

湿气固化硅烷封端树脂密封胶的 国内研究进展及其阻燃功能化

韩 航¹ 谷晓昱¹ 孙 军¹ 张 胜¹ 陈 宇² 宋理想¹ 景 江¹

(1.北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029;

2.北京华腾新材料股份有限公司,北京 100084)

摘 要 综述了目前硅烷封端树脂的特点、分类及合成方法,重点介绍了硅烷封端密封胶国内当前的研究进展、应用前景以及对其阻燃功能化改性的必要性。

关键词 硅烷封端树脂,密封胶,研究进展,阻燃

Domestic research of silane-terminated sealant by moisture curing and its flame retardant functionalization

Han Hang¹ Gu Xiaoyu¹ Sun Jun¹ Zhang Sheng¹ Chen Yu² Song Lixiang¹ Jing Jiang¹

(1.College of Materials Science and Engineering,Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029;2.Beijing Huateng Hightech Corp,Beijing 100084)

Abstract The feature, classification and synthetic methods of silane-terminated resin were reviewed. The domestic research progress of moisture curing sealant was mainly introduced. The application prospect and necessity of flame retardance was also discussed.

Key words silane-terminated resin, sealant, research progress, flame retardance

湿气固化树脂分子链上具有两个或两个以上可与空气中的水分子发生反应的活性官能团,该官能团与水反应后可使树脂交联固化。湿气固化是树脂类物质的一种特殊固化方式,它可在潮湿的环境中发挥某些特殊作用,例如:在潮湿条件下金属防腐和水下混凝土建筑防水等方面^[1]。常见的湿气固化树脂按照固化方式主要有异氰酸酯封端树脂和硅烷封端树脂两类。

异氰酸酯封端树脂是通过异氰酸酯与水发生反应而固化的,而硅烷封端湿气固化树脂的固化是利用烷氧基的脱水缩合反应完成的^[2]。

由于 Si—O—Si 分子结构的特殊性质,使得含有硅氧键的树脂一般具有较好的耐水性、气密性和热稳定性^[3]。相比较于异氰酸酯封端树脂,硅烷封端树脂具有如下优点:

(1)端硅氧烷基比 NCO 基团更稳定,因此具有良好的储存稳定性,也更加环保。

(2)端硅烷氧基团交联反应过程中不释放 CO₂

气体,固化过程中不起泡。

(3)固化后结构中的—Si—O—Si—键使其具有较好的耐热和耐候性。

(4)Si—OR 水解生成的 Si—OH 可与基体表面的羟基、金属氧化物形成化学键或氢键,使得粘结性能更好。

基于以上的优点,硅烷封端树脂广泛应用在胶粘剂、密封胶、涂料等领域^[4-5]。

1 湿气固化硅烷封端树脂的分类

湿气固化硅烷封端树脂最显著的特征是聚合物分子由硅氧烷封端,按照聚合物分子结构差异来区分,主要有硅烷封端聚醚(MS)树脂以及硅烷封端聚氨酯(SPU)树脂两种。

1.1 MS 树脂

MS 树脂于 1978 年由日本钟会株式会社研制成功,它是采用二甲氧基硅烷与聚环氧丙烷进行封端的方法制备的。以 MS 树脂为基础的“钟会 MS

聚合物”密封胶于 1981 年首次应用于日本第一劝业银行东京总部的高层建筑上,之后由于 MS 树脂所具备的优异性能迅速占领日本高端密封胶市场,到 1996 年市场占有率已经超过了聚氨酯密封胶,目前年产量超过 4.0 万 t^[6]。另有报道 MS 密封胶在欧洲的市场份额约为 10%^[7]。

1.2 SPU 树脂

20 世纪 60 年代,美国通用公司最早采用含有 NCO 基团的硅烷偶联剂封端聚醚,合成了含有氨基甲酸酯基团的 MS 树脂^[8],这为之后硅烷改性聚氨酯的研究奠定了基础。之后美国联合碳化物公司在实验室研发成功了不含游离 NCO 的 SPU,它是采用含有活性基团的硅氧烷与 NCO 封端的聚氨酯反应得到的。通过硅氧烷对异氰酸酯的封端,SPU 在储存、耐候性以及热稳定性等方面得到提高,尤其 SPU 在水解时可生成 Si—OH,使得其与无机材料(玻璃,金属等)的粘结性能得到很大提高,在建筑和汽车工业中具有很好的发展前景。

2 湿气固化硅烷封端树脂密封胶的国内应用研究进展

基于 MS 和 SPU 树脂所具备的优越性能,国内以其为基础树脂进行的应用研究涉及密封胶、胶粘剂和涂层等领域,其中以在密封胶领域的应用研究最为普遍。目前国内的研究方向主要集中在单组分硅烷封端树脂密封胶,侧重方向为低模量、高位移、高耐水性、透明、环保等方面。硅酮密封胶、聚氨酯密封胶、MS 密封胶、SPU 密封胶的优缺点比较见表 1。

表 1 硅酮、聚氨酯、MS 和 SPU 密封胶的优缺点比较

	优点	缺点
硅酮密封胶	耐候性好,成本低	易污染周边基材,涂饰性差
聚氨酯密封胶	耐磨性好,机械强度大	耐候性差,固化易起泡,对玻璃,金属等无孔基材粘接性差
MS 密封胶	耐候性耐水性好,涂饰性好,环保	
SPU 密封胶	兼具聚氨酯密封胶与有机硅密封胶的优点,耐候性与耐水性好,固化不起泡,对玻璃金属等基材粘接强度高,环保	

2.1 环保型密封胶材料

硅烷封端树脂的固化是通过烷氧基水解缩合来

实现的,固化过程中不产生有害物质,具有无气味,较为环保的优点。正是基于硅烷封端树脂的这一特点,以及当前国家对于室内装修用胶绿色环保、不含 VOC、无气味的要求,硅烷封端树脂作为基础树脂开发绿色环保型密封胶材料的研究日益得到重视。黄活阳等^[9]以 MS 树脂为基础树脂,以聚氧化丙烯二醇(PPG2000、PPG3000)替代常用的邻苯二甲酸酯类增塑剂作为环保增塑剂,制备成功无毒、无气味、稳定性好且具有较好力学性能的环保型单组份 MS 密封胶。

2.2 透明型密封胶材料

传统透明型密封胶主要有硅酮密封胶和聚氨酯密封胶两种类型。硅酮透明密封胶的缺点在于透光率低,挥发成分高,力学性能差;聚氨酯透明密封胶的缺点在于有刺激性气味,易起泡,应用范围窄。

MS 树脂与 SPU 树脂由于在结构上兼顾聚醚与聚氨酯树脂的优点,使得其在透明型密封胶领域具有两者的优点,此外由于树脂固化过程是通过烷氧基之间的缩合来实现,因而避免了二者固化速率低、应用范围窄以及有刺激性气味等缺点。在透明型密封胶材料的研究中,目前主要选取的填料为气相 SiO₂,它既可作为补强剂,也可作为流变剂。杨静等^[10]、曾军等^[11]以及黄活阳等^[12]均是采用气相 SiO₂ 作为填料,再辅以不同增塑剂与硅烷偶联剂等其他助剂,制备出高透光率的透明型密封胶材料。其中黄活阳以美国迈图新材料有限公司的两种 SPU 树脂(SPUR1015、SPUR1050)作为基础树脂,DOP 为增塑剂,气相 SiO₂ 为填料制备出两款透明型密封胶,与传统的透明硅酮密封胶相比,所得两款密封胶在透光率、雾度方面均有较大优势,具体性能对比见表 3。

表 3 透明型 SPU 密封胶和透明硅酮密封胶的性能对比

项目	透明 SPU 密封胶		透明硅酮密封胶		
	1015	1050	脱酸型	脱醇型	脱肟型
透光率/%	92.6	92.5	81.7	77.9	82.0
雾度/%	3.38	3.40	66.3	77.8	98.6

2.3 高力学性能密封胶材料

MS 树脂密封胶由于其自身的聚醚结构,具有低模量、高位移、断裂伸长率大、拉伸强度低等特点。SPU 树脂密封胶由于自身的聚氨酯结构,具有高拉伸强度、高模量、高粘接强度等特点。目前国内关于高力学性能硅烷封端树脂密封胶的研究很多^[13-16],但是仍主要集中在选择适宜和适量的增塑剂、填料

以及硅烷偶联剂方面,真正从基础树脂合成角度进行的研究极少。杜秀才等^[17]采用 TDI、聚醚多元醇、纳米有机蒙脱土(OMMT)和适当的硅烷偶联剂为原料,首先将蒙脱土进行有机化预处理,接着将有机化蒙脱土加入到定量的聚醚中制备聚醚插层蒙脱土;然后再进行 OMMT 插层硅烷化聚氨酯的制备;最后采用 OMMT 插层硅烷化聚氨酯为基础树脂,制备得到高强度硅烷改性聚氨酯密封胶。实验结果表明,制得的 OMMT 插层硅烷化聚氨酯密封胶在拉伸强度和断裂伸长率上均有大幅度的提高^[17-18]。史小萌等^[19]通过使具有活泼 H^+ 的硅氧烷封端剂与端异氰酸酯聚氨酯预聚体反应制备端硅氧烷聚氨酯。通过控制 NCO/OH 和聚醚分子量可以制得不同分子量的端硅氧烷聚氨酯树脂,然后采用合成的树脂制备密封胶,发现随着 NCO/OH 和聚醚分子量的变化,密封胶在模量,硬度,断裂伸长率等方面均有相应的变化。

2.4 耐水型密封胶材料

硅烷封端树脂密封胶属于湿气固化聚合物材料,固化过程中烷氧基脱水缩合形成的一 $Si-O-Si$ 键赋予了这类树脂材料较好的耐水性。张剑等^[20]研究了增塑剂和填料体系对 MS 密封胶耐水性的影响,研究结果表明,增塑剂和填料体系对于 MS 密封胶的耐水性影响十分明显,其中邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)作为增塑剂的耐水性优于以聚丙烯二醇作为增塑剂的性能,填料体系以白炭黑和活性纳米碳酸钙的耐水性最优。

3 硅烷封端树脂密封胶的研究方向及其阻燃功能化的必要性

3.1 硅烷封端树脂密封胶的研究方向

硅烷封端树脂作为一种安全、绿色、无污染的性能优异的树脂,各项性能与异氰酸酯类树脂相比均有提高。这类树脂目前的应用领域有:(1)高层建筑、电子制造和汽车制造中的密封;(2)潮湿空气,海水浸泡等恶劣条件下的防护;(3)各类电子产品的组装。

当前国外的研究方向主要有:(1)硅烷封端树脂规模化合成生产工艺控制^[21-22];(2)硅氢加成固体负载催化剂的合成工作^[23];(3)硅烷封端树脂材料的功能性开发^[24-29]。国内由于树脂原料被国外厂家垄断、研发生产成本高、市场认可度低、技术储备差等因素的制约,目前在硅烷封端树脂密封胶的应用研究上仍处在生产链的下游,主要进行

这类密封胶的仿制和生产,难以充分发挥该类树脂的优良性能。

3.2 湿气固化硅烷封端树脂密封胶阻燃功能化的必要性

根据公安部发布的《2015 年全国火灾事故统计》,2015 年全国共发生火灾 33.8 万起,共造成 2854 人伤亡,其中 1742 人死亡,1112 人受伤,造成直接经济损失 39.5 亿元,给人们的生命财产安全带来巨大危害。在火灾事故当中,排除不可抗因素外,损失主要原因在于事故现场所用材料不符合国家对于建筑材料阻燃性能的要求。目前,硅烷封端树脂密封胶主要用于建筑和汽车行业等领域,这些领域中对于产品的阻燃性能的要求越来越高。2009 年发布《GB/T 24267—2009 建筑用阻燃密封胶》中明确规定,建筑用密封胶必须达到 FV-0 等级^[30]。

当前国内针对硅烷封端树脂密封胶的阻燃研究基本上属于空白。经测试发现市面上销售的 MS 与 SPU 密封胶的氧指数均低于 21%,垂直燃烧测试低于 FV-0 等级,属于易燃材料。随着这类材料的应用日益广泛,其存在的火灾安全隐患可能给人们的生命财产安全带来极大的危害,因此对于硅烷封端树脂密封胶的阻燃功能化研究非常重要。

高分子材料的阻燃方法主要有添加型和反应型两种^[31]。即在聚合物的加工过程中将阻燃剂使用物理方法分散于基材中而赋予材料阻燃性;或在被阻燃聚合物合成过程中将阻燃单体引入导聚合物的主体结构中而使其获得阻燃性^[32]。硅烷封端树脂密封胶的阻燃研究也可以从这两个方面入手:

(1)选择适合于硅烷封端树脂材料的添加型阻燃剂和阻燃协效剂,通过添加阻燃剂的方式来获取阻燃功能化产品。这类阻燃产品的优势在于成本低、易操作,缺点在于添加型阻燃剂可能影响产品性能,且阻燃剂以发生迁移而导致阻燃效果无法持久。

(2)选择适合的与基础树脂能够发生化学反应的反应型阻燃剂或者以具有本质阻燃性能的阻燃型硅烷封端树脂为基础树脂,这两类方法均可以获得耐候性佳的阻燃功能化产品。这类产品的优势在于产品性能稳定、阻燃性能持久有效、耐候性较好。因此反应型本质阻燃研究应该得到更多的关注。

4 结语与展望

我国对于湿气固化硅烷封端树脂材料的研究尚处于初级阶段,无法掌握大规模合成该类树脂的工

艺,生产供应均被国外垄断,研究主要集中在密封胶的应用研究上,难以获得这一领域的话语权。未来研究方向为:

(1)研究硅烷封端树脂的合成方法和大规模生产工艺,摆脱国外垄断,赢得市场话语权。

(2)探索拓展硅烷封端树脂材料的应用领域,提高其市场认可度。

(3)在硅烷封端树脂密封胶领域,深入推进透明、高位移、透气、耐水、防霉、防腐等功能性改性研究,尤其是阻燃性能研究需要引起高度重视。

参考文献

- [1] 晁兵,沈亚郑,耿岩,等.钢筋混凝土湿固化涂料的研究与应用[J].中国涂料,2013,28(7):21-25.
- [2] 张同标,倪雅,田明明,等.硅烷改性聚合物密封剂的研究进展[J].化工时刊,2010,24(12):51-55.
- [3] Yilgör E, Yilgör I. Silicone containing copolymers: synthesis, properties and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(6): 1165-1195
- [4] Indumathi R, Edward J N. Architectural unit possessing rapid deep-section cure silicone rubber component: US, 7993754 [P]. 2011-08-09.
- [5] Jukka P M, Lippo V L, Pekka K V. The effect of five silane coupling agents on the bond strength of a luting cement to a silica-coated titanium[J]. Dental Materials, 2007 (23): 1173-1180.
- [6] Hashimoto K, Imai K. Silyl-terminated polyethers for sealant use: performance updates[J]. Adhesives Age, 1998, 41(8): 18-23.
- [7] 王俊.建筑用改性硅酮密封胶发展简介[J].中国建筑防水, 2013(22): 41.
- [8] Ashby B A. Moisture curable siloxy terminated polyethers: US, 3408321[P]. 1968-10-29.
- [9] 黄活阳,何晓军,冯炬佳.环保型有机硅改性聚醚密封胶的研制[J].化学与粘合,2015(2):114-116.
- [10] 杨静,毛旭华,陈世龙,等.单组分透明型有机硅改性聚醚密封胶的制备[J].中国建筑防水,2011(10):30-33.
- [11] 曾军,龚建玲,胡新嵩,等.新型单组分透明硅烷封端聚醚密封胶的研制[J].中国建筑防水,2016(13):18-21.
- [12] 黄活阳,刘同科,方铭中.透明硅烷改性聚氨酯密封胶的研制[J].中国建筑防水,2014(3):68-70.
- [13] 许雨晴,胡孝勇,柯勇,等.单组分有机硅改性聚醚密封材料的制备及性能[J].工程塑料应用,2015,43(11):27-30.
- [14] 方铭中,黄活阳,刘同科.高性能 SPU 建筑用密封胶的研制[J].粘接,2014,35(8):52-55.
- [15] 黄活阳,张剑,刘同科,等.一种高强度有机硅改性聚氨酯密封胶的研制[J].粘接,2015,36(10):64-67.
- [16] 王翠花,刘鹏,赵瑞,等.双组分硅烷改性聚醚密封胶的制备及研究[J].粘接,2014,35(9):50-52.
- [17] 杜秀才,石耀东,王虎,等.硅烷改性聚氨酯的制备及异氰酸酯结构对粘合性能影响的研究[J].化工新型材料,2016,44(3):50-52.
- [18] 王文荣,刘伟区,苏倩倩.纳米蒙脱土插层硅烷化聚氨酯密封胶的研制[J].新型建筑材料,2007,34(8):29-32.
- [19] 史小萌,戴海林,马启元.硅烷化聚氨酯及其密封胶的制备和性能研究[J].热固性树脂,2003,18(1):10-14.
- [20] 张剑,黄活阳,王奉平.有机硅改性聚醚密封胶的耐水性能研究[J].有机硅材料,2016,30(3):217-221.
- [21] Isayama K, Hatano I. Vulcanizable silyl ether terminated polymer: US, 3971751[P]. 1976-07-27.
- [22] Zander L, Loth H, Burmeister M P, et al. Low-modulus silylated polyurethanes: US, 20150284610[P]. 2015-10-08.
- [23] Huang M, Kumar V, Thomas L I M, et al. Process for the preparation of silylated polyurethane polymers using titanium-containing and zirconium-containing catalysts: US, 9321878[P]. 2016-04-26.
- [24] Boghossian R. Solvent-based primer solution based on silylated polyurethane (SPUR) chemistry for polycarbonate substrates: US, 9040622[P]. 2015-05-26.
- [25] Huang M, Cruse R W, Falk B, et al. Moisture curable silylated polymer compositions containing reactive modifiers: US, 8809479[P]. 2014-08-19.
- [26] Ramakrishnan I, Landon S J, Williams D A, et al. Silylated polyurethane/ polyorganosiloxane blend and sealant composition and fumed silica composition containing same: US, 9200160[P]. 2015-12-01.
- [27] Huang M W, Lacroix C. Moisture-curable silylated polymer possessing improved storage stability: US, 8138297[P]. 2012-03-20.
- [28] Huang M W, Nesheiwat J I. Moisture-curable silylated polymer resin composition: US, 8207252[P]. 2012-06-26.
- [29] Vyakaranam K R, Zhang L, Minnikanti V S, et al. Compression set property in silylated polymers: US, 9181428[P]. 2015-11-10.
- [30] 王澜,姚双华,陈文洁.《建筑用阻燃密封胶》标准解读[J].中国建筑防水,2011(10):22-24.
- [31] 欧育湘.实用阻燃技术[M].北京:化学工业出版社,2002,3.
- [32] 李向梅,杨荣杰.本质阻燃高分子研究进展[J].中国塑料, 2006, 19(10): 9-16.