

ThreeBond TECHNICAL NEWS

ThreeBond 技术新闻
2009年4月1日 发行

73

ThreeBond 7700 金标签系列 新商品介绍

前言

瞬干胶的开发可追溯到 1949 年美国 Goodrich 公司 α -氰基丙烯酸酯合成法的发现。自 1959 年世界首个瞬干胶“Eastman 910”上市以来，瞬干胶在世界范围内实现了实用化，为了实现高机能付与，氰基丙烯酸系胶粘剂的改良也在不断的进行中。

瞬干胶，顾名思义，可在秒单位内实现固定被粘材质的一类粘着剂。单组份无溶剂，可在常温下瞬间发挥粘接力，不会产生环境负荷物质，对环境友好。但是，瞬干胶也存在一些粘合剂的缺点，为了克服这些缺点，进行了诸如氰基丙烯酸酯单体合成法的改良、添加剂配方等的尝试。

本司于 1969 年开始着手进行瞬干胶生产，“ThreeBond 1700 系列”具有各种特性的产品也上市了。在 2006 年我们返回瞬干胶的原点，以“瞬时粘接”为起点，开发上市了超速固化型瞬干胶“ThreeBond 7780 金标签”系列产品。

本稿针对以往瞬干胶的高剥离、耐冲击性差等缺点及提高难粘接材质的粘接强度而改进的“ThreeBond 7700 金标签系列”中的两款商品进行介绍。

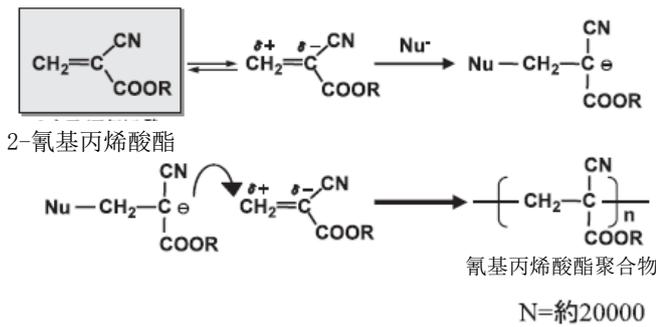
目 录

前 言	1	4.瞬干胶专用多元底涂剂[ThreeBond 7797]···	5
1.瞬干胶的反应机理	2	4-1 关于底涂剂	5
2.瞬干胶的优点及缺点	2	4-2 性状·特性	5
3.超高剥离·耐冲击型瞬干胶[ThreeBond7737·7738]···	3	4-3 用途	6
3-1 概要	3	5. ThreeBond7700 金标签系列	7
3-2 性状·特长	3	结语	7
3-3 主要用途	4		

1. 瞬干胶的反应机理

瞬干胶的主成分 α -氰基丙烯酸酯中带有强亲电子基氰基、羧基等，可使分子内电荷产生偏移，使分子内保持极性。因此，在空气中的水分等碱性亲核剂作用下，可发生图-1 所示的阴离子聚合反应。

瞬干胶具有的瞬干性是由于阴离子聚合十分敏锐，反应可在瞬间进行的缘故。



Nu⁻: 亲核剂—被粘体表面的水、固化促进剂中的氨化合物等

图-1 瞬干胶(氰基丙烯酸酯)的反应机理

瞬干胶的固化机理，基本为敏锐的阴离子聚合，而由热和光引发的自由基聚合反应程度非常小可以忽略不计。相反，为了使其具有良好的保存性，微量添加了各种酸性物质。也就是说，被粘材质贴合时，表面吸附的微量水分(碱性成分)等和酸性物质中和，全体偏向碱性时固化开始。虽然保存时自由基反应进行的很缓慢，为了避免反应通常会加入自由基聚合阻止剂。

2. 瞬干胶的长处和短处

瞬干胶的主要长处如下：

- 1) 常温速固化
- 2) 单组分无溶剂，作业性良好
- 3) 具有高剪切强度
- 4) 对广范围的材质均可粘接
- 5) 固化粘接层无色透明

另一方面，主要缺点有

- 1) 有白化现象发生
- 2) 耐热性低(~80°C)
- 3) 固化物硬、可挠性、耐冲击性差
- 4) 耐湿性、耐水性差
- 5) 充填粘接性差

瞬干胶不仅具有速固化性，对大部分材料具有强粘接性，无需对被粘材质进行选择是其最大的优点。因此，普通家庭、产业、医疗等均可广泛使用。

另一方面，之前述及的短处是确实存在的，特别是瞬干胶的固化物硬脆性导致的粘接面得耐冲击性、耐剥离性、耐冷热循环性差。

以上的缺点可通过调整单体种类和添加剂得到改善。

例如：

- ① 提高耐冲击性、剥离性

瞬干胶中添加弹性体等增韧剂和添加剂，可明显提高剥离强度和耐冲击性 (ThreeBond1730 系列)。

- ② 提高耐湿热性、耐热循环性

粘接剂成分中加入添加剂及偶联结构，实现了以往瞬干胶不能耐 100°C 以上温度的缺点，并提高了其耐热循环性(ThreeBond 1757)。

下章开始介绍针对瞬干胶弱点进行改善的新商品。

3. 超高剥离、耐冲击型瞬干胶 (ThreeBond 7737 · 7738)

3-1. 概要

如前所述，为了克服瞬干胶的耐冲击性、剥离强度差等缺点，在瞬干胶成分乙基- α -氰基丙烯酸酯中，添加了特殊增韧材料(弹性体)，开发了高剥离强度、耐冲击性好的瞬干胶 ThreeBond7737 · 7738。

本粘接剂除了具有高剥离强度和耐冲击性外，在高热、热循环后尚能保持高粘接性。(以下 ThreeBond 7737 · 7738 略写为 TB7737 · 7738)。

3-2. 性状 · 特长

TB7737 · 7738 的基本性状如表-1 所示。固化时间一栏中的“与固化促进剂并用”是指在贴合面的一面上涂布我司产固化促进剂 TB1796, 30 秒后在另一面上涂布胶粘剂，贴合后测定的值。

表-1 TB7737 · 7738 的基本性状

试验项目	被着体	单位	TB7737	TB7738	试验方法	
外观	—	mPa.s	淡黄色 透明	淡黄色 透明	3TS-201-01	
粘度	—	—	2000	5000	3TS-210-01	
构造粘性比	—	—	4.8	5.0	3TS-211-02	
比重 (25℃)	—	—	1.07	1.08	3TS-213-02	
固化时间 (25℃, 50%RH)	只涂 粘合剂	NB	sec	90	90	3TS-220-04
		R		90	90	
	Fe	25		25		
	ABS	25		25		
	固化促 进剂并 用	NBR		7	7	
		Fe				

表-2 为与我司现有产品的材质别粘接强度比较表。表中拉伸剪切强度项，金属材料用磨砂处理后使用，其他材料无需处理直接使用。25℃，50%RH 的环境下进行粘接后，同环境下养生 24h，室温下测定强度。

表-2 材质别拉伸剪切强度

各种被粘材质	拉伸剪切强度[MPa]		
	TB7737	TB7738	我司既存品
铁	25.7	27.7	16.0
铝	20.4	21.4	15.0
不锈钢	18.2	17.5	12.9
黄铜	24.1	26.1	5.2
铜	20.3	18.8	13.8
镍	26.8	28.6	20.0
铬酸锌	9.3	8.4	4.8
硬质聚氯乙烯	1.5	1.4	1.4
PC	6.2(*)	5.4(*)	2.9
酚醛树脂	9.2(*)	8.5(*)	7.6(*)
尼龙 6	7.8(*)	5.3(*)	2.7
尼龙 6,6	11.9	11.6	3.0
ABS	7.2(*)	7.6(*)	5.9(*)
玻璃环氧	16.0	17.5	16.0
PBT	2.4	2.5	
PET	8.8(*)	11.5(*)	9.7(*)
PPO	4.0	4.0	3.7
PPS	3.2	3.7	4.5
HIPS	4.0(*)	4.0(*)	4.0(*)
聚丙烯酸酯	6.6(*)	5.4(*)	4.6(*)
聚醛	0.4	0.5	0.5
NR	0.4(*)	0.4(*)	0.4(*)
CR	0.6(*)	0.6(*)	0.6(*)
NBR	0.7(*)	0.7(*)	0.8(*)
SBR	1.5(*)	1.5(*)	1.7(*)
EPDM	0.7(*)	0.7(*)	0.8(*)

※ 表中的(*)表示被粘材质本身的材料破坏。

如表-2 所示，对金属材料有较高的拉伸剪切强度，对广范围的材料具有良好的粘接性。

同时，本商品具有各种特长。表-3 为剥离及耐冲击粘接强度，图-2 为热时耐热粘接性，图-3 为热循环粘接性。

剥离粘接强度用 2 块 L 型金属板粘接 25×100mm 的粘接面积，在 25℃、50%RH 的环境下粘接后同环境下养生 24 小时，室温下 50mm/min 的速度、25mm 的宽幅进行剥离强度测试。铁、铝材预先脱脂处理。

耐冲击强度采用 25℃、50%RH 环境下脱脂处理
 过得 2 块铁块，粘接 3cm² 的面积，同环境下养生 24
 小时后，夏氏冲击试验机进行冲击试验测得。

表-3 剥离及耐冲击粘接强度

试验项目	被粘材	单位	TB7737	TB7738	我司 既存品	试验方法
玻璃粘接强度	Fe/Fe	kN/m	3.4	4.2	1.0	3TS-304-21
	Al/Al		3.4	2.9	2.0	
冲击粘接强度	Fe/Fe	kJ/m ²	28	34	13	3TS-324-01

耐热粘接性是用铁板在 25℃、50%RH 的环境下
 进行粘接，同环境下养生 24 小时后，在各温度下放置
 2 小时，在该温度下测定拉伸剪切强度。

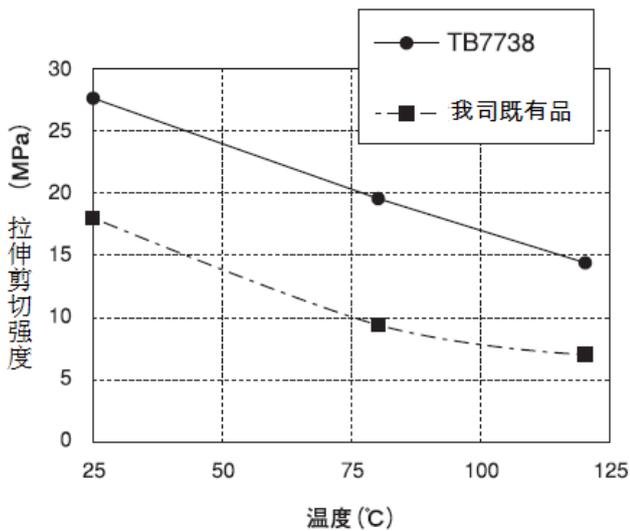


图-2 热时耐热粘接性

冷热循环性是用铁板试验片在 25℃，50%RH 环
 境下进行粘接、同环境下养生 72 小时后进行 -40℃×
 1 小时~120℃×1 小时的热循环，返回室温后测定拉
 伸剪切强度。

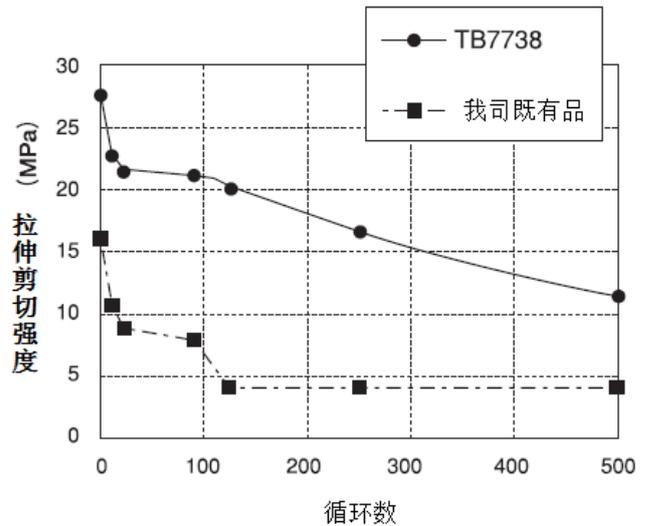


图-3 热循环性

由表-3 可知，即使与剥离强度·耐冲击性增强
 的 我司既有品 相比，该产品的剥离强度及冲击粘
 接强度均有大幅提高。并且，由图-3 和图-4 可以发
 现，对于 120℃ 的老化及 500 次循环的 -40~120℃
 冷热循环尚能保持 10MPa 以上的拉伸剪切强度。

即便在如此严苛的环境中，TB7737·7738 是粘
 接强度·耐冲击性好的高性能产品。

3-3 主要用途例

TB7737·7738 系列实现了以往粘接剂没有的超
 高剥离强度·耐冲击性。因此，以往瞬干胶不能使
 用的严苛环境下也能进行使用。并且，外观为半凝
 胶状控制流延性的同时保留了瞬干胶的流动性，因
 此可用于电子部品的细颈部位的粘接。

<主要用途例>

- ① 需高强度、耐冲击性的一般部品的粘接
- ② 垂直面等需防止粘接剂流延的部位
- ③ 印刷线路板上 IC 芯片·传感器等各种电子部品的
 粘接
- ④ 扬声器喇叭筒及磁石等扬声器部件的粘接
- ⑤ 汽车等的窗框材(挡风条)的粘接

4. 瞬干胶专用复合底涂剂[ThreeBond 7797]

4-1 关于底涂剂

高分子材料如聚丙烯、聚乙烯、聚乙酰胺、聚四氟乙烯(特氟龙®等)、硅橡胶等广泛的用于家庭生活及工业上。但是, 这些材料一般都是难粘接材料, 其粘接时如果仅靠普通粘接剂难以获得充足的粘接力, 解决这个问题需要花费非常多的劳力。

其主要原因在于这些材料的表面能比较小, 粘接剂对于被着体表面的“润湿性”较小, 即, 粘接剂对被着体未充分浸润才是主要原因。

瞬干胶所使用的原料氰基丙烯酸酯是一种极性物质, 聚丙烯等难粘接材质为非极性物质, 由于其SP(溶解性参数)值的差别导致了粘接力的低下。

此次对用于难粘接材料提高粘接性的底涂剂进行了研究, 开发了对大多数难粘接材料适用的高信赖性的多效底涂剂。

瞬干胶专用多效底涂剂 ThreeBond 7797 能显著提高难粘接材料的强度, 同时具有速干性·作业性好等优点。以下将详细进行介绍。

(以下 ThreeBond 7797 略写为 TB7797)

4-2 性状·特性

表-4 为 TB7797 的性状及一般特性。对于拉伸剪切强度一项, 在各难粘材料粘接表面(贴合面两面)用脱脂棉涂布 TB7797, 放置 2 分钟让溶剂挥发后单面涂布瞬干胶 TB7784 进行贴合(商品系列参照表-8)。然后于 25℃, 50%RH 环境下养生 24 小时后进行测定。

表-4 TB7797 的性状及一般特性

试验项目	被着体	单位	特性值	试验方法
外观	—	—	无色透明	3TS-201-01
比重(25℃)	—	—	0.67	3TS-213-01
拉伸剪切强度 (25℃, 50%RH ×24 小时) TB7784	PE	MPa	5.0(*)	3TS-301-11
	PP		6.6(*)	
	POM		9.0(*)	
	PTFE		2.5(*, 变形)	
	硅橡胶		0.3(*)	

※ 表中的(*)表示被着材本身的材料破坏。

表-5 至表-7 为预涂 TB7797 后使用 TB7784 进行粘接的各种被着材的拉伸剪切强度、各种环境(耐热性·冷热循环·耐化学品性)下的耐久性。

对各种被着体的拉伸剪切粘接力的评价, 橡胶·弹性体的拉伸速率采用 50mm/min, 其他材料采用 10mm/min。

表-5 各种被着体的拉伸剪切粘接强度

各种被着体	拉伸剪切粘接强度[MPa]	
	TB7784 TB7797 并用	TB7784 不使用底涂剂
铁	8.2	15.3
铝	11.8	16.1
SUS304	8.1	15.4
黄铜	7.8	11.5
铜	9.6	13.3
镍	6.3	15.7
铬酸锌	3.0	8.0
硬质聚氯乙烯	6.5(*)	4.4(*)
PC	5.8(*)	6.2(*)
酚醛树脂	6.6(*)	9.2(*)
尼龙 6	6.1(*)	7.8(*)
尼龙 6,6	13.1(*)	11.9(*)
ABS	6.7(*)	7.2(*)
玻璃环氧	14.6	18.8
PBT	11.5(*)	4.5
PET	9.3(*)	10.6(*)
PPO	2.8	6.8
PPS	4.6	2.5
HIPS	4.5(*)	4.4(*)
聚丙烯酸酯	4.6(*)	8.7(*)
液晶高分子	3.8	2.0
聚醛	9.0(*)	1.3
PP	5.0(*)	0.3
PE	6.6(*)	1.2
PTFE	2.5(*, 变形)	0.3
硅橡胶	0.3(*)	0.3(*)
NR	0.4(*)	0.4(*)
CR	0.6(*)	0.6(*)
NBR	0.9(*)	0.8(*)
SBR	1.7(*)	1.8(*)
EPDM	0.7(*)	0.8(*)

※ 表中的(*)表示被着材本身的材料破坏。

如表-5 所示，特别对于聚乙烯等难粘接塑料具有较高拉伸剪切粘接强度。

暴露试验的评价，将作成的试验片在各条件下暴露一定时间，回至室温后进行拉伸剪切强度的测定。

表-6 暴露试验后的拉伸剪切粘接强度

TB7784		拉伸剪切粘接强度[MPa]				
暴露条件		PE	PP	POM	PTFE	硅橡胶
80℃	250h	4.7 ^(*)	6.2 ^(*)	3.0 ^(*)	2.5(*: 变形)	0.2 ^(*)
60℃×95%RH	250h	4.6 ^(*)	6.6 ^(*)	2.6 ^(*)	2.5(*: 变形)	0.3 ^(*)
热循环 (-40℃×1h~60℃×1h)	60 个循环	4.9 ^(*)	6.6 ^(*)	7.4 ^(*)	2.5(*: 变形)	0.2 ^(*)

※表中的(*)表示被着材本身的材料破坏。

耐化学性的评价，将作成的试验片在各化学品中浸渍 250 小时，回至室温后进行拉伸剪切强度的测定。

表-7 各种化学品浸渍后的拉伸剪切粘接强度

TB7784		拉伸剪切粘接强度[MPa]				
化学品	浸渍温度	PE	PP	POM	PTFE	硅橡胶
自来水	40℃	4.8 ^(*)	4.8 ^(*)	7.9 ^(*)	2.5(*: 变形)	0.3 ^(*)
引擎油	40℃	4.9 ^(*)	6.6 ^(*)	7.9 ^(*)	2.5(*: 变形)	0.2 ^(*)
汽油	25℃	4.2 ^(*)	6.0 ^(*)	8.6 ^(*)	2.5(*: 变形)	0.2 ^(**)
灯油	25℃	4.6 ^(*)	6.2 ^(*)	7.6 ^(*)	2.5(*: 变形)	0.1 ^(**)
甲醇	25℃	4.6 ^(*)	6.6 ^(*)	7.2 ^(*)	2.5(*: 变形)	0.3 ^(*)

※表中的(*)表示被着材本身的材料破坏。

(**)表示硅橡胶自身溶胀导致材料破坏。

5. ThreeBond 7700 金标签系列产品

本稿在前言中已述及，我司在开发瞬干胶时折回开发初衷，围绕着“瞬间粘接”这一原则，推出了超速固化型瞬干胶“ThreeBond 7780 金标签系列”。并且，本系列产品对瞬干胶赋予了高性能，期望能发展成全能系列。表-8 为自 2006 年上市至今 ThreeBond 7700 金标签系列产品列表。

今后将更致力于 ThreeBond 7700 系列产品的开发。

图-4 为 TB7797 涂布后，用 TB7784 粘接的 PE 试验片的拉伸剪切粘接强度测定后的样子。由图可知，涂布 TB7797 可较大程度的改善对难粘接材料的粘接力。

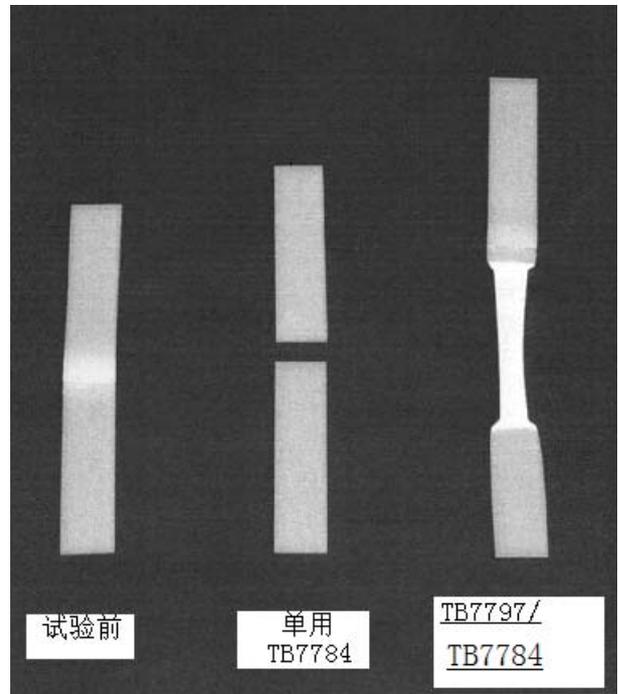


图-4 拉伸剪切粘接强度试验后的 PE 试验片

4-3 用途

TB7797 是瞬干胶专用底涂剂。可用于各种难粘材质(聚丙烯、聚乙烯、聚醛、聚四氟乙烯、硅橡胶)制成的部品的粘接前处理。

表-8 瞬干胶 ThreeBond 7700 金标签系列产品 (截止至 2009 年 1 月)

分类	用途	TB 番号	粘度[mPa.s]	特长
ThreeBond 7700 金标签 系列	超高剥离・耐冲击型	7737	2000	・剥离强度・耐冲击性非常好
		7738	5000	・耐热・耐湿性良好
	标准型	7741	2	・通用型・各种材料的粘接
	超速固化型	7781	2	・超速固化性良好 ・对多孔材质和酸性纸有效 ・对难粘接材料(POM、PPS 等)粘接性较好
		7782	15	
		7784	160	
		7785	500	
		7786	1000	
瞬干胶专用多用途底涂剂	7797	—	・对 PP、PE、PTFE、POM 等材料进行破坏后进行粘接	

※TB……ThreeBond

结语

氰基丙烯酸系粘接剂自开发和发展以来 60 年间, 进众多研究者进行了多次改良, 提供了多种多样的商品。具有单组份无溶剂・瞬间速固化等长处的时候, 对白化现象及耐热・耐冲击性差等缺点进行改善是较大的开发点。

本次介绍的两个产品, 不仅改善了高剥离性和耐冲击性, 对一些普通粘接剂难以粘接的材料也有突破, 今后将发展瞬干胶更多的用途。

今后本社将继续针对众多客户的要求, 不断开发新商品。将在提高瞬干胶本身的保存性及具有高性能的新瞬干胶的开发方面不断努力。

三键株式会社 研究开发本部

开发部 工材开发课 本木 督和

山田 浩司

(翻译: 三键化工(上海)有限公司 技术服务课 何佩华)