

收稿日期: 2012-04-28

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。

增塑剂对硅烷改性聚醚密封胶性能的影响

张虎极¹, 韩胜利¹, 王翠花¹, 赵 瑞¹, 戴宏程²

(1.湖北回天胶业股份有限公司, 湖北 襄阳 441057; 2.常州回天新材料有限公司, 江苏 常州 213164)

摘要: 研究了增塑剂对硅烷改性聚醚密封胶性能的影响, 以邻苯二甲酸二癸酯、聚醚二元醇、聚醚三元醇、苯甲酸酯、十五烷基磺酸苯酯为增塑剂, 探讨了增塑剂与硅烷改性聚醚预聚物的相容性, 以及对密封胶力学性能、固化性能、粘接性能的影响。

关键词: 增塑剂; 硅烷改性聚醚; 密封胶; 力学性能; 固化性能

中图分类号: TQ436*.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-5922 (2012) 09-0047-04



1 前言

硅烷改性聚醚密封胶综合了聚氨酯密封胶与有机硅2类密封胶的优点^[1-5], 其固化机理是聚醚端基的烷氧基在催化剂的作用下与空气中的水发生反应, 脱去小分子醇, 主链结构发生交联而形成三维空间网状结构。

增塑剂是一种加入到塑料、树脂或弹性体中以改进其加工性、可塑性、柔韧性、拉伸性的物质^[6]。增塑剂分子插入聚合物分子链之间, 削弱了聚合物分子链间的应力, 从而增加了分子链的移动性、降低了分子链的结晶度, 使聚合物的塑性增加。密封胶中常用的增塑剂有邻苯二甲酸酯类、石油树酯类、苯甲酸酯类增塑剂等, 也可直接采用低黏度、低分子量聚醚多元醇用作密封胶增塑剂。

2 实验部分

2.1 实验原料

硅烷改性聚醚预聚物, 自制; 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 (DIDP), 美国埃克森美孚石油公司; 聚醚二元醇、聚醚三元醇, 上海高桥石化; 苯甲酸酯增塑剂、十五烷基磺酸苯酯 (T-50), 武汉市东西湖元桥塑料助剂有限公司; 纳米碳酸钙, 美国特种矿物; 硅烷偶联剂, 湖北新蓝天新材料股份有限公司; 有机锡催化剂, 德国高斯米特。

2.2 密封胶的制备

将硅烷改性聚醚预聚物、纳米碳酸钙、增塑剂、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, 加入硅烷偶联剂及有机锡催化剂, 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

1) 表干时间: 在 (23±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指触胶面, 至不粘手的时间即为表干时间。

研究报告及专论

综述

应用技术

译文

新专利

2) 固化速度: 固化速度测定器由PE制成, 为长约300 mm、深度由0至10 mm的渐深斜槽。向斜槽中挤出适量的密封胶, 用刮刀刮平, 勿使胶层内有气泡, 在 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、 $(55 \pm 5)\% \text{RH}$ 条件下放置一定时间后从最薄处揭起胶膜, 至粘连槽底未固化处, 测该处槽深度, 即为固化速度, 以mm/24h计。

3) 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的测定》进行。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 $(2.5 \sim 3.0) \text{ mm}$, 在温度 $(23 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、 $(55 \pm 5)\% \text{RH}$ 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

试常温拉伸强度和断裂伸长率。

4) 硬度: 按GB/T 531—1999进行。

5) 与金属粘接性: 按GB/T 7124进行。

3 结果与讨论

3.1 预聚物与增塑剂相容性测试

将硅烷改性预聚物分别与DIDP、聚醚二元醇、聚醚三元醇、苯甲酸酯增塑剂、T-50共混后静置7 d, 均未出现分层或混浊现象。再将硅烷改性聚醚密封胶预聚物加入催化剂, 常温固化后将固化物分别浸入上述5种增塑剂中7 d, 对比浸泡前后质量变化, 并计算质量变化率, 见表1。

表1 增塑剂对预聚物固化物性能的影响
Tab.1 Effect of plasticisers on properties of cured prepolymer

| | DIDP | 聚醚二元醇 | 聚醚三元醇 | 苯甲酸酯 | T-50 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 原质量 (m_0) /g | 2.2316 | 2.1118 | 2.0838 | 2.0405 | 2.3391 |
| 溶胀后质量 (m_1) /g | 3.2454 | 2.205 | 2.1264 | 3.1424 | 3.1135 |
| 质量变化 (Δm) /g | 1.0138 | 0.0932 | 0.0426 | 1.1019 | 0.7744 |
| 质量变化率/% | 45.43 | 4.41 | 2.04 | 54.0 | 33.11 |

实验发现, 浸在苯甲酸酯增塑剂中的固化物有较为明显的溶胀, 表面有发粘现象, 质量变化率最大; 在DIDP和T-50中浸泡后也有轻微溶胀, 质量变化率也较大。聚醚多元醇与固化后的预聚物相容性最差, 但由于多元醇的羟基可与预聚物的烷氧基发生反应从而质量稍有上升。

由于在结晶区聚合物链之间的自由空间很小, 增塑剂的分子插入结晶区域要比插入无定形区域困难得多, 所以, 聚醚多元醇的分子仅能插入部分结晶的无定形区域, 属于非溶剂型增塑剂, 即辅助增塑剂。DIDP、苯甲酸酯增塑剂、T-50可同时插入无定形区和结晶区, 是溶剂型增塑剂, 即主增塑剂。

3.2 增塑剂对固化性能的影响

在密封胶固化过程中, 水分由内向外的扩散速度对密封胶的固化深度有直接的影响, 而扩散速度又受高分子内部结构的影响。本实验对DIDP、聚醚二元醇、聚醚三元醇、苯甲酸酯增塑剂、T-50对表干时间的影响进行试验对比, 结果见图1。

由图1可见, 在加入比例相同的情况下, 加入DIDP、苯甲酸酯、T-50 3种增塑剂的配方表干时间相差不大, 约10 min; 加入聚醚二元醇的配方表干时间为18 min, 而加聚醚三元醇配方表干时间最长达24 min。主要是由于聚醚多元醇的羟基会消耗掉预聚物中的烷氧基,

从而造成表干时间变长。

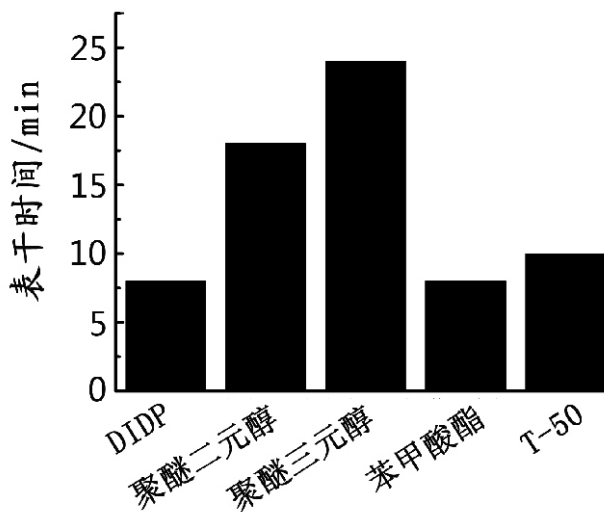


图1 增塑剂对密封胶表干时间的影响
Fig.1 Effect of plasticisers on sealant surface curing time

图2是几种增塑剂对密封胶固化速度的影响。由图2可知, 聚醚二元醇的固化速度最快, 聚醚三元醇次之, T-50最慢。采用与预聚物结构相似的增塑剂, 会使水分扩散速度加快, 因此聚醚多元醇增塑剂表现优异。DIDP、苯甲酸酯、T-50 3种增塑剂分子结构中均含有烷基长链结构, 烷基长链结构为疏水基团, 并随着碳原子数的增多疏水性增强, 故T-50的固化速度最慢。

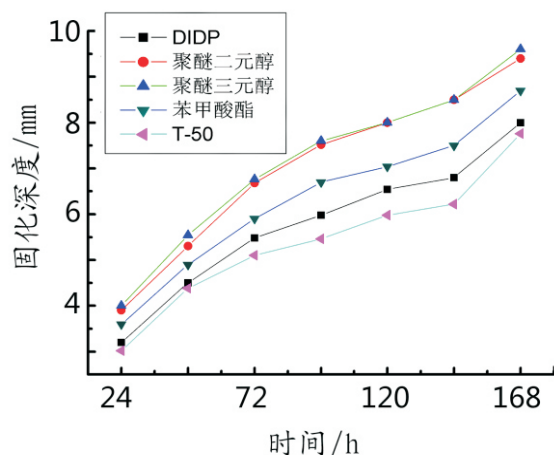


图2 增塑剂对密封胶固化深度的影响
Fig.2 Effect of plasticisers on sealant curing depth

3.3 增塑剂对力学性能的影响

增塑剂会降低密封胶固化物硬度,提高固化物的柔顺性和断裂伸长率。表2为几种增塑剂对密封胶力学性能

表2 增塑剂对密封胶力学性能的影响
Tab.2 Effect of plasticisers on sealant mechanical properties

| | DIDP | 聚醚二元醇 | 聚醚三元醇 | 苯甲酸酯 | T-50 |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ShoreA硬度 | 56 | 56 | 52 | 61 | 60 |
| 拉伸强度/MPa | 2.96 | 3.28 | 3.36 | 2.83 | 3.22 |
| 断裂伸长率/% | 343.59 | 444.27 | 490.01 | 281.45 | 370.47 |

表3 增塑剂对密封胶粘接性能的影响
Tab.3 Effect of plasticisers on sealant bonding properties

| | DIDP | 聚醚二元醇 | 聚醚三元醇 | 苯甲酸酯 | T-50 |
|------------|------|-------|-------|------|------|
| 拉伸剪切强度/MPa | 1.96 | 1.44 | 1.39 | 1.83 | 1.82 |
| 破坏形式 | CF | 7%AF | 12%AF | CF | CF |

注: CF: 内聚破坏; AF: 界面破坏。

以DIDP、苯甲酸酯、T-50为增塑剂的密封胶拉伸剪切强度相差不大,均为内聚破坏。以聚醚多元醇为增塑剂的密封胶拉伸剪切强度较低,有10%左右界面破坏。由于密封胶中的烷氧基与被粘接表面的极性基团(如羟基)发生反应,提高了粘接强度,而聚醚多元醇的加入消耗掉部分预聚物中的烷氧基,所以粘接效果有所下降。

4 结语

(1) 相容性试验证明,增塑剂DIDP、聚醚二元醇、聚醚三元醇、苯甲酸酯、T-50与硅烷改性预聚物相容性均良好。其中聚醚多元醇属于非溶剂型增塑剂,即辅助增塑剂;DIDP、苯甲酸酯、T-50则是溶剂型增塑剂,即主增塑剂。

(2) 聚醚多元醇增塑剂与DIDP、苯甲酸酯、T-

的影响。随着增塑剂中直链长度的延长可以适当提高密封胶的断裂伸长率,因此T-50、DIDP、苯甲酸酯呈现出这一规律。而以聚醚多元醇为增塑剂的密封胶,断裂伸长率要高于普通增塑剂,是由于聚醚多元醇与预聚物发生扩链反应,将预聚物主链延长,提高了断裂伸长率,并能保持较好的力学性能。聚醚多元醇的加入可以提高预聚物的交联密度,拉伸强度要高于加入其他3种增塑剂的体系。

3.4 增塑剂对粘接性能的影响

将钢试片用刚玉砂布打磨均匀,然后用丙酮(或丁酮)擦拭干净,再用水冲洗后晾干,用氧化剂处理液处理15 min,取出试片,用水冲洗干净,于105~110℃烘干。试片用密封胶粘接后在(23±2)℃、RH(55±5)%的环境中固化7 d,于拉力试验机上测试拉伸剪切强度,结果如表3所示。

50增塑剂相比,表干时间较长,但固化速度较快,7 d固化可达9 mm以上。

(3) 含聚醚多元醇增塑剂的体系与含DIDP、苯甲酸酯、T-50增塑剂的体系相比,具有更好的力学性能,但由于聚醚多元醇消耗了预聚物中的烷氧基,使粘接性能有所下降。

参考文献

- [1]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.
- [2]Feng T M,Waldman B A.Silyated urethane polymers enhance properties of construction sealants[J].Adhesives Age,1995,38(4):30-32.
- [3]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.
- [4]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)[J].热固性树脂,2003,18(1):10-13.
[5]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.

[6]石万聪,石志博,蒋平平.增塑剂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2004.

Effect of plasticizer on silicone-modified polyether sealant properties

ZHANG Hu-ji¹, HAN Sheng-li¹, WANG Cui-hua¹, ZHAO Rui¹, DAI Hong-cheng²

(1.Hubei Huitian Adhesive Enterprise Co.,Ltd.,Xiangyang,Hubei 441057,China;2.Changzhou Huitian New Material Co.,Ltd.,Changzhou,Jiangsu 213164,China)

Abstract: The effect of plasticizers on the properties of silicone-modified polyether sealant was studied.Using didecyl phthalate,polyether diol,polyether triol,benzolate and phynel pentadecanesulfonate as the plasticizers,the compatibility between the plasticizers and silicone-modified polyether sealant and the effects of the plasticizers on the mechanical,curing and bonding properties of the sealant were in detail explored.

Key words: plasticizer;silicone-modified polyether;sealant;mechanical property;curing property

废轮胎制砖材新技术 提高砖材耐用性

据专家吴荣光,吴荣照介绍,本技术方案是使用粉碎成细小片状的废轮胎,制成由弹性层、支撑层及再加在其上面的弹性层构成的具有3层叠层结构的砖材,通过保证良好的耐用性、坚固性和弹性,使得施工者和行人满意的用废轮胎碎片生产的砖材及其制造方法。该技术生产的产品具有的稳定感、可保持一定重量感、具有弹性、良好耐用性及坚固性等特点,生产出的产品还拥有多种用途。

专家吴荣光,吴荣照说,本技术生产砖材时具有下列3层结构,即由100重量份橡胶颗粒、3~10重量份粘合剂、0.5~5重量份颜料形成的上部弹性层;由100重量份细骨架材料、5~20重量份橡胶片、10~15重量份粘合剂构成的中间支撑层;用与上部弹性层同样条件在上述支撑层下面叠层形成的下部弹性层所构成的一体化的3层结构。

专家吴荣光,吴荣照介绍说,砖材制造方法主要为以下工序:将下部弹性层材料投入到模具中,该下部弹性层材料是在粉碎成1~3mm粒径的100重量份橡胶颗粒中,混合了作为粘合剂的3~10重量份聚氨酯类粘合剂、0.5~5重量份着色剂颜料而形成;在下部弹性层材料上部,叠层中间支撑层材料,该中间支撑层材料是在1~3mm细骨架材料100重量份中混合了5~20重量份2~3mm粒径的橡胶片和10~15重量就聚氨酯类粘合剂;用与制作上述下部弹性层材料相同的条件将上部弹性层材料叠层之后,用压力机进行10~60分钟加硫固化过程。

本技术的废旧橡胶颗粒组成了上部弹性层、中间支撑层和下部弹性层。专家吴荣光,吴荣照说,作为上下层主材料而使用的废旧橡胶颗粒,是采用切断、粉碎成粒径1~3mm大小的颗粒。而当掺混到中间支撑层时,需要与支撑层主材料的细骨架材料(主要为硅石)等形状相对应,选用切成2~3mm粒径的废旧橡胶碎片。

聚氨酯类粘合剂的作用是使上下部弹性层的橡胶颗粒与着色剂颜料等材料的相互混合并粘合,相对100重量份橡胶颗粒,其用量为3~10重量份。专家吴荣光,吴荣照说,如低于此用量,橡胶颗粒不能充分粘合,易产生剥离;粘合剂用量过大,反而会降低弹性,而且也不会取得增大粘合能力的效果。

另外,为使颜色更加漂亮,所用颜料一般可选择使用橡胶或合成树脂的着色颜料。如果已经使用带有颜料的单一颜色的橡胶颗粒,也可以不必再使用颜料。

此时,相对100重量份的橡胶颗粒,颜料的用量为0.5~5重量份,若低于此用量则着色不充分,砖材的颜色不漂亮;用量过大,可能对砖材物化性能带来不良影响。

专家吴荣光,吴荣照说,中间支撑层的主要功能是起到使砖材保持适当的重量,并保持其形状及坚固性。细骨架材料除使用硅石以外,一般还可以使用水泥、混凝土等。为保证其适当的重量,相对100重量份的细骨架材料,掺加5~20重量份的橡胶颗粒。理想的支撑层与弹性层的厚度比为2:1。

本技术的砖材10由上、下部弹性层11、12和中间支撑层13的3层结构组成。弹性层11、12由橡胶颗粒20和聚氨酯类粘合剂及任意颜料均匀混合而成,支撑层13是在细骨架材料21中,橡胶颗粒22通过上述粘合剂而均匀分散,形成紧密结合的结构。

另外,专家吴荣光,吴荣照说,在本技术中,也可以将中间支撑层13的外围全部由弹性层包裹,使支撑层13在内部形成。

专家吴荣光,吴荣照说,由本技术制作的砖以对环境条件变化有着良好的耐用性性能。由于含有适当的细骨架材料,使之拥有稳定性和弹性好的优点,另外,通过废旧轮胎的有效利用,还起到了有助于资源的有效再利用及环境保护的作用。

(源自中国化工信息网)