

高效防霉聚硫密封剂的研究

Study on the High-efficient Mildewproof Polysulfied Sealant

蔺艳琴, 聂丽川, 刘若愚, 章菊华

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

LIN Yan-qin, NIE Li-chuan, LIU Ruo-yu, ZHANG Ju-hua

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 选用了噻唑类、有机金属络合物、咪唑类 3 种防霉剂应用于聚硫密封剂, 考察了聚硫密封剂的防霉效果, 并研究了不同防霉剂对密封剂工艺性能和力学性能的影响。结果表明, 聚硫密封剂中添加噻唑类防霉剂综合性能最好。

关键词: 聚硫橡胶; 密封剂; 防霉剂; 防霉效果

中图分类号: T Q333 94 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)07-0044-04

Abstract: The kind of three antimoulds including thiazole species, organo-metallic compounds and imidazole species were applied in the research of a polysulfide sealant. By studying their mildewproof effect and their influence on technical and mechanical properties of the polysulfide sealant, the result comes out that the thiazole species antimould is the best choice.

Key words: poly sulfide; sealant; antimould; mildew proof

聚硫密封剂由于具有优良的耐喷气燃料性、不透气性、不透水性、耐臭氧性和耐自然老化性以及对铝合金、结构钢、水泥、玻璃等多种材料表面可靠的粘接性能, 并可在 $-55 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 较宽的工作温度范围内使用, 因此, 广泛用于飞机整体油箱、燃油舱、座舱、客舱等部位的防腐密封, 也广泛用于船舶、汽车、中空玻璃、建筑物、污水处理工程以及桥梁、公路、机场道面的结构密封和其它防腐蚀密封^[1]。

聚硫密封剂在湿热条件下易滋生霉菌, 并由于霉菌的生长和蔓延, 使密封剂内部分子结构易受到微生物的侵蚀, 产生降解变质, 影响密封效果。飞机整体油箱中的燃油(碳氢化合物)是微生物生长发育的能量来源, 燃油中的微量的游离或溶解水和其它污染物为微生物的生长繁殖创造了有利条件, 油箱中的微生物腐蚀不仅会使聚硫密封剂降解变质, 而且更为严重的是霉菌会穿透到铝合金表面, 所分泌出的酸性物质能使铝合金表面产生坑状腐蚀和晶状腐蚀, 直接影响到油箱的寿命^[2,3]。因此聚硫密封剂在飞机整体油箱、船舶等部位使用时应具备防霉效果。飞机整体油箱聚硫密封剂的防霉要求应不大于 1 级。

聚硫密封剂最常用且比较有效的防霉处理方法是添加防霉剂。防霉剂是否合适, 主要的衡量标准是防霉效果, 此外, 防霉剂还应具有较高的热稳定性、低挥发性、低毒性、而且不影响密封剂的工艺性能和力学性能^[4]。

本工作选用了噻唑类、有机金属络合物、咪唑类三种高效防霉剂添加于聚硫密封剂中, 考察了聚硫密封剂的防霉效果, 并研究了防霉剂对聚硫密封剂的工艺性能和力学性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

聚硫密封剂配方见表 1。

表 1 中的防霉剂的特性见表 2。

1.2 试样制备

拉伸性能试样制备按 HB5246-1993 进行; “T”型剥离试样按 HB 5248-1993 进行。

1.3 性能测试

1.3.1 耐霉菌实验

按 GJB150.10-86 进行。

(1) 实验菌种 黑曲霉(*Aspergillus niger*); 黄曲霉(*Aspergillus flavus*); 杂色曲霉(*Aspergillus versicolor*); 绳状青霉(*Penicillium funiculosum*); 球毛壳霉(*Chaetomium globosum*)。

(2) 实验周期 28d。

(3) 实验温度和湿度 实验在温湿度交变循环条件下进行, 每 24h 循环一次, 前 20h 保持温度 $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $(90 \pm 5)\%$, 在以后的 4h 中, 保持温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $(90 \pm 5)\%$ 至少 2h, 用于温湿度

表 1 密封剂配方
Table 1 Sealant formula

| Name of component | | Quality amount | | | |
|-------------------|--------------------------------|----------------|--------------|--------------|---------------|
| | | Sample 1(S1) | Sample 2(S2) | Sample 3(S3) | Blank test(B) |
| Base component | Polysulfide JLY-155 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | Polysulfide JLY-124 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | Silica | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | Calcium carbonate | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | γ-Aminopropyl triethoxy silane | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | Antimoulds 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Antimoulds 2 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| | Antimoulds 3 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| Curing agent | Manganese dioxide | 6 | 6 | 6 | 6 |
| | Dibutyl phthalate | 6 | 6 | 6 | 6 |
| | Diphenyl guanidine | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

表 2 防霉剂的特性
Table 2 Attribute of the antimoulds

| Type of Antimoulds | Appearance | Attributer |
|--------------------|--------------------|----------------------------|
| Antimoulds 1(A1) | French grey powder | Thiazole |
| Antimoulds 2(A2) | White powder | Organic-metallic compounds |
| Antimoulds 3(A3) | Pink powder | Imidazol |

变化的时间最长 2h。变化期间温度保持在 24~ 31℃ 之间,相对湿度不小于 90%。

1.3.2 其他实验

活性期按 HB 5241- 1993 测定;流淌性按 HB 5243- 1993 测定;拉伸强度和扯断伸长率按 GB/T 528- 1998 测定;“T”型剥离强度按 HB 5248- 1993 测定,粘接体采用 2A12T4 阳极氧化铝合金试片。

2 结果与讨论

2.1 聚硫密封剂防霉效果的比较

防霉实验后,试样的表观状况见图 1,根据 GJB150.10- 86 评定防霉剂的防霉等级见表 3。

表 3 聚硫密封剂的防霉等级

| Sample | Mildew proof grade | Degree of mildew |
|--------|--------------------|------------------|
| S1 | 1 | A little mildew |
| S2 | 0 | None mildew |
| S3 | 1 | A little mildew |
| B | 4 | Much mildew |

由图 1 和表 3 可以得出,聚硫密封剂的耐霉菌性能很差,耐霉菌实验后,试样严重长霉。添加防霉剂

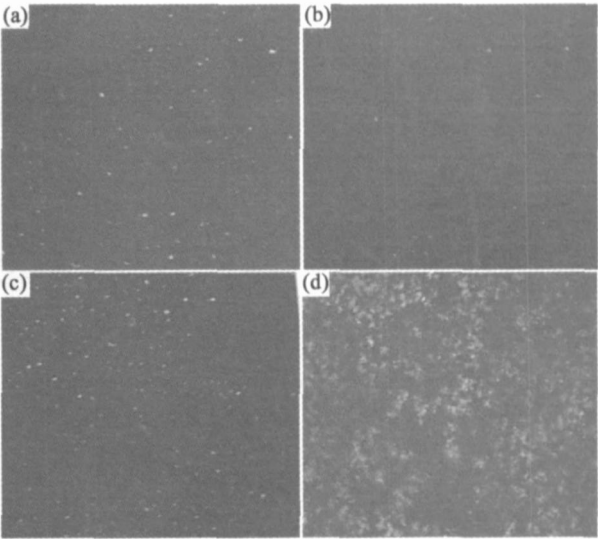


图 1 不同防霉剂的防霉效果
(a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) 空白试样

Fig. 1 Mildewproof effect of different antimoulds
(a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) blank

后,防霉效果显著提高。本实验选择的三种防霉剂均能使聚硫密封剂的防霉等级提高,其中 A2 防霉剂的效果最好,添加后,防霉等级由 4 级变为 0 级,A1 和 A3 防霉剂试样表面略有微量的霉菌,防霉等级为 1 级。3 种防霉剂均能达到飞机整体油箱密封剂的防霉要求。

2.2 防霉实验前后密封剂的性能变化

霉菌对密封剂力学性能的影响见表 4。

由表 4 可以看出,聚硫密封剂耐霉菌实验前后拉伸性能变化不大,这是因为霉菌生长在试样的表面,由于实验的周期较短,霉菌并没有侵蚀到密封剂的内部,所以实验前后,密封剂的力学性能受霉菌的影响并不

表 4 霉菌实验前后密封剂的力学性能
Table 4 Mechanical properties of the sealant
before and after mildew proof test

| Property | | S1 | S2 | S3 | B |
|-------------|-----------------------|------|------|------|------|
| Before test | Tensile strength/ MPa | 2. 3 | 1. 4 | 3 | 2. 6 |
| | Elongation/ % | 770 | 1000 | 700 | 780 |
| After test | Tensile strength/ MPa | 2. 6 | 1. 5 | 3. 4 | 2. 6 |
| | Elongation/ % | 790 | 800 | 740 | 670 |

表 5 防霉剂对密封剂力学性能的影响
Table 5 The effects of antimoulds on the sealant mechanical properties

| Condition | Property | S1 | S2 | S3 | B |
|---|--|------|--|------|------|
| Heat curing at 70℃ for 24h | Tensile strength/ MPa | 2. 3 | 1. 4 | 3. 0 | 2. 6 |
| | Elongation/ % | 770 | 1000 | 700 | 780 |
| | “T” peel strength/(kN • m ⁻¹) | 6. 6 | 6. 8 | 7. 5 | 6. 7 |
| | Hardness, shore A/ degree | 32 | 22 | 42 | 34 |
| Heat aging at 120℃ for 7d | Tensile strength/ MPa | 3. 4 | Sample have distorted seriously and can't test | 3. 4 | 2. 9 |
| | Elongation/ % | 300 | Sample have distorted seriously and can't test | 190 | 200 |
| | “T” peel strength/(kN • m ⁻¹) | 8. 0 | 7. 9 | 8. 0 | 8. 9 |
| | Hardness, shore A/ degree | 58 | Sample have distorted seriously and can't test | 63 | 58 |
| Immersion in the mixture of fuel(RP-3) and 3% NaCl solution at 60℃ for 7d | “T” peel strength/(kN • m ⁻¹) | 6. 6 | 7. 0 | 2. 4 | 6. 4 |
| Immersion in fuel (RP-3) at 130℃ for 50h | Tensile strength/ MPa | 1. 8 | Sample have distorted seriously and can't test | 2. 4 | 1. 6 |
| | Elongation/ % | 680 | Sample have distorted seriously and can't test | 610 | 640 |
| | “T” peel strength/(kN • m ⁻¹) | 6. 6 | 3. 8 | 7. 8 | 7. 4 |

略有提高, 拉伸强度提高了 17%, 扯断伸长率提高了 50%。

添加 A2 防霉剂, 密封剂加速硫化后, 拉伸强度比空白试样下降了近 50%, 邵尔 A 型硬度也明显降低了, 而扯断伸长率提高了约 28%, “T”型剥离强度虽然变化不大, 剥离破坏后发现试样胶层断面有被拉长的柱状断口(图 2 中粒状即断口形状), 而且密封剂有点发粘。120℃热空气老化和 130℃耐航空煤油的标准拉伸强度试样均发生粘流现象, 导致试样严重变形, 无法测试。以上现象说明, A2 防霉剂严重阻碍了密封剂的硫化, 密封剂的交联程度较小, 导致常温拉伸强度和邵尔 A 型硬度降低很多, 试样在高温老化过程中发生分子间相对较大的滑动, 试样严重变形, 无法满足测试

明显。

2.3 防霉剂对密封剂力学性能的影响

三种防霉剂对聚硫密封剂力学性能的影响见表 5。

由表 5 可以看出, 三种防霉剂对聚硫密封剂力学性能的影响有很大的差别。A1 防霉剂的常温力学性能、耐 60℃航空煤油和盐水的混合溶液粘接性能、高温耐航空煤油的性能与空白实验相比, 变化不大。120℃热空气加速老化性能, 添加防霉剂后比空白试样

要求。

A3 防霉剂对密封剂的常温硫化性能、高温老化性能和高温耐航空煤油的性能影响不大, 各项性能与空白试样相比基本接近。但添加 A3 防霉剂后, 密封剂耐 60℃航空煤油和盐水的混合溶液的“T”型剥离强度明显下降, 耐盐水部分, 密封剂和阳极氧化铝合金试片 100% 界面粘接破坏, 说明 A3 防霉剂的耐盐水腐蚀性较差。

2.4 防霉剂对密封剂工艺性能的影响

活性期和流淌性是聚硫密封剂最重要的两项工艺性能, 表 6 为这三种防霉剂对密封剂的活性期和流淌性的影响。

由表6可以看出, 三种防霉剂对聚硫密封剂的工

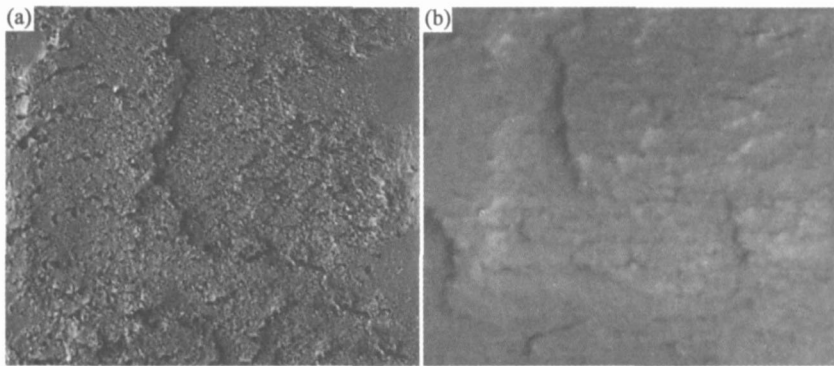


图 2 2# 试样 (a) 与空白试样 (b) 加速硫化后“T”型剥离强度破坏面
Fig. 2 The “T” peel strength fracture surface of Sample 2 and blank sample after accelerated curing
(a) S2; (b) blank sample

| 表 6 防霉剂对密封剂活性期和流淌性的影响 | | | | |
|---|------|------|------|----|
| Table 6 The effects of antimoulds on the sealants application time and sag property | | | | |
| Property | S1 | S2 | S3 | B |
| Application time/ h | 2. 8 | 3. 5 | 2. 9 | 3 |
| Sag property/mm | 13 | 16 | 11 | 16 |

艺性能影响很小,添加防霉剂的活性期和空白实验的活性期,最大相差约 0. 5h,流淌性相差 5mm。

综合考虑, A1 防霉剂对聚硫密封剂不仅具有良好的防霉效果,也不影响密封剂的工艺性能,而且还可以提高密封剂的耐热空气老化性能,是防霉聚硫密封剂的最佳选择。

3 结论

- (1) 实验中三个聚硫密封剂试样均有良好的防霉效果。
- (2) A1 防霉剂可以提高聚硫密封剂的耐热空气老化性能,对密封剂的其它性能无明显影响,是最佳选

- 择。
- (3) A2 防霉剂虽然具有最佳的防霉效果,但严重影响密封剂的硫化,导致密封剂在高温下发生粘流现象,不适合于高温环境中工作。
- (4) A3 防霉剂的耐盐水腐蚀性较差,仅适合空气环境中使用。

参考文献

[1] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册第 8 卷, 橡胶密封剂[M]. 第 2 版. 北京: 中国标准出版社, 2002.

[2] 赵晓阳. 航空涂料的特性及防霉[J]. 航空标准化与质量, 2004, (1): 37- 41.

[3] 王丽. 霉菌实验及其标准介绍[J]. 航空标准化与质量, 2001, (3): 38- 42.

[4] 钱冯麟, 竺玉书. 涂料助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.

收稿日期: 2006-09-08; 修订日期: 2007-03-02

作者简介: 蔺艳琴(1975-), 女, 硕士, 工程师, 现从事橡胶密封剂研究,

联系地址: 北京 81 信箱 70 分箱(100095)。

未来 4 年四川省将大力发展新材料产业

作为在全国乃至世界具有比较优势的新材料, 钒钛、稀土、特种高分子、超硬材料将率先在工业强省战略中实现突破。四川省新材料产业工作会议上出台的实施方案明确这一产业的发展目标: 到 2010 年, 综合生产技术居国内领先水平, 实现销售收入 600 亿元。据介绍, 按照这一目标, 四川省将建成并完善攀枝花钒钛产业园区、西昌钒钛工业集中区、自贡硅氟材料集中发展区、德阳聚苯硫醚集中发展区等四个新材料园区。战略产品将放在钒钛新材料及制品系列产品。重点产品包括特种高分子新材料、稀土新材料、超硬材料等。

按照部署, 四川省新材料领域指导小组 7 月底前将完成对战略产品、重点产品分类梳理。进一步细化明确承担各项任务的重点企业、科研院所和大专院校, 实现目标、工作、项目的对接。