

# 高性能橡胶密封材料及其在航天工业上的应用

赵云峰

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 系统介绍了航天材料及工艺研究所 55 年来研制的高性能橡胶密封材料的主要种类、牌号及其物理机械性能,并通过若干典型应用实例说明其在我国航天工业上的应用现状。

**关键词** 橡胶,密封,航天,硅橡胶,氟橡胶,乙丙橡胶,丁腈橡胶,导电橡胶

## High Performance Rubber Sealing Materials and Their Applications in Aerospace Industry

Zhao Yunfeng

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** This paper gives a comprehensive introduction of the high performance rubber sealing materials developed by Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology (ARIMPT) and also a brief description of several typical application examples in aerospace industry.

**Key words** Rubber, Sealing, Aerospace, Silicone rubber, Fluoro rubber, Ethylene-propylene rubber, Nitrile rubber, Electrical conductive rubber

### 0 引言

我国航天工业建立伊始,为了满足当时的急迫需求,开展了大量橡胶密封材料的研制攻关工作,随着我国航天工业的发展,高性能橡胶密封材料及其应用技术取得了长足进步。航天材料及工艺研究所 55 年来研制的高性能橡胶密封材料及其制品满足了各个

时期我国航天产品对高性能橡胶密封材料的需求。本文将系统介绍航天材料及工艺研究所 55 年来研制的主要橡胶密封材料的性能及其应用情况。

### 1 高性能橡胶密封材料的种类和基本性能

航天材料及工艺研究所 55 年来研制了 12 类、70 多个牌号的橡胶密封材料,见表 1。

表 1 航天材料及工艺研究所研制的高性能橡胶密封材料的主要种类及牌号

Tab.1 High performance rubber sealing materials developed by ARIMPT

序号	种类	主要牌号
1	硅橡胶	6101、6103 系列、6103-1、6104、6106、6107 系列、6108、6109、6109A、6701、6702、6703、6704、6706、6708、6709、6710
2	氟橡胶	7102、7103、7107、7108、7109
3	羧基亚硝基氟橡胶	7104、7113
4	氟醚橡胶	7105、7110、7110A、7111、7112、7112A、7114
5	乙丙橡胶	8101、8103、8106、8107、8108、8201、8202、8203、8204、8301 系列
6	丁腈橡胶	5003 系列、5005 系列、5501
7	丁基橡胶	1403-1、1403-2、1404
8	氯丁橡胶	4101、4102
9	氯醚橡胶	4501、4502、4503、4504
10	导电橡胶	5204、6110、6111、6112、6114、6202

收稿日期:2012-11-05

作者简介:赵云峰,1964 年出生,研究员,主要从事高分子材料及其应用研究。E-mail:zhaoyf@yahoo.cn

## 1.1 硅橡胶密封材料

航天材料及工艺研究所研制的硅橡胶密封材料具有突出的耐热和耐寒性能,长期使用温度为 $-60 \sim 250^{\circ}\text{C}$ ,短期使用可以超过 $300^{\circ}\text{C}$ ,可以耐瞬间超过 $3000^{\circ}\text{C}$ 的高温烧蚀,耐臭氧、耐日照、耐霉菌、耐海水等。其中6103、6103-1具有优良的物理力学性能。低苯基硅橡胶的侧链含少量苯基,苯基的存在破坏了

其低温结晶的倾向,改善了低温性能。研制的低苯基硅橡胶6701系列具有耐空间辐射、原子氧、高真空性能,其突出的优点是耐低温性能,有些牌号可以在 $-100^{\circ}\text{C}$ 以下保持弹性;6107可以用于要求满足人体卫生学的工况。表2列出了主要牌号硅橡胶密封材料的基本性能。

表2 硅橡胶密封材料的基本性能

Tab.2 Properties of silicone sealing rubbers of ARIMPT

牌号	硬度 (Shore A)	拉伸强度 /MPa( $\geq$ )	拉断伸长率 /%( $\geq$ )	拉断永久 变形/%( $\leq$ )	撕裂强度 /kN·m <sup>-1</sup> ( $\geq$ )	恒定压缩永久 变形/%(压缩30%, $\leq$ )	脆性温度 /°C( $\leq$ )	压缩耐寒系 数( $-70^{\circ}\text{C}$ , $\geq$ )
6101	$\geq 38$	3.0	160	6	-	-	-40	-
6103	55±15	8.0	400	10	30	-	-70	-
6103B	75±10	6.0	300	30	20	-	-50	-
6103C	25±5	3.0	400	10	5	30(177°C×22h, B形, 压缩25%)	-70	-
6103D	35±5	5.0	300	10	15	40(177°C×22h, B形, 压缩25%)	-70	-
6103E	45±5	6.0	300	10	20	40(177°C×22h, B形, 压缩25%)	-70	-
6103F	65±5	6.0	300	20	25	55(177°C×22h, B形, 压缩25%)	-70	-
6103-1	55±10	6.0	300	10	20	-	-70	-
6107A	82±4	8.0	250	-	15	-	-	-
6107B	75±5	8.0	300	-	16	-	-	-
6107C	65±5	7.5	300	-	16	-	-	-
6108	55±5	5.0	200	-	-	40(180°C/24h)	-	0.4(-60°C)
6109	62±5	3.0	120	8	-	15(100°C/48h)	-	-
6109A	42±5	2.2	150	8	-	10(100°C/48h)	-	-
6701	40~65	4.9	200	5	14.7	10(70°C/120h)	-100	0.5
6702	55~80	7.8	350	10	19.6	20(70°C/120h)	-100	0.4
6703	40~65	5.9	240	8	14.7	12(70°C/120h)	-100	0.4
6704	40~70	5.4	220	7	14.7	10(70°C/120h)	-100	0.4
6706	60±5	4.0	150	20	-	35(100°C/48h)	-100	-
6708	60±5	5.0	200	-	15	50(180°C/24h)	-	0.4(-60°C)
6709	58±5	6.0	240	-	-	15(70°C/120h)	-	0.4
6710	50±5	4.8	175	10	-	30(175°C/22h)	-85	-

卫星的空间密封环境苛刻,在卫星轨道运行段其密封结构工作条件一般为: $-100 \sim 100^{\circ}\text{C}$  交变,周期 $\geq 90 \text{ min}$ ;真空度 $(1 \sim 1.333) \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ;宇宙辐照(电子能谱: $0 \sim 2 \text{ MeV}$ ,积分通量: $10^6 \text{ 个}/\text{cm}^2$ ;质子能谱: $6.8 \text{ MeV}$ , $0 \sim 23 \text{ MeV}$ ,积分通量: $10^{10} \text{ 个}/\text{cm}^2$ )。一般的密封材料不能同时满足上述要求,为此研制了具有突出的耐低温和辐射性能的硅橡胶6701系列(表2),满足了我国卫星和飞船对空间环境的密封技术要求。研制的6706硅橡胶驱动机构密封件满足载人飞船设计要求,使用寿命可达12 a以上。

空间对接机构密封圈主要用于两飞行器之间的对接密封。由于对接前端面密封圈直接裸露在空间

环境中,无屏蔽材料,因此承受真空、原子氧、高低温和各种形式的辐照等作用更强。通过大量试验,研制了6710耐低温硅橡胶(表2~表4)。6710硫化胶经能量160 keV,吸收剂量 $3 \times 10^8 \text{ rad}$ 的带电粒子辐射试验后, $-70^{\circ}\text{C}$ 下压缩耐寒系数变化率为9.5%,质量损失0.032%;经累计通量 $8.57 \times 10^{20} \text{ atoms}/\text{cm}^2$ 的耐原子氧试验后,其 $-70^{\circ}\text{C}$ 下压缩耐寒系数变化率为9.3%,质量损失0.18%。采用6710胶料制备的对接机构密封圈在 $-100^{\circ}\text{C}$ 下漏率 $< 1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 。大量地面模拟试验和神舟九号/天宫一号的成功对接说明,6710对接机构密封圈完全满足设计和使用要求。

为解决飞船环控生保系统的高压氧气密封问题,

研制了高硬度、耐高压、耐低温 6107 硅橡胶材料(表 2、表 5)。6107 系列胶料硫化胶 120℃/6 h 老化系数  $\geq 0.85$ , 与氧气一级相容, 完全满足人体卫生学要求。多次实际应用试验表明, 6107 密封件在飞船生保系统中耐氧气密封性能良好, 完全满足使用要求。

大量的国内外实际应用都表明, 含苯基硅橡胶是最适于空间低温真空及辐照环境的橡胶密封材料, 针对载人航天、探月和深空探测等需求, 目前正在积极开展耐-110℃ 以下硅橡胶密封材料及其在空间环境中性能演变和行为规律等的研究<sup>[1]</sup>。

表 3 6710 胶耐真空性能<sup>1)</sup>

Tab. 3 Properties of 6710 rubber in Vacuum

试验状态	硬度 (Shore A)	拉伸强度/MPa	拉断永久变形/%	拉断伸长率/%	压缩耐寒系数(-70℃)
真空试验前	44	7.12	12.1	668	0.566
真空试验后	45	6.72	4.46	712	0.580
变化率/%	+0.68	-5.6	-63.1	+6.6	+2.5

注:1)真空度  $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-6}$  Pa, 125℃/24 h。

表 4 6710 胶耐紫外辐照性能<sup>1)</sup>

Tab. 4 Properties of 6710 rubber after ultraviolet irradiation

试验状态	硬度 (Shore A)	拉伸强度/MPa	拉断永久变形/%	拉断伸长率/%	压缩耐寒系数(-70℃)
紫外试验前	44	7.1	12.1	668	0.566
紫外试验后	45	10.2	3.9	861	0.602
变化率/%	+0.69	+42.1	-66.9	+28.9	+6.4

注:1)辐照波长 1~200 nm, 辐照量  $7.14 \times 10^7$  J/m<sup>2</sup>。

表 5 6107A 与高压氧气相容性

Tab. 5 Properties of 6107A rubber in high pressure O<sub>2</sub>

贮存时间/d	硬度 (Shore A)	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	拉断永久变形/%	质量变化率/%
0	78	9.86	392	4.0	0
60	76	9.72	408	5.6	-0.014
240	76	9.92	412	5.6	-0.08

## 1.2 氟橡胶密封材料

氟橡胶包括偏氟乙烯与三氟乙烯共聚物, 偏氟乙烯与六氟丙烯共聚物, 偏氟乙烯、四氟乙烯与六氟丙烯共聚物等。航天材料及工艺研究所根据不同时期氟橡胶生胶生产供应的不同, 选择不同的硫化体系及其配合剂研制的氟橡胶具有良好的耐热性, 长期使用温度超过 250℃, 短期使用温度超过 350℃; 耐油、耐臭氧、耐气候性、耐化学药品性好; 耐腐蚀性优异。缺点是其耐寒性差, -20℃ 以下就基本无回弹性。其中的代表为 7108, 其特出的优点是优良的耐高温液压油性能和较小的高温压缩永久变形。航天产品伺服系统工作温度范围宽、工作压力大、往复运动工作时间长。大量地面试验和飞行试验考核表明, 航天材料及工艺研究所研制的 7108 橡胶 O 型密封件、X 型密封件和塑料/橡胶、金属/橡胶复合结构密封件完全满足航天产品伺服机构耐高温高压液压油等工况的密封技术要求。研制的主要含氟橡胶牌号的基本性能见表 6。

表 6 氟橡胶密封材料的主要性能

Tab. 6 Properties of fluororubbers of ARIMPT

牌号	拉伸强度/MPa(≥)	拉断伸长率/(%) (≥)	拉断永久变形/(%) (≤)	硬度 (Shore A)	恒定压缩永久变形/% , 压缩 30% (≤)	压缩耐寒系数(-40℃, ≥)	备注
7102	17.7	180	15	86±4	40(200℃/24h)	脆性温度 ≤ -20℃	90℃/48h 后热老化系数 ≥ 0.9
7103	10.0	150	12	70±6	40(200℃/24h)	-	-
7107	12.0	130	10	75±5	35(200℃/24h)	-	200℃/24h 后热老化系数 ≥ 0.9
7108	12.0	130	10	78~83	35(200℃/24h, 压缩 20%)	-	200℃/24h 后拉断伸长率变化 ≤ 30%
7109	11.0	120	10	85±5	-	-	-
7104	7.85	200	35	≥55	25(70℃/24h)	-	-
7113	8.0	200	35	≥55	25(70℃/24h)	0.3	-
7105	19.6	150	10	80±5	-	-	-
7110	6.5	70	15	70~85	25(70℃/24h)	-	-
7110A	7.5	80	15	78±5	25(70℃/24h)	脆性温度 ≤ -40℃	-
7111	10.0	80	10	75±5	-	-	-
7112	12.0	130	6	80±5	-	-	-
7112A	12.0	120	8	80±5	-	-	-
7114	3.0	120	10	≥55	12(100℃/24h)	0.3	与偏二甲肼、煤油相容

### 1.3 羧基亚硝基氟橡胶 (CNR) 密封材料

CNR 是从 20 世纪 50 年代开始发展起来的一种新型氟弹性体,主链上含有亚硝基(N—O)结构,耐热性比多数通用橡胶好,可在 170℃ 下长期使用;耐燃性优异,即使在纯氧中也不燃烧;抗氧化性能优异,其耐四氧化二氮和硝酸性能尤为突出。除氨、强碱及胍类介质外,能耐各种化学药品。由于其独特的耐强氧化剂和耐低温性能,引起了国内外宇航工业界的广泛关注。美国多家公司和大学的研究机构都开展过相关研究,并于 1967 年在 Thiokol 公司建立了中试规模的生产装置,随后在其运载火箭和阿波罗飞船上得到应用<sup>[2]</sup>。

从 20 世纪 60 年代末期开始,航天材料及工艺研究所、晨光化工研究院、中国科学院有机化学研究所等单位也开始了 CNR 的合成、工艺及应用研究,1975 年通过了鉴定,研制的 7104 胶料及其密封制品兼顾材料性能和工艺性能平衡,满足了航天产品的应用要求,逐步应用于我国长征系列运载火箭的推进剂系统,在国内首次实现 CNR 的工业化应用<sup>[3]</sup>。

近年来,为了满足我国运载火箭新的需求,航天材料及工艺研究所在原 CNR 胶料 7104 的基础上,研制了新的 CNR 胶料 7113,已经应用于我国现役的运载火箭<sup>[4]</sup>。表 7 为 7104、7110 和 7113 硫化胶力学性能。可以看出,7113 硫化胶的压缩永久变形性能稍优于 7104,其他性能与 7104 基本相当;7104 及 7113 硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和拉断永久变形均大于 7110;7110 硫化胶的压缩永久变形性能和耐低温性能优于 7104 及 7113。

表 7 7104、7110 和 7113 硫化胶的力学性能

Tab.7 Mechanical properties of vulcanized rubbers 7104, 7110 & 7113

牌号 (Shore A)	硬度	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	拉断永久变形/%	压缩永久变形/%	压缩耐寒系数, -40℃
7113	64 ~ 83	8.8 ~ 13.9	321 ~ 651	14.7 ~ 31.3	14.9 ~ 18.8	0.20 ~ 0.35
7104	70 ~ 80	8.7 ~ 15	300 ~ 510	9.6 ~ 24	19 ~ 22	-
7110	75 ~ 85	7.5 ~ 12.1	70 ~ 112	1.2 ~ 3.0	11 ~ 24.5	0.3 ~ 0.59

6 个月的 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 介质浸泡试验表明,7113 硫化胶的质量增重 < 10%, 拉伸强度保持率 > 90%, CNR 的耐液态 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 介质性能明显优于 7110 氟醚橡胶;而在浸泡过程中,7113 硫化胶的质量变化率也明显小于 7104 硫化胶。观察浸泡 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 介质 3 个月后的 7113 密封件,可见其浸泡前后外观基本没有变化,也未观察到任何缺陷<sup>[5]</sup>。

### 1.4 氟醚橡胶密封材料

氟醚橡胶是全氟甲基乙烯基醚、四氟乙烯、偏氟乙烯和交联单体等共聚而成的弹性体。共聚体系不

含偏氟乙烯单元的橡胶为全氟醚橡胶,这种橡胶的耐热性极好,300℃ 下仍很稳定,短期内使用温度可达 350℃;抗氧化性和耐化学药品性在橡胶材料中最好,除氟化溶剂外,不受任何介质的影响,与聚四氟乙烯相似;物理力学性能与氟橡胶 F-26 相似;对化学药品和气体呈低透气性;电性能好;但其低温性能差,在 -5℃ 以下就丧失弹性,使其在航天密封领域应用受限。在上述共聚体系中引入少量长链全氟乙烯基醚和偏氟乙烯,其耐高温性能基本保持不变,但可以大幅提高低温性能。20 世纪 90 年代以来,航天材料及工艺研究所研制了 7110、7110A、7111、7112、7114 等氟醚橡胶胶料及其密封制品,其中 7110 胶料可以满足 -45 ~ 350℃ 的密封要求,同时具有较好的耐 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 性能,应用于我国长征系列运载火箭的推进剂系统<sup>[6-7]</sup>,性能见表 7。近期研制的 7114 胶料低温性能十分优异, -50℃ 仍可保持弹性,高温分解温度 > 400℃,是一类很有发展前途的高性能橡胶密封材料。

### 1.5 乙丙橡胶密封材料

乙丙橡胶是以乙烯和丙烯为基础单体合成的弹性体共聚物。按分子链中单体单元组成不同,分为二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶。前者为乙烯和丙烯的共聚物,后者为乙烯、丙烯和少量第三单体(非共轭二烯烃)的共聚物。航天材料及工艺研究所研制的乙丙橡胶 8101 系列和 8301 系列具有相对密度小、耐化学药品性、耐偏二甲胍性能好,耐候性、抗氧化性好,耐热、耐低温性能优良,物理力学性能优良的特点,使用温度为 -60 ~ 150℃。8101 系列乙丙橡胶广泛应用于我国航天产品的耐偏二甲胍等胍类燃料的密封。随着二元乙丙橡胶的停产淘汰,近年来开展了三元乙丙橡胶密封材料 8201 系列、8301 系列的研制。表 8 列出了乙丙橡胶密封材料的基本性能。表 9 为 8301B 硫化胶在偏二甲胍介质中浸泡一定周期后性能的变化。

8301B 硫化胶在偏二甲胍介质中常温浸泡后的质量变化趋势与 8101 硫化胶基本一致,且质量变化略小于 8101,当浸泡至 30 d 时,材料的质量变化趋于稳定,变化范围均可以达到材料在液体介质中 < 10% 的一级相容要求。8301B 硫化胶试验后偏二甲胍介质纯度、水分含量无明显变化,与偏二甲胍相容。

乙丙橡胶在航天工业上的另一重要用途是作为固体火箭发动机的内绝热材料,采用三元乙丙橡胶为基体,添加有机短纤维和无机填料,制备的耐烧蚀材料的拉伸强度 4.25 ~ 4.54 MPa,拉断伸长率 352% ~ 680%,线烧蚀率 47 ~ 49 μm/s,密度 1.00 ~ 1.02 g/cm<sup>3</sup>,热导率 0.22 ~ 0.23 W/(m·K),满足固体发动机对低密度和隔热性能等的要求<sup>[8]</sup>。

表 8 航天用乙丙橡胶硫化胶的主要性能

Tab. 8 Properties of ethylene-propylene rubbers of ARIMPT

牌号	硬度 (Shore A)	拉伸强度/MPa(≥)	拉断伸长率/%(≥)	拉断永久变形/%(≤)	脆性温度/°C(≤)	100%定伸强度/MPa(≥)	压缩永久变形/%(压缩30%, ≤)	耐热老化性能变化率/%,(90°C/48h, ≥)	耐偏二甲肼质量变化率/%,[ (23±5)°C/168h]
8101	75±5	11.8	180	8	-50	2.94	5(23±5)°C/24h, 1.16kN	-40(90°C/24h)	0~8
8103	85±5	12.0	110	5	-	-	-	-	-
8106	90±5	10.0	100	10	-	-	-	-	-
8107	75±5	12.0	140	8	-50	-	-	-	-
8108	75±5	9.81	200	15	-	-	15(70°C/24h)	-	-
8201	75±5	12.0	180	10	-	-	30(90°C/48h)	老化系数≥0.8	-
8202	50±5	10.0	200	-	-	-	-	-	-
8203	65±5	10.0	200	-	-	-	-	-	-
8204	75±5	10.0	200	-	-	-	-	-	-
8301A	65±5	12.0	180	8	-50	2.0	25(90°C/48h)	-30	-
8301B	75±5	15.0	180	8	-50	3.0	25(90°C/48h)	-30	0~8
8301C	85±5	12.0	120	10	-50	3.0	25(90°C/48h)	-30	-
8301D	90±5	12.0	120	10	-50	3.0	35(90°C/48h)	-30	-

表 9 8301B 硫化胶在偏二甲肼介质中力学性能及质量变化

Tab. 9 Change of mechanical properties &amp; weight of vulcanized rubber 8301B with the time dipped in unsymmetrical dimethylhydrazine

浸泡时间/d	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	拉断永久变形/%	硬度(Shore A)	质量变化率/%	体积变化率/%
0	20.1	224	3.4	74	-	-
7	23.7	269	4.1	71	3.5	6.12
15	19.6	247	3.1	73	3.5	5.66
30	19.7	248	3.2	71	2.8	5.09
90	17.1	167	3.8	69	2.8	2.51

## 1.6 丁腈橡胶密封材料

丁腈橡胶是航天产品主要的耐油密封材料,航天材料及工艺研究所作为航天密封产品的专业设计和生产单位,进行了大量丁腈橡胶配方、工艺及应用研究,在 1960、1970 年代就参与了 5080、45713、45714 等丁腈橡胶材料的研制工作。近年来由于一些老字号丁腈橡胶胶料的基础原材料供货难以保障,航天材

料及工艺研究所研制了 5003 系列、5004、5005 系列、5501 等丁腈橡胶胶料,5003 系列具有良好的耐油、耐老化性能和优良的物理力学性能,5005 系列低温性能优异,同时保持良好的耐油性能。5003 和 5005 可以分别替代原来的 5080 和 45713、45714 等牌号,满足航天产品耐油密封需求。各种丁腈橡胶性能见表 10。

表 10 航天用丁腈橡胶硫化胶的主要性能

Tab. 10 Properties of main kinds of nitrile rubbers in aerospace industry

牌号	拉伸强度/MPa(≥)	拉断伸长率/%(≥)	拉断永久变形/%(≤)	硬度 (Shore A)	脆性温度/°C(≤)	压缩耐寒系数(-45°C, ≥)	压缩永久变形/%(≤)(150°C/22h, 压缩 20%, YH-10)	体积变化率/%,(YH-10, 70°C/48h)
45713	11.8	150	8	75±5	-60	0.35	35(压缩 30% 100°C/70h)	0~10
45714	10.8	160	8	75±5	-65	0.6	50	-
5080	14.7	140	-	80±5	-40	-	55	0~15(150°C/24h)
5003A	16.0	150	6	80±5	-42	-	50	0~15
5003B	14.0	150	6	75±5	-42	-	50	0~15
5003C	9.0	150	6	65±5	-42	-	50	0~15
5005A	13.0	150	8	85±5	-60	0.30	35(压缩 30% 100°C/70h)	0~10
5005B	12.0	150	8	75±5	-60	0.35	35(压缩 30% 100°C/70h)	0~10
5501	12.0	300	35	60±5	-	-	-	-

丁腈橡胶在航天产品上典型的使用部位是伺服机构及煤油燃料贮箱。伺服机构环境的特点是温度范围宽、运动速度快、介质压力高、需要长期接触液压油;贮箱需要材料能长期与煤油相容。试验表明,在10<sup>#</sup>液压油和煤油中,经过很短时间后5005B硫化胶即可达到体积和质量的饱和平衡,说明其具有很好的耐油和安装稳定性能。5005B胶料密封件已经通过运载火箭伺服机构的高温、低温、寿命等全面整机考核,完全可以替代原来的45713、45714胶料密封件应用于运载火箭伺服机构,贮存寿命8a以上。试验表明,5003A胶料的物理力学性能、耐低温性能和耐介质等性能已经达到5080胶料的水平,可用于煤油和液压油等介质环境。5003A胶料密封件已经通过运载火箭伺服机构高温、低温、寿命等的全面整机考核,可以完全替代原5080胶料密封件应用于运载火箭伺服机构,贮存寿命10a以上。

### 1.7 丁基橡胶密封材料

丁基橡胶是异丁烯单体与少量异戊二烯的共聚物,由于异戊二烯链节仅占主链的0.6%~3.0%,故丁基橡胶的饱和度很高,赋予其优良的耐老化性能。航天材料及工艺研究所早在1970年左右就开展丁基橡胶的研究,研制的1403系列丁基橡胶具有低透气率、优异的耐老化性能、抗臭氧及耐天候性、耐化学药品性能、短期耐N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>氧化剂性能。其使用温度为-60~150℃。其基本性能见表11。

表11 航天用部分橡胶硫化胶的主要性能

Tab.11 Properties of some kinds of rubbers in aerospace industry

牌号	拉伸强度/ MPa(≥)	拉断伸长 率/%(≥)	拉断永久变 形/%(≤)	硬度 (Shore A)
1403-1	13	230	11	80±5
1403-2	8	400	30	70~85
1404	12	600	10	35±5
2303	10	200	10	73±5
4101	16.5	160	8	75±5
4102	1.0	200	30	30±5
4501	12	250	8	73±5
4503	12	200	8	75±5
4504	12	200	8	75±5
4701	12	250	20	75±5
9103	23	210	4	75±5

### 1.8 氯丁橡胶密封材料

氯丁橡胶是由2-氯-1,3-丁二烯聚合而成的一种高分子弹性体,具有耐候、耐燃、耐油、耐化学腐蚀的特性。航天材料及工艺研究所研制的4101系列氯丁橡胶除具有上述特性外,独特之处在于能够满足航

天型号的超低温环境的复合结构密封应用。早期应用聚氨酯橡胶密封材料,满足液氢液氧密封要求,但聚氨酯橡胶耐老化性能差,改用氯丁橡胶4101取得了满意的超低温密封效果。超低温度的作用使橡胶-金属复合结构密封件密封性能可靠,直径Φ100mm典型件试验表明其贮存寿命超过7a,一直应用于我国运载火箭液氢液氧密封结构中。

设计的4101橡胶/4J36钢温度作用复合密封件通过结构中不同材料的合理匹配,利用温度从室温降至深冷过程各部分材料收缩不一致而激发的接触面上的额外应力,提高深冷密封效果。通径Φ50~100mm的复合密封件在液氮温度下0.6MPa压力下漏率<2×10<sup>-5</sup>Pa·m<sup>3</sup>/s,试件经90℃/15d热氧老化后,在液氢温度下0.6MPa压力下漏率<0.6×10<sup>-5</sup>Pa·m<sup>3</sup>/s,据计算,该类结构可在深冷温度下密封20MPa的内压,5MPa内压的密封试验未发现泄漏<sup>[9]</sup>。

### 1.9 氯醚橡胶密封材料

氯醚橡胶其主链呈醚型结构,无双键存在,它的侧链一般含有极性基团或不饱和键或二者皆有。航天材料及工艺研究所研制的4501系列氯醚橡胶耐透气性突出;耐油性、耐热性和耐臭氧性优异;难燃性和黏着性好;动态疲劳性能优良;其使用温度为-45~120℃。设计研制的4501橡胶胶囊应用于运载火箭伺服机构蓄压器中,对气、液密封并承受膨胀、压缩之交变负荷,以存贮和排放工作油液,取得了良好的应用效果。

### 1.10 导电橡胶密封材料

一般橡胶本体为电绝缘体,但选择合适的导电填料填充后,便可以赋予橡胶材料不同程度的导电性能。在航天产品需求的牵引下,航天材料及工艺研究所研制的系列导电屏蔽橡胶综合考虑导电性能与物理力学性能的平衡,保持了与一般橡胶基本一致的弹性性能,同时具有优良的耐高低温性能,其使用温度为-55~250℃。对乙炔炭黑填充硅橡胶材料的研究表明,50phr的乙炔炭黑含量可以使材料得到较好的力学、导电和耐热等性能<sup>[10]</sup>。

通过采取特殊工艺,以金属或非金属作为导电填料,研制出的6110、6111、6112和6114橡胶采用热硫化成型,具有材料强度高、电磁屏蔽性能优良、产品尺寸稳定的性能,可根据不同情况制成密封圈、垫、板等产品。开发的6202导电屏蔽橡胶采用室温硫化成型工艺,材料成型工艺简单,适合于各种形状的产品成型和批量生产。6111和6112导电屏蔽橡胶有较好的导电和屏蔽性能,能达到40~50dB;特别是6112导电屏蔽橡胶,在1kHz~7GHz均有较好的屏蔽性能,克服了许多屏蔽材料在1kHz~300MHz频段其

屏蔽效能差的缺点。6110 和 6202 导电屏蔽橡胶系列产品指标要求体积电阻率  $20 \sim 30 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 屏蔽有效性  $>20 \text{ dB}$ ; 密度  $1.2 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ , 而且具有良好的导电性和工艺性; 可提供片状、条状、块状及预先成型的

密封垫、圈等产品。这些产品适用于仪器舱口、电缆插头口和电子元器件等的屏蔽、密封和电性能要求, 以达到整体导通防止静电积聚的目的。基本性能见表 12。

表 12 导电屏蔽橡胶性能

Tab. 12 Properties of conductive and shielding rubbers

牌号	硬度 (Shore A)	拉伸强度 /MPa( $\geq$ )	拉断伸长率 /%( $\geq$ )	拉断永久 变形/%( $\leq$ )	压缩永久变形/%, 100℃/ 48h, 压缩 30% ( $\leq$ )	体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$ ( $\leq$ )	屏蔽效能/dB (0.3 ~ 7GHz, $\geq$ )
5204	85±5	10	120	8	-	250	-
6111	65±5	3.0	120	8	15	100	15
6112	60±5	2.0	120	15	-	100	20(1kHz ~ 10GHz)
6202	≤45	-	-	-	-	-	20
6110	55 ~ 75	5.0	-	-	-	-	20
6114	60±5	3.0	120	20	60(100℃/24h, 压缩 25%)	20	20(10kHz ~ 7GHz)

## 2 高性能橡胶密封材料在航天产品上的典型应用

55 年来, 航天材料及工艺研究所研制的高性能橡胶密封材料及其制品遍及航天型号各个部位。以运载火箭系统为例, 它们遍及箭体、控制系统(平台、伺服机构)、发动机和地面加泄系统等各部位, 包括:

(1) 运载火箭箭体: 推进剂贮箱人孔盖、隧道管、增压输送管路系统各法兰连接静密封、自动器阀门(加注、保险、安溢、减压器、稳压器、手动开关等)动密封;

(2) 控制系统(平台、伺服机构): 惯性器件、油

箱、蓄压器、伺服阀、油泵、燃气涡轮等各类往复、旋转动密封、静密封;

(3) 发动机喷管燃气部分静密封;

(4) 地面加泄设备的管路静密封和连接器骨架皮碗动密封等。

航天型号上述部位往往对密封各有特殊的要求, 按密封部位所处的环境及功能特点可将其大致划分为九类, 见表 13。航天材料及工艺研究所研制的高性能橡胶密封材料应用遍及各类密封环境。下面通过一些典型的应用实例进行介绍。

表 13 高性能橡胶密封材料在航天型号上的应用概况

Tab. 13 Applications of the high performance rubber sealing materials in aerospace field

环境名称	应用的橡胶密封材料主要牌号	应用的密封结构
液压油、煤油环境	4501、4503、5003 系列、5005 系列、7107、7108、7112、7112A	多种密封件、皮碗和胶囊
肼类燃料环境	8101、8103、8106、8107、8108、8201、8202、8203、8204、8301 系列、7114	多种密封件
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 氧化剂环境	7104、7110、7110A、7111、7113	多种密封件
高温燃气环境	7103	O 型密封件
盐雾油雾和霉菌环境(包括一般大气环境)	6103 系列、6103-1、6109、6109A	密封件、垫片和防护密封套
空间环境	6701、6702、6703、6704、6708、6709、6710	多种密封件
超低温环境	4101、4102、7105	复合结构密封件
环控生保系统	6107 系列	O 型密封件
导电屏蔽密封	5204、6202、6110、6111、6112、6114	多种密封件、垫片

### 2.1 1403-1 和 8101 橡胶密封材料在运载火箭推进剂系统的应用

我国运载火箭普遍使用 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为氧化剂, 偏二甲肼为燃烧剂。在 20 世纪 60 年代国内还没有能够与

$N_2O_4$  相容的橡胶密封材料,航天材料及工艺研究所通过大量配方试验研制出能够短期耐  $N_2O_4$  的丁基橡胶 1403-1,设计了氟塑料外包皮+1403-1 丁基橡胶 O 型密封件内芯复合结构密封件,突破复合结构成型工艺关键技术,通过一系列的地面试验和飞行考核,满足了当时耐  $N_2O_4$  的密封需要。肼类燃烧剂为强还原剂,具有很强的毒性,易燃易爆,航天材料及工艺研究所与国内相关单位协作攻关,研制出当时国内先进水平的乙丙橡胶 8101 密封材料和密封件,在国内首次将乙丙橡胶密封件直接应用于航天产品肼类燃烧剂的密封。上述密封结构经过加速老化试验评估、平储件试验和实际飞行试验验证,证明其满足使用和贮存寿命要求。

根据 8106 乙丙橡胶加速老化试验数据,采用四种方法评估其贮存期,并与自然贮存数据相比较,结果表明其评估寿命准确性排序为国军标法>温度系数法>功能点斜法>寿命方程对数法,而采用国军标法评估的 8106 乙丙橡胶贮存寿命与自然贮存寿命最为接近,是目前评估乙丙橡胶贮存寿命最可靠的一种方法<sup>[11]</sup>。

## 2.2 6701 系列密封材料在卫星空间环境密封中的应用

人造卫星等在轨道飞行,要承受宇宙辐射、高真空、高低温交变等环境条件的作用,各种舱门、窗口、接头等密封部位必须在这种条件下维持一定的工作压力,起到密封作用。这些密封部位有的结构形状复杂,尺寸大,有的要求预紧压力很低,这就要求密封材料柔软、补偿性能好,成形工艺性好。为研制卫星不同部位适用环境的密封件,航天材料及工艺研究所共开发了 6701、6702、6703 和 6704 胶 4 个牌号的耐低温硅橡胶密封材料。应用结果表明,上述耐低温硅橡胶压制的耐低温、耐真空、防辐射的卫星结构密封件在地面试验和实际飞行中应用状况良好,能够满足环境要求和实际飞行要求<sup>[12]</sup>。

针对某卫星在轨工作时间长,对密封材料的耐辐射性能和在真空条件下的热稳定性较高的要求,航天材料及工艺研究开展了大量试验工作,研制出耐低温硅橡胶 6709。应用表明,用 6709 胶压制的卫星结构密封件能够满足密封舱的密封技术要求,装星后通过了地面水密、气密考核,在实际飞行过程中密封性能良好。

## 2.3 耐 3 000℃火焰和气流冲刷泡沫橡胶圈<sup>[13]</sup>

为使设备避免火焰和燃气燃烧时高温的破坏,需研制耐烧蚀橡胶密封件封堵火焰和气流侧向通道,保证安全。具体要求为:氧乙炔火焰 3 000~3 200℃,直吹试样 10 s,线烧蚀率 $\leq 0.3$  mm/s,胶圈发泡率

(60±5)%。选用氯丁橡胶为基体,加入阻燃剂和 OT 发泡剂等填料。试验表明,在高温动态烧蚀条件下,一些常规阻燃剂会起反作用,需要加入特殊的阻燃剂,以使橡胶被烧蚀表面形成密实层。OT 发泡剂发泡量较大,其分解温度与橡胶硫化温度匹配。经过大量配方及工艺试验,研制的泡沫橡胶圈满足了设计和使用要求,已成功应用于多种产品。

## 2.4 水下电缆进出口密封结构

电缆密封结构如图 1 所示,主要由密封结构板、密封挡板和橡胶密封板组成。电缆橡胶密封板材料选择耐老化、耐水和耐候性能好的硅橡胶 6103-1。首先将电缆穿过橡胶密封板的 6 个  $\Phi 15.5$  mm 的孔中,随后将橡胶板嵌入密封结构板中,然后用密封挡板通过 2 个 M8 的螺栓将橡胶密封板压紧(螺栓的拧紧力矩为 10 N·m)。在装配状态下,橡胶密封板受密封结构板和密封挡板约束,连接挡板上的螺栓通过密封挡板将拧紧力矩产生的压力传递到橡胶密封板,从而在橡胶密封板与电缆及密封结构板间的密封面上产生一定的初始密封预紧力,在低压下保证密封;当密封结构受压时,外部压力通过橡胶密封板也传递到上述密封面上,产生附加密封预紧力。因此该密封结构密封可靠性高,属于具有“压力自紧效应”式密封<sup>[14]</sup>。

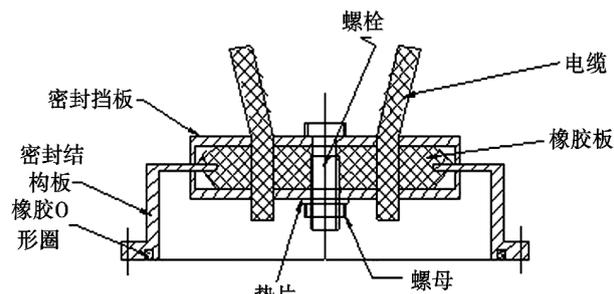


图 1 电缆密封结构示意图

Fig. 1 Figure of cable seal structure

有限元分析计算表明,在螺栓预紧力和 0.4 MPa 的气压作用下,电缆密封挡板与密封结构板接触的部位以及密封挡板与其连接螺栓部位应力可达 385 MPa,必须采用高强度的结构材料;螺栓最大应力为 230 MPa,局部区域存在屈服。但屈服区域仅集中在螺栓内侧,且处于螺栓表面,螺栓整体强度可靠;当密封结构受压时,外部压力通过橡胶密封板也传递到密封面上,产生附加密封预紧力。橡胶密封板计算结果显示设计的密封结构密封性能良好,密封性能试验验证了上述计算结果的合理性<sup>[15]</sup>。

## 2.5 某产品插拔装置橡胶密封圈

某产品插拔装置橡胶密封圈不仅要满足给定工作温度、压力和介质条件下漏率 $\geq 40$  mPa·m<sup>3</sup>/s 的指

标,而且能满足插拔装置对接灵活顺畅的要求。该插拔装置金属结构件与密封件装配时,需在密封件表面涂抹润滑脂。插入过程中,由于在密封件端部涂有润滑脂,摩擦因数较低。拔出过程,由于润滑脂引起密封件溶胀及介质浸泡的影响,摩擦因数增加,导致结构拆卸时的摩擦力显著增大,影响了插拔装置灵活顺畅对接。根据介质环境,选用了 7113 羧基亚硝基氟橡胶材料。

采用有限元法计算并比较了“Y”形、“L”形、“T”形和“O”型密封圈插入和拔出时结构与密封圈接触部位的接触力,并对插拔结构的密封性及分离力进行了考核试验。结果表明,“Y”形及“L”形橡胶密封圈存在明显不足,在活塞杆装配过程中有可能引起密封件的挤出破坏;涂抹润滑脂 72 h 后,“O”形橡胶密封圈较“T”形橡胶密封圈产生的摩擦力明显偏大;“T”形密封圈能够显著降低活塞杆拆卸时的摩擦力,且密封性能满足要求<sup>[16]</sup>。最终采用 7113 羧基亚硝基氟橡胶材料“T”形密封圈应用于产品,满足了设计和使用要求。

## 2.6 适于大缝隙密封的密封件<sup>[17]</sup>

某密封结构在使用过程中,法兰对接面会产生 5 mm 左右的开缝,在文献中未检索到可用的密封结构及相关报道。综合考虑硅橡胶密封件的压缩率、老化性能和大缝隙时的密封效果,设计了矩形、椭圆形、骨形、塔形和月形等五种异型密封件。分析及试验结果表明,矩形密封件的压缩反力最大,月形密封圈最小;异型密封圈加大了绝对压缩量,但压缩反力没有成比例增加,更适用于较大口径的密封结构;矩形、塔形、O 型密封圈的压缩载荷-位移曲线的数值模拟结果与试验结果趋势完全相符,数值基本吻合;当法兰紧闭时,矩形密封件的接触带宽、最大接触应力均最大,塔形密封件次之,月形密封件最小。总体来看,几种异型密封件无论在装配状态下还是大开缝时均可满足一定的密封要求;异型密封件可在 5 mm 以上开缝时保证气密性,弥补传统 O 型圈的不足。

## 2.7 L 型氯丁橡胶复合结构密封圈

火箭发动机尾部需要密封,经过密封结构设计、密封材料及制备工艺研究,解决了产品制造过程中的许多技术难题,研制了以氯丁橡胶 4701 为基材,内表面及根部粘贴增强胶布,外表面粘贴活化聚四氟乙烯膜,经模压硫化而成的 L 型复合结构密封圈。该产品适用于在动态条件下,工作压力  $\geq 1.4$  MPa, 瞬时温度  $\geq 300$  °C 时的密封,已在多个航天产品上得到成功应用,并形成航天行业标准<sup>[18]</sup>。

## 2.8 运载火箭伺服机构柱塞泵皮碗

运载火箭伺服机构柱塞泵皮碗的工况主要为:泵

额定转速 6 000 r/min,最高油温 135 °C,皮碗工作时承受 0.4 MPa 液压作用。皮碗密封的主要作用为:(1)防止伺服机构长期贮存状态下因机械动密封正常泄漏造成预包装液压油式伺服机构失油过度;(2)在伺服机构长期贮存状态下阻止液压油流到电机部位。经过结构设计、密封材料配方及工艺研究,皮碗设计为内包金属骨架单唇密封结构,唇部上方环槽内设置一个弹簧,依靠橡胶的弹性性能和弹簧的预紧使唇边始终紧贴转轴,补偿橡胶接触面磨损和泵轴跳动,使唇与轴保持接触,持续保证密封性。皮碗采用 7112 胶料,以保证有足够的耐液压油和耐高低温的能力。该产品已应用于长征系列运载火箭,经受了十余次成功飞行试验的考核。

## 2.9 运载火箭自生增压管路部位密封件

运载火箭自生增压管路密封的技术要求为:工作压力 0.8 MPa;350 °C,600 s 以上;-20 ~ 40 °C,0.4 MPa,接触偏二甲肼或四氧化二氮 100 h 以上,氦气漏率  $< 0.1$  mPa·m<sup>3</sup>/s;-35 ~ -20 °C,保证产品结构完好,温升后产品能够正常工作。该部位使用工况苛刻,在使用过程中存在一定变形,因此需要应用适应变形能力强的高回弹橡胶密封材料。

根据技术要求,为氧化剂管路系统设计了 7110 氟醚橡胶密封圈+聚四氟乙烯垫片双道密封结构,为燃烧剂管路系统设计了 7114 氟醚橡胶密封圈+聚四氟乙烯垫片双道密封结构。上述密封结构已经通过介质试验、高温静力试验及加载振动试验和高温冲刷试验考核和多次成功飞行试验考核。

## 2.10 运载火箭防水密封元件

航天产品防水密封元件的主要技术要求为:可密封持续 1 h 的中雨,并附加 4 级侧向风;密封元件通过胶黏剂粘贴在舱口盖或壳体上,允许重复压缩 100 次以上;工作压力  $\geq 0.05$  MPa,温度 -20 ~ +50 °C。选择 6103-1 硅橡胶作为密封件主体材料,防水套厚度 0.9 ~ 1.1 mm。防水套与导管配合扩张率为关键设计参数,考虑满足工作状态下长期耐老化性能的基础上,扩张率要尽可能大,以达到可靠的密封要求。扩张率可以定义为如下表达式:

$$\alpha = (\Phi - \Phi') / \Phi'$$

式中, $\alpha$  为扩张率, $\Phi$  为防水套装配后密封端口的直径, $\Phi'$  防水套装配前密封端口的直径。一般而言,扩张率较小,在水压作用下,可能起不到防雨密封的效果;而扩张率较大,则容易引起防雨套在长时间贮存过程中的松弛,最终导致密封失效,因此必须选择适宜的扩张率,按设计经验扩张率应以 30% ~ 55% 为宜。通过密封结构设计、材料选择和工艺研究,密封元件安装方法和工艺以及大量的模拟试验考核,所有

的防水密封元件满足设计要求。

电连接器防水套狭长、中空、薄壁以及增加操作耳等使其模具相当复杂,产品很容易出现缺陷,经过多次改进和成型工艺试验,有效提高了产品的合格率。

### 3 结语

密封技术对航天型号的重要性是不言而喻的,航天型号对密封结构的最根本要求是结构简单,密封性能可靠,具有优良高弹性的高性能橡胶密封材料相比其他材料具有明显的优势,因而高性能橡胶密封材料一直是我国航天型号理想的密封材料之一。55年来,航天材料及工艺研究所在橡胶密封材料及应用方面作出了不懈的努力,在不同时期研制出当时国内领先的橡胶密封材料及密封制品,满足了我国不同阶段主要航天型号的密封技术要求。目前也仍在进行低温氟醚橡胶、全氟聚醚橡胶、高性能特种硅橡胶和氯化丁腈橡胶等先进橡胶密封材料和新型密封结构及试验方法的研究。希望能与国内外从事密封技术研究的兄弟单位加强合作,取长补短,共同促进我国密封技术的研究及应用水平的提高。

### 参考文献

[1] 张继华,任灵,赵云峰,等.空间环境用耐低温硅橡胶密封材料研究[J].航天器环境工程,2011,28(2):161-166

[2] Levine N B. Carboxy Nitroso rubbers. Rubber Age[J]. 1969(5):45-52

[3] 任淑媛.羧基亚硝基氟橡胶的工艺研究[J].特种橡胶制品,1982,3(1):6-12

[4] 赵云峰,吴福迪,许文.耐 $N_2O_4$ 的新型羧基亚硝基氟橡胶密封材料性能研究[J].特种橡胶制品,2009,30(6):32-35

[5] 赵云峰,吴福迪,许文.羧基亚硝基氟橡胶的性能及

应用[J].宇航材料工艺,2009,39(4):26-30

[6] 赵云峰,吴福迪,任淑媛.用于火箭液体氧化剂( $N_2O_4$ )系统的新型橡胶密封材料[J].特种橡胶制品,2000,21(5):14-15

[7] 赵云峰,吴福迪,任淑媛.新型氟醚橡胶密封材料[J].特种橡胶制品,2002,23(1):28-30

[8] 白湘云,王立峰,吴福迪.耐烧蚀填料对三元乙丙橡胶内绝热材料性能的影响[J].宇航材料工艺,2004,34(4):25-28

[9] 牛宝林.密封材料在深冷环境中的应用[J].低温工程,1996(6):32-37

[10] 张继华,任灵,赵云峰,等.炭黑填充导电硅橡胶的结构与性能[J].宇航材料工艺,2011,41(2):79-82

[11] 丁孝均,赵云峰,许文,等.加速老化与自然贮存试验预测乙丙橡胶贮存寿命比较[J].宇航材料工艺,2009,39(增刊I):253-257

[12] 皮逢春.再入回收卫星橡胶密封件[J].宇航材料工艺,1978(6):27-33

[13] 牛宝林,高玉旭.耐3000℃火焰和气流冲刷泡沫橡胶圈研制[J].橡胶科技市场,2004(11):13-15

[14] 吴福迪,白湘云,赵云峰,等.密封孔的密封装置[P].ZL200610057128.7

[15] 白天,王立峰,高健,等.电缆密封结构的有限元分析[J].宇航材料工艺,2012,42(2):38-41

[16] 高健,吴福迪,王立峰,等.插拔装置密封件的有限元分析[J].宇航材料工艺,2013,43(1):46-49

[17] 陈鑫,吴福迪,赵云峰,等.适用于大缝隙密封的几种异型截面密封结构的有限元分析[J].强度与环境,2009,36(4):1-5

[18] QJ2692A-2011. L型氯丁橡胶复合结构密封圈规范[S].2011

(编辑 吴坚)