

新型粘合剂 与涂料化学品

汪多仁 编著

中国建材工业出版社

新型粘合剂与涂料化学品

汪多仁 编著

中国建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

新型粘合剂与涂料化学品/汪多仁编著. -北京: 中国建材
工业出版社, 2000
ISBN 7-80090-788-0

I. 新… II. 汪… III. ①建筑材料-胶粘剂②建筑材料:
涂料 N. TU56

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 05525 号

新型粘合剂与涂料化学品

汪多仁 编著

*

中国建材工业出版社出版 (北京海淀区三里河路 11 号)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京密云红光印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 31 字数: 760 千字

2000 年 5 月第 1 版 2000 年 5 月第 1 次印刷

印数: 1—3000 册 定价: 60.00 元

ISBN 7-80090-788-0/TU · 172

前言（代序）

在迈向二十一世纪的历史进程中，我国的涂料工业随着建筑、汽车等行业的快速发展和乡镇企业的崛起，促进了新产品的开发，今后的发展趋势是市场潜力巨大，高档品种发展前景看好。

为适应现代涂料发展的需求，作者编写了《新型粘合剂与涂料化学品》一书，旨在全面地介绍涂料树脂原料、溶剂、颜料等新产品与粘合剂、新型涂料等，特别是外商看好的最新现代涂料的新工艺，新技术，新配方，以推动国内涂料的发展和适应日益竞争激烈的市场变化以增进和提高企业经济效益。并以此书奉献给祖国和同志们。

本书可供建筑、汽车、塑料、建材、电子、石油、化工、轻工、冶金、纺织等各行业人员阅读、参考和使用，是一本十分有用的工具书。内中十分详尽并公开了生产新技术，对优化涂料产品结构，拓宽应用领域，使新产品参与国际市场竞争，占领国内市场，起到有益的推进作用。

本书著者力图将近年国内外相关涂料产品及原料等新产品尽可能完整地收入此书，以作为难得的资料使其具有重要的使用价值。但限于水平，且涂料品种开发和应用发展较快，因此，书中定有不足之处，热情希望读书指正，并在必要之时予以改正、提高，实是作者的心愿。

汪多仁

目 录

前言

1. 尿醛树脂	1
2. 中空玻璃密封胶	6
3. 单组分快固化聚氨酯胶	11
4. 可见光固化胶粘剂	15
5. 新型胶粘剂	17
6. 丙烯酸酯胶粘剂	21
7. 现代密封胶	29
8. 有机硅密封胶	35
9. 聚丙烯酸酯粘合剂	45
10. 抗水高强白乳胶	46
11. 双组分聚氨酯胶粘剂	47
12. 尼龙 12 粘合剂与粉末涂料	49
13. 液体油漆	54
14. 有机硅改性丙烯酸乳液及涂料	60
15. 超快干氨基漆	62
16. 改性玉米淀粉内墙涂料	64
17. 水溶性醇酸厚浆漆	67
18. 丙烯酸树脂涂料	68
19. 苯丙乳液外墙水乳型涂料	71
20. 高防护性改性水性聚氨酯涂料	73
21. 多彩高光冷瓷涂料	74
22. 水性醇酸防锈涂料	76
23. 防污涂料	77
24. 防射线涂料	78
25. 杀菌杀虫涂料	79
26. 水性多彩涂料	81
27. 重防腐涂料	83
28. 单组分聚氨酯耐久重防腐涂料	83
29. 聚酰胺重防腐涂料	84
30. 环氧树脂改性不饱和聚酯重防腐涂料	84
31. 氯化橡胶重防腐涂料	84
32. 电泳涂料	85
33. 阴极电泳涂料	87
34. 电沉积涂料	89
35. 抗热聚酰亚胺涂料	91
36. 紫外光固化涂料	104

37. 紫外光固化稀释剂	108
38. 抗划伤涂料	110
39. 花岗岩涂料	113
40. 浴缸涂料	114
41. 钢化仿瓷涂料	115
42. 路面标线涂料	117
43. 含玻璃珠的醇酸树脂涂料	119
44. 带锈防锈涂料	120
45. 耐久防凝雾涂料	121
46. 环保型涂料	122
47. 丝绸闪光美术型多功能内墙装饰涂料	122
48. MDI 与导电涂料	126
49. 磁性涂料	137
50. 导电、电磁波屏蔽、抗静电涂料	138
51. “热色”液晶涂料	141
52. 水基涂料	147
53. 水基性复合高分子涂料	150
54. 水下涂料	151
55. 水性涂料	152
56. 高耐候防污抗水氟碳建筑涂料	157
57. 硅改性聚酯涂料	158
58. 聚氨酯防水涂料	159
59. XF 树脂涂料	162
60. 氯化聚乙烯耐燃涂料	167
61. 聚酯与改性聚酯涂料	169
62. 耐擦洗内墙涂料	170
63. 低毒、无毒颜料和涂料	173
64. 聚异丁烯	175
65. 纸张涂布与墙壁纸用涂料	180
66. 氟碳树脂涂料	183
67. 高固分丙烯酸树脂涂料	185
68. 抗酸雨涂料	186
69. 环氧耐高温防腐涂料	189
70. 抗静电耐温防腐蚀涂料	190
71. 高性能丙烯酸树脂涂料	190
72. 高耐候涂料	192
73. 防水涂料	194
74. 新型屋面防水涂料	198
75. 不饱和聚酯腻子	200
76. 新型防火涂料	203

77. 抗石击涂料	204
78. 新型鱼杆涂料	206
79. 有机硅涂料	207
80. 尼龙 11 电磁波屏蔽粉末涂料	208
81. 聚合物合金涂料	214
82. 粉末涂料	215
83. 聚氨酯丙烯酸粉末涂料	216
84. 丙烯酸粉末涂料	218
85. 环氧—聚酯粉末涂料	220
86. 热熔胶	222
87. 聚酯粉末涂料	223
88. 氨基树脂粉末涂料	228
89. PVC 防腐粉末涂料	229
90. 耐候高装饰粉末涂料	231
91. 丙烯酸防水耐污损涂料	232
92. 重防腐玻璃鳞片涂料	234
93. 氯磺化聚乙烯防腐涂料	236
94. 环氧粉末防腐涂料	239
95. 环氧树脂	242
96. 聚氨酯丙烯酸树脂	254
97. 氯化聚乙烯	258
98. 有机硅树脂	263
99. 聚氨酯	275
100. 聚四氟乙烯	279
101. 醇酸树脂	282
102. 醋酸乙烯	284
103. EVA	288
104. 聚丙烯酸酯	292
105. 新型酚醛树脂	293
106. 聚甲基丙烯酸甲酯	299
107. 双丙酮丙烯酰胺	303
108. 石油树脂	308
109. 聚乙烯醇缩丁醛	319
110. 聚丙烯酰胺树脂	320
111. 聚酯酸乙烯	327
112. 聚乙二醇	331
113. 丙烯酸与丙烯酸甲酯	336
114. 三聚氰胺甲醛树脂	337
115. N—羟甲基丙烯酰胺	344
116. 羧甲基纤维素	345

117. 甲基丙烯酸甲酯	347
118. 三聚氰胺	354
119. 不饱和聚酯	356
120. 高吸水树脂	363
121. 高吸油树脂	372
122. 氟树脂	378
123. N—甲基吡咯烷酮	386
124. 羟乙基纤维素	389
125. α —吡咯烷酮	392
126. 甲乙酮	395
127. 聚乙烯醇缩甲醛	401
128. 丙二醇	403
129. 甲基异丁基酮	405
130. 乙二醇单乙醚醋酸酯	410
131. 脂肪醇聚氧乙烯醚	413
132. 聚乙二醇(8000)双硬脂酸酯	415
133. 脱水蓖麻油	417
134. 碳黑	420
135. 有机锡化合物	422
136. 聚醚	426
137. 四氢呋喃	432
138. γ —丁内酯	440
139. 季戊四醇	444
140. 三羟甲基丙烷	448
141. 1,4—丁二醇	454
142. 新戊二醇	462
143. 甘油	464
144. 己二酸	469
145. 邻苯二甲酸 810 酯	473
146. 氯烃—70	475
147. 邻苯二甲酸二丁酯	479
148. 邻苯二甲酸二辛酯	481

尿 醛 树 脂

1 前言

尿醛树脂是尿素与甲醛的缩合产物，两种原料价廉易得。尿素仅四川省产量便达 120 万 t/a，且仍在快速发展中。自 30 年代开始，英、法、美、日等开始使用粉状固体尿醛胶，成品储存期为 1~3 年，使用时只需加水溶解便可和尿醛树脂一样使用。固体尿醛胶的发展，将改变大小用胶企业自建制胶装置的能动局面，有利于开拓尿醛树脂更新的应用领域。

2 尿醛树脂的应用与市场开拓

我国的尿醛树脂 30% 左右用于建筑、轻工及纺织，60% 左右用于木材业，特别是用于生产胶合板，1995 年胶合板产量达 760 万 m^3 ，1996 年进口胶合板总量达 165 万 m^3 ，目前我国胶合板的销量构成为：商品房市场及安居工程装饰装修用材占 50%，并保持着强劲增长的势头；家具市场的消费占 30%；其余为工业用材如包装、车辆制造、建筑用材等。国内对三醛胶的总需求量已达 100 万 t。到 2000 年我国人造板产量将达 600 万 m^2 ，需尿醛树脂约 40 万 t，发展前景广阔。

瑞士汽巴-嘉基公司于 1966 年开发出尿醛树脂白色填料，1971 年该公司于美国卡伯特公司共同取得了将尿醛树脂用于填料的专利。

尿醛树脂填料的凝聚结构在粒子内部造成许多空隙孔，能增强光的散色，提高纸的白度和白纸的不透明度。在印刷时，可抑制油墨向纸内渗透，使印字鲜明。

使用尿醛树脂白色填料制造的纸张有非常高的吸油性，可用于报纸等高速印刷和多色油墨的套色印刷。尿醛树脂与其它无机填料相比，其比表面积大，故吸油性高。

用尿醛树脂无机填料来提高纸的不透明度，添加量很少，如用于生产超轻量涂布原纸，采用无机填料会使纸的强度明显降低；采用尿醛树脂，不但用量少，而且很容易达到所要求的不透明度。

尿醛树脂的另一重要用途是生产无色、无臭，可任意进行着色的装饰性良好的模塑制品。

尿醛树脂在加入砂、木屑、滑石、氧化铁红后可用于制砖、粘结建筑材料，填补混凝土裂缝或作为密封材料使用。

融化后的尿醛树脂在溶于有机溶剂后可用于生产涂料，用于自行车、冰箱及汽车、木器等涂敷。尿醛树脂的应用相当广泛，如用于纸张干湿强度剂、涂布纸胶黏剂的抗水剂、白色颜料、白色填料、织物整理剂、涂料印花粘合剂、合成革鞣剂、家畜饲料添加剂，甲醛稳定剂等。

近年，用于木器家具、纺织器材、文体用品、工艺品生产的发展和农用器具中普遍使用的粘合技术，使尿醛树脂的应用范围愈加广泛，需求快速增长。

尿醛树脂价格低廉，在加入纤维素、固化剂、润滑剂、稳定剂及着色剂、经混合、粉碎、筛分后制成粉状，使用时加入模具内进行加热、加压热熔固化，形成模塑制品，广泛用于制作电器元件、餐具、化妆品和药品的容器盖、照像器材、钮扣等，市场前景看好。

3 尿醛树脂及其改性

造纸用尿醛树脂白色填料，其制法有三种，一种是快速固化法，使之生成硬的缔合体，即使甲醛和尿素以 1:2 的 mol 比进行缩合，然后加酸进行快速凝胶化反应，再熟化，熟化后未反应部分继续反应，并在中和之后，粉碎成符合要求的造纸填料用粒子。第二种是较缓慢地

进行反应制成柔软的凝胶粒子的方法。第三种是将尿素和甲醛加到液体纸浆中，再用酸使树脂粒子复于纸浆表面。目前快速凝固法已获进一步应用。

尿醛树脂的改性品种很多，如加入豆粉、面粉、木粉、石膏，特别是玉米淀粉等，能改善耐老化性能，增粘、增量和降低成本，用丁醇改性的尿醛树脂可避免在制造过程中出现凝胶或固化及产品中游离甲醛高，贮存期短等缺陷。用糠醛改性生产的尿醛胶，省能源和时间，使生产效率大为提高。采用聚乙烯醇、聚醋酸乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、橡胶等可增加粘度，通过混合胶的改性处理，可扩大应用范围。为延长存放时间，可加入尿素、氨水，四硼酸钠，二乙二醇等作为稳定剂，使贮存期能获得很高的稳定性和低的凝固点。为节省投资和降低成本，也可用生产甲醛装置联产尿醛，可大大提高生产效率并使甲醛收率提高5%，国内近年已开始采用缩聚、真空脱水、离心喷雾干燥的方法生产粉状尿醛树脂。

在尿醛树脂的生产过程中可通过添加表面活性剂、硬化剂及稳定剂，可借助于机械搅拌打泡或化学起泡形成泡沫经干燥后成为多孔泡沫状固体，其隔热性优良，有不少已用于保温材料及吸音材料。在起泡后未固化前，可直接作为粘合剂使用，能减少涂胶量，降低成本。

日本将晶状六次甲基四胺与十水硼酸钠加入到甲醛溶液内。再加入尿素后制成羟甲基脲后用20%硫酸调节pH值为3.5，制成长效肥料。能长期贮存，不减肥效，缓释性能良好，可减少植物中硝酸盐的积聚使作物丰收，用于使产品直接施于农田内，方法简单。使尿醛树脂的应用获得发展。

美国将尿醛树脂改性后用于粘接短玻璃纤维制成纤维板，用于屋面修缮用复盖材料，使用寿命长，且提高阻燃性能。

将尿醛粘接剂与改性剂的混合水溶液用在湿的无纺纤维材料和玻璃纤维材料上，经干燥可制成粘性涂敷材料。粘接剂在使用前加5%~15%的改性剂进行改性。所用改性剂是丙烯酸乙酯或聚醋酸乙烯，这种产品混在沥青中形成的涂层具有特别好的抗撕裂强度，可作为性能良好的屋顶防水涂料⁽¹⁾。

匈牙利将尿醛树脂用作常温下压制煤砖的粘合剂。这种粘合剂同时能起到油/水相斥的混合剂作用。这样压制出来的煤块，在燃烧后只剩下二氧化碳和水，不产生煤灰。这样，起到了环境保护作用并提高了能源利用率。

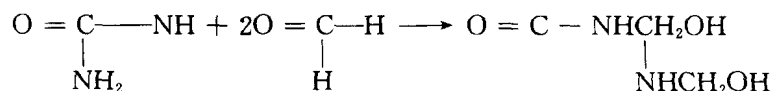
4 尿醛树脂的合成

从尿醛、甲醛到最后的聚合物尿醛树脂的生产，操作通常是在碱性条件下，生成水溶性的尿醛树脂中向体，这种予聚体由部分交联的单羟甲基脲，对羟甲基脲形成直链单元或分支链单元或二者兼有的混合物。与许多有机合成不同，其反应过程复杂，制备过程不仅取决于反应物的纯度，也会因操作控制条件的不同最终获得不同的尿醛缩合产物。通过改变配方、介质酸度、反应温度，可生产众多变体，并能根据用户要求生产众多的用户需要的产品。

4.1 反应机理

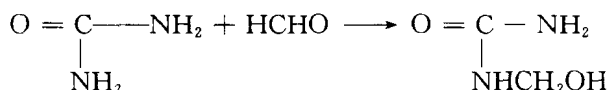
合成予聚体的化学反应主要由尿素和甲醛的加成反应及部分加成物的缩聚反应。随反应介质变化而发生不同的反应，因而生成予聚体性能不同。

反应过程最初由尿素与甲醛生成羟甲基脲，反应式为：

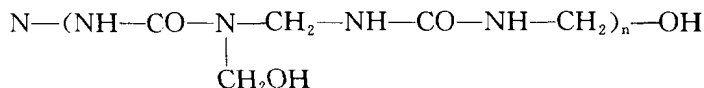


该反应放热，按照吕·查德原理。改变反应物的mol比、压力、温度等，能使反应向生

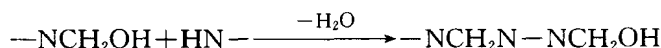
成物的方向进行，持续反应生成单羟甲基脲：



随着两种预聚体的生成，pH 值逐渐降低，当 pH 为 4~6 时发生缩聚，生成亲水性树脂，结构式为：



在此分子结构中，连接在氮原子上的羟甲基（CH₂OH）和氢原子具有缩聚能力，发生如下反应：



随着反应进展，分子量逐渐加大，从而使分子状态更加复杂化，甚至形成网状结构，使树脂变为弹性体而呈立体构型，为不熔性的固态树脂。

4.2 生产工艺

例 1

这种由氨基树脂和合成树脂乳剂组成的粘接剂，具有良好的兼容性，而且可长期贮存。所用氨基树脂制成的 10% 的溶液，其浑浊温度（*t*）为 5℃~30℃。例如，取 25 分尿醛树脂溶液（其浑浊温度为 5℃，固体含量为 50%，是由 720g 37% HCHO 水溶液与 266.4g 尿素缩合而成，和 75 分 Strut Bond V 22 [一种聚酯醋酸乙烯乳液，固体含量 40%] 相混，制成的粘合剂具有良好的兼容性，并对木材和纸张都有良好的粘接性。⁽¹⁾

例 2

这种缴裹尿醛树脂可用于无碳复印纸的生产，其制法是 HCHO 与尿素原位聚合而成。这种原位聚合是在共聚物存在下，才能完成。所用共聚物是由 80%~98% 丙烯酸与 2%~8% 丙烯酸丁酯及不饱和酸酰胺（例如 0.3%~15% 的甲基丙烯酸酰胺）组成的，使用不饱和酸酰胺的作用是可起到分散剂的作用，也可起到聚合催化剂的作用以及在生长聚合物相的界面之间促进分散剂的作用。⁽²⁾

例 3

具有贮存稳定性的尿醛粘接剂的制备方法

这种树脂粘接剂的粘度（20℃）为 180~1000cp，固体含量为 50%~60%，贮存稳定期（20℃≥3 个月，可用作木材粘接剂。其制法是在尿醛树脂液中加入 0.2%~0.8% 的聚乙烯醇作为稀释剂，再加入适量的麦面粉，经聚合并调 pH 值为 7.5 即成。例如，将 4.2kg 聚乙烯醇加到 700kg HCHO 和 278kg 尿素溶液中，在 pH=7.5~7.8 的条件下进行缩聚，最后将 pH 调整到 7.5；再在 80~85℃ 下加入改性的麦面粉，搅拌制成粘接剂，其粘度为 180~500cp，固体含量为 48%~52%，贮存稳定期≥3 个月。⁽³⁾

例 4

低甲醛释放量的尿醛胶的制法

德国 BASF 公司的研究者提出一种可用水稀释的脲醛粘接剂的制法。这种粘接剂是由（A）和（B）两种成分组成的，其中（A）组分是由（a）三聚氰胺、（b）0.8mol~6mol 尿素/1mol 三聚氰胺、（c）2mol~20mol HCHO/1mol 三聚氰胺，以及每 mol 三聚氰胺配 0.1mol~1mol 与 HCHO 反应生成的加合物或缩合产物等几种成合缩合制得的。

(B) 组分是在 (b) 步和 (B) 组分所用每 mol 尿素再增加 0.55mol~0.75mol 尿素, 所用三聚氰胺/尿素和 HCHO/HN₂ 基的总 mol 比都是有特殊规定的。例如, 将 1.72kg 三聚氰胺与 3.99kg 的水溶液 (其中含 50% HCHO 和 25% 尿素), 以及 2.345kg 40% HCHO 水溶液相混, 并用 NaOH 调溶液 pH 值为 8.5~9, 在 90℃ 下加热缩合直到产品液粘度达到 500MPa·s。这种反应混合液冷却到 60℃, 再添加 1.95kg 尿素, 反应后冷却到室温, 再用 NaOH 水溶液调树脂液 pH 值到 9.5, 最后得到的树脂粘接剂产品, 其游离 HCHO 含量 < 0.1%。⁽⁴⁾

例 5

德国 BASF 公司的 Pittroff, Walter 等人发明了一种尿醛树脂配方, 这种树脂可用于防水涂料、地面涂料、过滤材料或电池隔板。其配方中包括 55%~98.8% 的尿醛树脂。0.1%~20% 的三聚氰胺、0.1%~20% 的双氰胺和 0.1%~20% 的 C₂~C₄ 脂肪二元醇或聚醚二元醇。其制法是将尿素与 HCHO 水溶液混合加热缩合, 并控制添加各种反应物, 最后添加三聚氰胺、双氰胺和二乙二醇进行改性处理。所得树脂液的含固量为 57.8%, pH=7.7, 水可稀释时间为 2 周, 反应时间为 12min, 游离 HCHO 含量为 0.1%, HCHO 释放量 17ppm。用这种树脂浸玻璃纤维就具有良好的机械强度。⁽⁵⁾

例 6

尿醛浓缩液的改进制法

德国汽巴——嘉基公司 (Ciba—Geigy) 申请的专利可减少尿醛树脂对环境的污染, 提高其经济性, 它是将 HCHO/尿素=1.26~1.46 的混合液加热到 30~100℃, 并在柠檬酸盐存在下调 pH 值到 6~8, 所得缩合液在 20~100℃ 和 pH<3 的条件下胶凝。凝胶悬浮物用稀碱调 pH=7~9, 离析出树脂。

例如, 47.50% 的尿素水溶液 446mL, 40% 柠檬酸三钠水溶液 6.7mL 和 30% HCHO 水溶液 450mL 相混 (配料比为 HCHO/尿素=1.26), 在 70℃ 反应 2h (反应过程中加 10% NaOH 水溶液, 使反应液 pH 值保持在 6.8~7.2), 然后加 420mL 3% 氨基磺酸水溶液 (无湍流条件下, 胶凝时间为 8s, pH=1.6~1.9), 在 70℃ 下陈化得到 270g 干树脂 (其中游离 HCHO 含量为 0.04%), 所产废水中的总有机碳 (TOC) 为 24g/kg, 存放 7 天, 废水中 TOC 减少 60%。⁽⁶⁾

例 7

高岭土填充的尿醛树脂的制法

在刨花板生产线的废水中含有可循环利用的尿醛粘接剂, 以这种废液为原料可生产填充有高岭土的尿醛树脂。例如, 当废水中含有尿醛树脂 8%~14% (干基), 高岭土填料 (平均粒度为 0.1~8μm) 1.2%~3.0%, NH₄Cl 0.1%~0.2%, 苯胺染料 0.004%~0.006% 和 HCHO 0.1%~0.2% 时, 在其中加入 0.5%~1.0% 的新鲜尿素, 然后在 20~90℃ 下用 H₂SO₄, 固化 0.5~2.5h (反应的酸度为 pH=1.0~2.5), 然后用 Ca(OH)₂ 中和, 即可得到含高岭土填料的尿醛树脂。⁽⁷⁾

例 8

这种尿醛模塑料具有良好的挠曲性能。其制法是, 将 HCHO 与 R¹R²NCONR³R⁴ (R¹~R⁴=烷基或 H) 或它的醇改性衍生物的预聚液与含有 2 个以上双键的多官能团单体或含 1 个双键的乙烯基单体相混, 然后固化, 使单体缩合与聚合得产品。

例如, 72g 尿素与 200cm³ 37% 的 HCHO 液在 80℃ 下进行预聚合; 再加 500cm³ 正丁醇回流 5.5h, 得到丁基化的尿醛树脂液。取这种树脂液 50 分, 混入 50 分聚乙二醇=甲基丙烯酸

酯和 0.5 分 BZ_2O_2 (苯甲酰过氧化物), 然后将这种混合料置于模具中在 $80\sim 200^\circ\text{C}$ 加热制成模塑料, 其挠曲模量为 3.23×10^9 达因/ cm^2 。⁽⁸⁾

例 9

醚化尿醛树脂的制法

这种尿醛树脂的游离 HCHO 含量 $< 0.2\%$, 可用于浸渍纤维和纸张。其制法是, 将含游离 HCHO $1.6\%\sim 3\%$, 固体含量为 $17\%\sim 35\%$ 和二甲氧基甲基尿含量 $> 50\%$ 的树脂与沸腾碱液作用, 然后在 $78\sim 80^\circ\text{C}$ 和 $600\sim 800$ (1.33×10^2) Pa 的条件下蒸馏脱除 CH_3OH 和部分水, 使游离 HCHO 含量降为 $1.4\%\sim 1.5\%$, 这种产品再与 KOH 反应 (用量为 $3\sim 8\text{mg KOH/g}$, 反应温度 $> 8\sim 80^\circ\text{C}$), 所得产品进行浓缩, 得到游离 HCHO 含量 $< 1\%$ 的产品液 [其固体含量约 50% , 在 $600\sim 800$ (1.333×10^2) Pa 的压力下进行浓缩]; 所得产品再加入 $0.5\%\sim 2\%$ 的 Na_2CO_3 , 从而制得游离 HCHO 含量 $< 0.6\%$ 的产品液, 再过滤并加入 $0.5\%\sim 1\%$ 的 H_2O , 便得到透明的低游离甲醛的树脂液。⁽⁹⁾

例 10

糠醇醚化改性的尿醛树脂制法

在 350 加仑反应器内放入 297kg 糠醇, (6.69kmol)、272kg 多聚甲醛 (纯度 $91\%\sim 95\%$; 18.4kmol)、127kg NaOH (50% 水溶液) 和 46.3kg 丙酸。在常压下将反应物加热到 $114^\circ\text{C}\sim 119^\circ\text{C}$, 恒温反应 8.3h 后, 直至糠醇的含量降到 0.46% , 然后迅速将产品冷至 27°C 并加入 168kg 尿素溶液 (50% 水溶液), 尿素为游离甲醛重量的当量。

尿素加完后, 将混合物搅拌 1h, 之后用孔径为 $50\mu\text{m}$ 的过滤器进行过滤。产品树脂的固化温度 $100\sim 140^\circ\text{C}$, 游离糠醇含量 500ppm, 游离甲醇含量 800ppm。⁽¹⁰⁾

例 11

制备尿醛树脂的反应物及配方如下:

UFC	85g
福尔马林 (CH_2O , 50%)	200.3g
水	113.8g
三乙醇胺 (浓度 85%)	16.0g
(第一次进料)	
NH_4OH (28% 溶液)	256.1g
H_2SO_4 (7% 溶液)	135g
尿素 (第二次进料)	470.6g
三乙醇胺 (第二次进料)	8.7g

尿醛予缩液 UFC85 (由尿素 25% 甲醛 60% 与水 15% 缩合而成)、福尔马林和水加入反应器内, 搅拌加热到 40°C 。然后, 加入三乙醇胺和 NH_4OH , 继续搅拌加热到 40°C , 5 分钟后第一次加尿素, 在 40°C 下反应。随后, 在 30 分钟内, 将反应物加热至 45°C 并在 45°C 下保持 15 分钟, 检查 pH 值, 加硫酸 $10\sim 25\text{g}$ 将 pH 调至 $5.0\sim 5.5$, 维持反应 1 小时, 反应混合物冷却后再加热到 80°C , 第二次加尿素, 加料时间为 5 分钟。加热至 85°C 并在此温度下保持反应 1 小时。此后, 第二次加入三乙醇胺并冷却到 25°C , 加 $25\%\text{NaOH}$ 溶液 5.5g , 将 pH 值调到 $7.4\sim 7.6$, 在终产品中, 每 mol 尿素与甲醛的配比为 2.5mol , 每 mol 尿素的氨用量为 0.4mol 。在 0°C 时, 初期的游离甲醛含量为 0.12% ; 24 小时后, 游离甲醛含量趋于零。

用这种胶制备玻璃纤维板的方法是将表面活性剂 (Katapol Vp ~ 532) 0.50g , 消泡剂

(Nalco 2343) 0.50g 和玻璃短纤维 6.50g 加进装有粘度为 3.0cp 的 7.5 升聚丙烯酰胺中搅拌 3 分钟。然后,取出玻纤用真空脱水处理,得到湿的玻璃纤维。将已制成的脲醛胶涂在玻璃纤维上,压制成玻纤板,再经真空脱水,将玻璃纤维置于烤炉中,在 205℃ 下烘烤 60 秒钟使之固化。用本法制成的脲醛胶粘玻纤板材),具有抗腐蚀能力强,使用寿命长,防水性能好的优点。⁽¹¹⁾

例 12

固态脲醛树脂的制法

将尿素 523kg, 甲醛 (37%) 962kg, 10% NaOH 0.7kg 相混制成 pH 为 8.3 的混合液, 存放 2 天。再加入 382kg 37% 甲醛, 在 383K 和 240kPa 和 pH 为 5~6 下进行反应, 制成预聚液 (在 298K 下粘度为 65cp)。将这种中间产物连续送入第二反应器内, 加足量的 70% 尿素水溶液使尿素与甲醛的摩尔比达 1:1.087, 用 10% NaOH 调节 pH 为 8~9, 在 555K 下蒸馏脱水, 直至含固量为 66.4%, 粘度 (293K) 58MPa, 游离甲醛含量 0.016%。即为贮存最稳定的终产品。使产品经真空脱水, 即可制成固体脲醛树脂。⁽¹²⁾

5 结语

据测算,建设一套 1000t/a 脲醛树脂的生产装置,总投资为 60 万元,年创利可达 60 万元,当年收回全部投资,产品市场前景看好。

参 考 文 献

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1. JP 07, 1h221 (1995) | 7. PL 156, 088 (1992) |
| 2. CE 277, 751 (1993) | 8. OE 4, 330, 109 (1994) |
| 3. CN 1, 066, 455 (1992) | 9. SU 1, 790, 577 (1993) |
| 4. DE 19, 532, 719 (1997) | 10. WO 94-18, 178 |
| 5. DE 19, 528, 540 (1997) | 11. US 5, 562, 842 (1994) |
| 6. JP 05, 51, 427 (1993) | 12. JP 07, 11, 821 (1995) |

中空玻璃密封胶

1 前言

随着城市建筑的快速发展,中空玻璃作为节能玻璃将被进一步广泛采用,平板玻璃已由单纯采光和装饰材料向控制光线,调节温度、节约能源、控制噪音、降低建筑物自重、改善环境等方向发展。中空玻璃作为具有特殊用途的建筑构件和玻璃深加工产品,能够满足这些使用要求,因而近年随着建筑形式的多样化和对玻璃性能的要求提高,各种新型建筑不断涌现,采用了大量中空玻璃构件,因其美观耐用等的一系列优异性能得到了建筑界的重视,随着国内建筑水平的提高和节能及居住舒适性要求的提高,需求将进一步增加,市场前景看好。

中空玻璃又称密封隔热玻璃,是由两片或多片性质与厚度相同或不不同的平板玻璃切割成既定尺寸,中间加充满干燥剂的铝制或钢制的隔离框用粘接胶接压合后,四周再涂满密封胶而制成的玻璃构件,具有保温、隔音、采光等综合性能,是一种新型建筑材料。

2 中空玻璃的生产发展

制造中空玻璃所需的玻璃可以是普通平板玻璃或其它玻璃,生产方法有胶接法,焊接法和熔接法等,向美国人 T·D·Stetson 在 1865 年 8 月 1 日首次发表中空玻璃的生产专利后,中空玻璃的生产开始获得发展,德国 1931 年率先使用中空玻璃,并成为世界上使用量最大的

国家，目前在农村和边远地区也已大量使用。

当前，生产中空玻璃最重要的方法是胶接法，选用的间框可用铝、镀锌钢、塑料和橡胶、木材等，胶接周围密封材料可用硅胶，聚硫橡胶，丁基橡胶等密封。

2.1 中空玻璃的选用

中空玻璃与一般玻璃相比，其应用的重要原因在于节能，评价中空玻璃隔热性能的重要参数是热传导系数 K 值。空气层的传热包括传导，辐射和对流，在中空玻璃内的空气被密封，在玻璃表面对空气分子的吸附作用使得在玻璃内表面形成一层滞留层，通过滞留层的传热只有传导和辐射，空气的导热系数仅为玻璃的 $1/29$ ，这是中空玻璃隔热的主要原因。中空玻璃的 K 值小于 3.2 单层玻璃 4mm 的 K 值为 6.0，由于 K 值低，冬天室内热能保持时间较长夏天采用空调冷气保持时间较长。据测算，用中空玻璃代替 4mm 厚的单层玻璃，可每年节约 $23\text{kg}/\text{m}^2$ 煤和节约空调制冷用电 $20\text{度}/\text{m}^2$ 。

从节能角度看，选择中空玻璃的原片很重要。用浮法玻璃为原料生产的中空玻璃，其辐射率最低，成本也低，原片来源广泛，适用于北方建筑及交通车辆。低辐射玻璃热传导率最低，适用于东北等地严寒地区，低辐射玻璃可利用约 50% 的太阳能的可见光和近红外光，在室内被物体吸收后转化成热能。采用这种中空玻璃还可防止结露。当室内温度为 20°C ，相对湿度 40% 时，室外温度在 -25°C 时不结露。使用单层玻璃，在室外温度 -5°C 时就开始结露。

热反射玻璃也称太阳能玻璃，用热反射玻璃生产中空玻璃采用于南方带空调的建筑，通过阻隔太阳辐射以降低空调的制冷负荷。利用热反射玻璃的镜片效果和多种色彩，使建筑外观华丽，采用中空玻璃的玻璃幕墙已成为新型建筑外墙的主要方式，具有特殊的装饰效果，同时也使室内环境舒适、幽雅、柔和，深受人们喜爱。

吸热玻璃对光的吸收率高，受日照后玻璃温度升高，热量从两侧散出，受风吹的外侧散热多，可减少室内热量，但安装方向很重要。在德国的建筑天窗、门等部位使用的安全中空玻璃可为钢化玻璃、夹层玻璃、夹丝玻璃。如钢化玻璃抗冲击和抗弯强度好，足以抵挡夏季冰雹和冬季积雪的载荷，并可起防盗作用，适用于高层及沿海风力较大的地区。

中空玻璃的另一大优点是能隔音。由于中空玻璃的间隔层厚度较小，双层玻璃厚度相同，容易引进共振透射和藕合效果，采用不同厚度的玻璃和不同厚度的隔离框或使双层玻璃有一定倾角的方法可提高中空玻璃的隔音能力。

2.2 中空玻璃的发展优势

中空玻璃具有三大特点是：

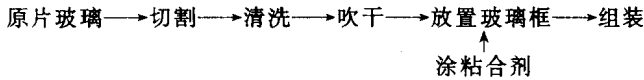
- (1) 在玻璃之间存在密闭的间隔层；
- (2) 具有耐久性，在玻璃不能破坏和选片不失去密封的条件下，能承受多次重复变形的能力；
- (3) 中空玻璃的结构使之利于实现机械化生产。

用胶接法生产中空玻璃工艺简单，可选用的玻璃品种多，基建费用少，设备生产能力大，当前世界上的中空玻璃有 70% 以上用胶接法。在北美，主要使用低辐射率玻璃，这种双层中空玻璃节能性好，随着美国住宅化标准工作的推进，年需求增长率为 13%~18%，在 1987 年美国 80% 的住宅和 70% 的非住宅建筑都已使用了中空玻璃，在西欧，不仅在工业上广泛使用中空玻璃，在城市建筑、住宅和农村也广泛使用，在欧洲共同体国家，中空玻璃占建筑业平板玻璃的 $3/5$ 以上，英国在汽车用双层中空玻璃已有大的市场，特别在冬天寒冷地区，需求量最大。

由于胶接法生产中空玻璃经久耐用，在美国、德国和日本早已广泛使用和这种新型功能玻璃，并已达到了品种多样化、生产规范化，性能完美化，由于中空玻璃传热系数大大低于普通玻璃，保温性好，能减少 70%~80% 的热损失，对太阳能的热隔射具有很强的阻隔作用，并有隔音、防结露、透光能多功能，加之生产技术和设备比较简单，生产的灵活性大，既可进行自动化生产，也可采用半自动化或手工生产，使它极具发展优势。

3 中空玻璃的生产

中空玻璃的生产程序如下：



国内胶接法生产中空玻璃的尺寸，通常按用户需求而定，玻璃原片采用平板玻璃或浮法玻璃，用自动玻璃切割机或手工切割成既定尺寸。玻璃切割完后应检查不应出现毛边。将玻璃片切割完成后送入清洗机内或用人工清洗并吹干，合格后才能转入下道工序。

间隔框用 0.5mm~0.75mm 的铝合金或镀锌铁皮，按模具将其卷压成横截面一定的空心条管，用电锯切割成精确长度管段，使用硬塑逆齿锁角的一端将管段的某一端头塞住，再充填干燥剂，通过逆齿锁角的另一端使之连接成矩形。制作完成后，可转入下道工序。

法国 SAINT—GOBAIN 公司发明的工艺不使用铝框，采用热塑性并含有干燥剂的双组分聚硫橡胶作隔框，用重级的回转泵将高粘度胶条连续挤出，直接粘在板片周围，然后全自动合片加压，每班三个操作工产成品 800 块。

Suiggle Strip 工艺不用铝框而使用热塑性挤压成型的丁基胶带，在带中含有瓦楞状铝片和干燥剂。将铝片制成瓦楞状使其具有足够的强度，在制造和安装过程中不发生变形。

中空玻璃使用的干燥剂应具有下述特点：

- 1) 具有吸附能力，并且吸附量越高越好。
- 2) 在低压下能吸附水蒸气。
- 3) 首先能吸附水分子，最好不吸附氮气和氧气。
- 4) 吸附能力受温度变化小
- 5) 预吸附量要低，初期吸附速率慢。

最适用的干燥剂是 3A 分子筛。应具有较高的吸附量和适当低的吸附速率，其性能指标见表 1。

表 1

指标名称	单位	球径 1.0~1.6 (mm)	指标名称	单位	球径 1.0~1.6 (mm)
静态水吸附	%	≥19.0~20.5	吸水速率	mg/m·min	≤0.50~0.80
粒度	%	97~99	抗压碎强度	强度 P	≥1.4
磨损率	%	≤0.10~0.30	kgf/颗	变异系数 1	≤0.3
密度	g/mL	≥0.68~0.80	包装品包水量	%	≤1.5
静态氮吸附	mg/g	≤2			

由于中空玻璃空间厚度为 6mm、9mm、12mm，间隔框壁厚为 0.6m~0.7m，因此选用球径为 φ1.0mm~φ1.6mm。

国外已广泛使用的间隔框弯曲机，特别适用于生产中空玻璃，其优点是周边间隔框只有一个接口，减少了插角，配成四边形边框可直接弯曲成四个直角，生产精确度很高。

目前改进中空玻璃的隔热和隔音性能的方法是用干燥气体取代中空玻璃充气层内的干燥

空气。在中空玻璃层内选用其它气体时应满足下述条件：

- 1) 气体无毒和无腐蚀性；
- 2) 在使用温度和光照下稳定；
- 3) 对紫外线幅射稳定；
- 4) 气体比重不宜太大；
- 5) 不发生化学反应，不影响其它性能；
- 6) 对密封剂透过率低；
- 7) 生产成本应低。

最常用气体是氩气，采用 SF₆ 可提高隔音性能。由于充入气体比重轻，可从下部充入，排除气体应在对应边间框上钻三个孔，充完之后用密封胶封住。

在弹性间隔框的生产中主要包括二部分，一是生产间隔架，二是制备密封胶。二者的作用如下：

1) 使两块或两块以上的玻璃板固定，与间隔框粘接在一起，使之不能移动而成为一个整体。

2) 在密封胶作用下，两块或两块以上的玻璃保持一定距离后，形成一个或多个空腔，成为独立被密封的系统，外部气体或杂质难于进入空腔内，起密封和间隔作用。

3) 当中空玻璃受压时，间隔框胶粘剂固化物存在下有承担机械负荷作用的能力，防止玻璃间距发生变化及玻璃破裂。

在生产中，可以使用热塑性涂料在金属骨架上涂 0.1mm 以下的涂层。这种涂料配方为：

聚合物：25%，碳氢化合物 40%，酚醛树脂 10%，二甲苯 150% 稳定剂 1%，三元胶 3%。

中空玻璃密封胶的涂敷是中空玻璃制作的最后一道工序，可以用涂敷设备或人工完成。粘接方式有二种，一种为单道粘接，如使用聚硫胶粘剂用挤涂枪对四周密封。要求密封均匀，尤其对四个边角的密封后特别仔细，密封完成后，用制成直角形的木模板分别压合四角，使其粘连牢固。双组分密封胶是双道粘接，内层起粘接玻璃板与金属框的作用，外层用硅橡胶或聚硫密封胶。

4 中空玻璃密封胶的制备

生产密封胶国内用于内层粘接胶的配方为：

聚异丁烯 90，丁基胶 10，碳黑 90，增粘剂，用于生产中空玻璃质量合格。

另一种用于内层的胶粘剂组分为： (wt%)

苯乙烯/丁二烯/苯乙烯	27
苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯	27
填料	25
改性松香树脂	11
聚酰胺	5
抗氧化剂	27
粘附剂	2
颜料	0.3

当温度为 180℃ 时，该胶为流态，具有很强的粘接性能，可用普通挤压机挤至间框上，冷却后呈橡胶弹性状态。

外层粘合剂确保玻璃粘接和密封，是生产中空玻璃的最关键工序，必须选用优质密封胶，