



# 高分子卷材潮态粘接用改性氯丁胶粘剂的研究

○ 叶 晓 谢 飞

## 0 前言

据预测,到2000年高分子防水卷材的用量为3267万m<sup>2</sup>,占有防水材料的18%,这其中用量最多的为氯化聚乙烯(CPE)与丁苯橡胶(SBR)共混的卷材<sup>[1]</sup>。这种卷材在施工中主要采用无处理的冷施工,因此要求卷材间、卷材与建筑物表面间有良好的粘合性。目前国内普遍用溶剂型氯丁胶粘剂进行粘接,而其溶剂一般为甲苯、二甲苯、溶剂汽油、丙酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯等憎水性有机溶剂,因而在潮湿状态下施工时,这些胶粘剂常常受到水分的影响而使粘接性能下降。为解决这一施工问题,最简单的方法莫过于对广泛使用的氯丁胶粘剂进行改性,使其在潮湿状态下能满足使用要求。

## 1 潮湿界面粘接机理

针对胶粘剂与被粘物之间粘接机理的讨论,在国内外已有很多报道<sup>[2-5]</sup>,即浸润吸附理论、化学键理论、扩散理论、电子(静电)理论、弱边界层(WBL)理论、机械结构理论、变形层理论和优先吸附理论等。这些理论认为在粘接界面大致有3种力对被粘物的粘接作出了贡献,它们分别是:静力、范德华力(含氢键)和化学键力。虽然每一种理论都有一定的实验事实根据,但在说明界面结合现象某一方面时又都有一定的局限性,不能说明现象的本质和过程的全部。因此,我们在对橡胶防水卷材粘接问题的研究中,借鉴了这些理论中的适用部分,并进行了初步的实验验证。我们认为在高分子防水卷材接缝间粘接主要应用浸润吸附理论、化学键理论和扩散理论,而在高分子防水卷材与建筑物粘接中,主要是胶粘剂与无机多孔表面的粘接,它除用浸润吸附理论、化学键理论外,还可机械结合理论加以解释。即使在上述2种界面有水分层或大量水分子存在时,即在潮湿界面粘接时,这些理论仍可适用,只不过胶粘剂与被粘物之间的界面受到水分子的干扰。

1.1 浸润吸附理论指出,要使胶粘剂与被粘物之间有很好的粘接强度,要求胶粘剂溶液在被粘物表面要有好的浸润性,以增大粘接面积。对于高分子卷材这种低能表面,依据著

名的Young-Dupre方程有如下关系式:

$$W_A = \gamma_w(1 + \cos\theta),$$

式中  $W_A$  为热力学粘附功,  $\gamma_w$  为液体在它自身饱和蒸汽压下的表面张力,  $\theta$  为液固气达平衡时的接触角。据此应选取有较小接触角和有较大表面张力的胶粘剂溶液以满足浸润要求。当有水分子存在时, Delollis<sup>[6]</sup>认为极性很大的水分子在表面的吸附功比胶粘剂分子在表面的物理吸附功大,因此水在被粘物表面上的吸附替代了胶粘剂的吸附,使粘接强度下降。为解决这一问题,日本的喜多停在用环氧树脂粘接潮湿界面时提出了“水置换”机理<sup>[3]</sup>,其主要思想是:在环氧树脂中使用亲水性稀释剂,通过它来吸收涂胶面上的水分或者置换其中的水分,使涂胶面呈干燥状态,实现粘结。我国的卢钟鹤、谢菊娘等人在研究水下胶粘时认为<sup>[7]</sup>,胶粘剂在水中对被粘物实现粘附的热力学条件是:

$$W = \gamma_{AW} + \gamma_{BW} - \gamma_{AB} \geq 0, \text{即: } \gamma_{AB} \leq \gamma_{AW} + \gamma_{BW},$$

式中  $W$  为粘附功,  $\gamma_{AW}$  为胶粘剂与水之间的界面自由能,  $\gamma_{BW}$  为被粘物与水之间的界面自由能,  $\gamma_{AB}$  为胶粘剂与被粘物之间的界面自由能。换言之,若要使粘附实现,粘附功应为正值。这就要求胶粘剂与被粘面之间的亲和力要比胶粘剂与水之间的亲和力大,才有可能使胶粘剂置换被粘物表面上的水分。他们通过实验证明了被粘物表面的部分水可以从4个途径进行转移:①以游离状态转移到胶粘剂中;②与某些官能团(如异氰酸根  $-N=CO$ )起化学反应;③与胶粘剂中的极性基团结合;④与胶粘剂中的填料结合。这些都有利于消除界面中的水分以提高粘结强度。

1.2 从扩散理论看,当胶粘剂和被粘物均为高聚物时,由于高分子链和链段在一定条件下可以运动,因此在粘接界面可实现分子的相互扩散,并形成一个过渡区域,这对提高粘接接头的强度是有利的。实验证明当胶粘剂与被粘物的溶解度参数( $\delta$ )接近时,分子链才能扩散并形成过渡区域。因此我们在粘接丁苯橡胶(SBR)卷材时选取了溶解度参数与其接近的氯丁橡胶(CR)胶粘剂,其中  $\delta_{SBR} = 8.1 \sim 8.7$ ,  $\delta_{CR} = 8.2 \sim 9.2$ 。当处于潮湿状态时,由于在丁苯卷材表面形成了

水分子界面,因此阻碍了高分子链的扩散,影响了过渡区域的形成。我们要保证粘接界面的强度,就要设法将水分子从聚合物界面上转移走。

1.3 就化学键理论而言,在粘接界面若只存在范德华力(能量小于 62.7 kJ/mol)的物理吸附是不够的,它易受到水分子的进攻而解吸,要在界面之间存在化学键(能量为 334~502 kJ/mol)并形成化学吸附才能有好的粘接效果。为此要在氯丁胶粘剂中加入可与丁苯橡胶或与无机物发生化学反应的基团。

总之,无论何种机理出发,要获得良好的粘接效果必须使胶粘剂与被粘物有很好的接触,这其中物理吸附要求界面间距为 0.3~0.5 nm,化学键合要求分子间距为 0.1~0.3 nm。水分子的存在会严重影响接触的实现,为此我们必须对氯丁胶粘剂进行改性,使其具有对水分子转移置换或消耗水分子的功能。

## 2 改性的几种方法

基于上述几种机理,我们采用了下列方法探讨在潮湿界面上改进粘接问题。

### 2.1 选取亲水性溶剂

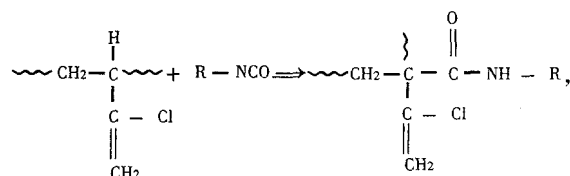
对于溶液型氯丁胶粘剂,其溶剂的选取可依据溶解度参数加氢键指数在 10.7~14 之间的原则<sup>[8]</sup>。一般出于增强溶解性、调节干燥速度、降低胶液粘度、防止低温凝胶和降低成本等原因,氯丁胶粘剂的溶剂为混合溶剂,这其中并不要求每一种溶剂都是 CR 的良溶剂,只要按它们的体积分线性加和后,其混合溶解度参数与氢键指数的和在 10.7~14 之间即可。尽可能在混合溶剂中加大亲水性溶剂的比例,以使这些溶剂能按前述机理,把水分子从粘接界面上置换出来,提高粘接效果。参见表 1。

表 1 混合溶剂的溶解度参数( $\delta$ )与氢键指数( $\gamma$ )

| 序号 | 溶剂组成(质量比) |      |      | $\delta$ | $\gamma$ | $\delta + \gamma$ |
|----|-----------|------|------|----------|----------|-------------------|
| 1  | 汽油        | 乙酸乙酯 | 丙酮   | 8.4      | 3.8      | 12.2              |
|    | 46.7      | 33.3 | 20.0 |          |          |                   |
| 2  | 汽油        | 乙酸乙酯 | 丙酮   | 8.4      | 3.7      | 12.1              |
|    | 20.6      | 75.0 | 9.4  |          |          |                   |
| 3  | 甲苯        | 正己烷  | 丙酮   | 8.6      | 3.8      | 12.4              |
|    | 10.0      | 45.0 | 45.0 |          |          |                   |
| 4  | 甲苯        | 正己烷  | 丁酮   | 7.9      | 3.0      | 10.9              |
|    | 5.0       | 65.0 | 30.0 |          |          |                   |

### 2.2 在 CR 胶粘剂中加入带有可与水分子反应的改性剂

这些改性剂可以是高分子的聚氨酯预聚体,也可以是低分子的有机硅烷偶联剂和列克纳胶。聚氨酯预聚体中的长分子链可与 CR 的分子链进行物理缠绕,而异氰酸酯基团可与氯丁胶中的少量顺式 3,4-聚丁二烯发生如下化学反应:



使氯丁胶粘剂发生交联。同时异氰酸酯基团还可以消耗界面上的水分子,反应生成脲键。如若制成双组分胶粘剂,可在氯丁胶中加入小分子多异氰酸酯或有机硅烷偶联剂。它们既可以与界面上的水分子发生化学反应,又都可以进一步固化氯丁胶粘剂。我们在实验中添加列克纳胶和 KH-550 偶联剂,测得 CR 胶的 T 剥离强度都有不同程度的提高,取得了满意的效果。

### 2.3 加入带有酮亚胺类固化剂的环氧树脂

环氧树脂胶粘剂的应用始于本世纪 40 年代中期<sup>[5]</sup>,由于其具有粘接范围广、强度高、耐高温、耐水性好的特点,广泛应用于建筑、电子、航空等行业。此类胶粘剂一般为憎水性溶剂的双组分胶,但为满足水下修补和潮湿建筑面的粘接,于 70 年代我国开始了对环氧树脂湿固化的研究工作,现比较成熟的技术是用酮亚胺类固化剂。使用时,由于界面有水分子存在,酮亚胺与水分子反应分解成酮和有机多元胺,在消耗水分子的同时,有机胺可与环氧树脂发生交联反应,使环氧树脂分子链贯穿于氯丁胶分子链中而提高粘接强度。

### 2.4 用吸水树脂或吸水性碱土金属氧化物吸收水分子

这是一种简便有效的方法。低分子吸水剂可用 CaO、Al(OH)<sub>3</sub> 等碱土金属氧化物,其中 CaO 已被多种聚合物胶粘剂所使用<sup>[9,10]</sup>,CaO 还可以把异氰酸酯基团与水反应生成的 CO<sub>2</sub> 吸收掉。为改善这些无机物与胶粘剂的亲和性,最好加入一定量的偶联剂。高分子吸水树脂,由于它的高吸水性和与胶粘剂良好的混溶性,其在胶粘剂中的应用越来越多见<sup>[11,12]</sup>。我们在实验中先后使用了 CaO 和 KH-550、KH-560 配方及聚丙烯酸盐类的高吸水树脂配方,经比较实验确认是行之有效的方法。

### 2.5 其他解决方法

目前研究较多,且最终可能成为有效解决这一难题的方法,我们认为是用水基胶粘剂,这样就不存在水界面对胶粘剂的影响问题,现已有水乳型氯丁胶粘剂产品出售,但粘接强度尚不能完全达到使用要求;此外,通过接枝丙烯酸等

亲水性基团也可改善潮湿态的粘接问题<sup>[13]</sup>；还有在溶剂型胶粘剂中加入乳化剂的方法，但经我们实验效果不很明显；特别应推荐的是在氯丁胶粘剂中加入偶联剂的方法，它可以改善胶粘剂与无机界面的浸润性，可使氯丁分子链发生交联而提高胶粘剂的耐热性和耐水性，还可消耗界面上的水分子。

### 3 实验结论及建议

3.1 在实验中我们未采用聚合改性的方法，而主要用上述所提到的改性剂对溶剂型氯丁胶粘剂进行复配改性，使胶粘剂能消耗水或“置换”水，此方法方便、经济，易于投产。

此种粘合剂要求在相对湿度为 70 % ~ 80 % 时，卷材之间、卷材与建筑物表面（一般为水泥）之间能很好地粘接。具体粘接指标见表 2。

表 2 改性氯丁胶粘剂粘结指标

| 项 目           | 指 标       |            |
|---------------|-----------|------------|
|               | 24 h(初粘力) | 168 h(终粘力) |
| 剥离强度/(kN/m)   |           |            |
| 卷材之间的封口胶      | 1.0       | 2.0        |
| 卷材与建筑物之间的大面胶  | 0.8       | 1.0        |
| 粘度(旋转粘度)/Pa·s | 0.8~1.8   |            |

### 3.2 粘结实验

按 GB/T2791—1995 国家标准将 CPE/SBR 共混防水卷材裁成标准试样，浸入水中泡 30 min 取出，用干净湿布擦去表面水滴，然后用预先配好的改性氯丁胶粘剂涂胶，晾置至胶粘剂表面不粘手时粘合，用压辊压实，测固化 72 h 和 168 h 的 T 剥离强度，并与未改性氯丁胶粘剂进行对比。

实验所用原料为：(1) CPE/SBR 共混防水卷材，北京橡胶十厂产；(2) 氯丁胶粘剂 (WPPA-1)，北京橡胶十厂产；(3) 聚氨酯预聚体，北京红狮涂料公司产。

氯丁胶粘剂/聚氨酯预聚体按质量比 95/5 配料，并加入其它辅料，室温搅拌 30 min 即成改性氯丁胶粘剂。对比实验结果见表 3。

表 3 改性氯丁胶粘剂 T 剥离强度对比表 kN/m

| 胶粘剂    | 固化 72 h 平均值 | 固化 168 h 平均值 |
|--------|-------------|--------------|
| 未改性氯丁胶 | 0.419       | 0.801        |
| 改性氯丁胶  | 1.029       | 1.399        |

通过对比可见，加入聚氨酯改性后，胶粘剂固化 3 d 和 7 d 后的剥离强度分别是未改性前的 246 % 和 175 %，效果是很显著的。

3.3 经过不同配方的实验和对比，我们得出如下结论，供同行们研讨。

(1) 加入含有异氰酸酯基团的高分子或低分子物均可提高 CR 胶粘剂的潮态粘接强度；

(2) 加入 CaO 或高吸水树脂可改善胶粘剂在潮湿界面的浸润情况，提高粘接强度；

(3) 有机硅烷偶联剂可有效改善 CR 胶粘剂与填料与被粘物的结合状况，并可消耗界面间的水分子；

(4) 使用含酮亚胺固化剂的环氧树脂或提高亲水性溶剂的比例有利于改善潮态粘接情况。

应该指出，在使用这些改性剂，应注重发挥它们之间的协同效应，避免对抗效应。如可将 CaO 与 KH-550 共同使用；而在加有异氰酸酯基团的 CR 胶中不能再使用 KH-550，因为 KH-550 中有活泼的胺基，它可同异氰酸酯基团相互反应，从而抵消它们与水分子的反应能力。另外，目前测试手段和方法尚无国家统一标准，GB/T2791—1995 标准是应用于正常环境下的，并未涉及潮湿情况。

### 参考文献

- 1 牛光全. 中国建筑防水材料发展现状及迈入 21 世纪的对策. 中国建筑防水, 1998(1):6~9
  - 2 吴人浩等. 高聚物的表面与界面. 北京:科学出版社, 1998
  - 3 谢世杰等译. 功能性特种胶粘剂. 北京:化学工业出版社, 1991
  - 4 张开. 粘合与密封材料. 北京:化学工业出版社, 1996
  - 5 杨玉昆. 合成胶粘剂. 北京:科学出版社, 1980
  - 6 Delollis N J. Handbook of Adhesive Bonding. Cagls C V ed. New York McGrawHill, 1973
  - 7 卢钟鹤等. 胶粘剂在水中胶接和应用的若干问题. 化学通讯, 1983(2):8~13
  - 8 王素英, 李子东. 氯丁胶粘剂混合溶剂选择的新方法. 粘接, 1991, 12(3):25~27
  - 9 张捷. UWS 水中胶粘剂. 中国胶粘剂, 1996, 5(4):14~16
  - 10 李福志. X-89A 环氧固化剂在低温、潮湿、水下环境中的应用. 粘接, 1996, 17(2):50~52
  - 11 特开平 5—320596
  - 12 CN1089982A
  - 13 EP0604851A1
- (编辑 庞正其)
- 收稿日期 1999 年 2 月 25 日
- 作者单位 北京联合大学化学工程学院

