文章编号 :1002-0268 (2006) 07-0047-03

耐老化聚硫橡胶型水泥混凝土路面填缝胶的研究

寿崇琦¹, 康杰分¹, 邢希学¹, 张志良¹, 傅智²

(1. 济南大学 化学化工学院, 山东 济南 250022; 2. 交通部公路科研院, 北京 100088)

摘要: 在此研究了一种用于水泥公路接缝的耐老化型聚硫橡胶型的填缝胶材料; 从结构决定性能的角度阐述了该填缝胶优良耐久性能的机理; 对其进行了抗拉伸性、耐高低温性等性能测试; 讨论了溶剂、环氧树脂、增塑剂、填料、催化剂等配方组成的各因素对其性能的影响, 总结出了最佳配方。

关键词: 水泥混凝土路面; 聚硫橡胶; 填缝胶; 接缝

中图分类号: U416.216

文献标识码: A

Research on the Anti-aging Joint Sealants of Polysulfide for Cement Concrete Pavement

SHOU Chong-qi¹, KANG Jie-fen¹, XING Xi-xue¹, ZHANG Zhi-liang¹, FU Zhi²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jinan University, Shandong Jinan 250022, China;

2. Research Institute of Highway, MIC., Beijing 100088, China)

Abstract: An anti-aging sealant of polysulfide used for the cement pavement was synthesized. The mechanism of its good behaviors was explained. Some factors such as solvent, epoxy resin, plasticizer, inorganic filler, and catalyst were also investigated. The best constituting prescription was summarized in the end.

Key words: cement concrete pavement; polysulfide rubber; joint sealant; pavement joint

水泥混凝土公路与沥青公路相比, 具有路面平整, 耐压强度高, 使用寿命长, 维修费用少, 综合造价低, 冬天不会像沥青路面一样开裂, 夏天不流淌等特点。

水泥混凝土公路在施工中, 为保证水泥路面质量, 需在成块混凝土之间留有缝隙 (3~5 mm 宽, 3~5 cm 深), 以适应不同气温下混凝土的体积收缩以及地基的震动造成的路面起伏。接缝必须用有一定弹性和密封性的材料填充以便防止污水、砂石等进入缝隙。实践证明, 性能好的填缝材料可以保证水泥混凝土路面的质量和使用寿命, 减少路面养护费用, 保证交通的畅通。

目前国内水泥公路伸缩缝大多采用沥青、焦油型聚氨酯^[1]、PVC 胶泥等低档填缝材料, 这些材料虽然价廉, 但耐候性差、抗位移变形能力差、使用寿

命短, 大多只能维持 1~2 年时间, 因此, 不仅维修频繁, 还影响公路的正常通行, 甚至有时候会影响交通安全。

本文研制的水泥公路填缝胶是一种聚硫橡胶基^[2,3]、自流平型双组分弹性填缝胶^[4], 具有良好的粘附性、高弹性、耐老化性以及方便的施工性等性能。

1 试验部分

1.1 原材料准备

液体聚硫橡胶: 工业品, 锦西化工研究院; E-44 双酚 A 型环氧树脂, 工业品, 无锡市树脂厂; 液体聚酰胺树脂: 工业品, 北京香山联合助剂厂; 复合型溶剂: 工业品, 山东安琦尔实业有限公司; 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP): 工业品, 齐鲁石化研究院; 叔胺类催化剂: 工业品, 上海华美医用精细化

收稿日期: 2005-04-20

作者简介: 寿崇琦 (1963-), 男, 山东济南人, 工学博士, 教授, 从事公路用化学建材的研究开发。(shoucq@163.com)

工厂。

1.2 填缝胶的制备

按配方称取液体聚硫橡胶、环氧树脂于烧杯中，混合均匀即得甲组分。按配方称取液体聚酰胺树脂、叔胺催化剂、填料、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 放入烧杯中，混合均匀后即得乙组分。

1.3 灌入稠度测试

调节稠度仪水平，用 150 g 预先准备好的填缝胶倒入试样筒内，提升球棒使填缝胶自动流入空槽内至填缝胶填满为止，记录所用时间，此即为灌入稠度。

1.4 失粘时间及流动度的测试

将填缝胶灌入制备好的模具内刮平，盖上聚乙烯薄膜，并压一块重板。在室温下放置 3 h 后，取下压重板将聚乙烯薄膜慢慢卷起，若试样仍与聚乙烯黏结，则重放回压重板，继续养护，每隔 1 h 卷揭一次，至完全不粘膜为止，养护时间即为失粘时间。将试样继续在室温下养护 24 h 后，60 ℃恒温 3 h，测定其长度，计算其流动度。

1.5 填缝胶的抗拉伸测试^[5]

在 XL-250A 型拉力机上测定哑铃状填缝胶试样的抗拉伸性能，拉伸速度为 5~6 mm/min。

1.6 拉伸粘接性能试验^[6]

用水泥沙浆板和 2 块玻璃板组成空腔，然后往空腔内注入填缝胶。去垫块和玻璃板，经 24 h 后将试样装入拉力机试验，以 5~6 mm/min 的速度拉伸至试样断裂为止，记下最大的拉力值，计算最大拉伸强度。

1.7 耐高低温性能测试

将填缝胶压片在 80 ℃恒温 168 h，看其是否流淌，以检验它的耐高温性能。在 -15 ℃恒温 168 h，看其是否发生裂纹，以检验它的耐低温性能。

2 结果与讨论

2.1 灌入稠度试验结果分析 (见图 1)

增加了流动性，从而使灌入稠度下降，因而其灌入稠度能控制在国家标准 (小于 20 s) 之内。但是，如果加入溶剂量过大，聚硫填缝胶制成以后，可能因为溶剂的大量挥发而使其性能受到影响。此外，增塑剂的加入也可以使灌入稠度减小，但是，由于其价格相对较高和对性能的影响较大，一般不能把它作为改善灌入稠度的方法^[7,8]。

2.2 失粘时间 (固化速度) 结果分析

本试验中，选用叔胺类催化剂，叔胺类化合物加快反应速度，这与叔胺类化合物中氮原子上电子云的密度及分子链长短有关，分子链中氮原子上的电子云密度越大，分子链越短，其促进效果越好。一般地，芳香族叔胺类化合物的促进作用不如脂肪族叔胺类化合物，因此，本试验选用脂肪族叔胺类化合物。几种叔胺类化合物对聚硫填缝胶的固化时间如下：苄基二甲胺 6 h；二甲基苯胺 22 h；二甲基甲酰胺 8 h。

聚硫填缝胶的失粘时间还与环氧树脂用量有关，如果环氧树脂用量过少，其失粘时间很长，可达 36 h，甚至不固化。当环氧树脂用量适当时，催化剂用二甲基甲酰胺时，其失粘时间为 8 h；催化剂用苄基二甲胺时，其失粘时间为 6 h。但由于二甲基甲酰胺的成本较低，因此，选用二甲基甲酰胺较为合适。

2.3 用正交试验暂定试验配方的最佳配比

我们暂定 4 个因素、3 个水平：L34 来做正交试验，试验结果下表 1 所示。

表 1 正交试验数据表

Tab.1 The orthogonal table of experimental dates

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	15	15	15	15	15	15	15	15	15
B	1.05	1.8	3.0	1.05	1.8	3.0	1.05	1.8	3.0
C	0.75	1.2	2.1	0.75	1.2	2.1	0.75	1.2	2.1
D	1.5	4.5	7.5	4.5	7.5	1.5	7.5	1.5	4.5
E	1.5	2.25	3.0	3.0	1.5	2.25	2.25	3.0	1.5

注：A.液体聚硫橡胶；B.环氧树脂；C.液体聚酰胺树脂；D.滑石粉；E.邻苯二甲酸二丁酯。

表 2 聚硫填缝胶的性能测试结果

Tab.2 The testing result of polysulfide sealant

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
抗拉强度/ 10 ⁻² MPa	2.03	8.48	9.24	3.01	5.40	5.86	2.18	8.29	6.14
伸长率/%	1692	828	865	1276	424	416	1608	1152	448

对其进行了抗拉伸和耐高温性能试验，如表 2 所示。从抗拉强度和伸长率的角度来考虑：2、3、8 号的结果较为理想。下面分析各个因素水平对抗拉

图 1 灌入稠度与溶剂用量的关系

Fig.1 Curve of consistency and total solvent

随着溶剂用量的增加，溶剂不断分散到高分子化合物之间，减小了高分子化合物之间的范德华力，

力和断裂伸长率的影响。

2.4 各个因素水平对抗拉强度弹性伸长率的影响

表 3 各个因素水平对抗拉强度的影响

Tab.3 The impact of factors on tensile stress

	A	B	D	E
R_1	—	0.0722	0.1618	0.1357
R_2	—	0.2216	0.1762	0.1651
R_3	—	0.2124	0.1682	0.2054
极差 R	—	0.1494	0.0144	0.0697

表 4 各个因素水平对弹性伸长率的影响

Tab.4 The impact of factors on tensile elongation

	A	B	D	E
R_1	—	4576	3260	2564
R_2	—	2404	2552	2852
R_3	—	1729	2889	3293
极差 R	—	2847	708	729

由表 3 和表 4 中极差 R 数值可以看出：因素 B 和 E 用量对抗拉强度影响较大，而 D 用量影响较小。因此在调节聚硫填缝胶的抗拉强度时，应以 B 和 E 为主， D 为辅。因素 B 对聚硫填缝胶弹性伸长率的影响较大，而因素 D 和 E 的影响较小。因此在对聚硫填缝胶的弹性伸长率的调节上，应以因素 B 为主。综合考虑聚硫填缝胶的性能和成本，暂定聚硫填缝胶的基本配方为：A：100 g，B：20 g，C：14 g，D：50 g，E：10 g，催化剂少量。

2.5 各组分的用量对聚硫填缝胶性能的影响

2.5.1 环氧树脂的用量对聚硫填缝胶性能的影响 (见图 2、图 3)

图 2 环氧树脂用量与抗拉强度的关系

Fig.2 Curve of epoxy and tensile stress

图 3 各个因素水平对弹性伸长率的影响

Fig.3 The impact of factors on tensile elongation

在聚硫橡胶-环氧树脂体系中，存在着未反应的环氧树脂，当其固化后，强度和脆性均较大，因此，硫填缝胶的抗拉强度不断增大，断裂伸长率不断减小。环氧树脂用量在 20~35 g 之间为宜，在此实验中选择 25 g。

2.5.2 DBP 用量对聚硫填缝胶性能的影响 (见图 4、图 5)

图 4 DBP 用量与抗拉强度的关系

Fig.4 Curve of DBP and tensile stress

图 5 DBP 用量与断裂伸长率的关系

Fig.5 Curve of DBP and tensile elongation

由图 4 和图 5 可见，随着 DBP 用量的增大，聚硫填缝胶的抗拉强度不断减小，而断裂伸率先增大后减小，中间出现最大值。这是由于当 DBP 用量极小时，作为增塑剂的 DBP 小分子很少分散到大分子链中间去，因而不能减小大分子之间的相互作用力，大分子链段很难运动，导致聚硫填缝胶的抗拉强度较大而断裂伸长率较小，随着 DBP 用量不断增大，DBP 不断地分散到大分子的链段中间，削弱了大分子间的相互作用力，链段的运动加强，因而抗拉强度减小、弹性伸长率增大；但是，过多的 DBP 会使大分子间的作用力太小，以致聚硫填缝胶的弹性伸长率减小，因此，DBP 的用量在 10~20 g 之间为宜。

2.5.3 填料用量对聚硫填缝胶性能的影响 (见图 6、图 7)

图 6 填料用量与抗拉强度的关系

Fig.6 Curve of filler and tensile stress

图 7 填料用量与断裂伸长率的关系

Fig.7 Curve of filler and tensile elongation

随着填料的加入，聚硫填缝胶的抗拉强度逐渐增加，达到最大值后开始减小；其断裂伸率先减小后增大，然后再减小。其原因与 DBP 对聚硫填缝胶性能的影响类似，只不过滑石粉是无机填料而已，因此，填料用量在 50 g 左右为宜。

2.5.4 填料的种类对聚硫填缝胶性能的影响

由表 5 中的数据可以看出，填料的种类对聚硫填缝胶性能的影响不是十分明显，从抗拉强度考虑，滑石粉和硅藻土较为适宜，从断裂伸长率的角度考虑，硫酸钙较为适宜。根据实际情况，从成本的角度来考虑，用滑石粉较为合适。

(下转第 53 页)

作 100 mm×100 mm×400 mm 长方体，水中养护 28 d 后开始冻融试验。试验结果见表 7。

表 7 混凝土抗冻试验

Tab.7 The experiment of concrete resistance of freezing

编号	重量/g		损失率/%	动弹性模量		
	冻融前	冻融后		循环次数	保留率/%	抗冻标号
ZR	2600	2490	4.2	200	83.4	>200
LH	2622	2501	3.8	200	79.6	>200

结论：混凝土经过 200 次以上的快速冻融循环而动弹性模量的损失率不大于 20%，抗冻试验表明，利用真然高性能矿渣水泥制作的混凝土同普通硅酸盐水泥混凝土一样具有良好的抗冻融性能。

3 结论

试验研究结果证明利用真然高性能矿渣水泥制作的混凝土性能优良，其强度、耐侵蚀性能、抗冻融性能、碳化、抗渗透性能的试验均取得了较好的效果，混凝土的坍落度达到 18 cm，流动性较好，可经受 200 次以上的冻融循环，具有优异的抗渗性能和良好的抗侵蚀和碳化的能力。

本试验研究的意义在于为高性能矿渣水泥在混

凝土领域的应用提供了可靠的试验依据，为充分和高价值利用现有矿渣资源开辟了一条新途径，通过与普通硅酸盐水泥混凝土性能的对比试验，可以说明真然高性能矿渣水泥可以用于配制商品混凝土及一些有特殊性能要求的混凝土。

参考文献：

- [1] 王复生. 低水泥用量生态混凝土材料[J]. 混凝土, 1997 (4).
- [2] 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土 [M]. 北京: 中国铁道出版社, 1999.
- [3] 张征明. 高性能混凝土的配制与应用 [M]. 北京: 中国计划出版社, 2003.
- [4] 冯乃谦. 高性能混凝土 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1996.
- [5] 张平均. 低成本高性能混凝土 (LC-HPC) 的研究与应用 [D]. 武汉理工大学, 2004.
- [6] 吴中伟. 绿色高性能混凝土的发展方向[J]. 混凝土与水泥制品, 1998 (1).
- [7] NEVILLE AM, 李国洋, 马贞勇, 译. 混凝土的性能 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983.
- [8] 亢景富. 混凝土硫酸盐侵蚀研究的几个基本问题 [J]. 混凝土, 1995.

(上接第 49 页)

表 5 填料种类对填缝胶性能的影响

Tab.5 The influence of filler type on sealant's performance

	滑石粉	硅藻土	硫酸钙
抗拉强度/MPa	0.155	0.162	0.0992
断裂伸长率/%	608	620	820

2.5.5 老化性能测试

在人工加速老化实验仪上，连续 180 h 人工加速老化后，其断裂伸长率、抗拉强度和粘结强度仍然可以保持未老化前数据的 80% 以上，说明聚硫橡胶型水泥公路填缝胶具有良好的抗老化性能，适合在水泥公路上使用。

3 结论

综合以上各因素，确定了聚硫橡胶型填缝胶的最佳配方，并对其进行了性能测试（见表 6），结果

表 6 聚硫填缝胶的性能测试结果

Tab.6 The test results of polysulfide sealant

灌入稠失粘时	抗拉强	断裂伸	粘 结 强	耐高温性(80	耐低温性(-	人工老	
度/s	间/h	度/MPa	长率/%	度/MPa	℃ ,168 h)	15℃ ,168 h)	化 180 h
10	≤8	0.2	≥500	0.24	不流淌	不开裂	性能维持 80%以上

如下所示：甲组分：聚硫橡胶 100 g，环氧树脂 25 g。乙组分：聚酰胺树脂 17 g，DBP 15 g，滑石粉 50 g，叔胺类催化剂少量。

参考文献：

- [1] 郝解玲, 郝幼玲. 建筑用聚氨酯密封胶 [J]. 中国胶粘剂, 1993, 2 (5) : 23-25.
- [2] 张宪武, 赫萍. 改性聚硫橡胶合成研究 [J]. 弹性体, 1999, 9 (1) : 19-23.
- [3] 郑彩林. 建筑用双组分聚硫密封胶 [J]. 化学建材, 1997, 13 (3) : 121-122.
- [4] 王旭东. 机场跑道密封胶的研究 [J]. 化学建材, 2002, 18 (1) : 28-29.
- [5] 王孟钟, 黄应昌. 胶粘剂应用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.
- [6] 张开. 粘合与密封材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [7] 周文欣, 张卫红, 余立明, 等. 聚氨酯改性聚硫橡胶的研制 [J]. 特种橡胶制品, 2002 (4) : 1-3.
- [8] 张宪武, 赫萍, 石阳秋. 改性聚硫橡胶合成研 [J]. 弹性体, 1999 (1).