

GBS 专栏



图为 GBS 员工全家福

硅烷封端聚氨酯密封胶的制备及其应用

段先健, 郑景新, 罗荣

(广州吉必盛科技实业有限公司, 广州 510450)

一、前言

密封胶是用来填充空隙的材料, 最早使用的密封胶有沥青类、油性嵌缝胶等。而用于须经受震动或热胀冷缩等伸缩性间隙, 则必须采用弹性密封胶。弹性密封胶是将粘接和密封两种功能集于一体的产品。其中高性能密封胶有三类: 聚硫密封胶、硅酮密封胶和聚氨酯密封胶。聚硫密封胶是应用最早的一类弹性密封胶, 它一般以铅类氧化物作固化剂, 低温固化速度慢, 固化物压缩性大, 老化后易变硬且有开裂现象发生, 胶料呈臭味, 因此近年来消费量逐渐下降。硅酮密封胶是二十世纪六十年代问世的一种有机硅弹性体, 它以羟基封端的聚有机硅氧烷与交联剂相配合作为基础胶料, 依靠空气中的水分硫化。随交联剂的品种不同, 可分为醋酸型、醇型、酮肟型、酰胺型、丙酮型等。硅酮密封胶固化快、不起泡, 能与无孔材料表面牢固粘接, 胶层耐热、耐老化, 但其装饰性差, 而且其增速剂很容易迁移到表面, 导致其耐污性差。聚氨酯密封胶使用方便, 具有优良的机械性能、弹性好、耐低温、耐油、粘接性好, 适用于动态接缝密封, 性能可调范围宽。但聚氨酯耐热、耐水性能差。通常聚氨酯是依靠端基异氰酸酯和水反应实现固化, 端基异氰酸酯和水反应释放出 CO_2 , 易使胶层起泡甚至产生裂纹。鉴于此, 为了综合硅酮密封胶和聚氨酯密封

胶的优异性能, 硅烷改性聚氨酯密封胶作为新一代密封胶产品一经上市即得到广泛的应用。它是主链为聚氨酯结构, 端基是硅酮胶结构, 因此是采用硅酮密封胶的固化机理进行交联固化, 综合了硅酮密封胶和聚氨酯密封胶的性能。

二、硅烷封端聚氨酯密封胶的发展

硅烷封端聚氨酯产品代表有两大类。欧美市场的代表产品是最早由 1971 年联碳公司实验室开发的由功能性硅烷与端 NCO 预聚体反应得到硅烷封端聚氨酯预聚体(SPU), 之后 GE、Bayer、Degussa、Wacker、Witco、Crompton 等公司相继开发了相类似的产品; 日本市场的代表产品则是硅烷封端聚醚密封胶产品(MS 密封胶), 由于该产品主链为聚醚, 与聚醚型聚氨酯结构相似, 也兼具硅酮密封胶和聚氨酯密封胶产品的优异性能, 因此也把它纳入硅烷封端聚氨酯密封胶产品之列。该产品具有优良的粘接性和耐老化性, 表面可涂饰, 弹性好, 固化速度快, 耐水、耐油, 固化物无气泡, 特别适用于需要良好耐候性、无污染和要求优良粘接性的场合, 长期使用后各项性能无明显变化。它是由日本钟渊化学工业公司于 1977 年开发成功, 这一胶种在日美欧等地区已获广泛应用, 在日本硅烷封端聚醚密封胶的产量已超过各类硅酮密封胶的总和, 也超过聚氨酯密封胶的总和。

硅烷封端聚氨酯预聚物的合成方法可以分为以下几类：

(1)一步法：这种方法是由端羟基的聚醚或者聚酯多元醇预聚物与带异氰酸酯基的烷氧基硅烷反应，这种技术的代表公司有德国的 Wacker 和美国 Momentive 公司。其特点是工艺简单，预聚物粘度好控制，缺点是带异氰酸酯基的硅烷耦联剂价格昂贵，导致该类预聚物成本高，一直难于市场化。

(2)两步法：这种方法是先用聚醚或者聚酯多元醇与二异氰酸酯反应，获得端异氰酸酯基聚氨酯预聚物，然后再与带活性氢的烷氧基硅烷反应，得到硅烷封端的聚氨酯预聚物。主要有 Momentive、Bayer、Rhodia、3M、Degussa、BASF、Henkel、Sika、Bostik、Tremco 等公司采用这种工艺生产此预聚物或者此类密封胶产品。各自在预聚物结构、硅烷结构、催化剂等方面有所不同，这种方法生产成本低，易于市场化。

(3)双键硅氢化法：这种方法是由日本所控制的由含氢的烷氧基硅烷与端双键的聚醚在氯铂酸催化下进行硅氢加成，制得末端带有可水解硅烷改性聚醚。该方法生产的预聚物粘度比较低，加工方便，而且预聚物的储存稳定性比较好，该产品已市场化 20 多年，尤其是在日本，市场占有率已经高于硅酮密封胶和聚氨酯密封胶。

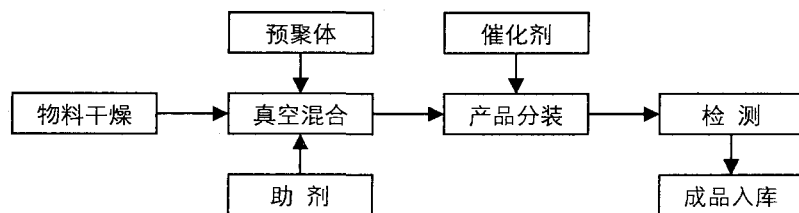


图1 传统硅酮密封胶制备工艺示意图

四、硅烷封端聚氨酯密封胶的应用

近年来由于实行了更严格的环境卫生法规，传统的聚氨酯密封胶由于含有游离的异氰酸酯，而且固化时容易形成气泡，使得其应用在很多领域受到限制，而硅酮胶也由于其可涂性差，以及内部增塑剂的迁移性造成易粘附灰尘等污物，使得其应用饱受用户的非议。而 SPU 密封胶和 MS 密封胶，由于其兼具了聚氨酯密封胶和硅酮密封胶的特性，具有粘结性、可涂性及耐污性好，而且固化时不起泡，最重要的是产品中不含游离的

三、硅烷封端聚氨酯密封胶的配制工艺

由于硅烷封端的聚氨酯属于一种新型的聚氨酯，也属于硅改性聚醚，它的主链是聚醚型聚氨酯，端基是可水解的甲硅氧烷，它兼具聚氨酯和硅酮胶的优点。由于它不含游离的异氰酸根，而固化机理又跟硅酮胶相同，因此可在现有硅酮密封胶的生产设备中进行，容易为硅酮密封胶的生产厂家所接受。图 1 是采用传统硅酮密封胶工艺生产硅烷封端聚氨酯密封胶的工艺示意图，优点是该工艺既可满足硅酮密封胶生产，也可满足硅烷封端聚氨酯密封胶的生产，其缺点是生产效率低，产品性能受分散设备和物料的干燥程度影响比较大。目前先进的配胶工艺是采用连续化工艺，采用双螺杆挤出机进行连续化生产，是通过计量装置把填料连续计量输送到螺杆挤出机，同时基胶通过计量泵连续输送到螺杆内一起混合，同时完成填料的脱水，在螺杆前端，通过计量泵加入催化剂等其他助剂，最后出料。该工艺免去的传统方法的物料干燥工序，同时提高了混炼效率，而且整个混炼过程都是密封状态，大大提高了制胶效率和密封胶的储存稳定性。国内越来越多的硅酮胶生产企业也开始采用连续化生产工艺进行生产。

异氰酸酯及 PVC 等，产品环保，因此其应用越来越广泛，在很多领域已经开始替代传统的聚氨酯或者硅酮胶开始应用了。

(1)建筑领域：SPU 密封胶和 MS 密封胶与水泥砂浆板、石材的粘结效果非常较好，适用于水泥砂浆板块间和石材间的缝隙密封。石材对密封胶的污染性十分敏感，中国出台的《石材用建筑密封胶》(JC/T883-2001)对污染性实验做了较为严格的规定，因此，低污染性以及固化不起泡的 SPU 和 MS 密封胶在建筑领域比传统的聚氨酯密

密封胶和硅酮密封胶更具竞争力。它们在如下领域都有良好的应用前景:

1) 大楼主结构混凝土嵌板间的水平及垂直接头的密封及缝隙的填充; 2) 住宅门窗框四周与混凝土或砖墙之间缝隙的密封; 3) 建筑幕墙、厕所附属设备等处接头的密封; 4) 屋顶缝隙的密封防漏, 地板缝隙的嵌缝, 地砖的铺设; 5) 空调及通风系统中所有接头的密封; 6) 给排水系统中各种材质管道插接口处的粘接密封; 7) 供气系统中管道接头及泄漏处的密封; 8) 地下隧道中混凝土嵌板对接头的密封; 9) 复层玻璃用密封胶及隔热窗框用密封胶等。

有实例表明, 硅烷封端的聚氨酯用于花岗石、大理石的接缝密封, 经长达 7 年的户外暴露, 邻近密封胶的基材表面看起来与花岗石、大理石的其它表面一样。

(2) 土木工程领域: 在混凝土预制板及石材墙体的接缝, 机场、道路桥梁混凝土及玻璃纤维增强混凝土等结构缝的防水密封中, 硅烷封端聚氨酯密封胶具有抗撕裂、耐磨抗穿刺、对基材无污染、耐酸碱、耐有机溶剂、可涂漆、对石材及混凝土无腐蚀等特性, 其需求量正在逐渐增长。

(3) 汽车工业: 由于能源危机的加剧, 现在汽车制造都朝着节能方向发展, 汽车制造轻量化要求很多地方都采用高分子材料和合金材料。密封胶和胶粘剂在汽车制造中应用非常广泛。

1) 在车门、行李箱盖方面, 由于这些部件经常开关, 为避免钢板的直接碰撞、雨水以及灰尘的侵入, 要求具有缓冲、减震和密封的效果, 硅烷封端聚氨酯密封胶由于具有良好的粘结性、固化速度快、施工方便等优点, 其应用增长迅速。

2) 在汽车顶棚、后围等内饰件装上, 传统是使用热熔胶或者聚氨酯胶粘剂, 而硅烷封端聚氨酯密封胶由于具有无溶剂、无游离异氰酸酯、具有良好的触变性和初粘性等, 具有环保、迅速定位、不需要支撑等有点, 使得其应用也在逐渐增加。

3) 风挡玻璃(前挡风玻璃、侧窗和后窗)装配在这一领域, 现阶段主要使用的是单组分湿固化通用型聚氨酯密封胶。SPU 密封胶在固化过程中不会放出气泡, 所以其粘结性能更加优越; 同时 SPU

密封胶不含游离的异氰酸基团, 对环境影响小。从市场角度分析, 使用 SPU 密封胶可以免去一道底涂工序, 使得操作更简便, 同时还能够减少底涂成本。

4) 汽车蒙皮的粘接, 随着汽车工业的发展, 消费者对汽车的要求不断提高。不仅要求汽车具有良好的性能, 更要具有完美的外观。相比传统的铆接、焊接等机械连接方式, 粘接不仅可以显著提高生产效率、改善外观, 更能达到减震、密封的效果。目前, 国外的箱式汽车蒙皮已普遍采用粘接工艺。SPU 密封胶产品已经在这一领域中开始推广应用。

5) 塑料车身分件的粘结, 随着汽车工业的飞速发展和高分子复合材料工业的进步, 汽车车身的制造也由原来的全部以钢板制造转向钢板——塑料车身和全塑料车身上来, 硅烷封端聚氨酯密封胶由于与金属、塑料都具有良好的粘结性, 粘结强度高, 施工方便, 其应用也逐渐得到推广, 可以提高阻尼降噪、增加驾乘舒适性。

(4) 其他领域: 硅烷封端聚氨酯分子中含有硅氧键和极性的氨基键, 因而对常用的建筑材料如石材、玻璃、混凝土、金属等有良好的粘接密封性, 近年来胶接对象已扩大到多种塑料, 如 PVC、尼龙、聚碳酸酯、玻璃纤维、ABS 和 PS 等, 甚至可胶接油漆面和有机物污染的表面, 这意味着可用作修补密封胶。硅烷改性聚氨酯分子中含有硅氧键链段, 耐水和耐化学品性优良, 可耐抗冻液、柴油和汽车润滑油, 甚至在 70℃ 浸泡三周其拉伸强度变化仅 10%~20%, 而其它密封胶在耐溶剂方面远不及硅烷改性聚氨酯, 显然这归功于硅氧键交联和聚氨酯在抗化学品性能上的协同效应。特别是适用于汽车发动机的间隔密封, 此外硅烷封端聚氨酯密封胶在焊缝件的密封、或者车厢的粘结和密封、卡车集装箱的粘结和密封等方面也开始应用。