

橡胶与新型高沸点气体灭火剂的相容性研究

姜学磊,董海斌,刘连喜,盛彦锋,伊程毅,张君娜

(应急管理部天津消防研究所 国家固定灭火系统和耐火构件质量监督检验中心,天津 300382)

摘要:对现阶段气体灭火剂(简称灭火剂)灭火系统常用的3种橡胶材料[丁腈橡胶(NBR)、高温硫化硅橡胶(HTV)和氟橡胶(FKM)]与3种新型高沸点灭火剂(Novec 1230,HCFO-1233zd和HFO-1336)进行常温-常压和高低温-高压浸泡试验,并对浸泡后橡胶的质量、体积、硬度和拉伸性能进行测试和分析,以研究3种橡胶与新型灭火剂的相容性。结果表明:常温-常压下,3种橡胶均易溶胀,但不易发生溶解,3种橡胶均适用于Novec 1230贮存设备密封件,在不考虑体积变化的情况下NBR和HTV适用于HFO-1336贮存设备密封件;高低温-高压下,3种橡胶的溶解速率均增大,HCFO-1233zd贮存设备密封件不建议使用这3种橡胶,HFO-1336贮存设备密封件建议使用HTV,Novec 1230贮存设备密封件建议使用NBR和HTV。

关键词:丁腈橡胶;硅橡胶;氟橡胶;新型高沸点气体灭火剂;相容性;浸泡试验

中图分类号:TQ333.7;TQ333.93

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)07-0509-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.07.0509



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

七氟丙烷是一种氢氟烃(HFC)类消防气体灭火剂(简称灭火剂),其不仅在国防领域而且在重要的工业和民用建筑领域广泛应用^[1]。根据3C消防产品销售流量数据显示,我国每年使用的七氟丙烷灭火剂超过1万t,设置七氟丙烷灭火系统超过10万处。

但在2016年10月15日,在卢旺达首都基加利召开的《蒙特利尔议定书》第28次缔约方大会上,以协商一致的方式达成了历史性的限控温室气体HFC的修正案,即基加利修正案^[2]。在该修正案上,我国承诺从2024年开始冻结使用七氟丙烷,因此开发低全球变暖潜能(GWP)值和低消耗臭氧潜能(ODP)值的新型灭火剂已成为当务之急。目前,世界上唯一满足基加利修正案的气体灭火剂为Novec 1230(全氟己酮)^[3],而处于研究阶段的灭火剂有HCFO-1233zd(1-氯-3,3,3-三氟丙烯)和HFO-1336(六氟-2-丁烯)^[4-6],上述3种灭火剂均为高沸点灭火剂(常压下沸点均大于0℃)。根据现有灭火剂应用技术,这3种灭火剂均需高压贮

存,因此其贮存设备橡胶密封件与灭火剂的相容性直接影响设备的密封效果和安全性能^[7]。

橡胶老化分为物理老化和化学老化,其中物理老化是可逆的,如溶胀、松弛和结晶等;而化学老化是不可逆的,如性能下降和腐蚀等^[8]。目前,国内外虽开展了橡胶与不同溶液的相容性研究^[9-15],但未针对新型高沸点灭火剂进行研究。因此,为了应对国际环保新形势,进行橡胶与高沸点灭火剂相容性研究对于后续开展的新型高沸点灭火剂工程化应用至关重要。

本工作将现阶段灭火系统常用的橡胶材料与不同的高沸点灭火剂进行常温-常压和高低温-高压浸泡试验,并对浸泡后橡胶的质量、硬度、密度、体积和拉伸性能进行测试和分析,以确定橡胶与灭火剂的相容性以及橡胶的适用性。

1 实验

1.1 主要原材料

Novec 1230,HCFO-1233zd和HFO-1336灭火剂,浙江省化工研究院产品;丁腈橡胶(NBR)试片和氟橡胶(FKM)试片,河北旭峰机电科技有限公司、宁波三安制阀有限公司和宁波市鄞州晟福阀门厂提供;高温硫化硅橡胶(HTV)试片,河北旭峰机电科技有限公司和宁波三安制阀有限公司提供。

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目(2018YFC0807600);公安部技术研究计划项目(2017JSYJC36)

作者简介:姜学磊(1987—),男,河北衡水人,应急管理部天津消防研究所助理研究员,硕士,主要从事消防产品的检测工作。

E-mail:xianxuelei@tffri.com.cn

1.2 主要试验仪器

浸泡容器(试管和高压铝瓶)、高低温交变试验箱、常规量具(电子天平、测厚仪和邵氏A型硬度计)和万能材料试验机。

1.3 试样制备

根据GB/T 528—2009中的规定^[16],橡胶试样(见图1)为哑铃状2型,试验长度(L)为20 mm。

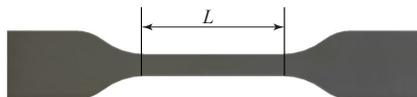


图1 橡胶试样示意

1.4 常温-常压浸泡试验

橡胶与液体相容性的试验方法依据为GB/T 14832—2008^[17]。本试验要求测试常温-常压下橡胶与液态灭火剂的相容性,浸泡溶液为Novec 1230和HFO-1336,浸泡时间为3和180 d,浸泡温度为20 °C,浸泡方式为全浸泡(如图2所示)。浸泡后测定橡胶的质量、体积、硬度和拉伸性能变化,分析浸泡时间对橡胶与灭火剂相容性的影响。

1.5 高低温-高压浸泡试验

采用铝质无缝瓶作为高低温-高压浸泡试验的浸泡容器,将每个橡胶试样均放在一个开口试管中,再将试管放入铝瓶中,每个铝瓶中放20个试管,如图3所示。试管开口直径略小于试样最大宽



(a) 3 d浸泡



(b) 180 d浸泡

图2 常温-常压浸泡试验



(a) 浸泡试管



(b) 铝质无缝瓶

图3 高低温-高压浸泡试验

度,以保证浸泡过程中试样不会从试管中脱出。

高低温-高压浸泡试验是为了模拟灭火剂的实际使用工况,常规灭火剂的使用工况为:温度范围 0~50 °C,贮存压力 4.2 MPa。本试验浸泡溶液为Novec 1230, HCFO-1233zd和HFO-1336,浸泡压力为4.2 MPa,浸泡时间为7 d,浸泡温度为0和50 °C,每个温度维持12 h后交替进行,周期为24 h。浸泡后测定橡胶的质量、体积、硬度和拉伸性能,分析温度交变和高压对橡胶与灭火剂相容性的影响。

2 结果与讨论

2.1 常温-常压浸泡试验

本试验选用河北旭峰机电科技电有限公司提供的橡胶试片,每组试验每种试样各5个,取平均值。常温-常压浸泡后试样发生不同程度的溶胀,尤其是FKM试样溶胀效果最为明显(由于试管内空间的限制,试样发生了扭曲),如图4所示;试样的性能变化如表1所示。

由表1可知:在3种橡胶中,虽然HTV与Novec 1230的相容性较差,但仍达到GB/T 14832—2008和UL 157—2007的相容性指标要求;HFO-1336浸泡后,3种橡胶的体积变化率均较大,而FKM的质量变化率、硬度变化率和拉伸性能变化也较大,远远超过了相关标准判定相容性合格的指标。

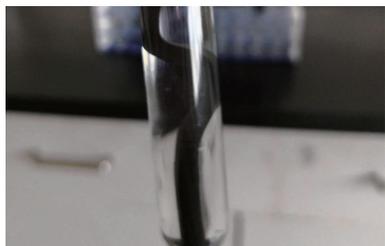


图4 常温-常压浸泡后的FKM试样

可以得出:在常温常压下,NBR,HTV和FKM均适用于Novec 1230贮存设备密封件;不考虑橡胶体积变化的情况下NBR和HTV适用于HFO-1336贮存设备密封件,但灭火剂贮存设备活动部件(如阀芯)不建议使用这3种橡胶配件,以免出现故障。

相关研究^[15]表明,橡胶作为大分子物质,其浸

表1 常温-常压下在灭火剂中浸泡后试样的性能变化

项 目	NBR				HTV				FKM			
	Novec 1230		HFO-1336		Novec 1230		HFO-1336		Novec 1230		HFO-1336	
浸泡时间/d	3	180	3	180	3	180	3	180	3	180	3	180
质量变化率/%	+0.9	+1.4	+8.2	+8.0	+3.6	+3.2	+14.0	+12.2	+0.6	+1.2	+59.1	+61.9
体积变化率/%	+1.1	+1.5	+22.1	+23.3	8.6	+9.9	+29.6	+36.4	+0.7	+1.3	+39.1	+41.6
邵尔A型硬度变化/度	-2.2	-1.8	-5.4	-4.8	-0.8	-1.2	-6.8	-6.6	-0.6	-1.6	-14.2	-15.0
拉伸强度变化率/%	-2.5	-5.5	-24.7	-22.6	-2.0	-23.7	-10.4	-8.6	-4.5	-6.4	-72.3	-79.2
拉伸伸长率变化率/%	-5.1	-4.4	-20.6	-19.0	-14.4	-42.6	-2.4	-2.4	-1.6	-0.9	-57.5	-70.7

泡溶解一般分为两个阶段:首先是相对分子质量小、扩散速率快的灭火剂分子向橡胶中渗透,使橡胶体积膨胀,即溶胀,这是由橡胶高分子密度和低孔隙度(小毛细管尺寸)相关的毛细管力导致的;第2阶段是橡胶大分子向溶剂中扩散,即溶解。溶胀是可逆的,而溶解是不可逆的。

由表1还可知,3种橡胶在浸泡3与180 d后性能变化相差不大,说明橡胶在3 d时已经达到溶胀极限。而将在Novec 1230和HFO-1336中浸泡后的橡胶取出并在空气中放置一段时间后发现,橡胶溶胀现象消失,其质量、体积、硬度和拉伸性能均与浸泡前变化不大。该现象说明,常温-常压下,180 d浸泡后橡胶仅发生了溶胀,而橡胶的溶解发生极慢,基本未发生,影响橡胶性能的主要因素为溶胀,故溶胀消失后,橡胶的性能基本恢复。

2.2 高低温-高压浸泡试验

本试验采用河北旭峰机电科技有限公司(代号A)、宁波三安制阀有限公司(代号B)和宁波市鄞州晟福阀门厂(代号C)提供的橡胶试片,每组试验每个厂家的每种试样各5个,取平均值。高低温-高压浸泡后试样的性能变化如表2所示。

由表2可知:Novec 1230与NBR和FKM的相容性较好(浸泡的灭火剂也未发现明显变色,如图5所示),与HTV的相容性(主要对拉伸性能的影响)较差,说明HTV在未发生明显溶胀的情况下,其拉伸性能发生了较大变化,由于橡胶未出现明显表

面变化,故该变化是由HTV发生了轻微溶解造成的;HCFO-1233zd与3种橡胶相容性均较差,其变化不仅仅表现在性能上,还表现在外观上(如图6所示),橡胶出现了明显溶解掉色和表面鼓包,该现象说明3种橡胶在高低温-高压下易溶于该灭火剂;HFO-1336与HTV相容性较好,其次是NBR,与FKM的相容性最差,浸泡后的灭火剂也出现了轻微变色(如图5所示),说明FKM易溶于该灭火剂。

3 结论

(1) 常温-常压下,NBR,HTV和FKM在Novec 1230和HFO-1336中易溶胀,但不易发生溶解。3种橡胶均适用于Novec 1230贮存设备密封件;在不考虑橡胶体积变化的情况下NBR和HTV适用于HFO-1336贮存设备密封件,但在阀芯等活动部件上不建议使用这3种橡胶。

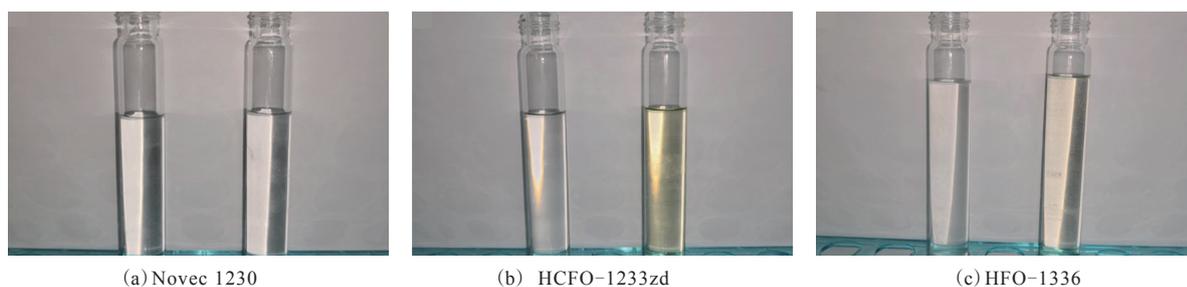
(2) 高低温-高压下,3种橡胶的溶解速率均增大,其中在HCFO-1233zd中的溶解速率最快,其次为HFO-1336,在Novec 1230中的溶解速率最慢。Novec 1230贮存设备密封件建议使用NBR和HTV;HCFO-1233zd贮存设备密封件不建议使用这3种橡胶;HFO-1336贮存设备密封件建议使用HTV。

参考文献:

- [1] 杨忠. 七氟丙烷气体灭火系统在工程中的应用分析[J]. 消防界(电子版), 2017, 1(5): 10.

表2 高低温-高压下在灭火剂中浸泡后试样的性能变化

溶液	试样	厂家代号	质量变化率/%	体积变化率/%	邵尔A型硬度变化/度	拉伸强度变化率/%	拉伸伸长率变化率/%
Novec 1230	NBR	A	+0.9	+6.1	-1.4	-0.4	-8.4
Novec 1230	NBR	B	+0.2	+7.8	-1.4	-4.5	-15.0
Novec 1230	NBR	C	+0.5	+2.3	-1.2	-2.8	-2.7
Novec 1230	HTV	A	+3.0	+10.2	-2.2	-37.1	-65.6
Novec 1230	HTV	B	+3.1	+9.8	-0.6	-33.8	-56.9
Novec 1230	FKM	A	+3.3	+3.7	-0.4	-6.7	-1.1
Novec 1230	FKM	B	+4.0	+3.7	-1.0	-13.3	-0.2
Novec 1230	FKM	C	+3.9	+4.4	-0.6	-13.9	-12.0
HCFO-1233zd	NBR	A	+19.6	+38.4	-6.4	-37.7	-35.4
HCFO-1233zd	NBR	B	+7.0	+11.5	-1.8	-27.4	-36.4
HCFO-1233zd	NBR	C	+16.0	+18.4	-7.8	-46.4	-43.3
HCFO-1233zd	HTV	A	+37.6	+51.7	-17.2	-38.1	-38.1
HCFO-1233zd	HTV	B	+11.7	+20.6	-9.0	-3.7	-2.7
HCFO-1233zd	FKM	A	+27.4	+4.4	-11.2	-67.3	-65.2
HCFO-1233zd	FKM	B	+17.9	+0.4	-12.0	-65.5	-67.1
HCFO-1233zd	FKM	C	+19.8	+4.0	-11.6	-56.4	-51.4
HFO-1336	NBR	A	+0.7	+3.4	-0.8	-20.8	-21.3
HFO-1336	NBR	B	+0.2	+0.2	-1.6	-21.1	-28.7
HFO-1336	NBR	C	+6.2	+9.9	-3.0	-36.7	-33.4
HFO-1336	HTV	A	+6.3	+13.2	-4.2	-2.4	-3.8
HFO-1336	HTV	B	+4.6	+9.2	-2.6	-6.0	-2.3
HFO-1336	FKM	A	+63.2	+38.9	-13.0	-71.2	-60.0
HFO-1336	FKM	B	+67.3	+40.3	-16.6	-70.5	-53.9
HFO-1336	FKM	C	+66.0	+41.8	-16.6	-67.7	-56.5



(a) Novec 1230

(b) HCFO-1233zd

(c) HFO-1336

图5 高低温-高压下灭火剂浸泡前(左)后(右)颜色对比(浸泡FKM试样)



(a) 溶解

(b) 起鼓(试样中部)

图6 高低温-高压下HCFO-1233zd浸泡后试样的表面现象

- [2] 景玲玲,冯卉,郭晓林. 基加利修正案情况介绍[J]. 聚氨酯工业, 2017, 32(增刊1): 17-18.
- [3] Pagliaro J L, Linteris G T. Hydrocarbon Flame Inhibition by $C_6F_{12}O$ (Novec 1230): Unstretched Burning Velocity Measurements and

Predictions[J]. Fire Safety Journal, 2017, 87(1): 10-17.

- [4] Schmidt T, Rüdiger Bertermann, Rusch G M, et al. Biotransformation of Trans-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene (Trans-HCFO-1233zd) [J]. Toxicology & Applied Pharmacology, 2013, 268(3): 343-351.

- [5] 倪航, 杨会娥, 张建君. 低GWP值的HCFC-41b替代品开发及应用研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2017, 32(增刊1): 30-33.
- [6] Francisco Molés, Joaquín Navarro-Esbrí, Bernardo Peris, et al. Low GWP Alternatives to HFC-245fa in Organic Rankine Cycles for Low Temperature Heat Recovery: HCFO-1233zd-E and HFO-1336mzz-Z[J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 71(1): 204-212.
- [7] Kass M D, Janke C J, Connatser R M, et al. Compatibility Assessment of Fuel System Elastomers with Bio-oil and Diesel Fuel[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(8): 6486-6494.
- [8] Andrew Flórez, Burghardt G, Jacobs G. Influencing Factors for Static Immersion Tests of Compatibility between Elastomeric Materials and Lubricants[J]. Polymer Testing, 2015, 49: 8-14.
- [9] 李跟宝, 周龙保, 柳泉冰. 二甲醚发动机中燃料与橡胶密封件的相容性研究[J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(3): 317-320.
- [10] 冯栋梁, 赵宁, 常丰. 氟橡胶密封圈与液压油的相容性试验研究[J]. 润滑与密封, 2018, 43(5): 117-120.
- [11] 王月行, 李华君, 安海珍. 工程机械用传动油橡胶相容性试验研究[J]. 工程机械, 2017, 48(5): 22-26.
- [12] 汲长远, 陈国锋, 罗马奇, 等. 基于Hansen理论测定氯化丁基橡胶的三维溶解度参数[J]. 橡胶工业, 2019, 66(12): 904-907.
- [13] 王戈, 李效东, 李公义. 聚合物材料与液氧相容性的表征研究[J]. 材料工程, 2005, 31(11): 38-42.
- [14] Kass M D, Janke C J, Pawel S J, et al. Intermediate Blends Infrastructure Materials Compatibility Study[R]. US: Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, 2011.
- [15] Gary Mead, Bruce Jones, Paul Steevens. The Effects of E20 on Elastomers Used in Automotive Fuel System Components[R]. US: Minnesota Center for Automotive Research, Minnesota State University, Mankato, 2008.

收稿日期: 2020-02-16

Compatibility of Rubber and New Gas Extinguishing Agents with High Boiling Point

XIAN Xuelei, DONG Haibin, LIU Lianxi, SHENG Yanfeng, YI Chengyi, ZHANG Junna

(China National Center for Quality Supervision and Test of Fixed Fire-fighting Systems and Fire-resisting Building Components, Tianjin Fire Research Institute of MEM, Tianjin 300382, China)

Abstract: In order to study the compatibility of rubber and new gas fire extinguishing agents, the immersion tests of three kinds of common rubber materials, nitrile rubber (NBR), high temperature vulcanized silicone rubber (HTV) and fluorine rubber (FKM), in three kinds of new fire extinguishing agents with high boiling point, Novec 1230, HCFO-1233zd and HFO-1336, were carried out under two kinds of conditions, normal temperature-normal pressure condition and high pressure condition with temperature cycles. The change of mass and volume, the hardness and tensile properties of the rubber after immersion were tested and analyzed. The results showed that under normal temperature-normal pressure condition, three kinds of rubber were swollen easily, but they could not be dissolved easily. They were all suitable for the seals of Novec 1230 storage equipment under normal temperature-normal pressure condition, and NBR and HTV could also be used for the seals of HFO-1336 storage equipment if the volume change of the seals was not a prerequisite for the application. Under high pressure with temperature cycling condition, the dissolution rate of three kinds of rubber increased, three kinds of rubber were not suitable for the seals of HCFO-1233zd storage equipment, HTV could be used for the seals of HFO-1336 storage equipment, and NBR and HTV were suitable for the seals of Novec 1230 storage equipment.

Key words: NBR; HTV; FKM; new gas extinguishing agent with high boiling point; compatibility; immersion test

欢迎订阅《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志