

胶粘原理、 技术及应用

Adhesion Theory,
Technology and Application

李红强◎主编



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

胶粘原理、 技术及应用

Adhesion Theory,
Technology and Application

李红强◎主编



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

· 广州 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

胶粘原理、技术及应用/李红强主编. —广州: 华南理工大学出版社, 2014. 1
ISBN 978-7-5623-3872-7

I. ①胶… II. ①李… III. ①胶粘剂 IV. ①TQ43

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 145001 号

胶粘原理、技术及应用

李红强 主编

出 版 人: 韩中伟

出版发行: 华南理工大学出版社

(广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

<http://www.scutpress.com.cn> E-mail: scutc13@scut.edu.cn

营销部电话: 020-87113487 87111048 (传真)

责任编辑: 吴兆强

技术编辑: 杨小丽

印 刷 者: 湛江日报社印刷厂

开 本: 787mm × 1092mm 1/16 印张: 19.5 字数: 487 千

版 次: 2014 年 1 月第 1 版 2014 年 1 月第 1 次印刷

印 数: 1 ~ 2000 册

定 价: 37.00 元

版权所有 盗版必究 印装差错 负责调换

前 言

能够把两个或两个以上固体材料的表面通过界面作用（化学力或物理力）连接在一起的物质，统称为胶粘剂。通过胶粘剂的这种粘接力使固体材料表面连接的方法称为粘接、胶接或粘合。与传统的铆接、焊接、螺栓连接等连接方式相比，粘接结构具有应力分布均匀、耐疲劳、重量轻、工艺简单、成本低等优点，因此，胶粘剂现已被广泛应用于木材加工、建筑、制鞋、汽车、电子电器、航空航天、医疗卫生等国民经济的各个行业。

我国胶粘剂的研发和生产开始于 20 世纪 50 年代，于 90 年代步入了快速发展阶段。至 2012 年，我国胶粘剂的产量和销售额已分别达到 560 万吨和 708.8 亿元，位居世界第一位和第三位。随着现代科学技术的发展，在传统胶粘剂产品保持旺盛生命力的同时，新型胶粘剂的种类日趋增多，综合使用性能得到明显提升，胶粘剂的粘接理论、制备及应用技术也得到了不断完善和长足发展。

目前，国内外与胶粘剂相关的图书大多偏重于实际配方或者以其在某方面的实际应用为主，而忽视了基础理论对于胶粘剂发展所起的重要推动作用，内容也难以跟得上目前胶粘剂技术快速发展的步伐。本书是在高分子科学的理论基础上，参考国内外出版的有关胶粘剂的专著、教材以及发表的学术论文，并结合近些年为本科生讲授“胶粘原理与工艺”课程所积累的经验和体会编写而成。本书主要介绍了胶粘剂的基础理论及最新进展；粘接技术；各种主要类型胶粘剂的研究现状、制备方法、发展方向和应用范围；胶粘剂使用性能的测试方法。全书共分 11 章：绪论；粘接的形成原理；粘接技术；热熔胶粘剂；反应性胶粘剂；水基胶粘剂；橡胶胶粘剂；天然胶粘剂；无机胶粘剂；特种胶粘剂；胶粘剂的性能测试。

本书由李红强担任主编，参加编写的作者及编写章节如下：第 1 章、第 3 章、第 4 章、第 7 章、第 9 章、第 10 章、第 11 章由华南理工大学的李红强编写，第 2 章由华南农业大学的高琼芝编写，第 5 章由李红强和海南大学的赵富春编写，第 6 章、第 8 章由赵富春编写。

本书可作为高等院校高分子材料相关专业本科生的教材，也可作为从事胶粘剂研究、开发与生产的教师、研究生以及科技人员的参考书。

本书的出版得到了“华南理工大学出版基金”的资助，在此表示衷心的感谢。

感谢。在本书编写过程中，我们引用了国内外众多学者的著作、学术论文及研究成果，华南理工大学的曾幸荣教授和侯有军博士也对本书的编写提出了许多宝贵意见，在此一并表示诚挚的感谢。

由于编者的水平和经验所限，书中不足之处在所难免，敬请同行专家和读者批评指正。

编 者
2013 年 2 月

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 胶粘剂发展简史	(1)
1.3 粘接技术的特点	(4)
1.4 胶粘剂的组成与分类	(5)
1.5 胶粘剂的应用	(11)
1.6 胶粘剂的发展趋势	(16)
第 2 章 粘接的形成原理	(18)
2.1 粘接界面的作用力	(18)
2.2 粘附表面热力学	(21)
2.3 漫流	(29)
2.4 粘接机理	(32)
第 3 章 粘接技术	(40)
3.1 粘接强度与破坏	(40)
3.2 粘接接头的设计	(41)
3.3 胶粘剂的选择及影响粘接强度的主要因素	(44)
3.4 被粘材料的表面处理	(57)
3.5 粘接工艺	(64)
第 4 章 热熔胶粘剂	(70)
4.1 概述	(70)
4.2 热熔胶粘剂的主要特点	(70)
4.3 热熔胶粘剂的组成及分类	(71)
4.4 热熔胶粘剂的主要品种	(72)
4.5 热熔胶粘剂的应用	(85)
第 5 章 反应性胶粘剂	(88)
5.1 概述	(88)
5.2 环氧树脂胶粘剂	(88)
5.3 聚氨酯胶粘剂	(107)
5.4 反应性丙烯酸酯胶粘剂	(126)
5.5 有机硅胶粘剂	(140)
第 6 章 水基胶粘剂	(146)
6.1 概述	(146)
6.2 聚乙烯醇胶粘剂	(146)

6.3	氨基树脂胶粘剂	(151)
6.4	酚醛树脂胶粘剂	(165)
6.5	水性聚氨酯胶粘剂	(172)
6.6	聚丙烯酸酯乳液胶粘剂	(176)
6.7	聚醋酸乙烯酯乳液胶粘剂	(187)
第7章	橡胶胶粘剂	(194)
7.1	概述	(194)
7.2	氯丁橡胶胶粘剂	(194)
7.3	丁腈橡胶胶粘剂	(202)
7.4	丁基橡胶胶粘剂	(205)
7.5	聚硫橡胶胶粘剂	(207)
7.6	硅橡胶胶粘剂	(208)
7.7	苯乙烯系热塑性橡胶胶粘剂	(210)
7.8	天然橡胶胶粘剂	(212)
第8章	天然胶粘剂	(216)
8.1	概述	(216)
8.2	天然胶粘剂的主要特点	(216)
8.3	天然胶粘剂的分类	(216)
8.4	植物胶粘剂	(217)
8.5	动物胶粘剂	(225)
8.6	矿物胶粘剂	(227)
8.7	其它天然胶粘剂	(229)
第9章	无机胶粘剂	(231)
9.1	概述	(231)
9.2	无机胶粘剂的分类	(231)
9.3	无机胶粘剂的应用	(244)
第10章	特种胶粘剂	(246)
10.1	概述	(246)
10.2	导电胶粘剂	(246)
10.3	光敏胶粘剂	(254)
10.4	压敏胶粘剂	(257)
10.5	耐高温胶粘剂	(261)
10.6	超低温胶粘剂	(267)
10.7	耐碱胶粘剂	(268)
10.8	光刻胶粘剂	(272)
10.9	水下胶粘剂	(275)
10.10	其它特种胶粘剂	(276)
第11章	胶粘剂的性能测试	(281)
11.1	概述	(281)

11.2	物理性能	(281)
11.3	化学性能	(288)
11.4	力学性能	(291)
11.5	老化性能	(296)
11.6	无损检测	(298)

第1章 绪 论

1.1 概 述

能够把两个或两个以上固体材料的表面通过界面作用（化学力或物理力）连接在一起的物质，统称为胶粘剂，也称为粘接剂或粘合剂，简称为胶（Adhesive）。通过胶粘剂的这种粘接力使固体材料表面连接的方法称为粘接（Adhension）、粘合或胶接，被粘接的固体材料称为被粘物（Adherend）。与常用的焊接、铆接、螺栓连接等传统的连接方法相比，采用粘接技术所制备的结构件不仅具有成本低、重量轻、外形美观等优点，而且其应力传递更为均匀，密封性和防腐性均可得到显著改善。此外，粘接设备及工艺简单，操作方便易行，生产效率高。

按照化学结构及性能分类，胶粘剂可分为有机和无机两大类，其中以有机高分子胶粘剂为主，占胶粘剂总量的90%以上。而有机高分子胶粘剂按照来源分类，又可以分为天然胶粘剂和合成胶粘剂。前者来源于自然界中，如动物的皮、骨和血，可分别制成皮胶、骨胶和血胶；而植物淀粉、蛋白质和天然橡胶可分别制成淀粉胶、蛋白胶和橡胶浆。后者是从20世纪初期逐渐发展起来的，如酚醛胶粘剂、聚醋酸乙烯酯胶粘剂、聚氨酯胶粘剂、三聚氰胺胶粘剂、环氧胶粘剂等。无机胶粘剂是从20世纪80年代才发展起来的胶粘剂新品种，其耐热性能优良，常用的有硅酸盐、磷酸盐、氧化铅水泥等。目前，胶粘剂已广泛应用于木材加工、机械、建筑、轻纺、汽车、电子电器、医疗卫生、航空航天等各个领域，有力地推动了我国及世界的经济建设和社会文明的发展。

1.2 胶粘剂发展简史

胶粘剂和粘接技术是一门古老而又年轻的学科。中国是人类文明史上最早使用胶粘剂的国家之一，古代人类很早就已掌握了在生产劳动及生活中使用天然胶粘剂进行粘接的技术。早期的《皇帝内经》、魏伯阳的《周易参同契》、葛洪的《抱朴子内外篇》、贾思勰的《齐民要术》等著作中均有胶粘剂制造和使用的记载。此外，从考古发掘及出土的文物中也可以印证，在5000年前人们就已采用泥土粘接石块来建筑洞穴；4000年前就会用生漆作为胶粘剂和涂料来制造器具，其典型代表作为1986年从四川广汉三星堆祭祀坑发掘的夏商时期青铜人头像的金面罩，即是人类用枣红色的大漆调配石灰粘接而成的；3000年前的周朝，人类已开始用动物胶密封木船的嵌缝；2000多年前的秦朝，人们用石灰和糯米浆作为砂浆来粘接万里长城的基石，现在万里长城已成为中华民族伟大文明的象征之一；公元前200年的东汉时期，人类发现用糯米浆糊密封棺木，并配以防腐剂对尸体进行处理，可防止尸体腐烂，其有力证据为从湖南汉墓马王堆棺木中出土的古尸肌肉及关

节,虽历经2000余年,却仍然富有弹性;1000多年前,人们用骨胶制造弓、墨和工艺品等;至20世纪40年代,人们仍然采用血胶来粘合纸张、密封棺木等。除了华夏大地,在3300年前的底比斯石刻上就有描述木板的粘接情况以及用来盛胶的罐子和涂胶的刷子;古埃及人掌握了使用阿拉伯树胶、蛋清、动物胶、松香等进行粘接的技术;公元前9世纪,古罗马人已使用松木焦油和蜂蜡密封船缝,以鱼、奶酪、鹿角等制成胶粘剂用于粘接木制品。总之,古代人类在胶粘剂制备及粘接技术方面积累了丰富的实践经验。

在20世纪之前,除了在100多年前人类使用了天然橡胶胶粘剂和火棉胶粘剂外,胶粘剂技术在整体上还停留在比较古老的状态。进入20世纪以后,随着高分子科学的快速发展,涌现出了许多有机高分子胶粘剂的新品种,使得粘接技术获得了新的生命。在20世纪初,人们不仅能够使用酚醛树脂生产出胶合板,而且还相继合成出以脲醛树脂、卤代弹性体、聚氨酯、聚醋酸乙烯酯等为主体材料的新型胶粘剂,基本上奠定了有机高分子胶粘剂的基础。橡胶型胶粘剂最初是以天然橡胶胶浆为主体材料制备的,自从20世纪30年代成功开发出氯丁橡胶和其它合成橡胶后,橡胶型胶粘剂也获得了较大的发展。

20世纪40年代,酚醛-氯丁、酚醛-缩醛、酚醛-丁腈等胶粘剂相继成功地应用于航空工业,使飞机的飞行速度和高空性能得到了较大幅度的提高;50年代初期出现了环氧树脂,俗称“万能胶”,可广泛应用于各个行业;1957年,美国开发出 α -氰基丙烯酸酯快干胶(502瞬干胶),随后厌氧胶和热熔胶又相继问世;20世纪70年代中期研制成功的第二代丙烯酸酯胶粘剂,使粘接技术的发展达到了高潮。目前,胶粘剂及其粘接技术已经渗透到国民经济中的各个领域,包括国防、交通、建筑、轻纺、电子电器、机械、医疗卫生、航空航天等行业。至于人们在日常生活中所用到的胶粘剂更是不胜枚举,如各种木器家具、装饰品、乐器、运动器械、书籍、文具、雨具等,均需用胶粘剂来粘接和修补。表1-1中列出了合成胶粘剂的发展历程。

表 1-1 合成胶粘剂的发展历程

年 份	发展内容	国 别	发明人或公司
1907	发明酚醛树脂	美国	L. H. Backland
1910	发明古马隆树脂	美国	Allied. Chem. Co.
1912	试制成功酚醛胶粘剂	美国	
1925	出现天然橡胶压敏胶	美国	
1926	醇酸树脂胶粘剂问世	美国	
1930	脲醛胶粘剂问世 小批量生产聚乙烯醇 试制成功聚丁二烯橡胶	英国 加拿大 苏联	British Cyanides Co. Shawinigan Co.
1931	试制成功氯丁橡胶 聚酰胺问世	美国 美国	Du Pont
1933	丁苯橡胶及丁腈橡胶问世	德国	I. G. Farben
1935	开始生产聚异丁烯	德国	A. G. Bayer
1937	试制成功聚氨酯	德国	

续表 1-1

年 份	发展内容	国 别	发明人或公司
1939	出现聚醋酸乙烯胶粘剂	美国	
1940	丁基橡胶问世	美国	
1941	三聚氰胺胶粘剂问世	美国	
1942	生产不饱和树脂	美国	U. S. Rubber. Co.
1943	生产有机硅树脂	美国	Dow Corning Co.
1946	试制成功双酚 A 环氧树脂	瑞士	Ciba Geigy Co.
1953	试制成功厌氧性胶粘剂	美国	Loitite Co.
1955	出现 α -氰基丙烯酸酯	美国	Eastman Co.
1958	酚醛环氧树脂问世	美国	
1959	甲基丙烯酸环氧丙酯问世	美国	Du Pont
1960	开始生产 EVA 聚合物	美国	Du Pont
1961	聚苯并咪唑问世 试制成功聚酰亚胺	美国 美国	Narmco Co. Du Pont
1962	聚二苯醚树脂问世 出现无溶剂硅树脂	美国 美国	Westing House Dow Corning Co.
1965	脂环族环氧树脂问世 开始生产 SBS 嵌段共聚物	美国 美国	Shell Co.
1966	开始生产聚苯硫醚	美国	Phillips Co.
1967	开始生产水性聚氨酯胶粘剂	美国	
1969	试制成功聚酚醚树脂	英国	Midland Co.
1970	开始生产 1, 2-聚丁二烯	日本	曹达 (株)
1972	聚苯醚砜问世 氢化 SBS 问世	英国 美国	I. C. I. Ltd Shell Co.
1975	端烯型无溶剂硅树脂问世 加聚型三嗪树脂问世	美国 瑞士	Dow Corning Co. Ciba Geigy Co.
1981	出现热塑性聚酰亚胺胶粘剂	美国	NASA
1985	聚酰胺热塑性弹性体 动态硫化 TPO	日本	Atochem 孟山都
1988	官能化 SEBS	美国 日本	Shell Co. 旭化成
1995 年—至今	无机纳米粒子/高分子复合 胶粘剂和各种改性胶粘剂	欧美、日本、 中国等各国	

1.3 粘接技术的特点

与铆接、焊接、螺栓连接等传统的连接方法相比,采用胶粘剂进行粘接有着自身独特的优点,是其它方法所无法代替的,主要表现在以下几个方面:

①粘接范围广泛。可用于金属之间或非金属之间的粘接,也可用于金属与非金属之间的粘接。对于被粘材料的形状没有严格的限制,可用于薄膜、纤维、小颗粒以及具有复杂形状的材料之间的粘接。

②提高粘接接头的疲劳寿命。由于胶粘剂是均匀分布在粘接面上的,无螺孔或焊缝,因此不会形成应力集中,将明显减慢疲劳裂纹在粘接接头中的扩展速度,此优点在飞机制造业中获得了广泛的应用。例如,美国沃特公司研制的翼盒分段件是由 V 形梁和叠层粘接蒙皮组成的,使其使用寿命延长了两倍以上。

③能够最大限度地保持被粘材料的强度。由于粘接接头中不会出现铆接或螺栓连接所产生的孔洞,因此不会减小被粘材料的有效横截面积。

④有效地减轻了结构件的质量。由于不用铆钉和螺栓,极大地减轻了接头质量。据报道,某种型号的飞机在采用粘接技术后,其质量减轻 15%,成本下降 25%~30%。而一架重型轰炸机采用粘接代替铆接后,质量更是减轻了 34%。

⑤各向异性材料的强度与尺寸稳定性能够通过交叉粘接而提高。例如,自身非均一性和水敏性的木材可以通过粘接而转变成耐翘曲和耐水的胶合板。

⑥施工温度低。在焊接工艺中,构件需要承受很高的温度,而粘接在常温下即可进行,能够避免产生热应力、热裂纹等缺陷。

⑦生产工艺简单,生产效率高,生产成本低。在连接复杂的构件时,铆接或焊接通常需要多道工序,并且焊接产生的高温变形需要校正和精加工。而采用粘接可以在几分钟甚至数秒内就能够将其牢固地连接为一体,一次完成,无需专用设备,有效地节省了人力和物力。

⑧密封性能好。可以减少密封结构或采用其它密封措施,有效提高产品结构内部器件的耐介质性能。

⑨在电容器、印刷电路及灌装电阻器中,胶合线能够起到电绝缘作用。

尽管如此,胶粘剂及其粘接技术也存在一些不足之处,主要有以下几点:

①90%以上的胶粘剂是有机高分子胶粘剂,其粘接强度较低,与金属材料相比还有较大差距。此外,它们的使用温度也较低,一般在 $-50 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,只有耐高温胶粘剂才可长期在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境中工作,或者短期在 $350 \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境中工作。

②粘接接头的强度所受到的影响因素较多,对材料、工艺条件和环境应力极为敏感。接头性能的重复性差,使用寿命相对较短。

③某些种类胶粘剂的粘接过程较为复杂。在粘接前,需要细致地对其进行表面处理和清洁,粘接过程需要加温和加压固化,夹具和设备较为复杂,因而大型和复杂构件的粘接受到限制。

④热固性胶粘剂的剥离力较低,热塑性胶粘剂在受力情况下有蠕变倾向。

⑤多数胶粘剂的导热和导电性能较差,某些种类的有机高分子胶粘剂易燃、有毒,在

冷热、高温、高湿、生化、日光、化学等外界作用下会逐渐发生老化。

1.4 胶粘剂的组成与分类

1.4.1 胶粘剂的组成

要达到牢固粘接的目的,要求胶粘剂必须具备三个基本条件:①呈容易流动的液态(或在形成粘接时呈现此状态);②能够有效润湿被粘物的表面;③粘接过程中胶粘剂层能够形成固化。

通常情况下,单一组分的胶粘剂在多数场合下难以满足使用要求,而需要将多个组分配制在一起,并通过物理或者化学改性,制备出适合粘接要求的胶粘剂。这些组分按照其在胶粘剂中所起作用的不同,一般可分为主体材料和辅助材料两类。

1.4.1.1 主体材料

主体材料是胶粘剂体系中的主要组分,也称为基体材料、基料或粘料,要求对被粘物具有良好的粘附性和润湿性,在胶粘剂中起粘接作用并赋予胶层一定的机械强度。这类材料主要包括:热固性树脂、热塑性树脂等合成树脂;氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、聚硫橡胶等合成橡胶;淀粉、蛋白质、天然橡胶等天然高分子以及硅酸盐、磷酸盐等无机化合物。此外,也可以按照一定的比例将合成树脂与合成橡胶配合使用,可以有效改善胶粘剂的粘接性能。

1.4.1.2 辅助材料

辅助材料包括固化剂、增塑剂、增韧剂、填料、溶剂等,能够起到改善胶粘剂的粘接性能、提高流动性、降低成本等作用。

(1) 固化剂

固化剂也称交联剂、硫化剂、熟化剂、硬化剂等,其主要作用是使作为基料的线型高分子化合物通过化学交联,成为不溶不熔的体型网状结构,从而提高胶层的机械强度和耐热性能。例如,在环氧树脂中必须加入胺类、酸酐等固化剂,才能在室温或者高温下固化成为网状胶层。为了促进固化反应,有时还需要加入固化促进剂(也称催化剂),用以加速固化过程或降低固化反应所需的温度。常用的固化剂有二乙烯三胺、三乙烯二胺、二甲胺基丙胺、偏苯二胺、双氰胺等胺类化合物以及酸酐类化合物。固化促进剂主要为咪唑类,如2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-异丙基咪唑等。

(2) 增塑剂

增塑剂是一种高沸点的液体或者低熔点的固体化合物,能够在一定程度上隔离高分子化合物的活性基团,减小分子之间的相互作用力,从而降低胶粘剂基料的玻璃化转变温度和熔融温度,改善胶层脆性,提高施工流动性。按照作用方式分类,增塑剂可分为内增塑剂和外增塑剂。内增塑剂是可以与胶粘剂基料发生化学反应的物质,如聚硫橡胶、液体丁腈橡胶、不饱和聚酯树脂、聚酰胺树脂等;外增塑剂是不与胶粘剂其它组分发生任何化学反应的物质,如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯等各种酯类化合物。增塑剂的用量一般占基料的20%以内。

为了使增塑剂充分发挥作用,在选择增塑剂时需要其与基料要有良好的相容性,以保

证胶粘剂具有较好的储存稳定性、耐久性等。高分子化合物与增塑剂的相容性见表 1-2。此外,增塑剂的沸点和相对分子质量也较为关键,增塑剂的沸点越高,相对分子质量越高,则在使用过程中就不易发生渗出、迁移、挥发等现象,从而使胶粘剂保持较高的粘接性能,延长使用寿命。

表 1-2 高分子化合物与增塑剂的相容性

高分子化合物	增塑剂								
	邻苯二甲酸二丁酯	邻苯二甲酸二辛酯	邻苯二甲酸二苯酯	磷酸三甲酚酯	磷酸三辛酯	磷酸二甲苯酯	己二酸二癸酯	己二酸二辛酯	癸二酸二辛酯
聚乙酸乙烯	C	A	C	A	A	C	A	C	C
聚氯乙烯	A	A	A	A	A	A	B	A	A
聚乙烯醇缩丁醛	B	A	B	A	A	A	B	C	B
聚苯乙烯	A	A	A	A	B	—	A	A	A
硝基纤维素	A	A	A	A	A	A	B	A	A
醋酸纤维素	C	A	C	B	B	B	C	C	C
丙烯酸酯	A	A	A	A	A	B	C	C	C
氯化橡胶	A	A	A	A	A	B	A	A	A
丁腈橡胶	A	A	A	A	A	A	A	A	A
环氧树脂	B	C	C	A	A	C	B	C	C
聚氨酯	A	A	A	A	A	A	A	B	B
聚酰胺	A	C	A	A	A	A	A	A	A

注: A—相容, >25%; B—部分相容, 5%~25%; C—不相容, <5%。

(3) 填料

按照化学组成分类,填料可分为无机填料和有机填料。前者主要是矿物质,加入后虽然会使胶粘剂的密度和脆性增加,但耐热性、耐介质性、抗收缩性等得到提高;后者加入后可以改善胶粘剂的脆性,但其耐热性较差。

按照形状分类,填料主要可分为粉末状、纤维状、片状等。粉末状填料有大理石粉、瓷粉、高岭土粉、石墨粉、氧化铝粉、金刚砂粉、玻璃粉、石棉粉、锌粉等;纤维状填料有亚麻、麻、棉纤维、石棉纤维、玻璃纤维、碳纤维等;片状填料有纸、棉花、绸布、亚麻布、麻布、玻璃布等。通常情况下,以粉末状填料的应用最为广泛。

在胶粘剂中加入合适用量的填料,不仅可以降低胶粘剂的成本,而且能够改善胶粘剂的机械性能。例如,加入石英粉、瓷粉等可以防止胶层在固化时收缩,起到降低热膨胀系数的作用,也可以用以改善胶粘剂的硬度和抗压性;石棉绒、玻璃纤维等可以提高胶粘剂的冲击强度;石墨粉、滑石粉等可以提高胶层的耐磨性;氧化铝和钛白粉可以提高胶层的粘接力;铁粉等金属粉末可以提高胶粘剂的导热性;导电炭黑、磁粉等可以用来制备在特殊场合使用的导电或导磁胶粘剂。但是,填料的加入有时也会产生副作用,如粘度变大导

致涂布施工困难；透明度下降；容易生成气孔缺陷，形成应力集中物；降低胶层的耐冲击性能和抗拉强度；增加胶层的介电常数和介电损耗正切值。

填料的种类、颗粒大小、形状、用量等均会对胶粘剂的性能产生较大的影响。一般情况下，选择填料需要遵循几个原则：①与胶粘剂中的其它组分不发生化学反应；②易于分散且与基料有良好的相容性；③颗粒大小适宜且均匀；④密度与基料不能相差太大，否则易形成分层；⑤无毒；⑥来源广泛，价格低廉；⑦用量要恰当，不可使胶粘剂的粘度过大。

(4) 溶剂

在胶粘剂中使用溶剂作为分散介质，一方面是为了降低体系的粘度，改善胶层的流平性，便于施工；另一方面，主要是增加胶粘剂的分子活动能力以及对被粘物的润湿性，提高粘接性能。在选择溶剂时，需要考虑如下三个因素：①极性和溶解度参数。一般情况下，需要选择极性和溶解度参数与胶粘剂基体材料相近的溶剂，这样聚合物基料才能够较好地溶解和分散；②挥发速度。要选择具有适当挥发速度的溶剂或快慢混合的溶剂。这是因为溶剂挥发过快时，会在胶层表面形成粘膜，导致胶层内部的溶剂来不及挥发；而溶剂挥发过慢，则会影响生产效率。表1-3列出了常用溶剂的挥发速度；③价格、毒性和来源。要尽可能选择毒性小、价格低、来源广泛的溶剂，目前以水为分散介质的胶粘剂得到了越来越广泛的应用。

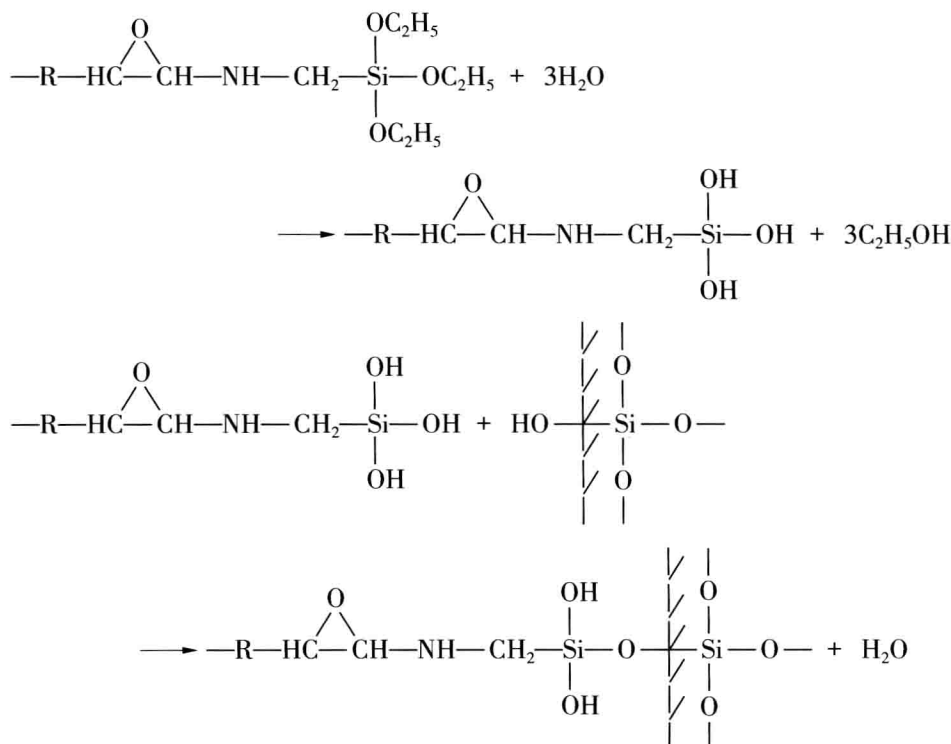
表1-3 常用溶剂的挥发速度

溶 剂	沸点/℃	闪点/℃	挥发速度 (25 ℃)/(min · 5mL ⁻¹)
松节油	180 ~ 200	35	450
松香水	150 ~ 240	27 ~ 38	400 ~ 450
120#汽油	80 ~ 150	-10	25
煤油	174 ~ 274	71 ~ 73.5	4000
苯	80	-11	12 ~ 15
甲苯	110	4.4 ~ 5	36
二甲苯	140	17.1	81
丙酮	56	-20	5
乙酸乙酯	77.1	-5	10.5
乙酸丁酯	112 ~ 119	21 ~ 25	65
乙酸戊酯	110 ~ 150	24.4	90
乙醇	78.4	12.6	32

(5) 偶联剂

偶联剂是一类在分子结构上具有两种不同性质官能团的物质，它们分子中的一种官能团可与有机化合物反应；另一种官能团可与无机物表面的吸附水反应，形成牢固的化学键连接。将偶联剂用于胶粘剂中，可以显著改善颜填料在基料中的分散性，提高胶粘剂对无机被粘物的粘接强度。

目前，偶联剂主要有铬络合物偶联剂、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂等。其中，在胶粘剂中常用的是硅烷偶联剂，其分子通式为 RSiX_3 ，式中 R 为有机基团，如氨基、乙烯基、巯基、环氧基、氰基以及甲基丙烯酰氧基等基团，这些基团与基料树脂具有较强的反应能力；X 代表水解基团，如甲氧基、乙氧基、卤离子等，能够在水解生成羟基后与无机物表面的羟基进行缩合反应，形成化学键连接。硅烷偶联剂与无机物之间的反应机理如下反应式所示：



使用硅烷偶联剂时，需要注意以下几个方面：①硅烷偶联剂可以单独使用，将其配成质量分数为 0.5%~1.0% 的乙醇溶液，涂在被粘物表面，待乙醇挥发后，即可涂布胶粘剂。这样偶联剂可改善被粘物的表面性质，提高粘接性能；②硅烷偶联剂也可以直接加入到胶粘剂中使用，这样有利于填料的分散，而且部分偶联剂分子也会依靠扩散作用迁移至界面处，提高粘接强度；③硅烷偶联剂的水解和缩合速率取决于取代基团 X，当 X 为 Cl^- 时，水解速率很快，生成的 HCl 成为 Si—OH 基进一步缩合的强催化剂，易于自聚，不利于和被粘物之间的粘接。而当 X 为烷氧基时，水解速率较为缓和，产物也比较稳定；④要注意 R 中的可反应性官能团与基料的反应性和相容性。当 R 中含氨基时，是具有催化性的，能在酚醛、脲醛、三聚氰胺—甲醛树脂聚合中作为催化剂使用，也可作为环氧树脂和聚氨酯的固化剂，这时偶联剂完全与之反应形成新键，含氨基的硅烷偶联剂几乎能在除聚酯树脂外的所有树脂中起偶联作用；⑤硅烷偶联剂需要密封贮存并保持干燥，以免与空气中的水分反应，进而发生自缩合反应而失效。

(6) 其它辅助材料

为了改善胶粘剂某些方面的性能，通常还需要加入防老剂、引发剂、阻聚剂、增稠

剂、增韧剂、活性稀释剂、阻燃剂、乳化剂、防腐剂等辅助材料。

①防老剂，也称抗氧剂，主要是为了减少胶粘剂基料在高温、紫外线等作用下的老化现象，延长使用寿命。常用的防老剂有2,6-二叔丁基对甲酚(264)、四[甲基- β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯(1010)、N-异丙基-N'-苯基对苯二胺(4010NA)、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体(RD)、4,4'-二(苯基异丙基)二苯胺(KY-405)、N-羟基-苯基-甲基苯基酮(D-50)、没食子酸丙酯、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮(UV-531)等。

②引发剂，是指在热、光等作用下，能够产生自由基，从而引发含不饱和双键的反应单体聚合或预聚物固化交联的物质。在合成胶粘剂的制备过程中，一般都要用到引发剂来引发聚合，常用的有过硫酸铵、过硫酸钾等无机物以及过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮、过氧化环己酮、偶氮二异丁腈等有机物。而在一些具有光敏活性的光敏胶的固化过程中，也要用到引发剂，一般称之为光引发剂，如2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(1173)、1-羟基环己基苯基甲酮(184)、2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-[4-(甲硫基)苯基]-1-丙酮(907)等。

③阻聚剂，又称抑制剂，主要用于含不饱和双键的胶粘剂(如瞬干胶、厌氧胶、改性丙烯酸酯快固胶粘剂、不饱和聚酯胶粘剂等)体系中，避免C=C双键在储存过程中发生自由基反应，以提高此类胶粘剂的储存稳定性。常用的有对苯二酚、对叔丁基邻苯二酚、对苯醌等。

④增稠剂，主要用在粘度较低的胶粘剂体系中，以提高其粘度，避免快速流失或渗入被粘物孔隙中而产生缺胶等弊病。此外，也有利于防止胶粘剂中的某些组分发生沉淀或分层。常用的有气相二氧化硅、气相白炭黑、有机膨润土、淀粉、羧甲基淀粉、聚丙烯酰胺、聚氧化乙烯等。

⑤增韧剂，主要用于改善胶层的柔韧性、冲击强度等性能。增韧剂大都是粘稠液体，可以参与和基料之间的固化反应，如低分子量的聚酰胺、聚硫橡胶等。

⑥活性稀释剂，主要用于某些高固含量的胶粘剂体系中，不仅可以提高其流动性、润湿性、渗透性等，改善施工工艺，而且在固化过程中还能够参与和胶粘剂基料之间的反应，提高胶粘剂的内聚强度和粘接性能。常用的有单环氧基的丙烯基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚以及双环氧基的乙二醇双缩水甘油醚、间苯二酚双缩水甘油醚等。

⑦阻燃剂，可以提高胶粘剂的阻燃性能，抑制火焰的蔓延或传播。主要为含磷、卤素、硼、锑、铝等元素的有机或无机物，如磷酸酯、卤代烃、氧化锑、氢氧化铝等。

⑧乳化剂，是一类表面活性剂，含有亲水和亲油两种基团，可以降低两种以上互不相溶(或部分互溶)的液体(如油和水)之间的界面能，使其易于乳化，并且在液滴(直径0.1~100 μm)表面形成薄膜或双电层，从而阻止液滴之间的互相凝结，促使形成的乳状液稳定化。乳化剂在乳液型胶粘剂的合成过程中起着关键作用。按照亲水基团的性质不同，乳化剂可分为阴离子型、阳离子型、两性型和非离子型。阴离子型有十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠等；阳离子型主要为烷基铵盐和季铵盐，如十二烷基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵等；两性型为氨基酸类，如 $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ；非离子型主要为聚醚类，如辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10)。其中，应用最多的是阴离子型和非离子型，或者将其复配来使用。