

# 有机硅弹性体交联技术中的化学原理

章羽 编译

(全国橡塑机械信息中心, 北京 100143)

硅树脂弹性体具有优异的生物相容性、耐久性和惰性, 已成为医疗器械和植入物的首选材料。这些弹性体广泛应用于各种医疗产品, 包括导管、植入物、伤口敷料和假肢。有机硅弹性体的机械特性和性能在很大程度上受其交联化学反应的影响, 交联化学反应涉及聚合物链之间共价键的形成。

了解各种交联化学性质及其对硅树脂弹性体性能的影响, 对于优化医疗器械制造中的材料配方和制造工艺至关重要。医用级有机硅具有生物相容性和生物耐久性, 因此被广泛应用于医疗器械中。它们能承受极端温度, 耐化学和热降解, 因此在极端条件下也能保持稳定和持久。这些特性使它们具有独特性, 可用于从柔性管材到“坚硬”植入物的各种用途。硅胶贴在皮肤上, 甚至贴在皮下, 都能带来柔软舒适的感觉。有机硅的疏水性使其能够承受高消毒温度并具有抗菌性, 因此在医疗器械中用作润滑剂非常有效。

与其他有机材料相比, 有机硅具有独特的化学结构, 因而具有多种特性。它们是骨架中含有硅氧原子的合成聚合物, 可以说同时具有无机和有机两种特性。硅氧烷键(或—Si—O—Si—bonds)与碳—碳键(或C—C键)相比具有较高的键能, 这使它们在较高温度下保持稳定, 具有化学惰性, 并能防潮和抗紫外线辐射。大多数广泛使用的有机硅骨架上都有甲基, 通过加入其他有机官能团代替甲基, 可以调整有机溶剂溶解性、疏水性和柔韧性等特性。聚二甲基硅氧烷(PDMS)是一类重要的有机硅, 因其出色的热稳定性和不导电、不导热而闻名。

通过改变硅氧链长度、使用替代侧官能团、改变聚合物链的交联密度等方法, 可以开发出具有独特性能的有机硅。通过调整硅酮材料中聚合物之间的交联密度, 可以生产出各种形态的材料, 如流体、凝胶、弹性体或橡胶、树脂等。图1显示了有机硅聚合



图1 聚(二甲基硅氧烷)或PDMS的化学结构和有机硅聚合物的交联示意图

物之间的交联示意图和PDMS的化学结构。Liveo和DuPont是杜邦公司的注册商标。

在讨论具有活性官能团的有机硅聚合物时, 人们通常会想到乙烯基有机硅或具有氢化物官能团的有机硅。这两种聚合物可以说是同类聚合物中最普遍、应用最广泛的。有机硅弹性体之所以具有独特的性能, 是因为在将液态有机硅聚合物转化为坚固的弹性材料的过程中, 复杂的交联化学反应发挥了关键作用。这

一过程不仅会影响结构的完整性, 还会增强材料承受环境压力的能力, 包括极端温度条件、机械应变和化学暴露。

本文探讨了有机硅弹性体交联技术背后的各种化学原理, 以及形成这些弹性聚合物网络的机制。从传统的热硫化方法到前沿的铂催化氢硅烷化再作用和创新紫外线硫化技术, 每种技术都具有独特的优势和挑战。了解这些交联过程背后的基本原理, 就能揭示

分子力和化学转化之间错综复杂的相互作用，从而确定有机硅弹性体的非凡特性。本文旨在阐明有机硅弹性体交联背后的化学原理，揭示其机理，并为这一类多功能材料的未来发展提供更多可能性。

## 1 讨论

本文讨论的所有化学物质都具有独特的配方属性，如交联密度、硫化温度、试剂浓度和催化剂浓度，它们在调整有机硅弹性体的机械性能方面起着至关重要的作用。提高交联密度通常会导致材料更硬、伸展性更差，因为交联限制了聚合物链之间的运动。同样，降低交联密度可以生产出更柔软、更有弹性的材料。

硫化或交联过程中的反应温度或硫化温度对交联的形成有很大影响。温度越高，典型的交联反应速度越快，通常会形成更紧密的网络，硬度和刚度也会增加。另一方面，较低的温度会减缓交联机制，使最终弹性体具有更高的柔韧性和回弹性。试剂的浓度（通常是硫化过程中乙烯基硅氧烷或 SiH 硅氧烷的浓度）会影响最终弹性体中交联的密度和分布。浓度越高，网状结构越致密，刚度和强度也越高。相反，浓度越低，交联越分散，材料越柔软，弹性越好。

硫化过程的持续时间在决定硅树脂弹性体的机械性能方面也起着至关重要的作用。正如我们所预期的

那样，较长的硫化时间通常会使得交联更加完全，网络结构更加致密，从而提高强度和硬度。为了提高机械性能，可在硫化过程中加入在聚合物链之间形成交联的不同反应活性和效率的交联剂。通过选择适当的交联剂并调整其浓度，可以对性能进行微调，以满足特定的要求。

通过在反应和硫化过程中仔细调节这些参数，就可以定制硅树脂弹性体的性能，使其适用于各种工业应用。本文所讨论的下列化学物质都是经过精心挑选的，考虑到了它们的可持续发展优势、生产可行性、原材料成本效益、质量标准、可用性和法规遵从性。

## 2 探索各种化学成分

### 2.1 过氧化物硫化体系

过氧化物交联是医疗应用中最广泛使用的硅树脂弹性体硫化方法之一。在这一过程中，过氧化苯甲酰或过氧化二(DCP)等有机过氧化物在高温下通过热分解产生自由基，从而启动交联再作用。如图2所示，这些自由基可从甲基或乙烯基中提取氢，或通过加成反应与有机硅聚合物链上的乙烯基双键发生反应，从而形成交联体系。对于乙烯基有机硅，过氧化苯甲酰和过氧化二异丙苯通常用于引发聚合反应，从而导致交联并提高材料性能。

而对于含硅氧烷的有机硅，过氧化物（如过氧化

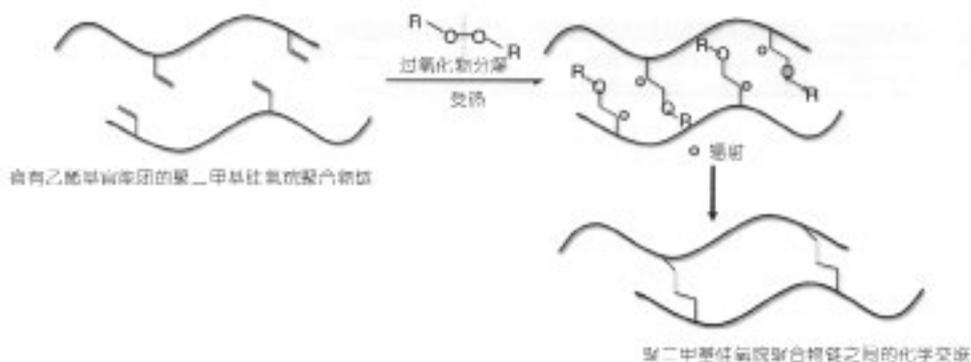


图2 聚（二甲基硅氧烷）聚合物链之间基于过氧化物的交联示意图

苯甲酸叔丁酯和过氧化氢叔丁酯）通常用作氢萃取反应的引发剂，促进形成交联和硫化过程所需的反应中间体。在比较所产生自由基的能量时可以发现，当自由基的能量较低时，氢萃取更容易发生。然而，在乙烯基的情况下，氢萃取并不有利；这是因为烷氧基和

乙烯基自由基的能量相似。

由于有机过氧化物对冲击、热和其他因素非常敏感，因此需要小心储存；因此，将其储存在阴凉、黑暗和通风良好的地方对于防止分解和保持稳定至关重要。避免不良的处理条件，如与不相容的材料直接

接触和标签不当,对最大限度地降低事故风险至关重要。在硅弹性体的过氧化物硫化过程中,控制硫化温度和避免温度骤变对获得均匀的硫化和防止产生过多热量至关重要,过多热量会导致热失控反应和其他潜在的危险反应。图3显示了常见有机过氧化物的分解温度或半衰期温度。

化学名称	化学结构	半衰期(°C)
叔丁基过氧化氢		170
过氧化苯甲酰		70
过氧化叔丁酯		125
过氧化氢异丙苯		135
过氧化环己酮		90
过氧化二异丙苯		115
过氧化月桂酰		65
过氧化2,4-戊二酮		125

图3 常见的过氧化物引发剂的半衰期温度

过氧化物硫化树脂弹性体具有高质量的机械性能、热稳定性和耐高压灭菌和伽马射线照射等常用灭菌方法的特性,是医疗领域的理想选择。然而,由于过氧化物的分解会产生多氯联苯(PCB)等副产品,而且有可能产生萃取物,因此在某些医疗设备应用中很难使用过氧化物交联。通常,过氧化物硫化管需要额外的后硫化程序来去除副产品。有机过氧化物分解产生的其他副产品包括酮、醇和酸(如醋酸)。如果处理不当,有机酸会导致硫化产品出现瑕疵,因此必须确保采取额外的后硫化步骤,以去除酸性副产品,防止出现瑕疵,从而生产出高质量的树脂弹性体成品。

## 2.2 铂硫化体系

以铂为催化剂的有机硅交联体系(也称为加成硫化)是医用级有机硅中另一种常用的交联化学反应。在这种化学反应中,有机铂化合物,如铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物( $C_2H_4O_3Pt_2Si_6$ ),或卡氏催化剂,被用来促进硅-乙炔基(Si-Vi)和硅-氢(Si-H)基团之间的氢化反应,如图4所示。还可以引入非硅有机交联剂来诱导硅聚合物之间的交联。例如有乙烯基的聚乙二醇(PEG)衍生物、聚丁二烯衍生物、烃衍生物、聚丙二醇衍生物等。这些非有机硅交联剂在配制具有定制特性(如柔韧性、机械特性、可调相容性或溶解性等)的有机硅弹性体方面具有多功能性。

特别是在医疗行业,这些体系因其卓越的纯度、生物相容性和性能特点而备受青睐。与前面提到的传统过氧化物硫化硅胶不同,铂金硫化硅胶为关键的医疗应用提供了更清洁、更可靠的解决方案。由于铂金硫化有机硅体系具有良好的生物相容性,因此非常适合用于长期植入式医疗器械,如导管、起搏器导线和假体组件。在实现这些优异性能的同时,它们的机械性能(包括柔韧性、耐久性和抗撕裂性)也没有受到影响,因此适合广泛的医疗应用,包括医用管材、伤口护理产品甚至呼吸面罩。其固有的稳定性和抗降解性确保了即使在苛刻的消毒条件下也能保持稳定的性能。

除了生物相容性和机械性能外,铂金硫化有机硅体系还具有卓越的纯度和洁净度,其生产技术可实现产品的高度一致性和最低杂质含量,这一点在医疗行业尤为重要。铂金硫化有机硅体系的多功能性可用于配制和满足特定的应用要求,如满足不同水平的硬度、透明度或粘附性。这种灵活性可以根据特定应用的需要定制产品性能。

氢硅烷化的主要优势之一在于其适应性,因为它可以配制成单组分或双组分系统,以满足不同的生产要求和硫化偏好。这种灵活性使其易于使用,并可根据具体应用进行定制。

控制氢硅烷化反应硫化速率的能力带来了显著的优势,尤其是在对速度和效率要求极高的生产现场,这有助于节约成本和简化生产流程。硫化速度可以通

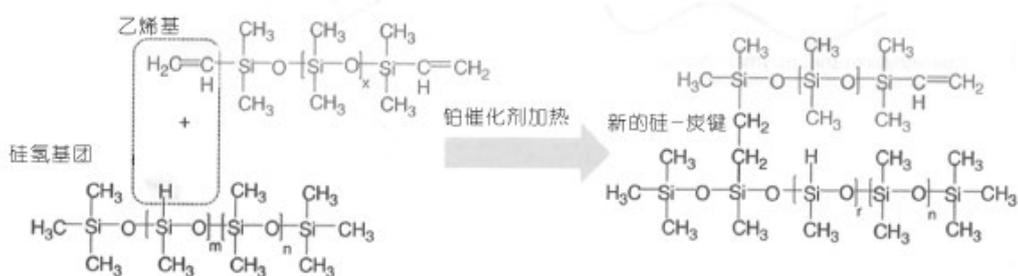


图4 铂 (Pt) 催化的含乙烯基有机硅和含硅酸酐有机硅之间的氢硅烷化反应示意图

过调整温度、催化剂浓度、反应促进剂或抑制剂等因素来控制。铂金属催化氢硅烷化反应的另一个显著优点是其热加速性质，可进一步控制反应时间。通过仔细控制加热的温度和持续时间，可以在不影响最终硫化硅树脂弹性体质量的情况下缩短硫化时间。此外，与过氧化物硫化等其他硫化反应相比，反应过程中不存在挥发性副产品或挥发性杂质，这在环保和安全方面具有显著优势。

氢硅烷化可以最大限度地减少有害气体的排放，降低环境污染的风险，确保更安全的工作环境。氢硅烷化反应可以深入有机硅弹性体材料，即使在较厚或狭窄的空间内也能确保均匀的硫化。这种能力对于需要彻底硫化的应用领域至关重要，例如生产复杂的硅胶模具或复杂的硅胶产品。

由于通过氢硅烷化反应形成的有机硅弹性体具有出色的粘接稳定性，因此硫化材料可长期保持结构完整性，并可抵御高温、潮湿和化学品等环境因素造成的降解。粘接稳定性对于有机硅弹性体产品的长期可靠性和耐用性至关重要，尤其是在工业应用中。氢硅烷化反应的主要优点之一是能够在环境温度或室温下进行。这一特点不仅简化了生产工艺，无需使用高温硫化系统，还可以在配方中加入对温度敏感的添加剂或基材。这为生产带来了极大的灵活性和可控性，能够开发出符合特定应用要求的定制有机硅弹性体材料。

然而，尽管氢硅烷化反应有许多优点，但其弱点在于铂催化剂容易受到某些污染物的抑制或毒害。

这种敏感性会导致硫化结果不一致，甚至反应完全失败，因此必须小心处理和储存，以确保和保持催化剂的有效性。已知的铂毒包括含硫化合物、胺、磷化合物、含砷化合物、锑、锡化合物、硒、碲和某些残留溶剂。此外，副反应的干扰和氢硅烷化反应的化学计量依赖性也给持续获得理想的材料特性带来了挑战。配方或加工条件的变化会影响硫化硅氧烷的最终特性，这就要求对细节一丝不苟，并进行彻底的质量控制测量。虽然氢硅烷化具有良好的粘接稳定性，但在未涂刷底漆的基材上获得最佳粘接效果仍具有挑战性。较差的未涂底粘合力限制了氢硅烷化在某些粘合应用中的适用性，因此必须使用底漆或其他促进粘合力的技术来提高粘合强度。

### 2.3 锡催化缩合硫化系统

缩合硫化或锡催化硫化是一种成熟的交联化学方法，用于开发硅树脂弹性体摩擦剂。图5 是使用锡催化剂从硅烷醇中生成含乙酰氧基有机硅的缩合硫化化学实例。在此过程中，锡基催化剂（如二月桂酸二丁基锡或辛酸亚锡）可促进硅锥聚合物链上的硅醇（Si-OH）基团之间的缩合反应。缩合硫化机理会产生水作为副产品，因此必须在加工过程中控制水分。

根据反应物的选择（氢[泡沫系统]、硅醇、烷氧基、乙酰氧基、肟），可以使用这种化学方法加入各种离去基团。缩合硫化硅树脂弹性体具有室温下快速硫化、与填料和添加剂兼容、可灵活配制具有定制特性的材料等优点。然而，由于担心残留催化剂可能导

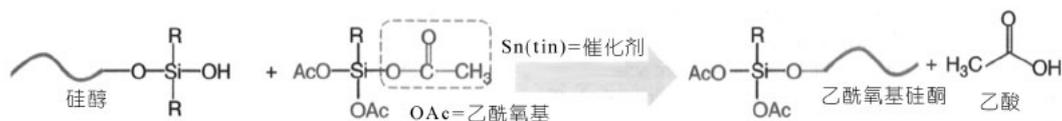


图5 使用锡催化剂合成乙酰氧基硅酮的缩合硫化化学示意图

致毒性和可萃取性，缩聚硫化硅树脂弹性体在某些医疗器械应用中的使用受到了限制。因此，有必要仔细考虑催化剂的选择和加工条件，以确保锡催化硅树脂弹性体在特定应用中的安全性和适用性。

通常情况下，锡催化硅橡胶可以开发出各种硬度的产品，并具有不同的硫化时间和脱模时间。它们具有较高的耐高温性能，可在室温下硫化。与铂硫化体系相比，锡硫化体系成本更低，而且不易受抑制。由于锡硫化体系能够在室温下硫化，因此可以在更低的温度下硫化而不影响其物理性能。如前所述，由于锡催化剂的毒性，使用这种化学成分生产的硅橡胶不符合美国食品及药物管理局（FDA）关于食品和皮肤接触应用的标准；与铂硫化硅橡胶相比，锡硫化硅橡胶的毒性更低，更容易被抑制。与铂硫化硅橡胶相比，锡硫化硅橡胶的收缩率更高。锡硫化硅树脂弹性体在长期使用后往往会失去弹性和强度。

## 2.4 紫外线硫化系统

利用紫外线（UV）进行交联是一种新兴的交联方法，在医用硅树脂弹性体中具有潜在的应用价值。在典型的紫外线交联化学反应中，有机硅配方中会加入光引发剂，在紫外线照射下引发交联。紫外线硫化具有硫化时间快、硫化深度控制精确以及与敏感基材兼容等优点。紫外硫化硅树脂弹性体具有优异的机械性能、光学清晰度和生物相容性，因此适用于光学、微流体和植入式医疗设备。

紫外线硫化硅树脂弹性体橡胶最常见的优点是即使在低温下也能实现高速硫化。这使得硅橡胶可以与热敏感材料结合使用。由于硫化速度快，从几秒钟到几分钟不等，这种交联技术可以提高效率，节约成本。由于后聚合化学策略的简便性，紫外线交联可用于开发用途广泛的有机硅。然而，与光穿透深度、材料厚度和光引发剂毒性有关的难题需要进一步优化，才能在医疗应用中广泛采用。通常情况下，有限的硫化深度，尤其是在材料的较厚部分，会导致无法完全硫化，这就需要额外的步骤来确保硫化时间的一致性。

紫外线引发的硫化可能会受到氧化物的抑制，导致表面层发粘或未硫化。为减轻这种影响，建议在硫化过程中进行惰性气体吹扫或表面处理，以创造一个无氧环境。需要注意的是，紫外线硫化硅树脂弹性

体通常比传统的热硫化或室温硫化硅树脂弹性体更昂贵。成本较高的原因在于紫外线硫化所需的特殊配方和添加剂，以及制造工艺复杂程度的增加。紫外线硫化硅树脂弹性体的保质期是有限的，因为随着时间的推移，有可能过早硫化或降解。

因此，暴露于热、光和湿气等因素会加速降解过程，导致材料的性能发生变化。根据硅树脂弹性体中存在的化学功能，可以使用不同类型的光敏剂。例如，安息香醚类光引发剂可通过诺里什 I 型机理引发聚合，它与多种单体和低聚物兼容，可用于需要在低紫外线强度下快速硫化的配方中。

同样，在化学相容性方面，苯乙酮衍生物与安息香醚衍生物表现出相似的特性；然而，与其他光引发剂相比，苯乙酮衍生物的效率较低，需要更高的浓度才能达到最佳硫化效果。硫杂蒽酮衍生物是一种高效光引发剂，可通过 Norrish II 型机理启动聚合反应，由于其吸收光谱，特别适用于需要长波紫外光（>350 纳米）的配方。

硫杂蒽酮具有优异的硫化性能，可与多种单体和低聚物相容，但价格可能比其他光引发剂昂贵。光引发剂的选择取决于各种因素，如具体的硫化要求、与其他配方成分的相容性以及硫化硅树脂弹性体的预期特性。

## 2.5 混合交联系统

混合交联系统结合了多种硫化方法，以充分利用每种方法的优势。例如，过氧化物硫化和加成硫化的组合可改善硫化动力学、提高机械性能并降低对硫化抑制的敏感性。混合系统能够为特定应用定制有机硅弹性体，使制造商在优化加工参数的同时获得所需的性能特征。

混合交联体系的最新进展主要集中在提高生物相容性、耐用性和医疗设备制造的加工效率上。一些常用的化学物质包括硫醇-烯、胺-环氧/酸酐/降冰片烯化学物质、用于共价相互作用的氢化物-醇，以及用于共价相互作用的氢键或离子相互作用。

## 3 结论

有机硅弹性体在医疗设备制造中起着至关重要的作用，具有无与伦比的生物相容性、耐用性和多功能

（下接第18页）