

精细化学品配方设计与制备工艺丛书

胶黏剂合成、配方设计与 配方实例

王慎敏 主编

王虹 秦梅 周玉祥 副主编

黄玉东 主审



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

精细化学品配方设计与制备工艺丛书

胶黏剂合成、配方设计与 配方实例

王慎敏 主编

王虹 秦梅 周玉祥 副主编

黄玉东 主审

化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

胶黏剂合成、配方设计与配方实例/王慎敏主编. 北京:
化学工业出版社, 2003. 4
(精细化学品配方设计与制备工艺丛书)
ISBN 7-5025-4411-9

I. 胶… II. 王… III. 胶黏剂-配方 IV. TQ430. 6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 030847 号

精细化学品配方设计与制备工艺丛书
胶黏剂合成、配方设计与配方实例

王慎敏 主编

王 虹 秦 梅 周玉祥 副主编

黄玉东 主审

责任编辑: 路金辉

文字编辑: 林 媛

责任校对: 郑 捷

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 24½ 字数 603 千字

2003 年 6 月第 1 版 2003 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4411-9/TQ·1708

定 价: 56.00 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

内 容 提 要

本书系统地介绍了各类胶黏剂的组成、合成方法、配方设计思路，并提供了大量有实用价值的配方。

全书共分 11 章，包括概述、粘接的基本原理与粘接技术、天然胶黏剂及改性产品、环氧树脂和改性环氧树脂胶黏剂、酚醛和改性酚醛树脂胶黏剂、聚氨酯胶黏剂、丙烯酸酯类胶黏剂、聚醋酸乙烯胶黏剂、有机硅胶黏剂、杂环类高分子胶黏剂、橡胶类胶黏剂以及附录。

本书内容全面，层次清楚，具有突出的新颖性和实用性。对从事胶黏剂研究、开发、生产人员有很好的使用价值，同时对于从事精细化学品教学的师生也有一定的参考价值。

编审委员会

主任：强亮生

副主任：王慎敏 徐崇泉

委员（以姓氏汉语拼音为序）：

郭亚军	郭艳丽	郝素娥	黄玉东
李家和	强亮生	乔英杰	唐冬雁
王慎敏	徐崇泉	许越	杨春晖
赵九蓬	周德瑞		

丛书序言

随着科学技术的发展和人民生活水平的提高,精细化学品已深入到科学研究、工农业生产和衣、食、住、行的各个领域,引起了全社会的普遍关注。为了满足全社会对精细化学品的需求,近年来,我国在加速精细化学品研发、生产和推广的同时,出版了大量有关精细化学品的书籍,但大都集中在制备原理、配方和手册方面,很少有将配方设计和制备工艺融为一体的书籍,为此,在化学工业出版社的提议下,我们组织哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨理工大学、齐齐哈尔大学、东北林业大学、北京航空航天大学、甘肃农业大学的部分教授和博士,编写了这套《精细化学品配方设计与制备工艺丛书》。考虑到编写的必要性和作者的实际情况,暂编了《新型功能材料设计与制备工艺》、《催化剂设计与制备工艺》、《新型化学建材设计与制备工艺》、《化妆品配方设计与制备工艺》、《洗涤剂配方设计、制备工艺与配方实例》、《胶黏剂合成、配方设计与配方实例》、《涂料配方设计与制备工艺》、《食品添加剂制备与应用技术》、《饲料添加剂预混料配方设计与加工工艺》9册。

本系列丛书的编写思想是注重基础、考虑发展、面向未来、反映最新科研成果、突出时代特色。以配方设计和制备工艺为主线,适当介绍基本原理、制备方法和发展趋势,并将科学性、实用性、先进性和新颖性融为一体。内容以必须和够用为度,表述注意深入浅出、简明扼要、突出重点,便于多个层次的读者阅读、领会和掌握。为使丛书的编写能够统一思想、统一要求、统一风格,并减少不必要的重复,特成立丛书编审委员会。编审委员会由丛书各分册主编和主审组成。

考虑到丛书各册的篇幅和内容的均衡性,对内容较多的精细化学品门类,只介绍了最主要的品种和制备工艺。在编写过程中参考了许多图书、文献和其他相关资料,均作为参考文献列于各册之后,在此谨向参考文献的作者表示衷心的感谢。另外,虽然本丛书的编写大纲均由编审委员会讨论决定,但其具体内容都是由各分册主编把关,读者若有疑问,请直接与各分册主编或相应内容的作者联系。

尽管丛书编审委员会对编写大纲几经讨论,力求做到内容安排合理、配方数据可靠、图表体例规范、文字表述通畅,但限于编者水平,不足之处一定难免,恳请读者原谅。

《精细化学品配方设计与制备工艺丛书》

编 审 委 员 会

2003年2月

前 言

胶黏剂是与人们生活和工作密切相关的一类精细化学品，目前已广泛应用到工业、农业、交通、国防、医疗、教育和日常生活的各个领域，而且随着科学技术的发展和人民生活水平的提高，胶黏剂的应用呈上升趋势。其新产品的开发，粘接性能的改善，配方的设计，工艺的改进已成为目前胶黏剂研究和开发的热点。但目前已出版的胶黏剂方面的图书大都侧重于基本配方、主要性能和使用方法的介绍，很少从合成方法、制备工艺和配方设计进行讨论，为弥补这方面的短缺，我们受化学工业出版社的委托，编写了《胶黏剂合成、配方设计与配方实例》一书，以满足广大读者之需求。

本书是在编者多年从事该领域的教学和科学研究的基础上，总结经验和成果，同时参阅近期国、内外科学家和知名学者的相关论著择其精华编写而成的。书中概括地介绍了胶黏剂的粘接原理和粘接技术，同时较系统地介绍了各类胶黏剂的组成、合成方法、配方设计思路，并提供了大量有实用价值的配方，内容全面，重点突出，层次清楚，表达简洁，具有突出的新颖性和实用性。对从事胶黏剂研究、开发、生产和使用人员有很好的使用价值，同时对于从事精细化学品教学的师生也有一定的参考价值。

全书共 11 章，主要内容包括：概述、粘接的基本原理与粘接技术、天然胶黏剂及改性产品、环氧树脂和改性环氧树脂胶黏剂、酚醛和改性酚醛树脂胶黏剂、聚氨酯胶黏剂、丙烯酸酯类胶黏剂、聚酯酸乙烯胶黏剂、有机硅胶黏剂、杂环类高分子胶黏剂和橡胶类胶黏剂。

本书第 1 章、第 2 章和附录由王慎敏编写，第 3 章、第 11 章由周玉祥编写，第 4 章、第 5 章、第 6 章由秦梅编写，第 7 章由赵明君、陈今茂、王慎敏编写，第 8 章、第 9 章、第 10 章由王虹编写。参加本书文稿整理和校对工作的还有李颖、陈今茂、李春光等。全书由哈尔滨理工大学化学与环境工程学院王慎敏教授统稿、修改定稿、任主编，王虹、秦梅、周玉祥任副主编，由哈尔滨工业大学应用化学系黄玉东教授主审。

本书在编写过程中得到了哈尔滨理工大学和哈尔滨工业大学等校院系领导和同事们的支持，在此表示衷心的感谢。同时对所有参考文献的作者表示深深的谢意。

由于编者水平有限，加之时间仓促，疏漏和错误之处在所难免，恳请同行专家和广大读者批评指正。

编 者

2003 年 2 月

目 录

第 1 章 概述	1	1.5.6 轻工业的应用	19
1.1 胶黏剂发展简史	1	1.5.7 粘接磨料模具	19
1.1.1 天然胶黏剂的发展简史	1	1.5.8 造船工业的应用	20
1.1.2 合成胶黏剂的发展简史	1	1.5.9 医疗方面的应用	20
1.1.3 胶黏剂的发展概况	3	1.5.10 日常生活方面的应用	20
1.2 胶黏剂的基本组成	9	1.6 合成胶黏剂的发展趋势	20
1.2.1 基料	10	1.6.1 调整产品结构	20
1.2.2 固化剂	10	1.6.2 积极开发高品质高性能胶黏剂	21
1.2.3 溶剂	10	1.6.3 先进的操作工艺和设备	22
1.2.4 增塑剂	11	参考文献	22
1.2.5 填料	11	第 2 章 粘接的基本原理与粘接技术	24
1.2.6 偶联剂	12	2.1 被粘物表面的形态与特征及表面处理	
1.2.7 交联剂	13	方法	24
1.2.8 促进剂	13	2.1.1 固体表面的粗糙性	24
1.2.9 引发剂	13	2.1.2 固体表面的多孔性	24
1.2.10 增韧剂	13	2.1.3 固体表面的复杂性和吸附性	24
1.2.11 增黏剂	14	2.1.4 固体表面的缺陷性	24
1.2.12 增稠剂	14	2.1.5 被粘物表面的处理方法	24
1.2.13 稀释剂	14	2.2 湿润性和粘接力	25
1.2.14 防老剂	14	2.2.1 湿润	25
1.2.15 阻聚剂	14	2.2.2 粘接力	26
1.2.16 阻燃剂	14	2.3 胶黏剂对被粘物表面的湿润	26
1.2.17 消泡剂	14	2.3.1 湿润的热力学问题	26
1.2.18 防腐剂	14	2.3.2 湿润动力学问题	28
1.2.19 光敏剂	14	2.3.3 表面化学参数与胶黏强度的关系	29
1.2.20 稳定剂	15	2.4 粘接理论	30
1.2.21 络合剂	15	2.4.1 机械理论	30
1.2.22 乳化剂	15	2.4.2 吸附理论	30
1.3 胶黏剂的分类	15	2.4.3 扩散理论	30
1.4 粘接技术的特点	16	2.4.4 静电理论	30
1.4.1 粘接技术的优点	16	2.4.5 弱边界层理论	31
1.4.2 粘接技术的缺点	17	2.4.6 化学键理论	31
1.5 胶黏剂的应用	17	2.4.7 配位键理论	31
1.5.1 汽车工业的应用	17	2.4.8 酸碱理论	31
1.5.2 航空航天上的应用	18	2.5 胶黏剂的固化	31
1.5.3 电子、电器工业的应用	18	2.5.1 热熔胶	31
1.5.4 机械工业的应用	18	2.5.2 溶液胶黏剂	32
1.5.5 建筑工业的应用	19	2.5.3 乳液胶黏剂	33

2.5.4	热固性胶黏剂	33	3.3.6	沥青胶黏剂	76
2.6	被粘材料的表面处理	34	3.3.7	桃胶	77
2.6.1	表面特性与胶接强度	34	3.3.8	冷杉胶	77
2.6.2	表面处理方法	37	3.3.9	天然胶乳	77
2.7	粘接接头的设计	47	3.3.10	地蜡胶黏剂	78
2.7.1	粘接接头的重要性	47	3.3.11	硫磺胶黏剂	78
2.7.2	粘接接头的受力情况	47	3.3.12	辉绿岩胶黏剂	78
2.7.3	粘接接头破坏的几种方式	48	3.4	天然胶黏剂配方实例	79
2.7.4	接头设计的基本原则	48	参考文献		86
2.7.5	粘接接头的基本形式、设计与分析	49	第4章 环氧树脂和改性环氧树脂胶黏剂		87
2.8	胶黏剂的选择	52	4.1	环氧树脂的主要特性和分类	87
2.8.1	胶黏剂选用的意义	52	4.1.1	环氧树脂的主要特性	87
2.8.2	胶黏剂选用的一般原则	52	4.1.2	环氧树脂的分类	88
2.9	粘接的工艺方法	57	4.2	双酚A型环氧树脂	89
2.9.1	粘接接头的设计	57	4.2.1	双酚A型环氧树脂的合成原理	89
2.9.2	胶黏剂的选择	57	4.2.2	双酚A型环氧树脂的合成工艺	90
2.9.3	表面处理	57	4.2.3	双酚A型环氧树脂的品种	92
2.9.4	配胶	57	4.3	环氧树脂固化剂和固化机理	92
2.9.5	涂胶	58	4.3.1	环氧树脂固化剂的种类	92
2.9.6	晾置	59	4.3.2	有机胺类固化剂及固化机理	93
2.9.7	叠合	60	4.3.3	有机酸酐类固化剂及固化机理	96
2.9.8	清理与防粘连	60	4.3.4	低分子量聚酰胺	97
2.9.9	固化	61	4.4	其他类型环氧树脂胶黏剂	98
2.9.10	检查	63	4.4.1	环氧化线型酚醛树脂	98
2.9.11	整修	63	4.4.2	多元酚类缩水甘油醚环氧树脂	98
参考文献		63	4.4.3	缩水甘油酯环氧树脂	99
第3章 天然胶黏剂及改性产品		64	4.5	环氧树脂胶黏剂的改性	99
3.1	葡萄糖及其衍生物胶黏剂	64	4.5.1	环氧树脂的几种改性剂	100
3.1.1	淀粉及其衍生物胶黏剂	64	4.5.2	聚硫橡胶改性环氧树脂胶黏剂	100
3.1.2	纤维素及其衍生物胶黏剂	69	4.5.3	丁腈橡胶改性环氧树脂胶黏剂	100
3.1.3	复合多糖类胶黏剂	69	4.5.4	尼龙改性环氧树脂胶黏剂	101
3.2	蛋白质胶黏剂	71	4.5.5	聚砜改性环氧树脂胶黏剂	101
3.2.1	骨胶	71	4.5.6	有机硅树脂改性环氧树脂胶黏剂	102
3.2.2	鱼胶	72	4.6	各种类型环氧树脂胶黏剂的配方设计及配方实例	102
3.2.3	血蛋白胶黏剂	73	4.6.1	影响环氧树脂胶性能的因素	102
3.2.4	酪蛋白胶黏剂	73	4.6.2	常温、低温固化环氧树脂胶黏剂的配方实例	104
3.2.5	豆胶	74	4.6.3	潮湿表面或水中固化环氧树脂胶黏剂的配方实例	111
3.3	其他天然胶黏剂	74	4.6.4	耐高温环氧树脂胶黏剂的配方实例	114
3.3.1	木质素	74	4.6.5	导电胶	121
3.3.2	单宁	74			
3.3.3	松香	75			
3.3.4	虫胶	75			
3.3.5	生漆	76			

4.6.6 光学胶	125	6.7 水基聚氨酯胶黏剂	176
参考文献	127	6.7.1 水基聚氨酯胶黏剂的性能特点 及分类	176
第5章 酚醛和改性酚醛树脂胶黏剂	128	6.7.2 水基聚氨酯胶黏剂的配方组成	177
5.1 未改性的酚醛树脂胶黏剂	128	6.7.3 水基聚氨酯胶黏剂的制备及 配方实例	179
5.1.1 酚醛树脂胶黏剂的特点	128	参考文献	183
5.1.2 酚醛树脂的合成化学	129	第7章 丙烯酸酯类胶黏剂	184
5.1.3 酚醛树脂的制备工艺	130	7.1 丙烯酸酯类胶黏剂原料的合成方法	184
5.1.4 通用型酚醛树脂胶黏剂的配方设计 及配方实例	133	7.1.1 直接酯化法	184
5.2 改性酚醛树脂胶黏剂	138	7.1.2 酯交换法	184
5.2.1 丁腈改性酚醛胶黏剂的配方设计 及配方实例	139	7.1.3 (甲基)丙烯酸和环氧化合物的 反应	185
5.2.2 聚乙烯醇缩醛改性酚醛胶黏剂的 配方设计及配方实例	146	7.1.4 (甲基)丙烯酸和缩水甘油化合物的 反应	185
5.2.3 氯丁胶改性酚醛胶黏剂的配方 实例	150	7.1.5 (甲基)丙烯酸碱金属盐和环氧 氯丙烷的偶合反应	186
参考文献	152	7.1.6 三元调节合成法	186
第6章 聚氨酯胶黏剂	153	7.1.7 其他间接合成法	187
6.1 异氰酸酯的化学反应	154	7.1.8 α -氰基丙烯酸酯的合成法	187
6.1.1 异氰酸酯的化学反应	154	7.2 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂	188
6.1.2 异氰酸酯的品种及合成方法	156	7.2.1 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂的性能和 特点	188
6.1.3 聚氨酯的合成	158	7.2.2 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂配方组成及 固化机理	190
6.2 聚氨酯胶黏剂的配方组成和固化机理	159	7.2.3 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂的用途和 使用方法	191
6.2.1 聚氨酯胶黏剂和密封剂配方组成	159	7.2.4 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂典型配方 分析及配方技术	194
6.2.2 聚氨酯胶黏剂的固化反应	159	7.2.5 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂的改性	195
6.3 多异氰酸酯胶黏剂	160	7.2.6 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂生产工艺	197
6.3.1 多异氰酸酯胶黏剂的特点	160	7.2.7 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂配方实例	197
6.3.2 多异氰酸酯胶黏剂的配方实例	161	7.3 厌氧胶黏剂	200
6.4 封闭型异氰酸酯胶黏剂的性能及配方 实例	161	7.3.1 厌氧胶的特点和应用	201
6.4.1 封闭型异氰酸酯胶黏剂的性能	162	7.3.2 厌氧胶的组成	202
6.4.2 封闭型异氰酸酯胶黏剂的配方 实例	163	7.3.3 厌氧胶的固化反应	208
6.5 端异氰酸酯基预聚体型胶黏剂	166	7.3.4 厌氧胶典型配方分析及配方技术	209
6.5.1 预聚体型胶黏剂的性能	166	7.3.5 厌氧胶生产工艺	212
6.5.2 预聚体的制备和固化	167	7.3.6 厌氧胶配方实例	214
6.5.3 双组分预聚体型胶黏剂的结构和 性能	168	7.4 快固丙烯酸酯结构胶黏剂	220
6.5.4 双组分预聚体型胶黏剂的配方设计 及配方实例	168	7.4.1 快固丙烯酸酯结构胶黏剂的特点 与应用	220
6.6 聚氨酯热熔胶的类型、性能和配方 实例	173	7.4.2 快固丙烯酸酯结构胶黏剂的组成 与制备	221
6.6.1 聚氨酯热熔胶的类型	173		
6.6.2 聚氨酯热熔胶的性能	173		

7.4.3	快固丙烯酸酯结构胶黏剂的 固化机理	223	实例	256
7.4.4	快固丙烯酸酯结构胶黏剂典型配方 分析与配方技术	224	8.4 共聚改性聚酯酸乙烯胶黏剂的合成及 配方实例	257
7.4.5	快固丙烯酸酯结构胶黏剂生产 工艺	226	8.4.1 共聚改性聚酯酸乙烯乳液胶黏剂的 合成及配方实例	258
7.4.6	快固丙烯酸酯结构胶黏剂配方 实例	227	8.4.2 聚酯酸乙烯共聚改性热熔胶黏剂的 合成与配方实例	263
7.5	乳液型丙烯酸酯胶黏剂	233	8.5 乙烯-醋酸乙烯共聚胶黏剂	263
7.5.1	乳液型丙烯酸酯胶黏剂的特点和 应用	234	8.5.1 VAE乳液胶黏剂的合成及配方 实例	264
7.5.2	丙烯酸酯共聚乳液胶黏剂生产 工艺	234	8.5.2 EVA热熔胶的合成及配方 实例	267
7.5.3	聚丙烯酸酯乳液胶黏剂配方组成及 典型配方分析	234	8.5.3 乙烯-醋酸乙烯共聚胶黏剂改性的 研究	270
7.5.4	乳液型丙烯酸酯胶黏剂配方 实例	236	参考文献	273
7.6	丙烯酸酯压敏胶黏剂的配方设计和配方 实例	239	第9章 有机硅胶黏剂	274
7.6.1	溶剂型丙烯酸酯压敏胶黏剂	239	9.1 有机硅树脂胶黏剂	274
7.6.2	乳液型丙烯酸酯压敏胶黏剂	240	9.1.1 有机硅树脂	274
7.6.3	热熔型丙烯酸酯压敏胶黏剂	241	9.1.2 几种常用的有机硅树脂的制备	276
7.6.4	水溶胶型丙烯酸酯压敏胶黏剂	241	9.1.3 有机硅胶黏剂的配方设计及配方 实例	279
7.6.5	微球再剥型丙烯酸酯压敏 胶黏剂	242	9.1.4 改性有机硅胶黏剂的合成及配方 实例	281
7.6.6	辐射固化型丙烯酸酯压敏 胶黏剂	242	9.2 硅橡胶型胶黏剂	285
7.6.7	丙烯酸酯压敏胶黏剂配方实例	243	9.2.1 硅橡胶的结构与性能	285
	参考文献	247	9.2.2 硅橡胶胶黏剂的种类和用途	286
			9.2.3 室温固化硅橡胶胶黏剂及配方 实例	286
			9.2.4 硅橡胶密封胶黏剂及配方实例	293
			9.2.5 有机硅压敏胶及配方实例	298
			参考文献	301
第8章 聚酯酸乙烯胶黏剂		248	第10章 杂环类高分子胶黏剂	302
8.1 聚酯酸乙烯乳液胶黏剂的合成及配方 实例		248	10.1 聚苯并咪唑胶黏剂	302
8.1.1 聚酯酸乙烯乳液胶黏剂的合成		248	10.1.1 聚苯并咪唑胶黏剂的合成和 性能	302
8.1.2 聚酯酸乙烯乳液胶黏剂的配方 实例		251	10.1.2 聚苯并咪唑胶黏剂的配方设计及 配方实例	304
8.2 聚酯酸乙烯溶液胶黏剂的合成及配方 实例		253	10.2 聚酰亚胺及其共聚物胶黏剂	305
8.2.1 聚酯酸乙烯溶液胶黏剂的合成		253	10.2.1 聚酰亚胺及其共聚物的合成和 性能	305
8.2.2 聚酯酸乙烯溶液胶黏剂的配方 实例		253	10.2.2 聚酰亚胺及其共聚物胶黏剂的 配方设计及配方实例	308
8.3 聚酯酸乙烯热熔胶黏剂的合成及配方 实例		255	10.3 聚噻咪啉胶黏剂	311
8.3.1 聚酯酸乙烯热熔胶黏剂的合成		255	10.3.1 缩合线型聚噻咪啉胶黏剂	312
8.3.2 聚酯酸乙烯热熔胶黏剂的配方				

10.3.2	缩合线型聚苯基噁唞唞 胶黏剂	312	11.4.3	天然和改性橡胶胶黏剂的典型 配方分析	346
10.3.3	交联型聚苯基噁唞唞胶黏剂	313	11.4.4	天然和改性天然橡胶胶黏剂配方 实例	346
10.4	聚苯并咪唑吡咯酮胶黏剂	314	11.5	聚硫橡胶胶黏剂的性能特点、配方 组成和配方实例	350
10.4.1	聚苯并咪唑吡咯酮的合成 及性能	314	11.5.1	聚硫橡胶胶黏剂的特点 和性能	350
10.4.2	聚苯并咪唑吡咯酮胶黏剂	315	11.5.2	聚硫橡胶胶黏剂的配方组成和 典型配方分析	351
10.5	聚苯基不对称三嗪胶黏剂	316	11.5.3	聚硫橡胶胶黏剂配方实例	351
10.5.1	线型聚苯基不对称三嗪 胶黏剂	316	11.6	丁苯橡胶胶黏剂的性能特点、配方 组成和配方实例	354
10.5.2	交联型聚苯基不对称三嗪 胶黏剂	316	11.6.1	丁苯橡胶胶黏剂的性能和 特点	354
10.6	聚芳砜胶黏剂	318	11.6.2	丁苯橡胶胶黏剂的配方组成	354
10.6.1	聚芳砜的合成和性能	318	11.6.3	丁苯橡胶胶黏剂配方实例	355
10.6.2	聚芳砜胶黏剂	318	11.7	氯磺化聚乙烯胶黏剂的性能和特点、 配方组成和配方实例	358
	参考文献	319	11.7.1	氯磺化聚乙烯胶黏剂的性能和 特点	358
第 11 章	橡胶类胶黏剂	320	11.7.2	氯磺化聚乙烯胶黏剂的配方组成 和典型配方分析	359
11.1	橡胶类胶黏剂的基本生产工艺	321	11.7.3	氯磺化聚乙烯胶黏剂配方 实例	359
11.1.1	塑炼	321		参考文献	362
11.1.2	混炼	322	附表 1	各类胶黏剂的性能简表	363
11.1.3	切片和溶解	323	附表 2	粘接工作常用的商品名称与化学 名称对照	364
11.2	氯丁橡胶胶黏剂的性能、配方组成和 配方设计	323	附表 3	粘接工作常用的缩写与代号	365
11.2.1	氯丁橡胶胶黏剂的分类	324	附表 4	常用有机溶剂	371
11.2.2	氯丁橡胶胶黏剂的特点和 用途	324	附表 5	聚合物的溶解度参数 δ 值	372
11.2.3	氯丁橡胶胶黏剂的配方组成	324	附表 6	溶剂的溶解度参数 δ 值	373
11.2.4	氯丁橡胶胶黏剂典型配方 分析	326	附表 7	常用材料表面处理的可用溶剂及 最佳溶剂	374
11.2.5	氯丁橡胶胶黏剂配方实例	327	附表 8	常用的增塑剂	375
11.3	丁腈橡胶胶黏剂的配方组成和配方 设计	338	附表 9	一些典型填料的特性	375
11.3.1	丁腈橡胶胶黏剂的分类	338	附表 10	常用填料的特性	375
11.3.2	丁腈橡胶胶黏剂的特点	338	附表 11	常用偶联剂	376
11.3.3	丁腈橡胶胶黏剂配方的组成	339	附表 12	橡胶的常用溶剂	376
11.3.4	丁腈橡胶胶黏剂典型 配方分析	339	附表 13	几种橡胶的性能比较	377
11.3.5	丁腈橡胶胶黏剂配方实例	339			
11.4	天然和改性天然橡胶胶黏剂的性能、 配方组成和配方设计	345			
11.4.1	天然及改性天然橡胶胶黏剂的 主要性能和用途	345			
11.4.2	天然和改性天然橡胶胶黏剂的 配方组成	346			

第 1 章 概 述

1.1 胶黏剂发展简史

1.1.1 天然胶黏剂的发展简史

人们使用胶黏剂有着悠久的历史，从考古发掘中发现，远在 5300 年前，人类就用水和黏土调和起来，作为胶黏剂，制陶和制砖，把石头等固体粘接成生活用具。4000 年前我国就利用生漆作胶黏剂和涂料制成器具，既实用又有工艺价值，在 3000 年前的周朝已使用动物胶作为木船的嵌缝密封胶。秦朝以糯米浆与石灰制成的灰浆用作长城基石的胶黏剂，使得万里长城至今仍屹立于亚洲的北部，成为中华民族古老文明的象征。公元前 200 年，我国用糯米浆糊制成的棺木密封剂，再配用防腐剂及其他措施，使在 2000 多年后棺木出土时尸体不但不腐，而且肌肉及关节仍有弹性，从而轰动了世界。在圣经的创世纪中，记载了 2000 年前，用矿石、沥青和木质树脂嵌填航行于地中海的船中，用沥青与灰浆料拌合用于建筑高塔。古埃及人从金合欢树中提取阿拉伯胶，从鸟蛋、动物骨骼中提取骨胶，从松树中收集松脂制成胶黏剂，还用白土与骨胶混合，再加上颜料，用于棺木的密封及涂饰。

最早的无纺织物就是以草茎、麦秆纵横交错，用小麦浆糊粘贴，再压紧加工而成的。

在古代的武器制造上，中国和日本都使用骨胶粘接铠甲、刀鞘并且用来制造弓这类兼具韧性与弹性的复合材料制品。古罗马和中国都早已知道用树脂黏液来捕捉小鸟，用骨胶粘接油烟（或炭黑）制成的墨，在我国的文化发展史上起过不小的作用。至于人们从狩猎活动中发现血液的粘接性也有很长的历史，迄今猪血、老粉在我国建筑、家具制造中仍占有重要地位。

古埃及人用阿拉伯树脂、蛋清、动物胶、松香和半液体状香脂等与白垩、颜料混合装饰木质棺木。2000 多年前就用沥青和松香粘接和密封船只。罗马人 9 世纪以鱼、奶酪、鹿角制成胶黏剂用于粘接木制品。墨西哥印第安人曾把动物血和水泥混在灰泥中，建成独具特色的建筑。

随着经济的发展，需要量的逐渐增加，胶黏剂的生产由分散的手工作坊向工业化发展。1690 年荷兰首先创建了生产天然高分子胶黏剂工厂，英国在 1700 年建成了以生产骨胶为主的工厂，美国于 1808 年建成了第一家胶黏剂工厂。19 世纪，瑞士和德国出售了从牛乳中提炼出来的胶黏剂——酪蛋白，19 世纪出现了酪朊与石灰制成的盐，制成固态胶黏剂，在第一次世界大战中还用以制造小型飞机，在一战前后除酪蛋白外，血纤蛋白、大豆蛋白一度曾占主要地位，同时美国曾以参茨淀粉用于胶合板的生产，发现比骨胶要经济得多。

综上所述，早期的胶黏剂是以天然物为原料的，而且大多是水溶性的。但是 20 世纪以来，由于现代化大工业的发展，天然胶黏剂不论是在产量方面还是在品种方面都已不能满足要求，因而促使合成胶黏剂的不断发展。

1.1.2 合成胶黏剂的发展简史

由于现代工业的迅速发展，天然胶黏剂从品种、性能、产量上都无法满足日益增长的需要；与此同时，高分子材料的出现为发展胶黏剂提供了丰富的原材料，于是合成胶黏剂工业

蓬勃兴起。

最早使用的合成胶黏剂是酚醛树脂胶黏剂。1909年美国科学家 Backeland 经过大量的研究,使酚醛树脂实现了工业化生产,此后德国、英国、法国和日本等国家开始了酚醛树脂的工业生产,主要用于胶合板的制造。1930年脲醛树脂的工业化,使许多国家采用脲醛树脂作为胶合板等木材加工品的胶黏剂,脲醛树脂胶黏剂的产量跃居合成胶黏剂之首。酚醛树脂则仅用于耐水性好的高档胶合板生产,目前仅有美国仍然使用酚醛树脂制造通用胶合板。

第二次世界大战期间,航空工业的需要推动了结构胶黏剂的发展。为了适应金属与金属间的连接,同时减轻飞机结构的质量,提高疲劳寿命,各国采用了胶接技术代替传统的机械连接,改性酚醛树脂胶黏剂应运而生。首先是英国 Aero 公司开发了酚醛-聚乙烯醇缩醛结构胶黏剂,称为“Redux”胶黏剂,用于粘接战斗机的机翼蒙皮;美国研制成功了酚醛-丁腈橡胶胶黏剂 Meltbond,并在战争结束后大面积胶接 B-58 型轰炸机;酚醛-氯丁橡胶胶黏剂也是在这段时间开发的,目的是提高酚醛树脂胶黏剂的柔韧性,但是它在航空结构胶中的应用不如酚醛-丁腈胶黏剂广泛。

在此期间,为了军事工业的需要,德国于 1937 年试制成功聚氨酯,并开发了最早的双组分聚氨酯胶黏剂,主要用于轮胎、潜艇和其他军工器械的粘接。20 世纪 50 年代以后, Bayer 公司开发了异氰酸酯和聚酯系列胶黏剂,商品牌号 Desmodur R 和 Desmocoll;英国、美国和日本相继引进了德国技术, Monsanto 公司与 Bayer 公司合作设立了 Mobay 化学公司,主要生产聚酯型聚氨酯; Du Pont 公司开发了聚醚型聚氨酯。1968 年,美国开发了 Goodyear 胶黏剂和单组分湿气固化聚氨酯胶黏剂。20 世纪 80 年代出现了水溶性聚氨酯胶黏剂和反应型热熔胶等。

1946 年瑞士 Ciba 公司推出了双酚 A 环氧树脂胶黏剂,商品牌号为 Araldite,1950 年正式用作粘接金属的结构胶。之后,航天、航空工业对胶黏剂提出了更高的要求,要求能耐高温、耐低温、耐高低温交替、耐老化、抗剥离和综合性能良好的胶黏剂,这促进了环氧树脂胶黏剂的进一步发展。各种改性环氧树脂胶黏剂如环氧-酚醛 1958 年首先在美国研制成功,环氧-丁腈、环氧-尼龙、环氧-聚硫等被开发并应用于航天航空、建筑、电子器件等工业,环氧树脂胶黏剂被誉为“万能胶”。

20 世纪 40 年代美国为了弥补动物胶的不足发展了聚醋酸乙烯酯乳液,俗称“白胶”,主要用于木制品和纸制品的加工。20 世纪 50 年代以后,人们用乙烯、丙烯酸酯等单体进行了大量的共聚改性工作。1965 年 Air Reduction 公司首先研制成功了乙酸乙烯酯含量为 85% (质量) 的 VAE 乳液胶,用于一些难粘材料的粘接;低乙酸乙烯酯含量的 EVA 则成为热熔胶的重要材料,目前占热熔胶消费量的 80% (质量)。

丙烯酸酯型乳液胶黏剂是 1929 年开始工业化生产的,但由于价格比较高,因而发展较缓慢,直到 1959 年美国开发了 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂“Eastman 910”,情况才发生了改变。这种胶黏剂为单组分,固化速度非常快,室温下几秒钟之内就能固化,故而被称作“瞬干胶”或“快干胶”,产量迅速增长。丙烯酸酯型胶黏剂中发展比较快的另一品种是厌氧胶,是由美国的 Loctite 公司于 20 世纪 60 年代开始生产的,主要成分为甲基丙烯酸双酯或丙烯酸双酯,隔绝空气后,能够快速固化达到锁固密封作用,被广泛用于机械工业。20 世纪 70 年代美国 Du Pont 公司成功开发了第 2 代丙烯酸酯胶黏剂,它属于双组分反应型胶黏剂,可以室温固化,且固化速度可调,适于油面粘接,应用面很广,发展也比较迅速。

耐高温的杂环聚合物胶黏剂是近二三十年随着宇航技术的发展而逐渐开发的,1966 年

聚苯硫醚在美国生产, 1969年英国试制成功聚酚醚树脂, 它将芳杂环引入高聚物, 增加了分子的刚性, 提高了玻璃化温度, 使其比一般的聚合物耐氧化和耐高温。如聚苯并咪唑, 其瞬间耐高温性能优良, 539℃不分解, 同时其耐低温性能也比较好, 现有商品 Imidite 850、Imidite1850; 聚酰亚胺 Norlimid 380, 能在 260~316℃长期使用, 用作钛蒙皮和蜂窝材料的结构胶黏剂。目前这方面的研究仍在深入进行。

合成橡胶的工业化研究起因于天然橡胶的供应紧张。1920~1924年, C. Patrick 和 N. M. Mnookin 研制了一种新颖的橡胶——聚硫橡胶, 并于 1929 年实现了工业化生产。液体聚硫橡胶与环氧树脂配合制成的胶黏剂和密封剂用于土木工程、建筑工程中, 如新旧混凝土的粘接, 高速公路、桥梁、机场跑道等的密封与维护。氯丁橡胶是 1931 年在美国试制成功的, 1932 年, Du Pont 公司将氯丁橡胶投入市场, 不久胶黏剂专用型氯丁橡胶投产, 同时, 丁基橡胶的研究也在进行。美国科学家 R. M. Thomas 和 W. J. Sparks 用少量的异戊二烯与异丁烯共聚, 使黏附性较异丁烯聚合物有所改善, 并于 1942 年实现了工业化生产, 用于弹性密封胶的制造。1935 年丁腈橡胶开始了工业化生产, 某些性能(如耐油性)优于天然橡胶, 目前更多用于酚醛树脂和环氧树脂胶黏剂的改性。1937 年丁苯橡胶也实现了工业化生产, 乳液法合成的丁苯橡胶大量使用于胶黏剂, 在轻工、建筑等部门及压敏胶的生产中得到了广泛应用。硅橡胶是 1945 年研制成功的, 它的耐水性、弹性、耐老化性比较好, 且具有良好的综合性能, 主要作为密封剂和其他胶黏剂的改性剂使用。1963 年丁二烯与苯乙烯三嵌段共聚物由美国 Phillips 公司生产; 1965 年 Shell 公司用三步聚合方法生产 SBS 及苯乙烯与异戊二烯的嵌段共聚物 SIS, 这些共聚物主要用于制造压敏胶和热熔胶。

1.1.3 胶黏剂的发展概况

1.1.3.1 世界胶黏剂产量

近 20 年来, 国内外胶黏剂与黏接技术发展神速, 胶黏剂的品种增加迅猛, 胶黏剂的产量逐年剧增。例如德国汉高 (Henkel) 集团已由 20 世纪 80 年代的 1000 种猛增到现在的 3000 多种, 年销售额 50 亿德国马克。中国已由 1983 年的 600 种猛增到现在的 3500 多种, 2000 年产量超过 250 万吨。美国胶黏剂和密封剂的产量达到 680 万吨, 1998 年全世界胶黏剂的销售量已超过 1200 万吨, 其中美国占 40% (质量), 欧洲占 35% (质量), 日本占 10% (质量), 其他占 15% (质量)。销售额为 320 亿美元, 平均增长速度为 4.5% (质量)。

据估计, 全球胶黏剂和密封剂市场到 2000 年, 其收入可以达到 289 亿美元, 其中胶黏剂为 262 亿美元。美国和日本的产量之和长期占全世界产量的 $\frac{3}{4}$ ~ $\frac{1}{2}$, 居于首位; 欧洲居其次。表 1.1 为世界各地胶黏剂与密封剂的消费量。

表 1.1 世界各地胶黏剂与密封剂的消费量/百万吨

地区	1995 年	2000 年	年增长率/%	地区	1995 年	2000 年	年增长率/%
北美	2.7	3.2	3.5	亚太地区	1.35	1.7	4.7
南美	0.135	0.155	2.8	其他	0.3	0.34	2.5
欧洲	2.795	3.05	1.8	合计	7.28	8.445	3.0

从世界胶黏剂消费市场看, 美国市场比较成熟。在 1972 年到 1990 年之间, 它的胶黏剂与密封剂的年增长率为 10.1% (质量), 在此期间工业用户和建筑承包商们大量使用胶黏剂与密封剂; 到 20 世纪 90 年代, 市场走向成熟, 生产厂家开始注重投资开发新的产品和新的技术, 市场集中于合成树脂产品, 如环氧树脂胶黏剂、丙烯酸酯胶黏剂和热熔胶, 以及通用

型与特种密封剂和胶带。主要消费领域为包装业和建筑业，它们的需求量达到胶黏剂总销量的80%（质量）。同时胶黏剂的出口量增加，1992年至1997年胶黏剂出口的年增长率为17.0%，主要出口加拿大、墨西哥、日本和欧洲。

在欧洲市场，德国是最大的胶黏剂消费者，占欧洲市场的28%（质量），法国为18%（质量），英国为17%（质量），意大利为14%（质量），其余几国仅占23%（质量）。1996年整个欧洲市场消费的压敏胶为8.76亿美元，预计1996年至2003年间压敏胶的增长率为3.1%（质量）。辐射固化的压敏胶增长速度最快，但所占份额仍然比较小；水性与热熔胶占主导地位；结构胶的增长机会是很多的，但各个品种增长速度不同。估计1997年的消费金额为7.28亿美元，到2004年预计可达10.3亿美元，年增长率为5.1%。其中聚氨酯胶黏剂占63.3%（质量），环氧树脂胶黏剂主要应用领域为汽车等运输工具制造业和电子工业。在这些市场中，价格是最重要的因素，对于高档胶黏剂，只有技术含量很高的胶黏剂才具有竞争力。

南美和亚太地区是有很潜力的消费市场。表1.2与表1.3分别表示这两个地区胶黏剂市场的消费测评情况（以1996年的消费量为100计算）。

表 1.2 南美胶黏剂市场相对消费量（1996~2003年）

年份	包装	胶带/标签	建筑	运输	家具/木材加工	制鞋/纺织/皮革	消费品/电子/医药
1996	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1997	116.6	109.5	110.0	104.1	110.3	102.7	103.3
1998	138.9	114.3	120.0	108.3	120.7	105.4	106.6
1999	161.1	119.0	130.0	125.0	134.5	108.1	110.0
2000	227.8	128.6	143.0	133.3	144.8	110.8	113.3
2001	272.0	138.1	156.7	150.0	162.1	113.5	116.7
2002	333.3	152.4	166.7	166.7	175.9	116.2	120.0
2003	361.1	161.9	180.0	191.7	186.2	120.0	123.3

表 1.3 亚太地区胶黏剂市场相对消费量（1996~2003年）

年份	包装	胶带/标签	建筑	运输	家具/木材加工	制鞋/纺织/皮革	消费品/电子/医药
1996	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1997	112.7	106.4	110.3	110.0	103.4	111.4	104.8
1998	120.3	112.8	118.6	120.0	106.8	120.0	114.3
1999	131.6	119.1	126.8	130.0	111.9	128.6	123.8
2000	140.5	127.7	136.1	142.0	115.3	137.1	133.3
2001	149.4	134.0	145.4	154.0	120.3	148.6	147.6
2002	157.0	144.7	155.7	168.0	125.4	157.1	157.1
2003	168.4	155.3	166.0	182.0	132.2	171.4	176.2

从表中可见，在南美市场，包装工业对胶黏剂的需求增长最快，建筑、汽车、飞机、电子行业对胶黏剂的需求也将有明显的增长。在亚太地区，对胶黏剂需求增长较快的是运输、电子、轻纺行业。日本的胶黏剂市场主要在家具和木材加工业，1996年，这部分用胶占胶黏剂总收入的50%（质量）。中国市场有巨大的潜力，世界上许多大的化学公司，纷纷在中国建立分公司，如3M公司、HenKel公司、Du Pont公司、BASE公司等。据估计，1997年亚太地区胶黏剂的消费量占全球消费量的22.0%（质量），到2003年将达到24.3%（质量）。

目前我国胶黏剂的基本构成为：三醛胶占 40.6%（质量），水基胶占 45.3%（质量），热熔胶占 1.0%（质量），反应型胶约占 3.8%（质量）。

1.1.3.2 各类胶黏剂的发展概况

(1) 环氧树脂胶黏剂 环氧胶黏剂已发展成为重要的工程胶黏剂，如室温固化、高温使用的结构胶，中温固化单组分结构胶，高温固化结构胶黏剂，室温快固（3~10min）全透明环氧胶黏剂，水下粘接使用的结构胶，耐高温 280℃ 的高温胶，可油面粘接的汽车用卷边胶，弹性环氧胶、水基单组分建筑环氧胶等。加入螺环原碳酸酯类膨胀单体可使环氧胶固化时实现“零”收缩率。环氧树脂与聚氨酯共聚（互穿网络）制得第 2 代环氧树脂胶黏剂，剪切强度为 20~30MPa，剥离强度 5~8kN·m⁻¹。

国外研制出高强度、耐高温、高耐久的室温快固化环氧胶黏剂，以高官能度环氧树脂、端羧基液体丁腈橡胶（CTBN）和醚胺固化剂配成室温固化高强度环氧树脂胶黏剂，凝胶时间 2~6min，完全固化需 1~2d，耐温 275℃。瑞士 Cida 公司出品的 Redux 420 环氧胶黏剂，室温 4d 固化后，剪切强度高达 33~37MPa；美国 3M 公司的 Scotch Weld 2216B/A，室温 7d 固化后，剪切强度为 28~35MPa；美国 Dexter 公司的 EA9309 3N/A 室温剪切强度高达 33~35MPa，剥离强度 4~5kN·m⁻¹。国内只有 J-135 胶黏剂、J-153 胶黏剂，室温固化 4~7d 剪切强度达到 30MPa，剥离强度为 3kN·m⁻¹。

美国普施公司（Polymeric Systems, Inc）的 PSI 快速修补系列胶棒，系环氧类双组分同芯胶泥状产品，使用时根据需要切取，经充分揉合呈一色后，能在潮湿或 0.3MPa 压力下不停机使用，3~30min 即可初固化达到可切削、打磨或进行其他机械加工的硬度和强度。同类的产品还有美国富普公司的金属魔幻胶、Devco 神奇粘接的环氧胶棒，最高使用温度 120℃，用于快速修补、渗漏封堵，非常快捷有效。

国产 DG 系列环氧结构胶黏剂室温 5~10min 初固化，40~60min 投入使用，耐温 -60~200℃，有的可在水中涂胶，水中固化，耐温 -196~100℃。

德国 Multi-Metal 公司研制成功一种 MM-聚合物金属陶瓷胶，拉伸强度大于 83MPa，压缩强度 240MPa，剪切强度 31MPa，耐高温 500℃，属划时代的高技术产品，能够粘接金属、非金属，可用于破碎型、磨损型、渗漏型、耐高温机械设备的修复。

环氧树脂中加入银粉和镍粉可制得能在 350℃ 高温下使用的导热胶黏剂。

以特种环氧树脂与 70 份银粉等可制得 20℃、1min 快速固化的环氧导电胶黏剂，用于半导体器件生产。

日本最近开发出 T-3100 高纯度的环氧导电胶黏剂，能提高半导体器件精细组装粘接的可靠性。

俄罗斯推出了多功能胶黏剂，是由环氧树脂和聚酯等组成，并可根据需要加入不同的添加剂，耐热性好，在 200℃ 时仍有很高的粘接强度。如果加入耐热填料，可耐 250℃ 甚至 300℃ 的高温。能够粘接金属、木材、陶瓷、玻璃、塑料等多种材料。若加入特殊的金属粉料，则可快速修复磨损和腐蚀的金属部件。

日本开发高粘接强度的新型聚酰胺，含有咪唑结构，用于固化环氧树脂，比一般的环氧胶黏剂的胶接强度高 3 倍，180℃ 时的拉伸强度还有 14.6MPa。日本可乐丽公司还开发出耐热高达 290℃ 的聚酰胺树脂。

纳米技术是当今世界研究和开发的热点，纳米材料具有特殊的物理化学性能和奇异的功能，既能增强，又能增韧，将纳米 SiO₂ 应用于环氧胶黏剂可制得高性能的新产品，硬度可