

合成胶粘剂丛书
第一册

王致禄 等 编著

合成胶粘剂概况 及其新发展

科学出版社

合成胶粘剂丛书

第一册

合成胶粘剂概况 及其新发展

王致禄等编著

科学出版社

1991

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书是合成胶粘剂丛书的第一册。首先介绍胶粘剂的发展史,合成胶粘剂的概况及应用;然后着重介绍合成胶粘剂的发展趋势,论述当代最有发展前途的乳液胶粘剂、热熔胶粘剂和反应性的工程/结构胶粘剂及它们的改进方向;最后简要介绍用于研究胶粘剂的几种物理方法。

本书可供合成胶粘剂研究的工作者,生产及使用部门的工程技术人员阅读;也可作为高等院校高分子专业及其他有关专业的教学参考书。

合 成 胶 粘 剂 丛 书

第 一 册

合成胶粘剂概况及其新发展

王致禄 等 编著

责任编辑 陈菊华

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1991 年 12 月第 一 版 开本:787×1092 1/32

1991 年 12 月第一次印刷 印张:4 3/8

印数:0001—2 300 字数:86 000

ISBN 7-03-002493-1/O · 463

定价: 3.20 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》总书目

- 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 木材用胶粘剂
- 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 7×10^4 t, 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, 在近 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。为了促进我国合成胶粘剂事业的发展, 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的概况和发展, 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。

本丛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存在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

前 言

合成胶粘剂是一类精细化工产品。近30年来它对各项工业的发展起着积极的促进作用,而且经济效益显著。70年代以来,世界各国胶粘剂工业面临能源紧缺的威胁,加上环保法、安全法和节省资源的要求,使得无溶剂型胶粘剂成为发展的重点。无溶剂型胶粘剂包括水基胶、热熔胶、100%固含量胶、反应性胶等。目前溶剂型胶粘剂正在逐步向无溶剂型胶粘剂的方向过渡,预计到本世纪末,除某些特殊用途、特殊要求的溶剂胶外,大部分将被无溶剂型胶粘剂所取代。

本书是合成胶粘剂丛书的第一册,它介绍了合成胶粘剂的概况、应用及反应性结构胶粘剂、水基胶粘剂和热熔胶粘剂的现状和发展趋势,并对研究胶粘剂的几种近代物理方法作了简略的综述。本书是作者结合多年的工作实践,在参阅了近几年来国内外有关资料的基础上编写而成的。

本书由王致禄(第二、三、四、六章)、邹治平(第一章)、刘晓辉(第五章)、孙士勇(第七章)等同志编写。卢凤才同志审阅了全书,郭兴亚同志曾对用电镜和 ESCA 方法研究胶粘剂的微观结构提出了宝贵意见,编写过程中还得到姚壮为等同志大力协助,谨此一并致谢。由于作者知识水平和工作条件有限,书中缺点和错误在所难免,希望读者指正。

编者

1987 年于哈尔滨

• • •

目 录

第一章 胶粘剂的发展历史	1
1.1 天然胶粘剂	1
1.2 改性天然高分子胶粘剂	3
1.3 合成胶粘剂	4
1.3.1 热固性缩聚物	5
1.3.2 热固性加聚物	7
1.3.3 热塑性聚合物	8
1.3.4 弹性体	10
参考文献	12
第二章 合成胶粘剂概况	14
2.1 合成高分子的发展为合成胶粘剂的发展奠定了 基础	14
2.2 合成胶粘剂的现状	15
2.3 合成胶粘剂的分类	17
2.3.1 按主体材料的化学组成分类	17
2.3.2 按应用分类	18
2.4 粘接机理	21
2.4.1 吸附理论	21
2.4.2 扩散理论	21
2.4.3 机械结合理论	22
2.4.4 化学键理论	22
2.4.5 静电理论	22
2.5 胶接工艺	23

2.5.1 表面处理	23
2.5.2 胶粘剂的涂布	24
2.5.3 胶粘剂的固化	24
参考文献	24
第三章 合成胶粘剂的应用	26
3.1 在木材加工业中的应用	28
3.2 在轻纺工业中的应用	29
3.2.1 纸制品及包装	29
3.2.2 制鞋工业	31
3.2.3 塑料制品	31
3.2.4 无纺布加工	32
3.2.5 植绒制品加工	32
3.3 在建筑业中的应用	33
3.3.1 建筑用胶粘剂	33
3.3.2 建筑密封剂	34
3.4 在航空、航天技术中的应用	34
3.4.1 航空工业	34
3.4.2 航天工业	36
3.5 在汽车和造船工业中的应用	37
3.5.1 汽车工业	37
3.5.2 造船工业	37
3.6 在电子工业中的应用	38
3.7 在机械工业中的应用	38
参考文献	39
第四章 合成胶粘剂发展趋势	40
4.1 合成胶粘剂发展趋势	40
4.1.1 合成胶粘剂生产趋势	40
4.1.2 合成胶粘剂研究新趋势	43

4.2 工程/结构胶粘剂发展趋势	47
4.2.1 环氧胶粘剂	48
4.2.2 聚氨酯胶粘剂	52
4.2.3 改性丙烯酸酯胶粘剂	54
4.2.4 厌氧胶粘剂	55
4.2.5 有机硅胶粘剂	56
4.2.6 氰基丙烯酸酯胶粘剂	58
参考文献	59
第五章 水乳型高聚物胶粘剂	62
5.1 乳液聚合概述	62
5.1.1 乳液聚合体系的基本组分	63
5.1.2 乳液聚合条件及工艺	65
5.1.3 乳液聚合物的特点	66
5.2 交联型丙烯酸乳液胶粘剂	68
5.2.1 交联型乳液的单体选择	68
5.2.2 自交联型乳液胶粘剂	69
5.2.3 外交联型乳液胶粘剂	70
5.2.4 交联度的调整和控制	72
5.3 改性乙酸乙烯乳液胶粘剂	73
5.3.1 EVA 乳液胶粘剂的特点	74
5.3.2 EVA 乳液胶粘剂的发展趋势	74
5.4 几种新型聚合物乳液	75
5.4.1 核壳结构乳液	75
5.4.2 无皂型乳液	76
5.4.3 超微粒乳液	77
参考文献	78
第六章 热熔胶粘剂	80
6.1 热熔胶粘剂的主要组分及其作用	80

6.1.1	主体聚合物	80
6.1.2	增粘剂	81
6.1.3	蜡类	81
6.1.4	增塑剂	81
6.1.5	抗氧化剂	82
6.1.6	填料	82
6.2	几种主要的热熔胶	82
6.2.1	乙烯共聚物热熔胶	82
6.2.2	聚酯热熔胶	84
6.2.3	聚氨酯热熔胶	85
6.2.4	聚酰胺热熔胶	86
6.3	热熔胶的应用	86
6.3.1	包装用热熔胶	87
6.3.2	装订用热熔胶	88
6.3.3	木材加工用热熔胶	89
6.3.4	服装用热熔胶	90
6.3.5	鞋用热熔胶	90
6.4	热熔胶粘剂的新进展	91
6.4.1	乙烯共聚物	92
6.4.2	改性聚酯热熔胶	94
6.4.3	改性聚酰胺热熔胶	94
6.4.4	热塑性弹性体	95
6.4.5	离子键型热塑性聚合物	97
6.4.6	热熔型压敏胶粘剂	97
6.4.7	热熔密封胶粘剂	99
	参考文献	99
第七章	几种物理方法在研究胶粘剂中的应用	101
7.1	热分析在胶粘剂研究中的应用	101
7.1.1	热分析的基本概念及其在胶粘剂研究中的作用	

.....	101
7.1.2 DTA, DSC, TG, TMA 原理	101
7.1.3 热分析在研究胶粘剂性能及反应中的应用	103
7.1.4 其它热分析方法的应用	108
7.2 电子显微镜在胶粘剂研究中的应用	108
7.2.1 电子显微镜原理	109
7.2.2 弹性体增韧树脂的研究	110
7.2.3 用电子显微镜研究被粘物表面	110
7.2.4 电子显微镜在研究胶粘剂微观结构中的应用 ...	114
7.3 电子能谱 (ESCA) 在研究胶粘剂中的应用 ...	115
7.3.1 电子能谱简介	115
7.3.2 ESCA 在研究胶接表面中的应用	117
参考文献.....	122

第一章 胶粘剂的发展历史

合成胶粘剂工业的兴起,迄今只有四五十年,但胶粘剂的应用历史,可以追溯到人类文明史的早期。在几十世纪漫长的岁月中,其发展大致可以分为以天然材料、天然物改性材料和合成材料为主要成分的三个时期。

1.1 天然胶粘剂

人类利用天然的动物、植物或矿物作胶粘剂将物与物粘合起来,满足人们抗御自然侵害,维持正常生活与生产的需求。公元前 4500—3500 年,人们用粘土等制成的泥浆建造了土石房屋和其他建筑。而胶粘剂与粘接技术的进步,反过来又推动着人类文明的发展。在古希腊底比斯的雕刻(公元前 1200 年)、古罗马拱形水泥输水道(公元前 300 年)、埃及新王室的假面、棺木等仪葬品与家具(公元前 1500 年)等古迹或古代文物上都能看到天然胶粘剂的痕迹^[1]。从《旧约全书》可知,国外曾流传用沥青修补“诺亚方舟”的神话,说明古代人对胶粘剂的重视。不过,据对美索不达米亚的遗址和巴比伦遗迹的研究,当时确实使用了天然矿物胶粘剂——沥青。

在 14—16 世纪欧洲文艺复兴时代,人们已经掌握天然胶粘剂交联固化方法。如用热与光使血胶干燥与蛋白脲凝结,酪脲用石灰处理后因交联产生粘性,干性油在空气中因氧化

而成膜。

国外进行胶粘剂工业性生产还不到 300 年, 1690 年荷兰第一个建立了动物胶的生产工厂, 10 年后是英国, 大约又过了 110 年, 美国于 1808 年才开始建厂生产动物胶。到 19 世纪国外才开发了复合板用胶、鱼胶及防水胶等^[2]。

我国是世界文明古国之一, 我国劳动人民在天然胶粘剂的配制与使用方面, 为人类作出过历史性的贡献。

和国外相似, 我国也有黄帝煮胶的传说。因猎牧是古代我国民族的重要觅食方式, 我们祖先很早就制造与使用动物胶是很自然的事。

从龙山文化遗址可以看出, 我国在 4000 年前就开始烧制石灰^[3], 以此粘固土石建造房舍与桥梁。在 3500 年前的商朝, 已开始使用植物胶粘剂原料——漆^[4], 用以粘接与装饰物件。唐朝时, 我国的胶与漆传入日本, 被视为珍物^[5]。其它如动物材料的鳔胶, 植物材料的淀粉胶、糊精胶、豆制胶、蛋制胶、松香以及矿物材料的沥青等各种天然胶粘剂, 在我国均有悠久的历史, 并积累了丰富的经验。

我国一些古代书籍中, 对胶粘剂的制造与使用有详细记载。古代化学专著如东汉魏伯阳的《周易参同契》与东晋葛洪的《抱朴子内篇》都涉及了有关胶粘剂的制造。北魏贾思勰的《齐民要术》虽是一本农书, 但对制笔、保护书籍、修理房屋等使用胶粘剂的过程与煮制动物胶的方法却作了专门的叙述。明朝宋应星的《天工开物》记述了我国农业与手工业的生产技术, 其中包括胶粘剂的制造和大量的应用经验。如《弧矢》篇中写道: “凡胶乃鱼腴杂物所为, …。其东海石首鱼, 浙中以造白鲞者, 取其腴为胶, 坚固过于金铁。”这里的“胶”指的是制造弓箭所用的鳔胶, 看来当时胶的质量很好, 强度竟可与金属相比

拟。(西方鱼胶在 19 世纪才开始研制,因此至少比我国晚 150 年。)此书“燔石”篇对石灰在建筑与密封胶中的应用也作了介绍:“凡灰用以固舟缝,则桐油、鱼油调厚绢、细罗,和油杵干下塞罅;……用以襄墓及贮水池,则灰一份,入河沙、黄土二份,用糯米粳、羊桃藤汁和匀,轻筑坚固,永不隳坏,…”在秦之前我国就已采用糯米粳与石灰为主的灰浆,据说象征中华民族古老文明的万里长城,就是以它将砖石粘合起来而建成的。

1.2 改性天然高分子胶粘剂

由于工业的发展,有时天然高分子制成的胶粘剂,其性能已不能适应需要,所以从 19 世纪后期开始,人们就利用化学方法改变天然高分子的性质,用以配制各种新型胶粘剂。

天然橡胶可溶于天然产物松节油等有机溶剂很早就为人所知,以其溶液形式用于防水材料及雨布等已有 200 多年的历史^[6]。1930 年 R.G. Drew 在天然橡胶改性方面有了重要的发展,他将天然橡胶与低分子量树脂(如松香酯)共混制作压敏胶带^[7]。在此后的半个世纪中,压敏胶带与标签有了新的发展,它广泛用于固定、粘接、掩蔽、封闭、防护、增强、拼接、模板腐蚀、标识、包装、绝缘等方面。但目前一些领域中所用的压敏胶带,其天然橡胶组分已部分地被新型聚合物所取代。

玉米淀粉与糊精因来源充足、价格便宜,所以作为天然胶粘剂很早为人们所采用。1935 年国外发现用淀粉胶粘合的瓦楞纸快速制造法,因其比通常的水玻璃法在粘接速度、制品性能等方面优越,被广泛用于瓦楞纸与包装纸品的制造上^[8]。为了使粘附性能适应更多方面的需要,后来又研制了氧化淀粉、磷酸酯淀粉、交联淀粉等与粘合剂有关的新品种。目前

淀粉胶粘剂仍占一定的比重^[9]。

硝酸纤维素也是一种改性的天然高分子化合物，它是1870年由美国的 Hyatt 兄弟与英国的 Parke 几乎在相同时间研制成功的^[10]。最初用于火药制造，后来 Hyatt 等人用降低其氮含量与增塑等方法来减弱其爆燃性能并寻求新的应用途径，经过半世纪的努力取得了成果。用低氮含量的硝酸纤维素与樟脑等增塑剂配成酮或酯与醇的粘稠液体，即成了一种当时认为是重要的胶粘剂，曾被用来粘接塑料、皮革与纸张。

1.3 合成胶粘剂

欧洲从19世纪开始，木材加工、机械、交通、纺织工业逐渐发展，被粘接材料与物件随之增加，以天然高分子材料制造胶粘剂已不能适应要求；另一方面，当时煤化学工业的发展，为合成胶粘剂提供了较多的原料，于是以合成高分子为原料的胶粘剂就应运而生了。合成胶粘剂诞生之后，在其性质、粘接工艺与装配件性能等方面均表现出明显的优越性。加之第二次世界大战前后石油化学工业的进步为其提供了更加充足、廉价的合成原料。而且这时因高分子化学的进展，人们掌握了更多的制备合成材料的方法，所以合成胶粘剂得到飞速的发展，新胶种不断地出现。如30年代出现的酚醛、脲醛，40年代的改性酚醛、聚氨酯，50年代的 α -氰基丙烯酸酯、环氧胶，60年代的热熔胶与厌氧胶，70年代的改性丙烯酸酯，而80年代的今天胶粘剂还在继续发展，下面对这些合成胶粘剂分别作一简单介绍。