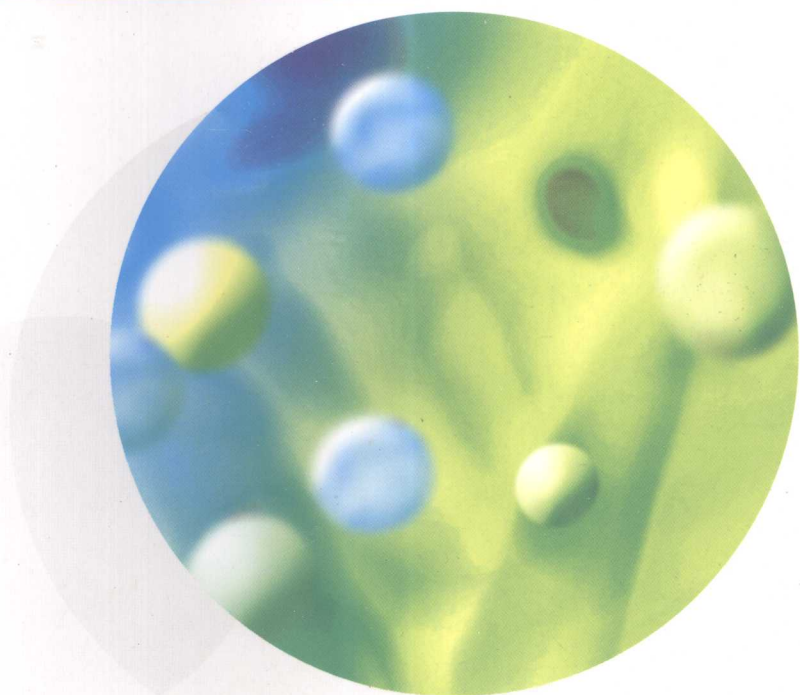


★ 有机硅材料 丛书 ★

# 液体硅橡胶

Liquid Silicone  
**Rubber**

■ 黄文润 / 编著



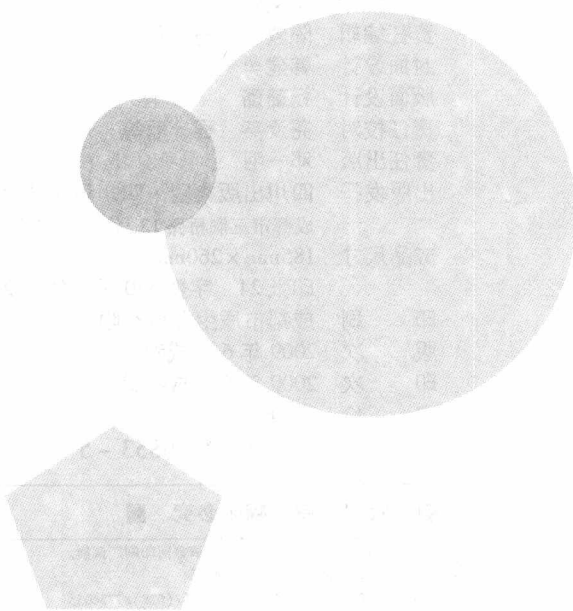
四川出版集团 · 四川科学技术出版社

有机硅材料 丛书

LIQUID SILICONE  
Rubber

液体硅橡胶

黄文润 编著



四川出版集团·四川科学技术出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

液体硅橡胶/黄文润编著. - 成都:四川科学技术出版社,2009.6

(有机硅材料丛书)

ISBN 978 - 7 - 5364 - 6853 - 5

I. 液... II. 黄... III. 液体-硅橡胶 IV. TQ333.93

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 099321 号

**液体硅橡胶**

YETI GUIXIANGJIAO

---

编 著 者 黄文润  
责任编辑 陈敦和 肖 伊  
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 24 字 数 520 千 插 页 2  
印 刷 成都市辰生印务有限责任公司  
版 次 2009年6月成都第一版  
印 次 2009年6月成都第一次印刷  
定 价 56.00 元  
ISBN 978 - 7 - 5364 - 6853 - 5

---

■ 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

<h1>目 录</h1>	
1 导论 .....	1
1.1 概述 .....	1
1.2 液体硅橡胶的品种及分类 .....	1
1.2.1 缩合型单组分室温硫化(RTV)硅橡胶 .....	1
1.2.2 缩合型双组分 RTV 硅橡胶 .....	2
1.2.3 加成型液体硅橡胶 .....	2
1.3 聚有机硅氧烷的几个主要反应 .....	3
1.3.1 催化聚合反应 .....	3
1.3.2 硅醇缩合反应 .....	7
1.3.3 交联反应 .....	8
1.4 专用术语及简略符号代替文字 .....	15
1.4.1 专用术语 .....	15
1.4.2 符号略语 .....	16
参考文献 .....	18
2 缩合型室温硫化硅橡胶的基础聚合物及配合剂 .....	19
2.1 缩合型液体硅橡胶的基础聚合物 .....	19
2.1.1 碱催化平衡法制 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷 .....	20
2.1.2 酸催化平衡聚合法 <sup>[8-13]</sup> .....	24
2.1.3 非平衡化缩聚反应制高摩尔质量 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷 .....	25
2.1.4 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷的精制处理 .....	25
2.1.5 $\alpha, \omega$ -二羟基二甲基硅氧烷与二苯基硅氧烷或甲基苯基硅氧烷共聚物的制法 .....	26
2.1.6 $\alpha, \omega$ -二羟基聚甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷 .....	27
2.2 填料 .....	28
2.2.1 白炭黑 .....	28
2.2.2 碳酸钙 .....	32
2.2.3 其他品种的填料 .....	33
2.3 交联剂与扩链剂 .....	34
2.3.1 多官能性烷氧基硅烷及硅氧烷交联剂 .....	34
2.3.2 酰氧基硅烷交联剂及粘接性添加剂 .....	34
2.3.3 酮肟基硅烷交联剂 .....	36
2.3.4 烯丙氧基硅烷交联剂 .....	38

2.3.5	酰氨基硅烷及硅氧烷交联剂与扩链剂 .....	41
2.3.6	氨基硅烷及硅氧烷交联剂与扩链剂 .....	45
2.4	催化剂 .....	48
2.4.1	有机锡类催化剂 .....	48
2.4.2	钛酸酯及其配合物催化剂 .....	50
2.4.3	胍烷基烷氧基硅烷催化剂 .....	51
2.5	施工助剂 .....	52
2.5.1	氰基烷氧基硅烷 .....	52
2.5.2	带官能基的液体聚丁二烯 .....	53
2.5.3	低黏度 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷 .....	54
2.5.4	聚醚 .....	55
2.5.5	聚醚改性硅油 .....	55
2.6	稀释剂及增塑剂 .....	56
2.6.1	MDT 型硅油 .....	56
2.6.2	$\alpha, \omega$ -二甲氧基聚二甲基硅氧烷 .....	56
2.6.3	二甲基硅油 .....	58
2.6.4	链烷烃混合物 <sup>[93]</sup> .....	58
2.6.5	烷基芳香族化合物 .....	59
	参考文献 .....	59
3	缩合型单组分 RTV 硅橡胶 .....	62
3.1	缩合型单组分 RTV 硅橡胶的基本特性 .....	62
3.1.1	硫化特性 .....	63
3.1.2	粘接性 .....	64
3.1.3	耐热性及耐寒性 .....	64
3.1.4	耐候性与耐久性 .....	64
3.1.5	电性能 .....	65
3.1.6	化学稳定性 .....	66
3.2	缩合型单组分 RTV 硅橡胶的应用 .....	66
3.2.1	使用方法 .....	67
3.2.2	品种选择 .....	67
3.3	缩合型单组分 RTV 硅橡胶的配制 .....	70
3.4	脱醋酸型单组分 RTV 硅橡胶 .....	71
3.4.1	高模量脱醋酸型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制 <sup>[39]</sup> .....	73
3.4.2	中模量脱醋酸型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制 <sup>[28]</sup> .....	74
3.4.3	低模量脱醋酸型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制 <sup>[12]</sup> .....	75
3.4.4	防霉性脱醋酸型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制 .....	77
3.4.5	耐浸水及耐热粘接性脱醋酸型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制 .....	79
3.4.6	低臭味性脱醋酸型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制 .....	80

3.4.7	无毒、可接触食品的脱醋酸型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制	82
3.4.8	高透明性脱醋酸型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制	84
3.4.9	改进脱醋酸型单组分 RTV 硅橡胶密封剂粘接性的方法	85
3.5	脱酮肟型单组分 RTV 硅橡胶	87
3.5.1	以胶质碳酸钙为填料的脱酮肟型单组分 RTV 硅橡胶建筑密封剂的配制	88
3.5.2	以白炭黑为填料的脱酮肟型单组分 RTV 硅橡胶建筑密封剂的配制	91
3.5.3	抗接缝位移开裂的脱酮肟型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制	93
3.5.4	低拉丝性脱酮肟型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制	96
3.5.5	防污性脱酮肟型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制	97
3.5.6	防霉性脱酮肟型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制 <sup>[120-129]</sup>	100
3.5.7	可涂饰性脱酮肟型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制	102
3.5.8	就地成形密封垫圈(FIPG)用脱酮肟型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制	104
3.5.9	脱酮肟型单组分 RTV 硅橡胶(RTV-1)胶粘剂的配制	109
3.5.10	阻燃性脱酮肟型 RTV-1 硅橡胶的配制	112
3.5.11	导电性脱酮肟型 RTV-1 硅橡胶的配制	113
3.5.12	低臭味脱酮肟型 RTV-1 硅橡胶的配制	113
3.5.13	深层快硫化及表干速度可调的脱酮肟型 RTV-1 硅橡胶密封剂的配制	115
3.5.14	绝缘子用脱酮肟型单组分 RTV 硅橡胶防污闪涂料的配制	116
3.6	脱醇型单组分 RTV 硅橡胶	117
3.6.1	多烷氧基硅基封端的聚二甲基硅氧烷的制备	117
3.6.2	改进脱醇型单组分 RTV 硅橡胶贮存稳定性的方法	123
3.6.3	用双螺杆挤出机配制脱醇型 RTV-1 硅橡胶密封剂的方法 <sup>[253,254]</sup>	128
3.6.4	低拉丝性脱醇型 RTV-1 硅橡胶密封剂的配制	129
3.6.5	低模量脱醇型 RTV-1 硅橡胶密封剂的配制	130
3.6.6	脱醇型单组分 RTV 硅橡胶常用的增黏剂	135
3.6.7	粘接耐久性的脱醇型 RTV-1 硅橡胶的配制 <sup>[297,298]</sup>	144
3.6.8	深层固化性脱醇型单组分 RTV 硅橡胶	145
3.6.9	消光性脱醇型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制	147
3.6.10	抗菌防霉性脱醇型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制	148
3.6.11	对铜类金属无腐蚀性的脱醇型单组分 RTV 硅橡胶的配制	148
3.6.12	纯净级脱醇型单组分 RTV 硅橡胶的配制	150
3.6.13	耐热性脱醇型单组分 RTV 硅橡胶的配制	152
3.6.14	导热性脱醇型单组分 RTV 硅橡胶的配制	154
3.6.15	阻燃性脱醇型单组分 RTV 硅橡胶的配制	154
3.6.16	对聚烯烃塑料有粘接性的脱醇型单组分 RTV 硅橡胶 <sup>[156,314]</sup>	155

3.7	脱丙酮型单组分 RTV 硅橡胶 .....	156
3.7.1	纯净级脱丙酮型单组分 RTV 硅橡胶的配制 .....	157
3.7.2	硅烷化全氟羧酸衍生物作催化剂配制脱丙酮型单组分 RTV 硅橡胶 .....	158
3.7.3	FIPG 用脱丙酮型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制 .....	159
3.7.4	低模量脱丙酮型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制 <sup>[320,321]</sup> .....	160
3.8	脱酰胺、羟胺型单组分 RTV 硅橡胶 .....	161
3.8.1	低模量脱酰胺与脱羟胺型双体系的单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制 <sup>[322~328]</sup> .....	162
3.8.2	低模量脱羟胺型单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制 .....	166
3.8.3	二官能性酰胺基硅烷或硅氧烷作扩链剂,多官能性氨基硅烷或硅氧烷 作交联剂配制低模量单组分 RTV 硅橡胶密封剂 <sup>[331]</sup> .....	168
3.8.4	甲基乙烯基二( $\epsilon$ -己内酰胺基)硅烷作扩链剂配制低模量单组分 RTV 硅橡胶 密封剂 <sup>[332]</sup> .....	169
3.8.5	脱酰胺/酮肟型低模量单组分 RTV 硅橡胶密封剂的配制 <sup>[333]</sup> .....	170
	参考文献 .....	170
4	缩合型双组分 RTV 硅橡胶 .....	178
4.1	缩合型双组分 RTV 硅橡胶的硫化机理 .....	178
4.1.1	脱醇缩合交联 .....	178
4.1.2	脱羟胺缩合交联 .....	179
4.1.3	脱氢缩合交联 .....	179
4.1.4	脱水缩合交联 .....	179
4.2	缩合型双组分 RTV 硅橡胶的商品类型及配制 .....	179
4.2.1	基础聚合物的选择 .....	180
4.2.2	基料的配制 .....	180
4.2.3	硫化剂的配制 .....	181
4.3	电气、电子器材用缩合型双组分 RTV 硅橡胶 .....	182
4.3.1	电气、电子器材用缩合型双组分 RTV 硅橡胶的配制 .....	183
4.3.2	硫化特性 .....	184
4.3.3	电性能 .....	185
4.3.4	耐热性 .....	187
4.4	制模用缩合型双组分 RTV 硅橡胶 .....	187
4.4.1	硅橡胶模的制作及使用 .....	188
4.4.2	一般制模用双组分 RTV 硅橡胶的配制 .....	190
4.4.3	合成革花纹图案阴模制作用双组分 RTV 硅橡胶的配制 .....	190
4.4.4	高撕裂强度制模用双组分 RTV 硅橡胶的配制 .....	190
4.4.5	抗烧模性缩合型双组分 RTV 硅橡胶 .....	195
4.4.6	牙科印模用缩合型双组分 RTV 硅橡胶 <sup>[45~55]</sup> .....	202
4.5	缩合型双组分 RTV 硅橡胶密封剂 .....	204

4.5.1	脱醇缩合型双组分 RTV 硅橡胶建筑密封胶	204
4.5.2	脱羟胺型双组分 RTV 硅橡胶密封胶	210
4.6	缩合型 RTV 硅橡胶的粘接涂底剂	221
4.6.1	缩合型单组分 RTV 硅橡胶密封胶用涂底剂的配制及应用	222
4.6.2	脱醇型双组分 RTV 硅橡胶用涂底剂的配制及应用	225
4.6.3	脱羟胺型双组分 RTV 硅橡胶密封胶用涂底剂的配制及应用	227
4.7	缩合型 RTV 硅橡胶密封胶表面防污涂料	230
4.7.1	有机硅改性醇酸树脂防污涂料的配制及应用 <sup>[111~113]</sup>	230
4.7.2	硅树脂防污涂料的配制及应用 <sup>[114]</sup>	231
4.7.3	氟烷基硅氧烷与苯基硅氧烷嵌段共聚物长效防污涂料的配制及应用 <sup>[115]</sup>	231
4.8	脱氢缩合型 RTV 泡沫硅橡胶	233
4.8.1	铂催化剂脱氢缩合 RTV 泡沫硅橡胶的制法 <sup>[115~126]</sup>	234
4.8.2	配合微胶囊补充发泡的双组分泡沫硅橡胶 <sup>[127,128]</sup>	238
4.8.3	二乙基羟胺或含氨基的有机硅化合物作催化剂脱氢缩合 RTV 泡沫硅橡胶的配制 <sup>[129~132]</sup>	239
4.8.4	单组分可长期保存的脱氢缩合 RTV 泡沫硅橡胶的配制 <sup>[133]</sup>	240
	参考文献	240
5	加成型液体硅橡胶的基础聚合物及配合剂	244
5.1	加成型液体硅橡胶的基础聚合物	245
5.1.1	氢氧化钾作催化剂,二甲基环硅氧烷(DMC)与分子链两末端 $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 的二甲基硅氧烷低聚物平衡化反应制 $\alpha,\omega$ -二乙烯基聚二甲基硅氧烷	246
5.1.2	$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 或 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{POH}$ 为催化剂,DMC 与四甲基二乙烯基二硅氧烷平衡化反应制 $\alpha,\omega$ -二乙烯基聚二甲基硅氧烷 <sup>[1,8]</sup>	248
5.1.3	三氟甲烷磺酸作催化剂,DMC 与四甲基二乙烯基二硅氧烷平衡化反应制 $\alpha,\omega$ -二乙烯基聚二甲基硅氧烷 <sup>[10]</sup>	249
5.1.4	改性线型氯化磷腈作催化剂制取 $\alpha,\omega$ -二乙烯基聚二甲基硅氧烷 <sup>[11~17]</sup>	249
5.2	加成型液体硅橡胶的交联成分	250
5.2.1	低聚合度甲基封端聚甲基氢硅氧烷的制法	251
5.2.2	甲基封端的甲基氢硅氧烷与二甲基硅氧烷共聚物的制法	252
5.2.3	活性氢封端的甲基氢硅氧烷与二甲基硅氧烷共聚物的制法	252
5.3	加成型液体硅橡胶的催化剂 <sup>[22]</sup>	253
5.3.1	铂-乙烯基硅氧烷配合物 <sup>[20~22]</sup>	253
5.3.2	铂-乙烯基硅氧烷配合物的改进 <sup>[23~37]</sup>	254
5.3.3	醇改性氯铂酸催化剂	258
5.3.4	铂-炔烃基配合物 <sup>[43~47]</sup>	258





5.4	反应抑制剂	261
5.4.1	炔醇类化合物 <sup>[48-50]</sup>	261
5.4.2	多乙烯基聚硅氧烷作抑制剂 <sup>[63-66]</sup>	267
5.4.3	酰胺化合物作抑制剂 <sup>[6]</sup>	268
5.4.4	马来酸酯类化合物作抑制剂 <sup>[68-73]</sup>	270
5.5	MQ型硅树脂	270
5.5.1	乙烯基MQ硅树脂的制法 <sup>[76-82]</sup>	271
5.5.2	甲基氢MQ硅树脂的制法	274
	参考文献	275
6	加成型液体硅橡胶	278
6.1	加成型液体硅橡胶的基本特性	278
6.1.1	硫化特性	278
6.1.2	耐热性及耐寒性	278
6.1.3	电性能	279
6.1.4	粘接性	279
6.2	加成型液体硅橡胶的品种及应用形态	279
6.2.1	灌注料(potting)	280
6.2.2	半导体芯片保护涂层(Junction Coation Resin)	281
6.2.3	光导纤维保护涂层	282
6.2.4	制模用加成型液体硅橡胶	282
6.2.5	纤维织物的表面涂覆料	283
6.2.6	注射成形用液体硅橡胶	283
6.2.7	加成型液体硅橡胶的其他应用	285
6.3	灌注料的配制	285
6.3.1	透明性双组分加成型液体硅橡胶灌注料的配制	285
6.3.2	低热膨胀系数半导体组合件用加成型液体硅橡胶灌注料的配制 <sup>[7-11]</sup>	287
6.3.3	具低温应力松弛性及耐热冲击性的灌注料配制 <sup>[14,15]</sup>	288
6.3.4	加成型液体硅凝胶灌注料	288
6.4	涂覆料(coating)的配制	296
6.4.1	敷形涂覆料 <sup>[42-46]</sup>	296
6.4.2	接合涂覆料 <sup>[1,47-50]</sup>	298
6.4.3	纤维织物表面涂覆料	298
6.5	制模用加成型液体硅橡胶	303
6.5.1	流动性高强度制模用加成型液体硅橡胶的配制 <sup>[68-70]</sup>	303
6.5.2	现场处理白炭黑法配制制模用加成型液体硅橡胶 <sup>[71]</sup>	305
6.5.3	可使用时间适度、脱型时间短的制模用加成型液体硅橡胶 <sup>[72-77]</sup>	305
6.5.4	离子型持久性制模用加成型液体硅橡胶 <sup>[78-86]</sup>	306
6.5.5	注型前黏度低、硫化后高撕裂强度的制模用加成型液体硅橡胶	310

6. 6	牙料印模材料用加成型液体硅橡胶 <sup>[87-97]</sup> .....	311
6. 6. 1	牙料印模材料用催化剂的配制 .....	312
6. 6. 2	亲水性牙科印模材料的配制 .....	313
6. 6. 3	高弹性低永久变形牙科印模材料的配制 .....	314
6. 7	FIPG 用加成型液体硅橡胶 <sup>[98-101]</sup> .....	315
6. 7. 1	耐油密封性 FIPG 用加成型液体硅橡胶的配制 .....	315
6. 7. 2	油污表面粘接性 FIPG 用加成型液体硅橡胶的配制 .....	317
6. 8	液体注射成形硅橡胶 .....	318
6. 8. 1	LIM 硅橡胶的一般特性及成形性 <sup>[1,103-106]</sup> .....	318
6. 8. 2	LIM 硅橡胶用成形机的基本结构 <sup>[107-109]</sup> .....	320
6. 8. 3	LIM 硅橡胶基料的配制 <sup>[110-118]</sup> .....	320
6. 8. 4	高强度 LIM 硅橡胶的配制 <sup>[119-122,124-126]</sup> .....	323
6. 8. 5	低压缩永久变形性 LIM 硅橡胶的配制 <sup>[127-135]</sup> .....	327
6. 8. 6	低弹力损耗按键用 LIM 硅橡胶的配制 <sup>[136-138]</sup> .....	329
6. 8. 7	奶瓶嘴用 LIM 硅橡胶的配制 <sup>[139-142]</sup> .....	332
6. 8. 8	嵌件成形用 LIM 硅橡胶的配制 <sup>[143-146]</sup> .....	335
6. 9	高电压绝缘性加成型液体硅橡胶 .....	336
6. 9. 1	耐水性高电压绝缘体用加成型液体硅橡胶的配制 <sup>[147-150]</sup> .....	336
6. 9. 2	高强度高电压绝缘体用加成型液体硅橡胶的配制 <sup>[151,152]</sup> .....	338
6. 9. 3	可注射成形的耐高电压绝缘性加成型液体硅橡胶的配制 <sup>[153-155]</sup> .....	339
6. 9. 4	耐污损性高电压绝缘体用加成型液体硅橡胶的配制 <sup>[156]</sup> .....	339
6. 10	特殊性能的加成型液体硅橡胶 .....	340
6. 10. 1	阻燃性加成型液体硅橡胶及硅凝胶 <sup>[156-161]</sup> .....	340
6. 10. 2	导电性加成型液体硅橡胶 .....	345
6. 10. 3	导热性加成型液体硅橡胶 .....	352
6. 10. 4	光学透明性加成型液体硅橡胶的配制 <sup>[191]</sup> .....	355
6. 10. 5	消光性加成型液体硅橡胶的配制 <sup>[192]</sup> .....	356
6. 10. 6	耐高温性加成型液体硅橡胶的配制 <sup>[193,194,195]</sup> .....	357
6. 10. 7	耐溶剂性加成型液体硅橡胶的配制 <sup>[196,197]</sup> .....	358
6. 10. 8	丝网漏印用油墨的配制 <sup>[199-202]</sup> .....	359
6. 11	有机硅弹性体微粒子及其分散液 .....	361
6. 11. 1	有机硅弹性体微粒子的制法 <sup>[203-206]</sup> .....	362
6. 11. 2	包覆聚甲基倍半硅氧烷树脂的有机硅弹性体微粒子 <sup>[207,208]</sup> .....	363
6. 11. 3	含环氧基的有机硅弹性体微粒子 <sup>[209,210]</sup> .....	364
6. 11. 4	含三氟丙基的有机硅弹性体微粒子 <sup>[211,212]</sup> .....	366
6. 11. 5	有机硅弹性体微粒子的水分散液 <sup>[213-216]</sup> .....	366
6. 11. 6	大粒径有机硅弹性体微粒子的水分散液 <sup>[217]</sup> .....	367
6. 11. 7	有机硅凝胶的水分散液 <sup>[218,219]</sup> .....	368
	参考文献 .....	369

# 1 导 论

## 1.1 概述

硅橡胶是以线形聚有机硅氧烷为基础聚合物（生胶），加入交联剂，补强填料及其他配合剂，经配合、硫化，形成的弹性体。它可以使用的温度范围很广，从 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，为其他任何弹性体所不及。耐气候老化是其特点，经试验推定，在室外可使用100~150年。还有诸如电绝缘性、疏水性、抗黏性、生化相容性等优良性能，是现代在各领域普遍使用的弹性体<sup>[1]</sup>。

硅橡胶按其商品形态，分为混炼硅橡胶与液体硅橡胶两大类。混炼硅橡胶，通常也称作热硫化硅橡胶，是由线形高聚合度（5 000~10 000个硅氧烷结构单元）的聚有机硅氧烷配合补强填料、增量填料及赋予各种性能的添加剂配制成的基料（U-Compound）。使用时，配合硫化剂，经成形、硫化制成制品。因有与一般有机橡胶一样的经辊筒塑化、配合硫化剂、压片等作业过程，所以称作混炼硅橡胶。

液体硅橡胶与混炼硅橡胶不同，是由中等聚合度的线形聚有机硅氧烷为基础聚合物配合填料、各种助剂及添加剂配制的具有自流平性或触变性的基料（Compound）。使用时一般不用大型加工设备，可根据品种及用途挤出、注塑、涂覆后，在大气中或加热下硫化成形为弹性体。

## 1.2 液体硅橡胶的品种及分类

液体硅橡胶按产品的包装形式分为单组分和双组分（多组分）两类；根据其交联硫化机理，又可分为缩合型和加成型两个体系（见图1-1）。

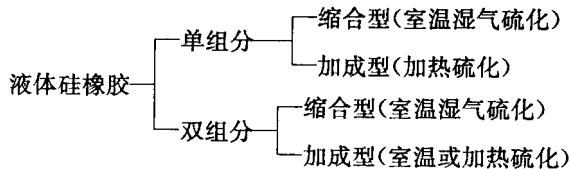


图 1-1 液体硅橡胶的分类

### 1.2.1 缩合型单组分室温硫化（RTV）硅橡胶

缩合型单组分室温硫化（RTV）硅橡胶是由 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷（黏度 $3\ 000\sim 100\ 000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ ）作基础聚合物（俗称基胶）与交联剂、催化剂、填料及其他特性添加剂在隔绝湿气的混合器中混合均匀后，包装在密封的封筒或软管中而成；使用时由包装中挤出，接触空气中的湿气交联硫化。根据交联时释放出的副产物类型，缩合单组分RTV硅橡胶又分为图1-2中几种类型。

通过配方设计，各类型的缩合型单组分 RTV 硅橡胶可以制成不同稠度（流动性、触变性）、硫化后不同模量（高、中、低）及各种特殊性能（阻燃、耐油、导电、导热、粘接等）的品种。广泛用作建筑密封剂、汽车及农机的就地成型（FIPG）密封材料、电子元器件的粘接密封材料等等。



图 1-2 缩合型单组分 RTV 硅橡胶的交联体系类型

### 1.2.2 缩合型双组分 RTV 硅橡胶

缩合型双组分 RTV 硅橡胶是由  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷(黏度 3 000~100 000 mPa·s)与填料及其他特性添加剂配成基料，由交联剂、催化剂及其他添加剂配成硫化剂，分别包装，使用时按比例混合的一类有机硅材料。通过配方设计，基料可以配制出不同稠度（流动性、触变性）、硫化后不同模量（高、中、低）及各种特殊性能（离型性、粘接性、发泡性、阻燃性）的品种。交联固化体系主要有脱醇型、脱氢型及脱羟胺型 3 种（见图 1-3）。脱醇型主要作用软模材料、灌注料及高、中模量的建筑密封剂；脱氢型为硅橡胶泡沫体，可用作防振、缓冲材料，曲面印刷头材料，贯穿孔的填充材料；脱羟胺型则主要用作低模量的建筑密封剂。

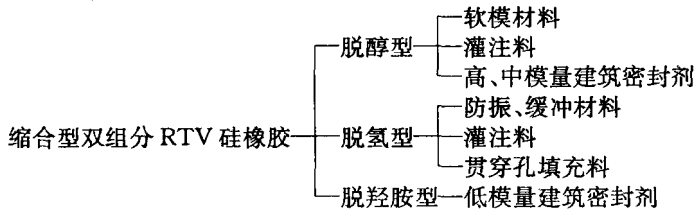


图 1-3 缩合型双组分 RTV 硅橡胶的品种系列

### 1.2.3 加成型液体硅橡胶

加成型液体硅橡胶是由含乙烯基的聚有机硅氧烷作基础聚合物，含 Si-H 键的聚有机硅氧烷做交联剂，在铂催化剂存在下，在室温或加热下可交联硫化的一类有机硅材料。加成型液体硅橡胶与缩合型液体硅橡胶一样，根据产品包装形式也有单组分与双组分之分；根据硫化后状态，又有橡胶、凝胶、泡沫体、球形微粉之分。通过调整配方及用加成反应抑制剂控制硫化速度等方法，能制成适应多种用途的产品。

加成型液体硅橡胶在交联硫化过程中不产生副产物、收缩率极小、能深层固化、对接触的材料无腐蚀，是电子电气行业首选的灌注材料。加成型液体硅橡胶硫化后的物理机械性能和电性能都可以达到或超过混炼硅橡胶的水平，且由于可以注射成型及模压成型，具有加工方便、生产效率高、成本低、节能等优点，所以有些传统的混炼硅橡胶制品已被液体硅橡胶所替代。

通过调整交联密度制成的固液共存的凝胶，是电子电气、汽车、医疗等领域广泛使用的缓冲、抗振材料。

加成型液体硅橡胶配成水包油（O/W）型乳液后，交联固化形成的硅橡胶球形微粒主要用于化妆品及树脂改性中。加成型液体硅橡胶的品种如图 1-4 所示。

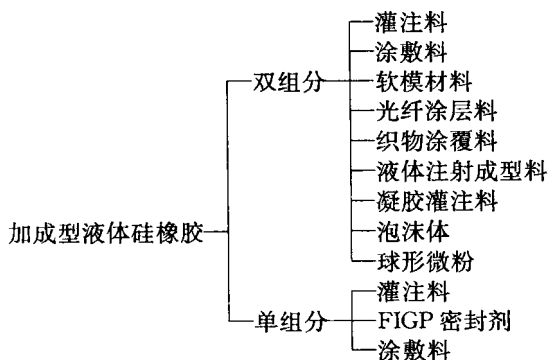


图 1-4 加成型液体硅橡胶的品种系列

### 1.3 聚有机硅氧烷的几个主要反应

聚有机硅氧烷的化学反应，在一些专著<sup>[2,3,4]</sup>中已有论述。本书仅就液体硅橡胶基础聚合物合成与交联硫化涉及的几个主要反应作如下讨论。

#### 1.3.1 催化聚合反应

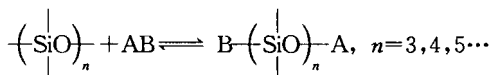
工业上或实验室制取线形聚有机硅氧烷普遍采用的方法有两种：一是催化聚合反应，二是缩聚反应。催化聚合反应是环状硅氧烷在催化剂存在下开环聚合形成线形聚有机硅氧烷的过程。

硅氧烷中硅原子电负性小，易受碱性物质进攻；氧的电负性大，易受酸性物质进攻。Si—O键有50%的离子性，所以环状硅氧烷能被酸或碱引发开环聚合。

环状硅氧烷在碱性催化剂（即亲核性试剂）或酸性催化剂（即亲电性试剂）作用下，聚合是按照离子反应机理进行的，即链增长的活性中心是带有正、负离子的。包括下列几个阶段。

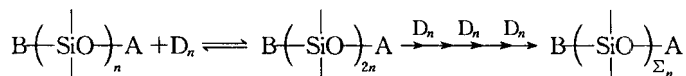
##### (1) 聚合引发阶段

引发剂加到环上将环打开，其末端形成反应活性中心。在这一阶段所形成的线形聚有机硅氧烷中所含的硅氧烷链节数与初始硅氧烷链节数相同：



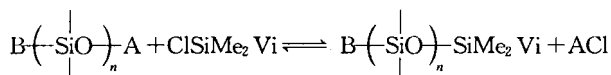
##### (2) 链增长阶段

其他环硅氧烷分子连续进入反应活性中心开环加成使链增长：



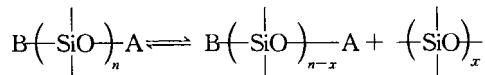
##### (3) 链终止阶段

反应活性中心与单官能基团（如  $\text{ClSiMe}_2\text{Vi}$ ）作用使反应活性中心消失，反应终止：

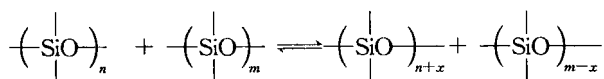


(4) 链转移

环上的 Si—O 键与链上的 Si—O 键的键能相差很小。反应活性中心也能进攻链上的 Si—O 键，导致活性中心转移。若转移发生在同一个链上，将产生环体：



若转移发生在不同的链上则引起重排：

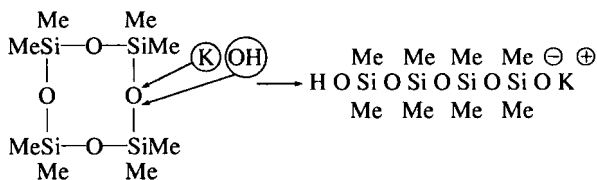


在环硅氧烷开环聚合过程中，反应一经引发，每个 Si—O 键都可参加链增长、环化和重排反应，直到使聚硅氧烷分子量分布达到平衡状态。通常也将这一过程称作“平衡化”反应。上述平衡化反应的结果，取决于一系列因素，其中主要有环体的结构、引发剂的性质及温度。

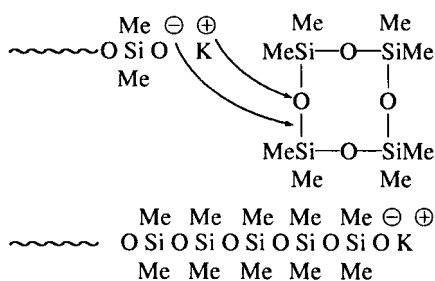
1.3.1.1 阴离子聚合反应

环状硅氧烷的聚合反应如果在碱性催化剂（即亲核试剂）作用下进行，称作阴离子聚合反应。以八甲基环四硅氧烷（D<sub>4</sub>）为例，其聚合反应机理可用下列式表示：

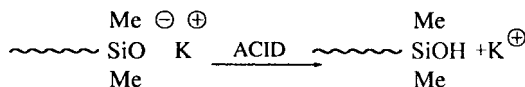
(1) 聚合引发阶段



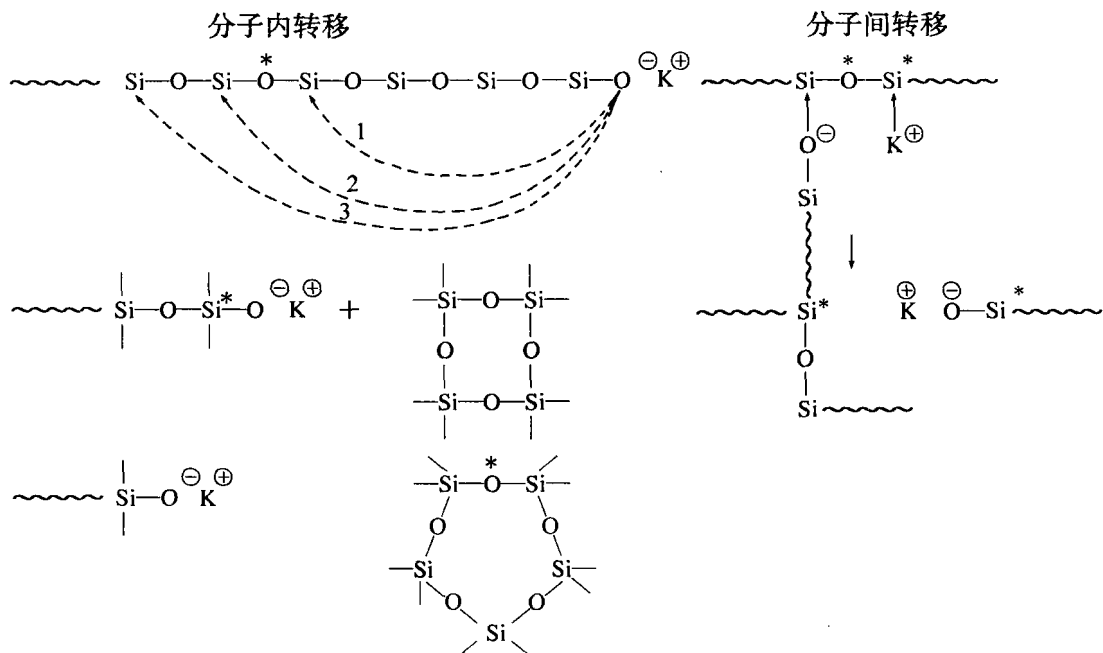
(2) 链增长阶段



(3) 链终止阶段



## (4) 链转移



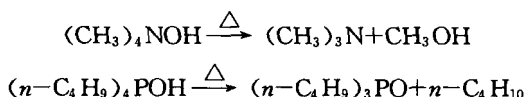
阴离子聚合催化剂常用的有：碱金属 K、Na、Li 的氢氧化物，季铵氢氧化物 (R<sub>4</sub>NOH)，季磷氢氧化物 R<sub>4</sub>POH (R=Me, Bu)。催化剂的活性取决于在硅氧烷中的溶解温度和速度。常用的碱金属催化剂在 D<sub>4</sub> 中的溶解情况比较如下：KOH 在 130 °C 以上溶解；CsOH 在 100 °C 以下溶解；NaOH 在 150 °C 难溶解；LiOH 在 175 °C 经 16 h 也不溶解。

它们的催化活性顺序为：CsOH>KOH>NaOH>LiOH。

四甲基氢氧化铵和四丁基氢氧化磷的硅醇盐，其催化活性与硅醇盐相似。在四丁基氢氧化磷硅醇盐作用下，D<sub>4</sub> 的聚合速度比 KOH 约快 50 倍，而在四甲基氢氧化铵作用下约快 150 倍，因为它的碱性很强，pK<sub>a</sub>=1<sup>[5]</sup>。

环状硅氧烷的阴离子聚合催化剂用量，一般在十万分之几的范围内，所得产物的聚合度与催化剂浓度成反比。用 KOH 作催化剂时，聚合后活性末端 ≡SiOK 残留在体系中是一个不稳定因素，须用弱酸或借白炭黑填料表面上的 Si-OH 基中和除去。

季铵氢氧化物及季磷氢氧化物，通常称作“暂时性催化剂”，聚合结束后，一经加热即分解为惰性物质，失去催化活性，如：



四丁基氢氧化磷热分解生成的三丁基氧化磷沸点很高，残留在聚合物中非常稳定，不影响聚合物的透明度，而且无臭味。这种催化剂在常温下相当稳定，放置一个月，氢氧化物的损失仅约 10%。随着温度的上升，分解速度会加快。其分解属于一级反应，反应速度常数及半衰期的试验结果见表 1-1<sup>[6]</sup>。

表 1-1 四丁基氢氧化磷的反应速度常数及半衰期

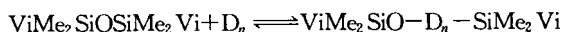
温度/℃	分解速度常数/h <sup>-1</sup>	半衰期/h
130	4.95	0.14
110	1.06	0.65
100	0.41	1.7
90	0.17	4.1
50	2.2×10 <sup>-3</sup>	312
30	1.6×10 <sup>-4</sup>	425
20	4.0×10 <sup>-5</sup>	17 300

注：四甲基氢氧化铵的分解速度比四丁基氢氧化磷快，100℃的半衰期为四丁基氢氧化磷的1/5。

环硅氧烷结构对聚合反应的影响 环硅氧烷聚合速度与硅原子上取代基的性质有关。阴离子聚合是亲核试剂进攻硅原子的反应，如果 D<sub>4</sub> 分子中的 8 个甲基中有 1 个甲基被乙烯基、苯基、氯苯基、3,3,3-三氟丙基或氰烷基等拉电子基团取代时，其有效正电荷增加，将使开环反应速度加快。

如果 D<sub>4</sub> 分子中的甲基被斥电子基团取代，如 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>、C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> 等，则降低了硅原子的正电性，使反应速度下降。环硅氧烷的大小对聚合速度也有影响，D<sub>3</sub> 比 D<sub>4</sub> 聚合速度快。除 D<sub>3</sub> 外，其他更大的环的聚合速度顺序是：D<sub>8</sub>>D<sub>7</sub>>D<sub>9</sub>>D<sub>5</sub>>D<sub>6</sub>>D<sub>4</sub>>D<sub>5</sub>。

聚合反应的控制 环硅氧烷经开环、链增长和重排反应后，链末端的双官能基团使聚合物不稳定，聚合度很难控制。加入一定量的含单官能链节单元的硅氧烷低聚物，如 MM、ViMe<sub>2</sub>SiOSiMe<sub>2</sub>Vi 及 α,ω-二羟基二甲基硅氧烷低聚物等为封端剂，参与聚合反应，可以控制最终产物的聚合度。



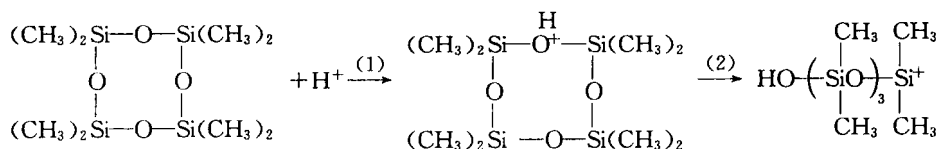
D<sub>4</sub> 在阴离子催化本体聚合时，其聚合度不受聚合过程中温度变化的影响，温度对转化率的影响也不大。确定聚合温度，要依据所用催化剂的活性和浓度，使聚合过程有一适宜的速度。KOH 的合适聚合温度为 130℃~150℃，Me<sub>4</sub>NOH 或 (n-Bu)<sub>4</sub>POH 的合适聚合温度为 90℃~100℃。

### 1.3.1.2 阳离子聚合反应

环状硅氧烷的聚合反应如果在酸性催化剂（即亲电性试剂）作用下进行，称作阳离子聚合反应。许多质子酸，如硫酸、三氟乙酸、三氟甲烷磺酸、硫酸活化黏土、磺酸离子交换树脂及某些路易斯酸都可以引发开环聚合，但在液体硅橡胶中很少应用，而且阳离子开环聚合的机理也较为复杂。本节仅对普遍认同的以硫酸为催化剂的 D<sub>4</sub> 开环聚合机理简述如下<sup>[7,8]</sup>。

#### (1) 引发阶段

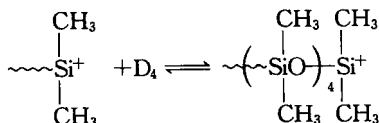
H<sup>+</sup> 质子与 D<sub>4</sub> 分子中的氧先行配位形成活性配合物，这个配合物开环形成硅醇基与硅基硫酸酯活性中心：





## (2) 链增长阶段

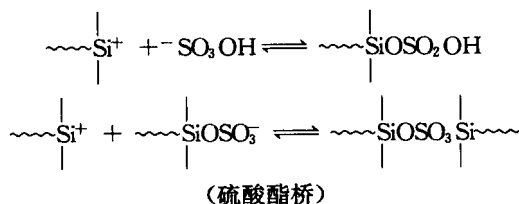
引发阶段形成的活性中心继续攻击未引发的  $D_4$ ，并继续重复使链增长：



反应速度的变化与增长中的阳离子分子大小无关， $D_4$  可以全部进入增长的链中。

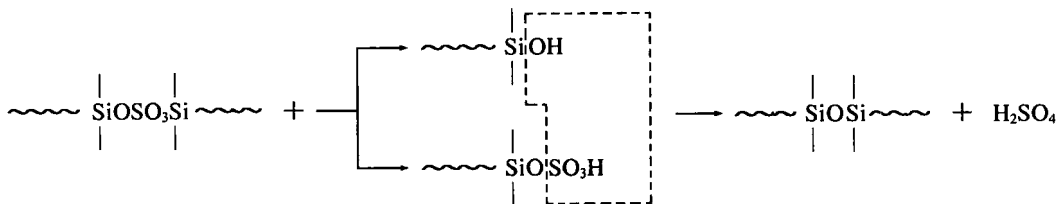
## (3) 链终止阶段

活性中心与  $\text{HSO}_4^-$  或  $\equiv\text{SiOSO}_3^-$  相互作用的结果使链终止：

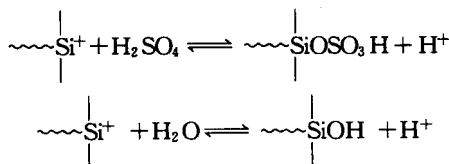


## (4) 链转移

如果体系中有水，则硫酸酯桥水解，聚合度先是下降，随后又彼此缩合变大：



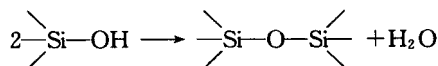
硫酸不仅是催化剂，也是链转移剂，体系中的水也起链转移的作用：



阳离子聚合反应，在某些情况下是极为重要的。如含有  $\text{Si-H}$  基的硅氧烷不能在阴离子催化下聚合制取，而必须用阳离子催化聚合。

## 1.3.2 硅醇缩合反应

$\alpha, \omega$ -二羟基二甲基硅氧烷低聚物也是一类中间体，从它出发可以制取缩合型 RTV 硅橡胶的基础聚合物



各种质子酸、路易斯酸、线形氯化磷腈类化合物、碱及某些盐类化合物都能促进硅醇的缩合。不同的催化剂，基作用方式也各不相同。

酸催化缩合时，催化剂的质子先与硅醇基的氧原子配位：

