

实用胶粘剂制备与应用丛书

水基胶粘剂

张立武 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

实用胶粘剂制备与应用丛书

水基胶粘剂

张立武 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

水基胶粘剂/张立武编著. —北京: 化学工业出版社,
2001.12

(实用胶粘剂制备与应用丛书)

ISBN 7-5025-3600-0

I. 水… II. 张… III. 水基胶粘剂 IV. TQ432.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 092181 号

实用胶粘剂制备与应用丛书

水基胶粘剂

张立武 编著

责任编辑: 丁尚林

责任校对: 洪雅妹

封面设计: 于兵

*

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)

发行电话: (010) 64918013

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9¼ 字数 245 千字

2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3600-0/TQ·1478

定 价: 26.00 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

出版者的话

随着经济和科学的发展，工业、农业、交通、医疗、国防和人们日常生活中都离不开胶粘剂。几乎任何人、任何物品均涉及到胶粘剂。我国胶粘剂工业起步于20世纪50年代末，进入90年代后，胶粘剂工业有了突飞猛进的发展，胶粘剂已成为一类重要的精细化工产品。2000年产量已达到200多万吨，产值达100多亿元。预计2005年中国合成胶粘剂消费量将达到265万吨，年均增长率为8%。

胶粘剂在国民经济建设中所起的作用越来越大，因而有关胶粘剂的理论、制备技术及应用技术倍受人们关注。由于科学的发展日新月异，各种新产品与新技术层出不穷，整个社会的环保意识也日益增强，人们开始关注与日常生活息息相关的胶粘剂对环境的影响。常用的溶剂型胶粘剂必将逐步退出舞台，而水基胶粘剂与热熔胶由于不含有机溶剂，在生产与使用过程中不造成环境污染因而得到快速发展。如何制备适应社会发展和经济建设需要且环境友好的胶粘剂，如何选择对所用基材、工艺更为适用的胶粘剂，以及各种类型胶粘剂的研究现状、发展前景、制备方法、配方实例、应用等知识、技术和信息，都是广大读者希望了解的。

现在图书市场上有关胶粘剂的图书以综合性的为主，对许多从事专项胶粘剂研究与生产的读者不很适用。因此，为了满足胶粘剂行业广大读者需要，我社在广泛调研与分析的基础上，组织国内有关专家编写了《实用胶粘剂制备与应用丛书》，共包括如下10个分册：

胶粘剂基础与配方设计

胶粘剂选用与粘接技术

建筑用胶粘剂

木材用胶粘剂
密封胶粘剂
制鞋与服装用胶粘剂
水基胶粘剂
热熔胶粘剂
压敏胶粘剂
特种胶粘剂

这些分册涵盖了目前胶粘剂领域中产量比较大或发展比较快的品种，从制备与应用的角度介绍各类胶粘剂的分类、发展现状及方向，并详细介绍每种胶粘剂的生产原理、生产方法、常用配方、质量指标及应用技术，实用性很强。希望本丛书的出版能对胶粘剂生产和应用部门的工程技术人员及从事胶粘剂开发的科研人员能有所帮助。

化学工业出版社

2001年11月

前 言

人类越来越意识到环境保护与可持续发展的重要性，任何对生态环境有害的工业产品都面临着更新换代的任务或逐步被淘汰的命运。现已渗透到各行各业的胶粘剂也不例外，正在向对环境友好的无溶剂型胶粘剂更新换代，水基或水性胶粘剂就是其中一支主力军。但若全面深入了解有关水基胶粘剂，迄今却找不到相应专著。本书分9章对水基胶粘剂的制备与应用技术进行了较全面深入的介绍。

第一章首先介绍了有关水基胶粘剂的研发、生产和应用的一些基本问题，包括水基胶粘剂的工业背景、分类、配方组成与特性、优缺点、主要用途以及在更新换代时需注意的主要技术和经济问题。后续各章分别介绍了各种水基胶粘剂的制备与应用技术。第二章和第三章着重介绍天然或改性天然高分子胶粘剂，包括淀粉与糊精以及纤维素与各种蛋白质胶粘剂。第四章介绍聚乙烯醇及其他合成聚合物水溶液型胶粘剂。第五章和第六章分别介绍乳液聚合的聚乙酸乙烯酯系和丙烯酸系合成树脂类乳胶。第七章与第八章分别介绍水基聚氨酯、“三醛”（酚醛、脲醛、三聚氰胺-甲醛）及环氧等非连锁聚合型树脂胶粘剂。第九章介绍水性橡胶胶乳胶粘剂，包括丁苯、丁腈及氯丁胶乳胶粘剂。

本书的一个重要特点，是在上述各章及附录中包括了利用互联网对有关美国专利（1976年~2001年）的系统分类调研结果（以题录一览表形式展现）与简要分析介绍，仅供有进一步兴趣者参考。全书还提供了大量制备或应用参考配方。此外，书中还参考了许多其他中外文献，限于篇幅，难以一一罗列，仅在部分章节列出了主要参考文献，谨此向各有关原作者表示诚挚的谢意！

限于作者水平，加之时间较紧，书中错误在所难免，望批评

指正!

本书主要供有关水基或水性胶粘剂的研究与开发、生产和应用的科技工作者参考，也可作为有关大专院校师生的教学参考书。

张立武

2001年8月于重庆大学

内 容 提 要

水基或水性胶粘剂对环境友好，是胶粘剂更新换代的发展方向之一，本书分9章对它们的制备与应用技术进行了较全面深入的介绍。首先在第一章介绍了有关水基胶粘剂的一些基本问题，包括水基胶粘剂的分类、配方组成与特性、优缺点、主要用途以及技术经济学问题。后续各章详细阐述了各种重要类型的水基胶粘剂的制备与应用技术。包括淀粉与糊精以及纤维素与蛋白质等天然或改性天然高分子胶粘剂，聚乙烯醇及其他合成聚合物水溶液型胶粘剂，乳液聚合的聚乙酸乙烯系和丙烯酸系合成树脂类乳胶，水基聚氨酯、酚醛、脲醛、三聚氰胺-甲醛及环氧等非连锁聚合型树脂胶粘剂，水性丁苯、丁腈及氯丁等橡胶胶乳胶剂。

本书的一个重要特点，是在各章及附录中包括了利用互联网对有关美国专利（1976年~2001年）的系统调研结果（以题录一览表形式展现）与简要分析介绍，仅供有进一步兴趣者参考。全书还提供了大量制备或应用参考配方。本书可供有关水基或水性胶粘剂的研发、生产和应用的科技工作者及大专院校师生参考。

目 录

第一章 导论	1
1.1 水基胶粘剂的工业背景	1
1.2 水基胶粘剂的分类	7
1.3 水基胶粘剂的配方组成与性质	10
1.4 水基胶同溶剂基胶粘剂和热熔胶的对比	13
1.5 水基胶的用途	15
1.6 水基胶技术经济学	18
1.7 有关水基胶粘剂的专利技术	23
参考文献	40
第二章 淀粉与糊精胶粘剂	41
2.1 主要原料与性质	41
2.2 转化淀粉与改性淀粉	45
2.3 淀粉胶粘剂的种类与应用	48
2.4 典型胶粘剂配方及制备工艺	50
2.5 有关淀粉与糊精胶粘剂专利技术简介	58
参考文献	63
第三章 纤维素与蛋白质类胶粘剂	64
3.1 水基纤维素类胶粘剂	64
3.2 动物胶	67
3.3 鱼胶	70
3.4 豆胶	72
3.5 其他蛋白质胶粘剂	75
3.6 有关专利技术简介	77
第四章 合成聚合物水溶液胶粘剂	80
4.1 聚乙烯醇	80
4.2 其他聚合物水溶液胶粘剂	87
4.3 有关美国专利题录	88

第五章 聚乙酸乙烯酯系乳液水基胶	100
5.1 概述	100
5.2 乙酸乙烯酯的乳液聚合	101
5.3 PVAc 均聚物水基胶	103
5.4 VAc 共聚物乳液	107
5.5 胶粘剂应用与配方	112
5.6 有关专利调研结果	115
第六章 丙烯酸系水基胶粘剂	121
6.1 概述	121
6.2 制备	123
6.3 性能与改性	129
6.4 胶粘剂配方与应用	132
6.5 有关专利技术简介	143
第七章 水基聚氨酯胶粘剂	159
7.1 聚氨酯胶粘剂发展概况	159
7.2 水基聚氨酯的合成原料	164
7.3 水性聚氨酯的制备	171
7.4 水性聚氨酯的改性	175
7.5 产品与应用	178
7.6 含脲-氨酯链节的水基聚氨酯	182
7.7 有关专利技术简介	189
参考文献	211
第八章 水性酚醛及其他树脂胶	213
8.1 水性酚醛树脂胶粘剂	213
8.2 水基环氧树脂乳液及其胶粘剂	222
8.3 氨基树脂胶粘剂	230
8.4 其他树脂胶粘剂	234
8.5 有关专利技术简介	236
参考文献	247
第九章 水基橡胶胶乳胶粘剂	248
9.1 橡胶胶粘剂及其增粘剂	248
9.2 丁苯胶乳胶粘剂	249
9.3 丁腈橡胶胶乳胶粘剂	253

9.4 氯丁胶乳胶粘剂	255
9.5 有关美国专利调研结果	260
附录 有关胶粘剂应用方面的美国专利题录	271

第一章 导 论

人类越来越意识到环境保护与可持续发展的重要性，任何对生态环境有害的工业产品都面临着更新换代的任务或逐步被淘汰的命运。现已渗透到各行各业的胶粘剂也不例外，必须向对环境友好的胶粘剂发展，水基胶粘剂（Water-based adhesives、Waterborne adhesives 或 Aqueous adhesives，常简称为水基胶或水性胶）就是其中一支主力军。

本章首先介绍国内外水基胶粘剂的工业背景，接着讨论有关水基胶粘剂的研究与开发、生产和应用的一些基本问题，包括水基胶粘剂的分类、配方组成与性质、优缺点、主要用途，在向水基胶粘剂更新换代时会遇到或需注意的主要技术和经济问题。后续各章将分别着重讨论一些有重要代表性的水基胶粘剂的制备技术与应用问题。

1.1 水基胶粘剂的工业背景

1.1.1 世界胶粘剂工业现状

胶粘剂技术的兴起与蓬勃发展无疑应归功于各种各样的合成高分子树脂或弹性体的问世，以及以它们为成膜材料配制而成的合成胶粘剂。胶粘剂具有应用范围广、使用简便、经济效益高等许多特点。随着经济的发展与科技的进步，胶粘剂正在越来越多地代替机械联结，其应用已扩展到木材加工、建筑、汽车、轻工、服装、包装、印刷装订、电子、通讯、航天航空、机械制造、日常生活等领域。尽管胶粘剂按量比远远小于被粘接的材料，但已成为一个极具有发展前景的精细化工行业。如同个人的健康不能缺少酶、激素和维生素一样，当今工业社会的健康已经离不开胶粘剂。

世界发达国家的合成胶粘剂工业已进入了高度发达阶段，90

年代平均增长率为 3% 左右。1998 年全球胶粘剂（含密封剂）销售量约达 800 万 t，销售额约 245 亿美元。其中北美洲约占全球销售额的 37%（美国为 82 亿美元，约占 34%），欧洲占 38%，亚洲和大洋洲占 19%（我国约占 7%），南美占 2%，其他地区占 4%。全球消费结构为包装业占 35%，建筑业占 25%，木材加工业占 20%，汽车运输业占 10%，其他占 10%。预计在 2000~2005 年间，发达国家合成胶粘剂工业仍将保持 3% 的发展速度。

1998 年美国胶粘剂总销售量（湿基）为 908 万 t，总价值 82 亿美元，其具体构成见表 1.1。

表 1.1 美国胶粘剂的构成

种 类	销售额/%	销售量/%	分布/%
合成树脂	53	48	
酚醛			39
脲醛/三聚氰胺-甲醛			30
聚乙烯及共聚物			15
丙烯酸系			4
弹性体与橡胶	35	15	
丁苯橡胶(SBR)			59
聚氨酯			11
天然橡胶			16
天然树脂	9	12	
淀粉与糊精			62
沥青			21
溶剂	3	21	
合计	82 亿美元	908 万 t	

世界合成胶粘剂销售额最大的 10 家公司是：Henkel、Ciba、Ato Findley、Bostik、National Starch、3M、H.B.Fuller、Total、Konishi 和 Morton 公司。这 10 家公司的销售额占世界总额的 35% 左右。Henkel 公司是世界上最大的合成胶粘剂公司，年销售额已超过 20 亿美元。

环保型合成胶粘剂发展迅速。为符合日趋严格的环保法规，发

达国家大力研制和开发水基和热熔型等无溶剂胶粘剂。在 1998 年发达国家合成胶粘剂市场上，水基胶占 50%，热熔胶约占 20%，而溶剂基胶粘剂仅占 20%。未来全球合成胶粘剂的市场主要由低污染的环保型水基胶和热熔胶占领。

1.1.2 我国胶粘剂行业现状

自改革开放以来，我国大陆胶粘剂工业得到了迅速的发展，产量快速增长，生产技术和产品质量有了很大提高，新产品新技术不断涌现，应用领域不断拓宽。我国合成胶粘剂的产量已从 1985 年的 20 万 t 增至 1999 年的 227 万 t（见表 1.2），产量已跃居世界第 3 位，年均增长率在 16% 以上，产值达 153 亿元，但产值仅占世界胶粘剂的 7%。目前国内生产厂家已达 1500 余个，品种超过 3000 种，设备生产能力达 300 万 t/a，已成为我国化工领域中发展最快的重点行业之一。预计未来 5~10 年内我国胶粘剂消费仍将以 8%~10% 的速度增长。

表 1.2 1997 年~1999 年及 2005 年我国胶粘剂产量及增长率

项 目	1997 年	1998 年	1999 年	2005 年(预测)
产量/万 t	176.0	206.7	227.06	367
年增长率/%	32.3	17.4	9.85	10.0

在 1999 年生产的各类胶粘剂中，仍然是三醛胶（脲醛、酚醛和三聚氰胺-甲醛树脂胶）和水性胶产量最大，分别占总产量的 44% 和 30%，而对环境污染较大的氯丁橡胶和聚乙烯醇缩甲醛胶粘剂（即 107 胶），1999 年产量比 1998 年共减少了 2.5 万 t。

从胶粘剂市场来看，木材加工业用量最大，1999 年约占总胶量的 61.1%，其次是建筑业，占 20.8%，而后是包装和制鞋行业，分别占 5.3% 和 4%。可见，我国包装业所用胶粘剂与发达国家相比尚有巨大差距，还有很大发展潜力，该行业通常要求用无污染的环保型胶粘剂。另外，近年来汽车业用胶快速增长，由 1996 年的 0.4% 增加到 1999 年的 1.3%。今后，用于汽车、建筑和电子等支柱产业的聚氨酯胶、热熔胶和有机硅密封胶等将会有较大发展。

近年来，我国胶粘剂的进出口量也有了新的增长，据不完全统计：1999年出口各类胶粘剂产量约3.2万t，约3840万美元，主要是聚丙烯酸酯乳液、聚乙酸乙烯乳液、 α -氰基丙烯酸酯胶和热熔压敏胶等。出口的主要国家和地区是日本、韩国、美国、东南亚和香港、台湾等地。1999年我国进口各类胶粘剂及原辅料约16.7万t，价值约2.3亿美元，主要是热熔胶、热熔压敏胶、聚氨酯胶、有机硅密封胶、高强度丙烯酸酯胶和汽车用PVC塑熔胶等。主要是从美国、德国、日本、韩国、中国台湾等国家和地区进口的。

近几年来，港台厂商及国外厂商看好我国内地的巨大市场，来华投资、合资、合作项目与日俱增。如美国3M公司、日本日东电工（株）、台湾亚洲化学、四维胶粘剂制品公司等在上海、天津、西安、广东等地进行规模性投资，建立独资、合资等生产基地。现在世界上10大著名胶粘剂生产商已有6家在我国投资，建立了合资或独资企业，它们是：Henkel、Ciba、Ato Findley、3M、National Starch和H.B.Fuller公司。

1.1.3 环保型胶粘剂将成为胶粘剂的发展主流

溶剂基胶粘剂的使用存在着严重的环境污染问题。甲苯、甲乙酮（MEK）和三氯乙烷（TCA）等是传统溶剂基胶粘剂配方中的典型溶剂。这些溶剂系挥发性有机化合物（VOC），它们可能引起癌症、生育缺陷或损害神经系统，且在应用、产品寿命及制造加工期间有不同程度的排放。一份最近的报道估计，胶粘剂中所用溶剂的VOC排放量在1996年仅美国就高达412kt。根据美国环保局1994年的一份调查，在1990年由胶粘剂排放的甲乙酮达27.7kt，占美国配制胶粘剂用甲乙酮销量的13%。此外，三氯乙烷系一种耗空平流臭氧层的卤化物。VOC还引起地平面臭氧烟雾的形成，并可能引起呼吸道损坏。因此，上述溶剂受到1990年美国净化空气法修正案（CAAA）下“有害空气污染物”（HAP）等法规的限制，美国已于1996年停止了三氯乙烷的生产与进口。随着各种有关环保或劳保法规的完善与实施，大量的传统溶剂基胶粘剂已经或正在逐步被各种环保型无溶剂胶粘剂所替代。

随着我国环保法规日趋严格，环保型胶粘剂正在逐渐成为胶粘剂产品的主流，其主要表现在以下方面。

(1) 水基胶是溶剂基胶粘剂向无污染环保型胶粘剂更新换代的有利品种，许多原有设备均可利用。近年来，水基胶在我国发展迅速，产量由1997年的48.7万t增长到1999年的68.1万t，每年平均增长率为18.4%，是增长最快的胶种之一，在产量增长的同时，产品质量不断提高，品种增多，一些技术含量较高、性能较好的胶粘剂不断涌现。如抗寒耐水性好的白乳胶，耐擦洗、耐污染和耐水性好的有机硅改性丙烯酸建筑用乳液等。目前，除常用的丙烯酸、聚乙酸乙烯及其共聚物乳液外，聚氨酯乳液的研究开发也取得了进展，它们将会有很好的发展前景。

在水基胶快速发展的同时，我国传统的大宗溶剂基胶粘剂产销量在逐渐萎缩。例如，溶剂型氯丁胶粘剂主要用于制鞋、装饰和木器加工业，近年来由于我国推行环保法规的力度不断加大，其需求量在逐年下降，1999年产量20.5万t，比1998年的22万t减少了1.5万t，下降了6.8%。在发达国家鞋用胶粘剂已完全使用聚氨酯胶和热熔胶。在欧美等国，水基型鞋用胶粘剂的年产量占三大类胶粘剂总产量的34%。在我国，水基型鞋用胶粘剂的产量只占鞋用胶粘剂总量的10%，而且主要是天然白乳胶。又如聚乙烯醇缩甲醛胶粘剂（107胶）是我国合成胶粘剂的大宗品种之一，主要用于建筑装修，该胶粘剂因为含有游离甲醛，损害人体健康，在发达国家早已禁用。由于该产品价格低廉，在我国使用量很大。1998年消费量达19万t，1999年为18万t，下降了5.3%。随着消费者环保意识的增强和有关部门执法力度的加大，107胶将会逐年减少，相信在不远的将来将被淘汰。

在21世纪初的10年内，我国应重点发展水基胶等环保型胶粘剂，尤其是其中高性能高规格者。同时要尽快制定一些胶粘剂的国家质量标准，加快淘汰部分质量低、污染大的胶粘剂产品，如107胶、氯丁胶和甲醛释放量超标的脲醛胶等。中国胶粘剂工业协会龚辈凡向国家石化局提出的“十五规划”建议书预测到2005年水基

胶产量达 135.8 万 t，比 1999 年的 68.1 万 t 增加近 1 倍，而氯丁胶产量降至 17.8 万 t，107 胶为 13.3 万 t，比 1999 年均有较大的减少（见表 1.3）。

表 1.3 1998 年~1999 年及 2005 年我国各种胶粘剂产量

胶 种	1998 年 /万 t	1999 年 /万 t	2005 年 /万 t	1999 年~2005 年 年均增长率/%
三醛胶(按干胶计)	93.3	99.8	158	
脲醛胶	80.7	86.5	140	8.5
酚醛胶	10.7	10.8	14.5	5.0
三聚氰胺	2.2	2.5	3.5	6.0
聚乙酸乙烯乳液	27.9	30.8	58.0	11.0
丙烯酸乳液	28.0	33.0	62.0	12.0
EVA 乳液	4.30	4.3	15.4	20.0
氯丁胶及接枝体	21.86	20.5	17.8	-3.0
107 胶	19.0	18.0	13.3	-5.0
聚乙烯醇缩丁醛	0.45	0.46	1.4	18.0
聚氨酯胶	5.0	11.1	18.3	18.0
环氧树脂胶	1.69	2.2	4.5	15.0
热熔胶	3.30	4.7	10.5	18.0
热熔压敏胶	1.05	1.6	3.0	
有机硅胶类	1.50	1.8	4.0	15.0
聚硫橡胶类	0.21	0.24	0.4	10.0
瞬干胶	0.115	0.135	0.25	11.0
厌氧胶	0.0205	0.025	0.056	15.0
合计	206.7	227.0	367	10.0
产值/亿元	133.0	153.3	247.7	10.0

(2) 热熔胶无污染、固化迅速、便于贮存和运输等。所以，近年来也得到了迅速发展，产量由 1997 年的 2.84 万 t 增加到了 1999 年的 4.7 万 t，年平均增长率为 30.1%，是我国增长最快的胶种。在发达国家热熔胶（包括热熔压敏胶）已占合成胶粘剂总量的 20% 以上，而我国仅占了 3%，因此，今后也将有很大发展。除了