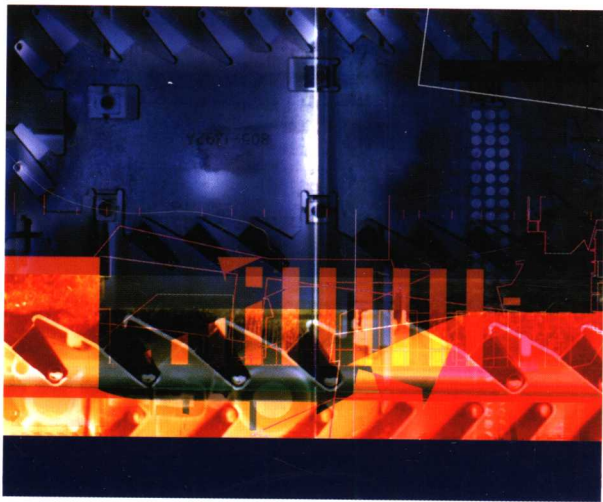


张军营 等编著

丙烯酸酯胶黏剂



CHEMICAL INDUSTRY PRESS



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

丙烯酸酯胶黏剂

张军营 等编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

丙烯酸酯胶黏剂/张军营等编著. —北京:
化学工业出版社, 2005.12
ISBN 7-5025-8121-9

I. 丙… II. 张… III. 丙烯酸酯-胶黏剂
IV. TQ433.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 157922 号

丙烯酸酯胶黏剂

张军营 等编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 林丹

责任校对: 陶燕华

封面设计: 潘峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 14½ 字数 388 千字

2006 年 4 月第 1 版 2006 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8121-9

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

瞬干胶（502胶）、光固化胶（无影胶）、厌氧胶、双组分 AB 结构胶、压敏胶（不干胶）、热熔胶、乳胶、密封胶、覆膜胶、管件插接胶等都可以丙烯酸及其酯类的单体、低聚物、均聚物及共聚物为基础制备，因此丙烯酸酯胶黏剂是胶黏剂中类型最多的一种，也是发展最快的品种之一，广泛应用于生物组织、金属、塑料、橡胶、纤维、玻璃、陶瓷、水泥、木材、纸张的粘接、密封和固定，已经广泛应用于国民经济建设的各个领域。本书较为系统地介绍了丙烯酸酯胶黏剂的配方原理和实例、结构和性能特点及应用领域，可作为胶黏剂或丙烯酸原料的研发人员和管理人员的工具书，也可作为专业参考书。

本书首先介绍了常用丙烯酸及其酯类的单体、低聚物的制备方法及性质，然后从固化原理入手对各种丙烯酸胶黏剂进行介绍。全书共分八章，由张军营等编著，窦鹏参加了第一、七、八章的组织与编写，韩雁明参加了第四、五章的组织与编写，顾哲明参加了第二章的组织与编写，张孝阿参加了第三、六章的组织与编写。

本书文献资料丰富，理论与实际结合紧密，力求能够全面反映国内外丙烯酸胶黏剂及其应用领域的最新技术动态和成果，但由于作者知识面、水平和时间限制，书中肯定会存在一些需要探讨的问题，欢迎各位读者指正。

张军营
北京化工大学
2006年1月

目 录

第 1 章 丙烯酸酯单体及性质	1
1.1 丙烯酸酯单体结构与性质	1
1.1.1 丙烯酸酯单体结构及各种单体	1
1.1.2 丙烯酸酯单体的性质	2
1.1.3 双丙烯酸酯及多丙烯酸酯的结构与性质	20
1.2 丙烯酸及其酯类的生产技术	26
1.2.1 丙烯酸及其酯类的工业生产技术	26
1.2.2 丙烯酸及其酯类的实验室生产	29
1.3 丙烯酸酯的聚合	41
1.3.1 阴离子聚合	41
1.3.2 自由基聚合	41
1.3.3 其他聚合方式	43
参考文献	44
第 2 章 α -氰基丙烯酸酯瞬干胶	46
2.1 α -氰基丙烯酸酯的合成	46
2.1.1 α -氰基丙烯酸酯合成原理	47
2.1.2 合成 α -氰基丙烯酸酯工艺	50
2.1.3 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂的合成与制备	51
2.2 α -氰基丙烯酸酯的固化	56
2.2.1 引发和增长阶段	56
2.2.2 链转移和链终止	57
2.2.3 α -胶的固化物状态	58
2.3 改性	59
2.3.1 丁腈橡胶增稠增韧 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂	59
2.3.2 甲基丙烯酸酯类均聚物增稠增韧 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂	69

2.4 应用	74
2.4.1 氰基丙烯酸酯类伤口快速胶黏剂研究进展	74
2.4.2 α -氰基丙烯酸酯作为医用胶黏剂的使用	81
2.4.3 α -氰基丙烯酸酯类瞬间黏合止血胶 (SZ 胶) 生产中磷酸 三苯酯的回收	82
2.4.4 α -氰基丙烯酸酯医用胶在几丁质室修复兔颞骨内面神经 缺损中的应用	83
2.4.5 α -氰基丙烯酸酯医用胶对大鼠肝切除断面粘固止血的实验 研究	84
2.4.6 氰基丙烯酸胶治疗青光眼术后滤过泡渗漏和角膜穿孔	85
参考文献	86

第 3 章 丙烯酸酯厌氧胶

3.1 丙烯酸酯厌氧胶概述	90
3.1.1 定义、特性及发展史	90
3.1.2 组成及分类	94
3.1.3 厌氧胶的制造方法	95
3.1.4 厌氧胶的设计原理	97
3.1.5 厌氧胶的固化和稳定机理	100
3.1.6 厌氧胶的主要作用	106
3.2 丙烯酸酯厌氧胶的原材料及作用	107
3.2.1 基体树脂	107
3.2.2 配合剂	115
3.3 丙烯酸酯厌氧胶的配方设计	117
3.3.1 配方设计原则	117
3.3.2 典型配方技术	119
3.3.3 厌氧胶配方举例	121
3.4 传统和新型丙烯酸酯厌氧胶	122
3.4.1 锁固密封用厌氧胶	123
3.4.2 柔性密封用厌氧胶	127
3.4.3 耐高温厌氧胶	127
3.4.4 真空浸渗胶	129
3.4.5 可预涂的微胶囊型厌氧胶	130

3.4.6 结构型厌氧胶的制备	133
3.5 厌氧胶生产实例	134
3.5.1 丙烯酸双酯的合成	134
3.5.2 厌氧胶生产配方	135
3.6 厌氧胶的包装、质量鉴定和测定方法	136
3.6.1 厌氧胶的包装	136
3.6.2 评定厌氧胶质量的指标	136
3.6.3 国产和国外厌氧胶性能	138
参考文献	140
第4章 双组分丙烯酸酯胶黏剂	141
4.1 引言	141
4.2 丙烯酸酯聚合固化机理	142
4.2.1 室温引发自由基聚合固化机理	142
4.2.2 活性自由基聚合固化	144
4.2.3 混杂聚合固化	147
4.3 快固型双组分丙烯酸酯胶黏剂成分及作用	154
4.3.1 配置及组成	154
4.3.2 配方举例	157
4.3.3 产品形态	159
4.4 性能和应用	160
4.4.1 性能	160
4.4.2 应用	162
4.5 进展	164
4.5.1 聚氨酯改性双组分丙烯酸酯胶黏剂	165
4.5.2 韧性的改善	172
4.5.3 粘接性能的改善	174
4.5.4 广义双组分丙烯酸酯胶黏剂的研制	175
4.5.5 贮存稳定性的改善	179
4.5.6 光敏型第3代丙烯酸酯胶黏剂(TGA)	181
4.5.7 快固需氧丙烯酸酯胶黏剂(AA)的配制	188
4.5.8 除味改进	189
参考文献	193

第 5 章 紫外光固化丙烯酸酯胶黏剂	197
5.1 概述	197
5.2 体系组成	200
5.2.1 光引发剂	200
5.2.2 单体和稀释剂	203
5.2.3 预聚物	210
5.3 应用	226
5.3.1 胶黏剂	226
5.3.2 在涂料中的应用	232
5.3.3 在油墨中的应用	247
参考文献	250
第 6 章 丙烯酸酯压敏胶	251
6.1 压敏胶概述	251
6.1.1 定义、应用特性及发展史	251
6.1.2 组成及分类	254
6.1.3 压敏胶的主要配合剂	256
6.2 溶剂型丙烯酸酯压敏胶	261
6.2.1 非交联型丙烯酸酯压敏胶	261
6.2.2 交联型溶剂丙烯酸酯压敏胶	263
6.2.3 影响溶剂型丙烯酸系压敏胶性能的因素	267
6.3 丙烯酸酯乳液压敏胶	271
6.3.1 丙烯酸酯乳液压敏胶通用制法实例	272
6.3.2 交联型丙烯酸酯乳液压敏胶制法实例	278
6.3.3 改性丙烯酸酯乳液压敏胶的制法实例	280
6.4 增黏树脂对压敏胶性能的影响	282
6.4.1 增黏树脂与丙烯酸酯压敏胶的相容性	282
6.4.2 增黏树脂与聚丙烯酸酯共混物的制备	284
6.4.3 增黏树脂对压敏胶性能的影响	284
6.5 其他类型的丙烯酸酯压敏胶	286
6.5.1 丙烯酸酯热熔压敏胶	286
6.5.2 水溶胶型丙烯酸酯压敏胶黏剂	287

6.5.3	微球再剥型丙烯酸酯压敏胶黏剂	288
6.5.4	辐射固化型丙烯酸酯压敏胶黏剂	289
6.6	丙烯酸酯压敏胶配方实例	290
6.6.1	溶剂型丙烯酸酯压敏胶	290
6.6.2	乳液型丙烯酸酯压敏胶	291
6.6.3	增黏型丙烯酸酯压敏胶	292
	参考文献	292
第7章 溶剂型丙烯酸酯胶黏剂		294
7.1	溶剂型丙烯酸酯胶黏剂概述	294
7.1.1	溶液聚合的主要特征	294
7.1.2	溶液聚合的体系组成	295
7.1.3	溶液聚合生产工艺	299
7.1.4	后处理	299
7.2	丙烯酸酯的溶液聚合	301
7.2.1	丙烯酸酯溶液聚合的体系组成	301
7.2.2	溶液型丙烯酸酯的合成条件	308
7.2.3	溶剂型丙烯酸酯聚合机理	313
7.2.4	丙烯酸酯溶液聚合工艺的研究进展及聚合实例	313
7.3	溶剂型聚丙烯酸酯的应用	317
7.4	水溶性聚丙烯酸酯	326
7.4.1	水溶性丙烯酸树脂的组成及制备	326
7.4.2	水溶性丙烯酸树脂的应用	330
7.4.3	醇溶性丙烯酸酯胶黏剂	333
	参考文献	340
第8章 乳液型丙烯酸酯胶黏剂		343
8.1	乳液型丙烯酸酯胶黏剂概述	343
8.1.1	乳液型丙烯酸酯胶黏剂的特点	343
8.1.2	乳液型丙烯酸酯胶黏剂体系的组成	346
8.1.3	乳液型丙烯酸酯胶黏剂的聚合机理与聚合过程	351
8.1.4	乳液型丙烯酸酯胶黏剂的固化机理	358
8.2	乳液型丙烯酸酯胶黏剂的制备及影响因素	360

8.2.1	乳液型丙烯酸酯胶黏剂的制备	360
8.2.2	影响聚丙烯酸酯乳液的因素	381
8.3	乳液型丙烯酸酯胶黏剂聚合工艺及性能设计与控制	390
8.3.1	聚合工艺	390
8.3.2	性能设计与控制	391
8.4	乳液型丙烯酸酯胶黏剂的应用	397
8.4.1	丙烯酸酯乳液聚合实例	398
8.4.2	苯乙烯-丙烯酸酯类乳液在涂料中的应用与发展	401
8.4.3	丙烯酸酯-叔碳酸乙烯酯共聚物乳液的应用	408
8.4.4	多元共聚丙烯酸酯乳液胶黏剂在 FPC 工业中的应用与 发展	409
8.4.5	乳液型丙烯酸酯台板胶的应用	413
8.5	乳液聚合及乳液型胶黏剂新进展	416
8.5.1	无皂乳液聚合	416
8.5.2	细乳液聚合	419
8.5.3	微乳液聚合	420
8.5.4	非水乳液	437
	参考文献	444

第1章 丙烯酸酯单体及性质

在合成胶黏剂中，丙烯酸酯胶黏剂是比较引人注目的一类，其性能独特、品种繁多、专利报告不胜枚举，具有一系列明显的优点：

- ① 通常是低黏度液体、使用方便；
- ② 可以室温快速固化，固化时不需要压力；
- ③ 透明性好；
- ④ 耐介质、耐药品和耐大气老化性能优良；
- ⑤ 对多种材料有良好的粘接强度。

丙烯酸酯胶黏剂主要可分作两大类：一类是热塑性聚丙烯酸酯或丙烯酸酯与其他单体的共聚物；另一类是反应性丙烯酸酯。前者大量应用于压敏型、热熔型和水乳型接触胶黏剂，可称为非反应性的胶黏剂；后者包括各种丙烯酸酯单体或在分子末端具有丙烯酰基的低聚物为主要组分的胶黏剂，即瞬干胶、厌氧胶、光敏胶和丙烯酸酯结构胶。

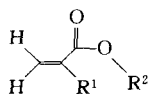
无论是反应型还是溶剂型、热熔型，其性能主要与所用的单体有重要的关系，单体是该类胶黏剂的基础，是改性丙烯酸酯胶黏剂最常用的化学方法，只有了解单体的性质才能更好地研制胶黏剂，使用胶黏剂。本章将对常用的丙烯酸酯胶黏剂所用单体、共聚单体的性质及合成方法进行介绍。

1.1 丙烯酸酯单体结构与性质

1.1.1 丙烯酸酯单体结构及各种单体

丙烯酸酯树脂是指分子末端具有丙烯酸酯（或甲基丙烯酸酯）基团的预聚体，或由丙烯酸酯组成的均聚物或共聚物。单丙烯酸或

丙烯酸酯的分子结构可以用如下通式表示：



常用单体见表 1.1。

表 1.1 常用丙烯酸（酯）的结构与名称

R ¹	R ²	中文名称	英文缩写
—H(丙烯酸)	H	丙烯酸	AA
—CH ₃ (甲基丙烯酸)	CH ₃	甲酯	MA
—CN(氰基丙烯酸)	CH ₂ CH ₃	乙酯	EA
	C ₄ H ₉	丁酯	BA
	C ₈ H ₁₇	辛酯	OA
	C ₂ H ₄ OH	羟乙酯	HEA
	C ₃ H ₆ OH	羟丙酯	HPA

R¹一般为氢、甲基或氰基，分别称为丙烯酸、甲基丙烯酸和氰基丙烯酸；R²可以是氢或有机基团，分别称为（甲基、氰基）丙烯酸或（甲基、氰基）丙烯酸酯。

1.1.2 丙烯酸酯单体的性质

1.1.2.1 丙烯酸酯单体的物理性质

1.1.2.1.1 （甲基）丙烯酸

丙烯酸作为共聚单体可增加胶黏剂对极性材料的黏附强度，也可增加碱水溶液的溶解度。丙烯酸与甲基丙烯酸的物理性质对比见表 1.2^[1]。

表 1.2 丙烯酸与甲基丙烯酸的物理性质对比

项 目	丙 烯 酸	甲 基 丙 烯 酸
外观	无色液体	无色液体
嗅味	有类似乙酸的刺激性味	有类似乙酸的刺激性味
相对分子质量	72.07	86.1

续表

项目	丙烯酸	甲基丙烯酸
凝固点	13℃	15℃
沸点	141.6℃	159~163℃
黏度	1.149mPa·s(25℃)	1.32mPa·s(25℃)
表面张力	2.17N/m(25℃)	
闪点	68℃(克里夫兰开杯)	76℃(克里夫兰开杯)
相对密度	1.051(20℃) 1.038(30℃)	1.015(20℃) 1.014(25℃)
折射率 n_D^{25}	1.4185	1.4288
离解常数	4.26×10^{-5}	4.66×10^{-5}
燃烧热	1369.4kJ/mol	
化合热	77.4kJ/mol	66.1kJ/mol

各种浓度丙烯酸水溶液的密度与黏度的关系见表 1.3 和图 1.1、图 1.2^[1]。

表 1.3 丙烯酸水溶液的密度和黏度

质量分数/%	密度 /(g/cm ³)	黏度/mPa·s	质量分数/%	密度 /(g/cm ³)	黏度/mPa·s
25.3	1.0249	1.246	78.0	1.0544	2.092
50.0	1.0438	1.715	87.1	1.0526	1.973
53.5	1.0459	1.785	90.4	1.0506	1.835

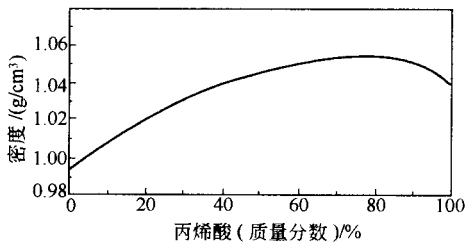


图 1.1 丙烯酸水溶液在各种浓度下的密度

丙烯酸的沸点与蒸气压见表 1.4 和图 1.3^[1]。

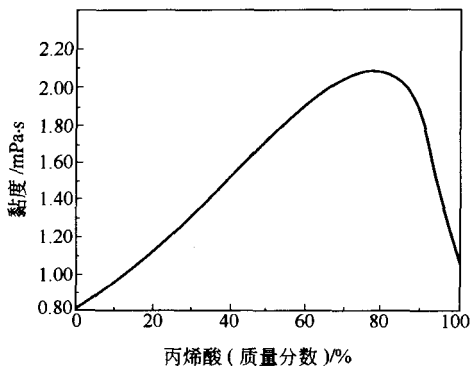


图 1.2 丙烯酸水溶液在各种浓度下的黏度

表 1.4 丙烯酸的沸点和蒸气压

蒸气压/kPa(mmHg)	沸点/°C	蒸气压/kPa(mmHg)	沸点/°C
101.1(760)	141	3.99(30)	60
53.2(400)	122	1.33(10)	39
26.6(200)	103	0.67(5)	27
13.3(100)	87	0.4(3)	20
6.7(50)	71		

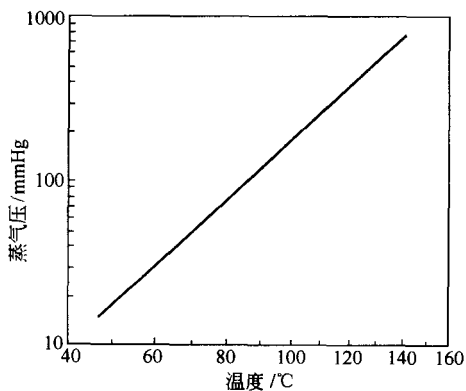


图 1.3 丙烯酸的蒸气压

注: 1mmHg=133.322Pa

丙烯酸的红外吸收光谱和紫外吸收光谱见图 1.4、图 1.5^[1]。

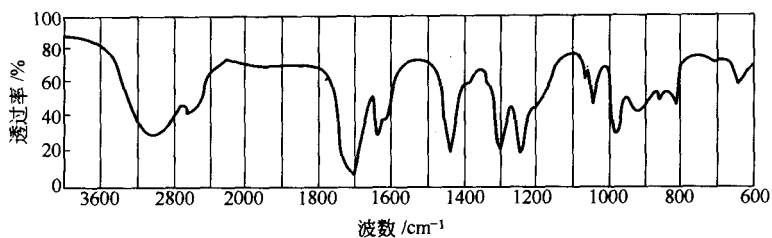


图 1.4 丙烯酸的红外吸收光谱

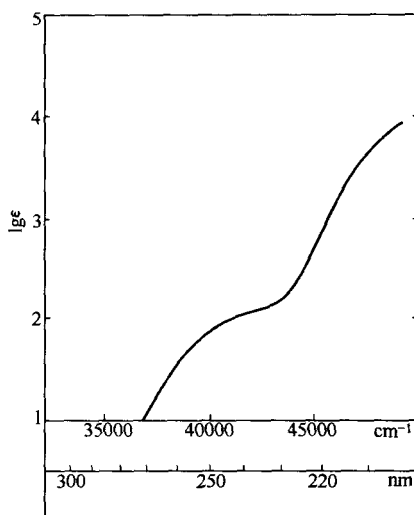


图 1.5 丙烯酸水溶液的紫外吸收光谱

丙烯酸-水双组分的凝固点见表 1.5^[1]。

表 1.5 丙烯酸-水双组分的凝固点

水(质量分数)/%	凝固点/℃	水(质量分数)/%	凝固点/℃
0	11.7	37(共熔点)	-12.5
5	5.5	40	-12.0
10	1.0	60	-8.0
20	-5.5	80	-4.0
30	-10.3	100	0

丙烯酸在各种溶剂中的溶解性见表 1.6^[1]。

表 1.6 丙烯酸在各种溶剂中的溶解性

溶 剂	溶解性	溶 剂	溶解性
丙酮	可溶	乙醇	可溶
苯	可溶	乙醚	可溶
三氯甲烷	可溶	水	可溶

丙烯酸是强有机酸，因此，与皮肤接触会引起局部灼伤。丙烯酸蒸气对呼吸器官有毒害，能引起皮肤和眼睛的炎症。由于毒性强，应避免摄取丙烯酸，其致死量为每千克体重 125mg，一旦与皮肤和眼睛接触，首先用大量的水将酸分充分洗净。若丙烯酸进到眼睛里，务必坚持用水洗干净。如果误喝了丙烯酸，一定要吐出来。如吸入了丙烯酸蒸气，应立即将受害者移至空气流通、新鲜的场所。

1.1.2.1.2 (甲基)丙烯酸酯

丙烯酸酯的蒸气压见图 1.6^[1]，从图中可以看出，单体的蒸气压随着分量（酯基中烷基链长）的增加而降低，随着极性增加〔酯链中含 OH，如 2EHA（丙烯酸羟乙酯）〕而极大降低。

丙烯酸甲酯-水的汽液平衡见图 1.7^[1]。

丙烯酸乙酯-水的汽液平衡见图 1.8^[1]。

丙烯酸正丁酯-水的汽液平衡见图 1.9^[1]。

丙烯酸甲酯-甲醇-水的相互溶解度见图 1.10^[1]。

丙烯酸乙酯-乙醇-水的相互溶解度见图 1.11^[1]。

丙烯酸乙酯-水的相互溶解度见图 1.12^[1]。

丙烯酸正丁酯-正丁醇-水的相互溶解度见图 1.13^[1]。

丙烯酸酯的黏度和温度的关系见图 1.14^[1]。

丙烯酸酯的相对密度和温度的关系见图 1.15^[1]。

1.1.2.1.3 α -氰基丙烯酸酯

其结构式为 $\text{CH}_2=\overset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{OR}$ ，其中 R 代表某一烷基，如甲基、乙

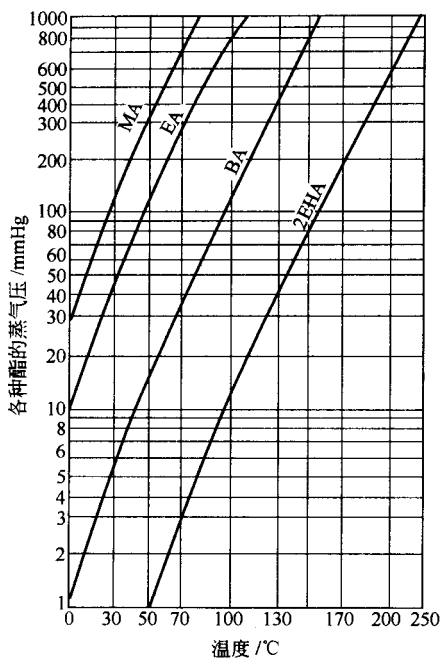


图 1.6 丙烯酸酯的蒸气压
注: 1mmHg=133.322Pa

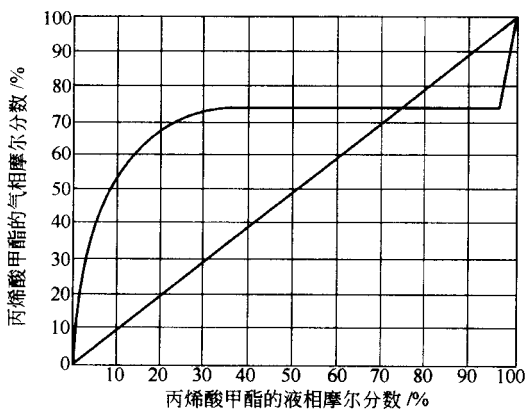


图 1.7 丙烯酸甲酯-水的汽液平衡 (760mmHg)
注: 760mmHg=101.1kPa