

引文:王新生, 胡旭, 魏祥和, 等. 全氟醚橡胶在甲醇环境中的溶胀行为与机理[J]. 油气储运, 2025, 44(9): 980–988.

WANG Xinsheng, HU Xu, WEI Xianghe, et al. Swelling behavior and mechanism of perfluoro rubber in methanol environments[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2025, 44(9): 980–988.

全氟醚橡胶在甲醇环境中的溶胀行为与机理

王新生¹ 胡旭¹ 魏祥和¹ 刘松² 吴海洋¹ 吴雪玲³ 廖柯熹³ 邱姝娟¹

1. 国家管网集团西部管道公司·新疆多介质管道安全输送重点实验室; 2. 国家管网集团生产部;
3. 西南石油大学石油与天然气工程学院

摘要:【目的】随着“双碳”战略的推进,作为替代燃料的甲醇管道输送需求逐步增长。然而,甲醇作为强极性有机溶剂,可能引起氟橡胶类密封材料发生溶胀,材质性能劣化,影响管道输送密封安全。当前针对全氟醚橡胶(FFKM)在甲醇环境中的溶胀行为与机理认知还有待进一步研究。【方法】为揭示 FFKM 在无水与含水甲醇中的溶胀行为及机制,以期对密封材料选型与改性提供理论依据,基于高温高压动态反应釜试验平台,依据标准加工了 FFKM 拉伸与压缩试样,分别在无水与含水(质量分数 8%)甲醇溶液中浸泡 7 天。通过扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱以及万能材料试验机等技术手段,分析试样体积、质量、表面与断口形貌、力学性能与官能团结构变化,系统评估 FFKM 在甲醇溶液中的溶胀行为。【结果】FFKM 在无水甲醇中出现显著的体积膨胀(18.18%)与质量增加(1.94%),同时邵氏硬度下降 7.77%,拉伸强度降低 18.7%,表明其密封性能与结构完整性受到严重破坏。在含水(质量分数 8%)甲醇环境下,体积变化率仅为 4.5%,拉伸强度降低 12.5%,邵氏硬度降低 2.88%。在无水甲醇溶液中,材料表面出现突起、凹坑及纤维状结构,断口变为多孔性结构,微观结构受损明显。红外光谱分析结果进一步揭示,TAIC 交联点中 C=O 与 CH₂ 特征峰在无水甲醇中显著削弱甚至消失,而主链—CF₃、—CF₂ 等氟结构相对稳定。在含水甲醇条件下,C=O 峰保留率提升,溶胀破坏程度下降。FFKM 在甲醇环境中的溶胀机理包括甲醇分子的扩散、与聚合物链形成氢键、聚合物链松弛。水分子可形成溶剂化层,削弱甲醇的破坏性作用,对结构起到保护效应。【结论】研究结果明确了 FFKM 在甲醇极性介质中的溶胀行为特征,为甲醇管道密封材料的耐溶胀设计提供了科学指导。该研究未涉及高温、长期老化等因素,未来可考虑多因素耦合条件下的材料行为演化。(图 15,表 2,参 21)

关键词: 甲醇; 全氟醚橡胶; 溶胀; 机理

中图分类号: TE832

文献标识码: A

文章编号: 1000-8241(2025)09-0980-09

DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2025.09.003

Swelling behavior and mechanism of perfluoro rubber in methanol environments

WANG Xinsheng¹, HU Xu¹, WEI Xianghe¹, LIU Song², WU Haiyang¹, WU Xueling³, LIAO Kexi³, QIU Shujuan¹

1. PipeChina West Pipeline Co., Ltd./Xinjiang Key Laboratory for Transportation Safety of Multi-Medium Pipelines;

2. Production Department of China Oil & Gas Pipeline Network Corporation;

3. School of Oil & Natural Gas Engineering, Southwest Petroleum University

Abstract: [Objective] With the advancement of the “dual carbon” strategy, the demand for pipeline transportation of methanol as an alternative fuel is gradually increasing. However, as a highly polar organic solvent, methanol may cause swelling of fluororubber-based sealing materials, leading to deterioration of material properties and affecting the sealing safety of pipeline transportation. Currently, the understanding of the swelling behavior and mechanism of perfluoro rubber (FFKM) in methanol environments needs further research. [Methods] To reveal the swelling behavior and mechanism of FFKM in anhydrous and water-containing methanol, and to provide a theoretical basis for the selection and modification of sealing materials, FFKM tensile and compression specimens, processed according to relevant standards, were immersed respectively in anhydrous methanol and 8% water-containing methanol solution for 7 days on a high-

temperature and high-pressure dynamic reactor test platform. The swelling behavior of FFKM in methanol solution was systematically evaluated by analyzing the volume, mass, surface, and fracture morphology, as well as mechanical properties and functional group structure changes of the specimens through scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy and universal material testing machine. **[Results]** In anhydrous methanol, FFKM exhibited significant volume expansion (18.18%) and mass increase (1.94%). Meanwhile, the Shore hardness decreased by 7.77% and the tensile strength dropped by 18.7%, indicating severe damage to its sealing performance and structural integrity. In an 8% water-containing methanol environment, the volume change rate was only 4.5%, the tensile strength decreased by 12.5%, and the hardness declined by 2.88%. In anhydrous methanol solution, protrusions, pits and fibrous structures appeared on the material surface, and the fracture became a porous structure, with obvious damage to the microstructure. The results of infrared spectroscopic analysis further revealed that the characteristic peaks of C=O and CH₂ in the TAIC cross-linking point were significantly weakened or even disappeared in anhydrous methanol, while the fluorine structures such as —CF₃ and —CF₂ in the main chain were relatively stable. In the water-containing methanol environment, the retention rate of C=O peak increased and the degree of swelling damage decreased. The swelling mechanism of FFKM in a methanol environment involves the diffusion of methanol molecules, the formation of hydrogen bonds with polymer chains, and subsequent segmental relaxation and structural destruction. Water molecules can form a solvation layer, weakening the destructive effect of methanol and protecting the structure. **[Conclusion]** The research results have clarified the swelling behavior of FFKM in methanol polar medium, offering scientific guidance for the anti-swelling design of methanol pipeline sealing materials. However, this study does not involve factors such as high temperature and long-term aging. The evolution of material behavior under multi-factor coupling conditions can be considered in future studies. (15 Figures, 2 Tables, 21 References)

Key words: methanol, perfluoro rubber, swelling, mechanism

近年来,随着“双碳”战略推进,甲醇作为汽车代用燃料相关研究逐渐受到关注^[1]。随着甲醇需求量不断攀升,从经济角度出发,长距离管道运输甲醇成为首选。甲醇作为一种无色透明的含氧燃料,同时也是一种有机溶剂,对长距离管道关键设备(阀门、泵等)的氟橡胶密封件具有溶胀与龟裂效应^[2-4],也会对材料的力学性能产生影响^[5],加速材料的劣化过程,这已成为制约甲醇长距离管输的技术难题之一。

鉴于此,国内外研究者尝试通过改性手段,探索性能更优越的氟橡胶^[6-11]。特别是全氟醚橡胶(FFKM),相较于其他氟橡胶,表现出卓越的化学稳定性,能够应用于极端的工作条件与介质环境^[12-13]。邢华艳等^[14]独立合成了 FFKM-G802 全氟醚橡胶,分子链中所有氢原子均被氟原子取代,从硫化特性、物理性能、老化性能等方面与另外 3 种进口全氟醚橡胶进行对比,发现 FFKM-G802 全氟醚橡胶的多项性能均优于国内外同类型产品。卓文越等^[12]运用扫描电子显微镜、红外光谱以及动态力学热分析等技术手段,对 FFKM 在氧化介质 N₂O₄ 中的老化行为进行了深入研究,并揭示了 FFKM 交联网络的降解机制。Akhlaghi 等^[15-17]探讨了氟橡胶在不同温度与介质环境下的劣化机制,发现大多数氟橡胶通过“脱氟化氢”反应形成双键,随后双

键受到亲核攻击而断裂,导致化学降解。然而,关于全氟醚橡胶的性能稳定性及其在甲醇介质中的溶胀机制研究极少。

为此,利用高压反应釜开展甲醇溶胀试验,通过扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱分析仪以及万能材料试验机等设备,对全氟醚橡胶在不含水甲醇与含水(质量分数 8%)甲醇溶液中的形态变化、力学性能变化及官能团变化进行综合分析,揭示甲醇对 FFKM 的溶胀机制,以期为长距离输送甲醇管道密封材料的适应性研究提供理论支撑。

1 甲醇溶胀试验

溶胀试验选用的 FFKM 由四川赛尔云密封件厂家制备,生胶为四氟乙烯、全氟甲基乙烯基醚以及硫化剂合成。FFKM 体系(图 1)中添加炭黑为填料,采用平板硫化剂硫化,硫化剂使用三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC),可提高分析交联密度。

根据 GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩永久变形的测定》,将 FFKM 加工成圆柱压缩试样(直径为 13.0 mm,高度为 6.3 mm);根据 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性

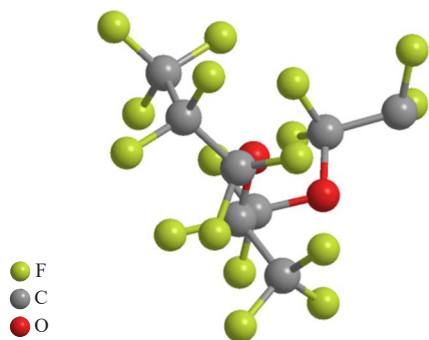


图 1 全氟醚橡胶(FFKM)单体化学结构图
Fig. 1 Chemical structure diagram of perfluoro rubber (FFKM) monomer

能的测定》，将 FFKM 加工成 I 型哑铃形持久拉伸试样(图 2、表 1)。每组试验分别准备 4 个哑铃拉伸试样、3 个圆柱压缩试样。



图 2 I 型哑铃形持久拉伸试样图
Fig. 2 Diagram of Type I dumbbell-shaped specimen for long-term tensile test

表 1 I 型哑铃形持久拉伸试样尺寸参数表
Table 1 Dimensional parameter for Type I dumbbell-shaped specimen for long-term tensile test

试样最小 总长度/ mm	端部 宽度/ mm	狭窄部分 长度/ mm	狭窄部分 宽度/ mm	半径/mm	
				过渡边 外侧	过渡边 内侧
115	25.0±1.0	33.0±2.0	6.0 ₀ ^{+0.4}	14.0±1.0	25.0±2.0

甲醇溶胀试验装置为自研高温高压反应釜系统,包括制氮单元、釜体、温度压力控制单元以及废气处理单元(图 3)。根据 GB 338—2011《工业用甲醇》,设置无水与含水(质量分数 8%)甲醇溶液作为试验溶液。根据管道输送工况,设置试验温度为 20℃,试验压力为 10 MPa,试验周期为 7 天。

测试 FFKM 试验前后的体积变化率与质量变化率。采用邵氏硬度计(LXD-A)测试溶胀前后 FFKM 试样的硬度,并采用电子万能材料试验机(岛津 AG-50KNXPLUS)分别对 I 型哑铃形持久拉伸试样进行拉伸测试,对圆柱压缩试样进行压缩性能测试。

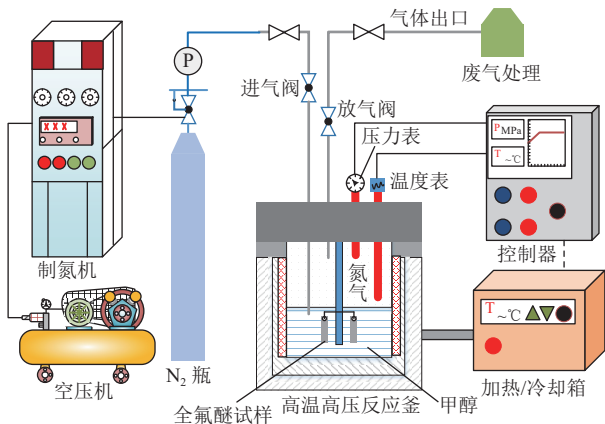


图 3 甲醇溶胀试验装置示意图
Fig. 3 Schematic diagram of the swelling test apparatus

将 FFKM 试样进行表面喷金处理,并采用蔡司 Sigma300 扫描电子显微镜对试样溶胀前后微观形貌和断口形貌变化进行分析。使用 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪对 FFKM 溶胀前后官能团变化进行分析。

2 结果讨论

2.1 体积与质量变化

在甲醇溶液浸泡后,FFKM 试样体积与质量均发生了变化(表 2)。FFKM 试样在不含水甲醇溶液溶胀后体积变化率高达 18.18%,表明不含水甲醇溶液对 FFKM 有很强的溶胀作用。相较于不含水甲醇溶液,含水(质量分数 8%)甲醇溶液的溶胀作用明显减弱。不含水甲醇溶液溶胀后质量变化率为 1.94%,而含水甲醇溶液溶胀后质量变化率仅为 0.30%。

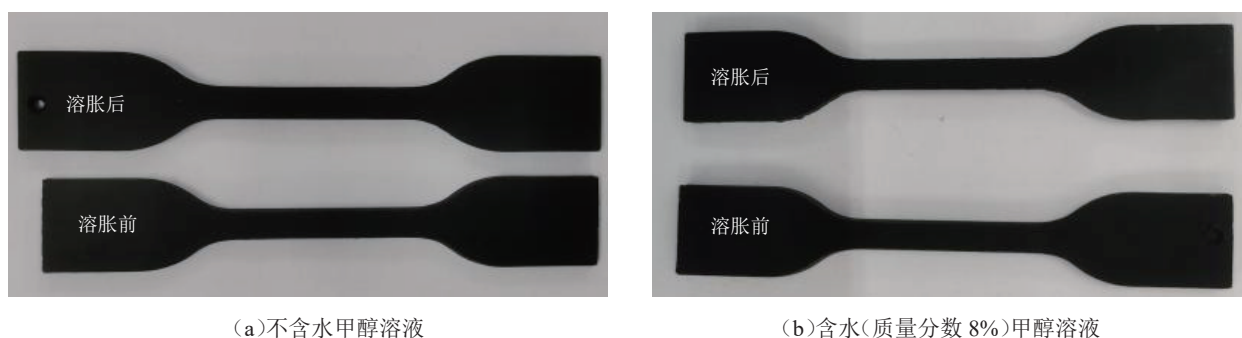
表 2 FFKM 试样溶胀前后体积与质量变化表
Table 2 Volume and mass changes of FFKM specimen before and after swelling

甲醇溶液 类型	体积/mL		体积 变化率	质量/g		质量 变化率
	溶胀前	溶胀后		溶胀前	溶胀后	
不含水	1.10	1.30	18.18%	2.58	2.63	1.94%
含水	1.10	1.15	4.50%	2.58	2.59	0.30%

2.2 表面形貌变化

FFKM 试样在甲醇溶液中浸泡 7 天后,试样表面颜色未发生明显变化,在不含水甲醇溶液中,FFKM 试样膨胀明显,出现永久变形(图 4)。

FFKM 溶胀前表面整体光滑,无明显缺陷(图 5)。但在甲醇溶液中浸泡后,两组试验试样表面均呈现粗糙不平的微观形貌,出现坑状缺陷,且在不含水甲醇溶胀后试样表面被破坏更显著。在不含水甲醇溶液中,

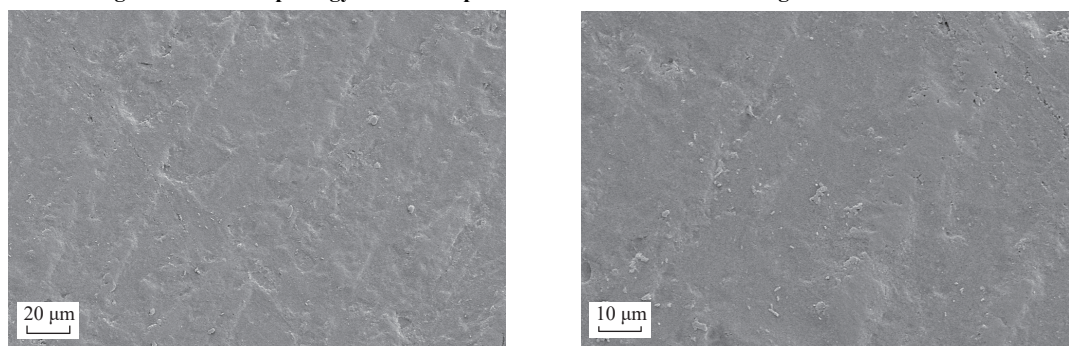


(a) 不含水甲醇溶液

(b) 含水(质量分数 8%)甲醇溶液

图 4 FFKM 试样在甲醇溶液中溶胀前后宏观形貌图

Fig. 4 Macromorphology of FFKM specimen before and after swelling in methanol solution



(a) 电子显微镜放大 500 倍

(b) 电子显微镜放大 1 000 倍

图 5 溶胀前 FFKM 试样微观形貌图

Fig. 5 Micromorphology of FFKM specimen before swelling

溶胀后试样表面出现突起以及一些纤维状结构, 甲醇与橡胶中某些添加剂、低聚物发生溶出或溶胀-收缩过程, 破坏了原本均匀的橡胶结构。在凹坑缺陷中, 还存

在不同形状与大小的颗粒(图 6)。在含水(质量分数 8%)甲醇溶液中, 样品表面粗糙, 有颗粒状、块状及孔隙结构, 显示出复杂微观形貌(图 7)。溶胀后试样表

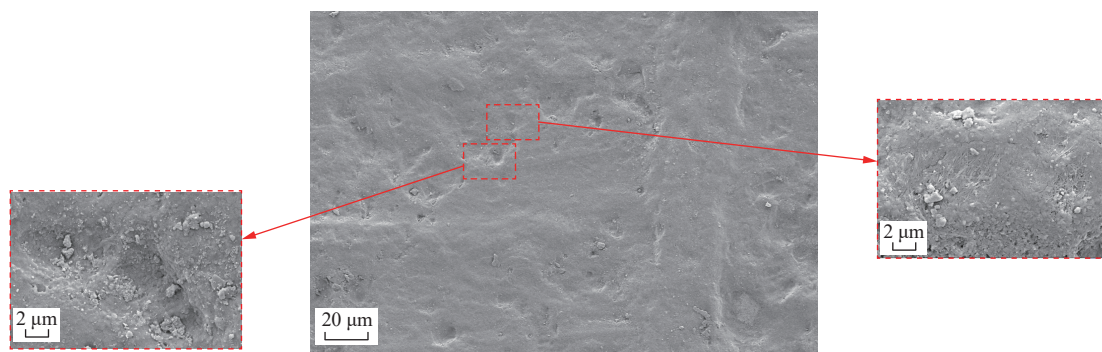


图 6 不含水甲醇溶液溶胀后 FFKM 试样微观形貌图

Fig. 6 Micromorphology of FFKM specimen after swelling in anhydrous methanol solution

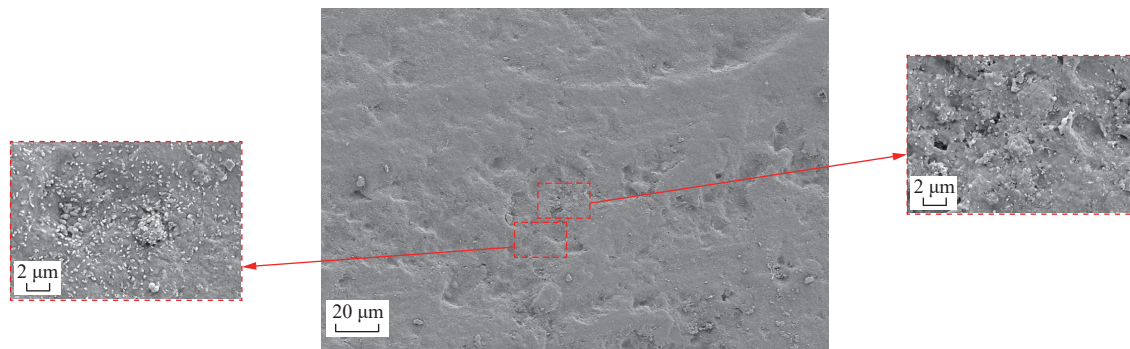


图 7 含水(质量分数 8%)甲醇溶液溶胀后 FFKM 试样微观形貌图

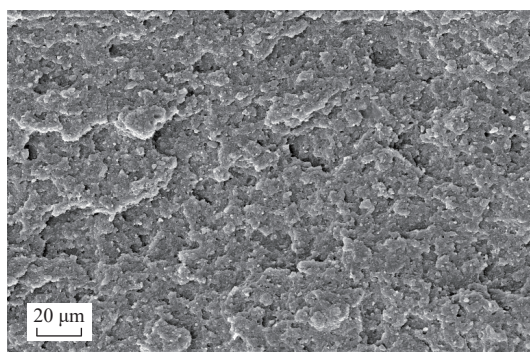
Fig. 7 Micromorphology of FFKM specimen after swelling in water-containing methanol solution

面出现很多不规则颗粒状结构,可能是因甲醇的极性
及水的存在,使橡胶中部分可溶成分溶出,或橡胶大
分子链段发生溶胀、重排。水分子与甲醇分子渗透进
橡胶网络,破坏分子间作用力,导致微观结构发生改变。

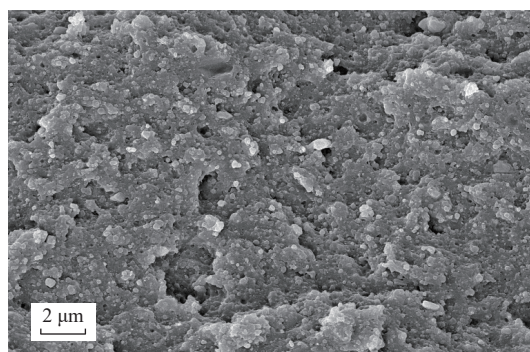
2.3 断口形貌变化

观察未溶胀 FFKM 试样断口形貌(图 8)可知,断口
表面可见有很多凹凸不平的台阶,在 5 000 倍扫描电子
显微镜放大下,观察到有大量填料颗粒均匀分布于胶体
内部。通过对比 FFKM 试样在两种溶液中的断口形貌

(图 9、图 10)可知,在不含水甲醇环境中,FFKM 试样
被破坏更明显,其断口台阶高度降低,且台阶整体变小,
表面粗糙度下降,未观察到韧窝,但存在更大的孔隙缺陷,
这可能是 FFKM 试样在甲醇中溶胀析出物质,而溶
出物脱离后留下的空间形成孔隙。在含水(质量分数
8%)甲醇溶液中溶胀后,断口表现为粗糙区出现凹凸不
平的台阶和类似于韧窝的凹坑,表明在溶胀后,FFKM
试样弹性良好,拉伸过程发生延性断裂。但断口表面
还存在颗粒状物质,这是在甲醇环境中形成的溶出物。



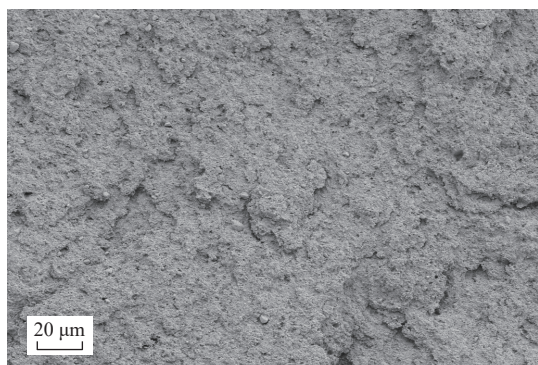
(a)电子显微镜放大 500 倍



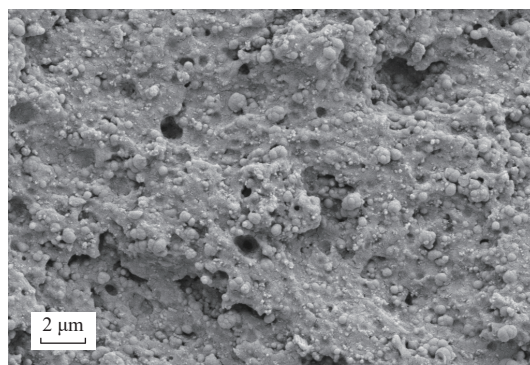
(b)电子显微镜放大 5 000 倍

图 8 未溶胀 FFKM 试样断口微观形貌图

Fig. 8 Micromorphology of the fracture of unswollen FFKM specimen



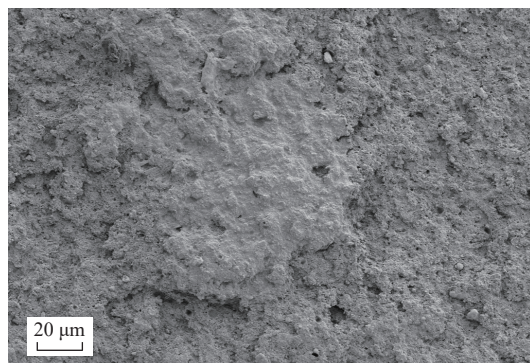
(a)电子显微镜放大 500 倍



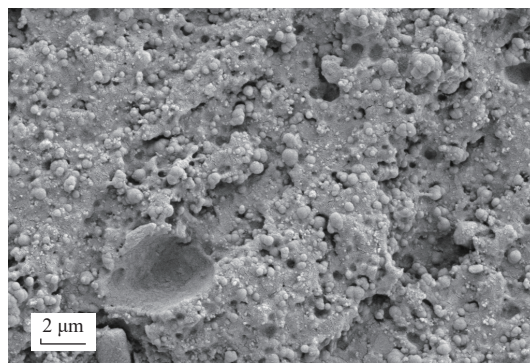
(b)电子显微镜放大 5 000 倍

图 9 不含水甲醇溶液溶胀后 FFKM 试样断口微观形貌图

Fig. 9 Micromorphology of the FFKM specimen fracture after swelling in anhydrous methanol solution



(a)电子显微镜放大 500 倍



(b)电子显微镜放大 5 000 倍

图 10 含水(质量分数 8%)甲醇溶液溶胀后 FFKM 试样断口微观形貌图

Fig. 10 Micromorphology of the FFKM specimen fracture after swelling in water-containing methanol solution

2.4 力学性能变化

分析 FFKM 试样在甲醇溶液环境中溶胀前后的硬度变化(图 11)可知, 在不含水甲醇溶液中, FFKM 试样溶胀后邵氏硬度显著下降, 从 93.9 降至 86.6, 降幅达到 7.77%。这表明材料在不含水甲醇溶液中发生了明显的溶胀或化学变化, 导致邵氏硬度大幅降低。甲醇可能渗入材料内部, 破坏了材料的分子间作用力或交联结构, 使其变软。在含水(质量分数 8%)甲醇溶液中, FFKM 试样邵氏硬度下降 2.88%, 为 91.2, 相较于不含水甲醇溶液, 邵氏硬度变化较小, 说明水的加入改变了甲醇溶液对材料的作用效果。

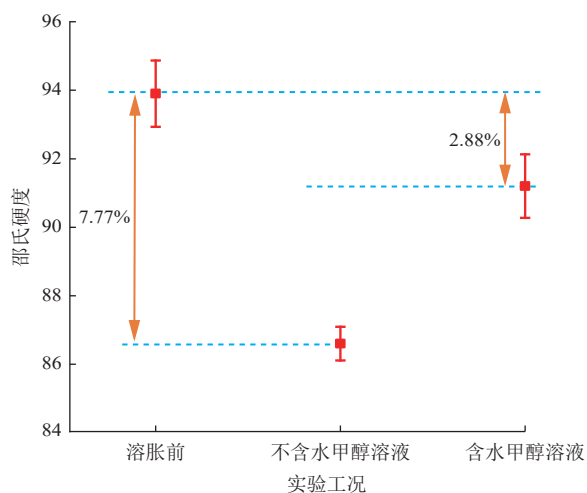


图 11 FFKM 试样在甲醇溶液溶胀前后硬度变化图

Fig. 11 Hardness change of FFKM specimen before and after swelling in methanol solution

分析 FFKM 在甲醇溶液环境中溶胀前后压缩性能变化(图 12)可知, 溶胀前, 压缩应力约 369.2 MPa, 处于较高水平。在不含水甲醇溶液浸泡 7 天后, 压缩应力大幅降至约 345.8 MPa, 在含水(质量分数 8%)甲醇溶液中浸泡 7 天后, 压缩应力降至 357.0 MPa, 表明水

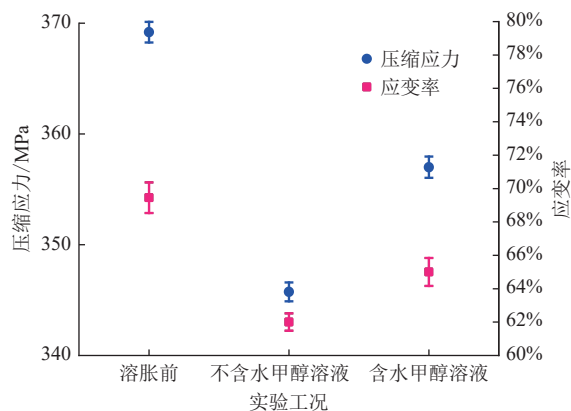


图 12 FFKM 试样在甲醇溶液溶胀前后压缩性能变化图

Fig. 12 Compression property change of FFKM specimen before and after swelling in methanol solution

的加入在一定程度上阻碍了甲醇对 FFKM 压缩性能的破坏。在不含水甲醇溶液中, FFKM 应变率由 69.4% 降至 62.0%, 变形速率减慢, 可能导致材料在压缩后难以紧密填充密封界面的微小缝隙和不平整处, 密封效果不佳。在含水(质量分数 8%)甲醇溶液中, FFKM 应变率降至约 65.0%, 说明水的存在使材料变形速率有所恢复。

分析 FFKM 试样在甲醇溶液环境中溶胀前后拉伸性能变化(图 13)可知, 溶胀前 FFKM 试样拉伸强度为 17.46 MPa, 而在不含水甲醇溶液溶胀后, 拉伸强度降至 14.2 MPa, 拉伸性能下降 18.7%。在含水(质量分数 8%)甲醇溶液中浸泡 7 天后, FFKM 试样拉伸强度为 15.27 MPa, 拉伸性能下降 12.5%, 但相较不含水甲醇溶液试验试样, 拉伸性能下降减缓。可见, 溶胀前材料能承受的拉伸应力最大, 材料强度最高。FFKM 试样在不含水甲醇环境中强度最低, 在相同应变时, 其对应拉伸应力最小, 其原因可能是甲醇渗入使材料结构变疏松, 分子间作用力减弱, 降低了其抵抗变形的能力。

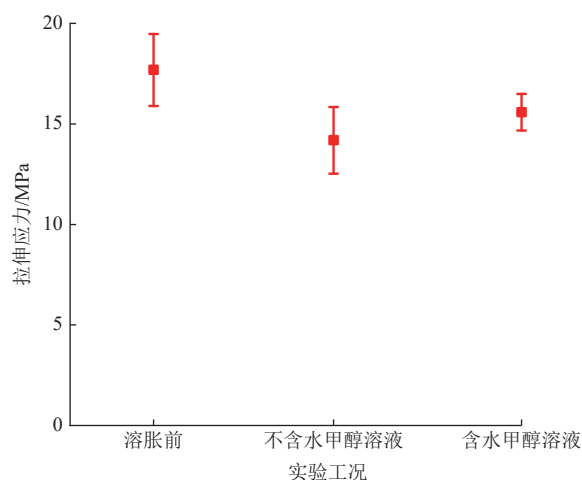


图 13 FFKM 试样在甲醇溶液溶胀前后拉伸性能变化图

Fig. 13 Tensile property change of FFKM specimen before and after swelling in methanol solution

2.5 官能团变化

根据 FFKM 试样在甲醇溶液中溶胀前后的红外光谱图(图 14)可知, 885 cm^{-1} 处对应全氟甲基乙烯基醚— CF_3 基团的吸收峰。 $1\,141\text{ cm}^{-1}$ 处与 $1\,201\text{ cm}^{-1}$ 处的强峰对应于— CF_2 基团的对称与非对称伸缩振动, 硫化剂引入的 C—O 键增强了 $1\,141\text{ cm}^{-1}$ 处的相对强度。 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处为—CF 吸收峰, $1\,691\text{ cm}^{-1}$ 处为—C=O—吸收峰, $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处与 $2\,921\text{ cm}^{-1}$ 处为— CH_2 —吸收峰, 均为 TAIC 特征结构^[12]。在不含水甲醇溶液环境

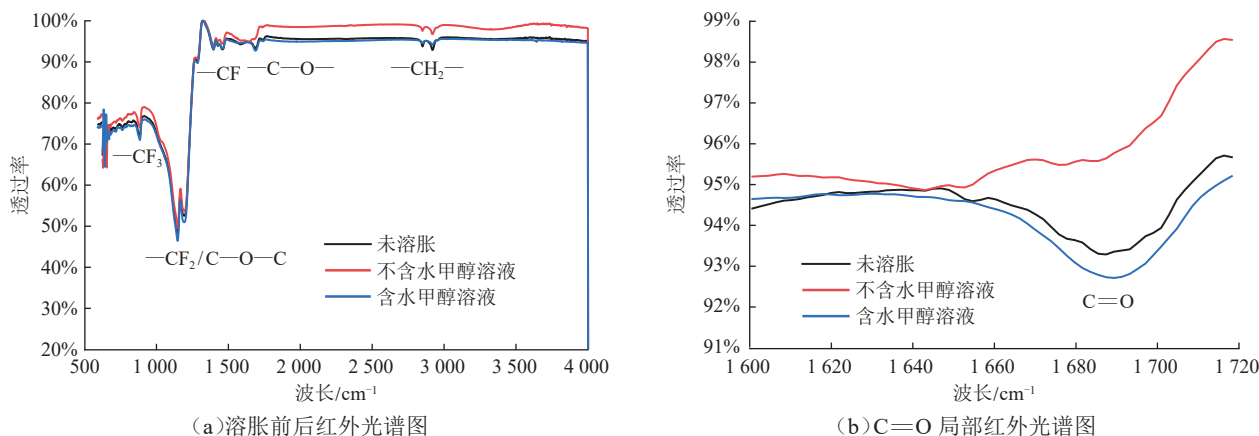


图 14 FFKM 试样在甲醇溶液中溶胀前后的红外光谱图
Fig. 14 Infrared spectra of FFKM specimen before and after swelling in methanol solution

中, TAIC 特征结构 $C=O$ 消失, $-CH_2-$ 强度减弱, 说明不含水甲醇溶液对硫化交联点结构具有破坏性, 水在一定程度上保护了 FFKM 试样被甲醇破坏。而 FFKM 主链 ($-CF_3$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF$ 等) 与侧基相关分子结构特征峰几乎不变, 说明甲醇对 FFKM 主链与侧基不具备破坏性。

3 溶胀行为与机理

FFKM 试样在甲醇溶液中的溶胀机理可分为 3 个阶段(图 15, 其中带有“ $-OH$ ”官能团的分子代表作为活性位点的甲醇): ①扩散阶段, 甲醇分子通过扩散机制进入 FFKM 的聚合物网络内部。甲醇分子借助其热运动, 从外部溶液的高浓度区域向橡胶内部的低浓度区域扩散。②氢键作用阶段, 甲醇分子的“ $-OH$ ”官能团与 FFKM 聚合物链上的氧原子之间形成氢键。这种氢键作用破坏了橡胶聚合物链之间的原始相互作用。③聚合物链松弛阶段, 由于氢键的形成, 橡胶聚合物链之间的相互作用力减弱, 导致聚合物链松弛, 链段

间距离增大^[18], 宏观上表现为橡胶溶胀, 并伴随有内部填料溶出^[19-21]。

在含水甲醇溶液中, 强极性的水分子与甲醇分子可以通过氢键形成致密的溶剂网络, 而全氟醚分子则主要依靠范德华力、偶极-诱导偶极等弱相互作用被包埋在溶剂化层中, 从而获得一定的稳定性。在不含水甲醇溶液中, 甲醇可能表现出更强的反应活性, 对全氟醚分子造成影响, 除了可能引发醚键断裂外, 还可能诱导其他类型的结构降解或破坏性反应。同时, 全氟醚结构中含有氟原子, 氟原子具有极强的电负性。在不含水甲醇溶液中, 甲醇分子的极性作用可能会改变全氟醚分子中的电子云分布, 导致其化学键的稳定性降低。而在含水甲醇溶液中, 水分子与甲醇分子的共同作用对全氟醚分子电子云分布的影响相对较小, 从而使得全氟醚的结构相对更稳定, 不易遭受破坏。

4 结论

通过高压反应釜开展为期 7 天的甲醇溶胀试验, 利用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱分析仪以及万能材料试验机等设备, 综合分析 FFKM 在无水与含水(质量分数 8%)甲醇溶液中的形态变化、力学性能变化以及官能团变化规律。研究结果揭示了甲醇对 FFKM 的溶胀机制, 为长距离输送甲醇管道密封材料的适应性研究提供了理论支撑。

1) FFKM 在无水甲醇中发生显著溶胀, 体积增加 18.18%, 质量增加 1.94%, 邵氏硬度下降 7.77%, 拉伸强度下降 18.7%, 表明甲醇在无水状态下对材料的渗透与结构破坏作用更强。而在含水(质量分数 8%)甲

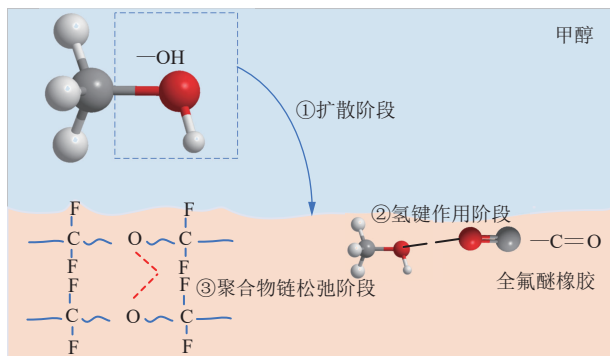


图 15 FFKM 试样在甲醇溶液中的溶胀机理示意图
Fig. 15 Schematic diagram of the swelling mechanism of FFKM specimen in methanol solution

醇溶液中,上述变化趋势明显减缓,体积增长仅4.5%,拉伸强度下降12.5%,说明水的引入在一定程度上对甲醇的破坏性作用具有抑制效果。

2)扫描电子显微镜结果显示,FFKM在无水甲醇中表面形成大量凹坑、突起及纤维状结构,断口由原先的规则台阶结构转变为粗糙多孔形貌,表现出严重的微观结构损伤;在含水甲醇中则表现的相对平缓,断口仍保有一定台阶结构与韧窝特征,表明材料仍具有部分延展性与弹性。力学测试也表明甲醇环境削弱了橡胶交联网络的稳定性,导致材料弹性与密封性能下降。

3)在无水甲醇中,TAIC交联点的C=O与CH₂特征吸收峰显著减弱甚至消失,反映出硫化交联结构受到破坏,而主链上的一CF₃、—CF₂等结构保持稳定。在含水环境中,交联结构的破坏程度减轻,C=O峰保留率明显提高。结合分子作用过程分析可知,甲醇对FFKM的溶胀机制主要经历扩散、氢键作用以及聚合物链松弛3个阶段。尤其在无水甲醇中,这一过程更剧烈,甚至可能诱导醚键断裂,导致橡胶网络结构大规模崩解。而水分子的引入可在材料表面形成溶剂化层,削弱甲醇分子与聚合物链的直接作用,从而起到保护材料结构的作用。

参考文献:

- [1] 赵赏鑫,庞贵良,邱姝娟,于达,史博会,温凯,等.成品油管道增输甲醇的工艺技术探讨[J]. 油气储运, 2025, 44(8): 874–881. DOI: [10.6047/j.issn.1000-8241.2025.08.004](#).
- ZHAO S X, PANG G L, QIU S J, YU D, SHI B H, WEN K, et al. Technical discussion on incorporating methanol transport in product oil pipelines[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2025, 44(8): 874–881.
- [2] 刘明,张连栋,孙志华,高蒙,闫巍,赵明亮.典型氟橡胶密封材料热空气老化试验研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2025, 45(1): 137–147. DOI: [10.11902/1005.4537.2024.297](#).
- LIU M, ZHANG L D, SUN Z H, GAO M, YAN W, ZHAO M L. Assessment on performance decay induced by hot air aging for typical fluoroelastomer sealing materials[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2025, 45(1): 137–147.
- [3] 王翔,郭拥军,张建军.甲醇、汽油及甲醇汽油作内燃机燃料的性质比较[J]. 化工时刊, 2005, 19(3): 46–49. DOI: [10.3969/j.issn.1002-154X.2005.03.017](#).
- WANG X, GUO Y J, ZHANG J J. Comparison of methanol, gasoline and methanol-gasoline as motor fuel[J]. Chemical Industry Times, 2005, 19(3): 46–49.
- [4] 李华静,梁耀东,孙喜荣,麻磊,周安宁.甲醇汽油对橡胶的溶胀性[J]. 石油化工, 2016, 45(10): 1236–1242. DOI: [10.3969/j.issn.1000-8144.2016.10.014](#).
- LI H J, LIANG Y D, SUN X R, MA L, ZHOU A N. Swelling property of rubber materials in methanol gasoline[J]. Petrochemical Technology, 2016, 45(10): 1236–1242.
- [5] SIMON A, PEPIN J, BERTHIER D, MÉO S. Degradation mechanism of FKM during thermo-oxidative aging from mechanical and network structure correlations[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 208: 110271. DOI: [10.1016/j.polyimdegradstab.2023.110271](#).
- [6] 元明,贾现召,石建永,许泽华,张嘉琦.不同填料氟橡胶复合材料高温性能研究[J]. 润滑与密封, 2021, 46(2): 106–113. DOI: [10.3969/j.issn.0254-0150.2021.02.016](#).
- QI M, JIA X Z, SHI J Y, XU Z H, ZHANG J Q. Study on high temperature properties of fluorine rubber composites with different fillers[J]. Lubrication Engineering, 2021, 46(2): 106–113.
- [7] 李越,程文佳,刘明泰,尤黎明,徐凤祥,李光大,等.碳纳米管改性氟橡胶的性能研究[J]. 中国塑料, 2023, 37(3): 7–12. DOI: [10.19491/j.issn.1001-9278.2023.03.002](#).
- LI Y, CHENG W J, LIU M T, YOU L M, XU F X, LI G D, et al. Study on performance of carbon nanotube-modified fluoroelastomers[J]. China Plastics, 2023, 37(3): 7–12.
- [8] QIU Z Y, GAO J C, WU Y D, WANG L F, BAI Z K, WEI Y L, et al. Synthesis of the aureus nano-silica utilizing acid orange 7 for strengthening and coloring fluororubber[J]. Journal of Polymer Research, 2024, 31(8): 244. DOI: [10.1007/s10965-024-04091-4](#).
- [9] 胡晓阳,帅长庚,杨雪.聚四氟乙烯微粉对改性氟橡胶摩擦磨损性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(7): 69–73, 80. DOI: [10.16865/j.cnki.1000-7555.2019.0207](#).
- HU X Y, SHUAI C G, YANG X. Effects of polytetrafluoroethylene micro powder on friction and wear properties of fluororubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(7): 69–73, 80.
- [10] 马敏春,陈强,胡全超,陈骏逸,赵永仙.盐酸介质老化对三元乙丙橡胶结构与性能的影响[J]. 弹性体, 2023, 33(1): 5–10. DOI: [10.3969/j.issn.1005-3174.2023.01.002](#).
- MA M C, CHEN Q, HU Q C, CHEN J Y, ZHAO Y X. Effect of aging in hydrochloric acid medium on structure and properties of EPDM[J]. China Elastomerics, 2023, 33(1): 5–10.

- [11] 宋玉倩, 梁刚. FKM 和 FFKM 在不同硫化体系下其对密封件最高使用温度的影响[J]. 橡塑技术与装备, 2023, 49(5): 39–44. DOI: [10.13520/j.cnki.rpte.2023.05.010](https://doi.org/10.13520/j.cnki.rpte.2023.05.010).
SONG Y Q, LIANG G. The influence of FKM and FFKM on the maximum service temperature of seals under different vulcanization systems[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2023, 49(5): 39–44.
- [12] 卓文越, 王启龙, 杨国, 李杲, 张欢, 许文, 等. 全氟醚橡胶在四氧化二氮中的老化行为和机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(3): 40–47, 55. DOI: [10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0050](https://doi.org/10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0050).
ZHUO W Y, WANG Q L, YANG G, LI G, ZHANG H, XU W, et al. Aging behaviors and mechanisms of perfluorinated elastomer in oxidation medium N_2O_4 [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(3): 40–47, 55.
- [13] 冯洪福, 苏有学, 孙超超, 李娜, 刘晓强, 张廷健, 等. 耐高温全氟醚橡胶复合材料研究进展与展望[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(7): 185–190. DOI: [10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0150](https://doi.org/10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0150).
FENG H F, SU Y X, SUN C C, LI N, LIU X Q, ZHANG T J, et al. Progress and prospect of high temperature resistant perfluoroether rubber composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(7): 185–190.
- [14] 邢华艳, 刘波, 郭澎湃, 苏小龙, 龚蓉. 国产全氟醚橡胶的开发与应用[J]. 有机氟工业, 2023(1): 20–23.
XING H Y, LIU B, GUO P P, SU X L, GONG R. Development and application of domestic perfluoroether rubber[J]. Organo-Fluorine Industry, 2023(1): 20–23.
- [15] AKHLAGHI S, POURRAHIMI A M, SJÖSTEDT C, BELLANDER M, HEDENQVIST M S, GEDDE U W. Degradation of fluoroelastomers in rapeseed biodiesel at different oxygen concentrations[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 136: 10–19. DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2016.12.006](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.12.006).
- [16] MITRA S, GHANBARI-SIAHKALI A, KINGSHOTT P, ALMDAL K, KEM REHMEIER H, CHRISTENSEN A G. Chemical degradation of fluoroelastomer in an alkaline environment[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(2): 195–206. DOI: [10.1016/S0141-3910\(03\)00235-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00235-0).
- [17] 李杲, 卓文越, 杨国, 牛艳华, 李光宪. 多因素耦合作用下丁腈橡胶的老化行为和机理研究[J]. 高分子学报, 2021, 52(7): 762–774. DOI: [10.11777/j.issn1000-3304.2020.20246](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2020.20246).
LI G, ZHUO W Y, YANG G, NIU Y H, LI G X. Study on the aging behaviors and mechanism of nitrile rubber under multiple coupled factors[J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52(7): 762–774.
- [18] 张美娟, 王忠. 甲醇-生物柴油对低压橡胶油管影响的试验研究[J]. 车用发动机, 2021(3): 82–87. DOI: [10.3969/j.issn.1001-2222.2021.03.014](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-2222.2021.03.014).
ZHANG M J, WANG Z. Effect of methanol-biodiesel on low-pressure rubber tubing[J]. Vehicle Engine, 2021(3): 82–87.
- [19] 陈龙, 崔雨果, 康海澜, 方庆红. 氟橡胶复合材料在不同浓度硝酸溶液中的腐蚀行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(9): 47–52. DOI: [10.16865/j.cnki.1000-7555.2019.0252](https://doi.org/10.16865/j.cnki.1000-7555.2019.0252).
CHEN L, CUI Y G, KANG H L, FANG Q H. Corrosion of fluororubber composite in different mass fractions of hot nitric acid solution[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(9): 47–52.
- [20] SHI H N, ZHAO Y J, SU Y P, HU S, SHI Y M, SHI X Y. Thermal oxidative aging behavior and lifetime prediction of fluoroether rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, 232: 111106. DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2024.111106](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.111106).
- [21] 常云飞, 廖明义, 温佳明. $NaBH_4/MCl_4$ 体系对液体端羧基氟橡胶的还原及还原机理[J]. 高等学校化学学报, 2022, 43(6): 20210835. DOI: [10.7503/cjcu20210835](https://doi.org/10.7503/cjcu20210835).
CHANG Y F, LIAO M Y, WEN J M. Reduction performance and mechanism of liquid terminated-carboxyl fluoroelastomers using $NaBH_4/MCl_4$ reduction system[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2022, 43(6): 20210835.

(编辑: 刘朝阳)

基金项目: 国家管网集团定向课题“成品油管道顺序输送甲醇关键技术研究”, SSCC202401。

作者简介: 王新生, 男, 1975 年生, 高级工程师, 1998 年毕业于中国石油大学(华东)自动化控制专业, 现主要从事输油气管道生产管理工作。地址: 新疆乌鲁木齐市新市区文创路创新广场 F 座二期, 830011。电话: 18609955460。Email: wangxs05@pipechina.com.cn

- Received: 2025-05-10
- Revised: 2025-06-06
- Online: 2025-06-19

