

应用理论

几种橡胶材料对新型绝缘气体全氟异丁腈和二氧化碳的气密性研究

张亚茹,刘静*,黄青丹,王勇,曾炼

(广东电网有限责任公司广州供电局电力试验研究院,广东广州 510410)

摘要:通过自组的基于气相色谱-质谱联用仪的气密性测试系统,分析三元乙丙橡胶(EPDM)、丁腈橡胶(NBR)和氟橡胶(FKM)对新型绝缘气体全氟异丁腈(C_4F_7N)和其平衡气体二氧化碳(CO_2)的气密性。结果表明,FKM对 C_4F_7N 和 CO_2 均具有较高的惰性和稳定性以及具有致密的微观结构、较小的比表面积,其气密性显著优于EPDM和NBR,更适合作为密封材料用于使用 C_4F_7N 和 CO_2 作为绝缘气体的电力设备。

关键词:绝缘气体;全氟异丁腈;二氧化碳;气密性;三元乙丙橡胶;丁腈橡胶;氟橡胶

中图分类号:TQ333.4/.7/.93

文章编号:1000-890X(2022)03-0169-06

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.03.0169

六氟化硫(SF_6)作为优良的绝缘和灭弧气体而广泛应用于高压电力设备[如气体绝缘金属封闭开关设备(GIS)和气体绝缘金属封闭输电线路(GIL)等]中。但近年来 SF_6 由于较强的温室效应而被《京都议定书》列为必须限制使用的气体之一^[1]。研究表明,新型的环保绝缘气体全氟异丁腈(C_4F_7N)绝缘性能良好,具有较低的全局变暖潜能值,同时 C_4F_7N 与其平衡气体二氧化碳(CO_2)的混合气体作为 SF_6 的替代品,拥有与 SF_6 相当的电绝缘强度以及较低的毒性。因此, C_4F_7N/CO_2 混合气体作为 SF_6 的替代品备受关注^[2-7]。

橡胶材料由于其优异的弹性、易加工性、化学稳定性以及密封性能等,在电力设备中广泛应用^[8-10]。橡胶材料在一定的应力作用下产生较大的形变,能够补偿设备金属件之间的公差,同时其蠕变作用较小,能够保证在较低的接触应力下仍有较好的密封效果。目前国内外用于制造密封件的橡胶主要有:丁腈橡胶(NBR)、氟橡胶(FKM)、硅橡

胶、三元乙丙橡胶(EPDM)和丁基橡胶等。段宏基等^[11]对NBR在密封材料中的应用研究进展进行了综述,围绕高性能与功能化,系统地介绍了NBR的改性研究现状,为更高性能NBR密封材料的研究指明了方向。张晓军等^[12]研究了FKM密封材料在加速老化条件下的性能变化,预测FKM密封件的贮存寿命为13.8年。赵志正^[13]系统地分析了影响橡胶材料密封能力的外界因素,包括高、低温条件对橡胶材料性能的影响;腐蚀性物质作用下橡胶材料化学稳定性的改变;石油、硫化氢气体、胺等对橡胶材料的腐蚀破坏;胶种和橡胶材料物理性能等对密封件抗挤压能力的影响等,为在不同环境下使用的密封件橡胶材料的选择提供了借鉴经验。

然而,目前对应用于电力设备并完全处于绝缘气体环境中的橡胶密封件的密封性能研究较少。因此,本工作对3种橡胶材料——NBR,EPDM和FKM(均指硫化胶)对 C_4F_7N 和 CO_2 的气密性进行测试分析,同时结合其红外光谱、橡胶材料颗粒的比

基金项目:广州电网新型绝缘气体应用可行性研究项目(GZJKJXM20170330)

作者简介:张亚茹(1989—),女,广东广州人,广州供电局电力试验研究院工程师,硕士,主要从事高压技术和电力化学工作。

*通信联系人(greengasguangzhou@163.com)

引用本文:张亚茹,刘静,黄青丹,等.几种橡胶材料对新型绝缘气体全氟异丁腈和二氧化碳的气密性研究[J].橡胶工业,2022,69(3):169-174.

Citation:ZHANG Yaru,LIU Jing,HUANG Qingdan,et al.Study on air tightness of several rubber materials on new insulating gas C_4F_7N and CO_2 [J].China Rubber Industry,2022,69(3):169-174.

表面积和孔容进行研究,分析3种橡胶材料对 C_4F_7N 和 CO_2 的气密性,为使用 C_4F_7N/CO_2 混合气体作为绝缘气体的电力设备的密封材料选择提供依据。

1 实验

1.1 主要原材料

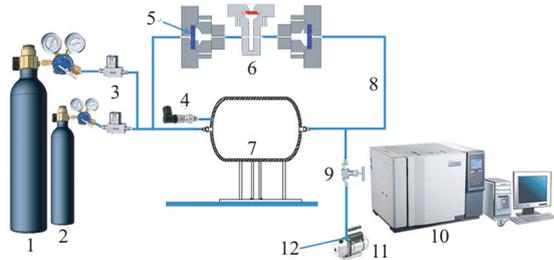
NBR和FKM为市售品,EPDM由山东泰开高压开关有限公司提供,3种橡胶材料均裁剪成 $\Phi 18\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的圆片试样, C_4F_7N 为批量生产的商品气体,纯度 $\geq 99\%$; CO_2 ,纯度 $\geq 99.999\%$ 。

1.2 主要仪器

气相色谱-质谱联用(GC-MS)仪,美国安捷伦科技有限公司;VERTEX70型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,德国布鲁克公司产品; N_2 等温吸附脱附测试仪,麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司产品。

1.3 性能测试

自组的气体泄漏测试系统如图1所示。



1— CO_2 气瓶;2— C_4F_7N 气瓶;3—气体质量流量控制器;4—压力传感器;5—待测橡胶材料圆片试样夹具;6—气体取样口;7—气体平衡腔;8—不锈钢气体管路;9—球阀;10—GC-MS仪;11—真空泵;12—尾气处理系统。

图1 气体泄漏测试系统
Fig.1 Gas leakage test system

首先将气体平衡腔内的气压用真空泵抽至20 kPa(绝对压力),然后充入待测气体至100 kPa,反复用待测气体冲洗系统5次,确保被充入待测气体含量超过99%。装上橡胶材料圆片试样,保持气体平衡腔的气体压力为200 kPa(绝对压力),在室温($25\text{ }^\circ\text{C}$)条件下用GC-MS仪对气体取样口气体进行测试。

经过气体泄漏测试之后,取下橡胶材料圆片试样,对其进行表面和截面的FTIR分析。

将3种橡胶材料圆片试样分别裁剪成尺寸为2~3 mm的橡胶材料颗粒,进行 N_2 等温吸附脱附测试,表征其比表面积和孔容。

2 结果与讨论

2.1 气密性

EPDM,NBR和FKM对 C_4F_7N 和 CO_2 的气密性测试结果如图2所示。

从图2(a)和(b)可以看出,EPDM对 C_4F_7N 和 CO_2 都有显著的泄漏,自120 h后,EPDM对 C_4F_7N 的泄漏速率显著增大,而50 h后,EPDM对 CO_2 的泄漏速率显著增大。

从图2(c)和(d)可以看出:NBR对 C_4F_7N 的泄漏量显著小于EPDM,但仍然处于较高的水平;NBR对 CO_2 的泄漏量与EPDM相当。

从图2(e)和(f)可以看出:FKM对 C_4F_7N 具有优异的气密性,在测试的180 h内,探测到微量的 C_4F_7N 泄漏;FKM对 CO_2 具有轻微的泄漏,其泄漏量仅为EPDM和NBR对 CO_2 泄漏量的1/40左右。

综上所述,目前电力设备中所用较多的密封材料EPDM和NBR对 C_4F_7N 和 CO_2 的气密性均较差,而FKM对 C_4F_7N 和 CO_2 的气密性显著优于前2种橡胶材料。

2.2 FTIR分析

经过泄漏测试后的EPDM,NBR和FKM表面和截面的FTIR谱如图3所示。

从图3可以看出:经过 C_4F_7N 泄漏测试后,EPDM和NBR的表面和截面谱线上,在波数为 $1\ 256$ 和 $1\ 259\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现1个小峰,这是C—F的不对称伸缩振动峰^[14-15],说明 C_4F_7N 被吸附在橡胶材料之中;经过 CO_2 泄漏测试后,EPDM和NBR的表面谱线在同一波数处出现了微弱的峰,这可能是因为 C_4F_7N 泄漏测试残留的 C_4F_7N 所致,而EPDM和NBR的截面谱线无C—F的不对称伸缩振动峰。

在FTIR谱线上,在波数为 $1\ 000\sim 1\ 010\text{ cm}^{-1}$ 处为C—OH的特征吸收峰,这可能是橡胶材料的硫化剂过氧化物与橡胶发生交联反应的产物^[14]。从图3可以看出,经过 C_4F_7N 泄漏测试之后,EPDM和NBR的表面和截面谱线出现明显的C—OH特征吸收峰,特别是表面谱线的—OH特征吸收峰更为明显,这可能是因为 C_4F_7N 中的—CN与—OH形成氢键,在 C_4F_7N 泄漏的过程中将含—OH的产物带出,同时—OH的存在也进一步促进对 C_4F_7N 的吸附作用,这也是气密性试验中EPDM在约120 h后才出现明显的 C_4F_7N 泄漏的原因。在NBR的表

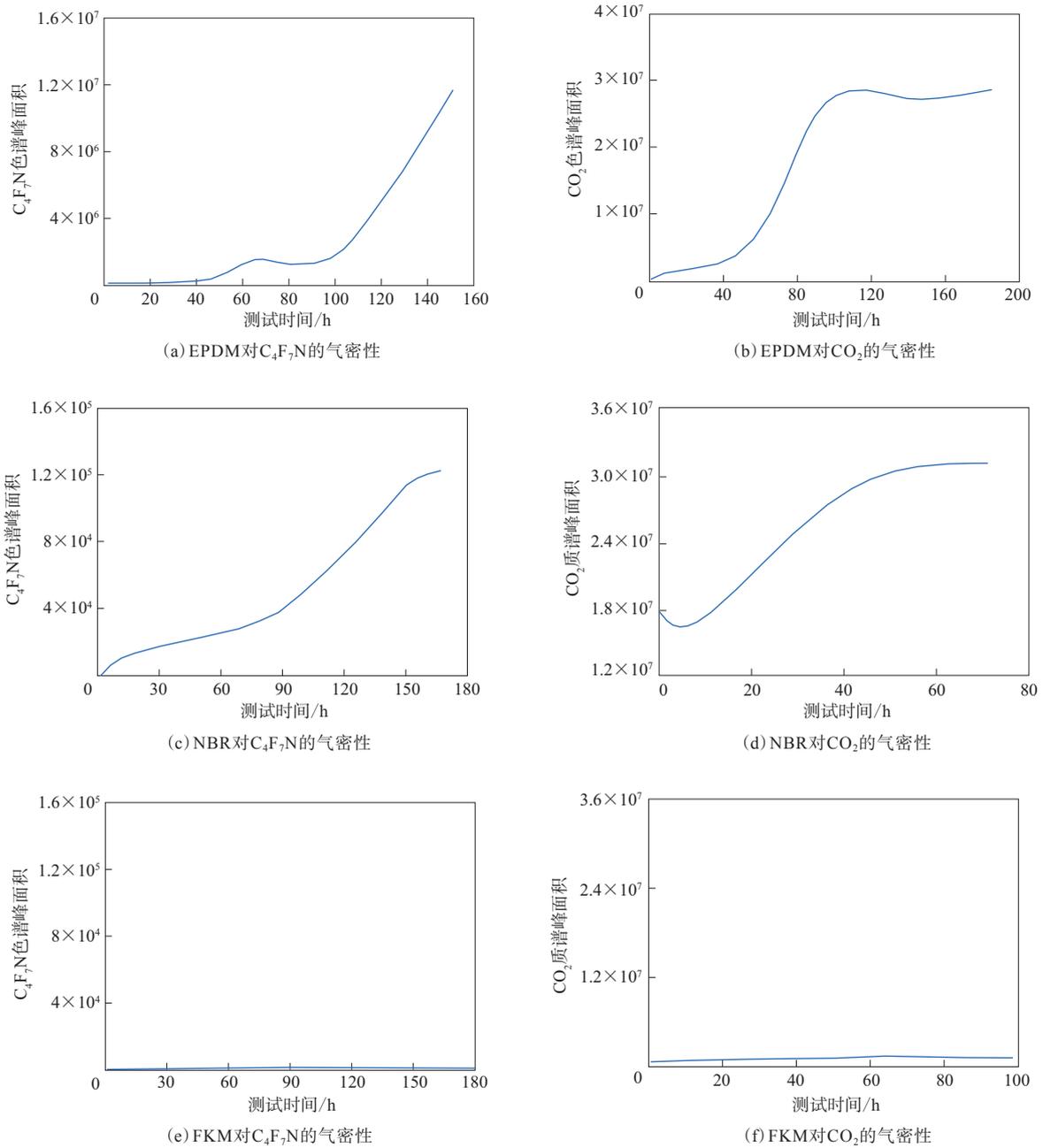


图2 3种橡胶材料对C₄F₇N和CO₂的气密性测试结果

Fig. 2 Air tightness test results of three rubber materials to C₄F₇N and CO₂

面和截面谱线上,在波数为1 537 cm⁻¹处出现较强的吸收峰,这是橡胶助剂的C=N伸缩振动峰^[16],这说明气体透过橡胶材料时,橡胶助剂出现渗出情况。

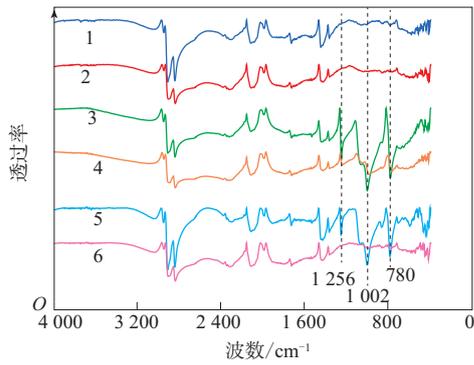
从图3还可以看出,经过CO₂泄漏测试后,FKM除表面谱线在波数为798 cm⁻¹处出现1个明显的吸收峰外,其他谱线的特征与测试前谱线没有太大差别,表明FKM对C₄F₇N和CO₂均具有较高的

惰性及稳定性。

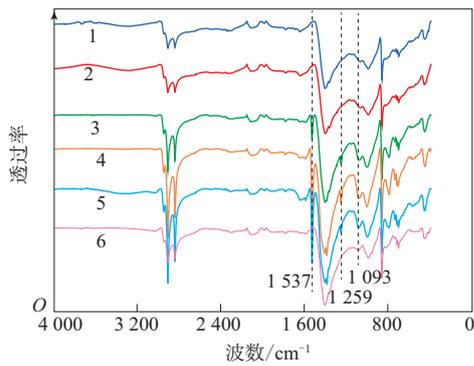
2.3 比表面积和孔容

为进一步研究3种橡胶材料对C₄F₇N和CO₂泄漏速率不同的内在机理,分别制备了尺寸为2~3 mm(见图4)的橡胶材料颗粒进行N₂等温吸附脱附测试。

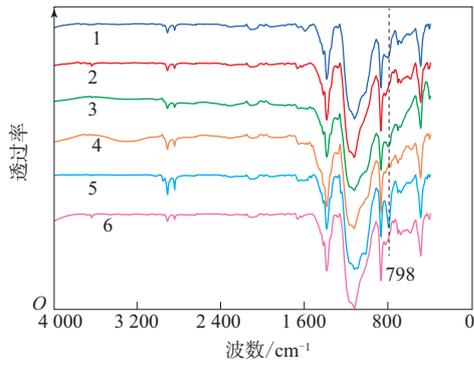
采用N₂等温吸附脱附法测试了橡胶材料颗粒的比表面积和孔容,结果如表1和图5所示。



(a) EPDM



(b) NBR

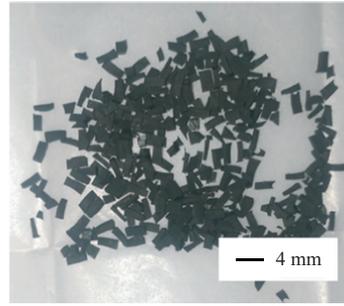


(c) FKM

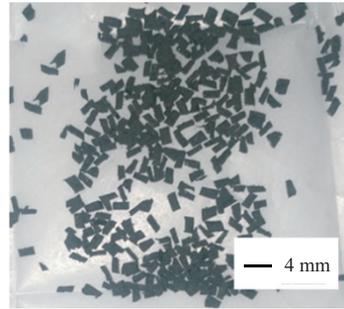
1—测试前表面;2—测试前截面;3—C₄F₇N泄漏表面;4—C₄F₇N泄漏截面;5—CO₂泄漏表面;6—CO₂泄漏截面。

图3 经过泄漏测试后的3种橡胶材料表面和截面的FTIR谱
Fig.3 FTIR spectra of three rubber material surfaces and sections after leakage test

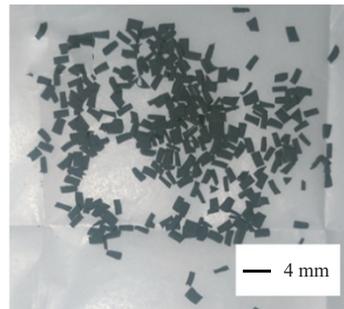
从表1和图5可以看出:EPDM和NBR颗粒的累计孔容相等,为1.5 mm³·g⁻¹,而FKM颗粒的累计孔容为0.4 mm³·g⁻¹,较前2种橡胶材料颗粒的累计孔容大幅减小;EPDM颗粒的孔容微分最大值为0.180 0 mm³·(g·nm)⁻¹,NBR颗粒的孔容微分最大值为0.085 0 mm³·(g·nm)⁻¹,而FKM颗粒的孔容微分最大值为0.014 5mm³·(g·nm)⁻¹,



(a) EPDM



(b) NBR



(c) FKM

图4 3种橡胶材料颗粒

Fig.4 Particles of three rubber materials

表1 3种橡胶材料颗粒的比表面积和孔容

Tab.1 Specific surface areas and pore volumes of three rubber material particles

橡胶材料	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容微分最大值/ [mm ³ ·(g·nm) ⁻¹]	累计孔容/ (mm ³ ·g ⁻¹)
EPDM	4.72	0.180 0	1.5
NBR	1.58	0.085 0	1.5
FKM	0.30	0.014 5	0.4

也比前两种橡胶材料颗粒的孔容微分最大值大幅减小;EPDM,NBR和FKM颗粒的比表面积分别为4.72,1.58和0.30 m²·g⁻¹,其中EPDM颗粒的比表面积最大,这与其孔容最大相一致,而NBR颗粒的比表面积次之,FKM颗粒的比表面积最小。

综合得出,FKM较EPDM和NBR更为致密,这

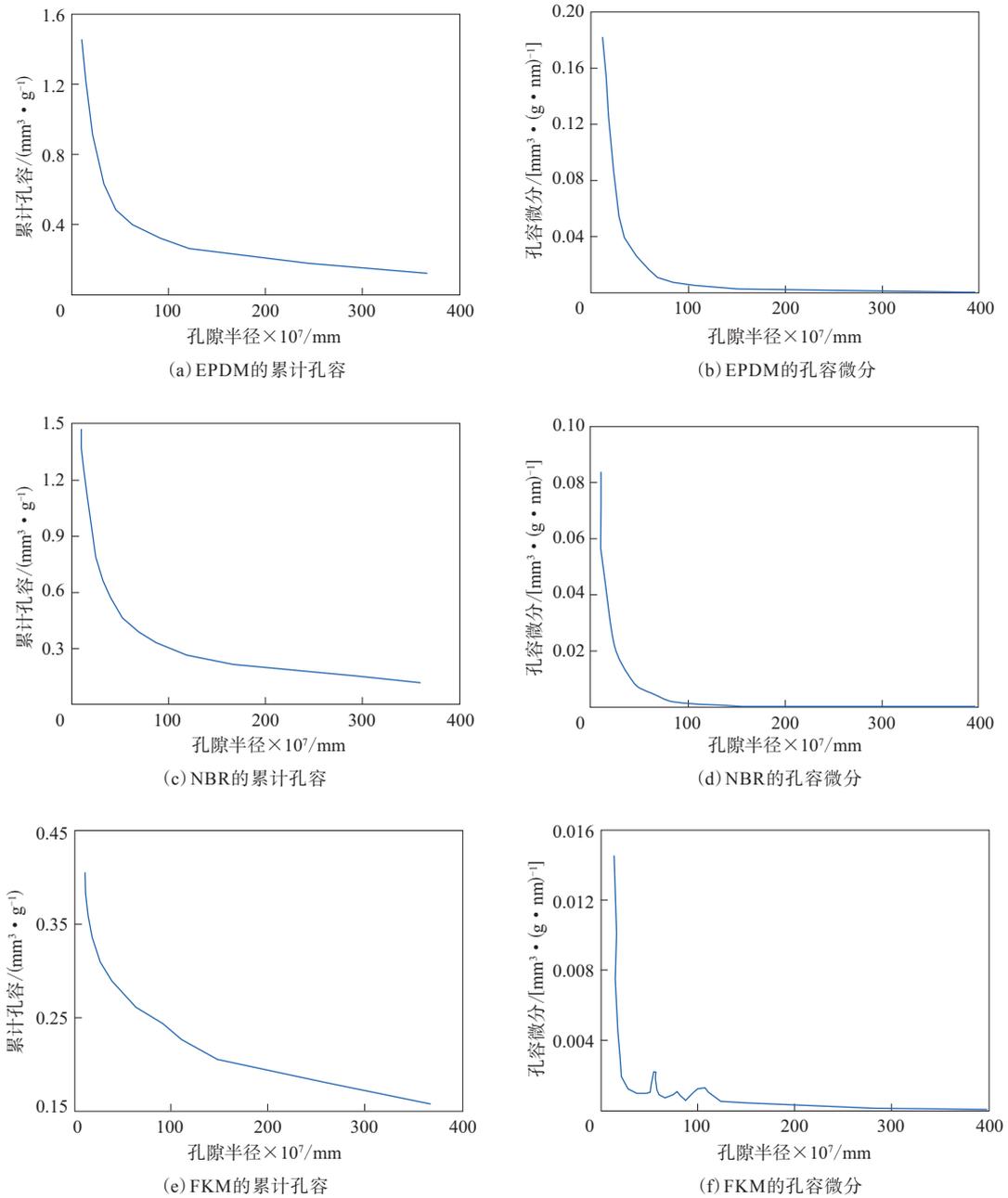


图5 3种橡胶材料颗粒的孔容

Fig. 5 Pore volumes of three rubber material particles

也是FKM的气密性佳的原因。

3 结论

通过3种橡胶材料对 C_4F_7N 和 CO_2 的气密性测试结果,综合FTIR分析及其比表面积和孔容数据得出,FKM对 C_4F_7N 和 CO_2 均具有较高的惰性和稳定性以及具有致密的微观结构、较小的比表面积,其气密性显著优于EPDM和NBR,更适合作为密

封材料用于使用 C_4F_7N 和 CO_2 作为绝缘气体的电力设备。

参考文献:

- [1] KO G, SEO Y W. SF_6 hydrate formation in various reaction media: A preliminary study on hydrate-based greenhouse gas separation[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53 (21) : 12945–12952.
- [2] OKABE S, WADA J, UETA G. Dielectric properties of gas mixtures with C_3F_8/C_2F_6 and N_2/CO_2 [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and

- Electrical Insulation, 2015, 22(4): 2108-2116.
- [3] 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.
- [4] ZHAO H, LI X, ZHU K, et al. Study of the arc interruption performance of SF₆-CO₂ mixtures as a substitute for SF₆[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(5): 2657-2667.
- [5] 李兴文, 邓云坤, 姜旭, 等. 环保气体C₄F₇N和C₅F₁₀O与CO₂混合气体的绝缘性能及其应用[J]. 高电压技术, 2017, 43(3): 708-714.
LI X W, DENG Y K, JIANG X, et al. Insulation performance and application of environment-friendly gases mixtures of C₄F₇N and C₅F₁₀O with CO₂[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(3): 708-714.
- [6] 肖登明, 焦俊韬, YAN J D. 环保型绝缘气体的灭弧能力分析[J]. 高电压技术, 2016, 42(6): 1681-1687.
XIAO D M, JIAO J T, YAN J D. Arc quenching characteristics analysis of environmental-friendly insulation gases[J]. High Voltage Engineering, 2016, 42(6): 1681-1687.
- [7] 罗运柏, 高占阳, 高克利, 等. 环保绝缘气体七氟异丁腈(C₄F₇N)的制备技术现状与发展[J]. 高电压技术, 2019, 45(4): 1009-1017.
LUO Y B, GAO Z Y, GAO K L, et al. Current status and development of preparation technology of environment friendly insulating gas heptafluoroisobutyronitrile (C₄F₇N) [J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(4): 1009-1017.
- [8] 曹阳. 浅谈国外橡胶密封材料及制品的应用现状[J]. 特种橡胶制品, 1999, 20(1): 33-36.
CAO Y. Existing condition of application of foreign rubber sealing material and products[J]. Special Purpose Rubber Products, 1999, 20(1): 33-36.
- [9] 丁攀攀, 白骏烈. 风电设备橡胶密封制品的技术概况[J]. 橡胶科技, 2012, 10(11): 32-35.
DING P P, BAI J L. Technical overview of rubber sealing products for wind power equipment[J]. Rubber Science and Technology, 2012, 10(11): 32-35.
- [10] 付万森, 赵大敏, 张亚民, 等. EPDM耐热橡胶制品配方的研究与设计[J]. 橡塑技术与装备, 2003, 29(10): 9-11.
FU W S, ZHAO D M, ZHANG Y M, et al. Research and design on formulation of EPDM heat resistance goods[J]. China Rubber/Plastics Technology & Equipment, 2003, 29(10): 9-11.
- [11] 段宏基, 魏刚, 杨雅琦, 等. 丁腈橡胶的改性在密封材料中的应用研究进展[J]. 弹性体, 2008, 18(6): 66-71.
DUAN H J, WEI G, YANG Y Q, et al. Application progress in nitrile rubber sealing material[J]. China Elastomers, 2008, 18(6): 66-71.
- [12] 张晓军, 常新龙, 陈顺祥, 等. 氟橡胶密封材料热氧化试验与寿命评估[J]. 装备环境工程, 2012, 9(4): 35-38.
ZHANG X J, CHANG X L, CHEN S X, et al. Thermal oxidation aging test and life assessment of fluorine rubber sealing materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(4): 35-38.
- [13] 赵志正. 决定橡胶密封能力的几个因素[J]. 世界橡胶工业, 2001(5): 31-37.
ZHAO Z Z. Several factors of determining the rubber sealing ability[J]. World Rubber Industry, 2001(5): 31-37.
- [14] 郑哲宇, 李涵, 周文俊, 等. 环保绝缘气体C₃F₇CN与密封材料三元乙丙橡胶的相容性研究[J]. 高电压技术, 2020, 46(1): 335-341.
ZHENG Z Y, LI H, ZHOU W J, et al. Compatibility of eco-friendly insulating medium C₃F₇CN and sealing material EPDM[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(1): 335-341.
- [15] 沈尔明, 李晓欣, 王志宏, 等. 氟橡胶密封材料的湿热老化机制[J]. 材料工程, 2013(7): 87-91.
SHEN E M, LI X X, WANG Z H, et al. Hygrothermal aging analysis of rubber materials after long-term storage[J]. Journal of Materials Engineering, 2013(7): 87-91.
- [16] LIU X, ZHAO J L, 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: 2021-11-07

Study on Air Tightness of Several Rubber Materials on New Insulating Gas C₄F₇N and CO₂

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

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

Abstract: By using a self-assembled air tightness test system based on gas chromatography-mass spectrometry, the air tightness of ethylene propylene diene rubber (EPDM), nitrile rubber (NBR) and fluororubber (FKM) on the new insulating gas perfluoroisobutyronitrile (C₄F₇N) and its equilibrium gas carbon dioxide (CO₂) was tested. The results showed that, FKM had high inertness and stability to both C₄F₇N and CO₂, as well as dense microstructure and small specific surface area, its air tightness was significantly better than EPDM and NBR, and it was more suitable as the sealing material for the power equipment using C₄F₇N and CO₂ as insulating gas.

Key words: insulating gas; C₄F₇N; CO₂; air tightness; EPDM; NBR; FKM