的聚合物本身具有大的胶接力，但由于它本身的内聚强度太小，所以表现出的胶接强度小。因此作为胶粘剂的高分子化合物需有一最佳分子量。当然这一分子量与被胶接物结构有关。

(3) 提高胶接温度，能促进大分子的布朗运动，增加这些大分子向被胶接物表面扩散的能力和扩散的速度。

(4) 分子形状对胶接力有重要的影响。如果聚合物是线型结构，则它的分子两端最容易向被胶接物内扩散。短侧链不利于扩散，大支链有利于扩散。有规律的结晶聚合物没有粘附作用。此外，含大量侧环的三度结构（体形）聚合物也没有粘附作用。

(5) 胶粘剂的极性和被胶物的极性。胶粘剂分子内极性基的饱和度是很重要的。对极性胶粘剂和极性被粘物，胶接强度随胶粘剂极性增加而减低。这是由于胶粘剂分子的刚性随极性增加而增加，胶粘剂向被胶物内部扩散较困难的缘故。

在研究金属相的时候，有人曾发现，将两块磨光的清洁的铜板和银板紧密地贴在一起，经一段时间以后，进行金相观察，发现在铜板表面出现了银分子，而在银表面出现了铜分子。这是由于两种金属分子不断相互运动到对方表面，而受到吸附，并进而向内扩散引起的。同样，胶粘剂和被胶接物之间，也可以出现类似情况，有人在解释关于弹性胶粘剂分子不能渗透到坚密高分子材料表面去时认为：只要胶粘剂分子能扩散到被胶物表面 $10 \text{ \AA}$ （这种深度一般认为可以忽略），即能显著提高胶接力，有的竟可以提高好几倍。显然极难从实验中证实这样微小的扩散深度。但有人在特定条件下，用显微镜观察后，证实扩散确实是存在的。从宏观看来是坚密无隙的东西，在微观上则是百孔千窗，总会有一些分子或其链段扩散进去，从而达到一定胶接强度。这个现象可以用来部分的解释胶接现象。

扩散理论最根本的不足之处，是它无法解释用三度结构的聚合物来胶接金属及其同类物质时，胶接强度很高这一事实。扩散理论只能用来解释某些热塑性胶粘剂胶接某些高分子材料的现象，因而扩散理论也有它的局限性。

四、吸 附 理 论

吸附理论认为胶合键的形成可分为两个阶段：第一阶段是胶粘剂大分子通过微布朗运动迁移至被胶接物表面，胶粘剂中大分子的极性基团向被胶接物中的极性基团靠近。第二阶段是吸着过程。当胶粘剂与被胶接物之间的距离小于 $5 \text{ \AA}$ 时，分子间引力发生作用而吸附着。分子间引力就是范德华力与氢键力，而这种力的存在与其它分子无关，因而能用一