

合成胶粘剂丛书

第七册

陆企亭 编著

快固型胶粘剂

科学出版社

TQ433
L85

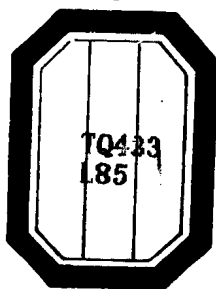
427631

合成胶粘剂丛书

第七册

快固型胶粘剂

陆企亭 编著



科学出版社

1994



00427831

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书主要介绍 α -氰基丙烯酸酯、厌氧胶和第二代丙烯酸酯三种重要的工业快速固化胶粘剂,以及最近发展起来的紫外光和电子束快速固化胶粘剂。本书内容较新,科学性与实用性较强,可供大专院校有关专业的师生、工程技术人员和科研人员参考。

合成胶粘剂丛书

第七册

快 固 型 胶 粘 剂

陆企亨 编著

责任编辑 徐宇星

科学出版社出版

北京东黄城根北街10号

邮政编码: 100717

北京市朝阳区东华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1992年6月第一版 开本787×1092 1/32

1994年7月第二次印刷 印张7 3/8

印数: 2001—4018 字数: 162 000

ISBN 7-03-002881-3/O·541

定价: 6.20元

《合成胶粘剂丛书》编委会

主 编

王致祿

副主编

杨玉崑

编 委

卢凤才 余云照 陈道义

郑飞勇 杨淑兰

《合成胶粘剂丛书》总目

- 第一册 合成胶粘剂概况及其新发展
- 第二册 胶接基本原理
- 第三册 合成胶粘剂的性质和性能测试
- 第四册 木材 胶粘剂
- 第五册 结构胶粘剂及胶接技术
- 第六册 耐高温胶粘剂
- 第七册 快固型胶粘剂
- 第八册 压敏胶粘剂
- 第九册 特种胶粘剂

《合成胶粘剂丛书》序

合成胶粘剂是一类重要的精细化工产品。据估计，目前全世界合成胶粘剂的年总产量已超过 700 万吨，在合成聚合物材料中仅次于塑料、橡胶、纤维和涂料，占第五位。合成胶粘剂的应用已遍及到木材加工、建筑、轻纺、航空航天、汽车和船舶制造、机械、电子电器以及医疗卫生和日常生活等领域。

我国合成胶粘剂的研制、生产和应用近30年（尤其是近5年）来得到迅速的发展，但目前无论在产量上，还是在品种、质量和应用水平上都与世界先进水平有较大的差距。为了促进发展我国的合成胶粘剂事业，科学出版社于1986年初组织了一批长期从事合成胶粘剂工作的专家，编写这套合成胶粘剂丛书。

这是一套有一定理论水平的胶粘剂材料和应用技术丛书，将分九册陆续出版。前三册叙述合成胶粘剂概况和发展以及胶接原理、性能和测试等胶粘剂应用技术中的共同性问题，后六册则按应用分类，逐一介绍了各类重要的合成胶粘剂。每册书都各有侧重、自成体系，合在一起，又几乎涉及合成胶粘剂的所有方面。在编写过程中，作者们既注意系统介绍有关方面的基础理论知识，又密切结合我国的实际情况，介绍了许多实用配方、生产工艺和使用方法。其中许多内容则是作者们多年的研究成果和经验总结。

本书适于从事合成胶粘剂方面的科学研究人员以及合成胶粘剂生产、设计和应用的有关工程技术人员和广大工人

们阅读，也可作为高等院校和中等专业学校有关专业的教学参考书。

欢迎广大读者对本丛书的编写及丛书中的错误和不妥之处不吝指正。

《合成胶粘剂丛书》编委会

1988年1月

目 录

第一章 绪论	1
1.1 快速固化胶粘剂的含义和分类	1
1.2 快速固化胶粘剂的实际意义	4
参考文献	9
第二章 α-氰基丙烯酸酯及其胶粘剂	10
2.1 引言	10
2.2 重要的 α -氰基丙烯酸酯单体的合成和 性质	12
2.3 α -氰基丙烯酸酯的结构与固化特性	16
2.4 α -胶的改性	20
2.5 α -胶的应用	34
参考文献	39
第三章 厌氧胶粘剂	43
3.1 引言	43
3.2 厌氧胶的组成	44
3.3 厌氧胶的固化机理	64
3.4 厌氧胶的性能和应用	69
参考文献	80
第四章 室温快固丙烯酸酯结构胶粘剂	84
4.1 引言	84
4.2 组成与配制方法	86
4.3 反应分析及固化机理	93
4.4 商品胶粘剂的使用和性能	99

4.5	室温快固丙烯酸酯胶粘剂的用途	106
4.6	最近进展	107
	参考文献	115
第五章	自由基型紫外辐照固化胶粘剂	118
5.1	引言	118
5.2	紫外光固化树脂体系	120
5.3	单体及活性稀释剂	135
5.4	光引发剂	137
5.5	影响胶粘剂固化的其它因素	149
5.6	应用	154
	参考文献	159
第六章	正离子型光引发固化的进展	162
6.1	引言	162
6.2	正离子光引发剂	162
6.3	鎗盐的光解机构和影响因素	173
6.4	感光灵敏度	178
6.5	光引发的正离子聚合	182
6.6	丙烯酸酯和环氧树脂混杂体系——正离子 和自由基引发相结合的体系	184
6.7	光引发的正离子聚合的应用	188
6.8	结语	193
	参考文献	193
第七章	电子束固化技术及其应用	195
7.1	引言	195
7.2	电子束固化装置的概要	197
7.3	电子束固化装置的附属设备	202
7.4	电子束固化的一般规律	203
7.5	电子束固化树脂与紫外光固化树脂的	

区别	205
7.6 电子束固化技术的应用	207
参考文献	221
附记	223

第一章 绪 论

1.1 快速固化胶粘剂的含义和分类

1.1.1 胶粘剂的胶接过程

胶粘剂和物体接触，首先浸润表面，然后通过一定的方式连接两个物体并使之具有一定的机械强度的过程，称为胶接。这个过程可以用不同方式来实现，有物理的方式，如溶剂挥发后高分子的凝聚和结晶等；也有化学的方式，如利用加聚、缩聚、开环聚合等化学反应，以及络合物或氢键的形成等。无论是那种方式，都必须经过一个便于浸润的液态或类液态向高分子固态转变的过程，并且，最终都是以发挥高分子的粘附和力学性能为基础的。

物理方式是把预先生成的高分子溶于溶剂或分散在介质中，或通过加热熔融等方式变固态为液态，然后再通过溶剂挥发或介质（如水）的扩散，或熔体的冷却等物理过程，再凝聚或结晶成固态。

化学方式是把含有反应基团的低分子混合物，如单体、树脂和高分子的混合物（液态），就地在被胶接物件之间通过化学反应，转变成高分子（固态）。

在这两种方式中，通常前者胶接速度很快，但由于高分子的分子运动能力较差，浸润不好而妨碍粘附的充分发挥，往往只适于一般非结构材料之间的连接；后者浸润好，粘附力强，固化后胶接强度高，耐久性、耐药品、耐疲劳等性能也好，适于负荷大的结构件的胶接，许多结构胶粘剂都属于这一类。

1.1.2 快速固化胶粘剂的含义

胶粘剂从液态变成固态的过程，一般叫作固化。我们规定胶接接头初步形成（一般指物体在不受外力作用下互相连接定位）所需时间在5min左右的胶粘剂为快速固化型胶粘剂（以下简称快固胶）。这种规定只是为了本书实际叙述的方便。所谓快固，也是相对而言的。

1.1.3 快速固化胶粘剂的分类

（1）物理固化型

水乳胶

水乳胶是指某些高固含量的水乳型胶粘剂。它们在胶接多孔的吸水性材料（如纸、木材、水泥等）时，因水分被吸收、破乳、成膜而很快固化。

溶剂胶

溶剂胶是指某些低沸点溶剂配制的胶粘剂。如三氯乙烷有机玻璃胶、某些快粘型接触胶，在溶剂挥发后，由于高分子的扩散或结晶等物理原因，达到快固的效果。

再湿型胶

预先把再湿型胶胶粘剂涂于某基材之上，彻底干燥之后备用（不粘），胶接时用该胶的良溶剂活化（发粘）并立即合拢到被胶接件上，溶剂再度扩散而达到快速固化。一般以胶带形式，如水敏胶带、溶剂敏化的胶带或线材等制品应用。此种胶大量应用于产品的包装和产品的组装上。

热熔胶

大多数热熔胶具有快固的特点，因为它们在常温下是固态的，加热到一定温度后会熔化，可以用特定的工具施涂到胶接表面，并与之浸润，然后，由于热量很快被物体吸收而

冷却固化。

(2) 化学固化型

化学固化型，也即反应型，通过各种化学反应使液态胶粘剂很快转变成高分子而固化。从化学反应的类型来说，有负离子反应、自由基反应、正离子反应等；从反应条件来说又可分为冷固、热固、光固（紫外光、电子束、 γ 射线）和绝氧固化等等。化学反应与环境（譬如氧气、水等的存在）有密切关系，负离子反应对环境条件最敏感；自由基反应要受氧气的严重干扰；正离子反应虽不受氧气的干扰，但受单体中存在的碱性物质以及水等的干扰。理论上各反应类型都可以和上述固化条件相配合。但目前比较盛行的快固胶，大多数是以自由基反应为基础的各种室温固化的丙烯酸酯胶粘剂。表1.1是各类快固胶粘剂的比较。

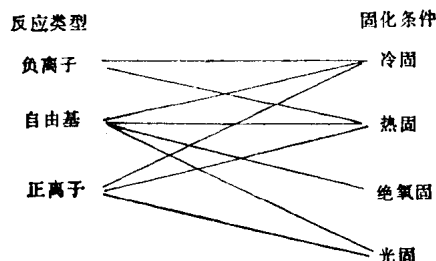


表 1.1 各类快固胶的比较¹⁾

类 别	形态	固化方式 ¹⁾	胶接速度	工艺性	毒性	胶接强度			用 途
						抗 张	剪 切	剥 离	
接触胶 (氯丁)	溶液	蒸发溶剂	以秒计	可	有	弱	弱	中	木材、金 属
热熔胶	固态	熔体冷却	以秒计	需设备	低	中	中	强	木材、纸、 金属
二液形 环氧胶	二液 混合	环氧开环 反 应	以分一 时 计	使 用 期 短	有	强	强	弱	金属、塑 料
聚氨酯胶	二液 混合	异氰酸酯 加成反应	以分一 时 计	使 用 期 短	有	中	强	最强	金属、塑 料、玻璃、 木材
丙烯酸系 (SGA)	二液 非混合	自由基聚 合	以分计	需设备	有	强	强	弱— 强	金属、塑 料
微胶囊	一液	压破胶囊 自由基聚合	以分计	需设备	有	强	强	弱	金属、塑 料
紫外光固 胶	一液	照射紫外光 自由基聚合	以秒— 分 计	需紫外 光源等	有	中	中	弱	玻璃、透 明塑料
厌氧胶	一液	绝氧下自 由基聚合	以分一 时 计	良 有— 低	低	中	强	弱	螺纹、轴、 浸渍密封
α -氰基丙 烯酸酯胶	一液	负离子 聚 合	以秒计	最良	低	最强	强	弱	橡胶、金 属、塑料、 木材、水 泥

¹⁾ 除热熔胶外，其它胶种均可室温固化。

1.2 快速固化胶粘剂的实际意义

现代工业的特点是向高速化、低能耗、少污染方向发展，现代胶粘剂的发展也正是循着这个方向，与整个工业的发展相辅相成地发展的。一方面，现代工业本身有促进胶粘剂向高速化发展的需要，同时也提供了种种技术条件，诸如各种可控的现代固化设备——微波、紫外线、电子束等；另一方面，胶粘剂和粘附理论本身的发展，也推动了整个胶接

技术的发展。据日本大石^[2]报道,在日本就乐器制造业来说,1975年以后,以高度专用的胶粘剂(如第二代丙烯酸酯胶粘剂、蜜月型乳液和反应性热熔胶)和现代化的设备(微波加热固化、紫外光固化和电子束固化等设备)相配合,达到了高度的生产效率(以秒为单位的固化速度),如表1.2所示。

表 1.2 日本乐器制造业胶接技术的发展^[2]

年代	胶粘剂	固化时间	固化方式	设 备
1945	天然树脂 ↓ 动物胶 ↓ 酪素	h	常温固化 加热固化	老虎钳 压机 多次加载卸载
1955	合成树脂 ↓ 提高性能 ↓ 日本胶粘剂 公司等产品	min	高频加热 低电压加热	填充式硫化罐 空气袋加压 (曲面)
1965	精细胶粘剂 ↓ 避免公害 ↓ α-烯烃 ↓ 乙烯基聚氨酯 ↓ 交联型聚乙烯 ↓ 丙烯酸酯干胶	↓		高速一次压机 (平面) 自动封边机 (木端)
	高度功能化 (精细化+特殊性能) ↓ 第二代丙烯酸酯胶 ↓ 蜜月型乳液胶 ↓ 反应性热熔胶	s	微波加热 紫外光固化 电子束固化 ¹⁾	真空压机(曲面) 滚筒压机(平面、曲面) 连续压机 ¹⁾ 皮带、履带 式)

¹⁾ 正在试验中的技术。

因此,可以说,胶粘剂发展已经不可避免地和工业技术的发展联系在一起,从而使乐器生产从传统的手工艺方式走向现代化大生产。

再以电视机生产为例,过去许多地方都用溶剂型氯丁胶。最近由于竞争的缘故,该产业也有向自动化、高速化生产发展的趋势。因此,热熔胶、α-胶和丙烯酸系胶(紫外光

固化、双组分快固胶)等胶粘剂的使用量正在增加。表1.3列出了国外电视机装配用胶及其使用部位的情况。

表 1.3 电视机装配用胶粘剂的情况^[3]

部件	胶种	氯丁	环氧	α -胶	聚乙酸 乙烯乳液	热熔胶	丙烯酸	压敏胶	其它
机箱		○	○		○	○	○		
钮		○		○		○	○		
高压零件组			○			○			○
显像管			○			○			○
变压器			○			○	○		○
线圈		○	○	○		○	○	○	
偏转线圈组		○		○		○			
印刷电路板		○	○			○	○		○

胶粘剂的更新换代,对扬声器生产也有较大的影响。扬声器是由许多不同材质的零件胶接组装而成的^[4]。电动扬声器胶接的部位,如图1.1所示。各胶接部位所采用的胶种见表1.4,从表中可见,许多快固胶正在被扬声器制造业所接受。

据天津电声器材厂报道^[5],由于采用了一系列新工艺和最新的丙烯酸类^[6]和氯丁类胶粘剂,使产品一次合格率提高

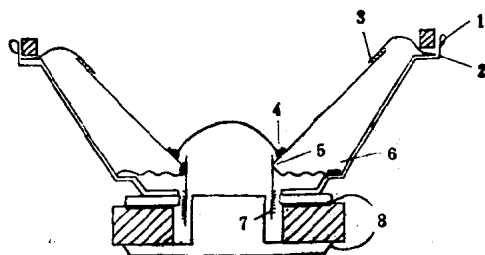


图 1.1 电动扬声器胶接部位图

表 1.4 扬声器各胶接部位所采用的胶粘剂⁽¹⁾

胶接部位 ¹⁾	通常使用的胶种	较 新 的 胶 种
1, 2	氯丁、硝酸纤维素、聚乙酸乙烯酯	热熔胶、微胶囊 (环氧或丙烯酸) SGA, 聚氨酯
3	氯丁、丁腈胶浆	热熔胶
4	氯丁、硝酸纤维素	热熔胶、丙烯酸乳液
5	氯丁、硝酸纤维素、聚氨酯	热熔胶, 快干环氧, SGA, 光敏胶
6	氯丁、聚乙酸乙烯酯	热熔胶、微胶囊, SGA, 聚氨酯
7	聚乙烯醇缩醛、酚醛、改性酚醛环氧	聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺
8	环氧	SGA, 微胶囊, 厌氧胶, α -胶

¹⁾ 与图1.1相对应。

10%，特别是生产周期由72h 缩短为 1.2—2h，大大提高了工作效率，节省了场地，减轻了工人的劳动强度。图 1.2 为天津电声器材厂自动化扬声器装配生产线全景。

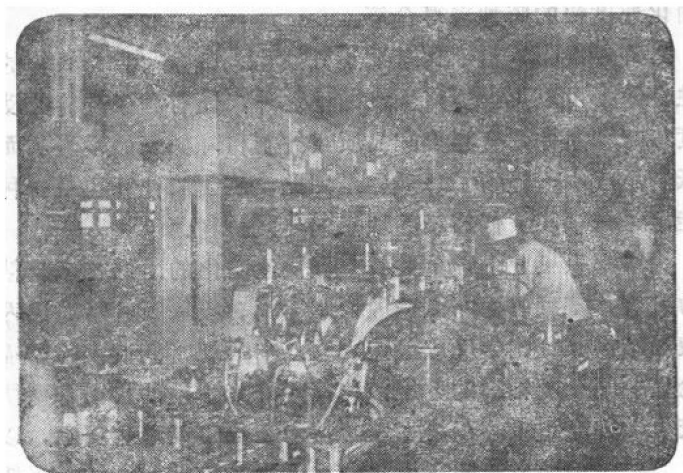


图 1.2 天津电声器材厂扬声器装配线全景