

橡胶密封件在高压气态下的“卸爆”效应

张继华 任 灵

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 介绍了国内外对橡胶密封件在高压气态介质中的工作原理和“卸爆”效应的研究情况,指出“卸爆”效应对橡胶密封件造成不可恢复的缺陷,因而橡胶密封件在高压气体的使用环境中应正确设计,并匹配合理的橡胶材料,避免“卸爆”现象的发生,提高其可靠性。

关键词 橡胶,高压,密封,卸爆,卸压

“Explosive Decompression” of Rubber Sealing Parts Under High-Pressure Gas Environments

Zhang Jihua Ren Ling

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract In this paper, the researches on the sealing principle of rubber parts in the media of high-pressure gas and the effect of “explosive decompression” were introduced. It indicated that explosive decompression led to the irreversible defects of rubber sealing parts, which is the disadvantage to the whole sealing setups. Therefore, under the high-pressure environment, the rubber sealing parts should be properly designed and suitable rubber should be adapted to avoid the occurrence of “explosive decompression” and improve the reliability.

Key words Rubber, High-pressure, Seal, Explosive decompression, Decompress

0 引言

橡胶密封件在高压气态介质的长期(或高温)作用下会失效,成为制约其在密封产品中使用的薄弱环节^[1]。近些年,有许多人对高压(高温)条件下橡胶密封件工作能力以及橡胶特性进行研究,由于影响密封失效的因素很多,给研究造成了困难。本文介绍了国内外密封用橡胶在高压条件下“卸爆”效应的研究。

1 气体在橡胶中的溶解

通常,影响橡胶与气体的溶解因素包括:(1)介质气体的压力;(2)环境温度;(3)橡胶的特性。

1.1 压力的影响

压力对气体溶解度的影响,通常遵守 Henry 定律: $C = k_D p$,式中 C 是气体溶解度, p 是气体介质的压力, k_D 为溶解度参数,即随压力的提高,气体溶解度增大。Shah 等人研究了 CO_2 与橡胶的溶解度关系,发现 CO_2 与橡胶溶解度呈线性关系^[7]。Michaels 等测试 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 CH_4 和多种全氟碳气体(如 C_2

F_6 、 CF_4 等)在二甲基硅氧烷橡胶(PDMS)中的溶解度和压力的关系,发现在 $0 \sim 25 \text{ MPa}$ 压力下,均呈线性关系^[6]。然而,这种关系通常只维持在低压状态,在高压、高温气体状态下,橡胶则有可能出现压缩现象,使橡胶结构致密,降低气体在橡胶中的溶解度。Abrams 等人测试了 204°C ,压力分别为 13.8 、 34.5 和 68.9 MPa 下 CH_4 、 CO_2 和 H_2 在四氟乙烯/丙烯(TFE/P)橡胶中的溶解度,结果由于压缩作用, H_2 的溶解度由 $1.7 \times 10^{-6} / \text{Pa}$ 降低到 $1.1 \times 10^{-6} / \text{Pa}$ ^[8]。闫家宾也指出在丁苯橡胶- H_2 ($50^\circ\text{C}/24.6 \text{ MPa}$)、丁腈橡胶- CO_2 ($150^\circ\text{C}/17 \text{ MPa}$) 等实验中均存在压缩现象,当压力范围较宽时,气体的溶解度随压力的提高而减小^[9]。Reis Nunes 研究表明:填充纤维素的天然橡胶由于压力的增加,溶解度随温度提高而降低^[10]。

1.2 温度的影响

温度对气体在橡胶中的溶解性影响是多方面的。对于凝结温度 T_c 低的气体,其溶解度与 T_c 呈线性关系,即溶解度随温度升高而增大。Merkel 等测试各种

收稿日期:2008-10-14;修回日期:2009-02-16

作者简介:张继华,1978 年出生,工程师,主要从事橡胶的配方和产品的研制。E-mail:zjhicca@iccas.ac.cn

碳氢气体和全氟碳气体的无限稀释溶解度系数 S^∞ 与 T_g 以及 T_g/T 的关系,发现两者呈线性关系^[2]。图 1 是 Merkel 等人绘制的几种气体在 PDMS 中 $S^\infty - T_g$ 和 $S^\infty - T_g/T$ 关系曲线。

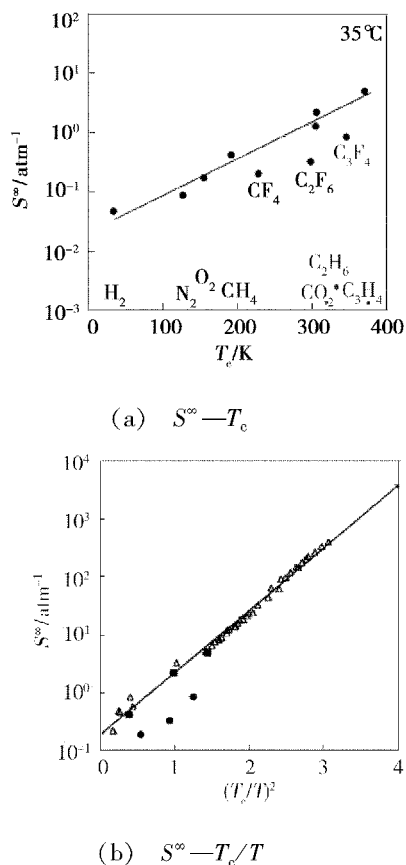


图 1 几种气体在 PDMS 极限溶解度 S^∞ 与温度的关系曲线
Fig.1 Plots of solubility of various gas versus temperature of PDMS

对于有机气体和部分纯气体而言,引起橡胶溶解度变化的是气体吸附时在凝结作用上消耗的能量,因此温度升高,气体在橡胶中的溶解度下降。气体在橡胶中的溶解度系数 S 可用公式 $S = S_0 \exp(-\Delta H/RT)$ 表示,式中 S_0 为初始的溶解度系数, R 为气体常数, T 为温度, ΔH 为表观溶解热,与气体和橡胶的内聚能密度有关。Stem^[3]、Barrer^[4] 和 Robb^[5] 等指出由于全氟碳气体与 PDMS 的相互作用不强,因此与碳氢气体相比,全氟碳气体在 PDMS 中具有更低的溶解度系数。Michaels 等发现对于一些非极性氟化物气体,如六氟化硫在聚乙烯和天然橡胶中,由于弱的相互作用造成低的溶解度^[6]。此外,温度对气体在橡胶中溶解度的影响,还与两者之间的化学过程有关。如橡胶的氧化反应,其氧化速率与 O_2 的溶解度成正比,因此 O_2 在橡胶中的溶解度随氧化反应进行而降低。

1.3 橡胶特性的影响

橡胶特性对气体溶解度的影响更为复杂。通常宇航材料工艺 2009 年 第 3 期

橡胶的分子取向和结晶都会降低气体的溶解度;橡胶的平衡模量提高及其所受的压缩量增加,也会降低溶解度。通过化学改性的方法可以有效改变橡胶和气体间的相互作用,从而影响气体的溶解度。Kimura 将氨基引入 PDMS 橡胶的主链,制备了聚硅胺^[11]。由于聚硅胺有柔性的主链,而且具有非硅氧键的有机硅链,因此具有较高的 O_2 溶解度。Nagasaki 发现虽然 O_2 在 PDMS 中溶解度不高,但将硅链引入聚苯乙烯后,随硅含量的增加, O_2 的溶解度增加^[12]。Achalpurkar 等人对比了二甲基硅氧烷(SR)和胺甲基硅氧烷(ASR)对 CO_2 的溶解度影响,指出由于侧链中存在氨基,ASR 对 CO_2 具有更高的溶解度^[13]。填料对气体在橡胶中的溶解度作用受填料/橡胶界面影响。在低添加含量下,界面作用较优的活性填料会在界面层形成致密的强作用层,降低气体的溶解度;而非活性填料则由于表面和孔隙增大而增加气体的溶解度。Andrio 等人^[13]通过添加纤维素到天然橡胶中,制备混杂橡胶复合材料。随着纤维素含量从 0 增加到 25 份,其 CO_2 溶解度由 8.23×10^{-10} 增加到 $5.43 \times 10^{-10}/Pa$ ^[14]。因此,气体对橡胶的溶解行为是复杂的,而且其规律性往往限制在一定压力范围。

2 气体在橡胶中的扩散和渗透

2.1 气体在橡胶中的扩散

2.1.1 气体在橡胶中的扩散理论

气体在橡胶中的扩散,通常可由两种理论进行解释:分子理论和自由体积理论。

(1)分子理论认为气体在橡胶中的扩散主要受气体分子的尺寸和分子量影响。扩散系数 D 可用摩尔体积 V 和气体分子直径 d 表示: $D = Ae^{AV+bd}$,式中 A 和 b 是常数。

(2)自由体积理论认为扩散不是一个热活化过程,而是橡胶中自由体积随机重排。Cohen 和 Turnbull 等人指出气体分子在橡胶中的扩散必须首先形成一个大于临界尺寸 V_c 的空穴,而这个空穴是由自由体积的重排造成的。他们通过公式: $D = D_0 e^{\gamma V_c/V_f}$ 描述了橡胶在气体中的扩散过程,式中, γ 是交叉因子, V_f 是橡胶的自由体积。但该理论仅限制 T_g 附近,因为在低于 T_g 的温度下,链段运动被限制,而在高温更多地涉及活化能的作用^[15-16]。Fujita 采用热动力扩散系数 D_T 描述了这一过程: $D_T = RTA_d e^{-B_d/V_f}$,式中 A_d 为扩散气体的形状和尺寸参数, B_d 是一个描述所需自由体积数量的参数^[17]。

2.1.2 影响气体在橡胶中扩散的因素

影响气体在橡胶中扩散的因素,主要包括温度、压力、橡胶分子特性(链段尺寸或 T_g 等)和气体分子

特性(尺寸和分子质量等)。由于气体的扩散是一个热过程,因此温度升高,橡胶分子链段运动加快,扩散增加。与温度的影响比较,压力对气体在橡胶中的扩散则影响较小。而气体分子的尺寸和分子质量越小,橡胶分子运动越快,气体扩散得越快。Stephen 等人研究了 N_2 和 O_2 在添加不同微米和纳米填料的天然橡胶和羧化丁苯橡胶共混物中的扩散,结果表明,压力由 50 kPa 增加到 1.5 MPa,其扩散系数几乎没有改变,但是由于 N_2 的共价尺寸大于 O_2 ,因而 N_2 有更弱的扩散性^[18]。他们指出,添加微米填料,造成填料聚集,增加气体的扩散途径,提高了整个材料的扩散系数;而片状的纳米填料提高了橡胶的交联程度,增加气体的扩散距离,呈现良好的气密性。图 2 是他们对不同尺寸填料对气体在橡胶中扩散影响的机理图。可看出,片状的纳米填料有更曲折的扩散途径。Thomas 等人研究了气体在多种橡胶混合物的扩散行为,发现橡胶分子中,如含有极性基团或甲基,将减少气体在橡胶中的扩散^[19]。GOTO 等人将丁基橡胶和聚酰胺(尼龙 6)共混制备了橡胶共混物,发现共混物明显降低了丁基橡胶的扩散性,而且提高了力学性能^[20]。Kimura 等人制备聚硅橡胶材料,结果表明由于硅与 O_2 、 N_2 或 CO_2 气体分子间有强烈相互作用,因此气体分子在橡胶中的运动将移动分子链段,增大自由体积,从而增强扩散行为^[11]。

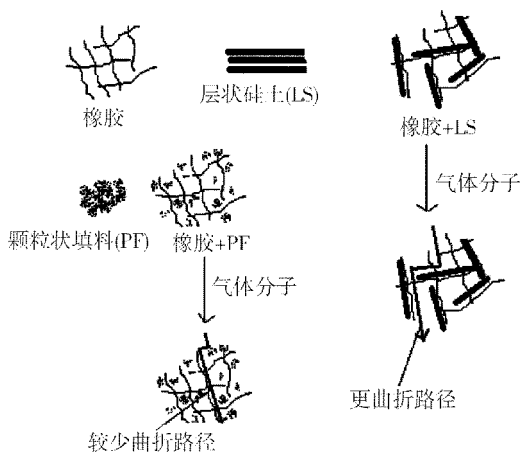


图 2 不同尺寸填料对气体在橡胶中扩散影响机理
Fig.2 Mechanism of size effects of fillers on diffusion of gas in rubbers

2.2 气体在橡胶中的渗透

气体在橡胶中的渗透能力通常用渗透系数表示。在数学关系上,渗透系数是溶解度系数和扩散系数的乘积。通常,单一气体在橡胶中的扩散和渗透系数有同样的变化趋势。Merkel 等人发现全氟碳类气体 (CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8) 在 PDMS 中的渗透系数小于具有类似结构的烷烃气体 (CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8), 而其扩散系数保持了相同的趋势;而渗透系数与气体的凝结温

度 T_c 、橡胶两侧的压差成线性关系^[2]。Wang 和 Ghosal 等发现与没有氨基的聚 N-乙基- γ -氨基丁酸钠和聚砷相比,具有氨基的对应聚合物在 CO_2 中有更好的渗透性能,这是因为氨基对 CO_2 有更好的承载性能^[21~22]。Andrio 等研究多种气体在纤维素增强的天然橡胶的渗透行为时,发现渗透系数随纤维素含量的增加而下降;而在不同纤维素含量下,渗透系数随温度增加而增加。而且气体的尺寸越大,渗透系数越高,保持关系: $CO_2 > O_2 > N_2$ ^[14]。然而闫家宾指出,在 40~80℃天然橡胶中,由于溶解度的作用,扩散和渗透系数则呈现了相反的变化趋势^[9]。因此,气体在橡胶中的渗透性能,需要综合分析气体在橡胶中溶解和扩散的因素。

3 高压气体介质下橡胶密封件的“卸爆”效应

在用于密封高压气体的橡胶研究中,研究者除关心橡胶和气体分子间的作用(渗透)外,对气体在橡胶中的溶解度增大和突然卸压时造成橡胶内部巨大的破坏,即“卸爆”效应表示出极大的关注^[23~28]。

图 3 为橡胶在“卸爆”效应后典型的气泡、肿胀和爆裂情况。文献[25]报道橡胶在压力作用下持续一段时间后,体积逐渐增大,当突然释放压力时,橡胶体积显著增大,保持一定时间后,体积减小。图 4 为不同气体压力下甲基丁苯橡胶试样拉伸强度—温度曲线^[24]。由图 4 可知,当气体压力升高时,甲基丁苯橡胶抗拉强度初始以恒定斜率随温度降低,在 353~363 K 出现突然的斜率降低。因此,橡胶在长时间受到高压气体作用下,其力学性能将显著降低。尤其是在高温区域,压力增大,橡胶的力学性能下降明显。Campion 等^[23~24]通过测试不同配方的胶料力学性能和热力学平衡曲线,指出交联网络的密集、填料活性的降低和微孔的形成均不利于橡胶高压气体介质中工作。他们推荐抗拉强度 < 6 MPa 的或硫化网稀薄的高活性橡胶制造高压气体密封件。“卸爆”效应在橡胶的密封使用中是危险的,而且一些“卸爆”形成橡胶的微小肿胀、气孔和缺陷则是目测很难发现的,由此造成的损坏也是不可恢复的。橡胶暴露于高压气体中,当气体在橡胶中达到饱和状态时,如果突然卸压,将使橡胶中的气体达到过饱和状态,过量的气体有的从橡胶中渗出,有的则聚集在橡胶内部的缺陷处,甚至形成“气孔”。越来越多的气体通过扩散进入到缺陷部位后,气泡将逐渐长大,当长大到某一临界值时导致橡胶开裂,并以剪切方式扩展。Abrams 等人研究了在不同压力、温度和减压速度对 TFE/P 制备的 O 型圈的影响^[8]。表 1 所示他们的观测结果。由表 1 可知,卸压速度明显影响了橡胶的破坏情况,即快速卸压,易于造成胶料的起泡。通过降低气

体含量、在胶料的混料配合和处理加工时减少缺陷数、提高对起泡长大的抗力都有助于避免“卸爆”效应。例如,在 66℃ 瞬间减压时,CO₂ 引起的开裂要比在 166℃ 瞬间减压时以 CH₄ 为主的气体混合物所产生的开裂严重。

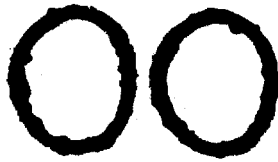


图 3 快速卸压后,TFE/P 橡胶 O 型圈的光学图
Fig.3 Optic photos of bubbles,TFE/P O rings after releasing pressure quickly

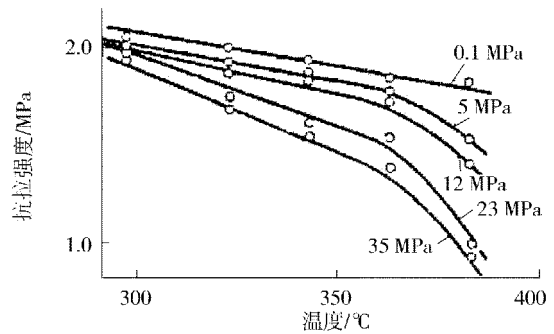


图 4 不同压力条件下甲基丁苯胶抗拉强度—温度曲线
Fig.4 Plots of tensile strength vs temperature of methylbutadiene-styrene rubber under various pressures

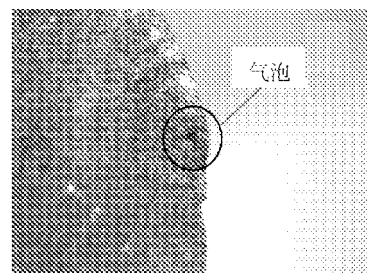
表 1 TFE/P O-形圈 13.8 MPa 减压试验^[7]

Tab.1 Experimental results of TFE/P O-rings after releasing pressure of 13.8 MPa

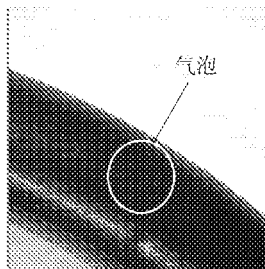
TFE/P 类型 ¹⁾	温度/°C	气体类型	减压速率 /MPa·min ⁻¹	试验结果
I	66	33% H ₂ S ²⁾	3.45	大量出现起泡和膨胀
I	66	33% H ₂ S	0.69	大量出现起泡和膨胀
I	66	33% H ₂ S	0.17	中等起泡和膨胀
I	66	33% H ₂ S	0.03	无起泡和膨胀
II	66	CO ₂	瞬间减压	一个起泡,一些膨胀
II	66	CO ₂	3.45	无起泡和膨胀
II	66	CO ₂	0.69	无起泡和膨胀
II	66	N ₂	0.69	无起泡和膨胀
II	66	33% H ₂ S	3.45	无起泡和膨胀
II	66	33% H ₂ S	0.69	无起泡和膨胀
II	130	33% H ₂ S	3.45	无起泡,轻微膨胀
II	166	33% H ₂ S	瞬间减压	无起泡,轻微膨胀

注:1)橡胶 I 为通用级,橡胶 II 为专用级;2)气体成分:33% H₂S,8% CO₂,其余 CH₄。

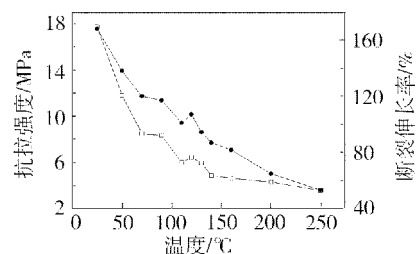
本文研究了橡胶密封件在高压测试中的“卸爆”效应。图 5 为氟橡胶和丁腈橡胶密封圈在 14.7 MPa N₂ 保压 3 d,以 7.5 MPa/min 的卸压速度释放气体后的检测结果。可以看出,氟橡胶表面呈现了气孔缺陷。在高温条件下,高压 N₂ 中氟橡胶的力学性能会大大降低。从图 5(c)可以看出,250℃ 的氟橡胶抗拉强度下降了 22.2%,扯断伸长率下降了 28%。与氟橡胶相比,丁腈橡胶密封圈未出现起泡现象。从图 5(d)可见,丁腈橡胶密封圈的表面光滑,未见气泡。



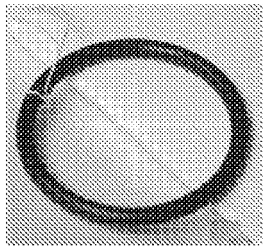
(b) 氟橡胶密封圈断面的光学照片



(a) 氟橡胶密封圈的图片



(c) 氟橡胶的抗拉强度、扯断伸长率与温度的关系曲线



(d) 丁腈橡胶密封圈的照片

图5 氟橡胶和丁腈橡胶密封圈在高压气体中快速卸压后的测试结果

Fig.5 Test results of fluorine and nitrile O-rings in high-pressure gas after quick pressure releasing

4 结语

橡胶密封件在气体高压使用环境下后的卸压所造成的“卸爆”效应会极大地损坏橡胶,形成不可恢复的内部缺陷。因此,在工程中,密封件和密封机构的使用应尽量避免“卸爆”现象。随着密封件使用环境越来越苛刻,在高压气体条件下(甚至有高低温要求)的密封有了新的要求,今后应加大对橡胶密封件的高压气体环境的研究。

参考文献

- 1 阿弗鲁辛科 B X. 橡胶密封. 北京:机械工业出版社, 1983;1
- 2 Merkel T C, Bondar V I, Nagai K et al. Sorption and transport of hydrocarbon and perfluorocarbon gases in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). *Journal of Polymer Science; Part B: Polymer Physics*, 2000;38:415
- 3 Stern S A, Sampat S R, Kesari S S. Tests of a “free-volume” model of gas permeation through polymer membranes. II. pure Ar, SF₆, CF₄ and C₂H₂F₂ in polyethylene. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1986;24:2 149
- 4 Barrer R M, Barrie J A, Raman N K. Solution and diffusion in silicone rubber I - A comparison with natural rubber. *Polymer*, 1962;3:595
- 5 Robb W L. Thin silicone membranes-their permeation properties and some applications. *Annual New York Academy of Sciences*, 1968;146:119
- 6 Michaels A, Vieth W R, Barrie J A. Solution of gases in poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 1963;34:1
- 7 Shah V M, Hardy B J, Stern S A. Solubility of carbon dioxide, methane, and propane in silicone polymers: Effect of polymer side chains. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1986;24:2 033
- 8 Abrams P I, Kennelley K J, Johnson D V. Approach to qualification of dynamic seals for sour-gas environments. *SPE Production Engineer*, 1990:217
- 9 闫家宾. 气体与橡胶. *世界橡胶工业*, 2002;29:45
- 10 Reis-Nunes R C, Lopez-Gonzalez M, Rlande E. Basic studies on gas solubility in natural rubber-cellulose composites. *Journal of Polymer Science; Part B: Polymer Physics*, 2005;43:2 131
- 11 Kimura H, Nagasaki Y, Kato M et al. Gas permeation

properties of poly(silamine) membrane. *Polymers for Advanced Technologies*, 1997;8:529

- 12 Nagasaki Y, Kurosaea K, Suda M. Synthesis of novel functional styrene monomers having trimethylsilyl and hydroxyalkyl groups by the reaction between 4-vinylbenzyl lithium derivatives and oxiranes. *Die Makromolekulare Chemie*, 1990;191:2 103
- 13 Achalpurkar M P, Kharul K, Lohokare H R et al. Gas permeation in amine functionalized silicon rubber membranes. *Separation and Purification Technology*, 2007;57:304
- 14 Andio A, Compan V, Reis-Nunes R C et al. Influence of cellulose reinforcers on gas transport through natural rubber. *Journal of Membrane Science*, 2000;78:65
- 15 Cohen M H, Turnbull D. Free-volume model of the amorphous phase: glass transition. *Journal of Chemical Physics*, 1961;34:120
- 16 Turnbull D, Cohen M H. Molecular transport in liquids and glasses. *Journal of Chemical Physics*, 1959;31:1 164
- 17 Fujita H, Kishimoto A J. Diffusion coefficients for amorphous polymer and water systems. *Journal of Polymer Science*, 1958;28:547
- 18 Stephen R, Ranganathiaiah C, Varghese S et al. Gas transport through nano and micro composites of natural rubber (NR) and their blends with carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latex membranes. *Polymer*, 2006;47:858
- 19 Johnson T, Thomas S. Nitrogen/oxygen permeability of natural rubber, epoxidised natural rubber and natural rubber/epoxidised natural rubber blends. *Polymer*, 1999;40:3 223
- 20 Goto S I, Kimura K, Yamamoto T et al. Novel gas-barrier elastomer composed of butyl rubber and polyamide. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999;74:3 548
- 21 Wang Z, Yi C, Zhang J et al. CO₂-facilitated transport through poly(N-vinyl-gamma-sodium aminobutyrate-co-sodium acrylate) polysulfone composite membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006;100:275
- 22 Ghosal K, Chern R T, Freeman B D et al. Effect of basic substituents on gas sorption and permeation in polysulfone. *Macromolecules*, 1996;29:4 360
- 23 Campion R P, Morgan G J. High pressure permeation and diffusion of gases in polymers of different structures. In: *Proc. Conf. Diffusion in Polymers, PRJ, York*, 1991:5
- 24 Campion R P. Explosive decompression in elastomers. *Cellar Polymers*, 1990;9(3):206
- 25 Cox V A. A Review-diffusion in polymer. In: *PRI Conference Processing, Aberdeen, Scotland*, 1985:19
- 26 Seregly Z I, Nagy T T et al. Degradation of elastomers by hydrogen sulphide. In: *PRI Conference Processing, Goteborg, Sweden*, 1986
- 27 Parker B G, Vicic J C. High pressure permeation and diffusion of gases in rubbers. *Plastics and Rubber Inst/Inst of Mechanical Engineers, London*, 1986
- 28 Van Amerongen G J. Diffusion in elastomers. *Rubber Chemistry and Technology (Rubber Reviews)*, 1964;37:1 065

(编辑 吴坚)