

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.11.006

单组分有机硅改性聚醚密封材料的制备及性能^{*}

许雨晴¹, 胡孝勇¹, 柯勇¹, 林志远¹, 何明俊¹, 黎鹏², 左华江¹

(1. 广西科技大学生物与化学工程学院, 广西柳州 545006; 2. 广西美展化工科技有限公司, 南宁 530000)

摘要:以端硅烷基聚醚预聚体为基体树脂、双(乙酰丙酮酸)二丁基锡为催化剂、乙烯基三甲氧基硅烷(A-171)为脱水剂、CaCO₃为填料、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)为增塑剂,按一定比例真空搅拌,制备单组分室温固化的端硅烷基聚醚密封材料,并研究了各组分含量对其力学性能的影响。结果表明,当CaCO₃、双二丁基锡、DIDP和A-171含量分别为40%、2%、17%及2%时,该端硅烷基聚醚密封材料的综合力学性能达到最佳,邵氏硬度为35,拉伸强度为1.9 MPa,粘接强度为1.4 MPa。

关键词:有机硅改性;端硅烷基聚醚密封材料;力学性能

中图分类号:TQ436.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)11-0027-04

Preparation and Properties of Single Component Silicone Modified Polyether Sealant Material

Xu Yuqing¹, Hu Xiaoyong¹, Ke Yong¹, Lin Zhiyuan¹, He Mingjun¹, Li Peng², Zuo Huajiang¹

(1. Department of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China;

2. Guangxi Mayshow Chemical Technology CO., LTD., Nanning 530000, China)

Abstract: The silicon alkyl polyether prepolymer as matrix resin, di-n-butyltin bis(2,4-pentanedionate) as catalyst, ethenyl trimethoxy(A-171) as dehydrating agent, CaCO₃ as filler, and didecyl phthalate (DIDP) as plasticizer were adopted and mixed under vacuum according to a certain proportion. One component room temperature curing silicon alkyl polyether sealant material was prepared. The influence of each component content on the mechanical properties of sealant material was studied. The results show that when content of CaCO₃, di-n-butyltin bis, DIDP and A-171 is 40%, 2%, 17%, 2% respectively, the comprehensive mechanical properties of silicon alkyl polyether sealant material is the best, hardness is 35, tensile strength is 1.9 MPa, bonding strength is 1.4 MPa.

Keywords: silicone modified; silicon alkyl polyether sealant material; mechanical property

随着现代建筑朝着大型化、高层化、多样化和长寿化等方向发展,对建筑用密封材料的综合性能提出了更高要求。硅酮密封材料主要包括脱酮肟型、脱酰胺型、脱酸型、脱羟胺型和脱醇型几种类型^[1],因其分子结构中存在Si—O键,且极性小、表面张力低,因此具有良好的耐高温性、电绝缘性、憎水防潮性和化学稳定性^[2-3]。但上述硅酮密封材料也分别存在相应的缺陷,例如,脱酮肟型材料会产生令人不愉快的气味且粘接性较差;脱酸型材料有刺激性气味产生,对金属基材会有腐蚀性;脱醇型材料的内部固化慢,表干时间较长。另外,这些材料的使用寿命也较短,当其使用时间较长时,会有低分子物外渗到硅酮分子内部,使材料表面产生缝隙,且降低了其表面可涂饰性和撕裂强度等性能。

聚氨酯密封材料主要由多异氰酸酯和多元醇、扩链剂反应得到。聚氨酯分子一般是由柔性链段和刚性链段嵌段组成的共聚物,具有微相分离的聚集

态结构,因此其组成变化多,结构和性能可调节范围广,对多种基材有良好的粘接性能,且具有良好的弹性和复原性^[4]。目前,聚氨酯密封材料仍存在以下缺陷,例如,主链中—NHCOO—耐高温性不高,不宜在超过120℃的高温环境中长期使用;此外,如果氨基酯键上直接连接苯基,会存在使浅色配方制备的密封材料的抗紫外性不强,易黄变且力学强度不高的劣势^[5-6]。而有机硅改性聚醚密封材料因吸收了硅酮弹性密封材料和聚氨酯弹性密封材料两者共同的优点,且能克服各自的缺陷,得到性能更加优异的产品,因此具有巨大的应用前景和价值^[7-11]。

端硅烷基聚醚密封材料又称为有机硅改性聚醚密封材料。端硅烷基聚醚系列是一种无溶剂、无异

^{*} 广西研究生教育创新计划项目(YCSZ2015208),南宁市科学研究与技术开发计划项目(20151044)

联系人: 胡孝勇, 博士, 教授, 主要从事树脂基复合材料研究

收稿日期: 2015-08-29

氰酸酯、无硅树脂和无味的弹性物质。端硅烷基聚醚密封材料因其良好的表面可涂饰性、耐候性、耐热性、耐寒性、储存稳定性等优势受到广泛关注,现已应用于建筑、汽车等诸多领域。

针对端硅烷基聚醚密封材料的特性及其应用,笔者研制了一种单组分室温下固化的端硅烷基聚醚密封材料,并考察了 CaCO_3 、增塑剂、脱水剂及催化剂用量对端硅烷基聚醚密封材料体系性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CaCO_3 : 平均直径 $0.08\ \mu\text{m}$, 工业级, 佛山市源磊粉体有限公司;

端硅烷基聚醚预聚体: S203H, 黏度 $15\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ (25°C), 日本 kaneka 公司;

乙烯基三甲氧基硅烷: A-171, 工业级, 萨恩化学技术(上海)有限公司;

邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP): 工业级, 萨恩化学技术(上海)有限公司;

双二丁基锡: 工业级, 常州凯瑞化学科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

旋片真空泵: 2XZ-型, 上海申光仪器仪表有限公司;

真空烘干箱: DZF-6020 型, 巩义市予华仪器有限公司;

精密电子天平: FB214 型, 上海精密科学仪器有限公司;

四口烧瓶: 四川蜀玻(集团)有限公司;

数控超声波清洗器: KQ-500DE 型, 昆山市超声仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Vetex 7.0 型, 德国布鲁克公司。

1.3 端硅烷基聚醚密封材料的固化反应原理

图 1 为端硅烷基聚醚预聚体的基本结构。图 2 为端硅烷基聚醚密封材料的固化反应原理。

1.4 端硅烷基聚醚密封材料的制备

(1) 将 CaCO_3 在 $120\sim 150^\circ\text{C}$ 下干燥 3 h, 除水后密封保存。

(2) 在烧瓶中加入 100 g 的端硅烷基聚醚预聚体, DIDP, 干燥后的 CaCO_3 , 真空下搅拌 2 h。再添加脱水剂 A-171 和催化剂双二丁基锡搅拌 1 h 后密封保存备用, 制得端硅烷基聚醚密封材料。

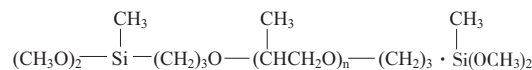


图 1 端硅烷基聚醚预聚体的基本结构

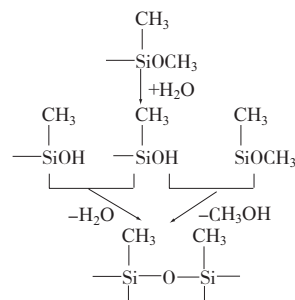


图 2 端硅烷基聚醚密封材料的固化反应原理

1.5 测试与表征方法

硬度: 按照 GB/T 2411-2008, 用 A 型硬度计测定。

粘接强度和拉伸强度: 按照 GB/T 2567-2008 进行测定。

黏度: 按照 GB/T 2794-1995, 用旋转黏度计法测定 (2° 转子, 转速为 $45\ \text{r}/\text{min}$, 室温)。

FTIR 表征: 采用 FTIR 仪测试。扫描范围为 $400\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$, 分辨率为 $2\ \text{cm}^{-1}$, 固体试样用 KBr 压片法, 液体试样直接在溴化钾上涂膜测试。

2 结果与讨论

2.1 CaCO_3 对端硅烷基聚醚密封材料力学性能的影响

CaCO_3 作为填料具有以下优点: 高蔽光性、高亮度、可提高产品的白度及大幅度降低原料成本。添加 CaCO_3 的端硅烷基聚醚密封材料, 其力学性能有很大的提高。本实验采用密度为 $2.52\ \text{g}/\text{cm}^3$, 白度为 93%, 吸油量为 $24.0\ \text{mL}/100\ \text{g}$, 经硬脂酸表面处理过的 CaCO_3 作为填料, 在相同固化时间下研究其用量对端硅烷基聚醚密封材料黏度、硬度、拉伸强度、剪切强度的影响, 结果见表 1。

表 1 CaCO_3 用量对端硅烷基聚醚密封材料力学性能的影响

项目	CaCO_3 含量 / %					
	0	10	20	30	40	50
黏度 / ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	15	19	24	27	32	45
邵氏硬度	27	29	30	32	34	35
拉伸强度 / MPa	2.1	2.3	2.4	2.5	2.8	2.8
剪切强度 / MPa	1.3	1.4	1.4	1.5	1.7	1.6

从表 1 可知, 添加 CaCO_3 可提高端硅烷基聚醚密封材料的硬度、拉伸强度和剪切强度。随着 CaCO_3 添加量的增加, 端硅烷基聚醚密封材料的力学性能总保持上升趋势。当 CaCO_3 含量大于 50% 后, 其力学性能基本不变。但随着填料填充量的增加, 基料的黏度增大, 当填充量增加到 50% 后, 基料

的黏度会急剧增加,变得很黏稠,不能适应实际生产及使用要求。综上所述, CaCO_3 的最佳添加量为 40%。

2.2 催化剂对端硅烷基聚醚密封材料性能的影响

催化剂用量的大小可以影响端硅烷基聚醚密封材料的表干时间、固化时间和拉伸强度。双(乙酰丙酮酸)二丁基锡是采用先进技术螯合而成的一种高活性的有机锡,其活性和催化速度远远高于二月桂酸二丁基锡,广泛用于硅烷基聚醚密封材料、有机硅、硅烷改性聚氨酯等行业。在其它条件不变的前提下(CaCO_3 , A-171 含量分别为 40%, 2%),考察催化剂用量(用量值相对于端硅烷基聚醚预聚体而言)对端硅烷基聚醚密封材料的表干时间、固化时间和拉伸强度的影响,见表 2。

表 2 催化剂用量对端硅烷基聚醚密封材料性能的影响

项目	双二丁基锡 / %			
	1	2	3	4
表干时间 / min	60	30	15	10
深度固化时间 / h	10	6	4	4
拉伸强度 / MPa	2.4	2.8	2.6	2.6

由表 2 可知,催化剂的增加对端硅烷基聚醚密封材料的表干时间、固化时间、拉伸强度都有重要影响。随着催化剂含量的增加,端硅烷基聚醚密封材料的表干时间、深度固化时间大大降低,材料拉伸强度先增大后降低。这是由于催化剂用量的增加使得密封材料体系交联活性点增多,表干速率、固化速率增大,形成三维立体网状结构,提高了密封材料的拉伸强度。而当催化剂用量大于 2%(其值相对于端硅烷基聚醚预聚体而言)时,表干时间和固化时间太快,对实际生产及使用要求不合适。同时过量的催化剂残留在体系中形成液态空穴,导致分子间作用力降低,影响密封材料的拉伸强度。综上所述,催化剂最佳含量为 2%,此时拉伸强度可达 2.8 MPa。

2.3 增塑剂对端硅烷基聚醚密封材料性能的影响

塑性是密封材料性能参考的重要指标。通常在材料中加增塑剂来增加其塑性,这是因为增塑剂作为低分子量的化合物,不仅可增加聚合物塑性,且在通常条件下不会与聚合物起化学反应。采用 DIDP 作为增塑剂,在其它条件不变的前提下(CaCO_3 、双二丁基锡含量分别为 40%, 2%)研究其用量对端硅烷基聚醚密封材料力学性能的影响,结果见图 3。由图 3 可知,随着 DIDP 含量的增加,端硅烷基聚醚密封材料的邵氏硬度呈下降趋势,而拉伸强度呈上升态势。这是由于 DIDP 分子插进到密封材料分子

链之间,削弱了聚合物分子链间的应力,结果增加了密封材料分子链的移动性、降低了其结晶度,从而使密封材料的硬度下降,拉伸强度上升。当 DIDP 的含量低于 17% 时,密封材料的硬度太大而拉伸强度偏低。当 DIDP 的含量超过 17% 后,密封材料的综合性能开始下降,都不利于密封材料的使用。综上所述, DIDP 的最佳含量为 17%,此时拉伸强度可达 1.9 MPa,邵氏硬度为 35。

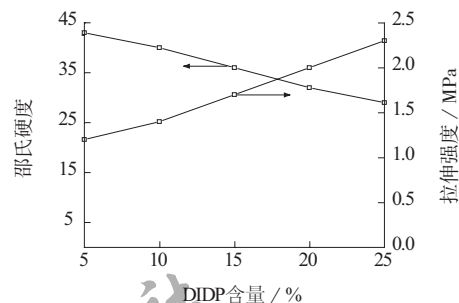


图 3 增塑剂用量对端硅烷基聚醚密封材料性能的影响

2.4 脱水剂对端硅烷基聚醚密封材料性能的影响

从端硅烷基聚醚密封材料的固化反应原理中可知,在第二步反缩合中有少量水的生成,体系中含有一定量的脱水剂能加速端硅烷基聚醚密封材料的固化速率。采用乙烯基三甲氧基硅烷(A-171)作为脱水剂,在其它条件不变的前提下(CaCO_3 、双二丁基锡及 DIDP 含量分别为 40%, 2%, 17%),研究其用量对端硅烷基聚醚密封材料粘结性能和固化时间的影响,结果见图 4。由图 4 可知,随着 A-171 含量的增加,端硅烷基聚醚密封材料的固化时间呈下降趋势,最后趋于平衡,而粘结强度呈上升态势。这是由于 A-171 易水解生成相应的硅醇,加速密封材料的固化速率。同时 A-171 还是很好的偶联剂,可以提高密封材料的粘结强度。当 A-171 含量超过 2% 时,密封材料的固化时间和粘结强度基本保持不变。综上所述, A-171 的最佳含量为 2%,此时粘接强度可达 1.4 MPa。

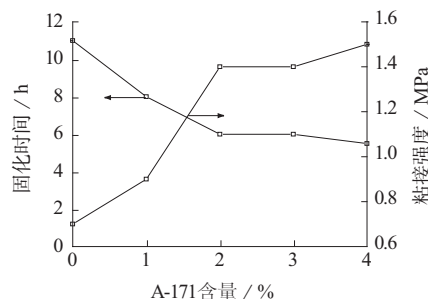


图 4 脱水剂对端硅烷基聚醚密封材料性能的影响

2.5 FTIR 表征

图 5 为端硅烷基聚醚预聚体和端硅烷基聚

醚密封材料的 FTIR 谱图。由 FTIR 曲线可知,在 850 cm^{-1} 处端硅烷基聚醚预聚体谱线出现了一个吸收峰,此为端基醚键 (—C—O—) 伸缩振动引起的。而端硅烷基聚醚密封材料谱线中该吸收峰完全消失,说明端硅烷基聚醚预聚体全部参加反应合成端硅烷基聚醚密封材料。

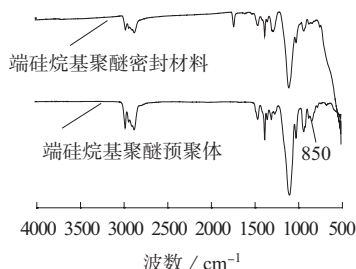


图5 端硅烷基聚醚密封材料的 FTIR 谱图

3 结语

(1) 端硅烷基聚醚预聚体具有弯曲性优良的聚醚主链,因反应性甲硅烷基在二个官能团的甲基二甲氧基甲硅烷基处,所以反应性与稳定性的平衡良好。硅氧烷架桥点与主链的稳定性造就端硅烷基聚醚密封材料高耐久性。

(2) 利用缩合反应方法,选用双(乙酰丙酮酸)二丁基锡为催化剂、A-171 为脱水剂、 CaCO_3 为填料、DIDP 为增塑剂,按一定比例真空搅拌,制备单组份室温固化的端硅烷基聚醚密封材料。

(3) 通过研究各组分对其力学性能的影响,当 CaCO_3 、双二丁基锡、DIDP 及 A-171 含量分别为 40%、2%、17%、2% 时,该端硅烷基聚醚密封材料的综合力学性能达到最佳,邵氏硬度可达到 35,拉伸强度为 1.9 MPa,粘接强度为 1.4 MPa。

参考文献

- [1] 王梦恕. 中国隧道及地下工程修建技术 [M]. 北京: 人民交通出版社, 2010.
Wang Mengshu. Tunnelling and underground engineering technology in China [M]. Beijing: China Communications Press, 2010.
- [2] 朱应和, 曾容, 张冠琦. 道路用硅酮密封胶及其工程应用 [J]. 中国建筑防水, 2009(1): 11-14.
Zhu Yinghe, Zeng Rong, Zhang Guanqi. Road silicone sealant and its application [J]. China Building Waterproofing, 2009(1): 11-14.
- [3] 罗茜, 杨思广. 硅酮密封胶及其在建筑行业的应用 [J]. 广东建材,

2009(10): 80-82.

- Luo Qian, Yang Siguang. Silicone sealant and its application in the construction industry [J]. Guangdong Building Materials, 2009(10): 80-82.
- [4] 沈慧芳, 陈焕钦. 聚氨酯胶黏剂在汽车上的应用及研究进展 [J]. 化学与粘合, 2005, 27(4): 225-228.
Shen Huifang, Chen Huanqin. Application and research of polyurethane adhesives for automobiles [J]. Chemistry and Adhesion, 2005, 27(4): 225-228.
- [5] 余建平. 单组分聚氨酯密封胶及其应用 [J]. 中国建筑防水, 2008(9): 19-22.
Yu Jianping. Single-component polyurethane sealants and its application [J]. China Building Waterproofing, 2008(9): 19-22.
- [6] 任小军, 袁素兰, 王有治, 等. 有机硅偶联剂改性聚氨酯密封胶研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 2011, 19(11): 53-56.
Ren Xiaojun, Yuan sulan, Wang youzhi, et al. Research progress of polyurethane sealant modified by organosilicon coupler [J]. China Adhesives, 2011, 19(11): 53-56.
- [7] 姚晓宁. SPU 密封胶的制备及结构与力学性能关系的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2000.
Yao Xiaoning. Studies on preparation of SPU sealants and structure-mechanical properties relationship [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2000.
- [8] 李小童, 姜娜, 尚丙坤, 等. 建筑密封胶用有机硅改性聚醚的研究进展 [J]. 聚氨酯工业, 2004, 19(4): 1-4.
Li Xiaotong, Jiang Na, Shang Bingkun, et al. Progress of research on silicone modified polyether for building sealant [J]. Polyurethane Industry, 2004, 19(4): 1-4.
- [9] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
Xing Songmin, Wang Yilu. Synthesis process and application of organic silicon [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [10] 王荣昌, 李颖. 硅烷基聚氨酯 (SPU) 双组份弹性密封胶的研制 [J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(3): 32-38.
Wang Rongchang, Li Ying. Development of two-component silane-terminated PU elastomeric sealants [J]. China Adhesives, 2006, 15(3): 32-38.
- [11] 张建安, 杨建军, 吴庆云, 等. 硅烷偶联剂在聚氨酯密封胶中的应用 [J]. 化工进展, 2005, 24(3): 260-264.
Zhang Jianan, Yang Jianjun, Wu Qingyun, et al. Application of silane coupler in polyurethane sealant [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2005, 24(3): 260-264.

茂名异壬醇工厂将满足新一代增塑剂需求

近日, 巴斯夫和中国石油化工集团公司 (中国石化) 在茂名高新技术产业开发区举行世界规模异壬醇工厂开工仪式。该工厂将由茂名石化巴斯夫有限公司经营。巴斯夫和中国石化一直以来保持合作关系, 他们于 2000 年对半持股

合资经营位于南京的扬子石化巴斯夫有限公司。

巴斯夫希望通过该工厂, 为亚太地区提供更多产品, 更紧密地配合重要的市场需求和发展。茂名石化巴斯夫有限公司是巴斯夫和中国石化对半持股、共同合资经营的公司, 年产量为 18 万 t。
(慧聪塑料网)