

内 容 提 要

化学建材是继传统建材:钢材、木材、水泥等之后发展起来的新型建材,在当今的各类建设工程中得到了广泛的应用。本书详细介绍了建筑塑料、建筑涂料、建筑防水材料的性能特点、原材料组成与配方技术、生产加工工艺、规格品种和施工方法等方面的基本知识,以及生产、施工应用中的问题和解决方法,并提供了大量生产配方和工程应用实例。

本书可作为高等学校建筑材料专业(类)的教学参考书,也可供从事化学建材科研、生产和施工应用的工程技术人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

化学建材/张智强主编. -重庆:重庆大学出版社,2000.2
ISBN 7-5624-2132-3

I. 建… II. 张… III. 建筑化工材料 IV. TU53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 03409 号

化 学 建 材

张智强 杨斧钟 陈明凤 编
责任编辑 彭 宁

*

重庆大学出版社出版发行
新华书店经销
重庆电力印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:16 字数:399千
2000年3月第1版 2000年3月第1次印刷
印数:1—5000

ISBN 7-5624-2132-3/TQ·20 定价:20.00元

前 言

化学建材主要是指以高分子(合成)树脂为主干成分的一类建筑材料,是继传统建材:水泥、玻璃、木材、钢材等之后发展起来的一类新型建材,包括建筑塑料(塑料地板、塑料门窗、塑料管材等)、建筑涂料、建筑防水材料、建筑胶粘剂、混凝土外加剂和其它复合材料。化学建材涉及领域十分广泛,品种极为丰富,目前已发展成为全球性的新兴产业。化学建材具有轻质、耐腐蚀、能耗低、装饰效果好等优点,同时具有产品技术含量高,附加值高的特点,对于美化城市,节约能源,保护环境,改善人类居住条件和促进社会技术经济发展起着非常重要的作用,其发展水平已成为当今衡量一个国家科技进步和经济运行状况的主要标志之一。为此,我国政府高度重视化学建材的发展,并将其纳入国家的重要议事日程。通过近十多年的努力,我国在建筑塑料、建筑涂料、建筑防水材料等方面有了长足的进步和发展。可以预见,化学建材的前景会更加广阔。

为了促进我国化学建材的发展,重庆建筑大学材料系组织多年从事化学建材研究、教学的教师编写了《化学建材》这本书,书中重点介绍了建筑塑料、建筑涂料、建筑防水材料的性能特点、原材料组成与配方技术、生产加工工艺、规格品种和施工方法等方面的基本知识,以及生产、施工应用中的问题和解决方法,对从事化学建材的科研、生产、施工的工程技术人员及大专院校师生有一定的参考价值。

本书共分三篇,第一篇由陈明凤编写,第二篇由张智强编写,第三篇由杨斧钟编写。本书在编写和出版过程中,秦力川教授对本书第三篇的部分内容提出了许多宝贵的修改意见,在此表示衷心感谢。

化学建材林林总总,日新月异,限于编者的水平和学力,本书难以面面俱到,且疏漏、错误之处在所难免,恳请各位专家同行批评指正。

第一篇 建筑塑料

第一章 概述

第一节 塑料建材的发展概况

塑料建材经过近 40 年的研究发展,已经很好地解决了原料配方、门窗型设计、挤出成型、五金配件和组装工艺设备等一系列技术问题,在各类建筑中得到成功运用。塑料建材是国民经济发展中的一个新兴产业,是继钢材、木材、水泥之后而形成的又一类建材。推广应用塑料建材,具有明显的经济效益和社会效益。近几年应用试点表明,在塑料建材的生产能耗方面,生产单位体积聚氯乙烯(PVC)能耗仅分别为钢材和铝材的 1/4 和 1/8;在使用能耗方面,采暖地区采用塑料窗代替普通金属窗,可节约采暖能耗 30%~40%;塑料给排水管代替金属输水管节能达 50%。塑料给排水管与金属管相比可提高供水能力 20% 左右,施工工效可提高 50%~60%,已在全国 20 多个省市自治区推广应用了 PVC 给排水管,塑料线槽线管在住宅中也得到了普遍应用,高密度的 PE 燃气管和室内给水管也在进行应用试点,农业排灌、化学矿山建设等工程中也大量应用塑料管。而塑料门窗具有优良的密封性、抗腐蚀性,使其特别适用于寒冷地区、沿海盐雾性气候地区的建筑和有腐蚀性的工业厂房,不用维护保养,可节省大量维修费。东北三省,内蒙等一些城镇,已有 30% 以上新建住宅安装使用了塑料窗。广东大部分地区的洗手间、厨房等普遍使用了塑料门。塑料窗还具有显著的节能效果,据中国建筑科学研究院物理所提供的数据,双玻璃塑料窗的平均传热系数为 $2.3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ 是单层铝、钢窗平均传热系数 $6.4\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ 的 36%,是寒冷地区普遍使用的双层钢、铝窗平均传热系数 $3.3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ 的 70%。

我国塑料建材始于 80 年代初,经过 10 多年的科技攻关,技术引进和产品开发,取得了很大成绩,特别是塑料管材管件、塑料异形材等主导产品已形成相当规模,但我国塑料建材的发展还存在产品规格品种不齐全,质量参差不齐,各地发展也不平衡的现象。总而言之,我国塑料建材市场尚需大力开拓。

第二节 塑料建材的性能特点

与许多传统建材相比,塑料建材具有如下特点:

一、优良的加工性能

塑料可以用各种方法成型,且加工性能优良。可加工成薄膜、板材、管材,尤其易加工成断面较复杂的异形板材和管材。与之相比,木材的加工远为复杂,效率也低。各种塑料建材都可

以用机械大规模生产,生产效率高,产量高。

二、具有多种功能

塑料的种类很多,通过改变配方或改性就可以改变它们的性能,因此,用塑料可以加工成具有各种特殊性能的工程材料,如高强轻质的结构材料、刚性很好的建筑板材、富有弹性的密封材料、以及其它具有防水性、隔热性、隔音性、耐化学性的建筑材料。

三、轻质性

塑料的比重(0.8~2.2)只有钢材的 $1/8\sim 1/4$,铝的 $1/2$,混凝土的 $1/3$,不仅减轻了施工时的劳动强度,而且大大减轻了建筑物的自重。

四、出色的装饰性能

现代先进的加工技术可以把塑料加工成装饰性能优异的各种材料。塑料可以着色,而且色彩是永久的,不需要时时油漆,也可用先进的印刷或压花技术进行印刷和压花。印刷图案可以模仿天然材料,如大理石纹、木纹,图象十分逼真,花纹能满足各种设计人员的丰富想象力。压花使塑料表面产生立体感的花纹,增加了环境的变化,可以说,没有任何一种材料在装饰性能方面可以与塑料相提并论。

塑料建材也有一定的局限性,有的限制了它的应用,有的可在制造和应用中采取必要的措施加以防止。

老化是人们普遍关心的问题。塑料存在老化的问题,其它材料同样存在老化问题,如钢材锈蚀、木材腐烂、混凝土开裂等。通过适当的配方技术和加工技术,在应用过程中采取适当措施,塑料材料的使用寿命完全可以与其它材料相比,有的甚至高过其它材料,如塑料管道的使用寿命可比铸铁管长。塑料建材在国外已使用四十多年,许多材料的实际使用效果已有结论,如塑料管道至少可使用20~30年,最高可达50年,这显然已超过铸铁管的寿命,塑料窗已使用20多年仍完好无损,这些足以说明老化问题已不成为建筑中使用塑料的主要障碍了。

塑料建材的可燃性是另一弱点。塑料不仅可燃,而且在燃烧时发烟量大,甚至产生有毒气体。但通过特殊的配方技术,如加入阻燃剂、无机填料等有可能使它符合建材的防火要求,成为自熄的、难燃的甚至不燃的产品。但是无论如何,它比其它无机材料防火性差,使用中应特别注意。建筑物的某些易蔓延火焰的部位是应考虑不使用塑料制品的,如有的国家规定在平顶上禁止使用塑料。

另一缺陷是耐热性差。一般塑料的热变形温度仅 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$,所以在某些应用方面塑料建材不能符合要求,如住宅中的热水管。

最后,塑料刚性较小,由于它是一种粘弹性材料,在应力作用下,要发生蠕变。作为结构材料使用,必须选择合适的材料制成特殊结构复合材料。玻璃纤维增强塑料(GRP)等复合材料以及某些高性能的工程塑料已可用于承受较小负荷的结构材料。

第三节 建筑用塑料品种和适用范围

塑料作为一种新型材料出现在建筑行业上,在选材、设计、施工和使用方面还缺乏完整的系统理论、方法和数据。目前,主要靠人们积累的各种塑料实际应用知识和经验。特别在设计方面,许多人都是套用传统材料的设计、计算或规范,而对于某些重大的塑料应用项目,常常需

要经过多次试验和长期使用考验后才能得出结论。

表 1.1 塑料建材原料、制品及适用范围

材 料	主要塑料制品		适用范围
PVC UP,EP,PVAC,PU PP,尼龙,腈纶	塑料 地面 材料	塑料地砖和卷材 塑料涂布地板 塑料地毯	装饰材料
PVC MF,PF PS,PVC,PP	塑料 墙面 材料	塑料墙纸 三聚氰胺装饰层压板 塑料墙面砖	
AC,PVAC,PS,EP 水玻璃 PVA,水玻璃,水泥		有机高分子溶液和乳液涂料 无机高分子水性涂料 有机无机复合涂料	
PVC,PU PVC,PU,AC PVC	塑料 门窗	塑料门(框板门,镶板门,拼装门) 塑料窗 百叶窗	装修材料
PVC,PS,PE PVC,AC,PF,UF PVC,PE,AC,PS PVC,GRP,PU	装修线材:踢脚线、画镜线、扶手、踏步 塑料建筑小五金、灯具 塑料平顶(吊平顶、发光平顶) 塑料隔墙板:复合板		
PVC,PP,PE ABS,GRP GRP,HDPE GRP,PP,AC,PE	给排水管材管件、雨水管 煤气管 卫生洁具:浴缸、水箱、洗脸池		水暖工程材料
PVC,PE,橡胶 PVC,AC,PU,硅橡胶 有机硅,PU,氯丁胶	防水卷材 嵌缝材料 防水材料		防水工程材料
PU,UF PS,PU,UF,PF	现场发泡泡沫塑料 泡沫塑料		隔热材料
PVC,GRP,PP PS,AC,UP,EP	塑料模板 聚合物混凝土		混凝土工程材料
PVC,AC,GRP PVC,GRP,PU,PS	护墙板	异形板材、格子板、复合 护墙板	墙体屋面材料
GRP,AC,PVC	屋面板(屋面天窗)		
PVC,橡胶 GRP,PVC GRP	充气建筑 塑料建筑物 盒子卫生间、厨房		建筑塑料
EP,PU,PVC,PVAC			粘合剂

用作塑料建材的塑料品种很多,主要有聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、ABS 工程塑料、环氧树脂、不饱和聚酯、酚醛树脂、脲醛树脂、玻璃纤维增强塑料等,

使用量较多的是 PVC、酚醛树脂、不饱和聚酯、脲醛树脂等。

第二章 建筑中的塑料

塑料的主要成分是合成树脂,即胶结材,此外还含有一些助剂,如增塑剂、稳定剂、填料、颜料等。合成树脂按聚合方法可分为加聚树脂和缩聚树脂,按受热行为可分为热塑性树脂和热固性树脂两类。

第一节 加聚树脂与塑料

一、聚氯乙烯(PVC)

PVC 是建筑中应用量最大的一种塑料。它是一种多功能的材料,通过改变配方,可制成硬质的也可制成软质的。PVC 的结构式为 $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} \text{H} \right]_n$, 含氯为 56.8%。由于含有氯, PVC

具有自熄性,这对于其用作建材是十分有利的。

PVC 在加工或使用过程中受光热的作用容易分解,因此在 PVC 塑料中必须加入稳定剂,防止和抑制 PVC 的分解。在 PVC 塑料中除稳定剂外,还根据需要加入增塑剂、润滑剂等配合剂。

PVC 树脂的耐溶剂性较好。某些溶剂能溶解 PVC,但溶解度不大。常用的溶剂为四氢呋喃和环己酮,可配成溶液作为溶剂粘结剂。

PVC 树脂按聚合方法不同分为两大类。一类是用悬浮聚合制得的,树脂颗粒较大,粒径为 30~150 μm 。其外观为粉状,也称为粉状树脂或悬浮树脂。另一类用乳液法生产,颗粒很细,粒径为 0.2~2 μm ,通常称为糊状树脂。

表 2.1 悬浮 PVC 树脂的等级(HG2-775-74)

等 级	1%树脂在 1,2 二氯乙烷中的溶液的绝对粘度/帕斯卡·秒 $\times 10^{-3}$	平均分子量	用 途	标志(包扎绳)
XS XJ-1	2.00~2.10	87500~95600	高级电绝缘材料	蓝色
XS XJ-2	1.90~2.00	80000~87500	电绝缘材料及软 PVC	白色
XS XJ-3	1.80~1.90	72000~80000	薄膜、软管	黄色
XS XJ-4	1.70~1.80	63500~72000	硬管、硬片	绿色
XS XJ-5	1.60~1.70	55100~63500	硬板、管件	红色
XS XJ-6	1.50~1.60	47000~55100	过氯乙烯树脂	黑色

悬浮PVC树脂按HG 2-775-74根据分子量的范围分为六个等级,其用途也不同,见表2.1。一般来说,如要求加工性能良好,应选用分子量较低的XJ-4和XJ-5。如硬质PVC制品,一般用XJ-4和XJ-5制造。如要求机械性能较高,则选用高分子量的等级。XS表示疏松型的,XJ则为紧密型的。XS型的较易吸收增塑剂,因此也较易塑化。

糊状PVC树脂用来配制PVC糊。PVC糊有两种,一种是增塑糊(也称塑料溶胶),主要由糊状树脂和增塑剂组成,增塑剂的比例较高(树脂量的80%~100%),因此粘度不很高,容易涂布加工。另一种是稀释糊(也称有机溶胶),其中增塑剂比例较低,同时含有稀释剂,使其粘度适中便于涂布。PVC糊状树脂颗粒小,所以配制的PVC糊比较稳定,不会沉降分层。PVC糊主要用作涂布法生产PVC墙纸和地板等产品。

PVC塑料制品分为硬PVC和软PVC塑料两大类。前者基本上不含增塑剂,也称为未增塑PVC,它的机械性能相当好,但抗冲性较差,尤其在低温时呈现脆性。在塑料门窗、建筑管道等硬质PVC制品中,通常需加入某些改性树脂来提高它的抗冲击性能,软质PVC制品的软性变化范围较大,随所加增塑剂量而变。

除PVC均聚物外,氯乙烯还可与其他不饱和单体共聚制得具有不同性能的共聚物。主要有以下几种:

1. 氯醋共聚物

这是氯乙烯与醋酸乙烯的共聚物。其性能随组成比而变。常见的氯醋共聚物有三种组成,即醋酸乙烯含量分别为5%、13%和25%;醋酸乙烯的引入使PVC的加工温度降低,容易塑化,或者说它起内增塑作用;同时还使PVC的溶解性增大。醋酸乙烯比例愈高,加工性能愈好,溶解性也愈好,但机械性能变差。

低醋酸乙烯含量的氯醋共聚物可用来代替PVC,例如用来生产塑料地板,加工温度较低,塑化性能好。高醋酸乙烯含量的氯醋共聚物溶解性好,主要用来制造涂料、PVC印刷的油墨等。

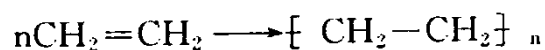
2. 氯偏共聚物

这是氯乙烯与偏二氯乙烯($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$)的共聚物,主要以乳液的形式作为涂料,涂膜硬而坚韧。

除共聚PVC,PVC还可通过氯化的方法改性,改性后的树脂称为过氯乙烯树脂,含氯量可从56.8%提高到66%~67%,过氯乙烯的性能与PVC接近,其软化点比相同分子量的PVC高,而溶解性优于PVC。主要配成内外墙和地面涂料,耐老化性很好。

二、聚乙烯(PE)

PE由乙烯气体聚合而成,其结构式如下:



PE按其密度大小可分为两大类,即高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)。前者用低压法聚合,密度为0.941~0.965,后者用高压法聚合,密度为0.910~0.940。

PE是一种结晶性高聚物,结晶度与密度有关,一般密度愈高,结晶度也愈高。由于结晶相的存在,虽然PE的玻璃化温度低于室温,它在室温时仍保持相当好的机械性能。

PE的耐溶剂性特别好,在室温下没有溶剂。在高温时某些非极性烃类溶剂如 CCl_4 能使它溶胀甚至溶解。它能耐大多数酸碱,只有浓硝酸和浓硫酸会缓慢地侵蚀PE。

PE 耐低温性和抗冲性比 PVC 好得多。它的机械性能则与密度有很大关系。LDPE 分子量较低,分子为支链型,有不少长支链存在,它的机械性能比 HDPE 差,刚性差,有一定柔性。HDPE 分子量大,且大多为线型结构的分子,因此机械性能很好。PE 很易燃烧,燃烧时呈淡蓝色火焰并会发生滴落,这容易造成火焰的蔓延。这一点在设计制品时应注意阻燃措施和应用在适当部位。

商品 PE 以熔融指数(MI)的大小分等级。所谓 MI 是 PE 在 190℃ 时用 2160g 的荷重从直径 2.1mm、长 8mm 的毛细管中 10min 内挤出的克数。它可以用来表示分子量的大小,MI 愈大分子量和密度愈低。PE 的 MI 一般在 0.3 至 20 之间。

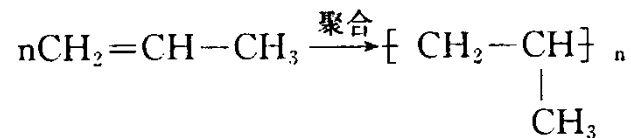
PE 主要用来制造防水材料,给排水管,卫生洁具等。

用氯气在溶液中或在悬浮体中使 PE 氯化就得氯化聚乙烯(CPE)。含氯量随氯化方法不同而异,自 23%~36.4%。它是 PVC 的抗冲改进剂。如在氯化的同时通入少量的二氧化硫,使一部分氢被磺酰氯基(SO₂Cl)取代,就得到氯磺化 PE,它是弹性体,也可用来提高 PVC 的抗冲性。

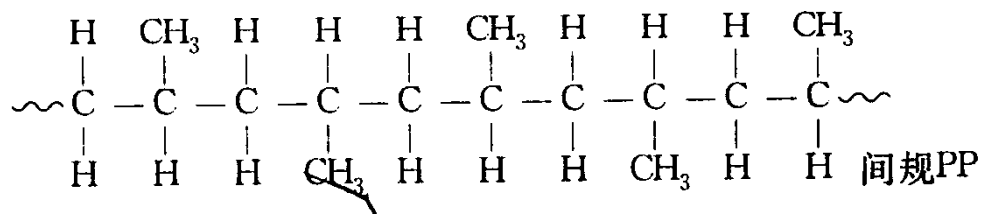
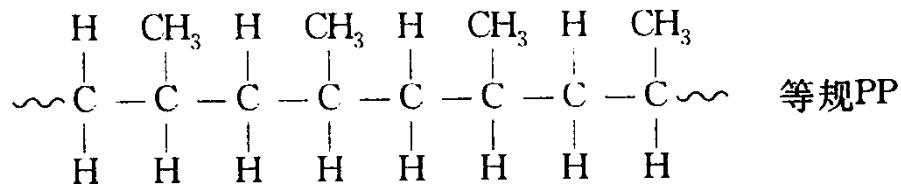
乙烯与醋酸乙烯的共聚物 EVA 是一种热塑性弹性体,醋酸乙烯含量愈高,EVA 愈象弹性体。它用来改进硬质 PVC 的抗冲性。

三、聚丙烯(PP)

PP 由丙烯单体用齐格勒·纳塔催化剂定向聚合而成:



由于聚丙烯中的叔碳原子为不对称碳原子,按主链上的甲基-CH₃ 排列是否有序 PP 可分为等规、间规和无规三种。用齐格勒-纳塔催化剂聚合的 PP 中 95% 是等规 PP,其余是间规或无规 PP。等规和间规合称为有规 PP。



在等规 PP 中所有甲基都排列在主链的一侧,间规 PP 中则间隔地排列在主链的两侧,无规 PP 中的甲基则是无规则排列的。

PP 的等规度对它的机械性能的影响很大。等规度愈高,结晶度愈高,其机械性能也愈好。无规 PP 的性能很差,为无定形蜡状物质,熔点、硬度、刚性都很低,PP 的等规度一般以在正庚烷中的不溶部分的重量百分数来表示。

PP 的密度是通用塑料中最小的,约为 0.90 左右。PP 的燃烧性与 PE 接近,易燃而且会滴落,引起火焰蔓延。它的耐热性比较好,在 100℃ 时还能保持常温时抗拉强度的一半。PP 也是结

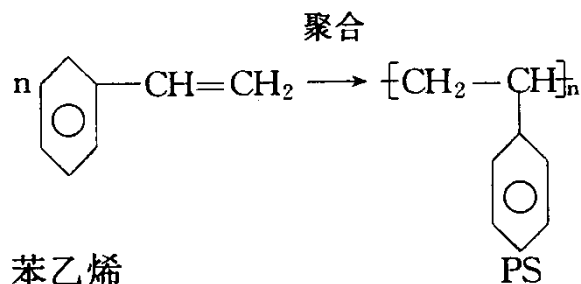
晶性高聚物,其抗拉强度高于PE、PS。另外,PP的耐化学性也与PE接近,常温下它没有溶剂。

PP的等级通常也用熔融指数来表示,测定温度为230℃,一般为0.2~12。

用PP制成的建材制品有管材、浴缸、模板等。

四、聚苯乙烯(PS)

PS由苯乙烯单体聚合而成:



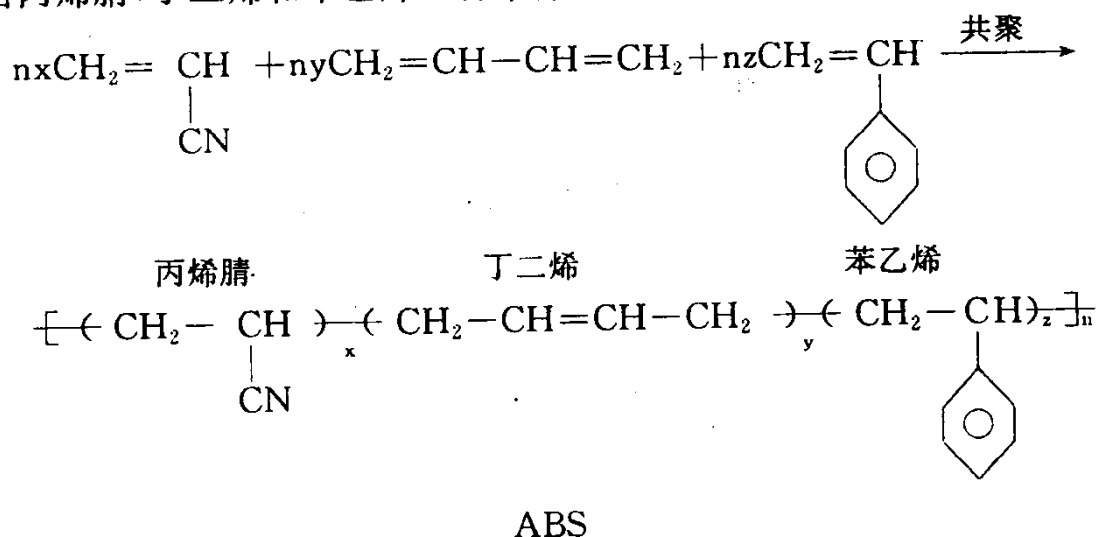
苯乙烯通常用本体聚合和悬浮聚合两种方法聚合。本体聚合即不加任何溶剂和分散剂,只在苯乙烯内加入引发剂加热聚合。它的优点是产品纯度高,从单体到聚合物可以连续生产,缺点是反应较难控制。悬浮法以水为分散剂,所得PS为颗粒状,可用来生产可发性PS。

PS为无色透明类似玻璃的塑料,透光度可达88%~92%。PS的机械强度较高,但抗冲性较差,即有脆性,敲击时有金属的清脆声音。燃烧时PS会冒出大量黑烟炭束,火焰呈黄橙色,离火源继续燃烧,发出特殊的苯乙烯气味。PS的耐溶剂性较差,能溶于苯、甲苯、乙苯等芳香族溶剂。

商品PS分为抗冲型、工业型、日用型和颗粒型等几种。抗冲击PS在聚合时加入了冲击改性剂,如接枝共聚少量聚丁二烯,具有较高的抗冲强度。工业和日用型用来制造一般的工业和日用制品。颗粒型主要用来生产可发性PS。所谓可发性PS是在PS颗粒中在高压下渗入丁烷或正戊烷等低沸点液体,加热时PS软化而正戊烷气化使PS膨胀。这是泡沫PS的特殊生产方法。PS在建筑中主要以泡沫塑料的形式作为隔热隔音材料,此外它也被用来制造灯具、发光平顶板等制品。

五、ABS塑料

ABS是由丙烯腈,丁二烯和苯乙烯三种单体共聚而成的。



PS的资源丰富、加工方便,但抗冲性和耐热性差。为了改善PS的这些性能,近几十年来通过将苯乙烯与不同的单体共聚或用共混的方法创造了一系列PS的改性品种,其中最成功的并已工业生产的就是ABS塑料。它具有优良的综合性能,即ABS中的三个组分各显其能,丙烯腈使ABS有良好的耐化学性及表面硬度,丁二烯使ABS坚韧,苯乙烯使它具有良好的加工性能。其性能取决于这三种单体在ABS中的比例。

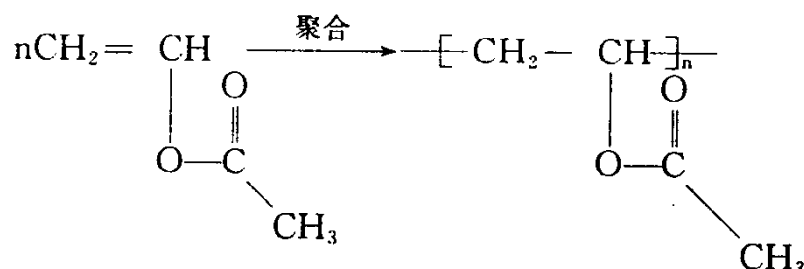
生产 ABS 主要有混炼法和接枝法两种：混炼法是先分别制得丙烯腈和苯乙烯(30 : 70)的共聚物和丁腈橡胶(丁二烯丙烯腈共聚物)，然后以 65 : 35 的比例在 149~205℃ 时混炼而得。接枝法是将聚丁二烯溶于苯乙烯和丙烯腈内(34 : 42 : 24)，然后进行本体或悬浮聚合。

ABS 为不透明的塑料，呈浅象牙色，比重 1.05，燃烧时呈黄色火焰，并冒黑烟，无滴落现象。ABS 的抗冲性很好，而且在低温也不迅速下降。它的耐热性也远比 PS 好，热变形温度为 93℃。

ABS 塑料在建筑中可用来制造管道，模板，异型板材等。

六、聚醋酸乙烯(PVAc)

PVAc 由醋酸乙烯聚合而成：



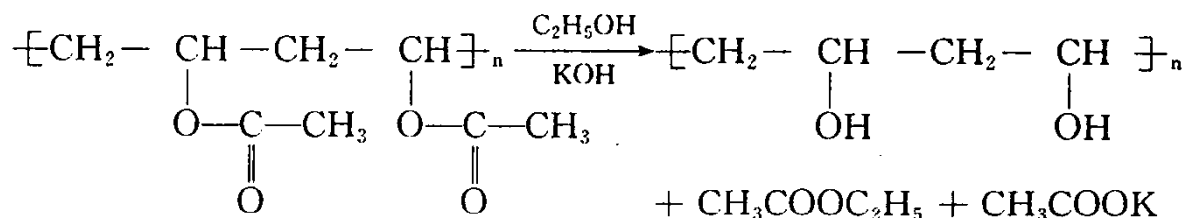
PVAc 的软化点很低，仅 40℃ 左右，所以它不能作为塑料制品使用。它主要作为涂料、粘合剂使用。大量 PVAc 作为聚乙烯醇(PVA)和聚乙烯醇缩醛的原料。

PVAc 主要用溶液聚合、乳液聚合生产。溶液聚合通常用甲醇或乙醇为溶剂，制得的 PVAc 溶液可直接作为 PVA 的原料或加工成粘合剂。乳液法制得的 PVAc 乳液可直接作为粘合剂，即通常称之为白胶的粘合剂。

PVAc 具有良好的粘结力，特别是对木材、纸张、皮革及某些塑料粘结力很强。在建筑中它的溶液或乳液广泛用来作为木材粘合剂，塑料地板和墙纸的粘合剂。

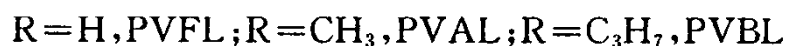
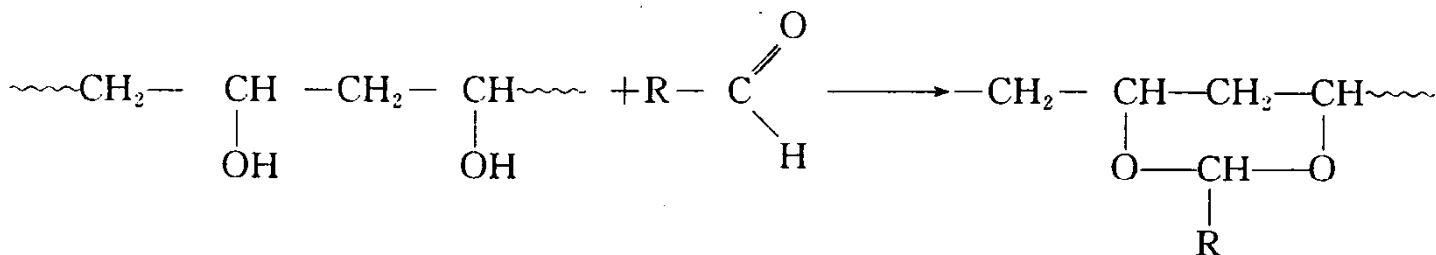
七、聚乙烯醇(PVA)及其缩醛

PVA 是 PVAc 的水解产物，而不是单体乙烯醇的均聚物，因为游离的乙烯醇并不存在。



PVA 是水溶性的聚合物，易溶于 80~90℃ 的热水。因此 PVA 被用来生产水性内墙涂料，也可作粘结剂。

聚乙烯醇分子中的羟基与甲醛、乙醛、丁醛缩合就分别得到聚乙烯醇缩甲醛(PVFL)、缩乙醛(PVAL)、缩丁醛(PVBL)。

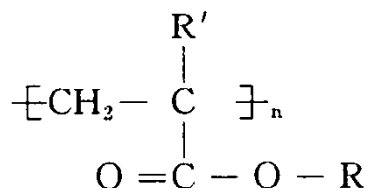


实际上缩醛产物分子中可能存在三种基团。即乙酰基(水解不完全留下的乙酰基)、羟基(缩醛不完全)、缩醛基。其性能也决定于这三个基团的比例。

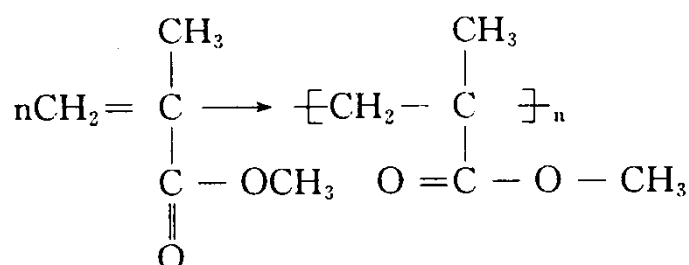
缩醛类是一类透明具有韧性的材料。主要用作涂料和粘合剂,低缩醛类的 PVFL 具有水溶性,是一种建筑用粘合剂(107 胶)。PVBL 具有很强的粘结性,通常与酚醛树脂混合作为结构粘合剂。

八、丙烯酸类树脂(AC)

AC 是指丙烯酸类单体的共聚物和均聚物,它包括许多种结构相似的聚合物,它们可用下式表示:



其中 $\text{R}' = -\text{H}$, 为聚丙烯酸及其酯类, $\text{R}' = -\text{CH}_3$ 为甲基丙烯酸及其酯类聚合物。R 可为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 等。在工业上应用的主要是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 即有机玻璃。



PMMA 是透光率最高的一种塑料,透光率达 92%,但它的表面硬度比无机玻璃差得多,容易划伤。燃烧时呈淡蓝色火焰,顶端白色,无滴落现象。PMMA 具有优良的耐候性,处于热带气候下曝晒多年,它的透明度和色泽变化很小。

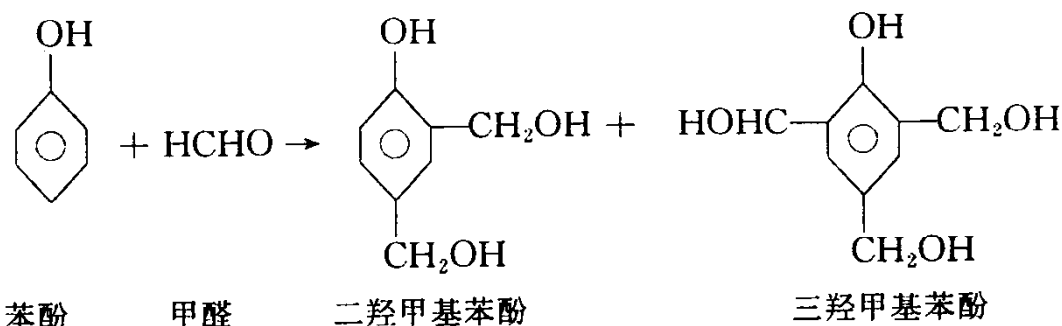
PMMA 的聚合通常用本体法和悬浮法。用本体法可直接得到有机玻璃平板。悬浮法得到模塑粉。本体聚合是将单体经预聚(聚合度 10% 的粘稠浆液)灌入用二块大的无机玻璃做成的平板模内,在水箱内低温(40~70℃)聚合。

PMMA 在建筑中大量用作窗玻璃的代用品,用在容易破碎的场合。此外 PMMA 板材还用来作外墙装饰板、制造浴缸等建筑制品。

第二节 缩聚树脂与塑料

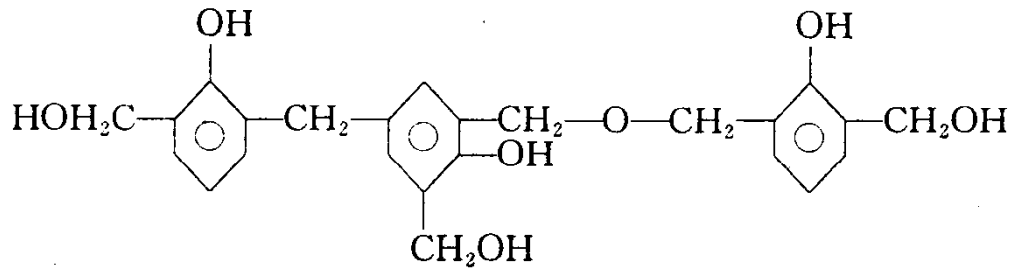
一、酚醛(PF)树脂和塑料

PF 是以酚类和醛类化合物缩聚而得的一类树脂和塑料。其中以苯酚和甲醛缩聚而得的酚醛树脂最为重要。



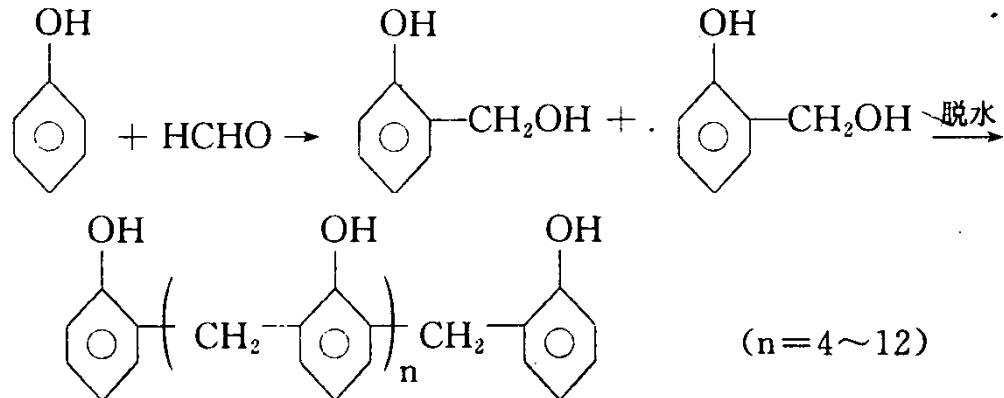
根据酚醛缩聚的条件不同,PF 树脂有热塑性和热固性两种。在碱性介质中,甲醛的摩尔数高于苯酚,苯酚邻对位上的氢与甲醛加成,生成多羟甲基苯酚。这是 A 阶时的产物。反应进一步进行,多羟甲基苯酚之间缩合,形成亚甲基桥键或醚键,分子量变大,成为粘稠液体,这时是

B 阶树脂, 仍是可溶可熔的。其结构可用下式表示:



反应进一步进行, 分子之间发生交联, 最后形成不溶不熔 C 阶树脂。因此在碱性介质中的最终缩聚产物为热固性树脂。在缩聚时一般只进行到 A 阶树脂的水溶液或乙醇溶液, 以后再进一步加工成清漆、粘合剂和生层压板等。

在酸性介质中, 甲醛摩尔数低于苯酚, 只形成线型的可溶可熔的热塑性 PF 树脂:

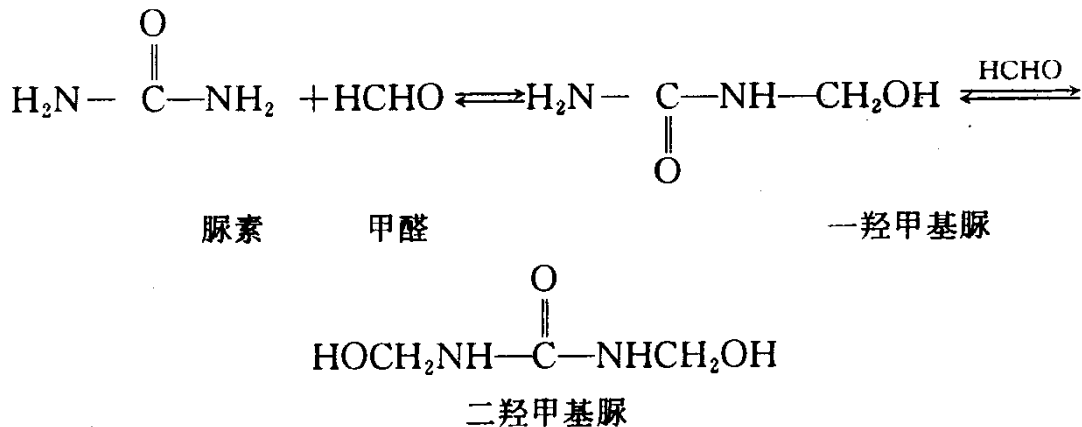


这种热塑性 PF 树脂为褐色脆性固体。但如加入能放出甲醛的物质如乌洛托品(六次甲基四胺), 它就变为热固性树脂。将热塑性 PF 树脂与乌洛托品、木粉填料等混合, 加热混炼使树脂变为 B 阶树脂, 再粉碎即制得 PF 模塑粉(电木粉), 在模压时它受热最后变为体型的 C 阶树脂。

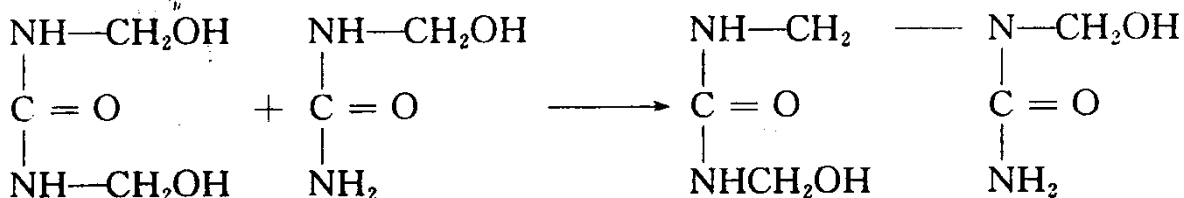
PF 塑料坚固耐用, 尺寸稳定, 不易变形。由于苯酚易氧化, PF 的颜色较深, 因此制品大都为暗色。PF 在建筑中被大量用来生产胶合板, 纸质装饰层压板, 此外还用来制造建筑小五金。

二、脲醛(UF)和三聚氰胺甲醛(MF)树脂及塑料

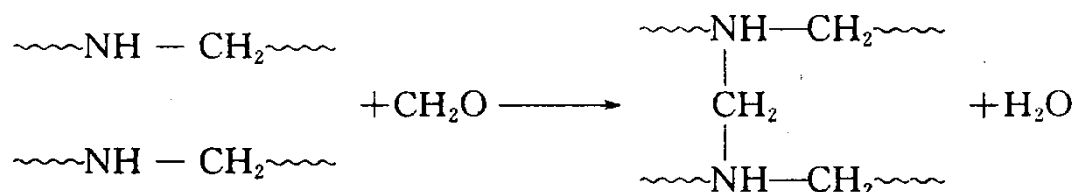
UF 是由脲素和甲醛缩聚的产物。脲素分子中有四个活泼氢能与甲醛起加成反应。在酸性或碱性催化剂的作用下, 形成多羟甲基脲。



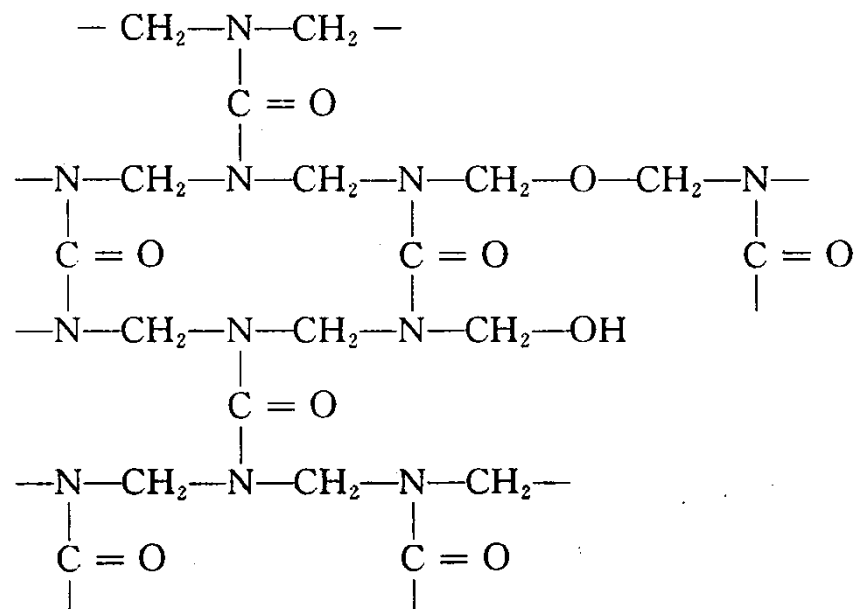
进一步反应, 羟甲基脲之间发生缩合:



甲醛与亚胺基之间的缩合, 形成交联:



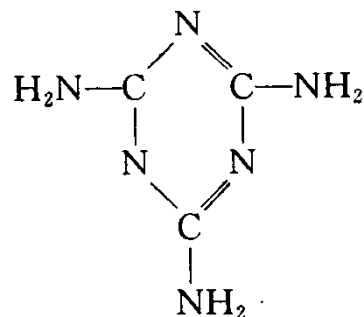
羟甲基与胺基进一步缩合,形成交联,最后成为体型结构的网状分子:



UF 树脂主要用来加工成模塑粉(电玉粉)。用 A 阶脲醛树脂的溶液浸渍填料(常用纸浆),加热使 A 阶树脂变为 B 阶树脂并干燥,然后磨粉就制得 UF 模塑粉。UF 模塑粉比 PF 色彩鲜艳,无毒无味,可加工成建筑小五金等制品。

UF 树脂的另一个主要用途是作为粘合剂,尤其是用来生产胶合板,纸质层压板等。

MF 是三聚氰胺与甲醛缩聚后得到的树脂,通常称为密胺树脂。三聚氰胺分子中有六个反应活性点(可与甲醛加成的活泼氢):



因此与脲素一样,它能与甲醛起加成反应,生成羟甲基三聚氰胺,然后发生缩合和交联。

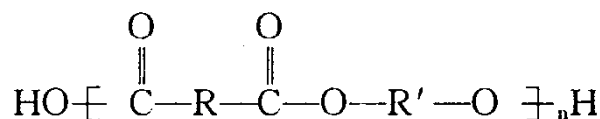
MF 的应用与 UF 相近,它的耐水性、电气性能等均比 UF 好。在建筑上 MF 树脂用来生产装饰层压板,表面硬度高,耐磨,可作为内墙的高级装饰材料,UF 树脂还能用机械方法制成泡沫塑料,它的特点是密度很低,仅 $0.01 \sim 0.02\text{g}/\text{cm}^3$,为软木的 $1/10$;导热系数仅 $0.0244 \sim 0.0314\text{W}/(\text{m} \cdot \text{k})$ 为软木的一半;而且成本很低。缺点是强度较低。它主要用来作为空心墙的隔热层,可以在现场发泡填充。


三、不饱和聚酯树脂(UP)

UP 是一种分子中含有不饱和双键的线型聚酯,分子量较低,一般为粘性液体或低熔点固体。它本身是线型聚合物,但加入不饱和单体后,由于不饱和单体中的双键和 UP 中的双键发生共聚而形成交联结构。因此加入不饱和单体后的 UP 是热固性的,一般说的 UP 大都是指已加入不饱和单体的树脂。

生产UP的原材料主要是不饱和二元酸,饱和二元酸和二元醇及不饱和单体。常用的不饱和二元酸为顺丁烯二酸或顺丁烯二酸酐和反丁烯二酸,饱和二元酸为邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、己二酸等,二元醇有乙二醇、丙二醇及它们的缩合体。不饱和单体要求与不饱和酸容易发生共聚,而且与树脂的相溶性好,常用的是苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等。

UP的分子结构可用下式表示:



其中R为 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 和  等二元酸分子的一部分,R'为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 等二元醇分子的一部分。

UP在使用时一般是室温固化的,所以一般采用氧化还原引发系统。常用的有过氧化环己酮和环烷酸钴,过氧化苯甲酰和二甲基苯胺。过氧化物一般预先与增塑剂研磨成糊状,称为固化剂。环烷酸钴与二甲基苯胺则配成在单体如苯乙烯中的溶液,称为催化剂或促进剂。

由于可供制造的UP的原料种类很多,通过改变配方和工艺可以制得各种不同性能的UP,以适应不同用途的需要。目前主要的品种有通用型的,适用于制造玻璃纤维增强塑料(GRP);柔韧型的,适用于作涂料;还有耐热型和耐腐蚀型的等。

UP的优点是工艺性能良好,它可以在室温固化,可以不加压或低压成型,因此加工很方便。同时它具有多功能性,可通过改变配方得到不同物理性能的固化产物。UP的缺点是固化时收缩率较大,一般为7%~8%。此外加工时单体易挥发,劳动条件较差。

UP主要用来生产GRP,还用来制造各种非增强的模塑制品,如卫生洁具、人造大理石、塑料涂布地板等。

四、环氧树脂(EP)

EP的种类很多,但主要是指由双酚A和环氧氯丙烷聚合所得的产物。这种EP称为标准环氧树脂,其结构如图2.1所示。

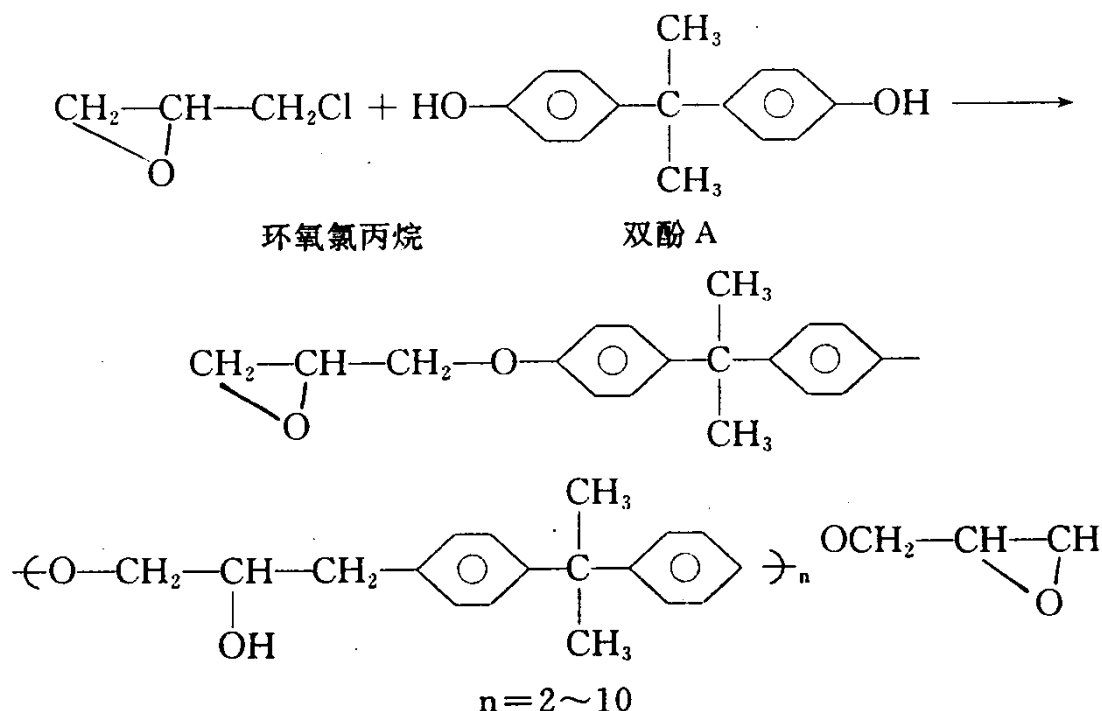


图2.1 标准EP树脂

EP 的分子量可用环氧当量或环氧值来表示。环氧当量是含有 1 克当量环氧基的树脂重量(克数)。环氧值是 100g 树脂中含有环氧基的克当量数。这两个量可用分析方法测定,两者可以互相换算,即:

$$\text{环氧值} = \frac{1}{\text{环氧当量}} \times 100\%$$

如果 EP 为线型结构,且分子两端为环氧基,那末其分子量为环氧当量的两倍,或:

$$\text{分子量} = 2 \times \text{环氧当量} = \frac{2 \times 100}{\text{环氧值}}$$

例如环氧值为 0.588,则环氧当量为 170,分子量为 340。

未固化的 EP 是线型的热塑性树脂,为高粘度流体或低熔点固体,易溶于丙酮和二甲苯等溶剂。加入固化剂后 EP 就成为热固性树脂,能在室温或加热时固化交联成体型结构。

除上面讲到的标准型 EP 外,还有酚醛环氧、甘油环氧、有机硅环氧等种类。在化学工业部标准中分别用代号 F、B、G 来表示,标准型则用代号 E 表示。部颁标准中代号后的数字表示 EP 的环氧值。如 E51 为环氧值为 0.51 的标准型 EP,它与生产厂牌号 618 相当,E-44 相当于 6101。

EP 的固化是由于环氧基十分活泼,能与含活泼氢的化合物发生反应,从而发生交联固化。含活泼氢的固化剂有胺类、酸类等。例如用伯胺使 EP 固化的反应如图 2.2。使 EP 完全固化需要固化剂的量(W)可按下式计算:

$$\text{胺类: } W = \frac{M}{a} \times E \text{ (克胺类/100gEP)}$$

式中 M 为胺类分子量,a 为分子中活泼氢数目,E 为 EP 的环氧值。

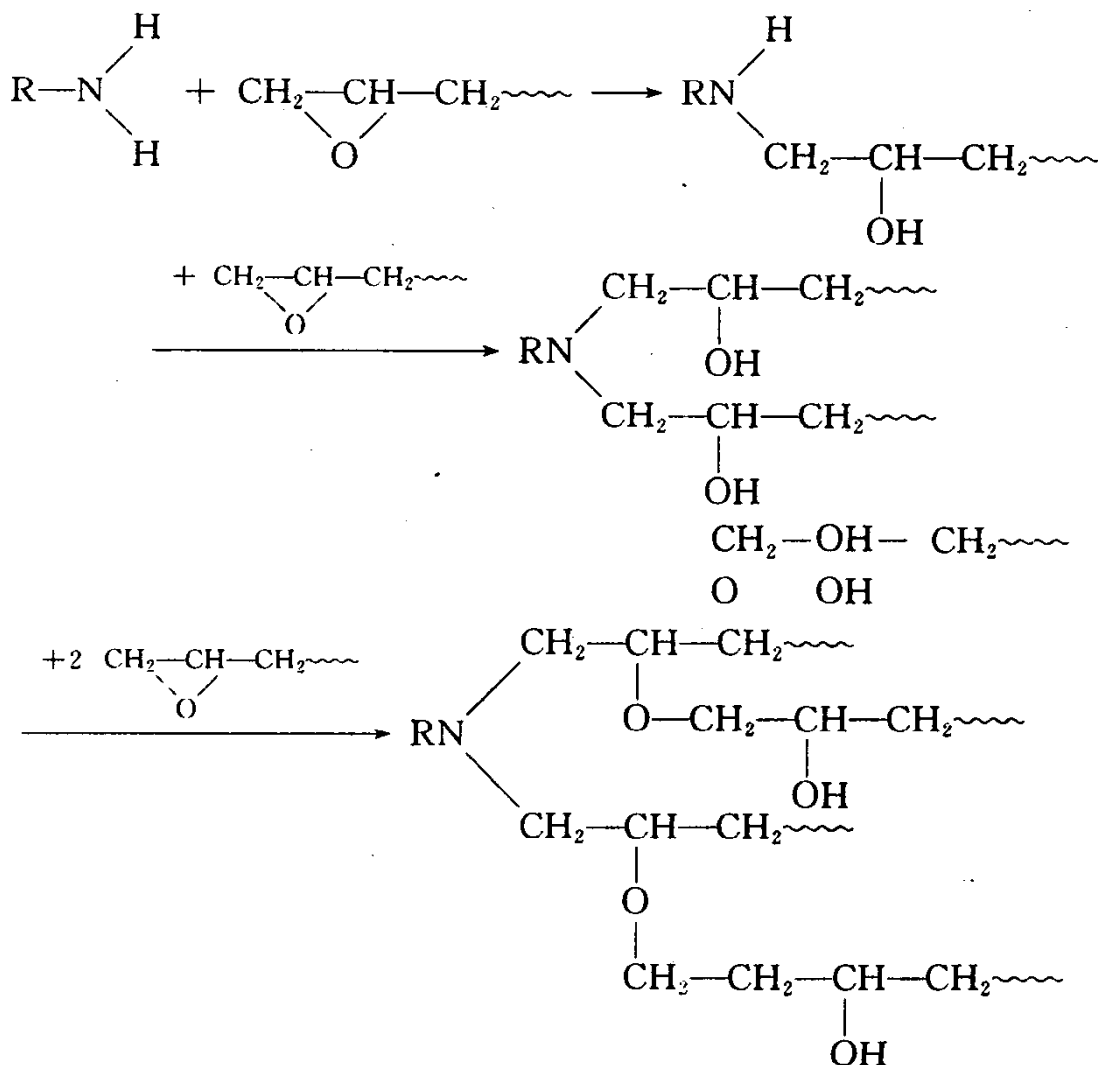


图 2.2 用伯胺使 EP 固化的反应式

常用的胺类为乙二胺,二乙烯三胺,三乙烯四胺等多胺类。它们都是室温固化剂,其中乙二胺容易冒烟,挥发有毒气体,所以较常用的是多乙烯多胺,它们的挥发性小得多。

用二元酸如顺丁烯二酸、邻苯二甲酸作为固化剂一般是热固化,固化后的 EP 耐热性较高。其固化时加入量为:

$$W = [\text{二元酸分子量}/2] \times \text{环氧值}$$

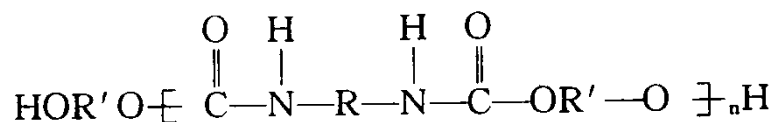
一般固化剂加入量应比理论量过量一些,以保证固化完全。

EP 的突出性能是与各种材料具有很强的粘结力,这是由于在 EP 分子中含有各种极性基团(羟基、醚键和环氧基)。它在固化时的收缩率很低(2%),而且当 EP 发生最大收缩时树脂还处于凝胶态,有一定流动性,因此不会产生内应力。其工艺性能也很好,可以在室温下低压成型,但粘度较高是它的一个缺点。固化后 EP 的性能取决于交联度即固化程度,这与固化剂种类、加入量及其他添加剂的性能有关。通过改变配方也可得到不同性能的 EP 固化产物,如有弹性的和刚性的 EP。

EP 主要用来制造 GRP,同时也是一种高强度的建筑粘结剂,也可用来制造耐老化性能优异的建筑涂料和涂布地板。EP 的价格较高是它在建筑中扩大使用的一个主要障碍。

五、聚氨酯树脂(PU)

PU 是由含有异氰酸酯基(NCO)的多异氰酸酯与含有羟基的聚醚或聚酯反应而生成的一类聚合物。在其分子中含有氨基甲酸酯基 —NH—C(=O)—O— ,因而称为聚氨基甲酸酯。通常线型 PU 标准的结构可用下式表示:

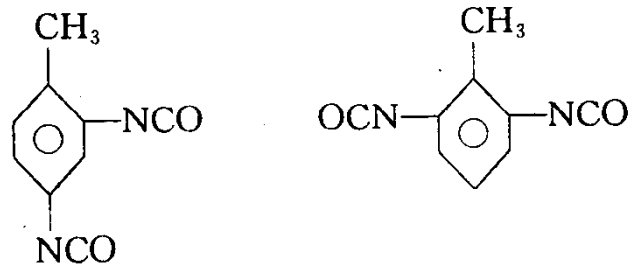


R 和 R' 分别代表多异氰酸酯和聚醚或聚酯中的基团。

最常用的多异氰酸酯有两种:

1. 甲苯二异氰酸酯(TDI)

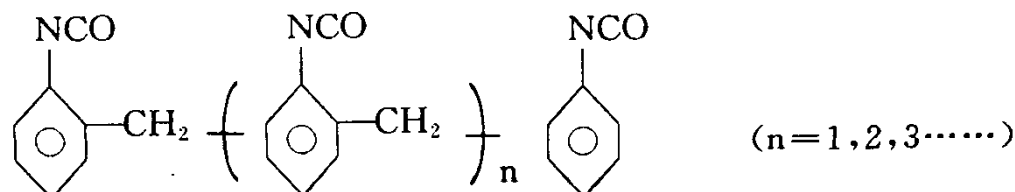
它有两种异构体,即 2,4 和 2,6 一甲苯二异氰酸酯:



工业生产中用的是 2,4 和 2,6 异构体的混合物,比例一般为 80 : 20 和 65 : 35。TDI 分子中含有两个异氰酸基,它是双官能度单体。

2. 多次甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)

其结构式为:

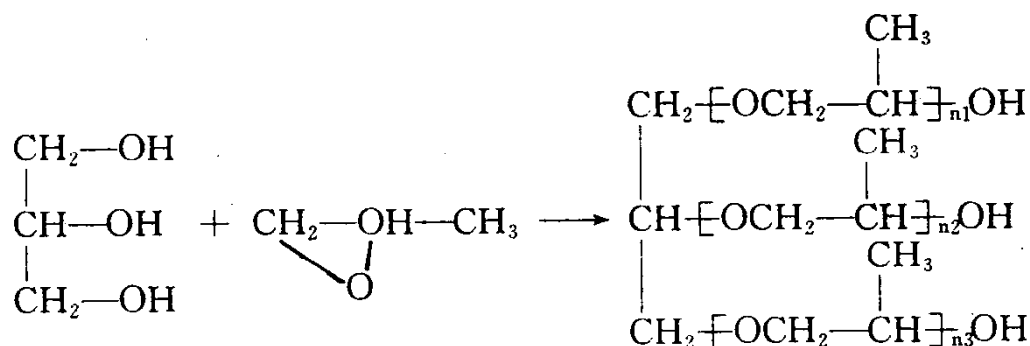


每个分子中含有多个—NCO, 所以是多官能度单体。

最常用的多羟基化合物为:

1. 含羟基的聚醚

通常用多元醇与环氧丙烷反应制成。聚醚分子中羟基的数目为 3~8 个。例如甘油聚醚分子中含三个羟基:



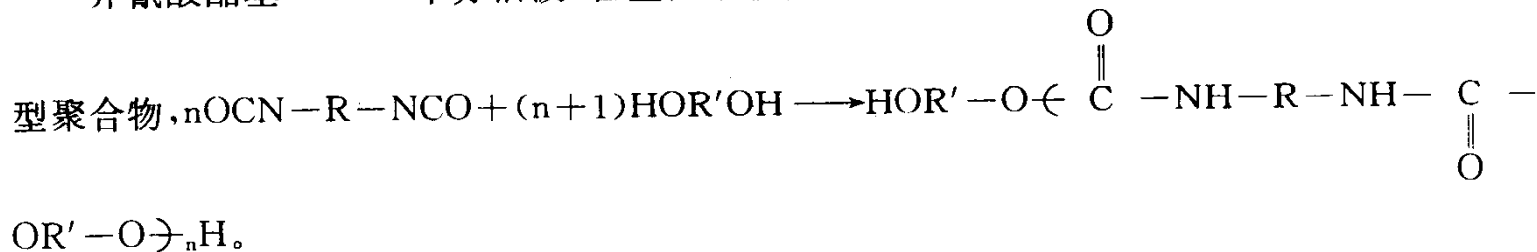
用季戊四醇和三羟甲基丙烷与环氧丙烷反应则分别得到含 4 个和 3 个羟基的聚醚。

2. 含羟基的聚酯

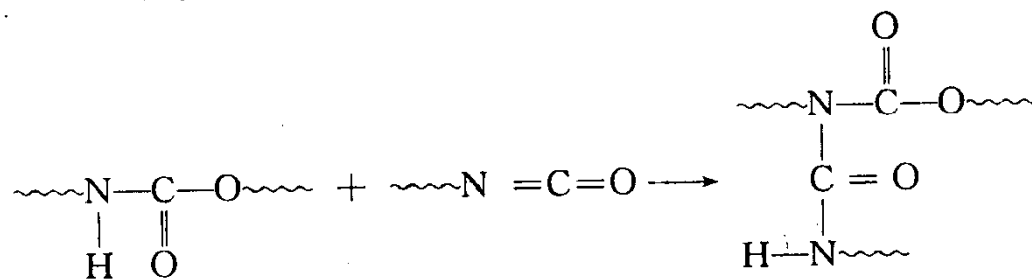
含羟基的聚酯通常为用二元酸如邻苯二甲酸、己二酸和多元醇如乙二醇、甘油等缩合而成的低分子聚酯。改变配方可以制得羟基含量和分子量不同的聚酯。例如完全用二元酸与二元醇缩合可得到端基为羟基的低分子聚酯, 如加入三元醇甘油缩合则可得到分子中含多个羟基的聚酯。

无论是聚醚或是聚酯, 通常用羟值来表示其羟基含量, 即 1g 树脂中含有的羟基相当于 KOH 的毫克数(KOHmg/g 树脂)。羟值愈大, 一般表示羟基含量愈高。用于 PU 聚合的聚醚和聚酯的羟值可为 50~800。低羟值的主要用来生产软质 PU, 高羟值则用来生产硬质 PU。

异氰酸酯基—NCO 十分活泼, 在室温下就能与含羟基的化合物发生反应, 形成线型或体



过量的—NCO 又可与上列反应生成产物中的活泼氢发生支化反应:



异氰酸酯与多羟基化合物反应产物的性质取决于反应物的摩尔比和官能团数目等因素。反应物的官能团数(—NCO 和—OH)愈多, 产物交联程度愈高, 硬度高, 刚性大, 反之则为线型或交联程度较低的聚合物, 为软性塑料或弹性体。

异氰酸酯的另一个重要的反应是与水的反应:

