

收稿日期: 2010-10-07

作者简介: 张虎极 (1984-), 男, 硕士, 主要从事硅烷改性密封胶的研发及应用。E-mail: kakashi0710@yahoo.com.cn.

单组分硅烷改性聚醚密封胶的研制

张虎极, 王翠花, 赵瑞

(湖北回天胶业股份有限公司, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 以MS预聚物、增塑剂、碳酸钙、气相法白炭黑、硅烷偶联剂和催化剂制备了单组分硅烷改性聚醚密封胶。讨论了催化剂、碳酸钙及硅烷偶联剂对密封胶性能的影响。实验结果表明, 每100份MS预聚物用20~40份增塑剂、100~120份纳米碳酸钙、1~2份催化剂及2~7份硅烷偶联剂制备所得密封胶性能最优。

关键词: 硅烷改性聚醚; 密封胶; 催化剂; 碳酸钙; 硅烷偶联剂

中图分类号: TQ436⁺.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-5922 (2011) 03-0055-03

1 前言

有机硅密封胶和聚氨酯密封胶均广泛应用于各工业领域中, 但它们都存在一些缺点, 如有机硅密封胶易污染粘接区邻近部位、表面涂饰性差; 聚氨酯密封胶有刺激气味, 易产生气泡^[1-4]。日本钟渊化学工业(株)早在上世纪80年代就研制出硅烷改性聚醚(MS Polymer)密封胶^[5], 综合了有机硅及聚氨酯2者优点, 具有粘接材料广泛、不含异氰酸酯、环保、耐候性优异等特点^[6]。硅烷改性聚醚密封胶近年来在国内发展迅速, 具有广阔的发展空间。

2 实验部分

2.1 实验原料

硅烷改性聚醚(MS Polymer), 日本钟渊化学; 钛白粉R706, 杜邦公司; 紫外吸收剂Tinuvin326, 光稳定剂Tinuvin770DF, 瑞士汽巴精化股份公司; 邻苯二甲酸二癸酯, 美国埃克森美孚石油公司; 重质碳酸钙CC905, 广西贺州市科隆粉体有限公司; 纳米碳酸钙, 美国特种矿物; 气相法白炭黑, 德国瓦克; 乙烯基三甲氧基硅烷(A-171), N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三



甲氧基硅烷(A-1120), γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(A-187), 湖北新蓝天新材料股份有限公司; 二月桂酸二丁基锡, 德国高斯米特; 改性有机锡, 自制。

2.2 密封胶的制备

将MS预聚物, 填料, 增塑剂, 触变剂, 紫外吸收剂, 光稳定剂加入行星搅拌机中高温真空脱水2 h。待预混料降温至50℃以下, 加入硅烷偶联剂及催化剂, 搅拌0.5 h, 出料装入高密度聚乙烯塑料管中保存备用。

2.3 密封胶性能测试

表干时间: 在(25±2)℃、(55±5)%RH条件下, 在干净的玻璃板上涂上适量的密封胶, 厚度约2 mm, 每隔1 min用手指轻触胶面, 至不粘手的时间即为表干时间。

拉伸强度及断裂伸长率: 按GB/T 528—1998硫化橡胶和热塑性橡胶拉伸性能测定法进行测试。将模具置于箔纸上, 用胶枪将密封胶注入模具里, 用刮刀刮平, 去掉多余的密封胶, 从箔纸上取下模具, 胶层厚度为2.5~3.0 mm, 在温度(23±5)℃、(55±5)%RH的条件下固化7 d, 取出胶片, 将其切成规定尺寸的哑铃形试片。以500 mm/min的拉伸速度, 测试常温拉伸强度和伸长率。

硬度: 按GB/T 531—1999测试。

拉伸剪切强度：参照GB/T 7124规定进行。标准试样的搭接长度是 (10.0 ± 0.5) mm，粘接层厚度为 (1 ± 0.2) mm。钢试片需用No.3刚玉砂布均匀打磨，用乙酸乙酯擦干净，于 $105 \sim 110$ °C烘干，放入干燥器中备用。试片用胶粘接后需在温度 (23 ± 5) °C、 (55 ± 5) %RH的条件下固化14 d后进行测试。

3 结果及讨论

3.1 MS预聚物结构及其固化机理

MS预聚物结构及其固化机理见图1。

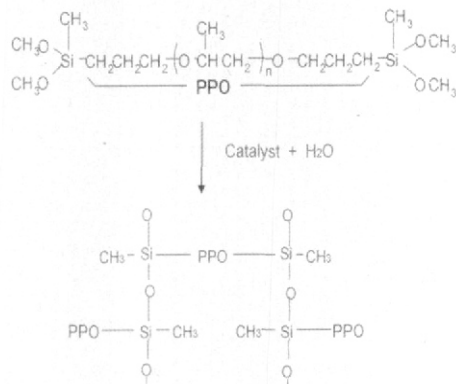


图1 MS预聚物结构及其固化机理

Fig.1 Structure of MS polymer and its curing mechanism

3.2 基本配方

原料	质量份
KANEKA MS预聚物	100
邻苯二甲酸二癸酯	20~40
纳米碳酸钙	80~140
二氧化钛	5~15
紫外吸收剂 Tinuvin326	0.5~1.5
光稳定剂 Tinuvin770DF	0.5~1.5
A-171	2~5
A-1120	2~7
气相法白炭黑	2~5
有机锡催化剂	1~2.5

3.3 催化剂对密封胶性能的影响

催化剂对密封胶的表干时间及贮存稳定性有很大的影响，选择合适的催化剂及其用量对密封胶的性能很关键。2种有机锡催化剂对密封胶性能影响见表1。

由表1可以看出，改性有机锡活性高于二月桂酸二丁基锡，添加更多量的二月桂酸二丁基锡可达到与改性有机锡相当的固化效果，但可能造成密封胶体系不稳定，从而出现老化试验后黏度增大，甚至固化的现象。

本体系中选用改性有机锡作为催化剂，添加量为每100份预聚物加入1.5份，表干时间适中为14 min，且密封胶贮存稳定性好。

表1 催化剂对密封胶性能的影响
Tab.1 Effect of catalyst on sealant properties

MS预聚物/ 质量份	二月桂酸二丁基锡/ 质量份	改性有机锡/ 质量份	表干时间/ min	贮存稳定性*
100	1	—	27	无变化
100	1.5	—	21	无变化
100	2	—	12	黏度增大
100	—	1	17	无变化
100	—	1.5	14	无变化

* 将制备的密封胶置于70 °C环境中，168 h后观察密封胶变化情况。

3.4 碳酸钙对密封胶性能的影响

碳酸钙是密封胶的常用填料，碳酸钙种类对密封胶

的性能有不同的影响。配方中选用重质碳酸钙及表面处理过的纳米碳酸钙进行试验，结果见表2。

表2 碳酸钙对密封胶性能的影响
Tab.2 Effect of calcium carbonate on sealant properties

碳酸钙/质量份	重质碳酸钙			纳米碳酸钙		
	100	120	140	100	120	140
拉伸强度/MPa	1.7	1.9	2.2	2.0	2.3	2.6
断裂伸长率/%	350	330	307	420	380	343
邵A硬度	50	53	57	45	47	51

注：配方中MS预聚物为100质量份；增塑剂为20~40质量份。

由表2可知，随着碳酸钙加入量的增加，密封胶拉伸强度增大，断裂伸长率略有下降，邵A硬度增大。纳米碳

酸的补强效果优于重质碳酸钙，前者的拉伸强度高，断裂伸长率也高，而邵A硬度较低。

重质碳酸钙的粒子粒径较大,一般在微米级以上,比表面积较小,而且其表面有较强的亲水性,与非极性硅橡胶的界面粘合作用很弱,补强作用明显小于纳米碳酸钙。但是,以纳米碳酸钙为填料所制得的密封胶黏度也更大。

3.5 气相法白炭黑对密封胶性能的影响

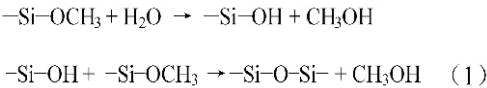
气相法白炭黑具有良好的补强性、触变性、增稠性,被广泛应用于密封胶、胶粘剂、涂料等相关领域。每100份MS预聚物添加约2~5份。随着气相法白炭黑用量的增加,密封胶黏度增大,触变性优异。

气相法白炭黑的作用机理是当其在密封胶体系中均匀分散后,可以形成白炭黑聚集体网络,聚集体通过表面的硅羟基与聚合物形成氢键,使体系的流动性受到限制,密封胶的黏度增大。但是,在剪切力的作用下,氢

键和二氧化硅网络受到破坏,体系黏度又会下降,即发生触变效应^[7]。

3.6 偶联剂对密封胶性能的影响

乙烯基三甲氧基硅烷(A-171)是一种常用的密封胶脱水剂,可以除去填料中残余水分,从而提高密封胶的贮存稳定性。脱水机理见式(1)。每100份MS预聚物添加量为2~5份。



在基本配比相同的情况下,选用N-(β-氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷(A-1120)、γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(A-187)2种硅烷偶联剂进行试验,结果见表3。

表3 硅烷偶联剂对密封胶性能的影响
Tab.3 Effect of silane coupling agent on sealant properties

品种	表干时间/min	邵A硬度	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	拉伸剪切强度/MPa
A-1120	10	50	2.3	380	1.87
A-187	18	47	2.5	560	1.44

由表3可见,加A-1120者表干时间较短,其原因是A-1120中含有双氨基结构,对密封胶的固化交联有助催化作用,反应速度较快,密封胶固化弹性体的硬度上升也就越快,因此硬度略高于添加A-187的配方。加A-1120者粘接性能较添加A-187要好。而添加A-187有助于提升密封胶自身的强度,且断裂伸长率增大明显。

4 结语

(1) 选用改性有机锡作为催化剂,添加量为每100份预聚物加入1~2份,表干时间适中且贮存稳定性好。

(2) 选用纳米碳酸钙为主要填料,拉伸强度及伸长率均优于重质碳酸钙。

(3) 在配方中添加2~5份A-171能改善其贮存稳定性;添加A-1120可使粘接性能更优;添加A-187可使密封胶拉伸强度及伸长率增大。在配方设计中若需制备粘接性能较高的密封胶选用硅烷偶联剂A-1120;若需制备

高弹性的密封胶则选用硅烷偶联剂A-187。

参考文献

[1]黄未雨,等.硅烷化聚氨酯技术在汽车工业中的应用[J].粘接,2005,26(2):44-46.
[2]曹云来,方珏,张祖宣,等.单组分硅烷封端聚氨酯密封胶的研制[J].粘接,2007,28(1):24-25.
[3]史小萌,戴海林,马启元.硅烷化聚氨酯及其密封胶的制备和性能研究(Ⅲ) 6 热固性树脂.200318(1):10-13.
[4]胡勤斌,陈世龙,聂华英.单组分硅烷化聚氨酯密封胶的研究[J].中国胶粘剂,2005,14(8):31-34.
[5]黄应昌,吕正云.弹性密封胶与胶粘剂[M].北京:化学工业出版社,2003.437.
[6]Feng T M,Waldman B A.Silyated urethane polymes enhance properties of construction sealants[J].Adhesives Age,1995,38(4):30-32.
[7]杨本意,段先健,李仕华,等.气相法白炭黑的应用技术[J].有机硅材料,2003,17(4):28-32.

Preparation of one-component MS polymer based sealants

ZHANG Hu-ji, WANG Cui-hua, ZHAO Rui

(Hubei Huitian Adhesive Enterprise Co.,Ltd.,Xiangyang,Hubei 441003,China)

Abstract: One-component modified silicone polyether sealant was prepared from MS polymer,plasticizer,calcium carbonate,fumed silica,silane coupling agent and catalyst.Effects of catalyst,calcium carbonate and silane coupling agent on properties of the sealant were studied.The experimental results indicated that the properties of the sealant were perfect when the amount of plasticizer is 20~40pbw,nano-meter calcium carbonate is 100~120pbw,catalyst is 1~2pbw and silane coupling agent is 2~7pbw,and the amount of MS polymer is 100pbw.

Key words: MS polymer;sealant; catalyst;calcium carbonate;silane coupling agent