

硫化剂 DCP 用量对四丙氟橡胶耐腐蚀性的影响

丛川波, 朱 杰, 李文博, 周 琼*

[中国石油大学(北京)理学院材料系, 北京 102249]

摘要:研究硫化剂 DCP 用量对四丙氟橡胶耐热空气老化性能、耐盐酸和硫化氢腐蚀性能的影响。结果表明:四丙氟橡胶硫化胶经热空气老化后的物理性能有所提高,经盐酸和硫化氢腐蚀后物理性能下降;盐酸、硫化氢、热空气 3 种介质对四丙氟橡胶硫化胶的腐蚀能力依次下降。当硫化剂 DCP 用量为 3 份时,四丙氟橡胶硫化胶在 3 种介质中的耐腐蚀老化性能最佳。

关键词:四丙氟橡胶;硫化剂;耐腐蚀性能;热空气老化性能;盐酸;硫化氢

中图分类号:TQ336.1;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)07-0419-04

随着石油工业的发展,石油和天然气开发的对象向超深层、高含硫、超高压等复杂气藏转移,井下橡胶密封件的使用环境更加苛刻和复杂^[1],其中高温高压硫化氢/二氧化碳环境最为苛刻^[2]。在水存在的条件下,硫化氢水解生成的氢离子对橡胶密封材料产生腐蚀。

四丙氟橡胶由于含有键能较高的 C—F 键,因此具有优异的化学稳定性,能广泛应用于石油化工等领域^[3]。四丙氟橡胶为饱和橡胶,适合用过氧化物硫化体系进行硫化^[4]。过氧化物硫化体系按自由基反应进行,形成碳-碳交联键,碳-碳键的键能较高且非常稳定,具有优异的耐热氧老化性能和化学稳定性等^[5]。过氧化物硫化体系较多用于耐老化或腐蚀要求较高的环境。

本工作以硫化剂 DCP/三烯丙基氰酸酯(助硫化剂 TAC)并用硫化体系对四丙氟橡胶进行硫化,研究硫化剂 DCP 用量对四丙氟橡胶硫化胶的物理性能、耐热空气老化性能、耐盐酸及硫化氢腐蚀性能的影响。

基金项目: 国家科技重大专项资助项目(2008ZX05017-003-03-01HZ);高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目(707010);国家自然科学基金资助项目(51003121)

作者简介:丛川波(1979—),男,山东威海人,中国石油大学(北京)助理研究员,博士,主要从事油田用高性能高分子材料的开发与应用工作。

* 通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

四丙氟橡胶,牌号 TP-2,上海三爱富新材料股份有限公司产品;炭黑 N550,青岛德国萨化学有限公司产品;硫化剂 DCP,国药集团化学试剂有限公司产品;助硫化剂 TAC,莱茵化学(青岛)有限公司产品。

1.2 基本配方

四丙氟橡胶 100,炭黑 N550 25,硬脂酸铅 1,助硫化剂 TAC 6,硫化剂 DCP 变量。

1.3 主要设备和仪器

SK-1608 型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;GT-M2000A 型无转子硫化仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;XLB 型平板硫化机,青岛亚东橡机集团有限公司产品;JC-1025 型冲片机,江都市精诚测试仪器有限公司产品;LX-A 型橡胶硬度计和厚度计,上海六菱仪器厂产品;MP3002 型电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司产品;WDT II-20 型变温拉伸机,上海浦东荣丰科学仪器有限公司产品;DHG-9075A 型电热恒温鼓风干燥箱,北京雅士林试验设备有限公司产品;高温高压反应釜,大连科贸实验设备有限公司产品。

1.4 试样制备

采用两辊开炼机对四丙氟橡胶生胶进行塑炼,辊温控制在 50 ℃ 以下,依次加入硬脂酸铅、助

硫化剂 TAC、炭黑 N550 和硫化剂 DCP 进行混炼,薄通、打三角包,下片。静置 24 h 后测试胶料的硫化特性。

胶料在平板硫化机上进行一段硫化,硫化条件为 170 ℃× t_{90} ;在烘箱里进行二段硫化,硫化条件为 200 ℃×4 h。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

胶料的硫化特性在 170 ℃下按 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测定。

1.5.2 物理性能

硫化胶的邵尔 A 型硬度按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测定;拉伸性能按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测定。

1.5.3 耐热空气老化性能

硫化胶的耐热老化性能按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行试验。将哑铃形试样在 160 ℃的电热恒温鼓风干燥箱中放置 24 h,取出后进行物理性能测试。

1.5.4 耐盐酸腐蚀性能

将哑铃形试样浸于质量分数为 0.1 的盐酸高温高压水热反应釜中,在 160 ℃电热恒温鼓风干燥箱中放置 24 h,取出后进行物理性能测试。

1.5.5 耐硫化氢腐蚀性能

硫化胶的耐硫化氢腐蚀性能按 NACE TM 0187—2003《Evaluating Elastomeric Materials in Sour Gas Environments》进行试验。试验条件为:温度 100 ℃;总压力 6.9 MPa;老化时间为 120 h;气相组成和体积分数分别为硫化氢 0.2,二氧化碳 0.05 和甲烷 0.75;液相组成为去离子水和烷烃(烷烃组成及其质量分数分别为己烷 0.25±0.01,辛烷 0.20±0.01,癸烷 0.50±0.01,甲苯 0.05±0.005)。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

硫化剂 DCP 用量对四丙氟橡胶胶料性能的

影响如表 1 所示。

表 1 硫化剂 DCP 用量对四丙氟橡胶性能的影响

项 目	硫化剂 DCP 用量/份				
	1	1.5	2	2.5	3
硫化仪数据(170 ℃)					
t_{10}/min	1.10	0.54	0.52	0.48	0.45
t_{90}/min	7.45	6.10	6.04	5.30	5.20
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.88	2.21	1.67	1.94	2.40
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	9.58	11.45	11.77	12.58	14.50
硫化胶性能					
邵尔 A 型硬度/度	72	75	76	77	78
拉伸强度/MPa	9.9	10.5	12.5	13.1	13.1
拉断伸长率/%	366	341	226	230	213

从表 1 可以看出,随着硫化剂 DCP 用量的增大,胶料的焦烧时间和正硫化时间逐渐缩短, M_H 逐渐增大,说明胶料的焦烧安全性变差,交联程度提高。这是因为随着硫化剂 DCP 用量的增大,其分解产生的活性自由基数目增大,活性自由基在高温下与四丙氟橡胶发生交联反应,使硫化反应快速、有效地进行,硫化反应速度及硫化程度随之提高。当硫化剂 DCP 用量为 2 份时,胶料的流动性最好;当 DCP 用量为 3 份时,胶料的流动性最差。

从表 1 还可以看出:随着硫化剂 DCP 用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度和拉伸强度呈增大趋势,拉断伸长率呈减小趋势;当硫化剂 DCP 用量分别为 2.5 和 3 份时,硫化胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和拉断伸长率相近,说明胶料的交联反应比较充分。

2.2 耐热空气老化性能

硫化剂 DCP 用量对四丙氟橡胶硫化胶热空气老化性能的影响如表 2 所示。

表 2 硫化剂 DCP 用量对四丙氟橡胶硫化胶热空气老化性能的影响

项 目	硫化剂 DCP 用量/份				
	1	1.5	2	2.5	3
邵尔 A 型硬度/度	76	77	78	79	79
邵尔 A 型硬度变化/度	+4	+2	+2	+2	+1
拉伸强度/MPa	11.0	13.7	13.2	13.6	14.4
拉伸强度变化率/%	+11	+30	+6	+4	+10
拉断伸长率/%	258	262	250	245	227
拉断伸长率变化率/%	-30	-23	-11	+7	+7
质量变化率/%	-0.62	-0.22	-0.21	-0.20	0
体积变化率/%	-0.16	-0.11	-0.10	-0.09	-0.03

从表2可以看出:热空气老化后,硫化胶的质量变化率和体积变化率均较小;随着硫化剂 DCP 用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度和拉伸强度均增大,质量变化率和体积变化率的绝对值均减小。这是由于在热空气环境中,残余的硫化剂继续与四丙氟橡胶发生交联反应,导致硫化胶交联密度增大,从而使硬度和拉伸强度增大。因此,四丙氟橡胶硫化胶在热空气中具有较好的稳定性。

2.3 耐盐酸腐蚀性能

在含硫原油的开采过程中,酸性介质对橡胶部件有着很强的腐蚀作用。硫化剂 DCP 用量对四丙氟橡胶硫化胶盐酸浸泡后性能的影响如表 3 所示。

表 3 硫化剂 DCP 用量对四丙氟橡胶硫化胶
盐酸浸泡后性能的影响

项 目	硫化剂 DCP 用量/份				
	1	1.5	2	2.5	3
邵尔 A 型硬度/度	33	36	37	39	41
邵尔 A 型硬度变化/度	−39	−39	−39	−38	−37
拉伸强度/MPa	1.9	2.0	1.8	2.0	2.4
拉伸强度变化率/%	−81	−81	−86	−85	−82
拉断伸长率/%	237	228	213	208	174
拉断伸长率变化率/%	−35	−33	−6	−10	−18
质量变化率/%	61.7	60.0	67.4	60.4	54.8
体积变化率/%	230.1	227.4	240.6	256.0	202.2

从表 3 可以看出,在盐酸介质和高温的共同作用下,硫化胶的邵尔 A 型硬度几乎下降了 50%,拉伸强度和拉断伸长率均大幅下降,质量变化率和体积变化率均大幅增大。

从表 3 还可以看出,随着硫化剂 DCP 用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度和拉伸强度(用量为 2 份时除外)小幅增大,拉断伸长率减小。分析认为,硫化剂 DCP 用量越大,硫化胶形成的交联网络越致密,交联密度越大,盐酸介质渗入硫化胶内部的速度及含量越低,硫化胶的腐蚀程度越轻。因此,硫化胶的拉伸强度增大,拉断伸长率减小。这说明盐酸对硫化胶的腐蚀能力较强,在相同的温度条件下,盐酸使硫化胶变软,硫化胶的耐盐酸腐蚀能力较差。

2.4 耐硫化氢腐蚀性能

硫化剂 DCP 用量对四丙氟橡胶硫化胶硫化氢腐蚀后性能的影响如表 4 所示。

表 4 硫化剂 DCP 用量对四丙氟橡胶硫化胶
硫化氢腐蚀后性能的影响

项 目	硫化剂 DCP 用量/份				
	1	1.5	2	2.5	3
邵尔 A 型硬度/度	53	55	55	58	59
邵尔 A 型硬度变化/度	−19	−20	−21	−19	−19
拉伸强度/MPa	3.7	3.9	4.3	4.5	5.1
拉伸强度变化率/%	−63	−63	−66	−66	−61
拉断伸长率/%	189	164	136	167	135
拉断伸长率变化率/%	−48	−52	−40	−27	−37
质量变化率/%	2.5	2.0	2.3	2.0	2.2
体积变化率/%	9.8	8.7	9.1	8.2	9.3

从表 4 可以看出:经过高温高压硫化氢腐蚀后,硫化胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和拉断伸长率急剧下降;质量变化率均在 2%左右,体积变化率均小于 10%。分析认为:在高压条件下,渗透到硫化胶内部的硫化氢气体在高温、高压和无水存在的条件下分解为氢自由基(H·)和氢硫基(HS·),HS·活性粒子进攻高分子链上的活泼氢、与橡胶分子链中的活性基团反应,分子链产生过度交联,使硫化胶变硬、变脆,导致其老化后物理性能急剧下降;腐蚀体系中含有大量饱和水蒸气,由于助硫化剂 TAC 中含有氰酸酯基团,该基团极易与水反应,导致硫化胶中交联网络被破坏,加重了腐蚀程度,导致物理性能进一步下降。

从表 4 还可以看出:随着硫化剂 DCP 用量的增大,腐蚀后硫化胶的物理性能保持率提高。这可能是因为随着硫化剂 DCP 用量的增大,硫化胶的交联程度和交联密度增大,导致化学介质渗入其内部的数量减小,物理性能提高。当硫化剂 DCP 用量为 2.5 和 3 份时,腐蚀后的硫化胶性能相近;硫化剂 DCP 用量为 3 份时硫化胶耐硫化氢腐蚀性能最好。

硫化胶在硫化氢环境中存在严重的老化现象,相对于盐酸腐蚀来讲,硫化氢腐蚀后硫化胶的邵尔 A 型硬度下降程度较小,拉伸强度保持率较高,质量变化率和体积变化率较小。

3 结 论

- (1)当硫化剂 DCP 用量为 3 份时,四丙氟橡胶硫化胶的综合物理性能最好,拉伸强度和拉断伸长率分别达到 13.1 MPa 和 213%。
- (2)热空气老化后,四丙氟橡胶硫化胶的物理

性能有所提高;盐酸和硫化氢腐蚀后,四丙氟橡胶的物理性能大幅下降;当硫化剂 DCP 用量为 3 份时,四丙氟橡胶硫化胶性能保持率较高。3 种介质的腐蚀能力大小顺序为盐酸、硫化氢、热空气。

参考文献:

[1] 林原. 氟橡胶及其在冶金、汽车和油田橡胶密封中的应用现状及前景[J]. 润滑与密封, 2000(2): 62-64.

- [2] 邓洪达, 李春福, 罗平亚. 含硫气田腐蚀现状研究[J]. 材料保护, 2008, 41(3): 50-54.
- [3] 李妍, 李振环, 法锡涵, 等. 四丙氟橡胶的性能及应用[J]. 特种橡胶制品, 2005, 26(4): 30-32.
- [4] 小岛弦, 刘吉昌. 四丙氟橡胶的硫化[J]. 橡胶参考资料, 1979(7): 17-24.
- [5] 柯长颖, 韩凤兰, 李锦山. 不同助交联剂在 HNBR 中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2003, 24(1): 7-9.

收稿日期: 2012-01-11

Effect of Addition Level of Curing Agent DCP on Corrosion Resistance of Tetrafluoroethylene-Propylene Rubber

CONG Chuan-bo, ZHU Jie, LI Wen-bo, ZHOU Qiong

[China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China]

Abstract: The effect of addition level of curing agent DCP on the hot air aging property, hydrochloric acid and hydrogen sulfide corrosion resistance of tetrafluoroethylene-propylene rubber was investigated. The results showed that, the physical property of tetrafluoroethylene-propylene rubber increased after hot air aging, but decreased after hydrochloric acid and hydrogen sulfide corrosion. The corrosivity of hydrochloric acid, hydrogen sulfide and hot air descended successively. The better corrosion resistance of tetrafluoroethylene-propylene rubber in three mediums was attained when the addition level of curing agent DCP was 3 phr.

Key words: tetrafluoroethylene-propylene rubber; curing agent; corrosion resistance; hot air aging property; hydrochloric acid; hydrogen sulfide

稀土顺丁橡胶科技支撑项目通过验收

中图分类号: TQ333.2 文献标志码: D

2012年5月17日从科技部传出消息: 国家科技支撑计划项目《稀土顺丁橡胶工程化及其在子午线轮胎中应用的关键技术研究》已在北京通过科技部组织的项目验收。利用这项技术, 在中国石油独山子石化公司建成了万吨级以上稀土顺丁橡胶(BR)工业装置, 形成了5万t级工艺包, 并在中国石油克拉玛依石化公司投产了2万t级环保型橡胶填充油工业生产装置。

该国家科技支撑计划项目立项于2007年, 由新疆科技厅组织实施, 包含3个课题。其中中国石油独山子石化公司、中国科学院长春应用化学研究所和新疆大学承担了稀土BR的工程化关键技术开发和稀土BR在子午线轮胎中的应用技术研究两个课题, 中国石油克拉玛依石化公司承担了环保型橡胶填充油的研制课题。

4年来, 项目组针对稀土BR工业化生产中

存在的催化剂消耗高、能耗物耗高、连续化稳定生产难等问题, 开展了催化剂配方研究, 确定了最佳催化剂制备工艺以及工业化生产工艺条件, 解决了稀土BR生产过程中胶液粘度大引起的聚合搅拌、胶液输送及凝聚结团等问题, 在中国石油独山子石化公司改造建成了万吨级以上稀土BR工业生产装置, 并实现连续稳定运行。

该工业装置生产的稀土BR产品性能优于传统的镍系BR。同时, 该项目生产的环保型橡胶填充油可满足欧盟REACH法规要求。

稀土BR是发展高性能轮胎和节能轮胎的优选胶种, 适用于子午线轮胎和斜交轮胎的各种胶料配方。与广泛使用的镍系BR相比, 稀土BR具有减少轮胎滞后损失和内生热、降低滚动阻力, 提高轮胎耐磨性能和抗湿滑性能, 改善轮胎胎面胶老化龟裂等优势, 能够提高轮胎的耐久性能和高速性能。

(摘自《中国化工报》, 2012-05-18)