

实用胶黏剂制备与应用丛书

天然胶黏剂

叶楚平 李陵岚 王念贵 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

实用胶黏剂制备与应用丛书

天然胶黏剂

叶楚平 李陵岚 王念贵 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

天然胶黏剂/叶楚平、李陵岚,王念贵编著. —北京:
化学工业出版社, 2004. 1

(实用胶黏剂制备与应用丛书)

ISBN 7-5025-5068-2

I. 天… II. ①叶…②李…③王… III. 胶黏剂, 天然
IV. TQ430.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 125177 号

实用胶黏剂制备与应用丛书

天然胶黏剂

叶楚平 李陵岚 王念贵 编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 赵媛媛

责任校对: 李 林 靳 荣

封面设计: 蒋艳君

*

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) 64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 20 字数 545 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5068-2/TQ·1882

定 价: 45.00 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，胶黏剂在建筑、包装、汽车、船舶、木材、石化、冶金、机械、制鞋、纺织、医疗、航空航天和人们日常生活中得到广泛应用，几乎任何人、任何物品均涉及到胶黏剂，其发挥的作用和产生的经济效益也越来越显著。

我国胶黏剂行业起步于 20 世纪 50 年代，进入 20 世纪 90 年代后，胶黏剂行业取得了突飞猛进的发展，胶黏剂已成为一类重要的精细化工产品，预计到 2005 年中国合成胶黏剂消费量将达到 265 万吨，年均增长率将继续保持在 8%~10%。

由于胶黏剂在国民经济建设中具有重要的意义，有关胶黏剂的理论、制备技术及应用技术等备受人们关注。随着科学发展的日新月异及整个社会环保意识的日益增强，各种新产品与新技术层出不穷。如何制备适应社会发展和经济建设需要且环境友好的胶黏剂，如何选择对所用基材、工艺更为适用的胶黏剂，以及各种胶黏剂的研究现状、发展前景、制备方法、配方实例、应用技术等都是行业内广大读者十分希望了解的。

为了满足读者的需求，推动胶黏剂行业的进一步发展，我社在经过广泛调研与反复分析的基础上，将胶黏剂产品按用途、组成及性能等进行分类，组织国内相关专家编写了《实用胶黏剂制备与应用丛书》，本丛书计划分批出版。

已出版的 10 本包括：《胶黏剂基础与配方设计》、《胶黏剂选用与黏接技术》、《建筑用胶黏剂》、《木材用胶黏剂》、《密封胶黏剂》、《制鞋与纺织品用胶黏剂》、《水基胶黏剂》、《热熔胶黏剂》、《压敏胶黏剂》、《特种胶黏剂》。

丛书第一批出版后，以其实用性与先进性受到读者的一致欢迎与好评。在此基础上推出的丛书第二批将保持原有特点，并更加注

重胶黏剂的生产技术与配方举例，共包括如下 10 个分册：

《电子电器用胶黏剂》

《包装用胶黏剂》

《无机胶黏剂》

《淀粉胶黏剂》

《天然胶黏剂》

《环氧树脂胶黏剂》

《厌氧胶黏剂》

《乳液胶黏剂》

《功能胶黏剂》

《环保胶黏剂》

以上各分册将于 2004 年年初全部出版。

我们真诚地希望本丛书的出版能对我国胶黏剂生产和应用部门的工程技术人员、管理人员及大专院校相关专业的师生有所帮助。

化学工业出版社

2003 年 5 月

前 言

天然胶黏剂是人类最早使用的胶黏剂。早在 5000 多年前，我们的祖先即开始使用黏土建房子，用淀粉上浆纺纱织布，用鱼胶等动物胶制造弓箭。秦朝时期采用糯米和石灰砂浆修建了举世闻名的万里长城。无论是国内或国外，从古到今，天然胶黏剂都与人们的生活、社会的进步有着密切的联系。

改革开放以来，我国胶黏剂工业得到长足的发展。经济的快速发展和人们生活水平的迅速提高对胶黏剂的市场需求越来越大。现在天然胶黏剂广泛用在金属、皮革、木材、纸张、布匹、胶合板、木器家具、体育用品、乐器、胶黏带、密封纸箱、纸盒、砂轮、砂布、雨衣的防雨涂层、丝绸、草织品的上光、铜版纸、蜡光纸、印刷辊、书籍装订等方面。特别是建筑行业的兴旺发达，各种板材的大量应用，促进了天然胶黏剂的快速发展。在强调绿色环保的今天，天然胶黏剂能降解、原料能再生的优势是合成胶黏剂无法比拟和替代的。绿色环保将是胶黏剂产品的发展方向，今后会有更多优质、无毒、低耗、节能的环保型天然胶黏剂产品满足市场需要。

本书尝试将常用的天然胶黏剂的原料组成、结构、性能作较系统的介绍，尽可能多地列举一些应用例子，目的是为天然胶黏剂的设计者和制造者提供必要的理论依据和实践参考。

全书共分 13 章。第 2 章天然橡胶胶黏剂应用范围很广，常常将其与橡胶一起讨论。在本书中，将天然橡胶胶黏剂单列一章，旨在突出天然橡胶胶黏剂的重要。对有潜在发展前景的仿生胶黏剂、甲壳素类胶黏剂也作了一些介绍，借此抛砖引玉。

本书在编写的过程中参阅了大量的有关资料，他们的研究成果为本书的编写提供了有力的保证。肖卫东教授为本书的写作提出了很多有益的建议，任家强同志在本书的编辑工作中付出了辛勤的劳

动，在此一并致以谢意。

由于编者水平有限，疏漏错误之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

编者

2004年1月

内 容 提 要

随着社会对绿色环保的要求越来越强烈,可降解、原料可再生的天然胶黏剂越来越受到人们的关注。本书对天然胶黏剂进行了系统介绍,对天然橡胶胶黏剂、淀粉胶黏剂、纤维素类胶黏剂、甲壳素类胶黏剂、黄原胶类胶黏剂、蛋白质类胶黏剂、仿生胶黏剂、明胶胶黏剂及无机胶黏剂等的基本组成、结构、性能、反应及制备、应用进行了分别的阐述,并结合生产实例进行说明。

本书资料详实,知识面宽,理论结合实际,对生产、应用及相关知识的学习将颇有帮助。

本书适合从事天然胶黏剂研究、开发、生产与应用的广大工作者、科技人员及大专院校相关专业师生参考使用。

目 录

第 1 章 绪论	1
参考文献	18
第 2 章 天然橡胶胶黏剂	20
2.1 概述	20
2.2 天然橡胶性能、分类与化学改性	26
2.2.1 天然橡胶的性能	26
2.2.2 天然橡胶的分类	35
2.2.3 天然橡胶的化学改性和衍生物	42
2.3 天然橡胶胶黏剂的制备及应用	51
2.3.1 原料	51
2.3.2 胶乳胶黏剂配方	53
2.3.3 天然橡胶溶液胶黏剂	68
参考文献	76
第 3 章 淀粉类胶黏剂	78
3.1 概述	78
3.2 原淀粉的种类及生产	80
3.2.1 玉米	80
3.2.2 薯类	84
3.3 原淀粉的性能	88
3.3.1 原淀粉的结构	88
3.3.2 原淀粉的性能	91
3.4 变性淀粉的制备和性质	98
3.4.1 氧化淀粉	103
3.4.2 酸变性淀粉	107
3.4.3 交联淀粉	112
3.4.4 酯化淀粉	119
3.4.5 醚化淀粉	124

3.4.6	接枝共聚淀粉	137
3.4.7	预糊化淀粉	140
3.4.8	糊精	145
3.5	淀粉类胶黏剂	150
3.5.1	淀粉胶黏剂的生产原理及方法	151
3.5.2	淀粉胶黏剂的分类	153
3.5.3	原淀粉胶黏剂	153
3.5.4	膨化淀粉胶黏剂	159
3.5.5	固体淀粉胶黏剂	161
3.5.6	糊精胶黏剂	164
3.5.7	氧化淀粉胶黏剂	169
3.5.8	其他变性淀粉胶黏剂	185
	参考文献	195
第4章	纤维素类胶黏剂	199
4.1	概述	199
4.2	纤维素的结构、性能及其衍生物	203
4.2.1	纤维素的结构	203
4.2.2	纤维素的性能	207
4.2.3	纤维素衍生物	209
4.3	木质素的结构及性能	219
4.3.1	木质素的结构	221
4.3.2	木质素的性能	222
4.4	纤维素类胶黏剂的制备及其应用	228
4.4.1	纤维素衍生物胶黏剂的制备及应用	228
4.4.2	木质素胶黏剂的制备及应用	247
4.4.3	木材溶剂化为胶黏剂的制备及应用	256
	参考文献	262
第5章	甲壳素类胶黏剂	265
5.1	概述	265
5.2	甲壳素类的性能	269
5.2.1	甲壳素类的结构	269
5.2.2	甲壳素类的物理性质	271
5.2.3	甲壳素类的化学性质	275

5.3	甲壳素类胶黏剂的制备及应用	283
5.3.1	甲壳素及其衍生物的制备	283
5.3.2	甲壳素类在胶黏剂中的应用	290
	参考文献	309
第6章	黄原胶类胶黏剂	311
6.1	概述	311
6.2	黄原胶的性能	313
6.2.1	黄原胶的结构	313
6.2.2	黄原胶的主要性能	316
6.2.3	黄原胶的质量指标	322
6.3	黄原胶的制备	322
6.4	黄原胶胶黏剂的应用	333
	参考文献	345
第7章	蛋白质类胶黏剂	346
7.1	概述	346
7.2	大豆蛋白	353
7.3	酪蛋白	368
7.4	蛋白质类胶黏剂	381
	参考文献	406
第8章	仿生胶黏剂	409
8.1	概述	409
8.2	海洋生物胶黏剂的组成、结构及性能	414
8.3	海洋生物胶黏剂的黏附机理	419
8.3.1	贻贝生物胶黏剂的黏附机理	420
8.3.2	微生物的黏附机理	425
8.3.3	小型藻类的黏附机理	426
8.3.4	巨型海藻类的黏附机理	427
8.4	海洋生物胶黏剂的应用研究	428
8.4.1	海洋生物胶黏剂的直接应用研究	428
8.4.2	人工模拟胶蛋白	429
8.5	海洋生物胶黏剂的提取	432
8.5.1	贻贝生物胶黏剂的提取	432
8.5.2	藤壶生物胶黏剂的提取	436

参考文献	437
第 9 章 松香胶黏剂	439
9.1 概述	439
9.2 松香的基本成分	443
9.3 松香的物理性质	446
9.4 松香的化学性质	448
9.4.1 羧基的反应	448
9.4.2 双键上的反应	458
9.4.3 松香的氯化反应	464
9.4.4 松香的聚合反应	465
9.4.5 松香的环氧化反应	465
9.5 松香的应用	466
参考文献	497
第 10 章 明胶胶黏剂	499
10.1 概述	499
10.2 明胶的组成、结构	502
10.3 明胶的物理性质	503
10.4 明胶的化学性质	509
10.5 明胶的制备	512
10.5.1 骨明胶的制备	512
10.5.2 氧化明胶的制备	516
10.5.3 水解明胶的制备	519
10.6 明胶的改性	521
10.7 明胶的应用	527
参考文献	551
第 11 章 单宁胶黏剂	554
11.1 概述	554
11.2 单宁的组成和结构	555
11.3 单宁的性质	561
11.3.1 类黄酮的缩合反应	561
11.3.2 单宁的反应性能	563
11.4 单宁胶黏剂的制备及应用	578
11.4.1 从落叶松树皮中碱抽提单宁胶黏剂	578

11.4.2	室外级胶合板用黑荆树单宁胶黏剂	580
11.4.3	人造板用白坚木单宁胶黏剂	585
11.4.4	单宁胶黏剂用于油松大片刨花板的制造	586
11.4.5	栲胶改性纤维板胶黏剂	587
11.4.6	集装箱底板生产用的粉状落叶松单宁胶	589
11.4.7	高温封堵剂用的单宁胶黏剂	590
11.4.8	几种国外单宁胶的配方及制板工艺	593
	参考文献	594
第12章	阿拉伯树胶、桃胶、紫胶胶黏剂	596
12.1	阿拉伯树胶胶黏剂	596
12.1.1	概述	596
12.1.2	制备	599
12.1.3	应用	599
12.1.4	添加剂的作用	601
12.2	桃胶胶黏剂	601
12.2.1	概述	601
12.2.2	制备	602
12.2.3	应用	603
12.3	紫胶胶黏剂	604
12.3.1	概述	604
12.3.2	紫胶的提取及制备	608
12.3.3	紫胶的应用	609
	参考文献	611
第13章	无机胶黏剂	613
13.1	概述	613
13.2	反应型胶黏剂的组成	616
13.3	无机胶黏剂的应用	617
13.3.1	硅酸盐类胶黏剂	617
13.3.2	磷酸盐类胶黏剂	622
	参考文献	626

第 1 章 绪 论

胶黏剂是以能起粘接作用的原料为主体，辅以溶剂、增塑剂、增黏剂、交联剂、固化剂、渗透剂、填料等，通过物理、化学或者两者相结合使用的方法而配制成的成分较复杂的能在两物体的界面相粘接的混合体系。原料来自于天然物质制成的胶黏剂称为天然胶黏剂。天然胶黏剂按天然物质的来源可分为植物胶黏剂、动物胶黏剂和矿物胶黏剂。植物胶黏剂包括树脂类（如桃胶、阿拉伯胶）、树脂类（如松香树脂、达玛树脂等）、天然橡胶类、淀粉类、糊精类、黄原胶、纤维素类、大豆蛋白类、单宁类、木素类及其他碳水化合物制成的胶黏剂。动物胶黏剂包括甲壳素、明胶（包括皮胶、骨胶、鱼明胶等）、酪蛋白胶、血胶、虫胶（紫胶）、仿生胶等制成的胶黏剂，矿物胶黏剂包括硅酸盐、磷酸盐等制成的胶黏剂。天然胶黏剂按其化学结构可分为葡萄糖衍生物、氨基酸衍生物和其他天然树脂等。

天然胶黏剂的特点如下：

- ① 原料易得，可以直接取自于大自然，例如淀粉来自于小麦、玉米、魔芋等植物，单宁来自于植物干、皮、根、叶和果实，明胶取自于动物的皮、骨、腱等；
- ② 价格低廉；
- ③ 生产工艺简单，有时只需要加热就可以使用；
- ④ 使用方便；
- ⑤ 大多为低毒或无毒，对人或牲畜无毒害作用；
- ⑥ 能够降解，不产生公害。

由于上述特点，天然胶黏剂在金属、皮革、木材、纸张、布匹、胶合板等方面的材料粘接上有着极其重要的使用价值。

天然胶黏剂使用的历史十分悠久，我国是胶黏剂应用文明古

国。早在 5000 多年前我们祖先即开始使用黏土、淀粉及松香等天然胶。秦朝已开始采用糯米和石灰砂浆修建举世闻名的万里长城。明朝宋应星著的《天工开物》一书中说古代我国人民用淀粉上浆纺纱织布，上浆的目的是使浆料附着在纤维上赋予织物硬挺、平滑、厚实的手感，并且容易织造。用鱼胶等动物胶制造弓箭^[1,2]。关于动物胶的起源，已很难查明确切年代。有人认为，自人类掌握烹饪技术之后，便从冷却的鱼、肉残汤中发现了动物胶，进而又发现了动物胶的黏性，于是便开始制作和利用动物胶。以此推论，动物胶用作胶黏剂的历史是极为悠久的。我国是四大文明古国之一，成书于西周初期的《诗经》中出现了动物胶。据考证，“胶”字的出现，在我国已有 3000 年左右，那么动物胶的历史就至少有 3000 余年^[3]。此外，还有许多古典名著中有关动物胶的记载。例如：《左传》之“尔雅、释诂”中将《胶》释为“固”，《史记》之“廉颇蔺相如列传”中有“王以名使括，若胶往而鼓瑟耳”一语。汉代的《盐铁论》之“胶车”中写道：“大夫曰，塔，胶车修，逢雨，请与诸生解”。《帝王世纪》之“胶船”中记载：“周昭王南征济于汉，汉江人恶之，以胶船进王，王御船至中流，胶液船解，王及祭公惧没于水中”等等。现在，动物胶作为胶黏剂，它对金属、皮革、木材、纸张、布匹等都有很强的粘接力，可用于胶合板、木材、木器家具、体育用品及乐器等木工粘接；制造胶黏带，密封纸箱、纸盒，粘合金刚砂用以制造砂轮、砂布；雨衣的防雨浆及丝绸、草织品的上光；用于制造铜版纸、蜡光纸、印刷辊、书籍装订等^[4]。

植物胶黏剂的使用也十分广泛^[5]。天然橡胶是植物胶黏剂的一种。远在哥伦布发现美洲以前，中美洲和南美洲的人们就开始了利用天然橡胶制雨斗篷、胶鞋、瓶子和其他用品。1892 年英国取得用天然橡胶的苯溶液制造雨衣的专利权并设厂生产雨衣。随后，天然橡胶用来制造胶管、人造革、轮胎等方面。由于天然橡胶有很好的粘接性能和内聚性能，也广泛用来制备胶黏剂。例如，医用的压敏胶带，塑料胶黏带，瓷砖胶黏剂，簇绒地毯胶黏剂，汽车顶篷用天然橡胶胶黏剂，鞋用天然橡胶胶黏剂等等。

在胶合板的制造方面离不开植物胶黏剂。起初采用的胶合物质是动物蛋白质或淀粉糊，但这两种物质的致命缺点就是耐水性能差，为了寻找耐水性好的物质，到了19世纪初期才开始对酪蛋白及血液蛋白的研究，到1917年就产生了酪蛋白专利。1928年由于植物蛋白胶的资源丰富和价格便宜，所以，植物蛋白质在胶黏剂的制备方面得到了广泛应用。到了1930年又产生了脲醛树脂，1939年出现了乙酸乙烯树脂，1941年出现了三聚氰胺树脂以及近来出现的间苯二酚树脂、聚酯树脂、环氧树脂和合成橡胶等胶黏剂，由于合成高分子化学工业的飞跃发展，胶黏剂也慢慢从天然型的大幅度向合成型方面转移，当今最迅速、最广泛采用的合成树脂是脲醛树脂、酚醛树脂。这两种胶黏剂在人造板生产的总成本中占有相当比重，特别是在发展中国家，由于石油产品价格较高，胶黏剂占成本的比重更大。例如，欧洲人造板中的胶黏剂成本占18%，智利却占到了40%。近年来，世界各国对这两种胶黏剂的产品中游离甲醛的长期散发性的问题越来越关注。释放的甲醛不但污染环境，而且危害人民身体健康。人们对脲醛树脂所制板材的甲醛释放机理及其毒性进行了一系列研究，并找到了降低板材制品中甲醛释放量的有效方法，其中最经济的方法就是降低脲醛树脂中的甲醛/尿素摩尔比。在一些国家，刨花板用脲醛树脂的甲醛/尿素摩尔比已经从过去的1.84:1降到目前的1.05:1。所制刨花板甲醛释放量从大于150 mg/100 g降到小于10 mg/100 g。但是，低摩尔比的脲醛树脂与高摩尔比的脲醛树脂相比，其水溶性、初黏性、贮存稳定性和固化性能都较差，制成板材的耐久性和粘接强度也有所下降，而且在刨花板生产过程中工艺条件苛刻，以致使用的生产厂家不多。人们通过完善合成工艺和补加少量改性剂，如用乙醇进行羟甲基醚化的方法来封闭端基以提高树脂稳定性；采用柠檬酸作固化剂提高固化性能等改善低摩尔比脲醛树脂的综合性能。

随着对脲醛树脂研究的深入进展，人们比较清楚地了解了反应条件与产物结构的关系，新一代的低醛树脂正在不断地涌现出来。例如，采用低温、低pH值合成脲醛树脂，反应过程明显缩短，树

脂具有化学改进的骨架结构，固化后耐水性更稳定，释放甲醛量明显减少。最近的研究提出了一种脲醛树脂胶黏剂的设计原则：

① 脲醛树脂最终摩尔比应取 (1.40~1.20) : 1，这样可以使制成的板材具有足够的粘接强度；

② 为了使人造板甲醛释放量达 10 mg/100 g 以下，树脂中的游离尿素应在 10% 以下；

③ 在脲醛树脂的分子中引入 10% 左右的尿素的环状衍生物，如三嗪环等，提高脲醛树脂的耐水性和水溶性。

此外，用亚硫酸制浆废液 (SSL) 或木素磺酸铵 ($\text{NH}_4\text{-SSL}$) 代替部分脲醛树脂或酚醛树脂，可以显著降低甲醛释放量^[6]。虽然采取了各种方法降低人造板中甲醛的释放量，但是，并没有从根本上解决问题。现在世界上很多国家限制脲醛、酚醛树脂的使用。在此情况下，人们对天然胶黏剂的应用又产生浓厚的兴趣。广泛开展天然胶黏剂的改性研究，克服天然胶黏剂的不足，提高使用价值，又成为胶黏剂研究领域的新的热点，这也是客观世界发展的必然规律。

目前，可用作板材胶黏剂而又有价值的再生资源主要有含酚的原料，如木素、单宁以及碳水化合物等。木素是与纤维素及半纤维素在一起形成植物骨架的主要成分，是化学制浆需要除去的和造纸工业废液 (spent liquor) 中的主要成分。造纸制浆的工艺主要有硫酸盐法和亚硫酸盐法，由其产生的工业木素分别为硫酸盐木素 (kraft-Lignin) 和木素磺酸盐 (linosulfonates 或 spent sulfite liquor)，前者多在厂内进行回收，但大量小厂由于无回收设备而未能加以利用。木素磺酸盐除少量被利用外，其余均流入江河，造成严重污染。因此，增加工业木素利用是多年来各国关注的问题。发展木素利用，不但变废为宝，更是根本解决造纸业对环境污染的可行办法。在诸多木素利用项目中，木材胶黏剂的利用潜力最大。综观国内外利用木素制备木材胶黏剂的研究工作，大致可以归纳为以下几种途径。

① 直接利用亚硫酸盐制浆液 (SSL) 或木素磺酸盐制胶 这