

# 水性胶黏剂： 制备·配方·应用

张玉龙 编著



**SHUIXING JIAONIANJI**  
**ZHIBEI PEIFANG YINGYONG**



化学工业出版社

TQ43  
Z233-2



郑州大学 \*04010748173Z\*

# 水性胶黏剂： 制备·配方·应用

张玉龙 编著



## SHUIXING JIAONIANJI

### ZHIBEI · PEIFANG · YINGYONG



化学工业出版社

· 北京 ·

TQ43  
Z233-2

本书重点介绍了热塑性树脂水基胶黏剂（丙烯酸酯、醋酸乙烯酯和聚乙烯醇水基胶黏剂），热固性树脂水基胶黏剂（聚氨酯、环氧、酚醛和脲醛水基胶黏剂），橡胶型水基胶黏剂，淀粉水基胶黏剂、蛋白质水基胶黏剂、天然水基胶黏剂与纤维素水基胶黏剂的参考配方和制备实例。每一制备实例均按照原材料与配方制备方法，性能与效果的编写格式逐一加以介绍，本书是胶黏剂研究、产品设计、配方设计、制造加工、管理、销售人员必读必备之书，也可作为教材使用。

#### 图书在版编目 (CIP) 数据

水性胶黏剂: 制备·配方·应用/张玉龙编著. —北京:  
化学工业出版社, 2012. 4  
ISBN 978-7-122-13593-3

I. 水… II. 张… III. 水基胶黏剂-基本知识  
IV. TQ432. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 028450 号

---

责任编辑: 赵卫娟

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 杨 北

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 化学工业出版社印刷厂

710mm×1000mm 1/16 印张 17¼ 字数 358 千字 2012 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

- [64] 郭文杰, 万金泉, 傅和青等. 多重改性水性聚氨酯胶黏剂对聚烯烃薄膜的粘接机理. 中国胶黏剂, 2010, 19 (7): 14-19.
- [65] 周艳军, 陈国伟, 周云岱. 木材加工用水性聚氨酯胶黏剂的研究. 中国胶黏剂, 2010, 19 (3): 45-48.
- [66] 郭曦, 亚辉, 李损林等. 电子标签用水性聚氨酯胶黏剂的合成研究进展. 绝缘材料, 2010, 43 (2): 28-32.
- [67] 郭曦, 亚辉, 李损林等到. 电子标签天线基材用环保水性聚氨酯胶黏剂的研究. 绝缘材料, 2010, 43 (3): 5-7.
- [68] 赵丙花, 元茂青, 王心葵. 水性聚氨酯胶黏剂的结晶研究. 粘接, 2010, (10): 62-64.
- [69] 时君, 顾继友, 涂怀刚等. I 型淀粉基 API 木材胶黏剂的研究. 中国胶黏剂, 2008, 17 (4): 21-26.
- [70] 赵御静, 雷亚芳, 李黎立等. 主要工艺参数对异氰酸酯胶软木板性能的影响. 西北林学院学报, 2008, 23 (1): 178-180.
- [71] 唐朝发, 韩继文. LVL 用低成本水性高分子异氰酸酯胶黏剂的研究. 林业科技, 2008, 23 (4): 46-48.
- [72] 时君友, 王淑敏. 玉米淀粉改性 API 胶研究. 中国胶黏剂, 2009, 17 (1): 5-8.
- [73] 王华志, 徐勇, 刘蓉. 水性胶黏剂在柔性覆铜板中的应用. 覆铜报资讯, 2010, (1): 30-33.
- [74] 贾顺利, 刘晓辉, 赵颖等. 水性聚氨酯/丙烯酸酯分用液的制备及其对酚醛树脂的改性. 粘接, 2010 (5): 55-58.
- [75] 曹晓玲, 李文安. 环保型脲醛树脂胶黏剂的合成研究. 应用化工, 2008, 37 (5): 551-554.
- [76] 由顺先. 胶鞋胶料配方设计 (九). 橡胶科技市场, 2010, (21): 20-26.
- [77] 孙德乾, 战秀梅等. 天然胶乳胶黏剂的性能优化. 中国高新技术企业, 2010 (18): 13-14.
- [78] 张凯, 沈慧芳, 张心亚等. 乙烯基单体乳液接枝改性氯丁胶乳的制备及其机理. 华南理工大学学报, 2009, 37 (3): 19-24.
- [79] 刘玉田. 用于真空成型多层复合材料的水基型氯丁胶黏剂. 世界橡胶工业, 2010, 37 (3): 25-30.
- [80] 奥村钦一. 水性氯丁橡胶型胶黏剂. 胶黏剂市场资讯, 2009, (4): 1-5.
- [81] 黄凯兵, 赵上元, 住丹凤等. 共混橡胶-织物复合用水乳胶黏剂. 涂料工业, 2010, 40 (11): 56-61.
- [82] 刘伟, 胡以强. 基于两种丁腈橡胶复合填料的高性能离合器摩擦材料的研究. 中国胶黏剂, 2009, 18 (2): 38-41.
- [83] 刘春芳, 金朝辉. 一种用于轮胎生产的水型胶黏剂. 世界橡胶工业, 2010, 37 (9): 29-30.
- [84] 栾建美, 蒋蕴珍, 张君慧等. 大豆蛋白作胶黏剂应和的研究进展. 中国油脂, 2009, 32 (7): 22-24.
- [85] 贺宏彬, 柴庆平, 王晓光. 大豆蛋白乳液胶黏剂改性研究. 大豆科学, 2008, 27 (5): 891-894.

# 前 言

随着科技创新和可持续发展战略的进一步贯彻落实，人们的环保意识日益增强，加之国家各项环保法规制度的不断出台，人们日常生活中使用较为广泛的胶黏剂产品在发展方面受到严峻的挑战。为此，胶黏剂行业也作出了巨大的努力，取得了长足进步。由溶剂型向环保型胶黏剂转换，已成为业内人士的共识。其中发展水基胶黏剂已成为当前世界各国研究的热点与重点。经过多年的努力，水基胶黏剂研究与应用取得了突破性的进展，已在建筑、包装、制衣、汽车等行业得到了应用，呈现出良好的发展势头。水基胶黏剂的功能化、结构实用化和高性能化研究正在如火如荼地进行着，水基胶黏剂的研究势头经胶黏剂的更新换代带来了希望，呈现出明显的发展前景。

为了普及水基胶黏剂的基础知识，宣传并推广近年来水基胶黏剂研究与应用成果，北方（济南）胶黏剂与涂料协会与山东化学化工学会胶黏剂专业委员会联合组织编写了本书。该书详细地介绍了热塑性树脂水基胶黏剂（丙烯酸酯、醋酸乙烯酯和聚乙烯醇水基胶），热固性树脂水基胶黏剂（聚氨酯、环氧、酚醛和脲醛水基胶），橡胶型水基胶黏剂，淀粉水基胶黏剂、蛋白质水基胶黏剂、其他天然胶黏剂与纤维素胶黏剂的参考配方和制备实例。每一实例均按照原材料与配方，制备方法，性能与效果的编写格式进行了较为详细的介绍。是胶黏剂行业研究、产品设计、配方设计、制造加工、管理、销售人员必读必备之书，亦可作为教材使用。

本书突出实用性、先进性和可操作性，理论叙述从简，用实例与实用数据说明问题，力求结构清晰严谨，语言流畅，可读性强，图文并茂。若本书的出版发行，能够促进我国的水基胶黏剂的研究，作者将感到十分欣慰。

由于水平有限，文中不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编者

2012年3月

# 目 录

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 第一章 水基胶黏剂基础知识 .....       | 1   |
| 第一节 简介 .....              | 1   |
| 一、基本概念与范畴 .....           | 1   |
| 二、主要品种与分类方法 .....         | 1   |
| 第二节 基本特点对比 .....          | 3   |
| 一、水基胶黏剂与溶剂型胶黏剂的主要区别 ..... | 3   |
| 二、水基胶黏剂与其他胶黏剂优缺点比较 .....  | 4   |
| 第三节 水基胶黏剂的配方组成与特性 .....   | 5   |
| 第四节 水基胶黏剂的用途 .....        | 7   |
| 第二章 热塑性树脂水基胶黏剂 .....      | 9   |
| 第一节 丙烯酸酯水基胶黏剂 .....       | 9   |
| 一、简介 .....                | 9   |
| 二、实用配方 .....              | 15  |
| 三、制备实例 .....              | 34  |
| 第二节 乙酸乙烯酯水基胶黏剂 .....      | 51  |
| 一、简介 .....                | 51  |
| 二、实用配方 .....              | 61  |
| 三、制备实例 .....              | 66  |
| 第三节 聚乙烯醇水基胶黏剂 .....       | 77  |
| 一、简介 .....                | 77  |
| 二、实用配方 .....              | 80  |
| 三、制备实例 .....              | 86  |
| 第四节 聚乙烯醇缩醛水基胶黏剂 .....     | 89  |
| 一、实用配方 .....              | 89  |
| 二、制备实例 .....              | 90  |
| 第三章 热固性树脂水基胶黏剂 .....      | 94  |
| 第一节 水基聚氨酯胶黏剂 .....        | 94  |
| 一、简介 .....                | 94  |
| 二、实用配方 .....              | 101 |
| 三、制备实例 .....              | 104 |
| 第二节 环氧树脂水基胶黏剂 .....       | 119 |

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| 一、简介 .....                | 119        |
| 二、实用配方与制备实例 .....         | 124        |
| 第三节 酚醛水基胶黏剂 .....         | 128        |
| 一、简介 .....                | 128        |
| 二、实用配方与制备实例 .....         | 132        |
| 第四节 脲醛水基胶黏剂 .....         | 137        |
| 一、简介 .....                | 137        |
| 二、实用配方与制备实例 .....         | 137        |
| <b>第四章 橡胶型水基胶黏剂 .....</b> | <b>144</b> |
| 第一节 天然橡胶水基胶黏剂 .....       | 144        |
| 一、简介 .....                | 144        |
| 二、实用配方 .....              | 144        |
| 三、制备实例 .....              | 151        |
| 第二节 氯丁橡胶水基胶黏剂 .....       | 154        |
| 一、简介 .....                | 154        |
| 二、实用配方 .....              | 160        |
| 三、制备实例 .....              | 160        |
| 第三节 丁苯橡胶胶乳胶黏剂 .....       | 166        |
| 一、简介 .....                | 166        |
| 二、实用配方 .....              | 173        |
| 三、制备实例 .....              | 177        |
| 第四节 丁腈橡胶胶乳胶黏剂 .....       | 178        |
| 一、丁腈胶的制法 .....            | 178        |
| 二、实用配方 .....              | 179        |
| 三、丁腈胶乳的特性与应用 .....        | 179        |
| <b>第五章 水基淀粉胶黏剂 .....</b>  | <b>181</b> |
| 第一节 简介 .....              | 181        |
| 一、主要原料与性质 .....           | 181        |
| 二、转化淀粉与改性淀粉 .....         | 183        |
| 三、淀粉胶黏剂的种类 .....          | 185        |
| 四、配方设计 .....              | 187        |
| 第二节 糊化淀粉胶黏剂 .....         | 188        |
| 一、简介 .....                | 188        |
| 二、实用配方 .....              | 188        |
| 三、制备实例 .....              | 194        |
| 第三节 氧化淀粉胶黏剂 .....         | 198        |
| 一、简介 .....                | 198        |
| 二、实用配方 .....              | 200        |

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| 三、制备实例 .....                    | 205        |
| 第四节 酯化淀粉胶黏剂 .....               | 214        |
| 一、简介 .....                      | 214        |
| 二、实用配方 .....                    | 215        |
| 三、制备实例 .....                    | 217        |
| 第五节 改性淀粉胶黏剂 .....               | 219        |
| 一、简介 .....                      | 219        |
| 二、实用配方 .....                    | 220        |
| 三、制备实例 .....                    | 226        |
| <b>第六章 水基蛋白质胶黏剂 .....</b>       | <b>233</b> |
| 第一节 简介 .....                    | 233        |
| 一、蛋白质胶的特性和用途 .....              | 233        |
| 二、调制蛋白质胶时各组分的作用 .....           | 233        |
| 第二节 豆胶(大豆蛋白质胶黏剂) .....          | 234        |
| 一、简介 .....                      | 234        |
| 二、配方与制备实例 .....                 | 239        |
| 第三节 酪素蛋白胶黏剂(血胶) .....           | 244        |
| 一、简介 .....                      | 244        |
| 二、实用配方 .....                    | 244        |
| 三、制备实例 .....                    | 246        |
| 第四节 血液蛋白胶黏剂 .....               | 248        |
| 一、原料的准备及质量要求 .....              | 248        |
| 二、血胶的调制 .....                   | 248        |
| <b>第七章 其他天然胶黏剂与纤维素胶黏剂 .....</b> | <b>253</b> |
| 第一节 骨胶与明胶 .....                 | 253        |
| 一、简介 .....                      | 253        |
| 二、实用配方 .....                    | 255        |
| 三、制备实例 .....                    | 256        |
| 第二节 鱼胶 .....                    | 257        |
| 一、简介 .....                      | 257        |
| 二、鱼鳞胶 .....                     | 258        |
| 第三节 皮胶与虫胶 .....                 | 260        |
| 一、皮胶 .....                      | 260        |
| 二、虫胶 .....                      | 261        |
| 第四节 水基纤维素类胶黏剂 .....             | 263        |
| 一、结构、性质与制法 .....                | 263        |
| 二、水基纤维素类胶黏剂的制备与应用 .....         | 263        |
| <b>参考文献 .....</b>               | <b>266</b> |



# 第一章 水基胶黏剂基础知识

## 第一节 简介

### 一、基本概念与范畴

由能分散或能溶解于水中的成膜材料制成的胶黏剂就是水基胶黏剂，也常常称为水性胶黏剂。其中，成膜材料一般都是有机聚合物。动物胶、淀粉、糊精、血清蛋白、白蛋白、甲基纤维素及聚乙烯醇都属于此类胶黏剂，还有一些酚醛与脲醛树脂的可溶性中间体亦属于此类。有些胶黏剂成膜材料能借助碱液溶解或分散在水中，此类的例子有酪蛋白、松香、虫胶、含有羧基的乙酸乙烯酯或丙烯酸酯的共聚物（如含巴豆酸、甲基丙烯酸或马来酸酐者）以及羧甲基纤维素等。

有许多水基胶黏剂都是从胶乳制得的。起初胶乳指来自橡胶树的天然橡胶分散液。现在该术语也用来指通过乳液聚合制得的合成树脂和合成橡胶乳液。这样的胶乳例子包括由丁二烯-苯乙烯、丁二烯-丙烯腈、氯丁二烯等乳液聚合的合成橡胶；还有由乙酸乙烯酯、（甲基）丙烯酸（酯）、氯乙烯、偏二氯乙烯和苯乙烯等乳液聚合的合成树脂。

通过将固体橡胶或树脂乳化或分散也可制得水性分散液。再生胶、丁基胶、松香、松香衍生物、沥青、煤焦油，以及从煤焦油和石油衍生的合成树脂的分散液可通过此法制得。20 世纪 70 年代，以固体橡胶为基料和多种添加剂配制而成的水基胶即已面世，其中还可添加合成烃类树脂或松香皂衍生物来增大强度特性。

这些水分散型水基胶黏剂使用水作为其流动载体，其胶黏剂粒子分散在水中，从而降低胶体黏度，使其能以不同厚度用于各种被粘物。在胶黏剂固化期间，流动载体的挥发一般发生于大烘箱中，但挥发与固化也能发生在温和、无加热的开放条件下。

需要指出的是，现在水基胶黏剂并非都是 100% 无溶剂的，可能含有有限的挥发性有机化合物作为其水性介质的助剂，以便控制黏度或流动性等。

### 二、主要品种与分类方法

水基胶黏剂品种较多，分类方法也不太统一，为叙述方便，本书仅介绍常规分类法。

#### 1. 常规分类法

按常规分类法可将水基胶黏剂分为以下几种。

### (1) 水溶液型水基胶黏剂

① 天然或改性天然高分子的水溶液 如有些淀粉或糊精、纤维素及蛋白质类胶黏剂。

② 合成聚合物的水溶液 如聚乙烯醇 (PVA) 等。

### (2) 水分散型或乳液型水基胶黏剂

① 合成树脂胶乳 如聚乙酸乙烯酯 (PVAc)、聚丙烯酸酯类等。

② 合成橡胶胶乳 如丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶胶乳等。

(3) 固体橡胶或树脂经乳化或分散所制得的水性分散液如水基再生胶或丁基胶等。

(4) 其他 如水基聚氨酯, 既可在非连锁聚合的合成期间乳化或分散制得, 也可用已制成的离子型聚氨酯固体再乳化或分散制得。

此外还有水性无机粘接剂, 主要是硅酸盐或水玻璃类粘接剂。但严格说来, 它们不属于胶黏剂 (adhesives) 范畴。

其中, 水分散型水基胶黏剂种类繁多, 性能各异, 用途广泛, 配方与制备技术亦较复杂, 代表着胶黏剂无溶剂水基化的发展主流。按照其中高分子的亲水性和水分散性又可分为自乳化型与外加乳化剂 (表面活性剂) 乳化分散型水基胶黏剂, 还可按乳化剂类型分为阳离子型、阴离子型和非离子型等。而由水溶性聚合物制得的水溶液型水基胶黏剂因耐水性较差, 用途与发展潜力有限。

## 2. 其他分类法

胶黏剂也可按化学组成、功用、物理形式、固化方式等不同方式分类和描述 (表 1-1)。按固化方式可分为溶剂基、水基、热熔、压敏、反应型、厌氧及紫外固化胶等。大多数胶黏剂在不同类别中互有重叠, 有些合成聚合物既可配制成溶剂基胶黏剂, 也可配制成水基胶黏剂, 故难以指定某特定高分子为溶剂基或水基胶黏剂。另外, 有些水基胶可以制成固体形式售出, 使用时再加水溶解或分散。水基丙烯酸系压敏胶也在大量生产。用于水基和溶剂基胶黏剂的主要聚合物列于表 1-2 中。

表 1-1 胶黏剂的分类方法

| 分类方法   |      | 特 征                   | 例 子                  |
|--------|------|-----------------------|----------------------|
| 按化学组成分 | 热固性  | 在升温下不可逆固化, 升温与加压后不能流动 | 氰基丙烯酸酯、脲醛、环氧、丙烯酸     |
|        | 热塑性  | 在升温下软化与流动             | 醋酸纤维素、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇    |
|        | 弹性体  | 有极好柔韧性与剥离强度的高弹性物      | 合成与天然橡胶、聚丁二烯         |
|        | 合金胶  | 两种不同树脂的混合物            | 环氧-酚醛、丁腈-酚醛          |
| 按功用分   | 结构胶  | 用于工业装配中, 帮助维持产品的结构整体性 | 聚氨酯、环氧、酚醛、聚酰亚胺、丙烯酸酯类 |
|        | 非结构胶 | 使轻质材料结合在一起            | 动物与植物产品胶             |

续表

| 分类方法   |     | 特    征 | 例    子         |
|--------|-----|--------|----------------|
| 按物理形式分 | 液体胶 | 低黏度    | 聚乙酸乙烯酯         |
|        | 糊状胶 | 高黏度    | 淀粉             |
|        | 胶带胶 | 膜状     |                |
|        | 粉末胶 | 粉、粒状   | 丙烯酸酯、苯乙烯系嵌段共聚物 |

表 1-2 用于水基和溶剂基胶黏剂的主要聚合物

| 水基型      | 水基或溶剂基型       |
|----------|---------------|
| 淀粉与糊精    | 聚乙酸乙烯及共聚物     |
| 树胶       | 聚丙烯酸酯与聚甲基丙烯酸酯 |
| 动物胶      | 聚氨酯           |
| 白蛋白      | 聚氯乙烯及共聚物      |
| 硅酸钠      | 聚乙烯基醚         |
| 酪蛋白      | 聚偏二氯乙烯及共聚物    |
| 羧甲基纤维素钠  | 聚酰胺           |
| 木质素      | 脲醛与酚醛         |
| 聚乙烯醇     | 松香酯           |
|          | 天然橡胶          |
|          | 丁苯橡胶          |
| 溶剂基型     | 丁基橡胶          |
| 硝化纤维素    | 氯丁橡胶          |
| 醋酸丁酸纤维素酯 | 丁腈橡胶          |
| 再循环橡胶    | 再生橡胶          |
| 聚异丁烯     |               |

值得指出的是，生命体内的胶黏剂与人类最早应用的胶黏剂（如骨胶、蛋清、浆糊等）都不是溶剂基胶黏剂，而主要是水基胶黏剂。“大自然是最高明的老师”，它似乎早已昭示了胶黏剂的正确发展方向之一——水基胶黏剂。深入研究这些天然或生物胶黏剂，人类在无溶剂型胶黏剂的发展中会少走许多弯路，并将取得更快更大的进步。在人类正迈向“智能材料时代”之际，仿生、机敏或智能型胶黏剂的研制与开发将离不开水基胶黏剂的大发展。

## 第二节 基本特点对比

### 一、水基胶黏剂与溶剂型胶黏剂的主要区别

胶黏剂类型主要有溶剂型、热熔型和水基型等，水基胶黏剂分为水溶型和水分散型，本节提到的水基胶黏剂是指水分散型胶黏剂。水基胶黏剂并不是简单地用水作分散介质代替溶剂型胶黏剂中的溶剂，两者的差别主要在于：溶剂型胶黏剂是以苯、甲苯等有机溶剂作为分散介质的均相体系，物相是连续的。水基胶黏剂是以水作为分散介质的非均相体系；溶剂型胶黏剂的分子质量较低以保持可涂黏性，而水基胶黏剂

的黏度与分子质量无关，它的黏度不随聚合物分子质量的改变有明显差异，可把聚合物的分子质量做得较大以提高其内聚强度；在相同的固含量下，水基胶黏剂的黏度一般比溶剂型的低，溶剂型胶黏剂的黏度随固含量的增高而急剧上升；溶剂型胶黏剂的增黏剂主要是酚醛树脂，使黏附力和耐热性都得到提高；水基胶黏剂含表面活性剂、消泡剂和填充剂等；水基胶黏剂易于与其他树脂或颜料混合以改进性能、降低成本；而溶剂型胶黏剂因受到聚合物间的相容性或溶解性的影响，只能与数量有限的其他品种的树脂共混；水基胶黏剂和溶剂型胶黏剂的黏合机理也不相同。

## 二、水基胶黏剂与其他胶黏剂优缺点比较

### 1. 水基胶黏剂

水基胶黏剂的成本低于等量的溶剂基化合物。即使是便宜的有机溶剂也比水贵。当用水作介质时，同有机溶剂相关联的易燃性与毒性问题被消除。水基胶黏剂较易配成极端范围的黏度与固含量，例如水基胶比溶剂基胶黏剂更易制得高固含量-低黏度或高黏度-低固含量组合。在水分散液中的聚合物浓度可以比溶剂基胶黏剂高相当多。水基胶黏剂的渗透与润湿可通过用表面活性剂或分散液中胶粒大小来控制。配方者可使用增稠剂使黏度增大到防止水基胶渗透到多孔性表面内。

水基胶的缺点是水的存在会使被粘织物收缩或使纸张卷曲与起皱，也会引起钢铁质应用与贮存设施产生腐蚀与生锈问题。在多数情况下，水基胶黏剂在装运与贮存期间必须防止其发生冻结，因为这可能永久性损害容器与产品。

### 2. 溶剂基胶黏剂

溶剂基胶黏剂则没有水基胶的上述缺点，而且它们的黏合接头通常比水基产品更耐水。它们一般有更大的黏性，能产生更大的初黏强度。对油性表面和一些塑料，溶剂基胶黏剂比水基胶黏剂的润湿性要好得多。其配方者可调用多种溶剂以改变挥发、干燥及固化速率。但是，由于有有机溶剂，就必须使用防燃防爆设备，并且在操作与应用时还必须多加小心。此外，当使用溶剂基胶黏剂时，还必须向身处溶剂环境中的现场人员提供通风，使毒性有害物的影响降低到允许的程度。

### 3. 热熔胶或 100% 固含量胶黏剂

热熔胶必须加热到流动才能应用。因为所用聚合物在连续加热时可能分解，故加热时间与温度必须控制。一方面聚合物热熔体的黏度随分子量与用量的增大而增大，从而导致涂胶困难；另一方面，要产生高粘接强度和韧性，又需用较高分子量与较高用量的高聚物，这是热熔胶的普遍矛盾问题。因此需要在分子量、浓度与温度之间寻求某种折衷平衡，以获得可操作的稳定性、施工应用性与粘接强度。精确地控制胶层也是困难的，尤其是在低胶层厚度范围内。但对于水基胶黏剂和溶剂基胶黏剂，使用高分子量材料就没有多少困难。即使是极高分子量的聚合物，也可制成高固含量与低黏度的水性胶乳。

热熔胶通常既不使纸张起皱，也不扰乱织物的尺寸。它们没有冻结危险，也消除了使用易燃与毒性有机溶剂的危害，并且不需要干燥设备。热熔胶有效贮存期通

常不成问题，但这在水基或溶剂基胶黏剂中常常遇到。因为不需除去挥发性溶剂或水，故它们能应用于一个或更多的不可透性表面。但是被粘表面或零件需预热以达到适当的润湿与粘接。

热熔胶或 100% 固含量胶黏剂还有一些优点。例如，石蜡与沥青热熔胶不仅初始成本低，而且比溶剂基或水基胶黏剂的货运成本有效降低，因为运送的每一份物料都用在了最终粘接接头中成膜。同样，热熔胶的单位有效产品的包装成本较低。但是，沥青与石蜡用作胶黏剂时，对许多应用均缺乏内聚强度。高分子量聚合物，如橡胶、丁基胶或聚异丁烯，可添加来提高粘接强度。对这些材料，要制得有用的配合物，需将石蜡或树脂或增塑剂加热，以产生低黏度的聚合物流体。其他类型的热熔胶是基于高分子量的聚合物，如乙基纤维素、乙酸丁酸纤维素及聚乙酸乙烯等。

被视为 100% 固含量胶黏剂的胶带与胶膜通常通过将溶剂基分散液涂胶来制得。也可用压延法制造，但这是一种相当贵的制法且需要大量的设备投资。

上述三种类型胶黏剂的一般优缺点比较见表 1-3。

表 1-3 不同类型胶黏剂的一般优缺点

| 胶种   | 优 点                                                                                       | 缺 点                                                                         |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 水基胶  | 成本低<br>不燃<br>无毒性溶剂<br>固含量范围广<br>黏度范围广<br>能使用高浓度的高分子量材料<br>可调控渗透与润湿性                       | 耐水性较差<br>会发生冻结<br>使织物皱缩<br>使纸张起皱或卷曲<br>会被某些金属器皿污染<br>腐蚀某些金属<br>干燥慢<br>电性能较差 |
| 溶剂基胶 | 耐水<br>干燥速率与开放时间宽<br>产生高初黏强度或黏性<br>易润湿某些难粘表面                                               | 有易燃易爆危险<br>危害健康<br>需特殊防爆与通风设备                                               |
| 热熔胶  | 单位材料的包装与货运成本较低<br>不冻结<br>不需要干燥与干燥设备<br>易于粘接不可透表面<br>快速产生粘接强度<br>贮存稳定性良好<br>胶膜连续、耐水、不透过水蒸气 | 需特殊应用设备<br>黏度与温度限制使强度有限<br>连续加热下会分解<br>涂胶量控制性较差<br>可能需预热被粘物                 |

第三节 水基胶黏剂的配方组成与特性

水分散型水基胶黏剂种类繁多，性能各异，代表着水基胶黏剂的发展主流。而水溶性水基胶种类较少，用途有限，性质与配方组成亦较简单。故本节仅讨论水分

散型水基胶黏剂的主要配方组成与重要性质。

水分散型水基胶黏剂的配方组成一般包括：树脂或橡胶（作为主要粘接成膜材料或非挥发成分）、水（作为流动介质与主要挥发成分）、表面活性剂或乳化剂及其他必要添加剂（如消泡剂等）。由它们组成的水性胶乳或分散液有些就直接用作水基胶黏剂，但更多是针对具体用途再添加必要配合剂或改性剂（如增稠剂与填料等），或者将不同胶乳或分散液掺混起来用作胶黏剂。

水性胶乳或分散液的重要性质有：固含量（非挥发物所占质量百分数）、黏度、乳化剂或表面活性剂种类及用量、表面张力、pH 值、胶粒大小及其分布、成膜温度、机械稳定性。以下分别讨论这些性质。

在胶乳或分散液中，其聚合物以胶体或悬浮粒子分散于水中。每个胶粒被一层乳化剂或保护胶体同相邻胶粒隔开或保护着。因此，不论分散相中聚合物的分子量为多少，40%或更高的固含量，伴以至少 1000mPa·s 的黏度是容易达到的。表 1-4 列出了用作胶黏剂的典型聚合物分散液及其固含量、黏度与 pH 值。

表 1-4 用作胶黏剂的胶乳的固含量、黏度与 pH 值范围

| 聚 合 物    | 固含量/% | 黏度/mPa·s | pH 值      |
|----------|-------|----------|-----------|
| 天然橡胶     |       |          |           |
| 一般型      | 38~41 | <25      | 10.5      |
| 离心型      | ≥61.5 | 50       | 10.2      |
| 乳脂型      | ≥64   | 50       | 10.5      |
| 热浓缩型     | 72~74 | (面糊状)    | 11~11.5   |
| 氯丁橡胶     | 50~58 | 8~35     | 12.2~12.5 |
| 丁基橡胶     | 55    | 900      | 5~6       |
| 丁苯橡胶     |       |          |           |
| 高固含量     | ≥55   | 200~2500 | 10~11.5   |
| 中固含量     | 39~55 | 15~300   | 10~11.5   |
| 低固含量     | 24~27 | 8~20     | 9~11      |
| 丁腈橡胶     | 40~55 | 12~200   | 8.5~11    |
| 丁苯树脂     | 45~50 | 10~80    | 9.0~11.5  |
| 聚氯乙烯     | 50~55 | 20~100   | 8.0       |
| 偏二氯乙烯共聚物 | 50~52 | 20~50    | 6.8       |
| 聚丙烯酸     | 47~55 | 25~17    | 7.0~9.5   |
| 聚乙酸乙烯酯   | 55    | 800~1500 | 1~5       |

乳化剂与保护胶体的类型和用量对胶乳的性质有很大的影响。较大的用量将降低耐水性，用量过少又可能导致较差的稳定性，从而在泵送或施胶期间就可能导致破乳或开始凝聚，甚至在包装、贮存期间就开始分离。当需要胶黏剂快速破乳或快速固化时，较差的稳定性有时可能又是一个优点。

在水基胶黏剂制造期间，表面活性剂常用于降低表面张力，以便水能润湿其分散相。现有三大类表面活性剂：阴离子型、非离子型和阳离子型。大多数胶乳都是用阴离子型乳化剂制得的，另有少数用非离子型乳化剂制得。阳离子型乳液作为胶黏剂尚未发现普遍应用，但阳离子型沥青乳液具有令人感兴趣的粘接性质。非离子

型的聚乙酸乙烯酯乳液被广泛用作胶黏剂。天然与合成橡胶、树胶及其他一些树脂胶乳都是阴离子型的。

表面活性剂会引起发泡，给应用带来麻烦。故防止发泡或泡沫一旦形成即予以破坏的化合物——抗泡剂或消泡剂，常用于水基胶黏剂中。

一般乳液与其他水分散型水基胶黏剂在寒冷气温下足够长时间可能发生冻结，故有时要添加降低冰冻点的化合物。一些水溶液型胶黏剂不怕冻结，当再熔为液态时，它们仍能令人满意而有用。但是乳液或分散液却可能受到冻结的不可逆损害。在冻结期发生的膨胀能损坏容器。被冻结的胶黏剂必须在暖温下保持许多小时后才能使用，具体时间依赖于其包装大小。添加某些表面活性剂可改善冻-熔稳定性，但这样可能会降低耐水性。冻结速率、达到的最低温度及冻结时间的长短都对乳液型胶黏剂所能通过的冻-熔循环次数有影响。为保险起见，即使是所谓冻-熔稳定型水基胶黏剂，也要防止它们在货运与贮存期间发生冻结。

乳液的 pH 值及其乳化剂类型对胶黏剂配制者也是重要的，它们将决定能使用何种类型的添加剂或改性剂。当胶黏剂用于某些反应性被粘物时，pH 值及乳化剂类型也对应用与粘接强度有影响。

粒度较细小的乳液有较高的黏度，且一般在包装和应用期间将更稳定。当将树脂或橡胶胶乳配成最终胶黏剂时，有时需要增大其黏度。例如，对仅需少量固含量的高分子乳液，或者对出于经济原因而被稀释的乳液，可能需向其中添加增稠剂以便应用。另一方面，当胶黏剂用于多孔和吸收性表面的，也可能需要高黏度。但通过机动辊涂胶时，黏度也影响其胶黏剂的接收量或涂胶量。

广泛用于阴离子型乳液的增稠剂有酪蛋白、膨润土、甲基纤维素及聚丙烯酸钠等。聚乙烯醇可用于增稠非离子型的聚乙酸乙烯酯乳液。大多数胶乳增稠剂至少在某种程度上是通过聚结分散粒子来增大黏度。当黏度只有几百毫帕秒或更低时，就有脱稳的危险。增稠剂常通过提高黏度改善稳定性。

乳液及从乳液配制的胶黏剂在机械剪切下的耐凝聚能力可在宽广范围变化。要评价机械稳定性，可在标准条件下将一定量的乳液用一种特制混合器进行高剪切混合试验。表面活性剂与保护胶体能用来改善机械稳定性。

对某些类型的乳液胶黏剂，它们与被粘物的温度对于是否沉积成连续的胶膜和粘接强度是重要的。在室温下，一些树脂乳液在未加增塑剂时，并不沉积成连续的胶膜，或者在比室温稍低温度下就会形成不连续的胶膜，从而影响粘接强度。有一种类型的聚乙酸乙烯酯胶黏剂，在  $4\sim 10^{\circ}\text{C}$  粘接木材的粘接强度，就只有在  $21^{\circ}\text{C}$  或更高温度使用时所得粘接强度的一部分。与增塑剂等复配后的胶黏剂的玻璃化温度 ( $T_g$ ) 必须低于其施胶应用温度。

## 第四节 水基胶黏剂的用途

水基胶主要用于包装和建筑业。表 1-5 列出了水基胶在有关行业的应用。



表 1-5 水基胶的常见用途

| 应用行业       | 用 途                               |
|------------|-----------------------------------|
| 建筑         | 包括安装地板、地毯、高压层压型浴盆、胶合板、瓷砖、绝热板及绝缘板等 |
| 非刚性连接      | 服装与其他非刚性品(如地毯)的粘接;机织布与无纺布的粘接      |
| 纸张、包装与表面保护 | 各种纸箱与纸板箱、标签及食品包装的制造               |
| 刚性连接       | 家具制造及其他制造业                        |
| 胶布胶带       | 面具胶带与压敏胶带的制造                      |
| 交通运输       | 包括汽车、小船、公交车及活动房屋的制造               |

水是表面张力相当高的物质,因此,水基胶尤其适用于高表面张力材料(如纸张)。水基胶最好应用于较长的连续涂胶生产线中,而不是间歇线中,因为水基胶需花费较长时间才与基材达成平衡。较长的生产线可使最终生产的产品增多,并确保该生产线的利润。

水基胶黏剂都用于至少有一个表面是可透过水或水蒸气的场合,除非用作热塑性热封或接触胶涂层。假如用于两个表面都是不可透水或水蒸气的场合,水基胶黏剂将不能干燥或难以形成有用的粘接强度。一个例外是内固化型水基胶,如水泥和一些双组分包装胶,两组分在临用前掺混,所存在的水被水泥或胶料固化所吸收。

必须认识到水基胶有某些缺陷。对低表面能的基材,如塑料薄膜、金属箔、乙烯基塑料与泡沫,水基胶并不很适用。与溶剂基胶黏剂相比,水基胶还有一些较差的性能特征,包括:室温下的剥离强度较低,高温下的剪切强度较低,同一些大尺寸基材粘接时的柔性较差,耐水性较低。



## 第二章 热塑性树脂水基胶黏剂

### 第一节 丙烯酸酯水基胶黏剂

#### 一、简介

##### (一) 基本概念与特点

丙烯酸系胶黏剂 (acrylic adhesives) 是由丙烯酸 (AA)、甲基丙烯酸 (MAA) 及其众多衍生物单体的聚合物与共聚物所制成的胶黏剂。胶黏剂用主要单体是丙烯酸烷基酯类 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$ )；其他单体，如丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)，一般仅用作其胶黏剂成膜材料的辅助性单体。通过改变具体单体种类、含量与聚合条件，可能开发大量类型的丙烯酸系胶黏剂。这些胶黏剂按产品剂型可分为溶液型、分散体型或乳液型以及含 100% 聚合物的液体型等。本节主要介绍由乳液聚合制得的水性分散体型丙烯酸系胶黏剂。

水性丙烯酸树脂分散体或乳液有许多重要优点，主要包括如下几点。

- (1) 不使用有机溶剂，无毒害或易燃危险，在卫生保健上是安全的；不必回收溶剂，成本较低。
  - (2) 高分子量乳液聚合物的强度、韧性、耐溶剂性等性能比溶剂型或水溶液型的好。
  - (3) 与聚乙酸乙烯酯等聚合物不同，由于胶黏剂用丙烯酸树脂的玻璃化温度 ( $T_g$ ) 低，即使不添加增塑剂也容易形成较满意的膜，因此没有增塑剂迁移引起的麻烦问题。
  - (4) 具有很好的耐候性和良好的耐水性与耐碱性，其胶黏剂与涂料适于户外应用。
  - (5) 对木材、纸、织物、合金、水泥、陶瓷、塑料等各种材料显示有很好的粘接性。
  - (6) 由于膜较柔软并易进行碱增黏，故很适于纤维加工和皮革加工应用。
- 在大多数应用中，这些优点足以抵消其缺点，如较低的耐冻融性、较差的贮存稳定性、较长的胶膜干燥时间（但比水溶液型易干燥得多），以及较高的胶膜吸水性。

##### (二) 制备技术

###### 1. 丙烯酸酯类单体

有许多生产丙烯酸和丙烯酸酯类的工艺方法具有商品化意义。最重要的一个是