

硅 橡 膠 的 製 備

江 英 彦

(中國科學院化學研究所)

硅橡膠是將平均聚合度 2000 以上的鏈狀聚二甲基硅氧烷(相當於天然生橡膠的彈性膠體),以氧化劑進行氧化(相當於天然橡膠的硫化)使它交聯,並加入適當填充料加工成型而得到的橡膠狀彈性體。

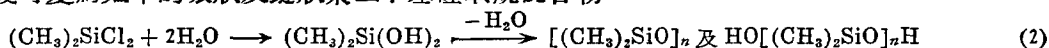
硅橡膠有高度的耐熱性及耐寒性,在 250°C 到 -80°C 的廣汎溫度範圍內性能沒有很大的改變,並且具有耐油、耐老化及優良的電絕緣性質,因此已成為航空、電機及化學等工業不可缺少的材料。硅橡膠的缺點是機械強度不夠高不如天然橡膠,但是最近幾年來,針對這一弱點,從各個角度如從聚合條件、填充料的選擇及加工技術進行了不少研究工作,已從原來只有 $20\sim 30\text{ kg/cm}^2$ 的抗張強度提高到 $50\sim 60\text{ kg/cm}^2$ 或者更高一些。為了得到高分子量又溶於溶劑(苯、甲苯)的聚二甲基硅氧烷,原料的二甲基二氯硅烷需要有高的純度,並且聚合條件及催化劑的分散性亦是重要的因素。天然橡膠有良好的機械強度的主要原因之一是由於找到了合適的填充料炭黑,但是炭黑對於硅橡膠並不太合適,目前普遍被採用的是白炭黑(二氧化硅),但是這種白炭黑的形狀和細度對於產品有很大的影響。在加工成型方面需要考慮氧化劑的分解產物的影響,找適當的條件。

1. 聚二甲基硅氧烷(生硅橡膠)的製備

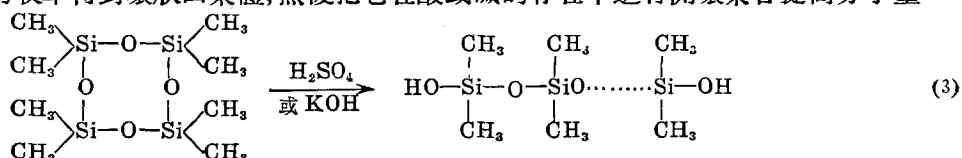
聚二甲基硅氧烷的原料二甲基二氯硅烷可採用 Grignard 法或者直接法合成,但是在工業上一般採用的是直接法,即在銅觸媒的存在下,將氯甲烷通入於元素硅的方法:



但是在這個反應所產生的不只是二甲基二氯硅烷,產物中包含甲基三氯硅烷 CH_3SiCl_3 , 三甲氯硅烷 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, 四氯化硅 SiCl_4 等。這些化合物的沸點互相非常接近,因此需要以高效率的分餾塔(理論板 80 以上),進行分餾。為了獲得高分子量的聚合體二甲基二氯硅烷的純度要求在 99.98% 以上,因此只依靠分餾常常不能解決問題,必要時將反應混合物以乙醇或醋酸鈉處理,使它變成酯類,擴大沸點差後進行分餾,取出純二官能團成分。以上述方法得到的純單體經過水解及縮合後可變為如下的環狀及鏈狀聚二甲基硅氧烷混合物:



以上所得的聚二甲基硅氧烷一般是聚合度 10 以下的低聚物,因此需要在催化劑的存在下,再進行聚合提高分子量才能得到符合於製備硅橡膠的聚合體。這個聚合反應一般採用硫酸,氫氧化鈉或者三氯化鐵為促進劑。另外一個製備生硅橡膠的方法是利用二甲基二氯硅烷在不同水解的條件下能改變產物中的環狀與鏈狀低聚體的比率的特點,在溶劑的存在下將二甲基二氯硅烷進行水解以很高的收率得到環狀四聚體,然後把它在酸或鹼的存在下進行開環聚合提高分子量:



例如將環狀四聚體和 5 倍量的 70% 硫酸在 65°C 攪拌 15 分鐘,然後在 0°C 繼續攪拌數小時,或者將環狀四聚體和 0.01% 的異丙醇氫氧化鉀複合物(將氫氧化鉀以異丙醇溶解,然後蒸出過剩的異丙醇可得)在 165°C 攪拌 25 分鐘,然後在 150°C 繼續攪拌數小時,均可得分子量幾十萬以上的溶解於苯的透明半流動性或者非流動性物質。以上是關於聚二甲基硅氧烷的製備法。除

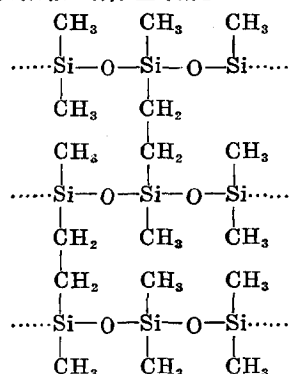
了純粹的聚二甲基硅氧烷可用於硅橡膠外，亦可採用苯基或者乙烯基代替部分甲基的聚合體，聚合方法亦可採用上述方法，即將二甲基硅氧烷低聚物和含苯基或含乙烯基硅氧烷低聚物混合以酸或鹼的存在下進行聚合。以乙烯基代替部分甲基的聚合體做的硅橡膠具有優良的性能，例如可降低壓縮變形率。

以上述方法所得的聚合體包含着接觸劑，以鹼法做的聚合體因包含的接觸劑微量，在氧化及加工過程可能被中和對最後產品質量不致很大影響，但是以硫酸法製備的聚合體包含着多量硫酸，因此需要把它溶解於苯或甲苯中與水振盪洗除或者在陶瓷轆筒上在轆轤時以水洗滌，然後進行乾燥。

2. 加工成型及熱處理

將上列所得的聚合體(生硅橡膠)在轆筒上加入填充料及氧化劑轆轤混合，然後進行加熱成型使它成為有一定強度及彈性的硅橡膠。填充料可用二氧化硅，二氧化鈦或三氧化鋁等，其中二氧化硅對於增加機械強度較有效。製備二氧化硅填充料有種種方法，其中的一個方法是將四氯化硅在氫氣和空氣中燃燒的方法，以這個方法可得粒子直徑為約 $15\text{m}\mu$ 的煙霧狀二氧化硅粉末。很多種過氧化物可作為氧化劑其中被普遍採用的是過氧化苯甲酰。為了安全和混合均勻起見，過氧化苯甲酰可溶解於苯或和硅油混合製成糊狀物後使用。關於配合比，一般對於生硅橡膠 100，二氧化硅填充料為 20~50，過氧化苯甲酰為 1~3，但是如果使用含乙烯基的生硅橡膠時，過氧化苯甲酰為 0.1~0.5 即可。必要時亦可加入適當的顏料如氧化鋅，氧化鐵等。硅橡膠的混合可在一般橡膠所使用的轆筒上進行，但是溫度不宜過高，需要把轆筒通水冷却保持在 50°C 以下。混合時間為 15~20 分鐘。混合物在數小時以內進行成型，經過長時間的混合物在成型前需要進行素練。混合物因包含過氧化物，因此需要注意保存，並且儘可能短時間內進行加工成型，一般保存期間不能超過半年。

硅橡膠的加工成型同時包括氧化過程。鏈狀聚合體(生硅橡膠)在氧化過程，直鏈與直鏈之間交聯，變成不溶不融的穩定的網狀結構的聚硅氧烷：



和一般橡膠一樣，硅橡膠可採用壓模，注模，層模等加工方法。例如，壓模是在 $125\sim 150^{\circ}\text{C}$ ， $30\sim 60\text{kg}/\text{cm}^2$ 進行，時間為 10~20 分鐘。需要注意的是在加工過程因同時在進行氧化，過氧化物分解而放出氣體，容易生成氣泡，因此需要冷却到 80°C 以下才能除壓取出模型。並且設計模型時需要考慮在加工過程，硅橡膠有 3~10% 體積收縮的現象。

進行加工成型後的硅橡膠，因還包含着過氧化物的分解產物，為使它放出這些分解產物而把物理性質固定下來，需要進行熱處理。熱處理一般在 200°C 或者在 250°C 的鼓風烘箱中進行 24 小時，但是厚度 2 mm 以上者，為了避免一下子提高溫度而發生氣泡，需要經過一定時間 (1~24 小時) 把溫度從 120°C 慢慢地提高到所要熱處理溫度。