

# 甲酸/甲醇环境中密封橡胶的溶胀行为与力学性能研究

梁弘毅

重庆科技大学石油与天然气工程学院, 重庆

收稿日期: 2025年9月30日; 录用日期: 2025年10月21日; 发布日期: 2025年10月29日

## 摘要

在“双碳”战略背景下, 甲醇作为清洁能源和储能介质的重要性日益提升, 其长距离管道输送中的密封材料溶胀问题已成为关键挑战。本文系统研究了丁腈橡胶(NBR)、氟橡胶(FKM)和硅橡胶(VMQ)在含甲酸的甲醇环境中的溶胀行为与力学性能变化。结果表明, 甲酸显著抑制橡胶溶胀, 但同时也引发材料降解, 其中硅橡胶因Si-O键水解而出现“负溶胀”现象。温度升高加剧了溶胀与降解的竞争效应, 高压则普遍抑制溶胀进程。力学性能测试显示, 氟橡胶在甲酸环境中的抗拉强度下降高达45.9%, 而丁腈橡胶表现出最优的稳定性。本研究为甲醇输送系统中密封材料的选型与安全性评估提供了重要依据。

## 关键词

橡胶, 甲酸甲醇, 溶胀性能

# Study on the Swelling Behavior and Mechanical Properties of Sealed Rubber in Formic Acid/Methanol Environment

Hongyi Liang

College of Petroleum and Natural Gas Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

Received: September 30, 2025; accepted: October 21, 2025; published: October 29, 2025

## Abstract

Under the backdrop of the “Dual Carbon” strategy, methanol is gaining increasing importance as a clean energy source and energy storage medium. The swelling of sealing materials in its long-distance

pipeline transportation has become a critical challenge. This paper systematically investigates the swelling behavior and changes in mechanical properties of nitrile rubber (NBR), fluororubber (FKM), and silicone rubber (VMQ) in a methanol environment containing formic acid. The results indicate that formic acid significantly inhibits rubber swelling but also induces material degradation. Silicone rubber exhibited “negative swelling” due to the hydrolysis of Si-O bonds. Elevated temperatures intensified the competing effects of swelling and degradation, while high pressure generally suppressed the swelling process. Mechanical tests revealed that the tensile strength of fluororubber decreased by up to 45.9% in the formic acid environment, whereas nitrile rubber demonstrated the optimal stability. This study provides important insights for the selection and safety assessment of sealing materials in methanol transportation systems.

## Keywords

Rubber, Formic Acid/Methanol, Swelling Performance

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

在“双碳”战略推动下，甲醇作为清洁能源和储能介质的重要性日益凸显。研究表明，甲醇不仅具有储能容量大、周期长的优势，其液态特性相比氢能更具安全性，能够有效整合氢能利用与碳循环技术，在实现 2030 碳达峰、2060 碳中和目标中发挥着关键作用[1] [2]。随着甲醇需求量的快速增长，长距离管道输送成为经济可行的选择，但面临着一系列技术挑战，其中甲醇作为有机溶剂会对氟橡胶等密封材料产生溶胀和龟裂效应，导致力学性能下降和材料劣化，这不仅影响管道设备寿命，更威胁运输安全[3] [4]。

李华静和穆仕芳等[5] [6]研究发现，氟橡胶在 93#汽油中浸泡后，内径和线径变化率最小。而在 M15 甲醇汽油中，氟橡胶和硅橡胶溶胀明显，丁腈橡胶和三元乙丙橡胶抗溶胀性较好，且线径变化率相近，但丁腈橡胶的质量与内径变化率更低。然而，在 M100 甲醇汽油中，氟橡胶的溶胀性最为显著，其他橡胶溶胀性较小。在 M50 甲醇汽油的橡胶溶胀性中，丁腈橡胶在 E92 乙醇汽油与 M50 甲醇汽油浸泡后的溶胀一致，且浸泡后力学性能的降幅也基本一致；热重实验表明，两种溶液浸泡后，丁腈橡胶的基本结构没有变化。氟橡胶在 E92 乙醇汽油中无溶胀，且浸泡后力学性能几乎没有变化，在 M50 甲醇汽油中溶胀较大，浸泡后力学性能变化幅度较小；热重实验表明，两种溶液浸泡后，氟橡胶的基本结构没有变化，故氟橡胶适用于 M50 甲醇汽油[7] [8]。Jung 和 Zhang 等[9] [10]指出，橡胶的交联密度越高，溶胀程度越小。Boonstra 和 Taylor [11]指出，交联密度决定了橡胶分子链之间的连接程度，交联密度越高，溶剂分子越难进入橡胶内部。温度升高通常会导致溶胀加剧。高温会增加溶剂分子的动能，促进其向橡胶内部扩散。

本文通过对三种橡胶溶胀实验进行分析得到在不同环境下对不同橡胶的溶胀程度和力学结构变化。

## 2. 实验方法

### 2.1. 实验材料和设备

实验基体材料选用丁腈橡胶、氟橡胶、硅橡胶，这些橡胶具有良好的耐油性、耐溶剂性、耐磨性和较好的弹性，能在一定程度上抵抗甲醇的侵蚀并保持密封性能，见表 1。主要研究橡胶在不同环境中的溶胀程度，实验设备主要有高温高压动态腐蚀仪、电子天平、拉力测试、电子扫描电镜、傅里叶变换红外

光谱仪，见表 2。

三种弹性体——丁腈橡胶(NBR)、硅橡胶(VMQ)和氟碳橡胶(FKM)——按照行业标准协议进行加工，以制造 ISO 37 哑铃试样。在 50℃ ± 5℃ 的双辊轧机上，通过将氧化锌(5 phr)、硬脂酸(1 phr)、硫(2 phr)和 N550 炭黑(30phr)依次掺入基础聚合物中，在 160℃ ± 1℃、10 MPa 压力下硫化预定的 t90 固化时间，对 NBR 进行复合。VMQ 试样是通过用气相法二氧化硅(20 phr)和 2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷(1.5 phr)作为交联剂使基础聚合物均匀化，随后在 170℃ ± 2℃ 下压制固化 15 分钟来制备的。FKM 加工涉及在 80℃ ± 5℃ 的密炼机中将基础聚合物与氧化镁(3 phr)、氢氧化钙(6 phr)、MT 炭黑(20 phr)充分混合，然后进行两阶段固化过程，包括在 180℃ ± 1℃ 下加压硫化 30 分钟和在 230℃ ± 2℃ 下烘箱后固化 24 小时。使用带有 ISO 37 型哑铃模具的精密液压冲床进行模切前，在 23℃ ± 2℃ 和 50% ± 5% 相对湿度下进行 24 小时的切割，尺寸精度通过数字卡尺测量(三丰，±0.01 mm)进行验证。经放大 20 倍的光学显微镜证实，试样切割边缘光滑，无可见缺陷，确保符合 ISO 37 测试要求。

Table 1. Experimental materials  
表 1. 实验材料

| 试剂名称 | 规格  | 生产厂家      |
|------|-----|-----------|
| 甲醇   | 分析纯 | 麦克林       |
| 甲酸   | 分析纯 | 麦克林       |
| 丁腈橡胶 | -   | 博煜塑胶有限公司  |
| 硅橡胶  | -   | 博煜塑胶有限公司  |
| 弗橡胶  | -   | 博煜塑胶有限公司  |
| 氮气   | 分析纯 | 玖昌昊工贸有限公司 |

Table 2. Experimental equipment  
表 2. 实验设备

| 仪器名称      | 型号       | 生产厂家           |
|-----------|----------|----------------|
| 高温高压动态腐蚀仪 | FSY-2    | 江苏海安石油科研仪器有限公司 |
| 电热恒温干燥箱   | 866A     | 上海一恒科学仪器有限公司   |
| 电子天平      | CP114    | 奥豪斯仪器(常州)有限公司  |
| 拉力测试仪     | UTM4104X | 深圳三思纵横科技股份有限公司 |

2.2. 老化方法

实验程序涉及使用分析天平精确测量橡胶试样，以确定初始质量( $m_0$ )，然后用数字卡尺进行尺寸表征，以获得长度( $l$ )、宽度( $w$ )和厚度( $t$ )，从而计算初始体积( $V$ )。通过用甲醇稀释高纯度甲酸(≥98%)制备 1 mol/L 甲酸(HCOOH)溶液，并在装入反应体系之前，使用磁力搅拌器在 25℃ 下以 500 rpm 的速度均质化 30 分钟。膨胀实验在配备精密温度控制(±0.5℃)、氮气加压和磁力搅拌的高压反应器中进行，系统完整性通过压力衰减测试(0.5 MPa N<sub>2</sub> 保持 1 小时)。对于每种试验条件，将三份试样悬浮在甲酸/甲醇溶液中，通过连续氮气冲洗(99.999%纯度，200 mL/min，15 分钟)进行氧气吹扫，然后在受控温度(25℃~80℃)和压力(0.1~2 MPa)条件下开始溶胀试验。在 2 至 72 小时的持续时间内监测了时间膨胀行为，在仔细的表面干燥后，通过重量分析以指定的时间间隔(2、4、6、8、24、48 和 72 小时)收集数据，结果报告为平均值 ±

标准偏差, 来自三次测量, 以确保统计可靠性[12]。

### 2.3. 表面处理

在甲醇溶液中浸泡后, 橡胶试样经过了标准化的预处理, 以确保测量的准确性和再现性。首先用不起毛的滤纸或惰性吸收材料轻轻吸干多余的表面甲醇, 以防止膨胀的试样变形或吸收的溶剂排出。对于多孔或纹理表面, 通过短暂(5~10 秒)的低压氮气( $N_2$ )吹扫(0.1~0.2 MPa), 这是在后续重量分析中最大限度地减少挥发引起的质量波动的关键步骤。

### 2.4. 体积和质量溶胀

使用分辨率为 0.001 g 的分析天平监测每种暴露条件下老化和原始样品的重量随时间的变化, 同时用数字卡尺(精度 $\pm 0.01$  mm)精确测量尺寸变化, 以确定初始长度( $L_0$ )、宽度( $W_0$ )、厚度( $T_0$ )以及它们相应的肿胀后尺寸( $L_t$ ,  $W_t$ ,  $T_t$ )用于计算初始值( $V_0 = L_0 \times W_0 \times T_0$ )肿胀体积( $V_t = L_t \times W_t \times T_t$ ), 质量膨胀比( $Q_m$ )体积膨胀比( $Q_v$ )根据以下方程式计算:  $Q_m = (m_t - m_0)/m_0 \times 100\%$  和  $Q_v = (V_t - V_0)/V_0 \times 100\%$ , 其中  $m_0$ 、 $m_t$  分别表示初始质量和膨胀质量, 确保溶剂引起的尺寸和质量变化的全面量化。

质量溶胀度:

$$Q_m = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

体积溶胀度:

$$Q_v = \frac{V_t - V_0}{V_0} \times 100\% \quad (2)$$

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 甲酸含量对橡胶的影响

将三种不同的橡胶分别放入在 20℃、标准大气压的试管里, 加入等量的甲醇溶液(99.9%), 然后利用滴定试管滴入不同的纯甲酸溶液(99.9%)。图 1~3 分别为丁腈橡胶、弗橡胶、硅橡胶在不同甲酸含量下的体积溶胀度和质量溶胀度。

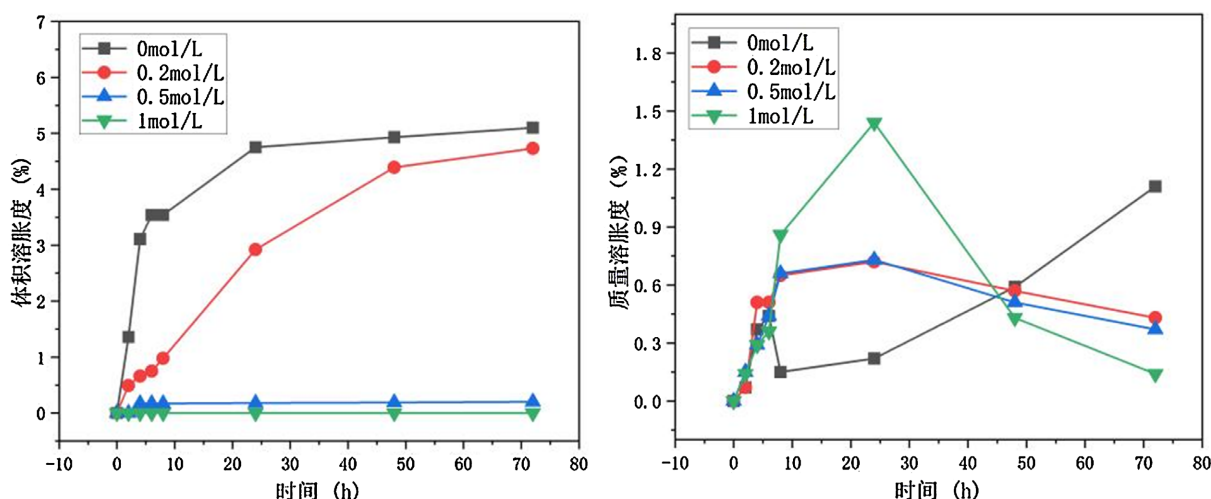
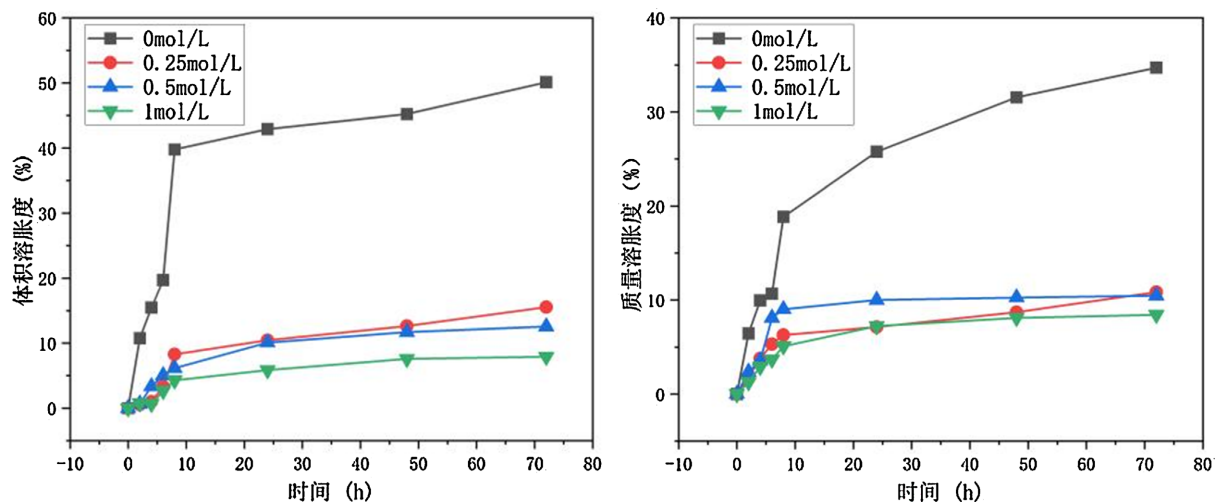


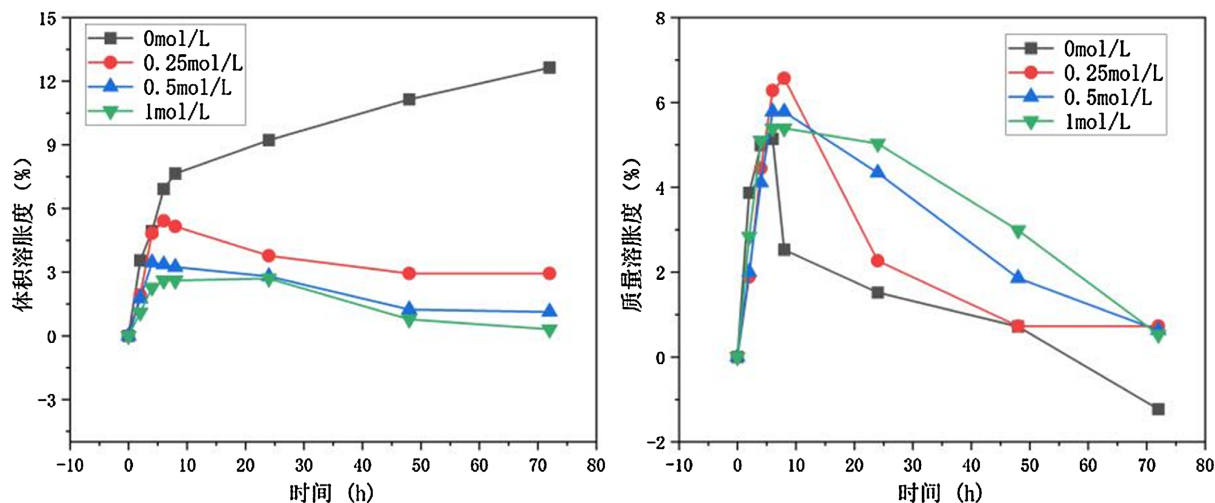
Figure 1. Volume and mass swelling of NBR with different formic acid contents at room temperature and pressure

图 1. 丁腈橡胶常温常压不同含量甲酸的体积和质量溶胀度





**Figure 2.** Volume and mass swelling of fluororubber at room temperature and pressure with different formic acid contents  
**图 2.** 氟橡胶常温常压不同含量甲酸的体积和质量溶胀度



**Figure 3.** Volume and mass swelling of silicone rubber at room temperature and pressure with different formic acid contents  
**图 3.** 硅橡胶常温常压不同含量甲酸的体积和质量溶胀度

在含有甲酸的甲醇环境中，硅橡胶、氟橡胶和丁腈橡胶表现出不同的溶胀和降解行为，这些现象与其化学结构、溶剂相互作用以及材料稳定性密切相关。丁腈橡胶在无酸环境中的体积溶胀率为 4.73%，而在 1 mol/L 甲酸中几乎不发生溶胀，表明酸性环境显著抑制了其溶胀行为。同时，质量溶胀率的降幅小于体积溶胀率，说明甲酸可能导致橡胶分子链断裂或溶剂选择性渗透，使材料密度下降。随着时间的延长，丁腈橡胶的体积溶胀率呈现先增加后降低的趋势，最终在 72 小时后趋于稳定，其中无酸环境中的质量溶胀率最大(1.11%)，而 1 mol/L 甲酸中最低(0.14%)，表明酸性环境不仅抑制溶胀，还可能加速橡胶的局部降解。氟橡胶在无酸环境中的体积溶胀率高达 50.12%，而在 1 mol/L 甲酸中降至 7.92%，同样表现出酸性环境对溶胀的抑制作用。其质量溶胀率变化趋势与体积溶胀率一致，在无酸环境中最高(34.72%)，1 mol/L 甲酸中最低(8.43%)。氟橡胶的耐酸性主要归因于 C-F 键的高化学惰性和交联网络的稳定性，但在高浓度甲酸中，C-F 键可能发生部分水解，导致分子链断裂和交联点降解，从而影响其溶胀行为。硅橡胶在无酸环境中的体积溶胀率为 12.64%，而在 1 mol/L 甲酸中急剧降低至 0.31%，且质量溶胀率在无酸环

境中甚至降至-1.23%，表明硅橡胶发生了严重的化学降解。这一现象源于甲酸对 Si-O 键的水解作用，导致分子链断裂，同时物理溶胀与化学降解的竞争使得体积溶胀率随时间呈现先升高后降低的趋势。总体而言，甲酸的存在通过抑制溶胀和促进降解两种机制影响橡胶的行为：对于丁腈橡胶，酸性环境主要抑制溶胀并可能引发局部降解；对于氟橡胶，低浓度甲酸下其化学稳定性占主导，而高浓度下交联网络可能被破坏；对于硅橡胶，甲酸直接攻击 Si-O 键，导致显著的化学降解和溶胀抑制[13]。这些差异反映了不同橡胶材料在化学结构上的固有特性及其与溶剂的相互作用机制。

### 3.2. 温度对橡胶的影响

图 4~6 分别为丁腈橡胶、弗橡胶、硅橡胶在不同温度下的体积溶胀度和质量溶胀度。

对于丁腈橡胶(NBR)，随着温度升高，体积溶胀度逐渐降低。在 20℃时，溶胀度最大(72 小时达 4.73%)，而在 50℃环境中几乎无变化。质量溶胀度在初始阶段(0~8 小时)随温度升高而增加(50℃时 8 小时达 0.88%)，但在 6~8 小时后，20℃和 35℃环境中的质量溶胀度出现短暂下降，表明可能发生了局部降解，随后又

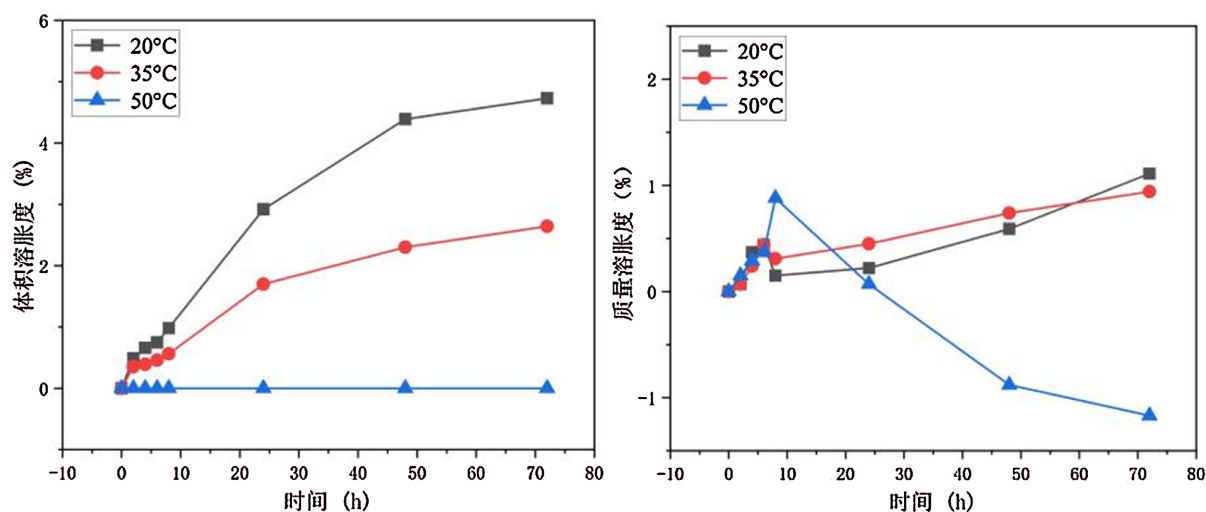


Figure 4. Volume and mass swelling of NBR in 0.5 mol/L formic acid at normal pressure and different temperatures

图 4. 丁腈橡胶常压，0.5 mol/L 甲酸，不同温度的体积和质量溶胀度

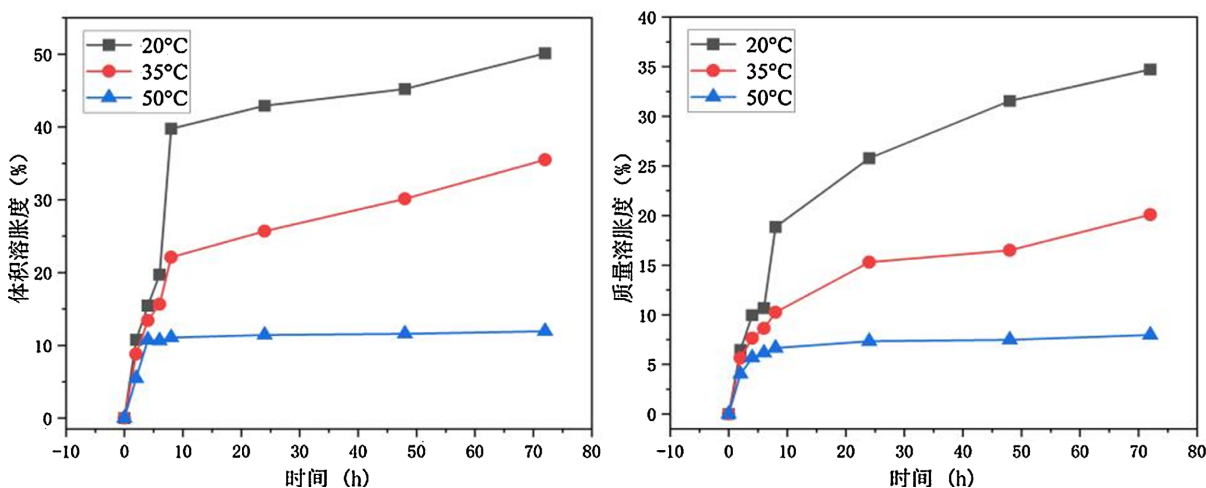
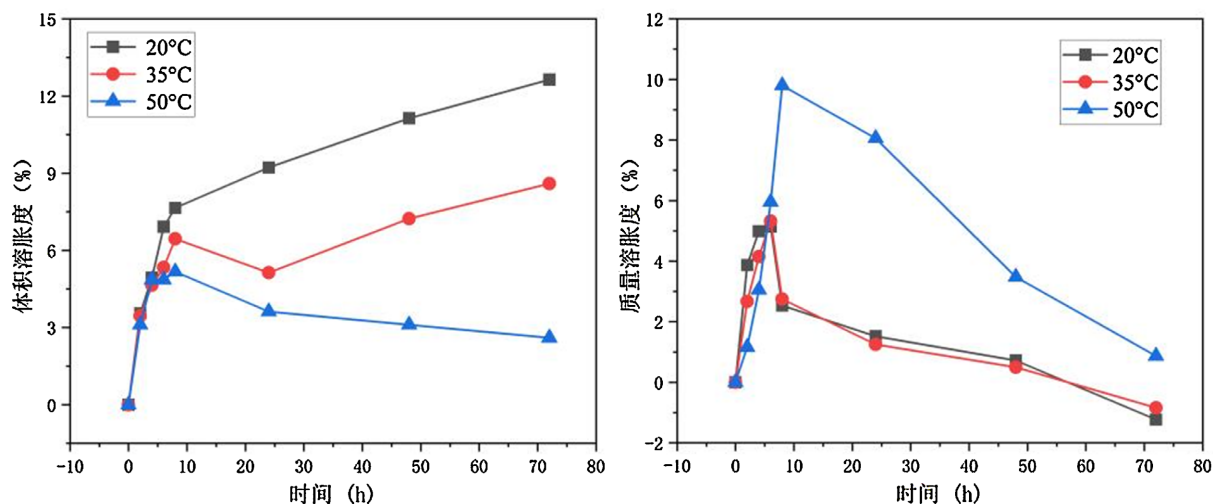


Figure 5. Volume and mass swelling of fluororubber in 0.5 mol/L formic acid at normal pressure and different temperatures

图 5. 弗橡胶常压，0.5 mol/L 甲酸，不同温度的体积和质量溶胀度



**Figure 6.** Volume and mass swelling of silicone rubber in 0.5 mol/L formic acid at normal pressure and different temperatures  
**图 6.** 硅橡胶常压, 0.5 mol/L 甲酸, 不同温度的体积和质量溶胀度

缓慢回升(72 小时时 20°C 为 1.11%, 35°C 为 0.94%)。而在 50°C 环境中, 8 小时后质量溶胀度持续下降, 72 小时时为 -1.17%, 说明高温下橡胶的降解(如分子链断裂或小分子溶出)主导, 抵消甚至超过了溶胀效应。这一现象的机理源于甲醇与 NBR 中极性氰基(-CN)的相互作用: 低温下, 溶剂扩散较慢, 溶胀与网络弹性逐步平衡; 高温下, 甲醇扩散加快, 但同时也加速了橡胶中可溶组分的萃取和分子链的破坏, 导致净质量损失。氟橡胶(FKM)的溶胀行为与 NBR 类似, 但受温度影响更显著。20°C 时体积溶胀度达 50.12%, 而在 1 mol/L 甲酸中降至 7.92%, 表明酸性环境抑制溶胀。高温下, 氟橡胶的 C-F 键化学惰性使其在低浓度酸中稳定性较高, 但高浓度甲酸可能导致交联点破坏, 使溶胀率上升。质量溶胀率的变化趋势与体积溶胀率一致, 说明溶胀与降解的竞争关系受温度和酸浓度共同调控。硅橡胶(VMQ)的表现则截然不同。20°C 时体积溶胀度持续上升(72 小时达 12.64%), 而 50°C 时初期快速溶胀后急剧下降(72 小时仅为 2.6%)。质量溶胀度在 50°C 时初期骤增(8 小时达 9.86%), 随后迅速降低(72 小时为 0.87%), 而在 20°C 和 35°C 时后期均转为负值(-1.23%和-0.84%), 表明硅橡胶在甲醇中呈现“负溶胀”特性[14]-[16]。这是由于硅橡胶的疏水性 Si-O-Si 主链与极性甲醇相容性极差, 甲醇难以渗透其交联网络, 反而可能引发网络收缩或低分子量组分(如硅油)的溶出, 导致体积收缩和质量损失。高温加剧了这一效应, 因链段运动增强, 加速了溶剂诱导的降解和萃取过程。

温度对橡胶溶胀的影响是双向的: 一方面, 升温加速溶剂扩散, 促进溶胀; 另一方面, 高温可能引发分子链断裂、交联破坏或可溶组分流失, 最终表现为溶胀抑制甚至收缩。不同橡胶因化学结构差异(如 NBR 的极性、FKM 的惰性、VMQ 的疏水性)对温度和溶剂的响应各异。酸性环境(如甲酸)可通过质子化交联点或催化降解进一步抑制溶胀, 而 H<sup>+</sup>浓度和腐蚀性, 抑制作用更为显著。

### 3.3. 压力对橡胶的影响

图 7~9 分别为丁腈橡胶、氟橡胶、硅橡胶在不同压力下的体积溶胀度和质量溶胀度。

在不同压力条件下, 丁腈橡胶、氟橡胶和硅橡胶在甲醇和甲酸混合溶剂中表现出显著的溶胀行为差异。丁腈橡胶在常压下体积和质量溶胀度随时间逐渐上升并最终达到平衡(体积 4.73%, 质量 1.11%), 但在 1 MPa 和 2 MPa 压力下, 溶胀程度反而受到抑制, 呈现压力越高、溶胀越低的趋势, 2 MPa 时体积和质量溶胀度分别仅为 1.15%和 0.51%。这一现象可能与高压改变了溶剂的物理化学性质(如密度、粘度)有关, 从而影响其与橡胶分子之间的相互作用, 在一定程度上抑制了溶剂的渗透和溶胀进程。氟橡胶在

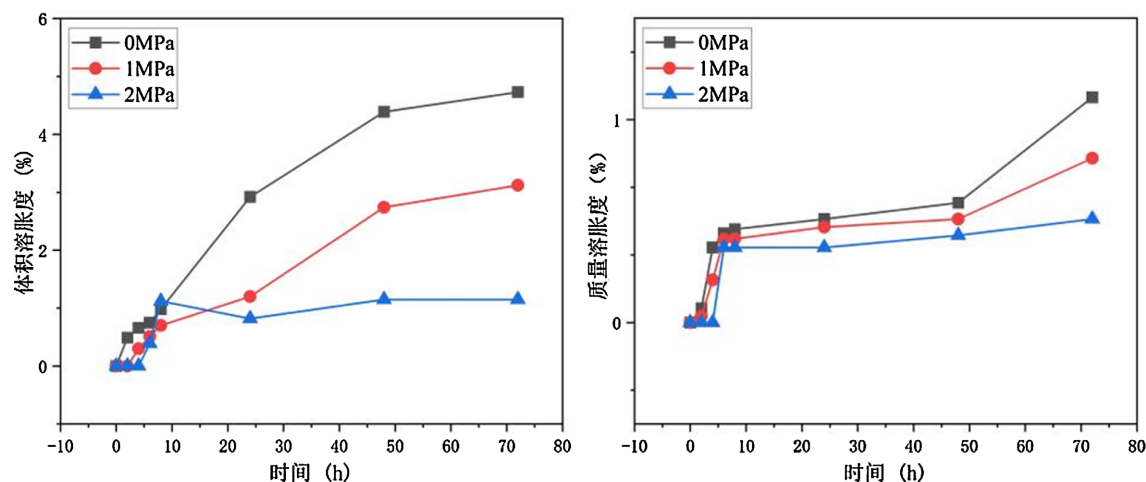


Figure 7. Volume and mass swelling of NBR in 0.5 mol/L formic acid at normal temperature and different pressures  
图 7. 丁晴橡胶常温, 0.5 mol/L 甲酸, 不同压力的体积和质量溶胀度

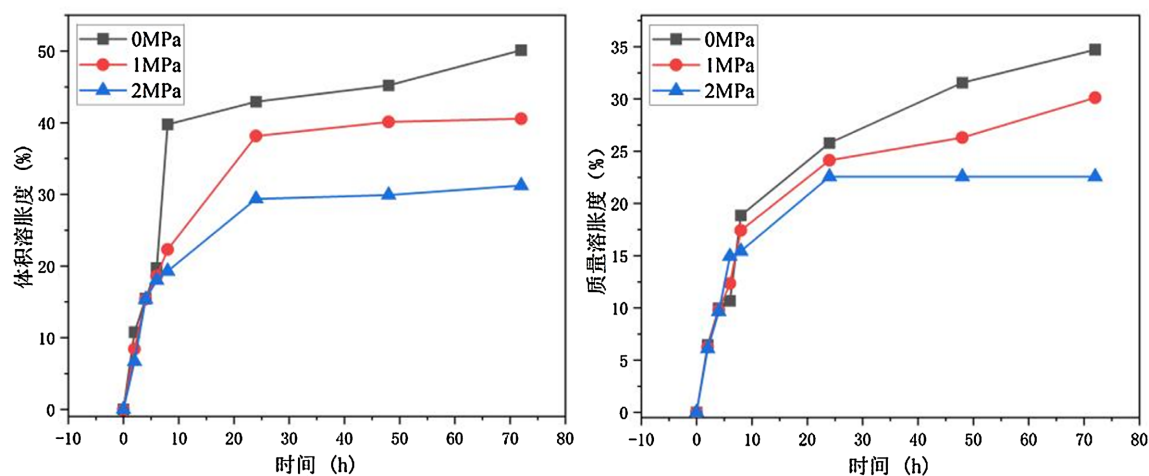


Figure 8. Volume and mass swelling of fluororubber in 0.5 mol/L formic acid at normal temperature and different pressures  
图 8. 弗橡胶常温, 0.5 mol/L 甲酸, 不同压力的体积和质量溶胀度

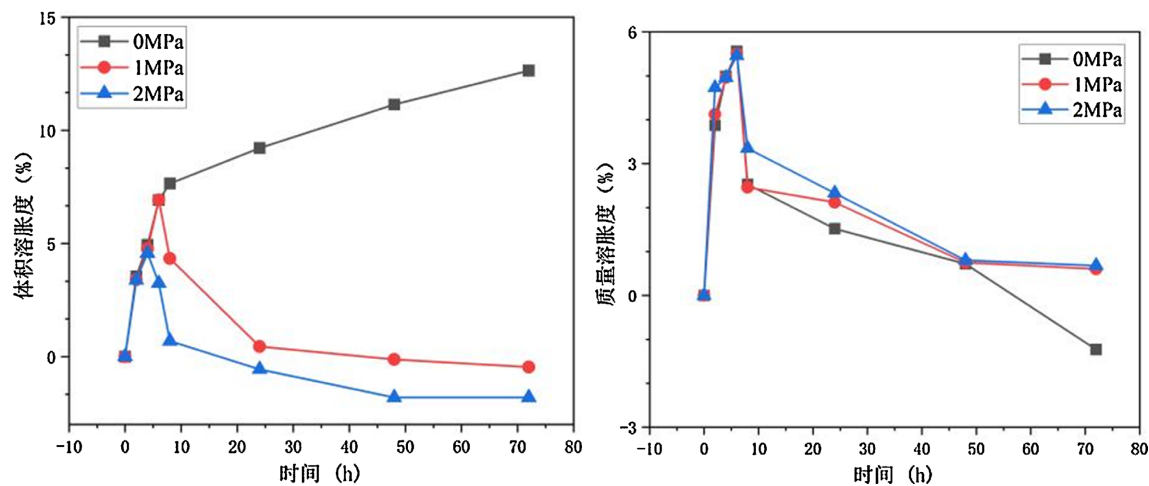


Figure 9. Volume and mass swelling of silicone rubber in 0.5 mol/L formic acid at normal temperature and different pressures  
图 9. 硅橡胶常温, 0.5mol/L 甲酸, 不同压力的体积和质量溶胀度

常压下溶胀程度较高, 体积和质量溶胀度分别达到 50.12% 和 34.72%。高压环境同样显著抑制其溶胀, 2 MPa 下两项指标分别降至 31.25% 和 22.55%。溶胀过程前 24 小时增长迅速, 之后趋于减缓, 尤其在 2 MPa 条件下 24 小时后出现轻微质量损失, 这可能源于高压促使溶剂渗透初期加快, 但持续高压引发橡胶分子链重排甚至发生部分溶解, 从而导致溶胀程度降低。硅橡胶则表现出独特的去溶胀行为。常压下前期溶胀较快, 72 小时体积溶胀度为 12.64%, 但在 1 MPa 和 2 MPa 高压下, 溶胀曲线分别于 6 小时和 4 小时出现拐点, 之后溶胀度不增反降, 72 小时时体积溶胀度甚至为负值(-0.46% 和 -1.81%), 质量溶胀度也在 6 小时达到峰值后持续下降, 常压 72 小时同样为负(-1.22%)。极高的压力可能引起硅橡胶交联结构发生不可逆改变(如分子链断裂或塌陷), 同时溶剂分子在高压作用下难以有效支撑网络结构, 甚至被挤出聚合物体系, 最终导致整体收缩。

### 3.4. 力学性能的改变

当橡胶制品(如密封件)长期暴露于液体环境中时, 可能会因吸收介质而发生溶胀, 导致内部交联结构松弛、分子链间距增大, 进而影响其力学行为, 判断耐甲醇橡胶在输送设备密封件中是否因软化而失去密封性能。

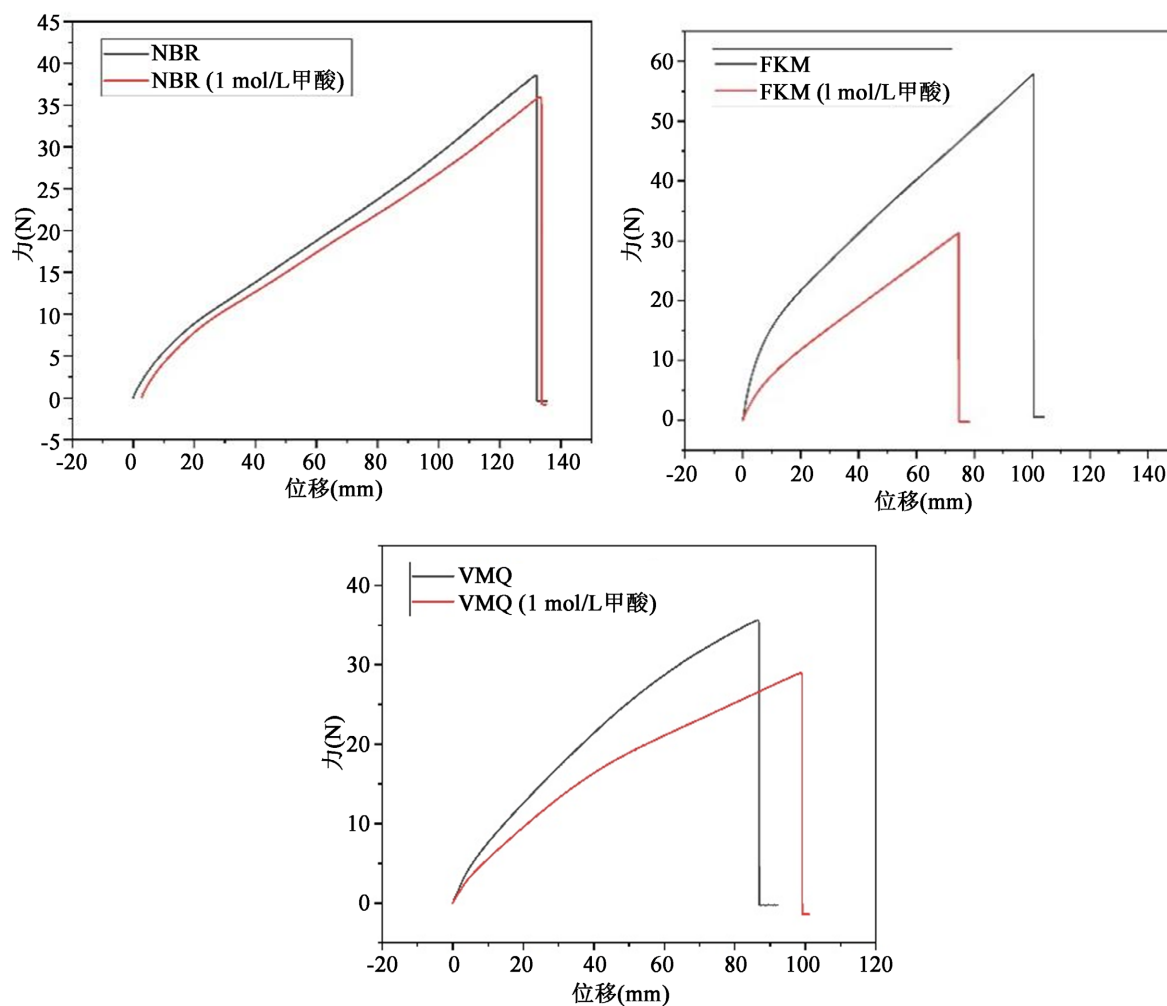


Figure 10. Study on the tensile properties of three materials after swelling

图 10.3 种材料在溶胀后的拉伸性能研究



橡胶在含有甲酸的甲醇溶液中发生溶胀时,溶剂分子(特别是极性更强的甲酸)优先渗入聚合物网络,引发橡胶体积膨胀并拉伸交联点间的分子链,导致交联点间距增大和有效交联密度降低。这一过程在不同橡胶材料中表现出明显的性能差异。实验数据直观地反映了不同橡胶材料在甲酸甲醇溶液中的性能衰减情况,见图 10。从最大拉断力来看,丁腈橡胶在纯甲醇中为 38.56 N,加入甲酸后降至 36 N,仅降低 6.6%;而氟橡胶则从 57.81 N 大幅下降至 31.29N,降幅高达 45.9%;硅橡胶从 35.59 N 降至 28.94 N,下降 18.7%。抗拉强度方面同样呈现这一趋势:丁腈橡胶由 2.57 MPa 微降至 2.4 MPa,氟橡胶从 3.85 MPa 骤降至 2.09 MPa,硅橡胶则由 2.37 MPa 降至 1.93 MPa,其适中的性能衰减可能源于填料体系的差异。甲酸通过双重机制影响橡胶性能:一方面通过更强的溶胀能力加剧交联点间距扩大,另一方面催化水解硫磺交联键(如 S-S 或 C-S 键)直接破坏化学交联网络。这种作用导致分子链滑移阻力减小、网络结构松散化,显著削弱材料的抗拉强度和断裂韧性。同时,溶胀过程削弱填料与基体间的结合力,加之甲酸的腐蚀作用加速填料降解,最终造成材料力学性能的全面劣化。不同橡胶的性能衰减程度差异主要取决于其分子结构对甲酸催化作用的敏感性和填料体系的稳定性。

### 3.5. SEM 电镜分析

根据研究丁腈橡胶对抗溶胀性能最强,对丁腈橡胶表面进行 SEM 电镜观察,得到溶胀前后表面图,见图 11、图 12。

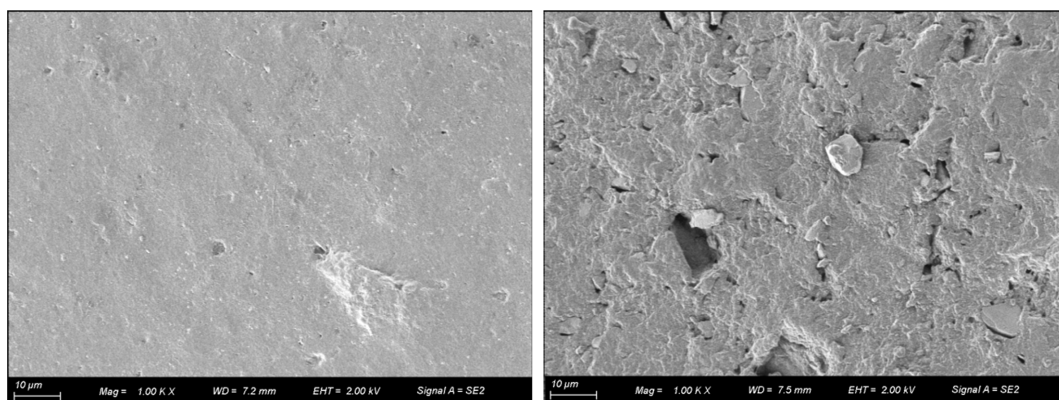


Figure 11. SEM images of the surface of nitrile rubber before and after swelling

图 11. 丁腈橡胶溶胀前后表面电镜图

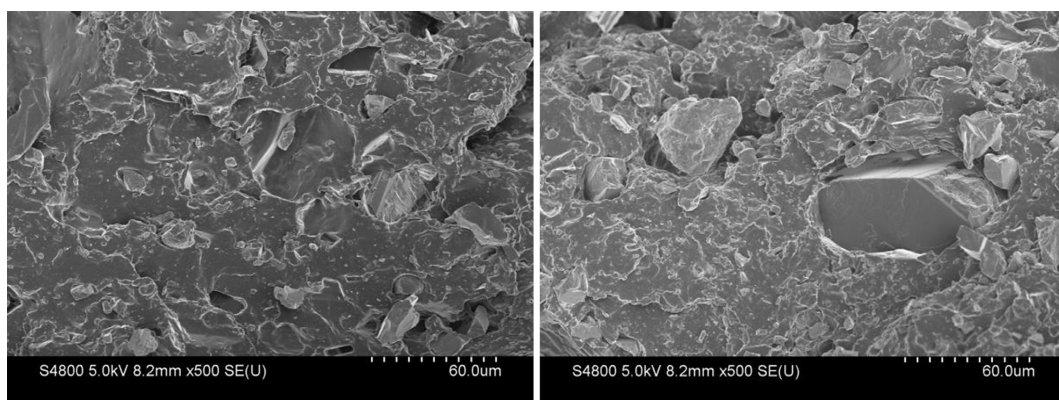


Figure 12. SEM images of the cross-section of nitrile rubber before and after swelling

图 12. 丁腈橡胶溶胀前后断面电镜图

在 50℃、3 MPa 的环境下，丁腈橡胶在甲醇中溶胀 7 天后，通过 SEM 进行评估，如上图 11、图 12 所示放大倍数为 1000 倍和 500 倍，图 11 分别显示了橡胶溶胀前后说明图。图 12 为溶胀前后断面图。溶胀前的电镜图显示丁腈橡胶表面相对较为平整、致密。这是因为在未接触甲醇时，丁腈橡胶分子链之间通过范德华力、氢键等相互作用，维持着相对规整和紧密的结构。橡胶的交联网络结构也起到了一定的支撑作用，限制了分子链的自由移动，使得表面呈现出相对均匀的状态。当溶胀达到一定程度，甲醇对丁腈橡胶还可能存在一定程度的溶解倾向。即使没有达到完全溶解，局部的溶解作用也会导致橡胶表面的物质流失，进一步加剧表面的孔洞形成和粗糙化。

#### 4. 结论

本研究系统开展了三类典型橡胶材料(丁腈橡胶 NBR、氟橡胶 FKM 和硅橡胶 VMQ)在含甲酸甲醇环境中的溶胀行为与力学性能演变研究，主要获得以下结论：

1) 甲酸对橡胶溶胀行为存在显著抑制作用，但作用机制因材料而异。丁腈橡胶在酸性环境中溶胀率最低，稳定性最佳；氟橡胶溶胀受抑制的同时，伴随交联结构潜在破坏；硅橡胶则发生显著化学降解，出现“负溶胀”现象，质量溶胀率最低可达-1.23%，其 Si-O 键水解是导致结构失效的主因。

2) 温度对溶胀 - 降解竞争机制具有显著影响。高温在促进溶剂扩散的同时，也加剧了材料降解和可溶组分溶出，50℃ 下丁腈橡胶和硅橡胶均出现明显质量损失，硅橡胶更呈现收缩趋势，表明高温环境下降解效应占主导。

3) 压力升高普遍抑制溶胀进程。1~2 MPa 高压条件下，三类橡胶溶胀程度均下降，硅橡胶表现尤为显著，其溶胀曲线出现拐点后发生收缩，可能与交联网络塌陷及溶剂分子被挤出有关。

4) 力学性能衰减程度因材料而异。氟橡胶在甲酸环境中抗拉强度下降高达 45.9%，而丁腈橡胶仅降低 6.6%，表现出优异的力学稳定性。

综上，丁腈橡胶(NBR)在含甲酸的甲醇环境中表现出最优的综合性能，包括较低的溶胀率、良好的力学稳定性及优异的耐化学降解能力，适用于甲醇输送系统密封材料；氟橡胶虽具有一定耐酸性，但力学性能显著下降，需谨慎选用；硅橡胶耐甲酸能力差，发生严重降解，不推荐用于该环境。

#### 基金项目

重庆科技大学研究生科创项目：甲醇长输管道中腐蚀影响因素及防护技术(YKJCX2420135)。

#### 参考文献

- [1] 王维斌, 刘奎荣, 李玉星. 成品油管道顺序输送甲醇技术发展现状与展望[J]. 油气储运, 2025, 44(9): 971-979.
- [2] 聂超飞, 周芮, 刘罗茜, 等. 长距离醇氨管道输送前景和面临挑战[J]. 管道保护, 2025, 2(2): 13-24.
- [3] 林宝辉, 张文伟, 王法, 等. 长距离甲醇输送管道技术研究进展[J]. 油气与新能源, 2025, 37(2): 17-25.
- [4] 聂超飞, 姜子涛, 刘罗茜, 等. 甲醇管道输送技术发展现状及挑战[J]. 油气储运, 2024, 43(2): 153-162.
- [5] 李华静, 梁耀东, 孙喜荣, 等. 甲醇汽油对橡胶的溶胀性[J]. 石油化工, 2016, 45(10): 1236-1242.
- [6] 穆仕芳, 尚如静, 宋灿, 等. 橡胶材料在甲醇汽油中抗溶胀性能的研究[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2016, 41(2): 25-29.
- [7] Elfakhany, A. (2017) Investigations on Performance and Pollutant Emissions of Spark-Ignition Engines Fueled with N-Butanol-, Isobutanol-, Ethanol-, Methanol-, and Acetone-Gasoline Blends: A Comparative Study. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 404-413. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.070>
- [8] Shang, H.Y., Dong, S.X., Liu, G.C. and Hong, Z.P. (2012) Methanol Gasoline Rubber Swelling Inhibitor and Its Performance Evaluation. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 36, 151-159.
- [9] Jung, J.K., Kim, I.G., Chung, K.S., Kim, Y. and Kim, D.H. (2021) Determination of Permeation Properties of Hydrogen Gas in Sealing Rubbers Using Thermal Desorption Analysis Gas Chromatography. *Scientific Reports*, 11, Article No. 17092.

- 
- <https://doi.org/10.1038/s41598-021-96266-y>
- [10] Zhang, T., Liang, Y., Jia, Y., Shen, R. and Wang, L. (2024) The Effect of Organic Clay on the Properties of TPI/NR Composite Materials. *Physica Scripta*, **99**, Article 025908. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad0fc5>
- [11] Boonstra, B.B. and Taylor, G.L. (1965) Swelling of Filled Rubber Vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, **38**, 943-960. <https://doi.org/10.5254/1.3535712>
- [12] 但广福. 天然橡胶在有机溶剂中老化行为及其表面处理技术[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2020.
- [13] Zhang, Z., Zhang, Z., Yue, S., Jiang, X. and Hu, J. (2023) Performance Characteristics of Silicone Rubber for Use in Acidic Environments. *Polymers*, **15**, Article 3598. <https://doi.org/10.3390/polym15173598>
- [14] 杨礼河, 张建国, 孙玉德, 等. M50 甲醇汽油的橡胶溶胀性[J]. 石油化工, 2020, 49(1): 56-61.
- [15] 张建国. M50 甲醇汽油的理化性能优化策略研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2019.
- [16] 倪培永, 戴峰, 储爱华, 等. 橡胶件在燃油中腐蚀溶胀性的对比[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(3): 478-481.