

收稿日期: 2016-08-05

作者简介: 赵苗(1985-), 女, 博士, 主要从事有机硅密封胶与改性硅烷密封胶的研发工作。在国内外期刊会议上发表多篇学术论文。E-mail: zhaomiao_sanyou@163.com。

硅烷改性聚醚密封胶的研究进展

赵苗, 吴玉昆, 高之香, 李建武, 李士学

(三友(天津)高分子技术有限公司, 天津 300211)

摘要: 详细阐述了硅烷改性聚醚预聚体的合成方法和硅烷改性聚醚密封胶的性能特点、配方及固化机理, 并综述了硅烷改性聚醚密封胶的最新研究进展和应用现状。

关键词: 硅烷改性聚醚; 密封胶; 合成; 配方

中图分类号: TQ 436+.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-5922 (2016) 12-0059-05

综述

近年来, 由于我国实行了更为严格的环境卫生法规, 传统的聚氨酯密封胶因含有游离的异氰酸酯, 并且固化时容易形成气泡, 其在很多领域的应用受到限制, 而硅酮密封胶因撕裂强度低、涂饰性差、容易污染建材, 其应用也受到一定限制。硅烷改性聚醚密封胶兼具聚氨酯密封胶和硅酮密封胶的优点, 克服2者的性能不足, 具有优良的力学强度、涂饰性、耐污性, 且产品中无异氰酸酯及有机溶剂, 是国内外新型弹性密封胶的主要发展方向。

硅烷改性聚醚密封胶(简称MS密封胶)又称有机硅改性聚醚密封胶和端硅烷基聚醚密封胶, 它是一种以端硅烷基聚醚(以聚醚为主链, 2端用硅氧烷封端)为基础聚合物制备的高性能环保密封胶。该密封胶的良好综合性能与其基础聚合物的特殊结构有很大关系。

MS密封胶具有如下优异性能:

1) 对基材广泛的粘接性。由于端硅烷基聚醚的低表面能和高渗透力, 使其对多数无机、金属和塑料基材具有良好的润湿能力, 从而对基材产生良好粘附性。

2) 优良的耐候性和耐久性。端硅烷基聚醚以聚醚为长链, 以硅烷氧基封端, 聚醚长链具有低不饱和度、高分子质量且分布窄的特点。其端基是可水解的硅氧烷基团, MS密封胶经过室温湿固化会形成以Si-O-Si键为交联点、柔性聚醚长链相连接的网络结构, 这种体系不仅具有优良的耐候性、耐水性、耐老化和耐久性能, 而且能有效地抑制和避免密封胶长期使用后表面裂纹的产生。

3) 环保性。硅烷改性聚醚是以硅烷氧基封端聚醚的长链结构, 不像聚氨酯密封胶含

有毒性的异氰酸酯基团和游离异氰酸酯。端硅烷基聚醚黏度低, 具有良好的作业性, 无需使用有机溶剂调节配方的工艺操作性能, 因此, 硅烷改性聚醚胶的挥发性有机物(TVOC)含量很低。

4) 可涂饰性。普通的硅酮密封胶表面不能刷漆上色, 只能根据用户需求调配成用户所需的颜色; 而硅烷改性聚醚胶可刷漆上色, 具有较好的可涂饰性。

硅烷改性聚醚胶由于具有优异的性能, 已越来越受市场的关注。据日本建筑用密封胶分类统计, 硅烷改性聚醚胶在日本密封胶市场占有率, 自1995年起就始终位居首位。近年来, 其在欧洲密封胶市场的份额也逐步扩大。在我国, 硅烷改性聚醚胶已成为密封胶行业研发的热点。

1 硅烷改性聚醚预聚体的合成方法

日本钟源化学研制的硅烷改性聚醚, 是通过将含有可水解基团的硅烷化合物, 以相关化学反应连接到平均相对分子质量为5 000~10 000且具有双官能度的聚醚的端基上制得。该硅烷改性聚醚的合成通常由2步法完成^[1]。

第1步(I): 以烯丙基聚醚醇、端羟基聚醚等为原料, 以二卤甲烷(H_2CX_2)为扩链剂, 以苛性碱作为催化剂, 通过扩链反应制得烯丙基封端的聚醚中间体。第2步(II): 在铂系催化剂存在下, 通过端硅烷基化反应将精制的中间体与甲基二甲氧基硅烷反应制得硅烷改性聚醚。其合成路线见图1。

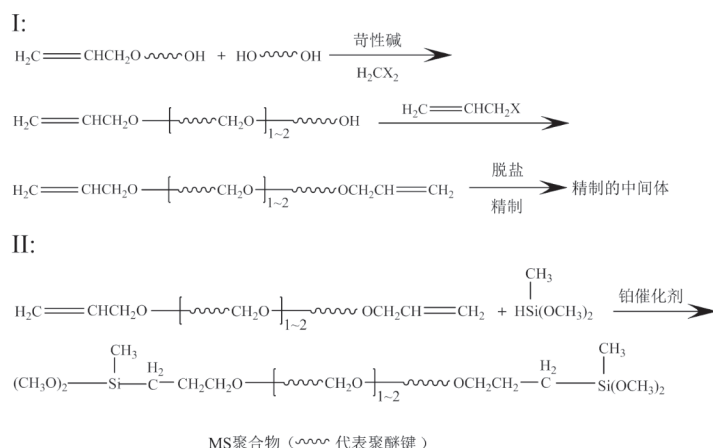


图1 硅烷改性聚醚合成步骤
Fig.1 Synthesis steps of silicone-modified polyether

瓦克杂化STP-E (Silane-Terminated Polyethers) 基础聚合物是一类以功能性硅烷与端NCO预聚体反应制得的硅烷改性聚醚^[2]，其合成路线见图2。分子主链结构是低表

面能的聚醚链，这一分子结构赋予杂化STP-E密封胶优异的涂刷性能。分子链的末端为甲氧基硅烷，类似于硅烷偶联剂的结构，使得杂化STP-E密封胶对基材的粘附力更佳。

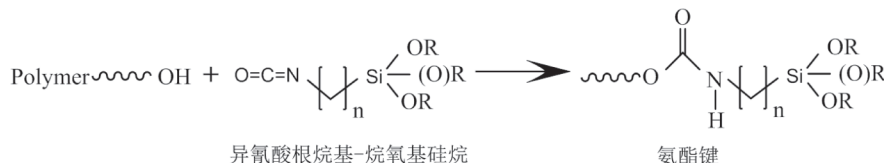


图2 GENIOSIL®STP-E基础聚合物的合成路线
Fig.2 Synthesis route of GENIOSIL®STP-E base polymer

2 MS密封胶的制备及固化机理

2.1 MS密封胶的制备

MS密封胶的配方与硅酮密封胶的配方体系相似，主要由基础聚合物（基胶）、增塑剂、交联剂、填料、催化剂、粘接促进剂和助剂组成^[3]。

2.2 MS密封胶的固化机理

MS密封胶的固化机理与单组分RTV硅酮密封胶的一样，属湿固化，在室温、潮气和适当催化剂（胺类、锡类等）存在下，端烷氧基中的烷氧基先水解成硅醇基团（Si-OH）；接着Si-OH基团之间或Si-OH和Si-OCH₃之间缩合，释放出水或甲醇，形成Si-O-Si键；最后交联成以Si-O-Si键为网络交联点，交联点之间为柔性聚醚链的体型结构弹性体。反应机理如图3所示^[1]：

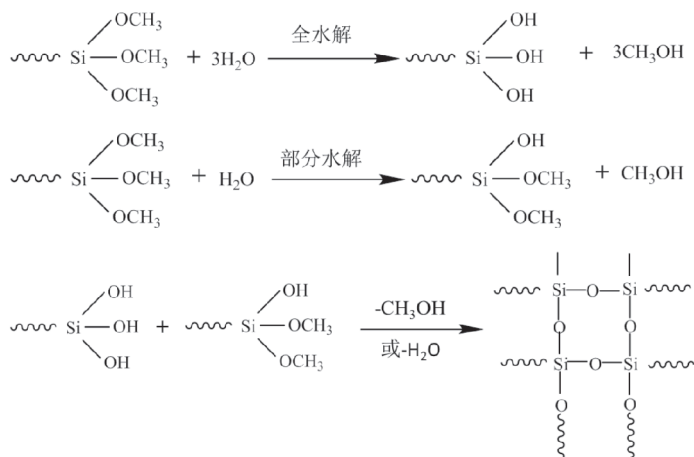


图3 MS密封胶的固化机理
Fig.3 Curing mechanism of silicone-modified polyether based sealants

硅烷改性聚醚可有2个或3个端烷氧基，在固化后其柔韧性和模量有差别。一般2个烷氧基封端的预聚物固化后，产物的相对柔性和伸长性较好^[4]。

在湿气条件下，硅烷结构能够发生脱醇反应而交联固化，因此末端的硅烷结构的反应活性决定了密封胶的固化速率。例如，瓦克 GENIOSIL® STP-E30 (α -二甲氧基硅烷)，GENIOSIL® STP-E35 (γ -三甲氧基硅烷) 有着不同的末端结构。 α -二甲氧基硅烷的氨基甲酸酯结构与硅原子上面相连的甲氧基间隔一个亚甲基，推电子结构氨基甲酸酯的诱导作用会导致甲氧基被活化而具有较大的反应活性（见图4）。 γ -三甲氧基硅烷分子中2者的间隔为3个碳原子，诱导作用减弱，湿固化活性远低于 α -二甲氧基硅烷^[2]。基于 α 诱导作用，瓦克 GENIOSIL® STP-E30在不添加有机锡催化剂的条件下，具有快速固化的特点，可用于高环保要求密封胶的制备。

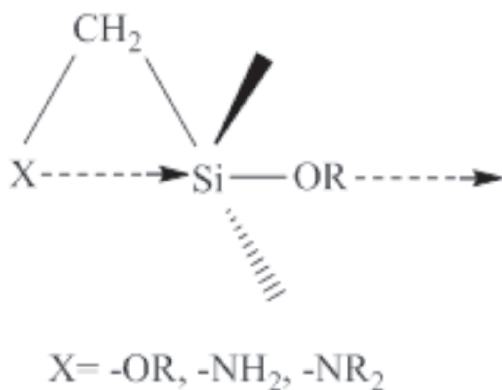


图4 α -效应活化硅烷中烷氧基团的示意图
Fig.4 Schematic of alkoxy groups in silicane activated by α -effect

3 我国MS密封胶的研究进展

近年来，国内研究人员对MS密封胶进行了相关研究。张虎极等^[5]以MS预聚物、增塑剂、碳酸钙、气相白炭黑、硅烷偶联剂和催化剂为原料制备了单组分MS密封胶。改性有机锡催化剂活性高于二月桂酸二丁基锡。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。在配方中添加2~5份乙烯基三甲氧基硅烷（A-171）能改善密封胶贮存稳定性；添加N-（ β -氨乙基）- γ -氨丙基三甲氧基硅烷（A-1120）可使粘接性能更优；添加 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷（A-187）可使密封胶拉伸强度及伸长率增大。薛

纪东等^[6]以端硅烷基聚醚（MS）为基础聚合物，制备了单组分湿固化MS密封胶。当催化剂U-220H用量达1.6份时，表干时间的减少趋于平缓；炭黑用量达到25份时，密封胶固化后的拉伸强度达3.9 MPa；A-1120的加入将增大密封胶体系的交联密度，降低其伸长率；吸水剂A-171的加入可有效提高密封胶的贮存稳定性。王翠花等^[7]研究了MS聚合物、填料、固化条件、胶层厚度对剪切强度的影响。MS聚合物模量增加，MS密封胶剪切强度也随之增加；炭黑与重质碳酸钙混合使用，既可以保持较高的力学强度，又可达到粘接胶层的内聚破坏；适当提高固化温度，能够短期内充分固化，有利于剪切强度的快速提高；低温下，交联速率低，可适当延长固化时间，有利于剪切强度的提高；搭接面胶层厚度在0.3 mm左右，可以达到较高的剪切强度。

曾军等^[8]以瓦克STP-E10为基础聚合物、PPG-2000为增塑剂、纳米碳酸钙和气相白炭黑为补强填料、氨丙基三甲氧基硅烷（KH-540）/3-苯胺基丙基三甲氧基硅烷（JH-A118）复配体系为偶联剂，制备了超高伸长率硅烷封端聚醚密封胶，该密封胶断裂伸长率高达810%，拉伸强度为2.7 MPa。陈中华等^[9]采用瓦克STP-E30和STP-E35为基础聚合物，制备了一种高性能单组分密封胶。由于 α 诱导作用的存在，STP-E30聚合物活性远高于STP-E35体系，通过末端烷氧基硅烷的脱水缩合，形成有效的交联网状结构。黄活阳等^[10]以有机硅改性聚醚树脂、聚氧化丙烯二醇、填料、硅烷偶联剂和催化剂等原料，制备出环保型单组分有机硅改性聚醚密封胶。聚氧化丙烯二醇作为环保型增塑剂，无毒无味，稳定性好，与MS聚合物具有相同的链段结构，相容性好，不会析出表面，也不会污染基材；当MS聚合物1和MS聚合物2复配比例为80:20时，MS密封胶的综合性能最佳；纳米碳酸钙经过表面处理后，表面具有反应活性，与MS聚合物的亲和性更好，能提高密封胶的机械性能，同时降低成本。

目前，国内MS胶正向着多功能性产品的方向发展。杨静等^[11]以端硅烷基聚醚预聚体100份、气相白炭黑17份、DOP25份、抗下垂剂3份、助剂适量、催化剂0.5~1份制备了透明型单组分有机硅改性聚醚密封胶（MS胶）。该密封胶具有优异的耐候性、高抗形变位移能力及良好的粘接性、涂饰性、低沾污性、环境友好性等特点，且透明性好，2 mm厚胶片透光率高达86%。周如江等^[12]公开了一种阻燃型单组分MS密封胶的制备方法，包

含MS预混料、交联剂、偶联剂和催化剂, MS预混料由20~60份硅烷改性聚醚、5~15份增塑剂、20~40份阻燃填料、10~30份补强填料、0.1~2份触变剂、0.1~2份功能助剂组成。该研究与现有技术相比, 制造出的产品具有阻燃性优异、粘接良好的特点, 适合建筑、交通运输、太阳能等的粘接密封。王翠花等^[13]制备了在低温下可快速固化的双组分MS密封胶, 并且具有良好的施胶工艺性和贮存稳定性。该双组分密封胶的A组分由MS聚合物、纳米碳酸钙、增塑剂、紫外吸收剂、光稳定剂、硅烷偶联剂及有机锡催化剂组成, B组分由MS聚合物或增塑剂、纳米碳酸钙、表面活性剂和蒸馏水组成。B组分水用量的增加, 表干时间加快, 当水为8份时, 双组分密封胶5℃下的固化综合性能较好。

4 MS密封胶的应用

MS密封胶本身具有弹性, 能经受材料的伸缩、振动而难于剥落, 可长期维持性能; 由于粘接性能优越, 可用于各种用途; 不污染石材, 几乎没有异味和挥发成分; 可作为最后涂层, 可湿对湿喷涂; 固化过程无气泡产生, 不影响材料的机械性能。基于此, MS密封胶可应用于如下领域^[14]:

(1) 建筑领域: 建筑物屋顶的防漏堵漏, 空调系统的密封, 建筑物的裂缝修补, 天窗安装和地板铺设, 装饰面板复合, 厨房、洗手间等附属设施接缝密封, 住宅门窗与混凝土结构的密封。

(2) 工业领域: 汽车高铁等门窗、挡风玻璃的密封, 顶棚地板与边框架的粘接, 船舶、集装箱、食品冷藏车等的粘接密封, 电梯轿厢加强筋粘接密封。

(3) 产品组装领域: 粘接同种或异种材料, 叠层板粘接密封和装饰面板的装配, 机械部件的组装。

5 结语

国外MS密封胶技术已经相对成熟, 在日本及欧美, MS密封胶的市场份额已经达到30%以上, 近年来上升趋势明显; 而我国在预聚体合成、密封胶制备及工程应用技术研究

等方面均比较薄弱, 由于预聚体的合成技术被国外垄断, 所以硅烷改性聚醚的采购价格高, 国内尚难以大规模工业化生产和应用。随着我国经济的迅速发展和人们生活水平的不断提高, 对密封胶的要求必然向高档化发展。因此, 深入研究硅烷改性聚醚预聚体的合成机理, 解决大规模生产的工艺控制问题, 形成具有自主知识产权的硅烷改性聚醚预聚体合成技术, 并加大硅烷改性聚醚的研发、生产和工程应用, 对我国航空、建筑、桥梁、列车等需要高性能密封产品的行业起着至关重要的作用。

参考文献

- [1] 张同标, 倪雅, 田明明, 等. 硅烷改性聚合物密封剂的研究进展[J]. 化工时刊, 2010, 24(12): 51-55.
- [2] 王洪宇, Wolfram Dr. Schindler, 韩颖娟, 等. 以 α -硅烷封端聚醚为聚合物的湿固化弹性粘合剂[J]. 中国建筑防水, 2010, (18): 21-24.
- [3] 姜从江, 韩颖娟, 陈磊, 等. 硅烷封端聚醚(STP-E)杂化体系密封胶与粘合剂的配方与性能研究[J]. 中国建筑防水, 2014, (6): 28-32.
- [4] 于剑昆. 国外硅烷改性聚醚密封剂的技术进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(4): 7-10.
- [5] 张虎极, 王翠花, 赵瑞. 单组分硅烷改性聚醚密封胶的研制[J]. 粘接, 2011, 32(3): 55-57.
- [6] 薛纪东, 李吉明. 单组分硅烷改性聚醚密封胶的研制及应用[J]. 化学与黏合, 2015, 37(5): 355-358.
- [7] 王翠花, 赵瑞, 韩胜利. 硅烷改性聚醚密封胶剪切强度的研[J]. 粘接, 2014, 35(3): 51-53.
- [8] 曾军, 胡新嵩, 曾辉文, 等. 超高伸长率硅烷封端聚醚密封胶的研制[J]. 中国建筑防水, 2015, (20): 20-23.
- [9] 陈中华, 李义博, 林坤华. 新型杂化STP-E密封胶的制备及研究[J]. 中国建筑防水, 2014, (24): 29-31.
- [10] 黄活阳, 何晓军, 冯炬佳. 环保型有机硅改性聚醚密封胶的研制[J]. 化学与黏合, 2015, 37(2): 114-116.
- [11] 杨静, 毛旭华, 陈世龙. 单组分透明型有机硅改性聚醚密封胶的制备[J]. 中国建筑防水, 2011, (10): 18-21.
- [12] 周如江, 邓超, 赵勇刚. 阻燃型单组分硅烷改性聚醚密封胶的制备方法[P]. CN 201310290722.0, 2013-07-11.
- [13] 王翠花, 刘鹏, 赵瑞, 等. 双组分硅烷改性聚醚密封胶的制备及研究[J]. 粘接, 2014, 35(9): 50-52.
- [14] 蒋海成, 张文龙, 于昊宇, 等. 硅烷封端聚合物树脂研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3): 7-9.

(下转58页)

(3) 混合破坏: 若是剥离力增长引起, 应适当降低压敏胶层厚度或者调整压敏胶的配方; 如果是保护膜的老化, 则需要改善保护膜的基膜和压敏胶的耐老化性能; 假如与被贴物表面性质有关, 则需要完善并提高氧化铝封孔质量, 或者选用新型氧化铝专用保护膜。

综上所述, 氧化铝保护膜失效的原因很多, 可根据残胶或暗影的形式来判断压敏胶的破坏种类, 从而找出保护膜失效的主要原因和解决措施, 有针对性地提高压敏胶保护膜的性能。

参考文献

[1] 胡元结, 柯跃虎. 保护膜特性及其在铝材行业中的应用[J]. 粘接, 2014, 35(11): 92-94.

[2] 杨玉昆. 压敏胶制品技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[3] 周波. 保护膜用乳液压敏胶的研究和应用[D]. 南京: 南京林业大学, 2009.

[4] 黄宏志, 沈玲, 熊娉婷, 等. 反应性乳化剂对丙烯酸酯胶黏剂性能的影响[J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(7): 17-19.

[5] 沈建刚. 保护膜的基本特征简介[J]. 中国建材科技, 2004, 13(4): 39-42.

[6] 冯小平, 李胜华, 何伟, 等. 交联剂对保护膜用丙烯酸酯乳液压敏胶性能的影响[J]. 粘接, 2010, 31(9): 59-62.

[7] 王书霞, 甄营, 王海, 等. 多孔阳极氧化铝模板的制备研究[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2010, 31(5): 7-11.

[8] 夏成宝, 王东风, 葛文军, 等. 铝合金硫酸阳极氧化对胶接性能的影响[J]. 表面技术, 2009, 38(3): 8-9.

Causes and solutions of failure of protective films for alumina surface

LI Ying, ZHANG Peng, YAO Xiao-long

(Xiangyang Sunvalor Aerospace Films Co., Ltd., Xiangyang, Hubei 441003, China)

Abstract: Starting from the damage modes of the bonding interface during peeling process of the protect films for alumina surface and combined with the actual production process and acting mechanism of the protective films, this article deeply analyzed the causes of protective film failure, including the interface debonding, the cohesive failure and the mixed failure, and proposed different solution measures for different failure modes.

Key words: protective film for alumina surface; failure; cohesive failure; solution measure

(上接62页)

Research progress of silicone-modified polyether sealants

ZHAO Miao, WU Yu-kun, GAO Zhi-xiang, LI Jian-wu, LI Shi-xue

(Sanyou (Tianjin) Macromolecular Technology Co., Ltd., Tianjin 300211, China)

Abstract: The synthesis methods of the silicone-modified polyethers, and the performance feature, formulations and curing mechanism of the silicon-modified polyether based sealants were described detailedly. The latest research progress and application situation of the silicone-modified based polyether sealants were also introduced.

Key words: silicone-modified polyether; sealant; synthesis; formulation