

新型高性能密封材料及其应用

莫美芳

近几年,国外开发了几种高性能密封材料,并已广泛应用于油田深井、化工、航空航天和核工业等要求密封性能苛刻的场合。国内对这几类新型密封材料的性能报道尚少。本文将较详细地介绍Aflas、Kalrez、VitonGF和VitonAHV四种含氟密封材料的性能和应用情况。表1是Aflas、Kalrez、VitonGF和VitonAHV四种材料生胶特性比较。

一、Aflas高性能密封材料

近几年,日本旭硝子公司研制成功Aflas四丙氟橡胶。它是由四氟乙烯和丙烯共聚制

得。四氟乙烯-丙烯共聚物结构,使Aflas比其它氟弹性体具有更突出的耐化学溶剂性。同时由于用过氧化物硫化,生成的交联键更加稳定,使Aflas具有更优异的耐高温性能。

Aflas有三种类型: Aflas 150 E、Aflas 150P和Aflas100H。150E的分子量最低,适用于高速压出制品; 150P是中分子量,适用于大多数模压制品和压出制品; 100H是高分子量,适用于高压挤出制品。

1. Aflas的高温性

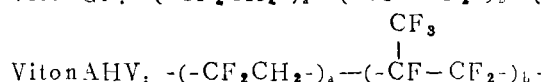
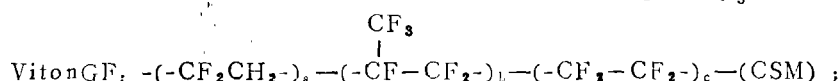
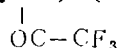
从表2看出, Aflas氟橡胶的显著特点是抗高温化学溶剂性特别突出,可连续在200℃长期使用,短时使用可达288℃。

表1 Aflas、Kalrez、VitonGF和VitonAHV四种材料生胶特性比较

项 目	材料类型	Aflas	Kalrez	Viton GF	Viton AHV
组 分		四氟乙烯-丙烯	全氟醚型	VF ₂ /HFP/TFE*	VF ₂ /HFP
含氟量, %				69.5	66
比 重		1.6	2.0	1.82	1.82
门尼粘度 ML ₁₀₀ °C ₅₊₄		90±20		90±15	160±2
外 观		暗褐色片状	透明乳胶	微黄色片状	微黄色片状
脆性点, °C			-46.7~-72	-40	-35
溶 解 性		完全溶解于四氟 呋喃、乙酸乙酯	完全溶于各种 高氟液体	溶于低分子酮、 酯类	溶于低分子酮、 酯类
热分解温度, °C		345~420	343~420	390~410	370~410
贮 存 性		好	极 好	贮于阴凉处一年或 多年, 性能不变	优

* 表示VitonGF含有少量交联点的单体; VF₂为偏氟乙烯; HFP为六氟丙烯; TFE为四氟乙烯。

分子结构: Aflas: CF₃-C₂H₅; Kalrez: $-(CF_2-CH_2)_x-(CF_2-CH_2)_y-(CF_2-CH_2)_z-$;



2. Aflas的耐化学溶剂性

表3是Aflas的耐化学溶剂性。从表2和表3

看出, Aflas几乎能耐所有化学溶剂, 但对酮类和苯类抗耐性差些。

表 2 Aflas三种配方硫化胶的耐高温、耐油田介质性

aflas配方1	性能	硬度(邵氏A)	抗拉强度 MPa	伸长率 %	体积变化 %	压缩永久变形 (200°C×70h)%
原始性能		70	17.24	160		32.4
37%盐酸(70°C×72h)		68	10.34	180		
5%硫酸(41°C×48h)		68	12.07	135		
Aflas配方2						
原始性能		83	17.93	110		21.2
8.27MPa蒸汽压(288°C×100h)		82	11.72	160	1.6	
Exxon Caloria Hr43油		75	10.34	180	11.0	
湿含硫混合物(35% H ₂ S, 5% CH ₄ , 15% CO ₂ , 10ml水)		80	12.41	95	3.0	
ASTM3*油		74	12.41	110	13.0	
Aflas配方3						
原始性能		80	20.68	195		
Aflas电性能						
体积电阻, Ω/cm, 500V, 直流	Aflas三种配方例子					
介电常数, 21°C	3.00×10 ¹⁶	配方	配方1	配方2	配方3	
204°C	1.70×10 ¹³	Aflas 100H	—	—	100	
介电强度, 10 ⁶ Hz	60Hz	Aflas 150P	100	100	—	
21°C	2.6 2.5	75% DLC TAIC	7.5	7.5	7.5	
149°C	2.8 3.0	Vul-Cup 40KE*	2.5	2.5	7	
		硬酯酸钠	2.0	2.0	—	
		MT炭黑(N990)	2.8	—	—	
		FE炭黑(N550)	—	25	—	
		Aus炭黑	—	—	20	

• Her Cules Inc.生产的过氧化物

表 3 Aflas耐化学溶剂性

化学溶剂种类	体积膨胀 ΔV, %	化学溶剂种类	体积膨胀 ΔV, %
50%发烟硝酸 (25°C×7天)	2.04	丙酮 (21°C×7天)	50.0
60%硫酸 (25°C×7天)	0.90	28%氢氧化铵(70°C×3天)	3.2
37%盐酸 (25°C×7天)	0.40	ASTM 1* (100°C×3天)	1.8
50%氢氟酸 (25°C×7天)	0.51	ASTM 3* (100°C×3天)	7.9
50%烧碱 (25°C×7天)	0.44	汽油 (21°C×7天)	25.0
85%磷酸 (25°C×7天)	0.26	磷酸酯液压油(100°C×3天)	14.0
10%漂白液 (25°C×7天)	-0.08	20%氢氧化钠(100°C×3天)	2.0
29%双氧水 (25°C×7天)	-0.00	蒸汽 (288°C×4天)	1.0
磷酸酯类合成润滑油		甲苯 (21°C×7天)	41.0
4613 (25°C×7天)	0.20~1.5	水 (100°C×3天)	1.1
4614 (25°C×7天)	0.20~1.5		

3. 应用

目前石油钻井深度已达700米。密封材料要求耐150~288℃温度,压力超过200MPa。例如,在美国密西西州Exxon Mongure油田,孔径为180mm、工作压力为13.79MPa以上的防爆器(B.O.P),短时经受680t重的压力。该油田选用Aflas含氟密封材料满足了油田环境的苛刻要求(见图1、2)。钻井压紧器柱塞泵和泥浆泵采用Aflas氟橡胶夹纤维增强层作密封材料,并使用弹性模量高的尼龙,使泵的盘根寿命提高十几倍。当油田深井压力突然下降时,普通氟橡胶密封件就会发生起泡或破裂,而采用Aflas作密封件不会发生这类情况。

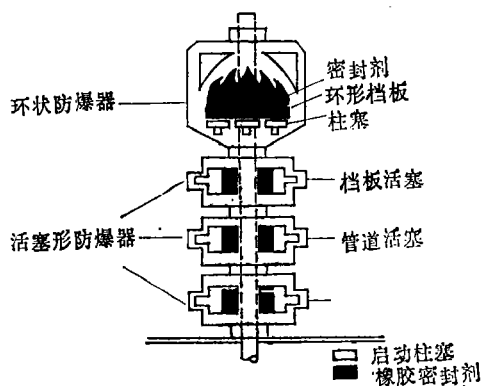


图1 防爆器塔

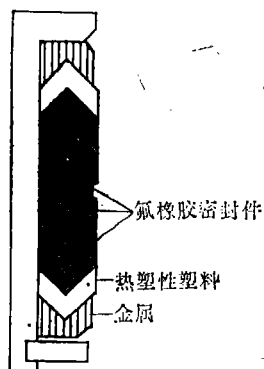


图2 O形圈和V形压紧器

Aflas优异的耐化学溶剂性,使它在化工、航空航天等领域也成为不可缺少的密封材料。

二、Kalrez密封材料

新型Kalrez全氟醚型弹性体是由四氟乙烯、全氟甲基乙烯基醚和含交联点的第三单体*组成。该聚合物热老化前后完全溶解于各种高氟液体中,在高氟化的溶剂中稍有膨胀,属非结晶低模量橡胶。

1. Kalrez的耐高温性

Kalrez弹性体兼具四氟乙烯高温性和橡胶的弹性,在316℃热空气中放置7天后,仅失重2~3%,一个月失重不超过3~4%。Kalrez橡胶能连续在288℃长期使用,短时可在310℃使用。

2. Kalrez的耐化学溶剂性

从表4看出,Kalrez氟橡胶几乎对所有化学溶剂都有抗耐性。特别是Kalrez硫化胶在204℃喷气燃油中浸泡10周后,仍保持强力90%以上,燃油中未发现溶解的聚合物。

3. 应用

Kalrez氟橡胶用作输送硝基氯苯泵(220℃)的密封件,密封寿命比采用普通氟橡胶提高10倍。同时由于Kalrez的耐高温性能好,可省去密封冷却系统。

Chevron公司的农药、化肥厂输送化学溶剂管道的20多个装料口经常泄漏,严重污染环境。自改用Kalrez作装料口密封圈后,该生产线一直运转顺利,一年多不需更换密封件。虽然Kalrez密封材料价格昂贵,安装20多个装料口密封圈花去400多美元,但能保证50万美元投资的生产线连续顺利运转,并可杜绝中毒事故,从经济效益来看还是合算的。

超深油井和气井的地球物理仪采用普通氟橡胶或其它橡胶作密封件时,耐寒性差。改用Kalrez作密封件,取得满意的密封效果。

三、VitonGF密封材料

1. VitonGF的耐高温性

* 第三单体通常是全氟(4-氰基乙基乙烯基醚)、全氟(α-苯氧基丙基乙烯基醚)、五氟苯基醚等。

表 4 Kalrez硫化胶的 耐高温性和耐化学溶剂性

原始性能	指标	化学溶剂类型	抗拉强度保持率 %	伸长率保持率 %
抗拉强度, MPa	18.02	喷气燃油(TP-S)	100	100
扯断伸长率, %	160	苯	80	100
硬度(邵氏A)	39	四氯化碳	75	100
压缩永久变形, %		丙酮	73	100
(ASTM D395 B法)		乙醇	100	100
121°C×70h	25	乙酸乙酯	73	100
204°C×70h	37	吡啶	96	100
232°C×70h	43	乙醚	94	100
260°C×70h	40	90%发烟硝酸	37	125
288°C×70h	62	NaOH(46%)	100	100

VitonGF是偏氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯三元共聚弹性体。由于共聚物分子链中引入四氟乙烯,所以它比普通氟橡胶具有更好的耐高温和耐化学溶剂性,而采用过氧化物新硫化体系,使VitonGF硫化胶热稳定性、耐溶剂性和抗压缩永久变形都获得大幅度改善。从表5看出, VitonGF可连续在200°C长期使用,短期使用温度可达250°C。

2. VitonGF的耐化学溶剂性

图3是94°C时,过氧化柴油对硫化胶 Viton GF、VitonAHV及普通丁腈胶 NBR性能的影响。图中表明, NBR三天后已脆化。VitonGF和VitonAHV在试验结束14天后,性能仍然很好。从表5也可看出, VitonGF具有优异的耐化学溶剂性,在几种石油介质中有突出的优点。

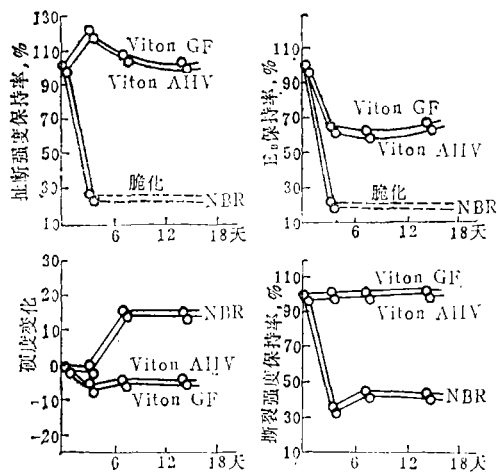


图 3 94°C时过氧化柴油对硫化胶 VitonGF、VitonAHV和NBR性能的影响

表 5 VitonGF 的耐高温性和耐化学溶剂性

性能	指标	老化前	老化后 275°C×72h	化学溶剂类型	体积膨胀, ΔV, %	性能变化
抗拉强度, MPa		13.24	12.16	4050双酯油 (200°C×24h)	4.5	
伸长率, %		250	330	4109油(180°C×24h)	8.1	
压缩永久变形, %		0~3	11	原油		好
				酸性油+NACE B		可
硬度(邵氏A)		62	62	酸性气体		好
脆性点, °C		-40		油-泥浆		好
				酸性油		较好

3. 应用

美国和加拿大西南部寒冷地区的液化气管道共32个泵站, 安装有几百个Viton GF氟橡胶密封件, 以确保线路顺利运转。

另外, 轴转速为 12250r/min 的 CH-47 直升机改装时采用 Viton GF 作密封件, 能经受起动时高速运转的磨擦, 密封件在液体中也不膨胀, 密封效果很好。

四、VitonAHV密封材料

VitonAHV是偏氟乙烯、六氟丙烯二元共聚弹性体, 含氟量66%, 平均分子量20万左右, 一般用胺类硫化, 目前改用双酚新硫化体系后, 不仅改善了胶料加工性能和贮存性, 而且耐高温化学溶剂性和压缩永久变形也获得较大改善。

1. VitonAHV的耐高温性

VitonAHV的耐高温性稍差于VitonGF。从表6看出, VitonAHV热稳定性也很好, 可连续在200℃下长期使用。

表 6 VitonAHV的耐高温性

性能指标	老化前	老化后 200℃ ×7天	Viton AHV 配方举例
抗拉强度 MPa	13.7 ~15.7	15.69	VitonAHV 生胶 100.0
伸长率, %	180	165	喷雾炭黑 30.0
硬度(邵氏A)	76	76	活性MgO 10.0
压缩永久变 形, %	0~3		双酚 2.5
脆性点, °C	-35		Ca(OH) ₂ 3.0

2. VitonAHV的耐化学溶剂性

表7是VitonAHV的耐化学溶剂性。从图3和表7看出, VitonAHV耐化学溶剂性与Viton GF相当。但是Viton GF主链引入四氟乙烯, 而且含氟量比VitonAHV高, 又采用过氧化物硫化, 所以VitonGF耐高温、耐化学溶剂性稍优于VitonAHV。VitonAHV还耐各种航空燃油、滑油等, 适用于制造航空油泵密

封件和石油钻井密封件。

表 7 VitonAHV耐化学溶剂性

溶剂类型	性能变化 体积膨胀 ΔV, %	重量变化 ΔG, %	硬度 变化
四氯化碳(室温×7天)	0.64	0.58	+1
苯酚(125℃×7天)	1.29	7.42	—
苯胺(25℃×7天)	1.59	0.90	—
苯(25℃×7天)	11.5	5.52	-4
乙醇(25℃×7天)	0.93	0.36	+2
磷酸三甲酚(25℃×7天)	21.0	12.5	-7
10#液压油(125℃×7天)	2.78	1.07	-2
8#滑油(150℃×7天)	8.26	0.98	+2
1#燃油(150℃×7天)	8.52	3.93	-3
变压器油(150℃×7天)	1.75	0.60	—
60%硫酸(25℃×7天)	-0.04	0.05	+2
70%硝酸(25℃×7天)	8.81	-1.04	+1
发烟硝酸(25℃×7天)	—	56.4	—
85%磷酸(25℃×7天)	-0.06	0.07	+8
40%氢氟酸(25℃×7天)	—	1.00	+8
31%盐酸(25℃×7天)	1.91	1.20	+10
98%醋酸(25℃×7天)	膨胀很大	—	—

主要参考资料

- [1] Elastomerics, Vol.114, No.7 (1982) 27~30.
- [2] Elastomerics, Vol.115, No.9 (1983) 17~23.
- [3] Elastomerics, Vol.117, No.1 (1985) 16.
- [4] Plastic and Rubber Processing and Applications, 1984.4, 121~125.
- [5] 含氟材料, 1982.4.
- [6] 含氟材料, 1983.2.

