

# 绝缘环保气体全氟异丁腈和二氧化碳对三元乙丙橡胶和丁腈橡胶耐老化性能的影响

张亚茹, 刘静\*, 黄青丹, 王勇, 曾炼

(广州供电局有限公司 电力试验研究院, 广东 广州 510410)

**摘要:** 研究三元乙丙橡胶(EPDM)和丁腈橡胶(NBR)在不同气氛[空气、二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、全氟异丁腈(C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N)/CO<sub>2</sub>混合气体(体积比为1/4)、C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N]下老化后的化学结构和物理性能变化。结果表明:在空气气氛下老化后,EPDM和NBR的老化程度较严重;在CO<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体和C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N气氛下老化后,EPDM的老化程度明显低于NBR;CO<sub>2</sub>和C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N对EPDM的物理性能影响较小,且与EPDM的兼容性较好。EPDM适用于采用CO<sub>2</sub>和C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N作绝缘气体的电气设备密封件。

**关键词:** 三元乙丙橡胶;丁腈橡胶;全氟异丁腈;二氧化碳;绝缘;环保;混合气体;耐老化性能

**中图分类号:** TQ333.4/.7

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2020)03-0177-04

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.03.0177



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

六氟化硫(SF<sub>6</sub>)因具有高介电强度而被广泛应用于电气绝缘开关和变压设备中。近年来,全球气候变暖加剧,而SF<sub>6</sub>又是一种非常稳定的温室气体,因此《京都议定书》将其列为必须限制使用的气体之一。与此同时,全氟异丁腈(C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N)作为一种新型的绝缘环保气体受到广泛关注<sup>[1-4]</sup>,有望成为SF<sub>6</sub>的替代物或部分替代物。

橡胶因良好的弹性、加工性能、绝缘性能和密封性能等被广泛应用于工业和生活制品,如汽车轮胎、胶管、绝缘电缆和橡胶手套等。三元乙丙橡胶(EPDM)由乙烯、丙烯以及少量非共轭二烯烃聚合而成,其主链饱和且呈非极性,因此具有优异的力学性能、耐老化性能、耐热性能(140℃)、耐腐蚀性能、绝缘性能,广泛用于防水卷材、电缆绝缘层、耐热胶管、输送带等<sup>[5-6]</sup>。通过对EPDM进行溴化、氯化、接枝丙烯腈、尼龙改性等处理,可提高其粘合性能、耐燃性能和耐油性能等。丁腈橡胶(NBR)含有的不饱和丁二烯单元和氰基基团使其

具有优良的耐油性能、密封性能和耐磨性能,其主要用于耐油垫圈、密封圈和输油胶管等<sup>[7]</sup>。NBR的耐热性能优于普通橡胶(如天然橡胶和氯丁橡胶等),其可耐120℃高温,但耐寒性能较差。NBR的性能与其丙烯腈含量密切相关,低丙烯腈含量的NBR性能较差<sup>[8]</sup>。

橡胶材料在储存、加工和使用过程中,受光、热、空气等作用而发生性能的变化(即老化)<sup>[9-12]</sup>。近年来,众多学者对EPDM和NBR的老化机理进行了大量研究。赵泉林等<sup>[13]</sup>研究了老化条件对EPDM化学结构和力学性能的影响,为研究橡胶老化行为提供参考;陈红婷等<sup>[14]</sup>研究了EPDM在紫外光条件下的老化行为,发现EPDM的老化从表面开始,一定时间以后从表面转移至内部;王鹤等<sup>[15]</sup>研究了EPDM中乙烯含量和交联密度等结构参数对其力学性能的影响规律,为研究老化对橡胶性能的影响提供了参考;游海军等<sup>[16]</sup>研究了热氧老化对NBR性能的影响,并对其寿命进行了预测;钱艺华等<sup>[17]</sup>模拟了NBR在工作环境下的老化情况,为橡胶在无氧条件下的耐老化性能研究提供了参考;X. Liu等<sup>[18]</sup>研究了NBR在润滑油介质中挥发性组分和化学结构的变化及其老化过程。

电器设备橡胶密封件完全处于绝缘气体的环境中,而有关C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N以及其与二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的混合气体对橡胶老化性能影响的研究报道较少。而

**基金项目:** 环境友好新型绝缘气体理化、绝缘性能及工程示范技术研究(1期)——课题3 广州电网新型绝缘气体应用可行性研究(GZJKJXM20170330)

**作者简介:** 张亚茹(1989—),女,广东广州人,广州供电局有限公司电力试验研究院工程师,硕士,主要从事高电压技术及电力化学方面的研究工作。

\*通信联系人(greengasguangzhou@163.com)

作为一种尚未大规模应用的新型绝缘气体,  $C_4F_7N$  与电气设备橡胶密封件的兼容性关系到设备的安全, 是必须开展的研究课题。因此, 本工作研究 EPDM 和 NBR 在不同气氛[空气、 $CO_2$ 、 $C_4F_7N/CO_2$  混合气体(体积比为1/4)、 $C_4F_7N$ ]下老化后的化学结构和物理性能, 为使用  $C_4F_7N$  作为绝缘气体的电气设备密封件的胶种选择提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

EPDM, 牌号 EPG3850, 德国朗盛公司产品; NBR, 牌号 GSR230S, 日本 GSR 公司产品。

### 1.2 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 无锡橡胶机械厂产品; QLB-60D/Q型平板硫化机, 无锡新锐橡塑机械有限公司产品; VERTEX70型在线傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪, 德国布鲁克公司产品; 邵氏 A 型硬度计, 上海德杰仪器设备有限公司产品; CMT-6503型微机控制电子万能试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品。

### 1.3 试样制备

EPDM (胶料) 配方为: EPDM 100, 补强填料 30, 硫化剂 1.2, 其他 15; NBR (胶料) 配方为: NBR 100, 补强填料 30, 硫化剂 1.2, 其他 15。

胶料在开炼机上混炼均匀后下片, 然后在平板硫化机上进行硫化, 硫化条件为  $170\text{ }^\circ\text{C} \times 10\text{ min}$ 。

### 1.4 性能测试

(1) 物理性能: 按照相应国家标准测试。

(2) 老化性能: 按照 GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》进行测试, 老化气氛分别为空气、 $CO_2$ 、 $C_4F_7N/CO_2$  混合气体、 $C_4F_7N$ , 总压力均为 150 MPa, 老化条件为  $120\text{ }^\circ\text{C} \times 72\text{ h}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学结构

不同老化气氛下 EPDM 和 NBR 的 FTIR 谱分别如图 1 和 2 所示。

从图 1 可以看出:  $1\ 375\text{ cm}^{-1}$  处为  $-CH_3$  的吸

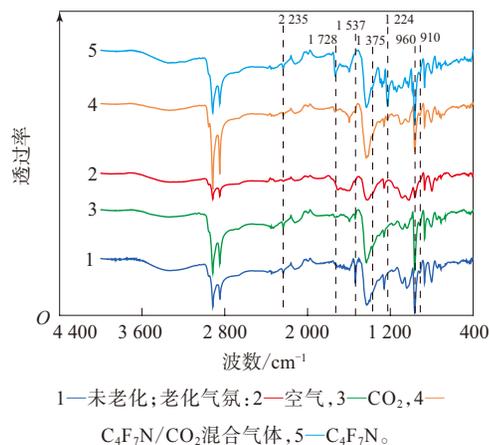


图1 不同老化气氛下 EPDM 的 FTIR 谱

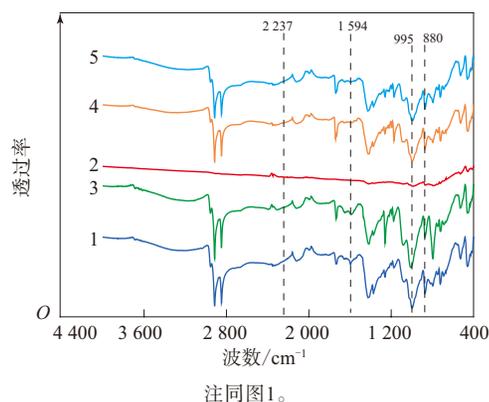


图2 不同老化气氛下 NBR 的 FTIR 谱

收峰,  $910$  和  $960\text{ cm}^{-1}$  处分别为  $-CH=CH-$  的顺式和反式结构的吸收峰, 这些吸收峰为 EPDM 的特征峰;  $1\ 537\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $C=N$  伸缩振动特征峰, 而  $C=N$  属于添加剂的化学键<sup>[18]</sup>, 该峰在老化后消失, 这可能是因为在加热条件下添加剂发生化学反应而减少<sup>[17]</sup>; 在空气气氛下老化后, EPDM 的特征峰减弱, 尤其是在  $960$  和  $910\text{ cm}^{-1}$  处  $-CH=CH-$  的吸收峰明显减弱, 说明 EPDM 的老化较严重,  $-CH=CH-$  发生交联反应; 在  $C_4F_7N$  气氛下老化后, EPDM 在  $1\ 224\text{ cm}^{-1}$  处出现  $C-F$  键的吸收峰, 说明其对  $C_4F_7N$  具有一定的吸附能力。

从图 2 可以看出: 在  $1\ 210 \sim 1\ 420\text{ cm}^{-1}$  处为  $-C(CH_3)_2-$  的吸收峰, 在  $995$  和  $880\text{ cm}^{-1}$  处分别为  $-CH=CH-$  和亚乙烯基 ( $-C=CH_2$ ) 的吸收峰, 这些吸收峰为 NBR 中丁二烯单元的特征峰;  $2\ 237\text{ cm}^{-1}$  处为丙烯腈单元  $-CN$  的特征峰, 该吸收峰较微弱, 可能是因为 NBR 中丙烯腈含量较小; 老

化后, 1 594  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰减弱, 这可能是因为NBR在加热下发生微弱的化学反应; 在空气气氛下老化后, NBR的谱峰不明显, 说明NBR发生较为严重的老化和交联反应。

## 2.2 物理性能

橡胶在有氧条件下主要发生热氧老化, 在无氧条件下发生裂解反应, 生成自由基, 且橡胶表面的老化程度一般较内部严重。EPDM的老化主要有两个阶段, 第1阶段发生断链裂解反应, 第2阶段发生交联反应。NBR由于存在不饱和丁二烯链段, 易受环境因素影响而发生交联反应。不同老化气氛下EPDM和NBR的物理性能分别如表1和2所示。

表1 不同老化气氛下EPDM的物理性能

项 目	未老化	老化气氛			
		空气	CO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> N/CO <sub>2</sub> 混合气体	C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> N
邵尔A型硬度/度	66	75	65	64	61
100%定伸应力/MPa	1.1	2.5	1.0	0.9	1.0
200%定伸应力/MPa	1.6		1.6	1.5	1.5
拉伸强度/MPa	4.2	3.1	4.3	4.2	3.7
拉断强度/MPa	4.2	3.0	4.3	4.2	3.6
拉断伸长率/%	718	153	637	689	585

表2 不同老化气氛下NBR的物理性能

项 目	未老化	老化气氛			
		空气	CO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> N/CO <sub>2</sub> 混合气体	C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> N
邵尔A型硬度/度	77	93	75	72	75
100%定伸应力/MPa	1.3		1.1	1.1	1.2
200%定伸应力/MPa	1.8		1.4	1.4	1.5
拉伸强度/MPa	2.7	2.7	1.6	1.7	1.7
拉断强度/MPa	2.7	0.8	1.5	1.6	1.7
拉断伸长率/%	325	15	281	292	281

从表1可以看出, 相比老化前, 在空气气氛下老化后, EPDM的硬度和100%定伸应力增大, 拉伸强度和拉断强度减小, 拉断伸长率大幅减小, 物理性能下降明显, 这表明EPDM发生较为剧烈的热氧老化和表面交联反应, 导致其变硬变脆。在其他无氧气氛下老化后, EPDM的硬度、定伸应力、拉伸强度、拉断强度和拉断伸长率降幅不大, 这表明EPDM发生轻微的裂解断链反应, 导致其发粘变软。其中, 在CO<sub>2</sub>和C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体气氛下老化后的EPDM物理性能与老化前相当, 这说明EPDM在这两种气氛中具有较好的耐老化性能; 在

C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N气氛下老化后的EPDM物理性能略有下降, 这说明C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N对EPDM的老化具有一定促进作用。

从表2可以看出, 在空气气氛下老化后, NBR的老化明显, 其硬度增大, 拉断伸长率减至15%, 这说明在空气气氛下丁二烯链段极易发生交联反应, 从而导致NBR变硬, 失去应用价值。在其他无氧气氛下老化后, NBR的物理性能下降, 这表明在无氧气氛下NBR经加热发生断链裂解。其中, 在C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N气氛下老化后的NBR拉伸强度和拉断强度比在CO<sub>2</sub>气氛下老化后略大, 这表明在C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N气氛下NBR的老化程度略小于在CO<sub>2</sub>气氛下; 在3种无氧气氛下老化后的NBR拉伸强度和拉断强度减幅大于37%, 因此NBR不适于CO<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体气氛和C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N气氛。

根据NBR的耐老化温度(约120 °C)和质量损失率50%的热分解温度(约360 °C)比EPDM低, 同时对比表1和2可知, 在相同条件下老化后, NBR的物理性能降幅比EPDM更大。

## 3 结论

在空气气氛下老化后, EPDM和NBR的老化程度较严重; 在CO<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub>混合气体气氛和C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N气氛下老化后, EPDM的老化程度明显低于NBR; CO<sub>2</sub>和C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N对EPDM的物理性能影响较小, 且与EPDM的兼容性较好, 因此EPDM适用于采用CO<sub>2</sub>和C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N作绝缘气体的电气设备密封件。

## 参考文献:

- [1] Okabe S, Wada J, Ueta G. Dielectric Properties of Gas Mixtures with C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> and N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(4): 2108-2116.
- [2] Wada J, Ueta G, Okabe S. Dielectric Properties of Gas Mixtures with Perfluorocarbon Gas and Gas with Low Liquefaction Temperature[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 2016, 23(2): 838-847.
- [3] Zhao H, Li X, Zhu K, et al. Study of the Arc Interruption Performance of SF<sub>6</sub>-CO<sub>2</sub> Mixtures as a Substitute for SF<sub>6</sub>[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(5): 2657-2667.
- [4] 李兴文, 邓云坤, 姜旭, 等. 环保气体C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N和C<sub>3</sub>F<sub>10</sub>O与CO<sub>2</sub>混合气体的绝缘性能及其应用[J]. 高电压技术, 2017, 43(3): 708-714.
- [5] 李玉芳, 伍小明. 国内外乙丙橡胶供需现状及发展趋势[J]. 中国石油和化工经济分析, 2013(1): 40-43.
- [6] 徐鹏, 何红, 杜继红, 等. 三元乙丙橡胶/氯化聚乙烯并用胶在输电

- 线路阻尼间隔棒中的应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(8): 906-909.
- [7] 李玉芳, 伍小明. 国内外丁腈橡胶的生产现状和市场前景[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(2): 7-12.
- [8] 徐兆瑜. 丁腈橡胶的改性研究进展[J]. 化工文摘, 2006(2): 54-56.
- [9] 李昂. 橡胶的老化现象及其老化机理[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(5): 56-67.
- [10] Deuri A S, Bhowmick A K. Aging of EPDM Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1987, 34(6): 2205-2222.
- [11] Baldwin J M, Bauer D R. Rubber Oxidation and Tire Aging—A Review[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2008, 81(2): 338-358.
- [12] Liu J, Li X, Xu L, et al. Investigation of Aging Behavior and Mechanism of Nitrile-Butadiene Rubber (NBR) in the Accelerated Thermal Aging Environment[J]. Polymer Testing, 2016, 54: 59-66.
- [13] 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.
- [14] 陈红婷, 高瑾, 卢琳, 等. 三元乙丙橡胶紫外老化表现行为及纳米防老化剂作用机制[J]. 工程科学学报, 2015, 37(6): 771-776.
- [15] 王鹤, 丁莹, 赵树高. 三元乙丙橡胶的分子结构参数对其性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(2): 139-143.
- [16] 游海军, 张保岗, 刘晓, 等. 丁腈橡胶热氧老化性能研究及寿命预测[J]. 弹性体, 2015, 25(5): 60-64.
- [17] 钱艺华, 肖红照, 赵耀洪, 等. 模拟变压器工作环境下的丁腈橡胶老化研究及寿命预测[J]. 变压器, 2017, 54(11): 19-25.
- [18] Liu X, Zhao J, Yang R, et al. Effect of Lubricating Oil on Thermal Aging of Nitrile Rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 151: 136-143.

收稿日期: 2019-09-16

## Effect of Insulating and Environmental Gas C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N and CO<sub>2</sub> on Aging Resistance of EPDM and NBR

ZHANG Yaru, LIU Jing, HUANG Qingdan, WANG Yong, ZENG Lian

(Electric Power Test and Research Institute, Guangzhou Power Supply Co., Ltd, Guangzhou 510410, China)

**Abstract:** The changes of chemical structure and physical properties of ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) and nitrile rubber (NBR) aged in different atmosphere [air, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), perfluoroisobutyronitrile (C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N)/CO<sub>2</sub> (1/4 by volume), C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N] were investigated. The results showed that, the aging degree of EPDM and NBR were severe in air atmosphere aging condition, while the aging degree of EPDM was clearly lower than that of NBR in CO<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N/CO<sub>2</sub> and C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N atmosphere aging condition. CO<sub>2</sub> and C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N showed less influence on the physical properties of EPDM, and had the better compatibility with EPDM. EPDM was suitable for the seals of electrical equipment using CO<sub>2</sub> and C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>N as insulating gas.

**Key words:** EPDM; NBR; perfluoroisobutyronitrile; CO<sub>2</sub>; insulation; environmental protection; mixed gas; aging resistance

CMA增加了双钱混合服务轮胎的规格 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年12月17日报道如下。

中国制造商联盟有限责任公司(CMA)的FT115和RSD3混合服务轮胎增加了两种规格。

FT115轮胎是一款节油轮胎,是双钱Opti-Green系列轮胎的一种产品。现有新款295/75R22.5轮胎出售。CMA市场和运营副总裁Tim Phillips表示:“由于采用了浅花纹设计,新增的FT115轮胎用于拖车时具有更好的耐磨性。”

FT115轮胎的负荷指数为144/141,有14层级(负荷等级为G)。

RSD3轮胎是一款高级轮胎,专为四季和严冬设计。据CMA官员介绍,这款轮胎设计适应所有路况,尤其适应冬季路况。

Phillips指出:“RSD3轮胎在苛刻路面上可以提供最佳的牵引力。”

225/70R19.5 RSD3轮胎的负荷指数为128/126,有14层级(负荷等级为G),速度等级为N。

FT115和RSD3轮胎均有双钱的7年保修承诺,其胎体可以保证翻新3次。

Phillips说:“我们希望将来能提供更多的轮胎,以满足我们尊贵客户的各种应用需求。”

(和燕摘译 吴秀兰校)