

高温硫化硅橡胶简介



有机硅的定义

有机硅化学的发展历程

高温硫化硅橡胶

高温硫化硅橡胶生胶及其制备方法

原料及制备

生胶的制备

高温硫化硅橡胶的生产

硅橡胶的配合剂与配方

硅橡胶的加工

几种特殊用途的高温硫化硅橡胶

高温硫化硅橡胶的性质及影响高温硫化硅橡胶性能的因素

高温硫化硅橡胶的应用

有机硅的定义

凡是含Si—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。其中，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，约占总用量的90%以上。

由于有机硅兼备了无机材料与有机材料的性能，因而具有耐高低温、电气绝缘、耐臭氧、耐辐射、难燃、憎水、无毒无味以及生理惰性优异特性，广泛运用于电子电气、建筑、化工、纺织、轻工、医疗等各行业，应用有机硅的主要功能包括：密封、封装、粘合、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。

有机硅化学的发展历程

①创始时期：1863年，法国科学家弗里得尔和克拉夫茨将四氯化硅和二乙基锌在封管中加热到 160°C ，合成了第一个含Si—C键的有机硅化合物——四乙基硅烷。此后，又合成了许多四乙基硅烷的衍生物。1863—1903年四十年间是有机硅化学的创始时期。

②成长时期：从1904—1937年这一阶段，不但合成了许多有机硅简单化合物，而且也出现了环体和线形聚硅氧烷（以—Si—O—Si—键为骨架的材料）。在理论工作方面，已开始了不对称硅原子化合物的合成，为有机硅光活性异构物的研究创造了条件。这三十多年是有机硅化学的成长时期。

③发展时期：美国康宁（Corning）玻璃厂化学家海德、通用电器公司的帕特诺得和罗乔，认识到有机硅高聚物很有应用前途，他们对合成高聚物的原料——有机硅单体的合成方法进行了积极改进使其走上工业化的道路。特别是罗乔于1941年发明了“直接合成法”合成甲基氯硅烷，使有机硅的生产掀起了一场大革命，为有机硅化合物的大规模生产奠定了基础。进入四十年代，在一些主要国家进行工业化生产的同时，又发明了聚有机硅氧烷的平衡化反应，并建立了一整套近乎完善的工业化技术。各种性能优异的硅油、硅橡胶、硅树脂、偶联剂相继出现，大大加快了有机硅的发展。

④繁荣时期：自1966年至今，人们除了把已有成果巩固、发展、改进、利用外，又转向有机硅新领域，过去认为不可能合成的化合物，现在有的也可以合成出来了。近期发展的最快的一支，是硅——金属键化合物，特别是硅与过渡元素形成的化合物，更有理论意义和实用价值。各种发明如雨后春笋般涌现，有机硅化学硕果累累。

高温硫化硅橡胶

制备硅橡胶的原料:

线型聚硅氧烷[硅橡胶生胶 (silicone rubber gum)，简称硅生胶 (silicone gum) 或生胶]

补强填料、交联剂、催化剂、改性添加剂等

硅橡胶分类:

高温硫化 (HTV) 硅橡胶-----混炼硅橡胶和液体硅橡胶

室温硫化 (RTV) 硅橡胶

高温硫化硅橡胶

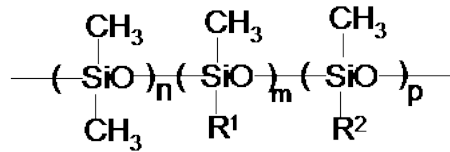
50~80万的直链聚硅氧烷 (硅橡胶生胶)

补强填料、交联剂、催化剂等各种添加剂

硅橡胶生胶取名

二甲基硅橡胶, 甲基乙基硅橡胶, 苯基硅橡胶, 氟硅橡胶, 腈硅橡胶等

高温硫化硅橡胶生胶及其制备方法



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ 时，则为二甲基硅橡胶（MQ）

$\text{R}^1 = \text{CH}_3$ 、 $\text{R}^2 = \text{CH}=\text{CH}_2$ 时，则为甲基乙烯基硅橡胶（VMQ） 0.05%~0.5%（mol）

$\text{R}^1 = \text{Ph}$ 、 $\text{R}^2 = \text{CH}=\text{CH}_2$ 时，称为甲基苯基乙烯基硅橡胶（PVMQ）（简称苯基硅橡胶）

CH_3PhSiO 链节小于10%(mol)时，为低苯基硅橡胶

20%(mol)左右时，为中苯基硅橡胶

大于35%(mol)时，为高苯基硅橡胶

$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{R}^2 = \text{CH}=\text{CH}_2$ 时，则称为氟硅橡胶（FVMQ）

$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $\text{R}^2 = \text{CH}=\text{CH}_2$ 时，则称为腈硅橡胶（NVMQ）

1 原料及制备

1.1. 八甲基环四硅氧烷 (D₄)

(1) 二甲基二氯硅烷的水解

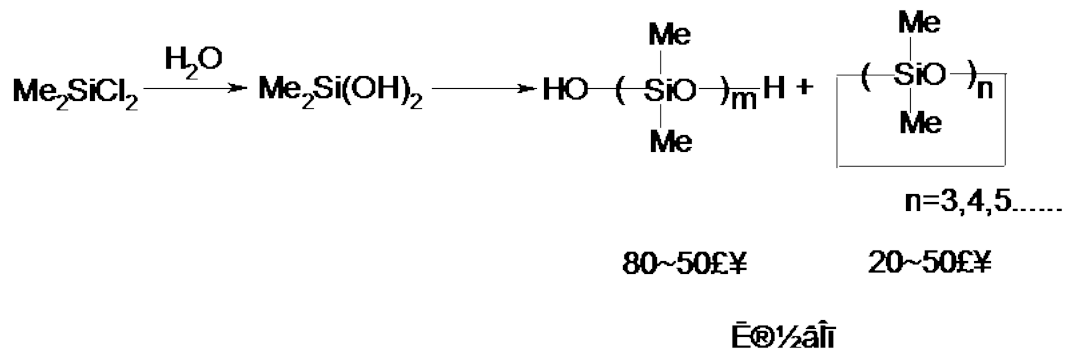
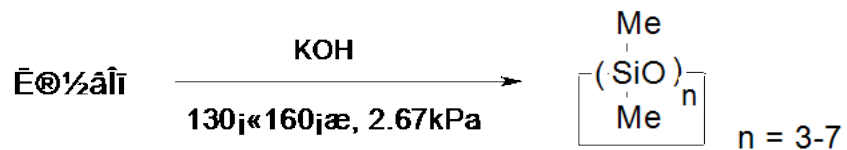


表1 乙醚用量对环硅氧烷收率的影响

水用量, ml	乙醚用量, ml	(Me ₂ SiO) _n , %
500	100	77
400	200	97
400	400	98

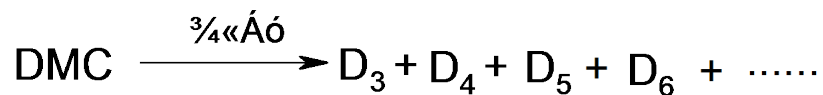
(2) 水解物的催化裂解



DMC

DMC的组成: D₃, 10~15%; D₄, ~60%; D₅, ~20%;
D₆, ~5%; D₇, 少量

(3) DMC的精馏

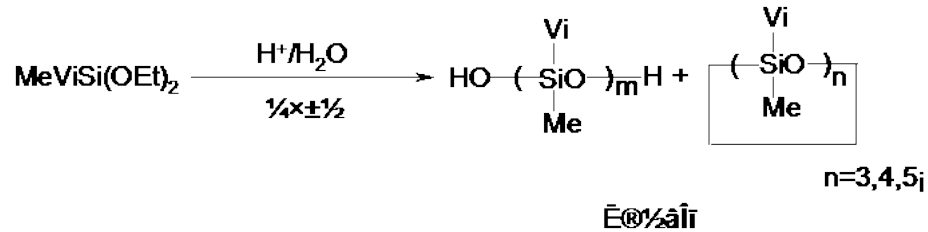


D₃: b.p. 133~135°C, m.p. 64~64.5°C

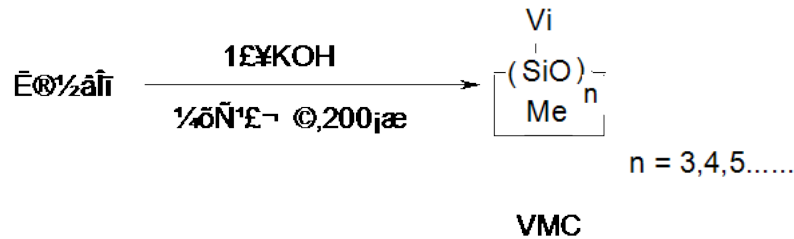
D₄: b.p. 170~171°C, m.p. 17.4°C

1.2 四甲基四乙烯基环四硅氧烷 (D₄^{Vi})

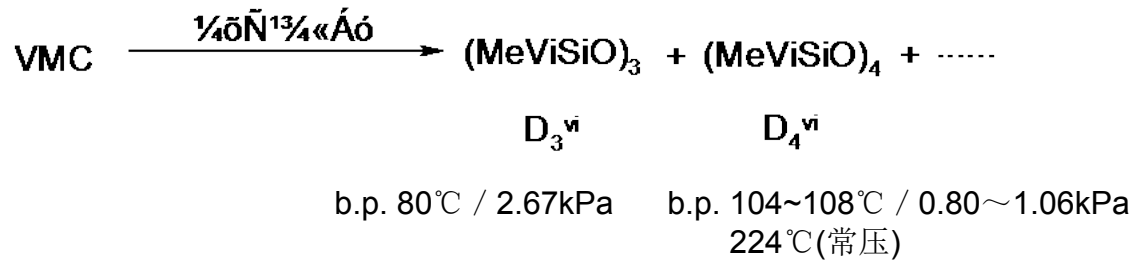
(1) 甲基乙烯基二乙氧硅烷的水解



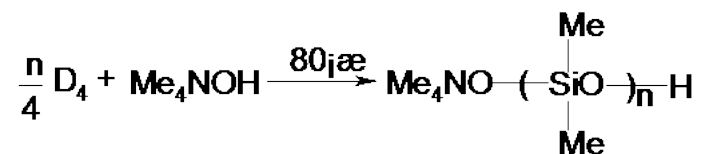
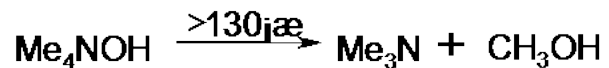
(2) 水解物的催化裂解



(3) VMC的精馏

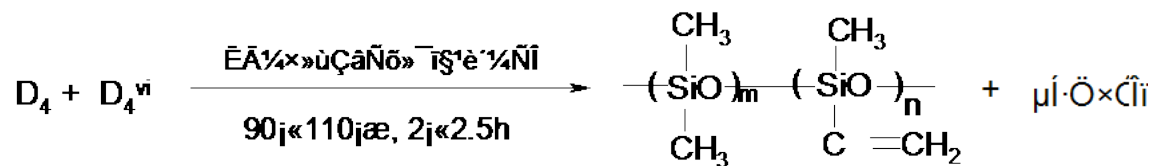


1.3 四甲基氢氧化铵硅醇盐



四甲基氢氧化铵硅醇盐

2. 生胶的制备



VMQ

一般：0.02~0.5% mol ViMeSiO链节；最常用：0.1~0.2% mol ViMeSiO链节

表2 典型的高温硫化硅橡胶生胶低分子物组成 (%)

D ₃	D ₄	MD ₂ M	D ₅	MD ₃ M	D ₆	MD ₄ M
1.4	53	0.1	31	0.086	8.1	1.4
D ₇	MD ₅ M	D ₈	MD ₆ M	D ₉	D ₁₀	
1.5	0.77	0.41	0.5	0.23	0.08	

$$[\eta] = KM^\alpha$$

式中， $[\eta]$ 为特性粘度；M为平均摩尔质量；

K和 α 为两个常数，分别为 $K=1.5 \times 10^{-3}$, $\alpha=0.66$ 。

影响硅橡胶生胶质量的因素主要还有：

- (1) 原料中的水分
- (2) 生胶中的三官能链节含量
- (3) 端羟基含量
- (4) 三甲胺含量
- (5) 挥发分含量
- (6) 生胶的摩尔质量分布

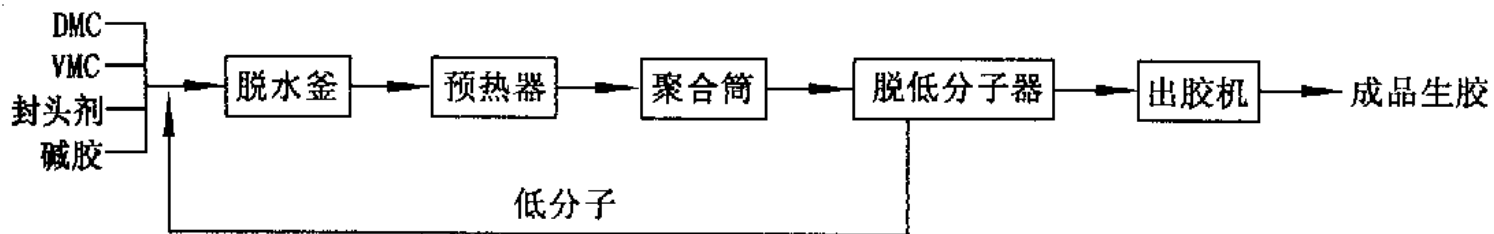


图1 HTV硅橡胶生胶连续生产工艺流程

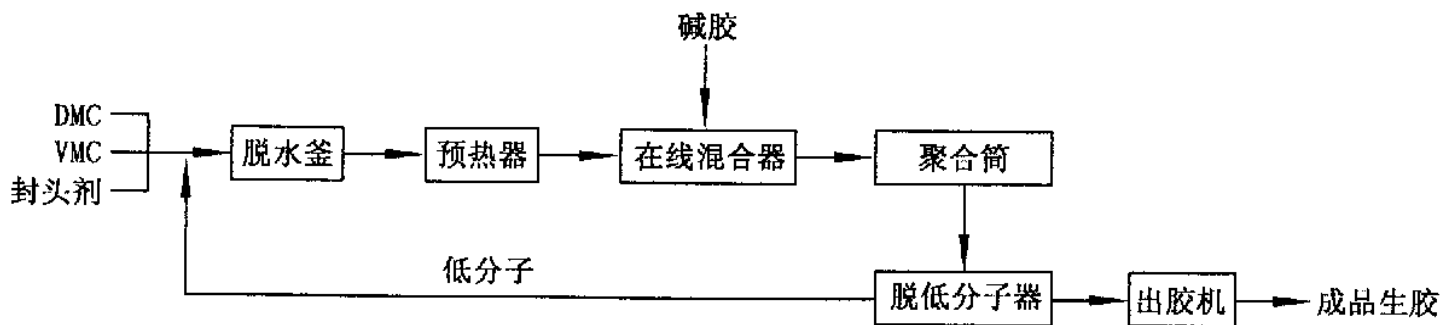


图2 改进后的HTV硅橡胶生胶连续生产工艺流程

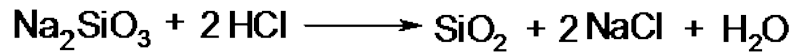
2 高温硫化硅橡胶的制备

2.1 硅橡胶的配合剂与配方

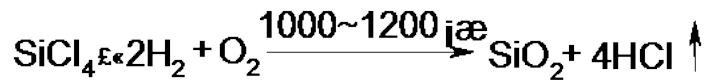
2.1.1 配合剂

一、填料

二氧化硅微粉（又称作白炭黑， SiO_2 ）：沉淀法白炭黑和气相法白炭黑
沉淀法白炭黑：

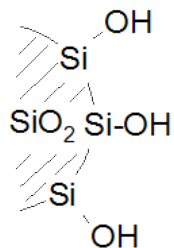


气相法白炭黑：



二、结构化控制剂

气相法白炭黑表面含有活性Si-OH基，其活性Si-OH基会与硅橡胶生胶分子的Si-O键或端Si-OH作用生成氢键、产生物理吸附和化学结合，则使得白炭黑很难均匀分散在硅橡胶胶料中，并且混炼好的胶料在存放过程中会慢慢变硬，可塑性降低，逐渐失去返炼和加工工艺性能（严重了呈豆腐渣状）。这种现象称之为“结构化”。



结构化控制剂有：

二元醇、二有机基环硅醚、二有机基硅二醇、烷氧基硅烷、低摩尔质量的羟基硅油、含Si-N键的有机硅化合物、含Si-O-B键的有机硅化合物等。其中较常用的有环硅氮烷、六甲基二硅氮烷、二苯基硅二醇、低分子量的羟基硅油。

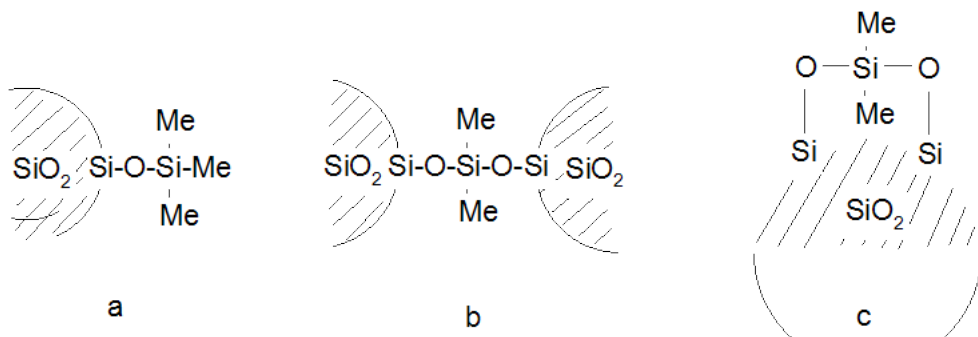


图 6 结构化控制剂处理白炭黑表面后的示意图

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/056100222112010141>