

分类号_____

密 级_____

UDC_____

学校代码 10497

武汉理工大学

学 位 论 文

题 目 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料
的制备与性能研究

英文题名 Preparation and Properties of Organic
Montmorillonite / EPDM Rubber Sealing Material

研究生姓名 冯振刚

指导教师 姓名 余剑英 职称 教授
单位名称 材料科学与工程学院 邮编 430070

申请学位级别 工学硕士 学科专业名称 材料学

论文提交日期 2011.05 论文答辩日期 2011.05

学位授予单位 武汉理工大学 学位授予日期 _____

答辩委员会主席 _____ 评阅人 _____

2011年05月



Y1880313

独创性声明

本人声明,所提交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得武汉理工大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名: 冯振刚 日期: 2011.6.1

学位论文使用授权书

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定,即:学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅。本人授权武汉理工大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或其他复制手段保存或汇编本学位论文。同时授权经武汉理工大学认可的国家有关机构或论文数据库使用或收录本学位论文,并向社会公众提供信息服务。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

研究生(签名): 冯振刚 导师(签名): 李纪华 日期 2011.6.1

摘 要

三元乙丙橡胶 (EPDM) 密封材料虽具有优越的机械性能和耐老化性能等, 但在使用过程中, 由于受光、热、氧和腐蚀介质等环境因素的影响仍会造成性能的逐步劣化, 导致EPDM密封材料失效。因此, 通过对EPDM密封材料进行改性来提高其耐久性, 对于改善EPDM密封材料的使用性能, 延长其使用寿命具有重要意义。

本文采用有机蒙脱土 (OMMT) 对EPDM密封材料进行改性, 制备了不同掺量的OMMT/EPDM密封材料, 利用X射线衍射 (XRD) 对其结构进行了表征, 研究了OMMT对EPDM密封材料物理机械性能、腐蚀性能、老化性能及寿命的影响。主要研究结论如下:

(1) XRD结果表明, 5phr和10phrOMMT与EPDM密封材料形成了剥离型的纳米复合结构, 而15phrOMMT与EPDM密封材料形成了插层型的纳米复合结构。

(2) OMMT可以显著改善EPDM密封材料的气、液阻隔性能。10phrOMMT改性的EPDM密封材料较普通EPDM密封材料的透气系数减小了26.5%, 0.3MPa水压下保持24h后的吸水率减小了14.3%。

(3) OMMT提高了EPDM密封材料的耐H₂S气体和耐H₂S溶液腐蚀性能, 不同掺量的OMMT提高EPDM密封材料耐腐蚀性能的规律为: 10phr > 5phr > 15phr。在H₂S气体中腐蚀20d后, 10phrOMMT对EPDM密封材料扯断比应变能的提高幅度可高达39%。

(4) 热氧老化和反复浸水试验后, 与未改性的EPDM密封材料相比, OMMT/EPDM密封材料均表现出较大的拉伸强度保留率、扯断伸长率保留率和扯断比应变能, 以及较小的硬度变化量, 这表明OMMT的加入改善了EPDM密封材料的耐热氧老化性能和耐反复浸水老化性能。

(5) 常温 (23℃) 下, OMMT/EPDM密封材料的推算寿命比普通EPDM密封材料提高了31.84%; 在15℃的使用温度下, OMMT/EPDM密封材料的推算寿命比普通EPDM密封材料提高了38.04%。

(6) OMMT对EPDM密封材料耐腐蚀性能和耐老化性能的改善作用可归因于OMMT与EPDM之间形成了剥离或插层型的纳米复合结构, 提高了EPDM密封材料的阻隔性能, 有效阻止了气体、溶液及热量向EPDM密封材料内部扩散。

关键词: 密封材料, 三元乙丙橡胶, 有机蒙脱土, 腐蚀性能, 老化性能

ABSTRACT

Though ethylene propylene diene monomer rubber (EPDM) sealing material owns excellent mechanical properties and ageing resistance, it will lose its effectiveness after affected by light, heat, oxygen and corrosive substance during service life. One of the useful methods to improve the durability of EPDM sealing material is modification that is of great significance to enhance the properties of EPDM sealing material and prolong its lifespan.

The organic montmorillonite (OMMT) modified EPDM sealing material was prepared with different contents of OMMT. The structure was characterized by X-ray Diffraction (XRD). The effect of OMMT on mechanical properties, corrosion and ageing resistant performance, as well as lifespan of EPDM sealing material was investigated. The results are as follows:

(1) XRD analysis shows that exfoliated nanocomposites are formed in 5 phr and 10 phr OMMT modified EPDM sealing material, while intercalated nanocomposites are formed between 15 phr OMMT and EPDM sealing material.

(2) The barrier ability to gas and solution is improved with addition of OMMT. The air transmission coefficient of OMMT modified EPDM sealing material (10phr) reduces by 26.5% in comparison with unmodified EPDM sealing material. The ratio of water absorptivity under 0.3MPa reduces by 14.3% for OMMT modified EPDM sealing material after 24 hours.

(3) The corrosion resistance to both H₂S gas and H₂S solution is enhanced by OMMT. The rank of the enhancement by different contents of OMMT is: 10 phr > 5 phr > 15 phr. The break-strain energy of OMMT modified EPDM sealing material (10phr) is improved by 39% after corroded in H₂S gas for 20 days.

(4) Compared with unmodified EPDM sealing material, the retentions of tensile strength, elongation at break and break-strain energy are bigger whereas the change of hardness is smaller for OMMT modified EPDM sealing material after thermal oxidative ageing and alternate immersion ageing. The OMMT modified EPDM sealing material shows better ageing resistance to thermal oxidative ageing and alternate immersion ageing.

(5) The predictive lifespan of OMMT modified EPDM sealing material increases by 31.84% and 38.04% in comparison with normal EPDM sealing material at 23°C and 15°C, respectively.

(6) The mechanisms of OMMT' s improvement on corrosion resistance and ageing resistance of EPDM sealing material can be ascribed to the formation of exfoliated or intercalated nanostructure between OMMT and EPDM sealing material, which endows better barrier ability against gas, solution and heat into the inner of EPDM sealing material.

Key words: sealing material, ethylene propylene diene monomer rubber, organic montmorillonite, corrosion properties, ageing properties

目 录

| | |
|---|----|
| 摘 要 | I |
| ABSTRACT | II |
| 第 1 章 绪 论 | 1 |
| 1.1 研究背景 | 1 |
| 1.2 三元乙丙橡胶的耐久性研究进展 | 3 |
| 1.2.1 三元乙丙橡胶的热氧老化 | 4 |
| 1.2.2 三元乙丙橡胶的光氧老化 | 6 |
| 1.2.3 三元乙丙橡胶的化学腐蚀破坏 | 7 |
| 1.3 三元乙丙橡胶的改性研究进展 | 8 |
| 1.3.1 橡塑共混改性三元乙丙橡胶 | 8 |
| 1.3.2 无机纳米粒子改性三元乙丙橡胶 | 10 |
| 1.3.3 有机蒙脱土改性三元乙丙橡胶 | 11 |
| 1.4 本文的研究目的和主要研究内容 | 13 |
| 1.4.1 研究目的 | 13 |
| 1.4.2 主要研究内容 | 13 |
| 第 2 章 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的制备、结构与物理性能研究 | 15 |
| 2.1 引言 | 15 |
| 2.2 实验部分 | 15 |
| 2.2.1 实验原料 | 15 |
| 2.2.2 实验设备 | 15 |
| 2.2.3 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的配方设计 | 16 |
| 2.2.4 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的制备 | 16 |
| 2.2.5 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的结构表征 | 17 |
| 2.2.6 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的物理性能测试 | 17 |
| 2.2.6.1 拉伸性能测试 | 17 |
| 2.2.6.2 撕裂强度测试 | 17 |
| 2.2.6.3 液体渗漏性能测试 | 17 |
| 2.2.6.4 气体渗透性能测试 | 18 |

| | |
|---|-----------|
| 2.3 结果与讨论..... | 18 |
| 2.3.1 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的结构..... | 18 |
| 2.3.2 有机蒙脱土对三元乙丙橡胶密封材料机械性能的影响..... | 19 |
| 2.3.2.1 拉伸强度..... | 19 |
| 2.3.2.2 扯断伸长率..... | 20 |
| 2.3.2.3 撕裂强度..... | 20 |
| 2.3.3 有机蒙脱土对三元乙丙橡胶密封材料液体渗透性能的影响..... | 21 |
| 2.3.4 有机蒙脱土对三元乙丙橡胶密封材料气体渗透性能的影响..... | 23 |
| 2.4 小结..... | 23 |
| 第3章 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的腐蚀性能研究..... | 24 |
| 3.1 引言..... | 24 |
| 3.2 实验部分..... | 24 |
| 3.2.1 实验原料..... | 24 |
| 3.2.2 实验设备..... | 24 |
| 3.2.3 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的腐蚀试验..... | 25 |
| 3.2.3.1 H ₂ S 气体腐蚀实验..... | 25 |
| 3.2.3.2 H ₂ S 溶液腐蚀实验..... | 25 |
| 3.2.4 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的力学性能测试..... | 25 |
| 3.2.4.1 拉伸性能测试..... | 25 |
| 3.2.4.2 撕裂强度测试..... | 25 |
| 3.2.5 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的质量变化率..... | 26 |
| 3.2.6 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的扯断比应变能..... | 26 |
| 3.3 结果与讨论..... | 26 |
| 3.3.1 有机蒙脱土对三元乙丙橡胶密封材料硫化氢气体腐蚀性能的影响..... | 26 |
| 3.3.1.1 力学性能..... | 26 |
| 3.3.1.2 质量变化..... | 29 |
| 3.3.1.3 扯断比应变能..... | 30 |
| 3.3.1.4 外观变化..... | 31 |
| 3.3.2 有机蒙脱土对三元乙丙橡胶密封材料硫化氢溶液腐蚀性能的影响..... | 32 |
| 3.3.2.1 力学性能..... | 32 |
| 3.3.2.2 质量变化..... | 35 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.2.3 扯断比应变能..... | 35 |
| 3.4 小结..... | 36 |
| 第4章 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的老化性能研究..... | 38 |
| 4.1 引言..... | 38 |
| 4.2 实验部分..... | 38 |
| 4.2.1 实验原料..... | 38 |
| 4.2.2 实验设备..... | 38 |
| 4.2.3 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的热氧老化试验..... | 38 |
| 4.2.4 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的反复浸水老化试验..... | 39 |
| 4.2.5 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的力学性能测试..... | 39 |
| 4.2.5.1 拉伸性能测试..... | 39 |
| 4.2.5.2 硬度测试..... | 39 |
| 4.2.6 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的扯断比应变能..... | 40 |
| 4.2.7 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的寿命预测方法..... | 40 |
| 4.3 结果与讨论..... | 41 |
| 4.3.1 有机蒙脱土对三元乙丙橡胶密封材料热氧老化性能的影响..... | 41 |
| 4.3.1.1 力学性能..... | 41 |
| 4.3.1.2 扯断比应变能..... | 44 |
| 4.3.2 有机蒙脱土对三元乙丙橡胶密封材料反复浸水老化性能的影响..... | 45 |
| 4.3.2.1 力学性能..... | 45 |
| 4.3.2.2 扯断比应变能..... | 47 |
| 4.3.3 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的寿命预测..... | 48 |
| 4.4 小结..... | 51 |
| 第5章 结 论..... | 52 |
| 致 谢..... | 54 |
| 参 考 文 献..... | 55 |
| 攻读硕士学位期间发表论文、申请专利与参研项目..... | 59 |

式中, n 为乙烯、丙烯共聚链段的数目, 一般 n 值在25~125范围内。

EPDM是渊源于Ziegler-Natta引发剂的发明和聚乙烯、聚丙烯的出现而继之问世的一种以单烯烃乙烯、丙烯为基本单体的共聚橡胶。20世纪60年代, 英国Dunlop公司以非共轭二烯烃DCPD为第三单体, 合成了可用硫磺硫化的EPDM, 并取得了专利权, 开辟了EPDM的发展道路。随后美国Du Pont公司发明了用1, 4-HD作为第三单体的EPDM, 于1963年建成工业生产装置并投产。1967年, 美国Union Carbide公司发明了ENB, 并以ENB作为第三单体, 合成了快速和超快速硫化的ENB-EPDM。ENB的发明并用作第三单体是EPDM发展过程中的重大技术突破, 自1968年开始, ENB-EPDM已成为EPDM的主要品种。自合成EPDM之初至今, 各公司和研究单位在进行工业开发、技术改进的同时, 也在大力开展加工应用的研究, 取得了许多极为重要的成果, 使EPDM在许多领域得到大量应用, 成为合成橡胶中不可缺少和不可替代的一种准特种橡胶。

作为弹性体的EPDM, 分子中乙烯、丙烯的相对组成具有特定的范围。对于典型的高弹性EPDM而言, 乙烯含量可在20%~80% (mol) 范围内变化。随乙烯含量的增加, 生胶强度增大, 弹性降低, 结晶性质增强, EPDM逐渐偏离无定形非晶体而向聚乙烯结晶型热塑性EPDM转变。在EPDM中, 第三单体的引入并不能改变分子链的柔顺性, 相反, 当乙烯(或丙烯)含量较高时, 双烯对生成较长序列乙烯均聚物链段还具有阻碍作用。第三单体的含量, 以碘值计通常为6~30g碘/g共聚物, 此碘值表征了硫磺硫化所需硫化速度而引入的第三单体最低限量。EPDM主要以硫磺硫化, 也可采用有机过氧化物或其它有机多官能团物质硫化。在各类EPDM中, 以ENB-EPDM硫化速度最快, DCPD-EPDM和HD-EPDM则较慢^[2]。

EPDM分子中第三单体含量较小, 且双键位于侧端, 故保留了二元乙丙橡胶分子主链完全饱和的结构特点。由于EPDM分子主链的饱和结构, 使其呈现出高度的化学稳定性, 具有卓越的耐气候性、耐臭氧性、耐水性、耐低温性、耐热氧化性、良好的电绝缘性和弹性, 同时又具有比较均衡的物理机械性能和综合性能^[3]。但是, EPDM由于分子链内缺少极性基团, 内聚力小, 故粘性较差。此外, EPDM的耐燃性、耐焰性和耐油性较差, 这是因为EPDM的主要成分为碳氢化合物。

EPDM主要应用于汽车工业、电线电缆工业、电子电气领域、建筑与防水材料、工业橡胶制品以及民用制品等。作为一种性能优良的密封材料, EPDM目前已广泛应用于建筑物的接缝防水、地下工程(如地铁、隧道、涵洞等)的止水

密封、室内地板及公路桥梁的伸缩接缝、天窗与塑钢门窗的密封条以及玻璃幕墙的密封防震垫等^[4-8]。随着我国土木工程、地下开发、装饰装修领域的快速发展, EPDM密封材料以其良好的物理机械性能、优越的止水密封特性和较好的耐久性将得到越来越广泛的应用。

虽然EPDM自身具有较好的耐热性、耐化学介质性、耐水性等,但是它作为一种有机聚合物材料,在使用过程中由于受到外界环境因素(如光、热、氧和腐蚀介质等)的综合作用而会引起物理机械性能的逐步劣化,直至最终丧失使用价值,表面上表现为龟裂、发粘、硬化、软化、粉化、变色和发霉等。例如,用于高架公路和桥梁的EPDM伸缩接缝材料,在使用过程中会经受热和氧的作用,发生热氧化,导致接缝材料失效。常用作屋面防水的EPDM防水卷材由于长期遭受太阳光中紫外线的辐射而发生光氧化,老化后的EPDM防水卷材性能劣化,在雨水、热能等自然因素作用下,会出现硬化、龟裂等病害,导致屋面渗漏,对人们的正常生活和办公带来了极大的不便^[9]。

作为密封止水材料的EPDM以其较强的变形适应能力、优越的耐老化性能和密封性能,被广泛应用于地铁、隧道、涵洞等地下工程的接缝防水。但是,近年来在国内外一些地下工程施工过程中发现了瓦斯气体。瓦斯气体的主要成分为甲烷,并含有硫化氢(H_2S)、二氧化碳、一氧化碳、氨气等气体。 H_2S 是一种具有强腐蚀性的气体,对管片密封材料EPDM具有腐蚀性,会导致密封材料失效。此外,EPDM密封止水材料在使用过程中会同时受到水侵蚀和空气氧化的交互作用,发生反复浸水老化,也同样会造成其性能的劣化而影响正常使用。

综上所述,老化和腐蚀均可造成EPDM密封材料的快速破坏而影响其使用性能,从而限制了EPDM密封材料的广泛应用。因此,通过对EPDM密封材料进行改性以提高其耐老化和耐腐蚀性能,对于改善EPDM密封材料的使用性能,延长其使用寿命等具有重要的理论和现实意义。

1.2 三元乙丙橡胶的耐久性研究进展

EPDM密封材料的耐久性取决于其主要组成材料EPDM,影响EPDM耐久性的因素有多种,主要包括:(1)氧,氧可在EPDM分子中发生游离基连锁反应,导致分子链发生断链或过度交联,从而引起EPDM性能的变化;(2)热,温度的升高可引起EPDM的热裂解或热交联,主要起到活化作用,加速EPDM氧化反应的速度;(3)光,光波越短,能量越大,对EPDM起破坏作用的是能量较高

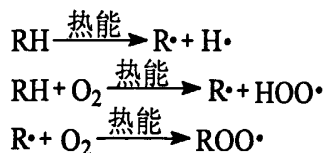
的紫外线，紫外线除了能直接引起橡胶分子链的断裂和交联外，还能使橡胶因吸收光能而产生自由基，引发并加速氧化链的反应过程，其特点是主要在发生橡胶表面，导致所谓的“光外层裂”；(4)水分，在潮湿空气或浸泡在水中时，由于水解或吸收等原因，EPDM会造成破坏，在水浸泡和大气暴露的交替作用下，会加速EPDM的破坏；(5)化学介质，一些具有腐蚀性的气体或溶液会造成EPDM化学组成和结构的变化，使其性能快速恶化，使用寿命大大缩短；(6)臭氧，臭氧的化学活性比氧高的多，破坏性更大，它同样会使EPDM分子链发生断裂；(7)机械应力，在机械应力的反复作用下，EPDM的分子链会断裂生成游离基，引发氧化链反应，形成力化学过程^[10-13]。

EPDM及其制品的种类不同，用途不同，因此影响其耐久性的主要因素也有所差异。但是就EPDM密封材料而言，由热、氧共同作用而导致的热氧老化，光、氧共同作用下的光氧老化，化学介质（硫化氢、氨气、一氧化碳等）的腐蚀破坏对EPDM的耐久性具有明显的影响，因此受到了人们的广泛关注。

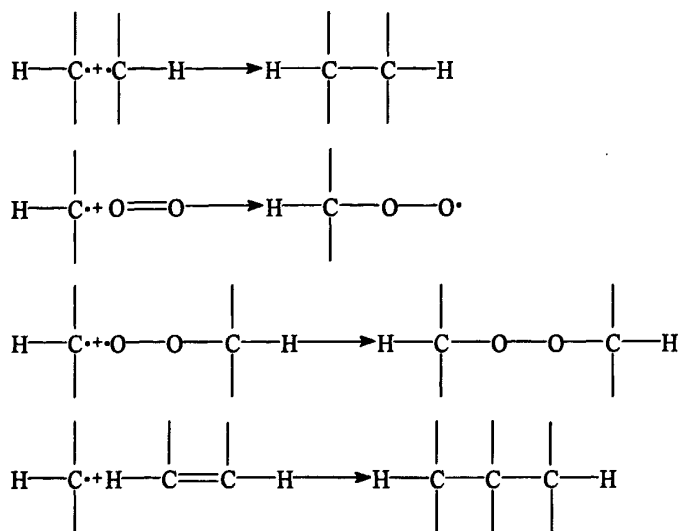
1.2.1 三元乙丙橡胶的热氧老化

EPDM在热和空气中氧的相互作用下发生的氧化破坏称为热氧老化。氧作为一种活泼气体，可以与多种物质发生氧化反应。EPDM之所以会发生老化，也是由氧的参与而引起的。依据化学原理，温度升高，化学反应速度增大，因此，在有热的作用时，EPDM发生氧化反应的速度加快。热氧老化对EPDM产生两方面的作用：一方面，热使得橡胶分子发生振动，导致C-C键动摇甚至断裂，从而造成EPDM分子的热降解；另一方面，热促使橡胶分子生成横键，形成三度结构，或在一个分子内生成环状结构，这就是EPDM的热交联^[14]。

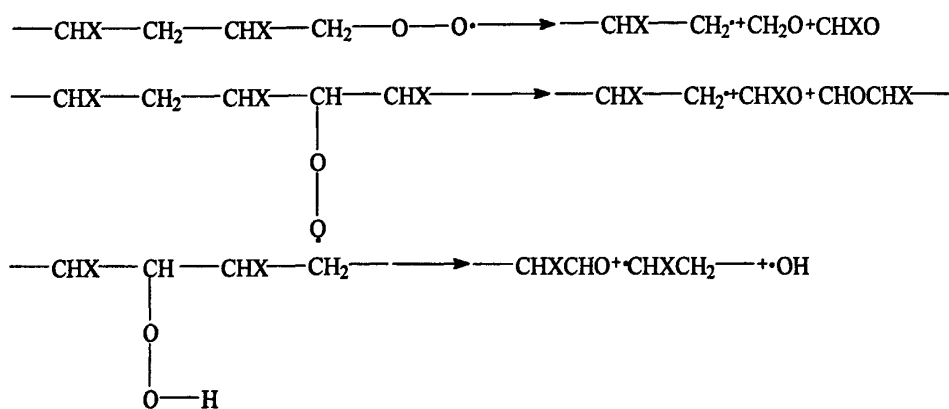
EPDM的热氧老化过程中，起活化作用的是热，热能引发EPDM分子生成自由基，然后在热和氧的作用下继续发生氧化连锁反应，大致的反应过程如下^[10]：
链引发反应：



可能引起交联的反应：



可能引起降解的反应:



热氧老化是在橡胶整个内部发生的,老化后的EPDM在分子组成和化学结构上均发生了变化,与之对应的物理机械性能也将发生明显的改变。陈尔凡等^[15]分别进行了70℃,80℃和90℃温度下EPDM的加速老化试验,通过对其拉伸强度保持率、断裂伸长率保持率和压缩永久变形保持率的比较,研究了EPDM的热氧老化行为。结果表明,老化温度越高,在相同时间内EPDM的老化程度越严重;在相同温度下,随着老化时间的延长,EPDM的物理机械性能逐渐下降。他们认为,EPDM的老化造成了橡胶网络的破坏(断链),这对以交联键应力为主的材料的性能影响较大,对以分子间作用力为主的材料的性能影响较小,表现在物理机械性能上就是EPDM的压缩永久变形受老化的影响最为严重,其次为断裂伸长率,拉伸强度受老化的影响最小。

Chou等^[16]研究了不同EPDM的热氧老化性能,结果表明热老化降低了EPDM

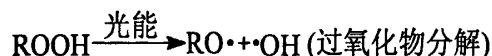
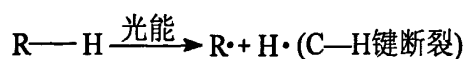
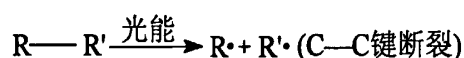
的断裂能和撕裂强度，这是由于老化后橡胶交联密度增大的缘故；通过对EPDM疲劳寿命和裂纹扩展速率的研究发现，经过6个月的热氧老化，EPDM的耐疲劳寿命明显缩短，疲劳裂纹扩展速率增大。Tomer等^[17]通过硬度测试发现EPDM热氧老化后硬度增大，空隙半径减小，这是由于交联作用使EPDM分子链构象转变受到约束，柔韧性减弱，从而导致硬度增加。

Kumar等^[18]采用傅立叶变换红外光谱研究了EPDM热氧老化后的化学结构变化，发现老化后EPDM分子中生成了羟基和羰基，在高温的诱导下，橡胶分子发生了由二烯烃引发的化学反应，从而形成了次级氢过氧化物，同时热降解过程中的重组反应导致了EPDM橡胶的快速交联。

1.2.2 三元乙丙橡胶的光氧老化

由于光和氧的作用而造成的EPDM及其制品性能的恶化称之为EPDM的光氧老化。太阳光中的紫外光波长很短，能量较高，活性极大，是引起橡胶老化的主要因素之一。光在老化过程中主要起着活化的作用，是生成游离基的引发剂，既可以引起聚合物的降解，也可以诱使其产生交联。EPDM发生光氧老化时，首先由于光（主要为紫外光）的照射，橡胶分子吸收与光波长相当的能量，从而转化为不稳定的激发态，在氧的参与下，进而引发一系列的光氧老化反应。

类似于热氧老化过程，EPDM的光氧老化也属于连锁反应，但是二者的引发过程是不一样的，光氧老化过程中自由基的生成是由光量子引发的，其引发过程如下：



此外，光氧老化还具有以下不同于热氧老化的特点：（1）老化速度自始至终基本保持不变；（2）能生成数倍以上的稳定过氧化物；（3）生成的稳定过氧化物不易分解；（4）在光照停止后仍有继续氧化的现象，即“光后效作用”^[19]。

研究人员对EPDM光氧老化后的性能、组成与结构的变化进行了较多的研究。赵泉林等^[20]采用紫外老化试验箱模拟了EPDM的实验室加速老化试验，通过对其颜色、光泽度、物理机械性能及化学结构的测试发现，随着老化时间的延长，EPDM的表面颜色逐渐变黄变亮，光泽度增加，当老化时间超过18天后，表

面颜色变化很小,光泽度开始下降。EPDM的拉伸强度随老化时间的延长而增大,这可归因于老化过程中EPDM分子发生了交联反应,交联密度随老化时间的延长而增大。红外光谱分析表明,EPDM紫外老化后生成有C=O和C—O—C,其老化产物主要为羰基化合物、醚或酯。赵泉林等^[21]还利用氙灯气候老化箱研究了EPDM的光氧老化,结果表明氙灯气候老化导致EPDM表面生成了一层主要组成成为C—O—C/C—OH、C=O和O—C=O的氧化膜,随老化时间延长,EPDM表面粗糙度增大,并伴有孔洞和微裂纹的生成。同时,老化后EPDM的拉伸强度、撕裂强度和硬度均增加,表面变红变黄,亮度增加。

Baba等^[22]认为EPDM的光氧降解发生于试样表面,在降解初期发生交联反应,导致密度减小,随后发生断链反应而产生光氧降解产物,使得密度增大。红外光谱分析表明,EPDM的氧化产物在 1715cm^{-1} 处有红外吸收峰,氢过氧化物在有氧条件下分解产生自由基,发生交联反应,交联程度越深,进入到EPDM内部的氧含量越少,氧化反应的速度越慢,因此交联反应在一定程度上阻止了EPDM的进一步老化。Lucas^[23]利用折光法研究了EPDM的光氧降解过程,研究发现交联反应降低了大分子链的活动能力,抑制了再结晶现象的发生。光氧降解的诱导期较短,折光指数快速减小,而其后发生的断链反应却使得折光指数增大。

1.2.3 三元乙丙橡胶的化学腐蚀破坏

EPDM在使用过程中不可避免的要遭受外部环境的影响,一些化学物质(如酸、碱、盐等)和腐蚀性气体(如一氧化碳、氨气、硫化氢、二氧化硫等)均可以直接与EPDM制品发生接触并造成其性能恶化,影响EPDM制品的正常使用,大大缩短了相关工程的使用寿命,更为严重的是由于EPDM制品的破坏,有可能会引发渗漏、爆炸等灾害的发生,严重危及了施工人员的人身安全,同时可能造成极大的财产损失。

Mitra等^[24, 25]研究了EPDM在Cr(IV)/H₂SO₄和H₂SO₄中的腐蚀行为,认为Cr(IV)/H₂SO₄和H₂SO₄均可导致EPDM发生降解,且Cr(IV)/H₂SO₄对EPDM的腐蚀性强于H₂SO₄。研究发现,EPDM中第三单体ENB的C=C双键易于遭受攻击,同时烯丙基上的C-H键易受酸溶液中Cr(IV)的影响,而支链长度和摩尔质量在影响EPDM耐酸性方面并没有显著作用。不同硫化体系的EPDM在酸性条件下,不仅第三单体EBN中的C=C双键易于降解,交联键水解引起的去硫化作用也会导

致EPDM降解。Mitra^[26]还研究了硝酸溶液对EPDM性能的影响，他将试样拉伸50%后置于硝酸溶液中，测试了不同时间下EPDM的应力松弛。结果表明，在硝酸溶液中EPDM的应力松弛快于在空气中EPDM的应力松弛，去硫化作用导致了交联密度的降低。

本文作者采用不同浓度的H₂S气体和H₂S溶液对EPDM进行了腐蚀试验，研究了H₂S气体和H₂S溶液的浓度及腐蚀时间对EPDM质量变化和力学性能的影响，结果表明，H₂S气体和H₂S溶液均会降低EPDM的力学性能。H₂S气体和H₂S溶液的浓度越大，腐蚀时间越长，EPDM的拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度降低程度越大。在不同浓度的H₂S气体和H₂S溶液中，EPDM的力学性能基本上均表现为前期降低速度较快，后期降低速度减缓。在H₂S气体和H₂S溶液中，EPDM的质量均增大，并且随浓度增大和腐蚀时间延长，质量增加程度变大。但EPDM在饱和H₂S溶液中的质量增加率小于在纯H₂S气体中的质量增加率。虽然关于EPDM的化学腐蚀性能已有一些初步研究，但是有关不同化学介质下EPDM的腐蚀特性仍然有待全面而深入的研究。

1.3 三元乙丙橡胶的改性研究进展

近年来，随着对EPDM高性能化、功能多样化、工程结构化等方面要求的逐渐提高，原有的EPDM制品已不能满足工程和建设的需要，因此出现了多种改性和增强的EPDM制品。同时，建筑工程、汽车行业、航空航天等技术领域迫切需要具有优越耐热性、耐腐蚀性等耐久性指标的EPDM材料。为了提高EPDM的综合物理性能，改善其耐久性，利用具有特殊功能的改性材料，通过共混、接枝、共聚、复合等手段，对EPDM进行改性已成为目前研究的热门课题之一。研究表明，EPDM通过改性，在某些性能方面得到了明显改善，从而使得EPDM的应用领域得到扩展，也提高了其应用价值^[27-30]。

对EPDM进行改性的方法有很多种，按照作用机理可以分为物理改性和化学改性；按照改性材料的不同，主要可以分为橡塑共混改性EPDM、无机纳米粒子改性EPDM和有机蒙脱土改性EPDM等。

1.3.1 橡塑共混改性三元乙丙橡胶

不同橡胶的共混并用已有较长的历史，橡胶与橡胶共混的目的是为了改善共混体系中某一橡胶的物理机械性能，优化加工工艺和加工性能，降低成本等。

橡胶/EPDM共混最为普遍的方法是机械共混法,其改性作用主要体现在EPDM物理机械的变化上,包括:拉伸强度、撕裂强度、耐磨性、耐老化性、阻燃性等。

齐兴国等^[31]研究了天然橡胶(NR)与EPDM的共混改性,二者共混后,EPDM的粘着性能变好,但是由于二者的硫化特性相差很大,增大了共硫化的难度,由于EPDM自身具有较优的耐老化性能,共混物的耐老化性变化不大。丁腈橡胶(NBR)与EPDM共混可以改善EPDM的耐油性能,同时合成材料的耐臭氧老化性能和耐寒性也得到了提高,但是二者的相容性不好^[32,33]。

吕咏梅^[34]研究了丁苯橡胶(SBR)/EPDM共混体系的特性,结果表明SBR可以提高EPDM的粘着性能,共混物的抗臭氧龟裂性能提高了24倍,SBR/EPDM共混胶用作汽车密封条具有较理想的效果。李培祥等^[35]利用氯丁橡胶(CR)和EPDM制备了CR/EPDM共混胶,该共混胶具有较好的耐溶剂性,当二者具有合适的比例时,通过炭黑补强和硫磺硫化,得到的硫化胶具有优异的机械性能和加工性能,并具有很好的耐热性。何顺雄等^[36]对丁基橡胶(IIR)/EPDM共混体系的研究发现,IIR/EPDM共混胶具有较大的拉伸强度和优良的抗压缩永久变形能力,电镜照片显示,IIR/EPDM硫化胶的断面相貌呈现出很强的立体感,采用不同炭黑补强的硫化胶断面差异很大,耐热性能明显增强。黄珊等^[37]发现,EPDM和IIR具有较好的相容性和共硫化性,二者并用具有物理性能加和性。

硅橡胶(MVQ)自身具有十分优异的耐热老化性能,将MVQ与EPDM共混后,可以使得EPDM的耐热氧化性能和无卤阻燃性能得到明显的提高。MVQ与EPDM的共硫化效果较好,可以采用乙烯醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、硅烷偶联剂等作为相容剂提高二者的相容性,但是MVQ的成本较高,限制了其使用的范围^[38]。江皖兰^[39]研究了异戊橡胶(IR)/EPDM共混胶的性能,结果表明,IR和EPDM的比例以及EPDM的类型都对并用胶的性能有较大的影响,IR与EPDM的比例为70:30时,二者形成的共混体系具有良好的物理机械性能和耐热老化性能。

通过将塑料与EPDM进行共混改性,制备成热塑性弹性体,也是对EPDM进行改性的主要手段之一。塑料与EPDM共混改善了橡胶强度低、加工成型复杂的缺陷,同时也克服了塑料耐冲击强度差的不足,不仅满足了实际应用对制品性能的要求,也优化了加工工艺,从而提高了生产效率。

聚丙烯(PP)/EPDM的制备方法有多种,其中动态全硫化法得到的产品具有较好的物理机械性能。常平等^[40]研究了PP/EPDM共混体系的相形态,结果发现在助剂的作用下,共混体系中EPDM相的粒径及其分布、形状以及EPDM与PP

形成的界面形态,明显不同于单纯的橡胶或塑料,这些变化赋予了共混体系良好的抗冲击性能和耐老化性能。Zaharescu等^[41]通过对PP/EPDM共混物热效应的研究发现,共混物的熔化温度和感应温度与试样的成型有关,交联和氧化使得材料的性能发生了改变,少量的EPDM凝胶对氧化感应温度和熔化温度有明显的影响,而当凝胶量较大时,该影响减弱。Manchado^[42]研究了PP/EPDM的结晶行为,EPDM使PP的结晶速率加快,半结晶期明显缩短,表现出成核剂的作用。PP的半结晶期在EPDM的含量为25%时达到最小值,但是共混体系的耐老化性却有所降低。EPDM可以通过与聚乙烯(PE)共混而起到增韧PE的作用,金华仁^[43]研究了PE/EPDM共混物的有机过氧化物交联体系,动态硫化结果表明,当交联剂用量合适时,PE/EPDM具有较好的机械性能、老化性能和加工性能,可以大大满足生产和使用的需要。Plaza等^[44]研究认为:PE/EPDM共混物老化后的伸长率与应力松弛时间有关,而受PE类型和含量及冷却条件的影响较小。

1.3.2 无机纳米粒子改性三元乙丙橡胶

纳米材料以其小尺寸效应和表面效应等特性,赋予许多纳米复合材料以优异的物理力学性能和耐老化性能。无机纳米粒子具有很大的活性,同时与聚合物之间存在有范德华力,因此可以与聚合物之间形成化学键的结合,从而使得纳米复合材料具有明显优于普通材料的性能^[45-47]。目前,常用于增强和改性EPDM的无机纳米粒子包括纳米碳酸钙、纳米二氧化钛和纳米氢氧化物等。

纳米碳酸钙是一种超细粉体材料,具有比表面积大,表面活性高等特点,经常应用于橡胶工业生产中。Zhou等^[48]研究了改性纳米碳酸钙填充的EPDM的机械性能和硫化性能,发现该复合材料的拉伸强度和撕裂强度随着纳米碳酸钙用量的增加而显著增大,但是扯断伸长率却没有明显的变化。曹杨等^[49]采用机械共混法制备了纳米碳酸钙/EPDM纳米复合材料,并对其机械性能和老化性能进行了研究,结果表明复合材料的拉伸强度有所提高,耐热氧老化性能得到了明显的改善。

纳米二氧化钛是金红石型白色疏松粉末,不仅可以作为交联中心对EPDM基体进行交联,还同时具有抗紫外线和抗老化功能,常用于塑料、橡胶、涂料等领域。Shan等^[50]采用纳米二氧化钛来增强EPDM,发现纳米二氧化钛在EPDM中具有良好的分散性,二者形成的纳米复合材料相容性较好。纳米二氧化钛的加入使得EPDM的交联度显著提高,拉伸强度和扯断伸长率明显增大。崔举庆等^[51]

以二氧化钛为交联剂制备了纳米二氧化钛/EPDM复合材料，复合材料的力学性能和热性能随着二氧化钛掺量的增加而提高，但是当掺量达到一定值时，复合材料的性能又有所下降，这可能是由于二氧化钛粒子之间的聚集作用引起的。

纳米氢氧化物（如氢氧化镁等）颗粒细小均匀，与聚合物材料的相容性较好，而且具有优越的阻燃性能，因此也常用于橡胶等聚合物的补强改性。Acharya等^[52]研究了镁铝二元氢氧化物改性EPDM的性能，结果表明合成的纳米复合材料热稳定性得到了明显提高，且具有良好的阻燃性能。张琦等^[53]分别研究了微米级和纳米级的氢氧化镁对EPDM性能的影响，发现纳米级的氢氧化镁粒子可以显著提高复合材料的力学性能和老化性能，而微米级的氢氧化镁粒子则对复合体系的性能没有明显的影响。

其它一些纳米材料，如纳米氮化硅、碳纳米管等，用于改性EPDM的研究也已有一些报道。方胜阳等^[54]制备了纳米氮化硅/EPDM纳米复合材料，并研究了其耐热老化性能。结果表明，当纳米氮化硅的掺加量为1.0份（质量）时，复合材料的耐热氧化性能有一定程度的提高。余颖等^[55]研究了碳纳米管/EPDM纳米复合材料的性能，结果表明碳纳米管在EPDM中呈现纳米级分散状态，对EPDM的力学性能和耐热氧化有较大程度的提高。

1.3.3 有机蒙脱土改性三元乙丙橡胶

有机蒙脱土（OMMT）为蒙皂石粘土经剥片分散、提纯改性、超细分级、特殊有机复合而成的层状硅酸盐材料，具有良好的分散性能，可以应用于聚合物材料，以提高聚合物的抗冲击性、抗疲劳性、尺寸稳定性、气体阻隔性能及耐老化性能等，从而起到增强聚合物综合物理性能的作用，同时改善其加工性能。由于OMMT为采用有机阳离子与蒙脱土进行离子交换有机化处理而得，有机化后的蒙脱土片层间距增大，层间作用力减弱，蒙脱土片层表面由亲水性变为亲油性，表面能降低。当OMMT与聚合物共混时，聚合物可以较容易地插层进入OMMT片层中，将OMMT片层撑开，从而得到纳米级分散的聚合物/OMMT纳米复合材料^[56]。聚合物/OMMT纳米复合材料不仅具有较优的力学性能，而且显示出优于普通聚合物材料的耐老化性能。

鉴于聚合物/OMMT纳米复合材料的优越性能，国内外对于EPDM/OMMT纳米复合材料也开展了大量的研究。郑华等^[57]研究了EPDM/OMMT纳米复合材料的结构与性能，结构表征结果表明，EPDM与OMMT形成的纳米复合材料为剥离

型复合结构。当OMMT掺量为15份时,复合材料的拉伸强度比纯EPDM提高了3~4倍,扯断伸长率上升了140%。EPDM/OMMT纳米复合材料的撕裂强度得到明显改善,但是其硬度却没有明显的变化。OMMT增强EPDM的机理分析认为,有机插层剂使OMMT层间距增大,层间的相互作用减弱,EPDM分子链插入OMMT层间形成了剥离型的纳米复合材料,从而赋予了该复合材料以优越的力学机械性能。青岛大学的李培耀等^[58]采用自制的OMMT通过熔融挤出法制备了EPDM/OMMT纳米复合材料,结果发现当OMMT含量为3份时,复合材料的拉伸强度为原EPDM的5.2倍,比同量的炭黑增强EPDM硫化胶提高了284%。此外,EPDM/OMMT体系的撕裂强度有明显提高,综合物理性能大大改善,这可归因于二者形成的剥离型复合结构。

郑华等^[59]还研究了不同硫化体系对EPDM/OMMT纳米复合材料形态和力学性能的影响,结果发现硫磺硫化制备的EPDM/OMMT纳米复合材料为剥离型,外观不透明,力学性能大幅度提高,而过氧化物体系得到的复合材料为插层型,外观为半透明,力学性能没有明显的变化。他们还研究了不同类型的插层剂对EPDM/OMMT纳米复合材料的影响,带有羟基的插层剂改性的OMMT与EPDM复合后形成了剥离型的结构,而带有长链烷基或苄基的插层剂改性的OMMT与EPDM复合后形成了插层型的结构,两者对比发现,剥离型结构的纳米复合材料比插层型结构的纳米复合材料具有更为优越的力学性能和气密性^[60]。

在国外的研究中,Usuki等^[61]制备了EPDM/OMMT共混物,通过对其性能进行研究发现,OMMT的硅酸盐层状结构被剥离,并且均匀的分散于EPDM中。掺加4wt%OMMT共混物的拉伸强度为纯EPDM的2倍,EPDM/OMMT共混物的储能模量(E')也比纯EPDM的要高。气密性试验表明,EPDM/OMMT共混物的透气率较纯EPDM降低了30%。

综上所述,橡塑共混改性EPDM可以改善EPDM的粘着性能,但是它自身的耐老化性能却得不到进一步的改善或改善效果不明显,而且绝大多数共混体系的相容性较差。由于共混体系均为有机高分子物质,在长期接受热、光、腐蚀物后仍会面临老化的问题。无机纳米粒子对EPDM的力学性能和老化性能具有一定的改善作用,但是由于纳米粒子易于团聚,其在EPDM中的均匀分散仍是一个难题,加工生产的难度较大,从而使得其优越性能的发挥和广泛应用在一定程度上受到限制。

OMMT在改善EPDM物理机械性能、耐老化性能和耐腐蚀性能方面具有极大的潜力和应用价值。但是目前关于OMMT对EPDM密封材料耐老化性能和耐腐蚀

性能影响的研究仍属空白。因此,采用OMMT对EPDM密封材料进行改性,研究OMMT对EPDM密封材料物理机械性能、耐腐蚀性能和耐老化性能的影响,对于改善EPDM密封材料的综合物理机械性能,提高使用性能,延长使用寿命等具有重要的理论和现实意义。

1.4 本文的研究目的和主要研究内容

1.4.1 研究目的

虽然EPDM自身具有优越的机械性能、耐老化性能和耐化学介质性,但是EPDM密封材料在使用过程中,由于受到光、热、氧和腐蚀介质等自然因素的影响而会造成物理机械性能的逐步劣化,导致EPDM密封材料失效。因此,通过对EPDM密封材料进行改性来提高其物理机械性能、耐老化性能和耐腐蚀性能,对于改善EPDM密封材料的使用性能,延长其使用寿命具有重要意义。

本文采用OMMT对EPDM密封材料进行改性,制备不同掺量的OMMT/EPDM密封材料,通过对OMMT/EPDM密封材料机械性能、气液阻隔性能、腐蚀性能和老化性能进行评价,研究OMMT对EPDM密封材料机械性能和耐久性的影响,以期得到综合性能优良的OMMT/EPDM密封材料。

1.4.2 主要研究内容

本文采用OMMT对EPDM密封材料进行改性,通过熔融共混的方法制备不同掺量的OMMT/EPDM密封材料;借助X射线衍射(XRD)分析,对OMMT/EPDM密封材料的结构进行表征;通过对OMMT/EPDM密封材料机械性能、气液阻隔性能、 H_2S 气体与溶液腐蚀性能、热氧老化性能和反复浸水老化性能进行评价,研究OMMT对EPDM密封材料机械性能和耐久性的影响;利用阿累尼乌斯经验理论,对OMMT/EPDM密封材料的寿命进行预测。具体研究内容如下:

(1) 通过熔融共混的方法,制备不同掺量的OMMT/EPDM密封材料,研究不同掺量OMMT对EPDM密封材料机械性能和气液阻隔性能的影响;

(2) 借助XRD对OMMT/EPDM密封材料的结构进行表征,研究不同掺量OMMT对EPDM密封材料结构的影响;

(3) 对OMMT/EPDM密封材料分别进行不同时间的 H_2S 气体和 H_2S 溶液腐蚀试验,研究不同掺量OMMT对EPDM密封材料耐 H_2S 气体和耐 H_2S 溶液腐蚀性能

的影响；

(4) 对OMMT/EPDM密封材料分别进行不同时间的热氧老化试验和反复浸水老化试验, 研究OMMT对EPDM密封材料耐热氧老化性能和耐反复浸水老化性能的影响；

(5) 利用阿累尼乌斯经验理论, 对OMMT/EPDM密封材料的寿命进行预测, 研究OMMT对EPDM密封材料储存和使用寿命的影响。

第2章 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的制备、结构与物理性能研究

2.1 引言

EPDM密封材料的物理机械性能在使用过程中由于受到光、热等环境因素作用会逐步劣化,通过对EPDM密封材料进行改性是提高其耐久性,延长其使用寿命的有效途径之一。OMMT属于有机化的层状硅酸盐,其片层表面表现为亲油性,与聚合物材料分子链之间具有较好的亲和性,可以赋予聚合物材料优越的力学性能、气液阻隔性能和耐老化性能。

本章将采用OMMT对EPDM密封材料进行改性,通过熔融共混法制备不同掺量的OMMT/EPDM密封材料,利用XRD对OMMT/EPDM密封材料的结构进行表征,并研究OMMT对EPDM密封材料物理机械性能、液体渗透性能和气体渗透性能的影响。

2.2 实验部分

2.2.1 实验原料

EPDM, ENB型, 美国杜邦公司;

OMMT, 实验室自制, 采用星型季铵盐插层剂对钠基蒙脱土进行有机化处理而成;

炭黑, N220型, 武汉银河化学工业有限公司;

氧化锌, 河北沧州杰威化工有限公司;

硬脂酸, 武汉益华成化工科技有限公司;

硫磺, 连云港兰星工业技术有限公司;

促进剂M, 温州嘉力化工有限公司。

2.2.2 实验设备

电子分析天平, XT 2200C型, 瑞士Precisa公司;

密炼机, SV-70型, 常州苏研科技有限公司;
 双辊开炼机, SK-160B型, 上海橡胶机械厂;
 平板硫化机, QLB型, 无锡市第一橡塑机械厂;
 转靶X射线衍射仪, D/MAX-111A型, 日本RIGAKU公司;
 压差法气体渗透仪, VAC-V1型, 济南兰光机电技术有限公司;
 电动不透水试验仪, LTD型, 天津建筑仪器厂;
 万能制样机, ZHY-W型, 河北省承德材料试验机厂;
 万能拉伸试验机, ANS型, 深圳新三思材料检测有限公司;
 电子数显卡尺, 0~150mm, 上海量具刀具厂。

2.2.3 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的配方设计

本文采用OMMT对EPDM进行改性, 制备不同掺量的OMMT/EPDM密封材料, OMMT/EPDM密封材料的配方设计如表2-1所示。

表2-1 OMMT/EPDM密封材料的配方设计

| 原材料 | 质量份 (phr) | | | |
|------|-----------|-----|-----|-----|
| | 配方A | 配方B | 配方C | 配方D |
| EPDM | 100 | 100 | 100 | 100 |
| OMMT | 0 | 5 | 10 | 15 |
| 炭黑 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| 氧化锌 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 硬脂酸 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 硫磺 | 3.2 | 3.2 | 3.2 | 3.2 |
| 促进剂M | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 |

2.2.4 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的制备

(1) 将准确称量的EPDM与OMMT在密炼机中混炼8min, 混炼温度保持为130℃;

(2) 向密炼机中依次加入炭黑、氧化锌、硬脂酸、硫磺和促进剂M, 保持温度为130℃, 继续混炼10min, 出料, 然后经双辊开炼机压制成薄片;

(3) 在室温下停放24h后, 将薄片放入模具中, 在平板硫化机上进行硫化, 硫化温度为160℃, 硫化压力为15MPa, 硫化时间为12min;

(4) 硫化结束后冷却至室温，取出硫化胶，经过剪裁即得OMMT/EPDM密封材料。

2.2.5 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的结构表征

用转靶X射线衍射仪对OMMT/EPDM密封材料进行结构表征，测试条件：CuK α 辐射 ($\lambda=0.154056\text{nm}$)，管电压为40kV，管电流为50mA，连续记谱扫描，扫描速度为3°/min，扫描范围为0.5~10°。

2.2.6 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的物理性能测试

2.2.6.1 拉伸性能测试

拉伸性能（包括拉伸强度和扯断伸长率）测试按照GB/T 528—2009规定进行。利用万能制样机将OMMT/EPDM密封材料裁制成75mm×12.5mm×2mm的哑铃状试样，万能拉伸试验机的拉伸速度为500mm/min，每组试样测试5个，取其算术平均值作为测试结果。

2.2.6.2 撕裂强度测试

撕裂强度按照GB/T 529—2008中的直角形试样进行测试。利用万能制样机将OMMT/EPDM密封材料裁制成直角形试样，试样厚度为2mm，万能拉伸试验机的拉伸速度为500mm/min，每组试样测试5个，取其算术平均值作为测试结果。

2.2.6.3 液体渗漏性能测试

采用电动不透水试验仪测试OMMT/EPDM密封材料的液体渗漏性能。将OMMT/EPDM密封材料按十字形压板的尺寸裁成直径为35mm的圆形，在0.3MPa（相当于30m水柱）压力下保持24h，观察试样是否渗漏，并分别在0.5、1、2、4、8、16、24h后测试试样吸水后的质量，根据试样吸水前后质量的变化计算试样的吸水率，吸水率 δ （%）按式2-1计算：

$$\delta = \frac{m_2 - m_1}{S} \times 100\% \quad (2-1)$$

式中， m_2 为试样吸水后的质量（g）， m_1 为试样吸水前的质量（g），S为试样的面积（ m^2 ）。

2.2.6.4 气体渗透性能测试

按照GB/T 1038-2000的规定测试OMMT/EPDM密封材料的气体渗透系数。OMMT/EPDM密封材料圆形试样的直径为5cm，厚度采用5点测试，结果取平均值，保证试样表面清洁，均匀无气泡，没有痕迹或可见的缺陷。试验气体为氮气，试验温度为40℃，脱气时间为12h，每组试样测试5个，取其算术平均值作为测试结果。

2.3 结果与讨论

2.3.1 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的结构

图2-1为OMMT和不同OMMT/EPDM密封材料的XRD谱图。从图2-1可以看出，OMMT在 d_{001} 面的特征衍射峰对应的 2θ 为 3.58° ，由Bragg方程($2d\sin\theta=\lambda$)可以计算得出对应的OMMT片层层间距为2.47nm。OMMT改性EPDM后，OMMT/EPDM密封材料(5phr)和OMMT/EPDM密封材料(10phr)的 d_{001} 面特征衍射峰在测试范围内均已消失，表明EPDM大分子已经进入OMMT片层间，导致OMMT片层发生剥离，EPDM与OMMT之间形成了剥离型的纳米复合结构。对于OMMT/EPDM密封材料(15phr)，其 d_{001} 面的特征衍射峰对应的 2θ 为 1.90° ，相应的层间距为4.65nm，这表明EPDM大分子插层进入OMMT片层间，增大了OMMT的层间距，EPDM与OMMT之间形成了插层型的纳米复合结构。

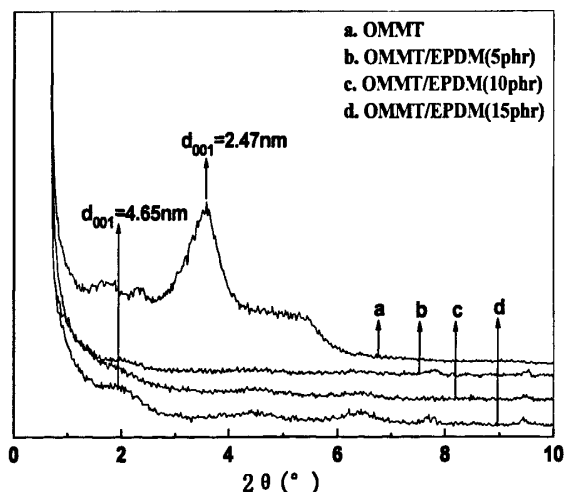


图2-1 OMMT和不同OMMT/EPDM密封材料的XRD谱图

2.3.2 有机蒙脱土对三元乙丙橡胶密封材料机械性能的影响

2.3.2.1 拉伸强度

OMMT/EPDM密封材料拉伸强度随OMMT掺量变化的关系如图2-2所示。当OMMT掺量为5phr时，EPDM密封材料的拉伸强度略微增大。随着OMMT掺量继续增大到10phr时，OMMT/EPDM密封材料的拉伸强度较普通EPDM密封材料明显增大。当OMMT掺量为15phr时，OMMT/EPDM密封材料的拉伸强度却明显减小，减小幅度较普通EPDM密封材料接近9%。拉伸强度的结果表明，当OMMT掺量为5phr和10phr时，由于EPDM和OMMT之间形成了剥离型纳米复合结构，使得OMMT/EPDM密封材料的拉伸强度有所增大。由于5phrOMMT在EPDM密封材料中剥离分散的量较少，对其拉伸性能的增强作用并不明显，而10phr的OMMT在EPDM密封材料中完全剥离，二者形成了较为均匀的分散体系，起到了明显的补强作用，因此使EPDM密封材料的拉伸强度显著提高。但是，当OMMT的掺量为15phr时，一部分OMMT与EPDM形成了插层型的纳米复合结构，一部分OMMT仍以粒子的形式填充在EPDM密封材料中，由于小颗粒的OMMT易于发生团聚，导致其在EPDM密封材料中的分散不均匀，形成许多以OMMT颗粒为中心的应力集中点，因而使得OMMT/EPDM密封材料的拉伸强度大幅度减小。

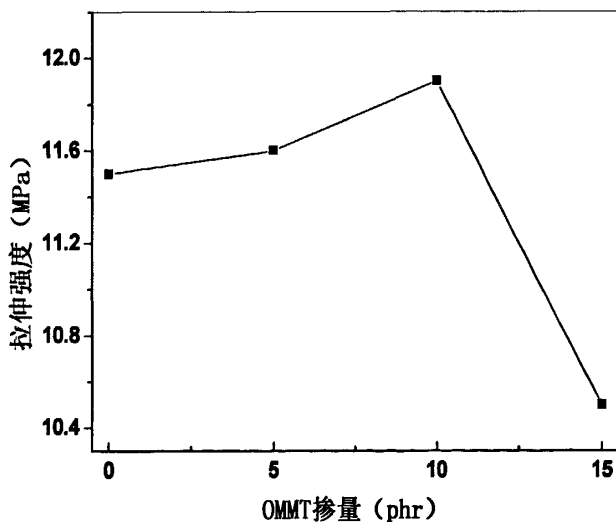


图2-2 OMMT掺量对EPDM密封材料拉伸强度的影响

2.3.2.2 扯断伸长率

图2-3表示的为OMMT掺量对EPDM密封材料扯断伸长率的影响。从图中可以看出,随着OMMT的加入,EPDM密封材料的扯断伸长率逐渐减小。5phrOMMT改性EPDM密封材料的扯断伸长率较未改性的EPDM密封材料没有明显的变化,当OMMT掺量分别为10phr时,EPDM密封材料的扯断伸长率明显减小,15phrOMMT改性的EPDM密封材料扯断伸长率降低的更为明显。这是因为EPDM密封材料中加入OMMT后,二者形成了插层或剥离型的纳米复合结构,OMMT以颗粒或片层分散于EPDM密封材料,提高了EPDM密封材料的硬度,从而使OMMT/EPDM密封材料的扯断伸长率减小,OMMT的掺量越大,EPDM密封材料的刚性越大,扯断伸长率就越小。

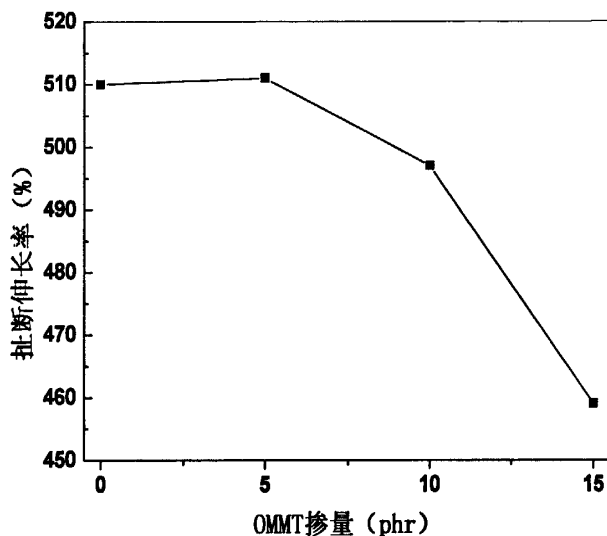


图2-3 OMMT掺量对EPDM密封材料扯断伸长率的影响

2.3.2.3 撕裂强度

OMMT掺量对EPDM密封材料撕裂强度的影响如图2-4所示。随着OMMT掺量的增加,EPDM密封材料的撕裂强度逐渐增大。由于样品的撕裂强度等于撕裂试样的最大作用力与试样厚度的比值,当样品的厚度一定时,影响撕裂强度的主要因素为撕裂试样的最大作用力。对于OMMT/EPDM密封材料而言,其插层或剥离型的纳米复合结构增大了撕裂试样时所需要的作用力,同时,分散在EPDM密封材料基体中的OMMT颗粒和OMMT片层增大了撕裂试样所需要克服

的摩擦力，这是OMMT/EPDM密封材料撕裂强度增大的主要原因。

由以上讨论可知，合适掺量的OMMT加入EPDM密封材料中可以提高EPDM密封材料的拉伸强度和撕裂强度，降低其扯断伸长率。综合OMMT/EPDM密封材料的三项机械性能指标，当OMMT掺量为10phr时，OMMT/EPDM密封材料具有较优的力学机械性能。

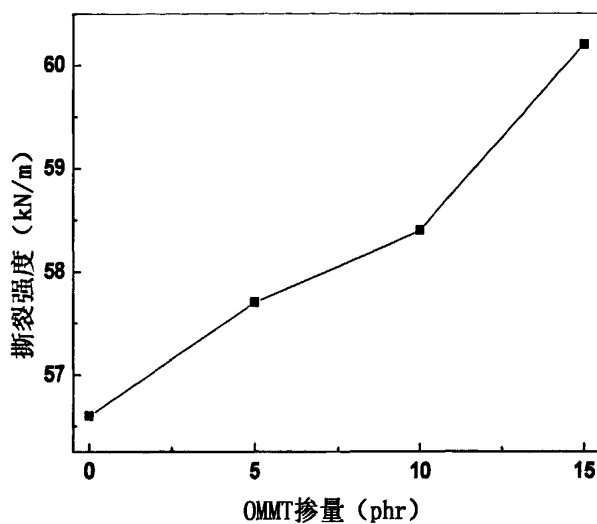
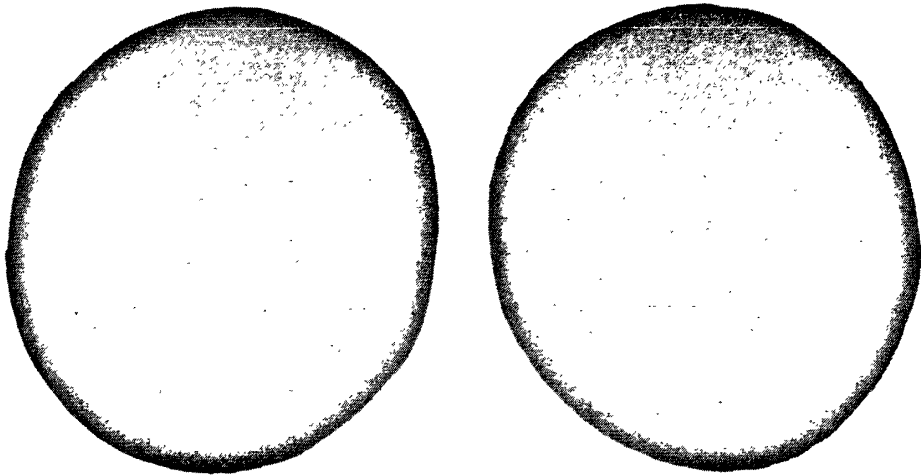


图2-4 OMMT掺量对EPDM密封材料撕裂强度的影响

2.3.3 有机蒙脱土对三元乙丙橡胶密封材料液体渗透性能的影响

基于以上讨论，本文选取未改性的EPDM密封材料和10phrOMMT改性的EPDM密封材料进行了液体渗透性能测试，结果表明，未改性的EPDM密封材料和10phrOMMT改性的EPDM密封材料在0.3MPa的水压下保持24h后均未发生渗透（如图2-5所示），这可归因于EPDM自身具有的卓越耐水性。从图2-5可以看出OMMT的加入并没有明显改变EPDM密封材料的不透水性，为了进一步分析OMMT对EPDM密封材料液体渗透性能的影响，分别在0.5、1、2、4、8、16、24h后测试了试样吸水后的质量，以期通过试样吸水率的对比研究OMMT对EPDM密封材料液体渗透性能的影响。



(a) EPDM密封材料

(b) OMMT/EPDM密封材料 (10phr)

图2-5 液体渗透测试24h后试样的形貌

图2-6为EPDM和OMMT/EPDM密封材料 (10phr) 的吸水率随时间的变化曲线。随着时间的延长, EPDM和OMMT/EPDM密封材料 (10phr) 的吸水率逐渐增大, 并且在最初的2h内吸水率增大的比较迅速, 随后吸水率继续增大, 但是增大的速度减缓。OMMT加入后, EPDM密封材料的吸水率明显减小, 24h后OMMT/EPDM密封材料的吸水率较普通EPDM密封材料减小了14.3%。这是因为10phr的OMMT与EPDM形成了剥离型的纳米复合材料, 提高了EPDM密封材料的液体阻隔性能, 使得在相同时间内EPDM密封材料的吸水量显著减少。

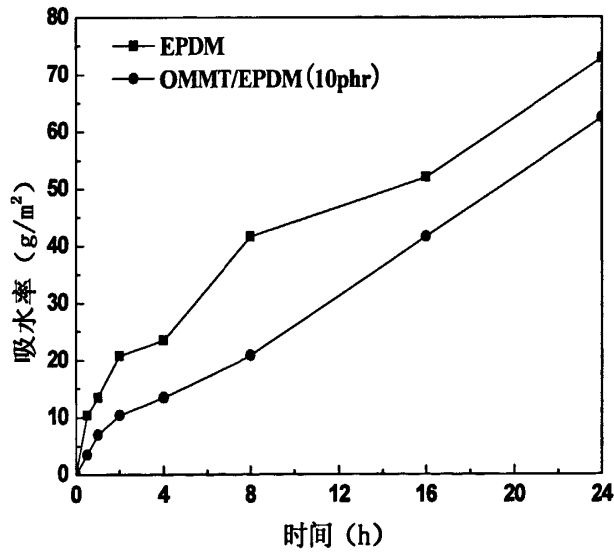


图2-6 EPDM和OMMT/EPDM密封材料 (10phr) 的吸水率随时间的变化曲线

2.3.4 有机蒙脱土对三元乙丙橡胶密封材料气体渗透性能的影响

本文选取0phr和10phr的OMMT/EPDM密封材料进行了气体渗透性能测试，表2-2为试样气体渗透性能的测试结果。从表中可以看出，10phrOMMT/EPDM密封材料的氮气透过量明显小于未掺加OMMT的EPDM密封材料，透气系数较未掺加OMMT的EPDM密封材料减小了26.5%。这说明OMMT的加入改善了EPDM密封材料的气体渗透性能，提高了EPDM密封材料的气密性。由于10phrOMMT与EPDM形成了剥离型的纳米复合材料，OMMT片层分散在EPDM基体中，阻碍了气体往EPDM密封材料内部的渗透，因此OMMT/EPDM密封材料的渗透系数减小，气体渗透性能有所改善。

表2-2 OMMT/EPDM密封材料的气体渗透性能

| OMMT 掺量 (phr) | 透气量 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa}$) | 透气系数 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) |
|---------------|---|---|
| 0 | 3.742×10^{-3} | 4.201×10^{-13} |
| 10 | 2.963×10^{-3} | 3.086×10^{-13} |

2.4 小结

(1) XRD结果表明，5phr和10phrOMMT与EPDM密封材料形成了剥离型的纳米复合结构，而15phrOMMT与EPDM密封材料形成了插层型的纳米复合结构。

(2) OMMT加入EPDM密封材料中，可以提高EPDM密封材料的拉伸强度和撕裂强度，降低其扯断伸长率，当OMMT掺量为10phr时，OMMT/EPDM密封材料具有较优的综合力学性能。

(3) OMMT可以改善EPDM密封材料的液体渗透性能，提高其液体阻隔能力。0.3MPa下液体渗透测试24h后，OMMT/EPDM密封材料的吸水率较普通EPDM密封材料减小了14.3%。

(4) OMMT显著降低了EPDM密封材料的气体透过量，OMMT/EPDM密封材料（10phr）的透气系数较未掺加OMMT的EPDM密封材料减小了26.5%。

(5) OMMT的加入改善了EPDM密封材料的气、液阻隔性能，提高了EPDM密封材料的密封性，这可归因于OMMT与EPDM之间形成的剥离型纳米复合结构。

第3章 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的腐蚀性能研究

3.1 引言

由于EPDM密封材料适应变形的能力较强,耐老化性能和密封性能优越,因此被广泛应用于地铁、隧道、涵洞等地下工程的接缝防水。但是,近年来在一些地下工程施工过程中发现了瓦斯气体,瓦斯气体的主要成分为甲烷,还含有 H_2S 、二氧化碳、一氧化碳、氨气等气体,其中 H_2S 是一种具有强腐蚀性的刺激性气体,对管片密封材料EPDM具有腐蚀性,可导致密封材料失效。由于OMMT/EPDM密封材料具有良好的力学性能和气液阻隔性能,有望改善EPDM密封材料的耐 H_2S 腐蚀性能,然而,迄今为止尚未见有相关的报道。

本章对所制备的不同掺量OMMT/EPDM密封材料分别进行不同时间的 H_2S 气体腐蚀和 H_2S 溶液腐蚀试验,研究不同掺量OMMT对EPDM密封材料耐 H_2S 气体和耐 H_2S 溶液腐蚀性能的影响。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料

OMMT/EPDM密封材料,实验室自制;
硫化亚铁,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;
浓硫酸,分析纯,武汉华松精细化工有限公司生产;
其它原料同2.2.1。

3.2.2 实验设备

启普发生器,北京科实玻璃仪器有限公司;
玻璃干燥器,240mm,杭州汇尔仪器设备有限公司;
旋片真空泵,2XZ-4型,巩义市英峪予华仪器厂;
玻璃密封罐,深圳市华冠玻璃制品有限公司;

电热鼓风干燥箱，101型，北京市永光明医疗仪器厂；
其它设备同2.2.2。

3.2.3 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的腐蚀试验

3.2.3.1 H₂S 气体腐蚀实验

首先将OMMT/EPDM密封材料置于干燥器中，对干燥器抽真空，然后将硫化亚铁和稀释后的硫酸置于启普发生器中反应制得H₂S气体，通入已抽真空的干燥器中。计量控制干燥器中H₂S气体的浓度（体积浓度）为10%，腐蚀时间分别为5d、10d、15d、20d。H₂S气体腐蚀试件取出后在室温下静置24h，然后进行力学性能测试。

3.2.3.2 H₂S 溶液腐蚀实验

将硫化亚铁和稀释后的硫酸置于启普发生器中反应制得H₂S气体，然后通入装有有一定量水的密封罐中得到H₂S饱和溶液，再加水稀释，控制H₂S溶液的浓度（wt%）为0.04%，最后将OMMT/EPDM密封材料放入H₂S溶液中进行腐蚀，腐蚀时间分别为5d、10d、15d、20d。H₂S溶液腐蚀试件取出后在70℃下干燥至恒重，冷却后静置24h，然后进行力学性能测试。

3.2.4 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的力学性能测试

3.2.4.1 拉伸性能测试

拉伸性能测试同2.2.6.1。拉伸强度保留率（%）和扯断伸长率保留率（%）分别按式3-1和式3-2进行计算：

$$\text{拉伸强度保留率} = \frac{\text{腐蚀后拉伸强度}}{\text{初始拉伸强度}} \times 100\% \quad (3-1)$$

$$\text{扯断伸长率保留率} = \frac{\text{腐蚀后扯断伸长率}}{\text{初始扯断伸长率}} \times 100\% \quad (3-2)$$

式中，拉伸强度的单位均为MPa，扯断伸长率的单位均为%。

3.2.4.2 撕裂强度测试

撕裂强度测试同2.2.6.2。撕裂强度保留率（%）按式3-3进行计算：

$$\text{撕裂强度保留率} = \frac{\text{腐蚀后撕裂强度}}{\text{初始撕裂强度}} \times 100\% \quad (3-3)$$

式中，撕裂强度的单位均为kN/m。

3.2.5 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的质量变化率

将OMMT/EPDM密封材料试样在70℃下干燥至恒重，冷却后称取质量 W_1 (g)，然后将试件置于 H_2S 气体或 H_2S 溶液中进行腐蚀实验，一定时间后取出，在70℃下干燥至恒重，冷却后称取质量 W_2 (g)。质量变化率 I_w (%)按公式(3-4)计算：

$$I_w = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (3-4)$$

3.2.6 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的扯断比应变能

OMMT/EPDM密封材料的腐蚀性能可用扯断比应变能 $(TE)_f$ 表示， $(TE)_f$ 可按式3-5计算而得：

$$(TE)_f = \frac{\text{腐蚀后拉伸强度} \times \text{腐蚀后扯断伸长率}}{\text{初始拉伸强度} \times \text{初始扯断伸长率}} \quad (3-5)$$

式中拉伸强度的单位均为MPa，扯断伸长率的单位均为%。

$(TE)_f$ 在物理意义上是腐蚀后OMMT/EPDM密封材料的牢固性（剩余拉伸强度）和延展性（剩余扯断伸长率）的量度， $(TE)_f$ 值越大，表明材料的耐腐蚀性越好。

3.3 结果与讨论

3.3.1 有机蒙脱土对三元乙丙橡胶密封材料硫化氢气体腐蚀性能的影响

3.3.1.1 力学性能

(1) 拉伸强度保留率

图3-1为在 H_2S 气体中不同掺量OMMT/EPDM密封材料的拉伸强度保留率随

腐蚀时间的变化曲线。由图3-1可见，普通EPDM密封材料和OMMT/EPDM密封材料的拉伸强度保留率均随着腐蚀时间的延长而逐渐减小，但OMMT/EPDM密封材料拉伸强度保留率的降低幅度要明显小于普通EPDM密封材料。如10phrOMMT/EPDM密封材料在H₂S气体中腐蚀20d后的拉伸强度保留率为95.7%，而普通EPDM密封材料在H₂S气体中腐蚀20d后的拉伸强度保留率仅为89%。这表明OMMT的加入提高了EPDM密封材料的耐H₂S气体腐蚀性能。这是因为OMMT与EPDM之间形成了剥离或插层型的纳米复合结构，提高了EPDM密封材料的气体阻隔性能，可有效阻止H₂S气体向EPDM密封材料内部扩散，从而提高了EPDM密封材料的耐H₂S气体腐蚀性能。

从图3-1还可看出，不同掺量的OMMT提高EPDM密封材料拉伸强度保留率的规律为：10phr>5phr>15phr>0phr，这是因为OMMT掺量为5phr和10phr时，均可与EPDM形成剥离型纳米复合结构，OMMT掺量越多，EPDM密封材料的气体阻隔性能越好。但是，当OMMT掺量为15phr时，OMMT未能被完全剥离，只能与EPDM形成插层型纳米复合结构，使OMMT对EPDM密封材料的阻隔性能改善效果受到影响，较之其它两种OMMT/EPDM密封材料，其耐H₂S气体腐蚀性能有所降低，但仍优于未参加OMMT的EPDM密封材料。

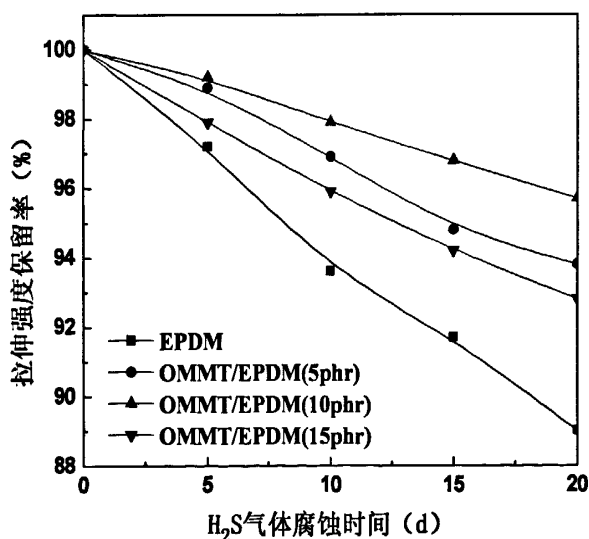


图3-1 OMMT/EPDM密封材料拉伸强度保留率随H₂S气体腐蚀时间的变化

(2) 扯断伸长率保留率

不同掺量OMMT/EPDM密封材料扯断伸长率保留率随H₂S气体腐蚀时间的变化曲线如图3-2所示。随着H₂S气体腐蚀时间的延长，OMMT/EPDM密封材料的扯断伸长率保留率均逐渐减小。普通EPDM和OMMT/EPDM密封材料（15phr）

的扯断伸长率保留率在 H_2S 气体腐蚀期间一直以较快的速度减小，且在最初的5d内降低的最快。对于5phrOMMT/EPDM密封材料和10phrOMMT/EPDM密封材料而言，扯断伸长率保留率降低的比较缓慢。不同掺量的OMMT提高EPDM密封材料扯断伸长率保留率的规律同样为：10phr>5phr>15phr>0phr，这再次表明剥离型结构的OMMT/EPDM密封材料比插层型结构的OMMT/EPDM密封材料具有更好的气体阻隔性能，因此表现出了较优的耐 H_2S 气体腐蚀性能。

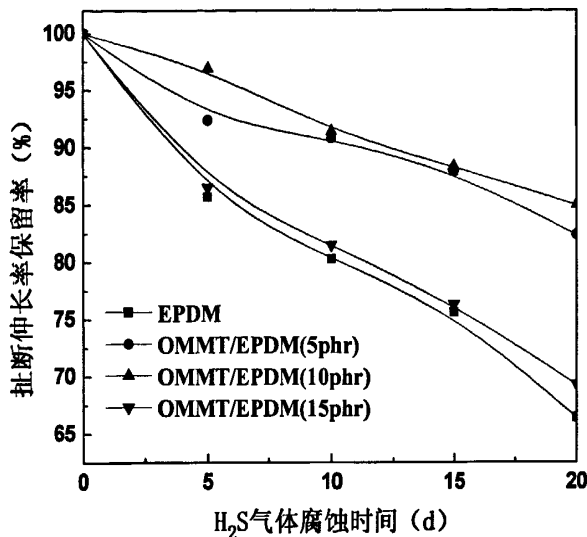


图3-2 OMMT/EPDM密封材料扯断伸长率保留率随 H_2S 气体腐蚀时间的变化

(3) 撕裂强度保留率

图3-3为在 H_2S 气体中不同掺量OMMT改性EPDM密封材料的撕裂强度保留率随腐蚀时间的变化曲线。从图3-3可以看出，OMMT/EPDM密封材料在 H_2S 气体中腐蚀后的撕裂强度保留率表现出与扯断伸长率保留率相似的规律性，即：0phr和15phrOMMT/EPDM密封材料的撕裂强度保留率减小速度较快，而5phr和10phrOMMT/EPDM密封材料的撕裂强度保留率降低的比较缓慢，撕裂强度保留率从大到小的排列顺序仍旧是10phr>5phr>15phr>0phr。从图3-2和图3-3中还可以看出，OMMT/EPDM密封材料（15phr）的扯断伸长率保留率和撕裂强度保留率与普通EPDM非常接近，这说明当OMMT掺量为15phr时，虽然形成的插层型纳米复合结构有助于提高EPDM密封材料的气体阻隔性能，但是由于过多的OMMT在EPDM密封材料中的分散性不好，从而在一定程度上影响了OMMT/EPDM密封材料气体阻隔性能的改善效果，因此使得OMMT/EPDM密封材料的耐腐蚀性能较普通EPDM密封材料改善效果不明显。

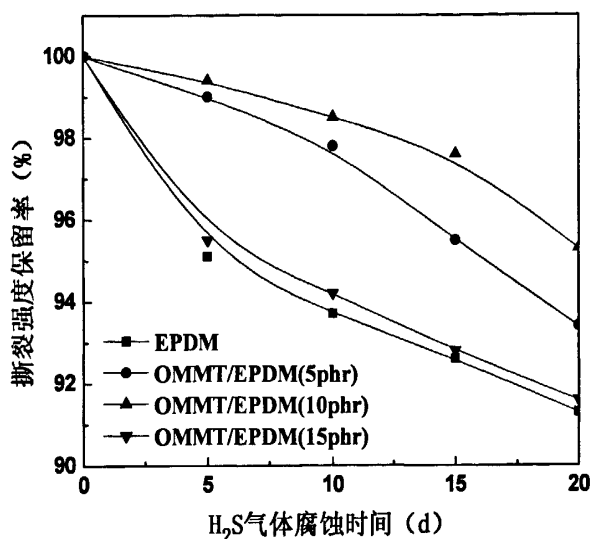


图3-3 OMMT/EPDM密封材料撕裂强度保留率随H₂S气体腐蚀时间的变化

3.3.1.2 质量变化

图3-4表示了不同OMMT/EPDM密封材料质量变化率随H₂S气体腐蚀时间的变化关系。图中的质量变化率均为正值，说明H₂S气体腐蚀后OMMT/EPDM密封材料的质量均增加。在H₂S气体中OMMT/EPDM密封材料质量的增加可能是以下两方面原因造成的：一方面H₂S分子与EPDM密封材料中的氧化锌发生反应生成了硫化锌，硫离子取代了氧离子，使得OMMT/EPDM密封材料的质量增加；另一方面吸附在氧化锌表面的H₂S可以进一步分解为HS和S原子，HS和S原子混合物仍吸附在氧化锌的表面，这也会使得OMMT/EPDM密封材料的质量增加^[62]。

由图3-4还可以看出，对于不同掺量的OMMT/EPDM密封材料，腐蚀时间越长，质量增加率越大。随着OMMT掺量的增大，EPDM密封材料在H₂S气体腐蚀后的质量增加率逐渐减小，15phrOMMT/EPDM密封材料在不同时间H₂S气体腐蚀后的质量增加率远远小于未掺加OMMT的EPDM密封材料，这说明OMMT的加入在一定程度上抑制了H₂S分子对EPDM密封材料组成和结构的破坏作用，间接地反映了OMMT对EPDM密封材料耐H₂S气体腐蚀性能的改善作用。

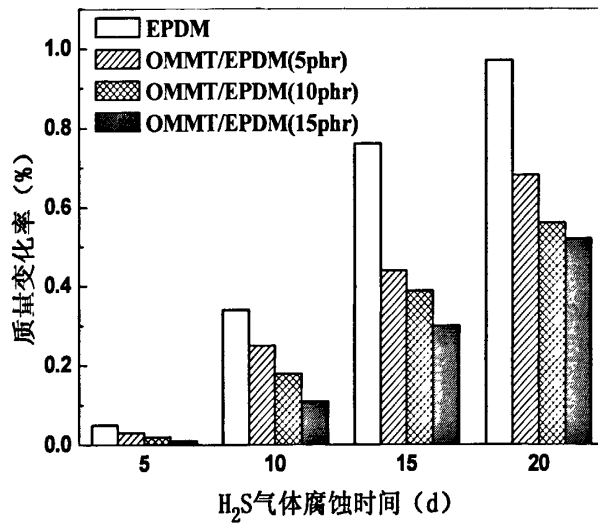


图3-4 OMMT/EPDM密封材料质量变化率随H₂S气体腐蚀时间的变化

3.3.1.3 扯断比应变能

OMMT/EPDM密封材料扯断比应变能 (TE)_f随H₂S气体腐蚀时间的变化关系如图3-5所示。从图中可以看出, OMMT/EPDM密封材料的(TE)_f随着腐蚀时间的增加而逐渐减小, 说明OMMT/EPDM密封材料的耐腐蚀性能随着腐蚀时间的延长而不断劣化。图3-5还表明, OMMT的加入显著改善了EPDM密封材料的耐腐蚀性能, 10phrOMMT改性的EPDM密封材料在H₂S气体中腐蚀20d后(TE)_f值为0.82, 而未改性的EPDM密封材料在H₂S气体中腐蚀20d后(TE)_f值仅为0.59, OMMT对EPDM密封材料扯断比应变能的提高幅度达到39%。OMMT对EPDM密封材料耐腐蚀性能的改善作用可以归因于EPDM密封材料组成和结构的变化, OMMT作为一种有机化的固体粒子, 自身具有较好的耐腐蚀性能, 另外OMMT与EPDM形成的插层或剥离型纳米复合结构也抑制了H₂S气体对OMMT/EPDM密封材料的破坏。

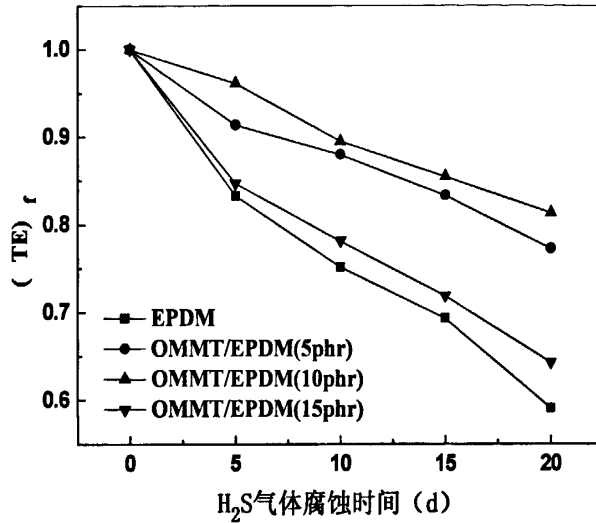
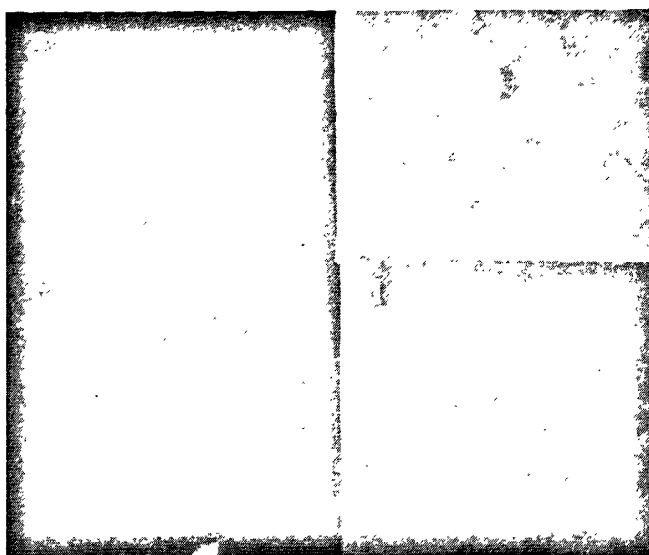


图3-5 OMMT/EPDM密封材料扯断比应变能随H₂S气体腐蚀时间的变化

3.3.1.4 外观变化

为了直观地反映H₂S气体对OMMT/EPDM密封材料的腐蚀作用,本文选择未掺加OMMT的EPDM密封材料和掺加10phrOMMT的EPDM密封材料,对腐蚀前后的试样进行外观观察,如图3-6所示。从图中可以看出,H₂S气体腐蚀前未掺加OMMT的EPDM密封材料(图3-6a)和掺加10phrOMMT的EPDM密封材料(图3-6c)外观基本一样,腐蚀后两种试样表面均变白,出现了类似于“发霉”的现象。比较这两种试样腐蚀后的外观变化发现,未掺加OMMT的EPDM密封材料(图3-6b)在H₂S气体中腐蚀20d后变得更白,“发霉”程度更加严重,基本覆盖了原有的黑色,而掺加10phrOMMT的EPDM密封材料(图3-6d)的变化程度比较轻微,表面仍旧呈现出黑色,仅有较淡的白色覆盖在表面。通过外观的比较说明,H₂S气体腐蚀后EPDM密封材料的表面颜色发生了变化,显示出“发霉”的特征,而OMMT的加入对EPDM密封材料的耐腐蚀性能的确具有一定的改善作用。



a. EPDM密封材料；b. H_2S 气体腐蚀20d后的EPDM密封材料
c. OMMT/EPDM (10phr)；d. H_2S 气体腐蚀20d后的OMMT/EPDM (10phr)

图3-6 OMMT/EPDM密封材料 H_2S 气体腐蚀前后的外观变化

3.3.2 有机蒙脱土对三元乙丙橡胶密封材料硫化氢溶液腐蚀性能的影响

3.3.2.1 力学性能

(1) 拉伸强度保留率

图3-7为在 H_2S 溶液中不同掺量OMMT改性EPDM密封材料的拉伸强度保留率随时间的变化曲线。由图3-7可以看出，与在 H_2S 气体中一样，在 H_2S 溶液中OMMT/EPDM密封材料的拉伸强度保留率随腐蚀时间的延长而逐渐降低，OMMT/EPDM密封材料的拉伸强度保留率均显著高于普通EPDM密封材料的拉伸强度保留率。不同掺量的OMMT提高EPDM密封材料拉伸强度保留率的规律同样为10phr>5phr>15phr>0phr。这说明，OMMT与EPDM密封材料形成的剥离或插层型的纳米复合结构不仅提高了材料对 H_2S 气体的阻隔能力，而且也提高了对 H_2S 溶液的阻隔能力，通过阻止 H_2S 溶液向EPDM密封材料内部扩散，抑制了 H_2S 对EPDM密封材料分子的腐蚀破坏，从而改善了EPDM密封材料的耐 H_2S 溶液腐蚀性能。

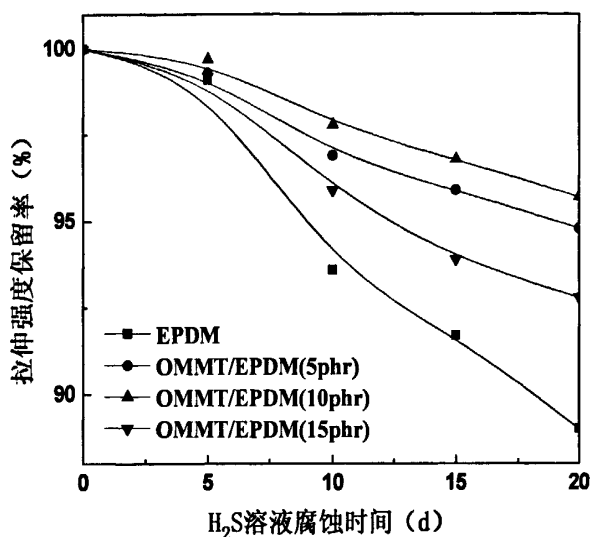


图3-7 OMMT/EPDM密封材料拉伸强度保留率随H₂S溶液腐蚀时间的变化

(2) 扯断伸长率保留率

OMMT/EPDM密封材料扯断伸长率保留率随H₂S溶液腐蚀时间的变化曲线见图3-8。在H₂S溶液中，普通EPDM密封材料和OMMT/EPDM密封材料的扯断伸长率保留率均随腐蚀时间增加而减小，但随着OMMT的加入，OMMT/EPDM密封材料的扯断伸长率保留率有明显提高，提高程度的顺序为：10phr>5phr>15phr>0phr。与在H₂S气体中不同的是，各掺量OMMT改性的EPDM密封材料和普通EPDM密封材料一样，扯断伸长率保留率在H₂S溶液腐蚀期间内均明显下降，且下降的趋势和速度基本一致。但是，5phr和10phrOMMT改性的EPDM密封材料在腐蚀后期扯断伸长率保留率下降的速度较15phrOMMT改性的EPDM密封材料和普通EPDM密封材料有所减缓，说明OMMT对EPDM密封材料耐H₂S溶液腐蚀性能的改善作用并没有随着腐蚀时间的延长而消失。

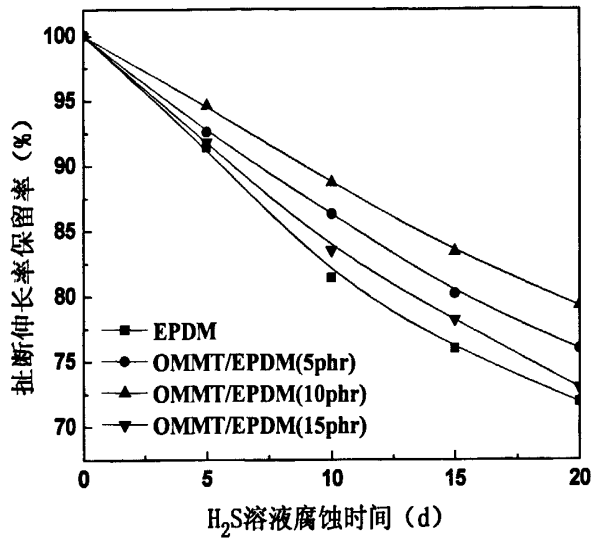


图3-8 OMMT/EPDM密封材料扯断伸长率保留率随H₂S溶液腐蚀时间的变化

(3) 撕裂强度保留率

图3-9显示了OMMT/EPDM密封材料撕裂强度保留率随H₂S溶液腐蚀时间的变化关系。未参加OMMT的EPDM密封材料和参加15phrOMMT的EPDM密封材料的撕裂强度保留率随H₂S溶液腐蚀时间的增加以较快的速度减小。5phrOMMT改性的EPDM密封材料在腐蚀的前10d撕裂强度保留率下降比较迅速，随后下降速度逐渐减缓。对于参加10phrOMMT的EPDM密封材料，其撕裂强度保留率减小的十分缓慢，在H₂S溶液中腐蚀20d后撕裂强度保留率还可以达到96%，表现出了优越的耐H₂S溶液腐蚀性能。

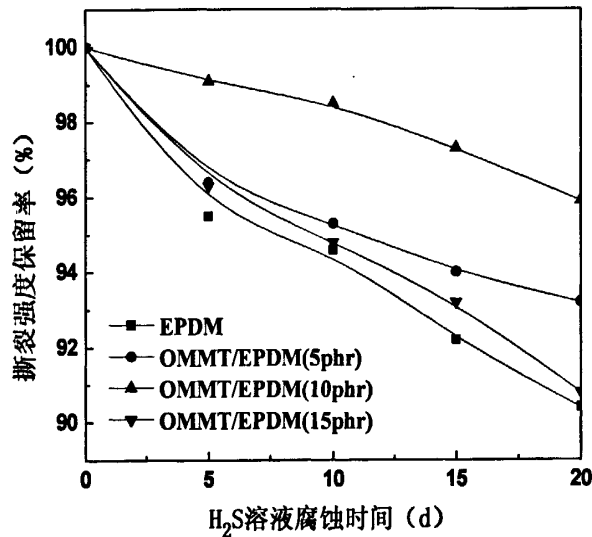


图3-9 OMMT/EPDM密封材料撕裂强度保留率随H₂S溶液腐蚀时间的变化

以上结果表明,OMMT与EPDM之间形成的剥离或插层型纳米复合材料不仅具有较好的气体阻隔性能,也具有较好的液体阻隔性能,可以同时阻止 H_2S 气体和 H_2S 溶液向EPDM密封材料内部扩散,使EPDM密封材料的耐 H_2S 气体和耐 H_2S 溶液腐蚀性能得到很好的改善。

3.3.2.2 质量变化

图3-10为不同OMMT/EPDM密封材料质量变化率随 H_2S 溶液腐蚀时间的变化关系。与在 H_2S 气体中腐蚀规律相似,OMMT/EPDM密封材料经 H_2S 溶液腐蚀后质量变化率也为正值,说明 H_2S 溶液腐蚀后OMMT/EPDM密封材料的质量也是增加的。从图中可以看出,随着 H_2S 溶液腐蚀时间的延长,各掺量的OMMT/EPDM密封材料的质量增加率逐渐增大。对于不同掺量的OMMT/EPDM密封材料,OMMT的掺量越多,经相同腐蚀时间后其质量增加率越小,掺加15phrOMMT的EPDM密封材料经 H_2S 溶液腐蚀后的质量增加率还不到普通EPDM的一半。这说明OMMT的加入可以抑制 H_2S 溶液腐蚀对EPDM密封材料质量变化的影响,对EPDM密封材料的分子组成起到了稳定的作用,并且OMMT的掺量愈多,这种作用就愈明显。

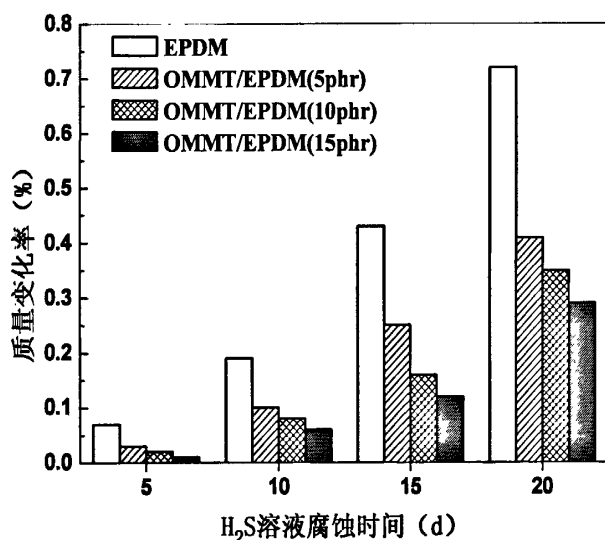


图3-10 OMMT/EPDM密封材料质量变化率随 H_2S 溶液腐蚀时间的变化

3.3.2.3 扯断比应变能

图3-11显示了OMMT/EPDM密封材料的 $(TE)_f$ 值随 H_2S 溶液腐蚀时间的变化关系。由图3-11可以看出,与在 H_2S 气体腐蚀中 $(TE)_f$ 值的变化规律相似,

OMMT/EPDM密封材料在 H_2S 溶液中腐蚀后的 $(TE)_f$ 也随腐蚀时间的不断延长而逐渐降低,说明OMMT/EPDM密封材料的耐 H_2S 溶液腐蚀性能随着腐蚀时间的延长而不断变差。OMMT可以提高 H_2S 溶液腐蚀后EPDM密封材料的 $(TE)_f$,不同掺量的OMMT对 H_2S 溶液腐蚀后EPDM密封材料 $(TE)_f$ 值的提高顺序为:10phr > 5phr > 15phr > 0phr,这再次表明OMMT的加入改善了EPDM密封材料的耐 H_2S 溶液腐蚀性能,且剥离型纳米复合结构比插层型纳米复合结构的OMMT/EPDM密封材料具有更好的耐 H_2S 溶液腐蚀性能,这可归因于剥离或插层型纳米复合结构对溶液具有较好的阻隔作用。

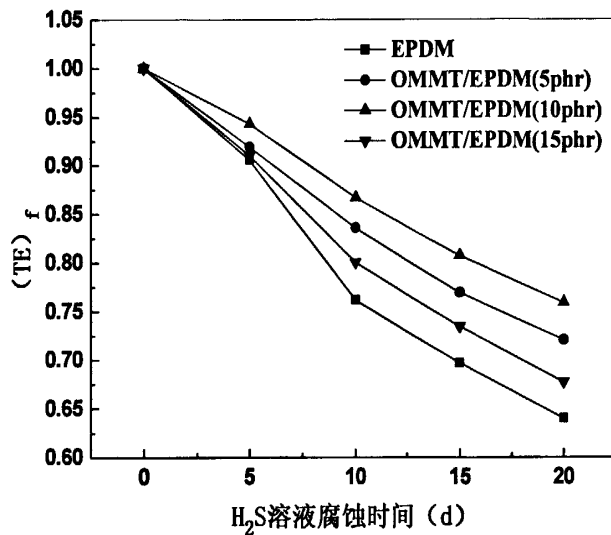


图3-11 OMMT/EPDM密封材料扯断比应变能随 H_2S 溶液腐蚀时间的变化

3.4 小结

(1) H_2S 气体和 H_2S 溶液腐蚀后, OMMT/EPDM密封材料较普通EPDM密封材料表现出增大的拉伸强度保留率、扯断伸长率保留率和撕裂强度保留率,以及减小的质量增加率。不同掺量的OMMT提高EPDM密封材料耐 H_2S 腐蚀性能的规律为:10phr > 5phr > 15phr > 0phr。

(2) OMMT/EPDM密封材料的扯断比应变能随 H_2S 气体和 H_2S 溶液腐蚀时间的延长而不断降低,但是降低幅度明显小于普通EPDM密封材料。在 H_2S 气体中腐蚀20d后,10phr OMMT对EPDM密封材料扯断比应变能的提高幅度可高达

39%。

(3) H_2S 气体腐蚀后普通EPDM密封材料和OMMT/EPDM密封材料的表面均变白,出现了类似于“发霉”的现象。但是,普通EPDM密封材料较OMMT/EPDM密封材料的“发霉”程度更加严重。

(4) OMMT可同时提高EPDM密封材料的耐 H_2S 气体和耐 H_2S 溶液腐蚀性能,这是因为OMMT与EPDM之间形成了剥离或插层型的纳米复合结构,提高了EPDM密封材料的气液阻隔性能,可有效阻止 H_2S 气体和 H_2S 溶液向EPDM密封材料内部扩散,从而提高了EPDM密封材料的耐腐蚀性能,且剥离型纳米复合结构比插层型纳米复合结构具有更优的耐腐蚀性能。

第4章 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的老化性能研究

4.1 引言

EPDM密封材料在使用过程中会不可避免的发生老化,引起老化的因素是多方面的:如EPDM密封材料在室内常态使用过程中,主要经受热和氧的作用,会发生热氧老化;作为止水密封材料的EPDM,会反复受到水侵蚀和空气氧化的交互作用,发生反复浸水老化。本章选择未掺加OMMT的EPDM密封材料和掺加10phrOMMT的EPDM密封材料,分别进行不同时间的热氧老化试验和反复浸水老化试验,研究OMMT对EPDM密封材料耐热氧老化性能和耐反复浸水老化性能的影响。利用阿累尼乌斯经验方程,对OMMT/EPDM密封材料的寿命进行推算,研究OMMT对EPDM密封材料储存和使用寿命的影响。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料

OMMT/EPDM密封材料,实验室自制;
其它原料同2.2.1。

4.2.2 实验设备

热氧老化试验箱,401AB型,上海实验仪器厂有限公司;
调温调湿烘箱,302A型,上海市实验仪器厂;
其它设备同2.2.2。

4.2.3 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的热氧老化试验

OMMT/EPDM密封材料的热氧老化试验按照GB/T 3512-2001的规定在401AB热空气老化箱内进行,将试样呈自由状态悬挂在老化箱中,老化温度为 $(70\pm 1)^\circ\text{C}$,老化时间分别为2、4、8、12、16、20、24和28d,每个试样进行

老化的数量为5个，然后对老化前后的试样进行力学性能测试。

用于寿命预测的热氧老化试验温度分别设定为70、90和120℃，每个温度下老化不同的时间，直至样品的扯断伸长率低于初始扯断伸长率的50%。

4.2.4 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的反复浸水老化试验

将OMMT/EPDM密封材料试样在常温蒸馏水中浸泡16h，取出后在70℃调温调湿烘箱中干燥8h，此为一个循环周期，记作T。将经历一个循环周期的试样再放入常温蒸馏水中浸泡16h，70℃调温调湿烘箱中干燥8h，如此反复，循环周期分别为4T、8T、12T、16T和20T，然后进行力学性能测试。

4.2.5 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的力学性能测试

4.2.5.1 拉伸性能测试

拉伸性能测试同2.2.6.1。拉伸强度保留率(%)和扯断伸长率保留率(%)分别按式4-1和式4-2进行计算：

$$\text{拉伸强度保留率} = \frac{\text{老化后拉伸强度}}{\text{初始拉伸强度}} \times 100\% \quad (4-1)$$

$$\text{扯断伸长率保留率} = \frac{\text{老化后扯断伸长率}}{\text{初始扯断伸长率}} \times 100\% \quad (4-2)$$

式中，拉伸强度的单位均为MPa，扯断伸长率的单位均为%。

4.2.5.2 硬度测试

OMMT/EPDM密封材料的硬度按照GB/T 531.1-2008规定中邵氏硬度计法进行测试，采用邵氏A型硬度计，试样叠加后总厚度大于6mm，测试位置距离试样任一边缘分别至少12mm，不同测量位置两两相距至少6mm，硬度计接触面半径至少6mm，试样表面平整，上下平行，在每个试样表面不同位置进行5次测量取中值。硬度变化量(SHA)按式4-3进行计算：

$$\text{硬度变化量} = \text{老化后硬度} - \text{初始硬度} \quad (4-3)$$

式中，硬度的单位均为SHA。

4.2.6 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的扯断比应变能

OMMT/EPDM密封材料的老化性能也可用扯断比应变能 $(TE)_f$ 表示, $(TE)_f$ 可按式4-4计算而得:

$$(TE)_f = \frac{\text{老化后拉伸强度} \times \text{老化后扯断伸长率}}{\text{初始拉伸强度} \times \text{初始扯断伸长率}} \quad (4-4)$$

式中拉伸强度的单位均为MPa, 扯断伸长率的单位均为%。

$(TE)_f$ 在物理意义上是老化后OMMT/EPDM密封材料的牢固性(剩余拉伸强度)和延展性(剩余扯断伸长率)的量度, $(TE)_f$ 值越大, 表明材料的耐老化性能越好。

4.2.7 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的寿命预测方法

聚合物材料的寿命一般可以在实验室加速热氧老化条件下, 借助力学性能测试结果和阿累尼乌斯经验方程进行预测。对于大多数有机化学反应而言, 化学反应速率会随着温度的升高而加快, 一般地, 温度每升高10℃, 化学反应速率将相应地提高2~3倍。化学反应速率与温度的关系可以用阿累尼乌斯方程(式4-5)表示:

$$K(T) = A \cdot e^{-E/RT} \quad (4-5)$$

式中: $K(T)$ ——反应速率常数, min^{-1} ;

A ——指数因数, min^{-1} ;

E ——活化能, J/mol;

R ——摩尔气体常数, 8.314J/(mol·K);

T ——热力学温度, K。

化学反应关系可以式4-6表示:

$$F_x(t) = K(T) \cdot t \quad (4-6)$$

式中: $F_x(t)$ ——反应关系的函数;

t ——反应时间, min。

在不同的反应温度 T_i 下, 不同的反应速率 K_i 以不同的反应时间 t_i 达到相同的临界值 F_a , 可用公式4-7表示如下:

$$F_a(t_i) = K_i(T_i) \cdot t_i \quad (4-7)$$

将式 4-5 代入式 4-7 得到式 4-8:

$$F_a(t_i) = A \cdot e^{-E/RT_i} \cdot t_i \quad (4-8)$$

对式 4-8 两边取自然对数, 并合并常数项为 B, 得到式 4-9:

$$\ln t_i = E/RT_i + B \quad (4-9)$$

由式 4-9 可以看出, $\ln t$ 与热力学温度的倒数 $1/T$ 呈线性关系, 斜率为 E/R , 以 $\ln t$ 对 $1/T$ 作图即可得到阿累尼乌斯曲线图。

将式 4-8 对 t 求解可得式 4-10:

$$t_i = F_a(t_i) / A \cdot e^{-E/RT_i} \quad (4-10)$$

对式 4-10 两边取常用对数可得式 4-11:

$$\lg t_i = \lg[F_a(t_i) / A] + (E \cdot \lg e / R) \cdot 1/T \quad (4-11)$$

令 $a = \lg[F_a(t_i) / A]$, $b = E \cdot \lg e / R$, 则式 4-11 可化为式 4-12:

$$\lg t_i = a + b \cdot 1/T \quad (4-12)$$

由式 4-12 可以看出, $\lg t$ 与热力学温度的倒数 $1/T$ 表现出阿累尼乌斯曲线的关系。通过实验室加速模拟老化, 借助力学性能指标可以得到试样的阿累尼乌斯曲线图, 然后通过外推法可以得出要预测试样在某一温度下某一性能指标达到指定老化程度时所需的时间或贮存期。

本章将借助阿累尼乌斯经验理论, 对未掺加 OMMT 的 EPDM 密封材料和掺加 10phrOMMT 的 EPDM 密封材料的寿命进行预测, 研究 OMMT 对 EPDM 密封材料储存寿命和使用寿命的影响。

4.3 结果与讨论

4.3.1 有机蒙脱土对三元乙丙橡胶密封材料热氧老化性能的影响

4.3.1.1 力学性能

(1) 拉伸强度保留率

图 4-1 为 OMMT/EPDM 密封材料的拉伸强度保留率随热氧老化时间的变化关系曲线。从图中可以看出, 随着热氧老化时间的延长, 普通 EPDM 密封材料和 OMMT/EPDM 密封材料的拉伸强度保留率逐渐减小。10phrOMMT 改性的

EPDM 密封材料热氧老化后的拉伸强度保留率大于未改性的 EPDM 密封材料，并且随着时间的延长，两者拉伸强度保留率的差距愈加明显。这表明，OMMT 可以改善 EPDM 密封材料的耐热氧老化性能，其原因可能是因为 OMMT 与 EPDM 形成了剥离型的纳米复合结构，提高了 EPDM 密封材料的气体阻隔性能，从而在一定程度上抑制了氧气向 EPDM 密封材料内部的扩散，减弱了 EPDM 密封材料在热氧老化条件下的老化程度。

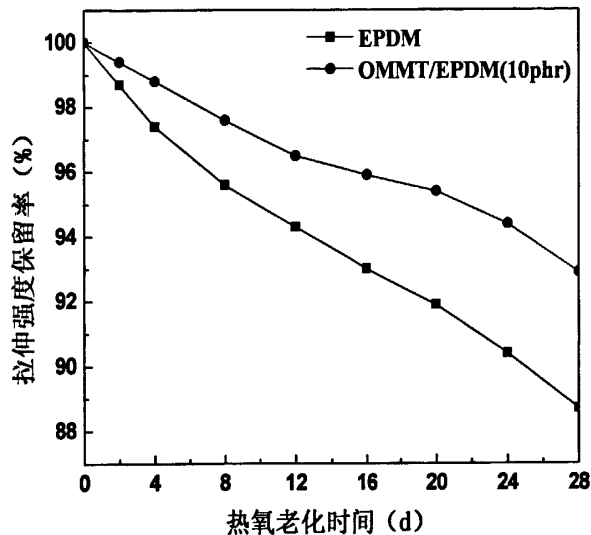


图 4-1 OMMT/EPDM 密封材料的拉伸强度保留率随热氧老化时间的变化

(2) 扯断伸长率保留率

OMMT/EPDM 密封材料的扯断伸长率保留率随热氧老化时间的变化关系如图 4-2 所示。由图 4-2 可见，热氧老化后试样扯断伸长率保留率表现出与拉伸强度保留率相类似的规律，即扯断伸长率保留率随着老化时间的延长而逐渐减小，掺加 OMMT 的 EPDM 密封材料相比未掺加 OMMT 的 EPDM 密封材料具有较大的扯断伸长率保留率。所不同的是，对于所有试样而言，经相同的热氧老化时间后，扯断伸长率保留率明显小于拉伸强度保留率，这说明热氧老化后 EPDM 的总体性能变差，由于老化后的 EPDM 明显变硬，所以其延展性的下降表现的更为明显。

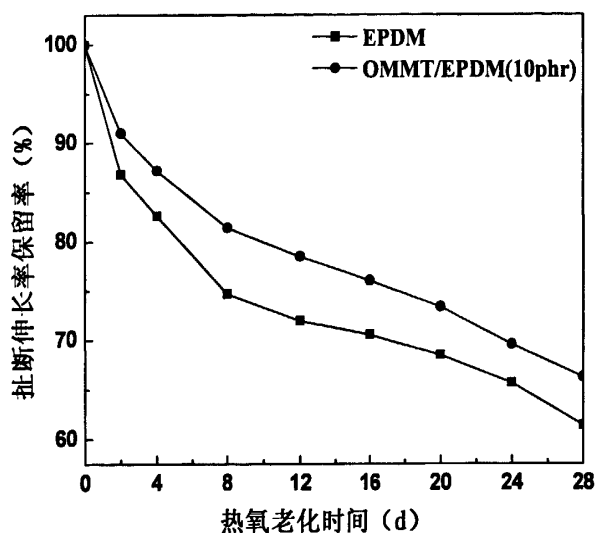


图 4-2 OMMT/EPDM 密封材料的扯断伸长率保留率随热氧老化时间的变化

(3) 硬度变化量

图 4-3 为普通 EPDM 密封材料和 10phrOMMT 改性 EPDM 密封材料的硬度变化量随热氧老化时间的变化曲线。普通 EPDM 密封材料和 10phrOMMT 改性 EPDM 密封材料的硬度在热氧老化后均增大，且随着老化时间的延长而呈现出不断增大的趋势。在热氧老化期间，10phrOMMT 改性 EPDM 密封材料的硬度增加量明显小于未改性的 EPDM 密封材料。由于热氧老化的作用，EPDM 发生了交联反应，使 EPDM 分子链构象转变受到约束，柔韧性减弱，从而导致硬度增加。OMMT 的加入减小了老化过程中 EPDM 密封材料的硬度变化量，这再次说明以 OMMT 可以改善 EPDM 密封材料的耐热氧老化性能。

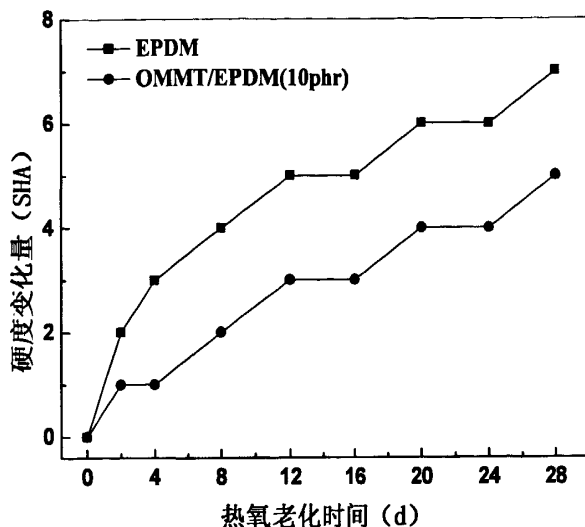


图 4-3 OMMT/EPDM 密封材料的硬度变化量随热氧老化时间的变化

4.3.1.2 扯断比应变能

OMMT/EPDM 密封材料的扯断比应变能随热氧老化时间的变化关系如图 4-4 所示。从图中明显看出，热氧老化降低了普通 EPDM 密封材料和 OMMT/EPDM 密封材料的扯断比应变能，其牢固性（剩余拉伸强度）和延展性（剩余扯断伸长率）受热氧老化的影响逐渐劣化，耐老化性能不断变差。热氧老化后 OMMT/EPDM 密封材料较普通 EPDM 密封材料表现出较大的 $(TE)_f$ 值。这是由于在热的作用下 EPDM 分子发生振动，导致化学键断裂，破坏了其原有的网络结构，造成 EPDM 分子的热降解；同时，热促使橡胶分子产生活性自由基，在氧的参与下，引发一系列的连锁反应，导致 EPDM 分子的热交联。OMMT 对氧气具有一定的阻隔作用，使得氧气往 EPDM 密封材料内部扩散的速度减慢，扩散量减少，因此在一定程度上减缓了 EPDM 密封材料的热氧老化速度，提高了其扯断比应变能。

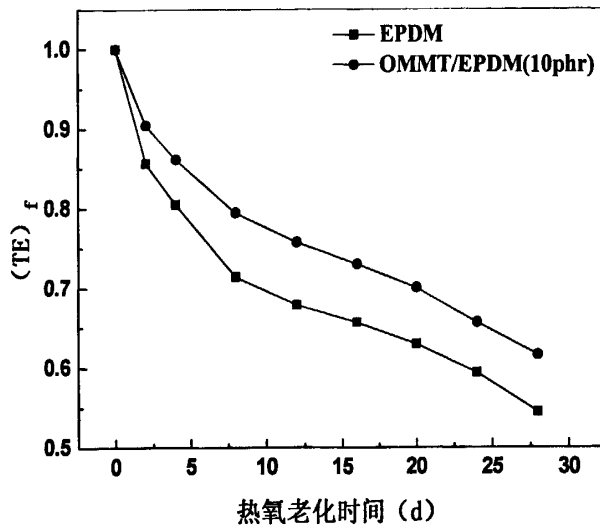


图 4-4 OMMT/EPDM 密封材料的扯断比应变能随热氧老化时间的变化

4.3.2 有机蒙脱土对三元乙丙橡胶密封材料反复浸水老化性能的影响

4.3.2.1 力学性能

(1) 拉伸强度保留率

图 4-5 中显示了未改性的 EPDM 密封材料和 10phrOMMT 改性 EPDM 密封材料的拉伸强度保留率在反复浸水老化不同周期后的变化。随着反复浸水老化周期的增加，二者的拉伸强度保留率均不断减少。与单独的热氧老化相比较，在反复浸水老化 20 个周期 (20d) 后，其拉伸强度保留率要小于相同时间 (20d) 热氧老化后试样的拉伸强度保留率，这说明水和热空气的交替作用对 EPDM 密封材料拉伸强度的破坏作用要强于相同时间的热氧老化。从图中还可以看出，OMMT 改性 EPDM 密封材料的拉伸强度保留率在不同反复浸水老化周期后一直大于未改性的 EPDM 密封材料，这可归因于 OMMT 和 EPDM 形成的剥离型纳米复合结构对气液较好的阻隔性能，从而抑制了水和热空气对 EPDM 密封材料组成和结构的交替破坏作用。

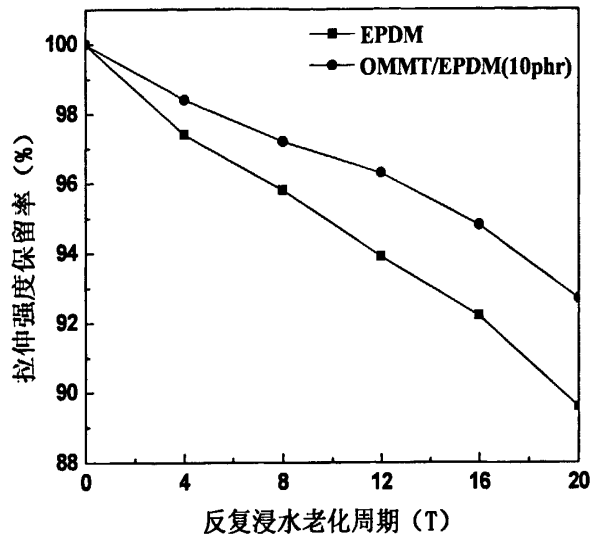


图 4-5 OMMT/EPDM 密封材料的拉伸强度保留率随反复浸水老化周期的变化

(2) 扯断伸长率保留率

未改性的 EPDM 密封材料和 10phrOMMT 改性 EPDM 密封材料的扯断伸长率保留率在反复浸水老化不同周期后的变化如图 4-6 所示。与拉伸强度保留率的变化规律一样，扯断伸长率保留率随反复浸水老化周期的增加而不断减小，OMMT 改性的 EPDM 密封材料具有较大的扯断伸长率保留率。但是与拉伸强度保留率不同的是，在相同时间反复浸水老化后试样的扯断伸长率保留率要远远大于热氧老化后，这说明水和热空气的交替作用对试样延展性的破坏要弱于相同时间的热氧老化。

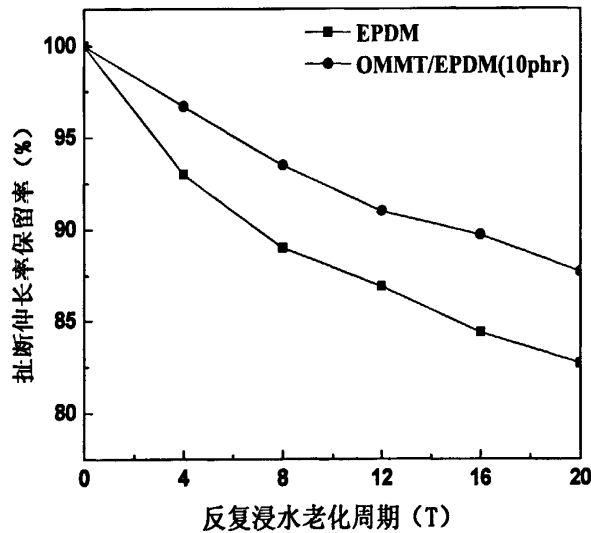


图 4-6 OMMT/EPDM 密封材料的扯断伸长率保留率随反复浸水老化周期的变化

(3) 硬度变化量

OMMT/EPDM 密封材料反复浸水老化后的硬度变化如图 4-7 所示。从图中可以看出，未改性的 EPDM 密封材料和 10phrOMMT 改性的 EPDM 密封材料在反复浸水老化后的硬度变化量均为负值，这说明试样经反复浸水老化后硬度减小，且随着老化周期的增多，硬度减小的更多。这可能是因为在水和热空气的循环交替作用下，试样的结构遭到破坏，导致空隙率增大，试样变软，硬度下降。从图 4-7 中还可以看出，OMMT 改性的 EPDM 密封材料反复浸水老化后的硬度减小量明显小于未改性的 EPDM 密封材料，尤为明显的是，在反复浸水老化 8 个周期后，OMMT/EPDM 密封材料的硬度值基本没有变化，这再次证明了 OMMT 对 EPDM 密封材料耐反复浸水老化性能具有一定的改善作用。

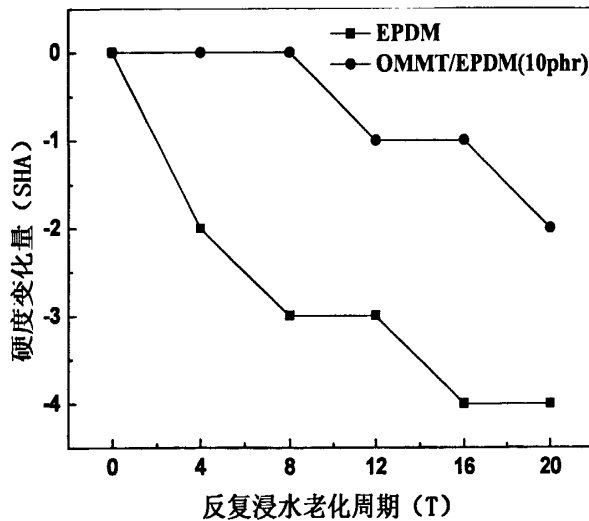


图 4-7 OMMT/EPDM 密封材料的硬度变化量随反复浸水老化周期的变化

4.3.2.2 扯断比应变能

与热氧老化相类似，本文研究了反复浸水老化对 OMMT/EPDM 密封材料扯断比应变能的影响，如图 4-8 所示。同样的，普通 EPDM 密封材料和 OMMT/EPDM 密封材料的扯断比应变能随着反复浸水老化均逐渐降低，OMMT/EPDM 密封材料在相同的反复浸水老化周期内较未改性的 EPDM 密封材料扯断比应变能降低的更少，说明 OMMT/EPDM 密封材料具有较好的耐反复浸水老化性能。

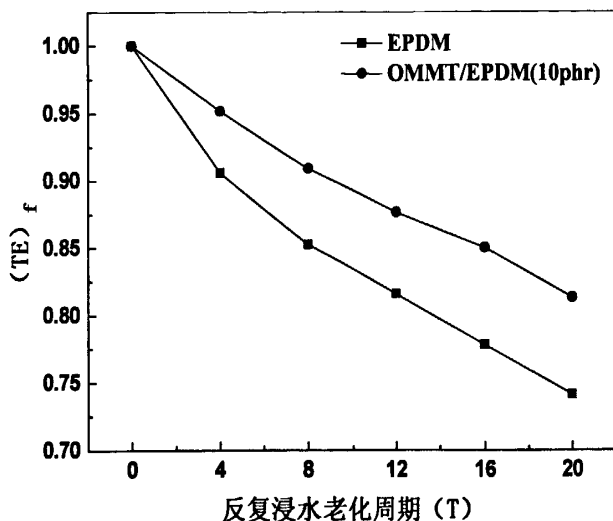


图 4-8 OMMT/EPDM 密封材料的扯断比应变能随反复浸水老化周期的变化

4.3.3 有机蒙脱土/三元乙丙橡胶密封材料的寿命预测

图 4-9 和图 4-10 分别为不同热氧老化温度下普通 EPDM 密封材料和 OMMT/EPDM 密封材料扯断伸长率—热氧老化时间的对应关系。取试样下降至初始扯断伸长率 50%时的扯断伸长率作为临界值，从图中可以明显看出，随着热氧老化温度的升高，试样扯断伸长率下降至临界值所需的时间大大减少。

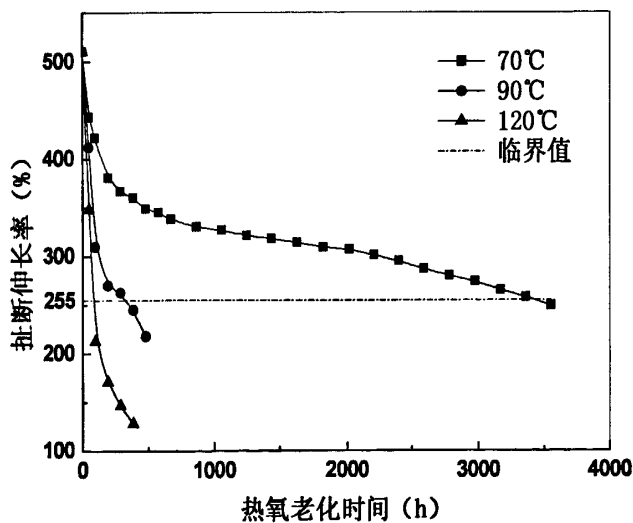


图 4-9 不同热氧老化温度下普通 EPDM 密封材料扯断伸长率与老化时间的关系

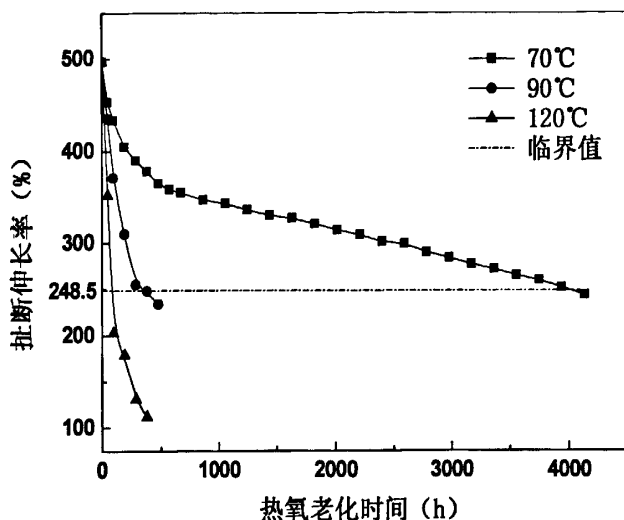


图 4-10 不同热氧老化温度下 OMMT/EPDM 密封材料扯断伸长率与老化时间的关系

将普通 EPDM 密封材料和 OMMT/EPDM 密封材料在不同热氧老化温度下扯断伸长率下降至临界值所需的时间列于表 4-1 如下。从表 4-1 可以看出，OMMT/EPDM 密封材料在不同热氧老化温度下扯断伸长率下降至临界值所需的时间均大于普通 EPDM 密封材料，且热氧老化温度越低，两者所需时间的差值越大。

表 4-1 普通 EPDM 密封材料和 OMMT/EPDM 密封材料在不同热氧老化温度下扯断伸长率下降至临界值所需的时间

| 热氧老化温度 T (K) | | 393 | 363 | 343 |
|--------------|----------------|-----|-----|------|
| 时间 t (h) | 普通 EPDM 密封材料 | 87 | 322 | 3425 |
| | OMMT/EPDM 密封材料 | 96 | 370 | 4034 |

以热氧老化温度的倒数 $1/T$ 为横坐标，试样扯断伸长率下降至临界值所需时间的常用对数 $\lg t$ 为纵坐标画图，即可得到普通 EPDM 密封材料和 OMMT/EPDM 密封材料的阿累尼乌斯曲线图，分别如图 4-11 和图 4-12 所示。

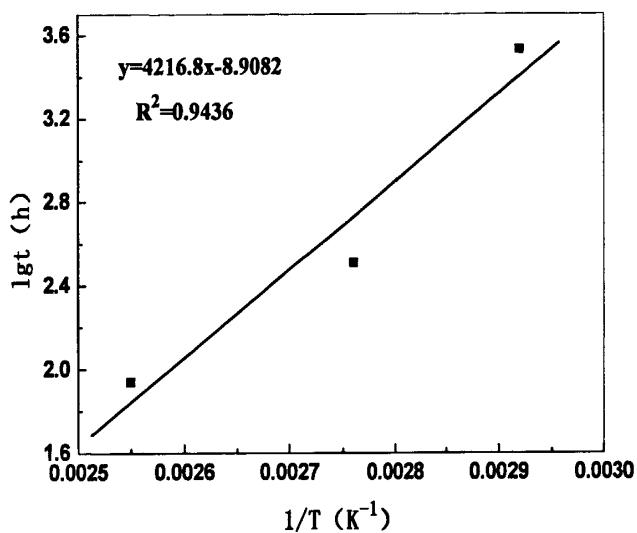


图 4-11 普通 EPDM 密封材料的阿累尼乌斯曲线图

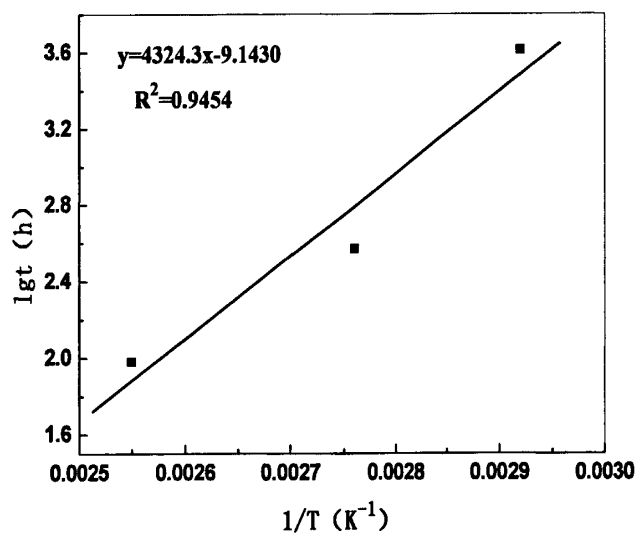


图 4-12 OMMT/EPDM 密封材料的阿累尼乌斯曲线图

通过线性拟合,即可得到普通 EPDM 密封材料和 OMMT/EPDM 密封材料 lgt 与 1/T 的对应方程式,分别如式 4-13 和式 4-14 所示。

$$\lg t = 4216.8 \cdot 1/T - 8.9082 \quad (4-13)$$

$$\lg t = 4324.3 \cdot 1/T - 9.1430 \quad (4-14)$$

借助式 4-13 和式 4-14 即可计算出任何温度下普通 EPDM 密封材料和 OMMT/EPDM 密封材料扯断伸长率减小至临界值时对应的时间,从而可以预测出其使用寿命和储存寿命。对常温(23℃)下和地铁隧道中平均温度(15℃)下普通 EPDM 密封材料和 OMMT/EPDM 密封材料的使用寿命进行推算,根据式 4-13 和式 4-14 计算的结果见表 4-2。

表 4-2 普通 EPDM 密封材料和 OMMT/EPDM 密封材料的使用寿命推算结果

| 温度 T (K) | | 296 | 288 |
|----------|----------------|--------|--------|
| 时间 t (h) | 普通 EPDM 密封材料 | 218776 | 537032 |
| | OMMT/EPDM 密封材料 | 288403 | 741310 |

由表 4-2 可以看出,在常温 23℃下,10phrOMMT/EPDM 密封材料的推算寿命为 288403 小时(32.92 年),比普通 EPDM 密封材料的推算寿命 218776 小时(24.97 年)延长了 69627 小时(7.95 年),提高了 31.84%。在 15℃的使用温度下,10phrOMMT/EPDM 密封材料的推算寿命为 741310 小时(84.62 年),普通 EPDM 密封材料的推算寿命仅为 537032 小时(61.31 年),OMMT 的加入使 EPDM 密封材料的推算寿命延长了 204278 小时(23.32 年),提高了 38.04%。

4.4 小结

(1) 热氧老化后,OMMT/EPDM 密封材料的拉伸强度保留率、扯断伸长率保留率、扯断比应变能均明显大于普通 EPDM 密封材料,硬度增加量小于普通 EPDM 密封材料,说明 OMMT 显著改善了 EPDM 密封材料的耐热氧老化性能。

(2) 反复浸水老化试验结果表明,与普通 EPDM 密封材料相比,OMMT/EPDM 密封材料表现出增大的拉伸强度保留率、扯断伸长率保留率及扯断比应变能,表明 OMMT 的加入对 EPDM 密封材料的耐反复浸水老化性能也具有明显的改善作用。

(3) OMMT 显著延长了 EPDM 密封材料的寿命,在常温(23℃)下,OMMT/EPDM 密封材料的推算寿命约为 32.92 年,比普通 EPDM 密封材料的推算寿命 24.97 年提高了 31.84%;在 15℃的使用温度下,OMMT/EPDM 密封材料的推算寿命为 84.62 年,普通 EPDM 密封材料的推算寿命仅为 61.31 年,OMMT 的加入使 EPDM 密封材料的推算寿命延长了 23.32 年,提高幅度达 38.04%。

第5章 结 论

本文采用 OMMT 对 EPDM 密封材料进行改性,通过熔融共混法制备了不同掺量的 OMMT/EPDM 密封材料;利用 XRD 对 OMMT/EPDM 密封材料的结构进行了表征;分别研究了 OMMT/EPDM 密封材料的物理机械性能、液体渗漏性能、气体渗透性能、H₂S 气体和 H₂S 溶液腐蚀、热氧老化性能和反复浸水老化性能;借助阿累尼乌斯经验理论,对 OMMT/EPDM 密封材料的寿命进行了预测。主要研究结论如下:

(1) XRD 结果表明, 5phr 和 10phr OMMT 与 EPDM 密封材料形成了剥离型的纳米复合结构, 而 15phr OMMT 与 EPDM 密封材料形成了插层型的纳米复合结构。

(2) OMMT 提高了 EPDM 密封材料的拉伸强度和撕裂强度, 降低了其扯断伸长率, 当 OMMT 掺量为 10phr 时, OMMT/EPDM 密封材料具有较优的综合力学性能。

(3) OMMT 可以改善 EPDM 密封材料的液体渗漏性能, 0.3MPa 下吸水 24h 后 OMMT/EPDM 密封材料(10phr)的吸水率较普通 EPDM 密封材料减小了 14.3%; OMMT 显著改善了 EPDM 密封材料的气体阻隔性能, 10phr OMMT 改性的 EPDM 密封材料较普通 EPDM 密封材料的透气系数减小了 26.5%, 这可归因于 OMMT 与 EPDM 之间形成的剥离型纳米复合结构。

(4) OMMT 对 EPDM 密封材料的耐 H₂S 气体和 H₂S 溶液腐蚀性能具有改善作用。H₂S 气体和 H₂S 溶液腐蚀后, OMMT/EPDM 密封材料较普通 EPDM 密封材料表现出增大的拉伸强度保留率、扯断伸长率保留率、撕裂强度保留率和扯断比应变能, 以及减小的质量增加率。不同掺量的 OMMT 提高 EPDM 密封材料耐 H₂S 腐蚀性能的规律为: 10phr > 5phr > 15phr。在 H₂S 气体中腐蚀 20d 后, 10phr OMMT 对 EPDM 密封材料扯断比应变能的提高幅度可高达 39%。

(5) 热氧老化后, OMMT/EPDM 密封材料的拉伸强度保留率、扯断伸长率保留率、扯断比应变能均明显大于普通 EPDM 密封材料, 硬度增加量小于普通 EPDM 密封材料, 表明 OMMT 显著改善了 EPDM 密封材料的耐热氧老化性能。

(6) 反复浸水老化试验结果表明, 与普通 EPDM 密封材料相比, OMMT/EPDM 密封材料表现出增大的拉伸强度保留率、扯断伸长率保留率及扯断比应变能, 表明 OMMT 的加入对 EPDM 密封材料的耐反复浸水老化性能也具有

明显的改善作用。

(7) 寿命推算结果表明, 在常温(23℃)下, OMMT/EPDM 密封材料的推算寿命约为 32.92 年, 比普通 EPDM 密封材料提高了 31.84%; 在 15℃ 的使用温度下, OMMT/EPDM 密封材料的推算寿命为 84.62 年, 而普通 EPDM 密封材料的推算寿命仅为 61.31 年, OMMT 的加入使 EPDM 密封材料的推算寿命延长了 23.32 年, 提高幅度达 38.04%。

(8) OMMT 对 EPDM 密封材料耐腐蚀性能和耐老化性能的改善作用是由于 OMMT 与 EPDM 之间形成了剥离或插层型的纳米复合结构, 提高了其阻隔性能, 有效阻止了气体、溶液及热量向 EPDM 密封材料内部扩散。

致 谢

本论文是在导师余剑英教授的悉心指导下完成的。从论文选题到方案制定，从试验过程到数据分析，从论文撰写到修改完成，余老师均给与了细致的指导和不倦的帮助。在硕士研究生阶段的学习和生活过程中，余老师严谨认真的科研精神、勤奋务实的治学态度、诲人不倦的学者风范均给我留下了深刻的印象，将指引和鼓舞我在今后的工作和生活中不断进步。在科学研究过程中，余老师给予了我很多极具建设性和指导性的意见，经常令我茅塞顿开，倍受鼓舞，深受启发。他的这种对科学的追求精神和独特的思维方式将是我以后永远学习的楷模，在此表示深深的敬意和感谢，并向恩师及其家人送上诚挚的祝福！

感谢薛理辉教授、孙玉斌副教授在论文试验与数据分析方面给予的热情帮助和指导，感谢杨盛华和黄永方同学在试验过程中给予的大量帮助和支持，为试验的顺利完成起到了关键作用，感谢张恒龙博士和况栋梁博士在论文撰写过程中给予的无私帮助和指导。此外，还要感谢实验室成员张峰、黄芸、田辉、潘钇安、李志超、许星鑫、秦靓、陈星、艾平松、周博和王会在学习和生活中给予的帮助！

最后，我要感谢我的家人及所有关心帮助过我的亲朋好友，是他们给了我莫大的支持，坚定了我的信念，给予了我前进的动力！

谨以此文献给我的父母、兄长、亲人和朋友，谢谢你们，祝你们永远健康快乐！

冯振刚

2011年05月于马房山

参 考 文 献

- [1] 赵旭涛, 刘大华. 合成橡胶工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 姜诚玉. 乙丙橡胶的合成与加工工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.
- [3] Mitra S., Ghanbari-Siahkali A., Kingshott P., et al. Surface characterisation of ethylene-propylene-diene rubber upon exposure to aqueous acidic solution[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(18): 6280-6288.
- [4] 罗永清, 吴帅. 改性三元乙丙橡胶(TPV)防水卷材在柔性轻钢屋面工程中的应用[J]. 中国建筑防水, 2010, (19): 31-33.
- [5] 李奖库, 杜奎义, 张广彬. 宽幅三元乙丙橡胶防水片材的开发[J]. 中国建筑防水, 2010, (2): 8-9.
- [6] 张明轩. 三元乙丙橡胶防水卷材在地下防水工程的应用[J]. 施工技术, 2005, 34(11): 37-38.
- [7] 徐兆瑜. 三元乙丙橡胶的研究及应用进展和市场新动态[J]. 热固性树脂, 2003, 18(1): 31-35.
- [8] 韩秀山. 全球乙丙橡胶消耗结构发展趋势[J]. 世界橡胶工业, 2001, 28(2): 48-49.
- [9] 贡万云. 国产三元乙丙橡胶的老化研究[J]. 合成橡胶工业, 1989, 12(1): 44-47.
- [10] 陈经盛. 橡胶老化防护与监测(一)[J]. 化工标准化与质量监督, 1996, (1): 30-34.
- [11] 王思静, 熊金平, 左禹. 橡胶老化特征及防护技术研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2009, 38(3): 41-46.
- [12] Sun Y. Y., Luo S. J., Watkins K., et al. Electrical approach to monitor the thermal oxidation aging of carbon black filled ethylene propylene rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86(2): 209-215.
- [13] Basfar A. A., Abdel-Aziz M. M., Mofiti S. Accelerated aging and stabilization of radiation-vulcanized EPDM rubber[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2000, 57(3-6): 405-409.
- [14] Assink R. A., Gillen K. T., Sanderson B. Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymer by ¹H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples[J]. Polymer, 2002, 43(4): 1349-1355.
- [15] 陈尔凡, 邓雯雯, 韩云凤, 等. 三元乙丙橡胶的热老化行为及其BP神经网络预测[J]. 化工新型材料, 2010, 38(10): 80-82.
- [16] Chou H. W., Huang J. S., Lin S. T. Effects of thermal aging on fatigue of carbon

- black-reinforced EPDM rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103(2): 1244-1251.
- [17] Tomer N. S., Delor-Jestin F., Singh S. P., et al. Crosslinking assessment after accelerated aging of ethylene propylene diene monomer rubber[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(3): 457-463.
- [18] Kumar A., Commereu S., Verney V. Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 85(2): 751-757.
- [19] 赵泉林, 李晓刚, 高瑾, 等. 三元乙丙橡胶老化研究进展[J]. *绝缘材料*, 2010, 43(1): 37-41.
- [20] 赵泉林, 李晓刚, 高瑾. 人工气候老化对三元乙丙橡胶性能与结构的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2008, 29(10): 569-572.
- [21] 赵泉林, 李晓刚, 高瑾. 三元乙丙橡胶的人工气候老化[J]. *北京科技大学学报*, 2008, 30(12): 1422-1427.
- [22] Baba M., Lacoste J., Gardette J. L. Crosslinking on ageing of elastomers III. A new method for evaluation of crosslinking based on density measurements[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 65(3): 421-424.
- [23] Lucas P., Baba M., Lacoste J., et al. Crosslinking of dienic elastomers resulting from ageing: X-ray diffraction and refractometry measurements[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 76(3): 449-453.
- [24] Mitra S., Ghanbari-Siahkali A., Kingshott P., et al. Surface characterisation of ethylene-propylene-diene rubber upon exposure to aqueous acidic Solution[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(18): 6280-6288.
- [25] Mitra S., Ghanbari-Siahkali A., Kingshott P., et al. An investigation on changes in chemical properties of pure ethylene-propylene-diene rubber in aqueous acidic environments[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 98(2): 248-255.
- [26] Mitra S., Ghanbari-Siahkali A., Almdal K. A novel method for monitoring chemical degradation of crosslinked rubber by stress relaxation under tension[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(10): 2520-2526.
- [27] 姜其斌, 贾德民, 杨军. 不饱和羟基脂肪酸原位改性炭黑补强三元乙丙橡胶的性能[J]. *弹性体*, 2004, 14(2): 25-29.
- [28] 徐丽, 游长江, 莫海林, 等. 改性炭黑增强三元乙丙橡胶的力学性能与加工性能[J]. *合成橡胶工业*, 2007, 30(3): 215-218.
- [29] 秦霞, 陈朝晖, 王迪珍. 活性助剂在超细滑石粉填充三元乙丙橡胶中的应用研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2004, 33(1): 16-18.
- [30] Usuki A., Tukigase A., Kato M. Preparation and properties of EPDM-clay hybrids[J].

- Polymer, 2002, 43(8): 2185-2189.
- [31] 齐兴国, 王进, 李荣勋, 等. 过氧化物体系中天然橡胶/三元乙丙橡胶并用胶的共硫化[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(2): 122-126.
- [32] 叶舒展, 周彦豪, 刘洪涛. 丁腈橡胶与三元乙丙橡胶共混物的反应性增容作用[J]. 世界橡胶工业, 2005, 32(1): 8-11.
- [33] 彭树文, 董丽松, 鲁建春, 等. 氯化聚乙烯对三元乙丙橡胶与丁腈橡胶并用胶物理机械性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(1): 37-39.
- [34] 吕咏梅. 乙丙橡胶的生产和应用[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2002, 5(2): 28.
- [35] 李培祥, 郑华. 高性能的耐溶剂三元乙丙橡胶配方的研制[J]. 弹性体, 2003, 13(3): 35.
- [36] 何顺雄, 罗权焜. IIR/EPDM 并用硫化胶压缩永久变形性能的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2001, (2): 17-19.
- [37] 黄珊, 罗权焜. IIR/EPDM 共混物的物理机械性能[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(2): 92-94.
- [38] 王明成, 王清元, 刘圣仑. 硅橡胶/三元乙丙橡胶共混研究[J]. 特种橡胶制品, 1996, 1: 10-14.
- [39] 江皖兰. 异戊橡胶与三元乙丙橡胶并用胶料及其硫化胶的结构与性能[J]. 世界橡胶工业, 2004, 31(9): 17.
- [40] 常平, 洪重奎. 乙丙橡胶增韧聚丙烯共混物中橡胶相形态[J]. 塑料科技, 2002, 147(1): 4-6.
- [41] Zaharescu T., Budrugaec P. Radiation processing of EPDM/PP blends, thermal effect of low dose irradiation[J]. Polymer Bulletin, 2002, 49(4): 297-303.
- [42] Manchado M. A. L., Biagiotti J., Torre L., et al. Polypropylene crystallization in an ethylene-propylene-diene rubber matrix[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000, 61(2): 437-450.
- [43] 金华仁. 仿藤塑料扁丝配方的研究[J]. 广东塑料, 2005, 130(5): 38-40.
- [44] Plaza A. R., Ramos E., Manzur A., et al. Double yield points in triblend of LDPE, LLDPE and EPDM[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32: 549-554.
- [45] 邹德荣. 纳米 CaCO_3 对三元乙丙橡胶 (EPDM) 材料力学性能影响研究[J]. 江苏化工, 2002, 30 (4): 35-37.
- [46] Kwang J. K., James L. W. Processability studies of silane treated silicas and carbon blacks in EPDM matrix[C]. 59th Society of Plastics Engineers Annual Conference, Dallas TX, 2001, 2027-2031.
- [47] 李宗恒, 张军, 鲁云生. 炭黑对三元乙丙橡胶耐湿热老化和热空气老化性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2008, 29(6): 13-17.

- [48] Zhou Y. B., Wang S. F., Zhang Y. X., et al. Reinforcement effect of MAA on nano-CaCO₃-filled EPDM vulcanizates and possible mechanism[J]. Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics, 2006, 44(8): 1226-1236.
- [49] 曹杨, 张景林, 顾宁, 等. 用碳酸钙与甲基丙烯酸锌对三元乙丙橡胶改性的研究[J]. 绝缘材料, 2010, 43(5): 18-21.
- [50] Shan H. T., Cui J. Q., Zhang Q., et al. Preparation and properties of EPDM/TiO₂ composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(1): 314-319.
- [51] 崔举庆, 单海涛, 胡柏星, 等. 二氧化钛交联三元乙丙橡胶复合材料及其性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(10): 142-145.
- [52] Charya H., Srivastava S. K., Anil K. Synthesis of partially exfoliated EPDM/LDH nanocomposites by solution intercalation: structural characterization and properties[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(13): 2807-2816.
- [53] 张琦, 田明, 吴友平, 等. 氢氧化镁粒径对其填充三元乙丙橡胶复合材料力学性能和阻燃性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2004, 27(6): 368-373.
- [54] 方胜阳, 李方山, 章于川, 等. 纳米氮化硅/三元乙丙橡胶复合材料的制备与性能[J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(1): 60-63.
- [55] 余颖, 曾艳, 张丽莎, 等. 碳纳米管对三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 弹性体, 2002, 12(6): 1-4.
- [56] 李晓银, 翟月勤, 丛日新. 改性纳米粒子增强三元乙丙橡胶研究进展[J]. 化工新型材料, 2008, 36(10): 42-44.
- [57] 郑华, 张勇, 彭宗林, 等. 三元乙丙橡胶/黏土纳米复合材料[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(4): 226-229.
- [58] 李培耀, 宋国君, 殷兰兰, 等. 挤出法乙丙橡胶/蒙脱土纳米复合材料制备和表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(1): 180-184.
- [59] 郑华, 张勇, 彭宗林, 等. 三元乙丙橡胶/蒙脱土纳米复合材料制备中硫化体系的比较[J]. 高分子学报, 2004, (2): 160-164.
- [60] 郑华, 张勇, 陈桂兰, 等. 三元乙丙橡胶/蒙脱土纳米复合材料Ⅲ: 制备、表征及有机插层剂的选择[J]. 合成橡胶工业, 2004, 27(3): 157-160.
- [61] Usuki A., Tugigase A., Kato M. Preparation and properties of EPDM-clay hybrids[J]. Polymer, 2002, 43(8): 2185-2189.
- [62] 李芬, 张杰, 姜安玺, 等. 低温脱硫剂的研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(4): 519-525.

攻读硕士学位期间发表论文、申请专利与参研项目

一、发表的论文

1. 冯振刚, 余剑英, 杨盛华. 硫化氢对三元乙丙橡胶止水带性能的影响. 武汉理工大学学报 (已接收).
2. 冯振刚, 周少东, 杨盛华, 等. OMMT 对 EPDM 止水带耐 H₂S 腐蚀性能的影响. 武汉理工大学学报 (已接收).
3. **Feng Zhengang**, Yu Jianying, Zhang Henglong, et al. Preparation and properties of ageing resistant asphalt binder with various anti-ageing additives. Applied Mechanics and Materials (Accepted).
4. Liang Yongsheng, **Feng Zhengang**, Yu Jianying. Effect of chemical compositions on temperature susceptibility of Bitumens. Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed., 2010, 25(4): 669-673.
5. Kuang Dongliang, **Feng Zhengang**, Yu Jianying, et al. A new approach for evaluating rejuvenator diffusing into aged bitumen. Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed., 2011, 26(1): 43-46.
6. Huang Yun, **Feng Zhengang**, Yu Jianying. Effect of organosilicon coating containing light stabilizer on UV aging resistance of bitumen. Journal of Wuhan University of Technology, 2010, 32(17): 83-88.
7. Zhang Henglong, Yu Jianying, **Feng Zhengang**, et al. Effect of polyphosphoric acid on the chemical composition and properties of different bitumens. The 11th International Conference on Asphalt Pavements, 2010, Japan.

二、申请的专利

1. 余剑英, 周少东, 冯振刚, 等. 一种耐硫化氢腐蚀的橡胶止水带及其制备方法. 专利申请号: 200910272611.0.

二、参研项目

1. “武汉地铁工程抗地下水和瓦斯渗透材料研究”, 武汉市科技计划项目, 项目编号: 200910221033.
2. “紫外光吸收剂对沥青性能的影响及其作用机理的研究”, 国家自然科学基金项目, 项目批准号: 51078300