

硅橡胶(SiliconeRubber)是一种兼具无机和有机性质的高分子弹性材料,其分子主链由硅原子和氧原子交替组成(—Si—O—Si—),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)或其它有机基团,这种低不饱和度的分子结构使硅橡胶具有优良的耐热老化性和耐候老化性,耐紫外线和臭氧侵蚀。分子链的柔韧性大,分子链之间的相互作用力弱,这些结构特征使硫化胶柔软而富有弹性,但物理性能较差。

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 DowCorning 公司和GeneralElectric 公司各自投入生产。我国在 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、前苏联和德国等,品种牌号有 1000 多种。

1 硅橡胶的分类和特性

1.1 分类

硅橡胶按其硫化机理不同可分为热硫化型、室温硫化型和加成反应型三大类。

1.2 特性

(1) 耐高、低温性

在所有橡胶中,硅橡胶的工作温度范围最广阔($-100\sim 350^{\circ}\text{C}$)。例如,经过适当配合的乙烯基硅橡胶或低苯基硅橡胶,经 250°C 数千小时或

300℃数百小时热空气老化后仍能保持弹性;低苯基硅橡胶硫化胶经350℃数十小时热空气老化后仍能保持弹性, 它的玻璃化温度为-140℃, 其硫化胶在-70~100℃的温度下仍具有弹性。硅橡胶用于火箭喷管内壁防热涂层时, 能耐瞬时数千度的高温。硅橡胶在高温下连续使用寿命见表 1。

表 1 硅橡胶的高温使用寿命

使用温度/ ℃	寿命 *	使用温度/ ℃	寿命 *
120	10~20 年	260~315	7 天~2 个月
150	5~10 年	315~370	6 h~7 天
205	2~5 年	375~427	10 min~2 h
260	3 个月~2 年	427~482	2~10 min

注：*保持原来伸长率 50 %时的寿命

(1) 耐臭氧老化、耐氧老化、耐光老化和耐候老化性能

硅橡胶硫化胶在自由状态下置于室外曝晒数年后, 性能无显著变化。硅橡胶与其它橡胶的耐臭氧老化性能比较见表 2。

表 2 硅橡胶与其它橡胶耐臭氧老化性能的比较

橡胶类型	在常温和张力作用下寿命 *	橡胶种类	在常温和张力作用下寿命 *
IIR	7 d	氯磺化聚乙	
SBR	立即破坏	烯橡胶	超过 2 周
NBR	1 h	PU	8 h
聚硫橡胶	8 h	氟橡胶	超过 2 周
CR	24 h	硅橡胶	数月
丙烯酸酯橡胶	1 h		

注：*臭氧质量分数为 150×10^{-6} 空气中

(2) 电绝缘性能

硅橡胶硫化胶的电绝缘性能在受潮、频率变化或温度升高时变化较

小, 燃烧后生成的二氧化硅仍为绝缘体。此外, 硅橡胶分子结构中碳原子少, 而且不用炭黑作填料, 因此在电弧放电时不易发生焦烧, 在高压场合使用十分可靠。它的耐电晕性和耐电弧性极好, 耐电晕寿命是聚四氟乙烯的 1000 倍, 耐电弧寿命是氟橡胶的 20 倍。

(1) 特殊的表面性能和生理惰性

硅橡胶的表面能比大多数有机材料小, 具有低吸湿性, 长期浸于水中吸水率仅为 1%左右, 物理性能不下降, 防霉性能良好, 与许多材料不发生粘合, 可起隔离作用。硅橡胶无味、无毒, 对人体无不良影响, 与机体组织反应轻微, 具有优良生理惰性和生理老化性。

(2) 高透气性

硅橡胶和其它高分子材料相比, 具有良好的透气性, 室温下对氮气、氧气和空气的透过量比NR 高30~40 倍; 对气体渗透具有选择性, 如对二氧化碳透过性为氧气的 5 倍左右。

(3) 生物学性能

硅橡胶分子结构的特性使它具有优良的生物学性能, 大量动物和人体试验的成功应用证明了这一点

2 热硫化型硅橡胶

热硫化型硅橡胶是指相对分子质量高(40 万~60 万)的硅橡胶。采用有机过氧化物作硫化剂, 经过加热使有机过氧化物分解产生游离基, 并与橡胶的有机侧基形成交联, 从而获得硫化胶。

2.1 品种及特性

热硫化型硅橡胶是应用最早的一类橡胶,发展至今已有许多品种,按化学组成不同分为以下 7 种:

(2) 二甲基硅橡胶

二甲基硅橡胶(polydimethylsiloxanerubber)简称甲基硅橡胶,是硅橡胶中最老的品种。

在 $-60\sim 250^{\circ}\text{C}$ 温度范围内能保持良好弹性。由于存在硫化活性低、工艺性能差、厚壁制品在二段硫化时易发泡、高温压缩变形大等缺点,目前除少量用于织物涂覆外,已被甲基乙烯基硅橡胶替代。

(3) 甲基乙烯基硅橡胶

甲基乙烯基硅橡胶(methylvinylpolysiloxanerubber)简称乙烯基硅橡胶,是由二甲基硅氧烷与少量乙烯基硅氧烷共聚而成,乙烯基摩尔分数一般为 $0.001\sim 0.003$ 。少量不饱和乙烯基的引入使其硫化工艺及成品性能,特别是耐热老化性和高温抗压缩变形有很大改善。在硅橡胶生产中,甲基乙烯基硅橡胶产量最大、应用最广、品种牌号最多,除大量应用的通用型胶料外,各种专用型硅橡胶和具有加工特性的硅橡胶(如高强度硅橡胶、低压缩永久变形硅橡胶、导电硅橡胶、导热硅橡胶以及不用二段硫化硅橡胶、颗粒硅橡胶等)也都以其为基础进行加工配合。

(4) 甲基乙烯基苯基硅橡胶

甲基乙烯基苯基硅橡胶(methylvinylphenylpolysiloxanerubber)简称苯基硅橡胶,是在乙烯基硅橡胶的分子链中引入二苯基硅氧烷链节(或甲基苯基硅氧烷链节)而制成的。当苯基摩尔分数为 $0.05\sim 0.10$ 时,统称为低苯基硅橡胶,此时,橡胶的硬化温度降到最低值(-115°C),使其

具有最佳的耐低温性能,在 -100°C 以下仍具有弹性。随着苯基摩尔分数的增大,分子链的刚性也增大,其结晶温度反而上升。

苯基摩尔分数在 $0.15\sim 0.25$ 时统称为中苯基硅橡胶,具有耐燃特点。苯基摩尔分数在 0.30 以上时,统称为高苯基硅橡胶,具有优良的耐辐射性能。苯基硅橡胶应用在要求耐低温、耐烧蚀、耐高能辐射、隔热等场合。中苯基和高苯基硅橡胶由于加工困难,物理性能较差,生产和应用受到一定限制。

(1) 甲基乙烯基三氟丙基硅橡胶

甲基乙烯基三氟丙基硅橡胶

(methylvinyltrifluoropropylpolysiloxanerubber)简称氟硅橡胶(fluorosilicorubber),是在乙烯基硅橡胶的分子链中引入氟代烷基(一般为三氟丙基),具有优良的耐油、耐溶剂性能。例如,对于脂肪族、芳香族和氯化烃类溶剂,石油基的各种燃料油、润滑油、液压油以及某些合成油,其工作温度范围为 $-50\sim 250^{\circ}\text{C}$,在常温和高温下稳定性较好。

(2) 亚苯基硅橡胶和亚苯醚基硅橡胶

亚苯基硅橡胶和亚苯醚基硅橡胶

(phenylenepolysiloxanerubberandphenylatylenesiliconerubber)是在分子链中含有亚苯基或苯醚基链节的新品种硅橡胶,是为适应核动力装置和导航技术的要求而发展起来的,其主要特性是拉伸强度较高,耐 γ 射线、耐高温(300°C 以上),但耐寒性不如低苯基硅橡胶。

(3) 腈硅橡胶

腈硅橡胶(nitrilsiliconerubber)主要是在分子链中引入含有甲

基— β —腈乙基硅氧链节或甲基— γ —腈丙基硅氧链节的一种弹性体,其主要特点与氟硅橡胶相似,即耐油、耐溶剂并具有良好的耐低温性能。但由于在聚合条件下存在引起腈基水解的因素,因此生胶的重复性差,其应用发展受到一定限制。

(1) 硅硼橡胶

硅硼橡胶(boronsiliconerubber)是在分子主链上含有十硼烷笼形结构的一类新型硅橡胶,具有高度的耐热老化性,可在 400℃下长期工作,在 420~480℃下可连续工作几小时,而在-54℃下仍能保持弹性。适于在高速飞机及宇宙飞船中作密封材料。美国在 60 年代末已有硅硼橡胶商品系列牌号,但 70 年代以后很少报道,其主要原因可能是胶料的工艺性能和硫化胶的弹性都很差,而且碳硼的合成十分复杂,毒性大,成本昂贵。

热硫化型硅橡胶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)。由乙烯基硅橡胶与补强剂等组成,硫化胶物理性能属中等,是用量最大、通用性最强的一类胶料。

(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,提高撕裂强度。

(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 300~350℃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 24~72h 后的永久变形为 7.0%~15%(普通硅橡胶为 20%~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。主要采用氨基硅橡胶, 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%~50%。

不用二段硫化型。采用乙烯基质量分数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。

(11) 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,也提高了竞争性。

1.3 配合

热硫化型硅橡胶的配合剂主要包括补强剂、硫化剂和某些特殊的助剂,一般只需有 5~6 个组分即可组成实用配方。配方设计应考虑以下几点:

(1) 硅橡胶为饱和度高的生胶,通常不能用硫黄硫化,应采用有机过氧化物作硫化剂,因此胶料中不得含有能与过氧化物分解产物发生作用的活性物质(如槽法炭黑、某些有机促进剂和防老剂等),否则会影响硫化。

(2) 硅橡胶制品一般在高温下使用,其配合剂应在高温下保持稳定,通常选用无机氧化物作为补强剂。

(3) 硅橡胶在微量酸或碱等化学试剂的作用下易引起硅氧烷键的裂解和重排,导致硅橡胶耐热性的降低。因此在选用配合剂时必须考虑其酸碱性及过氧化物分解产物的酸性,以免影响硫化胶的性能。

2.2.1 生胶的选择

对于使用温度要求一般(-70~250℃)的硅橡胶制品,都可采用乙烯基硅橡胶;当对制品的使用温度要求较高(-90~300℃)时,可采用低苯基硅橡胶;当制品要求耐高低温又需耐燃油或溶剂时,则应当采用氟硅橡胶。

2.2.2 硫化剂和硫化机理

(1) 硫化剂

用于热硫化硅橡胶的硫化剂主要包括有机过氧化物、脂肪族偶氮化合物、无机化合物和高能射线等,其中最常用的是有机过氧化物。这是因为有机过氧化物一般在室温下比较稳定,但在较高的硫化温度下能迅速分解产生自由基,从而使硅橡胶产生交联。硅橡胶常用硫化剂如表 3 所示。

表 3 硅橡胶常用硫化剂				
硫化剂	简 称	用量/ 份	硫化温度/ ℃	用 途
过氧化苯甲酰	BP	4~6,0.5~2	110~135	通用型、模压蒸汽连续硫化、粘合
2,4-二氯过氧化苯甲酰	DCBP	4~6,0.5~2	100~120	通用型、模压、热空气硫化、蒸汽连续硫化
过苯甲酸叔丁酯	TBPB	0.5~1.5	135~155	通用型、海绵、高温硫化
过氧化二叔丁基	DTBP	0.5~1.0	160~180	乙烯基专用、模压、厚制品、炭黑胶料
过氧化二异丙苯	DCP	0.5~1.0	150~160	乙烯基专用、模压、厚制品、炭黑胶料、蒸汽硫化、粘合
2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷	DBPMH	0.5~1.0	160~170	乙烯基专用、模压、厚制品、炭黑胶料

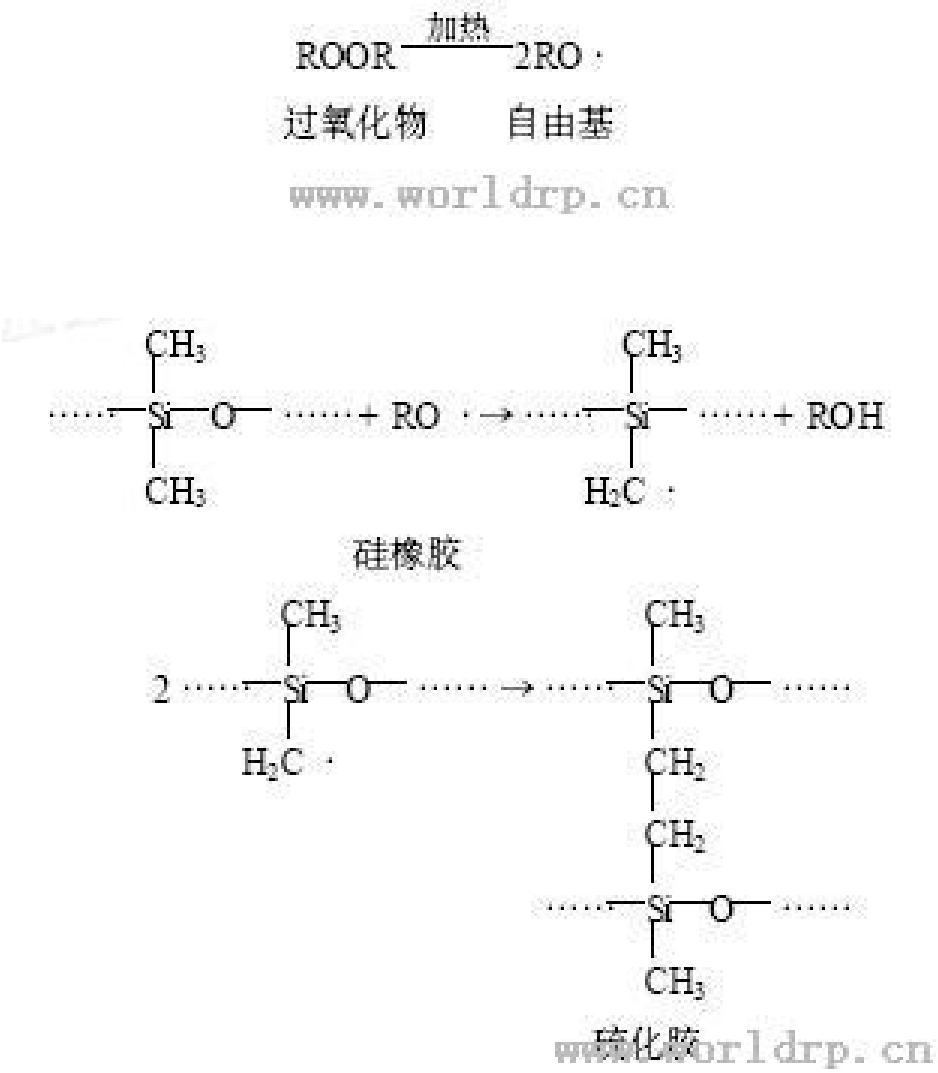
这些过氧化物按其活性高低可以分为两类:一类是通用型,活性较高,对各种硅橡胶均能起硫化作用;另一类是乙烯基专用型,因其活性较低,仅能够对含乙烯基的硅橡胶起硫化作用。

过氧化物的用量受生胶品种、填料类型和用量、加工工艺等多种因素的影响,只要能达到所需的交联度,应尽量少用硫化剂。对于乙烯基硅橡胶(乙烯基摩尔分数为 0.0015)模压制品用胶料来说,各种过氧化物常用用量范围如下(以100 份生胶计):BP 0.5~1 份;DCBP 1~2 份;DTBP 1~2 份;DCP 0.5~1 份;DBPMH 0.5~1 份;TBPB 0.5~1 份。

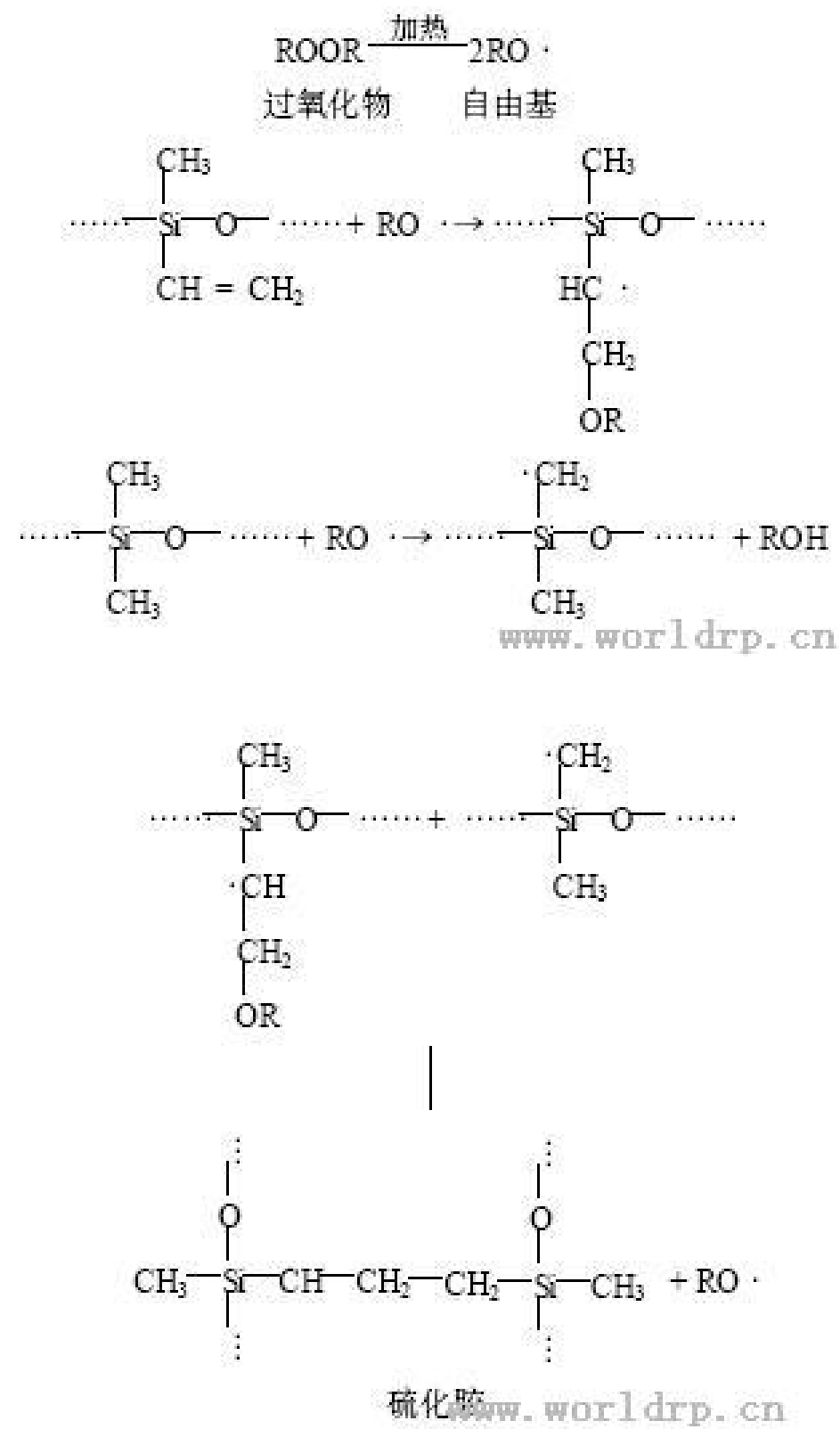
随着乙烯基质量分数的增大,过氧化物用量应减小。胶浆、挤出制品胶料及胶粘剂用胶料中过氧化物用量应比模压用胶料中的大。某些场合下采用两种过氧化物并用,可减小硫化剂用量,并可适当降低硫化温度,提高硫化效应。

(2) 硫化机理

硅橡胶以过氧化物硫化时,过氧化物对硅橡胶的交联是在两个活化的甲基或乙烯基之间通过自由基反应进行的。二甲基硅橡胶的交联按下列反应式进行:



乙烯基硅橡胶的交联按下列反应式进行：



硅橡胶除常用上述过氧化物硫化外，还可用高能射线进行辐射硫化。辐射硫化也是按自由基机理进行的，当生胶中的乙烯基摩尔分数较高(0.01)或与其它橡胶并用时，也可以用硫黄硫化，但性能极差。

2.2.3 补强剂及相关的机理

未经补强的硅橡胶硫化胶强度很低，只有 0.3MPa 左右，没有实际使用价值。加入适当的补强剂可使硅橡胶硫化胶的强度达到 3.9~9.8MPa，

这对提高硅橡胶的性能, 延长制品的使用寿命是极其重要的。硅橡胶补强填充剂的选择要考虑到硅橡胶的高温使用及用过氧化物硫化(特别是用有酸碱性的物质)对硅橡胶的不利影响。

硅橡胶用的补强填充剂按其补强效果的不同可分为补强性填充剂和弱补强性填充剂, 前者的粒径为 $10\sim 50\text{nm}$, 比表面积为 $70\sim 400\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 补强效果较好; 后者粒径为 $300\sim 1000\text{nm}$, 比表面积在 $30\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以下, 补强效果较差。

(1) 补强填充剂

硅橡胶的补强填充剂主要是指合成二氧化硅, 又称白炭黑。白炭黑可分为气相法白炭黑和沉淀法白炭黑。气相法白炭黑为硅橡胶最常用的补强剂之一, 由它补强的胶料其硫化胶的机械强度高、电性能好, 并可与其它补强剂或弱补强剂并用, 制备不同使用要求的胶料。

与用气相法白炭黑补强的硅橡胶胶料相比, 用沉淀法白炭黑补强的胶料机械强度稍低, 介电性能(特别是受潮后的介电性能)较差, 但耐热老化性能较好, 混炼胶的成本低。对制品的机械强度要求不高时, 可单独使用沉淀法白炭黑或与气相法白炭黑并用。

用处理过的白炭黑作补强剂, 胶料的机械强度较高, 混炼和返炼工艺性能好, 硫化胶的透明度也好, 因此广泛用在医用制品中。此外, 这种胶料的粘合性好, 溶解性优良, 可用于粘着和制作胶浆。

(2) 弱补强填充剂

弱补强填充剂也可称作惰性填料, 对硅橡胶补强作用很小, 它们在硅橡胶中一般不单独使用, 而是与白炭黑并用, 以调节硅橡胶的硬度, 改

善胶料的工艺性能和硫化胶的耐油性能及耐溶剂性能,降低胶料的成本。常用的弱补强剂有硅藻土、石英粉、氧化锌、三氧化二铁、二氧化钛、硅酸锆和碳酸钙等。

硅橡胶常用补强剂的用量和物理性能如表 4 所示。

表 4 硅橡胶常用补强剂的用量和物理性能			
名 称	用量/ 份	硫化胶性能	
		拉伸强度/ MPa	扯断伸长率/ %
补强填充剂			
气相法白炭黑	30~60	3.9~8.8	200~600
沉淀法白炭黑	40~70	2.9~5.9	200~400
处理白炭黑	40~80	6.9~13.7	400~800
乙炔炭黑	40~60	3.9~8.8	200~350
弱补强填充剂			
硅藻土	50~200	2.9~5.9	75~200
钛白粉	50~300	1.5~3.4	300~400
石英粉	50~150	—	—
碳酸钙	0	2.9~3.9	100~300
氧化锌	0	1.5~3.4	100~300
三氧化二铁	0	1.5~3.4	100~300

2.2.1 助剂

(1) 结构控制剂

采用气相法白炭黑补强的硅橡胶胶料贮存过程中会变硬,塑性值下降,逐渐失去加工工艺性能,这种现象称作“结构化”效应。为防止和减弱这种“结构化”倾向而加入的配合剂称为“结构控制剂”。结构控制剂通常为含有羟基或硼原子的低分子有机硅化合物,常用的有二苯基硅二醇、甲基苯基二乙氧基硅烷、四甲基亚乙基二氧二甲基硅烷、低分子羟基硅油及硅氮烷等。

(2) 耐热添加剂

加入某些金属氧化物或其盐以及某些元素的有机化合物,可大大改善硅橡胶的热空气老化性能,其中最常用的为三氧化二铁,一般用量为3~5份;其它如锰、锌、镍和铜等金属氧化物也有类似的效果。加入少量(少于1份)的喷雾炭黑也能起到提高耐热性的作用。通常在250~300℃的温度范围内进行热空气老化,才能显示出这些添加剂的作用。

(3) 着色剂

硅橡胶常用着色剂如下:

氧化铁(三氧化二铁) 红色

镉黄(二氧化镉) 黄色

铬绿(三氧化二铬) 绿色

炭黑 黑色

钛白(二氧化钛) 白色

群青 蓝色

(4) 其它

在制备硅橡胶海绵制品时必须加入发泡剂,硅橡胶常用的发泡剂有N,N2二亚硝基五亚甲基四胺和偶氮二甲酰胺等。橡胶胶料中加入少量(一般少于1份)四氟乙烯粉,可改善胶料的压延工艺性能及成膜性,提高硫化胶的撕裂强度。硼酸酯和含硼化合物能使硅橡胶硫化胶具有自粘性。采用比表面积较大的气相法白炭黑补强时,加入少量(3~5份,乙烯基质量分数一般为0.10左右)高乙烯基硅油,胶料经硫化后,抗撕裂性能可提高至30~50kN·m⁻¹。常用乙烯基硅橡胶和氟橡胶配方及物理性能见表5。

