

橡胶密封制品的 现状和发展

(内部资料 注意保存)

橡胶密封制品的现状和发展

(内部资料 注意保存)

一九七六年四月

编辑 机械产品防漏座谈会密封资料编写组
出版 广州机床研究所
印刷 从化县印刷厂

橡胶密封制品的现状和发展

北京橡胶工业研究所

橡胶密封制品大量用于工业只有四、五十年的历史。

早期的密封材料主要是软木、皮革、毛毡、线绳和布料。1920年前后，天然胶首先大量用于制造汽车刹车皮碗（工作油是植物油系）。第二次世界大战期间，耐油合成橡胶的问世，使橡胶在流体密封中的应用得到迅速发展。1940年左右，美国最先在军用飞机上用耐油合成胶制造O形圈。此后，橡胶密封制品开始普遍应用于汽车、拖拉机、工程机械和机床等各个方面。

工业的发展对橡胶密封制品不断提出更新、更高的要求，因而解决“三漏”已成为不容忽视的重要问题。英国流体力学研究协会从1962年起每二、三年主办一次国际流体密封会议，至今已举办六次⁽³⁾。苏修东欧集团也于1961~1974年先后召开了五次密封讨论会⁽⁴⁾。近年来还出版了一些介绍密封技术的专著⁽⁵⁻¹²⁾。

我国在解放前，在国民党反动派的反动统治下，橡胶工业的原材料依赖美、日等资本主义国家，绝大部分橡胶密封零件不能制造。解放后，在党和毛主席的英明领导下，冲破帝修反的封锁，自力更生地建起国产合成橡胶生产体系。二十多年来，我国的橡胶密封生产从无到有，产量和质量不断提高。

一、密封材料的品种和应用

1. 主要品种和特点

橡胶是制造密封的主要材料，品种繁多，必须根据使用的介质（如空气、水、油等）和使用条件（如温度、压力、速度等）加以选择。为了改善橡胶的性能，可以掺用合成树脂。合成树脂还用作橡胶密封的附件，如支承环、挡圈、缓冲圈和磨损调整圈等。表1所示为密封制品用的国产橡胶和合成树脂的主要品种及其特点。我国密封材料的品种与国外基本相当，配合剂的品种也在不断增加，这为密封技术的发展提供了有利条件。

2. 密封材料的应用

解放后，我国机械和橡胶工业有关部门在应用橡胶密封材料方面做了不少工作，积累了一定的经验。近年来，随着机械工业和宇宙航行的发展，国外对密封材料的应用也作过许多报导。现简要介绍如下。

(1) 丁腈橡胶 目前，国内外的橡胶密封材料以丁腈胶占多数。最近，对进口综合采煤机械液压支承密封件所做的化验表明，仍以丁腈胶居多。

表 1

密封制品用国产橡胶和合成树脂的主要品种、特点和用途(7、13-15)

材 料	代 号	使用温度(℃)	特 点	主要用途	
天然橡胶	NR	-50~+80	适宜在水、醇、汽车刹车油中工作,不能在石油系液压油、燃料油中使用。弹性和低温性能好。在空气中易老化,应避免紫外线与日光的直射和臭氧的侵蚀。勿在高温空气中使用。	汽车刹车皮碗,不要求耐油和耐热的垫圈、衬垫。	
合成天然橡胶(异戊胶)	IR	-50~+80	同上	—	
顺丁橡胶	BR	-50~+80	与天然胶相仿,但比天然胶耐磨。	与天然胶并用作刹车皮碗等。	
丁苯橡胶	SBR	-40~+120℃	主要适用于刹车油。在一般矿物油系润滑油中膨胀大,不适用。	耐动植物油用和气缸用O形圈、垫圈等。	
丁基橡胶	IIR	-30~+150	耐热、耐天候和耐寒性优良。对动植物油、磷酸酯系不燃性液压油、水和化学药品(酸、碱等)的抵抗力大,但不适用于汽油、矿物油系润滑油和液压油。透气性小,适用于真空密封。	耐酸碱的密封圈、煤气管垫圈、真空容器密封圈等。	
乙丙橡胶	(三元乙丙胶) EPDM (二元乙丙胶) EPM	-50~+150℃	耐热、耐寒和耐天候性优良。对磷酸酯系不燃性液压油、水、高压蒸气、化学药品等的抵抗力大。不适用于一般矿物油系润滑油和液压油。	耐热垫圈、橡胶气封等。	
氯丁橡胶	CR	-40~+130℃	耐天候性优良。在空气中老化性能好。耐油一般,但在苯胺点低的矿物油和汽油等中膨胀大。可耐冷冻剂氟利昂。	阀门用夹布隔膜、夹布V形密封圈、耐氟利昂的皮碗等。	
丁腈橡胶	低丙烯腈 (丁腈-18)	NBR	-40~+100	低温性能好,耐油性较差。	寒冷地区使用的火车制动皮碗等。
	中丙烯腈 (丁腈-26)		-30~+120	在耐油密封制品中使用最广泛,兼具较好的耐油、耐热和耐磨性能。但不能在磷酸酯系液压油中以及含极压添加剂的齿轮油中使用。	大量使用在O形圈、油封、纯胶或夹布的皮碗等中。
	高丙烯腈 (丁腈-40)		-20~+120	耐燃料油、汽油和低苯胺点的矿物油性能最好,但耐寒性较差。	要求耐油性高、耐寒性较次要的油封和O形圈等。

续表 1

材 料	代 号	使用温度(°C)	特 点	主要用途
聚氨酯橡胶 (分聚酯型和 聚醚型,或分 混炼型和浇注 型)	AU EU	-30~+80	耐油和耐磨性能优良,机械强度大,但耐热性较差,而且在含水的液体中于高温下发生水解。怕酸、碱。	主要用于往复 液机械活塞杆和 油缸的U形、Y形 和V形密封圈。
氯醇橡胶 (分均聚型和 共聚型)	CHR CHC	-40~+130	耐油、耐寒和耐天候性能优良,耐热性比丁腈胶高,适用于低苯胺点的油。但加工比较困难,对模具有腐蚀作用。	正在研制油封 和皮碗等,在油井 封隔器和薄膜制品 中使用效果良好。
聚丙烯酸酯 橡胶	ACM ANM	-20~+150	耐热和耐油性能均优于丁腈胶,而且可以抗含极压添加剂的润滑油。适用于齿轮油、马达润滑油、机油、石油系液压油等,但耐水和耐寒性能差。	正在研制高速 高温油封等。 国外用于汽车 前后轴油封和齿轮 泵油封。
硅橡胶	MPVQ MVQ	-65~+230	耐热耐寒性能和压缩永久变形极佳,适用于高低温及低压下高速旋转的密封件。缺点是机械强度差、耐磨性能不好,在汽油、苯等溶剂中膨胀很大,在高压水蒸汽中发生分解,不适用于低苯胺点的矿物油和含极压添加剂的齿轮油。	耐高温和低温 的O形圈、油封 等,特别适用于高 速旋转油封。
氟橡胶	FPM	-20~+200	耐油、耐热和耐药品性极佳,几乎对所有润滑油、燃料油和汽油都适用。适用于高真空密封。在酮和酯类溶剂中不适用。在含极压添加剂的高温油中亦不易硬化。缺点是耐寒和压缩变形不好,高温下耐磨较差。	耐高温的油 封、O形圈和旋转 轴用O形圈、高真 空O形圈等。
硅氟橡胶	—	-65~+200	耐热耐寒性能如硅橡胶,高温下耐油性能和耐药品性能如氟橡胶,但机械强度仍较差。	阀门密封等。 国外试作油封。
聚硫橡胶	T	0~+80	耐油和耐溶剂性能极好,在汽油中几乎不膨胀,但强度、撕裂和耐磨性能差,而且使用温度范围狭窄,不能用作运动密封,只能在绝对不许膨胀的部位作固定密封用。	固定用衬垫和 填隙用密封腻子。
氯磺化聚乙烯 (海波隆)	CSM	-20~+150	耐候、耐臭氧、耐化学药品和耐热性都很好(与氯丁、丁基和氟胶相近)。耐油性能稍优于氯丁胶。机械强度佳,掺入丁腈胶中可提高密封的抗压强度和延长使用寿命。耐寒性不大好。	试制汽车筒式 减震器油封等。

续表 1

材 料	代号	使用温度(℃)	特 点	主要用途
聚四氟乙烯 (泰氟隆)	PTFE	-260~+260	耐热耐寒性优, 耐一般化学药品、溶剂、油和几乎所有液体。摩擦系数极小。在运动情况下使用时发生磨损, 高温高压下易发生变形。因此, 一般使用含填料(如玻璃纤维、石墨、二硫化钼或青铜粉)的聚四氟乙烯, 以提高其耐磨性能。它与橡胶相比, 硬而缺乏弹性。比金属热胀系数大, 设计时要注意。	①各种挡圈、支承环和压环; ②与橡胶O形圈组合成低摩擦密封; ③覆盖或涂在密封圈表面降低摩擦系数; ④做成密封带(Sealtape), 防止固定接合部(如螺栓等)漏油。
聚酰胺 (尼龙)	—	-45~+100	耐磨性能良好(优于铜和一般钢材), 有一定的机械强度和较好的冲击韧性。耐弱酸、弱碱和普通的水、醇等溶剂。抗强酸蚀力差, 能溶于浓硫酸和苯酚。缺点是有吸水性和冷流性(Cold flow)。三元尼龙可以掺入丁腈胶中改善密封性能。	①一般尼龙(6、66、1010或NC)作挡圈、支承环和压环。 ②三元尼龙与丁腈胶并用作医疗、纺织等器械用密封圈。
聚甲醛	—	-40~+100	具有良好的抗拉强度、冲击韧性、刚性、疲劳强度和抗蠕变性, 耐有机溶剂及化学腐蚀。耐磨损, 摩擦系数小, 特别是动摩擦与静摩擦系数一样。	国外已用作O形圈和U、Y形密封圈的挡圈材料。

国产丁腈胶有三种牌号: 丁腈-40、26和18(数字表示丁腈胶中丙烯腈含量)。目前国内生产的橡胶密封件(如O形圈、油封和皮碗)大都采用丁腈-26, 例如在较佳的24个O形圈生产配方中, 用丁腈胶的占18个, 其中使用丁腈-26的有13个, 占72%(6)。对于要求耐油性好、使用中体积膨胀小的产品, 以采用丁腈-40为宜。例如, 我所在试制W-60液压挖掘机齿轮泵平衡油封时(32), 根据该油封要求在150公斤/厘米²压力下的油中变形小的特点, 选用丁腈-40制造, 取得较好效果, 使用寿命由原来的4小时提高到平均为400~500小时(最高的达1114小时)。至于在高寒地区使用的产品, 则以用丁腈-18为宜。例如火车制动皮碗, 老产品在-40℃即失去弹性, 不能使用。而上海橡胶制品一厂等单位采用丁腈-18添加耐寒增塑剂, 用过氧化物硫化的皮碗, 在东北进行冬季行车试验, -41℃时未硬化, 弹性恢复仍达80%, 密封效果较好(17-18)。此外, 为使制品适应工作条件, 配方亦可采用两种牌号的丁腈胶并用。

近年来, 为了改善丁腈胶的某些性能, 并用技术有了一定的发展。在密封制品中, 使用较多的是丁腈胶与聚氯乙烯、尼龙或氯磺化聚乙烯并用。新近, 有些单位还用丁腈胶与氯化聚醚(片通)掺合物试制密封件, 进行了有意义的探索。

密封制品最早使用的并用材料是丁腈胶/聚氯乙烯。早在1954年左右,日本就曾试制过丁腈胶/聚氯乙烯油封⁽¹⁹⁾,英美也做过⁽²⁰⁾。我国则是在1960年以后试制过油封和U形密封圈。文献报导,丁腈胶与聚氯乙烯并用后,耐油、耐磨、耐热、耐寒和强力性能均有所提高⁽²¹⁻²²⁾。只是由于须在高温炼胶机上进行掺合,而一般橡胶厂不具备这一条件,所以没有得到更广泛的应用。西北所、沈阳橡胶四厂等单位近年来在丁腈胶/聚氯乙烯并用方面还做了许多有意义的工作。

近几年,上海橡胶制品二厂等在研究丁腈胶与聚酰胺树脂并用,所用树脂是三元尼龙(尼龙1010、610和66的共聚物)。据报导,丁腈胶与三元尼龙在高温掺合后产生接枝,使丁腈胶的耐磨、耐油、耐温和耐天候老化性能均有所改善⁽²³⁾。用三元尼龙丁腈胶制造动态密封件,使用效果良好。例如,某单位使用的一种密封件,用丁腈胶制造者,用200小时就发生严重漏油;改用三元尼龙丁腈胶后,使用600小时密封性能仍很好。又如高温(121℃)高压(80公斤/厘米²)消毒医疗器械用密封圈,老产品只能使用200~300次;改用三元尼龙丁腈胶制造,可以连续使用1,500次左右。

最近国外文献报导,在丁腈胶中掺入部分氯磺化聚乙烯可提高密封件在高压下的抗挤出能力,延长使用寿命⁽²⁴⁾。我所以国产丁腈胶与氯磺化聚乙烯并用试制了北京212型吉普车筒式减震器油封,经试用表明质量有明显提高。其台架试验由60~100万次提高到200万次,且磨损不大,不泄漏;在北方冬季行车约5,000公里,产品性能正常,而原产品行驶4,000公里即发生泄漏,影响减震器性能。

近十几年来,我国丁腈胶密封制品的配方技术有了较大的进展⁽²⁶⁻²⁷⁾。1965年前,由于原材料品种较少等原因,国产丁腈胶密封制品的配方大都采用硫磺-促进剂体系⁽²⁸⁻³⁰⁾。硫磺硫化丁腈胶的优点是易加工,静动态下的物理机械性能好;其缺点是耐热性差(使用温度一般不高于100℃)、耐热老化性差、应力松弛速度快、压缩永久变形大和耐低温性能差。稍后,开始采用无硫或低硫加促进剂TMTD的硫化体系,产品的使用温度可高达120℃,贮存期延长,压缩永久变形小;但半成品胶料易烧焦,有喷霜现象,影响产品外观。近几年,过氧化物(DCP)硫化体系应用较多。DCP硫化的丁腈胶,耐高温性能好(可长期在125℃、短期在150℃下工作,在油介质中可短期在180℃下工作)、压缩永久变形小、应力松弛速度慢、低温性能好、工艺安全和贮存性好。我所近几年研制的几种工程机械密封件主要是用DCP硫化的⁽³¹⁻³⁴⁾。但是,DCP硫化胶易撕裂、伸长率小,且DCP有臭味,给加工操作带来困难。为此,在配方中掺用少量硫磺,以改善撕裂性能⁽³⁵⁻³⁶⁾。同时,还合成了硫化胶性能与DCP相近、但无臭味的过氧化物交联剂,用以改善工艺性能⁽²⁶⁾。

1975年讨论O形圈国家标准草案时推荐的生产配方与1965年讨论部颁标准时所搜集的配方相比较,有了显著的改进。在搜集到的17个配方中,采用硫磺-促进剂体系的7个(占41%),低硫体系的7个(占41%),DCP体系的3个(占18%)⁽¹⁶⁾。一些工厂也在试制DCP硫化的油封⁽³⁷⁾。

DCP硫化丁腈胶的耐热性能虽然较好,但也只能在低于125℃的温度下长期工作。随着飞机、汽车和工业机械运转速度的加快、工作温度的增高,要求橡胶密封制品再提高10℃以上的耐热性能。解决这个问题固然可以采用硅橡胶、氟橡胶或聚丙烯酸酯和氯醇橡胶,但因

价格和来源的限制，所以有人提出使用丁腈胶以满足耐热性达到 $130\sim 140^{\circ}\text{C}$ 的要求。1969年以后，国外相继报导过丁腈胶的镉镁硫化体系^(38,39)，据称可使丁腈胶在 149°C 下具有良好的耐热老化性。1972年日本橡胶协会在征集“耐油、耐热和永久变形最小的橡胶”配方时，获奖的一个配方就是用镉镁硫化体系的丁腈胶⁽⁴⁰⁾。国内某些单位也对这种新型硫化体系做过尝试^(28,37,41)。我所近来也用过这种胶料试制了几种高温高速油封，并正在进行使用试验。从国内外的半成品胶料的试验表明，镉镁硫化体系的效果是优良的，它能使丁腈胶获得优异的耐热老化性的。但是，它用在普通丁腈胶时，其胶料易焦烧、贮存期短、模型内流动性较差，这是一个较大的缺点。据说国外已研制出特种丁腈胶（例如Ty-Therm牌丁腈胶）适用于镉镁硫化体系。国内最近研究了能使丁腈胶具有高硬度、高强度和撕裂性好的甲基丙烯酸镁硫化体系⁽⁴²⁾，从而开辟了新的途径。

除硫化体系外，填充剂、防老剂和增塑剂等也能提高丁腈胶的性能。

十年前，国产密封圈主要用高耐磨炉黑、半补强炉黑或槽黑作填充剂，以普通的防老剂A或D作防老剂，以邻苯二甲酸二丁酯等低分子酯类作增塑剂⁽²⁸⁻³⁰⁾。近年来，国产密封制品中已较多使用喷雾炭黑，配合有喷雾炭黑的丁腈胶料，具有较好的耐高温老化性和耐介质性、压缩永久变形小、定伸强度较高，并且加工性能良好。对于高线速油封，则白炭黑比炭黑为佳^(31,37)。我所近年来试制的几种彩色油封都是以白炭黑作填料，白炭黑油封比炭黑油封温升小、热老化性能好，因而可以减少唇口的热积聚，提高油封的使用寿命。此外，国内外试用过一些特种填充剂，如碳纤维⁽⁴³⁾、氮化硅⁽⁴⁴⁾、二硫化钼、聚四氟乙烯粉末等，据说可以降低橡胶的摩擦系数或提高耐磨性和耐热性。在防老剂方面，国内已陆续采用耐热、耐候的防老剂，如防老剂124、4010、RD和MB等，但高分子型防老剂和非抽出型防老剂应用还不多。国外油封常用防老剂OD，经我们对进口的防老剂OD所做的试验表明，它的热老化性较优，但国内尚无此种产品生产。为提高耐热和耐油性，防止增塑剂抽出，国外使用了高分子型增塑剂，另外还采用耐寒的非抽出型增塑剂来影响丁腈胶的耐寒性。

总之，近年来丁腈胶配方技术的进展说明，它还有很多潜力可挖。可以预料，今后将会有更多更好的丁腈胶配方用于密封制品。

(2) 聚氨酯橡胶：聚氨酯橡胶是一种新兴的胶种。1952年西德拜尔(Bayer)公司开始工业化生产，而后美(1953年)、日(1960年)等国陆续生产。

在毛主席“独立自主、自力更生”方针指引下，我国从1965年起开始研制聚氨酯橡胶，现在已生产和试制了多种牌号(表2)，并且在液压往复密封件等的应用中获得良好成效。

聚氨酯橡胶的分子结构中有氨基甲酸基团(-N-C-)，所以它的机械强度大，其耐磨性



和抗撕裂性特优。由表3可见，聚氨酯橡胶的扯断强度随硬度的增加而增大，而伸长率变化不大^(7,57)。因此，聚氨酯橡胶比较适用于制造在高压下往复运动和受冲击的密封圈。此外，聚氨酯密封圈还可取代夹布耐油丁腈胶密封圈。例如，在杆径为 $\varnothing 100$ 、工作压力为320公斤/厘米²的情况下，需重叠使用五个夹布丁腈胶V形密封圈，连同上下支承环，密封函总高

表 2

密封制品用国产聚氨酯橡胶的主要品种〔45、48~56〕

化学分类	加工分类	牌 号	主 要 原 料	试产单位	国外类似牌号	注
聚酯型	混炼型	HA-1	己二酸、己二醇、丙二醇、甘油、MDI	太原 化工研究所	Genthan-S	饱和型
		D型聚氨酯	己二酸、己二醇、丙二醇、甘油、TDI		Genthan-S	
		S型聚氨酯	己二酸、己二醇、丙二醇、烯丙基缩水甘油醚、TDI	南京橡胶厂	—	不饱和型
	浇注型	东风-1*	—	天津 东风橡胶厂	—	—
		JA-3	己二酸、己二醇、TDI、MOCA	太原 化工研究所	—	—
		—	—	上海伟星 机用皮件厂	—	—
	热塑型	热塑性聚氨酯	MDI、二元醇、低分子聚酯	沈阳 皮革装具厂	Texin	—
聚醚型	浇注型	JA-1	聚丙二醇、TDI、MOCA	太原 化工研究所	—	—
		JA-2	四氢呋喃、环氧丙烷、TDI、MOCA		Adiprene	—
		JA-5	ϵ -己内酯、一缩己二醇、TDM、MOCA		Pandex(日)	—
		—	—	上海橡胶 制品二厂	—	—

表 3

丁腈胶与浇注型聚氨酯胶强伸性能的比较 (7)

橡 胶	硬 度 (邵 尔)	扯断强度, 公斤/厘米 ²	伸长率, %
丁腈硫化胶	60	230	600
	70	220	410
	80	220	270
	90	210	160
聚氨酯橡胶 (浇注型)	60	280	500
	70	330	400
	80	350	?
	90	450	450

度为53.3毫米〔58〕。若改用小Y型聚氨酯密封圈, 则仅需一个, 高度减至18毫米〔59〕, 而且可省掉夹布工艺操作。由于上述原因, 聚氨酯密封圈已广泛应用于往复液压密封中。

聚氨酯橡胶密封圈的部分应用效果(表4)表明, 在用于较低温度和耐压、耐磨的条件下, 其使用寿命比丁腈胶密封圈长。

国产聚氨酯密封圈的部分应用效果

应用单位	使用机械	使用部位	介 质			使 用 条 件			密封圈种类	聚氨酯牌号	试产单位	使用寿命	老 产 品		资料来源
			温度(°C)	压力(公斤/厘米 ²)	运动方式	速度或频率	行程(毫米)	胶种					寿命		
—	—	—	柴油、机油	70~80	400~500	往复	220次/分	—	HA-1	太原化工研究所	良好	—	—	(48)	
南京大桥某处	预应力梁拉制机	千斤顶	—	—	—	往复	—	—	D-1	南京橡胶厂	10片梁以上	丁腈	1片梁以下	(60)	
—	—	—	—	—	—	往复	—	—	S-1	同上	30天	丁腈	几分钟	(56)	
唐山粉末冶金厂	200吨液压机	主油缸	20或30*矿物油	40	100	往复	—	—	东风-1	天津东风橡胶厂	44个月	丁腈(夹布)	12个月	(50)、(60)	
天津东方电器厂	45吨液压机	—	同上	70~80	200	往复	—	—	东风-1	同上	3~11个月	丁腈(夹布)	1.5~5个月	(50)、(60)	
天津电器厂	同上	柱塞泵 柱塞	同上	常温	240	往复	300次/分	—	东风-1	同上	6个月	丁腈	7天	(60)	
某厂	45和60吨液压机	同上	22号透平油、60号机油	常温	320	往复	—	—	东风-1	同上	6个月以上	丁腈	7~8天	(50)	
—	—	—	—	—	180~210	往复	—	—	—	上海伟星船用皮件厂	30天以上	—	—	(51)	
—	—	—	—	—	—	旋转	1米/秒	—	—	同上	350~4000小时	丁腈(Y型)	20多小时	(51)	
沈阳重型机器厂	碾砂机定量斗	气缸	空气	室温	4~6	往复	—	—	—	沈阳皮革革装具厂	8个月未坏(10万次)	丁腈(L型)	15天~1个月	(52)、(61)	

必须指出, 聚氨酯橡胶虽有上述优异性能, 但也存在严重的缺点。例如, 聚氨酯橡胶的使用温度比丁腈胶低, 一般在 $+80^{\circ}\text{C}$ 左右。在 $90\sim 130^{\circ}\text{C}$ 时材质会发生较大变化, 在 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 时则溶化⁽⁷⁾。由表5可见⁽⁶²⁾, Adiprene-L 牌号聚氨酯(与国产的JA-2类似)在 70°C 时的扯断强度为室温的43%, 在 100°C 时只有27%; 在 120°C 时的压缩永久变形则高达室温的30倍, 这说明温度对它的物理机械性能影响很大。此外, 聚氨酯与含水的介质接触时会发生水解, 致使强度下降。聚氨酯在 38°C 以上的湿空气中就开始发生水解, 在热水中, 其水解作用随温度升高而增加, 水蒸汽、热水、强酸碱对它也产生分解作用⁽⁶³⁾。

据资料介绍, 聚酯型比聚醚型更容易发生水解⁽⁶⁴⁾。因此, 聚氨酯橡胶主要适用于温度较低且油中不含水分的往复密封制品中, 一般不适用于旋转速度较高的油封, 因为旋转时密封唇口的温度要比油温高 $20\sim 40^{\circ}\text{C}$, 聚氨酯承受不住。

表5 交联浇注型聚氨酯(Adiprene-L)的耐热性⁽⁶²⁾

温度 $^{\circ}\text{C}$	硬度 (邵尔A)	压缩变形		100%定伸强度, 公斤/厘米 ²	扯断强度, 公斤/厘米 ²
		ASTM 28公斤/厘米 ² 压缩率, %	A 负荷22小时后 永久变形, %		
室温	92	9.0	0.6	72	325
70	92	9.5	1.6	72	140
100	92	9.5	3.7	70	86
120	91	19.0	19.0	61	68

目前, 国外液压用聚氨酯密封圈的使用温度一般定在 $+80^{\circ}\text{C}$ 以下。表4中的数据一般都是在室温, 最高不超过 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ (油中)。

(3) 氟橡胶: 氟橡胶的特点是耐高温、耐油、耐高真空和耐多种化学药品, 它在现代航空、导弹、火箭、宇宙航行等尖端技术以及汽车、化工、石油、电讯、仪表等工业部门中获得了应用。

国产氟橡胶主要有两种型号: 26型和23型, 分别相当于国外的维通(Viton)型和凯尔-F(Kel-F)型。凯尔-F型氟橡胶是国外最早开始工业规模生产的品种, 由于加工困难, 它的发展和应用受到限制。凯尔-F型氟橡胶除在耐强酸(特别是发烟硝酸和发烟硫酸等)的密封件上使用外, 在其它领域已逐渐为维通型氟橡胶所取代。

维通型氟橡胶的压缩永久变形较好, 耐真空性能佳, 适用于制造耐高温、耐油或耐高真空的油封、皮碗和O形圈。据国外报导, 用氟橡胶制成的飞机密封件, 能在 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 下长期工作, 工作寿命与发动机返修寿命相同(5~10年), 达到1000~5000飞行小时⁽⁶³⁾。用氟橡胶制造旋转轴用的O形圈, 效果最好⁽⁶⁴⁾。例如, 国内某工程机械用的一种旋转O形圈, 以国产26型氟橡胶制造, 加上选取合理的结构形式, 使其在 40° 透平油、油温 180°C 、压力14公斤/厘米²、转速1800转/分的条件下进行装车试验达600小时, 性能良好⁽⁶⁵⁾。我所用国产26型氟橡胶研制的转子发动机三角活塞O形圈, 在高温油($190\sim 210^{\circ}\text{C}$)中进行台架试验时, 通

过了400小时的可靠性试验，试后的O形圈的变形较小，弹性仍较好。飞机或其它机械用的高速油封（工作压力3~4公斤/厘米²，油温200℃以上），可考虑用26型氟橡胶制造⁽⁶⁶⁾。在真空度为10⁻⁷托条件下使用的O形圈，国内外大都用它制造。

但是，氟橡胶耐寒性不好，只能在-15~-20℃下保持弹性。温度降低会使它收缩加剧、变形增大，用作液体密封件时往往会出现低温渗漏问题，因此不宜用它制造对低温弹性要求高的密封制品。此外，由于氟橡胶价格昂贵、产量不大、加工性能不好，所以它目前仅限于制造特殊用途的产品。

（4）硅橡胶：国产硅橡胶有几种型号，共同的特点是都具有很好的耐高、低温性能（-65~+230℃）和极好的抗压缩变形性能，适合制造在高低温中使用的静态O形密封圈。硅橡胶的耐油性较差（相当于氯丁胶），特别怕汽油等低苯胺点的油类。但由于硅橡胶受油溶胀后产生“自润滑性”，从而减少摩擦，局部热积聚小，因此国外常用它制造高温、高线速油封。据国外最近报导，已用硅橡胶制成线速为50米/秒、温度+65~+150℃、偏心0.5毫米的高速油封，且使用效果不错⁽⁶⁷⁾。

硅橡胶的缺点是机械强度差，在常温下的扯断强度只有几十公斤/厘米²，用手就能扯开，所以在一般温度范围内的使用效果不如丁腈胶。但是，在高温或低温条件下，硅橡胶却能保持其机械性能，而此时丁腈胶则已发脆、龟裂，因而它多用于制造飞机等军工产品。民用机械的工作温度不大苛刻，故应用硅橡胶较少。此外，硅橡胶的价格较高，硫化工艺特殊，与金属结合较困难，使用面也受到一定限制。为了降低成本，国外有些厂家把硅橡胶制成薄膜状粘贴在制品的表面（如贴在油封的唇部工作面）上，取得了较好的使用效果^(68、69)。为了改善硅橡胶的抗撕性能，最近山东大学等单位研制了一种“高强度硅橡胶”。可以期望，这种新型的硅橡胶将会在密封制品中得到应用。

在乙烯基硅橡胶中引进氟代烷基，合成出氟硅橡胶，可改善硅橡胶的耐油性。上海橡胶制品研究所在氟硅橡胶的应用方面作过很多研究，如用于制造汽车加速泵进油阀门的密封件，使用效果良好⁽⁷⁰⁾。

（5）聚丙烯酸酯橡胶 国产聚丙烯酸酯橡胶是丙烯酸丁酯与丙烯腈的共聚物，现正处在试产阶段⁽⁷¹⁾。这是一种耐热、耐油的橡胶，能在+150~170℃的热油中工作。在这一温度范围内，用它制造密封件比用氟橡胶还经济合理。聚丙烯酸酯橡胶的最大特点是耐含极压添加剂的油（近年来，为防止运转机械在高温、高负荷下烧坏，在润滑油中加入含铅、磷或硫的化合物，这种润滑油称为极压油或EP油），而丁腈胶在极压油中会很快老化、变硬、发脆。目前，聚丙烯酸酯橡胶主要用于制造高速、高温或含极压油的条件下使用的油封，如高速汽车发动机前后轴油封和齿轮泵油封等。1965年左右，在市场上有日本的聚丙烯酸酯橡胶油封出售⁽¹⁰⁾。我所近两年也在研制国产聚丙烯酸酯橡胶油封。

这种橡胶的最大缺点是耐水性、耐寒性和耐酸碱性差。它在100℃水中浸渍70小时就会膨胀20~60%⁽⁷⁾，在-15~-20℃温度下开始发脆。目前国外正在设法引进其它单体，以改善它的耐寒性。尽管它有上述缺点，但其优点使它在高速汽车油封的应用上正逐渐增加。

（6）氯醇橡胶 这是一种更加新型的橡胶。美国在1964年才开始生产，日本在1968年进行试产⁽⁷²⁾。我国研制生产的时间与日本相近，1967年对国产氯醇胶就已进行过配方试

验(73), 四川、上海、辽宁和湖北等地现已进行试制和试产。国产氯醇胶主要有两个品种: 均聚型(相当于美国Hydrin 100)和共聚型(相当于美国Hydrin 200)(73-76)。

氯醇胶的最大特点是既耐热又耐寒。共聚型氯醇胶的气密性极佳, 耐臭氧老化性良好, 能在 $-40\sim+135^{\circ}\text{C}$ 下工作。前面谈过, 在制造高速汽车油封方面, 聚丙烯酸酯橡胶有取代丁腈胶之势。然而, 聚丙烯酸酯橡胶的耐热性虽高, 但强度较低、永久变形大, 且不耐水。因此, 1969年美国汽车工程师协会提出了用氯醇胶作汽车密封制品。在密封制品方面, 以用共聚型较为有利。例如, 用共聚型氯醇胶作的汽车油封, 耐热油、耐空气老化和低温弹性好, 且密封性好和使用寿命长; 用作O形圈和垫片, 可以密封液压流体和冷却剂, 且能在一面是空气、一面是热油的地方长期可靠地工作; 用作球形悬挂接头密封件, 不会产生低温变硬、龟裂和泄漏; 用作变压器密封垫, 能够长期有效地工作, 不会因臭氧作用而过早损坏(77)。

氯醇胶的缺点是耐磨性差, 在高温下变软甚至发粘, 特别是它对硫化模型有腐蚀性, 因而影响它在模压密封制品中的应用。目前国外正在研制硫化剂和稳定剂, 以克服它对模型的腐蚀(78)。

由于氯醇胶问世较短, 国内外对它在密封制品方面的应用报导的还不多。我们近两年作了一点探索性试验, 试制了一些高速油封, 效果如何有待于试验结果。

(7) 其它 天然胶在制动皮碗中应用的历史比较悠久。我国贵州橡胶配件厂制造天然胶制动皮碗, 近年来在切割修边等方面做了许多工作, 效果很好, 已大量用在出口汽车的制动皮碗上(79)。1973年以后, 我所以顺丁胶与天然胶并用, 试制Z-450载装机制动皮碗, 试验6~7个月, 制动次数120万次以上, 密封性仍良好(80)。

上海橡胶制品二厂用丁基胶与聚乙烯并用, 试制煤气管密封垫圈, 效果不错(81)。

在1965年第一次制定O形圈部标时, 国内尚未采用乙丙胶, 一般的耐热和耐酸碱胶料是用天然胶、氯丁胶或丁苯胶制造的(28)。最近几年, 国产的乙丙胶和三元乙丙胶(82)已逐渐在耐热和耐酸碱密封制品中得到应用。例如, 用乙丙胶制造耐热和耐寒的密封件, 可在 $-50\sim+150^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内使用, 在4~5公斤/厘米²的蒸汽中可用相当长的时间, 在15公斤/厘米²的过热蒸汽中亦可使用一定的时间(83)。上海橡胶制品研究所曾用乙丙胶制造水电站水泵耐热垫圈($+150\sim+200^{\circ}\text{C}$, 使用0.5~1年)、印染厂漂白机汽封($+120^{\circ}\text{C}$ 、双氧水、次氯酸钠)以及耐甲基胺、丙酮和二甲基甲酰胺等溶剂的密封圈(84)。由于乙丙胶有优异的抗磷酸酯液压油的性能, 在飞机的磷酸酯液压系统使用的密封件中已逐渐取代了丁基胶。例如, 据资料介绍, 美帝波音707-320C飞机密封件中, 在磷酸酯液压油(Skydrol-500)中使用的作动筒密封圈原是丁基胶(85), 而在波音727飞机的非燃性磷酸酯液压油(Skydrol-500A)中使用的作动筒密封圈已改为乙丙胶(5)。

二、橡胶密封的结构设计和研究概况

在国产原材料品种不断增加、配合技术不断进展的情况下, 为什么国产密封件还有“三漏”的问题呢? 经初步调查发现, 以往当密封件出现“三漏”时, 人们往往总是着重研究材质

和配方，当然，这是一个重要的因素，但往往忽视从结构设计等方面上去找原因。国外近15年对密封制品的结构设计所做的大量研究工作，大幅度地提高了产品的质量。我国近几年也逐步开始重视对产品的结构设计和研究工作。

橡胶密封制品的种类很多，本文仅谈三个主要品种：O形圈、油封和皮碗。

1. O形圈

自从1940年美国制定飞机用O形圈标准以来，世界各国相继使用和制造这种产品。1965年仅日本就月产1000多万件(86)。O形圈的主要特点是：①结构简单、安装方便；②价格低廉；③体积小；④密封可靠；⑤不要周期性调整；⑥动摩擦阻力小。由此而获得迅速发展。

O形圈虽小，却是一种精密的橡胶制品，在极复杂的使用条件下，它应有极好的尺寸稳定性和长时间保持自身的特性。但是，橡胶与金属材料不同，在时间、温度变化时，它的性能和形状尺寸的变化异常复杂。近年来，国外虽作过大量研究工作，但仍有很多问题尚未解决。

提高O形圈质量的主要途径有：①研究产品的使用条件；②掌握通用和特种橡胶的配方和工艺；③在工艺设备上应力求保持产品尺寸的稳定性；④采用新工艺、新设备，提高劳动生产率；⑤加强仪器测试工作，控制半成品和成品的质量。

(1) O形圈的密封原理 O形圈属于压缩型密封制品。最初仅用在固定密封上，后来又用在往复密封上(图1)。由于骨架油封在超过4公斤/厘米²的压力时，即难以密封，因此近年来已采用O形圈作压力下的旋转密封件。O形圈的密封原理是十几年前开始研究的，现仍在继续进行(5.7.87-89)。

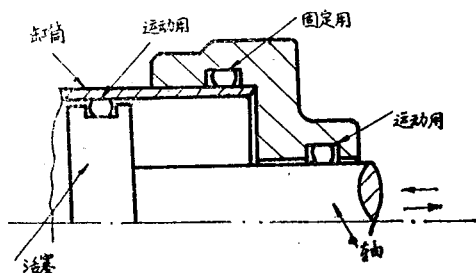


图1 O形圈使用示意图

图2所示是固定用O形圈的密封原理。图2-a是在无流体压力下，通过安装时给O形圈截面8~25%的压缩量而产生的接触压力来造成密封作用；图2-b是在较大流体压力下，O形圈产生的接触压力分布。

$$\text{接触总压力: } P_m = P_o + P_H \quad (1)$$

式中: P_o ——密封圈装配后变形时所产生的平均单位压力;

P_H ——被密封介质压力传递在接触表面上的单位压力;

$P_H = P_o K$, K ——压力传递系数

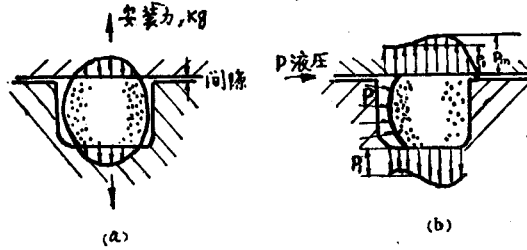


图2 固定用O形圈的接触压力分布

P_1 是在被密封介质压力(P)作用下开始在表面上所产生的挤压密封材料的应力。

若 $P_m \geq P_1$ 时, 则能保持良好的密封性(7,90)。

图3所示是往复用O形圈的密封原理。当图3-a中的轴向右移动时, O形圈表面出现凹凸不平的现象(图3-b), 在O形圈与轴接触的楔形狭窄处粘留着液体, 如果此时由液压引起“自封作用”(self sealing)而产生的接触压力大于液压 P_1 时, 则不会发生泄漏。当轴继续向右移动时(图3-c), 就会把粘在轴上的液体向O形圈与轴接触的楔形狭窄处拖曳, 从而使该部位的液压 P 大于介质压力 P_1 。如果 P 超过O形圈的接触压力, 便会顶起O形圈, 使液体浸入到右边的凸下处。通过上述作用, 当低凹处一个接一个地都相继浸入液体后, 沿轴的运动方向就发生泄漏。随后, 轴由右向左方运动(因轴的运动与液体压力相反), 沿轴运动方向的泄漏变少。这样, 轴左右两个运动方向泄漏的差便形成往复运动O形圈的“外泄漏”。

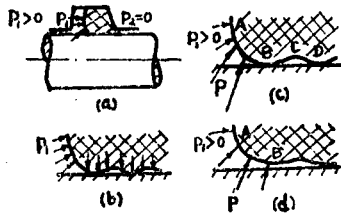


图3 往复O形圈的密封作用

据国外研究, 往复运动用O形圈的泄漏量与往复速度、油的粘度、轴径、压力和O形圈硬度的关系式如下(87);

$$Q \propto D \gamma^{1.5} U^2 F(P)/F(H) \quad (2)$$

式中: Q ——泄漏量(毫升/小时); D ——轴径(厘米); γ ——油的动粘度(厘沩); U ——往复平均速度(厘米/秒); $F(P)$ 和 $F(H)$ ——与液压和O形圈硬度有关的函数。

从式(2)中可看出, 液体粘度越大、轴速越高、液压越高, 则泄漏量越大。但提高O形圈的硬度可以降低往复密封的泄漏量。例举一个实验(7): 一个 $\varnothing 29.92$ 毫米的轴径在行程为100毫米、频率150次/分、飞机液压油、压力100公斤/厘米²的条件下, 使用 $\varnothing 29.60$ 毫米、断面为3.3毫米的O形圈。当橡胶硬度为50时, O形圈往复9万次的泄漏量高达400毫升; 硬度增至70和80时, 其泄漏量分别为100毫升和50毫升。

(2) O形圈的设计基本原则

①拉伸量和压缩率。O形圈的结构比较简单,它是通过沟槽配合所产生的压缩变形来实现密封的,因此压缩量是一个主要的参数。为了便于安装,固定和往复用O形圈一般应稍小于轴径,即要取一定的拉伸量。

各国标准对O形圈尺寸和沟槽尺寸的配合都有规定。但在设计中有时因压缩量选取过小,加上公差波动而导致装配后就漏油。有时则因选取的压缩量过大和橡胶的应力松弛而漏油。有时又由于O形圈的拉伸量过大,在贮存中就老化。

O形圈的拉伸量和压缩率的一般参考范围如表6所示。

表6 O形圈的拉伸量和压缩率的选取范围

密封形式	密封介质	拉伸量(α),毫米	压缩率(ϵ_c),%
固定密封	油	1.03~1.04	15~25
	空气	<1.01	15~25
往复密封	油	1.02	12~17
	空气	<1.01	12~17
旋转密封	油	0.95~1	5~10

根据表6的选取范围绘成示意图(图4),以便从中看出不同用途O形圈在设计上的差异。

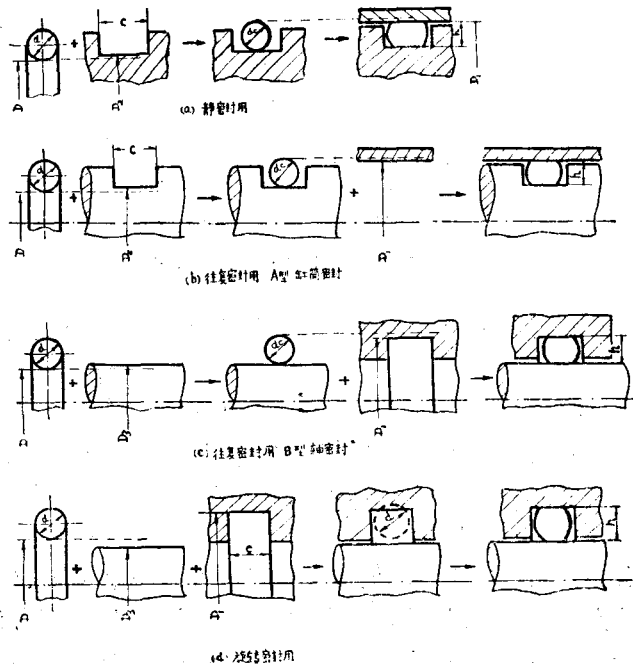


图4 不同使用条件的O形圈设计示意图

表 6 中的拉伸量 (α) 和压缩率 (ε_c) 按式(3)和式(4)计算。

$$\alpha = \frac{D_2 + d}{D + d} \text{ 或 } \frac{D_3 + d}{D + d} \quad (3)$$

$$\varepsilon_c = \frac{d_c - h}{d_c} \times 100\% \quad (4)$$

式中: d ——O形圈的断面直径;

D ——O形圈的内径;

D_1 、 D_2 、 D_3 如图 4 所示;

h ——被密封表面的距离,

$$h = \frac{D_1 - D_2}{2} \text{ 或 } \frac{D_1 - D_3}{2},$$

d_c ——拉伸后O形圈的实际断面直径;

$$d_c = d \sqrt{\frac{K_c}{\alpha} - 0.35}$$

K_c ——经验常数。如丁腈-18的 $K_c = 1.25$;

丁腈-26的 $K_c = 1.35$; 丁腈-40的 $K_c = 1.45$ 等。

由表 6 可见, 动态密封的压缩率比固定密封的要小。对固定密封来说, 法兰紧固用O形圈可取稍大的压缩率, 但不宜超过30%, 否则会因橡胶的压缩应力松弛作用产生过大的永久变形, 这在高温下尤为显著。但是, 也不应选取过小的压缩率, 否则会因安装部位的偏心, 压缩量部分地消失而发生泄漏。往复运动O形圈的压缩率越大, 摩擦阻力随之增加, 所以一般取偏小的数值。

由于橡胶在拉伸下容易老化(表 7), 所以不可为安装方便而选择过大的拉伸量。

表 7 丁腈胶O形圈在拉伸下的老化情况 (规格: $d = 10.77$ 毫米, $D = 16.1$ 毫米)

内径拉伸率 %	大气中放置(日光直射)		室内放置	
	7天	14天	7天	14天
5.3	无异常	无异常	—	—
10.3	同上	微小龟裂(52个中有2个)	—	—
15.3	微小龟裂(52个中有2个)	微小龟裂(52个全部)	—	—
20.3	同上	全面龟裂	无异常	无异常
25.3	全面龟裂	同上	—	—

用O形圈密封旋转轴, 是近年来的一项新成果。最初按照常规设计, 采用内径比轴径小的O形圈作旋转密封, 但都失败。1952年, 有人做了内径比轴径稍大一些的O形圈(1吋的轴径配用内径1.045吋的O形圈), 取得成功。以后的研究结果表明, 旋转轴O形圈的内径比轴径大3~5%是有效的(34, 91-94)。据国外报导(94), 在轴径为2.535厘米、转速3450转/分