

耐高温水蒸汽氟橡胶的研究

魏伯荣 蓝立文

(西北工业大学化工系,西安 710072)

摘 要

对四氟化乙丙橡胶(TP-2)和氟橡胶(FKM-246 G)进行了耐280℃水蒸汽试验。结果表明:以过氧化二异丙苯-三烯丙基异氰脲酸酯为硫化体系的 TP-2硫化胶的耐高温水蒸汽性能,明显优于以 *N,N'*-双肉桂叉-1,6-己二胺为硫化体系的 FKM-246 G 硫化胶和以过氧化苯甲酰为硫化体系的 FKM-246 G 硫化胶。

关键词: 氟橡胶, 高温水蒸汽, 体积变化

1 前言

蒸汽喷射是油田改善原油生产的一项新的强化回收技术,它要求橡胶件能耐280℃水蒸汽和高温原油,并起动态密封作用。实际使用时要求橡胶件较长时间耐高温水蒸汽,短时耐高温原油,长期耐几十度原油,具有较强的动态密封能力,耐磨耗,耐老化,使用寿命长等,其中耐高温水蒸汽是最苛刻且最重要的条件。从我国橡胶材料目前的使用状况来看,较长时间耐高温水蒸汽的橡胶还未见报道。一般专用的蒸汽胶管只能在150℃以下长期使用,用过氧化物硫化的三元乙丙橡胶耐高温水蒸汽性能较好,可短时用于230℃水蒸汽介质,但其耐油性差,因此也不适用。较长时间耐280℃水蒸汽是一十分苛刻的使用条件,一般合成橡胶很难抵御高温水蒸汽的侵蚀,不是变硬发脆,就是变软发粘而失去弹性。美国杜邦公司生产的 Kalraz 弹性体(全氟醚橡胶)可在265℃下与水蒸汽接触一年,但由于价格昂贵,其应用受到了限制。本课题选用国产四氟化乙丙橡胶 TP-2和氟橡胶 FKM-246 G 进行胶料配合研究和耐高温水蒸汽试验。

2 实验

2.1 原材料

四氟化乙丙橡胶 TP-2(代号 TP-2,深褐

色片状);氟橡胶246 G(代号 FKM-246 G,白色片状);三烯丙基异氰脲酸酯(代号 TAIC,日本产品,浅黄色油状液体);过氧化二异丙苯(代号 DCP,白色晶体);过氧化苯甲酰(代号 BP,白色粉末);*N,N'*-双肉桂叉-1,6-己二胺(代号3#,橙黄色粉末);氧化镁(轻质);喷雾炭黑(抚顺炭黑厂产品);二盐基亚磷酸铅(代号 DLP);氟化钙(CaF_2 ,白色粉末)。

2.2 胶料的配合、混炼与硫化

TP-2为一种新型含氟高聚物,它是四氟乙烯和丙烯为原料,全氟辛酸盐为乳化剂,过硫酸盐为引发剂,水为介质,进行乳液聚合,然后经冷冻凝聚、洗涤、干燥、压片而得。国产 TP-2相当于日本旭硝子公司的 Aflas 150,相对密度为1.55,分子量为6万~10万,氟含量为54%~58%,热分解温度不低于400℃。

FKM-246 G 是偏氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物,三种单体的比例(mol%):偏氟乙烯65~70,四氟乙烯14~20,六氟丙烯15~16。国产氟橡胶246 G 与美国 Viton B 相当,相对密度为1.84,分子量为10万~15万,热分解温度不低于340℃。

TP-2胶料的配合:生胶、硫化剂(DCP/TAIC)、硬脂酸盐、填料(喷雾炭黑)。混炼在6英寸开炼机上进行,加料顺序为:生胶→DCP→薄通→下片(辊温30~40℃)。TP-2的门尼

粘度较低,混炼生热低,且具有一定的自粘性,因此混炼加工性能好。

FKM-246 G 胶料的配合:生胶、吸酸剂(MgO、ZnO/DLP)、硫化剂(3[#]、BP)、填料(喷雾炭黑、氟化钙)。加料顺序为:生胶→吸酸剂→填料→硫化剂→薄通→下片(辊温40~50℃)。FKM-246 G 的门尼粘度高,分子链刚性大,混炼生热高,炭黑用量较大时混炼生热更高,因此必须注意混炼过程中的胶料冷却。

TP-2 与 FKM-246 G 混炼胶的一段硫化在平板硫化机上进行,二段硫化在电热烘箱中进行。

2.3 耐高温水蒸汽试验

耐高温水蒸汽试验在新疆克拉玛依油田工艺研究所进行。

在钢管内悬挂20×20×2.0±0.3mm 试样,管内充入约占2/3管体容积的水(根据湿蒸汽性质计算出280℃饱和蒸汽所需水量),

焊封钢筒端盖,放入300℃电热烘箱中,恒温280℃达480h后,锯开钢筒,取出试样,用酒精清洗干净后,用分析天平称重。

3 结果与讨论

3.1 填料用量对 TP-2硫化胶性能的影响

TP-2硫化胶的物理性能如表1所示。

从表1可以看出,随着喷雾炭黑用量的增加,TP-2/DCP-TAIC 硫化胶的100%定伸应力和邵尔 A 型硬度逐渐增大,扯断伸长率逐渐减小,撕裂强度也呈下降趋势,拉伸强度有上升趋势。硫化胶试样经280℃饱和蒸汽作用480h后,试样表面均出现程度不同的起泡现象,硬度明显下降。随着喷雾炭黑用量增大,硫化胶硬度保持率逐渐减小,扯断伸长率保持率、体积变化和重量变化均呈下降趋势,而拉伸强度保持率则有一极小值(喷雾炭黑35份)。在喷雾炭黑用量为15份时,拉伸强度、扯断伸长率和硬度的保持率均最大。

表1 TP-2硫化胶性能

项 目	喷雾炭黑,份			
	15	25	35	45
硫化胶性能*				
邵尔 A 型硬度,度	80	83	86	90
拉伸强度,MPa	12.6	13.8	13.4	14.4
100%定伸应力,MPa	6.0	8.0	9.9	13.1
扯断伸长率,%	232	201	162	132
撕裂强度,kN/m	39	38	32	31
280℃×480h 饱和蒸汽作用后				
体积变化,%	80	80	70	60
重量变化,%	47	47	40	35
邵尔 A 型硬度变化,度	-8	-9	-10	-12
硬度保持率,%	90	89	88	87
拉伸强度,MPa	6.6	6.3	5.1	6.5
拉伸强度保持率,%	52	46	38	45
扯断伸长率,%	194	128	106	68
扯断伸长率保持率,%	84	64	65	52
试样外观(起泡)	较少	较多	较少	较多

胶料基本组分:生胶、DCP/TAIC,硬脂酸盐,且4个配方用量相同。

* 硫化条件:一段160℃×30min;

二段4h内温度由160℃逐步升至230℃。

表2 FKM-246 G 胶料配合和硫化胶性能

项 目	配方号				
	1	2	3	4	5
配方					
生胶	100	100	100	100	100
3 [#]	3	3	3	3	—
BP	—	—	—	—	3
MgO	15	15	15	—	15
ZnO	—	—	—	10	—
喷雾炭黑	20	10	—	20	30
氟化钙	—	10	20	—	—
DLP	—	—	—	10	—
硫化胶性能*					
邵尔 A 型硬度,度	76	74	72	78	76
拉伸强度,MPa	20.3	19.7	17.3	16.0	14.0
100%定伸应力,MPa	4.8	4.7	4.0	5.2	4.4
扯断伸长率,%	265	328	272	264	390
撕裂强度,kN/m	32	31	48	49	48
280℃×480h 饱和蒸汽作用后					
	龟裂发脆	龟裂发脆	龟裂发脆	龟裂发脆	龟裂发脆

* 硫化条件:一段150℃×30min;二段204℃×24h。

3.2 氟橡胶配合与硫化胶性能

氟橡胶246 G 配合对硫化胶性能的影响如表2所示。

从表2可以看出,在FKM-246 G/3[#]胶料配合中,在保持填料总量不变的情况下随着喷雾炭黑用量递减和氟化钙用量递增(配方1,2,3),硫化胶的拉伸强度、硬度均明显下降,扯断伸长率在二者等量并用时最大。填充氟化钙的硫化胶,其拉伸强度、100%定伸应力、硬度均较低,而扯断伸长率和撕裂强度均较高,加工性能较填充喷雾炭黑的胶料差。由于喷雾炭黑在氟橡胶中加工性能好,补强效果好,而氟化钙耐高温老化性能好,因此,当这二者等量并用时,氟橡胶的综合性能良好。

综合表1和2的试验结果可知,TP-2/DCP-TAIC 硫化胶经280℃×480h 饱和蒸汽作用后,虽然性能保持率不高,体积变化较大,试样表面起泡,但仍具有一定的使用价值。而FKM-246 G 硫化胶无论是采用3[#]或BP 硫化剂,还是采用氧化镁或氧化锌/二盐基亚磷酸铅(耐水性良好,因其自身的吸水性比氧化镁小)吸酸剂,经高温水蒸汽作用后,均变脆龟裂,丧失弹性而无使用价值。氟橡胶在高温水蒸汽中的老化也遵循大多数橡胶的老化规律:断链或过度交联,即变软发粘或变硬发脆,从而失去橡胶所特有的高弹性。从本试验结果看,TP-2/DCP-TAIC 硫化胶在高温水蒸汽中的老化表现为大分子断链,而FKM-246 G 和FKM-246 G/BP 则为过度交联。

3.3 氟橡胶耐高温水蒸汽性能的评定

橡胶耐水性能的好坏,可根据体积变化和性能保持率来评定。一般来说,体积变化小而性能保持率高的橡胶,耐水性好,但在某些情况下,二者并不一致。硫化胶吸水是一种扩散过程,扩散速度和吸水量与硫化胶中水溶(电解)性杂质的含量、硫化程度和橡胶的极性有关^[1]。硫化胶吸收后,体积增大,重量增加。常温下,水向硫化胶渗透的速度比大多数

有机液体的渗透速度慢得多,要达到溶胀平衡需很长时间。当硫化胶处于过热水中时,吸水速度和吸水量便迅速增加,但在高温时,硫化胶的吸水性与橡胶极性的关系仍保持不变,即非极性橡胶(如乙丙橡胶、丁基橡胶)吸水性小,极性橡胶(如丁腈橡胶、氯丁橡胶)吸水性相对较大。硫化胶在高温水中的性能变化则主要与胶种、交联键的结构和数量有关。用胺类和二元酚硫化的氟橡胶在过热水和水蒸汽中热稳定性低,是由硫化胶分子中残留的双键和硫化过程中生成的交联键的类型所决定的。氟橡胶在高温水蒸汽中老化时,分子链饱和部分不为蒸汽所侵蚀。但氟橡胶在硫化时会脱 HF,生成的双键提供了不希望有的亲核反应点,与水蒸汽接触时就发生异构化或解交联。水在交联点起化学反应和残留的双键是造成硫化胶蒸汽老化后物理性能下降的根本原因。

在TP-2/DCP-TAIC 胶料中,TAIC 的加入有助于 DCP 自由基的引发反应,并能使自由基活化,从而提高了交联效率,缩短了硫化时间,改善了硫化胶性能。据资料^[2]介绍,在TP-2硫化胶大分子之间没有 DCP 而有TAIC,换言之,DCP 只起链引发作用,而TAIC 直接参与交联反应。在试验中我们发现,TAIC 对硫化胶物理性能的影响比 DCP 大,随着TAIC 用量的增加,硫化胶的拉伸强度和100%定伸应力增大,扯断伸长率下降。因此,在TP-2胶料配合中,为提高橡胶的耐高温水蒸汽性能,TAIC 宜多加一些,以提高硫化程度,抵抗水蒸汽侵蚀的能力。本试验中,喷雾炭黑用量小的TP-2/DCP-TAIC 硫化胶经280℃×480h 饱和蒸汽作用后,其性能保持率高,而喷雾炭黑用量大的体积变化小,这与一般情况有所不同,其原因可能是填料用量少时,硫化胶的空隙率大,可侵蚀的比率相对大。

总之,氟橡胶TP-2耐高温水蒸汽性能优良,而且耐油、耐热,是油田喷射强化回收原

油设备中可供选择的比较好的一种橡胶材料。但在实际工作环境中它能持续使用多长时间,还有待进一步考查。

4 结论

①TP-2/DCP-TAIC 硫化胶耐高温水蒸汽性能较优,经280℃×480h 饱和蒸汽作用后,性能保持率较高,体积变化率为60%~80%。

②在 TP-2/DCP-TAIC 胶料中,配合15份喷雾炭黑,性能保持率最高;配合45份喷雾炭黑,体积变化最小(就填充15~45份喷雾炭黑而言)。

③FKM-246 G 硫化胶无论采用3# 或BP 硫化剂,还是采用 MgO 或 ZnO/DLP 吸酸剂,经280℃×480h 饱和蒸汽作用后,均变硬发脆,失去弹性。

④在高温水蒸汽作用下,TP-2/DCP-TAIC 硫化胶的老化形式为断链,而 FKM-246 G/3# (BP)则为过度交联。

参考文献

[1]Д. Л. 费久金等著,橡胶的技术性能和工艺性能,205,中国石化出版社,北京,1990。

[2]谢忠麟等,橡胶工业,29(7),5(1982)。

(收稿日期:1993-04-17)

Study of Fluoro Rubber with High Temperature Steam Resistance

Wei Borong and Lan Liwen

(Northwestern Polytechnical University, Xian, 710072)

A test is made on the tetrafluoroethylene-propylene rubber (TP-2) and fluoro rubber (FKM-246 G) which resist the steam at the temperature of 280℃. The result shows that the high temperature steam resistance of TP-2 vulcanisate cured with dicumyl peroxide/triallyl isocyanurate is much better than that of FKM-246 G vulcanisate cured with *N, N'*-dicyclicnamylidene-1,6-hexamethylene diamine and benzoyl peroxide.

Keywords: fluoro rubber, high temperature steam, volume change.

SZ002型汽车橡胶件试验台

汽车橡胶件试验台适用于汽车橡胶制品、塑料制品等非金属件的寿命和静刚性试验。进行寿命试验时,改变载荷,能显示正负峰值,并能调整载荷大小;进行静刚性试验时,能显示设定的各行程点所对应的载荷值。

主要技术指标:

载荷行程振幅 0~115mm(连续可调)

工作频率 1~5Hz(无级可调)

最大拉、压力 1000kN

最大输出功率 3.2kW(传动电机4kW)

上、下工作台面积 320×320(mm²)

上、下工作台间距离 165~300mm

参考价格:8万元

摘自《天津汽车》