

# 提供25年质量保证的硅酮结构密封胶规范简介

Briefly Introduce of Silicone Structure Sealant Standard which can

Provide Quality Assurance of 25 Years

姚英艳 杨晓菲 张燕玲 张燕红

郑州中原应用技术研究开发有限公司 河南郑州 450007

**摘要** 该文主要介绍了ETAG002《结构密封胶玻璃装配系统技术审核指南》中有关硅酮结构密封胶的检测项目。与国标16776《建筑用硅酮结构密封胶》相比，ETAG002检测项目设置齐全、考察方法科学合理，更符合我国密封胶的实际使用环境。ETAG002规范是在假定结构密封胶玻璃安装系统（SSGS）工作寿命为25年的前提下制定的。满足ETAG002要求的硅酮结构密封胶可以提供25年的质量保证。

**Abstract** This paper mainly introduces the test items about silicone structural sealant in ETAG002 (GUIDELINE FOR EUROPEAN TECHNICAL APPROVAL FOR STRUCTURAL SEALANT GLAZING SYSTEMS). Compared with GB16776, test items about silicone structural sealant in ETAG002 are complete; assessment methods are more scientific, more reasonable, more preferable to actual using environmental in our country. ETAG002 is written on the assumption that a working life of 25 years is intended for SSGS (structural sealant glazing systems), a working life for structural silicone sealant which can conform to the requirements of ETAG002 is 25years.

**关键词** 硅酮结构密封胶 ETAG002 SSGS 25年质量保证

**Key words** structural silicone sealant ETAG002 structural sealant glazing systems aquality assurance of 25 years

## 1 引言

玻璃幕墙是近代科学技术发展的产物，是现代高层建筑时代的显著特征。玻璃幕墙可以使建筑物外观产生丰富的变化，实现奇特的建筑效果，从而备受建筑设计师的青睐，这种装饰形式自20世纪80年代后期引入国内后，首先在北京、上海、广州、深圳等主要大城市得到了大量运用，在90年代得到了迅猛发展。现在已进入中小城市，甚至广大农村。最早使用硅酮结构密封胶的玻璃幕墙出现在20世纪70年代。自硅酮结构密封胶问世以来，一直备受关注的是硅酮结构密封胶的长期老化问题——使用寿命。

2000年初，在南方某著名沿海城市，一座标志性建筑所使用的国外某知名品牌硅酮结构密封胶出现了结构化，即密封胶脆化，失去了应有的弹性。这一事件在业内引起很大震动。此工程为1995年开始建设，1996年我国开始起草硅酮结构密封胶国标，1997年开始执行，执行期间对该品牌结构胶进行抽检，发现其不能通过国标中的水-紫外300h的检测。从随后的大量对比实验，我们发现，硅酮结构胶耐水-紫外线辐照时间的长短与硅酮结构胶的实际使用寿命有一定的对应关系，即耐水-紫外线辐照时间越长，硅酮结构密封胶在实际应用中的寿命则越长，反之则越短。

除水紫外线外，影响结构密封胶寿命的原因有很多种：高温变化、水、酸雨、盐雾等，根据统计，2007年我国SO<sub>2</sub>排放约2000万吨，持续居世界第一，全国约1/3土地被酸化。CO<sub>2</sub>排放达到60.2亿吨（超过美国的59.1亿吨），成为世界第一。我国生态环境比世界平均水平严峻。这些无疑对结构胶都是一个严峻的考验。同时，在台风、地震等不同环境下，硅酮结构密封胶除承受正反方向的风荷载外，还要承受剪切撕裂机械疲劳以及长期剪切和循环拉伸下的蠕变作用，这些作用力对硅酮结

构密封胶的寿命都会产生影响

此外，一些密封胶厂家为追逐暴利，不顾及自己的社会责任，在密封胶中添加白油、裂解硅油等小分子物质。白油又称矿物油，它的主要成分为饱和碳氢化合物，没有活性基团，不能参与化学反应，它被添加到密封胶中后，完全以一种游离状态存在于硅橡胶形成的立体网状结构内。由于沸点较低，经过紫外线照射后，会从硅酮密封胶内挥发或渗透出来。白油挥发出来，会使密封胶变硬、变脆失去弹性、出现密封胶开裂；如果白油渗到中空玻璃内部，就会溶解丁基（中空玻璃第一道密封胶），导致中空玻璃流油，使中空玻璃失效，大大缩短了密封胶的寿命，致使整个结构密封胶装配系统的寿命大为缩短<sup>[1-3]</sup>，严重时会出现中空玻璃掉落现象，被称为“不定时的空中炸弹”。裂解硅油是回收已固化过的硅酮密封胶经高温裂解提取所得的硅油，其挥发性高，化学成分复杂，含有多种极性物质，如果添加到硅酮结构密封胶中，不但与主体硅橡胶相容性不好、易挥发，使硅酮结构密封胶变硬变脆，还会与丁基或型材发生不良反应，导致密封胶脱粘失效，存在严重安全隐患。

硅酮结构密封胶的抗老化性能决定了其使用寿命的长短，抗老化性能越优异使用寿命越长，反之则越短。那么，又如何验证其抗老化性能，通过什么样的检测才可以保证硅酮结构密封胶在使用中拥有较长的寿命？ETAG002关于硅酮结构密封胶检测项目设置，尤其是关于老化性能的考察方法科学合理，并且ETAG002规范是在假定SSGS工作寿命为25年的前提下制定的，满足ETAG002要求的硅酮结构密封胶可以提供25年的质量保证。

## 2 ETAG002概况

ETAG002对硅酮结构密封胶的检测主要分为一致性鉴定、初始机械强度、人工老化后的残存机械强度、物理性能检测四大部分。

### 2.1 一致性鉴定

一致性鉴定项目主要包括比重、硬度、热重分析、红外分析、颜色等。

热重分析法（TG）是在程序控温下（一定升温速率或温度一定延长一段时间）测量物质的质量与温度关系的技术。它可以在较短的时间内观察物质在很宽温度范围的质量变化，是研究硅酮结构密封胶耐热性能不可缺少的方法。红外吸收光谱解析分子结构的方法，称做红外吸收光谱法，它可以定性的判断出分子的结构。

### 2.2 初始机械强度检测

初始机械强度检测主要有拉伸性能与剪切性能两项。

拉伸性能与剪切性能分别用于评估结构密封胶的抗拉性能和抗剪切性能。实验均在-20℃、23℃、80℃三个温度条件下进行，要求-20℃、80℃下的最大拉伸强度与23℃下的最大拉伸强度比值不小于0.75，内聚破坏面积不小于90%。

### 2.3 人工老化后的残存强度考察

人工老化后的残存强度考察主要包括人工老化水-紫外辐照、盐雾环境、潮湿二氧化硫环境、建筑物正面清洁产品浸泡试验。

人工老化水-紫外辐照，检测人工老化对结构密封胶残存应力的影响。要求密封胶试样要浸泡在 $45 \pm 1^\circ\text{C}$ 的水中进行紫外辐照1008小时。试样的最大拉伸强度与 $23^\circ\text{C}$ 下的最大拉伸强度比值不小于0.75，内聚破坏面积不小于90%。盐雾环境，检测盐雾环境对结构密封胶残存应力的影响。要求密封胶试样在盐雾环境中放置480小时。试样的最大拉伸强度与 $23^\circ\text{C}$ 下的最大拉伸强度比值不小于0.75，内聚破坏面积不小于90%。潮湿二氧化硫环境，检测潮湿二氧化硫环境对结构密封胶残存应力的影响。密封胶试样在盐雾环境中放置480小时。试样的最大拉伸强度与 $23^\circ\text{C}$ 下的最大拉伸强度比值不小于0.75，内聚破坏面积不小于90%。建筑物正面清洁产品浸泡，目的是得出清洁产品对结构密封胶的影响。密封胶试样在 $45 \pm 2^\circ\text{C}$ 的1%的清洁剂水溶液中浸泡21天。浸泡后，试样的最大拉伸强度与 $23^\circ\text{C}$ 下的最大拉伸强度比值不小于0.75，内聚破坏面积不小于90%。

### 2.4 结构密封胶的物理性能

结构密封胶的物理性能共有气体包裹、弹性恢复性、收缩性、抗撕裂性能机械疲劳性能、密封胶的抗紫外性能、密封胶的弹性模量、长期剪切和循环拉伸下的蠕变等8项。

长期剪切和循环拉伸下的蠕变试验实验条件最为苛刻。实验方法如下：在温度为 $(55 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，相对湿度为 $(95 \pm 5)\%$ 的高温高湿条件下，试样在水平方向和垂直方向同时受力91天，卸载24小时后，试样最大相对水平位移不大于0.1mm。

### 3 ETAG002比GB16776的优越性

#### 3.1 一致性鉴定

比重、硬度、颜色三项是ETAG002与GB16776中共有的检测项目，检测方法基本一致。而红外和热重分析是欧洲标准中特有的检测项目。其主要作用是：为硅酮结构密封胶作“DNA鉴定”。不同厂家的密封胶或同一厂家不同牌号的密封胶均对应有不同热重红外分析图谱；同时对于目前许多密封胶厂家为降低成本添加白油、裂解硅油等小分子物质替代硅油的现象，可以定量定性的分析。以白油为例说明如图所示。图1为硅酮结构密封胶与掺白油硅酮结构密封胶的热失重曲线图，图2是十六烷、二甲基硅油和密封胶溶胀液的红外图谱。

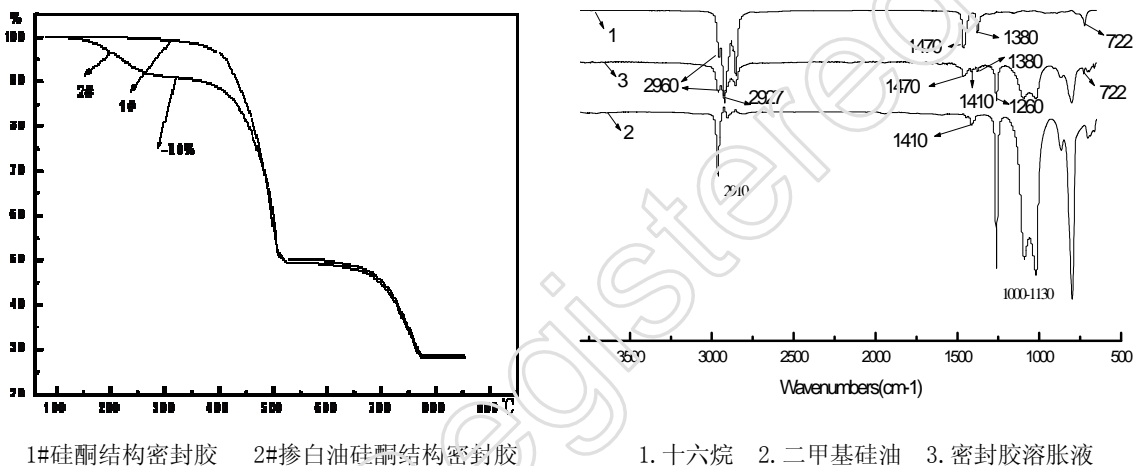


图1 硅酮结构密封胶与掺白油硅酮结构密封胶热重曲线 图2 十六烷、二甲基硅油和密封胶溶胀液的红外图谱

从TGA曲线上可以看出：曲线1为硅酮结构密封胶的热失重曲线，它的失重起点在 $400^\circ\text{C}$ 左右，具有很好的耐热性能，而曲线2是含有白油的密封胶失重曲线，它的曲线在有机物失重区有两个台阶，第一个台阶在 $160^\circ\text{C}$ 开始失重，这是因为密封胶中存在石蜡油，它是一种易渗透、易挥发的小分子矿物油，闪点仅 $160^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ 。第二个台阶为有机硅的失重曲线，它在 $400^\circ\text{C}$ 左右才开始失重。因此从两个失重曲线我们可以清晰地看出两种胶耐热性能的不同，白油胶的耐热性能远远小于硅酮胶。

对溶胀液的红外图谱进行分析，并把它与甲基硅油、白油的红外进行对比，从三者的图中可以看出，在二甲基硅油和密封胶溶胀液的谱图上都出现了 $1260\text{cm}^{-1}$ 处的 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 吸收峰和 $1130 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 处的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸收峰，而在密封胶溶胀液的谱图上也出现了 $722\text{cm}^{-1}$ 的烷烃特征吸收峰，其为烷烃中开链 $\text{CH}_2$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 平面摇摆频率；而在 $1380\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{CH}_3$ 的 $\text{CH}$ 对称弯曲频率，以及在 $2960\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{CH}_3$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 非对称伸缩频率和 $2927\text{cm}^{-1}$ 开链 $\text{CH}_2$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 非对称伸缩频率。因此，可以判断在密封胶的溶胀液中存在白油（饱和石蜡油）。

#### 3.2 机械性能检测项目

GB16776对硅酮结构密封胶机械性能要求见表1，ETAG002对硅酮结构密封胶机械性能要求见表2。

表1 GB16776对硅酮结构密封胶机械性能要求

序号	项 目			技术指标
1	拉伸 粘结性	拉伸粘 结强度 MPa	23℃	≥0.60
			90℃	≥0.45
			-30℃	≥0.45
			浸水后	≥0.45
			水紫外光照300h	≥0.45
	粘结破坏面积(%)			≤5
	23时最大拉伸强度时伸长率(%)			≥100
2	热老化	热失重(%)		≤10
		龟裂		无
		粉化		无

由表1可知, GB16776对结构密封胶的拉伸粘接性检测仅有5项, 虽然要求标况条件下最低拉伸强度为0.60MPa, 粘接破坏面积≤5%, 但只对密封胶初始机械性能和人工老化后机械性能分别进行考察, 没有进行横向对比考察。

表2 ETAG002对硅酮结构密封胶各项性能要求

序号	项 目			技术指标		
1	初化机 械性能	拉伸粘结性	23℃拉伸粘结强度(MPa)		≥0.60	
			80℃	80℃拉伸粘结强度/23℃拉伸粘结强度		≥0.75
			-20℃	-20℃拉伸粘结强度/23℃拉伸粘结强度		≥0.75
			粘结破坏面积(%)			≤10
		剪切粘结性	23℃剪切粘结强度(MPa)		≥0.60	
			80℃	80℃剪切粘结强度/23℃剪切粘结强度		≥0.75
			-20℃	-20℃剪切粘结强度/23℃剪切粘结强度		≥0.75
			粘结破坏面积(%)			≤10
2	人工老 化后性能	1008h水-紫外光照	水-紫外光照后拉伸粘结强度/23℃拉伸粘结强度		≥0.75	
		NaCl环境	NaCl环境后拉伸粘结强度/23℃拉伸粘结强度		≥0.75	
		SO2环境	SO2环境后拉伸粘结强度/23℃拉伸粘结强度		≥0.75	
		清洁剂	清洁剂水溶液浸泡后拉伸粘结强度/23℃拉伸粘结强度		≥0.75	
		高温100℃	100℃高温环境后拉伸粘结强度/23℃拉伸粘结强度		≥0.75	
		粘结破坏面积(%)			≤10	

由表2可知, ETAG002规范的检测项目, 对于初始机械性能及人工老化后机械性能的检测共有10项。在初始机械性能检测上不仅有高、低温下的垂直拉伸检测, 还有剪切拉伸检测, 比较符合结构密封胶在实际工程中的受力状态。在人工加速老化方面不仅考虑了水、紫外光对结构密封胶的影响, 还考虑了沿海盐雾环境及目前含有大量二氧化硫的汽车尾气对结构密封胶的影响, 以及在幕墙清洁过程中清洁剂对结构密封胶的影响。此规范对结构胶寿命的影响因素考虑比较全面, 在实验结果判定方面着重考察结构密封胶的各项性能的衰减情况及各种条件下结构密封胶与基材的粘结情况, 要求各个条件下试样的强度与标况条件下的强度比值≥0.75, 粘结破坏面积小于10%。这种判定方法更科学合理, 更符合硅酮结构密封胶的实际使用情况。

此外, 即使与GB16776相同的检测项目, ETAG002老化条件要比GB16776苛刻, 以水-紫外辐照与浸水两项为例说明。GB16776与ETAG002人工老化水-紫外辐照实验条件对比见表3, GB16776与ETAG002

浸水实验条件对比见表4。

表3 人工老化水-紫外辐照实验条件对比

项目	ETAG002	GB16776
水	水温为45±1℃，水为去离子水，电阻在1~10MΩ	水温为23±2℃，水为去离子水，电阻无要求
光强	(45~55)W/m <sup>2</sup>	(20~30)W/m <sup>2</sup>
辐照时间	1008小时	300小时

如表3所示，ETAG002与GB16776人工老化水-紫外辐照实验条件不同之处主要有三点：(1)水的要求不同，前者要求水的电阻为1~10MΩ，水温是国标水温的两倍；(2)光的强度不同，前者是国标光强度的2~3倍；(3)辐照时间不同，前者是国标辐照时间的三倍。以上数据表明ETAG002人工老化水-紫外辐照实验比GB16776要求苛刻，对密封胶老化性能考察更合理。

表4 浸水实验条件对比

项目	ETAG002	GB16776
水	建筑清洁剂水溶液，温度为45±2℃	水为去离子水，温度为23±2℃
浸泡时间	21天	7天

如表4所示，ETAG002与GB16776浸水实验条件主要有三点不同：(1)水温不同。前者水温是国标水温的两倍；(2)水溶液不同。前者使用的是幕墙清洁剂的水溶液；(3)浸泡时间不同。前者是国标浸泡时间的三倍。以上数据表明ETAG002浸水实验比GB16776要求苛刻，更符合密封胶的实际使用情况。

### 3.3 物理性能检测项目

GB16776对硅酮结构密封胶物理性能的要求见表5，ETAG002对硅酮结构密封胶物理性能的要求见表6。

表5 GB16776对硅酮结构密封胶物理性能的要求

序号	项目	技术指标	
1	下垂度	垂直放置，mm	≤3
		水平放置	不变形
2	挤出性，(s)	≤10	
3	适用期，(min)	≥20	
4	表干时间，(h)	≤3	
5	硬度，(shoreA)	20~60	

表6 ETAG002对硅酮结构密封胶物理性能的要求

序号	项目	技术指标	
1	气体包裹	无可见气泡	
2	弹性恢复率	卸载24h后伸长/初始长度	≤5
3	收缩率(%)		≤10
4	抗撕裂	撕裂后的拉伸粘结强度/23℃拉伸粘结强度	≥0.75
5	机械疲劳	机械疲劳后的拉伸粘结强度/23℃拉伸粘结强度	≥0.75
		粘结破坏面积(%)	≤10
6	密封胶自身的抗UV性能	UV辐照后拉伸粘结强度/23℃拉伸粘结强度	≥0.75
7	弹性模量(N/mm)		实测数据
8	蠕变	卸载24h后相对水平位移	≤0.1mm

从表5可知，GB16776对硅酮结构密封胶的下垂度、挤出性、适用期、表干时间等施工工艺性能做出了明确的规定，这可以保证密封胶本身施工工艺性能优良，但对施工方没有提出相关要求和制约，对密封胶的收缩率、机械疲劳等性能也没有规定。

由表6可知，ETAG002对结构密封胶的8项物理性能检测，不仅考察了结构密封胶在使用过程中是否会产生气泡，结构密封胶的弹性恢复率、收缩率、抗紫外性，还考察了结构密封胶在受到破坏后的力学发展情况，昼夜温差导致热胀冷缩对结构密封胶的影响，以及长期剪切与周期拉伸荷载对结构密封胶的影响。ETAG002比较全面、合理地阐述了结构密封胶的实际使用性，为结构密封胶接缝设计提供了较全面的技术参数。

例如，ETAG002中描述SSGS主要有四种类型，如图3所示：类型I、II均通过机械方式将玻璃自重转移到密封胶粘结框架，并最终转移到主体结构的形式，结构密封胶转移其他所有应力。两者区别在于类型I设有用于降低因粘结失效而产生危险的支撑装置，类型II未设有相应支撑装置；类型III、IV则通过结构密封胶向支撑框架转移所有应力（包括玻璃自重），并最终将其转移到主体结构的形式。类型III、IV的区别与类型I、II的区别相同，即类型III设有支撑装置。而类型IV未设有支撑装置。类型I、II又称为托式系统，类型III、IV称为非托式系统。在ETAG002关于硅酮结构密封胶的各个检测项目中，长期剪切与周期拉伸荷载下的蠕变试验是专为非托系统部分而附加的实验，其他所有试验都是为托式系统而设的。

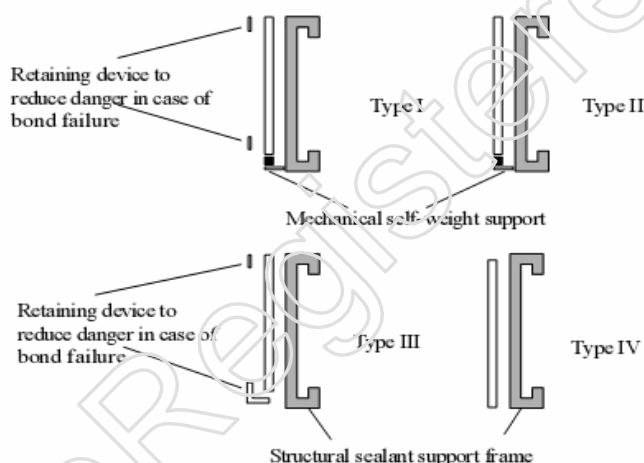


图3 SSGS的四种主要类型

#### 4 结语

ETAG002是在确保结构密封胶装配系统25年寿命的基础上制定的，客观地反映了结构胶实际应用条件，强调结构密封胶的耐酸性，耐盐雾性，长期浸清洁剂水溶液的性能和水紫外老化性以及结构密封胶在各种受力状态下所能承受的能力等，同时要求结构密封胶对各种恶劣的大气环境要具有更广泛的适应性。热重红外分析作为一致性检验，既保证了硅酮结构密封胶配方产品的稳定性，有效预防假胶换胶等现象的出现；又可检测出密封胶中是否添加降低密封胶使用寿命，对人民生命财产安全造成严重威胁的白油以及白油在密封胶中的含量。

随着社会不断发展，城市建设脚步的不断加快，科学技术水平不断提高，各种结构复杂形式新颖的高层超高层玻璃幕墙逐渐涌现，对硅酮结构密封胶的要求也相应提高。国内密封胶生产厂家众多，国内市场产品质量参差不齐，出现许多建筑密封胶失败案例。现行国家标准GB16776和JGJ102规范，仅能提供10年的质量保证，并且不能把添加白油裂解硅油等小分子增塑剂的劣质产品拒之门外，这已不能完全满足当前幕墙建设的要求。欧洲规范ETAG002对硅酮结构密封胶的检测项目设置齐全、考察方法科学、合理，更符合我国密封胶的实际使用环境。欧洲规范在假定结构密封胶玻璃安

装系统（SSGS）工作寿命为25年的前提下制定的，满足ETAG002要求的硅酮结构密封胶可以提供25年的质量保证。作为国内建筑密封胶行业的一分子，郑州中原应用技术研究开发有限公司，呼吁社会各界共同努力，按照欧洲相关规范提高硅酮结构密封胶的国家标准，纠正目前行业内的各种不良现象，规范硅酮结构密封胶国内市场，为行业的良性发展献上自己的力量。

#### 参考文献

- [1] 马启元. 正确选材拒绝白油胶维护幕墙结构粘结密封耐久性[J]. 中国建筑防水, 2007(2):15-20.
- [2] 王旭东. 掺油中空玻璃密封胶的危害性[J]. 中国建筑防水, 2009(1):15-18.
- [3] 刘 盈. 掺白油硅酮密封胶耐老化性能研究[J]. 中国建筑防水, 2009(12):30-31.
- [4] GB. 16776-2005. 建筑用硅酮结构密封胶.
- [5] ETAG002-2001. Guideline for European technical approval for structural sealant glazing (SSGS).
- [6] Standard Guide for Structural Sealant Glazing[S].
- [7] JGJ102. 玻璃幕墙工程技术规范

UnRegistered