

热硫化硅橡胶的合成和加工 (六)

王伟良

(中蓝晨光化工研究设计院有限公司, 成都 610041)

摘要: 简述了硅橡胶常用的结构化控制剂, 介绍了硅橡胶的成形方法及常用的硫化剂。

关键词: 硅橡胶, 白炭黑, 结构化控制剂

中图分类号: TQ 333.93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-4369 (2012) 02-0127-02

3.4 结构化控制剂

白炭黑上的羟基会与生胶上的 Si—O—Si 形成氢键, 这些氢键使硅橡胶有了强度; 但白炭黑上的羟基如果太多, 形成过多的氢键, 使混炼胶就像已经硫化了一样, 加工性能特别差, 严重时甚至完全失去加工性; 这种现象称为结构化。所以须控制混炼胶中氢键的数量。

一般用带可反应基团的硅烷或低摩尔质量的聚硅氧烷与白炭黑上的羟基形成氢键, 以减少白炭黑与生胶分子之间形成的氢键。最常用的结构化控制剂有: 二苯基二羟基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、六甲基二硅氮烷、羟基硅油、端甲氧基硅油 $\{ \text{CH}_3\text{O} (\text{CH}_3)_2\text{SiO} [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n \text{Si} (\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, 如果 $n = 0$ 即成为 KBM22 $\}$; 端乙氧基硅油 $\{ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} (\text{CH}_3)_2\text{SiO} [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n \text{Si} (\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \}$; 含氢硅油。其中, 六甲基二硅氮烷的控制效果最好, 因为它与羟基的反应活性最高; 但它的反应产物是氨, 极少量的氨就会使硫化胶明显发黄, 所以限制了其使用。带苯基的控制剂能使硫化胶的机械性能有所提高, 但活性低, 须在 180 °C 热处理, 且胶料不透明, 硫化胶回弹性很低; 所以现在只有在特殊的品种中少量使用。在工业上用得最多的是羟基硅油, 其用量占 80% 以上。

在羟基硅油中加入少量乙烯基链能提高硫化胶的硬度和强度。目前乙烯基环体的售价已经大幅度下降, 可生产带乙烯基的羟基硅油。

结构化控制剂的用量也是配方的一个重要内容。用量多, 混炼胶太软, 机械性能下降, 提高混炼胶成本; 用量不足, 结构化不能被充分控

制, 若停放时间长, 加工性能会迅速下降, 造成返炼困难, 硫化胶物性的变化较大。羟基硅油的用量取决于白炭黑的性能和生胶端羟基的多少。气相法白炭黑比沉淀法白炭黑多用很多结构化控制剂; 端羟基含量高的生胶也需要更多的羟基硅油来减少结构化。

3.5 硅橡胶的成形方法

热硫化硅橡胶常用的成形方法如图 6 所示。

一次硫化的目的是进行高分子链的交联反应; 二次硫化的目的是补充交联、驱除硫化剂分解产物和其它挥发分化合物, 以稳定硫化胶的各项性能。

硫化反应可以分为经自由基反应引起的交联反应和经加成反应引起的交联反应; 前者用过氧化物为引发剂, 后者则用铂配合物为催化剂。

常用的过氧化物有 2,4 二氯过氧化苯甲酰 [DCBP, 俗称双二四, 粉状物, 主要用于热空气硫化 (HAV), 硫化温度 105 ~ 121 °C]、过氧化苯甲酰 [BP, 粉状物, 主要用于模压成形及连续蒸汽硫化 (CV), 硫化温度 115 ~ 138 °C]、异丙苯基过氧化物 (DCP, 粉状物, 主要用于厚肉模压成形及炭黑填充硅橡胶, 硫化温度 160 ~ 171 °C)、2,5 二甲基-2,5 二叔丁基过氧基己烷 (DBPMH, 俗称双二五, 油状物, 主要用于厚肉模压成形、炭黑及粘接, 硫化温度 166 ~ 177 °C)、过苯甲酸叔丁酯 (TBPB, 油状物, 主要用于海绵, 硫化温度 143 ~ 154 °C)、二叔丁基过氧化物 (DTBP, 油状物, 主要用于厚肉模压成形及炭黑, 硫化温度 171 ~ 182 °C)。信越公司常用的硫化剂有 C-1 (白色糊状物, 主成分 50% BP, 用于一般模压成形, 薄肉)、C-2 (白色糊

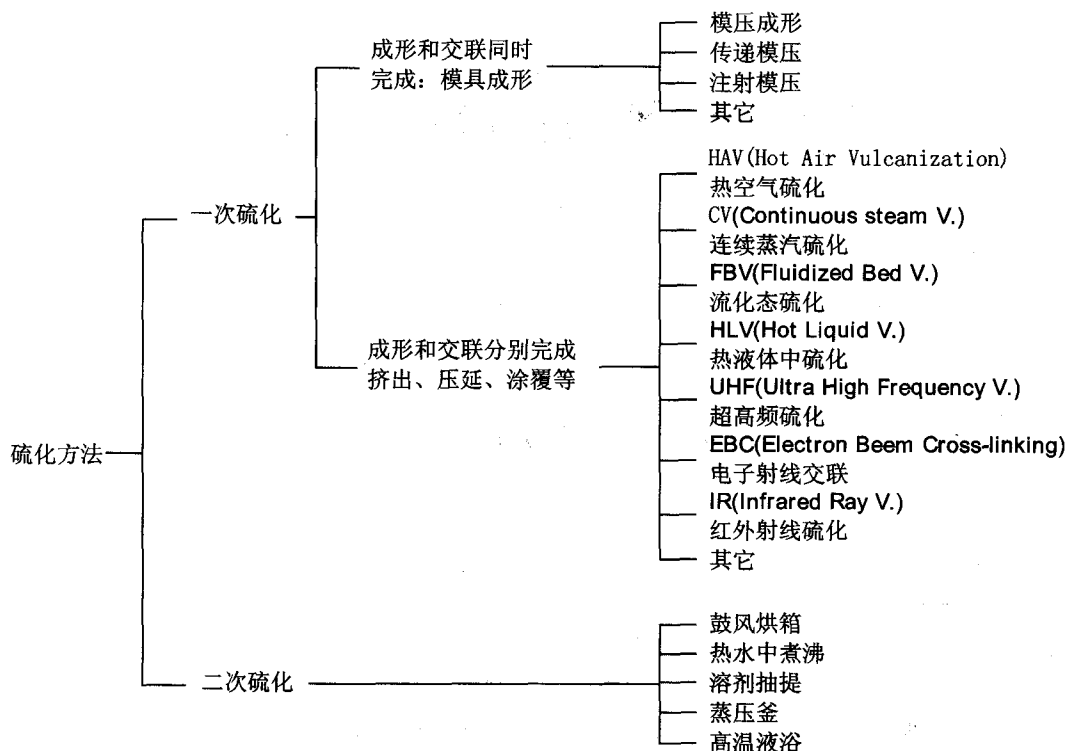


图6 硅橡胶常用成形方法

状物，主成分 50% DCBP，用于 HAV)、C-3 (白色糊状物，主成分 20% DCP，用于一般模压成形、CV 及阻燃制品)、C-4 (灰白色糊状，主成分 20% DTBP，用于一般模压成形)、C-7 (白色糊状物，主成分 50% 过氧化 *P*-氯苯甲酰，主要用于 HAV 及 CV)、C-8 (灰白色糊状物，主成分 25% DBPMH，用于一般模压成形及厚肉)、C-8A (半透明糊状物，主成分 80% DBPMH，用于一般模压成形及厚肉)、C-10 (褐色糊状物，主成分为含铂配合物，主要用于加成反应及高强度胶)、C-14 (灰白色糊状物，主成分 20% DTBP，用于食品成形及低臭气制品)、C-15 (半透明生胶状，主成分 12.5% DBPMH，用于一般模压成形及透明制品成形)、C-16 (油状物，主成分 50% 叔丁基异丙苯基过氧化物，用于一般模压成形及透明制品)。

很多人都把硅橡胶的游离基交联反应表示为引发剂自由基使乙烯基和甲基都变成自由基，然后乙烯基自由基和甲基自由基复合，形成 σ 键。这种机理至少与下面两个现象有矛盾：

第一，甲基乙烯基硅橡胶的交联反应一般都用乙烯基专用的硫化剂，比如 DTBP、DCP、DBPMH 等，它们的自由基活性小，基本上只能使

乙烯基变成自由基，不能使相对比较稳定的甲基变成自由基；因此，硅橡胶的交联密度是由生胶的乙烯基含量决定的，而与硫化剂的用量无关。如果采用强的引发剂，例如 DCBP、BP 等，则交联密度与硫化剂的用量有密切关系。

第二，在硫化过程中，自由基的浓度很低，如果成键全靠自由基复合，那么尽管反应常数很大，由于反应物浓度很低，反应速度也不会大；但事实上硫化反应相当快。这是由于成键主要是链转移的结果。也就是说，一个引发剂自由基可以形成多个交联点。自由基的连锁反应也大大提高了自由基的效率。

由于自由基与乙烯基 π 键的加成十分容易，所以引发剂自由基接在 α 位和 β 位的情况都有，这使交联反应既有 1,2 丙基交联，也有 1,3 丙基交联。

过氧化物分解以后，再经过链转移反应，常会产生很多副产物，包括烃类、醇、有机酸、酮、二氧化碳等等。这些副产物经常会在使用中降低制品的性能，所以要在二次硫化中驱除。

加成反应交联不生成副产物。加成反应最常用的催化剂是铂配合物，分子式为 $\text{Pt}_2\{[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}]_2\text{O}\}_3$ 。