

化学品实用技术丛书

胶黏剂 配方设计

与生产技术

JIAONIANJIPEIFANG
SHEJIYUSHENGCHANJISHU

冯光炷◎主编

Chemicals



中国纺织出版社

化学工业出版社

胶粘剂 配方设计

与生产技术

（第二版）

（第二版）

（第二版）

Chemicals

（第二版）

化学品实用技术丛书 ■

J 胶黏剂

iao nian ji

配方设计与生产技术



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书重点介绍了胶黏剂的配方设计及其生产技术,同时还介绍了胶黏剂配方的基本知识,基料的品种、性能及选择方法,助剂的类别及选择的方法,胶黏剂的主要性能测试方法等基础知识。

本书适合从事胶黏剂开发的人员和生产企业的技术人员阅读和使用。

图书在版编目(CIP)数据

胶黏剂配方设计与生产技术/冯光柱主编. —北京:中国纺织出版社,2009.6

(化学品实用技术丛书)

ISBN 978-7-5064-5516-9

I. 胶… II. 冯… III. ①胶黏剂—配方 ②胶黏剂—生产工艺 IV. TQ430.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 047583 号

策划编辑:秦丹红 于 伟 责任编辑:郭 强 责任校对:俞坚沁
责任设计:李 歆 责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街6号 邮政编码:100027

邮购电话:010-64168110 传真:010-64168231

<http://www.c-textilep.com>

E-mail:faxing@c-textilep.com

三河市世纪兴源印刷有限公司印刷 三河市永成装订厂装订

各地新华书店经销

2009年6月第1版第1次印刷

开本:880×1230 1/32 印张:12.5

字数:314千字 定价:35.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

前言

目前,我国的胶黏剂工业已经形成了一个完整独立的工业门类,并已广泛应用于建筑、机械、电子、化工、石油、航空、航天、船舶、军工、汽车、医疗、环保等众多行业,为我国的经济发展作出了重要贡献,并产生了巨大的经济效益。

本书作者根据多年胶黏剂领域的研究成果及产品开发和组织生产的经验,为满足胶黏剂生产企业技术人员的需求,编写了本书。本书紧紧围绕胶黏剂的配方设计及其生产技术展开,突出胶黏剂的生产工艺,具有较强的实用性和参考价值,适用于从事胶黏剂开发和生产企业的技术人员阅读和使用。

本书由冯光炷主编。参加编写的作者分工如下:第一章和第五章由冯光炷编写,第二章由黎新明编写,第三章由李和平编写,第四章由赵俊廷编写,第六章由黄雪编写。全书由冯光炷教授统稿。

在编写过程中,作者参考了国内部分专家和学者的著作,在此对这些专家和学者表示诚挚的谢意。

鉴于编者水平有限,加之时间仓促,书中难免有疏漏之处,敬请广大读者提出宝贵意见。

编 者

2009年4月

第一章 胶黏剂的分类及其配方设计	1
第一节 胶黏剂的分类和组成 / 1	
一、胶黏剂的定义及分类 / 1	
二、胶黏剂的组成 / 4	
第二节 胶黏剂配方设计的原则与影响因素 / 4	
一、无机胶黏剂配方设计的原则 / 4	
二、合成胶黏剂配方设计的原则 / 6	
三、胶黏剂配方的影响因素 / 9	
第三节 胶黏剂基料的分子结构设计 / 10	
一、高分子链结构 / 11	
二、分子键能 / 13	
三、相对分子质量及其分布 / 14	
四、分子极性 / 16	
五、结晶度 / 18	
六、交联度 / 19	
第四节 高聚物的力学性能与配方设计 / 20	
一、非晶态聚合物的力学性能 / 20	
二、高聚物强度与基料选择原则 / 22	
第五节 胶黏剂体系的设计 / 23	
一、胶黏剂体系的功能优化设计 / 23	
二、胶黏剂配方的计算机辅助设计 / 26	
三、胶黏剂体系的稳定性设计 / 33	

第二章 胶黏剂基料的品种及选择 36

第一节 有机类胶黏剂基料的种类与性能 / 36

一、热固性合成树脂类 / 36

二、热塑性合成树脂类 / 44

三、橡胶类 / 45

四、天然高分子材料 / 47

五、水性胶乳类 / 48

第二节 胶黏剂基料的选择 / 50

一、根据被粘材料的分子结构和性质选择
胶黏剂基料 / 51

二、根据被粘材料的物理性质选择胶黏剂
基料 / 53

三、根据接头的功能要求选择胶黏剂基料 / 54

四、根据许可的固化条件选择胶黏剂基料 / 55

第三章 胶黏剂助剂的类别及选择 56

第一节 胶黏剂助剂的分类及特点 / 57

一、合成助剂 / 57

二、反应性助剂 / 64

三、功能助剂 / 70

四、稳定助剂 / 78

五、工艺助剂 / 79

第二节 胶黏剂助剂的选择 / 81

一、助剂应与胶黏剂各组分协调配伍 / 81

- 二、助剂用量应适当 / 82
- 三、助剂混合使用中的协同效应与对抗作用 / 82
- 四、考虑工艺条件的适应性 / 82
- 五、重视助剂的环保性 / 82

第四章 胶黏剂性能的测试 83

第一节 取样及试样制备 / 83

- 一、取样步骤及方法 / 83
- 二、试验材料与表面预处理 / 87
- 三、胶接试样的制备 / 93

第二节 性能测试方法 / 98

- 一、化学性能测试 / 98
- 二、物理性能测试 / 111
- 三、工艺性能测试 / 128
- 四、其他性能测试 / 151

第五章 典型天然胶黏剂及无机胶黏剂的配方设计与生产 166

第一节 淀粉及改性淀粉胶黏剂 / 166

- 一、淀粉改性的目的 / 167
- 二、淀粉改性的方法 / 167
- 三、配方实例及生产技术 / 172

第二节 动物胶黏剂 / 194

- 一、骨胶和明胶类 / 194
- 二、酪蛋白系列胶黏剂 / 198
- 三、血蛋白系列胶黏剂 / 200

四、鱼胶和虫胶系列胶黏剂 / 201	
第三节 无机胶黏剂 / 202	
一、硅酸盐类胶黏剂 / 202	
二、磷酸盐类胶黏剂 / 202	
三、氧化物类无机胶黏剂 / 203	
第六章 典型有机合成类胶黏剂的配方设计与生产	206
第一节 环氧树脂和改性环氧树脂胶黏剂 / 206	
一、环氧树脂胶黏剂 / 206	
二、改性环氧树脂胶黏剂 / 217	
三、影响环氧树脂胶黏剂性能的因素 / 220	
四、配方实例及生产技术 / 221	
第二节 酚醛树脂和改性酚醛树脂胶黏剂 / 232	
一、酚醛树脂胶黏剂的配方设计及生产实例 / 232	
二、改性酚醛树脂胶黏剂的配方设计及生产实例 / 236	
第三节 脲醛树脂胶黏剂 / 244	
一、脲醛树脂胶黏剂的改性 / 244	
二、液状脲醛树脂胶黏剂的生产工艺及配方实例 / 248	
三、粉状脲醛树脂胶黏剂的生产工艺及配方实例 / 252	
第四节 聚酯热熔胶黏剂 / 258	
一、聚酯热熔胶黏剂的改性 / 258	
二、聚酯热熔胶黏剂的生产工艺 / 259	

三、配方实例及生产技术 / 261	
第五节 不饱和聚酯胶黏剂 / 263	
一、不饱和聚酯胶黏剂的配方设计 / 264	
二、配方实例及生产技术 / 264	
第六节 聚氨酯胶黏剂 / 265	
一、多异氰酸酯胶黏剂 / 265	
二、封闭型异氰酸酯胶黏剂 / 267	
三、端异氰酸酯基预聚体型胶黏剂 / 268	
四、聚氨酯热熔胶黏剂 / 273	
五、水基聚氨酯胶黏剂 / 275	
第七节 聚酰胺热熔胶黏剂 / 278	
一、聚酰胺热熔胶黏剂的特点 / 278	
二、聚酰胺热熔胶黏剂的改性 / 279	
三、聚酰胺热熔胶黏剂的生产工艺及配方实例 / 282	
第八节 丙烯酸酯类胶黏剂 / 286	
一、 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂 / 286	
二、厌氧胶黏剂 / 295	
三、丙烯酸酯结构胶黏剂 / 301	
四、乳液型丙烯酸酯胶黏剂 / 308	
五、丙烯酸酯压敏胶黏剂 / 313	
第九节 聚乙烯型热熔胶黏剂 / 324	
一、聚乙烯热熔胶黏剂 / 324	
二、接枝型聚乙烯热熔胶黏剂 / 327	
三、聚乙烯型热熔胶黏剂的配方实例及生产	

技术 / 328

第十节 醋酸乙烯类胶黏剂 / 328

- 一、聚醋酸乙烯乳液胶黏剂 / 328
- 二、聚乙烯—醋酸乙烯乳液胶黏剂 / 335
- 三、聚乙烯—醋酸乙烯热熔胶黏剂 / 338

第十一节 有机硅胶黏剂 / 343

- 一、有机硅树脂胶黏剂 / 343
- 二、硅橡胶胶黏剂 / 346

第十二节 橡胶类胶黏剂 / 356

- 一、橡胶类胶黏剂的生产工艺 / 356
- 二、氯丁橡胶胶黏剂 / 360
- 三、丁腈橡胶胶黏剂 / 367
- 四、天然和改性天然橡胶胶黏剂 / 371
- 五、聚硫橡胶胶黏剂 / 374
- 六、丁苯橡胶胶黏剂 / 377
- 七、丁基橡胶胶黏剂 / 380
- 八、氯磺化聚乙烯胶黏剂 / 383

参考文献 387

第一章

胶黏剂的分类及其配方设计

胶黏剂是现代工业和人类生活不可或缺的一种重要材料,它是物质与物质粘接为一体的媒介。

粘接具有许多其他连接方式没有的特性:胶黏剂的粘接工艺与织布相比,与金属焊接、铆接、螺栓连接以及用钉子等机械方式连接相比,可以更快、更经济;薄膜、纤维和小颗粒不易或根本不能用其他方法很好地连接,但很容易用胶黏剂粘接;应力分布广,比采用机械连接易得到更轻、更牢的组件;可黏合异种材料;通过交叉粘接,能使各向异性材料的强度、质量比及尺寸稳定性得到改善;对电容器、印刷线路、电动机、电阻器等的黏合面具有电绝缘性能。

目前,胶黏剂已渗透到现代工业和日常生活中,它为工业提供了重要的工程材料和新颖实用的工艺方法,同时也为人类营造了多姿多彩的生活。胶黏剂在现代经济、国防和科技中发挥着重大作用,可以说,哪里有人类,哪里就有胶黏剂产品和粘接技术的应用。

第一节 胶黏剂的分类和组成

一、胶黏剂的定义及分类

通过界面的黏附和物质的内聚等作用,使两种或两种以上的制件或材料连接在一起的天然的或合成的、有机的或无机的物质,统称为胶黏剂,又叫做黏合剂,习惯上简称为胶。简言之,胶黏剂就是通过黏合作用,能使被粘物结合在一起的物质。胶黏剂是通用的标准术语,亦包括一些胶水、胶泥、胶浆、胶膏等。

所谓粘接是指两个表面靠化学力、物理力或两者兼有的力使之结合在一起的状态。粘接时,胶黏剂首先必须在被粘物表面黏附,这是

由于两相之间产生了黏合力,该力来源于次价键力或主价键力。

不是任何一种物质都能用作胶黏剂,它必须满足如下要求:不论处于何种状态,当涂布时都应呈现液态;对被粘物表面能够完全铺展,充分湿润;必须能通过某种方式使液体转变为固体或凝胶状态,形成坚韧而稳定的胶层;固化后应有一定的强度,能够可靠连接,传递应力,抵抗破坏;能耐 0°C 以上的温度,并能经受住一定的时间考验。

胶黏剂的品种繁多,组成各异,迄今国内外尚无统一的分类方法。常用的分类方法如下。

1. 按主体化学成分或基料分类

按胶黏剂的主体化学成分或基料,可将胶黏剂分为无机胶黏剂和有机胶黏剂两大类,参见表 1-1。

表 1-1 胶黏剂按主体化学成分或基料的分类

无机胶黏剂			硅酸盐、磷酸盐(如磷酸—氧化铜)、氧化铅、硫黄、水玻璃、水泥、 $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、无机—有机聚合物、陶瓷(如氧化锆、氧化铝)、低熔点金属(如锡、铅)等
有机胶黏剂	天然型	动物胶	皮胶、骨胶、虫胶、酪素胶、血红蛋白胶、鱼胶等
		植物胶	淀粉、糊精、松香、阿拉伯树胶、天然树脂胶(如松香、木质素、单宁)、天然橡胶等
		矿物胶	矿物蜡、沥青等
	合成型	合成树脂型	纤维素酯、烯类聚合物(如聚酯酸乙烯酯、聚乙烯醇、过氯乙烯、聚异丁烯)、聚氨酯、聚醚、聚酰胺、聚丙烯酸酯、 α -氰基丙烯酸酯、聚乙烯醇缩醛、乙烯—醋酸乙烯共聚物等
			环氧树脂、酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺—甲醛树脂、有机硅树脂、呋喃树脂、不饱和聚酯、丙烯酸树脂、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、酚醛—聚乙烯醇缩醛、酚醛—聚酰胺、酚醛—环氧树脂、环氧—聚酰胺等
		合成橡胶型	氯丁橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、异戊橡胶、聚硫橡胶、聚氨酯橡胶、氯磺化聚乙烯弹性体、硅橡胶、羧基橡胶等
		复合型	酚醛—丁腈胶、酚醛—氯丁胶、酚醛—聚氨酯胶、环氧—丁腈胶、环氧—聚硫胶等

2. 按表现物理形态分类

根据市场上胶黏剂的外观,人们常将胶黏剂分为以下五种类型。

(1)溶液型。合成树脂或橡胶在适当的溶剂中配成一定黏度的溶液。所用的合成树脂主要是热固性和热塑性两类,所用的橡胶包括天然橡胶和合成橡胶。

(2)水基型(乳液型)。合成树脂或橡胶分散于水中,形成水溶液或乳液。如大家熟知的乳白胶(聚醋酸乙烯乳液)、脲醛胶;此外,氯丁橡胶乳液、丁苯橡胶乳液和天然橡胶乳液等均属此类。

(3)膏状或糊状型。这是一类将合成树脂或橡胶配成易挥发的高黏度的胶黏剂,主要用于密封和嵌缝等。

(4)固体型。一般是将热塑性合成树脂或橡胶制成粒状、块状或带状,加热熔融后可涂布,冷却后即固化,也称热熔胶。

(5)膜状型。将胶黏剂涂布于各种基材(纸、布、玻璃布等)上,呈薄膜状胶带;或直接将合成树脂或橡胶制成薄膜使用。后者往往用于要求较高胶黏强度的场合。

3. 按固化方式分类

胶黏剂在粘接过程中一般均要求固化,按其固化方式一般分为以下五种。

(1)水基蒸发型。如聚乙烯醇水溶液和乙烯—醋酸乙烯(EVA)共聚乳液型胶黏剂。

(2)溶剂挥发型。如氯丁橡胶胶黏剂。

(3)热熔型。如棒状、粒状与带状的乙烯—醋酸乙烯热熔胶黏剂。

(4)化学反应型。如 α -氰基丙烯酸酯瞬干胶、丙烯酸双酯厌氧胶和酚醛—丁腈胶等。

(5)压敏型。施压即粘接且不固化的胶黏剂,俗称不干胶。如橡胶或聚丙烯酸酯型的溶液或乳液涂布于各种基材上,可制成各种材质的压敏胶带。

4. 按受力情况分类

胶接件通常是作为材料使用的,因此人们对胶黏强度十分重视。通常亦可将胶黏剂分为结构胶黏剂与非结构胶黏剂两类。

(1)结构胶黏剂。这类胶黏剂能传递较大的应力,可用于受力结

构件的连接。一般静态剪切强度要求大于 9.807MPa,有时还要求较高的均匀剥离强度等。这类胶黏剂大多由热固性树脂配成,常用环氧树脂或改性环氧树脂、酚醛树脂或改性酚醛树脂等作为主要组分。

(2)非结构胶黏剂。这类胶黏剂不能传递较大应力,常用热塑性树脂、合成橡胶等作为主要组分,如用于电子工业的硅橡胶胶黏剂等。

5. 按用途分类

胶黏剂按用途分类,主要有金属、塑料、织物、纸品、医疗、鞋、木工、建筑、汽车、飞机、电子元件等用胶;还有特种功能胶,如导电胶、导磁胶、耐高温胶、减振胶、半导体胶、牙科用胶、医用胶等。

二、胶黏剂的组成

胶黏剂的组分包括基料、固化剂、填料、溶剂和助剂(如增塑剂、偶联剂、交联剂、促进剂、增韧剂、增黏剂、增稠剂等)。并非每种胶黏剂都含有上述各个组分,除了基料是必不可少的组分之外,其他组分则视性能要求和工艺需要决定取舍。

第二节 胶黏剂配方设计的原则与影响因素

各种胶黏剂的配方设计过程基本相同,而配方设计原则却完全不同。合成胶黏剂的配方设计一般要经过配方原理设计、配方组成设计及组分配比的最优化设计三个阶段或步骤。无机胶黏剂配方设计也经过上述三个步骤,但设计原则却完全不同于合成胶黏剂。

一、无机胶黏剂配方设计的原则

下面以氧化铜—磷酸盐胶黏剂的配方设计为例,说明无机胶黏剂配方设计的原则。

1. 配方原理设计阶段

主要研究 $\text{CuO}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 体系的反应机理:



胶黏剂固化物的主要成分为翠蓝色斜方晶体 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和未反应的黑色单斜晶体 CuO 。此体系以 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为连续相,以 CuO 为分立相,集结成内聚强度很高的固化物。胶黏剂尚含有少量的 $\text{CuHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,当固化不完全时还有 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 存在。在 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 下干燥 28h,固化物中的 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 CuO 各占 1/3, $\text{CuHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 约占 1/3。随着干燥时间的延长,前两者的比例还要增大。因此,配方设计时,应严格控制粘接工艺温度,以控制连续相的成分。

2. 配方组成设计阶段

根据反应机理进行配方组成设计工作。在无机胶黏剂结构设计中遵循如下规则。

(1) 酸碱相协规则。即软酸软碱亲和规则或硬酸硬碱亲和规则。体系中的 PO_4^{3-} 是硬碱,对金属亲和性较差,可以加入硬酸 Mn^{2+} 和偏硬交界酸 Zn^{2+} ,使其更亲和于单键上硬碱性的氧,改善黏附强度;也可在磷酸成盐前,热浓缩成多磷酸,使单键上硬碱性氧减少,双键上软碱性氧增加,同样可提高黏附强度。

(2) 结构相似规则。 $\text{CuO}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 体系的固化物为多元离子晶体,按结构相似规则,根据锌在黄铜中的增韧作用,将 Zn^{2+} 引入 $\text{CuO}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 体系中,胶黏剂的韧性也获得了明显改善。

(3) 离子半径比与配位数相近规则。胶黏剂体系中阳离子 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 和阴离子 O^{2-} 的半径比分别为 0.514、0.571、0.529,十分相近。它们都将采取 O^{2-} 配位数趋于 6 的结构。 P^{5+} 的 O^{2-} 配位数为 4,所以选 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 以改善 $\text{CuO}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 胶黏剂的强度。

3. 组分配比的最优化设计阶段

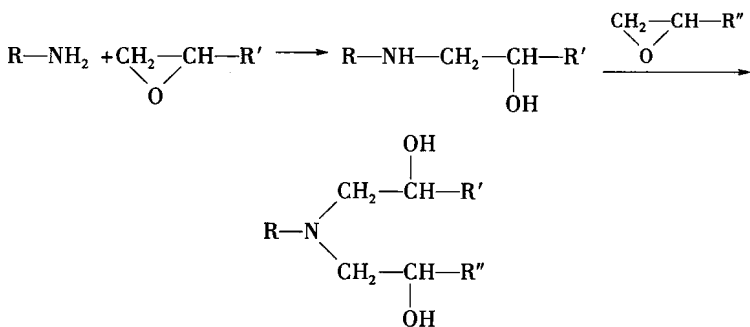
胶黏剂的组分确定后,根据胶黏剂的功能要求,依据主功能最优、其他功能适当的原则,对胶黏剂体系的功能与配方间的对应关系,用数学方法进行最优化设计,也可用计算机辅助配方设计,进行综合权衡,以确定最佳配方。

二、合成胶黏剂配方设计的原则

1. 配方原理设计阶段

根据胶黏剂的用途和主要功能指标,选择基料或合成新型高分子材料。根据基料的交联反应机理,选择固化剂、引发剂以及相应的促进剂等直接参加反应的组分,按照反应物物质的量计算和确定原理性配方方案。将胶黏剂的主要功能及有关指标作为设计的目标函数,进行配方试验、测试指标,通过方案设计评价系统,最终确定原理性配方的主要成分和比例。

例如,环氧树脂胶黏剂配方设计时,先根据环氧树脂的开环聚合原理选择固化剂,并结合黏附强度、操作工艺、环境应力等要求,选择胺类或酸酐类化合物作为固化剂。胺类固化剂的交联反应为:



叔胺则可引发环氧基开环自聚而交联。因为胺类易挥发,用量应适当过量,一般为当量值的 1.3~1.6 倍。

二元酸酐与环氧树脂的固化反应如下:

(1) 用含活泼氢的化合物(如乙二醇、甘油和含羟基的低分子聚酯等)打开酸酐环。

