

JIAONIANJI
SHENGCHAN GONGYI SHILI

胶黏剂 生产工艺

实例

王书乐 童忠良 主编



化学工业出版社

JIAONIANJI
SHENGCHAN GONGYI SHILI

胶黏剂 生产工艺

实例

王书乐 童忠良 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书收集约 250 个胶黏剂配方、200 余个胶黏剂工艺流程图,并附有简练的文字说明,内容包括原料综述(成分、状态、性质、来源、分析等),产品综述(性质、特点、指标、消耗定额和用途等),工艺评述(工艺路线特点、优缺点、设备情况、经济情况等)。

本书收集的流程在合理、环保、先进的前提下,尽量选择简单,经济,设备常用及具可操作性的流程。本书对各胶黏剂产品生产的国内外发展趋势和现状也作了简明介绍。

本书可供从事化学工业工作的管理人员、工程技术人员、研究设计人员以及大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

胶黏剂生产工艺实例/王书乐,童忠良主编. —北京:
化学工业出版社, 2010. 10
ISBN 978-7-122-09364-6

I. 胶… II. ①王…②童… III. 胶黏剂-生产工艺
IV. TQ430. 6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 164521 号

责任编辑:夏叶清
责任校对:洪雅姝

装帧设计:史利平



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:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 19 字数 502 千字 2010 年 11 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:59.00 元

版权所有 违者必究

前言

随着高分子科学的发展,胶黏剂的制备技术和应用取得了长足的进步。目前,胶黏剂已广泛地应用于各行业(包括包装工业、医疗工业、纺织工业、木材工业、塑料制品、电子工业、国防兵器、军事通信工程、汽车制造及机械加工工业、航空和宇航工业、船舶修造行业、制鞋、服装及工业土木建筑工业等行业)中制造和使用的诸多方面;胶黏剂品种日益繁多,粘接技术不断进步,对胶黏剂的市场需求很大。

本书包含了充分详细的、宽广的基础知识,为胶黏剂及密封胶工作者提供了设计、选择和应用的可靠数据。适用于胶黏剂及密封胶用户及其生产、科研与购销技术人员参考阅读。

本书的特点是突出实用性配方、生产工艺、工艺流程图及先进性和可操作性,读者可参考和借鉴这些工艺流程图实例,并结合市场和原料供应情况,灵活调整配方和生产工艺,及时满足客户需要,从而大大缩短胶黏剂的开发、研制时间,实现对市场化的快速反应。

本书共分六章,收集约250个胶黏剂配方、200余个胶黏剂工艺流程图,并附有简练的文字说明,内容包括原料综述(成分、状态、性质、来源、分析等),产品综述(性质、特点、指标、消耗定额和用途等),工艺评述(工艺路线特点、优缺点、设备情况、经济情况等)。

本书收集的流程在合理、环保、先进的前提下,力求简单,经济,设备常用及具可操作性。本书对各胶黏剂产品生产的国内外发展趋势和现状也作了简明介绍。

本书可供从事化学工业工作的管理人员、工程技术人员、研究设计人员以及大专院校师生参考。

本书内容新颖,系统全面,数据可靠,资料翔实,突出技术与工艺,兼顾其他,可操作性强,适于中等专业水平的读者使用,对于从事胶黏剂制备的专业技术人员及流通领域相关人员适用性更强。

在本书编写过程中,承蒙许多胶黏剂生产厂,王大全、孙酣经、欧玉春、叶青萱、翟海潮、王庆元、李光宇、李子东、刘廷栋、张开、宋晓岚等人以及许多胶黏剂前辈和同仁热情支持和帮助,并提供有关资料,对书的内容提出宝贵意见。高洋、谢义林、高巍、夏宇正等人参加了编写。王瑜、高新、王月春、耿鑫、陈羽、朱美玲、方芳、沈光欣、王辰、韩文彬、杜高翔、周木生、周雯等同志为本书付出了大量精力,在此一并致谢!

由于我们水平有限,收集的资料挂一漏万在所难免,恐有遗漏、失误和欠妥之处,敬请读者批评指正,以便再版时更臻完善。

编者
2010年4月

目录

● 第一章 概述	1
□ 第一节 胶黏剂生产工艺与绿色化技术	1
一、概述	1
二、胶黏剂的毒性危害	1
三、胶黏剂的产品质量标准	2
四、全球绿色胶黏剂市场	2
五、胶黏剂绿色化技术	4
六、绿色环保型干式复合胶黏剂	6
□ 第二节 胶黏剂生产工艺过程中的仪器分析	10
一、胶黏剂甲醛检测系统	10
二、SNB-2-J 数字旋转黏度计	11
三、ZCA-725 纸张尘埃度测定仪	11
四、施胶度测量套装	11
五、紫外分析测定仪	12
六、LSY-200 赫尔茨贝格式滤速仪	12
七、DLS-C 纸张抗张强度试验仪	13
八、CNY-1 初黏性测试仪	13
九、CNY-1 初黏性测试胶带保持力测试仪	13
十、CNY-2 持黏性测试仪	14
□ 第三节 胶黏剂生产工艺过程与设备选型	15
一、概述	15
二、胶黏剂生产工艺过程	15
三、胶黏剂生产工艺设备	17
□ 第四节 胶黏剂生产工艺过程中的产品安全与环境防护	20
一、胶黏剂产品生产过程中危险有害因素	21
二、毒性与中毒知识	22
三、各种胶黏剂的毒性	23
四、预防与解救措施	26
五、复合用胶黏剂的卫生及解决方案	27
● 第二章 环氧树脂胶黏剂	30
□ 第一节 概述	30

一、环氧树脂的合成原理	30
二、环氧树脂的生产工艺	31
三、环氧树脂固化机理	32
四、环氧树脂的配制与使用	32
五、绿色环氧胶黏剂配方设计	34
六、绿色环氧树脂用柔性固化剂举例	35
七、环氧活性稀释剂应用举例	37
□ 第二节 通用环氧胶黏剂	38
一、通用环氧树脂胶黏剂	38
二、新型无溶剂环氧胶黏剂	39
三、粉末环氧胶黏剂	40
四、单组分环氧树脂胶黏剂	41
□ 第三节 环氧树脂结构胶黏剂	42
一、液体聚硫橡胶-环氧结构胶黏剂	42
二、液体丁腈-环氧结构胶黏剂	44
三、低分子聚酰胺-环氧结构胶黏剂	45
四、改性环氧树脂中温固化结构胶	46
五、异氰酸酯预聚体胶黏剂（聚氨酯改性环氧树脂）	47
六、端环氧基改性环氧胶黏剂	49
七、改性环氧树脂高温结构胶	51
八、环氧-丁腈结构胶黏剂	52
九、环氧-尼龙结构胶黏剂	54
十、环氧-聚醚酮结构胶黏剂	55
十一、环氧-聚砜结构胶黏剂	56
□ 第四节 耐高温环氧胶黏剂	58
一、酚醛树脂改性环氧树脂胶	58
二、聚砜树脂改性环氧树脂胶	59
三、有机硅树脂改性环氧树脂胶	60
四、多官能环氧胶	61
五、耐高温结构胶	61
六、室温固化环氧树脂结构胶黏剂	62
七、室温快固化环氧胶黏剂	63
□ 第五节 耐低温环氧胶黏剂	64
一、耐低温环氧胶黏剂	64
二、环氧树脂耐低温胶黏剂	65
三、环氧耐低温特种胶黏剂	67
四、环氧耐超低温胶黏剂	68
□ 第六节 水下固化环氧胶黏剂	69
一、吸水胶黏剂	69
二、水下环氧胶黏剂	70
三、室温潮湿、水下环氧胶黏剂	71

四、水中可固化环氧胶	73
□ 第七节 光学环氧胶黏剂	73
一、光学用环氧胶黏剂	73
二、GM-924 光敏胶	74
三、环氧丙烯酸酯光敏胶	75

第三章 聚氨酯胶黏剂

□ 第一节 概述	77
一、聚氨酯 (PU) 的合成与交联反应原理	77
二、聚氨酯胶黏剂的生产工艺	78
三、聚氨酯胶黏剂的固化	79
四、聚氨酯胶黏剂的配制	80
五、绿色聚氨酯胶黏剂配方设计	81
六、绿色聚氨酯胶黏剂 (XK-908) 举例	84
□ 第二节 通用聚氨酯胶黏剂	87
一、通用聚氨酯胶黏剂 (双组分 101 胶)	87
二、改进型通用聚氨酯胶黏剂	89
三、通用的溶剂型聚氨酯胶黏剂	90
四、低溶剂型聚氨酯胶黏剂	91
五、金属/塑料/皮革/织物通用型聚氨酯胶黏剂	92
六、通用型粒状聚氨酯胶黏剂	93
□ 第三节 聚氨酯结构胶黏剂	94
一、聚氨酯-聚脲胶黏剂	96
二、聚氨酯-环氧树脂-聚脲胶黏剂	97
三、聚氨酯-酚醛树脂胶黏剂	97
四、新型单组分无溶剂聚氨酯结构胶	98
□ 第四节 聚氨酯复合膜胶黏剂	99
一、双组分聚氨酯复合膜胶黏剂	99
二、普通塑-塑聚氨酯覆膜胶	101
三、铝-塑复合 (干法) 聚氨酯覆膜胶	103
四、高温耐蒸煮的 PU 复合膜胶黏剂	106
五、新型无溶剂复合薄膜胶黏剂	107
六、纸塑复合用聚氨酯胶黏剂	109
□ 第五节 水基型聚氨酯胶黏剂	111
一、水性聚氨酯胶黏剂	112
二、交联改性水性聚氨酯胶黏剂	113
三、高透明水性聚氨酯胶黏剂	115
□ 第六节 耐高温、低温型的聚氨酯胶黏剂	117
一、聚氨酯超低温胶	117
二、DW 系列超低温胶黏剂	119
三、改性聚氨酯耐超低温胶黏剂	120

□ 第七节 聚氨酯型热熔胶	121
一、聚氨酯型热熔胶	121
二、反应性聚氨酯型热熔胶	122
三、聚氨酯弹性体磁带黏合剂	122
四、单组分聚氨酯液体胶黏剂	124

● 第四章 丙烯酸酯、烯烃类胶黏剂 126

□ 第一节 概述	126
一、丙烯酸酯胶黏剂性能	126
二、丙烯酸系胶黏剂的合成原理	127
三、丙烯酸系胶黏剂的合成工艺	127
四、绿色丙烯酸系列胶黏剂配方设计	130
五、绿色丙烯酸酯、烯烃类胶黏剂举例	133
□ 第二节 溶液型	134
一、丙烯酸酯牙科用胶黏剂	134
二、丙烯酸酯骨用胶黏剂	135
三、丙烯酸磁钢用胶黏剂	136
四、常温快固化丙烯酸酯胶黏剂	137
五、水性胶黏剂	138
六、水性丙烯酸酯类建筑密封胶	138
□ 第三节 乳液型丙烯酸酯	139
一、蓝光乳白胶	139
二、静电植绒胶黏剂	141
三、植绒用丙烯酸乳液胶黏剂	142
四、乳液型静电植绒胶黏剂	143
五、丙烯酸共聚乳液胶黏剂	145
六、自交联涂料印花胶黏剂	146
七、丙烯酸酯乳液胶黏剂	147
八、乳液型废聚苯乙烯胶黏剂	148
□ 第四节 新型改性丙烯酸酯结构胶黏剂	149
一、第二代丙烯酸酯胶黏剂	149
二、新型弹性丙烯酸酯胶黏剂	149
□ 第五节 丙烯酸酯压敏胶黏剂	151
一、制造方法	151
二、耐热丙烯酸酯溶液压敏胶	153
三、水乳型丙烯酸酯压敏胶黏剂	154
四、丙烯酸压敏胶黏剂	155
□ 第六节 α -氰基丙烯酸胶黏剂	156
一、氰基丙烯酸乙酯胶黏剂 (502 胶)	156
二、 α -氰基丙烯酸乙酯快干胶	157
三、氰基丙烯酸酯胶黏剂	158

四、快速胶 (502)	159
□ 第七节 聚醋酸乙烯酯乳胶	160
一、乙烯-醋酸乙烯共聚物胶黏剂	161
二、醋酸乙烯胶黏剂	161
三、耐水性醋酸乙烯乳液	162
四、聚醋酸乙烯酯乳液胶黏剂	164
五、聚醋酸乙烯酯建筑装修胶黏剂	165
六、聚醋酸乙烯酯-丙烯酸酯高速卷烟胶黏剂	165
七、聚乙酸乙烯酯乳液胶黏剂	166
八、醋酸乙烯乳胶 (白乳胶)	167
九、醋酸乙烯制再湿性胶黏剂	168
十、聚醋酸乙烯共聚物	169
十一、卷烟专用胶黏剂	170
十二、改性聚醋酸乙烯胶黏剂	171
□ 第八节 聚乙烯醇胶黏剂	172
一、抗冻木材用黏合剂	172
二、聚乙烯醇胶黏剂	173
三、聚乙烯醇纸制品胶黏剂	174
四、聚乙烯醇缩甲醛胶黏剂	175
五、高性能瓶贴用胶黏剂	176
□ 第九节 聚乙烯醇缩醛胶黏剂	176
一、聚乙烯醇缩醛胶接纸张与配方	176
二、聚乙烯醇缩甲醛胶水	177
三、聚乙烯醇缩丁醛胶黏剂配方	178
四、聚乙烯醇缩甲醛改性 UF 树脂胶黏剂	179

● 第五章 酚醛、脲醛与聚氰胺甲醛树脂胶黏剂 181

□ 第一节 概述	181
一、三醛胶的性能与合成原理	181
二、三醛胶的合成工艺	186
三、绿色三醛胶黏剂配方的改性设计	187
□ 第二节 酚醛树脂胶黏剂	192
一、通用酚醛-缩醛胶黏剂	192
二、酚醛树脂胶黏剂	193
三、水溶性酚醛树脂胶黏剂	194
四、常温硬化酚醛树脂胶黏剂	195
五、改性酚醛树脂胶黏剂	196
六、酚醛-氯丁橡胶胶黏剂	197
七、酚醛-丁腈结构胶	198
八、酚醛-丁腈刹车片胶黏剂	200
九、酚醛-环氧应变胶胶黏剂	201

十、酚醛-丁腈胶黏剂	202
十一、酚醛/环氧胶	203
十二、酚醛树脂胶黏剂生产配套设备控制技术	204
□ 第三节 脲醛树脂胶黏剂	207
一、淀粉改性脲醛树脂胶黏剂	207
二、脲醛树脂胶黏剂	208
三、脲醛胶黏剂	209
四、新型低毒脲醛胶	210
五、粉状脲醛树脂胶黏剂	211
六、环保型脲醛树脂胶黏剂	212
七、改性脲醛树脂胶黏剂	213
八、低摩尔比脲醛树脂胶黏剂	214
□ 第四节 三聚氰胺树脂胶黏剂	215
一、环保型人造板脲醛胶黏剂	216
二、低温低耗三聚氰胺改进合成环保型的脲醛胶黏剂	217
三、三聚氰胺改性脲醛树脂胶黏剂	219
四、三聚氰胺改性的脲醛胶	220

● 第六章 橡胶类胶黏剂

□ 第一节 概述	222
一、氯丁橡胶胶黏剂	222
二、丁腈橡胶胶黏剂	224
三、改性天然橡胶胶黏剂	225
四、氯磺化聚乙烯胶黏剂	225
五、聚硫橡胶胶黏剂	226
六、羧基橡胶胶黏剂	226
七、聚异丁烯、丁基橡胶胶黏剂	226
八、硅橡胶胶黏剂	227
九、丁苯系橡胶及其胶黏剂新应用	228
□ 第二节 氯丁橡胶胶黏剂	234
一、通用氯丁胶胶黏剂	234
二、通用氯丁橡胶胶黏剂	235
三、氯丁橡胶胶黏剂	237
四、新型氯丁橡胶胶黏剂	238
五、接枝氯丁橡胶胶黏剂 (一)	239
六、接枝氯丁橡胶胶黏剂 (二)	239
七、改性氯丁橡胶胶黏剂	240
八、间苯二酚改性氯丁橡胶乳胶	241
□ 第三节 丁腈橡胶胶黏剂	242
一、丁腈橡胶胶黏剂	242
二、环氧-丁腈橡胶胶黏剂	243

三、丁腈橡胶 E-7 胶	244
四、丁腈改性厌臭胶	245
五、J-28-C 胶	246
六、JF-2 丁腈橡胶黏剂	247
七、双组分丁腈橡胶胶黏剂	248
八、丁腈橡胶热敏胶	249
九、丁基橡胶和氯化丁基橡胶胶黏剂	249
□ 第四节 改性天然橡胶胶黏剂	251
一、改性天然橡胶	251
二、天然橡胶胶黏剂 (712 胶黏剂)	251
三、天然橡胶胶黏剂	252
四、天然冷黏胶	253
五、防雨胶布用胶浆	254
六、异戊二烯-苯乙烯橡胶黏结剂	254
□ 第五节 氯磺化聚乙烯胶黏剂	255
一、氯磺化聚乙烯胶黏剂 (88 [#] 胶黏剂)	256
二、氢氯化天然橡胶胶黏剂	256
三、氯磺化橡胶胶黏剂	256
四、氯化天然橡胶胶黏剂	257
五、氯化橡胶胶黏剂	257
六、JQ-1 胶黏剂 (列克纳胶)	258
□ 第六节 聚硫橡胶胶黏剂	259
一、聚硫橡胶胶黏剂	259
二、聚硫橡胶密封胶	260
三、单组分耐油聚硫密封剂	261
四、双组分聚硫密封剂	262
五、双组分聚硫建筑密封胶	264
六、双组分聚硫灌封胶	266
七、聚硫密封剂	267
八、S-7 聚硫密封胶 (双组分)	269
九、S-7-1 聚硫密封胶 (双组分)	270
十、三组分聚硫黏合剂	271
十一、四组分聚硫密封胶	272
十二、聚硫密封腻子、腻子布	273
□ 第七节 羧基橡胶胶黏剂	274
一、羧基橡胶多用途胶黏剂	274
二、J-660 胶黏剂	275
三、氯-甲接枝共聚物黏合剂	276
四、丙烯酸树脂-橡胶厌气黏结剂	277
□ 第八节 聚异丁烯、丁基橡胶胶黏剂	278
一、聚异丁烯胶黏剂	278

二、聚异丁烯压敏胶带底涂胶·····	279
三、丁基橡胶胶黏剂·····	280
四、织物丁基胶乳胶黏剂·····	282
五、丁基橡胶热熔胶片·····	283
□ 第九节 硅橡胶胶黏剂 ·····	284
一、耐高温有机硅云母粘接剂·····	284
二、硅橡胶胶黏剂/密封剂 ·····	285
□ 第十节 丁苯橡胶胶黏剂 ·····	286
一、丁苯胶乳胶黏剂·····	286
二、溶液聚合丁苯橡胶胶黏剂 ·····	286
三、热塑性丁苯橡胶胶黏剂·····	287
四、丁苯橡胶-30 胶黏剂 ·····	288
五、丁苯橡胶-MDI 胶 ·····	288
六、丁苯橡胶制品粘接用胶黏剂·····	289
七、通用丁苯橡胶胶黏剂·····	290

● 参考文献 ·····	291
--------------	-----

第一章 概 述

凡是能把同种物质或异种物质通过表面紧密连接起来，可起应力传递作用，且能满足一定物理和化学性能要求的连接介质，可称之为胶黏剂，又名黏合剂。一般来说，通过胶黏剂的粘接力使固体表面连接的方法叫粘接或胶接。被黏合的固体材料称被黏物。

粘接技术在工业上和焊接、铆接及螺栓连接等都是连接材料的工艺技术，但粘接技术比焊接、铆接及螺栓连接技术更复杂、更广泛。近代的粘接技术和胶黏剂的研究是一门多学科性的边缘学科。它是在高分子化学，有机化学，胶体化学和材料力学等学科的基础上发展起来的技术科学。

第一节 胶黏剂生产工艺与绿色化技术

一、概述

按照“绿色化学”和“清洁生产”的要求，绿色胶黏剂应该是除保证自身粘接性能外，从产品设计、能源和原材料选用、整个生产过程、产品应用过程到使用之后都是清洁生产、无三废排放、环境友好、无毒无害的胶黏剂。

生产胶黏剂所用的都是化工原材料，其初始的原料来源有石油、煤炭等天然物质。胶黏剂的研制者和生产者在原材料的选择上，除了考虑产品的性能外，主要考虑的是成本，但原材料的价格和自然资源的多少并不一定总是呈比例变化的，单单依靠经济杠杆并不能解决自然资源问题。就我国目前胶黏剂的生产状况看，对这方面的认识还很欠缺，在很多情况下取得的经济效益是以损害或牺牲环境为代价，胶黏剂的组成中有很多成分对环境及人类健康不利。

二、胶黏剂的毒性危害

胶黏剂中的挥发性有机物，是指在产品生产或使用过程中挥发出去的物质。随着胶黏剂使用范围的扩大，性能的完善，胶黏剂的化学组分越来越复杂，挥发性有机物的种类也越来越多，依胶黏剂种类及制备方法不同而异，从溶剂型胶黏剂中的有机溶剂，到制备过程中未反应的反应单体、中间产物、副产物，以及产品中的游离挥发分等，有很多会对环境及人类健康产生影响，例如苯、甲苯、二甲苯、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷、甲醛、苯乙烯、四氯化碳以及有些酯类、胺类等。挥发性有机物在胶黏剂中的含量多少不一，有时很高，有时虽然含量少但毒性大，因此对人类的威胁也不容忽视。

挥发性有机物在产品的生产、贮存及使用中排放到大气中，多数属于无组织排放，它们不仅对生物生长和人类健康有影响，甚至是致命性的伤害，而且有些还是引发二次污染的物质，例如芳香烃具有很大的毒性，有些甚至有致癌性，卤代烃参与光化学反应，甲醛直接危害人体健康等。该类物质对环境的影响是胶黏剂中长期、普遍存在的问题，是人们最容易想到的，同时也是最不容易解决的问题。

有些胶黏剂的固化剂是有毒的,如胺类是环氧树脂胶黏剂的固化剂,芳香胺、乙二胺等的毒性很大,甚至致癌;厌氧胶所用的固化促进剂 N,N -二甲基苯胺、二甲基对甲基苯胺也有一定的致癌性。为了改善胶黏剂的某些性能,常在胶黏剂中加入一些改性剂、增稠剂、增黏剂、乳化剂、防老剂等,而这些物质中有些是有毒的,有些甚至是极毒的,如环氧树脂胶黏剂中的磷酸三甲酚酯等。在不断完善胶黏剂性能时,避免不了要在固化剂及改性等方面下工夫,如种类的筛选、生产工艺的改进等。可以做固化剂和各种改性剂的化学物质种类较多,在生产和使用胶黏剂时发生的反应也较复杂,所以在今后的发展中,如果不对该类化学品加以注意或限制,必将引起新的环境问题。

出于改善胶黏剂的某些性能或降低产品成本等原因,常需要在胶黏剂中加入固体填料。填料种类很多,有些是无毒无害、低毒低害的,但也有些是属于有毒害的,如石棉粉具有致癌性,石英粉会引起硅沉着等。该类物质的污染主要发生在胶黏剂的生产过程中和废弃物处理中,在使用过程中的污染相对小一些。

胶黏剂产品的应用面很广,被粘接的材料种类很多。胶黏剂产品使用废弃后是随着被粘接材料一同处置的,由于在这些废弃物中胶黏剂所占份额少,一般不作为主要问题来考虑。所以在选择处置方法时,一般不考虑胶黏剂问题,也就是说在这些处置方法实施过程中,胶黏剂是否对环境有不利影响,还很少考虑到,固体废物无论焚烧、填埋或回收利用,胶黏剂在其中发生什么样的变化或作用,是一个非常复杂的问题,现在的研究还很少。

三、胶黏剂的产品质量标准

我国目前关于胶黏剂的标准,都是有关产品性能方面的指标,而对胶黏剂在生产使用过程中产生的污染问题还考虑得较少;环境标准中多是涉及大环境的,如环境空气质量标准等,对家居生活、公共场所等小环境,在标准的检测或执行过程等方面还存在一些难度和问题。对有些与胶黏剂产品有关的污染物没有做具体要求或指标偏低;胶黏剂相关产品的标准中,多数没有对因胶黏剂产生的污染进行要求或要求较低。目前该方面的问题在有些方面已经比较明显的反映出来,比如建筑涂料对人体健康的影响,木制家具散发的刺激性气体等已经引起了各界人士的注意。

显然,在我国目前生产的大部分胶黏剂产品并不符合“绿色化学”及“绿色产品”的要求。即便产品性能符合环保标准,而原料使用、生产过程、应用过程或使用之后的环境效果很少考虑,实际上也存在没有规范的检验方法与考核标准的事实。这是胶黏剂工业发展亟待解决的问题,需要制定胶黏剂生产包括原材料、生产工艺过程、产品应用及用后的一系列检验、考核的环境标准。

四、全球绿色胶黏剂市场

20 世纪 90 年代以来,世界各国为适应环境要求 and 经济效益均开展了大量的研究开发工作,各国胶黏剂生产商更加注重产品的高品质高性能和环保要求。在欧洲,由于欧盟禁止在胶黏剂中使用溶剂,许多公司正在研制新型的高效水基胶黏剂及热熔胶配方。为了控制溶剂型胶黏剂的溶剂挥发,欧洲委员会于 1999 年通过了“溶剂挥发条例”(SED),并着手开始实施。环保压力和经济压力极大地推动了胶黏剂工业所用的溶剂基乳液,如树脂分散体和热熔胶黏剂的发展。使用水质体系有许多优点,除了环境和经济因素以外,用于溶剂基胶黏剂的现有设备也可用于水性乳液胶黏剂。水性乳液胶黏剂易于混合和清洗,而且比溶剂基体系安全,因此水性胶黏剂有明显的优势成为溶剂基胶黏剂的有效替代。美国康普顿公司作了“用于水性密封剂的聚硅氧烷新技术”的深入研究和开发。

1. 胶黏剂密封剂行业格局生变

全球胶黏剂密封剂行业格局生变。欧洲和美国经济的疲软、原材料成本前期的居高不下

以及美国汽车、建筑市场的持续衰退,这3大因素重创了全球胶黏剂和密封剂行业。一些小生产者和供应商正在高成本和疲惫需求中苦苦挣扎;而一些大型的生产者和供应商正在积极寻找收购机会,使用并购手段来发展业务,以获得更大的市场份额,特别是在新兴经济体中争占更为有利的位置。由此全球胶黏剂和密封剂行业的格局将发生重大变化。首先是市场重心的东移。总部位于美国的化工市场(Chemark)咨询公司负责人表示,全球胶黏剂和密封剂市场需求量年均增速约为3.9%。其中,北美和西欧市场的年均增速分别为2.4%、2.3%;而新兴市场的增速较快,尤其是中国年均增速达到了13%,越南的年均增速为6%,印度和泰国的年均增速为5%。国际大型胶黏剂和密封剂厂商纷纷抓住市场机遇将重心东移。爱多克(Adco)全球公司下德国子公司Kommerling Chemische Fabrik公司,近来已同意在中国南京新建一套胶黏剂和密封剂装置,该装置的产品将面向亚洲建筑和运输市场;富乐(H. B. Fuller)公司也非常看好中国市场,计划在中国新建一套热熔胶装置,以满足当地市场的需求。盈利能力明显下降。

严峻的市场环境已经影响到了生产商的盈利能力。全球主要的胶黏剂和密封剂配方生产商艾利丹尼森(Avery Dennison)公司表示,第三季度公司的每股净收益将比预期减少约15~20美分。据该公司称,盈利压力主要来自于原材料成本的大幅上涨以及市场需求的疲软。富乐公司第三季度的净利润同比下降24%,降至2170万美元,折合每股收益为44美分;同时销售收入同比增长3%,升至3.62亿美元。原材料成本的快速上涨,而产品提价幅度和时间则明显滞后,这是造成该公司赢利下降的主要原因。公司预计今年全年的每股收益为1.55~1.60美元,低于年初预期的1.76~1.86美元,同时也将低于去年每股1.66美元的收益。目前的特点是并购重塑行业格局,全球胶黏剂和密封剂行业已经发生了一些大型的并购交易,预计未来至少2年时间里,该行业仍将继续发生一些大型的并购交易,以重塑行业新格局。截至目前发生的最大一宗胶黏剂和密封剂收购交易,是汉高(Henkel)公司于2007年4月份,斥资27亿英镑(约合55亿美元)从阿克苏诺贝尔公司手中,收购了国家淀粉和化学品公司旗下胶黏剂和电子材料业务,其中大部分业务是胶黏剂业务。此外阿克苏诺贝尔公司旗下ICI印度公司,在今年早些时候也宣布计划以26亿卢比(约合6520万美元)的价格,剥离胶黏剂业务给汉高在印度的子公司。

其剥离的业务包括位于印度Thane的一生产厂以及大约120名员工,同时还包括ICI在热熔胶生产商Polyinks中所持有的67%的股权。这些易巩固了汉高公司作为全球第一大胶黏剂和密封剂生产商的地位。陶氏化学在今年7月份时宣布计划斥资188亿美元收购罗门哈斯公司,其中包括罗门哈斯公司的胶黏剂业务。陶氏化学在胶黏剂方面所专有的技术,将拓宽罗门哈斯公司胶黏剂产品的应用范围。富乐公司已于今年9月份时,收购了埃及私有公司Egymelt的大部分股权。Egymelt公司是一家热熔胶和特种水基胶黏剂生产商,年销售收入约为400万美元。据富乐公司表示,该交易仅是公司进军全球快速增长地区的开始,该公司将加大在新兴经济体胶黏剂,和密封剂市场的投资力度,尤其是在中国市场。据中国环氧树脂行业协会(www.epoxy-e.cn)专家介绍,亚洲地区地位正在不断提高,主导着中高端胶黏剂领域的跨国公司,为了降低生产成本、扩大市场份额,保持其在全球市场的领先地位,近年来在亚洲这一胶黏剂产量最大地区,实施了一系列兼并重组行动,全球胶黏剂市场的生产和消费重心逐步向亚洲转移。

2. 新的胶黏剂环保产品市场的开发

一种基本上不用甲醛的胶乳胶黏剂已由Omnova Solution公司研制成功,并申请了美国专利(US 6034005)。美国胶黏剂的研究和开发主要是为了满足新的环保法规和顾客对规格不断变化的要求,其结果是采用有机溶剂的系统将逐渐过渡到更利于环境的配制系统,比如水溶、热熔和辐射固化等。Chem Quest集团将美国胶黏剂市场分为压敏胶黏剂和非压敏胶

黏剂两个主要的产品类型，它们分别占了总销售额的 25% 和 75%。非压敏胶黏剂包括七种配制技术。水溶剂型胶黏剂比例最大，约占美国胶黏剂市场的 58%，其次是热熔型胶黏剂，占 20%，溶剂型胶黏剂占 9.2%。热熔胶黏剂中也包括一类增长速度非常快的反应性热熔聚氨酯。

据市场咨询公司 Frost & Sullivan 最近的一份报告称，广泛而深入的产品开发使欧洲热熔胶市场获益匪浅。热熔胶作为绿色胶黏剂越来越受到人们的欢迎，在大多数胶黏剂的主要市场中增长迅速。Frost & Sullivan 公司预测欧洲热熔胶市场将以每年 3.7% 的速度增长，其销售额将从 1999 年的 7.946 亿美元上升到 2006 年的 9.97 亿美元。另一咨询公司 IAL 也认为欧洲热熔胶市场的增长率会达到每年 3.7%，相当于年产量将从 1999 年的 25.7 万吨增加到 2004 年的 30.8 万吨。德国是欧洲最大的热熔胶市场，约占欧洲总需求的 28%，其次是意大利，占 17.8%，法国占 14.8%，英国及爱尔兰占 11.8%，西班牙和葡萄牙占 10.0%，北欧地区占 7.4%，比利时、荷兰和卢森堡占 3.7%，奥地利和瑞士占 3.7%；除了聚酯类热熔胶以外，其他各种热熔胶在德国的消费量都是最多的。而意大利则是欧洲聚酯类热熔胶最大的消费国，这主要与当地发达的制鞋业密切相关。EVA 类热熔胶是西欧地区用量最多的热熔胶胶种，约占当地总消耗量的 63.4%；嵌段共聚物类产品次之，占 26.3%；其他种类的热熔胶还有聚烯烃类、聚氨酯类（湿固化）、聚酰胺类、聚酯类等。聚氨酯（湿固化）类热熔胶因具有优异的性能（比如耐高温、耐磨损等），很多领域（如图书装订、汽车行业等）的应用增长迅速。因此，该产品已经成为欧洲市场上发展最快的热熔胶品种。据估计，在今后 5 年内，这种产品的年均消费增长率将为 4.9%。热熔胶在欧洲的应用领域可分为八大类。其中，消耗热熔胶量最多的为造纸及包装领域（包括图书装订、无纺制品）和木材加工领域，但是消费热熔胶增长最快的却是交通运输和其他领域，年均消费增长率分别为 4.0% 和 5.3%。特别是在交通运输方面，热熔胶不断被开发出新的用途，如用于生产表面处理、防水粘接等具有特殊功用的产品。在其他类别中，热熔胶也正在不断取代各种传统的粘接方式或胶黏剂。在汽车用途中，国外已开始采用一些新的胶黏剂，如汽车挡风玻璃胶黏剂已由多组分发展为无需涂敷底胶的单组分聚氨酯胶黏剂；内饰材料胶黏剂由于考虑环境问题，已由无毒、无味、阻燃、安全的水溶性丙烯酸酯胶黏剂替代传统的溶剂型氯丁橡胶或氯丁-酚醛胶黏剂；螺栓紧固、管接头密封用的热熔性胶黏密封胶；汽车刹车蹄片用的无溶剂型单组分胶黏剂；车身密封用的室温固体型聚氯乙烯密封修补胶等。Frost & Sullivan 公司认为，要想在热熔胶这个成熟的市场中获得成功，就必须不断地升级现有产品，或开发新的产品以满足新的应用领域的需求。另外，如何用热熔胶较之传统溶剂型产品的优势来说服最终用户使用热熔胶也是成功必不可少的能力。该行业的全球化趋势使企业的经营策略变得尤为重要，只有真正的全球供应商才会在整个市场上大为获利。

五、胶黏剂绿色化技术

另外一项发展很快的技术是紫外光/电子束（UV/EB）固化，它使生产出来的胶黏剂具有优异的耐热性和耐化学性，良好的透明度和剪切强度，极快的生产速度，并能完全消除造成污染的 VOC 和 HAPS，从而使产品满足环保要求。UV/EB 固化技术可用于固化热熔、温溶或接近 100% 固含量的液态体系，这些原料经过特殊配制，当暴露于紫外线或电子束时无需热、水或溶剂就可以即时聚合，这使用户在使用时不必害怕它变干。据推广 UV/EB 固化技术的北美 Rad Tech 国际公司称，建立 UV/EB 固化系统还可节约成本、节约空间并减少工作量。从原理上说，紫外光固化胶黏剂是借助 UV 辐射使粘接材料快速产生粘接性能的一类胶黏剂。UV 固化是利用光引发剂（光敏剂）的感光性，在紫外光照射下光引发剂形

成激发态分子,引发不饱和有机物进行聚合、接枝、交联等化学反应达到固化的目的,紫外光引发聚合反应的规律主要是服从自由基的基本规律。在此紫外光作为光源,被光敏剂吸收分解出自由基或者光引发电子转移,亦可产生活性自由基,均具有引发单体聚合的能力。自由基型紫外光固化技术,始于20世纪50年代初期,美国首先把它用于感光树脂印刷的制造。20世纪60年代拜耳公司开发了不饱和聚酯及无溶剂型光固化树脂涂料,应用于快干油墨、复合材料织物整理、半导体及电子元器件加工,以及在压敏胶和各种快于光敏胶的制造等各个领域。作为UV固化技术的应用领域之一,UV固化胶黏剂引起了人们的极大兴趣,UV固化胶黏剂具有高性能、高可靠性、无溶剂、固化迅速、可低温固化等优点,在电气、电子、光学、军工等领域得到了广泛应用。该技术对于开发既具有溶剂型产品的优越性能,又兼具有环保型的无溶剂胶黏剂,具有重要作用。

Dr Martens 制鞋厂在生产流程中加入了一个生物过滤系统以降低所用胶黏剂溶剂挥发,这对于溶剂型胶黏剂的生产过程也颇为实用。VOC通过微生物膜反应器时,能被分解和转化为二氧化碳、水蒸气和生物体。

美国农业部门的研究者则看中豆蛋白泡沫胶。现在开发的豆类胶黏剂有四类:耐水性有所改进的用来代替脲醛胶的豆胶;用来取代脲醛胶的豆胶;豆蛋白与甲苯二异氰酸酯的混合物;豆粉-PRF胶。美国在林业、宇航工程、食品及人类营养等部门工作的技术人员合作研究了以豆蛋白为主剂的胶黏剂,压制木纤维混合农业剩余物纤维的湿法纤维板、干法硬质纤维板和干法中密度纤维板。虽然所得结果并不理想,但这是一个方向,尤其对我国而言,森林资源有限却是农业大国、大豆王国,更具有开发价值。

德国研究者提出,最近5年使用聚氨酯分散体的无溶剂胶黏剂的应用有了重大发展。聚氨酯分散体作为胶黏剂的原料在出现水分散交联异氰酸酯后才获得了较大的成功。使用以拜耳HDI三聚物为基础的聚氨酯分散体开发出的交联异氰酸酯只有很短的使用期,因为碱性胶黏剂混合物迅速凝结或变黏。若没有后续交联过程,用聚氯丁二烯胶黏剂水分散体而等到的黏合体只有中等耐热性(50~60℃),远低于溶剂基聚氯丁二烯胶黏剂分散体。研究者重点在开发也能用于强碱性聚氯丁二烯胶黏剂分散体的交联异氰酸酯。据称,这种产品使用期长,可生产耐热性大幅提高的新合体。目前美国氰特(CYTEC)公司与国内一家知名的胶黏剂生产厂已达成合作开发水性聚氨酯胶的协议。

瑞士学者研究了一种用于一元胶黏剂和水质系统的反应性硅烷中间体。有机功能烷氧基硅烷一般在胶黏剂、密封胶或涂料等应用中作为交联和偶联树脂的后添加剂。Silquest硅烷技术在特制预聚体和合成稳定反应中间体(特别是在水质体系中)方面取得了进展。Silated聚氨酯技术和用于胶乳的新硅烷结构具有更大的配方潜力,可改进相关体系固化后的挠合性、机械性、紫外稳定性和耐化学性。

在用于热熔胶黏剂工业的浅色烃类增黏剂方面,研究者结合环二烯的化学性质并通过强氢化过程开发了新的烃增黏剂。这种增黏剂明显很稳定,而且色浅味淡,可同各种胶黏剂聚合物相匹配,它在热熔胶黏剂和高效热熔包装中得到了应用。

日本广岛大学和积水化学工业公司通过稀土金属配位催化剂,采用活性聚合方法研制出丙烯酸系列新型胶黏剂。这种丙烯酸基嵌段聚合物胶黏剂分子量分布范围很窄而可耐200℃以上高温,比过去的自由基引发聚合法所得的无规胶黏剂在耐热性、低温性和耐剥离性等方面优越得多,而且成本较低,在聚合过程逐步成熟后就可以进行工业化生产。

面对日益严格的环保法规和客户对产品越来越严格的质量要求,我国原有的粗放型、外延型的发展模式急需转变。一方面要调整产品结构,重点发展水性胶、热熔胶和符合国际标准的低甲醛释放量的脲醛胶等环保型胶黏剂;另一方面是要积极开发高品质高性能胶黏剂,目前国内已有一些研究报道,如75%高固含量及无溶剂型聚氨酯胶黏剂已由南京林业大学、