

李斌. 溴化丁基橡胶止水材料的自黏性改进研究[J]. 水利水电技术(中英文), 2025, 56(S1): 875-878.

LI Bin. Study on the improvement of self-adhesion of brominated butyl rubber[J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2025, 56(S1): 875-878.

溴化丁基橡胶止水材料的自黏性改进研究

李斌

(华东宜兴抽水蓄能有限公司, 江苏 无锡 214205)

摘要: 在水工建筑领域, 常会预留出伸缩缝以应对水泥混凝土的热胀冷缩。缝内的止水材料不仅需要具备良好的气密性和黏性, 同时也需要有较高的塑性。因丁基橡胶分子链的侧基团中甲基的排列十分紧密, 限制了大分子和链段的运动, 因此其具备很低的透气率和优异的气密性, 常被用作为止水材料。但丁基橡胶本身的自黏性和互黏性差, 需借助增黏剂进行补强, 而溴化后的丁基橡胶的黏性虽然得到了提高, 但其性能仍不能满足使用要求。因此, 采用溴化丁基橡胶为基材, 优选补强材料、增黏剂、增塑剂, 并以增黏剂为变量, 研究不同种类和掺量的增黏剂与溴化丁基橡胶混炼后的性能, 并探索其自硫化的可能性。研究结果表明, 当选用松香体系, 炭黑为 50 份, 环烷油为 50 份, 且松香份数为 70 份时, 其剥离强度可达 41.77 N/25 mm, 即增黏效果较好。

关键词: 溴化丁基橡胶; 增黏树脂; 剥离强度; 增黏效果

DOI: 10.13928/j.cnki.wrahe.2025.S1.128

中图分类号: TU57

文献标志码: A

文章编号: 1000-0860(2025)S1-0875-04

Study on the improvement of self-adhesion of brominated butyl rubber

LI Bin

(Huadong Yixing Pumped Storage Co., Ltd., Wuxi 214205, Jiangsu, China)

Abstract: In the field of hydraulic construction, expansion joints are often provided to deal with the thermal expansion and cold contraction of concrete. The water-stop material in the joint not only needs to have good air tightness and adhesion but also needs to have high plasticity. The arrangement of methyl groups in the side groups of the molecular chain of butyl rubber is very close, limiting the movement of macromolecules and chain segments, so it has a very low air permeability and excellent airtightness and is often used as a water-stop material. However, butyl rubber itself has poor self-adhesion and mutual adhesion and needs to be reinforced with the help of adhesion promoters. Although the viscosity of brominated butyl rubber has been improved, its properties still cannot meet the requirements of use. Therefore, brominated butyl rubber with better viscosity was used as the substrate, reinforcing materials, tackifiers and plasticizers were preferably selected, and tackifiers were used as the variable evaluation indexes to study the properties of different kinds of tackifiers and brominated butyl rubber blended with different dosages, and to explore the possibility of its self-vulcanization. The result showed that when the rosin system was selected, carbon black was 50 phr, naphthenic oil was 50 phr, and the rosin portion was 70 phr, the peel strength was up to 41.77 N/25 mm, which means that the tackifying effect was better.

Keywords: brominated butyl rubber; tackifying resin; peel strength; tackifying effect

收稿日期: 2024-09-05

基金项目: 国网新源集团(控股)有限公司科技项目(SGXJKJ-2023-020)

作者简介: 李斌(1986—), 男, 高级工程师, 学士, 从事水电站运维管理与研究。E-mail: 174349660@qq.com

0 引言

通过对已建面板混凝土工程调查发现^[1], 嵌缝止水体系破坏主要有止水材料自身损坏、止水材料与伸缩缝两侧混凝土粘结不牢, 以及止水材料被挤出^[2]、老化等问题, 导致止水材料不能起到良好的密封防水效果, 破坏严重时将导致面板混凝土主体坍塌、地基沉陷、基础冻胀破坏等, 直接阻碍水工建筑物的安全运行。

通过多年的研究与探索, 发现用于伸缩缝的止水材料自身应该具备更持久变形能力。比如 1960 年代, 中国水利水电科学研究院研发了聚氯乙烯止水带^[3], 1981—1985 年间研发了非硫化丁基橡胶嵌缝止水材料并用于亭下水库工程, 1986—1990 年将非硫化丁基橡胶止水材料与改性沥青填料用于西北口面板坝。虽然止水效果得到了很大改善, 但是止水的长效性仍然不足, 这不仅涉及材料自身的粘结性, 而且还与不同环境下的施工工艺密切相关。

溴化丁基橡胶是卤化丁基橡胶的一种。由于引入了溴原子, 丁基橡胶溴化后, 一方面并没有改变主碳链的结构, 因此不仅拥有丁基橡胶原本的特性, 而且, 由于有取代卤原子存在, 增加了 BIIR 中可以发生交联反应的基团, 也增强了与 Br 相连接的 C 上双键的反应活性; 同时, 由于碳溴键之间的键能小, 故其易被其他基团取代, 因此 BIIR 硫化反应的活性较高, 相较于 IIR 硫化时间明显缩短且硫化体系更加多元化, 是唯一一种可以单一使用硫磺或是氧化锌作为交联剂进行硫化的弹性体。

本研究采用以溴化丁基橡胶为主体材料, 炭黑为补强材料, 以酚醛树脂、古马隆树脂、松香作为增黏剂, 环烷油作为增塑剂, 使增黏剂作为变量, 研究在不同种类增黏树脂在不同份数的情况下与溴化丁基橡胶混炼后的性能, 并探索其自硫化的可能性。

1 试验原材料与仪器

溴化丁基橡胶, 牌号 2320, 溴质量分数为 $(1.8 \pm 1)\text{wt}\%$; 炭黑 N660、环烷油、古马隆树脂、酚醛树脂、松香、氯化锌、无水氯化亚锡等均为市售。

HD-B601 拉力机, SYD-2801F 低温针入度试验器, SYD-2801 低温恒温水浴; 指针百分台式测厚仪; S(X)M-1 L-KA 橡胶密炼机, XLB-D/Q350X 平板硫化机, DMA 242 C 机械动态力学分析仪, JC-2000E 无转子硫化仪等。

2 试验方案

2.1 松香体系和酚醛体系密炼方法

本试验将 100 份溴化丁基橡胶、50 份炭黑、50 份

环烷油以及不同份额增黏树脂在密炼机中进行混炼, 其中增黏树脂的份数依次为 10 份, 30 份, 50 份, 70 份, 90 份, 如表 1 和表 2 所列。在混炼过程中, 设置密炼机温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 转速为 30 r/min , 先进行初步混炼, 混炼时间为半个小时, 随后观察样品的混炼状态并将黏附在立式装置上的样品重新铲入密炼机中, 并提高转速至 50r/min 混炼 2 h (中途每隔 40 min 左右一次, 将黏附在立式装置上的样品铲入密炼机中)。

表 1 松香体系 份

编 号	BIIR	环烷油	炭 黑	古马隆树脂	松香树脂	酚醛树脂
1	100	50	50	0	10	0
2	100	50	50	0	30	0
3	100	50	50	0	50	0
4	100	50	50	0	70	0
5	100	50	50	0	90	0

表 2 酚醛树脂体系 份

编 号	BIIR	环烷油	炭 黑	古马隆树脂	松香树脂	酚醛树脂
1	100	50	50	0	0	10
2	100	50	50	0	0	30
3	100	50	50	0	0	50
4	100	50	50	0	0	70
5	100	50	50	0	0	90

2.2 古马隆体系密炼方法

古马隆树脂是将 100 份溴化丁基橡胶、50 份炭黑、50 份环烷油以及不同份额增黏树脂在密炼机中进行混炼, 由于当古马隆树脂份数大于 160 份后混炼效果很差, 因此该树脂的添加克数依次为 10 份、30 份、50 份、80 份, 具体的试验方法和松香体系、古马隆体系一样, 如表 3 所列。

表 3 古马隆体系 份

编 号	BIIR	环烷油	炭 黑	古马隆树脂	松香树脂	酚醛树脂
1	100	50	50	10	0	0
2	100	50	50	30	0	0
3	100	50	50	50	0	0
4	100	50	50	80	0	0

2.3 拉伸性能测试

将橡胶先用平板硫化机压成片状, 将其裁剪为 1 cm 宽度的条状, 长度控制在 3 cm 左右, 测量样条厚度五次取平均值, 按照 GB/T 528—2009 标准进行测试, 拉伸速度为 200 mm/min , 得出最大拉力数值后计算得出拉伸强度大小 (单位为 MPa), 每个样品需要进行六次拉伸强度的试验测试, 最后去除最大值最小值后, 根据所得数据计算其平均值。

2.4 剥离强度测试

将钢片 ($150\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 3\text{ mm}$) 与 pet 膜贴合在一起, 中间夹着样品在平板硫化机下压片, 压紧后放置一段时间后将压片后的试样多余的部分进行裁剪,

并用拉力机进行测试(设置拉力机的拉伸速度为 200 mm/min),测试所实施的方法按照国家标准 GB/T 2790—1995 进行,剥离角度为 180 度每个样品进行六次剥离强度测试,去除最大值最小值后,对余下数据取算术平均值。

2.5 DMA 动态力学分析

将样品使用平板硫化机压成片状,厚度在 1 mm 左右,再裁剪成 1 cm×1 cm 的正方形薄片,使用机械动态力学分析仪,设置其振幅为 80.00 μm ,动态力为 2.00 N,频率为 1 Hz、10 Hz、50 Hz,测试温度范围设置在负 100 $^{\circ}\text{C}$ 到室温 25 $^{\circ}\text{C}$,对不同的样品进行动态力学分析。

3 结果与讨论

3.1 增黏树脂对溴化丁基橡胶拉伸强度的影响

抗拉强度表示材料承受拉力的能力,也指的是材料产生最大塑性变形的应力。增黏树脂对溴化丁基橡胶拉伸强度的影响如图 1 所示。

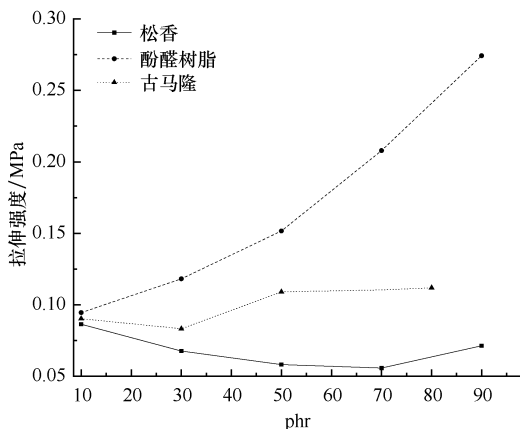


图 1 增黏树脂对溴化丁基橡胶拉伸强度的影响

由图 1 可以发现,酚醛树脂体系的拉伸强度随着酚醛树脂用量的增加而增加,随着添加量从 10 份到 80 份,其拉伸强度从 0.09 MPa 增加到 0.27 MPa。松香树脂体系与古马隆树脂体系的拉伸强度随树脂掺量的增加,均呈现先下降再上升的趋势;其中,松香树脂体系的整体拉伸强度较低且变化趋势较为平缓,松香树脂为 70 份时,其拉伸强度达到最低值 0.056 MPa,但当添加量从 70 份到 90 份时,拉伸强度从 0.056 MPa 增加到 0.071 MPa;古马隆树脂为 30 份时,其拉伸强度达到最低值 0.083,但仍高于同样份数的松香树脂体系的拉伸强度,但当添加量从 30 份到 80 份时,拉伸强度从 0.083 MPa 增加到 0.11 MPa。

酚醛树脂呈现逐渐上升趋势的主要原因是其与胶料在接触面会形成氢键,补强作用好;松香主要起到增塑

和软化作用,所以它的整体强度都偏低。相较于松香与酚醛而言,古马隆树脂不仅有补强效果,还有一定的增塑效果,两种对立因素相互竞争,故导致图形会出现极小值,前半部分的下降曲线表示增塑效果大于补强效果,后半部分上升曲线表示其补强效果大于增塑效果。

综上所述,古马隆体系选用 50 份以上便达到较好的拉伸强度,之后随着加入的份数越多,拉伸强度不会出现明显的变化;酚醛树脂体系选用量越多,其拉伸强度越大,但随着加入的份数越多,拉伸强度可能会出现最大值;对于松香体系而言,松香树脂会导致整体的拉伸强度偏低,松香的份数对体系拉伸强度趋势的影响不大。

3.2 增黏树脂对溴化丁基橡胶剥离强度的影响

剥离强度是用拉力除以宽度得到的,它反映了材料的粘合强度和内聚能密度,也侧面反映了黏性的大小。增黏树脂对溴化丁基橡胶剥离强度的影响如图 2 所示。

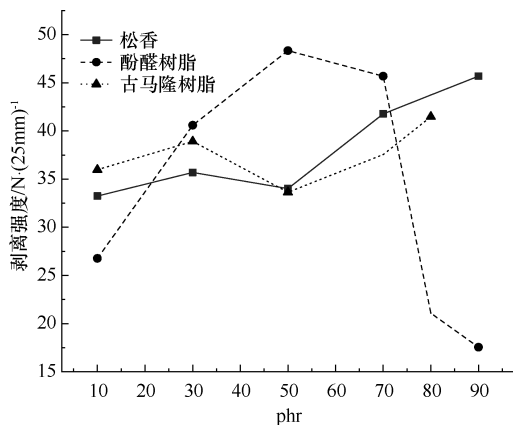


图 2 增黏树脂对溴化丁基橡胶剥离强度的影响

由图 2 可知,古马隆体系的剥离强度随古马隆份数的增多而反复波动,这可能是古马隆树脂的补强和增塑作用相互竞争的结果;上升过程中,酚醛树脂的增黏作用远大于增塑与软化作用;下降过程中,增塑与软化作用远大于增黏作用。对于松香体系而言,在松香的增塑、增黏、补强效果的多重作用下,曲线呈现整体递增趋势。因此,松香体系中松香份数达到 90 phr 时,胶料的剥离强度最高;酚醛树脂体系中,酚醛树脂份数达到 50 phr 时,胶料的剥离强度最高;古马隆体系中,胶料的剥离强度会随着份数的增多而发生起伏。

3.3 增黏树脂对损耗因子的影响

损耗因子等于损耗模量与弹性模量之比,即每周周期耗散能量与一周期内的最大贮能之比。损耗因子表征了材料的黏弹性能,损耗因子越大表示材料的黏性越大,损耗因子越小则表示材料的弹性越大。损耗因子由弹性模量和损耗模量两个因素决定,损耗模量与

橡胶分子链上的侧基、取代基、氢键、相互之间作用力有关,其中侧基体积越大、数量越多、相互作用力越大可以明显增加链段运动之间的内摩擦阻力,使得内耗增加,损耗模量越大。弹性模量大小不仅与材料本身的性质有关,还与外界的应力和温度有关。

图3(a)、(b)分别是相同掺量的三个体系在1 Hz和10 Hz下的损耗因子比较。可以看出,在-5℃至15℃范围内,松香体系的损耗因子曲线整体位于最上方,酚醛树脂曲线位于最下方,古马隆体系曲线位于两条曲线之间。这主要是因为松香的软化效果好,它会增大橡胶分子间、橡胶与填料分子间的间距,减小其相互作用力,同时橡胶-增塑剂-填料间内摩擦增大,最终使得松香体系胶料的内耗增大^[7];古马隆体系的软化作用小于松香体系,但其补强作用大于松香体系,故古马隆体系相较于松香体系,其损耗模量较小,弹性模量较大,最终导致损耗因子小于松香体系;由于酚醛树脂相较于其他两个体系,它的补强效果最好(因为酚醛树脂会与橡胶间形成氢键),软化效果最差,故其弹性模量较大,损耗模量较小,最终致使损耗因子较小。

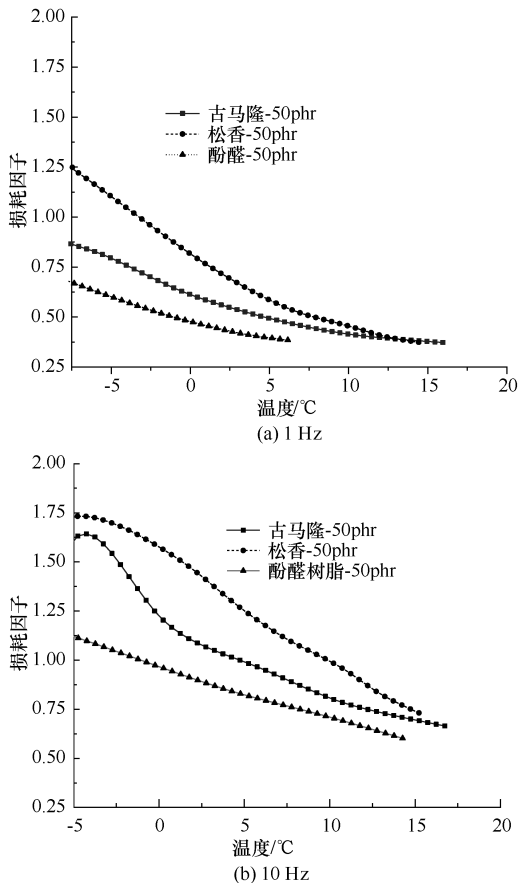


图3 不同树脂体系的损耗因子比较

因此,三个体系中,在温度相同时,松香体系的损耗因子始终是最大值,其在1 Hz时的损耗因子达到了1.49,在10 Hz时的损耗因子达到了1.73,这

也从侧面反应了其黏性达到了较高的水平。

图4为1 Hz时松香体系的损耗因子图。从图中可以看出,松香添加量为90份、70份、50份的损耗因子随着添加量的减少而逐渐减小,但是当添加量小于50份后,份数30份的松香曲线在相同温度时反而损耗因子最低;松香份数为10份与50份的曲线以4摄氏度为界限,在曲线的前半部分,松香添加量为50份的损耗因子大于10份的损耗因子,但在曲线的后半部分,松香添加量为10份的损耗因子却大于50份时的损耗因子。从此可以推测出,在温度范围为-5℃至15℃,松香的添加量大于等于50份时,损耗因子随着增黏树脂份数的增多而增多,但松香添加量小于50份时,损耗因子的规律不明显。当松香添加量大于50份时,损耗因子随着增黏树脂份数的增多而增多。也从侧面反映了其黏性也越来越大,这与图3呈现的曲线规律相符合。

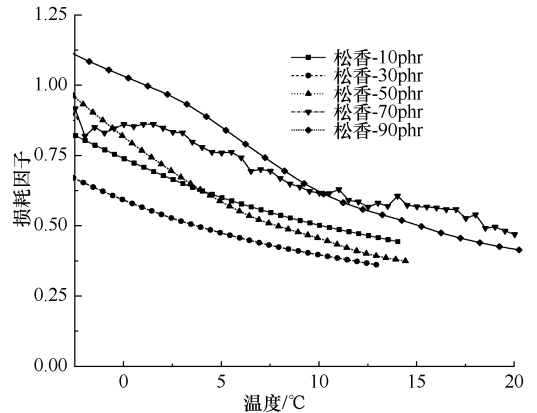


图4 松香体系不同份数损耗因子(1 Hz)

4 结论

(1)使用松香树脂改性的溴化丁基橡胶体系的损耗因子最高,古马隆体系其次,酚醛树脂体系最低,并且在松香体系中,添加量为90份的配方损耗因子最高,侧面反映出其黏性最高,剥离强度最高,增黏效果最好。

(2)70份松香的松香体系其剥离强度虽不是最大值,但仍处于较高的水平,其综合性能最佳,能够很好地满足大坝接缝材料的性能需求。

参考文献:

- [1] 刘杰胜. 高性能伸缩缝密封材料的制备、性能及应用研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [2] 程航, 赵锡灿, 吴凡, 等. 三峡升船机下闸首工作门充压止水计算研究[J]. 水利水电技术(中英文), 2022, 53(S1): 233-237.
- [3] 郝巨涛, 纪国晋, 孙志恒, 等. 水工结构材料研究的回顾与展望[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2018, 16(5): 405-415.

(责任编辑 王海锋)