

橡胶水坝老化与防老化试验研究

化工部合成材料老化研究所橡胶水坝试验小组陈经盛执笔*

一、前言

橡胶水坝乃现代随着高分子合成材料工业的发展而在世界上出现的新技术、新产品。它是用橡胶等弹性材料和纤维织物组成坝体的新型水工结构物。由于它具有结构简单、施工容易、管理方便、造价较低、抗震能力强、隐蔽性好等许多优点，故广泛地用于水利、水电、水运、港湾、海塘、市政工程和军事工业等许多部门，对农业、工业、交通运输业及国防建设等起着不小的作用。因而在我国近十几年来得到广泛的应用和发展。

橡胶水坝虽有许多优点而深受群众的欢迎，但也因坝体材料（橡胶、纤维等）存在老化问题，坚固性较差而使用户们担心。针对这个问题，我们对坝体材料进行了老化试验和防老化研究，以便掌握它的变化规律，探索其防护措施，更好地把它用好管好，促进其发展。

二、老化试验

橡胶坝袋材料的老化试验是在首批试点工程之一的广东省花县洪秀全水库的橡胶坝建成以后才逐渐开展的。我们将坝袋材料分为胶片和胶布制成试样，置于各种老化因素和不同条件下进行老化试验。坝袋胶料的配方、工艺和基本性能列于表1〔1〕。

（一）胶片的老化试验

坝袋胶片试样进行了户外大气曝露老化试验和人工加速老化试验。

1、大气老化试验

进行了四个方面的对比试验，老化情况如下：

（1）不同气候地区的老化〔2〕

试验选择在我国具有代表性的五种不同气候地区进行。其中海南岛属于湿热带气候地区；广州属于亚湿热带气候地区；重庆、汉口属于内陆亚热带气候地区；北京属于暖温带气候地区；哈尔滨属于寒温带气候地区。试验的结果如图1所示。图中可看出（数据是有季节性变化的），试样老化速度的快慢为：广州∞海南岛>汉口∞重庆>北京>哈尔滨（“>”表示快于，“∞”表示相似于）。由此说明，水坝胶片在不同气候地区使用时，老化速度是不同的，因而它的使用寿命也是不同的，在湿热气候条件下的老化

*先后参加过工作的有：陈经盛、邱根禄、李彩文、刘金章、李金忠、李玉松、邹玉新、刘春芳、欧戈、郑云中、冯玉意、冯成强等同志

表1 橡胶坝袋胶料配方和正硫化性能

胶料配方*		正硫化性能	
原材料	重量份		
氯丁橡胶(G型)	90	硫化温度(C°)	143
天然橡胶(烟片)	10	正硫化时间(分钟)	90
氧化镁	4	扯断强度(kg/cm ²)	167.8
氧化锌	5	扯断伸长率(%)	670
硬脂酸	1	300%定伸强度(kg/cm ²)	76.9
石蜡	1	永久变形(%)	21.4
防老剂4010	1.5	硬度(邵A)	66
防老剂D	0.75	*冲击弹性(%)	36.9
高耐磨炭黑	25	*抗撕裂(kg/cm)	44
半补强炭黑	15	*脆性温度(-°C)	38
促进剂DM	0.3	*磨耗(cm ³ /1.6km)	0.56
古马龙(固体)	5	*曲挠龟裂(20万次)	无龟裂
机油(40*)	9	*比重	1.31
		*门尼焦烧120°C×分	8
合计	167.55		

(*为北京橡胶院提供的数据)

速度较快，寒冷气候条件下的老化速度较慢。

(2) 户外曝露和户外浸水的老化⁽²⁾⁽³⁾

试验是在广州地区进行。试样分别置于户外的曝露架上和浸入盛满淡水的玻璃箱中日夜曝露。试验结果示于图2。从图2可见，现用水坝胶试样，大气曝露的耐老化性能较好(数据有起伏)，浸水曝露的耐老化性能较差(数据向下降)。前者曝露四年，其强度仍保持80%以上；浸水的不到二年，其强度已下降至50%以下了。由此说明，现用水坝胶配方耐水性能较差，胶片在水中的老化速度比在大气曝露时快得多。

(3) 变形状态下的老化⁽³⁾

橡胶坝袋在实际使用时，胶层是受充胀而变形的。我们试验了胶片拉伸20%、40%、60%、80%、100%和弯曲180度六种变形状态下的老化，以试样的抗张积计算老化

系数进行比较,如图3所示。可见试样的拉伸越大,性能下降越快,即老化越快。其中拉伸20%与弯曲180°的试样性能变化比较接近;拉伸100%的试样曝露仅两年又一个月便开始断裂了。由此说明,拉伸变形是会加速水坝胶老化的。拉伸越大,老化越快。

(4) 不同厚度试样的老化⁽³⁾

坝袋胶层的厚度对抵抗外部环境因素的侵袭是有影响的。我们比较了三种不同厚度的胶片抗大气老化的情况。三种厚度为0.5mm, 1.0mm和2.0mm,均作拉伸20%条件下试验,结果如图4所示。图中可见,厚度越小,老化越快。厚0.5mm的试样,曝露不到四年,其抗张积已下降50%了。但三种厚度试样的老化速度并不呈倍数的关系。从上说明,坝袋的胶层厚度不应太薄,否则使用寿命不够长。

2、人工加速老化试验

主要进行了热空气老化,热淡水老化和臭氧老化试验⁽⁴⁾。

(1) 热空气老化试验是在温度100°C的电热自控恒温烘箱内进行,试样经老化后测定物机性能,测试的结果见表2。

(2) 热淡水老化试验是在温度70°C的恒温水浴内进行,试样经老化后测定体积增

表2 坝袋胶片,人工加速老化试验结果

人工老化型式	性能指标	测试数据	
100°C 热空气老化	扯断强度系数 ($K\sigma$)	48小时	0.92
		96小时	0.80
	扯断伸长率系数 ($K\varepsilon$)	48小时	0.87
		96小时	0.78
70°C 热淡水老化	体积增大率 (%)	168小时	14
	扯断强度系数 ($K\sigma$)	360小时	27
		168小时	0.87
	扯断伸长率系数 ($K\varepsilon$)	360小时	0.69
		168小时	0.70
360小时	0.52		
10000pphm 臭氧老化 (拉伸20%)	静态, 出裂时间	(分钟)	240
	动态, 断裂时间	(分钟)	180

大率和物机性能的变化,测试的结果见表2。

(3) 臭氧老化试验是在臭氧浓度为 10^4 pphm(即 10^{-4}),温度为 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 的臭氧老化仪内进行,试样呈静态或动态拉伸20%,观测表面裂纹出现和断裂时间,结果见表2。

从加速老化试验结果来看,首批试点工程使用的橡胶坝袋胶片耐热老化较好,耐热水老化较差,耐臭氧老化不够理想。

(二) 胶布的老化试验^{[3][8]}

坝袋胶布进行了户外大气曝露和户外浸水曝露的老化试验,在广州天河曝露场和洪秀全水库同时进行。经15年的间断检测,胶布试样的拉断强度和拉断伸长变化如图5所示。由图可见,胶布在浸水条件下的老化速度比大气条件下的快,曝露15年,前者的强度已下降50%左右,后者的强度仍保持有70%以上。实际试验说明,胶布的耐大气性能较好,可以经受15年时间的曝露,但其耐水性能较差,需要加以改进。

(三) 胶布使用寿命的估算^[6]

橡胶坝袋在实际使用时主要的老化因素有光、热、氧、臭氧、水和应力等因素。据实际使用时观测发现,使坝袋胶布遭受破坏最大的因素是在拉伸应力状态下的臭氧作用。因此,采用人工加速臭氧老化的方法,有可能推算出在大气臭氧浓度下的相对使用寿命。

使用寿命的推算依据是:橡胶臭氧老化时,材料性能的某一评价指标所对应的老化时间(τ)与臭氧浓度($[\text{O}_3]$)存在的一定函数关系: $\tau=f([\text{O}_3])$ 。采用的方法是将胶布试样在一定的伸长状态下,用不同浓度的臭氧进行老化,直至试样的拉断强度下降到临界值为止。然后根据试验数据作图,再将曲线线性化后进行外推,得到在某一大气臭氧浓度下的使用寿命。

由于坝袋材料是采用较耐老化的氯丁橡胶,故试验选用了五种较高的臭氧浓度(单位:pphm): 2×10^3 , 5×10^3 , 10×10^3 , 30×10^3 和 40×10^3 。胶布试样的伸长率选用13%,即取坝袋充胀使用时的实测伸长率(10~14%)。因坝袋的设计强度为2.5吨/米,安全系数为4,即坝袋的实际强度为10吨/米。试验发现,当胶布的拉断强度下降到7.0~7.5吨/米时,试样已开始破坏,故选用此值为老化后的强度临界值。试验是在臭氧老化仪内进行的。

根据上述方法,试验结果如图6所示。在图6上作平行于横座标的坝袋拉断强度临界值线,与各曲线的交点就表明坝袋相应于不同臭氧浓度下拉断强度降至临界值时所需的时间(τ)。把上列关系式: $\tau=f([\text{O}_3])$ 化为直线方程为: $\lg \tau = A + B \lg [\text{O}_3]$,式中 τ 为老化时间(即使用寿命); $[\text{O}_3]$ 为臭氧浓度; A 、 B 为常数。将上图的臭氧浓度与得到的老化时间的相应关系,变换为双对数座标关系作图,即得图7。再将图7上的直线延伸至使用地区的大气臭氧浓度2和3pphm(洪秀全水库的大气臭氧浓度为1~3pphm)而相交于四个点,因而推得坝袋胶布的使用寿命约为13~25年。

为了精确一些,用直线方程 $\lg \tau = A + B \cdot \lg [\text{O}_3]$ 计算,常数 A 和 B 则以最小二乘法计算。当使用地区的大气臭氧浓度为2pphm或3pphm,坝袋的拉断强度下降至临界值为7.0吨/米或7.5吨/米时,求得的坝袋胶布的使用期如表3所示。

表3 坝袋胶布使用寿命的计算结果

臭氧浓度	临介拉断 使用期	7.5 吨/米	7.0 吨/米	使用期 平均值
3 ppm		13年	17年	15年
2 ppm		19年	25年	22年
	使用期平均值	16年	21年	

从计算结果得知，洪秀全水库的单层锦纶帆布—氯丁橡胶坝袋的使用寿命可达十三年以上。使用期的波动范围在13~25年之间。如按平均值计，则在15~22年之间。若以臭氧浓度较高的苛刻条件计，使用期则为13~17年。从实际使用情况得知，洪秀全水库的橡胶坝，自1966年冬投入使用，至1981年报废，刚好使用了十五年，符合使用寿命估算范围的下限。从报废的坝袋胶布取样测试的数据可知，拉断强度保持率为71%（见表4），也刚好与假定的临介值相当。由此说明，上述的估算结果与实际使用的情况基本相符，也与国外资料的介绍基本一致（即使用期为15~20年）。

三、坝袋现场检测

广东已兴建几座有代表性的橡胶坝，我们选择了三座从开始使用至更换为止，进行了现场取样观测。三座橡胶坝的工地为：

(1) 花县洪秀全水库⁽⁶⁾。为单跨长50.8米，高2.4米的单层锦纶帆布—氯丁橡胶充气坝，于1966年冬使用，至1982年春更换。

(2) 东莞县上埔抽水站⁽⁷⁾。为单跨长9.7米，高0.6米的单层棉帆布—氯丁橡胶充气坝。于1967年春使用，至1982年夏报废。

(3) 从化县流溪河电厂。共有七跨每跨长11.5米，高2米的单层锦纶帆布—氯丁橡胶充气坝。于1969年夏使用，至今仍在运行。

上述三座橡胶坝的实际使用性能检测的结果如表4所示⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。从实际使用中观测得知，坝袋外层胶使用2年后就逐渐出现老化迹象：外表曝光面析出黑色粉末，屈摺处产生裂纹，充水部分有些膨胀变形，干湿交替处有明显的龟裂，拉断强度有些下降，硬度稍有增加。随着使用年限的增加，老化现象越来越显著。而存放的胶布则变化很小。花县坝于1973年11月，东莞坝于1974年2月，从化坝于1975年12月因老化逐渐严重而分别采取涂层防护处理，从而使它们能使用15年以上。从数据可见，棉帆布的坝袋比锦纶帆布的坝袋老化要快；经常挡水的（如花县坝）比不常挡水的（如从化坝）坝袋老化要快。坝袋的破穿漏水主要发生在岸墙底角被磨损而引起的。花县坝袋就是因此破穿很难修补而更换的。实际上大部分胶布的强度仍有70%以上，还未低于设计强度。可见经防老维修是可以使用15年的。上埔坝袋则因棉帆布老化部分霉烂而报废的，但也因防老维

表4 广东省已用橡胶坝袋胶布的性能变化

广 东 工 程	主 要 时 间 性 能	拉断强度 (公斤/2.5公分)		拉断伸长 (夹距, 毫米)		邵A硬度 (度)		外观变化 (裂纹等级)	
		干 态	湿 态	干 态	湿 态	面 层	底 层	干 态	湿 态
洪秀全水 库坝袋	使用状态								
	原始胶布	250		71		68	(68)	0	
	存放10年后	261		66		72	74	0	
	存放15年后	265		48		73	79	0	
	使用2年后	225	206	76	64	72	77	1	1
	使用5年后	199	200	65	65	72		1	1
	使用10年后	179	169	51	50	79	80	2	2
上埔 抽水站	使用15年后	177	129	51	34	78	80	3	3
	原始胶布	67				73	77	0	
	使用6.5年后	50	37			71	73	2	2
坝袋	使用14年后	46	30	17%	26%	76	77	3	4
流溪河 电厂 坝袋	原始胶布	(250)		(71)		(68)	(68)	0	
	存放14.5年后	242		61		73	79	0	
	使用4年后	237		50		77	80	1	
	使用13.5年后	222		76		76	79	2	

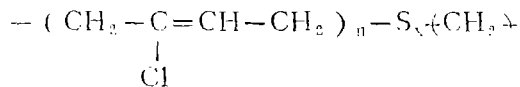
修而坚持使用了十多年。流溪河坝则因使用条件和管理较好，又经及时防护维修，所以至今还能正常使用。由此证明，只要使用得当，善于管理，橡胶坝还是耐用的。

四、防老化研究

为了提高橡胶坝袋的耐老化性能，延长坝袋的使用寿命，我们对坝袋的橡胶配方和防老化措施进行了试验和研究。

(一) 耐水耐老化胶料配方的研究⁽¹¹⁾⁽¹²⁾

当前制造坝袋的橡胶多采用氯丁-天然橡胶。G型氯丁橡胶的化学结构式为：



(式中 $n=70\sim 100$, $x=2\sim 6$)。它虽是一种具有较好的耐候、耐油、耐燃、耐化学腐蚀等性能的“多能橡胶”，但也有弱点，如在大分子的侧链上有活性较大的氯原子，容易在光、热、水等作用下分解生成氯化氢，也容易使分子链发生交联。又如在结构中含有较多的双键，会受到臭氧的侵袭而使分子链裂解，以致影响了它的耐老化性能。再因有氯原子的存在而具有极性，形成了亲水基团，降低了它的耐水能力。因此，我们采用适宜的硫化体系来改善已用坝袋胶料的耐水能力，挑选较佳的防老体系来提高已用坝袋胶料的耐老化性能；选用耐水和耐老化胶种的并用体系来改进已用坝袋的生产配方。

1、硫化体系的比较。六、七十年代生产的氯丁橡胶坝袋多是采用氧化镁、氧化锌和促进剂DM等为硫化体系，其工艺性能是较好的。但因氧化镁易吸水，它在硫化过程中生成的镁盐也易吸水，故对硫化胶的耐水性能很不利，水浸时容易吸水膨胀，降低强度。经试验发现，在全氯丁橡胶的配方中，采用氧化铅代替氧化镁，以硫脲等促进剂组成硫化体系，不但能降低硫化胶的吸水膨胀，而且能提高它的强度和增强它的耐水老化性能。实用配方主要的试验结果列于表5。表中可见，已用的生产配方，试样的拉伸性能较低，耐水性能不好；如用氧化铅硫化，则拉伸性能和耐水性能都有所提高。

2、防老体系的比较。氯丁橡胶因含有双键，其耐老化性能并不很理想，因此在坝袋生产中必须添加适宜的防老剂以延长其使用寿命。对于防老剂的选用我们做了许多对比试验，其中在实用配方上可作比较的试验结果如表6和表7所示。可见氯丁硫化胶不另添加防老剂时，耐老化性能不好，在单用的防老剂中以4010NA、4010和H的防老效果较好。在防老剂并用体系中，以4010与AW并用较优，以4010与D并用的湿态性能稍好。由此得知，对苯二胺类防老剂的防老效果较好，而与其他防老剂并用互有优劣，但差别不很大，均可适当配合。可以选用4010或4010NA与AW并用的防老体系。

3、胶种并用的比较。为了提高氯丁橡胶耐水和耐老化性能，我们比较了不同胶种的并用体系。有代表性的试验结果如表8所示。可见全氯丁胶的F₂配方的原始物性较高，吸水膨胀较小，并用乙丙胶的F₃配方耐干、湿态的老化性能最好。已用生产配方F₁则耐干态老性能较好，耐湿态老化性能较差。试验说明，氯丁胶与乙丙胶等并用，可以提高硫化胶的耐水和耐老化性能。

上述试验研究的结果表明，坝袋胶的已用生产配方耐水性较差，是不够理想的配方。氯丁橡胶可以通过改善硫化体系和防老体系来提高它的耐水和耐老化性能。最好采用与耐水和耐老化较好的胶种并用体系，可以获得较理想的胶料配方。

(二) 防老化涂层的研究

在橡胶坝袋表面上涂复耐老化涂料，可以抵抗大气老化因素的侵袭，减缓坝袋的老化速度，从而延长橡胶坝的使用寿命，是一项有效可行的防老化措施。由于坝袋是柔软弹性体，长期在户外使用，故不能选用一般硬质材料用的涂料。我们根据国内材料供应

的情况，针对已用坝袋的缺点，开展了氯丁橡胶改性和氯磺化聚乙烯的涂料等研究。

1、氯丁胶改性涂层及应用效果^{〔13〕〔14〕}。

通用型氯丁胶涂料是国产量大、价格较低、性能较好的合成橡胶。它能耐燃、耐热、耐油、耐化学腐蚀，也能经得起长期日晒，且有较强的粘附能力和自然干固等特点，故很适于作坝袋涂料。只要在其组份上和结构上进行改性，就可以制得在实用上具有价值的防老涂层。我们通过小配合试验进行各种系统助剂的筛选，得到几种可以实用的氯丁改性涂层配方。并于七十年代初先后在洪秀全水库的橡胶坝袋外表上进行了小面积试涂实用，取得了良好的防老化效果。试验数据列于表9和表10。从表中可见，底胶经涂层防护后，提高了耐水和耐老化能力，尤其是防水方面表现比较明显，达到了防老化的效果。

经几次试涂并继续改进完善后，推荐出五个氯丁胶改性涂料配方供用户参照施用。推荐配方的主要组份和技术指标如表11所示^{〔15〕}。

表11中的01#和04#配方已在1975年施用于洪秀全水库的橡胶坝袋外表上^{〔16〕}，涂刷面积达600米²，直使用至1982年坝袋更换为止，前后近七年，延长了坝袋的寿命。01#和05#配方已在1974年施用于上埔抽水站的棉帆橡坝袋的内、外表面上^{〔7〕}，涂刷面积约30米²，使局部帆布已霉烂、打算报废的坝袋起死回生，并延长了使用寿命约八年^{〔9〕}。

2、氯磺化聚乙烯涂层及试用效果^{〔17〕〔18〕}。

氯磺化聚乙烯（或称氯磺橡胶）是特种橡胶类的合成材料。由于它是饱和结构的聚合物，所以具有优异的耐臭氧、耐大气老化等性能。而且耐热、耐燃、耐化学腐蚀，以及吸水性低，不变色等特点，比氯丁橡胶更为优越，因而极适于作橡胶坝袋良好的防老涂料。为了获得有实用价值的涂料，我们以吉林和沈阳两地生产的氯磺化聚乙烯20（即氯磺胶20号）为基料，进行了各种配合体系的试验，研制出几种可供实用的氯磺胶涂料配方。曾于1976年在广东封开县贺江白坵电站的栏河橡胶坝袋上、下游表面，进行了现场试涂。试涂的四个配方和测试的性能如表12所示。其中760#配方为中介胶粘层配方，起中间过渡作用。贺江坝的使用条件比较苛刻，长期过水冲刷，坝袋震动拍打。涂层经受三年的考验后，取得了良好的结果。几个配方中，以762#配方比较理想，防护效果较好，能经得起三年以上的严酷条件的考验，具有推荐价值。763#配方较次，需要改善才能实用。761#配方较差，还不能推荐使用。

涂层配方经改进后，于1984年春推荐一个配方给广东仁化县丹霞山人工湖橡胶坝的外表施用，涂复面积约50米²，调配成淡黄色。使用效果有待以后的观测。

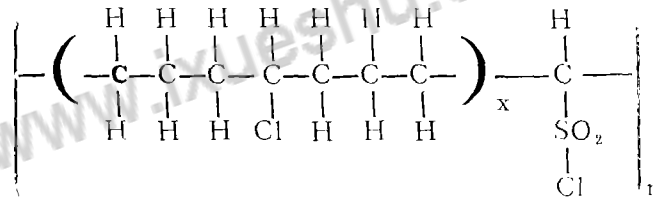
（三）防老化复合层的研究^{〔19〕〔20〕}

橡胶坝袋因长年在充胀应力状态下受日晒水浸等作用，故容易引起老化。据已用工程检测，只使用二年，坝袋胶层便逐渐出现老化迹象。这是由于胶料配方不耐老化所致。为了减缓橡胶坝袋的老化，延长其使用寿命，除了采用较耐老化的合成材料，改进生产配方、工艺和坝体结构外，还可以采用表面涂层的防老化措施，从而增强抵抗外界老化因素的侵袭，延缓老化过程。但因采用上面的液态涂料，往往粘附力较低，性能不稳定，有效期较短（3~5年），且需浪费大量溶剂，对操作人员有毒害作用等许多缺点。

如采用耐老化性能优异的特种材料，又往往由于数量不多，成本较高，或者加工困难而不能大量使用。因此，我们考虑到，如果在坝袋外表上复合一层薄膜般的少量耐老化材料，制成防老化复合层，就可以克服上述的缺点。既达到防老化的目的，又减低造价和生产的困难，更有效地提高坝袋的使用寿命。作为坝袋表面的防老化复合层，必须选用比坝袋材料更耐老化和耐水等性能的弹性体，同时两者必须粘合牢固，加工容易，硫化条件相似，而且原材料来源易得，成本不会过高等条件，才能在生产实际中获得推广应用。因此，我们选择了国内产量较大的氯磺化聚乙烯40#（简称氯磺胶—40）作为防老化复合层的基料，开展了胶料配方、防老性能和生产工艺等的试验研究。

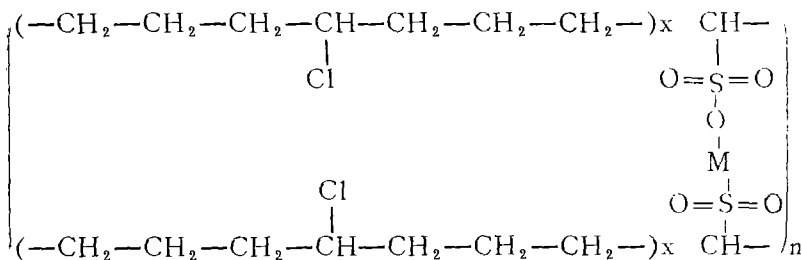
1、生产配方和工艺的研究

氯磺胶是具有高度饱和结构的弹性材料，与一般通用的不饱和橡胶不同，它的分子中没有能形成交联结合的双键结构，其硫化特点主要是借助于分子中的氯磺酰基团形成交联结合。因此，氯磺胶的配合体系也就与一般的通用橡胶不同。如氯磺化聚乙烯的化学结构式一般表示为：



式中x值约为12，n值约为17。

它与金属氧化物反应生成的交联结构为：



实践证明，组成氯磺胶配方的各种助剂和用量，对其硫化胶和制品的各项性能都有直接的影响。特别是配方中的硫化体系和防护体系，是影响氯磺胶性能的关键。我们经过各种配方助剂的筛选和各种性能的比较，得到如下结论：

(1) 硫化剂不宜采用氧化镁，它会增加吸水性。采用铅盐或铅的氧化物加工不够安全，必须加大增塑剂量，且铅有毒。最好采用有机树脂硫化，其综合性能极优，加工又很安全。

(2) 促进剂以含秋兰姆和噻唑类并用体系较好, 但不宜添加硫磺, 不然, 虽能提高硫化效果, 但会降低耐水性能。

(3) 要增强复合层的耐老化性能, 还必须添加适当的防老助剂。胺类防老剂有污染性, 对浅色制品不宜使用。采用有机金属盐稳定剂比较理想, 色泽稳定不污染, 防老效果好。再适当并入紫外线吸收剂和蜡类, 更能提高在大气中耐光、臭氧老化的能力。

(4) 适当添加着色填充剂和补强剂, 可以制得色泽艳美的复合层, 既可降低成本, 又可提高性能。

复合层的生产工艺并不复杂, 先制成混炼胶后在压延机上与未硫化的坝袋胶布进行贴合, 也可预先压成薄片, 再贴合到未硫化的坝袋胶布上, 然后一起加压硫化, 就能制成有复合层的坝袋制品。

现推荐表13中的1004#和1005#为试用生产配方, 可在生产工厂中进行扩大试验, 以便在实际中推广应用。

2、性能评价

我们将复合层配方的胶料与已用坝袋胶料分别制成试样进行各项性能的比较, 其中与推荐配方比较的性能数据列于表13中。从表中可见, 1004#和1005#配方比坝袋配方的硫化胶强度高($>84\%$), 耐水性能好, 耐热老化, 耐光老化, 耐臭氧老化尤其突出(高浓度的臭氧作用下不发生龟裂); 其工艺性能好, 焦烧时间长(>11 分钟), 加工很安全; 且硫化条件相一致($150^{\circ}\text{C}\times 20$ 分钟)。所以, 各项性能均比原坝袋硫化胶的性能优越, 很适于在生产实际中推荐使用。

3、经济估算

当前我国中量生产的氯磺胶成本比通用型氯丁胶贵一些, 每公斤出厂价约8.00元, 相当于氯丁胶的1.5倍。但因复合层的厚度小(约0.2~0.3mm), 故氯磺胶的用量不大, 按照橡胶坝袋技术标准的要求, 假定生产坝袋面胶层的总厚度为1.8毫米(标准规定为1.5~2.0mm), 复合层厚度制成0.3毫米。则占胶层总厚的 $\frac{1}{6}$, 为底胶氯丁胶的 $\frac{1}{6}$ (底胶厚为1.5mm)。若复合层胶料的成本比底胶贵1.6倍计算, 则制成含有复合层的坝袋面胶成本仅增加10%, 相当于氯丁坝袋胶料成本的1.1倍。但因氯磺胶复合层的耐老化性能和使用寿命大大优于原氯丁坝袋胶, 所以采用复合层在经济上还是合算的。

以上研究表明, 防老化复合层是一种效果很好的防老化措施。实践也证明, 以氯磺胶为基料配制的复合层, 可大大提高氯丁橡胶坝袋的耐老化性能, 增加使用寿命。它比液态的自硫涂层性能优越得多。因此, 它在生产实际中应用是很有价值和前途的。

五、结 语

橡胶水坝是近年发展起来的新技术、新产品, 对它全面的认识和深入的了解是不够的。为此, 我们在橡胶坝科研协作组的支持和有关部门的帮助下, 开展了橡胶坝的老化试验和防老化的研究, 初步取得了一些成果。本文就是我所对橡胶坝多年试验研究的总结。这里概要地论述了橡胶坝袋在使用过程中的老化现象和规律, 估算了坝袋的使用寿命, 探索了耐水和耐老化的胶料配方, 提出了防护措施, 以及推荐了坝袋表面防老化

涂层和复合层的配方及其应用方法。特提供各有关单位进行经验交流，抛砖引玉，估计会有裨益的。

本工作一直得到广东省水利电力勘测设计院橡胶坝设计组及有关协作单位的大力支助，在此深表谢意！

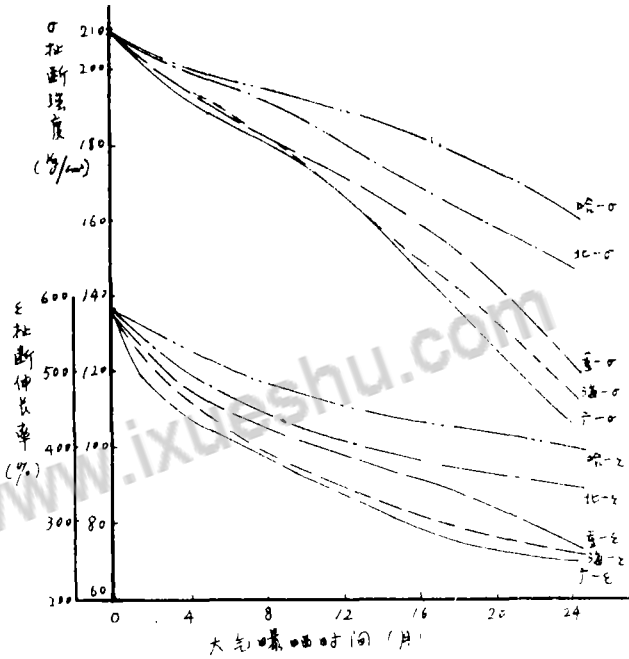


图1 水坝胶片在海南岛、广州、重庆、北京、哈尔滨地区的大气老化 (试样拉伸20%，当地纬度角曝晒)

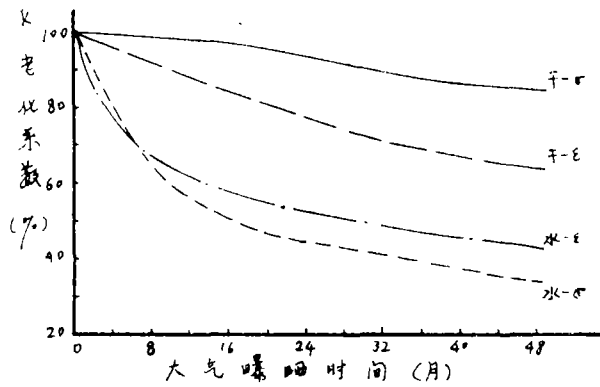


图2 自由状态胶片在广州干态和湿态的大气老化情况

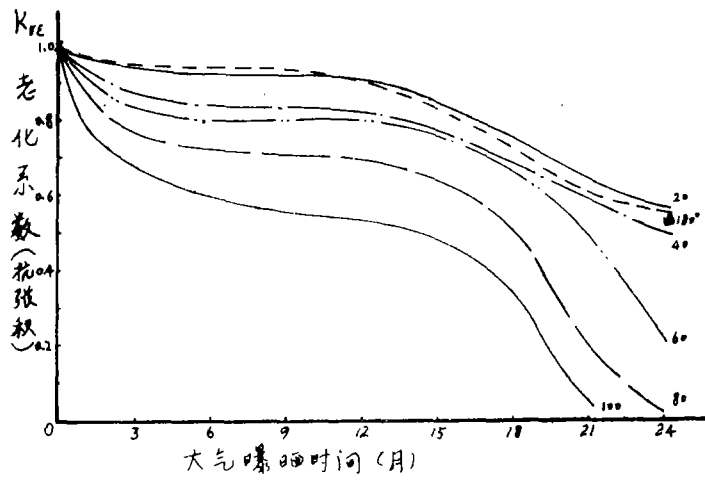


图3 坝袋胶片在弯曲180°和拉伸20~100%下干态时的老化比较

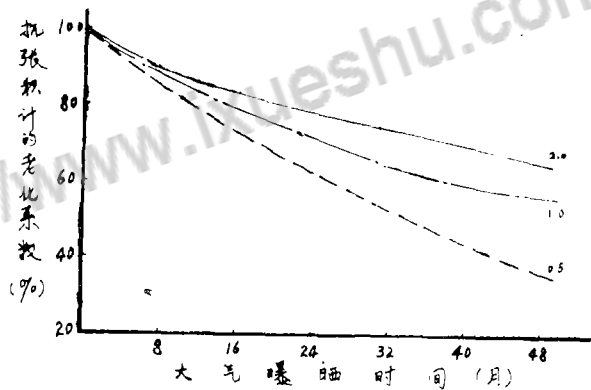


图4 三种厚度胶片拉伸20%下干态时的老化比较

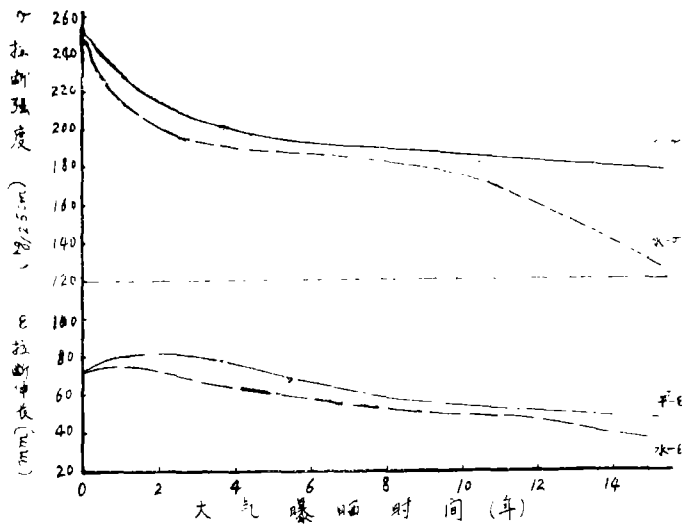


图5 坝袋胶布在广州地区干、湿态下的大气老化

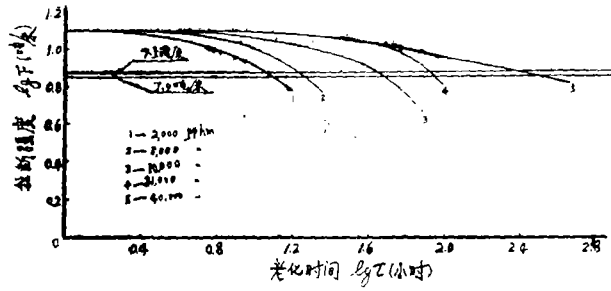


图6 坝袋拉断强度与老化时间之间的关系

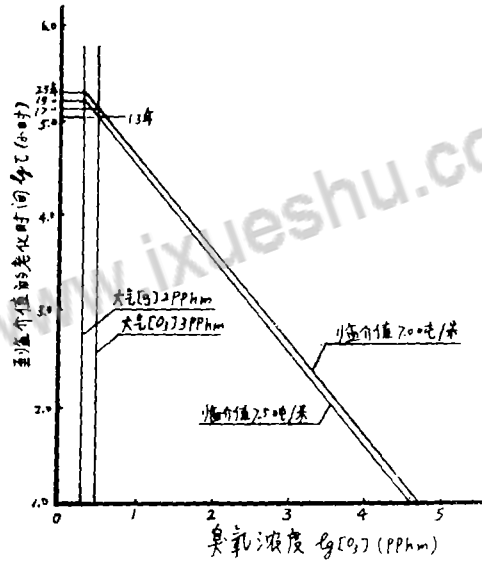


图7 至临界值时老化时间与相应臭氧浓度之间的关系

表5 硫化体系对胶料配方性能的影响

胶料 配方 代号	主要组份 (重量份)	试样原始物性		试样泡70°C淡水后的吸水和老化性能					
		扯断强度 (kg/cm ²)	扯断伸长率 (%)	体积增大率 (%)		强度系数 (K σ)		伸长率系数 (K ϵ)	
				7天	15天	7天	15天	7天	15天
E1 (生产方)	氯丁胶 90, 天然胶 10	151.5	560	13.8	27.4	0.87	0.69	0.70	0.52
	MgO 4, ZnO 5								
	促进剂DM 0.3								
E5	氯丁胶 100 PbO 5 促进DM 0.5, NA-22 0.5	170.6	593	8.7	20.0	0.93	0.82	0.80	0.66
E8	氯丁胶 95, 天然胶 5	156.8	700	13.7	33.0	0.86	0.64	0.62	0.43
	MgO 4, ZnO 5 促进剂DM 0.5								
E13	氯丁胶 100 MgO 4, ZnO 5 促进剂DM 0.5	166.3	763	18.5	37.5	0.87	0.56	0.58	0.42
F2	氯丁胶 100 PbO 15, ZnO 5 促进TT 0.5, 8085	240.8	603	6.3	(9.0)	0.94	(0.77)	0.83	(0.68)
H13	氯丁胶 100 PbO 15, ZnO 5 促进TT 1, NA-22 1	220.8	546	3.9	(6.5)	0.97	(0.91)	0.89	(0.82)

表 6 防老剂单用对氯丁硫化胶耐老性能的影响

胶料 配方 代号	防老剂名称 和用量 (重量份)	拉伸20%干态大气老化后 抗张系数(KσE)			自由湿态大气老化后 抗张系数K'(σE)			拉伸20%干态大气老化后 表面裂纹宽度(mm)		
		1月	3月	12月	1月	3月	12月	1月	6月	12月
B1	无防老剂	0.65	0.51	0.28	0.59	0.52	0.44	0.005	0.01	0.05
B2	A 2	0.79	0.66	0.75	0.70	0.58	0.52	<0.005	0.01	0.02
B3	D 2	0.73	0.62	0.55	0.66	0.55	0.45	<0.005	0.01	0.02
B4	H 0.7	0.84	0.72	0.64	0.78	0.63	0.53	0	0.005	0.01
B5	4010 1	0.99	0.77	0.63	0.85	0.63	0.55	0	0.005	0.01
B6	4010NA 2	1.14	0.94	0.81	0.86	0.68	0.50	0	0.005	0.005
B7	AW 1.5	0.77	0.73	0.59	0.79	0.57	0.48	<0.005	0.005	0.02
B8	DNP 1	0.81	0.68	0.56	0.71	0.53	0.45	0	0.005	0.01
B9	2246 1	0.72	0.61	0.45	0.69	0.54	0.37	0	0.01	0.03
B10	SP 2	0.70	0.56	0.41	0.59	0.40	0.30	<0.005	0.01	0.03
B11	300 2	0.80	0.58	0.49	0.67	0.42	0.27	0	0.01	0.02

表 7 防老剂并用对氯丁硫化胶耐老性能的影响

胶料 配方 代号	防老剂名称 和并用量 (重量份)	原 始 物 性		拉伸20%干态大气老化后			自由湿态大气老化后			拉伸20%干态大气老化后		
		拉断 强度 (kg/cm ²)	拉断 伸长率 (%)	抗张系数(KσE)			抗张系数(KσE)			表面裂纹宽度(mm)		
				6月	24月	36月	6月	24月	36月	6月	24月	36月
H1	4010NA 1.5	228.7	602	0.96	0.63	0.66	0.92	0.53	0.38	<0.005	<0.005	0.005
	D 1											
H10	4010NA 1.5	221.8	555	0.96	0.68	0.58	0.91	0.63	0.46	<0.005	<0.005	0.005
	A 1											
H11	4010NA 1.5	219.9	564	1.02	0.62	0.58	1.01	0.60	0.41	<0.005	<0.005	0.005
	AW 1											
H12	4010NA 1.5	221.4	574	0.90	0.67	0.64	0.87	0.46	0.22	<0.005	<0.005	0.005
	2246 1											
H13	4010 1.5	220.8	546	0.91	0.67	0.61	0.94	0.63	0.51	<0.005	<0.005	0.005
	D 1											
H14	4010 1.5	211.2	566	1.00	0.72	0.71	0.97	0.55	0.41	0	<0.005	<0.005
	AW 1											

表 8 并用硫化胶的耐水和耐老化性能

胶配代号	料方号	胶种名称 和并用量 (重量分)	原始物性		拉伸20%干态大气老化后						自由湿态大气老化后			在户外泡常温水后			拉伸20%大气曝露后			
			扯断强度 (kg/cm)	扯断伸长率 (%)	抗张系数(KσE)		抗张系数(K'σE)		扯断率 (%)	12月	24月	3月	12月	24月	12月	24月	12月	24月	12月	24月
					3月	12月	3月	12月												
F ₁		氯丁胶 90	197.0	628	0.91	0.90	0.71	0.54	0.25	0.08	49.0	70.8	0	<0.005						
(生产方)天然胶 10																				
F ₂		氯丁胶 100	240.8	630	0.93	0.80	0.45	0.84	0.61	0.29	8.1	14.2	0.005	<0.01						
(用P ₆ O ₆ 硫化)																				
F ₃		氯丁胶 95	19.10	342	0.83	0.79	0.89	0.71	0.56	0.42	24.8	25.6	0	<0.005						
乙丙胶 15																				
F ₄		氯丁胶 90	204.6	604	0.64	0.61	0.62	0.56	0.54	0.24	11.1	17.0	0.005	<0.01						
顺丁胶 10																				
F ₅		氯丁胶 80	171.1	450	0.81	0.79	0.58	0.53	0.48	0.32	16.9	18.8	0	<0.005						
丁基胶 20																				

表 9 70年试涂的氯丁改性涂层对底胶的防护效果

涂层试样 (底胶均为 生产配方)	主要 材料	拉伸20%湿态大气曝晒后			拉伸20%湿态大气曝露后			在户外泡常温水后			拉伸20%干态大气曝露后		
		12月	24月	36月	12月	24月	36月	12月	24月	36月	12月	24月	36月
无涂层	氯丁-天然胶	0.90	0.71	0.59	<0.33	0.09	0.05	14.0	33.0	47.0	<0.005	0.005	<0.001
(即底胶)	未加防老剂												
	的生产方												
涂701#方 (底胶同上)	全氯丁胶 加 PbO	0.94	0.82	0.68	0.52	0.12	0.11	5.0	10.0	28.0	0	<0.005	<0.005
	加有机树脂												
涂702#方 (底胶同上)	全氯丁胶 加 Pb ₃ O ₄	0.93	0.77	0.68	0.46	0.11	0.10	6.0	10.0	30.0	0	0	<0.005
	加有机树脂												
涂703#方 (底胶同上)	氯丁-乙丙胶 加有机树脂	0.92	0.73	0.63	0.42	0.13	0.12	4.0	7.0	30.0	0	0	<0.005
	无 PbO												
涂704#方 (底胶同上)	氯丁-乙丙胶 加有机树脂 加 PbO	0.94	0.70	0.71	0.47	0.12	0.11	3.0	5.0	24.0	0	<0.005	<0.005

表10 72年试涂的氯丁改性涂层对底胶的防护效果

涂层试样 (底胶均为 生产配方)	在户外泡常温水后		经24个月大气老化后的性能									
	主要 材料	体积增大率(%)	12月	6月	1月	拉伸20%干态 K σ	拉伸20%湿态 K' σ	K'E	拉伸20% K' σ	表面裂纹宽度(mm)	弯曲180°	50%伸屈疲劳裂纹(级)
无涂层 (即底胶)	氯丁-天然胶	7.0	49.0	35.1	7.0	0.75	0.58	0.34	0.30	0.01	0.01	—
	未加防老剂											
	的生产方											
涂722#方 (底胶同上)	全氯丁胶 加Pb ₃ O ₄	1.1	39.2	26.7	1.1	0.78	0.70	0.40	0.36	0.005	0.005	0
涂723#方 (底胶同上)	氯丁-乙丙胶 加有机树脂 加Pb ₃ O ₄	0.2	20.6	15.1	0.2	0.85	0.65	0.39	0.31	<0.005	<0.005	0
涂724#方 (底胶同上)	氯丁-氯磺胶 加Pb ₃ O ₄	0.5	24.4	18.6	0.5	0.81	0.66	0.41	0.34	0.005	0.005	0
涂725#方 (底胶同上)	氯丁-丁基胶 加有机树脂 加Pb ₃ O ₄	0	12.9	10.0	0	0.81	0.65	0.36	0.31	<0.005	<0.005	0

表11 氯丁胶改性涂料推荐配方和性能指标

涂料配方代号和技术性能	主要组份和指标
01# 中介胶粘层	全氯丁胶
02# 表面防老层	全氯丁胶
03# 表面防老层	氯丁—乙丙胶
04# 表面防老层	氯丁—氯磺胶
05# 表面防老层	氯丁—丁基胶
物理机械性能(涂膜, 自硫七天)	扯断强度 $>40\text{kg/cm}^2$ 伸长率 $>700\%$
粘附性能(胶与胶, 自硫七天)	剪切力 $>4\text{kg/cm}$
伸张屈挠疲劳性能(伸长50%, 伸屈21.6万次)	龟裂 <1 级
耐磨损性能(砂轮倾角 5° , 磨30分钟)	磨损面积 $<10\%$
耐水性能(浸在户外曝露的淡水中, 浸1个月)	体积增大 $<2\%$
耐大气老化性能(拉伸20%下)	
1. 表面裂纹计(曝露3年)	裂纹宽度 $<0.005\text{mm}$
2. 抗张积计(曝露3年)	老化系数 $>70\%$
涂料成本(浓度20%),	1.5~3.0元/公斤
涂料用量(涂3~5道)	0.5~0.7公斤/米 ²

表12 76年试涂的氯磺化聚乙烯涂层主要组份和性能

材 料	配 方 代 号 与 指 标	中 介 层 配 方		表 面 层 配 方		
		760 #	761 #	762 #	763 #	
涂 层 组 份 (重 量 份)	氯丁橡胶	G型	100			
	氯磺化聚乙烯	20 #		100	100	100
	硫化剂		25	57.5	52.5	47.5
	防老剂		1.5	1.5	1.5	1.5
	其他助剂		27	13.5	18.5	25.5
	汽油等溶剂	工业	153.5			
	甲苯等溶剂	工业	460.5	690.0	690.0	698.0
涂 层 性 能	扯断强度	7天		101.4	86.7	90.4
	(kg/cm ²)	30天	>85.0	145.1	99.6	114.0
	扯断伸长率	7天		495	460	483
	(%)	30天	>1000	420	350	358
	胶—胶剪切力	7天	4.1	2.5	3.0	2.5
	(kg/7.5cm ²)	15天	4.9	2.3	2.5	2.5
	在户外泡常温淡水	3月		-7.8	-2.5	-5.8
	体积增大率(%)	12月		-0.1	0.3	0.0
	大气老化12月	干态		灰色, 无裂纹	灰黄, 无裂纹	黑色, 无裂纹
	外观变化	湿态		黄灰, 起小泡	棕黄, 起小粒	黑色, 有微粒
贺江试用3年	坝顶		小处起泡脱层	涂层完好无损	些小起泡脱层	
外观检测	坝底		多处起泡脱层	完好, 有泥污	多处起泡脱层	

表13—A 防老化复合层的推荐配方与原坝袋硫化胶性能的比较

原 材 料	重 量 份	原坝袋 生产方	复 合 层 配 方	
			1004 #	1005 #
氯丁橡胶(G型)		90		
氯磺化聚乙烯(40#)			100	100
天然橡胶(烟片)		10		
金属氧化物		9	15	
有机树脂			5	15
补强炭黑		40		
操作助剂		16	5	
防老剂(并用)		2.25	2.5	2.5
促进剂		0.3	2.5	3.0
着色填料			42.5	42.5
其他助剂			2.5	2.5
合 计		167.55	175.0	165.5

接24页

- [18] “氯磺化聚乙烯防老化涂层试涂报告”
——陈经盛、刘春芳等 本所资料 1979年6月
- [19] “防老化复合层的探索”
——陈经盛、邱根禄等 本所资料 1978年11月
- [20] “橡胶制品防老化复合层的研究”
——陈经盛、郑云中等 本所资料 1981年12月

表13—B防老化复合层的推荐配方与原坝袋硫化胶性能的比较

性能指标		硫化胶配方	原坝袋	复合层	
				1004#	1005#
120°C转动焦烧时间(分钟)			18.5	12.5	29.5
硫化温度(°C)			151.0	151.0	151.0
正硫化时间(分钟)			20	20	20
扯断强度(kg/cm ²)			161.0	226.9	295.8
扯断伸长率(%)			690	624	588
300%定伸强度(kg/cm ²)			56.0	52.0	28.4
永久变形(%)			14.0	38.8	38.0
硬度(邵A)			66	65	61
泡70°C淡水后		7天	17.5	6.0	6.8
体积增大率(%)		15天	35.8	9.7	12.4
热空气老化	强度系数	100°C×96小时	0.80	0.95	0.97
	伸长率系数		0.78	0.91	0.87
热淡水老化	强度系数	70°C×360小时	0.68	0.74	0.89
	伸长率系数		0.52	0.84	0.83
氙灯光老化	强度系数	6 甬×760小时	—	0.84	0.84
	伸长率系数		—	0.86	0.81
臭氧老化	静态, 出裂	240分钟	240分钟	>300分钟	>300分钟
10 ⁻⁴ 拉伸20%	动态, 断裂	180分钟	180分钟	>300分钟	>300分钟
户外大气老化	日晒, 5年	显著龟裂	未见龟裂	未见龟裂	未见龟裂
弯曲180°	水浸, 5年	体胀1倍	无起泡脱层	无起泡脱层	无起泡脱层

引 用 资 料

- 〔1〕“水坝胶配方大气老化对比”
——陈经盛、邱根禄等 本所资料 1969年6月
- 〔2〕“水坝橡胶干、湿态老化试验”
——陈经盛、李彩文等 本所资料 1971年4月
- 〔3〕“橡胶水坝的老化”
——陈经盛、李彩文等 本所资料 1972年2月
- 〔4〕“水坝胶的臭氧老化”
——李玉松、邹玉新等 本所资料 1967年12月
- 〔5〕“以臭氧老化法对橡胶坝使用期快速估算的探讨”
——李玉松、邹玉新等 本所资料 1980年11月
- 〔6〕“广东省洪秀全水库橡胶坝的检修和防老化工作小结”
——本所与广东水电设计院合编资料 1974年1月
- 〔7〕“棉帆—橡胶坝的老化与防护情况(观测报告)”
——陈经盛、刘春芳等 本所资料 1976年7月
- 〔8〕洪秀全水库贮存和使用至破废的坝袋性能测定数据——本所资料 1982年10月
- 〔9〕上埔抽水站使用至破废的坝袋性能测定数据——本所资料 1982年10月
- 〔10〕流溪河电厂橡胶坝袋贮存和使用至破废的胶布性能测定数据——本所资料
1984年1月
- 〔11〕“橡胶水坝防老涂层和耐水配方试验(小结)”
——陈经盛、欧戈等 本所资料 1973年1月
- 〔12〕“氯丁橡胶耐水和耐老化配方的比较”
——陈经盛、刘春芳等 本所资料 1977年2月
- 〔13〕“橡胶水坝防老涂层试验(小结)”
——陈经盛、邱根禄等 本所资料 1972年1月
- 〔14〕“橡胶坝袋的防老化涂层——第一部分：氯丁橡胶为主的防老涂层配方试验
与推荐”
——陈经盛、刘春芳等 本所资料 1975年1月
- 〔15〕“橡胶坝袋的防老化涂层——氯丁橡胶为主的防老涂层推荐(选摘)”
——本所资料 1976年6月
- 〔16〕“广东省洪秀全水库橡胶坝老化检测与防护情况”
——本所与广东水电设计院合编资料 1979年6月
- 〔17〕“氯磺化聚乙烯涂层配方试验(阶段报告)”
——陈经盛、刘春芳等 本所资料 1976年4月

下转22页

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

1. [橡胶坝防老化涂料](#)
2. [浅谈橡胶坝袋的防老化](#)
3. [橡胶水坝老化与防老化试验研究](#)
4. [橡胶制品防老化涂层的研究与应用](#)
5. [防老化防雾滴农膜试验研究](#)
6. [橡胶用防老化纳米涂料的抗老化性能研究](#)
7. [橡胶制品防老化复合层的研究与应用](#)
8. [橡胶制品防老化涂层的研究与应用](#)
9. [橡胶防老化涂层](#)
10. [橡胶坝的检修和防老化](#)