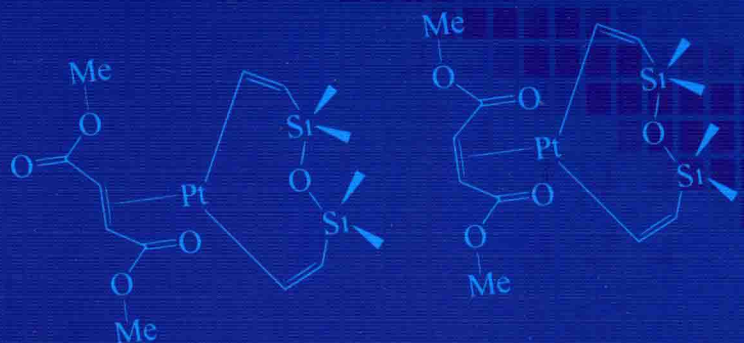


硅橡胶 及其应用

Silicone rubber and its application

赵陈超 章基凯 编著



化学工业出版社

硅橡胶 及其应用

— Silicone rubber and its application

赵陈超 章基凯 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

硅橡胶是一类高性能特殊材料，也是近年来发展较快应用较广的新材料之一，一直受到广泛关注。本书较为全面、系统地介绍了硅橡胶各方面的内容，在阐述硅橡胶和制备的一般知识与基本理论的基础上，深入而系统地介绍了硅橡胶、改性硅橡胶的制备方法、性能与应用等。全书共九章，包括概述、硅橡胶合成、热硫化型硅橡胶、缩合型室温硫化硅橡胶、加成硫化型硅橡胶、改性硅橡胶、特殊用途硅橡胶、硅橡胶密封和胶黏剂、硅橡胶的应用、硅橡胶性能及其相关硅橡胶方面论述等。

本书内容详实丰富，文字浅显，选材新颖，既有一定的理论深度，更有较强的实用性、知识性和手册性，是从事硅橡胶研究与开发、生产与应用的科技工作者的有益的参考书，具有很好的参考价值和指导意义，并可作为大专院校的参考书。



图书在版编目 (CIP) 数据

硅橡胶及其应用/赵陈超, 章基凯编著. —北京:
化学工业出版社, 2015. 8
ISBN 978-7-122-23541-1

I. ①硅… II. ①赵…②章… III. ①硅橡胶
IV. ①TQ333. 93

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 068025 号

责任编辑：仇志刚
责任校对：吴 静

装帧设计：刘丽华

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 装：北京云浩印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 23 $\frac{1}{4}$ 字数 609 千字 2015 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888(传真：010-64519686) 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：98.00 元

版权所有 违者必究

前言

聚硅氧烷是第一个在工业上获得应用的元素高分子，也是元素有机高分子领域中发展最快的一个分支。自 20 世纪 40 年代问世以来，有机硅就以其独特的结构而具有许多优异的性能，如良好的耐高低温性、耐候性、防潮、绝缘、介电性、生理惰性、透气性、表面疏水性以及较低的表面张力、玻璃化温度等，广泛地应用于电子、电气、交通、纺织、造纸、皮革、食品、医药、卫生等部门，是一种很有发展前途的新型绿色材料，其中硅橡胶是绿色材料中的佼佼者。

随着聚合理论和聚合技术的发展，作为有机硅系中的重要产品之一——硅橡胶受到了国内外学者的高度重视。1945 年，热硫化型二甲基硅橡胶首先问世，是应用最早的一类橡胶，它是以高摩尔质量的线型聚二甲基硅氧烷为基础聚合物（生胶），混入补强填料及硫化剂（有机过氧化物）等，在加热、加压下硫化成弹性体；到 20 世纪 50 年代中期，先后开发出了双组分及单组分室温硫化型（RTV）硅橡胶，它是以端羟基二甲基硅氧烷为基础聚合物，混入多官能交联剂、催化剂、填料及添加剂后，在室温（或遇湿）下，即可交联成弹性体；进入 20 世纪 60 年代，又增添了一种档次较高的硅橡胶——加成型液体硅橡胶，它是以含乙烯基的聚硅氧烷为基础聚合物，以含 Si—H 键的聚硅氧烷为交联剂，在铂系催化剂作用下，发生氢硅化加成反应，交联成弹性体；20 世纪 70 年代以来的硅橡胶技术进展已有专文评述，相关的理论研究也得到了发展。硅橡胶发展至今已有许多品种，广泛用作胶黏剂、密封剂、防护涂料、灌封和制模等材料，可做各种形状的密封圈、垫片、管、电缆，也可做人体器官、血管、透气膜以及橡胶模具、精密铸造的脱模剂等，在各行各业中都有它的用途。

当前，国外硅橡胶已进入走向未来开发的新阶段，新的应用领域、应用技术开发仍在不断深入，其技术发展方向是高性能化、高功能化和复合化，通过配合技术的进步和添加新的添加剂，通过共聚、共混等改性技术实现有机聚合物与硅橡胶的复合。笔者在长期从事有机硅产品技术开发和实践中深刻体会到：有机硅材料是一种应用性十分强的、以应用技术为中心的新型合成材料，它需要长期技术积累和多专业人才的联合攻关，特别是研究生产与应用单位的联合攻关，才能取得重大成就。因此，研究生产与应用单位专业科技人员专业理论水平和技术素质的提高显得尤为重要，编写和提供专业书刊是有效途径之一。

本书以笔者在长期技术积累的基础上、编写和整理以往编写发表的资料和文章、并参考了近年来国内外有关硅橡胶合成及硅橡胶应用技术的专著及论文编写而成，比较全面阐述和总结了各种类型硅橡胶合成与应用技术，试图为从事硅橡胶合成与应用技术开发这一领域工作的人们提供参考与帮助。

在编写过程中，杨富文、蒋耀华为本书提供的部分热硫化硅橡胶资料，武汉大学张

先亮教授对本书提出了宝贵意见，笔者表示衷心感谢。

硅橡胶作为一个新型的高科技材料，其品种层出不穷，应用技术日新月异，限于编者水平和时间仓促，书中不妥和疏漏在所难免，敬请同行专家和广大读者补充和指正，不胜感谢。

编者
2015年于上海

第 1 章 概述

1

1.1 硅橡胶的结构单元	2	1.3.4 电性能	14
1.2 硅橡胶的分类	4	1.3.5 耐候性	17
1.2.1 按主链结构不同划分	4	1.3.6 物理机械性能	19
1.2.2 按照硅橡胶硫化反应机理不同 划分	4	1.3.7 耐化学物质性能	21
1.2.3 按照硅橡胶硫化温度不同 划分	5	1.3.8 透气性	25
1.2.4 按照产品的形态不同划分	6	1.3.9 耐蒸汽性	27
1.2.5 按照产品的组成不同划分	6	1.3.10 耐辐射性	27
1.2.6 按照产品的特性不同划分	7	1.3.11 生理惰性	28
1.3 硅橡胶的性能	8	1.3.12 低表面活性	28
1.3.1 硅橡胶组成与性能的关系	8	1.4 硅橡胶技术发展趋势	30
1.3.2 耐高、低温性能	10	1.4.1 交联方式	30
1.3.3 耐压缩永久变形	13	1.4.2 聚合物的化学改性	31
		1.4.3 配合技术和新型添加剂	31
		参考文献	32

第 2 章 硅橡胶生胶合成

34

2.1 有机聚硅氧烷合成方法	34	2.4.4 甲基乙烯基苯基硅橡胶生胶 (PVMQ)	55
2.1.1 水解缩聚法	35	2.4.5 甲基乙烯基三氟丙基硅橡胶 (氟硅橡胶 FVMQ)	58
2.1.2 非水解缩聚法	37	2.4.6 甲基三氟丙基室温硫化硅 橡胶	62
2.1.3 开环聚合法	37	2.4.7 亚苯基硅橡胶和苯醚基 硅橡胶	66
2.2 有机聚硅氧烷合成方法工艺过程	38	2.4.8 腈硅橡胶 (NVMQ)	67
2.3 硅橡胶生胶合成	39	2.4.9 羟基封端的硅橡胶	68
2.3.1 硅橡胶生胶合成原理	39	2.4.10 乙烯基聚硅氧烷	71
2.3.2 合成硅橡胶的主要工序	39	2.4.11 有机硅橡胶乳液	72
2.4 硅橡胶生胶的种类及制备方法	48	2.4.12 乙基硅橡胶	79
2.4.1 二甲基硅橡胶	48		
2.4.2 甲基乙烯基硅橡胶	48		
2.4.3 二甲基双苯基室温硫化硅 橡胶	54		

2.4.13 硅氮橡胶	79
2.4.14 甲基嵌段室温硫化硅橡胶	79

参考文献	80
------------	----

第3章 热硫化型硅橡胶

83

3.1 品种及特性	83	3.2.2 硫化剂和硫化机理	87
3.1.1 二甲基硅橡胶	83	3.2.3 补强填料及相关的机理	91
3.1.2 甲基乙烯基硅橡胶	84	3.2.4 助剂	98
3.1.3 甲基乙烯基苯基硅橡胶	84	3.3 硅混炼胶的组成及形态	105
3.1.4 甲基乙烯基三氟丙基硅橡胶	85	3.3.1 硅混炼胶的组成	105
3.1.5 亚苯基硅橡胶和苯醚基硅 橡胶	85	3.3.2 硅混炼胶的形态	105
3.1.6 腈硅橡胶	85	3.4 混炼硅橡胶加工	106
3.1.7 硅硼橡胶	85	3.4.1 混炼	107
3.2 高温硫化硅橡胶和配合剂	85	3.4.2 影响硅混炼胶性能的因素	118
3.2.1 生胶的选择	86	3.4.3 硫化成型	118
		参考文献	124

第4章 缩合型室温硫化硅橡胶

126

4.1 品种和特性	126	4.3.2 交联剂	151
4.2 单组分缩合型室温硫化硅橡胶	127	4.3.3 填料	152
4.2.1 基本组成	128	4.3.4 催化剂	152
4.2.2 加工	132	4.3.5 添加剂	153
4.2.3 各种单组分室温硫化硅橡胶 的配方和特点	136	4.3.6 加工	153
4.3 双组分缩合型室温硫化硅橡胶	150	4.3.7 各种双组分室温硫化硅橡胶的 配方和特点	157
4.3.1 基础胶	150	参考文献	165

第5章 加成型液体硅橡胶

168

5.1 加成型液体硅橡胶特点	169	5.2.3 加成型室温硫化硅橡胶的 配方	201
5.2 配合和加工	170	5.2.4 加工	203
5.2.1 基本组成	170	5.3 应用	204
5.2.2 加成型液体硅橡胶的硫化 机理	201	参考文献	205

第6章 改性硅橡胶、特殊用途硅橡胶

209

6.1 改性硅橡胶	209	6.1.4 硅橡胶与氟橡胶共混改性	217
6.1.1 硅橡胶与三元乙丙胶 (EPDM) 的共混改性	210	6.1.5 硅橡胶与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 的共混改性	218
6.1.2 硅橡胶/丙烯酸酯橡胶 (ACM) 的共混	213	6.1.6 硅橡胶与聚氨酯橡胶 (PU) 共 混改性	218
6.1.3 硅橡胶/聚烯烃弹性体 (POE) 的 共混	216	6.1.7 硅橡胶与聚乙烯 (PE) 的 共混	219

6.1.8 硅橡胶与顺丁橡胶/乙丙橡胶的 共混	220	6.1.17 纳米氧化铈改性硅橡胶	225
6.1.9 纳米 SiO ₂ 改性硅橡胶	220	6.1.18 纳米铜改性硅橡胶	225
6.1.10 纳米 SiO _x 改性硅橡胶	222	6.1.19 多巴胺改性硅橡胶	226
6.1.11 纳米碳酸钙	222	6.2 特殊用途硅橡胶	226
6.1.12 天然矿物微粉增强硅橡胶 性能	223	6.2.1 导电硅橡胶	226
6.1.13 纳米纤维改性硅橡胶	223	6.2.2 泡沫硅橡胶	239
6.1.14 碳纳米管改性硅橡胶	223	6.2.3 热收缩硅橡胶	259
6.1.15 纳米 TiO ₂ 改性硅橡胶	224	6.2.4 导热硅橡胶	261
6.1.16 纳米蒙脱土改性硅橡胶	224	6.2.5 制模硅橡胶	274
		参考文献	275

第7章 硅橡胶密封、胶黏剂

278

7.1 硅橡胶密封、胶黏剂特性	278	制备	295
7.2 硅橡胶密封、胶黏剂的分类与 组成	279	7.5.3 有机硅建筑密封胶的制备	296
7.3 有机硅密封、胶黏剂的配方设计	280	7.6 双组分硅橡胶密封、胶黏剂	300
7.3.1 基料的选择	280	7.6.1 双组分室温硫化硅橡胶密封胶 配方举例	300
7.3.2 填料	281	7.6.2 双组分加成型室温硫化硅橡胶 密封胶配方举例	303
7.3.3 增黏剂	282	7.7 热固化硅橡胶胶黏剂	304
7.3.4 固化剂和促进剂	282	7.7.1 胶黏剂的组成	304
7.3.5 硫化剂和硫化促进剂	283	7.7.2 配方与性能	305
7.3.6 增塑剂	283	7.8 硅橡胶密封腻子	306
7.3.7 增韧剂	283	7.8.1 硫化硅橡胶密封胶腻子	306
7.3.8 稀释剂	283	7.8.2 非硫化硅橡胶密封胶腻子	308
7.3.9 热稳定剂	284	7.9 有机硅压敏胶黏剂	309
7.3.10 着色剂	284	7.9.1 有机硅压敏胶黏剂的基本组分 及工艺流程	309
7.3.11 阻燃剂和防辐射剂	284	7.9.2 有机硅压敏胶黏剂的特点及 用途	314
7.3.12 其他添加剂	284	7.9.3 从环保的观点看有机硅压敏胶 黏剂 (SPSA) 发展	318
7.4 硅橡胶密封、胶黏剂的制备工艺	284	7.9.4 从节能的观点看有机硅压敏胶 黏剂发展	322
7.4.1 单组分硅橡胶密封、胶黏剂的 制备工艺	284	7.9.5 从功能性的观点看有机硅压敏胶 黏剂发展	325
7.4.2 双组分硅橡胶密封、胶黏剂的 制备工艺	285	参考文献	327
7.5 单组分硅橡胶密封、胶黏剂	285		
7.5.1 单组分室温硫化硅橡胶密封胶 配方举例	289		
7.5.2 环氧改性有机硅密封胶的			

第8章 硅橡胶在生命科学、宇宙工业、汽车工业的应用

330

8.1 在生命科学中的应用	330	8.1.1 有机硅材料在医疗上的应用
---------------------	-----	--------------------

概括	332	8.2.3 航空液压系统用密封剂、胶管、软管、胶罐与胶囊	337
8.1.2 长期留置于人体内作为器官或组织代用品	332	8.2.4 温控涂层	337
8.1.3 短期留置于人体某个部位,起到补液、抢救、引流、注入等作用	333	8.2.5 太阳能电池黏接剂	338
8.1.4 作为药物载体留置于体内,长期发挥药效	334	8.2.6 硅橡胶在宇航电子、仪表的应用	338
8.1.5 作为医疗器械上的关键性组成部件之一	334	8.3 在汽车工业的应用	338
8.1.6 作保护皮肤涂层	334	8.3.1 硅橡胶应用于汽车工业的规格	340
8.1.7 其他应用	335	8.3.2 汽车零部件硅橡胶产品应用	340
8.2 在宇宙工业的应用	335	8.3.3 热硫化半固态硅橡胶与液体硅橡胶的加工工艺	342
8.2.1 弹性密封剂	336	8.3.4 实例	343
8.2.2 弹性黏结剂	337	参考文献	347

第9章 各类型硅橡胶主要品种性能与指标

349

9.1 热硫化硅橡胶主要品种性能与指标	349	指标	358
9.1.1 热硫化型硅橡胶主要品种、结构和特性	349	9.4.1 单包装室温硫化硅橡胶	358
9.1.2 热硫化型硅橡胶主要性能指标及特性用途	350	9.4.2 单包装室温固化硅橡胶电性能	359
9.2 热硫化硅橡胶胶料主要品种性能与指标	351	9.5 缩合型双组分 RTV 主要品种性能与指标	359
9.2.1 热硫化硅橡胶胶料的主要品种性能与指标	351	9.5.1 缩合型双组分室温硫化甲基硅橡胶的主要性能指标及特性用途	359
9.2.2 热硫化硅橡胶硫化胶的物理机械性能	352	9.5.2 具有特殊性能的双组分室温硫化硅橡胶	360
9.2.3 国产的硅橡胶胶料	352	9.6 缩合型单组分 RTV 主要品种性能与指标	361
9.2.4 部分橡胶胶料	354	9.6.1 单组分室温硫化硅橡胶的主要性能指标及特性用途	361
9.3 热硫化高强度硅橡胶主要品种性能与指标	357	9.6.2 单组分室温硫化硅橡胶的优点	362
9.3.1 高强度高抗撕硅橡胶胶料牌号、特点及配比	357	9.7 硅凝胶(加成型)主要品种性能与指标	362
9.3.2 高强度高抗撕硅橡胶硫化胶物理机械性能及特性用途	358	参考文献	363
9.4 单组分包装 RTV 主要品种性能与			

第1章

概 述

橡胶是一类具有高弹性的高分子化合物，可分为天然橡胶和合成橡胶两大类。天然橡胶主要由橡胶树割取的橡胶浆（即“胶乳”）经加工而成。合成橡胶由多种单体经聚合反应而得。未经硫化的橡胶，称为“生橡胶”，经硫化加工后而成“硫化橡胶”，俗称熟橡胶。橡胶广泛用于制造轮胎、电线和电缆等的绝缘部分及其他橡胶制品。因此橡胶是一种具有优良绝缘性能的高分子材料。

硅熔点为 1420°C ，是世界上分布最广的元素之一，地壳中约含 21.75% （质量分数），主要以二氧化硅和硅酸盐的形式存在，自然界中常见的化合物有石英石、长石、云母、滑石粉等耐热难熔的硅酸盐材料。二氧化硅熔点为 1710°C 。硅和碳在元素周期表中同属 IV A 族的元素，因此碳、硅两元素具有许多相似的化学性质。最早的研究工作是将硅与碳相类比，一些科学工作者热心追求硅取代碳的分支化学，或结合起来的硅-碳化学。初期研究的是寻找带硅-碳键的化合物的途径和方法，这种键在任何天然物质中是没有已知模型的。天然的硅的化合物是以硅酸盐的形式存在的，是几千年来人类最早利用的一种原料。凡是含 $\text{Si}-\text{C}$ 键的化合物通称为有机硅化合物，习惯上也常把那些通过氧、硫、氮等使有机基与硅原子相连接的化合物也当作有机硅化合物。

有机硅橡胶（即聚有机硅氧烷）是含 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 链、硅原子上至少连接一个有机基团（ $[\text{Si}-\text{O}]$ 结构单元， R 、 R' 是烷基或芳基）接成主链的高聚物。Silicone 一词，有关词典译

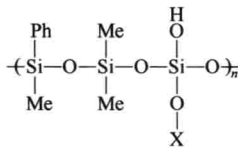
为（聚）硅氧烷，通式为 R_2SiO_2 与酮 R_2CO 相对应。还有的译为“硅珙”，用它泛指含 $\text{Si}-\text{C}$ 键的单体或聚合的有机硅化合物，有时用作各类有机硅聚合物的集合名词；也有狭义地用来指含 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的有机硅聚合物，其中硅原子通过氧原子而相互连接起来，没有被氧

占用的硅的化合价被至少一个有机基团所饱和。其线型聚硅氧烷含有关 1000 多个 $[\text{Si}-\text{O}]$

单元，称为硅橡胶。少于 1000 个 $[\text{Si}-\text{O}]$ 单元的封端线型聚硅氧烷称为油状流体（硅油），

如 $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{Si}-\text{O}]_n\text{OSiMe}_3$ 。具有高度交联网状结构的聚有机硅氧烷，是以 $\text{Si}-\text{O}$ 键为分子

主链，并具有高支链度的有机硅聚合物，称为有机硅树脂，又称硅树脂，结构式如下所示：



Ph 代表苯基，Me 代表甲基，X 代表交联的基团， n 代表聚合度。将这种化合物称为聚有机硅氧烷比硅珙更为确切。本书将着重介绍有机硅橡胶，简称硅橡胶。

硅橡胶发展于 20 世纪 40 年代，国外最早研究的品种是二甲基硅橡胶。1944 年前后由美国 Dow Corning 公司和 General Electric 公司各自投入生产。我国在 20 世纪 60 年代初期研究成功并投入工业化生产。现在生产硅橡胶的国家除我国外，还有美国、英国、日本、俄罗斯和德国等，品种牌号有 1000 多种。

以硅氧键（—Si—O—Si—）为骨架组成的聚硅氧烷，是有机硅化合物中为数最多、研究最深、应用最广的一类，占总用量的 90% 以上。有机硅产品含有 Si—O—Si 键，在这一点上基本与形成硅酸和硅酸盐的无机物结构单元相同；同时又含 Si—C 键（烃基），而只有部分有机物的性质，是介于有机和无机聚合物之间的聚合物。由于这种双重性，使有机硅聚合物除具有一般无机物的耐热性、耐燃性及坚硬性等特性外，又有绝缘性、热塑性和可溶性等有机聚合物的特性，因此被人们称为半无机聚合物。由于有机硅产品兼备了无机材料与有机材料的性能，因而硅橡胶具有比其他有机聚合物更高的热稳定性和较高的抗氧化性。在广泛温度范围里，和其他烃类聚合物相比，硅橡胶能保持初始的物理性质。它的侧链是与硅原子相连接的碳氢或取代碳氢有机基团，这种基团可以是甲基、不饱和乙烯基（摩尔分数一般不超过 0.005）或其他有机基团，硅氧键键能达 370kJ/mol，比一般的碳碳结合键能（240kJ/mol）要大得多，这种低不饱和性的分子结构和键能，使硅橡胶具有优良的耐热老化性和耐低温、难燃、耐紫外线和臭氧侵蚀。因此硅橡胶硫化后具有最广的工作温度范围（-100~350℃），耐高低温性能优异，此外，还具有优良的热稳定性、电绝缘性、憎水、耐候性、耐臭氧性、透气性、很高的透明度、撕裂强度，优良的散热性以及优异的粘接性、流动性和脱模性，一些特殊的硅橡胶还具有优异的耐油、耐溶剂、耐辐射、耐服饰、无毒无味、生理惰性及在超高低温下使用等优异特性，广泛运用于电子电气、国防军工、医疗卫生、建筑、化工、纺织、轻工、工农业生产及人们的日常生活中。应用有机硅的主要功能包括：密封、封装、黏合、润滑、涂层、层压、表面活性、脱膜、消泡、发泡、交联、防水、防潮、惰性填充等。并且随着有机硅数量和品种的持续增长，应用领域不断拓宽，形成化工新材料界独树一帜的重要产品体系，许多品种是其他化学品无法替代而又必不可少的。

1.1 硅橡胶的结构单元

硅橡胶的骨架是由与石英相同的硅氧烷键（—Si—O—Si—）构成的一种无机聚合物，故其具有耐热性、耐燃性、电绝缘性、耐候性等特点。但是，由于石英不易成型加工，完全不含加热软化的可塑性因素，并且完全达到了三元结构的极限，因此，它具有极高的熔点。而硅树脂，由于在硅氧烷键的 Si 原子上结合了 CH₃ 和 C₆H₅，以及 OCH₃、OC₂H₅、OC₃H₇ 等有机基团，而且以直链状的二元结构置换部分三元结构，因而易加热流动、易溶于有机溶剂，对基材具有亲和性，使用很方便。氧原子的自由化合价决定每个硅氧烷单元的官能度，因此有机硅氧烷单元有单、双、三和四官能的。无官能的分子 R₄Si 不能作为高聚物的结构单元。构成硅橡胶的基本结构单元主要有 4 种，其结构、表达式、官能度、R/Si

比和标记见表 1-1, 而 M 单元或 D 单元是必须具备的成分。其中, 在这些结构单元上连接有机基团 R 为 H 或有机基, 如 CH_3 (Me)、 C_2H_5 (Et)、 C_3H_7 (Pr)、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ (V)、 C_6H_5 (Ph) 等。在这些单元中, 组成三元结构的 T 单元和 Q 单元是必须具备的成分。通过与 D 单元和 M 单元的组合, 可制备出各种性能的聚有机硅氧烷。根据三元结构 (T) 的含量、有机基 (R) 的类型、反应性官能团的数量 (OH、OR、不饱和基、氨基等), 所得的产物具有从液状至高黏度油状, 直至固体的各种形态。

表 1-1 硅橡胶的基本结构单元

结构	表达式	官能度	R/Si 比	标记
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\text{R}_3\text{SO}_{1/2}$	1	3	M
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	R_2Si	2	2	D
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\text{RSiO}_{3/2}$	3	1	T
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	SiO_2	4	0	Q

硅橡胶硫化前呈线型分子结构 (可以含有支链), 硫化后呈立体网状结构。其线型链段基本结构是二甲基硅氧烷链节 (Me_2SiO), 也可以含有二苯基硅氧烷链节 (Ph_2SiO), 也可以含甲基苯基硅氧烷链节 (PhMeSiO), 还可以是氰乙基甲基硅氧链节 [$(\text{NCCH}_2\text{CH}_2)\text{MeSiO}$]、三氟丙基甲基硅氧烷链节 ($\text{F}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{MeSiO}$) 等。支化或交联点是甲基硅倍半氧结构或二氧化硅结构 (实际上是一个硅原子与另外四个硅原子共用四个氧原子形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键)。通过乙烯基加成交联硫化的硅橡胶, 其交联点结构是硅亚乙基硅结构: $\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$, 每个硅原子再分别和三个氧原子键连。通过乙烯基加成交联硫化的硅橡胶, 则其交联点结构则可能是硅丙基硅或硅丁基硅结构。

MQ 硅树脂, 意指由单官能链节 (Me_3SiO , 即 M) 与四官能链节 (SiO_2 , 即 Q) 构成的硅树脂; MDQ 硅树脂, 则指由单官能链节、双官能链节和四官能链节构成的硅树脂。

仅由 Q 单元构成的聚合物, 通常作为硅树脂的一个结构单元使用。而以 Na 盐形态存在的水玻璃和以乙氧基 (OC_2H_5) 部分封端的聚硅酸乙酯只不过是作为特殊例子使用的。M 单元可称为链终止剂, 它具有调节分子量大小的调节剂的作用。仅由 D 单元构成的硅油及橡胶是人们所熟知的。不同硅氧烷单元能够自结合和相互结合, 组成多种多样的有机硅化合物。

聚有机硅氧烷属于有机硅化合物这一类别, 其特点是分子中至少有一个直接的 $\text{Si}-\text{C}$ 键。硅的其他种类有机化合物, 如硅酸酯、异氰酸硅烷、异氰酸基硅烷、异硫氰酸基硅烷、酰氧基硅烷等, 都不包含直接的 $\text{Si}-\text{C}$ 键, 其中的碳只是经过氧才连接到硅上的。主要硅的有机化合物的族系见表 1-2。

表 1-2 硅的有机化合物的族系

有机(基)硅化合物 (含 Si—C 键)		有机氧基硅化合物 (无 Si—C 键)		其他硅的有机化合物 (无 Si—C 键)
单体	聚合物	单体	聚合物	
有机硅烷 有机卤硅烷 有机烷基硅烷等	聚有机硅氧烷 聚有机硅烷 聚有机硅氮烷 聚有机硅硫烷等	有机氧基硅烷 (原硅酸酯)	聚有机氧基硅氧烷 (聚硅酸酯)	异氰基硅烷 异氰酸基硅烷 异硫氰酸基硅烷 酰氧基硅烷

1.2 硅橡胶的分类

硅橡胶是最重要的有机硅产品之一，硫化前为高摩尔质量的线型聚硅氧烷，硫化后为网状结构的弹性体。其优异性能主要也是源于线型聚硅氧烷的化学结构，即由于主链由 Si—O—Si 键组成而具有优异的热氧化稳定性、耐候性以及良好的电性能。由于硅橡胶制品具有优异的综合性能，故已在航空、宇航、电气、电子、化工、仪表、汽车、机械等工业以及医疗卫生、日常生活各个领域获得了广泛的应用。

硅橡胶有以下多种分类方法。

1.2.1 按主链结构不同划分

按硅橡胶中分子链组成可分为纯硅橡胶和改性有机硅橡胶两大类。

(1) 纯硅橡胶 纯硅橡胶为典型的聚硅氧烷结构，其侧基为甲基、苯基、乙烯基等有机基。根据硅原子上所连的有机取代基的种类不同，纯硅树脂又可以细分为：甲基硅橡胶、甲基乙烯基硅橡胶、甲基苯基乙烯基硅树脂、亚苯基和苯醚基硅橡胶等。

纯硅橡胶主要是由 MeSiCl_3 、 Me_2SiCl_2 、 PhSiCl_3 、 Ph_2SiCl_2 等单体来制备的。根据使用目的，采用一种单体或几种单体混合水解缩聚或先经烷氧基化、后水解缩聚制备。水解缩聚时，单体的取代基将影响到橡胶的性能。苯基的引入不仅能改进硅橡胶的耐热性、弹性、与颜料的配伍性，也能改进它与有机树脂的配伍性及与基材的黏附力；乙烯基、羟基等活性基团容易受催化剂的作用，能得到可在较低温度下固化的硅橡胶。

(2) 改性硅橡胶 为了改进纯硅橡胶的性能，扩大应用领域，对硅橡胶进行改性，常以物理或化学的方法用有机聚合物对硅橡胶改性，或将碳官能基链段引入聚硅氧烷分子的侧基中，改变产物的分子结构或聚集状态，可显著提高硅橡胶的性能。改性硅橡胶则是杂化了热固性等有机树脂的聚硅氧烷或者是使用其他硅氧烷及碳官能硅烷（硅氧烷）改性的聚硅氧烷。

用化学方法，采用新的单体，与硅氧烷共聚，制成一类兼具两者特性的新材料，这是有机硅工业一个新的发展点，已做了大量有效的工作。在实际应用中，大多采用有机高分子与硅橡胶共混的物理方法来达到改善胶料性能的目的。

如：三氟丙基甲基乙烯基硅橡胶、腈硅橡胶、硅氮橡胶、硅橡胶/三元乙丙橡胶 (EPDM) 的共混，硅橡胶/丙烯酸橡胶 (ACM) 的共混和硅橡胶/聚烯烃 (POE) 的共混。

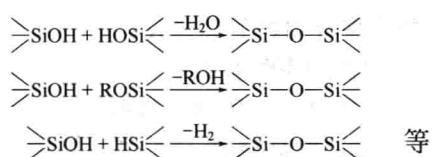
1.2.2 按照硅橡胶硫化反应机理不同划分

按照交联固化反应机理方式的不同，硅橡胶分为有机过氧化物引发自由基交联硫化型

(简称加热硫化型)、缩合反应型(简称室温硫化型)、铂催化加成反应型三大类。硫化型是目前工业化生产的硅橡胶的主要固化机理。

(1) 缩合反应型 缩合反应是早已被利用的最普通的固化反应机理,是以端羟基二甲基硅氧烷为基础聚合物,混入多官能交联剂、催化剂、填料及添加剂后,在室温(或遇湿)下,交联成弹性体。目前多数硅橡胶品种有脱酮肟型、脱醇型、脱丙酮型、脱乙酸型、脱胺型、脱酰胺型六种类型,聚合交联而成网状结构,特殊的还使用脱水反应、脱氢反应,这是硅橡胶固化所采取的主要方式。虽然缩合反应形成的新硅氧烷键仍能发挥硅橡胶本来的耐热性、强度高、黏结性好、成本低的特点,但固化时,由于副产的低分子气体放出时会使固化橡胶层形成气泡、孔隙且有有机溶剂挥发出来污染环境、官能团的量难控制、贮存稳定性差,回黏、难干燥等缺点,因此大多作为表面防护涂料、密封剂、胶黏剂、灌封和制模材料等使用。

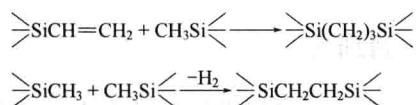
反应机理:



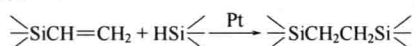
缩合型单组分室温硫化硅橡胶的硫化反应靠空气中的水分进行引发。

缩合型双组分室温硫化硅橡胶的硫化反应不是靠空气中的水分,而是靠催化剂来进行引发。通常是将硅生胶、填料、交联剂作为一个组分包装,催化剂单独作为另一个组分包装,或采用其他的组合方式,但必须把催化剂和交联剂分开包装。无论采用何种包装方式,只有当两种组分完全混合在一起时才开始发生固化。

(2) 过氧化物固化 采用含高摩尔质量的双键的线型聚二甲基硅氧烷为基础聚合物(生胶)、利用有机过氧化物为固化引发剂,混入补强填料及硫化剂(有机过氧化物)等,在加热加压下硫化成弹性体,是使有机硅聚合物固化的另一途径。这时所使用的过氧化物的分解温度决定橡胶的固化温度。所以,当橡胶在低于过氧化物分解温度的条件下贮存时,稳定性良好。但必须部分接触空气才能阻止贮存期间产品的固化。可用于线圈浸渍漆、胶黏剂、层压板等。



(3) 铂加成反应 加成型硅橡胶则是以含乙烯基的聚硅氧烷为基础聚合物,以含氢聚硅氧烷作为交联剂,在铂系催化剂的作用下,发生硅氢化加成反应,交联成弹性体。其固化机理是通过含 Si—V 键的硅氧烷与含 Si—H 键的硅氧烷在铂催化剂作用下发生氢硅化加成反应而交联,从而达到固化的目的。加成型有机硅树脂以液态的形式存在,不使用任何有机溶剂来溶解,不含有机溶剂,与缩合型硅橡胶相比较,加成型硫化硅橡胶具有固化交联反应不产生副产物、无低分子物脱出、不副产气体、无污染、可深层硫化、操作时间可控制、固化条件温和、不影响电气性能、固化成膜时不产生气泡和砂眼、允许大量连续操作施工、介电性能优良、线收缩率低等优点。



1.2.3 按照硅橡胶硫化温度不同划分

硅橡胶按其硫化温度不同可分为:高温(加热)硫化型硅橡胶(HTV)、室温硫化型硅

橡胶 (RTV) 两大类。无论哪一种类型的硅橡胶, 硫化时都不发生放热现象。高温硫化硅橡胶是高分子量的聚硅氧烷 (分子量一般为 40 万~80 万), 主要用于制造各种硅橡胶制品; RTV 硅橡胶一般分子量较低 (3 万~6 万), 是 20 世纪 60 年代问世的一种新型有机硅弹性体, 与 HTV 硅橡胶相比, 无需混炼和加热 (加压) 成型等工艺过程, 具有制备简单、使用方便、种类繁多、适用面广、可现场就地成型等优点。近年来, RTV 硅橡胶发展迅速, 其产量已远超过 HTV 硅橡胶, 主要是作为胶黏剂、密封剂、防护涂料、灌封材料或制模材料使用。

高温硫化型硅橡胶按所用单体成分不同可分为, 二甲基硅橡胶 (MQ, 原材料生产产品)、甲基乙烯基硅橡胶 (VMQ, 综合应用, 压缩性能良好)、甲基乙烯基苯基硅橡胶 PVMQ (耐低温、耐辐射)、三氟丙基甲基乙烯基硅橡胶 (化工合成, 温度范围 $-62 \sim 191^{\circ}\text{C}$)、腈硅橡胶、亚苯基和亚苯醚基硅橡胶等。

ASTM D-1418 应用缩写为:

Q——相关联替代官能团的小聚合物链的硅橡胶;

MQ——只在主链含甲基相关官能团的硅弹性体;

PVMQ——含苯基、乙烯基、甲基官能团的硅橡胶;

VMQ——含乙烯基、甲基官能团的硅橡胶;

FVMQ——含氟烷基、乙烯基、甲基官能团的硅橡胶;

PMQ——在主链上含甲基、苯基官能团的硅橡胶。

ASTMD-2000 中的种类与应用缩写 (第一个字母表示温度范围, 第二个字母表示对 ASTM 3# 油的耐膨胀性能):

FC——高强度硅橡胶;

FE——高强度和高耐热硅橡胶;

FK——氟硅烷硅橡胶;

G——总体应用于高温的硅橡胶。

室温硫化型又分缩聚反应型和加成反应型。室温下能硫化的硅橡胶, 通常其分子链两端含有羟基、乙烯基等活性基团, 分子量比较低, 有单组分室温硫化硅橡胶和双组分室温硫化硅橡胶两种。

1.2.4 按照产品的形态不同划分

硅橡胶在没有固化前称为生胶, 具有原液状 (又称无溶剂树脂)、混炼胶 (固体状) 或将橡胶溶于溶剂中的溶剂型、水基型、乳液型等。

1.2.5 按照产品的组成不同划分

按其包装方式可分为双组分和单组分两种类型室温硫化硅橡胶。

(1) 单组分室温固化液体硅橡胶 缩合型的单组分液体硅橡胶 (RTV-1): 脱醋酸型、脱醇型、脱肟型、脱酰胺型、脱胺型、脱酮型。

加成型的单组分液体硅橡胶 (LTV-1) 是近年来快速发展的新型产品。

(2) 双组分室温固化液体硅橡胶 缩合型的双组分液体硅橡胶 (RTV-2): 脱醇型、脱氢型、脱水型、脱羟胺型。

加成型的双组分液体硅橡胶 (LTV-2): 凝胶型和橡胶型。

注: RTV 表示室温硫化橡胶, 是英文字母 Room Temperature Vulcanized 的缩写。

LTV 表示低温硫化橡胶, 是英文字母 Liquid (或指 LOW) Temperature Vulcanized 的

缩写。此种硅橡胶因为在稍高于室温的温度下硫化能够取得更好的效果，所以又称低温硫化硅橡胶，但属于室温硫化硅橡胶的范畴。

1.2.6 按照产品的特性不同划分

以生胶或硫化胶形式出售，一般配制成具有各种特性的胶料供用户选择，按特性不同可分成下列几类。

(1) 通用型（一般强度型） 采用乙烯基硅橡胶与补强剂等组成，硫化胶物理机械性能属于中等强度，拉伸强度 $4.9\sim 6.9\text{MPa}$ ($5\sim 7\text{kgf/cm}^2$)，伸长率为 $200\%\sim 300\%$ ，是用量最多、通用性最大的一类胶料。

(2) 高强度型 采用乙烯基硅橡胶或低苯基硅橡胶，以比表面积较大的气相法白炭黑或经过改性处理的白炭黑作补强剂，并通过加入适宜的加工助剂和特殊添加剂等综合性配合改进措施，改进交联结构（产生集中交联），提高撕裂强度，这种胶料的拉伸强度为 $7.8\sim 9.81\text{MPa}$ ($80\sim 100\text{kgf/cm}^2$)，扯断伸长率为 $500\%\sim 1000\%$ ，撕裂强度 $29.4\sim 49\text{kN/m}$ 。

(3) 耐高温型 采用乙烯基硅橡胶或低苯基硅橡胶，补强剂的种类和耐热添加剂经适当选择，可制得耐 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 高温的硅橡胶。

(4) 低温型 采用低苯基硅橡胶，脆性温度达 -120°C ，在 -90°C 下仍具有弹性。

(5) 低压缩永久变形型 主要采用乙烯基硅橡胶，以乙烯基专用的有机过氧化物作硫化剂，当压缩率为 30% 时，在 150°C 下压缩 $24\sim 72\text{h}$ 后的永久变形为 $7.0\%\sim 15\%$ （普通硅橡胶为 $20\%\sim 30\%$ ）。

(6) 电线、电缆型 主要采用乙烯基硅橡胶，选用电绝缘性能良好的气相法白炭黑为补强剂，具有良好的挤出工艺性能。

(7) 耐油、耐溶剂型 主要采用氟硅橡胶，一般分为通用型和高强度型两大类。

(8) 阻燃型 采用乙烯基硅橡胶，添加含卤或铂化合物作阻燃剂组成的胶料，具有良好的抗燃性。

(9) 导电型 采用乙烯基硅橡胶，以乙炔炭黑或金属粉末作填料，选择高温硫化或加成型硫化方法，可得到体积电阻率为 $2.0\sim 100\Omega\cdot\text{cm}$ 的硅橡胶。

(10) 热收缩型 乙烯基硅橡胶中加入具有一定熔融温度或软化温度的热塑性材料，硅橡胶胶料的热收缩率可达 $35\%\sim 50\%$ 。

(11) 免二段硫化型 采用乙烯基含量较高的乙烯基硅橡胶，通过控制生胶和配合剂的 pH 值，加入特殊添加剂制得。

(12) 海绵型 在乙烯基硅橡胶中加入亚硝基化合物、偶氮和重氮化合物等有机发泡剂，可制得发泡均匀的海绵。

除此之外，国外尚有导热型硅橡胶、荧光型硅橡胶及医用级混炼胶等品种出售。

随着硅橡胶用途的不断开发，胶料的品种牌号日渐增多，过多的牌号会造成生产、贮运和销售工作的混乱。有些厂已相应地将多个品种分成几种典型的基础胶和几种特性添加剂（包括颜料、硫化剂等）出售，使用者根据需要，按一定配方和混合技术分别配伍，即得最终产品。

这种方法不但使品种简单明了，而且生产批量大，质量稳定，成本降低，也提高了竞争力。

硅橡胶的品种和分类的体系图如图 1-1 所示。

各类硅橡胶使用的聚硅氧烷（基础聚合物）的主要规格见表 1-3。此外，还有一类聚硅氧烷与有机聚合物通过共聚或共混得到的硅橡胶。



图 1-1 硅橡胶分类

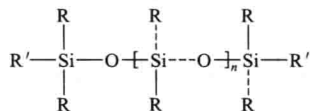
表 1-3 硅橡胶使用的聚硅氧烷（基础聚合物）的主要规格

聚硅氧烷规格	高温硫化硅橡胶	室温硫化(缩合)硅橡胶	加成硫化硅橡胶
外观	半固态	液态	液态
黏度(25℃)/mPa·s	约 2×10^7	200~10000	$5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$
摩尔质量/($\times 10^4$ g/mol)	40~80	1~10	1~10
聚合度/($\times 1000$)	5~10	0.1~1.0	0.1~1.0
交联机理	有机过氧化物加热硫化	室温缩合(或加成)硫化	中温加成反应

1.3 硅橡胶的性能

1.3.1 硅橡胶组成与性能的关系

硅橡胶是一种直链状的高分子量(148000以上)的聚有机硅氧烷,它的结构形式与硅油类似,其通式如下:



通式中, n 代表链段数, R' 是烷基或烃基, R 通常是甲基,但也可引入其他基团,如乙基、乙烯基、苯基、三氟丙基等,以改善和提高某些性能。例如,用苯基取代一部分甲基,可以改进硅橡胶低温时的柔曲性和耐辐射性;引入少量乙烯基可以改善硅橡胶的硫化性能和压缩永久变形;三氟丙基的存在可以使硅橡胶具有良好的耐油性能;含氰基的硅橡胶与氟硅橡胶一样,能耐非极性溶剂;在硅橡胶的硅氧烷主链中引入一定量的亚苯基后,可将机械强度从 110kgf/cm^2 提高到 $170 \sim 180\text{kgf/cm}^2$,耐热性也有所提高。因此,根据硅原子上所连接的有机基团不同,硅橡胶可有二甲基硅橡胶、甲基乙烯基硅橡胶、甲基苯基硅橡胶、氟硅橡胶、腈硅橡胶、乙基硅橡胶以及亚苯基硅橡胶等许多品种。

无论哪一种类型的硅橡胶,硫化时都不发生放热现象。高温硫化硅橡胶是高分子量的聚有机硅氧烷(分子量一般为40万~80万);室温硫化硅橡胶一般分子量较低(分子量在