

doi: 10. 3969/j. issn. 1002 - 154X. 2009. 08. 020

硅改性聚氨酯密封剂综述及 国内研究进展

倪 雅 刘国彬 孟凡浩 晁 兵

(江苏中矿大正表面工程技术有限公司, 江苏 徐州 221008)

摘 要 介绍了硅改性聚氨酯密封剂的技术背景, 综述了硅改性聚氨酯密封剂的合成及固化机理、制备方法及其工艺、性能优势及国内研究进展, 分析了国内硅改性聚氨酯密封剂发展存在的问题并提出建议。

关键词 硅改性聚氨酯 密封剂 综述 研究进展

Summary and Domestic Research Progress of Silylated Polyurethane Sealant

Ni Ya Liu Guobin Meng Fanhao Chao Bing

(Jiangsu CUMT Dazheng Surface Engineering Technology Co, Ltd, Jiangsu Xuzhou 221008)

Abstract The paper introduced technology background of silylated polyurethane sealant, summarized the synthesis and curing mechanism, preparation formula and technics, performance superiority and domestic research progress of silylated polyurethane sealant, analysed the existent problem of domestic silylated polyurethane sealant development and suggested

Keywords silylated polyurethane sealant summary research progress

密封剂是用来填充空隙(空洞、接缝)的材料。密封剂在使用时是一种流动的或可挤注不定型的材料,能嵌填封闭接缝,能依靠干燥、温度变化、溶剂挥发和化学交联等过程达到与基材稳定的粘接,并逐渐定型为塑性固态或弹性,起防水、密封、减震、防腐等作用的密封材料^[1]。

目前高性能密封剂有 3 类:聚硫、硅酮和聚氨酯。其中,聚硫密封剂由于其低温固化速度慢、易老化变硬、缺乏耐久性,而且带有强烈刺激性的臭味,正逐渐退出工业使用范围。聚氨酯密封剂具有强度高、抗撕裂、柔软耐磨、耐穿刺、耐油、耐介质腐蚀等特点,但是固化时释放出二氧化碳使胶层产生气孔,固化速度慢且耐湿热和耐老化性差,长期储存稳定性不好;硅

酮密封剂具有固化快,不起泡,能与无孔材料表面牢固粘接,耐湿热、耐老化性能优异,储存稳定性好等特点,但是装饰性差,不能涂漆,撕裂强度低,不耐穿刺,胶层易产生油状渗析物污染混凝土、石材及其他饰物。^[2,3]

硅改性聚氨酯密封剂(又称 SPU 密封剂)的基础聚合物是硅改性聚氨酯(又称 SPU 预聚体)。它是通过含胺基的硅烷和端—NCO 基团的聚氨酯预聚体进行加成而得。硅改性聚氨酯密封剂在结构上继承了端硅烷基结构和主链聚醚键结构的特点,性能上综合了聚氨酯密封剂及硅酮密封剂的优点。是国内外新型密封剂发展的一个重要方向。

收稿日期: 2009 - 06 - 29

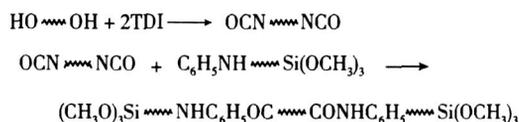
作者简介:倪雅(1984~),男,硕士,助工,主要从事防腐蚀涂料及建筑密封剂的研究。E-Mail: sdephon@163.com

1 硅改性聚氨酯密封剂综述

1.1 硅改性聚氨酯密封剂的制备及固化机理

1.1.1 硅改性聚氨酯的合成^[4,5]:

硅改性聚氨酯合成机理如下:



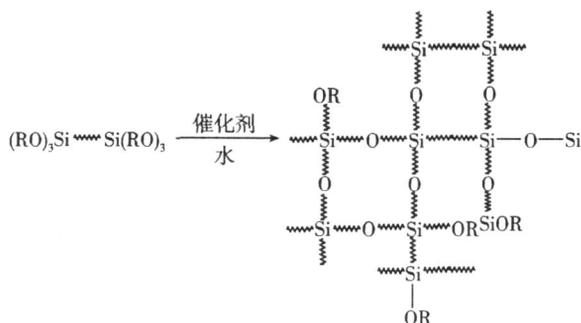
硅改性聚氨酯通常采用 2 步合成法,分为聚氨酯预聚体合成和硅烷封端的聚氨酯合成 2 个步骤。

(1)聚醚(聚氧化丙烯)与一定量的 TDI、MDI 或 IPD 等反应制取聚氨酯预聚体。—NCO 与 —OH 物质的量比控制在一定值,使制得的预聚体达到具有柔韧性的某一相对分子质量。当 —NCO 与 —OH 物质的量比 > 1 时,可得 —NCO 封端的聚氨酯预聚体;当 —NCO 与 —OH 物质的量比 < 1 时,则得到端基为 —OH 的聚氨酯预聚体。

(2)进行硅烷化反应。若预聚体端基为 —NCO 基,则加入含活泼氢的有机官能性硅烷,如 Witco 公司的 Silquest Y - 9669 硅烷(N-苯基-β-氨基三甲氧基硅烷);若端基为 —OH,则与含 —NCO 基的有机官能性硅烷,如 Witco 公司的 Silquest Y - 5187(β-异氰酸酯基-丙基三甲氧基硅烷)反应。硅烷用量需达到分子两端均被封上,直到预聚体中或硅烷中均无游离 —NCO 为止,一般要求硅烷过量 5% ~ 10%。

1.1.2 硅改性聚氨酯密封剂的固化机理

硅改性密封剂的固化机理是利用空气中水汽的作用,使链端具有 —Si(OR), 或 —SiR(OR)— 结构的硅烷化聚合物发生链端水解而交联成具有 Si—O—Si 网状结构的弹性体,达到密封和粘接的效果,反应过程如下^[6,7]:



1.2 硅改性聚氨酯密封剂的配制

硅改性聚氨酯为液态流体,柔软橡胶材料,延伸率相对较低,剪切和拉伸强度也不高,直接应用价值不高,需加入补强剂、填料、增塑剂、光稳定剂、交联促进剂、除湿剂等。其功能性取决于密封剂的配方设计、其他原料选择及工艺条件。^[4]

日本旭硝子公司研制的硅改性聚氨酯密封剂配方^[8]:

表 1 硅改性聚氨酯密封剂配方

Table 1 Formula of silylated polyurethane sealant

组分	质量份
预聚体 (SPU)	100
填料 (碳酸钙, 0.07 μm)	90
增塑剂 (D DP)	40
触变剂 (白炭黑)	5
增白剂 (TiO ₂)	5
脱水剂 (SilquestA - 171 硅烷)	1
增粘剂 (SilquestA - 1120 硅烷)	2
固化剂 (DBD TL)	5

美国迈图高新材料公司提供的工艺为:制密封剂前,所有填料在 120 °C 烘干 6 ~ 8 h;制密封剂时,将预聚体、除湿剂、光稳定剂先搅拌 20 ~ 30 min,升温至 100 °C 后在真空条件下,加入填料、增塑剂、触变剂等混和搅拌,再降温加入催化剂,搅拌分散即可得到成品密封剂。

1.3 硅改性聚氨酯密封剂的性能优势

1.3.1 力学性能

硅改性聚氨酯密封剂与传统密封剂的性能相比如下:

表 2 硅改性聚氨酯密封剂与传统密封剂力学性能对比

Table 2 Mechanical properties comparison between silylated polyurethane sealant and traditional sealant

力学性能	SPUA	SPUB	PS1	PS2	PUR	Silicone
180 剥离强度 /kN/m	8.95	10.62	6.15	4.95	8.56	6.05
拉伸强度 /MPa	3.12	1.94	1.53	1.33	1.57	1.23
扯断伸长率 / (%)	340	872	197	460	683	1137
邵 A 硬度 /度	54	42	49	26	26	20

表 2 中:SPUA 为 A 公司的硅改性聚氨酯密封剂产品,SPUB 为 B 公司硅改性聚氨酯试验品;PS1, PS2 为聚硫密封剂商品;PUR 为聚氨酯密封剂商品, Silicone 为硅酮密封剂商品。试验中,180 剥离强度按

HB5249 - 93规定进行测试,拉伸强度和扯断伸长率试样制备按 HB5246规定进行;拉伸强度和扯断伸长率按 GB/T528 - 1998规定进行;邵 A 硬度按 GB/T531 - 1999规定进行。

从表 2可以看出,硅改性聚氨酯密封剂比传统聚硫、聚氨酯、硅酮密封剂的综合力学性能具有很大的优势。

1.3.2 环保及耐候性

硅改性聚氨酯密封剂不含游离的异氰酸根,不含溶剂,在贮存和使用中没有毒害,产品遇湿气固化时仅释放出微量醇分子,完全符合环保要求,且对石材、水泥、钢铁等建材无腐蚀性。硅改性聚氨酯分子链中不饱和键含量极低,具有良好的耐候性和耐老化性,耐气候变化和 UV 辐射,户外使用不需要涂清漆。户外使用数年未见表面裂口、裂纹或变色现象。^[9]

1.3.3 耐水解性和耐化学性

硅改性聚氨酯分子含有硅氧链段,主链为化学性能稳定的聚醚,赋予密封剂良好的耐防冻液、耐柴油、耐汽车润滑油等性能。^[10]

1.3.4 粘接性

硅改性聚氨酯密封剂中含有硅烷氧基的端基,可与多种材料表面的羟基反应水解成硅羟基,这种化学键会使其对多种材料产生优异的粘接性,对多数建筑材料如花岗岩、石材、玻璃、混凝土和金属等,均能实现稳定粘接。近年来胶接对象进一步扩展,如 PVC、尼龙、聚碳酸酯、丙烯酸酯树脂、玻璃纤维、ABS和聚苯乙烯等多种塑料。硅改性聚氨酯密封剂无须底涂可直接实现粘结密封,不仅施工简便,而且由于良好的可涂漆性,不必担心对整车涂漆效果的影响。^[4]

2 国内硅改性聚氨酯密封剂研究进展

目前,国内市场上的硅改性聚氨酯密封剂几乎都是进口的,或者是国内厂家进口硅改性聚氨酯,再进行生产所得。我国的硅改性聚氨酯工业化生产尚处于起步阶段,但是实验室研究已经初具成效。

修玉英等^[11]以氨基硅烷偶联剂为基础,对以异氰酸酯基为端基的聚氨酯预聚体进行再封端,合成了一系列不同硅烷封端率的单组分湿固化聚氨酯。测试结果表明:硅烷偶联剂成功接枝在聚氨酯预聚体上,产物的表干时间、粘接强度、耐湿热都得到很大改善,力学强度在一定封端率下保持较好。

修玉英等^[12]从原料和工艺两方面出发,对以 - 氨基三乙氧基硅烷 (KH550)为基础的硅烷改性聚氨酯进行了改善。原料方面,改性后的 KH550由伯胺基转化为仲胺基,反应活性降低;工艺方面,将 KH550加料顺序提前。试验结果表明:这两种方法均有利于降低 SPU 树脂的粘度和提高反应平稳性;较好解决了由于粘度上升太快引起的 KH550自聚凝团问题。

张斌等^[13]在无溶剂条件下利用烷氧基硅烷合成了有机硅低聚物,用聚酯多元醇对其进行了改性。采用了红外光谱对低聚物进行了表征,同时测试了材料的粘接性能、力学性能、耐水性、耐热性。结果表明,改性后的聚氨酯具有优良的耐水性、耐热性。

史小萌等^[14]利用硅氧烷封端对聚氨酯进行改性得 SPU 预聚体,制备出硅烷化聚氨酯密封剂。发现改性后的产物在粘接性、耐热性、耐水性、贮存稳定性及某些力学性能上综合了硅酮和聚氨酯的优点,又避免了各自的部分缺点。

史小萌等^[15]合成了不同结构的硅烷化聚氨酯预聚物,其中封端剂 OLJ - 3(仲胺类活性硅烷)封端的硅烷化聚氨酯的性能较优;不同的 NCO/OH 的反应配比和不同相对分子质量的聚醚可以合成出不同相对分子质量和粘度的硅烷化聚氨酯;相对分子质量高,则硅烷化聚氨酯的断裂伸长率高,模量和强度低,反之,相对分子质量低,则硅烷化聚氨酯的断裂伸长率低,而模量和强度高。

王文荣等^[16]以 TDI 聚醚多元醇、, - 二羟基聚二甲基硅氧烷和硅烷偶联剂为原料制备出有机硅改性硅烷化聚氨酯密封剂。研究表明,改性后的硅烷化聚氨酯密封剂具有更优良的力学性能。

范兆荣等^[17]为提高单组分聚氨酯密封剂的力学性能,以混和聚醚多元醇和甲苯二异氰酸酯 (TDI - 80)为原料,先制得预聚体,配以各种助剂和填料制得了单组分硅氧烷改性聚氨酯密封剂。探讨了二元醇与三元醇的比例、封端剂及增塑剂的用量对密封胶性能的影响。

王荣昌等^[18]选用了 HXS - 422、HXS - 423 二官能基、三官能基烷氧基硅烷封端的聚氨酯预聚体为主剂制成 A 组份,以有机锡为固化催化剂,氨基硅烷为粘附促进剂制成 B 组份,组成双组份弹性密封胶。研究了二官能基与三官能基 SPU 聚合物,不同用量

对密封胶的适用期和贮存稳定性的影响,以及粘附促进剂、固化催化剂用量对密封胶性能的影响。

胡勤斌等^[19]通过改变 SPU 预聚体合成的工艺条件、原材料及配比,对单组分硅烷化聚氨酯密封剂的机械性能进行研究。结果发现:在 60 左右,4 000 相对分子质量的聚醚与 MDI 反应,再用自制的 LZ001 偶联剂进行封端,在 NCO/OH=1.5~1.8 的范围内得到的预聚体,给密封剂带来很好的机械性能。

3 存在问题及建议

硅改性聚氨酯密封剂具有传统密封剂无法比拟的性能优势。日、美国在这方面的工艺研究及应用研究十分活跃^[4],国内近年来也对硅改性聚氨酯的改性方法、硅改性聚氨酯密封剂的原料配比及工艺参数进行了一定的研究,取得了一定的成绩,但仍存在一些问题:

(1)合成的硅改性聚氨酯的稳定性及纯度有待进一步提高。应继续研究硅改性聚氨酯的工业化生产工艺,在短时间内实现工业化生产。

(2)密封剂性能不够稳定,国内很多企业的实验条件简陋,工艺控制比较粗放,导致实验结果的精确性不高。应该加大实验设备的投入,注重密封剂配方及工艺实验的精确性,开发出高性能、高稳定性的密封剂产品,优化硅改性聚氨酯密封剂工业化生产的配方与工艺参数。

(3)工程应用研究不够,应加大硅改性聚氨酯密封剂在工程上的应用试验,取得一手的工程应用数据,并根据应用研究数据来调整工艺技术的研究方向。

(4)从成本控制及性能提升上着手,提升国内硅改性聚氨酯密封剂的竞争力,积极拓展硅改性聚氨酯密封剂的应用领域。

4 结 语

我国的建筑、运输和汽车工业中,高档密封剂大多需要进口。随着我国工业的快速发展,环保意识的不断加强,航空航天、汽车、太阳能、大型桥梁、电梯等行业对高性能绿色环保密封剂的需求量也越来越大。深入研究硅改性聚氨酯密封剂技术并实现工业化生产的要求非常紧迫。国内科研人员应加大硅改性聚

氨酯密封剂的工艺技术和工程应用研究,进一步拓展国内市场的应用领域。

参考文献

- [1] 徐艳萍,杜薇薇. 胶粘剂 [M]. 北京:科学技术文献出版社. 2001: 225~268
- [2] 叶青萱. 新一代密封剂——端硅烷聚氨酯密封剂 [J]. 中国胶粘剂. 1998, 8(6): 34~36
- [3] 夏磊,陈立班,杨淑英. 密封剂发展的新方向——硅改性密封剂 [J]. 化工新型材料. 1999, 27(12): 14~17
- [4] 马仁杰,王自新,魏克超等. 有机硅改性密封剂研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料. 2005, 3(1): 22~27
- [5] Patrie L, Robert R J. Chemical durability of silylated polyurethane-based formulations [J]. Adhesive Age. 1998, 41(1): 28~32
- [6] 史小萌,马启元,戴海林. 硅烷化聚氨酯密封胶的研究进展 [J]. 新型建筑材料. 2003(2): 44~6
- [7] 叶青萱. 端硅烷聚醚密封剂 [J]. 聚氨酯, 1999, 14(2): 1~4
- [8] Higuchi T, Hayakawa K, Doi T. [P]. JP 0790171, 1995
- [9] 崔孟忠,李竹云. 有机硅建筑密封材料的性能及研究进展 [J]. 中国胶粘剂. 1997, 7(2): 37~40
- [10] 姚晓宁,张军营,齐士成等. 硅改性聚氨酯的合成及力学性能的研究 [J]. 石油化工. 2007, 36(4): 386~390
- [11] 修玉英,贾云龙,罗钟瑜. 硅烷改性聚氨酯的合成 [J]. 化工新型材料. 2005, 3: 1~4
- [12] 修玉英,王功海,罗钟瑜等. 硅烷偶联剂改性聚氨酯的研究 [J]. 化工新型材料. 2007, 1, 67~69
- [13] 张斌,孙海龙,矫彩山等. 有机硅改性聚氨酯的合成与性能 [J]. 中国胶粘剂. 2005, 14, 4~7
- [14] 史小萌,马启元,戴海林. 硅烷化改性聚氨酯密封胶的研究 [J]. 粘接. 2003, 24(3), 16~19
- [15] 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 [J]. 热固性树脂. 2003, 18(1), 10~13
- [16] 王文荣,刘伟区,苏倩倩. 有机硅改性硅烷化聚氨酯密封胶的研制 [J]. 化学建材. 2007, 23(4), 33~35
- [17] 范兆荣,吴晓青,刘运学等. 单组分硅烷化改性聚氨酯密封胶的研制 [J]. 中国胶粘剂. 2008, 17(4), 41~43
- [18] 王荣昌,李颖. 硅烷基聚氨酯 (SPU) 双组分弹性密封胶的研制 [J]. 中国胶粘剂. 2006, 15(3), 32~38
- [19] 胡勤斌,陈世龙,聂华英. 单组分硅烷化聚氨酯密封胶的研制 [J]. 中国胶粘剂. 2005, 14(8), 31~34