

硅烷基聚氨酯(SPU)双组份弹性密封胶的研制

王荣昌, 李颖

(山东省龙口市宇龙密封材料有限公司, 山东省龙口市 265712)

摘要: 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(简称 SPU)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。

关键词: SPU 预聚体; 双组份; 粘附促进剂; 固化催化剂; 密封胶

中图分类号: TQ433.432 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2849(2006)03-0032-03

0 前言

硅烷基聚氨酯弹性密封胶, 是继聚硫型、聚氨酯型、硅酮型和改性硅酮型之后开发的一类新型弹性密封胶。它是通过选择合适的氨基硅烷与聚氨酯预聚体中 NCO 基进行封端反应而制得。硅烷基聚氨酯(SPU)聚合物的硅烷基与水反应生成硅醇基, 然后在催化剂存在下硅醇基之间脱水缩合, 硅醇基和硅烷基上的甲氧基脱醇缩合形成 Si-O-Si 键, 构成的具有三维网状结构的弹性体。由于它主链与聚醚型聚氨酯聚合物相同, 而端基又与硅酮聚合物的端基相似, 所以, 它继承了聚氨酯与硅酮两者的双重优点, 同时又克服了两者的某些缺点, 而具有优异的综合性能。

例如: 良好的物理机械性能和贮存的稳定性, 优异的粘接性和可涂覆性, 以及良好的耐候、耐水、耐油、耐热, 耐老化、耐化学药品和对基材适用面广等。又因原材料来源广泛, 价格较低。因此预示着在建筑、运输、汽车制造等领域中将得到广泛的应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HXS-422、HXS-423 型端硅烷基聚氨酯预聚体, 河北省徐水县恒星防水材料厂; D4T 碳酸钙, 大连金盛精细化工厂; 氯化石蜡(52 度), 山东曙光集团塑胶制品厂; A-171、A-1120、A-1110、硅烷偶联剂, 湖北武大有机硅材料股份有限公司; 活性轻质碳酸钙, 半补强碳黑, 白碳黑(沉淀法), 硬脂酸钙, 抗氧化剂(1010), UV-531, 邻苯二甲酸二丁酯, 二月桂

酸二丁基锡, 市售。

1.2 SPU 双组份弹性密封胶的配制

1.2.1 A 组份的配制

将 SPU 聚合物、增塑剂、填充剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、脱水剂等按配比准确的称量, 加入搅拌器中, 搅拌成糊状, 经三辊研磨机, 研磨三次出料密封包装。

1.2.2 B 组份的配制

将氨基硅烷偶联剂、有机锡催化剂、碳黑等组份称量于搅拌器中, 待搅成糊状后, 经三辊机研磨三次, 出料包装。

1.2.3 配胶

按 A:B=10:1 比例称量, 用油灰刀混合均匀, 即可刮涂制成各种试件或密封件, 室温固化 7d 或 80°C×5h 再进行物理性能测试。

2 结果与讨论

2.1 二烷氧基硅烷与三烷氧基硅烷为端基的 SPU 预聚体的用量的选择

众所周知, 三官能基三烷氧基硅烷封端 SPU 预聚体, 反应活性高, 当与 H₂O 接触时, 即使是在无催化剂的情况下, 于室温下也可较快地硫化成弹性体, 用它制成 A 组份贮存性能是不会稳定的。但它的室温固化速度快, 交联密度高, 固化体系刚性大。而预聚体的端基为二官能基, 二烷氧基硅烷时, 在无水或水分很少的情况下是稳定的, 如果无催化剂的存

* 收稿日期: 2005-09-26。

作者简介: 王荣昌(1938-), 长期从事聚硫密封胶的研究, 并有产品获国家科技成果奖。

在,水解缩合交联反应是不能顺利进行的,而当水分和催化剂同时存在时,在室温下也能较快的交联成弹性体,这种特性极利于 A 组份的贮存。为此,对两种不同结构 SPU 聚合物在 A 组份中的用量对材料性能影响进行了研究见表 1。

表 1 HXS-422 与 HXS-423 用量对性能的影响

编号	1	2	3	4
填充剂	279	279	279	279
增塑剂	80	80	80	80
抗氧剂	1	1	1	1
UV-531	1	1	1	1
A-171	3	3	3	3
HXS-422	60	50	40	30
HXS-423	-	10	20	30
适用期(20℃)/min	≥20h	95	40	28
拉伸强度/MPa	0.94	1.01	1.02	0.99
相对伸长率/%	370	371	360	349
相对永久变形/%	8	10	14	12
邵氏硬度	34	35	37	38
剥离强度/(kN·m ⁻¹)	4.2	3.9	3.9	4.2
80℃x5d	粘度无变化	粘度无变化	粘度无变化	粘度无变化
80℃x20d	粘度无变化	粘度稍有增加(良好膏状)	明显增粘	交联有弹性

从表 1 可以看出,不同结构的 SPU 聚合物不同用量对双组份 SPU 弹性密封胶的物理机械性能基本没有影响。但随着三官能基 SPU 用量的增大适用期缩短,贮存稳定性下降。因此 HXS-422 与 HXS-423 配比 50:10 为最佳的选择。

2.2 粘附促进剂用量对密封胶性能的影响

端硅烷基聚氨酯密封胶中的 SPU 预聚体的封端基团,是一种含官能基的硅烷基团,配方中再加入带有官能基的硅烷偶联剂,上述两种因素的结合,产生“协同效应”,导致了 SPU 密封胶对金属、玻璃、塑料等基材具有良好的粘接性能。试验选用了 A-1120、A-1110 为粘附促进剂,并以它们的用量对密封胶性能影响进行了研究,见表 2。

表 2 A-1120、A-1110 不同用量对密封胶粘接性能的影响

编号	1	2	3	4	5	6	7
A-1120	1	2	3	0.5	1	1.5	2
A-1110	-	-	-	0.5	1	1.5	2
催化剂	5	5	5	5	5	5	5
H ₂ O	5	5	5	5	5	5	5
指干时间/min	82	32	24	103	35	26	22
拉伸强度/MPa	1.04	1.05	0.92	0.93	1.03	0.84	1.07
伸长率/%	349	319	292	352	336	294	309
邵氏硬度	36	41	43	34	35	38	42
剥离强度/(kN·m ⁻¹)	5.27	5.08	5.34	4.87	5.31	4.7	4.7

注:1. 100 份 SPU 聚合物的用量份数。2. 指干时间是室温 26℃测定数据。3. 粘接材料为玻璃-铝。

通过选用含单氨基的 A-1110 和含双氨基的 A-1120 硅烷偶联剂相比较,对密封胶的物理性能、粘接性能基本上是相同的,只是固化时间上略有差异。用量从 1 份增加到 3 份对物理性能和粘接性能亦无大的影响,铝片与玻璃的粘接均为内聚破坏,但随着用量的增大,密封胶固化时间(失粘时间)在缩短,说明氨基含量影响着密封胶的固化速度。

2.3 催化剂用量对密封胶适用期固化期的影响

众所周知,密封胶是在湿气和催化剂的存在下,发生水解、交联反应生成弹性体,这就给双组份密封胶 B 组份中催化剂、H₂O 用量选择带来很大的空间,合适用量不但利于密封胶深层次的快速固化,而且给选定最为合适的适用期和指干时间提供了变数。催化剂、H₂O 用量对适用期、指干、固化期的影响,见表 3。

表 3 催化剂、H₂O 用量对适用期、指干、固化期的影响

编号	1	2	3	4	5
B 基料	83	83	83	83	83
A-1120	2	2	2	2	2
A-1110	2	2	2	2	2
二月桂酸二丁基锡	2	4	5	6	8
H ₂ O	8	8	8	8	8
适用期(26℃)/min	53	33	25	20	20
指干时间/min		89	50	39	40
固化期/min		89	75	60	41

通过对催化剂、H₂O 用量试验是完全可以控制双组份固化速度,达到快速固化粘接密封的目的。

3 结 论

(1) 选用了端基为二烷氧基硅烷的 SPU 预聚体为主剂,提高了 A 组份贮存稳定性。

(2) 对 B 组份中催化剂、H₂O 用量进行了最佳选择,适用期可控制在 30~50min,2~3h 可完全固化。

(3) A、B 组份粘度低,手工易混,混合好的胶料不流淌、不下垂、易于施工。

(4) 对金属铝、玻璃、PVC 等材质有良好粘接性和耐老化性。

(5) SPU 聚合物价格较低,研制双组份胶含量低(14.5%),所以密封胶成本低,目前在中空玻璃第二道密封中已得到了良好的应用。

参考文献

- [1] 黄应昌,吕正芸. 弹性密封胶与胶粘剂[M]. 北京:化学工业出版社,材料科学与工程出版社,2003,09

(下转第 38 页)

4.2 应用

针对被分析企业,邀请高级管理人员(战略制订者),对该企业进行评分,为防止评分偏差,尤其是防止先入为主,至少应三人以上评分,人数越多,准确度越高,尔后取所有人的分值的平均分作为最后得分,从而可以获得相应的加权分数,以及总加权分数。由此,可以看出被分析企业现行战略对机会的把握或威胁的规避,并可以看出其行业的战略地位。表 2 评分及加权分数是一虚拟企业的评分。该企业总加权分数为 2.6811,说明该企业现行战略可以较好的抓住机遇,规避威胁。

参考文献

[1] 费雷德·戴维. 战略管理[M]. 经济科学出版社,1998, 95-233

[2] 朱熔基. 关于国民经济和社会发展第十个五年计划纲要的报告,2001

[3] 国家统计局. 2004 年中国统计年鉴,http://www.stats.gov.cn

[4] “中国制造”过度依赖外资,http://www.donews.com./do news/artide/4/48570.htm

[5] 国家统计局. 2004 年国民经济和社会发展统计公报,http://www.stats.gov.cn

[6] 中华人民共和国对外经济贸易合作部. WTO 基本原则, WTO 咨询网,http://www.chynawto.gov.cn

[7] 李中. 化工企业如何面对网络经济,人民日报,http://enterprise.meizhou.net/8yxxh/21.htm

[8] 江泽民. 中国共产党第十六次全国代表大会报告,http://cn.news.yahoo.com/021118/219/1c4jz.htm

[9] 崔洁. 中国 BOPP 行业现状及展望,中国胶粘制品行业会议,广州,2005 年 3 月

[10] 裘路微. 中国丙烯酸及酯市场状况及 2005 年市场展望,广州,中国胶粘制品行业会议,2005 年 3 月

[11] 日本经济新闻. 国际货币基金组织上调日本经济增长预测,2004 年 5 月 21 日

[12] 财经纵横. 人民币近期是否会升值,2005 年 7 月 22 日,新浪网,http://finance.sina.com.cn/nz/rmbav/

[13] 陈燕玉. ISO14000 在中国,中国环保网,http://www.ep.net.com

[14] (美)迈克尔·波特. 竞争论[M],中信出版社,2003,180-192

[15] 国家统计局综合司. 国民经济和社会发展统计公布,2000-2004 年

Opportunity and risk of china adhesives tape industry

WU Wei-qing

(Engineering Technical Research Center,Guangzhou Hong Chang Adhesive Product Factory,Guangzhou 510800,China)

Abstract: Opportunity and risk that china adhesives tape industry in the next five years were studied. Important factors were analysed. Analysis model was established with exterior factor evaluation matrix,and applied in the analysis of the related company.

Keywords: adhesives tape; exterior factor evaluation matrix(EFE); risk; opportunity

~~~~~  
(上接第 33 页)

Development of two-component silane-terminated PU elastomeric sealants

WANG Rong-chang, LI Ying

(Shangdong Longkou Yulong Sealaut Material Co.Ltd.,Longkou 265712,China)

**Abstract:** A new kind of two-component elastomeric sealants is successfully developed by using difunctional,trifunctional silane(HXS-422,HXS-423)terminated polyurethane prepolymer(briefly called SPU) as part A,organic tins as curing catalyst and aminosilane adhesion promoter as part B. It is also studied that amounts of difunctional and trifunctional SPU prepolymers influence the sealant's pot life and storage stability,and amounts of the adhesion promoter and the curing catalyst influence the properties of the sealants.

**Keywords:** SPU prepolymer; two component; adhesion promoter; curing catalyst; sealant