

多乙烯基环硅氧烷、二甲基己炔醇对液体加成型硅橡胶交联固化的影响

雷卫华 朱敬芝 余凤湄 耿呈祯

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

摘 要 采用扭矩流变仪研究了多乙烯基环硅氧烷、3,5-二甲基-1-己炔-3 醇对液体加成型硅橡胶中温 60℃ 条件下交联固化效果的影响。研究表明,在液体加成型硅橡胶中,多乙烯基环硅氧烷作为交联抑制剂表现为抑制时间短、固化迅速的特征,己炔醇化合物表现为用量少、短时间抑制、缓慢增长。在固化温度为 60℃, VM23 铂催化剂用量为 15×10^{-6} , 二甲基己炔醇用量为 20×10^{-6} , 多乙烯基环四硅氧烷用量为 0.38% (wt, 质量分数), 16min 条件下, 液体加成型硅橡胶的扭矩为 3.0dN·m, 半硫化时间为 7.3min, 反应速度常数为 0.25, 具有硫化性能较好, 硫化抑制时间延长, 固化时间缩短, 扭矩显著增长的效果。

关键词 加成型硅橡胶, 流变, 炔醇, 复合, 抑制剂

Vulcanization and retardation influence of the multivinyl-cyclosiloxane and dimethyl-hexyne-ol compound on ACLSR

Lei Weihua Zhu Jingzhi Yu Fengmei Geng Chengzheng

(Chemical Material Institute of CAEP, Mianyang 621900)

Abstract With torque rheometer, it was studied that the vulcanization and retardation effects of the addition cured liquid silicone rubber (ACLSR) with multivinyl-cyclosiloxane and 3,5-dimethyl-1-hexyn-3-ol compound under 60℃. The experiments showed that, as a retardant in the liquid silicone rubber, multivinyl-cyclosiloxane was characteristic of short time suppression and rapidly curing, while the dimethyl-hexyn-ol compound of extremely low dosage, shortly retarding and slowly torque increasing. The dimethyl-hexyn-ol compound showed strong retarding effect than multivinyl-cyclosiloxane. The concentration of Pt catalyst at 15×10^{-6} , dimethyl-hexyn-ol at 20×10^{-6} , multivinyl-cyclosiloxane at 0.38%, the torque of the liquid silicone rubber grew into 3dN·m while it was cured at 60℃ degree for 16min, with 50% curing time at 7.3min, constant of reaction speed was 0.25. In the system of ACLSR/platinum catalyst, while the multivinyl-cyclosiloxane cooperated with dimethyl-hexyn-ol compound, the LSR showed long time suppression, curing time decreased and torque increased prominently.

Key words addition cured silicone rubber, rheology, dimethyl-hexyn-ol compound, cooperation, retardant

硅橡胶具有耐高低温、耐气候老化、弹性好和生物相容性优的特点,在现代社会的电子电器、电力电缆、交通运输、航空航天、建筑装饰、医疗、美容和生活等领域得到广泛应用。液体加成型硅橡胶是近年来发展迅猛的一个硅橡胶品种,不仅具有纯度高、高透明性、高精度和力学性能可调的产品特性,而且在工艺上有流动性好、无异味、无小分子释放、收缩率小、可内外同步固化、高温密封性良好和高温硫化极快的优点,由于工艺简便,易于计量和浇铸、注射成型为各型复杂制品。

加成型液体硅橡胶是以 α, ω -双乙烯基聚二甲

基硅氧烷为基础胶,低分子量聚甲基氢硅氧烷为交联剂,在铂催化剂作用下通过硅氢加成而交联固化的高弹性有机聚硅氧烷材料。铂催化剂对硅氢加成反应催化活性很高,室温下即使微量($\times 10^{-6}$)加入胶液中很快就会形成凝胶,因此需要用抑制剂延迟反应的起步时间,降低反应起始速率,以延长胶液操作时间和“贮存期”。铂催化剂的抑制剂通常为炔醇、烯属取代的(环)硅氧烷、氢过氧化物、金属盐化合物和含氮(N)、硫(S)、磷(P)化合物等。对室温和中温硫化液体硅橡胶来说,抑制剂作为重要组分不仅会影响胶液操作时间,还显著影响固化速度、成型

效果。在 20 世纪 90 年代以来,我国对加成型液体硅橡胶的研究开发非常活跃^[1-4],主要集中在液体硅橡胶补强和应用方面,但对液体加成型硅橡胶抑制剂的研究报道很少。冯圣玉等^[5]考察了以丙炔醇和苯乙炔作为加成型高温硫化硅橡胶硫化抑制剂的作用。黄小珑等^[6]采用苯乙炔制备了单组分加成型硅橡胶。刘丽萍等^[7-8]介绍了催化剂/抑制剂体系的研究动向及进展,并比较了 10 种抑制剂对高温硫化加成型硅橡胶的室温活性、高温硫化特性、力学和加工性能的影响。张郑等^[9]采用动态流变学方法研究了炔醇抑制剂/加成型液体硅橡胶体系的硫化动力学并求取了反应活化能。

鉴于抑制剂对液体加成型硅橡胶的硫化行为研究的不足,本研究选用不同类型的 2 种抑制剂——四甲基四乙烯基环四硅氧烷、3,5-二甲基-1-己炔-3 醇,应用扭矩流变方法比较了 2 种抑制剂对铂催化液体加成型硅橡胶的抑制、交联固化的影响,并开展了复合抑制研究,获得了有益结果,可为液体硅橡胶的实际生产应用提供研究基础。

1 实验部分

1.1 材料

双乙烯基聚二甲基硅氧烷(VM-19,黏度 10000mPa·s)、VM-23 铂络合物 $[3000 \times 10^{-6}]$,主要成分为铂-四甲基二乙烯基二硅氧烷络合物($\text{Pt}[(\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}_2]$),上海建橙工贸有限公司;202[#] 含氢硅油(含氢量 1.56%),江西星火有机硅厂;四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D^V-4,以下简称多乙烯基环硅氧烷),中蓝晨光化工研究设计院;3,5-二甲基-1-己炔-3 醇(纯度 99%,以下简称二甲基己炔醇),德国 AlSigma-Aldrich chemie GmbH 公司;疏水白炭黑(Aerosil R-812S),德国 Degussa 公司。

1.2 仪器

欧洲之星搅拌器(IKA 型),德国 IKA 公司;真空抽滤机(DZ400-ZD 型),郑州长城科学仪器有限公司;发泡流变仪(UR-2030 型),优肯科技股份有限公司;鼓风干燥箱(DHG-9079A 型),上海精宏实验设备有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司。

1.3 样品的制备

在常温条件下,称取一定量的疏水白炭黑混入双乙烯基聚二甲基硅氧烷中,采用欧洲之星搅拌器(IKA 型,德国 IKA 公司)搅拌均匀后,再加入含氢

硅油、抑制剂等,最后加入铂催化剂(VM-23 铂络合物),混合均匀后,采用真空抽滤机(DZ400-ZD 型,郑州长城科学仪器有限公司)抽真空排气,之后进行浇铸,在常温或中温(60℃)条件下固化,即制得液体加成型硅橡胶。

1.4 样品的测试

采用发泡流变仪(UR-2030 型,优肯科技股份有限公司)对制得的液体加成型硅橡胶进行测试,在 60℃,0.5°摆角条件下测试样品扭矩随时间的变化,从硫化扭矩起始平直段与增长段延长线的交点求取抑制时间(TR),以硫化扭矩增长 50%、90%的时间分别为半硫化时间(TC50)、正硫化时间(TC90)。

2 结果与讨论

2.1 多乙烯基环硅氧烷用量对液体加成型硅橡胶硫化的影响

VM23 铂催化剂具有很高的硅氢加成反应活性,在液体聚硅氧烷生胶和含氢硅油交联剂体系中直接加入 $10 \sim 15 \times 10^{-6}$ 的 VM23 铂催化剂会在常温条件下短时间内(甚至在搅拌时)发生交联固化,因此必须加入抑制剂以保证胶液的混合、排气和流动以及充模,满足成型工艺的要求。多乙烯基环硅氧烷作为抑制剂,与 VM23 铂催化剂相遇时会发生配体交换反应,生成结构更加稳定的环状多乙烯基铂络合物,降低了初始反应速率,对硅橡胶加成固化有显著的抑制作用。

在固化温度为 60℃条件下,多乙烯基环硅氧烷用量对液体加成型硅橡胶交联反应的影响见图 1。从图 1(a)可以看出,在固化温度为 60℃,VM23 铂催化剂用量为 10×10^{-6} ,多乙烯基环硅氧烷用量为 0.5%(wt,质量分数,下同)条件下,液体加成型硅橡胶的交联反应完全抑制,12min 内扭矩未有明显增长,多乙烯基环硅氧烷用量为 0.38%条件下,则发生缓慢交联。从图 1(b)可以看出,在固化温度为 60℃,VM23 铂催化剂用量为 15×10^{-6} ,多乙烯基环硅氧烷用量分别为 0.13%、0.37%条件下,液体加成型硅橡胶的交联反应完全抑制时间分别为 17s、1.26min,半硫化时间 TC50 分别为 1.08min、2.11min,正硫化时间分别为 2.7min、3.3min,可见随着多乙烯基环硅氧烷用量的增加,液体加成型硅橡胶的抑制时间延长,正硫化时间延长,硫化扭矩增大。从图 1(c)可以看出,在固化温度为 60℃,VM23 铂催化剂用量为 20×10^{-6} ,多乙烯基环硅氧烷用量为 0.5%条件下,液体加成型硅橡胶在反应初期

(1.15min 条件下)扭矩没有明显增长,表现为交联抑制,之后迅速反应,在 5min 以内交联完毕,TC50 为 1.8min,TC90 为 3.27min。研究结果表明,多乙烯基环硅氧烷加入液体加成型硅橡胶中,具有中温硫化抑制时间短、硫化迅速的特点,半硫化时间约 2min,正硫化时间约 4min,通过计算表明硫化扭矩随时间的变化符合一级反应动力学,反应速度常数 k 接近于 1。而未加入多乙烯基环硅氧烷的硫化曲线,反应速度常数为 3,可见多乙烯基环硅氧烷的加入导致硅橡胶起始和硫化时反应速率下降。

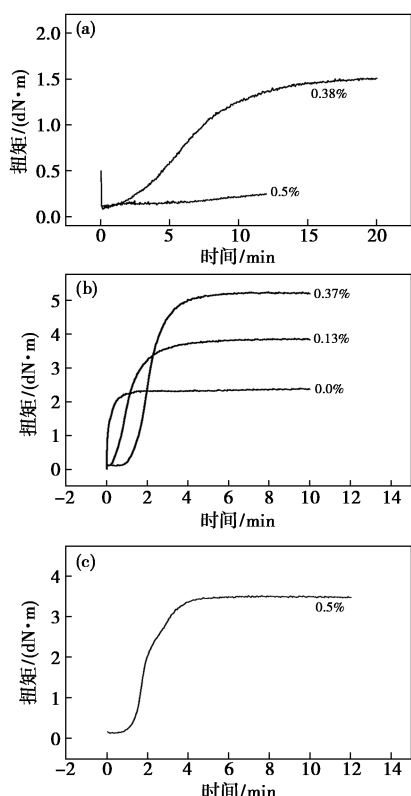


图 1 多乙烯基环硅氧烷用量对液体加成型硅橡胶硫化的影响
[VM23 铂催化剂用量:(a) 10×10^{-6} ;(b) 15×10^{-6} ;
(c) 20×10^{-6}]

2.2 二甲基己炔醇用量对液体加成型硅橡胶硫化的影响

二甲基己炔醇作为不饱和化合物,在加入液体加成型硅橡胶中会发生 2 个反应^[10],一是铂[Ⅱ]的配位(配体取代)反应 $[\text{Ac} + \text{Pt}(\text{Ⅱ}) \rightleftharpoons \text{Ac}^*]$,虽然是平衡反应,但反应强烈偏向右侧;二是二甲基己炔醇的两步硅氢化反应 $(\text{Ac}^* + \text{H}-\text{Si} \longrightarrow \text{AcSi}^*, \text{AcSi}^* + \text{Ac} \longrightarrow \text{AcSi} + \text{Ac}^*)$,其中第一步为决速步骤、反应速率较小。

二甲基己炔醇用量对液体加成型硅橡胶硫化的

影响见图 2。从图 2(a)可以看出,在 VM23 铂催化剂用量为 10×10^{-6} ,固化温度为 60°C ,二甲基己炔醇用量分别为 12×10^{-6} 、 27×10^{-6} 条件下,液体加成型硅橡胶的交联反应在 13min 内完全被抑制,扭矩无明显增长,几乎为平直段。从图 2(b)可以看出,在 VM23 铂催化剂用量为 15×10^{-6} ,固化温度为 60°C ,二甲基己炔醇用量分别为 20×10^{-6} 、 27×10^{-6} 条件下,液体加成型硅橡胶发生了明显的交联反应,扭矩明显增长,由 $0.3\text{dN}\cdot\text{m}$ 分别增长至 $2.38\text{dN}\cdot\text{m}$ 、 $1.75\text{dN}\cdot\text{m}$,抑制时间分别为 0.75min、1.08min,TC50 为 5.6min、7.9min,TC90 为 14.9min、16.4min,反应速率常数分别为 0.12、0.06,可见二甲基己炔醇用量的增加导致了抑制时间的延长、硫化速率降低、半(正)硫化时间的延长。从图 2(c)可以看出,在 VM23 铂催化剂用量为 20×10^{-6} ,固化温度为 60°C ,二甲基己炔醇用量分别为 12×10^{-6} 条件下,液体加成型硅橡胶未显示明显的抑制作用,扭矩急剧增长,在 2~3min 内就基本固化,TC50 为 0.9min,TC90 为 5min,反应速率常数为 0.13;在二甲基己炔醇浓度大幅度提高至 75×10^{-6} 条件下,液体加成型硅橡胶的交联反应明显滞后

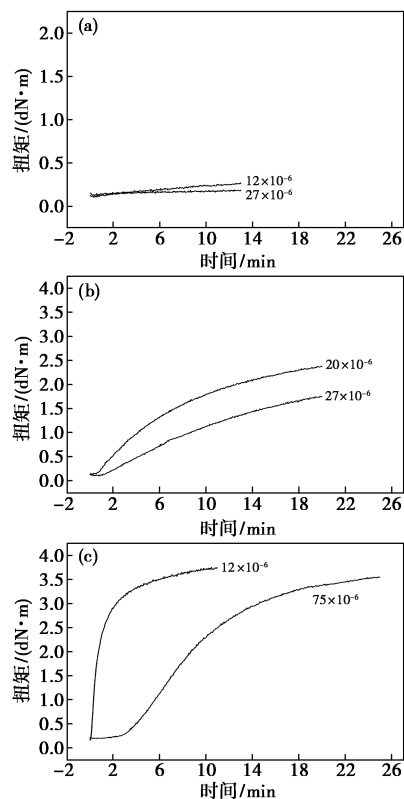


图 2 二甲基己炔醇用量对液体加成型硅橡胶硫化的影响
[VM23 铂催化剂用量:(a) 10×10^{-6} ;(b) 15×10^{-6} ;
(c) 20×10^{-6}]

(TR 为 3min), 硫化扭矩增长变缓, TC50 为 8.3min、TC90 为 17min, 反应速率常数为 0.12。研究表明, 二甲基己炔醇在液体加成型硅橡胶中作为抑制剂, 在用量极少($\times 10^{-6}$ 级), 液体加成型硅橡胶的固化温度为中温(60°C)条件下, 硫化抑制时间短、硫化扭矩增长慢和半(正)硫化时间长特点, 缺点是要达到较快的硫化速度所需铂催化剂的浓度较高[见图 2(c)]。这是由于二甲基己炔醇与 VM23 铂络合物相遇时会生成结构更加稳定的炔基铂络合物, 在极小浓度条件下即可降低 Pt 催化剂浓度并显著降低初始反应速率; 另一方面, 二甲基己炔醇的加入对硅氢加成的反应速率影响很大, 反应速度常数在 0.06~0.15 之间, 只有在高的铂催化剂浓度(20×10^{-6})条件下才表现为较快的反应速度, 这主要是由于二甲基己炔醇与铂催化剂的亲合力强, 二甲基己炔醇的硅氢化反应速度缓慢, 导致铂催化剂缓慢释放催化加成的结果。从用量和反应速率来看, 二甲基己炔醇对加成型硅橡胶交联固化有更为强烈的抑制作用。

2.3 复合抑制剂体系对液体加成型硅橡胶硫化的影响

在固化温度为 60°C , VM23 铂催化剂用量为 15×10^{-6} , 二甲基己炔醇用量为 20×10^{-6} 条件下, 复合抑制剂体系对液体加成型硅橡胶硫化的影响见图 3。从图可以看出, 在二甲基己炔醇用量为 20×10^{-6} 单独条件下, 液体加成型硅橡胶的硫化抑制时间较短为 0.75min, 硫化速率较慢, 最大硫化扭矩较小仅为 $2.4 \text{ dN}\cdot\text{m}$, 反应速度为 0.12; 在二甲基己炔醇用量为 20×10^{-6} , 加入 0.18%~0.38% 的多乙烯基环四硅氧烷条件下, 使得液体加成型硅橡胶的交联反应抑制时间延长, 在 60°C , 2min 以内条件下扭矩增长不到 $0.15 \text{ dN}\cdot\text{m}$, 并导致在 2min~16min 时硫化扭矩迅速增加, 在 16min 时硫化扭矩为 $3.2 \text{ dN}\cdot\text{m}$, 半硫化时间为 5min; 在二甲基己炔醇用量为 20×10^{-6} , 多乙烯基环四硅氧烷用量为 0.30%~0.38% 条件下, 液体加成型硅橡胶的加成交联反应有明显的抑制, 在 60°C 条件下, 4min 扭矩增长不到 $0.25 \text{ dN}\cdot\text{m}$, 在 $>4\text{min} \sim 17\text{min}$ 条件下, 液体加成型硅橡胶的硫化扭矩呈逐渐增加态势, 在 16min 条件下, 液体加成型硅橡胶的扭矩分别增长至 $2.6 \text{ dN}\cdot\text{m}$ 、 $3.0 \text{ dN}\cdot\text{m}$, 半硫化时间分别为 6.7min、7.3min, 反应速度常数为 0.25, 提升了约 1 倍。可见, 在采用二甲基己炔醇-多乙烯基环硅氧烷复合抑制体系条件下, 液体加成型硅橡胶抑制时间明显延长, 硫化速度明显加快, 有

别于添加单一抑制剂条件下的情形。分析认为, 在复合抑制体系中存在 2 种抑制剂对铂催化剂的络合平衡、强配位和硅氢化反应慢的二甲基己炔醇在络合物结构中的配体分布占优势, 在 2 种抑制剂共同作用下, 铂催化剂的释放速度更慢、浓度更小, 这使得反应抑制时间大为延长; 在硫化阶段, 二甲基己炔醇配位的铂络合物相对浓度较高, 但催化反应速度较慢, 多乙烯基硅氧烷配位的铂络合物尽管相对浓度低, 但催化乙烯基硅油硅氢化反应活性较大, 总体结果表现为整体硫化速度加快和硫化扭矩的提升, 硫化指数的增大和反应速度常数的增长。

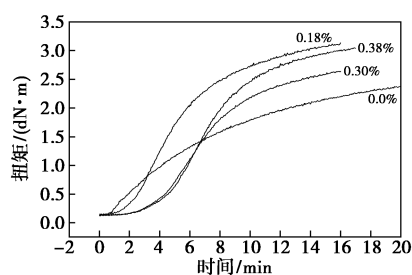


图 3 复合抑制剂体系对液体加成型硅橡胶硫化的影响
(多乙烯基环四硅氧烷用量: 0.18%、0.38%、0.30%、0.0%)

综上所述, 采用复合抑制剂体系, 可在较低铂浓度条件下获得较长的抑制时间、较快的反应速度和较高交联密度, 这对材料成本控制无疑是有利的。

3 结论

四甲基四乙烯基环四硅氧烷和 3,5-二甲基-1-己炔-3 醇, 均可调节铂催化液体加成型硅橡胶在中温(60°C)和室温的抑制时间和固化速度; 其中二甲基己炔醇与铂原子存在强烈的络合作用, 对铂催化加成的抑制作用较强, 用量极小。四乙烯基环四硅氧烷与铂原子的络合作用相对较弱、抑制作用较弱, 其用量为微量级。

在液体加成型硅橡胶中, 四甲基四乙烯基环四硅氧烷作为交联抑制剂具有抑制时间短、固化迅速的特征, 二甲基己炔醇表现为用量少、短时间抑制、缓慢增长型且在高 Pt 催化剂浓度条件下才具有较快的硫化速度。

二甲基己炔醇与乙烯基环硅氧烷 2 种抑制剂适量复合, 液体加成型硅橡胶具有抑制时间延长、固化时间缩短、扭矩显著增长和硫化速度更快的效果。在固化温度为 60°C , VM23 铂催化剂用量为 15×10^{-6} , 二甲基己炔醇用量为 20×10^{-6} , 多乙烯基环四硅氧烷用量为 0.38%, 16min 条件下, 液体加成

(下转第 188 页)