

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.009

一种双组分高强度聚氨酯密封胶的研制

杜厚俊¹, 于春英¹, 李一舒², 张健伟¹, 王玉东¹, 董斌¹, 曹贺全²

(1. 山东北方现代化学工业有限公司, 济南 250033; 2. 中国兵器科学研究院宁波分院, 山东烟台 264003)

摘要:以聚醚三元醇和聚四氢呋喃醚二醇为复合多元醇体系, 将其与甲苯二异氰酸酯合成聚氨酯预聚体, 然后加入填料、助剂等制成A组分, 以芳香胺类固化剂为主要成分制成B组分, 由此制得双管包装的双组分高强度聚氨酯密封胶, 考察了其力学性能、耐高低温性能及储存稳定性。结果表明, 固化24 h后的密封胶的拉伸剪切强度达到7 MPa以上; 其固化24 h并在70℃环境温度下处理72 h后的拉伸剪切强度可达10.78 MPa, 固化24 h后在-50℃环境温度下的拉伸剪切强度可达11.62 MPa, 具有较好的耐高低温性能; 制备的密封胶具有较好的长时间储存稳定性。

关键词: 高强度; 双组分; 聚氨酯; 密封胶; 耐高低温性能

中图分类号: TQ436 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0038-04

Study on a Two-Component High Strength Polyurethane Sealant

Du Houjun¹, Yu Chunying¹, Li Yishu¹, Zhang Jianwei¹, Wang Yudong¹, Dongbin¹, Cao Hequan²

(1. Shangdong North Modern Chemical Industry Co. Ltd., Jinan 250033, China; 2. Ningbo Branch of Chinese Academy of Ordnance Science, Yantai 264003, China)

Abstract: Polyurethane prepolymer was prepared by using polyether triols and polytetramethylene ether glycol as composite polyols system to react with 2,4-tolylene diisocyanate, then the A component was prepared through adding additives into the prepolymer, moreover, the B component was prepared by taking aromatic amine curing agent as main ingredient, on the basis, the two-component high strength polyurethane sealant with double tube packing was prepared. The mechanical properties, high and low temperature resistance and storage stability of the sealant were investigated. The results show that the tensile shear strength of the sealant after curing 24 h reaches 7 MPa above which is much higher than the targeted value of 4 MPa. After treating 72 h under the conditions of 70℃, the tensile shear strength of the sealant after curing 24 h is 10.78 MPa, and under the conditions of -50℃, the tensile shear strength of the sealant after curing 24 h is 11.62 MPa, which indicated that the sealant has good high and low temperature resistance. The sealant has good long time storage stability.

Keywords: high strength; two-component; polyurethane; sealant; high and low temperature resistance

聚氨酯密封胶由于结构中含有一NCO, —OH和胺基等极性基团, 对基材的粘接性好, 力学性能高, 弹性、耐磨性、低温柔软性好^[1]。聚氨酯密封胶一般分为单组分和双组分两种基本类型, 单组分使用时无须现场计量调配, 施工简便, 生产效率高。但单组分为湿气固化型, 固化时会产生CO₂气体, 高温高湿环境下可能产生气泡和裂纹^[1]; 在冬季温度、湿度很低的环境下, 通常又固化较慢, 其固化速度无法满足汽车生产线的节奏需求。双组分密封胶分室温固化型和热固化型^[2], 其具有固化快、固化不产生CO₂气泡的优点, 尤其适用于冬季温度、湿度极低环境下不同基材之间的粘接。笔者通过不同多元醇、固化剂和异氰酸酯的选择比较, 制备了室温固化型的双组分高强度聚氨酯密封胶, 该产品不仅具

有较高的力学性能、优良的耐高低温性能, 而且采用特定比例的双管包装形式, 使用时在专用挤胶枪的压力下, 通过混合器混合均匀, 无需现场计量和搅拌混合, 施工工艺简单, 是一种综合性能优良的结构粘接材料, 可用于某些特殊基材的结构粘接, 如军用装甲车某些部位的结构粘接、汽车工业大部分的风挡玻璃粘接等。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚醚三元醇: EP-330N, 工业级, 山东蓝星东大化工有限责任公司;

联系人: 杜厚俊, 研究员级高工, 主要从事聚氨酯密封胶/胶粘剂及相关领域产品的研发与生产

收稿日期: 2013-11-20

聚碳酸酯二元醇(PCDL):工业级,日本宇部公司;

聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG):工业级,韩国PTG公司;

低分子聚醚多元醇:N330和MN-700,工业级,山东蓝星东大化工有限责任公司;

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI):工业级,德国拜耳公司;

三乙醇胺(TEA):分析纯,市售;

芳香胺:ML-200,工业级,江苏湘园化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

行星双轴搅拌机:PM-5型,成都众和科技开发有限公司;

万能拉力试验机:WSM-20KN型,长春市智能仪器设备有限公司;

高低温老化试验箱:GDW-50型,无锡中亚环境试验设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) 聚氨酯预聚物合成工艺。

采用文献[3]的合成工艺合成聚氨酯预聚物。

(2) 制胶工艺。

检查专用的制胶设备工作正常后,依次加入增塑剂、聚氨酯预聚物、偶联剂等助剂,真空条件下搅拌均匀;然后用干燥的氮气解除反应釜内的真空,依次加入已充分干燥脱水的炭黑等填料,充分搅拌均匀后加入适量的催化剂等助剂,分散均匀后,出料装入塑料包装管中,得A组分。B组分制造工艺同A组分,不同的是B组分的主要成分是固化剂。

(3) 施工工艺。

采用A、B双管包装,A、B管的体积比为10:1,使用时在专用挤胶枪的压力下,A、B两组分共同经过专用混合器,混合均匀后经混合器出口挤出,挤到需涂胶的基材上。

1.4 性能测试

固体含量按GB/T 2793-1995测试;

表干时间按GB/T 13477.5-2002测试;

固化速度按GB/T 13477.6-2002测试;

密度按GB/T 13477.2-2002测试;

硬度(邵氏A)按GB/T 531.1-2008测试;

拉伸剪切强度按GB/T 7124-2008测试,拉伸速度200 mm/min;

拉伸性能按GB/T 528-2009测试,拉伸速度200 mm/min;

耐高温性能测试:测试条件参照GJB 150.3-1986,将密封胶试样固化24 h后,在 $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下处理72 h,然后在常温环境下放置24 h,测试其拉伸剪切强度,拉伸速度200 mm/min,粘接基材为685号碳钢;

耐低温性能测试:测试条件参照GJB 150.4-1986,将密封胶试样固化24 h后,在 -50°C 下处理24 h,然后在 -50°C 的环境下测试其拉伸剪切强度,拉伸速度200 mm/min,粘接基材为685号碳钢。

2 结果与讨论

2.1 多元醇体系的选择

多元醇是合成聚氨酯预聚物的主要原料,是影响预聚物性能的重要因素,也是影响密封胶最终性能的关键原料。密封剂最终性能取决于合成的预聚物分子的化学组成与构型,例如平均聚合度(分子链长度)、主链性质、分子量分布情况、交联与支链的存在与否、分子链的定向作用等^[4]。笔者选用了聚醚多元醇EP-330N,并与PCDL和PTMEG及低分子聚醚多元醇MN-700^[5]等复合使用,异氰酸酯选用MDI,并以芳香胺ML-200作固化剂,然后将A、B组分按一定比例挤出涂胶,固化24 h后测试了力学性能,结果如表1所示。

表1 不同多元醇对密封胶力学性能的影响

多元醇种类	拉伸剪切强度 ²⁾ / MPa	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %
EP-330N	4.9	5.8	568
EP-330N/MN-700 ¹⁾	5.5	6.5	470
EP-330N/PCDL ¹⁾	8.7	9.5	306
EP-330N/PTMEG ¹⁾	8.4	9.2	460

注:1)复合多元醇体系中EP-330N与MN-700,PCDL和PTMEG的质量比均为4:1;2)因产品特殊要求,密封胶固化24 h后需要达到一定的拉伸剪切强度值,故拉伸剪切强度是在密封胶固化24 h后测试的,其余力学性能均在密封胶固化3 d后测试,下同。

由表1可知,EP-330N与PCDL和PTMEG复合均能使密封胶具有较高的拉伸剪切强度与拉伸强度,但EP-330N与PTMEG复合时密封胶的断裂伸长率较高。所以最终确定多元醇体系为EP-330N/PTMEG(两者质量比为4:1,下同)。

2.2 固化剂的选择

固化剂是B组分的主要成分,它决定了密封胶的固化速度 and 操作时间,也是影响最终力学性能的重要原料。分别选取了低分子量多元醇N330和MN-700,以及TEA和ML-200作固化剂,多元醇体系为EP-330N/PTMEG,异氰酸酯选用MDI,研

究了不同固化剂对密封胶固化速度和力学性能的影响,如表 2 所示。

表 2 不同固化剂对密封胶固化速度及力学性能的影响

固化体系	拉伸剪切强度 / MPa	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	施工时间 / h
N330	3.2	6.9	653	< 2
MN-700	2.8	6.4	757	< 2
TEA	4.7	9.5	470	< 0.25
ML-200	7.8	9.4	460	< 0.1

由表 2 可以看出,采用低分子量多元醇类固化剂的密封胶固化速度慢,施工时间较长,且拉伸剪切强度和拉伸强度太低,断裂伸长率较高。采用醇胺类固化剂的密封胶的力学性能高于低分子量多元醇作固化剂时的力学性能,施工时间也较短,但相比芳香胺类固化剂,其密封胶的拉伸剪切强度仍较低。而芳香胺类固化剂固化的密封胶具有较高的强度,但由于活性较高,施工时间过短,可采用活性低的异氰酸酯来适当延长施工时间。综合来看,确定以芳香胺 ML-200 作为固化剂。

2.3 异氰酸酯的选择

不同异氰酸酯,对产品性能影响较大^[6],尤其对固化速度的影响最明显。考虑原料的方便易得和产品的经济性,选用了 MDI, TDI, IPDI 等 3 种常见异氰酸酯进行固化实验,结果如表 3 所示。其中,多元醇体系为 EP-330N/PTMEG,固化剂为 ML-200。

表 3 不同异氰酸酯对密封胶固化工艺的影响

异氰酸酯	可操作时间 / h	固化速度
MDI	0.1	6 min 表干,固化 24 h 的拉伸剪切强度约为固化 3 d 的 80%
TDI	0.2	30 min 表干,固化 24 h 的拉伸剪切强度约为固化 3 d 的 60%
IPDI	8	300 min 表干,固化 24 h 的拉伸剪切强度不足固化 3 d 的 10%

由表 3 可见,MDI 活性高,反应快,可操作时间短,来不及施工;而 IPDI 脂肪族异氰酸酯,活性较低,固化速度太慢不能满足要求;TDI 的可操作时间适中,最终确定所用的异氰酸酯为 TDI。

2.4 密封胶的基本性能

在确定了多元醇、固化剂和异氰酸酯后,对固化后的密封胶进行了平行试验,测试了 5 组试样的基本性能,结果如表 4 所示(除拉伸剪切强度分别在密封胶固化 24 h 和 30 d 后测试,其余性能均在密封胶固化 3 d 后测试)。

由表 4 可以看出,平行试验得到的密封胶各种基本性能均满足指标值。另外其拉伸剪切强度、拉伸强度略低于表 1 和表 2 的数据,这主要是因为 2.1 和 2.2 部分选用的是 MDI,MDI 与 TDI 相比,固化速度较快,另外两种异氰酸酯对最终强度也有所

表 4 密封胶基本性能测试结果

项 目	指标值	平行实验编号				
		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
外观(A,B组分)	黑色均匀膏状物	合格	合格	合格	合格	合格
固体含量 / %	≥ 95	99	99	98	99	100
表干时间 / min	20 ~ 80	30	25	29	32	26
密度 / (g · cm ⁻³)	1.2 ± 0.10	1.18	1.17	1.21	1.19	1.17
硬度	55~75	65	67	64	67	68
拉伸强度 / MPa	≥ 6.0	7.2	7.9	8.5	8.3	8.7
拉伸剪切强度(固化 24 h) / MPa	≥ 4.0	7.8	7.2	8.2	7.5	8.2
拉伸剪切强度(固化 30 d) / MPa	≥ 4.0	12.5	11.9	13.0	12.3	13.1
下垂度 / mm	≤ 3.0	0	0	0	0	0
挤出性 / (g · min ⁻¹)	≥ 300	480	475	466	495	440

影响^[7]。

2.5 耐高低温性能测试

双组分高强度聚氨酯密封胶是为满足特殊环境下金属之间粘接而设计的,其应能在 -50~70℃ 的环境下使用。故主要考察了 70℃ 高温环境下及 -50℃ 低温环境下密封胶拉伸剪切强度的变化,实验共取 5 组试样,结果如表 5 和表 6 所示。

表 5 密封胶的耐高温性能(70℃)

试样尺寸 / mm × mm	拉伸剪切强度 / MPa	破坏类型
24.56 × 8.26	10.8	内聚破坏
25.00 × 9.64	11.2	内聚破坏
24.36 × 9.38	9.6	内聚破坏
24.40 × 8.50	9.2	内聚破坏
24.62 × 9.02	13.1	内聚破坏

表 6 密封胶的耐低温性能(-50℃)

试样尺寸 / mm	拉伸剪切强度 / MPa	破坏类型
24.56 × 8.26	14.0	内聚破坏
25.00 × 9.64	9.2	内聚破坏
24.36 × 9.38	12.4	内聚破坏
24.40 × 8.50	13.6	内聚破坏
24.62 × 9.02	8.9	内聚破坏

由表 5 可以得出密封胶固化 24 h 后在 70℃ 的环境下处理 72 h 后的拉伸剪切强度平均值为 10.78 MPa,同表 4 中固化 24 h 的拉伸剪切强度数值比较,其在高温下的拉伸剪切强度比常温时更高,与表 4 中固化 30 d 的拉伸剪切强度相比略有降低,但能达到设计指标,其值在固化 30 d 的拉伸剪切强度值的 70% 以上。这说明制备的密封胶具有很好的耐高温性能。这是由于在 70℃ 下,密封胶的固化程度更好,所以拉伸剪切强度明显提高。

由表 6 可以得出密封胶固化 24 h 后在 -50℃ 的环境下的拉伸剪切强度平均值为 11.62 MPa,同表 4 中固化 24 h 的拉伸剪切强度数值比较,其在低温下的拉伸剪切强度比常温时更高,这说明制备的密封胶具有很好的耐低温性能。这是因为密封胶中的多元醇体系含有 PTMG,其玻璃化转变温度低^[8],

在 -50°C 环境温度下使用,不会产生粘接破坏,不会脆化。同时低温时,密封胶的硬度增大,在保持较好的粘接情况下,拉伸剪切强度也会变大。

2.6 储存稳定性考察

通常聚氨酯密封胶采用铝管包装和铝塑复合膜包装,故笔者将同一批 A 组分分别装于铝管和塑料管中,在同样的环境条件下放置不同的时间后用专用设备测试其 Decking 值 (Decking 值是产品承重性或黏度的一种表征,通过其变化来表征产品的稳定性,由于测试本身存在误差,一般需测 2~3 个数,此方法参考了国外的测试方法),结果如表 7 所示。

表 7 密封胶 A 组分包装稳定性考察

包装后的储存时间 / d	Decking 值	
	国产铝管包装	进口塑料管包装
1	7.6, 8.0	7.8, 7.9
5	7.8, 8.0	7.8, 8.0
8	7.0, 6.8	7.5, 7.7
15	7.0, 6.8	7.3, 7.5
180	9.7, 10.2	8.9, 9.6

注:实验均在环境室温下进行,开始包装时的月份为 7 月,包装后储存 180 d 时的月份为第二年的 1 月。

由表 7 可以看出,包装后储存 15 d 时的 Decking 值基本没有变化。虽然包装后储存 180 d 时的 Decking 值有所升高,但由于 1 月份温度大幅降低,所以从变化幅度看,Decking 值的升高大多是受季节变化的影响。另外,两种包装形式差异不大,这说明所制备的密封胶储存稳定性较好,同时也证明了塑料包装的气密性可以满足使用要求。

3 结论

(1) 以聚醚多元醇 EP-330N/PTMEG 复合体系和 TDI 为 A 组分的主要成分,以芳香胺类固化剂为 B 组分的主要成分,制备了双组分高强度聚氨酯密封胶,其各种性能均满足指标值,固化 24 h 后的拉伸剪切强度可达到 7 MPa 以上,远大于指标值 4 MPa,可满足高端粘接性能要求。

(2) 制备的密封胶具有较好的耐高低温性能,其固化 24 h 后在 70°C 下处理 72 h 后的拉伸剪切强

度可达 10.78 MPa,固化 24 h 后在 -50°C 下的拉伸剪切强度可达 11.62 MPa,可满足特殊环境使用。

(3) 制备的密封胶具有较好的长时间储存稳定性。

参考文献

- [1] 李丽娟. 国内聚氨酯密封胶研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 2004, 13(1):45-49.
Li Lijuan. Research development of domestic polyurethane sealant[J]. China Adhesives, 2004, 13(1):45-49.
- [2] 黄应昌, 吕正芸. 弹性密封胶与密封胶 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
Huang Yingchang, Lv Zhangyun. Elastic sealant and adhesive[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [3] 杜厚俊, 杨建恩. 单组分遇水膨胀 PU 密封胶的研制和生产 [J]. 粘接, 2009(10):45-46.
Du Houjun, Yang Jianen. Study and production of a one-part PU hydrophilic expansion sealant[J]. Adhesive, 2009(10):45-46.
- [4] 杜厚俊, 盖增丽, 于淑荣, 等. 一种高强度铸造酚醛树脂的研制 [J]. 粘接, 2004, 25(1):28-30.
Du Houjun, Gai Zengli, Yu Shurong, et al. Preparation of a higher strength casting phenolic resin[J]. Adhesive, 2004, 25(1):28-30.
- [5] 刘凉冰. 聚氨酯弹性体玻璃化转变温度的影响因素 [J]. 聚氨酯工业, 2003, 18(4):5-9.
Liu Liangbing. Affecting factors of glass transition temperature polyurethane elastomer[J]. Polyurethane Industry, 2003, 18(4):5-9.
- [6] 刘益军. 聚氨酯原料及助剂手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Liu Yijun. Polyurethane raw materials and additives handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [7] 王超, 梁钊, 黄玉东. 密封胶固化行为对性能的影响 [J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(10):14-16.
Wang Chao, Liang Fan, Huang Yudong. The effect of curing behavior on the adhesive properties[J]. China Adhesives, 2005, 14(10):14-16.
- [8] 刘凉冰. 四氢呋喃均聚醚聚氨酯弹性体 (PTMG-PU) 影响环境性能的因素 [J]. 特种橡胶制品, 2007, 28(2):18-24.
Liu Liangbing. The factors of effect of polyteramethylene ether glycol (PTMG) on the environment properties[J]. Special Purpose Rubber Products, 2007, 28(2):18-24.

黎明化工研究设计院聚氨酯组合料产销均过万吨

日前,从黎明化工研究设计院传出消息,该院 2013 年聚氨酯组合料产品生产量、销售量均突破万吨大关。其中生产量 11300 t,比上年增长 50%;销售量 10786 t,较上年增长 46%;实现销售收入 1.91 亿元,比上年增长 36%;合同回款率 100%。单类产品产销量双破万吨大关,标志着科研院所转制企业黎明院在“科技引领市场,创新驱动发展”上实现了新的突破。

聚氨酯组合料广泛应用于汽车坐垫、仪表板、行李架等的成型。2013 年,黎明院紧抓汽车工业发展对组合料产品需求旺盛的机遇,营销、技术、生产、服务四轮驱动,实现了产销两旺。组合料生产车间人均年产量达到 600 t,人均产值达 1000 万元。同时,发挥市场引领作用,以“服务也是产品,销售创造价值”为营销理念,抢市场、保份额,与比亚迪、奇瑞、五菱等汽车公司一直保持良好客户关系,供货份额都在 50% 以上。
(慧聪网)