

非硫化型 CPE/RCIIR/BR 高分子复合 防水材料的研究与开发

周一玲¹ 邓志浩²

(1. 湖南工业大学; 2 株洲融城新材料应用技术研究, 湖南 株洲 412007)

摘要:介绍了非硫化型低温无胎基 CPE(氯化聚乙烯)/RCIIR(氯化丁基再生胶)/BR(顺丁)防水卷材的研制工作以及配方设计、生产工艺的制定。配方设计中采用神经网络技术。

关键词:氯化聚乙烯; 氯化丁基再生胶; 非硫化型防水卷材; 神经网络配方设计

建设部在 277 号文件中确定了建筑防水材料的发展目标和技术路线:“大力发展弹性体(SBS)、塑性体(APP)改性防水卷材,积极推行高分子防水卷材。增强中高档防水材料市场占有率,实现防水材料产品系列化、配套化和应用技术系统化。”

据 2004 年度中国建筑防水行业发展报告预测,2010 年高分子防水卷材施工面积将达到 13000 万 m²,占防水材料需求的 17.69%。

随着建筑物结构设计的进展,防水材料已由传统的沥青油毡向高分子弹性体材料或高分子改性沥青方向发展,并广泛应用于建筑业。高分子弹性片材及高聚物改性沥青材料重量轻、较柔软,在外力作用下延伸能力较大,耐候性优良,耐臭氧老化,防水能力强,适应温度范围宽,外露防水层可以彩色化,可实现冷施工作业,改善操作环境,消除环境污染,并能缩短工期。

近年来,我国的高分子片材有较大进展,其品种和数量都在不断增加,并逐步形成了造价和使用年限相对应的高、中、低不同档次的防水片材,可满足不同防水工程的需要。防水片材的具体分类目前尚无统一规定,参照国外的标准大致可分为合成橡胶系列、合成树脂系列及橡胶改性沥青系列等。在合成橡胶系列里又分为硫化型和非硫化型。

本文重点介绍一种非硫化型的高分子复合防水片材,该项目已列入科技部国家级星火计划(批准号:国科发计字[2003]98号;项目名称:复合高

分子防水卷材开发;项目编号:2003-FA70030;承担单位:株洲融城新材料应用技术研究)。该项目的具体内容是:采用氯化(溴化)丁基再生胶与氯化聚乙烯、顺丁橡胶等高分子材料并用,制成一种高分子复合防水片材(卷材),制定包括配方设计、加工方法、胶粘剂选用等技术。

1 开发可行性分析

氯化丁基橡胶具有丁基橡胶固有的所有特性,同时还具有硫化速度快、可与其他橡胶共硫化,更耐热、压缩变形小等一系列优点,因此其用途十分广泛。随着氯化丁基橡胶的应用范围越来越广泛,用量与日俱增,产品生产中产生的边角废料以及使用后的废弃物也日益增多,每年将以万吨计(包括溴化丁基橡胶),为了充分利用,将其变废为宝,湖南株洲融城新材料应用技术研究通过多年的研究和反复试验,发明了一种新型氯化丁基橡胶废胶再生方法,即采用机械、化学法,先将氯化丁基橡胶产品的边角余料、废弃物采用开放式炼胶机进行粉碎粗炼,然后加入由该所自主研发的一种断硫剂(脱硫剂)进行化学脱硫,使其再生变成一种无污染物、无气味、颜色浅、各项物理性能指标较好的特种再生胶。它特别适合于制作各种耐热、耐酸碱、耐臭氧、耐天候的密封制品。本项目就是利用该种材料与其特性相近的氯化聚乙烯加上 BR 等其他高分子材料并用,制作屋面或地下防水卷材等防水材料。该卷材具有质优、成本较低等特点。

国内对丁基橡胶防水卷材知之甚少, 不仅产品不多, 而且标准不规范、指标偏低。其实丁基橡胶防水卷材因其气密和水密性好, 用于地下防水最具优势, 综合性能优于 EPDM, 用于屋面则逊于 EPDM。

上世纪 90 年代初, 有厂家对非硫化丁基再生橡胶嵌缝止水材料(简称 RB 止水材料)作了研究, 得出以下结论:

1. 以丁基再生胶为主体的 RB 止水材料具有优异的耐化学介质性能, 良好的耐候性和力学性能。

2. 含有羧基官能团活性物质的 RB 止水材料与新砂浆或新拌混凝土有良好的粘接性能。

3. RB 止水材料对温度不敏感, 低温(-30℃)不脆, 高温(60℃)不流淌, 特别是在低温与高温交替作用的苛刻条件下, 显示出优异的自粘及与混凝土的粘合性能。

4. RB 止水材料的各项性能指标均优于 LGAS(改性沥青材料), 止水防渗性能良好, 并且可以冷施工, 无环境污染。

因此, 采用氯化聚乙烯与氯化丁基再生胶以及其他高分子材料并用复合制作屋面、地下防水材料是可行的。

2 研制情况

随着计算机技术的发展而出现的人工神经网络是一种人工智能方法, 以实验数据为基础, 经过有限次的迭代计算而获得一个反映实验数据内在联系的数学模型, 具有极强的非线性处理, 自组织调整, 自适应学习及容错抗噪能力, 特别适用于研究像材料配方与制品性能之间复杂的非线性系统特性。因此, 人们常将其应用于橡胶配方的设计。本工作利用人工神经网络进行硫化胶物理性能与其主要配方成分之间定量关系的研究, 以试验室提供的 28 组实验数据作为样本, 使用最广的误差反向传播算法 BP 网络, 建立反映实验数据内在规律的数学模型, 并用该数学模型预测样本的物理性能。与此同时, 作了两方面工作: (1) 以氯化丁基再生胶为主料作为输入, 氯化聚乙烯及 BR(或其他高分子材料)作为输出, 得到在硫化胶物理性能一定的条件下各胶种(高分子材料)的用量关系。(2) 将物理性能及硫化剂、促进剂用量作为输入, 其他成分作为输出, 得到在硫化胶物理性能

一定的条件下硫化剂、促进剂与其他成分的用量关系, 旨在为配方设计和分析提供依据。

2.1 实验

2.1.1 主要原材料

CPE, 丹东德城化工有限公司产品; RCIIR(氯化丁基再生胶), 株洲融城新材料应用技术研究所产品; BR, 岳化总厂产品。

2.1.2 主要设备

XK-400、XK-450 型开炼机, XY-4T-400X1120 型压延机。

2.1.3 性能测试

产品性能测试按 GB12958-91 标准进行。

2.2 结果与讨论

2.2.1 配方设计

1 主体材料。在选用主要原材料时, 最早没有采用 CPE。在胶料压延时粘辊厉害, 且强力等物理机械性能指标无法达标, 后采用人工神经网络技术选用多种高分子材料, 经过筛选最后确定采用 CPE 最为合适。为达到无胎基防水卷材变形小及柔韧性和耐低温性好的要求, 经试验, 确定采用 CPE/RCIIR/BR 并用体系作主体材料, CPE/RCIIR/BR 的并用比为 30/50/20。

2 硫化体系。CPE 是饱和聚合物, 适合采用氧化锌和氧化镁作硫化剂, 而氯化丁基橡胶分子中含有反应性的氯原子和双键, 其硫化方式比丁基橡胶多, 除硫黄、硫给予体、醌类和树脂外, 还有氧化锌和有机过氧化物硫化等类型, 因此最后确定该硫化体系采用氧化锌和氧化镁。促进剂 NA-22 作促进剂。

3 增塑剂。为利于胶料混炼和压延成型, 提高产品的表面光亮度、耐热性和耐寒性, 采用癸二酸二辛酯和邻苯二甲酸二异辛酯作增塑剂。

4 防护体系。防水卷材的防护体系由防老剂 RD、紫外线吸收剂 UA-9 和氧化铅组成。

5 阻燃体系。尽量采用协同效应好、稳定性高的无机阻燃体系。经试验确定采用氯化石蜡/磷酸酯阻燃剂并用的阻燃体系。

6 补强填充体系。由于胶料压延时极易产生压延效应, 因此尽量不用或少用针状或层状填料。补强填充体系采用炭黑(彩色、浅色卷材用白炭黑, 黑色卷材主要用高耐磨炭黑)、重质 CaCO₃、滑石粉和陶土组成。也可在此 3 种无机填

充剂里选两种,如重质 CaCO_3 加滑石粉或陶土加滑石粉。

7 增粘剂。防水卷材主要用于建筑业,多与水泥、砂浆、基石粘合,因此需要一定的粘性和互粘性,经试验确定采用协同效应的环氧树脂和石油树脂作增粘剂。

8 偶联剂。为增强胶种中有机和无机物之间的共混性,采用乙烯基三氯硅烷作偶联剂。

最后确定非硫化型低温无胎基防水卷材配方为:CPE 30~35;RCIIR(氯化丁基再生胶)50;BR 15~20;氧化锌 4;氧化镁 8;促进剂NA-22 2;癸二酸二辛酯 20;氯化铅 8;防老剂RD 1.5;UA-9 1.5;阻燃剂 18;炭黑 20;陶土或重质 CaCO_3 25;滑石粉 15;环氧树脂 10;石油树脂 15;乙烯基三氧硅烷 1.5。

2.2.2 生产工艺

1 过滤。为防止产品出现砂眼、孔洞等问题,所有原材料都要经过筛滤网的挤出过滤。

2 混炼。胶料可在密炼机中混炼,也可采用开放式炼胶机混炼,加料顺序为CPE—RCIIR—塑炼—BR—固体树脂—硫化剂—偶联剂—防护体系—阻燃体系—1/2补强填充体系—剩余补强填充体系—增塑剂—液体树脂—下料—开炼机下片。

3 返炼。返炼在开炼机上进行,一段返炼辊距为 $(4.5 \pm 0.5)\text{mm}$,加入活性剂后倒8刀下卷,下卷长度为 $400 \sim 500\text{mm}$ 。二次返炼辊距为 $(2.5 \pm 0.5)\text{mm}$,下卷长度 $100 \sim 150\text{mm}$ 。

4 压延。为减少压延效应,胶料压延的送料方向与压延方向相反。

2.2.3 产品性能

非硫化型无胎基CPE/RCIIR/BR防水卷材性能见表1,各项性能指标达到国家标准(按GB18173.1-200,均质片,JF2非硫化橡胶类)。

表1 CPE/RCIIR/BR防水卷材性能

项目	实测值	GB18173.1-200
拉伸强度/MPa	9.5	≥ 3
拉断伸长率/%	200	≥ 200
低温弯折性	-35℃无裂纹	-20℃无裂纹
抗渗透性	不透水	不透水
抗穿孔性	不渗水	不渗水
$(80 \pm 2)^\circ\text{C} \times 6\text{h}$ 热处理后尺寸变化率/%	2.0	≤ 3

每卷卷材产品的尺寸规格一般为:长20m,宽1m,厚1.0、1.2、1.5、2.0mm,卷材可单层和多层与构筑物搭接露天使用,卷材的纵向搭接宽度150mm,横向搭接宽度80~100mm。

3 结语

本项目历时两年,曾先后在株洲淦田防水材料厂、湘江橡胶厂、醴陵防水材料厂以及衡阳橡胶厂等几家橡胶厂、防水卷材厂试验生产,产品送省内外多家施工单位试用。

经使用证明,非硫化型低温无胎基CPE/RCIIR/BR高分子复合防水卷材的延伸性能、低温柔韧性能好,适用于有位移、沉降和热胀冷缩现象发生的建筑部位的防水,是一种应用范围广泛、适用性好的新型防水材料。

该产品属中档偏高的新型高分子复合防水卷材,每平方米成本一般不超过15元左右,大有发展前途和推广价值。

齐鲁三种丁苯橡胶新产品投产

齐鲁石化橡胶厂SBR1516、SBR1714、环保丁苯橡胶3种新产品通过中石化集团公司的技术鉴定。

SBR1516为高结合苯乙烯的非污染型丁苯橡胶,具有优异的抗湿滑、耐屈挠等性能,达到国外同类产品先进水平,在压敏胶粘剂、制鞋、轮胎三角胶等领域具有广阔的应用前景。该厂于2004年、2006年两次进行SBR1516工业化试生产,现已实现工业化生产。

SBR1714为高充油丁苯橡胶,该厂首次在国内实现了工业化生产。除具备普通充油丁苯橡胶加工性能好、生热低、低温屈挠寿命长,用作胎面胶时牵引力大的特点外,还具有优越的耐磨耗、抗湿滑等性能,可应用于轮胎胎面、胶管、胶带等领域,具有较好的社会效益和经济效益。

由于生产和使用环保丁苯橡胶可减少对大气、生产环境及人体的危害,因此该厂从2001年开始开发不含亚硝胺类物质的环保型丁苯橡胶,并进行了5次工业试生产,其中SBR1721已通过米其林公司的小试、中试和工业试验,各项指标均满足要求,已替代进口产品应用于轮胎生产中。

钱伯章