

# 硅烷改性聚氨酯密封胶的研究进展

修玉英 贾云龙 罗钟瑜

(华南理工大学材料科学研究所, 广东 广州 510640)

**摘要:**以硅烷作偶联剂,以硅氧基湿气固化代替异氰酸酯基湿气固化合成硅烷改性聚氨酯(SPU)预聚体,再加入硅烷粘接促进剂、硅烷干燥剂和其他成分制备性能优良的密封胶。异氰酸酯、多元醇、硅烷等原材料的选择以及异氰酸酯基与羟基的配比是影响 SPU 密封胶性能的主要因素。目前的研究重点是开发硅烷新产品并用于制备高性能的改性 PU 密封胶,扩大已有硅烷改性 PU 密封胶的应用领域。

**关键词:**硅烷;聚氨酯;密封胶;改性

中图分类号:TQ436.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0040-03

## Research progress in silylated polyurethane sealant

XIU Yu-ying, JIA Yun-long, LUO Zhong-yu

(Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Silylated polyurethane(SPU) prepolymer was prepared by using silane coupling agent to substitute isocyanate moisture-curing mechanism by alkoxy moisture-curing mechanism, high-performance sealant is then obtained by adding silane adhesion promoter, silane drying agent and other ingredients into the prepolymer. The selection of raw materials such as isocyanate, polyol and silicone etc, and the ratio of isocyanate and hydroxy are the main factors affecting the properties of SPU sealant. Developing novel silane to modify polyurethane sealant, and enlarging the application field of SPU sealant are the research hotpot.

**Key words:** silane; polyurethane; sealant; modification

密封胶是用来填充孔洞、接缝等间隙的膏状材料,它固化后将基材连接成一个整体,具有防水、防尘、防风、防雾等功能<sup>[1]</sup>。目前高性能密封胶有 3 类:聚硫、硅酮和聚氨酯。聚氨酯(PU)密封胶具有强度高、抗撕裂、柔软耐磨、耐穿刺、耐油、耐介质腐蚀等特点;缺点是固化时释放出二氧化碳使胶层产生气泡甚至裂纹影响密封效果,固化速度较慢且表面容易发黏,在玻璃及金属等无孔材料上使用时需要底涂,不能长期耐湿热和耐老化,长期储存稳定性不好。硅酮(SR)密封胶具有固化快,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;缺点是装饰性差,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,价格较贵<sup>[2-3]</sup>。如果能有效地将二者的优点结合起来,克服其缺点带来的性能损失,就能合成出性能更加优良的密封胶,硅烷改性聚氨酯(SPU)技术就是一个很好的解决方法。

SPU 密封胶中一般不含有有机溶剂,符合环保要

求;其在不施用底胶的粘接范围已从无孔材料(如玻璃、金属等基材)扩展到工程塑料(如聚氯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯和聚丙烯酸酯等),从一般的基材表面扩展到各种面漆(如丙烯酸酯类、环氧类、聚氨酯类和瓷漆类等漆面),应用前景非常广阔。该技术国外研究非常活跃,国内研究相对较少。

## 1 硅烷改性聚氨酯密封胶的合成

### 1.1 合成原理

硅烷偶联剂能在 2 个弱黏合界面通过“分子桥”形成牢固稳定的黏合键,将 2 类不同性质的物质联结起来。硅烷作为一种高效的粘接促进剂,一直用来将有机树脂粘接在无机物上,如玻璃、无机基材、金属和金属氧化物。同时,硅烷对于难粘接的基材如塑料也有很好的效果。硅烷在 SPU 密封胶配方中可作为偶联剂、粘接促进剂和干燥剂。硅烷的分子结构一般表示为:Y-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SiX<sub>3</sub>,其中 Y 为

有机官能团(如乙烯基、氨基、环氧基等),X为硅烷官能团(如氯基、甲氧基、乙氧基等),结构式中 $n = 1 \sim 3$ 。有机官能团Y和有机树脂要有相容性,二者通过化学反应或物理化学反应(氢键、聚合物互穿网络、静电力)联结起来。硅烷官能团X极易水解,水解为相应的硅醇。若基材能和水解产生的硅醇中间体反应,硅烷就能与基材牢固地联结起来。在连续的固化反应中,Si—OH首先与基材表面的活性—OH反应脱去一分子水形成牢固的Si—O—基材化学键,进而交联固化在基材表面形成Si—O交联网络。硅烷的水解产物保持活性的时间很短,一旦交联网络形成,则成为稳定的不溶于水的聚硅氧烷。硅烷与基材形成的这种牢固的化学键耐热、耐湿、耐化学试剂<sup>[4]</sup>。

### 1.2 硅烷改性聚氨酯预聚体的合成

硅烷改性PU预聚体合成一般分两步:首先合成PU预聚体,即通过调节异氰酸酯基(—NCO)与羟基(—OH)的比例(摩尔比大于或小于1)合成—NCO或—OH封端的PU预聚体。然后合成硅烷改性PU预聚体,即将第一步合成的PU预聚体与化学计量的硅烷反应(硅烷过量),生成硅烷封端的PU预聚体。若是一—NCO封端的PU预聚体,选用含活性氢的有机官能团(羟基或氨基)的硅烷;若是一—OH封端,则选用带—NCO官能团的硅烷。

### 1.3 硅烷改性聚氨酯密封胶的合成

硅烷改性PU预聚体为液态流体,湿气可固化为柔软橡胶状材料,延伸率相对较低,剪切和拉伸强度也不高,在硅烷改性PU预聚体中加入补强剂、填料、增塑剂、颜料、固化催化剂和其他助剂后得到性能优良的密封胶。

## 2 主要影响因素

影响SPU密封胶性能的因素很多,存在于每个合成阶段,但对其性能影响较大的是原材料的选择和工艺配方。

### 2.1 异氰酸酯

用来制备PU预聚体的异氰酸酯大多为甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),其中又以TDI和MDI居多。相对来讲,以TDI为原料合成的PU密封胶比以MDI为原料合成的PU密封胶成本低,黏度低且容易控制,综合性能较优。以前SPU的制备多以TDI为原料,但因以TDI合成PU密封胶过程中存在TDI的安全操作和挥发问题(TDI毒性较大),TDI的使用

量受到限制<sup>[5]</sup>。近年来国外很多公司采用MDI或IPDI为原料,通过对它们进行特殊改性,制得性能同样优良的PU密封胶。

### 2.2 多元醇

高性能的弹性密封胶要求其延伸率相当高,延伸率受聚合物分子链结构及分子质量的影响,同时要求密封胶要有好的耐水性。聚酯多元醇中的酯键极性很强,分子间易形成氢键,其固化物延伸率低,耐水性不好。聚醚多元醇中的醚键极性小,固化物延伸率高,耐水性较好。另外,聚合物链间的分子质量越大延伸率越高,对延伸率要求高的PU密封胶产品,一般选用分子质量大的聚醚多元醇为原料。

### 2.3 硅烷

由于硅烷在PU密封胶中可作为偶联剂、粘接促进剂和干燥剂,对于不同作用硅烷中的有机官能团和硅烷官能团的选择,人们做了很多对比试验,取得了一些共识。一般来讲,偶联剂中的有机官能团一般由PU预聚体是一—NCO封端还是一—OH封端决定;粘接促进剂一般选用带氨基官能团的硅烷如N- $\beta$ -(氨乙基)- $\gamma$ -氨丙基三甲氧基硅烷(Siquest A-1120);干燥剂一般选用带乙烯基官能团的硅烷如乙烯基三甲氧基硅烷(Siquest A-171),因为乙烯基硅烷水解速度快。同时,硅烷中的硅氧基团的个数对PU密封胶的固化速率和模量有影响。端二烷氧基硅烷由于交联点少,水解速度较慢,制得的PU密封胶一般模量较低,固化速度较慢;端三烷氧基硅烷则可制得较高模量、固化速度较快的PU密封胶<sup>[6]</sup>。

### 2.4 异氰酸酯基与羟基摩尔比

—NCO/—OH摩尔比影响PU预聚体的黏度,即影响其分子质量,从而对PU密封胶的机械性能产生影响。对—NCO封端的PU预聚体,随着—NCO/—OH摩尔比的减小,硅烷改性PU预聚体的黏度增大,即分子质量增大,断裂伸长率增加,而拉伸强度、模量和硬度减小。理论上,—NCO/—OH摩尔比可以为1~2,实际上当—NCO/—OH摩尔比小于1.6时,黏度已经非常大,达到650 Pa·s,失去使用价值。所以,—NCO/—OH摩尔比为1.68~1.8为宜<sup>[7]</sup>。

## 3 国内外研究进展

从近期国外的论文和专利来看,国外的研究重点是开发硅烷新产品并用于改性PU密封胶,制备不同用途的高性能密封胶;扩大已有硅烷改性PU

密封胶的应用领域。

美国 CK Witco 公司<sup>[8]</sup>研究出一种新型的硅烷封端剂,制成 PU 密封胶后研究了耐黄变性能和耐紫外光性能,产品固化前后黄色指数分别为 3.33 和 10.23,市售 PU 密封胶为 4.78 和 56.86;产品粘接强度在紫外光照射前后分别为 1 050 和 1 575 N/m,市售 PU 密封胶为 3 850 和 1 400 N/m。美国 Crompton 公司相继开发出新型的硅烷改性聚氨酯密封胶,该密封胶采用新型封端剂 N-乙基- $\gamma$ -氨基丁基三甲氧基硅烷<sup>[9]</sup>,其封端效率高,封端后固化速度快,由于它只含有仲胺基而不含伯胺基,所以封端后不会使聚氨酯预聚体过分增黏,技术较先进。

Calvin<sup>[5]</sup>介绍了 Hunsman 公司的新产品 SUPRASE 异氰酸酯,这种低-NCO 含量通过 MDI 合成的异氰酸酯,可以用于制备高性能 PU 密封胶。该系列产品-NCO 质量分数分别为 2%、4% 和 8%,制备的密封胶性能有很大改善。Helmut<sup>[10]</sup>专门对氨基硅烷作为粘接促进剂进行了研究。他研究了用作粘接促进剂的 Dynsyln Damo-T、Dynasyln 1411 和 Dynasyln 1146 对密封胶物理性能的影响。研究表明:由于 Dynasyln 1146 具有多种化学活性、低挥发性、低黏度和高闪点,能大大减少挥发性副产品,产品成膜性好,具有很好的柔性和湿黏性能,对人体皮肤不产生过敏,是低模量 PU 密封胶用粘接促进剂的优选助剂。

通常,PU 密封胶的一些物理性能如拉伸强度、延伸率和剥离强度等要明显优于 SPU 密封胶。Adco Products 公司<sup>[11]</sup>采用在 PU 预聚体中加入硅烷和小分子封端剂(如甲醇)的方法,解决了 SPU 密封胶主要物性较 PU 密封胶有损失的问题,提高了 SPU 密封胶的物理性能。小分子封端剂的加入,减少了硅烷的加入量,降低了 SPU 密封胶的成本。

在国内,关于硅烷改性 PU 密封胶的研究性论文较少。清华大学史小萌等<sup>[12]</sup>合成出一系列无-NCO 游离基的 SPU 密封胶,分别对 SPU、PU、SR 密封胶的综合性能进行了评价,测试发现:SPU 密封胶

的表干时间约 4.1 h,远低于 PU 密封胶的表干时间 14.1 h;固化后 PU 密封胶表面发黏而 SPU 密封胶则无此现象;通过观察固化后密封胶的断面,发现 SPU 密封胶内部密实,而 PU 密封胶断面上有微孔,表明 SPU 密封胶固化过程中无发泡现象;SPU 密封胶的耐湿热性远高于 PU 密封胶;SPU 密封胶的储存期为 PU 密封胶的 5.5 倍;SPU 密封胶不发生油污染,渗油指数为 0,而 SR 密封胶渗油指数为 4.5。其他性能的评价同样说明了 SPU 密封胶确实很好地结合了 PU 密封胶和 SR 密封胶的优点。

硅烷改性聚氨酯密封胶技术,将硅酮和聚氨酯这 2 类高档密封胶的优点综合起来,做到了优势互补,改性后的聚氨酯密封胶性能得到了全面提升,产品的应用领域也得到进一步拓展。在我国建筑、运输和汽车工业中,高档聚氨酯密封胶大多需要进口,随着我国经济的发展,对性能良好的聚氨酯密封胶的需求正在不断增加,深入研究硅烷改性聚氨酯密封胶技术并实现国产化的要求比较紧迫,其产品的应用前景相当广阔。

### 参考文献

- [1] 刘益军.[J]. 聚氨酯工业,1997,12(2):6-10.
- [2] 叶青莹.[J]. 中国胶粘剂,1998,8(6):34-36.
- [3] 夏磊,陈立班,杨淑英.[J]. 化工新型材料,1999,27(12):14-17.
- [4] Helmut Mark.[J]. Adhesives Age,2000,43(8):28-33.
- [5] Calvin C Shen.[J]. Adhesives Age,2002,45(2):41-45.
- [6] Union Carbide Corporation. Novel vulcanizable silane-terminated polyurethane polymers[P]. US 4645816,1987-02-24.
- [7] 史小萌,戴海林,马启元.[J]. 热固性树脂,2003,18(1):11-13.
- [8] CK Witco Corporation. Silane endcapped moisture curable compositions [P]. US 6197912B1,2001-03-06.
- [9] Huang M W, Handel R E.[J]. Adhesives Sealants & Industry,1999,52(3):23-26.
- [10] Helmut Mark.[J]. Adhesives Age,2003,46(1):35-37.
- [11] Adco Products Inc. Silylated polyurethanes for adhesives and sealants with improved mechanical properties[P]. US 6498210B1,2002-12-24.
- [12] 史小萌,马启元,戴海林.[J]. 粘接,2003,24(3):16-19. ■

## 《现代化工》网站介绍

《现代化工》网站网址为: <http://www.xdhg.cn>, <http://journals.cheminfo.gov.cn/indexd.asp>, 欢迎广大读者访问。从网上,您可以查到近年《现代化工》文章目录,了解对稿件的要求及投稿注意事项,也可以在网上了解我们的广告联系办法、期刊订阅方法以及近期授权和申请的中国化工专利。另外,如果您对本刊有什么建议和意见,也可以在网上留言。