

胶黏剂

JIAONIANJI SHENGCHAN YUANLI YU JISHU

生产原理与技术

李和平 主编



化学工业出版社

胶黏剂

JIAONIANJI SHENGCHAN YUANLI YU JISHU

生产原理与技术

李和平 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以胶黏剂的生产或合成原理、生产工艺技术为主线,全面系统介绍了胶黏剂的基本理论,各类胶黏剂的生产或合成原理、工艺技术及工艺流程、生产设备、胶黏剂应用性能及粘接质量检验等,兼顾胶黏剂的组成、性能、应用等。全书按照胶黏剂的结构或功能特性、生产原理与工艺技术特点等分为20章,主要内容包括:绪论,胶黏剂生产工艺基础,胶黏剂工艺与分子设计原理,天然胶黏剂,脲醛树脂胶黏剂,三聚氰胺树脂胶黏剂,酚醛树脂胶黏剂,环氧树脂胶黏剂,聚乙烯醇类胶黏剂,聚醋酸乙烯及其共聚物乳液胶黏剂,丙烯酸酯类胶黏剂,聚氨酯胶黏剂,橡胶胶黏剂,压敏胶黏剂,热熔胶黏剂,密封胶黏剂,功能性与特种胶黏剂,无机胶黏剂,其他胶黏剂以及胶黏剂性能与粘接质量测试技术等。

全书内容丰富、系统全面、资料翔实、层次清楚,具有较强的理论性与实用性。系一部从事胶黏剂研究、开发、生产、教学、管理和应用人员的参考书;也可作为大专院校化学工程与工艺、精细化工、高分子材料科学与工程、应用化学等相关专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

胶黏剂生产原理与技术/李和平主编. —北京:化学工业出版社, 2009. 8
ISBN 978-7-122-05896-6

I. 胶… II. 李… III. 胶黏剂-生产工艺 IV. TQ430.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第090434号

责任编辑:路金辉

装帧设计:张辉

责任校对:李林

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)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张35¼ 字数1007千字 2009年8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:98.00元

版权所有 违者必究

前 言

进入 21 世纪,我国的精细化工产业从导入期进入发展期,胶黏剂也成为精细化工产品种类中最为活跃的一大门类,其产值及销售额已跃居精细化工行业的首位。胶黏剂工业已经形成了一个完整独立的工业门类,广泛应用于木材、织物、纸品、医疗、制鞋、建筑、汽车、航空航天、电子、机械、军工、金属、船舶、塑料、环保、日用或民用等领域。胶黏剂与塑料、合成橡胶、合成纤维、涂料并称为五大合成材料,其生产与应用是涉及多学科的高度综合,包括高分子化学、材料学、有机化学、无机化学、分析化学、高分子物理、物理学、流变学、生物学等学科。

胶黏剂是现代工业发展和人类生活水平提高必不可少的重要材料,胶黏剂及其粘接技术以其他连接方式无以伦比的特种工艺,在现代经济、现代国防、现代科技中发挥着重大作用。如现代航天、航空的各种飞行器中几乎没有不采用胶黏剂和粘接技术的,可以说,哪里有人类,哪里就少不了胶黏剂产品与粘接技术,它为工业提供了新颖实用的工艺,为人类营造了多姿多彩的生活。随着工业的发展和人们生活需求的提高,胶黏剂的应用将日趋广泛,其新产品的开发、合成原理与工艺技术的进步、粘接性能的改善以及应用范围的扩大等已成为目前生产、研究和开发的热点。

本书系在对胶黏剂的基本理论进行阐述的基础上,全面系统介绍了各类胶黏剂的生产或合成原理、生产工艺及工艺流程、生产设备、胶黏剂应用性能及粘接质量检验等,兼顾胶黏剂的组成、性能、应用等。对具有较强生命力和广阔应用市场的、反映当代胶黏剂的前沿领域和新型产品的胶黏剂品种的生产原理与工艺进行重点介绍。书中涉及胶黏剂组成或配方中物质或原料的用量,若未特殊注明均以质量份计。全书按照胶黏剂的结构或功能特性、生产原理与工艺技术特点等分为 20 章,主要内容包括:绪论,胶黏剂生产工艺基础,胶黏剂工艺与分子设计原理,天然胶黏剂,脲醛树脂胶黏剂,三聚氰胺树脂胶黏剂,酚醛树脂胶黏剂,环氧树脂胶黏剂,聚乙烯醇类胶黏剂,聚醋酸乙烯及其共聚物乳液胶黏剂,丙烯酸酯类胶黏剂,聚氨酯胶黏剂,橡胶胶黏剂,压敏胶黏剂,热熔胶黏剂,密封胶黏剂,功能性与特种胶黏剂,无机胶黏剂,其他胶黏剂以及胶黏剂性能与粘接质量测试技术。

本书是在作者多年从事胶黏剂领域科研与教学工作的基础上,总结和归纳研究成果与生产实践经验,同时参阅并整理近几年国内外出版的有关科技文献中的胶黏剂合成原理与工艺技术的相关内容编著而成。全书内容丰富、系统全面、资料翔实、层次清楚,具有较强的理论性、学术性与实用性。系一部从事胶黏剂研究、开发、教学、生产、管理和应用人员的参考书,对大专院校精细化工、高分子材料、应用化学、化学工程与工艺等相关专业的教学与科研也有一定的参考价值。

全书由李和平担任主编,尹志刚、袁超担任副主编。参加本书编写的作者及编写章节如下:第 1 章、第 3 章、第 7 章、第 8 章、第 11 章、第 13 章、第 17 章由桂林理工大学李和平编写,第 2 章由李和平、中原工学院孙斌编写,第 4 章由郑州轻工业学院尹志刚编写,第 5 章由河南省科

学院化学研究所鲁郑全编写，第6章、第16章由安阳工学院石蔚云编写，第9章由李和平、桂林理工大学江雄知、桂林理工大学崔丽丽编写，第10章由李和平、桂林理工大学牛春花编写，第12章由李和平、桂林理工大学何利霞、桂林理工大学袁庆广编写，第12章、第14章由河南工业大学王晓君编写，第15章、第18章由河南工业大学毕晓勤编写，第19章由孙斌、河南农业大学袁超编写，第20章由袁超编写。全书由李和平教授统编、修改定稿。编写过程中桂林理工大学李东旭、鲁勇等参与了文献资料的搜集及校对工作；书稿引用了一些学者的研究成果、著作及文献，在此作者一并致谢。

由于胶黏剂工业发展较快，涉及范围广，加之编者水平和资料收集条件有限，本书难免有遗漏或不足之处，在此我们热忱希望广大读者批评指正。

编 者
2009年5月

目 录

第1章 绪论	1	2.6.4 叠合	53
1.1 胶黏剂发展历史与进程	1	2.6.5 清理与防粘连	53
1.1.1 天然胶黏剂发展历史与进程	1	2.6.6 固化	54
1.1.2 合成胶黏剂发展历史与进程	2	2.6.7 检查	56
1.1.3 胶黏剂粘接理论发展概况	5	2.6.8 整修	56
1.2 胶黏剂与粘接技术的特点与应用	5	2.7 胶黏剂的鉴别方法	56
1.2.1 粘接技术的特点	5	2.7.1 燃烧法	56
1.2.2 胶黏剂的应用	6	2.7.2 胶黏剂基料的热分解鉴别法	58
1.3 胶黏剂工业的发展现状与趋势	11	2.7.3 溶解试验法	58
1.3.1 胶黏剂工业的发展现状	11	2.7.4 化学显色法	59
1.3.2 胶黏剂工业的发展趋势	12	2.7.5 红外光谱鉴别法	60
参考文献	15	2.7.6 特征元素检定法	61
第2章 胶黏剂生产工艺基础	16	参考文献	62
2.1 胶黏剂的分类和组成	16	第3章 胶黏剂工艺与分子设计原理	64
2.1.1 胶黏剂的定义及分类	16	3.1 胶黏剂基料的分子结构设计及其与	
2.1.2 胶黏剂的组成	17	性能的关系	64
2.2 胶黏剂行业常用名词术语及其定义	23	3.1.1 高分子主链结构	64
2.2.1 基本名词术语及其定义	23	3.1.2 高分子侧链结构	65
2.2.2 粘接工艺术语及其定义	26	3.1.3 交联度	66
2.2.3 胶黏剂性能与测试术语	28	3.1.4 结晶性	67
2.3 粘接的基本原理	30	3.1.5 分子键能	68
2.3.1 粘接界面	30	3.1.6 分子量及其分布	68
2.3.2 胶黏剂对被粘物表面的润湿	31	3.1.7 分子极性	69
2.3.3 黏附机理	32	3.2 高聚物的组成与力学性能	70
2.4 胶黏剂的选用原则	33	3.2.1 非晶态聚合物的力学特性	70
2.4.1 根据被粘材料的化学性质选择		3.2.2 胶黏剂的基本组成与力学性能	
胶黏剂	33	的关系	71
2.4.2 根据被粘材料的物理性能选择		3.2.3 非晶态聚合物的聚集状态与组成	
胶黏剂	36	设计	71
2.4.3 根据胶黏剂的效能选择胶黏剂	36	3.2.4 高聚物内聚强度与基料选择	72
2.4.4 根据接头的功能要求选择		3.3 乳液胶黏剂的合成原理与工艺设计	72
胶黏剂	38	3.3.1 乳液聚合的特点	73
2.4.5 根据许可的固化条件选择		3.3.2 构成乳液聚合体系的组分	74
胶黏剂	39	3.3.3 乳液胶黏剂聚合定性理论	80
2.4.6 胶黏剂选择需要考虑的其他		3.3.4 乳液聚合的定量理论	85
问题	39	3.3.5 乳液聚合的影响因素	92
2.4.7 胶黏剂选择应注意的其他事项	41	3.3.6 乳液胶黏剂聚合工艺设计	96
2.5 被粘材料的表面处理	41	3.4 胶黏剂体系的功能优化设计与综合	
2.5.1 表面特性对粘接强度的影响	42	权衡	100
2.5.2 表面处理方法	44	3.4.1 配方优化设计方法简介	100
2.6 粘接的工艺方法	51	3.4.2 胶黏剂配方的正交试验设计	101
2.6.1 配胶	51	3.4.3 胶黏剂体系的稳定性设计	102
2.6.2 涂胶	52	3.5 计算机辅助配方设计	103
2.6.3 晾置	53	3.5.1 配方最优化设计的原理及	

过程	103	5.3.5 对供水供气的要求	137
3.5.2 胶黏剂配方最优化设计	103	5.4 脲醛树脂胶黏剂的生产设备	137
3.6 胶黏剂固化工艺设计	107	5.4.1 间歇式合成脲醛树脂车间工艺及设备	137
3.6.1 胶黏剂的固化方法	107	5.4.2 自动化合成脲醛树脂车间工艺及设备	138
3.6.2 热熔胶的固化工艺设计	107	5.5 脲醛树脂胶黏剂的固化工艺与调制助剂	138
3.6.3 溶液胶黏剂的固化与溶剂选择	107	5.5.1 脲醛树脂的固化剂与固化机理	139
3.6.4 乳液胶黏剂的固化与材料选择	108	5.5.2 填充剂	140
3.6.5 热固性胶黏剂的固化工艺设计	108	5.5.3 发泡剂	142
参考文献	109	5.5.4 甲醛捕集剂	142
第4章 天然胶黏剂	111	5.5.5 防老化剂	142
4.1 天然胶黏剂的特点与分类	111	5.5.6 耐水剂	142
4.1.1 天然胶黏剂的特点	111	5.5.7 增黏剂	143
4.1.2 天然胶黏剂的分类	111	5.6 液状脲醛树脂的生产原理与工艺技术	143
4.2 植物胶黏剂	112	5.6.1 脲醛树脂的一般生产工艺过程	143
4.2.1 普通淀粉胶黏剂	112	5.6.2 间歇法生产液状脲醛树脂工艺流程	143
4.2.2 氧化淀粉胶黏剂	113	5.6.3 连续法生产液状脲醛树脂工艺流程	144
4.2.3 淀粉接枝共聚物胶黏剂	116	5.6.4 液状脲醛树脂胶黏剂的生产步骤	145
4.2.4 糊精胶黏剂	117	5.6.5 液状脲醛树脂生产技术实例	147
4.2.5 木质素胶黏剂	118	5.7 粉状脲醛树脂胶黏剂的生产原理与技术	150
4.2.6 豆蛋白胶黏剂	119	5.7.1 粉状脲醛树脂胶的生产方法	150
4.2.7 纤维素胶黏剂	120	5.7.2 粉状脲醛树脂胶的喷雾干燥工艺	151
4.2.8 单宁胶黏剂	122	5.7.3 惰性粒子流化床工艺	152
4.2.9 其他植物胶黏剂	123	5.7.4 粉状脲醛树脂胶黏剂的生产原理与工艺	153
4.3 动物胶黏剂	124	5.7.5 改性粉状脲醛树脂胶黏剂的生产技术	153
4.3.1 骨胶与明胶	125	5.8 改性脲醛树脂胶黏剂	154
4.3.2 皮胶	125	5.8.1 脲醛树脂胶黏剂的改性研究	154
4.3.3 酪素胶黏剂	125	5.8.2 改性脲醛树脂胶黏剂的生产原理与工艺	156
4.3.4 血朐胶黏剂	126	参考文献	159
4.3.5 虫胶	126	第6章 三聚氰胺树脂胶黏剂	161
4.3.6 鱼胶与鱼鳔胶黏剂	127	6.1 三聚氰胺树脂胶黏剂的特点与应用	161
4.4 矿物胶黏剂	127	6.2 三聚氰胺树脂胶黏剂合成原理	162
4.4.1 沥青胶黏剂	127	6.2.1 三聚氰胺树脂胶合成反应原理	162
4.4.2 辉绿岩胶黏剂	127	6.2.2 影响三聚氰胺树脂胶质量的因素	163
4.4.3 地蜡与石蜡胶黏剂	128	6.3 三聚氰胺树脂胶黏剂的生产工艺	165
4.4.4 硫黄胶黏剂	128	6.3.1 三聚氰胺树脂胶黏剂的组成设计	165
参考文献	128	6.3.2 三聚氰胺树脂胶黏剂的生产工艺	165
第5章 脲醛树脂胶黏剂	130	6.4 改性三聚氰胺树脂胶黏剂的生产原理与工艺	165
5.1 概述	130		
5.1.1 脲醛树脂胶黏剂生产概况	130		
5.1.2 脲醛树脂胶黏剂的性质和用途	131		
5.1.3 脲醛树脂胶黏剂的分类	131		
5.2 脲醛树脂合成的理论与反应机理	132		
5.2.1 应用经典理论合成三维网状结构的脲醛树脂	132		
5.2.2 应用糖醛理论合成 Uron 环结构的脲醛树脂	132		
5.2.3 尿素与甲醛的反应机理	133		
5.3 脲醛树脂胶生产车间	136		
5.3.1 对厂房建筑的要求	136		
5.3.2 对化工物料贮存的要求	136		
5.3.3 对脲醛树脂车间内部设施的要求	136		
5.3.4 对管道布置及颜色的要求	137		

6.4.1	三聚氰胺树脂胶黏剂的改性原理与性能	166	7.8.5	其他改性酚醛树脂胶黏剂	203
6.4.2	尿素改性三聚氰胺树脂胶黏剂	166	参考文献		207
6.4.3	有机硅改性三聚氰胺树脂胶黏剂	168	第8章 环氧树脂胶黏剂		209
6.4.4	乙醇改性蜜胺树脂胶黏剂	169	8.1 环氧树脂胶黏剂的分类与组成		209
6.4.5	聚乙烯醇-乙醇改性三聚氰胺树脂胶黏剂	169	8.1.1 环氧树脂的分类		209
6.4.6	对甲苯磺酰胺改性三聚氰胺树脂	169	8.1.2 环氧树脂胶黏剂的分类		210
参考文献		170	8.1.3 环氧树脂胶黏剂的组成		210
第7章 酚醛树脂胶黏剂		171	8.2 环氧树脂胶黏剂的性能与应用		219
7.1 酚醛树脂的种类与特点		171	8.2.1 环氧树脂的性能指标		219
7.2 酚醛树脂的性能与应用		172	8.2.2 环氧树脂胶黏剂的特性及应用		220
7.2.1 酚醛树脂的基本性能		172	8.3 环氧树脂的合成原理与生产工艺		221
7.2.2 酚醛等三大热固性树脂的一些特性		172	8.3.1 低分子量环氧树脂合成反应机理		221
7.2.3 酚醛树脂的应用		173	8.3.2 低分子量环氧树脂的生产工艺		225
7.3 酚醛树脂的合成化学反应机理		174	8.3.3 中等、高分子量双酚 A 型环氧树脂的合成原理与工艺		226
7.3.1 酚醛反应的一般特性		174	8.3.4 有机硅环氧树脂的合成原理与工艺		232
7.3.2 热固性酚醛树脂的合成反应		176	8.4 环氧树脂的化学反应及其活性		234
7.3.3 高邻位酚醛树脂合成反应		178	8.4.1 环氧基与胺类反应		234
7.3.4 影响酚醛反应的因素		180	8.4.2 环氧基与羧基反应		234
7.4 酚醛树脂的改性与分解反应		183	8.4.3 环氧基与酚类的反应		234
7.4.1 酚醛树脂可发生的各种改性反应		183	8.4.4 环氧基与醇类的反应		235
7.4.2 固化酚醛树脂的分解反应		184	8.4.5 环氧基与硫醇的反应		235
7.5 热固性酚醛树脂的固化原理		185	8.4.6 环氧基与酰胺的反应		235
7.5.1 热固性酚醛树脂的固化速度与性能		185	8.4.7 环氧基与脒类的反应		235
7.5.2 热固性酚醛树脂的热固化		185	8.4.8 环氧基与氨基甲酸酯的反应		235
7.5.3 热固性酚醛树脂的酸固化(常温固化)		188	8.5 环氧树脂胶黏剂的固化机理		236
7.5.4 固化树脂的结构		189	8.5.1 伯胺、仲胺的固化机理		236
7.6 酚醛树脂的生产及加工技术		189	8.5.2 叔胺的固化机理		237
7.6.1 酚醛树脂的生产设备		189	8.5.3 酸酐类的固化机理		237
7.6.2 生产原料用量的计算		191	8.5.4 咪唑类的固化机理		238
7.6.3 热固性酚醛树脂的生产		192	8.5.5 三氟化硼络合物的固化机理		238
7.6.4 热固性酚醛树脂乳液的生产		193	8.5.6 双氰胺的固化机理		239
7.6.5 高邻位酚醛树脂的生产		193	8.5.7 脂环族环氧树脂固化机理		239
7.6.6 热固性酚醛树脂生产过程中的控制		194	8.5.8 多元硫醇固化剂的固化机理		239
7.6.7 酚醛树脂的后加工		194	8.6 环氧树脂胶黏剂的配制原理与工艺		240
7.6.8 现代酚醛树脂生产工艺及流程		195	8.6.1 组成设计的基本原则		240
7.7 酚醛树脂胶黏剂的生产原理与技术		197	8.6.2 各类环氧胶黏剂组分设计思路		241
7.7.1 水溶性酚醛树脂胶黏剂		197	8.6.3 典型组分及作用分析		242
7.7.2 醇溶性酚醛树脂胶黏剂		197	8.6.4 环氧树脂胶黏剂的配制工艺过程		244
7.7.3 钎酚醛树脂胶黏剂		198	8.6.5 环氧树脂胶黏剂配制工艺实例		245
7.8 改性酚醛树脂胶黏剂		198	8.7 改性环氧树脂胶黏剂		246
7.8.1 三聚氰胺改性酚醛树脂胶黏剂		199	8.7.1 环氧树脂胶黏剂的改性途径		246
7.8.2 尿素改性酚醛树脂胶黏剂		199	8.7.2 橡胶改性环氧树脂胶黏剂的生产原理与技术		248
7.8.3 木质素改性酚醛树脂胶黏剂		200	8.7.3 树脂改性环氧树脂胶黏剂的生产原理与技术		249
7.8.4 间苯二酚改性酚醛胶黏剂		202	8.7.4 聚氨酯改性环氧树脂胶黏剂的生产原理与技术		250
			参考文献		251

第 9 章 聚乙烯醇类胶黏剂	253	10.5.1 共聚改性原理与方法	275
9.1 聚乙烯醇水溶液胶黏剂	253	10.5.2 醋酸乙烯共聚物胶黏剂的合成原理与工艺	276
9.1.1 聚乙烯醇的结构与性能	253	10.6 VAE 乳液胶黏剂	277
9.1.2 聚乙烯醇水溶液胶黏剂的生产	254	10.6.1 VAE 乳液胶黏剂的性能与应用	278
9.1.3 聚乙烯醇水溶液胶黏剂的改性方法	254	10.6.2 VAE 乳液胶黏剂的合成工艺	278
9.2 聚乙烯醇缩甲醛水性胶黏剂	254	10.6.3 改性 VAE 乳液胶黏剂	280
9.2.1 聚乙烯醇缩甲醛胶黏剂的合成原理	255	参考文献	281
9.2.2 缩醛度的计算	255	第 11 章 丙烯酸酯类胶黏剂	284
9.2.3 聚乙烯醇缩甲醛胶黏剂的合成工艺	256	11.1 概述	284
9.2.4 聚乙烯醇缩甲醛胶黏剂的生产实例	257	11.1.1 丙烯酸酯类胶黏剂的发展与应用	284
9.2.5 聚乙烯醇缩甲醛胶黏剂生产注意事项与影响因素	257	11.1.2 丙烯酸酯类胶黏剂的特点	285
9.2.6 改性聚乙烯醇缩甲醛胶黏剂的合成原理与技术	259	11.2 丙烯酸酯类胶黏剂的分类与组成	285
9.3 其他聚乙烯醇缩醛水性胶黏剂	261	11.2.1 丙烯酸酯类胶黏剂的分类	285
9.3.1 聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 胶黏剂	261	11.2.2 丙烯酸酯类胶黏剂的组成	285
9.3.2 聚乙烯醇缩甲乙醛胶黏剂	262	11.3 乳液型丙烯酸酯胶黏剂的合成原理与技术	288
9.3.3 聚乙烯醇缩乙二醛胶黏剂	262	11.3.1 乳液聚合反应机理	289
参考文献	263	11.3.2 通用乳液聚合工艺流程	289
第 10 章 聚醋酸乙烯及其共聚物乳液胶黏剂	264	11.3.3 性能设计与控制	290
10.1 聚醋酸乙烯乳液胶黏剂概述	264	11.3.4 丙烯酸酯类乳液胶黏剂的生产工艺技术	293
10.1.1 聚醋酸乙烯乳液胶黏剂的性能与应用	264	11.4 溶剂型丙烯酸酯类胶黏剂	298
10.1.2 聚醋酸乙烯乳液胶黏剂的优缺点	265	11.4.1 溶液聚合的主要特征	298
10.1.3 聚醋酸乙烯胶黏剂的分类及组成	265	11.4.2 溶液聚合中溶剂的选择与作用	299
10.2 聚醋酸乙烯乳液合成机理与胶层形成理论	266	11.4.3 溶剂型丙烯酸酯类胶黏剂的生产工艺	300
10.2.1 聚醋酸乙烯聚合工艺	266	11.5 双组分丙烯酸酯结构胶黏剂	301
10.2.2 聚醋酸乙烯乳液合成机理	266	11.5.1 双组分丙烯酸酯结构胶黏剂的组成与固化反应机理	301
10.2.3 聚醋酸乙烯乳液胶层形成理论	268	11.5.2 双组分丙烯酸酯结构胶黏剂组分作用分析	303
10.3 通用聚醋酸乙烯乳液的合成工艺技术	269	11.5.3 第二代丙烯酸酯结构胶黏剂技术关键	304
10.3.1 半连续乳液聚合法	269	11.5.4 双组分丙烯酸酯结构胶黏剂的生产工艺	305
10.3.2 间歇乳液聚合法	270	11.6 α -氰基丙烯酸酯瞬干胶	306
10.3.3 醋酸乙烯酯乳液聚合的特点与影响因素	270	11.6.1 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂的组成与特点	306
10.3.4 辐照法乳液聚合工艺	271	11.6.2 α -氰基丙烯酸酯合成原理	307
10.4 改性聚醋酸乙烯乳液胶黏剂	271	11.6.3 α -氰基丙烯酸甲酯胶黏剂组分分析	309
10.4.1 内加交联剂改性聚醋酸乙烯乳液胶黏剂	272	11.6.4 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂的技术关键	309
10.4.2 外加交联剂改性聚醋酸乙烯乳液胶黏剂	273	11.6.5 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂的改性技术	310
10.4.3 其他改性原理与方法	274	11.6.6 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂的生产工艺	311
10.5 醋酸乙烯共聚物胶黏剂	275	11.6.7 α -氰基丙烯酸酯胶黏剂的固化机理	315

参考文献	317	13.2.1 塑炼	355
第12章 聚氨酯胶黏剂	319	13.2.2 混炼	356
12.1 聚氨酯胶黏剂的分类与性能特点	319	13.2.3 切片和溶解	357
12.1.1 聚氨酯胶黏剂的分类	319	13.3 氯丁橡胶胶黏剂	357
12.1.2 聚氨酯胶黏剂的性能特点	320	13.3.1 氯丁橡胶胶黏剂的特点 与应用	357
12.2 聚氨酯胶黏剂的组成与分子设计	322	13.3.2 混配型(溶剂型)氯丁胶黏剂 的组成设计	359
12.2.1 聚氨酯胶黏剂的组成	322	13.3.3 通用溶剂型氯丁橡胶胶黏剂的 生产工艺	371
12.2.2 聚氨酯胶黏剂的分子设计	323	13.3.4 接枝型氯丁橡胶胶黏剂的生产 原理与工艺	372
12.3 聚氨酯的化学与合成反应原理	326	13.3.5 氯丁胶乳胶黏剂	375
12.3.1 异氰酸酯的化学反应	326	13.4 天然橡胶胶黏剂	376
12.3.2 聚氨酯的合成反应	328	13.4.1 天然橡胶溶液胶黏剂	376
12.3.3 聚氨酯胶黏剂的固化反应	330	13.4.2 天然胶乳胶黏剂	378
12.4 多异氰酸酯胶黏剂	330	13.4.3 改性天然橡胶胶黏剂	378
12.4.1 多异氰酸酯胶黏剂的种类	331	13.5 丁腈橡胶胶黏剂	379
12.4.2 三苯基甲烷三异氰酸酯胶黏剂的 合成原理与工艺	331	13.5.1 丁腈橡胶胶黏剂的组成	379
12.4.3 TDI-三羟甲基丙烷加成物胶黏剂 的合成原理与工艺	331	13.5.2 丁腈橡胶胶黏剂的生产工艺	380
12.4.4 缩二脲多异氰酸酯胶黏剂的合成 原理与工艺	332	13.6 丁基橡胶胶黏剂	381
12.4.5 TDI-HDI 混合三聚体胶黏剂的 合成原理与工艺	332	13.6.1 丁基橡胶胶黏剂的组成	381
12.5 双组分聚氨酯胶黏剂	332	13.6.2 丁基橡胶胶黏剂的硫化体系	383
12.5.1 通用型双组分聚氨酯胶黏剂	332	13.6.3 丁基橡胶胶黏剂的生产工艺 与设备	384
12.5.2 结构型双组分聚氨酯胶黏剂	334	13.7 SBS 胶黏剂	384
12.5.3 包装用双组分聚氨酯胶黏剂	335	13.7.1 SBS 胶黏剂组成	384
12.6 单组分聚氨酯胶黏剂	337	13.7.2 SBS 胶黏剂的生产工艺	387
12.6.1 湿固化型聚氨酯胶黏剂	337	13.7.3 SBS 接枝共聚改性胶黏剂的 生产原理与工艺	388
12.6.2 潜性湿固化型聚氨酯胶黏剂	337	13.8 聚硫橡胶胶黏剂	390
12.6.3 封闭型单组分聚氨酯胶黏剂	337	参考文献	390
12.6.4 热固化型单组分聚氨酯 胶黏剂	339	第14章 压敏胶黏剂	392
12.6.5 射线固化型聚氨酯胶黏剂	339	14.1 压敏胶黏剂的分类和应用特性	392
12.7 热塑性聚氨酯弹性体胶黏剂	340	14.1.1 压敏胶黏剂的分类	392
12.7.1 热塑性聚氨酯弹性体胶粒的合成 原理与性能	340	14.1.2 压敏胶的应用特性	393
12.7.2 热塑性聚氨酯弹性体胶黏剂的 生产工艺	341	14.2 压敏胶黏剂的组成与性能影响 因素	394
12.7.3 热塑性聚氨酯弹性体胶黏剂的 配制与改性工艺	342	14.2.1 压敏胶黏剂的组成	394
12.8 水性聚氨酯胶黏剂	342	14.2.2 压敏胶黏剂性能的影响因素	395
12.8.1 水基聚氨酯胶黏剂生产原理 和方法	342	14.2.3 压敏胶的基材与主要配合剂	396
12.8.2 水性聚氨酯胶黏剂的改性 原理	343	14.3 丙烯酸酯压敏胶黏剂	396
12.8.3 聚氨酯乳液胶黏剂的合成 工艺	345	14.3.1 丙烯酸酯压敏胶黏剂的构成与 工艺设计	397
12.8.4 各类水基聚氨酯胶黏剂的合成 原理与工艺技术	347	14.3.2 溶剂型丙烯酸酯压敏胶黏剂	399
参考文献	351	14.3.3 乳液型丙烯酸酯压敏胶黏剂	401
第13章 橡胶胶黏剂	353	14.3.4 水溶胶型丙烯酸酯压敏 胶黏剂	406
13.1 橡胶胶黏剂的分类与性能	353	14.3.5 辐射固化型丙烯酸酯压敏 胶黏剂	406
13.2 复配型橡胶胶黏剂的生产工艺	355	14.3.6 微球再剥型丙烯酸酯压敏 胶黏剂	407
		14.4 橡胶型压敏胶黏剂	407

14.4.1	溶液型橡胶压敏胶黏剂	408	工艺	434	
14.4.2	接枝型橡胶压敏胶黏剂的 生产工艺	409	15.7	聚酯型热熔胶黏剂	434
14.4.3	乳液型橡胶压敏胶黏剂的组成 与工艺	409	15.7.1	聚酯型热熔胶黏剂的组成	435
14.4.4	压延型橡胶压敏胶黏剂的组成 与工艺	410	15.7.2	聚酯的合成及其与聚酯型热熔 胶黏剂性能的关系	436
14.5	热熔压敏胶黏剂	410	15.7.3	聚酯型热熔胶黏剂的生产 工艺	436
14.5.1	热熔压敏胶黏剂的特点与 应用	410	15.7.4	聚酯型热熔胶黏剂粒状剂的 制粉工艺	437
14.5.2	热熔压敏胶黏剂的分类与 组成	411	参考文献		438
14.5.3	热熔压敏胶黏剂的生产工艺	412	第16章	密封胶黏剂	439
14.6	热塑性弹性体压敏胶黏剂	414	16.1	密封胶黏剂的分类与性能	439
14.7	有机硅压敏胶黏剂	414	16.1.1	按化学成分分类	439
14.7.1	有机硅压敏胶黏剂的组成	414	16.1.2	按应用方式分类	439
14.7.2	有机硅压敏胶黏剂的生产 工艺	415	16.1.3	按强度分类	440
参考文献		415	16.1.4	按固化特性分类	440
第15章	热熔胶黏剂	417	16.1.5	按涂膜特性分类	440
15.1	热熔胶黏剂的性能特点与应用	417	16.1.6	按应用范围分类	440
15.1.1	热熔胶黏剂的性能特点	417	16.2	密封胶黏剂的密封机理	441
15.1.2	热熔胶黏剂的应用	417	16.2.1	干性固化型和干性可剥型密封 胶的密封机理	441
15.2	热熔胶黏剂的分类与组成	418	16.2.2	半干性黏弹性型和不干性附着 型密封胶的密封机理	441
15.2.1	按基料的化学组成分类	418	16.3	密封胶黏剂的组成	442
15.2.2	按形态分类	421	16.4	复配型密封胶黏剂	443
15.2.3	热熔胶的组成	421	16.4.1	复配型密封胶黏剂的基本生产 工艺	443
15.3	乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)型热熔 胶黏剂	422	16.4.2	复配型密封胶黏剂的生产工艺 实例	444
15.3.1	EVA型热熔胶的组成与作用	422	16.5	聚氨酯密封胶黏剂	446
15.3.2	EVA热熔胶黏剂的生产原理与 工艺	422	16.5.1	聚氨酯密封胶的组成	446
15.3.3	EVA热熔胶黏剂的成型	424	16.5.2	单组分湿固化聚氨酯密封胶	447
15.4	聚乙烯热熔胶黏剂	425	16.5.3	单组分汽车专用聚氨酯密封胶的 生产工艺	448
15.4.1	聚乙烯热熔胶黏剂的组成	425	16.5.4	双组分聚氨酯密封胶黏剂的生产 工艺	448
15.4.2	聚乙烯热熔胶黏剂的生产 工艺	425	16.6	硅橡胶密封胶	449
15.4.3	接枝型聚乙烯热熔胶黏剂的生产 原理与工艺	426	16.6.1	硅橡胶密封胶固化机理与各组分 作用分析	449
15.5	聚氨酯热熔胶黏剂	428	16.6.2	RTV-1室温硫化硅橡胶密封胶 黏剂的生产工艺	451
15.5.1	聚氨酯型热熔胶黏剂的分类	428	16.6.3	高模量脱乙酸型单组分室温硫 化硅橡胶密封胶的生产工艺	452
15.5.2	聚氨酯型热熔胶黏剂的合成 反应原理	428	16.6.4	脱酮肟型建筑硅酮胶的生产 工艺	453
15.5.3	聚氨酯热熔胶黏剂的生产 工艺	430	16.7	硅烷封端聚醚与聚氨酯密封 胶黏剂	453
15.6	聚酰胺热熔胶黏剂	431	16.7.1	MS和SPUR密封胶的组成及 技术关键	453
15.6.1	主体材料聚酰胺树脂的合成 原理	432	16.7.2	MS和SPUR密封胶的固化 机理	454
15.6.2	聚酰胺热熔胶黏剂的组成设计 与生产原理	432	16.7.3	MS密封胶的生产工艺	455
15.6.3	聚酰胺热熔胶黏剂的生产 工艺	433	16.7.4	SPUR密封胶的生产工艺	456
15.6.4	聚酰胺热熔胶黏剂粒状剂的制粉				

参考文献	458	17.7.2 耐超低温胶黏剂的生产原理与 工艺	496
第 17 章 功能性与特种胶黏剂	460	17.8 耐碱胶黏剂	497
17.1 导电胶黏剂	460	17.8.1 以二甲苯树脂为主体的耐碱胶黏剂 的合成原理与工艺	498
17.1.1 导电胶的分类	460	17.8.2 以氯磺化聚乙烯橡胶为主体的耐 碱胶黏剂的合成原理与工艺	499
17.1.2 导电胶的组成与性能	460	17.8.3 以环氧树脂为主体的耐碱胶黏剂 的生产工艺	501
17.1.3 导电胶黏剂的导电机理	462	17.9 光刻胶黏剂	501
17.1.4 常用导电胶黏剂的配方与生产 工艺	463	17.9.1 紫外负性光刻胶黏剂的合成 原理与工艺	501
17.2 光敏胶黏剂	463	17.9.2 紫外正性光刻胶黏剂的合成 原理与工艺	503
17.2.1 光敏胶黏剂的组成与性能	464	17.10 水下胶黏剂	504
17.2.2 光敏胶黏剂的固化技术 及机理	466	17.10.1 水下胶黏剂的种类	504
17.2.3 影响胶黏剂固化的其他因素	467	17.10.2 水下胶黏剂的技术条件	504
17.2.4 光敏胶黏剂的生产工艺	468	17.10.3 水下胶黏剂的组成与生产 工艺	504
17.3 厌氧胶黏剂	469	17.11 其他功能性与特种胶黏剂	505
17.3.1 厌氧胶黏剂的组成	469	17.11.1 导磁胶黏剂	505
17.3.2 厌氧胶的设计原理	472	17.11.2 导热胶黏剂	506
17.3.3 厌氧胶黏剂的固化机理	472	17.11.3 应变胶黏剂	506
17.3.4 厌氧胶的稳定机理	475	17.11.4 点焊胶黏剂	506
17.3.5 厌氧胶黏剂的生产工艺	476	17.11.5 发泡胶黏剂	506
17.4 医用胶黏剂	477	17.11.6 真空胶黏剂	507
17.4.1 医用胶黏剂的特点与性能 要求	478	参考文献	507
17.4.2 医用胶黏剂的分类	478	第 18 章 无机胶黏剂	509
17.4.3 医用胶黏剂的生产原理与 工艺	478	18.1 无机胶黏剂特点与应用	509
17.5 结构胶黏剂	480	18.2 无机胶黏剂的分类与组成	509
17.5.1 结构胶黏剂的组成	481	18.3 硅酸盐类胶黏剂	510
17.5.2 结构胶黏剂的生产工艺	481	18.3.1 硅酸盐类胶黏剂的组成与工艺 设计	510
17.6 耐高温胶黏剂	482	18.3.2 硅酸盐类胶黏剂的生产工艺	512
17.6.1 耐高温胶黏剂的种类与性能	482	18.4 磷酸盐型无机胶黏剂	512
17.6.2 耐高温胶黏剂基料的选择与 工艺设计	483	18.4.1 氧化铜-磷酸盐胶黏剂	513
17.6.3 聚酰亚胺胶黏剂的合成原理 与工艺	484	18.4.2 MgO-磷酸盐胶黏剂	516
17.6.4 聚苯并咪唑胶黏剂的合成原理 与工艺	484	18.4.3 磷酸金属盐胶黏剂	516
17.6.5 聚苯并噁唑胶黏剂的合成 原理与工艺	485	18.5 硼酸盐及金属类无机热熔胶黏剂	516
17.6.6 聚芳砜胶黏剂的合成原理与 工艺	485	18.6 硫酸盐胶黏剂	516
17.6.7 聚醚砜胶黏剂的合成原理与 工艺	486	18.7 陶瓷胶黏剂	517
17.6.8 氰酸酯胶黏剂的合成原理与 工艺	487	18.8 其他无机胶黏剂	517
17.6.9 有机硅胶黏剂的合成原理与 工艺	489	18.8.1 硫黄系列胶黏剂的生产工艺	517
17.6.10 耐高温改性环氧树脂胶黏剂 的合成原理与工艺	493	18.8.2 含磷铝溶胶胶黏剂的生产 工艺	517
17.6.11 耐高温改性酚醛树脂胶黏剂 的合成原理与工艺	494	18.8.3 固体硅酸钠水合晶体胶黏剂的 生产工艺	517
17.7 超低温胶黏剂	496	18.8.4 氢氧化钾耐火胶黏剂的生产 工艺	518
17.7.1 耐超低温胶黏剂组成与性能	496	18.8.5 无机型煤胶黏剂的生产工艺	518
		18.8.6 高强度的骨骼粘接胶黏剂的 生产工艺	518
		18.8.7 牙科专用胶黏剂的生产工艺	518

参考文献	518	19.9.3 共混改性溶剂型聚醋酸乙烯酯 胶黏剂	534
第 19 章 其他胶黏剂	520	19.10 ABS 树脂胶黏剂	534
19.1 不饱和聚酯树脂胶黏剂	520	参考文献	535
19.1.1 不饱和聚酯树脂胶黏剂的 组成	520	第 20 章 胶黏剂性能与粘接质量测试 技术	537
19.1.2 不饱和聚酯树脂胶黏剂的合成 原理与工艺	521	20.1 物理化学性能测定	537
19.1.3 不饱和聚酯树脂胶黏剂的 改性	522	20.1.1 外观	537
19.2 聚苯乙烯及其共聚物胶黏剂	523	20.1.2 黏度	537
19.2.1 聚苯乙烯胶黏剂的生产	523	20.1.3 固体含量或不挥发物含量	539
19.2.2 用废聚苯乙烯塑料制备的 胶黏剂	523	20.1.4 酸值或 pH 值	539
19.2.3 改性 PS 胶黏剂的生产	523	20.1.5 相对密度	539
19.2.4 单体接枝改性 PS 胶黏剂的 合成	523	20.1.6 适用期	540
19.3 氯乙烯类胶黏剂	523	20.1.7 固化速度	540
19.3.1 聚氯乙烯胶黏剂	523	20.1.8 针入度	540
19.3.2 过氯乙烯胶黏剂	524	20.1.9 灰分	541
19.3.3 氯乙烯共聚物胶黏剂	524	20.1.10 氧指数	541
19.4 呋喃树脂胶黏剂	525	20.1.11 贮存期	541
19.4.1 呋喃树脂胶黏剂的合成原理 与工艺	525	20.1.12 胶黏剂的使用寿命	542
19.4.2 呋喃树脂胶泥的生产	527	20.1.13 耐介质性	542
19.4.3 呋喃树脂胶黏剂的固化剂及 固化原理	527	20.1.14 耐化学试剂性能的测定方法	543
19.4.4 改性呋喃树脂胶黏剂的合成原理 与工艺	527	20.1.15 耐热性	544
19.5 阻燃型有机胶黏剂	528	20.1.16 电性能	545
19.5.1 阻燃胶黏剂的组成与阻燃 机理	529	20.1.17 透明度和雾度	547
19.5.2 阻燃胶黏剂的工艺体系设计	529	20.1.18 流动性	547
19.5.3 阻燃胶黏剂的生产工艺	530	20.1.19 甲醛捕捉剂效应测定	548
19.6 硅烷偶联剂类胶黏剂	531	20.2 粘接强度与力学性能测定	549
19.6.1 硅烷偶联剂的结构和作用 机理	531	20.2.1 剪切强度	549
19.6.2 硅烷偶联剂的合成	531	20.2.2 拉伸强度	549
19.7 甲醇胶黏剂	532	20.2.3 剥离强度	550
19.8 溶剂型聚酰胺胶黏剂	533	20.2.4 冲击强度	550
19.8.1 溶剂型聚酰胺胶黏剂的生产 工艺	533	20.2.5 持久强度	551
19.8.2 粘接固化机理	533	20.2.6 疲劳强度	551
19.9 溶液型聚醋酸乙烯酯胶黏剂	533	20.2.7 扯断强度	552
19.9.1 通用型聚醋酸乙烯酯溶液 胶黏剂	533	20.2.8 撕裂强度	552
19.9.2 内增塑改性聚醋酸乙烯酯溶液型 胶黏剂	534	20.3 老化试验	553
		20.3.1 大气老化	553
		20.3.2 湿热老化	553
		20.3.3 大气加速老化	553
		20.3.4 人工模拟气候加速老化	554
		20.3.5 盐雾试验	554
		20.4 粘接质量的无损检验	554
		20.4.1 光学检测法	554
		20.4.2 热学检测法	555
		20.4.3 声学检测法	556
		参考文献	558

第1章 绪论

胶黏剂是现代工业发展和人类生活提高必不可少的重要材料,粘接技术以其他连接方式无与伦比的特种工艺,在现代经济、现代国防、现代科技中发挥着重大作用。如现代航天、航空的各种飞行器中几乎没有不采用胶黏剂和粘接技术的。目前胶黏剂已经渗透到现代工业和日常生活当中,可以说,哪里有人类,哪里就少不了胶黏剂产品和粘接技术,它为工业提供了新颖实用的工艺,为人类营造了多姿多彩的生活。胶黏剂与粘接技术在结构连接、装配加固、减震抗震、减重增速、装饰装修、防水防腐、应急修复等方面的作用越来越大,特别是在节能、环保、安全以及新技术、新工艺、新产品的开发中已成为重要的工程材料和工艺方法。

1.1 胶黏剂发展历史与进程

1.1.1 天然胶黏剂发展历史与进程

胶黏剂的发展经历了一个漫长的历史过程,人类使用胶黏剂,可以追溯到很久以前。从考古发掘中发现,远在6000多年前,人类就用水和黏土调起来,作为胶黏剂,制陶和制砖,把石头等固体粘接成生活用具。我国是人类发现与使用天然胶黏剂最早的国家之一。远古时代就有黄帝煮胶的传说,一些古代书籍就有关于胶黏剂制造和使用的详细记载,许多出土文物、名胜古迹都有胶黏剂的踪迹,足以证明我国使用胶黏剂的悠久历史。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不倒,成为中华民族古老文明的象征。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,用小麦糨糊粘贴,再压紧加工而成的。

北魏的《齐民要术》中就有淀粉的制造和动物胶的熬制方法。明代的《天工开物》也记载胶黏剂的制法与使用经验,如用鱼鳔胶制弓箭比西方从1872年才开始制鱼胶要早几百年。湖南出土的2000多年前的汉墓马王堆棺木,就是用糯米配以防腐剂作为密封剂,尸体完好不腐,肌肉和关节还有弹性,真是奇迹。另外,《周易参同契》、《抱朴子外篇》等古籍中均有胶黏剂的制造和使用方面的记载。

我国古代的铠甲、刀鞘、弓箭等都是用骨胶粘接制成的。从汉朝到宋朝许多墨锭也是由骨胶和松烟或炭黑混合而成。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。

随着工业经济的发展,需求量的逐渐增加,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,同时美国曾以参芪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与应用。

1.1.2 合成胶黏剂发展历史与进程

随着现代工业的迅速发展,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。合成胶黏剂的出现及其诸多应用,对现代科学技术的影响极其深远。表1-1给出了一些高聚物及合成胶黏剂工业化的时间。

表 1-1 高聚物及合成胶黏剂工业化的时间

年份	高 聚 物	胶 黏 剂	年份	高 聚 物	胶 黏 剂
1870	硝酸纤维素	酚醛树脂	1958	聚碳酸酯、氟橡胶	α -氰基丙烯酸酯、酚醛-环氧
1905	醋酸纤维素				
1907	酚醛树脂				
1909					
1923	糠醇树脂、糠酮树脂				
1925					
1926	脲醛树脂				
1927	醇酸树脂				
1929	聚酯酸乙酯				
1930	聚硫橡胶、聚苯乙烯				
1931	PVC 糊树脂、聚丙烯酸甲酯	天然橡胶压敏胶	1961	聚酰亚胺、聚苯并咪唑、异戊橡胶、聚氨酯热塑性弹性体	聚酰亚胺、聚氨酯、聚硫密封胶、聚苯并咪唑
1932	氯丁橡胶				
1935	聚氯乙烯、聚异丁烯				
1936	PMMA、氯醋树脂				
1937	丁腈橡胶、丁苯橡胶				
1938	聚乙烯醇缩丁醛				
1939	聚乙烯、聚乙烯醇、三聚氰胺甲酯树脂、聚乙二醇、羧基丁腈橡胶				
1940	羧甲基纤维素				
1941					
1942	不饱和聚酯树脂、聚硅醚树脂				
1943	尼龙-6、丁基橡胶、聚氨酯	环化橡胶	1962	聚二苯醚、聚酚氧、聚芳族聚酰胺(芳纶 1313)	VAE 乳液、压敏型密封胶带
1944	聚乙烯吡咯烷酮				
1945	硅橡胶、聚四氟乙烯				
1946	ABS、聚三氟氯乙烯、环氧树脂、PET				
1947					
1948	聚丙烯腈				
1950	液体聚硫橡胶				
1951					
1952	聚丙烯酰胺				
1953					
1957	聚丙烯	多异氰酸酯	1963	SBS	VAE 乳液、压敏型密封胶带
		热熔胶	1964	聚苯并咪唑	VAE 乳液、压敏型密封胶带
		三 聚 氰 胺、白乳胶	1965	聚苯醚、聚砜、聚偏二氯乙烯、SIS、脂环族环氧	VAE 乳液、压敏型密封胶带
		酚醛-缩醛	1966	聚氧化乙烯	第二代丙烯酸酯
		酚醛-氯丁	1967	聚芳砜	第二代丙烯酸酯
		间苯二酚甲醛	1968	聚苯并噻唑	热塑性弹性体、光敏胶
		酚醛-丁腈、聚四氯乙烯乳液	1969	聚苯酯	热塑性弹性体、光敏胶
		环氧树脂	1970	聚对苯二甲酸丁二醇酯、液体聚丁二烯	离子型高耐冲击胶
		聚乙炔醇缩醛乳液	1971	聚马来酸酐	第二代丙烯酸酯
		环氧树脂导电胶	1972	聚醚砜、三嗪树脂、芳纶 1414、SEBS	热塑性弹性体、光敏胶
		厌氧胶	1973	聚苯硫醚、聚丁烯	离子型高耐冲击胶
		聚乙炔醇缩醛乳液	1974		环氧树脂光学校
		聚乙炔醇缩醛乳液	1975	聚芳酯(双酚 A 型)、共聚聚苯酯	氰酸酯
		环氧树脂导电胶	1976	氰酸酯树脂(BT 树脂)	SIS 热熔压敏胶
		厌氧胶	1978		需氧丙烯酸酯
		厌氧胶	1980	聚醚醚酮	需氧丙烯酸酯
		厌氧胶	1982	交联聚酯酰胺(CP 树脂),聚对甲基苯乙炔	需氧丙烯酸酯

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、法国和日本等国家相继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很快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,各国采用了粘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粘接 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、耐高低温变换、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、Imidite 1850;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。

近年来, SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)因其独特的结构与性能, 溶剂型 SBS 胶黏剂蓬勃兴起, 生产出无毒万能胶, 用于室内装修初粘性很好, 对聚乙(丙)烯难粘塑料无需表面处理也有较好的粘接效果。以最新的原子转移自由基聚合(ATRP)方法进行 SBS 与 MMA 的接枝反应, 接枝率高达90%以上, 提高了 SBS 接枝胶黏剂的性能。

SBS 复膜胶含有大量有毒、易燃溶剂, 使用时排入大气, 污染生态环境, 危害人体健康, 欧洲已广泛使用水基丙烯酸酯复膜胶代替溶剂型复膜胶。国内也在研究和推广水基丙烯酸酯、水性聚氨酯、VAE 乳液复膜胶。

20世纪60年代开始出现了热熔胶黏剂, 近来出现了反应、辐射固化热熔剂, 以后又开发了第3代丙烯酸酯胶黏剂。1976年我国利用本国树脂资源成功地研制出了中国香胶光学胶黏剂。其折射率为1.52~1.54, 软化点高, 对氧化作用稳定, 可加入不同增塑剂进行改性, 得到不同软化点的胶黏剂。80年代, 随着合成材料的迅速发展, 胶黏剂的新品种更多。例如, Rohm&Haas 公司开发了第2代热熔压敏胶, 美国东泰公司开发的 Loctite 300 系列改性丙烯酸酯的第3代厌氧结构胶黏剂, 以及含溴、磷等元素的阻燃性胶黏剂。80年代以后, 胶黏剂的研究主要在原有品种上进行改性, 提高其性能, 开发适用涂布设备和发展无损检测技术。

20世纪70年代中后期建立了先进胶粘体系概念, 就是把粘接接头作为一个整体看待。从胶黏剂体系到被粘表面制备, 直至粘接工艺, 全面加强粘接接头各个组成部分, 杜绝一切薄弱环节, 从而得到一个可靠、耐久的胶粘体系。实际试验结果表明, 新的胶粘体系耐久性比老胶粘体系提高了一个数量级。

现代先进的结构粘接技术的主要标志是采用耐久性胶黏剂、抑制腐蚀的底胶和磷酸阳极化表面处理法; 采用先进的粘接接头防腐密封保护措施; 采用先进的制造工艺和严格的质量控制方法以及粘接结构修理技术。现代粘接技术的水平可使粘接耐久性由早先的2~7年提高到20年以上。

与胶黏剂和密封剂有关的生产设备如万能胶专用机械、专业分散乳化设备、高效捏合机、灌装机等; 双组分胶黏剂/密封剂混合器、双组分不需称重的施胶器具、用机器人涂胶; 紫外光、电子束、射频等辐射固化新工艺; 新型先进检测仪器; 采用计算机设计选择配方新技术等都得到了日新月异的发展。

我国在1980年以前压敏胶没有真正的发展, 1965~1970年主要研究溶剂型橡胶系压敏胶, 当时压敏胶带产量低于 $2 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{a}$, 20世纪70年代以后开始研制丙烯酸酯型, 1983年以后中国的压敏胶工业得到了快速发展, 至今我国压敏胶带产量已居世界第3位, 仅次于美国和日本。