

GIS 用三元乙丙、丁腈、氯丁橡胶 O 形密封圈 物理性能比较分析

高亚娟, 赵选勃, 王文昌

(保定天威今三橡胶工业有限公司, 河北 保定 071051)

摘要: 为了评价 GIS 常用三元乙丙、丁腈、氯丁橡胶 O 形圈性能的优劣, 在相同试验条件下笔者对 3 种橡胶进行了试验。通过试验结果分析, 给出了 3 种橡胶力学性能、耐热老化 and 天候老化性能、耐液体浸渍性能和低温性能的优劣排序, 可以作为 GIS 厂家技术人员优选 O 形圈的参考。

关键词: GIS; O 形密封圈; 三元乙丙橡胶; 丁腈橡胶; 氯丁橡胶

中图分类号: TM59; TQ330

文献标志码: A

文章编号: 1001-1609(2008)02-0118-04

Comparison and Analysis of Physical Properties among EPDM, NBR and CR O-Rings Used in Gas Insulating Switch

GAO Ya-juan, ZHAO Xuan-bo, WANG Wen-chang

(Baoding Tianweijinsan Rubber Industry Co. Ltd., Baoding 071051, China)

Abstract: In order to evaluate merits and demerits among EPDM, NBR and CR O-rings commonly used in gas insulating switch, the three kinds of rubber samples were tested under the same conditions. Analyzing the test results, the comparative orders for mechanical properties, heat-or weather-aging resistance, liquid dipping resistance and low temperature behaviour of the three rubbers were presented, which can be used as a reference for GIS manufacturers to select O-rings.

Key words: gas insulating switch(GIS); O-ring; EPDM; NBR; CR

0 引言

国内外 GIS 行业大都采用 O 形橡胶密封圈作为六氟化硫气体开关的固定密封, 但是, 各厂家采用的橡胶材质却不相同。依据和 GIS 厂家配套的经验看, 目前广泛采用的材质有 3 种: 三元乙丙、丁腈和氯丁橡胶。

一般情况下, GIS 厂家在选用橡胶材质时, 侧重从橡胶高聚物的某种基本性能进行定性考虑。如, 考虑三元乙丙橡胶耐气候性能优越、丁腈橡胶耐油性性能优越(有些 GIS 厂家所用 O 形密封圈接触油脂)、氯丁橡胶强力性能优越及耐候耐热性能良好而用于自己产品的密封。某厂家一旦确定下来某种材质, 便不再更改, 而各厂家的技术要求都不相同, 同一个技术要求的试验条件和试验方法也不同(如日资企业要求按 JIS 方法做试验), 那么 3 种橡胶孰优孰劣始终不得而知。有些行业标准在一个标准内对 3 种橡胶作了分别规定, 但也是把丁腈橡胶和氯丁橡胶视为一组——耐油组, 其二者的差别仍不能体现出来。

作为橡胶制品厂, 可以满足任何厂家的要求, 但 GIS 厂家的技术人员在选择密封圈时却难以进行有效的对比。表 1 列出了 3 个 GIS 厂家对种橡胶的技术要求, 无论怎么对比, 也难以分出高低。

为了对比分析 3 种橡胶性能的优劣, 近年来, 一些 GIS 厂家的技术人员持续提出用相同的试验条件对 3 种橡胶进行对比试验的要求, 并做了全面的试验, 笔者对这一试验进行了分析和总结。

1 试验项目和试验方法的选择

1.1 试验项目

人们广泛将橡胶用于各种密封的理由就是橡胶是弹性体。那么, 考核橡胶密封材料的性能就要侧重以下几个方面: ①要考核它们的硬度和力学性能。对应于这一方面的试验项目有: 硬度、回弹性、拉断强度、拉断伸长率、定伸强度、撕裂强度、长时间恒定压缩下应力松弛以及压缩后的永久变形; ②要考核橡胶的耐受老化性能。对应于这一方面的试验项目有: 热老化和天候老化试验后硬度、拉断强度和拉断伸

收稿日期: 2007-08-28; 修回日期: 2007-12-28

作者简介: 高亚娟(1977-), 女, 助理工程师, 从事橡胶密封材料和密封结构研究。

表1 3种橡胶性能优劣试验数据

序号	项目名称	三元乙丙橡胶	丁腈橡胶	氯丁橡胶
1	邵尔硬度/度	70±5	70±5	70±5
2	拉断强度/MPa	9.8	9.8	18
3	拉断伸长率/%	180	250	200
4	100%定伸强度/MPa	2.9	2.7	
5	撕裂强度/(N·mm ⁻¹)	14.7		
6	回弹性/%	40		
7	硬度变化/度	10		硬度值 70±5
8	老化试验 拉断强度变化/%	-15		-10
9	100×70h 拉断伸长率变化/%	-45		-20
10	弯曲 180°	无龟裂		
11	硬度变化/度		10	
12	老化试验 拉断强度变化/%		-15	
13	120×70h 拉断伸长率变化/%		-45	
14	压缩永久变形, 压缩 25% 100×70h	25		35
15	压缩永久变形, 压缩 25% 120×70h		40	
16	TSK-5401L 硬度变化/度	-10		
17	东芝硅油浸 拉断强度变化/%	-10		
18	渍试验 拉断伸长率变化/%	-10		
19	120×70h 体积变化/%	+15		
20	硬度变化/度		-5~+8	
21	ASTM 1号 拉断强度变化/%		-15	
22	油浸渍试验 拉断伸长率变化/%		-40	
23	120×70h 体积变化/%		-8~+5	
24	硬度变化/度		-15~0	
25	ASTM 3号 拉断强度变化/%		-25	
26	油浸渍试验 拉断伸长率变化/%		-35	
27	120×70h 体积变化/%		0~+20	
28	低温弯曲, -40×5h	弯不断		
29	低温弹性恢复试验, 50/10/	-45		
30	表观扭转系数变化, T100/			-30

长率的变化; ③橡胶密封制品常常密封或接触液体介质, 因此要考核它们的耐受液体浸渍性能; ④考虑到低温下橡胶材料会丧失弹性, 要考核橡胶材料的低温性能。对应于这一方面的试验项目有: 脆性温度、低温弯曲、低温弹性恢复、低温压缩永久变形、低温表观扭转系数变化。

结合国内外密封圈技术标准, 考虑到试验成本, 该次研究不拟做上述4类试验中的长时间恒定压缩下应力松弛、低温弯曲、低温弹性恢复、低温压缩永久变形和低温表观扭转系数变化这几项试验, 其他试验已经能够说明问题。

1.2 试验方法

采用中国国家标准试验方法, 见表2。关于热老化试验条件, 采用各家热老化试验条件中比较严苛的条件, 即120×70h, 恒定压缩永久变形试验也采用这一条件。关于天候老化试验条件, 不拟采用人工加速天候老化而采用自然天候老化。由于该研究是从冬季开始, 那么所谓自然天候老化试验条件就是北方的冬季自然气候。具体条件为: 气温-10~+10; 相对湿度10%~30%; 紫外线照射量、氧气浓度、臭氧浓度和酸性气体浓度均为试验场所当地的自然量, 时间不分昼夜, 累计1000h。关于耐受液体试验, 决定采用ASTM 1号油、ASTM 3号油和25号环

烷基变压器油在120×70h下进行试验, 采用TSK-5403L东芝硅油在120×70h下进行试验, 也都是比较严苛的条件。

2 3种橡胶的试验结果对比

经过长达3个月的试验, 得到3种橡胶的全部性能数据, 见表3。现对表中数据分析如下。

2.1 硬度和力学性能

表3中前7项反映了4种橡胶的硬度和力学性能, 可以看出:

(1) 3种橡胶的硬度值都在(70±2)度之内, 非常接近, 所以其他性能也就可以直接进行比较。这是因为硬度值是很容易调整的指标, 硬度差别大的橡胶, 其他力学性能差别也大, 不宜直接进行比较。

(2) 回弹性表征的是动态下的弹性, 数值越大说明受到冲击后吸收的能量越少, 用于回弹的能量越大, 弹性也就越好。由表中数据可见, 三元乙丙橡胶的弹性最好, 氯丁橡胶的弹性和三元乙丙橡胶接近, 丁腈橡胶的弹性稍差。

(3) 在4个拉伸性能中, 丁腈橡胶表现出较高的拉断强度、拉断伸长率和撕裂强度, 三元乙丙橡胶和氯丁橡胶基本相同。

(4) 3种橡胶的压缩永久变形彼此相差较大, 但都是很好的结果, 因为“压缩25% 120×70h”的试验条件是很苛刻的, 氯丁橡胶能达到29.4%已经不易, 说明配方比较合理。

上述结果表现出3种橡胶的不同力学性能各有优劣, 但密封圈是在长期压缩状态下工作的, 为了保证密封效果, 人们希望它们具有尽可能低的压缩永久变形, 那么压缩永久变形试验也就远比其他力学性能试验重要。回弹性表征的是受冲击后的弹性, 但密封圈承受的是静压缩, 高的回弹性在此情况下表现不出优越性。因此, 给3种橡胶力学性能指标的优越性排序是: 三元乙丙橡胶>丁腈橡胶>氯丁橡胶。

2.2 耐受老化性能

2.2.1 耐受热老化性能

(1) 在经受120×70h的热老化试验后, 三元乙丙橡胶的硬度仅仅增加了1度, 说明耐受热老化性能优良。丁腈橡胶的硬度增加了8度, 说明受热后已经有明显的老化。氯丁橡胶的硬度增加了12度, 说明比丁腈橡胶老化程度还要深。在表1中给出的标准指标中, 老化试验的条件是100×70h, 要求氯丁橡胶的硬度增加后仍然不能超过(70±5)度的范围。按照化学反应动力学的一般规律, 在达到相同的反应程度的前提下, 温度每低10, 反应时间就要延长1倍, 那么, 120×70h的热老化试验条件已经相当于100×280h的条件了, 氯丁橡胶硬度增加12度, 并非异常现象。

表2 中国国家标准试验方法

序号	试验项目及试验条件	试验方法
1	邵尔硬度	GB/T 531- 1999 橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法
2	回弹性	GB/T 1681- 1991 硫化橡胶回弹性的测定
3	压缩永久变形, 压缩 25%, 120 \times 70 h	GB/T 7759 1996 硫化橡胶恒定形变压缩永久变形的测量方法
4	拉断强度	
5	拉断伸长率	GB/T 528- 1998 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定(2型哑铃状试样)
6	100%定伸强度	
7	撕裂强度	GB/T 529- 1999 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(直角形试样)
8		硬度变化 同 1
9	热老化试验, 120 \times 70 h	拉断强度变化 同 4, 5
10		拉断伸长率变化
11		硬度变化 同 1
12	天候老化试验,	拉断强度变化 同 4, 5
13	自然天候, 1 000 h	拉断伸长率变化
14		硬度变化 同 1
15	TSK- 5403L 东芝硅油	拉断强度变化 同 4, 5
16	浸渍试验 120 \times 70 h	拉断伸长率变化
17		体积变化 GB/T 1690 硫化橡胶耐液体试验方法
18		硬度变化 同 1
19	ASTM1 号油浸渍试验	拉断强度变化 同 4, 5
20	120 \times 70 h	拉断伸长率变化
21		体积变化 同 17
22		硬度变化 同 1
23	ASTM3 号油浸渍试验	拉断强度变化 同 4, 5
24	120 \times 70 h	拉断伸长率变化
25		体积变化 同 17
26		硬度变化 同 1
27	25 号变压器油浸渍试验	拉断伸长率变化 同 4, 5
28	120 \times 70 h	拉断强度变化
29		体积变化 同 17
30	脆性温度	GB/T 1682- 1994 硫化橡胶低温脆性的测定单试样法
31	耐臭氧 40 , 拉伸 50%, 臭氧浓度 1 μ L/L, 10 h.	GB/T 7762- 2003 硫化橡胶耐臭氧老化试验静态拉伸试验法

表3 种橡胶的全部性能数据

序号	试验项目及试验条件	试验结果		
		三元乙丙	丁腈	氯丁
1	邵尔硬度/度	72.0	70.0	69.0
2	回弹性/%	55.0	37.0	52.0
3	压缩永久变形, 压缩 25%, 120 \times 70 h	9.6	16.4	29.4
4	拉断强度/MPa	17.2	22.8	17.4
5	拉断伸长率/%	204.0	316.0	208.0
6	100%定伸强度/MPa	6.4	5.1	6.2
7	撕裂强度/(N \cdot mm ⁻¹)	27.8	37.7	27.9
8	热老化试验, 120 \times 70 h	硬度变化/度 +1.0	+8.0	+12.0
9		拉断强度变化/% +9.9	+7.5	+1.1
10		拉断伸长率变化/% +9.8	-31.6	-30.3
11	天候老化试验, 自然天候 1 000 h	硬度变化/度 +1.0	+0	+0
12		拉断强度变化/% -1.2	-1.8	-9.2
13		拉断伸长率变化/% +0.5	-2.5	-3.8
14	TSK- 5401L 东芝硅油浸渍试验 120 \times 70 h	硬度变化/度 -5.0	+4.0	+9.0
15		拉断强度变化/% -2.3	+3.9	+4.0
16		拉断伸长率变化/% +7.3	-31.9	-22.6
17		体积变化/% +6.5	-3.8	-7.9
18	ASTM 1 号油浸渍试验 120 \times 70 h	硬度变化/度 -18.0	+3.0	+1.0
19		拉断强度变化/% -36.0	+5.7	-10.9
20		拉断伸长率变化/% -31.4	-13.3	-13.5
21		体积变化/% +75.0	-4.2	-0.5
22		硬度变化/度 -21.0	-7.0	-20.0
23	ASTM 3 号油浸渍试验 120 \times 70 h	拉断强度变化/% -50.6	-32.0	-38.5
24		拉断伸长率变化/% -44.1	-39.9	-13.9
25		体积变化/% +110.6	+8.9	+57.6
26	25 号变压器油浸渍试验 120 \times 70 h	硬度变化/度 -21.0	-1.0	-21.0
27		拉断强度变化/% -50.6	-7.9	-37.3
28		拉断伸长率变化/% -47.1	-41.1	-4.8
29		体积变化/% +112.0	+5.6	+50.7
30	脆性温度/	-60 正常	-48 正常	-42 正常
31	耐臭氧 40 , 拉伸 50%, 臭氧浓度 1 μ L/L, 10 h.	无龟裂	二级龟裂	一级龟裂

(2) 拉断强度变化率都是正值,说明老化后橡胶的机械强度没有下降反而有所增加。老化试验的过程,既是一个受热老化的过程,也是一个继续硫化的过程,亦即橡胶大分子继续交联的过程。交联程度越深,硬度也就越高,而拉断强度却可能升高,也可能下降。但按照标准规定的指标来看,是不允许拉断强度下降过多的,那么,在硬度不超标的情况下拉断强度的升高并非坏事。因此,可以说3种橡胶热老化后的拉断强度都没有发生劣化。

(3) 3种橡胶拉断伸长率的变化拉开了档次。三元乙丙橡胶拉断伸长率仍是正值,说明不因受热老化而下降。当拉断强度和拉断伸长率都是正值时,一般认为是在硫化橡胶试样时没有达到正硫点,即有所欠硫。以此而论,继续硫化,则老化试验前的拉断强度和拉断伸长率会有所增加。但无论是欠硫还是达到了正硫点,试验结果可以说明三元乙丙橡胶的耐热老化性能是非常优良的。丁腈橡胶和氯丁橡胶的老化伸长率都下降了30%多,说明都有一定程度的老化,当然,如前所述,这种明显的老化来自于老化试验条件的强化。

总地看来,3种橡胶耐热老化的强弱顺序为:三元乙丙橡胶>丁腈橡胶>氯丁橡胶。

2.2.2 耐受天候老化性能

表3中3种橡胶耐受1000h自然天候老化试验结果差别不大,都是很好的指标,只有氯丁橡胶的拉伸强度下降比较明显。依据表中数据,3种橡胶耐受自然天候老化的强弱顺序也是:三元乙丙橡胶>丁腈橡胶>氯丁橡胶。

2.3 耐受液体浸渍性能

耐受液体试验一般表现出这样的规律:体积膨胀大的,硬度下降就较大;体积收缩大的,硬度增加就较大。该次试验中3种橡胶在4种液体中均表现出了这一规律,并且对应关系非常严格。作为密封圈,在经过液体的浸泡后,在力学性能(拉断强度和拉断伸长率)变化不大的前提下,希望它们体积有少量的膨胀,但硬度下降不能太多。

依据这个基准,3种橡胶耐受TSK-5401L东芝硅油的强弱顺序是:三元乙丙橡胶>丁腈橡胶>氯丁橡胶。

同样道理,3种橡胶耐受ASTM 1号油的强弱顺序是:氯丁橡胶>丁腈橡胶>三元乙丙橡胶。而胶耐受ASTM 3号油和25号变压器油的强弱顺序是:丁腈橡胶>氯丁橡胶>三元乙丙橡胶。

值得说明的是,在GIS中并没有O形圈长期浸泡在矿物油中使用的情况,仅仅是选用丁腈橡胶和

氯丁橡胶作密封圈的厂家将耐油性作为了采购技术条件。可能这些厂家在使用中仅仅是O形圈接触少量密封脂(如TSK-5401L东芝硅油),但该次试验说明,3种橡胶耐受密封脂的试验结果和耐受三种油的试验结果大不一样,因此在选用O形圈材质和提出技术要求时是要具体情况具体分析。另外,试验数据还表明,ASTM 3号油和25号变压器油性能接近(以橡胶试验数据评价油的异同),而ASTM 1号油和两者的差距较大。那么,依据ASTM 1号油的试验结果就很难对橡胶做出是否可用的评价,缺乏实际意义。ASTM 3号油也是一样,倘若生产上使用的油和它差别较大,用它做橡胶耐受液体试验,用所得到的结果也难以对橡胶做实用性评价。因此,笔者认为,在衡量橡胶在生产中的实际耐受液体性能的时候不必一定要用ASTM 1号和ASTM 3号油。

2.4 耐受低温性能

该次试验只做了脆性温度一项,结果简单明了。3种橡胶的耐寒性强弱顺序是:三元乙丙橡胶>丁腈橡胶>氯丁橡胶。

从化学组成和分子结构看,得到这一试验结果是必然的。三元乙丙橡胶的是由乙烯、丙烯和少量的二烯类物质聚合得到高分子化合物,分子中没有丁腈橡胶分子中极性那么大的腈基,也没有氯丁橡胶分子中那样的氯基,那么分子间的结合力就没有这两种橡胶的大,在低温下高分子柔性链段的自由旋转和伸缩就比这两种橡胶快得多,因此随着温度降低,脆化状态来得就慢一些。至于氯丁橡胶,它本身就是一种结晶橡胶,也就是说,合成出来就发生了结晶。结晶同样会限制高分子柔性链段的自由旋转和伸缩,那么,在温度降得不是太低之时,就已经变硬发脆了。

2.5 耐受臭氧性能

在长期压缩状态下,O形圈并不接触臭氧,因此在大多数标准中,耐受臭氧试验是特殊试验,由供需双方商定是否作为控制指标。该次试验也做了这一试验,意在为对耐臭氧性能有要求的厂家提供参考。3种橡胶耐受臭氧的强弱顺序是:三元乙丙橡胶>氯丁橡胶>丁腈橡胶。

遭受臭氧破坏的机理是橡胶高分子中有较多的能够与臭氧中的氧原子反应的原子或原子团。一般认为,橡胶高分子中的双键是臭氧进攻的弱点。在这三种橡胶中,三元乙丙橡胶中双键最少,丁腈橡胶中双键最多,在承受臭氧的进攻时就表象出了三元乙丙橡胶最强,而丁腈橡胶最弱。(下转第125页)

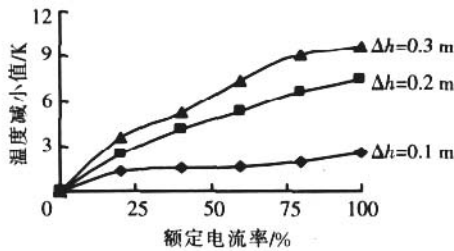


图4 散热器进出口高度对油温的影响

下变压器温度场及流场的分布。相对于没有增加前(图2),其流速增加,热点温度下降,这是因为增加散热器的进出口高度差后,在器身发热相同的条件下,可增加作用在冷却回路的浮力,提高回路中油的流动速度,从而降低了器身的热点温度。

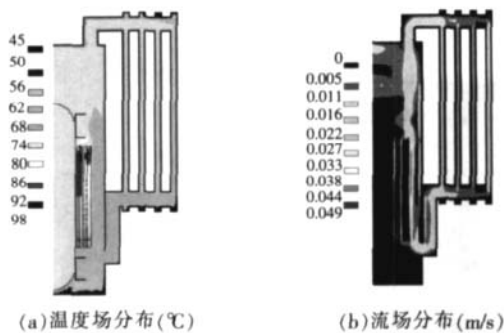


图5 改进结构后温度场、流场分布图

4 结语

笔者根据变压器油边界层的厚度和绕组的轴对称结构建立了热-流耦合的变压器温度场计算模型,模型中考虑了变压器油的物性参数随温度变化的特性和垫块、纸筒等绝缘材料对绕组散热的影响,并对不同形式绕组的离散进行了说明,使得计算得以简化。通过对SRN11-M-800/10混合绝缘结构液浸式变压器的计算与实测比较,证明了热-流耦合场计算模型的合理性。计算表明:高压绕组外表面的

2/3高度区域对流比较强烈,热点温升出现在绕组的上端部,通过增加散热器进出口的高度差可以明显降低其热点温升。

参考文献:

- [1] 贺以燕, 郭振岩. 不燃油和难燃油及其变压器的发展[J]. 变压器, 2000, 37(8): 4-7.
- [2] 徐子宏, 王强, 徐文多, 等. 耐高温液浸式变压器及技术[C]//第5届输配电技术国际会议, 2005: 1058-1061.
- [3] 侯盈, 鱼振民, 彭国平. 浅谈Beta Fluid高燃点油浸变压器[J]. 变压器, 2003(8): 16-19.
- [4] HWANG M D, GRADY W M, SANDERS H W. Calculation of Winding Temperatures in Distribution Transformers Subjected to Harmonic Currents [J]. IEEE Trans. on Power Delivery, 1988, 3(3): 1074-1079.
- [5] 丛龙飞. 油浸风冷变压器温度场的数值模拟[J]. 变压器, 2003, 40(5): 1-6.
- [6] 陈世省. 树脂浇注干式变压器绕组最热点位置的分析[J]. 变压器, 2002, 39(9): 8-12.
- [7] 傅晨钊. 变压器绕组温度场的二维数值计算[J]. 高电压技术, 2002, 28(5): 10-12.
- [8] 傅晨钊. 电缆变压器绕组温度场的二维数值计算[J]. 电工电能新技术, 2002, 21(4): 46-50.
- [9] 谢毓城. 电力变压器手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [10] 尹克宁. 变压器设计原理[M]. 北京: 中国电力出版社, 2003.
- [11] 休斯 W F, 布赖顿 J A(美). 流体力学[M]. 徐燕侯, 译. 北京: 科学出版社, 2002.
- [12] 杨濯根. 流体力学有限元[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 1995.
- [13] 杨世铭, 陶文铨. 传热学(第3版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1998.
- [14] LEFEVRE A, MIEGEVILLE L, FOULADGAR J, et al. 3-D Computation of Transformers Overheating under Nonlinear Loads [J]. IEEE Trans on Magnetics, 2005, 41(5): 1564-1567.
- [15] 王秀春, 杨增军. 自然冷却高燃点油变压器温升计算方法[J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(7): 223-226.

(上接第121页)

3 结语

通过上述对比分析,可以看到,三元乙丙橡胶具有优良的力学性能、耐热老化性能、耐低温性能和耐臭氧性能,仅仅是耐受不了矿物油,应作为GIS密封圈的首选。在密封部位涉及到矿物油时,应该首选丁腈橡胶,其次可以选用氯丁橡胶。如果密封部位虽接触油但不是矿物油,则也不必选用丁腈橡胶或氯丁橡胶,仍可以选用三元乙丙橡胶。在密封状

态下,若O形圈不接触空气和臭氧,则不必将丁腈橡胶耐臭氧性能较差视为缺点。

最后有必要指出,上述对比分析特别是在各性能中的优劣或强弱排序不是绝对的,一些性能可以通过调整配方进行改善。另外,同一类橡胶,其常用品种有数十种之多,不同合成橡胶厂家的产品性能有相当大的不同,这也给橡胶配方提供了变更空间,从而能在一定范围内满足GIS厂家的特殊要求。