

速干型室温固化密封胶制备及性能影响研究

吴明霞, 李金虎, 韩庆荣, 任江涛, 于建龙
(中昊北方涂料工业研究设计院有限公司, 兰州 730101)

摘要: 采用高黏度的 α, ω -二羟基聚二甲基苯基硅氧烷与交联剂为主要原料, 通过引入催化干性效果好的催化剂及吸油量大的气相二氧化硅制备适合不同基材使用的速干型密封胶。通过热重分析(TG)、表干时间、硬度、拉伸测试等探讨了交联剂、催化剂、白炭黑的种类和用量对密封胶固化效果和机械性能的影响。研究表明: 乙烯基三丁酮肟基硅烷作为交联剂与催化剂二月桂酸二丁基锡复配能够大幅度提升密封胶固化速度, 气相二氧化硅 1 对密封胶的补强效果最好, 随着用量的增加, 涂膜硬度、拉伸强度逐渐增大, 断裂伸长率能够达到 367.06%。速干型室温固化密封胶密封胶能够快速修补缝隙, 整体剥离, 具有广阔的应用前景。

关键词: 密封胶; 断裂伸长率; 整体剥离; 结构件

中图分类号: TQ637 文献标志码: A 文章编号: 1007-9548(2024)12-0025-05

Study on the Preparation and Performance Influence of Fast-Drying Room Temperature Curing Sealant

WU Ming-xia, LI Jin-hu, HAN Qing-rong, REN Jiang-tao, YU Jian-long

(North Paint & Coatings Industry Research and Design Institute Co., Ltd. of China Haohua, Lanzhou 730101, China)

Abstract: Using high viscosity α, ω -dihydroxyl polydimethyl phenyl siloxane and crosslinking agent as the main raw materials, through the introduction of a catalyst with good drying effect and a large oil absorption of fumed silica to prepare a quick drying type sealant suitable for different substrates. The effects of the type and amount of crosslinking agent, catalyst and silica on the curing effect and mechanical properties of sealant were investigated by TG, surface drying time, hardness and tensile test. The results show that the curing speed of sealant can be greatly improved by the combination of methyl-trituloxime silane as crosslinking agent and dibutyltin dilaurate as catalyst. Fumed silica 1 has the best reinforcing effect on sealant. With the increase of the dosage, the hardness and tensile strength of the film gradually increase, and the elongation at break can reach 367.06%. Quick-drying type room temperature curing sealant sealant can quickly repair the gap, the whole peel off, has a broad application prospect.

Key words: sealant; elongation at break; integral stripping; structural parts

0 引言

航空金属材料结构复杂, 施工过程中部分螺丝小孔或凹槽需进行临时性封堵, 施工完成后, 密封材料需从孔隙中剥离, 对孔隙无腐蚀、无粘连。航空金属结构

件形状复杂, 孔隙大小各异。目前采用的孔隙封堵多使用胶带密封, 但由于部分结构件孔隙小, 手动施工操作困难, 不易剥离, 胶带长时间密封, 且基材表面有残留形成, 溶剂清洗往往对结构件表面涂层影响较大。

硅橡胶室温固化密封胶^[1]具有良好的力学性能、耐温性、化学稳定性好等优异特性, 在材料粘接、密封、修补等领域具有广阔应用前景, 可应用于航空、航天等方面。然而, 以往研究在速干型临时密封胶的研究较少, 传统的硅橡胶断裂伸长率低, 作为复杂结构件孔隙

收稿日期: 2024-11-18

项目基金: 甘肃省科技厅-科技专员专项: 24CXGA082。

作者简介: 吴明霞(1986—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事临时保护涂料的研究工作。E-mail: wumingxia999@163.com。

临时性密封剂,不易从基材上整体剥离,尤其对于孔隙小、结构复杂的结构件的施工效果差。研究表明脱酮肟型硅橡胶干燥时间短,深度固化性能好,具有优异的力学性能。

本研究对交联剂^[2]、催化剂进行筛选,通过引进吸油量高、补强作用好的气相二氧化硅提高密封胶的机械性能,制备的速干型室温固化密封胶在复杂结构件密封过程中粘接性和剥离性能够达到一个平衡,保证结构件施工过程中密封胶不易掉落,施工完成后,密封胶容易整体剥离,不会对密封基材产生影响。速干型密封胶为无溶剂体系,具有优异的力学性能和安全环保性能,能够被广泛用于航空金属复杂结构件的零件加工过程。

1 试验部分

1.1 主要材料与仪器

α, ω 二羟基聚二甲基苯基硅氧烷^[3](黏度 5 000~80 000 mPa·s):工业级,常州硅云工业材料有限公司;甲基三丁酮肟基硅烷,乙烯基三丁酮肟基硅烷:工业级,广州双桃精细化工有限公司;苯基三丁酮肟基硅烷:工业级,杭州硅宝新材料有限公司;正硅酸乙酯:分析纯,武汉吉业升化工有限公司;钛酸钛酸正丁酯:分析纯,济南汇丰达化工有限公司;二月桂酸二丁基锡:分析纯,杭州久锡化工有限公司;气相二氧化硅 1:工业级,丰润化工有限公司;气相二氧化硅 2:工业级,广州翔浩化工有限公司;气相二氧化硅 3:工业级,兴隆超细纳米材料有限公司。

行星式搅拌压料机, TXJ-5 型, 太亦(上海)实业有限公司;扫描电子显微镜(VEGA3 XMU), 陕西富润电子科技有限公司;热重分析仪(STA), 深圳市泰立仪器仪表有限责任公司;邵氏硬度计(BGD 935/A), 标格达精密仪器(广州)有限公司;电子万能试验机(3365), 英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司。

1.2 试验过程

在行星式搅拌压料机加入一定比例的 α, ω 二羟基聚二甲基苯基硅氧烷、气相二氧化硅、颜料, 加热条件下抽真空搅拌 30 min, 在真空状态下逐渐加入催化剂、助剂等搅拌均匀后加入交联剂, 继续搅拌 10 min 后压料机出料。测试时将密封胶挤压到模具中, 室温固化, 得到脱酮肟型密封胶测试样品。

1.3 性能测试与分析

1.3.1 硅橡胶表干时间测试

按照 GB/T 13477.5—2002 测试, 密封胶从灌装瓶中挤压到模具中开始计时, 当脱脂棉轻轻放到密封胶上, 用嘴吹, 能吹走, 漆膜表面不拉丝为结束时间, 两者之间的时间差即为硅橡胶的表干时间。

1.3.2 硅橡胶热重分析测试(TG)

使用热重分析仪对添加不同原料固化后的样品进行测试, 样品的热分解性能随着升温速度的变化而变化, 用于表征样品的热稳定性、组分以及确立样品的热分解动力。

1.3.3 硅橡胶拉伸测试

按照 GB/T 528—2009 对样品进行拉伸性能测试, 按照 II 型哑铃模具准备样片, 样片不少于 3 个, 测试哑铃状样片狭窄部分 3 个点位的厚度取平均值, 拉伸速率 50 mm/min。

1.3.4 硅橡胶硬度测试

使用邵氏硬度计进行测试, 按照 GB/T 531.1—2008, 测量固化后硅橡胶漆膜的邵氏硬度, 硬度计在样片上平稳压 3 s 数据不变, 测试 3 组数据取平均值。

1.3.5 硅橡胶挤出率测试

按照 GB/T 13477.3 测试密封胶挤出率, 未固化的密封胶在胶枪中静止 8 h 以上, 在温度(23.3±2) °C、相对湿度(50±5)% 条件下先挤出部分, 排除空气。从胶枪中将密封胶挤压到一次性塑料杯中, 从挤压开始计时(挤压时间≥10 s), 挤压停止结束, 挤出率按照 g/min 表示。

1.3.6 硅橡胶形貌表征测试(SEM)

将干燥后的漆膜表面粘上导电胶后放入喷金仪器中, 表面喷金后, 放入扫描电镜测试仓, 观察样品表面的形貌及截面形貌。

2 结果与讨论

2.1 交联剂种类对硅橡胶固化反应的影响

脱酮肟型硅橡胶缩合产物是 2-丁酮肟, 该反应能够在室温下快速固化, 具有优异的力学性能和安全环保性能, 能够广泛用于航空金属复杂结构件的零件加工过程。因此, 本试验对不同的脱酮肟型交联剂进行了筛选。分别选用甲基三丁酮肟基硅烷、乙烯基三丁酮肟基硅烷、苯基三丁酮肟基硅烷三种结构不同的脱酮肟型交联剂与二月桂酸二丁基锡按一定比例复配, 与 α, ω 二羟基聚二甲基苯基硅氧烷室温下反应, 考察不同种类脱酮肟型交联剂对硅橡胶性能的影响, 结果如图 1 所示。

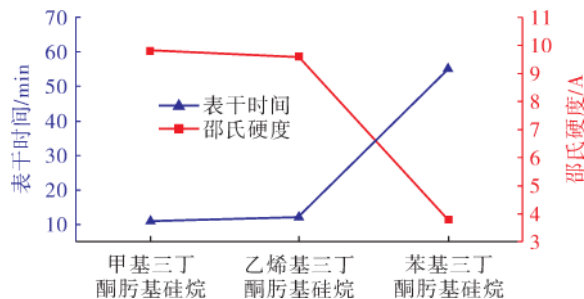


图 1 不同种类脱酮肟型交联剂对密封胶性能的影响

结果显示, 苯基三丁酮肟基硅烷作为交联剂表干时间长, 邵氏硬度低, 但甲基三丁酮肟基硅烷和乙烯基三丁酮肟基硅烷没有明显区别。分别对 3 种交联剂固化后的密封胶进行热重分析^[4-5], 结果如图 2 所示。

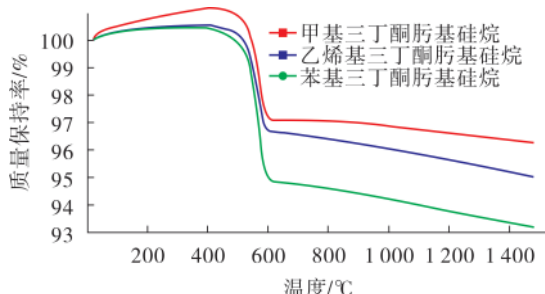


图 2 不同种类脱酮肟型交联剂固化后密封胶的 TG 曲线

结果显示, 脱酮肟型硅橡胶在加热过程中先发生化学反应, 质量增加, 后由于高温分解质量降低。乙烯基三丁酮肟基硅烷作为交联剂, 最大分解温度可达到 566 °C, 质量残留率 93.14%。综上所述, 乙烯基三丁酮肟基硅烷作为交联剂固化效果最优。

2.2 交联剂用量对于硅橡胶性能的影响

选取不同比例的乙烯基三丁酮肟基硅烷 (交联剂与基础胶占比) 与二月桂酸二丁基锡按一定比例复配, 在室温下与 α, ω 二羟基聚二甲基苯基硅氧烷固化制备速干型密封胶, 考察不同交联剂用量对密封胶性能的影响, 结果如图 3 所示。

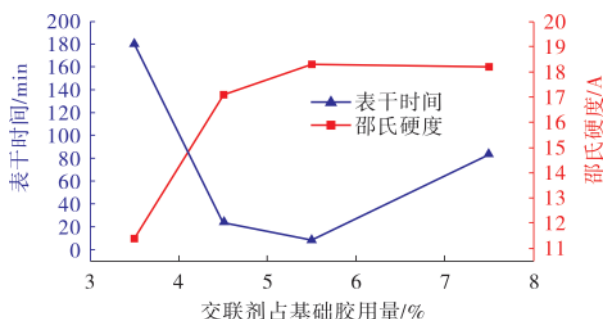


图 3 交联剂用量对密封胶性能的影响

结果显示, 当乙烯基三丁酮肟基硅烷用量占基础胶量的百分比为 3.5% 时, 表干时间长, 且反应固化不完全, 胶膜发软发黏, 这是由于交联剂量少, 无法与过量的 α, ω 二羟基聚二甲基苯基硅氧烷完全交联固化, 未能参加反应的基础胶残留在胶膜内部, 导致胶膜发软发黏; 增加乙烯基三丁酮肟基硅烷的量, 表干时间缩短, 当乙烯基三丁酮肟基硅烷用量占基础胶量的百分比为 5.5% 时, 表干时间为 8 min; 继续增加乙烯基三丁酮肟基硅烷用量, 表干时间增加, 这是由于乙烯基三丁酮肟基硅烷量增大, 部分未与基础胶 α, ω 二羟基聚二

甲基苯基硅氧烷反应的交联剂挥发慢, 导致表干时间延长, 密封胶胶膜发黏。因此, 乙烯基三丁酮肟基硅烷用量占基础胶量百分比为 5.5% 时, 固化效果最好。

2.3 催化剂种类对硅橡胶性能的影响

催化剂能够降低反应的活化能, 从而加速反应的固化时间。选取二月桂酸二丁基锡^[6-9]、钛酸正丁酯分别与乙烯基三乙氧基硅烷按一定比例复配, 与 α, ω 二羟基聚二甲基苯基硅氧烷室温下反应制备密封胶, 考察不同种类的催化剂对硅橡胶性能的影响, 结果如表 1 所列。

表 1 不同种类催化剂对密封胶性能的影响

催化剂种类	表干时间
无	50 h
二月桂酸二丁基锡	8 min
钛酸正丁酯	50 h

结果显示, 固化反应中不加催化剂, 表干时间 50 h, 当加入二月桂酸二丁基锡时, 表干时间为 8 min, 二月桂酸二丁基锡的加入明显加快了反应速度。当用钛酸正丁酯作为催化剂时, 催化剂的少量加入使反应迅速成为蜂窝状, 这是由于钛酸正丁酯直接与基础胶 α, ω 二羟基聚二甲基苯基硅氧烷发生交联反应, 反应速度快造成的; 继续搅拌, 蜂窝状消失, 表干时间 50 h, 说明少量的钛酸正丁酯在该体系中参与反应, 但是不能降低反应的活化能, 对反应速率几乎不起作用, 图 4 为二月桂酸二丁基锡与钛酸正丁酯分别催化的密封胶固化后的照片。因此, 二月桂酸二丁基锡作为催化剂, 催干效果最好。



图 4 不同催化剂催化密封胶效果

2.4 催化剂用量对硅橡胶性能的影响

选取不同比例的二月桂酸二丁基锡 (占总配方量) 与乙烯基三丁酮肟基硅烷按一定比例复配, 在室温下与 α, ω 二羟基聚二甲基苯基硅氧烷固化制备速干型密封胶, 考察不同催化剂用量对密封胶性能的影响, 结果如表 2 所列。

表2 不同催化剂用量对密封胶性能的影响

催化剂用量/%	表干时间	固化效果
0	50 h	固化
0.2	19 min	固化
0.4	8 min	固化
1.0	1 min	快速固化,成蜂窝状

结果显示,当催化剂用量为0时,密封胶能够固化,表干时间为50 h,硬化时间68 h,反应固化时间太长。催化剂的加入能够有效降低反应活性加快反应速率,当二月桂酸二丁基锡用量为0.2%时,表干时间19 min;当二月桂酸二丁基锡用量为0.4%时,表干时间8 min。继续增加二月桂酸二丁基锡的量,固化反应速度太快,反应体系迅速成为蜂窝状,反应无法控制。因此,密封胶体系中催化剂二月桂酸二丁基锡用量为0.4%时,催干效果最优。

2.5 气相二氧化硅种类对密封胶性能的影响

气相二氧化硅由于粒径小,比表面积高,表面吸附能力强,在硅橡胶体系中能够很好地进行分散,且具有优异的补强和增稠作用,因此硅橡胶体系中气相二氧化硅一般作为有力的补强填料。

本试验采用乙烯基三乙氧基硅烷和二月桂酸二丁基锡按一定比例复配,加入不同种类的气相二氧化硅补强,在室温下与 α,ω 二羟基聚二甲基苯基硅氧烷制备速干型密封胶,考察不同种类气相二氧化硅对密封胶性能的影响,结果如图5所示。

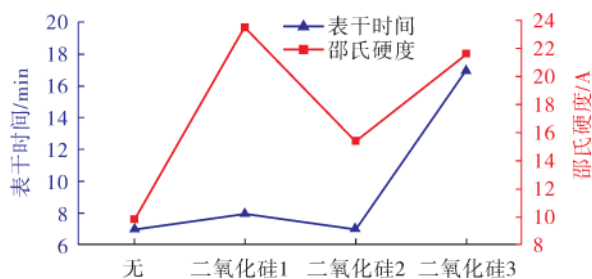


图5 不同种类气相二氧化硅对密封胶性能的影响

结果显示,二氧化硅2吸油量小,密封胶挤出率大,容易发生流挂现象,且漆膜容易撕裂,补强作用差。气相二氧化硅1和气相二氧化硅3吸油量没有明显区别。密封胶体系中加入二氧化硅1,表干时间为8 min,加入气相二氧化硅3表干时间为17 min,气相二氧化硅3明显降低密封胶的固化时间,这可能是由于气相二氧化硅3表面的Si—OH活性高,消耗了部分甲基三乙氧基硅烷,从而增加了固化时间,但是由于交联剂在试验中过量,对密封胶固化效果无影响。加入

气相二氧化硅1,密封胶的邵氏硬度为23.5A,比其他两种二氧化硅高。这是因为气相二氧化硅1吸油量大,能够很好地调节密封胶挤出率,防止流挂现象发生,固化后能够使密封胶膜整体剥离。因此,气相二氧化硅1对于密封胶的补强效果最好。

2.6 气相二氧化硅用量对速干型密封胶性能的影响

本试验将二月桂酸二丁基锡与乙烯基三丁酮肟基硅烷按一定比例复配,加入不同比例的气相二氧化硅1,在室温下与 α,ω 二羟基聚二甲基苯基硅氧烷固化制备速干型密封胶,考察不同用量的气相二氧化硅1对密封胶性能的影响,结果如表3所列。

表3 不同用量的气相二氧化硅1对密封胶性能的影响

气相二氧化硅1用量/%	邵氏硬度 /A	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	挤出率/(g·min ⁻¹)
0	9.8	0.42	189.43	203
3	11.2	0.75	210.62	182
6	16.7	1.04	292.20	140
9	23.5	1.45	368.06	98
12	25.0			58

结果显示,当气相二氧化硅1用量为0时,密封胶有一定的粘接性,不易从基材上剥离;当气相二氧化硅1用量为3%时,断裂伸长率低,补强效果差,胶膜不能从基材上整体剥离,且密封胶挤出率大,流挂现象明显。随着气相二氧化硅1用量的增大,体系挤出率逐渐减小,硬度逐渐增大,拉伸强度和断裂伸长率也逐渐增大,密封胶膜易从基材上剥离,但是容易撕断;当气相二氧化硅1用量为9%时,密封胶挤出率适中为98 g/min,不易发生流挂现象,密封胶易从基材表面整体剥离,补强作用好;当气相二氧化硅1用量为12%时,密封胶挤出率太小,试验操作不便,无法施工。因此,该密封胶体系中气相二氧化硅1用量为9%时,体系挤出率适中,操作方便,密封胶的补强效果最好。

图6为乙烯基三丁酮肟基硅烷与二月桂酸二丁基锡复配,气相二氧化硅用量为9%时,与 α,ω 二羟基聚二甲基苯基硅氧烷反应制备的密封胶SEM图。由图可知,在密封胶中气相二氧化硅1能够很好地分散,说明密封胶交联度高,固化完全,进一步验证密封胶中气相二氧化硅量为9%时补强效果好。

综上所述,当乙烯基三丁酮肟基硅烷的量为 α,ω 二羟基聚二甲基苯基硅氧烷的5.5%时密封胶能够完全固化,体系中加入总配方量0.4%的二月桂酸二丁基锡作为催化剂,通过引入总配方量9%的气相二氧化硅1作为填料及增稠剂,密封胶的性能最好,表干时间

8 min,最大分解温度可达到 566 ℃,质量残留率 93.14%,邵氏硬度 23.5 A,拉伸强度 1.45 MPa,断裂伸长率达到 367.06%。速干型密封胶能够整体从密封空隙剥离,不会对密封基材产生影响,满足航空金属复杂结构件的零件加工需求。

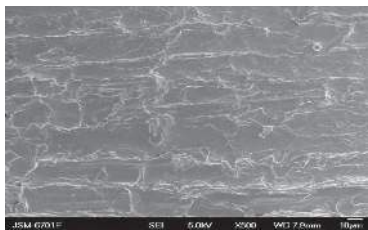


图6 气相二氧化硅 1 用量为 9%时的 SEM 图

3 结语

1)以 α,ω 二羟基聚二甲苯基硅氧烷为基础胶,通过 TG 热分解行为说明甲基三丁酮肟基硅烷作为交联剂,用量占基础胶量 5.5%时,密封胶交联密度最大,最大分解温度可达到 566 ℃,质量残留率 93.14%,固化完全,交联效果最好。

2)通过加入催化剂二月桂酸二丁基锡与交联剂甲基三丁酮肟基硅复配使用,催化剂二月桂酸二丁基锡用量为 0.4%,催化效果及稳定性最优,干燥时间满足速干型密封胶要求。

3)以气相二氧化硅 1 作为补强及增塑性填料,用量为 9%时,断裂伸长率 367.06%,密封胶挤出率适中,施工过程中不易发生流挂现象,干燥后能够从基材上整体剥离,施工方便,能够满足航空金属复杂结构件的

孔隙密封,应用前景广阔。

参考文献:

- [1] 朱旭,孟繁国.单组分有机硅密封胶的研究进展[J].合成橡胶工业,1992(6):368-371.
- [2] 刘丽萍,李利,黄艳华,等.苯基硅橡胶的高低温拉伸性能研究[J].有机硅材料,2013(3):185-188.
- [3] Yim L, Pierre E S. The effect of interfacial energy on heterogeneous nucleation in the crystallization of polydimethylsiloxane [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1970, 8 (4): 241-245.
- [4] Liu L H, Yang S Y, Zhang Z J, et al. Synthesis and characterization of poly (diethylsiloxane) and its copolymers with different diorganosiloxane units [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2003, 41(17): 2722-2730
- [5] Shi S, Lei B, Li M, et al. Thermal decomposition behavior of a thermal protection coating composite with silicone rubber: Experiment and modeling [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 143: 105609.
- [6] 赵玉萍.耐低温脱酮肟型室温硫化硅橡胶的制备与性能[D].济南:山东大学,2015.
- [7] 马超.硼酞醛/硅橡胶基耐烧蚀绝缘材料的制备与性能研究[D].沈阳:沈阳理工大学,2019.
- [8] 张瑾.耐高温硅橡胶的制备及其性能研究[D].沈阳:沈阳化工大学,2018.
- [9] 欧阳蛭蛭.纳米 SiO₂ 的改性及 SiO₂/硅橡胶复合材料的性能研究[D].杭州:浙江理工大学,2019.

(上接第 14 页)湿附着力、防腐蚀性能有很大的影响。其中漆膜的吸水率与吸水量是漆膜湿附着力和防腐蚀性能的两个重要影响因素。试验通过控制单一变量方法,分别测试吸水率与吸水量对水性涂层性能的影响。从试验结果可以得出结论:1)漆膜的吸水率越大,水分子等更容易与金属接触使金属表面发生电化学腐蚀反应,涂层的防腐蚀性能越差。2)当相同漆膜且涂层厚度一致时,吸水量越大,湿附着力越差,相应的其防腐蚀性能也越差。3)相同质量的漆膜,涂层越薄,意味着密度越大,交联度越好,吸水量越小,湿附着力越好。当形成的涂层膜厚较厚,意味着密度越小,涂层的表面不够致密,更容易吸水,导致湿附着力的降低。

参考文献:

- [1] 潘肇基.有机涂层湿附着力的研究[J].材料保护,1994(2):9-12.

- [2] 丁遗福,李华,刘墨君,等.吸水过程对环氧树脂的动态松弛行为的影响[J].高等学校化学学报,2002(5):965-969.
- [3] 陆卫中,高英,张立新,等.水环境下环氧粉末涂层的吸水性和湿附着力同步测定初探[J].全面腐蚀控制,2013(10):50-54.
- [4] 刘登良.涂料工艺[M].北京:化学工业出版社,2009:995-996.
- [5] 胡吉明,张鉴清,谢德明.水在有机涂层中的传输 I Fick 扩散过程[J].中国腐蚀与防护学报,2009(5):311-315.
- [6] 胡吉明,张鉴清,谢德明.水在有机涂层中的传输 II 复杂的实际传输过程[J].中国腐蚀与防护学报,2009(6):371-374.
- [7] 陈立庄,高延敏,缪文桦.水在有机涂层中的传输行为[J].腐蚀科学与防护技术,2005(3):178-180.
- [8] 雷远志,姚芳,李会宁,等.水性防腐涂料湿附着力及其性能的研究[J].涂料技术与文摘,2017(6):20-24.