

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、涂布纸胶粘剂的抗水剂、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。

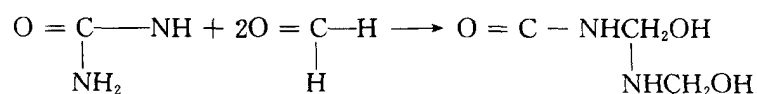
4 尿醛树脂的合成

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

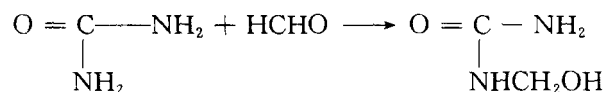
合成予聚体的化学反应主要由尿素和甲醛的加成反应及部分加成物的缩聚反应。随反应介质变化而发生不同的反应，因而生成予聚体性能不同。

反应过程最初由尿素与甲醛生成羟甲基脲，反应式为：

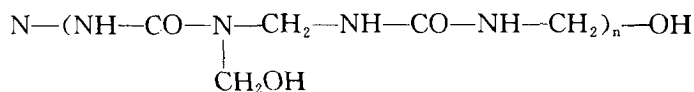


该反应放热，按照吕·查德原理。改变反应物的 mol 比、压力、温度等，能使反应向生

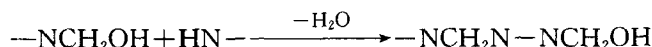
成物的方向进行，持续反应生成单羟甲基脲：



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分缩合制得的。

(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 2.345kg40%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 420mL3%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 200cm³37%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

尿醛预缩液 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 382kg37% 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，幅射和对流，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幅射，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，其幅射率最低，成本也低，原片来源广泛，适用于北方建筑及机动车辆。低幅射玻璃热传导率最低，适用于东北等地严寒地区，低幅射玻璃可利用约 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，通过阻隔太阳幅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高，足以抵挡夏季冰雪和冬季积雪的载荷，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耦合效果，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：

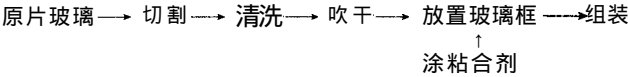
- (1) 在玻璃之间存在密闭的间隔层；
- (2) 具有耐久性，在玻璃不能破坏和选片不失去密封的条件下，能承受多次重复变形的能力；
- (3) 中空玻璃的结构使之利于实现机械化生产。

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，主要使用低幅射率玻璃，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
磨耗率	%	≤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 SF_6 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，

可固化的弹性聚硫粘接密封剂具有较好的粘接性能，但价格较贵。

一种单组分湿固化硅橡胶密封胶的制法是：

150g 端二甲基乙烯基硅氧烷聚二甲基硅氧烷（粘度 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）与 6g 水混合 5min 加入 24g $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{NH}$ 混合 5min，在 15min 内和 40g SiO_2 粉末（ $250\text{m}^2/\text{g}$ ），再加入第二分填料，在真空下加热至 175°C ，1h 后，加入 250g 聚二甲基硅氧烷，重复加热，冷却至 125°C ，在 5min 内加入硅氧烷稀释剂二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸（9.7%Pt）络合物 55 滴，加入 14.34g $\text{H}(\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OMe})_3$ ，在 125°C 混和 45min 及真空下混合 30min 冷却得基础树脂，将含有基础树脂 140， $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ 6.3 及四丁氧基钛 0.6g 的密封胶在密封管中贮存一周，在 25°C ，大气压下固化一周，制成密封胶硬度 47 拉伸强度 6.6MPa，伸长率 369%，撕裂强度 18.4kN/m 。密封胶有长的贮存期。

中空玻璃可以使用不同的密封胶进行密封，早在 1917 年，世界最先合成的密封胶为室温固化聚硫橡胶，由于能有效地阻抗阳光照射，而用于飞机燃料器中的中空玻璃的密封。从 1969 年开始，使用了 TT—S—00227E 热熔弹性体和 TT—S—00230C 弹性体，或与其相似天然硫化橡胶，这种硫化橡胶在压力消除后，可快速固化。

目前，广泛使用的中空玻璃密封胶，仍是聚硫橡胶，此类密封胶可以形成内空间密封，经过化学熟化和交联偶合，能抗化学降解，和各种组分溶剂相容性好。

其它的中空玻璃热熔胶，如丁基橡胶密封剂，其粘性高，水渗透性低，易于使用，但这些经化学交联偶合的热熔胶，流入玻璃板后呈固态密封，在冷却后不具有高度交联偶合的优点。其次，热熔胶与溶剂的相溶性也并不理想，需应用丙烯酸乳液与热熔丁基橡胶，并加入硅酮进行改性，但也未能解决耐老化和粘低粘度的问题。

本文提供一种新的密封胶的配方与制备方法。包括选用极性溶剂或混合物，选用增塑剂为至少含一个非 C/H 基的极性增塑剂，理论上为聚合型或其混合物，并选用了与之相容的弹性体组分来制取可以商品化的中空玻璃密封胶。其基础组分不仅相容性好，还兼有如下的优良性能，如：快速密封、高的强度和硬度，低温挠曲性好，贮存期长等，其组分中也还使用了一种或数种填料及颜料、增粘剂、稳定剂等。

使用的溶剂，可以是甲乙酮、甲基异丁基酮四氢呋喃、环己酮，N—甲基吡咯烷酮等。

使用的增塑剂，可以是邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸 810 酯、氯化石蜡 42—与 70 的混合组分，磷酸三丁酯，磷酸三丁氧基乙酯等。

使用的弹性体可以是聚氯丙烯、腈基橡胶、丙烯酸橡胶、乙烯丙烯酸橡胶等。

使用的腈基橡胶为丙烯腈—丁二烯聚合物，分子量 $10000\sim 5000000$ ，含 20~50 分的丙烯腈，例如分子量为 750000 的 Hycar 1022 型腈基橡胶。聚氯丙烯橡胶，可以是聚丙烯和 2,3-二氯 1,3-丁二烯，分子量为 $1000\sim 1250000$ 。例如，分子量为 200000 的 Neoprene WM-1 聚氯丙烯橡胶。

混合组分可以是 10%~15% 的极性溶剂，5%~25% 的增塑剂，1%~30% 的弹性体与适量的助剂。

加入的填料可以是硫酸铁，包括滑石粉、石灰石粉，型号为 Np—45—26，粒径为 6.5mm，通常碾碎的粒径为 7.0mm。

稳定的增粘剂，是氧杂茛——茛树脂的混合物、酚醛树脂和液态腈基橡胶等。适宜的稳定剂如聚合的氢醌，商品牌号为 Agerite 树脂 MA。

密封胶适宜的组分为 (wt %)

腈基橡胶	11
聚氯乙烯橡胶	2
苯甲酸酯类增塑剂	17
甲乙酮	24
滑石粉	10
石灰石粉	18
增粘剂	16
稳定剂	2

制备方法如下：

向反应器内加入 144.6g 的腈基橡胶，28.1g 的聚氯乙烯橡胶，204g 的增粘剂和预聚体，再加入大约 68g 的染料，在 121℃ 下混合 60min。

然后将 227g 的苯甲酸酯类增塑剂，分 10 次加入反应器内，在搅拌下混合 3min 用外冷却水冷却，再加入大约 20.4g 的稳定剂，和掺和料混合 5min 后，按每次加入少于 22.7g 的投料量，加入大约 308.4g 的甲乙酮，再继续混合 15min，使反应结束。

5 结语

中空玻璃生产的国内潜在市场很大。其关键是制备优质密封胶的替代进口产品，我国应大力发展新型商品级的密封胶，以满足中空玻璃生产的需求。

参 考 文 献

1. JP59, 45149
2. US 4, 699, 940
3. EP 240163
4. DE 3734491
5. DE 2913775

单组分快固化聚氨酯胶

1 前言

聚氨酯密封胶为世界上三大弹性密封胶之一，以其广泛的适用性，优良的耐磨性、粘接性和单线的耐低温性、耐疲劳性、抗冲击性和耐化学性等，在近年内已发展成为规模较大的一类合成树脂型工业胶粘剂产业，广泛用于建筑、制鞋、汽车、人造板、薄膜、包装、磁记录材料等，能满足对金属、木材、皮革、玻璃等粘合的使用要求。国外尤以在制鞋、建筑、航空等产业用量为多。聚氨酯的发展，已向着稳定贮存性好，单组分快固化和高强度的方向发展，是很有发展的胶种之一。

2 聚氨酯胶的生产发展与应用

聚氨酯胶最早应用时期是在第二次世界大战期间，由德国科学家使用 4,4',4"-三苯基甲烷三异氰酸酯成功地与丁苯橡胶与金属粘接在一起。1950 年，西德拜耳公司在此基础上逐渐开发出系列溶剂型聚氨酯胶，美国开发出蓖麻油和聚醚多元醇为基础的聚醚多元醇溶剂型胶，到 80 年代已是世界聚氨酯水乳胶大量应用时期，在 1990~1995 年，美国年需求增长率为 8%~10%，西欧为 10%~12%。1990 年美国产量已达近 3 万 t，在建筑业主要用于建筑人造板、地基、墙面屋顶、地板、地下涵洞顶的密封和门窗、墙缝孔的填隙密封及隔热层、隔音层密封等。

美国现有十大生产厂，其中最重要的有 Ashland Ail Inc. Ashland Chem Co. Division, Ciba Geigy Co. Plastics and Addetives Div 等。

美国 Essex Specially products 公司开发出商品牌号为 Betaseal 58702 SF 聚氨酯密封板，主要用于汽车制造业中玻璃的粘合，该产品为单组分、无溶剂、湿固化粘合剂，具有优良的防流性性能。在标准情况下，施工 1h 内表面粘性消失。72 小时完全固化。Betsseal 58702SF 为黑色，最低固含量达 99%，在充分固化及环境暴露之后，抗剪切强度最小值为 1720kPa100% 内聚破坏。当储存温度小于 95°F 时，产品储存期为 60 天。

利用聚氨酯的柔韧性和耐温性，工业上将其用于包装和纺织工业。此外，食品蒸煮袋中塑料复合薄膜的胶接，结构胶用于汽车和飞机工业纤维增强塑料的粘合及汽车的风档玻璃胶接到车体框架上等。

3 国内生产发展与市场展望

我国从五十年代开始生产聚氨酯胶，大连染料厂是国内生产的最早厂家，到 80 年代，由于制鞋工业、人造革工业、磁带工业的发展，促进了聚氨酯产量的增加，1988 年聚氨酯胶产量为 3400t，市场需求 4.5 万 t。1998 年国内产量不足 2.0 万 t，预计到 2000 年社会需求量可达到 6 万 t。我国合成胶粘剂，密封胶为化工部开发的重点项目，对化学建材的发展起着举足轻重的作用。近年来，由于市场需求带来的巨额利润，各地争上胶合板生产项目，1995 年胶合板产量 760 万 m³，年均增长率 50%，市场需求近 900 万 m³，胶合板用于我国商品市场及安居工程装饰装修。家具市场消费增长势头强劲已显示出巨大潜力。

由于建筑业已向着设计标准化、施工机械化、建材预制化及建筑物轻质、高强度和多功能化的方向发展，使得建筑用胶在建筑工程中已获得进一步广泛应用，使用胶粘剂可以加快施工进度，美化建筑，提高质量，由此已使它成为重要的化学建材之一，随着建筑业的发展，特别是楼房已成为城镇建设的整体，使用于室内装饰、密封和结构粘结的胶粘剂的消费在快速增长。“九·五”期间，国内城镇将新增住房面 2.4 亿 m²，年均增长 8 亿 m²。到 2000 年建筑用胶需用将超过 60 万 t。其中装饰用胶 55 万 t，密封胶 4.5 万 t，结构胶 0.5 万 t。密封胶产品中有机硅和聚氨酯用量将占 60%，成为建筑用胶的主导产品，聚氨酯密封胶需 0.6 万 t。

胶鞋工业是橡胶工业的重要组成部分，我国现已成为世界胶鞋产量的最大生产国和出口国。到 2000 年国内胶鞋的消费量至少为 9.0 亿双需消耗胶粘剂 12.5 万 t。鞋用胶的主要品种为氯丁胶和聚氨酯胶。由于氯丁胶使用的苯为有毒溶剂，在发达国家已全部使用聚氨酯胶、氯丁胶在我国应用预计还会有相当的时间。到 2000，鞋用胶粘剂需聚氨酯胶 1.5 万 t。

用于包装干食品的普通塑/塑复合薄膜用聚氨酯胶及耐煮沸消毒用的复合薄膜用胶粘剂，国内用量到 2000 年需聚氨酯胶 0.6 万 t。再加上它在通用型、水分散乳液型和磁带粘接中的应用，到 2000 年总需求 6 万 t。

中国的聚氨酯结构胶曾以复合薄膜的非结构应用为中心，近年已应用于汽车上粘接纤维增加材料和汽车风档玻璃、汽车 FRP/钢结构，其发展已引人注目。电磁感应加热固化型 PU 结构胶，单组分加热固化胶和无底涂料聚氨酯 (PU) 已被开发，高分散磁带用胶粘剂，高初粘性鞋用粘合剂，单组分湿固化建筑用弹性密封胶等高档品种市场看好。聚氨酯胶粘剂的应用领域在继续扩大，并将随着国内支柱产业汽车、建筑、电子电器、航空航天的发展而获得快速发展。

4 单组分快固化聚氨酯胶的制备

4.1 聚酯改性聚氨酯胶

这种用于塑料胶接的基本组分的制备是用脂肪醇与 2 羟基封端的线型聚酯与分子量为 500~1700 和 2300~3800 在 $(0.36 \sim 3.35) : 1$ 的 mol 比, 0.25~0.5% 三乙胺存在下反应制成预聚体。使异氰酸酯与上述聚酯混合 OH/NCO mol 比为 $1 : 1.05$, 在 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 搅拌下反应混合后继续在室温下反应而成。例如, 使聚四甲撑己二酸酯。(平均分子量 1350, OH 值 82.45mgKOH/g , 酸值 0.56mgHOH/g) 860.3。聚四甲撑己二酸酯(平均分子量 2670, OH 值 41.6mgKOH/g , 酸值 0.28mgKOH/g) 1696.7, 1, 4-丁二醇 86 和三乙胺 10g 在 70°C 下反应 1 小时, 滴加 1357g 预聚体(NCO 含量 13.8%, 用 TDI 制备), 进行等摩尔混合后, 在 70°C 下快速搅拌 30s, 在室温下 24h 制成聚合物, 硬度 85°sh A 。维卡软化点温度 60°C , 在 MEK15% 溶液内粘度 $400\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

4.2 具有长使用期限的聚氨酯

这种聚氨酯胶主要用金属和塑料薄膜。基本组分为异氰酸酯封端的聚异氰酸酯多元醇预聚体, 平均分子量 500~5000, 含 ≥ 1 的聚丙二醇, PTMG 和聚丁二醇和聚丙二醇或聚丁二醇的平均分子量为 300~6000, 含 ≥ 3 封端的叔羟基组分 OH/NCO = $0.8 \sim 1.1$ 。例如 聚氰酸酯封端的 Hiflex G 5000(平均分子量 4900, OH 值 34.3) —TDI80 共聚体与 H4698 (第三位羟基封端的聚氧丁烯) 在 OH/NCO = 1 时搁置期为 15 小时, 可用于钢板及聚氨酯薄膜, 在 180°C 下剥离强度 $1.5\text{kg}/25\text{mm}$ 。

4.3 丙烯酸改性的聚氨酯热熔胶

这种胶具有高强度和抗热性, 基本组分为 5%~90% 的尿烷预聚体。制备方法是用浓缩的聚异氰酸酯和多元醇聚合。为 0.25%~15% 异氰酸酯和异氰酸酯值为 1~2 和 10%~95% 乙烯基不饱和单体, 无活性 H。这种组分不需加增塑剂和增粘剂在 120°C 下粘度可达 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4 \text{cp}$ 。例如 用聚丙二醇 275.8, 新戊二醇己二酸 1.6—己烷二元醇(平均分子量 3000) 88.9 新戊二醇乙二酸 1.6—乙烷二元醇(平均分子量 1000) 29.3, 甲基丙烯酸丁酯 111.9, 甲基丙烯酸甲酯 63.0 月桂基硫醇 0.68, BZ_2O_2 2.3 和甲撑二(苯二异氰酸酯) 131.1g 在 $80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 下加热反应后制成的粘合剂粘度为 25.250cp , 在 120°C 下异氰酸酯值为 1.6 异氰酸酯含量 1.9% 用于粘接铝片制成板, 在 90 粘合力为 6.596, 具有优良的粘合性, 在 150 下具有优良的抗热性。⁽³⁾

4.4 单组分聚氨酯胶

这种粘合剂主要用于 PVC 板。粘合剂基本组分为异氰酸酯预聚体。其中异氰酸酯平均分子量(M_w) ≤ 1000 多元醇组分含 $\geq 2\%$ 聚酯多元醇(M_w 500~5000) 的 $\text{C}_{4 \sim 20}$ 脂肪族二羧酸或酐。理论上为 $\text{C}_{5 \sim 20}$ 的脂肪族多羟基醇, 不变的 NCO 组分与 OH 组分的比值为 $(2 \sim 20) : 1$ 。例如组分为己二酸—1.6—乙二醇—聚甲撑聚苯撑聚异氰酸酯—聚丙二醇共聚物组分用于粘合 PVC 在 16 小时后制成薄片, 层粘合强度 $6.3\text{kg}/25\text{mm}$ 。⁽⁴⁾

4.5 交联的聚氨酯——聚尿乳胶

这种聚氨酯乳液广泛用于皮革、造纸、纺织、包装、建材、钢板的粘合剂、涂料、纤维等, 平均粒径 $\leq 1\mu\text{m}$ 。

例如将 Placel 212 (聚己内酯二元醇) 和 NCO 封端 2,2-二甲氧基丙酸—IPDI 共聚物 118, Burnock Y 6—572S 66 和二月桂酸二丁基锡 0.1 分混合溶解在 MEK 内, 滴加 NET3 溶液, 在 80°C 下加入联氨溶液反应 1h, 在真空下制成分散乳液, 涂在钢板上, 在 80°C 下固化形成抗水和抗化学性的薄膜层。⁽⁵⁾

4.6 聚氨酯水乳液

该系列产品可用于修饰衣服革、手套革和其它软革，手感丰满、细腻、耐折叠划痕，可用于提高皮革等级，也用于薄膜或聚合物的乳化剂。用二异氰酸酯与二羟基或三羟基组分（或蓖麻油）反应，使异氰酸酯封端的预聚体处理后的预聚体混合物与聚烷基聚酰胺反应后与环基多元乙酰酐和在碱溶液内形成分散乳液。

例如，使丙二醇和三元醇与 TDI 在 NCO/OH 比 2.3 下处理后，与对应 2 预聚体交联，混合比为 80 : 20，处理后再加溶于酮的三乙胺与顺酐继续反应后得产物用 NaOH 溶液中和制成分散乳液。

目前人们已经掌握了多种制备聚氨酯水分散体的工艺。并从高分子量聚氨酯溶液着手，溶剂可与水混溶，被称为溶液工艺或丙酮工艺。当处于水中分散阶段时，能提供最恰当的链的扩展。该工艺引人注目的是相转变，丙酮为广泛使用的溶剂，当水取代丙酮作为连续相时，发生相转变，形成分散的聚氨酯微粒。这种微粒仍饱含溶剂而膨胀。⁽⁶⁾

4.7 聚氨酯水离子型分散乳液

制备方法为：

将甲代亚苯基二异氰酸酯三元醇在隔气保护下在 10~30 搅拌下反应。在醇和异氰酸酯反应 2 小时后，调整反应温度小于 80℃，加入 N—甲基吡咯烷酮溶剂，继续反应 30~90min。再加 N—乙基吗啉，控制温度为 55~75℃，中和时间为 20min，再加入水在 40~60℃下反应 1~4h 在 40~60℃ 进行相转变制成分散乳液。调整加水制成含水挥发性组分为 30% 的水分散乳液。粘度 350 厘泊。用于涂膜 100% 模量 75 psi，抗张强度 370 psi，弹性伸缩率 800%⁽⁷⁾。

配方：	重量分
甲代亚苯基二异氰酸酯	4.0
GP6500 三元醇（羟基 28）	23.0
二羟甲基丙酸	1.2
N—甲基吡咯烷酮	2.4
N—乙基吗啉	1.0
水	68.4

聚氨酯的水分散体在汽车工业中已成为有潜力的市场，可用于组装车体部件和面板。在制造汽车业平均每辆车用胶量约 20kg，其中聚氨酯类占 20%，用胶量最大的是外车板（包括后盖、外罩组合件、门板和车顶组装板件，其次为车内装饰（包括仪表盘、内部镜子、顶衬、方向盘修饰装潢、门装潢、铺面胶合，内照明系统，车厢、门等），再次为车面抛光、车体密封、车窗等。

水溶性粘合剂在美国粘合剂中占 33%。国内年需求增长率为 10%~12% 这是一个不容忽视的发展趋势。

4.8 改性单组分聚氨酯胶

这种胶为 80 : 20 的异氰酸酯（用甲基丙烯酸羟丙基酯与过量的 TDI 反应，经环化、三聚制成）和二环戊二烯封端的乙二醇—顺酐共聚物与 58% 的玻璃纤维、40 分苯乙烯和 1.2 分 Trigonox 29875 催化剂和 1 分硬脂酸锌，在 280 F 180s 模型形成近晶组分，用于粘接板材，在 72℃ 下弯曲强度 58950psi，弯曲模量 2.2×10^6 psi。

4.9 水溶性聚氨酯分散乳液

具体制法是：将 233g IPDI 溶解在丙酮溶液内，再加 387g 和聚酯多元醇（羟值 58 用 1 : 1 乙二基—异苯二甲酸和 1.6—己二醇制备）和 63g 1.4—丁二醇在 50℃ 下反应，加热至 70℃ 用 265min 时间加 0.1g Bu₂Sn 二月桂酸酯，90min 后，加 560g 丙酮，冷至 50℃ 加 66g 40% 的 H₂NCH₂CH₂NH₂—丙烯酸钠溶液，10min 后加水 1200g，搅拌后在真空下脱除丙酮制成 36% 聚氨酯水分散性乳液。用于粘接聚苯乙烯，粘度 3.6N/mm² 在 50℃，3 天后相对湿度 80%。⁽⁹⁾

4.10 单组分聚氨酯胶

这种胶可用于钢板与纤维的粘接。基本组分为二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 与 ≥ 1 的三羟甲基丙烷, 三(羟乙基)异氰酸酯和二乙二醇, NCO/OH 比为 2~5 和 ≥ 1 的聚(己二酸二乙二醇酯)(含 OH 1.8%~2.2%, 和 PEG(平均分子量 1500~4000), 在 NCO/OH 比为 2~4.5 总计 NCO/OH 比为 1.2~2。例如, 丙酮混合物中含 1.8kg 的三羟甲基丙烷和 14kg PEG(平均分子量 1500)与含 11kg 二苯甲烷二异氰酸酯异构体的丙酮溶液混合 24h 制成的预聚体溶液, 以 15~20m/min 速率喷洒在板面上, 层压成玻璃纤维, 24h 后固化。⁽¹⁰⁾

4.11 用聚烯烃极性聚合物层压的聚氨酯胶

这种胶的基本组分为 100 分氯化聚丙烯(含 Cl 量 30%)和 20 分 1,6-乙二醇—MDI—聚丙二醇共聚物溶解在 DMF—CH₂Cl₂ 内, 在 80℃下 10s 干燥, 加入环氧化大豆油、Dop 和催化剂 Sn 制成粘合剂, 具有优良的胶粘性。⁽¹¹⁾

4.12 丙烯酸改性聚氨酯—聚尿烷分散乳液

这种分散乳液组分为 TDI 750, 一种有支链的烷烃羧酸乙烯酯 677 和甲基丙烯酸异冰酯 203 分与聚丙二醇(Niax 1025, 平均分子量 1000)735, 聚丁二醇(平均分子量 1350)328 二丙二醇 111 和异佛尔酮二胺 221 分和加入二月桂酸二丁基锡 3.8, 丙烯酸 2-羟乙酯 150, 甲基丙烯酸二羟乙酯 155 分混合制成分散乳液。这种分散乳液 121.7 分, 己内酯—甲基丙烯酸 2-羟乙酯 28.48 分, 填料 91 分, Epon 828(环氧树脂)15 分 Trigonox 29875 2.4 和偶联剂 3 分在 177℃1h 后固化。用于板材粘接, 边剪切强度 1841 psi, T—皮粘接性 22.296/in。⁽¹²⁾

4.13 单组分块固化聚氨酯胶

将 177g 干燥的聚丙二醇(分子量 2000)、0.9g 三羟甲基丙烷和 0.1mol 二丁基锡二月桂酸酯加入甲撑二苯二异氰酸酯内, 在 80℃下通氮气, 使混合物反应 2h, 制成预聚体, 异氰酸酯含量 3.7%。可加入其它助剂、填料等, 通过变换组分调变密封胶的物理和机械性能。⁽¹³⁾

5 结语

聚氨酯胶应用范围很宽, 必须用新技术开发, 才会开拓更新的市场, 聚氨酯所用的原料已不很紧张。单组分聚氨酯胶, 实值上是利用空气中的水, 使材料扩散、交联, 形成具有弹性的密封材料。由于所用溶剂为水, 无毒无害, 生产成本低, 广泛用于建筑、汽车、制鞋等各行业, 市场前景仍十分乐观。

参 考 文 献

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1. EP 246, 473 (1987) | 8. US 5, 153, 246 (1992) |
| 2. JP 01, 174, 581 (1987) | 9. DE 4, 219, 418 (1993) |
| 3. RO 91, 822 (1987) | 10. RO 100, 222 (1990) |
| 4. JP 04, 246, 490 (1992) | 11. JP62, 290, 532 (1987) |
| 5. JP 08, 59, 770 (1996) | 12. US 4, 721, 751 (1988) |
| 6. CN 1035, 302 (1989) | 13. US 4, 963, 636 (1990) |
| 7. US 4, 171, 391 (1979) | |

可见光固化胶粘剂

1. 前言

可见光固化胶粘剂最早在 1979 年用于齿科临床修复领域, 为了提高牙体组织与修复材料

的结合牢度，保证修复疗效而必需使用的胶粘剂。光固化胶粘剂在未被光照射时呈液态；但经光照射后，即固化，是性能优良，无污染和具有高功能和高可靠性的单组分粘合剂，可实现无溶剂、快固化，在汽车、建材、医疗、光学和电子电气领域中已经获得广泛应用。

2 应用

2.1 光传感器和光学透镜

可见光固化型胶粘剂对聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚乙烯、丙烯酸树脂具有高的粘接强度和耐久性，用于粘接光学器件有很高的可靠性。它在太阳光照射下数秒内完成粘接，用高压水银灯进行粘接，能在数秒至数十秒内达到材料的破坏强度，用于光传感器含有透镜，反射镜、棱镜、光敏二极管基板等要求精密连接部分的粘接性良好，收缩率低，固化物膨胀系数小。并且能达到高精密度，且耐冷热冲击性好，适用于金属与塑料等膨胀系数不同的材料粘接。用于聚碳酸酯与透镜的粘接，可减少气体对光学透镜的腐蚀，粘接可靠性极高。

2.2 玻璃粘合剂

可见光固化可用于光学玻璃，光盘的精密加工，可用数十块玻璃叠在一起粘接，精密加工后用热水洗可得精密制品。其耐压力加工，固化深度大，且容易用剥离液洗掉，从粘接可靠性看，具有应用价值。

2.3 光通的领域和光纤连接器

在光通的领域内，可见光固化胶粘剂用于光通信耦合器、光分路和光速连接器、发光元件、受光元件等的组装能达到更精密的粘接和更高的可靠性，除可达到高深度外，还具有收缩率低、线膨胀系数小、吸水率低的特点。

用可见光固化胶粘剂目前已大量用于丙烯酸树脂制成的光纤和连接器材料，不仅能提高粘接强度，而且具有高的可靠性，光透过性好和光损耗性小。

2.4 医学领域

可见光固化胶粘剂，可用于光固化牙本质胶粘剂的开发已成为热点项目。不仅如此，在日本可用于 PV 或 PVC 的针座与不锈钢针的粘接，对环氧乙烷气体或蒸汽杀菌具有很高的粘接耐久性，对金属和塑料粘性好，可用于金属和塑料的粘接。

3 可见光固化胶粘剂的制备

可见光固化胶粘剂的基本组分除光引发剂不同外，其它与紫外线固化型胶粘剂相同，由自由基聚合单体和齐聚物组成。

固化树脂成分由自由基聚合单体和聚酯系，聚氨酯系，聚醚系等丙烯酸或甲基丙烯酸酯齐聚物。使用不同的单体可获得固化速度、粘附性、柔软性和耐久性各异的光固化型粘合剂。用聚醇、聚醚为主链，具有浓度低、分子量低（对皮肤刺激性低），单体特性强，厌氧性大的特点；使用聚酯为主链，分子设计范围宽、粘度低、相容性好、价格低的光固化胶粘剂；使用聚氨酯为主链，兼具树性和刚性，粘度高，耐候性高，但价格贵。本法集三者优势于一身，制取商品级的光固化胶粘剂。

使用光能吸收波长 400nm 以上的光聚合引发剂可以是 3,3—二甲基—4—甲氧基二苯甲酮、4,4'—二甲氧基苯偶酰及三甲基苯甲酰二苯基氧化磷、苯偶酰等，本法采用的是光聚合引发剂 3,3—二甲基—甲氧基二苯甲酮。

所用的光增感剂通常为胺化合物，如 P—二甲氨基苯甲酸乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、三乙胺、正丁胺和 4—二甲氨基苯甲酸异戊酯等。本法使用光增感剂为 P—二甲氨基苯甲

酸乙酯。

可用太阳（它可发射 400nm~500nm 的可见光）卤素灯、金属卤化物灯、氙灯、高压水银灯等作为可见光的光源。最好采用 Fe 系金属卤化物灯用作紫外线固化型胶粘剂用光源。

具体制备实例如下：

将聚醚—聚氨酯二甲基丙烯酸酯（用聚乙二醇和 TDI 及丙烯酸羟乙基酯制备）30 分，3,3-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮 1 分，P-二甲氨基苯甲酸乙酯 1 分和异丙醇 69 分，用于粘接 60 μ m 低分子量聚乙烯薄膜，在 80℃ 下用光照射 0.2 秒，制成层压粘接强度为 430g/15mm⁽¹⁾

相对于使用 N,N-二乙基二硫基碳酸苄酯 0.19 分，丙烯酸 5 分和丙烯酸异辛酯 95 分用光照射达到转化率 20%~30%，再与 0.2%，1,6-二丙烯酸 1,6-己二醇酯和 0.14% 光致电离剂涂在 PET 膜上，用 UV 固化，在 90℃ 经 20min 和 4320min 后，剥离强度分别为 90.2 和 55N/dm。⁽²⁾

参 考 文 献

1. JP 03, 62, 870 (1991)

2. WO 90, 20, 164 (1993)

新 型 胶 粘 剂

1 前言

随着汽车、家电、宇航及建材工业的发展，1997 年世界胶粘剂的消费量已达 17000kt。其中美国占 40% 随着我国经济发展与世界接轨，支柱产业和出口创汇等行业对粘合剂的需求，现生产装置能力的发挥和“九·五”基建、技改的实施，我国的胶粘剂也在进入快速持续发展的阶段，作为重点发展的精细化学品，正在配合我国支柱产业。如建筑、电子、汽车、航宇业开发新的系列品种，开发常温固化、高温使用、潮湿固化及特定条件下使用的胶粘剂以满足国内日益增长的市场需求。

2 新型胶粘剂的开发

2.1 环氧胶

环氧胶对各种金属和大多属非金属材料都具有良好的粘接性能，俗称“万能胶”，广泛用于建筑、汽车、电子、家具，日常生活等。环氧胶是建筑用胶的主要胶种，用于建筑构件的粘接，如用于钢筋混凝土外部的修补胶，水下工程的水下结构胶和金属结构加固的金属结构胶等。目前主要用于旧建筑的补强加固，新建筑的现场施工。环氧树脂胶粘剂国内产量约 10kt，到 2000 年可达 20kt。随着建筑业的发展，特别是楼房已成为城镇建筑的主体，室内装饰日益普及，建筑用胶量在迅速增加。

环氧胶粘合力强，收缩率小，耐腐蚀，电绝缘性好，但较脆，耐冲击性差，需用增韧剂改性。

日本合成橡胶公司推出的高弹性冷固性环氧粘合剂为双组分型，其中环氧树脂通过特殊的交联作用改性后，再与聚酰胺反应，后者是作为熟化剂使用的、新产品具有很强的耐冲击性和耐剥离性，在抗水性、抗温性、热老化性和抗剪切强度方面性能超过通用产品。

新产品具有二种类型：标准型和快速熟化型，前者需 15 小时达到起始强度，后者只需 2 小时，欧洲公开的这种胶粘剂组分为 DER331.47.5 分，新戊二醇二缩水甘油醚 8.0 分，双氰