

精细化工实用技术书库

聚氨酯胶粘剂

李绍雄 刘益军 编著

化学工业出版社

JINGXIHUAGONG

聚氨酯胶粘剂

李绍雄 刘益军 编著

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

聚氨酯胶粘剂/李绍雄,刘益军编著. - 北京:化学工业出版社,
1998

ISBN 7 - 5025 - 2137 - 2

I. 聚… II. ①李… ②刘… III. 聚氨酯胶粘剂 IV. TQ 433.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98) 第 07692 号

聚氨酯胶粘剂

李绍雄 刘益军 编著

责任编辑:张玉崑

责任校对:凌亚男

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市管庄永胜印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 13 3/4 字数 380 千字

1998 年 8 月第 1 版 1998 年 8 月北京第 1 次印刷

印 数:1 - 4000

ISBN 7 - 5025 - 2137 - 2/TQ·1050

定 价:25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

前 言

胶粘剂的应用已普及到国民经济各部门，其经济效益与社会效益异常明显，在合成材料中可称居领先地位。

聚氨酯是一种发展迅速的多功能高分子合成材料，由于原料品种的多样化以及分子结构的可调节性，可制成泡沫塑料、弹性体、胶粘剂、涂料等多种产品形式，用途极其广泛。同样，通过调节其原料及配方，可设计出适合各种材料间的粘接、各种不同用途的多种类型聚氨酯胶粘剂。聚氨酯胶层具有优良的柔韧性、耐冲击性、耐化学药品性，并且具有特别优异的耐低温性能及耐磨性。聚氨酯胶粘剂是一种高中档胶粘剂。

聚氨酯胶粘剂开发于本世纪 50 年代，80 年代以来发展很快，至今已成为一个品种繁多、应用广泛的行业。聚氨酯胶粘剂不仅可加热固化，还可在室温下固化，使用方便，已广泛应用于复合薄膜、制鞋、织物、皮革、木材、汽车、土木建筑、磁带等工业部门及民用领域。世界聚氨酯胶粘剂的年产量为 20 万吨左右，美国聚氨酯胶粘剂生产的年增长率为 5%，日本为 19%；而我国 1992 年聚氨酯胶粘剂的产量为 1.2 万吨，1993 年为 1.4~1.6 万吨，1995 年 2.3 万吨，估计近几年年平均增长率在 10%~14%。我国聚氨酯工业已有 30 多年历史，目前正处在改革开放经济大发展的时期，各产业部门对聚氨酯胶粘剂的需求量急速增加。为满足需要，我国有关聚氨酯胶粘剂研究单位不断研制、开发新品种，生产厂家也适时引进国外先进技术，目前发展状况和日后发展前景都很看好。

目前国内外尚未见出版聚氨酯胶粘剂方面的专著，编著者结合本人多年从事聚氨酯胶粘剂开发和研究的经验，并参阅了大量的国内外有关聚氨酯胶粘剂方面的文献资料，编撰成此书，供涉足此业的技术人员及生产人员参考，企求对我国的胶粘剂行业，特别是聚

聚氨酯胶粘剂生产和应用有所帮助。全书共分十章，写法上力求具体实用，简洁明确，直观便捷，着重结论性和实际应用的叙述。全书较全面地介绍了单组分聚氨酯胶粘剂、双组分聚氨酯胶粘剂、水性聚氨酯胶粘剂、多异氰酸酯胶粘剂、聚氨酯密封胶、聚氨酯粘合剂的制造与应用技术，以及聚氨酯胶粘剂原料、聚氨酯胶粘剂的粘接机理与性能测试方法。本书第一、三、四、五、六章及附录由李绍雄编写，第二、七、八、九、十章由刘益军编写。本书不仅适合于从事聚氨酯胶粘剂研究、生产、应用的技术人员以及大专院校师生阅读，还可供相关领域技术人员参考。

在本书编写过程中，得到了化学工业出版社张玉崑编审的支持与鼓励，特致谢忱。限于作者水平，不当及错误之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编著者 于南京草场门

1997年12月

内 容 提 要

本书为论述聚氨酯胶粘剂的实用型技术著作,对该领域做了全面介绍。包括单组分聚氨酯胶粘剂、双组分聚氨酯胶粘剂、水性聚氨酯胶粘剂、多异氰酸酯胶粘剂、聚氨酯密封胶、聚氨酯粘合剂的制造与应用技术,以及生产聚氨酯胶粘剂所用原料、粘接机理、所用设备、工艺条件与性能测试方法。该书特点具体实用,既有国内外成果的总结,也有丰富实践经验的提炼,叙述简洁明确,直观便捷,行文流畅。除适用于聚氨酯科研、生产、教学领域技术人员外,鉴于对其实际施用、具体操作也有介绍,故对聚氨酯应用部门人员亦富参考价值。

目 录

第一章 绪论	1
1.1 聚氨酯胶粘剂的发展史	1
1.2 聚氨酯胶粘剂的特性	2
1.3 聚氨酯胶粘剂的分类	3
1.3.1 按反应组成分类	3
1.3.2 按用途与特性分类	4
1.4 国外聚氨酯胶粘剂的生产概况	5
1.4.1 国外聚氨酯胶粘剂的市场发展动态	5
1.4.2 国外聚氨酯胶粘剂的技术发展动态	6
1.5 国内聚氨酯胶粘剂的生产概况	7
1.5.1 国内聚氨酯胶粘剂的市场发展动态	7
1.5.2 国内聚氨酯胶粘剂的技术发展动态	9
参考文献	11
第二章 聚氨酯化学及粘接机理	12
2.1 聚氨酯化学	12
2.1.1 分子结构与反应活性	12
2.1.2 催化剂对异氰酸酯反应活性的影响	15
2.1.3 温度及溶剂对反应速率的影响	19
2.1.4 异氰酸酯的化学反应	20
2.2 聚氨酯的结构与性能	23
2.2.1 软段对性能的影响	24
2.2.2 硬段的影响	27
2.2.3 分子量、交联度的影响	29
2.2.4 添加剂的影响	29
2.3 粘接机理	30
2.3.1 胶粘剂对被粘物表面的浸润	30
2.3.2 金属、玻璃、陶瓷等的粘接	33

2.3.3 塑料、橡胶的粘接	34
2.3.4 织物、木材等的粘接	35
2.4 粘接工艺	35
2.4.1 表面处理	35
2.4.2 胶粘剂的配制	37
2.4.3 粘接施工	38
2.4.4 胶粘剂的固化	40
2.5 聚氨酯胶粘剂的配方设计	41
2.5.1 聚氨酯分子设计——结构与性能	41
2.5.2 从原料角度对 PU 胶粘剂制备进行设计	41
2.5.3 从使用形态的要求设计 PU 胶	43
2.5.4 根据性能要求设计 PU 胶	44
2.6 聚氨酯胶粘剂的有关计算	45
2.6.1 低聚物多元醇合成中的计算	45
2.6.2 预聚物合成中常用的计算	48
2.6.3 端羟基聚氨酯的合成计算	51
参考文献	53
第三章 聚氨酯胶粘剂原料	54
3.1 异氰酸酯	54
3.1.1 甲苯二异氰酸酯(TDI)	56
3.1.2 二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)	58
3.1.3 液化 MDI	61
3.1.4 多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)	63
3.1.5 1,6-己二异氰酸酯(HDI)	63
3.1.6 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)	64
3.1.7 苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)	65
3.1.8 萘-1,5-二异氰酸酯(NDI)	66
3.1.9 甲基环己基二异氰酸酯(HTDI)	67
3.1.10 二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)	67
3.1.11 四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI)	67
3.1.12 重要异氰酸酯的毒性数据	68
3.2 聚酯多元醇	68
3.2.1 聚酯多元醇原料	69

3.2.2	聚酯多元醇的配方计算	72
3.2.3	聚酯多元醇的生产方法	74
3.2.4	真空熔融法生产聚酯多元醇	74
3.2.5	主要聚酯多元醇的品种	76
3.2.6	聚酯多元醇的贮存与毒性	83
3.3	聚醚多元醇	83
3.3.1	概述	83
3.3.2	聚氧化丙烯二醇	85
3.3.3	聚氧化丙烯三醇	86
3.3.4	聚氧化丙烯-蓖麻油多元醇	87
3.3.5	聚四氢呋喃二醇	87
3.3.6	四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇	88
3.3.7	贮存与毒性	89
3.4	其他低聚物多元醇	89
3.4.1	聚丁二烯二醇	89
3.4.2	聚丁二烯-丙烯腈共聚二醇	90
3.4.3	蓖麻油	91
3.4.4	环氧树脂	91
3.5	助剂	93
3.5.1	溶剂	93
3.5.2	催化剂	94
3.5.3	扩链剂与交联剂	97
3.5.4	稳定剂	101
3.5.5	填料与触变剂	102
3.5.6	其他助剂	102
	参考文献	103
第四章	多异氰酸酯胶粘剂	104
4.1	概述	104
4.2	三苯基甲烷-4,4',4"-三异氰酸酯胶粘剂	105
4.2.1	胶粘剂的制备与性质	105
4.2.2	金属表面处理	106
4.2.3	使用方法	107
4.2.4	粘接实例	107

4.3 硫代磷酸三(4-异氰酸酯基苯酯)胶粘剂	108
4.3.1 Desmodur RF	109
4.3.2 Desmodur RFE	109
4.4 四异氰酸酯胶粘剂	111
4.5 “七异氰酸酯”胶粘剂	112
4.6 二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯胶粘剂	112
4.6.1 橡胶-金属的粘接	112
4.6.2 织物-橡胶的粘接	113
4.6.3 木材-木材的粘接	113
4.7 三羟甲基丙烷-TDI 加成物	114
4.7.1 技术性能要求	114
4.7.2 制备方法与性质	114
4.7.3 去除游离异氰酸酯基的方法	116
4.8 缩二脲多异氰酸酯	117
4.8.1 反应机理	117
4.8.2 制备方法与性质	118
4.9 三聚多异氰酸酯	119
4.9.1 TDI 三聚体	119
4.9.2 HDI 三聚体	119
4.9.3 IPDI 三聚体	120
4.9.4 TDI-HDI 混合三聚体	121
4.10 多异氰酸酯预聚体	121
参考文献	123
第五章 双组分聚氨酯胶粘剂	123
5.1 概述	123
5.2 通用型双组分聚氨酯胶粘剂	124
5.2.1 制备方法与产品规格	124
5.2.2 使用方法与粘合性能	126
5.2.3 产品检测方法	130
5.2.4 改进型通用聚氨酯胶粘剂	131
5.2.5 应用实例	132
5.3 食品包装用聚氨酯胶粘剂	134
5.3.1 软包装用基材薄膜	135

5.3.2	干法复合用胶粘剂	138
5.3.3	普通包装用复合薄膜胶粘剂	140
5.3.4	121℃蒸煮杀菌用复合薄膜胶粘剂	144
5.3.5	135℃高温蒸煮杀菌用复合薄膜胶粘剂	146
5.3.6	无溶剂型复合薄膜胶粘剂	150
5.3.7	胶液浓度与稀释剂用量的计算	152
5.3.8	胶粘剂的安全卫生性	153
5.4	鞋用聚氨酯胶粘剂	155
5.4.1	鞋用聚氨酯胶粘剂的特点	156
5.4.2	鞋用聚氨酯胶粘剂的制备	156
5.4.3	间歇法生产聚氨酯胶粘剂胶粒	159
5.4.4	连续法生产聚氨酯胶粘剂胶粒	161
5.4.5	耐变黄鞋用聚氨酯胶粘剂	163
5.4.6	鞋用聚氨酯胶粘剂的改性	165
5.4.7	鞋用聚氨酯胶粘剂的品种与技术指标	166
5.4.8	鞋用材料表面处理剂	170
5.4.9	鞋用聚氨酯胶粘剂的粘接工艺	175
5.5	纸塑复合用聚氨酯胶粘剂	177
5.5.1	制备方法	177
5.5.2	胶液配制与性能	177
5.6	土木建筑用聚氨酯胶粘剂	178
5.6.1	混凝土管抗渗用胶粘剂	179
5.6.2	混凝土管柔性接头用胶粘剂	179
5.6.3	土工织物用胶粘剂	180
5.6.4	快速堵漏水用胶粘剂	181
5.6.5	PVC塑料管用胶粘剂	181
5.6.6	水工填缝弹性胶粘剂	181
5.7	结构型聚氨酯胶粘剂	182
5.7.1	结构胶粘剂的发展	182
5.7.2	合成方法	183
5.7.3	粘合性能	185
5.8	超低温聚氨酯胶粘剂	186
5.8.1	聚氨酯胶粘剂的耐低温性能	186

5.8.2 特点与要求	186
5.8.3 制备方法	187
5.8.4 应用	188
5.9 聚氨酯植绒胶粘剂	189
5.9.1 溶剂型植绒胶粘剂	189
5.9.2 无溶剂型植绒胶粘剂	189
5.10 聚氨酯厌氧胶粘剂	190
5.10.1 厌氧胶的组成	190
5.10.2 制备与性能	190
5.11 聚氨酯导电胶粘剂	192
5.11.1 导电机理	192
5.11.2 制备方法	193
5.11.3 使用方法	194
参考文献	195
第六章 单组分聚氨酯胶粘剂	198
6.1 概述	198
6.2 湿固化型聚氨酯胶粘剂	198
6.2.1 湿固化机理	199
6.2.2 制备预聚体的计算方法	199
6.2.3 软木用聚氨酯胶粘剂	200
6.2.4 湿固化型聚氨酯胶粘剂的制备方法	201
6.2.5 影响湿固化型聚氨酯胶粘剂性能的因素	203
6.2.6 潜固化型聚氨酯胶粘剂	204
6.3 热固化型单组分聚氨酯胶粘剂	205
6.3.1 两相体系组成的胶粘剂	205
6.3.2 掩蔽活性氢组成的胶粘剂	205
6.3.3 掩蔽异氰酸酯组成的胶粘剂	206
6.4 封闭型聚氨酯胶粘剂	206
6.4.1 封闭机理与封闭剂	206
6.4.2 多异氰酸酯基的封闭方法	209
6.4.3 封闭型胶粘剂的制法	210
6.4.4 影响封闭型胶粘剂性能的因素	211
6.5 放射线固化型聚氨酯胶粘剂	213

6.5.1 放射线固化型胶粘剂的优点	213
6.5.2 放射线源	214
6.5.3 制备方法	215
6.5.4 粘接方法	216
6.5.5 应用	217
6.6 热熔型聚氨酯胶粘剂	218
6.6.1 热熔胶的类型	218
6.6.2 热塑性热熔胶	219
6.6.3 反应性热熔胶	222
6.6.4 粉末热熔胶	224
6.7 压敏型聚氨酯胶粘剂	225
6.8 发泡型聚氨酯胶粘剂	226
6.8.1 合成与固化反应机理	227
6.8.2 制备方法	227
6.8.3 技术指标	229
参考文献	229
第七章 水性聚氨酯胶粘剂	231
7.1 概论	231
7.1.1 水性聚氨酯的发展概况	231
7.1.2 水性聚氨酯胶粘剂的性能特点	234
7.1.3 水性聚氨酯的分类	235
7.2 原料	240
7.2.1 水性聚氨酯制备用原料	240
7.2.2 水性聚氨酯胶粘剂配制用添加剂	245
7.3 水性聚氨酯的制备	251
7.3.1 概述	251
7.3.2 阴离子型聚氨酯乳液的制备	254
7.3.3 阳离子型水性聚氨酯	267
7.3.4 非离子型水性聚氨酯	273
7.4 性能	275
7.4.1 水性聚氨酯的性能	275
7.4.2 提高性能的途径	282
7.4.3 交联	286

7.5 异氰酸酯乳液及水性乙烯基聚氨酯胶粘剂	294
7.5.1 异氰酸酯乳液	294
7.5.2 水性乙烯基聚氨酯	295
7.6 水性聚氨酯的应用	299
7.6.1 概述	299
7.6.2 木材加工	301
7.6.3 复合层压及贴塑加工	303
7.6.4 其他	306
参考文献	306
第八章 聚氨酯粘合剂	308
8.1 概述	308
8.2 磁记录载体	309
8.2.1 概述	309
8.2.2 粘合剂	310
8.2.3 配方举例	311
8.3 油墨粘合剂	314
8.3.1 印刷油墨概述	314
8.3.2 聚氨酯油墨	316
8.4 碎木料的粘结	318
8.4.1 概述	318
8.4.2 碎木料的粘结工艺	319
8.4.3 性能	320
8.4.4 碎木料聚氨酯粘合剂	322
8.5 型砂粘合剂	324
8.5.1 概述	324
8.5.2 酚醛型聚氨酯粘合剂	326
8.5.3 聚氨酯自硬砂粘合剂	327
8.6 废旧橡胶及泡沫碎料的粘结	328
8.6.1 废橡胶粒的粘结	328
8.6.2 泡沫碎料的粘结	330
8.7 玻纤集束集束剂	332
8.8 无机材料的粘结	334
8.9 聚氨酯粘合剂的其他应用	335

8.9.1 颜料糊	335
8.9.2 农药、化肥造粒	336
8.9.3 微胶囊	336
8.9.4 其他	337
参考文献	338
第九章 聚氨酯密封胶	340
9.1 概述	340
9.2 原料及其对聚氨酯密封胶性能的影响	345
9.2.1 活性氢化合物	346
9.2.2 异氰酸酯	348
9.2.3 填料	349
9.2.4 触变剂	351
9.2.5 催化剂	355
9.2.6 增塑剂及溶剂	356
9.2.7 稳定剂	356
9.2.8 发泡抑制剂	357
9.2.9 其他助剂	359
9.3 基础聚合物及固化机理	359
9.3.1 聚氨酯预聚体	359
9.3.2 密封胶的固化机理	368
9.4 制备工艺	370
9.4.1 设备	370
9.4.2 制备	371
9.5 底涂剂	375
9.6 聚氨酯密封胶的应用	378
9.6.1 土木建筑	378
9.6.2 汽车	385
9.6.3 施工方法	389
参考文献	391
第十章 分析和测试	392
10.1 化学分析方法	392
10.1.1 化学分析基本技术	392
10.1.2 酸值和碱值	395

10.1.3	羟值	396
10.1.4	异氰酸酯原料的分析	401
10.1.5	预聚体中 NCO 基含量	403
10.1.6	水分的测定	405
10.2	胶粘剂物性测定	406
10.2.1	胶粘剂的物化性能测试	406
10.2.2	胶粘剂强度的测定	412
附录		418
附录一	国内聚氨酯胶粘剂研究单位	418
附录二	聚氨酯胶粘剂原料生产厂家	419
附录三	聚氨酯胶粘剂生产厂家	420
附录四	主要胶粘剂期刊	421
参考文献		422

第一章 绪 论

1.1 聚氨酯胶粘剂的发展史

聚氨酯(PU)胶粘剂是分子链中含有氨基酯基(—NHCOO—)和/或异氰酸酯基(—NCO)类的胶粘剂。聚氨酯胶粘剂由于性能优越,在国民经济中得到广泛应用,是八大合成胶粘剂中的重要品种之一。

1940年德国法本公司(I.G. Farben, Bayer公司的前身)的研究人员发现异氰酸酯具有特殊的粘合性能,并将三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯成功地用于金属与丁钠橡胶的粘接,在第二次世界大战中使用到坦克履带上。50年代以后, Bayer公司开发了 Desmodurs 系列(二异氰酸酯和多异氰酸酯)和 Desmophens 系列(低分子量端羟基聚酯多元醇)。按一定量的 Desmodur 和 Desmophen 可配制成 Polystal 系列商品(双组分溶剂型聚氨酯胶粘剂)。Polystal 系列双组分聚氨酯胶粘剂具有可低温固化、粘合强度好以及耐水、耐溶剂、耐低温等优点,是当时最好的胶粘剂,为日后聚氨酯胶粘剂工业的发展奠定了基础。

美国于第二次世界大战后开始学习德国的聚氨酯工艺,1953年引进了聚氨酯胶粘剂技术,同时开发以蓖麻油和聚醚多元醇为原料的聚氨酯胶粘剂,美国 B.F. Goodrich 公司也开发了聚酯型热塑性聚氨酯胶粘剂。1968年 Goodyear 公司开发了无溶剂型聚氨酯结构胶粘剂“Pliogrip”,成功地应用于汽车玻璃纤维增强塑料(FRP)部件的粘接。1978年又开发了单组分湿固化型聚氨酯胶粘剂,并开始在汽车工业与建筑部门应用。1984年美国市场上又出现了反应型热熔聚氨酯胶粘剂,解决了聚氨酯胶粘剂使用时的公害问题。

日本于1954年引进德国和美国聚氨酯技术,1960年生产聚氨酯材料,1966年开始生产聚氨酯胶粘剂。1975年日本光洋公司开发成

1107742