

# 高模量 MS 密封胶的制备与性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.03.009

夏勇 孙小玲 孙翱魁  
赖登旺 刘跃军

湖南工业大学  
包装与材料工程学院  
湖南 株洲 412007

**摘要:**以不同牌号的有机硅改性聚醚(MS)预聚体为基础聚合物,制备了一系列MS密封胶。先研究不同分子结构的MS预聚体、炭黑用量对MS密封胶拉伸强度、剪切强度的影响;再研究制备出的MS密封胶对不同型号的铝基材的黏接性能及耐候性。研究表明:MS预聚体的分子结构对MS密封胶的强度和弹性有较大影响;以重质碳酸钙和纳米碳酸钙复配并用质量分数为7%的炭黑作为填料,可得到高模量的MS密封胶,且其黏接性能和耐候性均较优异。

**关键词:**MS密封胶;有机硅改性聚醚;拉伸强度;剪切强度;黏接性能;耐候性能

**中图分类号:**TQ436<sup>+</sup>.6 **文献标志码:**A

**文章编号:**1674-7100(2018)03-0059-05

## 0 引言

日本钟渊化学工业(KANEKA)公司,于1979年研发了一种有机硅改性聚醚(polyether modified polysiloxane, MS)树脂,其分子主链是聚醚,端基是含有能水解的硅烷基。由MS树脂制备的密封胶经固化交联后,含有Si—O—Si键和聚醚长链,且不含—NCO基团,从而具有良好的耐候、耐热、耐寒、黏接性能,并且具有高强度和环境友好等特点<sup>[1-3]</sup>。因此,MS密封胶已被应用于建筑<sup>[4]</sup>、轨道交通<sup>[5]</sup>、汽车<sup>[6]</sup>以及室内装修等行业。

聚氨酯密封胶因其具有较高的机械性能而被应用在汽车工业领域。但是,随着工业技术的快速发展,聚氨酯密封胶已无法满足现代汽车工业的要求。例如其黏接性能差,需要配合使用底涂,操作工艺复杂,特别是汽车使用全铝车身后,聚氨酯密封胶黏接能力

显得更为不足;而且聚氨酯密封胶抗紫外线能力差(含有一NCO基团)。因此,急需开发一种新型高性能的密封胶,以适应现代汽车工业的发展需求。

MS密封胶以聚醚为主链,且含有能发生化学交联反应的硅烷基,因而其结合了聚氨酯密封胶和硅橡胶的诸多优点。MS密封胶应用于汽车工业领域,与聚氨酯密封胶相比,具有耐老化、耐黄变、耐热、耐寒,以及黏接性能好、强度高、不需要使用底涂、操作工艺简单等优点。

国内外在有机硅改性聚醚方面已做了大量的研究,主要集中于表面活性剂领域<sup>[7-9]</sup>。然而,对于MS密封胶的研究相对较少,且主要应用于建筑领域<sup>[10-12]</sup>。目前,在汽车行业中使用的MS密封胶大多集中于双组分密封胶<sup>[7]</sup>,对于单组分高模量MS密封胶的相关研究少见文献报道。因此,本文制备了单组分高模量MS密封胶,并研究其相关性能。

收稿日期:2018-01-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51704108),湖南省重点实验室开放课题基金资助项目(FP201704)

作者简介:夏勇(1985-),男,湖南常德人,湖南工业大学讲师,博士,主要研究方向为有机硅功能材料,

E-mail:xiayong@hut.edu.cn

## 1 试验

### 1.1 材料与试剂

甲硅烷基封端聚醚 (MS1, 牌号 EST280; MS2, 牌号 S303H; MS3, 牌号 750), 日本 Kaneka 公司。

邻苯二甲酸二癸酯 (didecyl phthalate, DIDP), 埃克森美孚公司。

乙烯基三甲氧基硅烷 (A-171)、N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷 (A-1120)、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH-550), 美国迈图公司。

纳米碳酸钙, 山西芮城新泰纳米材料有限公司。

重质碳酸钙, 广西贺州市科隆粉体有限公司。

炭黑、气相法白炭黑, 赢创德固赛公司。

紫外线吸收剂 (Tinuvin 326)、光稳定剂 (Tinuvin 770DF), 巴斯夫中国有限公司。

二月桂酸二丁基锡 (dibutyltin dilaurate, DBTDL), 和盈国际贸易公司。

所有原料使用前均未做任何处理。

### 1.2 MS 密封胶制备

按质量将 40 份 DIDP、160 份 MS 树脂、50 份重质碳酸钙、160 份纳米碳酸钙、10 份炭黑及 20 份气相法白炭黑依次加入双行星动力混合反应釜中, 110 °C 真空脱水 120 min; 然后冷却降温至 40 °C 以下, 加入 6 份乙烯基三甲氧基硅烷 (A-171), 搅拌 5 min; 再依次加入 5 份 N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷 (A-1120)、7 份  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH-550)、2 份催化剂二月桂酸二丁基锡、1 份光稳定剂 (Tinuvin 770DF) 和 1 份紫外线吸收剂 (Tinuvin 326), 真空搅拌均匀后出料, 即制得 MS 密封胶。

### 1.3 MS 密封胶性能测试

MS 密封胶的拉伸强度和断裂伸长率, 按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》的规定测试。拉伸剪切强度, 按 GB/T 7124—2008《胶粘剂 拉伸剪切强度的测定 (刚性材料对刚性材料)》的规定测试。硬度, 按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分: 邵氏硬度计法 (邵尔硬度)》的规定测试。黏接性能, 按 GB/T 2790—1995《胶粘剂 180° 剥离强度试验方法 挠性材料对刚性材料》的规定测试。耐候性, 按 QC/T 1024—2015《汽车用单组分聚氨酯密封胶》的规定测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 预聚体结构对密封胶性能的影响

预聚体决定了密封胶的主要性能, 不同分子结构的预聚体所制备的密封胶, 其性能有很大不同。因 MS 预聚体含有硅元素, 其制备的密封胶具有较好的耐高低温性和耐候性等。此外, 不同结构的 MS 预聚体所制备的密封胶也呈现出不一样的力学性能。采用 3 种不同牌号的预聚体 MS1、MS2 和 MS3, 按照 1.2 节的方法, 分别制备了 3 种不同的密封胶 1, 2 和 3, 其相关的力学性能如表 1 所示。

表 1 3 种密封胶的力学性能

Table 1 Mechanical properties of three kinds of sealant

密封胶编号	黏度 / (MPa·s)	拉伸强度 /MPa	剪切强度 /MPa
1	7 200	1.24	1.02
2	14 500	3.25	2.82
3	32 500	5.52	3.78

由表 1 可知, 所制备的 3 种密封胶的黏度、拉伸强度、剪切强度差别较大。随着密封胶黏度增大, 即交联密度增大, 其拉伸强度和剪切强度都有所增大。MS 预聚体在封端时可采用含有 2 个端烷氧基的物质, 亦可采用含有 3 个端烷氧基的物质。相对于含有 2 个端烷氧基的 MS 预聚体, 含有 3 个端烷氧基的 MS 预聚体固化后交联密度大、模量较高、内聚能大, 使得制备的密封胶强度较大。基于此, 用 MS3 预聚体配合其它填料和助剂可望制备高强度的 MS 密封胶。因此, 后续研究都以 MS3 预聚体为基体, 按照 1.2 节的所述方法制备 MS 密封胶, 即密封胶 3。

### 2.2 炭黑用量对密封胶性能的影响

通过在密封胶中添加填料, 可以改变密封胶体系的黏度、触变性和 pH 值, 能进一步改善密封胶的力学性能, 降低成本。按质量将 160 份预聚体 MS3、50 份重质碳酸钙和 160 份纳米碳酸钙复配, 配合使用不同质量分数的炭黑, 按照 1.2 节的所述方法制得密封胶 3, 再按 1.3 节所述方法考察不同炭黑含量对密封胶力学性能的影响, 结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 随着体系中炭黑含量的增加, 密封胶的拉伸强度和剪切强度均呈上升趋势。一是由于炭黑的表面活性使得 MS 预聚体可以吸附在其表面, 形成化学吸附, 并形成强固且能推移的键, 从而使得应力分布均匀; 二是由于炭黑被 MS 预聚体浸润后与其形成物理吸附, 能吸收外力冲击; 三是由于炭黑在 MS 预聚体中能够形成三维网状结构, 从而对

密封胶起到补强作用<sup>[13]</sup>。炭黑的加入能对 MS 密封胶起到补强的效果,但当炭黑质量分数达到 10% 时,密封胶体系黏度很大,不利于施工。综合考虑,添加炭黑的质量分数为 7% 时比较适宜。

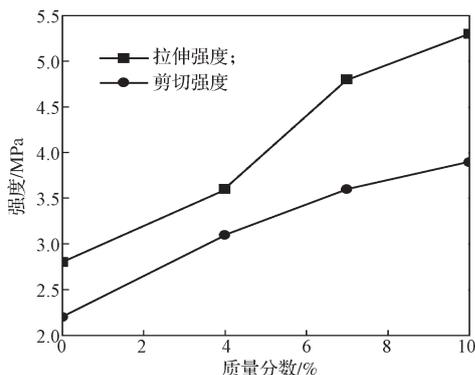


图 1 炭黑含量对密封胶力学性能的影响

Fig. 1 The effect of content of carbon black on mechanical properties of sealant

### 2.3 密封胶对铝基材的黏接性能

本课题组将自制的高强度 MS 密封胶,与市售的 PU (polyurethane) 密封胶对比,研究其对不同型号铝基材的黏接性能。试验过程按照 1.3 节所述黏接性能测试部分进行,试验结果如表 2 所示。

表 2 密封胶对不同型号铝基材的黏接性能  
Table 2 Bonding properties of sealant with different types of aluminum substrates

密封胶种类	铝基材型号		
	1050	5052	6063
PU 胶 (无底涂)	AF	AF	AF
PU 胶 (有底涂)	80%CF	AF	AF
自制 MS 胶	CF	CF	CF

注: AF 表示黏附破坏, CF 表示内聚层破坏。

由表 2 可知,自制 MS 密封胶比市售 PU 密封胶对不同型号铝基材的黏接效果优良,这可归纳为以下原因:

1) 相对于 PU 密封胶,MS 密封胶具有低表面能和高渗透力。黏附理论表明,密封胶对被粘基材表面具有良好的湿润功能,是创造良好黏接性能的先决条件。有机硅改性聚醚的分子结构包含低表面能的聚醚主链,因此,MS 密封胶亦具有低表面能和高渗透力,它对铝基材具有良好的湿润能力,从而能产生良好的黏附性。

2) MS 密封胶有良好的渗透力和扩散性。良好的渗透力和扩散性,是有机硅改性聚醚密封胶对基材产生良好黏接性的重要因素之一。

3) 含活性基团黏接促进剂的作用。有机硅改性聚醚的端基为硅烷基,其可水解成硅醇基。硅醇基缩合后形成 Si—O—Si 键,还能与黏接基材表面的羟基、极性化学基团等形成物理吸附或化学键吸附。配合使用一端含有氨基、巯基等活性基团,另一端是可水解硅烷基的黏接促进剂,可大大提高 MS 密封胶对基材的黏接性能。

### 2.4 密封胶的耐候性能

本课题组将自制的高强度 MS 密封胶,与市售的 PU 密封胶对比,研究其耐候性能。试验过程按照 1.3 节所述耐候性测试部分进行,试验结果如表 3 所示。

表 3 密封胶的耐候性能

密封胶种类	变化率				
	拉伸强度	断裂伸长率	撕裂强度	剪切强度	硬度
自制 MS 胶	-10	-8	-12	-7	+8
市售 PU 胶	-25	-31	-29	-27	+22

注:以密封胶老化测试前为参考。

从表 3 可以看出,MS 密封胶的耐候性明显优于市售 PU 密封胶的,其力学性能变化较小。经老化处理之后,观察两种密封胶的外观变化情况:MS 密封胶外观没有裂纹,没有粉化现象,颜色也没有明显变化;而 PU 密封胶有明显裂纹,有严重粉化现象。

MS 密封胶的耐候性优于市售 PU 密封胶的主要原因是:1) MS 预聚体分子链上的不饱和双键含量很低,相对分子质量分布范围很窄,且相对分子质量高,在紫外线照射下,参与自由基反应的基团很少,因此由其制备的密封胶的耐候性得到大幅度提高。2) MS 预聚体的端基是一种经水解反应后可形成 Si—O—Si 键的硅烷基, Si—O—Si 键在湿、热、氧的环境下较稳定,故制得的密封胶耐候性较好。3) MS 预聚体的主链是聚醚长链,聚醚长链的柔性使得体系的玻璃化转变温度和模量的变化很稳定,密封胶在固化收缩过程中能够通过分子运动来调节或者消除密封胶内部所产生的收缩应力,从而抑制和避免了密封胶在长期使用后表面产生裂纹<sup>[14]</sup>。

## 3 结论

本课题组制备了一种高模量的 MS 密封胶,并对其性能进行了研究,可得如下结论:

1) 不同分子结构的 MS 预聚体制备出的密封胶强度差异较大,拉伸强度和剪切强度最大值分别为 5.52 MPa 和 3.78 MPa;

2) 炭黑的不同含量对密封胶的强度有比较明显的影响, 综合考虑, 添加炭黑的质量分数为 7% 时比较适宜;

3) 所制备的密封胶对不同系列的铝基材均有较好的黏接效果, 且耐候性优良, 有望扩展其在汽车及轨道交通行业中的应用。

#### 参考文献:

- [1] 赵苗, 吴玉昆, 高之香, 等. 硅烷改性聚醚密封胶的研究进展 [J]. 粘接, 2016, 37(12): 59-62.  
ZHAO Miao, WU Yukun, GAO Zhixiang, et al. Research Progress of Silicone-Modified Polyether Sealants[J]. Adhesion, 2016, 37(12): 59-62.
- [2] 赖振峰, 王万金, 朱宁, 等. 填料对硅烷改性聚醚密封胶性能的影响及耐候机理研究 [J]. 化工设计通讯, 2016, 42(5): 132-133, 171.  
LAI Zhenfeng, WANG Wanjin, ZHU Ning, et al. Effect of Different Fillers on Property and Weathering Properties Mechanism of Silane-Modified Polymer Sealants[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2016, 42(5): 132-133, 171.
- [3] 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]. 化学与黏合, 2015, 37(2): 114-116.  
HUANG Huoyang, HE Xiaojun, FENG Jujia. Development of Environmental Friendly Silicone Modified Polyether Sealant[J]. Chemistry and Adhesion, 2015, 37(2): 114-116.
- [4] 罗茜, 万盛, 詹锋. 单组分 MS 密封胶在 PC 外墙密封领域的应用探讨 [J]. 中国建筑防水, 2016(12): 13-15.  
LUO Xi, WAN Sheng, ZHAN Feng. Discussion on Application of Single Component MS Sealant in PC External Wall Sealing Field[J]. China Building Waterproofing, 2016(12): 13-15.
- [5] 张斌, 袁素兰, 罗思彬, 等. 铁路无砟轨道伸缩缝密封材料选型研究 [J]. 高速铁路技术, 2015, 6(6): 65-68.  
ZHANG Bin, YUAN Sulan, LUO Sibin, et al. Type Selection of Sealing Material for Railway Ballastless Track Expansion Joint[J]. High Speed Railway Technology, 2015, 6(6): 65-68.
- [6] 薛振荣, 李宗. 车用密封胶与胶黏剂概述 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(4): 43-46.  
XUE Zhenrong, LI Zong. Summary of Automotive Sealants and Adhesives[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2017, 15(4): 43-46.
- [7] JIN Yufen, PU Qun, FAN Hong. Synthesis of Linear Piperazine/Polyether Functional Polysiloxane and Its Modification of Surface Properties on Cotton Fabrics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(14): 7552-7558.
- [8] GRUNDKE K, MICHEL S, KNISPEL G, et al. Wettability of Silicone and Polyether Impression Materials: Characterization by Surface Tension and Contact Angle Measurements[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 317(1/2/3): 598-609.
- [9] YILGOR E, YILGOR I. Silicone Containing Copolymers: Synthesis, Properties and Applications[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(6): 1165-1195.
- [10] 李小童, 姜娜, 尚丙坤, 等. 建筑密封胶用有机硅改性聚醚的研究进展 [J]. 聚氨酯工业, 2004, 19(4): 1-4.  
LI Xiaotong, Jiang Na, SHANG Bingkun, et al. Progress of Research on Silicone Modified Polyether for Building Sealant[J]. Polyurethane Industry, 2004, 19(4): 1-4.
- [11] 倪雅, 田有为, 卫丽娟, 等. 有机硅改性聚醚密封胶在建筑中的应用 [J]. 中国建筑防水, 2009(12): 25-28.  
NI Ya, TIAN Youwei, WEI Lijuan, et al. Application of Polyether Sealant Modified by Silicone in Construction[J]. China Building Waterproofing, 2009(12): 25-28.
- [12] 陆海旭. 有机硅密封胶市场现状及发展趋势 [J]. 化学工业, 2016, 34(4): 28-33.  
LU Haixu. The Market and Development Trends of Silicone Sealants[J]. Chemical Industry, 2016, 34(4): 28-33.
- [13] 关兵峰, 魏海捷, 马国富, 等. 炭黑填充橡胶补强机理的研究进展 [J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(2): 59-64.  
GUAN Bingfeng, WEI Haijie, MA Guofu, et al. Research Progression of Rubber Filled with Carbon Black[J]. Special Purpose Rubber Products, 2010, 31(2): 59-64.
- [14] 黄应昌, 吕正云. 弹性密封胶与胶黏剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 442.  
HUANG Yingchang, Lü Zhengyun. Elastic Sealant and Adhesive[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 442.

## Preparation and Properties of MS Sealant with High Modulus

XIA Yong, SUN Xiaoling, SUN Aokui, LAI Dengwang, LIU Yuejun

( School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract :** A series of MS sealants were prepared based on different grades of organosilicon-modified polyether (MS) prepolymer as base polymer. The effects of the MS prepolymer and the amount of carbon black on the tensile strength and shear strength of the MS sealant were investigated. Then the weatherability and bonding properties of the prepared MS sealants with different types of aluminum substrates were studied. The experimental results indicated that the molecular structure of MS prepolymer had a great influence on the strength and elasticity of MS sealant. High-modulus MS sealant could be obtained by compounding heavy calcium carbonate, nano-calcium carbonate, with 7% carbon black as a filler. Furthermore, the adhesive properties and weather resistance of the resulting sealant were excellent.

**Keywords:** MS sealant; silicone modified polyether; tensile strength; shear strength; bonding property; weatherability

.....

( 上接第 46 页 )

## Study on Effect of $\beta$ -Nucleating Agent on Crystallization Properties of Recycled Polypropylene/Inorganic Filler Composites

DING Qian<sup>1</sup>, FU Hao<sup>2</sup>, HUA Chaoran<sup>2</sup>, LIU Yiwu<sup>2</sup>, TAN Jinghua<sup>2</sup>

( 1. School of Packaging Design and Art, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;  
2. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** The amount of generated recycled polypropylene (RPP) has been increasing year by year with the widespread use of polypropylene (PP) packaging materials. An arylamide derivative  $\beta$ -nucleating agent (TMB-5) was used to nucleate RPP/inorganic filler composites. The effect of TMB-5 on the crystallization behavior and melting characteristics of different kinds of RPP/inorganic filler composites were compared by virtue of differential scanning calorimetry (DSC) and wide angle X-ray diffraction (WAXD). The results indicated that the industrial grade inorganic fillers had no obvious effects on the crystallization behavior and crystal form of RPP, while TMB-5 not only significantly increased the crystallization temperature of RPP, but also induced a large number of  $\beta$ -crystals. The effective synergy between the reinforcement of rigid fillers and the toughening of  $\beta$ -phase could be achieved through preparing RPP/inorganic filler composites with high  $\beta$ -phase content. As a result, filled RPP composites with high mechanical properties as good as polypropylene (PP) could be obtained.

**Keywords:** recycled polypropylene; inorganic filler;  $\beta$ -nucleating agent; crystallization behavior