

在模拟隧道地层环境介质中三元乙丙橡胶密封条老化行为和老化机理的研究

丁玉乔¹, 李成杰^{2,3*}, 杨 征¹, 袁 尊^{2,3}, 叶 林^{2,3**}

(1. 中国中铁二院工程集团有限责任公司, 四川 成都 610031; 2. 四川大学 高分子研究所, 四川 成都 610065; 3. 四川大学 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要:探讨三元乙丙橡胶 (EPDM) 密封条在模拟隧道地层环境介质浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1M) 离子溶液中的老化行为和老化机理, 并与其在蒸馏水中的老化行为和老化机理进行对比。结果表明: 随着老化时间的延长, 在两种介质中浸泡的 EPDM 密封条的硬度和压缩强度呈提高趋势, 拉伸强度呈先下降后提高趋势, 拉伸伸长率和压缩永久变形呈减小趋势, 应力松弛因数呈增大趋势, 这是因为老化初期介质中的水分子在 EPDM 基体内渗透、扩散, 导致补强剂的补强效果减弱, 老化中后期吸水达到平衡, 且发生后交联反应; 相对质量变化率和相对吸水率先增大后减小; 玻璃化温度 (T_g) 先下降后上升。EPDM 密封条表面在老化过程中逐渐变粗糙, 分离出固体颗粒物; 在 1M 离子溶液中的老化速率略高于在蒸馏水中的老化速率。在蒸馏水中浸泡的 EPDM 密封条相对质量变化率和相对吸水率明显大于在 1M 离子溶液中浸泡的 EPDM 密封条, 这与其吸水率大有关。在同一老化时间下, 在 1M 离子溶液中浸泡的 EPDM 密封条的储能模量大于在蒸馏水老化中浸泡的 EPDM 密封条, T_g 较低。

关键词: 三元乙丙橡胶; 密封条; 老化行为; 老化机理; 模拟隧道地层环境介质; 吸水率

中图分类号: TQ333.4; TQ336.4⁺2

文章编号: 1000-890X (2019) 05-0323-09

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.05.0323

三元乙丙橡胶 (EPDM) 是以乙烯、丙烯以及少量非共轭二烯为原料, 经溶液法或悬浮法共聚而制成的三元共聚物, 属于饱和碳链非结晶性橡胶^[1]。由于分子链中无极性取代基团、空间位阻小、分子链较柔顺, EPDM 不仅表现出优良的耐屈挠性能、耐低温性能和弹性, 同时还具有很好的化学结构稳定性, 从而表现出良好的耐候性能、耐腐蚀性能及耐臭氧性能, 广泛应用于汽车橡胶配件、电线电缆、密封橡胶制品和耐热橡胶制品等^[2-6]。

近年来, 我国轨道交通行业发展迅速。在地层盾构隧道领域, 隧道管片结构的水密性十分重要, EPDM 常用于其接缝密封材料。EPDM 优异的粘弹性可使接缝密封材料达到防水目的, 但也常因 EPDM 接缝密封材料老化而出现隧道水渗漏问题。在地层环境中, EPDM 接缝密封材料的使用性

能不仅受温度和氧气的影响, 还受地表水中 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 Cl^- 等多种离子的影响, 因此对长期处于水和化学介质环境中的 EPDM 密封材料的耐老化性能进行研究十分必要, 但目前对 EPDM 密封材料耐环境介质性能的研究报道较少。赵玉增等^[7]进行了 EPDM 胶料在去离子水、HCl 溶液和 NaOH 溶液等不同环境介质中的人工加速老化试验, 发现去离子水对其老化促进作用最明显。S. Mitra 等^[8]研究了 EPDM 胶料在不同化学介质中的老化行为, 结果得出在质量分数为 0.2 的 Cr(VI) / H_2SO_4 溶液和 H_2SO_4 溶液中 EPDM 胶料均会发生降解, Cr(VI) / H_2SO_4 溶液的腐蚀性强于 H_2SO_4 溶液, EPDM 第三单体亚乙基降冰片烯上的碳-碳双键最易受到攻击, 而烯丙基上的碳-氢键易受 Cr(VI) 的攻击。

本工作模拟轨道交通的隧道地层环境介质 (地层盾构隧道地表水) 组成配置老化介质, 对 EPDM 密封材料在化学介质中的老化行为进行对比研究, 探索其老化机理, 为 EPDM 密封材料在地下隧道中

作者简介: 丁玉乔 (1976—), 女, 河北定州人, 中国中铁二院工程集团有限责任公司高级工程师, 硕士, 主要从事城市轨道交通工程结构与防水设计工作。

*贡献等同于第一作者

**通信联系人 (yelinwh@126.com)

应用的可靠性评估及寿命预测奠定基础。

1 实验

1.1 原材料

EPDM密封条,中国中铁二院工程集团有限责任公司提供; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , NaHCO_3 和 KCl ,分析纯,成都科隆试剂有限公司产品;蒸馏水,自制。

1.2 老化试验

根据地表水成分,将 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , NaHCO_3 和 KCl 按比例加入去离子水中配置成浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1M)离子溶液,将EPDM密封条浸泡在该溶液中于 90°C 恒温老化;作为对比,将EPDM密封条浸泡在蒸馏水中老化,老化时间为0,3,7,14,21,28,35,42,49,56,63,70,77,84,91 d。

1.3 分析测试

(1)邵尔A型硬度:按照GB/T 531.1—2008采用LX-A型橡胶硬度计测试。

(2)拉伸性能:按照GB/T 528—2009采用Instron 5567型万能材料试验机测试,哑铃形试样,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(3)压缩永久变形:按照GB/T 7759—2016采用BY-4020A型压缩永久变形测试仪进行测试,试验条件为 $70^\circ\text{C} \times 24 \text{ h}$,压缩率为25%。试验结束后压缩夹具在室温下冷却1 h再打开,取出试样并将其放置30 min后进行测量。

(4)应力松弛:按照GB/T 13643—1992采用Instron型压缩疲劳试验机进行测试,试样尺寸为 $30 \text{ mm} \times 34 \text{ mm} \times 22 \text{ mm}$,压缩速率为 $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,测试试样在相应接缝位移下的压缩强度(可表征接触应力)和应力松弛因数[老化前后压缩强度比值(σ/σ_0)]。

(5)扫描电子显微镜(SEM)分析:采用JSM-5900LV型SEM观察试样表面形貌,测试电压为15 kV。试样采用离子溅射喷金处理,喷金层厚度为1~20 nm。

(6)衰减全反射(ART)-傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析:将试样用酒精擦拭表面后,采用NICOLET-560型FTIR仪对其表面进行测试,扫描速率为 $20 \text{ 次} \cdot \text{min}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

(7)介质浸泡后质量变化率:将试样从介质中

取出后用滤纸迅速吸去表面液体,然后于 50°C 下将试样干燥(4 h)至恒质量。

介质浸泡后试样的质量变化率按下式计算:

$$R = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$$

$$A = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100\%$$

式中, R 为溶胀试样质量变化率,%; A 为试样吸介质率,%; m_0 为试样初始质量,g; m_1 为溶胀试样从介质中取出并用滤纸拭去表面水分后的质量,g; m_2 为溶胀试样在 50°C 烘至恒质量的质量,g。

(8)交联密度测试:采用平衡溶胀法^[9]测试,将形状和质量一定、厚度为2 mm左右的试样浸泡在环己烷中(室温 23°C),7 d后取出,迅速用滤纸擦干表面,称取溶胀后试样质量,按照Flory-Rehner方程计算试样交联密度。

$$V_e = \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_0(V_r^{1/3} - V_r/2)}$$

$$V_r = -\frac{W_d \alpha / \rho}{W_d \alpha / \rho + (W_s - W_d) / \rho_s}$$

式中, V_e 为试样交联密度, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; V_r 为溶胀试样橡胶相体积分数; V_0 为溶剂物质的量体积, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; χ 为橡胶与溶剂相互作用参数; W_d 为溶胀试样干燥后的质量,g; W_s 为溶胀试样的质量,g; α 为试样中橡胶相质量分数; ρ 为生胶密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; ρ_s 为溶剂密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(9)动态力学分析(DMA):采用Q800型DMA仪在空气气氛下以拉伸模式进行测试,测试频率为1 Hz,温度为 $-100 \sim 80^\circ\text{C}$,升温速率为 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 EPDM密封条介质老化行为

2.1.1 物理性能

在1M离子溶液和蒸馏水中浸泡的EPDM密封条物理性能与老化时间的关系如图1所示。

从图1可以看出,随着老化时间的延长,EPDM密封条的硬度和压缩强度呈升高趋势。EPDM密封条的拉伸强度在老化前期(0~28 d)呈下降趋势,老化至28 d,在1M离子溶液和蒸馏水中浸泡的EPDM密封条的拉伸强度保持率分别为88.19%和83.36%,这主要是由于密封条吸收水分减弱了

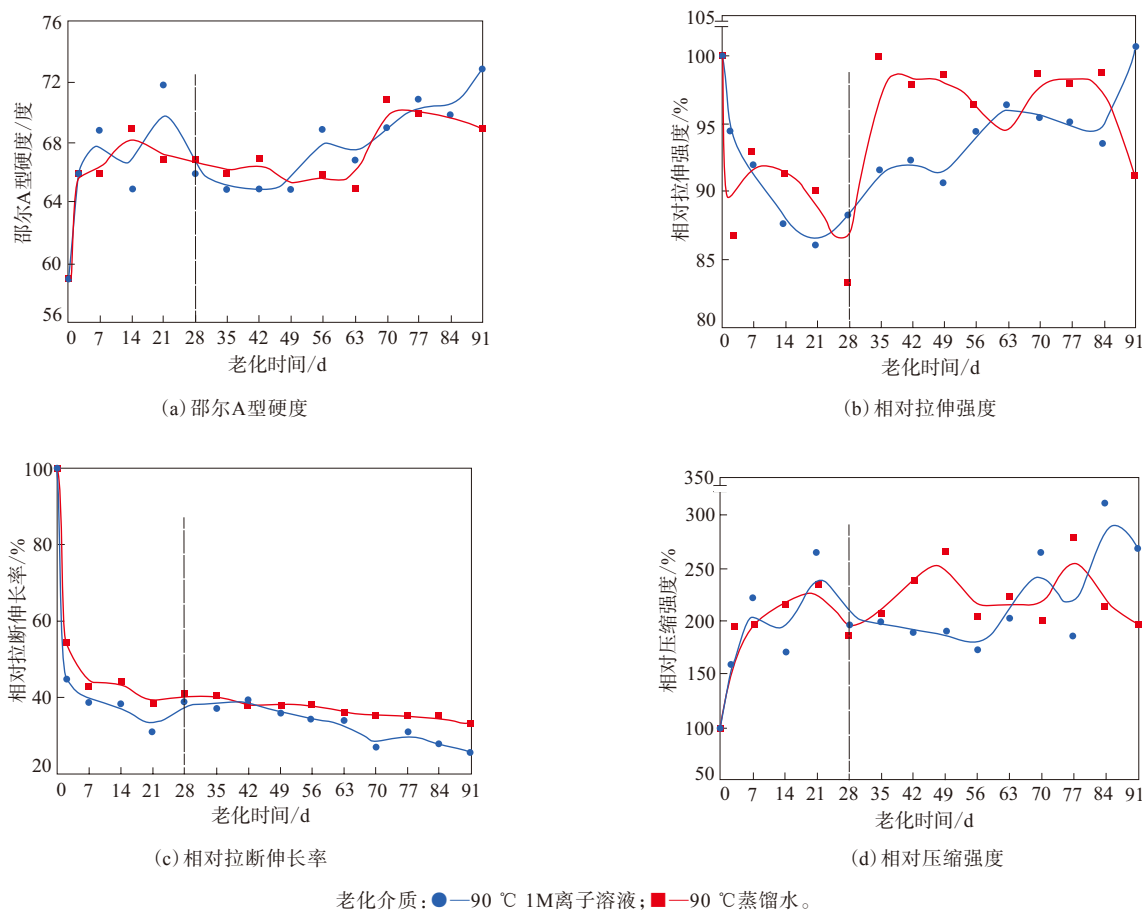


图1 老化时间对EPDM密封条物理性能的影响

橡胶分子链的缠结及橡胶与炭黑等填料的结合作用,同时增塑剂等小分子配合剂抽出也使材料产生缺陷;在老化中后期(28~91 d),EPDM密封条的拉伸强度则先提高,后波动变化,这是由于EPDM在热作用下发生局部交联反应,同时增塑剂等小分子配合剂继续抽出。EPDM密封条的拉伸伸长率整体呈减小趋势,且在老化初期减小较快,老化中后期减小平缓,这是增塑剂抽出、交联密度增大所致;老化至91 d,在1M离子溶液和蒸馏水中EPDM密封条的拉伸伸长率保持率分别为25.77%和33.29%。

结果表明,EPDM密封条在1M离子溶液和蒸馏水中老化后呈现变硬变脆、弹性下降的特点,总的来看在1M离子溶液中老化速率略高于在蒸馏水中老化速率。

2.1.2 防水密封性能

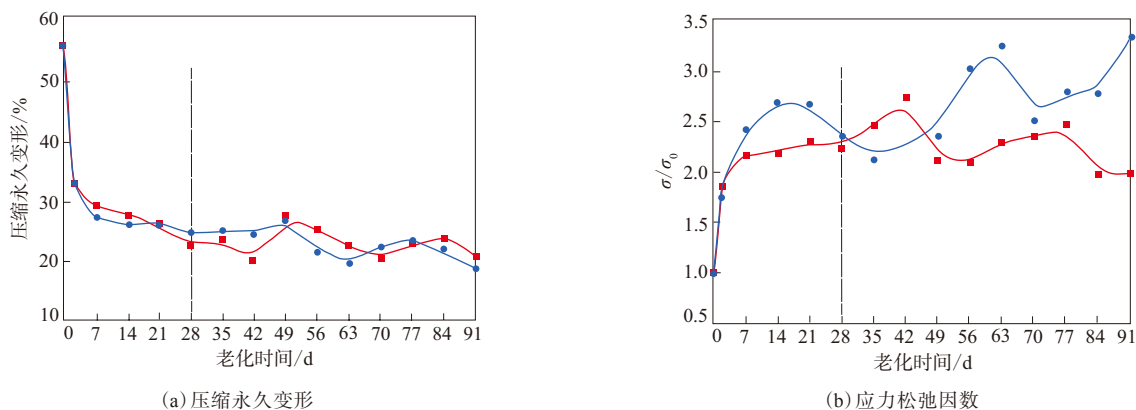
压缩永久变形及应力松弛行为是反映防水密封件止水功能的重要指标。在1M离子溶液和蒸馏

水中浸泡的EPDM密封条压缩永久变形及应力松弛因数与老化时间的关系如图2所示。

从图2可以看出,随着老化时间的延长,EPDM密封条的压缩永久变形呈减小趋势,应力松弛因数呈增大趋势。在老化前期(0~28 d),EPDM密封条的压缩永久变形急剧减小,应力松弛因数较快增大;在老化中后期(28~91 d),压缩永久变形变化趋势减缓,应力松弛因数波动较大,这主要是由于老化过程中增塑剂等小分子配合剂抽出,导致其硬度增大,以及热作用下EPDM发生局部交联反应。此外,在1M离子溶液和蒸馏水中浸泡的EPDM密封条的压缩永久变形相近,表明离子物质对EPDM密封条压缩永久变形影响较小;但在1M离子溶液中浸泡的EPDM密封条的应力松弛因数大于在蒸馏水中浸泡的EPDM密封条,这与物理性能试验结果一致。

2.1.3 EPDM表观形态

在1M离子溶液和蒸馏水中浸泡的EPDM密封



注同图1。

图2 老化时间对EPDM密封条压缩永久变形及应力松弛因数的影响

条的表面形貌分别如图3和4所示。

从图3和4可以看出,老化前EPDM密封条的表面较光滑,其少许杂质可能是加工过程中引入的。老化前期(0~28 d),在1M离子溶液中浸泡的EPDM密封条的表面出现较多的裂缝和较大的孔洞,且孔洞内有固体颗粒物,这是小分子配合剂抽出形成的;在蒸馏水中浸泡的EPDM密封条的表面出现一些较小的裂纹和孔洞。在老化中后期(28~91 d),随着老化时间的延长,在1M离子溶液和蒸馏水中浸泡的EPDM密封条表面呈龟裂状态,裂缝增多、变宽,且孔洞更深,洞中仍有固体颗

粒物,而在1M离子溶液中浸泡的EPDM密封条的表面这些现象更严重,孔洞周围基体呈疏松溃烂状。因此,较高离子浓度的介质对EPDM密封条表面破坏性较大。

2.2 EPDM密封条介质老化机理

2.2.1 EPDM分子结构及交联结构

在1M离子溶液和蒸馏水中浸泡的EPDM密封条的ART-FTIR谱如图5所示。

从图5可以看出,2 845~2 914(或2 918) cm^{-1} 处的吸收峰是EPDM的 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰,1 316(或1 310)~1 418(或1 420) cm^{-1} 处的吸收

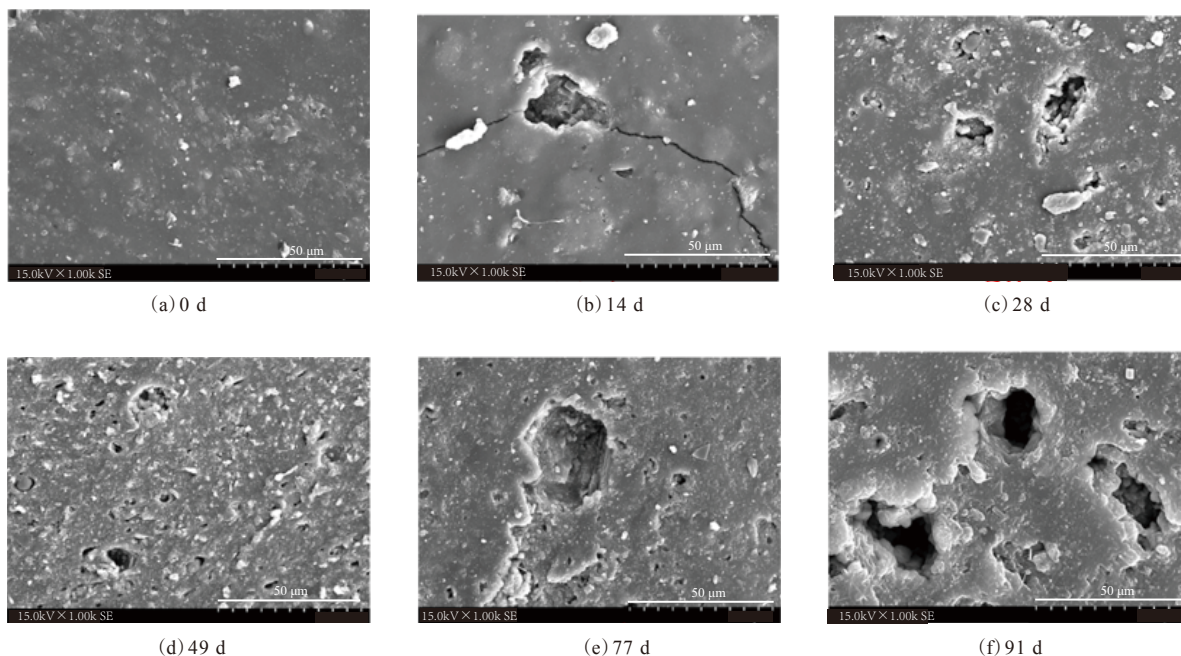


图3 在1M离子溶液中浸泡的EPDM密封条表面的SEM照片(放大1 000倍)

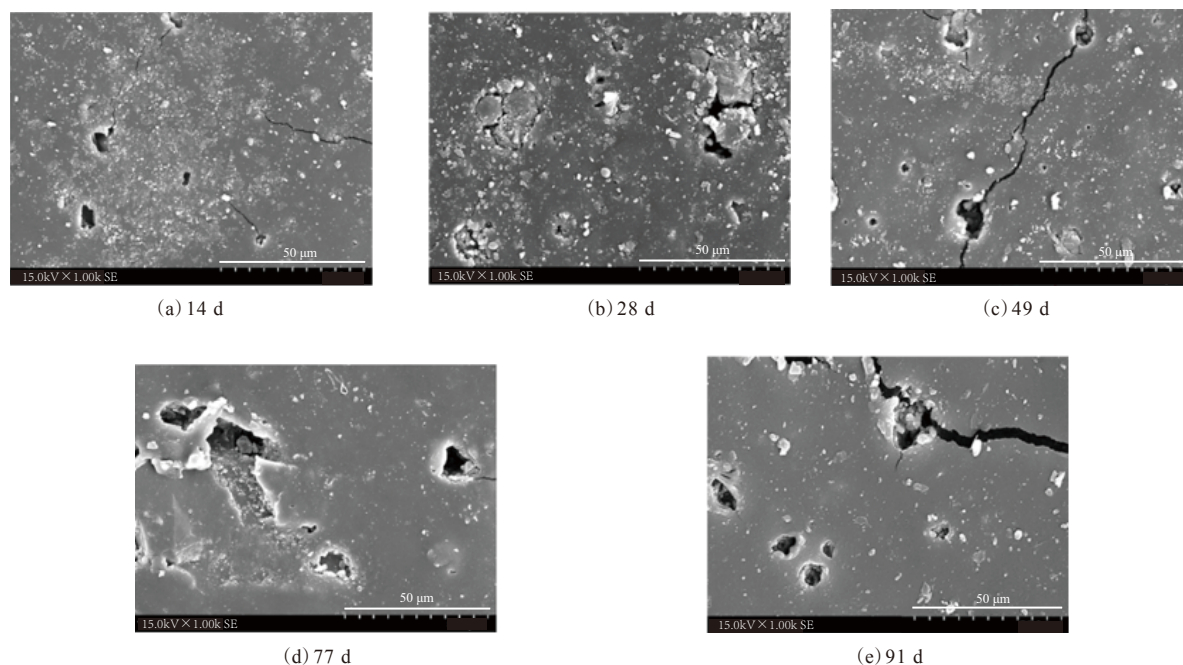
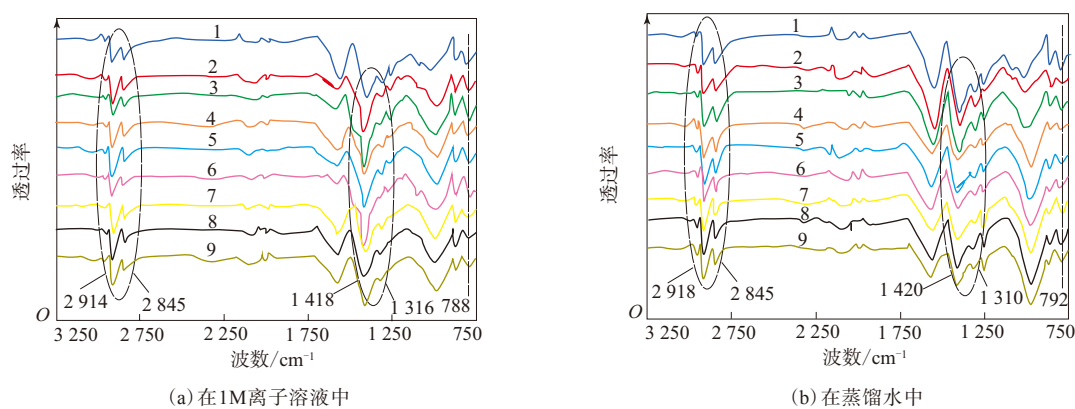


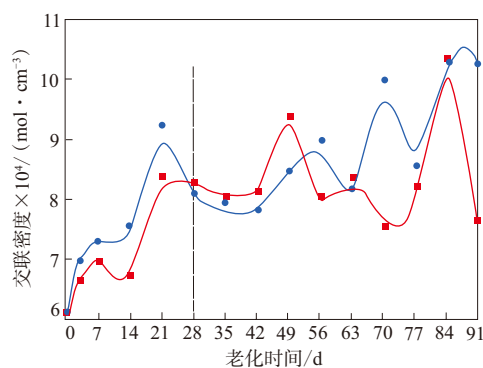
图4 在蒸馏水中浸泡后EPDM密封条表面的SEM照片(放大1 000倍)

图5 不同老化时间的EPDM密封条ART-FTIR谱
老化时间/d: 1—0; 2—7; 3—14; 4—21; 5—28; 6—35; 7—49; 8—63; 9—77。

峰是C—H的变形振动吸收峰, 788(或792) cm^{-1} 处的吸收峰是长链 $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n \geq 5$) 的面内摇摆振动吸收峰。EPDM密封条老化后的谱线上未出现新的吸收峰, 且峰强变化不大, 表明EPDM分子链结构基本未破坏, 即在1M离子溶液和蒸馏水中的老化主要为物理老化。

在1M离子溶液和蒸馏水中浸泡的EPDM密封条交联密度与老化时间的关系如图6所示。

从图6可以看出: 随着老化时间的延长, EPDM密封条的交联密度呈增大趋势, 表明高温条件下EPDM可能发生交联反应^[10]; 在1M离子溶液和蒸



注同图1。

图6 老化时间对EPDM密封条交联密度的影响

馏水中浸泡的EPDM密封条的交联密度变化趋势相同,但在1M离子溶液中浸泡的EPDM密封条的交联密度总体大于在蒸馏水中浸泡的EPDM密封条。

2.2.2 水分子扩散

在1M离子溶液和蒸馏水中浸泡的EPDM密封条的相对质量变化率和相对吸水率与老化时间的关系如图7所示。

从图7可以看出,随着老化时间延长,EPDM密封条的相对质量变化率和相对吸水率呈现先增大后减小趋势。在老化前期(0~7 d),EPDM密封条的相对质量变化率和相对吸水率急剧增大,该过程几乎没有化学反应发生,主要为水分子扩散,为快速吸水过程;在老化中期(7~28 d),EPDM密封条的相对质量变化率和相对吸水率增大较慢;在老化后期(28 d后),EPDM密封条的相对质量变化

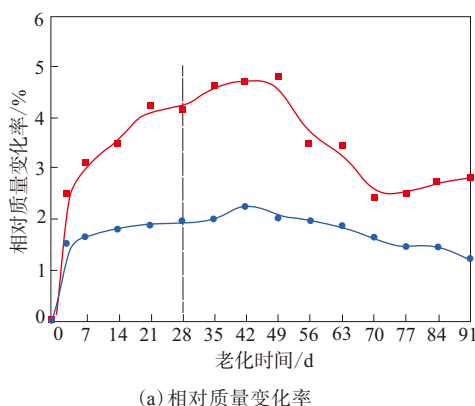
率先略有增大,在老化49 d达最大值,其后再减小,相对吸水率则呈持续减小趋势,表明该阶段橡胶基体中增塑剂等小分子配合剂抽出占主导作用。此外,在蒸馏水中浸泡的EPDM密封条的相对质量变化率和相对吸水率明显高于在1M离子溶液中浸泡的EPDM密封条,这与其吸水率较大有关。

2.2.3 粘弹性

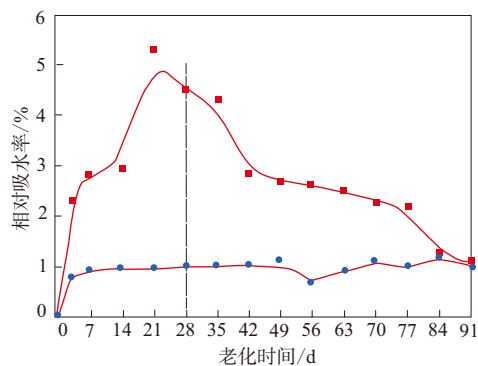
DMA是研究聚合物粘弹性随着温度变化的一种重要手段。在1M离子溶液和蒸馏水中浸泡的EPDM密封条的动态力学性能如图8—10所示(E' 为储能模量, $\tan\delta$ 为损耗因子, T_g 为玻璃化温度)。

从图8和9可以看出, T_g 以下,随温度的升高,EPDM密封条的 E' 呈降低趋势;当温度达到 T_g 时,EPDM密封条进入高弹态,橡胶分子链段运动自如, E' 和 $\tan\delta$ 趋于稳定。

从图10可以看出,在1M离子溶液中,由于离



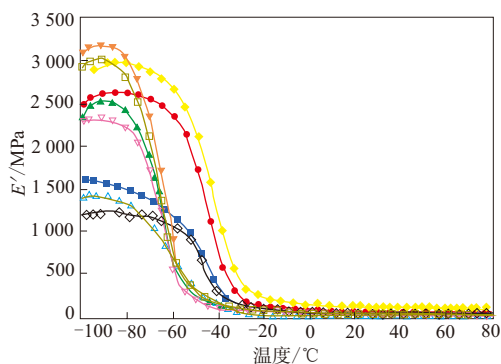
(a) 相对质量变化率



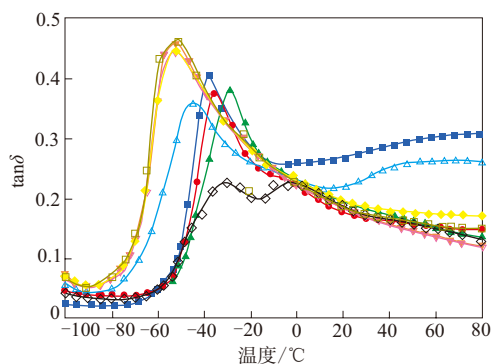
(b) 相对吸水率

注同图1。

图7 老化时间对EPDM密封条相对质量变化率和相对吸水率的影响



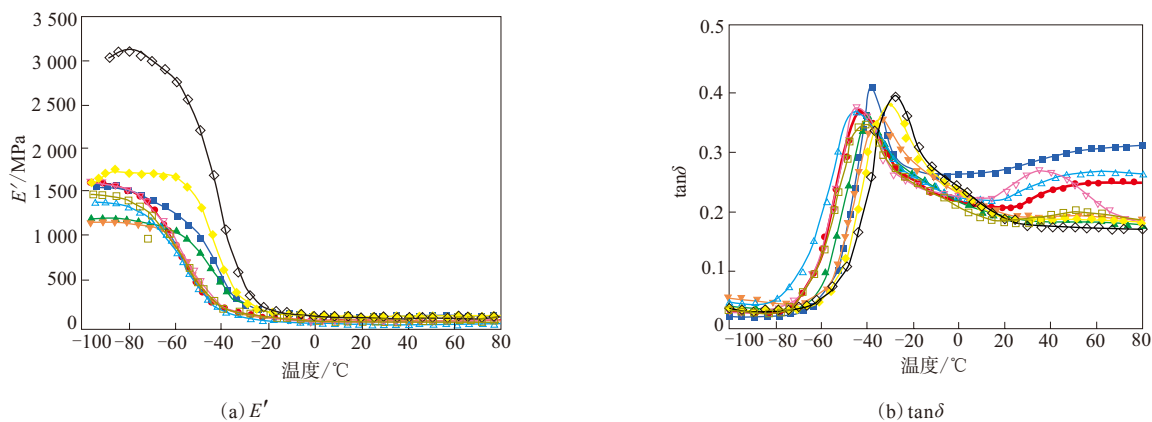
(a) E'



(b) $\tan\delta$

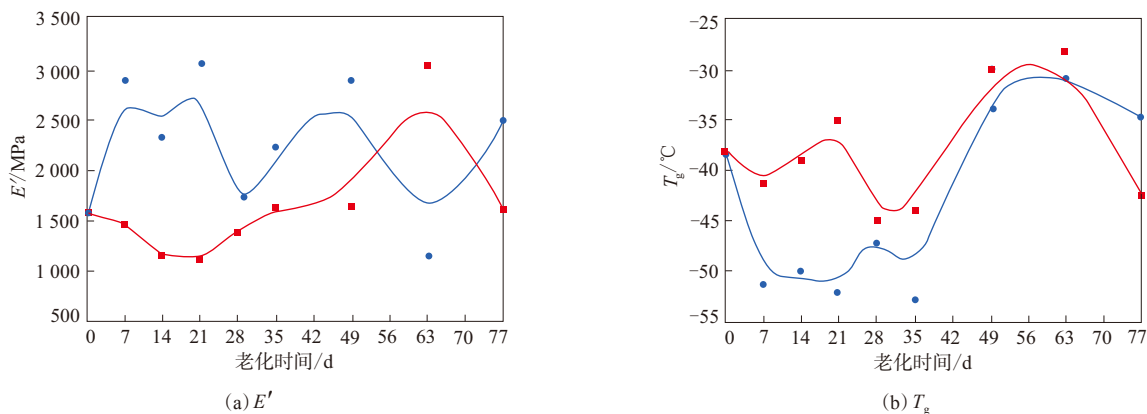
老化时间/d: ■—0; ●—7; ▲—14; ▼—21; △—28; ▽—35; ◆—49; ◇—63; □—77。

图8 在1M离子溶液中浸泡的EPDM密封条的动态力学性能



注同图8。

图9 在蒸馏水中浸泡前后EPDM密封条的动态力学性能



注同图1。

图10 老化时间对EPDM密封条动态力学性能的影响

子组分多,EPDM密封条的老化过程复杂,在同一老化时间下,其 E' 大于在蒸馏水中浸泡的EPDM密封条, T_g 变化趋势与在蒸馏水中浸泡的EPDM密封条相似,但其值较低,这与其配合剂抽出、老化程度更严重有关,这与前面分析结果一致。

在蒸馏水中,在老化前期(0~28 d),由于EPDM密封条吸收水分,削弱了橡胶分子链的物理缠结及橡胶与填料的相互作用^[11],造成其 E' 下降;在老化中期(28~63 d),EPDM密封条吸水基本平衡,小分子配合剂抽出和EPDM热交联导致硬度及刚性增大,因此 E' 转而提高。EPDM密封条的 T_g 表现出与 E' 相似的变化规律。

结合老化过程中的吸水行为、宏观性能、分子结构及交联网络结构变化,推测EPDM密封条的介质老化机理:老化初期,介质中的水分子在EPDM基体内渗透、扩散,破坏了EPDM基体与炭黑等补

强剂之间的界面作用,产生缺陷,导致补强效果减弱;老化中后期,随着吸水逐渐达到平衡,EPDM密封条中增塑剂等小分子配合剂被介质抽出占主导作用,其老化主要为物理老化,但在热的作用下,老化过程中发生后交联反应,导致交联密度增大,宏观表现为EPDM密封条的硬度、压缩强度和防水密封性提高,拉伸强度和 T_g 先下降后升高;在1M离子溶液中的老化速率高于蒸馏水中的老化速率,后交联程度较高,表面破坏程度较大。

3 结论

对EPDM密封条在1M离子溶液和蒸馏水中浸泡的老化行为和老化机理进行研究得出的结论如下。

(1) 随老化时间的延长,EPDM密封条的硬

度和压缩强度呈提高趋势,拉伸强度呈先下降后提高趋势,拉断伸长率和压缩永久变形呈减小趋势,应力松弛因数呈增大趋势,这是因为老化初期介质中的水分子在EPDM基体内渗透、扩散,导致炭黑等补强剂的补强效果减弱;老化中后期,吸水逐渐达到平衡,增塑剂等小分子配合剂抽出占主导作用,EPDM发生局部交联反应,导致交联密度增大。

(2) EPDM密封条表面在老化过程中逐渐变粗糙,并出现裂纹和孔洞,分离出固体颗粒物。

(3) EPDM密封条在1M离子溶液中的老化速率略高于在蒸馏水中的老化速率,在1M离子溶液中的表面破坏程度较大。

(4) ART-FTIR分析表明,EPDM密封条的介质老化主要为物理老化。随着老化时间的延长,EPDM密封条的相对质量变化率和相对吸水率先增大后减小,老化前期为快速吸水过程,老化中后期吸水速率减缓。在蒸馏水中浸泡的EPDM密封条的相对质量变化率和相对吸水率明显高于在1M离子溶液中浸泡的EPDM密封条,这与其吸水率更

大有关。

(5) 随着老化时间的延长,EPDM密封条的 T_g 呈现先下降后上升的趋势;在1M离子溶液中EPDM密封条的老化过程复杂,在同一老化时间下,其 E' 大于在蒸馏水老化中的EPDM密封条, T_g 较低。

参考文献:

- [1] 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.

- [2] Ginic-Markovic M, Dutta N K, Dimopoulos M, et al. Viscoelastic Behaviour of Filled, and Unfilled, EPDM Elastomer[J]. Thermochimica Acta,2000,357:211-216.
- [3] Ehsani M, Borsi H, Gockenbach E, et al. An Investigation of Dynamic Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Housing Materials for Outdoor Polymeric Insulators[J]. European Polymer Journal,2004,40(11):2495-2503.
- [4] Rajeev R S, De S K, Bhowmick A K, et al. Studies on Thermal Degradation of Short Melamine Fibre Reinforced EPDM, Maleated EPDM and Nitrile Rubber Composites[J]. Polymer Degradation and Stability,2003,79(3):449-463.
- [5] Nakamura T, Chaikumpollert O, Yamamoto Y, et al. Degradation of EPDM Seal Used for Water Supplying System[J]. Polymer Degradation and Stability,2011,96(7):1236-1241.
- [6] 吕庆,邱鼎峰,肖建斌. 三元乙丙橡胶环保阻燃密封件胶料的研究[J]. 橡胶工业,2018,65(6):681-685.
- [7] 赵玉增,傅伟. 不同介质中三元乙丙橡胶的人工加速老化研究[J]. 上海电力学院学报,2016,32(4):362-364.
- [8] 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.
- [9] Ning N, Ma Q, Zhang Y, et al. Enhanced Thermo-Oxidative Aging Resistance of EPDM at High Temperature by Using Synergistic Antioxidants[J]. Polymer Degradation and Stability,2014,102(1):1-8.
- [10] Dijkhuis K A J, Noordermeer J W M, Dierkes W K. The Relationship between Crosslink System, Network Structure and Material Properties of Carbon Black Reinforced EPDM[J]. European Polymer Journal,2009,45(11):3302-3312.
- [11] Litvinov V M, Orza R A, Kluppel M, et al. Rubber-Filler Interactions and Network Structure in Relation to Stress-Strain Behavior of Vulcanized, Carbon Black Filled EPDM[J]. Macromolecules,2011,44(12):4887-4900.

收稿日期:2018-11-15

Study on Aging Behavior and Mechanism of EPDM Seals in Simulated Environment Medium of Tunnel Strata

DING Yuqiao¹, LI Chengjie², YANG Zheng¹, YUAN Zun², YE Lin²

(1. China Railway Eryuan Engineering Group Co., Ltd, Chengdu 610031, China; 2. Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The aging behavior and mechanism of ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) seal in the simulated environment medium of tunnel strata with the ionic solution having a concentration of $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1M) were investigated and compared with the aging in distilled water. The results showed that the hardness and compressive strength of EPDM seals soaked in both media increased with the aging time,

the tensile strength decreased first and then increased, the elongation at break and permanent compression set were reduced, and the stress relaxation coefficient was improved. The permeation and diffusion of water molecules from the media into the EPDM matrix at the initial stage of aging weakened the reinforcing effect of reinforcing agent. The water absorption gradually reached equilibrium and then crosslinking reaction occurred. The relative mass change rate and relative water absorption rate of EPDM seals increased first and then decreased, while glass transition temperature (T_g) showed a trend of first declining and then rising. The surface of EPDM seal gradually became rough during aging, and solid particles were separated out. The aging rate of EPDM seal soaked in 1M ionic solution was slightly higher than that soaked in distilled water. The relative mass change rate and relative water absorption rate of EPDM seals soaked in distilled water were obviously higher than those soaked in 1M ionic solution, which was related to their high water absorption rate. At the same aging time, the storage modulus of EPDM seals soaked in 1M ionic solution was larger than those soaked in distilled water, while the T_g was lower.

Key words: EPDM; seal; aging behavior; aging mechanism; simulated environment medium of tunnel strata; water absorption rate

• 国内外动态 •

炭黑高质量发展遇四大拦路虎 在2019年中国炭黑年会暨会员大会上,中国橡胶工业协会炭黑分会理事长魏明表示,当前炭黑行业正遭遇产能结构性过剩、原料油供应紧缺、市场无序竞争、出口形势严峻四大问题。

(1) 产能结构性过剩。2002年以来,全国炭黑产能维持每年近40万t的增速。至2018年,全国炭黑总产能达到752万t,产量仅为570万t,行业产能过剩严重。未来两年仍会有较大的新增产能出现,行业产能过剩的问题将更加突出。

(2) 持续面临原料油紧缺等多重压力,行业利润较低。随着国家宏观政策的转变以及下游轮胎市场疲软,炭黑行业形势持续下行,近5年行业平均开工率仅维持在70%左右。2009—2018年,中国炭黑工业虽取得了长足发展,但行业利润率处于较低水平,2017年以前全行业一直处于微利,甚至在2015年出现亏损。2018年行业利润率也只有7%,预计2019年形势更不容乐观。

(3) 市场无序竞争。随着供需矛盾不断加剧,行业企业运营压力日益增大,市场同质化竞争愈演愈烈,企业经营状况愈发艰难。由于缺乏有效的市场调控机制,为了争夺有限的市场资源,炭黑企业盲目抢购原料、产品不断降价,严重扰乱市场,加速行情下跌。

(4) 出口形势依然严峻。由于我国炭黑企业布局只在国内,出口形势的好坏主要取决于国外石油类炭黑用油与国内炭黑用油煤焦油的价格差。近年来国外石油价格处于低位运行,而国内煤焦油一直是紧俏产品,价格高位波动,我国炭黑企业出口价格优势丧失。加之出口市场面临的反倾销和绿色技术壁垒等难题,原本有出口计划的一部分炭黑产量转入国内市场,使国内竞争日趋白热化。

(摘自《中国化工报》,2019-03-20)

日本炭黑需求量同比减小 日本炭黑协会近日发布了2019年日本炭黑市场需求预测。综合多种相关因素,该协会预计2019年的炭黑市场总需求量(包括出口量)为78.1万t,同比将减小0.1%。此外,这次预测的炭黑总需求量也是继2015年跌破80万t以来,连续5年小于同比水平。

其中,轮胎用炭黑需求量为52.9万t,同比减小0.6%;普通橡胶制品用炭黑需求量为15.7万t,同比增长1.4%。炭黑出口量为5.8万t,预计同比增长0.3%。另一方面,预计炭黑进口量为16万t,同比减小0.6%。炭黑进口量在日本国内市场需求量中所占比率2018年为21.3%,同比减小了1.4%,主要是由于中国进口量减小。

(摘自《中国化工报》,2019-03-07)