

聚乙烯醇缩丁醛树脂的性能及应用

苑会林 马沛岚 王 婧 李 军 郭 娴

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要 概述聚乙烯醇缩丁醛(PVB)的基本性能、反应原理、生产方法及在安全玻璃、工程塑料、纤维、陶瓷花纸、铝箔纸、粘合剂等方面的应用,阐述了我国PVB生产技术改造及向特殊应用领域发展的必要性。

关键词 聚乙烯醇缩丁醛 生产方法 性能 应用

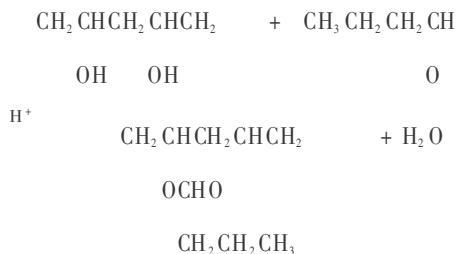
聚乙烯醇缩丁醛(PVB)是聚乙烯醇(PVAL)与丁醛的缩合物,呈白色粉末状;可溶于醇类(如甲醇、乙醇、丁醇)、酮类(如丁酮、环己酮)、氯代烃类(如氯乙烷、二氯乙烷)、芳烃类(如苯、甲苯、二甲苯),极易溶于醇-苯混合溶剂;与邻苯二甲酸酯、癸二酸酯等增塑剂,及硝酸纤维素、酚醛树脂、环氧树脂等有良好的相容性;具有较高的透明性、耐寒性、耐冲击性,耐紫外线性良好;对金属、玻璃、木材、陶瓷、纤维制品等有良好的粘结力。

PVB的制造通常是将PVAL先溶解于水中,在搅拌下加入丁醛和催化剂(如盐酸或硫酸),保持在15~50℃进行缩醛化反应,生成的缩醛化产物经水洗、离心、干燥即得成品。主要用于制造夹层玻璃(如安全玻璃、防弹玻璃等)的中间膜、涂料(如磷化底片、金属涂料、木材涂料及金属真空蒸镀用涂料等)及胶粘剂等。

1 PVB树脂的生产

1.1 PVB树脂的生产原理^[1~3]

PVB是在盐酸等酸性催化剂的催化下,PVAL分子中的羟基与丁醛进行缩合反应生成的,并析出水。反应式如下:



1.2 PVB树脂的生产方法

PVB树脂已工业化的生产方法有3种:一步法、沉淀法、溶解法。我国PVB树脂的生产均采用沉淀法。

(1) 一步法

将聚乙酸乙酯(PVAC)与盐酸混合,进行水

解,当水解接近结束时,加入丁醛,反应进行得很猛烈,结果生成稍硬的物质,加水后静置一段时间,使PVB完全析出,然后进行过滤、洗涤、干燥和包装。图1为一步法工艺流程。

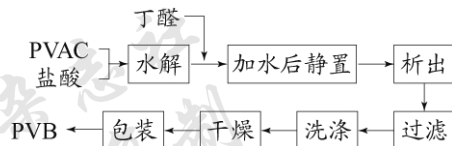


图1 一步法工艺流程

一步法中,PVAC的水解与PVB缩醛化同时进行。丁醛在盐酸中的缩醛化反应即使在低温也进行得相当迅速,以致在反应液加水稀释以前PVB即开始呈密实硬块析出,并带出部分水解的PVAC,因此很难洗去PVB产物中的酸。用该方法可以生产出不同丁醛基含量的PVB树脂。

(2) 沉淀法

先将PVAC用水溶解(85~90℃),然后将溶液过滤、压入缩醛釜,加入盐酸和丁醛,丁醛分二次加入,开始进行均相缩合,当反应到一定程度,PVB粒子由溶液中析出并悬浮于母液之中,即为非均相缩合反应。当缩合结束后,将物料放入水洗釜中,加水洗涤,并加碱进行稳定处理,然后过滤、干燥,即得粉状PVB。图2为沉淀法工艺流程。

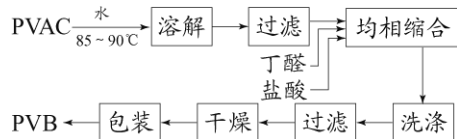


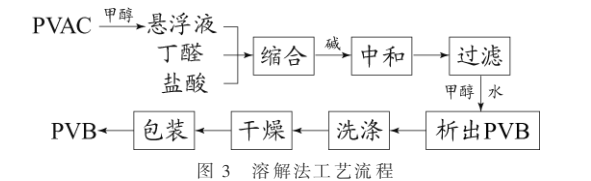
图2 沉淀法工艺流程

PVAC和丁醛进行缩合反应的温度较低、范围较窄,并且随着PVAC的规格不同而改变,因此缩合反应是个关键工序。为了得到细粉状的PVB,需要精确控制温度、时间和浓度,否则便会析出难溶的块状树脂状产物。沉淀法生产的PVB树脂,丁醛基含

量不到 55%,但是该方法不需要昂贵的溶剂和溶剂回收装置,生产成本较低。

(3) 溶解法

先把 PVAC 制成甲醇悬浮液,再加入盐酸和丁醛,在 60℃下反应 8 ~10 h,生成均匀的溶液,然后用碱中和到 pH = 6,过滤出杂质后,加甲醇和水,使 PVB 析出。再用 40 ~45℃的软水洗去未反应的丁醛和盐酸等杂质,在洗涤时加入一定量的环氧丙烷,可以提高产品的质量、缩短洗涤时间及减少洗涤水的用量,最后干燥得到成品。图 3 为溶解法工艺流程。



溶解法需要用大量的甲醇做溶剂,成本较高,但是可以生产出丁醛基含量为 65% ~80% 的 PVB 树脂。

2 PVB 树脂的生产现状

目前全世界 PVB 树脂的生产能力约 13 万 t/a,主要集中在美国、西欧和日本,其中美国是最大的生产国和消费国。孟山都公司是全球最大的 PVB 生产公司,其生产能力约占世界生产能力的 50%。国外 PVB 树脂的生产均使用不同牌号(即不同聚合度)的 PVAC 直接进行生产,并且采用一步法、沉淀法、溶解法并存的工艺路线^[4]。

我国 PVB 工业起步于 20 世纪 50 年代,但发展缓慢,“七五”期间 PVB 在陶瓷花纸及真空镀铝行业的开发应用取得了突破,从而促进了行业的发展。现在我国已有近十余家 PVB 树脂生产厂,如青岛昊成树脂有限公司、辽宁省锦化化工集团、湖南省湘维有限公司等,生产能力约为 4000 t/a,产品主要为低粘度树脂,约占 PVB 总产量的 94%,生产工艺全采用 PVAC 1799 溶解-沉淀法,产量一直徘徊在 2000 t/a 左右。

我国 PVB 薄膜加工厂有 4 家,生产能力近 3200 t/a。最大的秦皇岛嘉华塑胶有限公司于 1993 年投产,年产 3000 t PVB 薄膜,所需高粘度树脂全部进口,可生产单色和双色 PVB 膜片。天津市燕化新材料有限公司正在建设 4000 t/a PVB 薄膜项目,项目建成后,预计年产量将满足国内市场 60% 的需求^[4,5]。

3 PVB 的应用

PVB 树脂最大的用途是以 PVB 高粘度树脂为原料,加工成 PVB 薄膜以作为安全玻璃夹层(中间膜)。除此之外,还广泛用于涂料、粘合剂、陶瓷花纸、铝箔纸等方面。表 4、表 5 为近年来国内外 PVB 树脂的消费分配。

表 4 近年来我国 PVB 树脂消费分配	
用 途	比例 / %
真空镀铝纸、铝箔纸	44
陶瓷花纸	22
涂料粘合剂	17
工程塑料	7
安全玻璃	6
其它	4

表 5 近年来美国、日本、西欧 PVB 树脂消费分配 %			
用 途	美国	日本	西欧
汽车安全玻璃	57	75	55
建筑安全玻璃	32	5 ~10	30
其它	11	15 ~20	15

3.1 用作安全玻璃中间膜^[6]

PVB 膜片是用于制造安全玻璃、防弹玻璃的特殊产品。安全玻璃是在两层普通玻璃之间夹入一层 PVB 膜片制成的特种玻璃,具有良好的低温冲击强度、挠曲性、透光性及耐光、耐候性、隔音、隔紫外线等性能。在受到外界强烈冲击时,PVB 膜片能够吸收冲击能量,使这种玻璃不发生破碎或防止碎片伤人,而且加入 PVB 膜片的安全玻璃具有透明度高、耐水、耐老化等特性,并能在 -60℃ 的环境里使用,此外还可以用作透明材料以代替有机玻璃。把玻璃与 PVB 膜多层复合即可制造军用防弹玻璃。该项目尚处于成长期,具有极强的生命力。

表 6 为 PVB 膜与其它材料的力学性能对比。从表 6 可以看出,PVB 中间膜具有柔软而强韧的性质,其拉伸弹性模量约为玻璃的 1/2 000,而断裂伸长率却为玻璃的 3000 倍以上。中间膜的断裂能比不锈钢及高强度纤维大。

表 6 PVB 膜与其它材料的力学性能对比				
项 目	PVB 膜 (可塑化 PVB)	玻璃	不锈钢	高强度纤维
拉伸弹性模量 / GPa	0.04	70	200	124
拉伸强度 / MPa	32	50	1 720	2 760
断裂伸长率 / %	250	0.071	2.0	2.5
断裂能 / MJ · m ⁻¹	55	0.018	17.2	34.5

表 7 为不同类型的特种玻璃性能比较。从表 7 可以看出,各种类型的玻璃中安全防护性能最好的就是夹层玻璃。

表 7 不同类型的特种玻璃性能比较

项 目	退火玻璃	热增强玻璃	钢化玻璃	夹丝玻璃	夹层玻璃		
					退火夹层	热增强夹层	钢化夹层
允许荷载系数	1	1.6	3.0	0.5	0.75	1.5	3.0
冲击性能	撞击易破碎	受大力撞击才破碎	受大力撞击才破碎	受撞击容易破碎	撞击容易破碎	较大力撞击才破碎	较大力撞击才破碎
碎片状态	长条形大块, 边角尖利	与退火玻璃相似	正方形细小碎片	与退火玻璃相似, 有锯齿形碎片和长短不一的钢丝	与退火玻璃相似的碎片粘在中间膜上	与退火玻璃相似的碎片粘在中间膜上	碎片粘在中间膜上
安全性	不安全	不安全	安全, 对人体无伤害	较安全, 仅少量小碎片掉落	最安全, 无碎片掉落, 不对人体造成伤害		
破碎后防护性	无防护性, 部分碎片掉落	无防护性, 碎片掉落	无防护性, 碎片掉落	有一定的防护性	有良好的防护性, 夹层玻璃仍保持原来形状		

在 PVB 中加入 30% ~40% 的增塑剂, 用挤压法或流延法制成薄膜, 再由两层或数层玻璃与作为中间层的 PVB 膜在加热、加压下牢固结合在一起制成安全玻璃。当外层玻璃被打破时, 只形成一条不规则的裂纹(枪击时则成辐射状), 碎片仍牢固地粘在中间膜上不飞散、脱落、使人致伤, 而且在一定时间内(在不影响视线的情况下) 可以继续使用, 安全性能好。因此广泛用于汽车的挡风玻璃, 飞机、高层建筑门窗的玻璃及特殊防护玻璃, 如银行和商店的贵重物品陈列橱玻璃、高级仪器仪表的防护玻璃、动物园中水族馆的水槽玻璃等。

进入 20 世纪 80 年代后, 我国 PVB 薄膜才开始用于汽车、建筑等领域。随着我国经济的发展, PVB 薄膜的用量正以每年 60% ~100% 的速度迅速增长, 2000 年的用量约 7 000 t 左右, 其中大部分为进口。

PVB 薄膜作为汽车和建筑安全玻璃的中间膜, 在国外有较大的用量。美国、西欧和日本在这方面的用量占 PVB 总产量的 80%。

3.2 在工程塑料及纤维方面的应用^[7]

- ①将加有增塑剂的 PVB 溶液涂覆在各种纺织品上, 可使其具有防水性、防污染性等, 并且不破坏纺织品的原有手感和风格, 添加胶粘性树脂、固化剂等可以提高涂覆效果。
- ②作纤维处理剂。
- ③可注塑成具有高冲击性和高强度模量的机电部件及软管、硬管、棒材等。
- ④玻璃钢基层压材料。
- ⑤用于电导体照像术、人造海绵、印刷电路等。

3.3 在陶瓷花纸上的应用

PVB 花纸(亦称大膜花纸) 是由 180 g 木造纸压上聚氯乙烯膜后, 涂上 PVB 膜层, 再印上花纹制成。

该花纸的特点是使用方便、成本低, 比原胶小纸贴花工序大大减少, 彩烧率较高。目前我国大多数瓷厂已形成比较正规的生产线, 进行标准化生产, 因此自 1985 年以来, 陶瓷花纸行业对 PVB 的需求量不断增加, 目前用量占 PVB 树脂的 22%。

3.4 在铝箔纸上的应用^[8,9]

随着国民经济和出口贸易的迅速发展, 对产品的包装装潢要求越来越高, 为了降低成本, 提高经济效益, 用 PVB 作为涂料的真空镀铝纸应运而生, 且发展迅速, 是目前我国 PVB 树脂用量最大的领域, 占 PVB 树脂的 44%。

3.5 在粘合剂行业中的应用^[10~12]

PVB 中含有羟基、乙酰基和醛基, 具有很高的粘接性能, 因此可以制成各种粘合剂, 如玻璃粘合剂、金属粘合剂、漆包线粘合剂、热封粘合剂、“转印商标”粘合剂、薄膜粘合剂、压敏型粘合剂或其它粘合剂。

随着人民生活水平的提高, 过滤嘴烟需求量迅速增加, 为保护人们的健康, 卫生部门要求甲级烟 100% 接嘴, 使滤嘴用的水松纸猛增, PVB 作为粘合剂的使用量也大大增加。另外, PVB 树脂与其它树脂混溶后, 可以增加其粘结性能, 制成各种不同用途的粘合剂, 广泛应用于木材、陶瓷、金属、塑料、皮革等材料的粘接。

3.6 在涂料行业中的应用^[13~15]

由于 PVB 具有粘接强度高, 耐寒性、耐油性、耐磨性、防腐性好等特点, 故被广泛应用于木材涂料、金属涂料、金属底漆、金属用油墨、金属箔的涂料、真空蒸镀用涂料、混凝土涂料、防水涂料、皮革用涂料、光泽面保护涂料等。

用 PVB 制成的地面涂料不仅粘结力强、成膜性好、涂层柔韧, 并且具有耐磨、耐水、耐晒、耐酸、耐碱

等特点, 适合于公共建筑和民用住宅的地面装饰。在涂料应用领域, PVB 可配制底漆、烤漆、清漆等, 国内主要有缩丁醛磷化底漆、改性咪 漆等。此外, PVB 还可以和各种热固性树脂进行交联反应, 显著地促进固化涂料韧性层的柔软性和粘着性。它可以用于窗玻璃的涂层, 防止玻璃震裂。在电气工业中, PVB 则经常被用作包线的绝缘漆。

4 结语

国外 PVB 树脂大部分用于生产 PVB 薄膜, 而我国由于大部分是低粘度树脂, 用途仅局限在陶瓷花纸和铝箔纸粘贴等, 因此应加强对高粘度树脂的研究和生产, 这就需要在原有生产基础上进行技术改造, 并在工艺改造和提高产品质量上下功夫。为加快发展我国 PVB 高、低粘度树脂的生产, 首先应该抓 PVB 新产品的研究和开发, 努力开拓新的应用领域。如水溶性 PVB 乳液在国内是一项空白, 填补这一空白, 将给 PVB 开拓新的市场。另外, 还需开发 PVB 在涂层方面的应用。对于像 PVB 树脂这样一个合成材料的较小品种来说, 生产上的发展和应用上的开拓是相互依存的, 只有重视应用技术, 并富有成效, PVB 的生产才会得以发展。

参考文献

1 李忠森, 罗顺贻. 聚乙烯醇缩丁醛发展现状. 维纶通讯, 1992, (1): 1

2 许长清. 合成树脂及塑料手册. 北京: 化学工业出版社, 1991.
3 沈阳新生企业公司译. 聚乙烯醇及其衍生物. 第二册. 北京: 中国工业出版社, 1965.
4 刘颖隆. 聚乙烯醇——维纶工业数据手册. 重庆: 中国化纤工业协会, 1998.
5 郑东朝, 曹连宝. 阻燃型维尼纶纤维的生产开发. 金山石油化纤, 1995(4): 4
6 Kotani, Taka, Yashimasa. Transparent high-density polyethylene film and process for its production. JP 108042. 1987-05-21
7 Uozu, Nobuo, Takanezawa. Adhesives for copper laminates. JP 79112939, 79112940. 1979-09-04
8 Kreuzer, Birkhofer, Antonio. Use of pigment preparation for the manufacture of pastes, printing inks and paints. JP 230388. 1993-05-19
9 Tenchev K, Semerdjier St, Novakov P. Klebstoffe zum herstellen von verbunden aus aluminium-und poly thylene-folien. Adhension, 1971, (11): 368
10 Baldridge, Donald B. Process of making a polyvinyl butyral composite interlayer for laminated safety glass. US 3982984. 1976-09-28
11 Shift, Milo B. Key telephone system with directly associated station cards and sets. US 3973085. 1976-08-03
12 Blackfan, Cyrus L. Ink printing on polyurethane surface. US 3591402. 1971-07-06
13 Mannheim, Jose R. Ornamental laminated product. Ger 2837768. 1979-05-15
14 Postupack, Sylvester D. Color strips of graduated intensity on a substrate. Ger 2841287. 1980-04-30
15 Roderman, Dieter H, Gertrud. Bullet-proof glass pane with lower thickness and weight. Ger 2903115. 1980-03-13

PROPERTY AND APPLICATION OF POLYVINYL BUTYRAL RESIN

Yuan Huilin, Ma Peilan, Wang Jing, Li Jun, Guo Xian

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The basic property, reaction principle, manufacture method and applications of PVB in the safe glass, engineering plastic, fiber, ceramic bristol paper, aluminum foil paper, adhesive, etc. are introduced. The necessity of manufacture technology re-formation and developing the special application of PVB in our country is also presented.

KEYWORDS PVB, production method, property, application

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名_____单位_____

通讯地址_____电话_____邮政编码_____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页_____

广告中有关_____的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031