

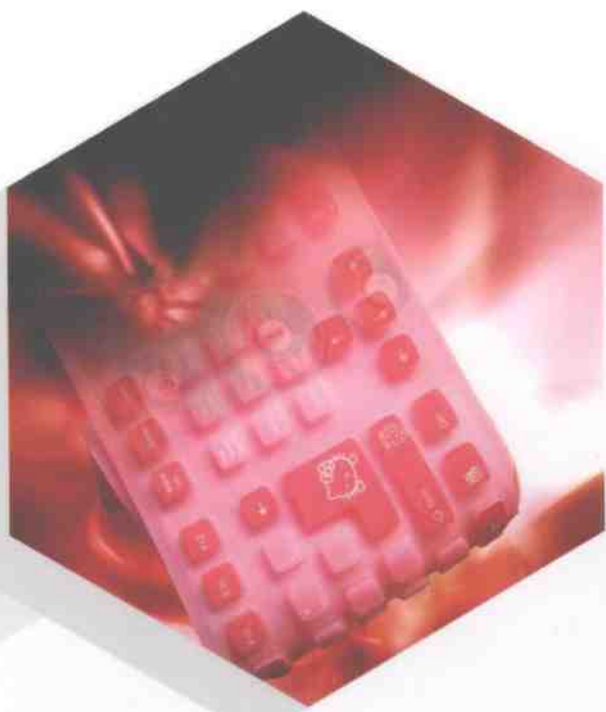
“十一五”国家重点图书出版规划项目

★ 有机硅材料 丛书 ★

热硫化硅橡胶

Heat Vulcanizing Silicone
Rubber

■ 黄文润 / 编著



四川出版集团 · 四川科学技术出版社

“十一五”国家重点图书出版规划项目

有机硅材料 丛书

HEAT VULCANIZING SILICONE
Rubber

热硫化硅橡胶

四川出版集团·四川科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

热硫化硅橡胶/黄文润编著. - 成都:四川科学技术出版社,2009.9
(有机硅材料丛书)

ISBN 978 - 7 - 5364 - 6875 - 7

I. 热... II. 黄... III. 硫化(橡胶) - 硅橡胶 IV. TQ333.93
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 130490 号

热硫化硅橡胶

RELIUHUA GUIXIANGJIAO

编 著 者 黄文润
责任编辑 陈敦和 肖 伊 郑 尧
封面设计 韩建勇
版面设计 杨璐璐
责任校对 尧汝英 程 丽等
责任出版 邓一羽
出版发行 四川出版集团·四川科学技术出版社
成都市三洞桥路 12 号 邮政编码 610031
成品尺寸 185mm × 260mm
印张 15.75 字数 300 千 插页 2
印 刷 成都市辰生印务有限责任公司
版 次 2009 年 9 月成都第一版
印 次 2009 年 9 月成都第一次印刷
定 价 39.00 元
ISBN 978 - 7 - 5364 - 6875 - 7

■ 版权所有·翻印必究 ■

■ 本书如有缺页、破损、装订错误,请寄回印刷厂调换。

■ 如需购本书,请与本社邮购组联系。

地址/成都市三洞桥路 12 号 电话/(028)87734035

邮政编码/610031

目 录

| | |
|--|----|
| 1 聚有机硅氧烷的化学概述 | 1 |
| 1.1 聚有机硅氧烷的基本结构 | 1 |
| 1.1.1 线形聚有机硅氧烷 | 1 |
| 1.1.2 环形聚有机硅氧烷 | 2 |
| 1.1.3 交联及支链聚有机硅氧烷 | 4 |
| 1.2 聚二甲基硅氧烷链的性质 | 5 |
| 1.2.1 键能 | 5 |
| 1.2.2 键距与键角 | 5 |
| 1.2.3 螺旋结构 | 6 |
| 1.3 硅氧硅键的合成 | 7 |
| 1.3.1 阴离子开环聚合反应 | 7 |
| 1.3.2 阳离子催化开环聚合反应 | 8 |
| 1.4 线形聚有机硅氧烷的交联反应 | 9 |
| 1.4.1 过氧化物交联 | 9 |
| 1.4.2 硅氢加成交联 | 10 |
| 参考文献 | 12 |
| 2 主要单体及中间体 | 13 |
| 2.1 甲基氯硅烷及其中间体 | 13 |
| 2.1.1 二甲基二氯硅烷 | 14 |
| 2.1.2 三甲基氯硅烷 | 15 |
| 2.1.3 甲基二氯硅烷 | 16 |
| 2.1.4 甲基三氯硅烷 | 17 |
| 2.2 苯基氯硅烷及其中间体 | 17 |
| 2.2.1 直接法合成苯基氯硅烷 | 17 |
| 2.2.2 热缩法合成苯基氯硅烷 | 18 |
| 2.2.3 苯基氯硅烷的分离及精制 | 18 |
| 2.2.4 钠缩合法制甲基苯基二乙氧基硅烷 | 19 |
| 2.3 乙烯基氯硅烷及其中间体 | 19 |
| 2.3.1 热缩法制乙烯基氯硅烷 | 19 |
| 2.3.2 硅氢加成法合成乙烯基氯硅烷 | 21 |
| 2.3.3 1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷 | 22 |
| 2.4 3,3,3-三氟丙基甲基二氯硅烷及其中间体 | 23 |
| 2.4.1 3,3,3-三氟丙基甲基二氯硅烷 | 23 |
| 2.4.2 2,4,6-三甲基-2,4,6-三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷 | 23 |

| | | |
|--------|---------------------------------|----|
| 2.5 | 物理常数 | 23 |
| 2.5.1 | 有机氯硅烷的物理常数(表 2-5) | 24 |
| 2.5.2 | 有机烷氧基硅烷的物理常数(表 2-6) | 24 |
| 2.5.3 | 低摩尔质量的单环聚有机硅氧烷的物理常数(表 2-7) | 25 |
| 2.5.4 | 低摩尔质量线形聚有机硅氧烷的物理常数(表 2-8) | 26 |
| | 参考文献 | 27 |
| 3 | 热硫化硅橡胶生胶的类型及胶料的基本性质 | 28 |
| 3.1 | 生胶的类型 | 28 |
| 3.1.1 | 二甲基硅橡胶生胶 | 28 |
| 3.1.2 | 甲基乙烯基硅橡胶生胶 | 29 |
| 3.1.3 | 甲基苯基乙烯基硅橡胶生胶 | 29 |
| 3.1.4 | 氟硅橡胶生胶 | 30 |
| 3.2 | 热硫化硅橡胶胶料的基本性质 | 31 |
| 3.2.1 | 耐热性 | 31 |
| 3.2.2 | 耐低温性 | 31 |
| 3.2.3 | 耐臭氧、耐候性 | 32 |
| 3.2.4 | 电性能 | 32 |
| 3.2.5 | 耐油及耐化学药品性 | 34 |
| 3.2.6 | 压缩永久变形性 | 36 |
| 3.2.7 | 膨胀率、比热容、热导率 | 38 |
| 3.2.8 | 耐水蒸气性 | 38 |
| 3.2.9 | 阻燃性 | 38 |
| 3.2.10 | 耐放射性 | 39 |
| 3.2.11 | 气体透过性 | 39 |
| | 参考文献 | 40 |
| 4 | 热硫化硅橡胶生胶的制法 | 41 |
| 4.1 | 硅氧烷中间体 | 41 |
| 4.1.1 | 二甲基二氯硅烷的水解 ^[1~7] | 41 |
| 4.1.2 | 二甲基二氯硅烷水解物的催化裂解 | 46 |
| 4.1.3 | 环状甲基乙烯基硅氧烷低聚物 | 49 |
| 4.1.4 | 含苯基的二有机基环硅氧烷 | 50 |
| 4.1.5 | 三甲基三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷 | 51 |
| 4.2 | 生胶 | 52 |
| 4.2.1 | 甲基乙烯基硅橡胶生胶(VMQ) | 52 |
| 4.2.2 | 甲基乙烯基苯基硅橡胶生胶(PVMQ) | 59 |
| 4.2.3 | 氟硅橡胶生胶(FVMQ) ^[40~47] | 62 |
| | 参考文献 | 65 |
| 5 | 混炼硅橡胶(热硫化硅橡胶胶料)的配合剂 | 67 |
| 5.1 | 填料 | 67 |

| | | |
|-------|-----------------------------------|-----|
| 5.1.1 | 白炭黑的分类和结构特点 | 69 |
| 5.1.2 | 气相法白炭黑对硅橡胶的补强效果 | 70 |
| 5.1.3 | 沉淀法白炭黑对硅橡胶性能的影响 | 70 |
| 5.1.4 | 半补强填料和增量填料 | 75 |
| 5.2 | 结构化控制剂(浸润剂) | 76 |
| 5.2.1 | 低聚合度 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷 | 76 |
| 5.2.2 | 多羟基线形甲基硅氧烷低聚物 | 80 |
| 5.2.3 | 侧链羟基硅氧烷低聚物 | 81 |
| 5.2.4 | 含苯基的硅氧烷醇低聚物 | 83 |
| 5.2.5 | 二有机基烷氧基硅烷及其低聚物 | 85 |
| 5.3 | 内脱模剂 | 85 |
| 5.3.1 | 高级脂肪酸及其金属盐 | 86 |
| 5.3.2 | W/O型硅油乳液 | 88 |
| 5.3.3 | 液体聚异丁烯 | 88 |
| 5.3.4 | 偶氮化合物 | 89 |
| 5.3.5 | 高级脂肪醇 ^[44] | 90 |
| 5.3.6 | 酯蜡 ^[45~48] | 90 |
| 5.4 | 抗黄剂 | 91 |
| 5.4.1 | 聚甲基氢硅氧烷 ^[49~53] | 91 |
| 5.4.2 | 碱性添加剂 | 93 |
| 5.4.3 | 蓝色颜料 | 93 |
| 5.4.4 | 含 Si—H 基的枝状碳硅氧烷 | 94 |
| 5.4.5 | 含不饱和碳碳键的化合物 | 95 |
| 5.5 | 耐热性添加剂 | 95 |
| 5.5.1 | 氧化铁 | 97 |
| 5.5.2 | 氧化铈(CeO_2) | 98 |
| 5.5.3 | 炭黑 | 100 |
| 5.5.4 | 特定的有机化合物 | 101 |
| | 参考文献 | 103 |
| 6 | 混炼硅橡胶的配合技术 | 105 |
| 6.1 | 混炼硅橡胶的基本配制工艺 | 105 |
| 6.1.1 | 混炼硅橡胶的间歇配制工艺 | 105 |
| 6.1.2 | 混炼硅橡胶的连续化配制工艺 ^[4~7] | 107 |
| 6.2 | 混炼硅橡胶的硫化体系 | 108 |
| 6.2.1 | 混炼硅橡胶的过氧化物硫化体系 | 108 |
| 6.2.2 | 混炼硅橡胶的加成硫化体系 | 110 |
| 6.3 | 混炼硅橡胶的硫化成形 | 111 |
| 6.3.1 | 模压成形 | 111 |
| 6.3.2 | 传递模压成形 | 112 |
| 6.3.3 | 注射成形 | 112 |

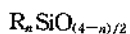
| | | |
|-------|---|-----|
| 6.3.4 | 挤出成形 | 112 |
| 6.3.5 | 二次硫化 | 114 |
| 6.4 | 混炼硅橡胶的配制 | 114 |
| 6.4.1 | 通用型混炼硅橡胶的配制 | 114 |
| 6.4.2 | 按键用混炼硅橡胶的配制 | 116 |
| 6.4.3 | 胶辊用混炼硅橡胶的配制 | 123 |
| 6.4.4 | 合成绝缘子用混炼硅橡胶的配制 | 130 |
| 6.4.5 | 奶嘴用混炼硅橡胶的配制 | 134 |
| 6.4.6 | 可接触食品的混炼硅橡胶的配制 ^[51~53] | 136 |
| 6.4.7 | 抗震用混炼硅橡胶的配制 ^[53~57] | 136 |
| 6.4.8 | 汽车部件装配用混炼硅橡胶的配制 | 139 |
| 6.4.9 | 与基材粘接性良好的混炼硅橡胶的配制 ^[75~83] | 148 |
| 6.5 | 挤出成形用混炼硅橡胶的配制 | 150 |
| 6.5.1 | 用 DCBP 作硫化剂的挤出成形用混炼硅橡胶的配制 | 151 |
| 6.5.2 | 用甲基苯甲酰类过氧化物作硫化剂的挤出成形用混炼硅橡胶的配制 | 155 |
| 6.5.3 | 用二叔丁基过氧化己甲酰作硫化剂的挤出成形用混炼硅橡胶的配制 ^[99~106] ... | 158 |
| 6.5.4 | 加成型挤出成形混炼硅橡胶的配制 ^[108~111] | 159 |
| 6.6 | 不需二次硫化的混炼硅橡胶 ^[112~118] | 162 |
| 6.6.1 | 添加碱金属硅酸盐 | 163 |
| 6.6.2 | 添加氢氧化钙 | 163 |
| 6.6.3 | 添加含氢硅油 | 164 |
| 6.6.4 | 采用复合硫化剂 | 165 |
| | 参考文献 | 166 |
| 7 | 特殊性能混炼硅橡胶 | 169 |
| 7.1 | 导电性混炼硅橡胶 | 169 |
| 7.1.1 | 用炭素导电材料配制导电性混炼硅橡胶 | 170 |
| 7.1.2 | 金属导电材料配制导电性混炼硅橡胶 | 179 |
| 7.1.3 | 可着色或白色导电性混炼硅橡胶的配制 ^[23~26] | 181 |
| 7.1.4 | 半导电性混炼硅橡胶 | 182 |
| 7.2 | 导热性混炼硅橡胶 | 186 |
| 7.2.1 | 氧化铝(Al_2O_3)作导热性填料配制导热性混炼硅橡胶 ^[39~47] | 187 |
| 7.2.2 | 氧化镁作导热性填料配制导热性混炼硅橡胶 ^[48~50] | 190 |
| 7.2.3 | 氮化硼作导热性填料配制导热性混炼硅橡胶 ^[51~56] | 191 |
| 7.3 | 阻燃性混炼硅橡胶 ^[57~73] | 193 |
| 7.3.1 | 铂化合物与炭黑并用配制阻燃性混炼硅橡胶 | 193 |
| 7.3.2 | 铂化合物与气相法白炭黑并用配制阻燃性混炼硅橡胶 | 195 |
| 7.3.3 | 铂化合物与有机溴化合物并用配制阻燃性混炼硅橡胶 | 195 |
| 7.3.4 | 铂化合物与四唑化合物并用配制阻燃性混炼硅橡胶 | 196 |
| 7.3.5 | 铂化合物与炔醇的反应混合物配制阻燃性混炼硅橡胶 | 197 |

| | |
|--|------------|
| 7.3.6 铂化合物与三噻化合物并用配制阻燃性混炼硅橡胶 | 198 |
| 7.3.7 铂化合物与胺并用配制阻燃性混炼硅橡胶 | 199 |
| 7.4 耐火性混炼硅橡胶 ^[74~82] | 200 |
| 7.4.1 耐火接缝用硅橡胶密封垫材料 | 200 |
| 7.4.2 消防电线电缆用混炼硅橡胶 | 201 |
| 7.5 高强度混炼硅橡胶 ^[83~90] | 201 |
| 7.6 耐水蒸气及不冻液的混炼硅橡胶 ^[91,92] | 205 |
| 7.7 耐水性混炼硅橡胶 ^[93,94] | 207 |
| 7.8 耐油性混炼硅橡胶 ^[95~98] | 209 |
| 7.9 氟硅橡胶及其混炼胶 ^[1.99~103] | 210 |
| 7.9.1 α, ω -二羟基(3,3,3-三氟丙基)甲基硅氧烷低聚物(以下简称 TFPM) 作结构化控制剂配制氟硅混炼胶 | 212 |
| 7.9.2 耐 250 °C 的氟硅混炼胶 | 213 |
| 7.9.3 $(CF_3CH_2CH_2)(CH_3)SiO/(CH_3)_2SiO$ 共聚物配制混炼硅橡胶 | 214 |
| 7.10 抗菌抗霉性混炼硅橡胶 ^[104~113] | 215 |
| 7.11 自粘性混炼硅橡胶 ^[114~119] | 219 |
| 7.12 海绵制品用混炼硅橡胶 ^[120~145] | 221 |
| 7.12.1 偶氮二异丁腈作发泡剂 HAV 硫化硅橡胶海绵用混炼硅橡胶 | 221 |
| 7.12.2 用不产生毒性分解物的发泡剂配制海绵体用混炼硅橡胶 | 222 |
| 7.12.3 弹性回复速度可调的海绵体用混炼硅橡胶 | 223 |
| 7.12.4 硅氢加成硫化体系海绵体用混炼硅橡胶 | 224 |
| 7.12.5 超高频硫化方法海绵体用混炼硅橡胶 | 226 |
| 参考文献 | 227 |
| 8 硅橡胶制品的表面处理及粘接 | 231 |
| 8.1 硅橡胶制品的表面处理 ^[1~4] | 231 |
| 8.1.1 硅橡胶制品表面形成聚对二甲苯膜的方法 | 231 |
| 8.1.2 硅橡胶制品表面的聚氨酯树脂保护层 | 232 |
| 8.1.3 氟树脂浸渍处理硅橡胶制品 | 234 |
| 8.2 硅橡胶制品的粘接 ^[5~14] | 235 |
| 8.2.1 α -氰基丙烯酸酯作胶粘剂硅橡胶制品与其他材料的粘接 | 235 |
| 8.2.2 光固化丙烯酸酯胶粘剂硅橡胶制品与其他材料的粘接 | 236 |
| 8.2.3 硅橡胶制品的底涂剂处理及与其他材料的粘接 | 237 |
| 8.2.4 硅橡胶制品表面作预粘接层处理用合成橡胶型胶粘剂与其他材料的粘接 | 241 |
| 参考文献 | 241 |

1 聚有机硅氧烷的化学概述

1.1 聚有机硅氧烷的基本结构

聚有机硅氧烷是一类以 Si—O—Si 键为主链，在硅原子上直接连接有机基的聚合物。聚有机硅氧烷中的硅原子上可以连接一个、二个或三个有机基 (R)，剩余的化合价由氧原子饱和，因此有三种含硅、氧、有机基的有机硅氧烷链节。各链节可以用下列通式表示：



式中 n 的值为 1~3。

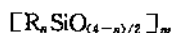
氧原子的化合价决定每个有机硅氧烷链节的官能度，因此聚有机硅氧烷的链节有单、双和三官能度之分。无官能团的 $R_4\text{Si}$ 不能作为聚有机硅氧烷的结构单元，但四官能的 ($\text{SiO}_{4/2}$) 链节则可以与其他链节在一起构成聚有机硅氧烷。构成聚有机硅氧烷的有机硅氧烷链节见表 1-1。

表 1-1 聚有机硅氧烷的结构单元 (链节)

| 结构式 | 组成 | 官能度 | 符号 |
|--|-----------------------|-----|----|
| $\begin{array}{c} R_3\text{Si}-\text{O}- \\ \\ R \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ R \\ \\ R \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$ | $R_3\text{SiO}_{1/2}$ | 单官能 | M |
| $\begin{array}{c} -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ R \\ \\ R \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$ | $R_2\text{SiO}_{3/2}$ | 双官能 | D |
| $\begin{array}{c} -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ R \\ \\ R \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$ | $\text{RSiO}_{3/2}$ | 三官能 | T |
| $\begin{array}{c} -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$ | $\text{SiO}_{4/2}$ | 四官能 | Q |

表 1-1 中的符号 M、D、T 和 Q 常被用来表示不同官能度的有机硅氧烷链节，使复杂的聚有机硅氧烷结构能迅速而清楚地表示出来。

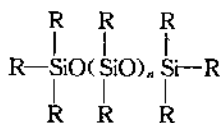
这四种结构单元的不同组合构成的多种类型聚有机硅氧烷，又可用下列通式表示：



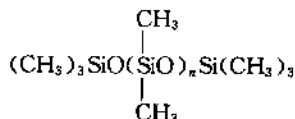
式中， n 为硅原子上连接的有机基 (R) 平均数 (1~3)， m 为聚合度。 $n > 2$ 时为低摩尔质量的线形或支链形结构的液体； n 为 2 时，为单环结构的低聚物或高摩尔质量的线形结构的黏滞性塑性体； $n < 2$ 时为交联结构的高聚物或稠环、螺环、笼形结构的低聚物。

1.1.1 线形聚有机硅氧烷

单官能和双官能有机硅氧烷链节结合，依据双官能链节对单官能链节之比，得到不同聚合度的线形聚有机硅氧烷。其结构可用下式表示：



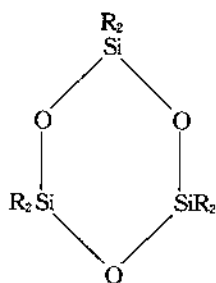
具体例如下列式的聚二甲基硅氧烷:



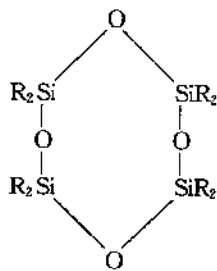
式中, n 为聚合度, 一般可从 0 到 10^4 。通常的硅油和硅橡胶的基础聚合物(生胶)均属于线形聚有机硅氧烷。最小链节数的线形聚有机硅氧烷是六有机基二硅氧烷($\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$), 液体。有机基为烷基时, 烷基的大小对聚合物的黏温系数、冰点及耐热性都有很大影响。在聚合度相同时, 聚合物的折射率、表面张力及密度随碳原子的增加而递增。热硫化硅橡胶生胶中的有机基主要是甲基及适量的乙烯基、苯基或三氟丙基。

1.1.2 环形聚有机硅氧烷

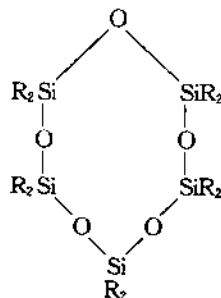
由二官能有机硅氧烷链节(R_2SiO)互相结合生成的闭合单环有机硅氧烷低聚物, 在有机硅化学中不存在由两个有机硅氧烷链节组成的环硅氧烷, 最小的环含有 3 个有机硅氧烷链节(式 I, 简称 D_3); 含有 4 个(式 II, 简称 D_4)或 5 个(式 III, 简称 D_5)以上的有机硅氧烷结构单元的环也常见到。



I (D_3)



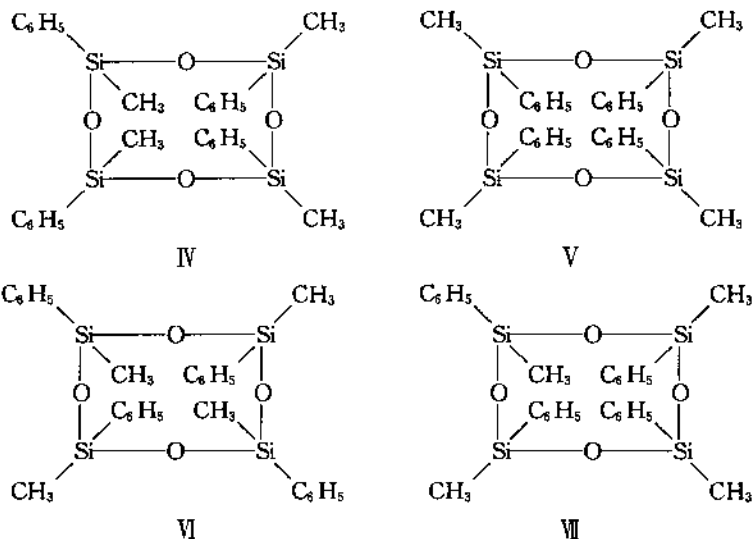
II (D_4)



III (D_5)

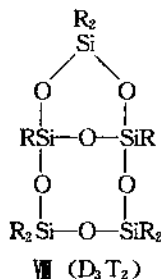
单环有机硅氧烷的物理化学性质显著不同于线形聚有机硅氧烷, 其凝固点明显较高; 六甲基环三硅氧烷在室温是晶态, 八甲基环四硅氧烷在 17.5°C 熔化, 其他较大的二甲基环硅氧烷熔点变化很不规则。其他不同有机基的环硅氧烷, 也有类似的现象。

带有两种不同有机基的环形硅氧烷, 可以具有结构同分异构体, 已离析出 $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_3$ 的顺式(熔点 99.5°C)和反式(熔点 39.5°C)异构体; $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_4$ 的四种异构体: 2,4,6,8-四甲基-2',4,6',8-四苯基环四硅氧烷(式 IV, 熔点 93°C); 2,4,6,8-四甲基-2',4',6',8'-四苯基环四硅氧烷(式 V, 熔点 63°C); 2,4',6,8-四甲基-2',4,6',8-四苯基环四硅氧烷(式 VI, 熔点 74°C); 2,4,6,8'-四甲基-2',4',6',8-四苯基环四硅氧烷(式 VII, 熔点 $56^\circ\text{C}\sim 59^\circ\text{C}$)。

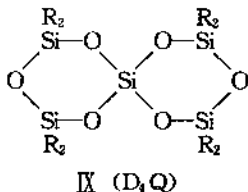


单环有机硅氧烷是制备线形聚有机硅氧烷的中间体，其中的八甲基环四硅氧烷是有机硅工业的主要原料。

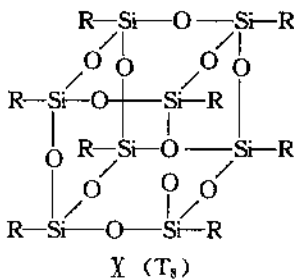
三官能链节($\text{RSiO}_{3/2}$)与二官能链节(R_2SiO)能构成稠环有机硅氧烷低聚物，例如式VIII



二官能链节与四官能链节能构成螺环有机硅氧烷低聚物，例如式IX

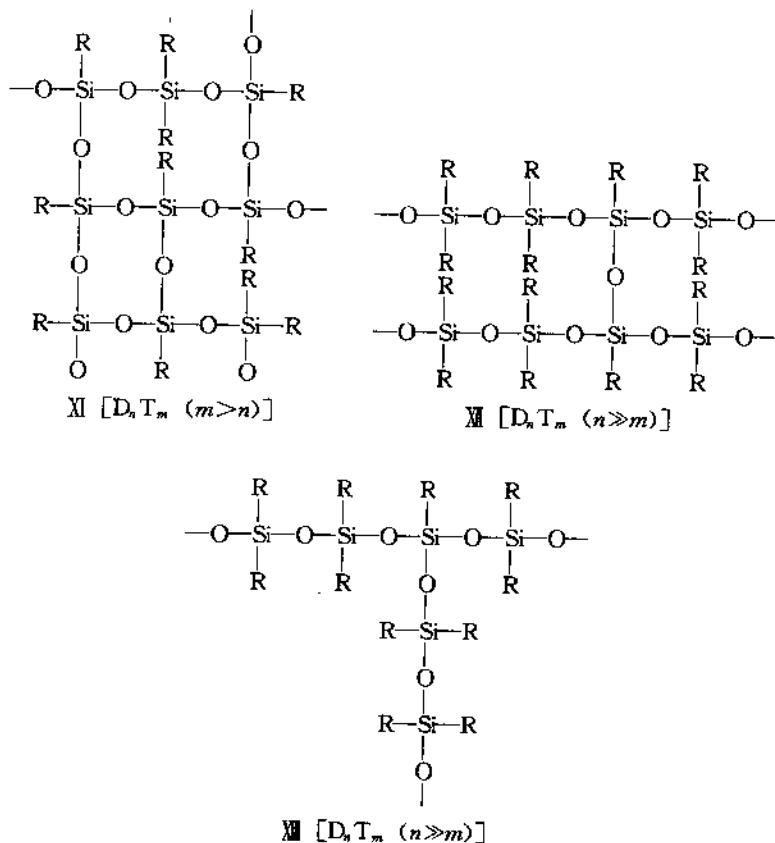


若干个三官能有机硅氧烷链节，能构成笼形有机硅氧烷低聚物，例如式X



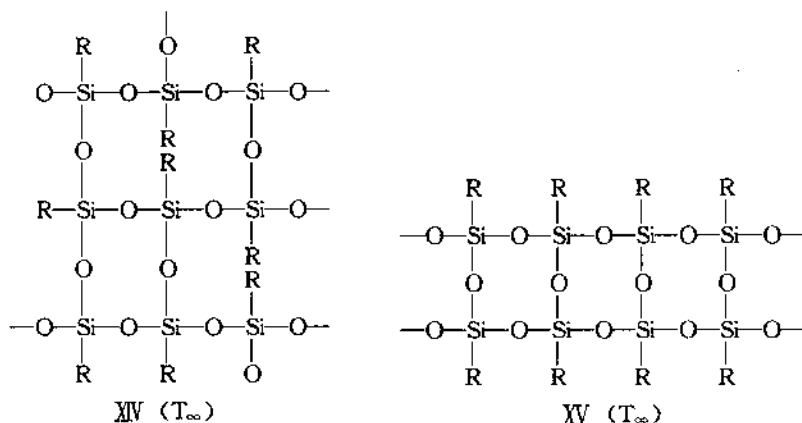
1.1.3 交联及支链聚有机硅氧烷

二官能有机硅氧烷链节与三官能有机硅氧烷链节结合，通常形成高聚物，当三官能链节含量高时，具有网络结构(式 XI)，当二官能链节过量时，得到的是长间隔交联或支链结构的高聚物(式 XII 和 XIII)。



三官能有机硅氧烷链节互相结合时，一般得到三维空间随机交联的高聚物；式 (XIV) 为其平面投影表示的截面示意图。在特定的反应条件下，三官能有机硅氧烷链节可以互相结合构成梯形的聚有机硅氧烷 (式 XV)。

除上述类型的硅氧烷链节互相结合外，三种或四种不同类型的硅氧烷也能互相结合构成各种结构的聚有机硅氧烷。在各种聚有机硅氧烷分子中，按链节的官能度，D 链节形成链或环，M 链节为止链剂或调节剂，T 或 Q 链节形成交联点。



1.2 聚二甲基硅氧烷链的性质

聚有机硅氧烷的无机硅氧键(Si—O—Si)主链及有机基(R)侧基的特性结构(图1-1)使其兼有有机聚合物与无机材料的特性。

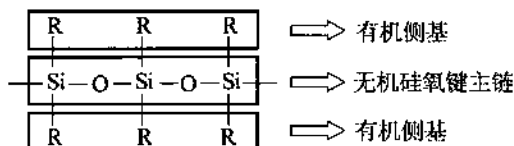


图 1-1 聚有机硅氧烷硅氧键主链及有机基侧链的特征结构

以聚二甲基硅氧烷为例,对其硅氧烷链的特性作如下说明。

1.2.1 键能

聚二甲基硅氧烷的主链 Si—O 键的键能 444 kJ/mol,比有机聚合物的主链 C—C 键能(356 kJ/mol)、C—O 键能(339 kJ/mol)大,使聚二甲基硅氧烷具有非常好的热稳定性。

硅原子电负性(1.8)与氧原子电负性(3.5)差别大, Si⁺—O⁻ 键的分极结构有 50% 的离子性,虽然这个键在通常情况下是稳定的,但强酸、强碱作用下仍能被打断,特别是高温下,少许极性物质存在下也能导致硅氧链的缓慢降解。

1.2.2 键距与键角

硅氧链的 Si—O 键距 0.164 nm,比 C—C 键距(0.154 nm)长,而且 Si—O 链的键角 140° 也比聚乙烯的键角(109°)大(图 1-2)。

Si—O 键的转动能 0.8 kJ/mol,也小于 C—C 键(15.1 kJ/mol)、C—O 键(11.3 kJ/mol),使键对侧基的转动位阻小,主链容易转动(图 1-3)。

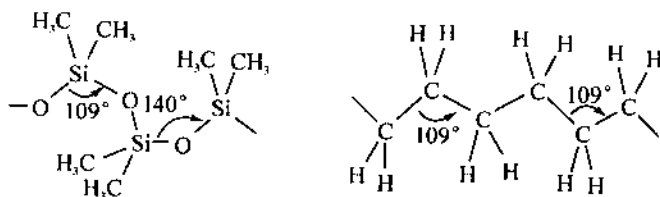


图 1-2 聚二甲基硅氧烷与聚乙烯分子链的键角比较

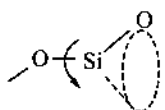


图 1-3 主链转动示意图

1.2.3 螺旋结构

聚二甲基硅氧烷链中，Si—O 之间 $d\pi p\pi$ 键的互相补偿和 Si—O 偶极间的互相补偿，使聚二甲基硅氧烷链形成螺旋状结构（图 1-4）；每个螺旋由约 6 个硅氧烷链节构成，甲基向外，起屏蔽硅氧键作用。这样的结构使硅氧烷链间的相互作用小，分子体积大，表面张力小。低分子的沸点比相应的 C—C 键化合物低；中等摩尔质量的聚二甲基硅氧烷玻璃化温度约 -123°C ，是所有高分子材料中最低的。

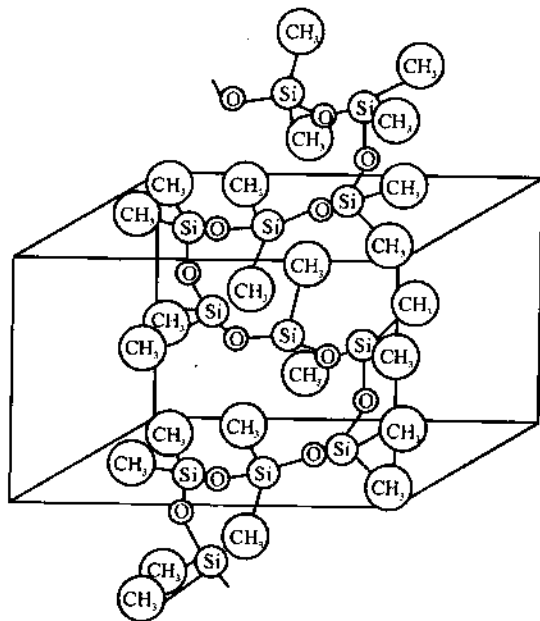


图 1-4 聚二甲基硅氧烷的螺旋结构示意图

聚有机硅氧烷的许多特性，如耐高温氧化、耐低温、高疏水性、高离子性、高消泡性、高气体透过性、高黏温系数、高压缩率等，都源于上述的基本结构特性。

1.3 硅氧硅键的合成

硅氧硅键是线形聚有机硅氧烷的主链，聚二甲基硅氧烷是最重要的聚有机硅氧烷，在聚二甲基硅氧烷链上引入部分 Si—CH=CH₂ 基代替 Si—CH₃，可以提供交联点，引入部分 Si—C₆H₅ 可以改善耐低温、耐高温性能，引入 Si—CH₂CH₂CF₃ 可以改善耐溶剂性。这些线形聚有机硅氧烷的聚合方法，从反应类型上有环硅氧烷开环聚合和末端—OH 基二甲基硅氧烷低聚物缩合聚合两大类。其中环硅氧烷开环聚合是工业生产和实验室中应用最多的方法。

环硅氧烷开环聚合反应，按其催化剂性质，可分为阴离子聚合和阳离子聚合两种。在高摩尔质量的线形聚有机硅氧烷合成中，目前普遍使用的是阴离子聚合反应。

1.3.1 阴离子开环聚合反应

环硅氧烷中的硅原子电负性小，易被碱性物质进攻；氧原子的电负性大，易被酸性物质进攻。Si—O 有 50% 的离子性，所以在亲核或亲电子催化剂引发下可以开环聚合。

开环聚合过程是一种链增长反应，以八甲基环四硅氧烷和 KOH 催化剂为例，聚合过程可分为 4 个阶段。

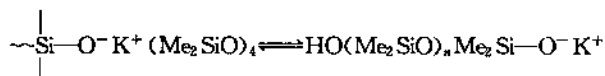
(1) 聚合引发阶段，形成反应活性中心

引发剂加到环上把环打开，其末端生成活性中心



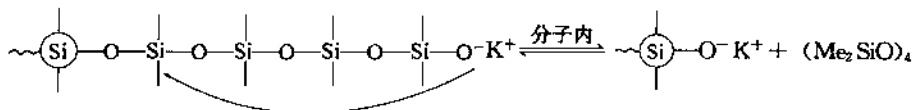
(2) 链增长

其他环硅氧烷被吸引到活性中心上，再打开环生成新的活性中心，新的活性中心又打开，加上其他的环，如此重复进行使链增长

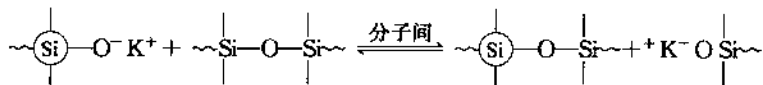


(3) 链转移

由于环上的硅氧键与链上的硅氧键并无多大区别，键能也相差很小。活性中心也能进攻链上的 Si—O 键，导致活性中心转移。若转移在同一链上发生，将产生环体



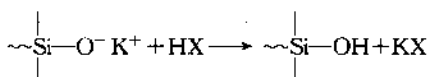
若转移发生在不同的链上，则引起重排



即在环体开环聚合成高聚合度的线形聚合物的同时，也发生大分子环化和重排反应，直到聚有机硅氧烷的摩尔质量分布达到平衡状态。反应达到平衡时，线形聚二甲基硅氧烷在反应体系中占 85% 以上。

(4) 链终止

活性中心与酸性物质反应，使反应终止，即



环硅氧烷经开环、链增长和平衡化反应后，链的末端仍然为双官能基团，使得到的聚合物不稳定，摩尔质量也难控制。在聚合时加入一定量的含单官能有机硅氧烷链节的有机硅氧烷低聚物： $\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi}$ 、 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{SiMe}_3$ 等作止链剂，可以控制聚合物的摩尔质量。

阴离子催化开环聚合反应，通常使用的三种催化剂：氢氧化钾、四甲基氢氧化铵和四丁基氢氧化磷，引发八甲基环四硅氧烷聚合的反应速度列于表 1-2。

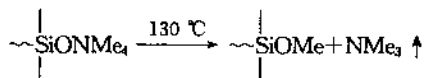
表 1-2 三种常用催化剂的反应速度比较

| 催化剂 | KOH | TMAS [ⓐ] | TBPS [ⓑ] |
|----------------------|---------------------------------------|--|--|
| 反应温度/℃ | 135~165 | 65~100 | 70~100 |
| 反应速度/s ⁻¹ | k_{150° 5.05×10^{-3} | k_{80° 1.48×10^{-3} k_{90° 8.26×10^{-3} k_{100° 4.237×10^{-2} | k_{70° 1.51×10^{-3} k_{80° 3.04×10^{-3} k_{100° 1.390×10^{-2} |
| 活化能/(kcal/mol) | 19 | 20 | 19 |
| A 因子 | 5.94×10^6 | 8.82×10^9 | 2.90×10^9 |

注：ⓐTMSA 代表 $\text{Me}_4\text{NOSiO}\sim$ ，ⓑTBPS 代表 $\text{Bu}_4\text{POSiO}\sim$

由表 1-2 中的数据可见，四甲基氢氧化铵的活性最大，反应速度为 KOH 的 1/150。

KOH 催化剂，聚合后有活性末端 SiOK 残留在体系中，须用二氧化碳、有机硅磷酸酯等中和除掉。用四甲基氢氧化铵或四正丁基氢氧化磷作催化剂，反应后的活性末端可用加热分解使之失去催化活性。

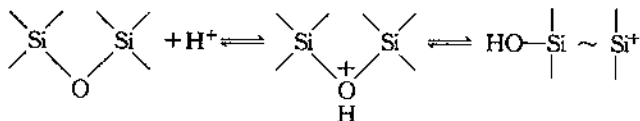


四丁基氢氧化磷在 130℃ 则分解生成 Bu_3PO ，因其沸点高残留在聚合物中。

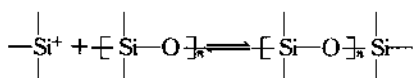
1.3.2 阳离子催化开环聚合反应

环状有机硅氧烷在酸性催化剂存在下的开环聚合，是以阳离子为活性中心进行链增长。主要的催化剂有：硫酸、三氟甲基磺酸、硫酸活化黏土（俗称酸性白土）、磺酸离子交换树脂。但是，阳离子催化开环聚合不如阴离子那样方便有效，很少在高聚合度有机硅氧烷的合成中采用，只是在低聚合度有机硅氧烷及含有 Si-H 基的聚有机硅氧烷的合成中才选择阳离子催化开环聚合。

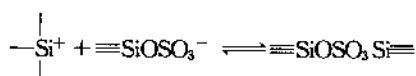
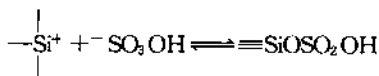
关于酸性催化剂作用下的开环聚合反应机理，以硫酸为催化剂八甲基环四硅氧烷开环聚合反应为例。首先是 H_2SO_4 电离出氢离子与八甲基环四硅氧烷中氧原子的未共享电子对配位，使 Si-O 键开环断裂，生成链端含阳离子的线形硅氧烷活性中心：



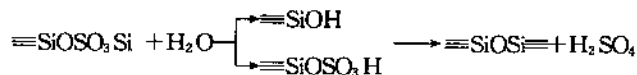
后者进一步与八甲基环四硅氧烷作用，使硅氧烷链节不断增长，成为高聚合度的聚有机硅氧烷。



链终止



如果往反应体系中加入水, 则硫酸酯桥水解, 摩尔质量先下降, 随后彼此缩合变化:



使用硫酸作催化剂时, 用量为环硅氧烷的 1%~2%, 八甲基环四硅氧烷开环聚合反应速度随 H_2SO_4 浓度的增加而加快; 如果体系中加入水则反应速度减慢。

1.4 线形聚有机硅氧烷的交联反应

高聚合度线形聚有机硅氧烷, 如聚二甲基硅氧烷常温下为高黏滞塑性态, 没有力学强度。需要通过化学反应将线形的高分子链结合起来, 形成网络结构, 才能得到一定的尺寸稳定性和一定的强度。这种反应称作交联 (crosslinking)。交联的密度小, 如每 300~500 个链节有 1 个交联点, 得到的网络可具有橡胶弹性, 这种反应称为硫化 (vulcanizing)。

热硫化硅橡胶的基础聚合物的交联, 主要有过氧化物引发反应与硅氢加成反应两种方式。

1.4.1 过氧化物交联

过氧化物 (ROOR) 交联是有机过氧化物受热分解产生自由基, 自由基上的未配对的 P 电子进攻硅氧链上活性较大的侧基, 引起连锁反应, 生成交联。

热硫化硅橡胶交联硫化常用的有机过氧化物列于表 1-3。

表 1-3 一些常用的过氧化物

| 名称 | 符号 | 结构式 | 活性氧/% | 硫化温度/°C | $T_{1/2}^{\text{①}}$ |
|----------------------|-------|--|-------|---------|----------------------|
| 2,4-二氯过氧化苯甲酰 | DCBP | $(\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO})_2$ | 2.1 | 90~125 | 234 |
| 过氧化苯甲酰 | DBP | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ | 5.3 | 120~140 | 271 |
| 二枯基过氧化物 | DCP | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Me})_2\text{O}]_2$ | 6.0 | 160~175 | 340 |
| 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷 | DBPMH | $\begin{array}{c} \text{Me} \quad \quad \text{Me} \\ \quad \quad \\ \text{Me}-\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{Me} \\ \quad \quad \\ \text{OOt-Bu} \quad \text{OOt-Bu} \end{array}$ | 11.0 | 135~180 | 357 |
| 二叔丁基过氧化物 | DTBP | $t\text{-BuOOt-Bu}$ | 11.0 | 170~ | 379 |

注: ①表中 $T_{1/2}$ 为半衰期。

这些过氧化物又可分为两类, 一类是苯甲酰过氧化物, 它分解为苯甲酰自由基, 这个自由基又容易分解为苯的自由基和 CO_2 , 即