

EPDM/CIIR防腐腐蚀衬里的研究

侯永振 李力平

(天津市橡胶工业研究所 300010)

摘要 对 EPDM/氯化丁基橡胶 (CIIR)防腐腐蚀衬里胶料研究表明, EPDM/CIIR防腐腐蚀衬里胶料具有优异的耐 50℃ 次氯酸钠溶液 (浓度为 10%)、105~120℃ 硫酸溶液 (浓度为 20%~70%)、100℃ 磷酸溶液 (浓度为 85%) 腐蚀性能; 胶料工艺性能好, 压延胶片挺性好、收缩率小、表面光滑和平整; 衬里与基体碳钢的粘合强度达 $5.2\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$; 衬里接头、弯曲及拐角部位无内应力。

关键词 防腐腐蚀衬里, EPDM, CIIR, EPDM/CIIR并用胶

防腐橡胶衬里传统上采用 IIR或氯化丁基橡胶 (CIIR)预硫化胶片贴衬制备。然而, 由于这种方法是用熟胶片贴衬, 对于结构复杂的设备, 其拐角、弯曲及接头部位, 不仅操作困难、施工不便, 而且也容易形成内应力, 影响整个衬里的工程技术水平。本文根据橡胶并用理论^[1,2], 选择饱和型橡胶 EPDM和 CIIR并用, 采用适当的工艺和施工技术制做防腐橡胶衬里。现将研究情况介绍如下。

1 实验

1.1 原材料

EPDM (EP-24), 碘值 15, $ML(1+4)$ 100℃ 65, 第三单体为亚乙基降冰片烯, 日本 JSR公司产品; CIIR 1068, 美国 ESSO公司产品; 氯磺化聚乙烯 (CSM) (CSPE-30) 和 SBR 1500, 吉林化学工业公司产品; 氯化聚乙烯 (CPE), 氯含量 36%, 山东潍坊化工厂产品; 高耐磨炉黑 (HAF) 和半补强炉黑 (SRF), 天津炭黑厂产品; NR, 一级烟胶片; 其余原材料均为市售品。

作者简介 侯永振, 男, 39岁, 工程师。1982年毕业于华南工学院有机高分子材料科学与工程系橡胶制品专业。曾承担“七五”国家重大装备科研攻关项目——自然硫化橡胶防腐衬里引进技术的消化吸收、国家“八五”计划项目——软-硬-软叠层结构橡胶防腐衬里和饱和橡胶防腐衬里的研制等课题。在《橡胶工业》等杂志上发表论文 5篇。

1.2 试验仪器及设备

直读式天平, L-200型, 日本 CORPORATION KYOTO公司产品; 开放式炼胶机、密闭式炼胶机、三辊压延机、平板硫化机、万能电子拉力试验机、阿克隆磨耗试验机均为橡胶行业通用设备。

1.3 试验配方及硫化条件

试验配方为: EPDM 70; CIIR 30; HAF 35; SRF 28; 沉淀法硫酸钡 100; 环烷油 8; 金属氧化物 10; 吸湿剂 3; 硬脂酸 1.2; 促进剂 M 0.6; 促进剂 TMTD 1.5; 促进剂 DM 0.4; 硫黄 1.5; 防老剂 RD 1.2; 防老剂 MB 1.2; 不迁移性低分子量聚合物增塑剂 10; 聚合型增粘剂 5。试验胶料在平板硫化机上模压硫化, 硫化条件 (蒸汽压力为 0.4MPa) 为 150℃ × 50min。

1.4 试验方法

根据实际应用的腐蚀性化学介质和操作条件, 结合现有的测试手段, 并考虑到试验的方便, 耐化学介质腐蚀试验采用定期浸泡和高温-常温循环的方法。

1.4.1 耐次氯酸钠溶液 (NaClO) 试验

在三口瓶 (500mL) 中装入腐蚀性化学介质次氯酸钠溶液 (浓度为 10%), 硫化胶试样浸泡在溶液中。三口瓶的 3个口分别装插橡胶胶塞、水银温度计、玻璃盖片 (防止溶剂挥发或万一瓶内产生压力而爆炸)。试验方法:

每天一开始从常温升至 50°C , 保持恒温 8h, 然后关掉恒温水浴锅电源, 自然降温至常温, 直至次日再重新升温, 按此升温-恒温-降温-升温的控温程序循环, 星期天保持常温, 每 7 天为 1 个周期, 共进行 7 个周期。

1.4.2 耐硫酸溶液试验

在三口瓶 (1000mL) 中装入腐蚀性化学介质硫酸溶液 (浓度为 20% ~ 70%), 硫化胶试样浸泡在溶液中。三口瓶的 3 个口分别装插水银温度计、接触温度计 (控制恒温并抑制溶剂水的蒸发)、直型冷凝管 (管口盖聚丙烯或玻璃盖片, 防止溶剂水分蒸发过多和万一瓶内产生较大压力而爆炸)。试验方法: 每天一开始从常温升至 $105\sim 120^{\circ}\text{C}$, 保持恒温 7h, 然后自然降至常温, 直至次日再重新升温, 按此升温-恒温-降温-升温的控温程序进行循环, 星期天保持常温, 每 7 天为一个周期, 共进行 26 个周期。试验开始时, 硫酸溶液浓度为 20%, 沸点较低 (约 105°C), 溶液温度控制不超过 105°C ; 随着试验的进行, 溶剂水分不断被蒸发掉 (溶液总量减少), 溶液沸点升高, 控制温度应相应调高; 硫酸溶液浓度为 70%, 溶液 (沸点约 120°C) 的控制温度调至 120°C , 但试验中勿使溶液的浓度超过 75%, 如接近 75%, 要及时补 20% 的溶液, 使其浓度降低, 并相应调整控制温度。如此反复, 直到试验结束 (不断上升的硫酸溶液浓度是通过测定其密度, 然后按其密度与浓度的对应关系确定的)。

1.4.3 耐磷酸溶液试验

在三口瓶中装入腐蚀性化学介质磷酸溶液 (浓度为 85%), 硫化胶试样浸泡在溶液中 (试验装置与 1.4.2 同)。试验方法: 每天一开始从常温升至 100°C , 保持恒温 8h, 然后自然降至常温, 直至次日再重新升温, 按此升温-恒温-降温-升温的控温程序循环 6 天。

上述 3 项耐介质腐蚀性试验完成后, 将试液倒出, 用水冲洗试样, 洗净后自然干燥 24h 以上, 测算其用腐蚀性化学介质腐蚀前

后的重量变化率。

1.4.4 耐高温热氧老化试验

试样分模压硫化粘合试样和模压硫化胶试样。试验条件为 $120^{\circ}\text{C}\times 8\text{h}$, 共进行 10 天。

2 结果与讨论

2.1 耐化学介质腐蚀性能

EPDM /CIIR防腐腐蚀衬里硫化胶的耐化学介质腐蚀、工艺及粘合性能与其它防腐腐蚀衬里硫化胶的对比见表 1 表 1 中 CSM 防腐腐蚀衬里胶料配方为: CSM 100, 一氧化铅 20, 促进剂 NA-22 2.0, 硬脂酸 2.0, 防老剂 RD 1.0, HAF 30, 沉淀法硫酸钡 60; CSM /CPE防腐腐蚀衬里胶料配方为: CSM 70, CPE 40, 一氧化铅 20, 促进剂 NA-22 2.0, 硬脂酸 2.0, 防老剂 RD 1.0, HAF 30, SRF 20, 沉淀法硫酸钡 60, 酚醛树脂 8; EPDM /CSM防腐腐蚀衬里胶料配方为: EPDM 70, CSM 30, 一氧化铅 10, HAF 50, 沉淀法硫酸钡 50, 环烷油 8.0, 促进剂 M 1.0, 硫黄 1.5, 促进剂 TT 0.5, 硬脂酸 2.0, 防老剂 RD 2.0; CIIR防腐腐蚀衬里胶料配方为: CIIR 100, 一氧化铅 10, 促进剂 NA-22 2.0, 硬脂酸 2.0, 防老剂 4010 2.0, HAF 40, 沉淀法硫酸钡 60, 环烷油 8.0, 吸湿剂 5.0, 防老剂 RD 1.0; NR/SBR防腐腐蚀衬里胶料配方为: NR (一段塑炼胶) 50, SBR 50, 氧化锌 10, 硫黄 40, 促进剂 DM 3.0, 促进剂 TT 5.0, 硬脂酸 1.5, 防老剂 MB 1.0, HAF 20, SRF 22.5, 沉淀法硫酸钡 42, 松焦油 2.5, 沥青 2.5, 吸湿剂 5.0。

从表 1 看出, EPDM /CIIR衬里硫化胶与 NR/SBR衬里硬质胶相比, 耐次氯酸钠和硫酸溶液的腐蚀性极强; 与其它的衬里硫化胶相比, 也具有较好的耐化学介质腐蚀性能。

2.2 工艺性能

从表 1 看出, EPDM /CIIR防腐腐蚀衬里胶料与其它防腐腐蚀衬里胶料相比, 收缩率小

表 1 EPDM/CIIR防腐衬里硫化胶耐化学介质腐蚀和工艺及粘合性能与其它硫化胶的对比

性 能	CSM	CSM /CPE	EPDM /CSM	CIIR	NR/SBR硬质胶	EPDM /CIIR
耐化学介质腐蚀性						
次氯酸钠溶液	好	—	—	较好	极差	好
硫酸溶液	好	好	—	较好,增硬	差	好,增硬
磷酸溶液	好	好	好	好	好	好
工艺性能						
压延胶片收缩率	大	—	小	大	小	小
胶片产生气泡	不易	不易	不易	易	不易	不易
自粘性	差	差	差	较好	好	较好
粘合性能	较好	较差	较差	较好	好	较好

注:耐化学介质腐蚀性“好”表示重量变化率(ΔG)的绝对值小于 5%。

不易产生气泡,自粘性好,即工艺性能较好。另外,EPDM/CIIR压延胶片挺性好,表面光滑、平整。

EPDM/CIIR胶料制备时应注意以下几点:

(1)炼胶前先将 EPDM 和 CIIR 进行高温 (130°C) 热塑炼或在密炼机中高温 (150°C) 热处理,可防止胶料压延时产生气泡。

(2)根据橡胶并用理论^[1,3],按照配合剂在两种橡胶中的溶解度和分配系数,将硫化剂、促进剂等加入 CIIR 中,将补强剂、填充剂等加入 EPDM 中,分别制成母胶,然后再合炼,有利于提高硫化胶的物理机械性能。

(3)EPDM 和 CIIR 均为饱和橡胶,硫化起步温度较高,因此可提高热炼温度和进行高温压片 ($95\sim 120^{\circ}\text{C}$),胶板可在常温下长期保存,不会焦烧,不会影响半成品的粘合性能和硫化胶的物理机械性能及粘合强度。

(4)由于 EPDM 系非结晶橡胶,因此,一般情况下胶料的强力低,为防止硫化时因胶料强力低而出现破裂的现象,在施工时应采用预热的方法消除胶板内应力,避免应力集中。

2.3 物理机械性能

EPDM/CIIR防腐衬里硫化胶的物理机械性能见表 2。从表 2 看出,EPDM/CIIR防腐衬里硫化胶的物理机械性能达到或超过指标,且在实际衬制过程中没出现胶片破裂现象,能够满足衬里工程的应用要求。

表 2 EPDM/CIIR防腐衬里硫化胶的物理机械性能

性 能	实测值	指标
密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.556	—
邵尔 A 型硬度,度	72	60~75
拉伸强度, M Pa	8.1	5.0
扯断永久变形, %	22	<25
扯断伸长率, %	445	>300
300% 定伸应力, M Pa	5.9	—
磨耗量 (1.61km), cm^3	0.871	—
与碳钢的粘合强度 (180° , 23°C), $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	5.2	3.5

2.4 粘合及粘合体系

衬里胶料的配方虽已考虑到胶料的粘合性能,并选用 CIIR 及聚合型增粘剂来改善初粘性和提高硫化后硫化胶与金属的粘合强度,但仍需配合适宜的粘合体系来进一步提高这两方面的性能。根据多层粘合原理^[4],本衬里与金属壳体碳钢的粘合层采用高硬度、高模量的粘合层(由高极性含卤聚合物为主体材料配合而成);与胶片的粘合过渡层应为硬度和模量相对较低的粘合层(由极性相对较低的含卤聚合物作为主体材料配制而成)。这两粘合层不但本身具有较高的内聚强度,而且与衬里主体聚合物有较好的相容性,初粘性好,硫化后胶片与碳钢的粘合强度高达 $5.2\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

2.5 耐高温热氧老化性能

将高温热氧老化后的模压硫化粘合试样和模压硫化胶试样在常温下测试、观察,发现粘合试样仍有较高的粘合强度,而硫化胶试

样表面无裂纹 不发粘 弹性好,说明 EPDM /CIIR防腐衬里硫化胶的耐高温热氧老化性能好。

2.6 贴衬施工及硫化

预硫化衬里是采用熟胶片贴衬的,容易造成接头 拐角及弯曲部位应力集中,影响衬里长期使用的可靠性 本衬里为生胶片贴衬,在施工和硫化时聚合物分子能够扩散或迁移,使接头等部位的内应力得以松弛或消除,可以克服熟胶片贴衬的不足。

设计的衬里是用于贮装 100℃左右高温或强氧化性介质的设备,这类设备常需加压、加热、保温等,规格不可能太大,再考虑到耐压设备本身可用本体加压硫化等情况,因此衬里采用硫化罐硫化方式硫化 本身已设计为耐压(压力 > 0.5M Pa)的设备,衬里当然可用本体加压硫化法硫化。

3 结语

在实验室试验的基础上,根据用户需要,该衬里已研制完成,并已用于 50℃次氯酸钠溶液和超过 100℃的其它化学介质防腐设备上,效果良好。由于试验条件所限,未能进行高温粘合强度测试和长期(如 3 个月)模拟高温老化后的高温粘合强度测试。

参考文献

- 1 朱 敏等 . 橡胶化学与物理 . 北京: 化学工业出版社, 1984 376~ 400
- 2 邓本诚等 . 橡胶工艺原理 . 北京: 化学工业出版社, 1984 172~ 177
- 3 Tapan K Bhaumik *et al.* 朱光德译 . 三元乙丙橡胶和溴化丁基橡胶并用的研究 . 橡胶译丛, 1990; (5): 12
- 4 永田宏二等 . 谢世杰等译 . 功能性特种胶粘剂 . 北京: 化学工业出版社, 1991 323

收稿日期 1996-08-05

上海双钱鞋业总厂揭牌

1996年 11月 18日,生产双钱牌胶鞋的上海大中华橡胶二厂、三厂、四厂、五厂和被上海胶鞋公司兼并的义生橡胶厂实现资产联合重组,组建更具规模的上海双钱鞋业总厂。该厂将以资产为纽带、以双钱商标鞋业为龙头,实现优化组合,近期内形成年产量 2500 万双,年销售额 5.8 亿元,出口创汇 450 万美元的大型胶鞋生产基地。

诞生于 1930 年的双钱鞋业品牌,是我国橡胶行业中的著名商标。由于历史原因,该商标出现了“一家注册,几家共用”的局面。据统计,目前全国使用双钱商标的联营企业达 60 多家,分散在全国 8 个省市,致使双钱胶鞋技术标准难以统一,极大地影响了双钱的名牌

信誉和市场的开拓

上海胶鞋公司为适应两个转变,贯彻放开搞活中小企业的战略方针,在上海华谊(集团)公司的支持下,组建了上海双钱鞋业总厂。该厂成立后,将重点抓好 4 件事:第 1,规范商标管理,以总厂名义统一注册双钱牌商标,统一管理双钱胶鞋市场,并对所辖联营厂进行整顿;第 2,实行资产重组,盘活存量,优势互补,扩大生产;第 3,加快调整产品结构,开发多功能系列化新产品,抢占市场制高点;第 4,实施市场战略,开拓国内外市场,以上海为基地,辐射全国各大城市,并以雪地靴为重点产品发展国外市场。

(摘自《中国化工报》,1996,11,25)