

矽改性聚醚密封膠專用新型高效光安定劑

New High-performance UV Light Stabilizer for Silyl-modified Polyether Sealant

彭國慶 K. C. Peng、林慶宇 C. Y. Lin、簡智嫻 C. H. Chein、
王敏莉 M. L. Wang、黃耀興 Y. H. Huang
台灣永光化學工業(股)公司 特用化學事業處

矽改性聚醚密封膠是一種新型態高效能的密封產品，用於建築及交通運輸等高耐候需求的產業。為提升相關產品耐候性，先對矽改性聚醚樹脂耐候性能進行探討，並添加不同的光安定劑進行實驗測試，結果證明添加Eversorb[®] MS1液態高效型光安定劑比起一般的粉體安定劑具有更好的相容性，同時大幅提升矽改性聚醚樹脂的耐候性能。不單抑制了樹脂劣化所造成的黃變問題，對於密封膠的物性維持也有卓越的效果，大大的提升矽改性聚醚密封膠發展的機會。

Silicon modified polyether sealant is a new type of high performance product for construction and transportation applications. To enhance better weather resistance, we have done some tests by adding different UV light stabilizer. According to the test result, it shows Eversorb[®] MS1 (high-performance liquid light stabilizer) not only provides better compatibility but also greater improvement in weather resistance than other powder type products for silicon modified polyether resin. It can suppress yellowing problem caused by resin degradation and maintain physical properties of the sealant. Hence, there will be more and more opportunities and developments for the high performance silicon modified polyether sealant.

關鍵詞/Key Words

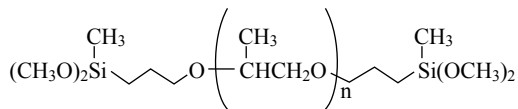
紫外光吸收劑(UV Absorber; UVA)、光安定劑(UV Light Stabilizer)、密封膠(Sealant)、矽改性聚醚(Silyl-modified Polyether)、耐黃變(Anti-yellowing)、光劣化(Photo-degradation)

前言

密封膠(Sealant)是種不定型態用於填縫、黏接並有適當彈性可承受一定位移形變的密封材料，主要用於建築、土木、交通運輸及電器等工業，近年來隨著中空玻璃及建築幕牆的廣泛應用，加速了密封膠市場規模的增長。高性能密封膠主要可分為聚硫橡膠、矽酮和聚氨酯三類，然而聚硫密封膠低溫固化慢、耐久性差、有臭味導致市場發展受到限制；矽酮密封

膠有良好的耐候性、電絕緣性，但缺點是容易造成周圍材料汙染且塗抹性差、成本相對較高；聚氨酯密封膠耐磨、彈性好、耐酸鹼及有機溶劑、可塗飾，但耐熱及耐紫外光性差容易變色，固化時會有氣泡產生而影響膠體性能⁽¹⁾。

20世紀70年代，日本Kaneka公司開發以聚醚為骨幹搭配矽烷封端的新型樹酯(Silyl-Terminated Polyether; STPE)，分子結構如圖一，並進一步製成矽改性聚醚密封膠，商品名為“鍾化MS聚合物密封膠”。



資料來源：截錄自Kaneka官網

▲圖一 Kaneka有機矽改性聚醚分子結構

由於結構上的差異，成功改善矽酮膠的接縫髒污及聚氨酯膠的低耐候性問題，不含溶劑、施工方便，在黏接性能及耐久、耐候性上也都有不錯表現，且可塗飾，在日本、歐美都有廣泛的應用及不錯的銷量，尤其在日本建築用密封膠更以1/3以上的市占率位居首位⁽²⁾，未來前景不可限量。

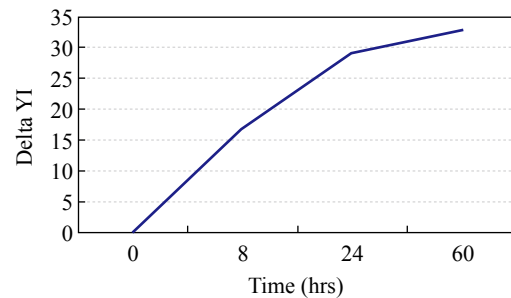
矽改性聚醚樹脂的耐候特性

有機樹脂在陽光或人造光源照射下，加上溫度、濕度等環境因子的共同作用，常會導致材料出現老化現象，包括變色、脆化、粉化、龜裂等等。而STPE密封膠成分中主要是以樹脂為主體，加上增塑劑、填料、少量改性劑及助劑所組成，因此樹脂本身的耐候性對於密封膠成品的整體性能表現至為關鍵。STPE樹脂為無色透明黏稠液體，將樹脂置於300W金屬燈耐黃變機中測試240小時，比較樹脂黏度及黃變值（Yellowness Index；YI值）的變化，結果如表一所示，黏度及黃變值初期會急速上升，後期則反轉大幅下降，可見樹脂在耐候環境下極度不穩定。

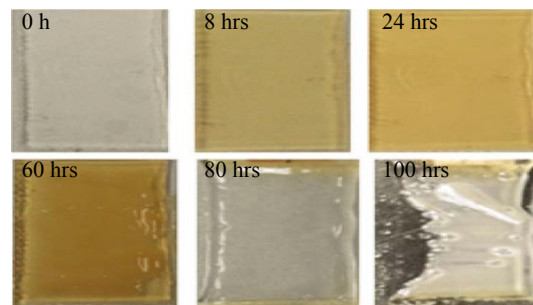
在有機錫催化劑的促進下，STPE樹脂會固化成透明無色的彈性體，利用QUV耐候試驗機進行耐候測試，結果如圖二，試片黃變差值隨著時間不斷上升，經過60小時後試片表面開始出現液化現象，透過圖三可看到100小時後的試片已經大量流失，原因應該是樹脂經過紫外光曝曬，造成聚醚的(C-O)鍵斷裂進而產生自由基，這些自

▼表一 STPE液態樹脂耐候前後物性檢測數值

檢測項目 \ 耐候時間	0 hr	120 hrs	240 hrs
黏度(c.p.s at 20°C)	18,000	318,000	740
黃變值(YI)	1.49	29.24	6.35



▲圖二 STPE固化試片耐候黃變差值變化趨勢



▲圖三 STPE固化試片耐候外觀照片

由基會造成樹脂的斷鏈連鎖反應，最終造成固化樹脂的崩解。根據上述實驗資料顯示，STPE樹脂不論是固化前的預聚體或是交聯後的彈性體，其耐候性都還有改善的空間。根據文獻的記載，有機矽改性密封膠的基礎配方中都會加入少量光安定劑(UV Light Stabilizer)來提高產品的耐候性⁽³⁾，因此我們試著添加不同的光安定劑來比較其中的差異，進而找出最佳解決方案。

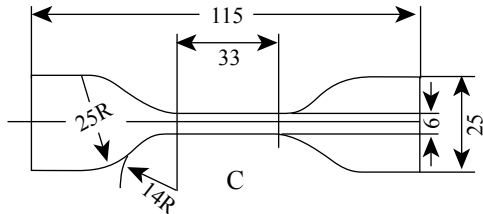
實驗設計與實作

1. 材料

選用STPE液態樹脂，有機錫催化劑

▼表二 永光化學MS密封膠光安定劑資料

光安定劑名稱	類型	型態	備註
UVA 327 HALS 770	UVA / HALS 使用比例1:1	粉體	業界慣用 產品
Eversorb® MS1	UVA / HALS 複合產品	液態	永光新型 高效產品



▲圖四 ASTM D412(Die C)啞鈴型試片規格

(日東化成, NEOSTANN U-220H) 及光安定劑 (永光化學), 其中光安定劑資料請參閱表二。為了增加有機高分子耐候性能, 最簡易且普遍的方法就是添加光安定劑, 其中紫外光吸收劑(UV Absorber; UVA)能夠吸收紫外光, 減少紫外線對高分子材料的輻射強度, 減緩老化速度, UVA本身會藉由結構重排將能量以熱能形式散發; 另一類安定劑為受阻胺光穩定劑(Hindered Amine Light Stabilizer; HALS), 可以捕捉材料中的自由基, 阻斷材料中光、氧老化的連鎖反應, 延長產品的使用年限⁽⁴⁾。

2. 試片製作

液態樹脂加入光安定劑攪拌均勻後, 經120°C抽真空2 hr脫除水分及氣泡, 降溫至50°C後加入有機錫催化劑並利用行星式攪拌器混合均勻後, 入模製成厚度約2 mm的透明密封膠試片⁽⁵⁾, 完全固化後將各試片裁成啞鈴型試片(規格如圖四)。

3. 耐候測試與量測規範

利用Q-LAB UV加速耐候試驗機(型號: QUV/se)並依據ASTM G154-1規範進

行耐候測試, 使用Minolta色差儀(型號: CM-3500d)量測黃變值(YI值), 再利用萬能試驗機(廠牌: Hung Ta, 型號: HT-9102)量測試片抗拉強度及伸長率。

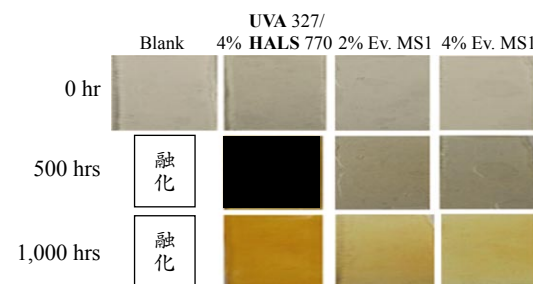
實驗結果分析

1. 黃變值數據與分析

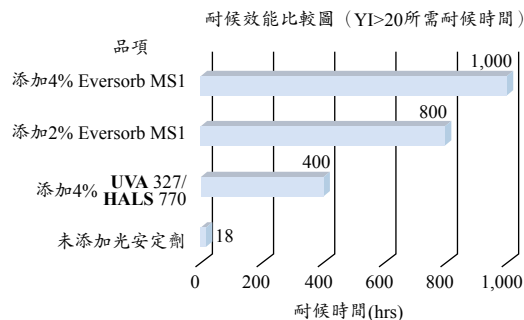
根據表三的數據來看, 未添加光安定劑的試片會快速變黃, 60小時後試片逐漸液化崩解, 另外三組有添加光安定劑的試片, 在1,000小時測試後外觀依然完整(如圖五), 可見光安定劑的添加足以大幅度增加STPE固化樹脂的耐候性, 晉升為可長期抵擋紫外光侵襲的高性能材料。再從圖六得知, 新型液態高效能的Ev. MS1抑制黃變的效能尤其顯著, 在添加4%的狀況下, 可維持YI黃變值小於20長達近1,000小時, 就算只添加2%也可維持800小時, 比起業界慣用粉態產品UVA 327 + HALS 770共4%的400小

▼表三 試片耐候測試黃變值(YI)量測數據

試片內容	黃變值(YI值)			
	0 hr	24 hrs	500 hrs	1,000 hrs
未添加光安定劑	2.25	31.41	60小時後試片逐漸融解, 無法進行量測	
4% UVA 327 HALS 770	6.26	6.42	33.07	61.31
2% Eversorb® MS1	2.48	2.57	8.72	28.24
4% Eversorb® MS1	2.58	2.61	7.67	24.27



▲圖五 耐候測試試片實際照片



▲圖六 不同試片經過加速耐候測試黃變值(YI)大於20所需時間

▼表四 試片耐候測試1,000小時前後物性比較數據

試片內容	耐候1,000小時後物性維持率(%)	
	抗拉強度	伸長率
未添加光安定劑	60小時後試片逐漸融解，無法進行量測	
4% UVA 327/HALS 770	75.76	70.25
2% Eversorb® MS1	72.09	75.68
4% Eversorb® MS1	99.91	99.48

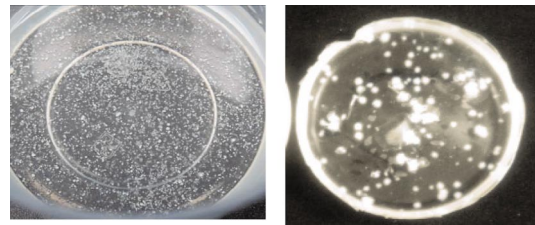
時效果更是大上一倍之多，成功將STPE固化樹脂的耐候性推向更高檔次。

2. 抗拉強度/伸長率數據與分析

在試片物性變化上，由表四得知，試片在經過1,000小時的加速耐候測試後，三組有添加光安定劑的試片在抗拉強度及伸長率的維持率至少都在70%以上，尤其添加4%Ev. MS1對於試片的保護效果更是顯著，在嚴苛的耐候條件下經過1,000小時後，其物性幾乎沒有任何衰退的現象，比起未添加任何安定劑的試片在60小時後逐漸融解來看，光安定劑的確是發揮了相當大的作用。

3. 相容性與安定性

另外在實驗過程中發現，光安定劑的選用除了效能考量外，相容性也是不可忽



▲圖七 左圖為混合不均，右圖為添加劑析出的照片

視的重點。整體來說，液態安定劑與液態樹脂的相容性會比粉體安定劑好，可避免如圖七加工混合不均及密封膠固化後添加劑析出的問題，進而大幅降低日後密封膠在儲存安定性與物性維持上的風險。

結語

矽改性聚醚樹脂的耐候性對於整個密封膠成品的應用性能有著決定性的影響。由實際測試結果得知，矽改性聚醚樹脂不論是固化前或後，其耐候性明顯不足，就算STPE樹脂本身有著許多其他樹脂所沒有的優點，但若無法延長使用壽命，要製成高效能密封膠的可能性就微乎其微，好在光安定劑的添加能夠大幅提升其耐候性能，尤其是添加相容性良好的Eversorb® MS1液態複合型光安定劑於矽改性聚醚密封膠中，不但能有效抑制黃變問題，對於密封膠整體物性的維持更是有絕對的幫助。相信在選用適當的光安定劑下，STPE密封膠的潛力是不可限量的。☑

參考文獻

1. 李昭雄、劉益軍。聚氨基膠黏劑[M]。北京：化學工業出版社，1998，340-391。
2. 幸光新太郎、王俊。建築用改性硅酮密封膠發展簡介[J]。中國建築防水，2012，22:41-42。
3. 馬仁杰、王自新、魏克超、王玲。有機硅改性密封膠研究發展[J]。化學推進劑與高分子材料，2005，3(1): 22-27。
4. 隋昭德、李杰、張玉杰、劉罡。光穩定劑及其應用技術[M]。北京：中國輕工業出版社，2010，10-33。
5. 于劍昆。國外硅改性聚醚密封劑的技術發展[J]。化學推進劑與高分子材料，2004，2(4): 7-10。