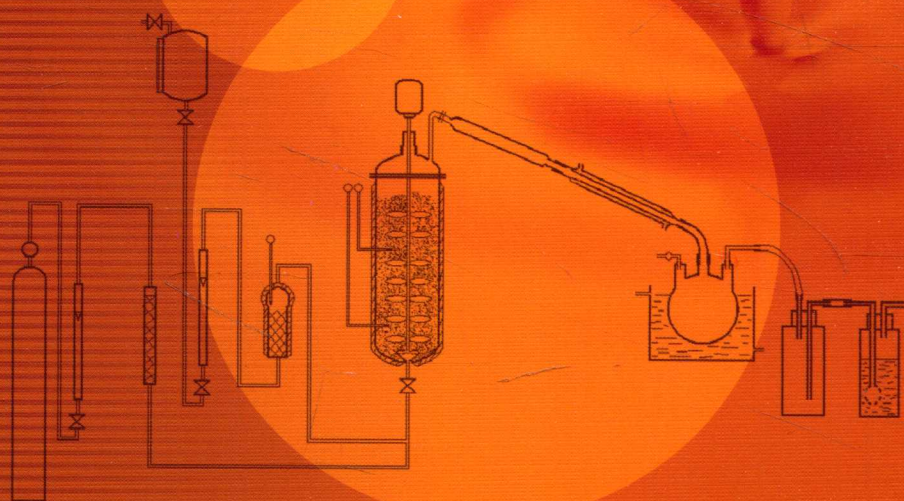


姜承永 编著

有机硅化学工艺实验

EXPERIMENT
OF ORGANOSILICON CHEMICAL TECHNOLOGY



化学工业出版社

姜承永 编著

有机硅化学工艺实验

EXPERIMENT
OF ORGANOSILICON CHEMICAL TECHNOLOGY



化学工业出版社

· 北京 ·

该书共分三篇，分别介绍有机硅化学与专业实验知识技能；有机硅化学工艺实验；有机硅化学工艺实验设计与扩展应用。重点通过 65 例化学工艺实验实例，对各类有机硅应用助剂、有机硅单体、中间体及硅烷、硅油、硅橡胶、硅树脂、硅烷偶联剂、聚硅烷的实验室制备技术进行了论述。每个实验包括实验目的与要求、基本原理、试剂与器材、实验操作、实验结果，且书后附思考题和参考答案。

该书以实例说明具体工艺，实用性、参考性强，可供从事有机硅实验室合成、生产和应用的技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机硅化学工艺实验/姜承永编著. —北京: 化学工业出版社, 2015. 9

ISBN 978-7-122-24475-8

I. ①有… II. ①姜… III. ①有机硅化合物-化工生产-实验 IV. ①TQ264.1-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 143425 号

责任编辑: 赵卫娟

装帧设计: 刘丽华

责任校对: 吴 静

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 18 $\frac{3}{4}$ 字数 383 千字 2015 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究

在中国，不依赖石油产品作原料的有机硅合成材料的发展速度是比较快的。目前，生产基本原料甲基氯硅烷单体的工厂有十多家，制造各类下游产品的工厂有数百家。中国的有机硅材料中的热硫化硅橡胶和室温熟化硅橡胶的年产量都已经超过 10 万吨。有机硅产业在中国的发展如日方中，无论是硅橡胶、硅油、硅树脂、硅烷偶联剂和其他含硅有机高分子材料的发展都还有巨大的空间。

世界上有机硅跨国公司都在不断地发展，对这样一个重要学科中国人岂能落人之后！无论是为了发展中国的有机硅产品，或是做强中国的有机硅产业，都需要一大批深谙有机硅化学的中国学者；培养、强化一支高素质的科技队伍。

原化工部晨光化工研究院我的老同事姜承永教授高工，20 世纪 60 年代北京大学研究生毕业后来到地处四川的晨光院，一直从事有机硅生产和科学研究。经过 40 多年实践和磨炼的他，深谙有机硅化学工艺开发改进和新产品研制都离不开化学工艺试验。现已商品化的有机硅产品数以千计，制备时使用的化学工艺手段很是广泛，因此熟练掌握与有机硅相关的各种专业实验是十分重要的，特别是初入有机硅领域的各类人员，尤其迫切需要有机硅化学工艺实验的实践。他在古稀之年仍十分关心中国有机硅产业的发展，他花了多年时间，认真总结了的学习心得和实践经验，将现阶段比较常用、经典的有机硅化学工艺实验相关的基础知识和实验操作等资料精选、汇编成书。此书既可作为从事有机硅研究开发的新人的起步工具书，也可作为业内外人士系统了解有机硅化学时的参考，故此书对有兴趣钻研有机硅学科的人们都会有裨益的。



2015 年 3 月

经过几十年的磨炼发展,中国的有机硅产业已经取得长足进步,我国现已成长为有机硅材料生产应用大国,但要达到有机硅技术强国,还需要走相当长的路程。就我国有机硅产业生产技术和应用开发层面与有机硅产业强国相比较,突出差距在于基础科学研究投入不足,缺少技术创新,国内有机硅企业的市场竞争力不强。关于有机硅产业如何向更高层次发展的问题,业内有识之士都瞩目于培养组建高素质的科技队伍,强化基础科学研究,跟随现代科学技术发展步伐,研究开发具有自主知识产权的新技术新产品。

化学是一门实验科学,不仅基础化学研究需要实验探索,有机硅化学工艺开发改进和新产品研制都离不开化学工艺试验。自1986年以来,国内相继出版了多种版本有机硅化学与工艺方面的图书,其中,杜作栋等编著的《有机硅化学》(1990年)和幸松民等编著的《有机硅合成工艺及产品应用》(2000年)等专著,为指导有机硅科学研究和推动产业发展,发挥了积极促进作用。有机硅科学研究和生产技术改进经常需要进行试验探索和验证,但国内尚缺少公开出版的有关有机硅实验方面的图书,国外也未见此类专业著作。编者本人多年从事有机硅科研生产,深刻认识有机硅专业实验的重要性,特别是初入有机硅领域的技术人员,尤其迫切需要有机硅化学工艺实验培训参考资料。有鉴于此,在有机硅行业前辈和同仁的督促鼓励之下,总结本人的学习心得和实践经验,将有机硅化学工艺实验相关的基础知识和实验操作等资料汇编成书,但愿可作为有机硅研究开发的起步工具书,也是本人对我国有机硅产业宏伟建筑加添的一块砖瓦,希望对有机硅同仁有所助益。

全书共分三个主要部分。上篇,有机硅化学与专业实验知识技能,内分3章:第1章概述有机硅化学基础知识;第2章概述有机硅产业和有机硅产品;第3章有机硅化学工艺实验知识与技能,简单介绍化学实验室规则和安全知识,较为详尽地叙述化学工艺实验常用仪器设备及基本操作方法。中篇,有机硅化学工艺实验,将有机硅工业生产技术予以实验室模拟,按分项实验分别叙述实验目的与要求、基本原理、试剂与器材、实验操作、实验结果、思考题、参考文献等;中篇内分7章:第4章有机硅应用助剂,开列7项实验;第5章有机硅单体、中间体及硅烷,开列17项实验;第6章硅油,开列8项实验;第7章硅橡胶,开列18项实验;第8章硅树脂,开列6项实验;第9章硅烷偶联剂,开列7项实验;第10章聚硅烷,开列2项实验。下篇,有机硅化学工艺实验设计与扩展应用,内分2章:第11章有机硅化学工艺实验设计,说明有机硅化学工艺实验设计的目的与要求,概述有机硅化学工艺实验设计的基本原则与方法,列举参考示例介绍各类有机硅化学工

艺实验设计；第12章有机硅化学工艺实验扩展应用，简单说明有机硅化学工艺实验结果的直接应用，延伸说明有机硅化学工艺实验结果的扩展应用。

本书附有机硅化学工艺实验思考题参考答案，深入说明相关实验的基本原理，强调安全操作注意事项，附加介绍有关实验的扩展应用。另外附录：常用元素相对原子质量、有机硅化学工艺实验室常用化学品的安全性能、化学工艺实验室常用的有机硅化学品的物化参数。

本书在编写过程中，得到有机硅行业前辈和同仁们的鼓励与指导；长期从事有机硅研究的老朋友提供了宝贵建议；在此一并致谢！

限于编者的水平，书中存在不足和疏漏之处在所难免，敬请专家和广大读者给予批评指正。

姜承永

2015年2月

上篇 有机硅化学与专业实验知识技能

第1章 有机硅化学概述	2
1.1 有机硅化学概念	2
1.2 有机硅化合物类型及其命名	3
1.3 硅元素物理化学性质	6
1.3.1 硅元素的物理性质	6
1.3.2 硅元素的化学性质	6
1.4 硅化学键类型和特点	6
1.4.1 硅-氢键化合物	6
1.4.2 硅-碳键化合物	7
1.4.3 硅-卤键化合物	8
1.4.4 硅-氧键化合物	15
1.4.5 硅-氮键化合物	22
1.4.6 硅-硅键化合物	26
参 考 文 献	29
第2章 有机硅化学工艺概述	30
2.1 有机硅化学和有机硅产业	30
2.1.1 有机硅化学演进简史	30
2.1.2 有机硅产业发展简史	31
2.2 有机硅产品生产与应用	32
2.2.1 有机硅产品名称与分类	32
2.2.2 有机硅产品生产工艺简介	33
2.3 有机硅产品性能与应用	34
2.3.1 有机硅产品基本性能	34
2.3.2 有机硅产品主要应用	35
参 考 文 献	35
第3章 有机硅化学工艺实验知识与技能	36
3.1 实验室规则及安全知识	36
3.1.1 化学工艺实验室规则	36
3.1.2 实验操作者注意事项	37

3.1.3	实验室安全知识	37
3.2	化学工艺实验常用仪器设备及基本操作方法	40
3.2.1	玻璃仪器	40
3.2.2	化学瓷器	44
3.2.3	加热、保温、冷却装置与温度测量调控	45
3.2.4	减压装置与真空度调控	48
3.2.5	称量仪器与称量操作	49
3.2.6	搅拌装置与搅拌调控	50
3.2.7	固相/液相的分离与处理	51
3.2.8	萃取和洗涤	53
3.2.9	蒸馏	55
3.2.10	化学物料干燥	57
3.3	有机硅化学工艺实验学习方法	58
3.3.1	有机硅化学工艺实验目的与要求	58
3.3.2	有机硅化学工艺实验学习方法	59

中篇 有机硅化学工艺实验

第4章 有机硅应用助剂 63

实验1	四甲基氢氧化铵硅醇盐的制备	63
实验2	氢氧化钾硅醇盐的制备	66
实验3	磷酸硅氧烷酯的制备	67
实验4	用作催化剂的离子交换树脂预处理	69
实验5	铂催化剂的制备	71
实验6	钛酸酯螯合物的制备	73
实验7	硅氮烷改性处理白炭黑	75

第5章 有机硅单体、中间体及硅烷 79

实验8	流化床反应器模拟演示实验	79
实验9	直接法合成甲基氯硅烷演示实验	81
实验10	直接法合成苯基氯硅烷	85
实验11	热缩法合成甲基苯基二氯硅烷	88
实验12	格利雅法合成二苯基二氯硅烷	90
实验13	格利雅法合成甲基苯基乙氧基硅烷	94
实验14	伍兹法合成甲基苯基二乙氧基硅烷	97
实验15	四氯化硅乙醇解制备正硅酸乙酯	100
实验16	醇解法制备甲基三甲氧基硅烷	104
实验17	酰氧化反应制备甲基三乙酰氧基硅烷	107

实验 18	酮肟化反应制备甲基三丙酮肟基硅烷 (甲苯溶液)	109
实验 19	醇解/水解反应制备聚甲基三乙氧基硅烷	110
实验 20	硅氢加成法制备正辛基三乙氧基硅烷	114
实验 21	二甲基二氯硅烷水解反应	117
实验 22	裂解反应制备二甲基硅氧烷混合环体 (DMC)	119
实验 23	甲基苯基二氯硅烷水解裂解反应制备甲基苯基环硅氧烷	121
实验 24	三甲基氯硅烷水解反应制备六甲基二硅氧烷	124

第 6 章 硅油

126

实验 25	浓硫酸催化制备低黏度二甲基硅油	126
实验 26	四甲基氢氧化铵催化制备二甲基硅油	128
实验 27	四甲基氢氧化铵催化制备甲基苯基硅油	131
实验 28	酸性白土催化制备甲基含氢硅油	134
实验 29	阳离子交换树脂催化共聚制备甲基含氢硅油	137
实验 30	氨基硅油的合成及乳化和	140
实验 31	聚醚改性硅油的合成	143
实验 32	乙氧基封端硅油的制备	145

第 7 章 硅橡胶

148

实验 33	甲基乙烯基热硫化硅橡胶生胶的合成	148
实验 34	甲基乙烯基热硫化混炼硅橡胶的制备	151
实验 35	以 DMC 为原料, 四甲基氢氧化铵催化制备室温硫化甲基硅橡胶	153
实验 36	以 DMC 为原料, 氢氧化钾催化制备室温硫化甲基硅橡胶	157
实验 37	以二甲基硅氧烷水解物为原料制备室温硫化甲基硅橡胶	160
实验 38	室温硫化甲基苯基硅橡胶基础聚合物的制备	163
实验 39	双组分缩合型室温硫化填充补强硅橡胶的制备	166
实验 40	单组分脱醇型室温硫化硅橡胶的制备	168
实验 41	单组分脱酸型室温硫化硅橡胶的制备	172
实验 42	单组分脱肟型室温硫化硅橡胶的制备	175
实验 43	加成型液体硅橡胶基础聚合物的合成	178
实验 44	双组分加成型室温/中温硫化硅橡胶的制备	181
实验 45	双组分加成型中温硫化填充补强硅橡胶的制备	184
实验 46	热硫化混炼硅橡胶测试样片制备	187
实验 47	双组分缩合型室温硫化硅橡胶灌注硫化及硫化硅橡胶测试样片制备	189
实验 48	单组分缩合型室温硫化硅橡胶测试样片及粘接副的制备	193
实验 49	双组分加成型室温/中温硫化硅橡胶测试样片制备	197
实验 50	硫化硅橡胶力学性能测试	200

第 8 章 硅树脂 203

实验 51 自甲基乙氧基硅烷制备甲基硅树脂 203
实验 52 自甲基氯硅烷和苯基氯硅烷制备甲基苯基硅树脂 205
实验 53 甲基乙烯基 MQ 硅树脂的制备 208
实验 54 甲基苯基乙烯基硅树脂的制备 211
实验 55 聚苯基硅倍半氧烷的制备 214
实验 56 聚酯改性硅树脂的制备 217

第 9 章 硅烷偶联剂 222

实验 57 直接法合成三甲氧基硅烷 222
实验 58 乙烯基三甲氧基硅烷的制备 224
实验 59 硅氢加成反应制备 γ -氯丙基三氯硅烷 227
实验 60 γ -氯丙基三乙氧基硅烷的制备 229
实验 61 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷的制备 232
实验 62 N - β -氨基乙基- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷的制备 234
实验 63 双-(γ -三乙氧基硅丙基) 四硫化物的制备 236

第 10 章 聚硅烷 240

实验 64 直链型二甲基/二苯基共聚硅烷的制备 240
实验 65 支链型甲基苯基聚硅烷的制备 243

下篇 有机硅化学工艺实验设计与扩展应用

第 11 章 有机硅化学工艺实验设计 248

11.1 有机硅化学工艺实验设计的目标与要求 248
11.2 有机硅化学工艺实验设计基本原则与方法 249
11.3 有机硅工业生产技术实验设计参考 250

第 12 章 有机硅化学工艺实验应用 255

12.1 有机硅化学工艺实验结果的直接应用 255
12.2 有机硅化学工艺实验扩展应用 256

有机硅化学工艺实验思考题参考答案 258

附录 280

上篇

有机硅化学与 专业实验 知识技能

第 1 章 有机硅化学概述

第 2 章 有机硅化学工艺概述

第 3 章 有机硅化学工艺实验
知识与技能

第 1 章

有机硅化学概述

在组成地壳的各种元素中，硅仅次于氧为丰度次多的丰富元素。人们在远古时代就已经开始利用含硅的无机材料制作陶器等生活用品，在当代，陶瓷、玻璃、水泥等建筑材料更是人类社会俯拾即得的建筑材料。与无机硅材料相比较，人们应用有机硅材料的历史却不长，但是由于有机硅材料具备一系列优良性能，特别是在现代科学技术发展中发挥了不可替代的作用。如今有机硅已经发展成欣欣向荣的产业，现已开发了众多类型的有机硅产品，伴随科学技术的进步，还有更高层次的有机硅产品和应用技术等待人们去探索开发。

1.1 有机硅化学概念

有机硅材料是具有一系列优良性能的新材料。有机硅材料包括多种有机硅化合物、聚合物及其后续加工制品。关于有机硅的化学定义，化学界通常采纳萨奥尔 (R. O. Sauer) 和罗乔 (E. G. Rochow) 的观点：“有机硅化合物”，是指含有 Si—C 键且至少有一个有机基是直接和硅原子相连的化合物。如 CH_3SiH_3 、 $\text{ClH}_2\text{CSiCl}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ 等均为有机硅化合物。据此， SiH_4 、 SiC 、 Na_2SiO_3 及 H_3SiCN 等则属于无机硅化合物。至于正硅酸乙酯 $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 及聚硅酸酯等，不含有与硅原子直接相连的有机基团，严格讲并不属于有机硅化合物范畴，但因其与有机硅酸酯（即有机烷氧基硅烷）及聚有机硅酸酯等性能相近，并且较多的硅酸酯经常与有机硅材料协同应用，故习惯上常将它们也列入有机硅化合物的研究范畴中。

在有机硅产业界，依据产品生产和应用的特点，将有机硅化合物和聚合物区分为有机硅上游产品和有机硅下游产品，上游产品主要是指有机硅单体和中间体，下游产品包括硅油、硅橡胶、硅树脂等有机硅聚合物和硅烷偶联剂等。有机硅材料通常泛指有机硅烷、聚硅氧烷和聚硅烷及其后续加工制品等各种有机硅产品。

1.2 有机硅化合物类型及其命名

人们对有机硅的认识和理解有一个发展过程，有机硅的命名也与其发展历史相关。全世界广泛应用的“silicone”（聚硅氧烷，硅酮）这一术语，是在1857年由韦勒（wöhler）在描述具有实验式 R_2SiO 的化合物时，模拟有机酮的化学式 R_2CO 给定的。尽管预期的酮结构 $R_2Si=O$ 实际上并不存在，但是“silicone（硅酮）”这个名称延续下来，并且仍被用于有机硅材料。

在有机硅化学领域中通用有机硅化合物和聚合物的化学命名法则，在有机硅工业生产和应用领域，一般按产品的主体成分、物料形态和应用特点等要素命名有机硅产品，在商业领域则是经常使用商品名称来代表某类有机硅产品。

当今有机硅命名体系是基于萨奥尔（R. O. Sauer）^[1]于1944年的推荐。萨奥尔的那些提议随后被美国化学协会（ACS）^[2]和国际纯化学与应用化学联合会（IUPAC）^[3]接受。其后由IUPAC更新的结果与较早的推荐相比仅有较小的变化。

本书参照中国化学会有机化学名词小组制订的《有机化学命名原则（1980）》^[4]的规定进行命名。

按照物质的化学结构和组成，有机硅化合物和聚合物系列分类命名如下。

（1）硅烷及其衍生物 在有机硅化学中的基本化合物是甲硅烷， SiH_4 。含硅单体按甲硅烷衍生物命名。例如：二氯硅烷（ H_2SiCl_2 ），四溴硅烷（ $SiBr_4$ ），甲基乙基苯基硅烷（ $MeEtPhSiH$ ）。连接于硅原子上的氢无需明确注明，但是假定取代基团上任何键则需要注明被氢化的。按此， $Me(EtO)_2SiH$ 称作甲基二乙氧基硅烷， $PhSiHCl_2$ 称作苯基二氯硅烷， $MeSiPh_3$ 称作甲基三苯基硅烷， $ClCH_2SiHMe_2$ 称作氯甲基二甲基硅烷， $ClCH_2MeHSiCl$ 称作氯甲基甲基氯硅烷， $Cl(CH_2)_3SiEtMe(OEt)$ 称作3-氯丙基乙基甲基乙氧基硅烷，聚硅烷的命名为二硅烷（ H_3SiSiH_3 ）、三硅烷（ $H_3SiSiH_2SiH_3$ ），以此类推。在有机化学中分子链的序号，通常是从关键原子排起，并将最长的分子链看作母体化合物。

由硅原子和氧原子交替组成的聚合物称作硅氧烷。其前缀指明分子链中硅原子的个数。

$(RO)_4Si$ 称之为硅酸的酯，硅酸酯的分子中不含有 $Si-C$ 键，严格讲来，它们并不是有机硅化合物。不过，因为其具有1个或多个化学功能基团OR，这类物质有重要的商业价值，在本书中不再将有机硅酸酯和有机硅化合物区分开，把两种类型结构都作为硅的有机化合物。

与有机醇相似的硅的化合物称之为硅醇。

硅醇的金属盐叫作硅醇盐。

硫的衍生物叫作硅硫烷和硅硫醇。

含有两个或更多杂原子复杂结构的命名（作为最后名称）按惯例冠以氧杂-（oxa-）、氮杂-（aza-）、硫杂-（thia-）、硅杂-（sila-）等名称。

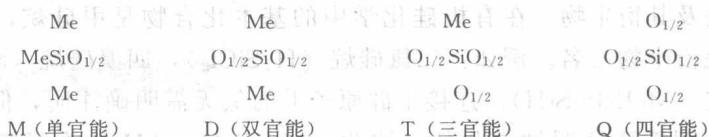
如果结构中含有胺或作为官能团的后缀，该官能团部分有时按照母体化合物，并将含硅部分看作是取代基团。

其它取代类似命名：如硅胺—(H₃SiNH—)，三甲基硅硫—(Me₃SiS—)，硅氧—(H₃SiO—)。

在有机硅化学中，为了简化硅氧烷结构式的写法，除了如同有机化学中习惯以 Me、Et、Pr、Bu、Ph、Vi 及 Ac 分别代表甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、乙烯基及乙酰基等以外，有时通过采用上标字母来表述其它取代，例如，D^H 代表 (MeHSiO)，M^{Ph} 代表 (Me₂PhSiO_{1/2})。

还经常使用某些英文字母符号，以其表示特定的硅氧链节。如下列硅氧烷聚合物及链节单元的简化表述方式：六甲基环三硅氧烷 [(CH₃)₂SiO]₃ 可以记作 D₃；八甲基环四硅氧烷 [(CH₃)₂SiO]₄ 可记作 D₄；六甲基二硅氧烷 [(CH₃)₃Si]₂O 记作 MM 或 M₂；十甲基四硅氧烷 (CH₃)₃SiO(CH₃)₂SiO(CH₃)₂SiOSi(CH₃)₃ 记作 MD₂M；聚二甲基硅氧烷 (CH₃)₃SiO[(CH₃)₂SiO]_nSi(CH₃)₃ 记作 MD_nM；三(三甲硅氧基)甲基硅烷 [(CH₃)₃SiO]₃SiCH₃ 可用 M₃T 表示；四(三甲硅氧基)硅烷 [(CH₃)₃SiO]₄Si 可用 M₄Q 表示等等。

应用英文常用数字前缀的字头来表述硅原子官能度，其代表的有机硅链节如下：



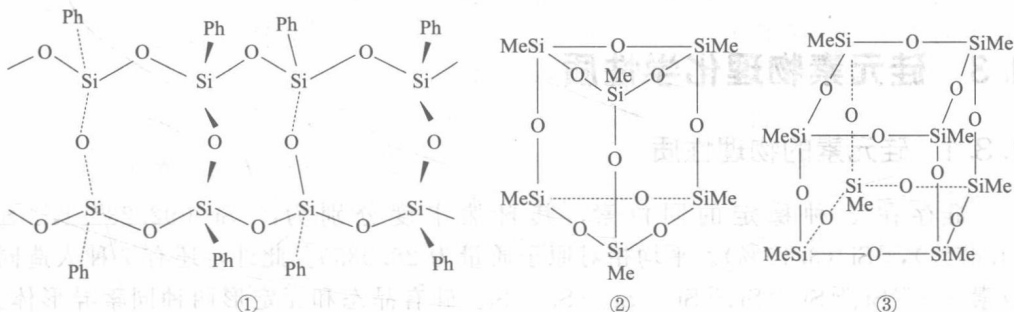
通常，M、D、T、Q 仅代表甲基取代的硅氧烷单元（链节）。倘若硅原子上带有甲基以外的取代基时，则可使用 M'、D'、T' 表示相应的链节，或在字母右上角标上该取代基的符号以示区别。例如，以 M 表示甲基、E 表示乙基、V 表示乙烯基、P 表示苯基、F 表示 3, 3, 3-三氟丙基等。

凡有机基上带有活性取代基（如不饱和烃基、卤素、羟基、氨基、氰基、异氰酸基、羧基、环氧基、甲基丙烯酰氧基等）的硅烷，统称为碳官能硅烷。碳官能基团可按有机化学命名原则命名。

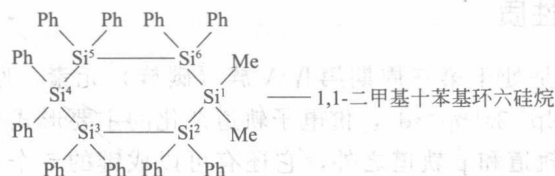
(2) 线型聚合物 以重复的 Si—Y 键为主链的线型聚合物，可用通式：R₃SiY(R₂SiY)_nR 表示。式中，R 为烷基、链烯基、芳基、卤素、烷氧基及酰氧基等；n ≥ 1 的整数。当 Y 为氧 (—O—) 或亚氨基 (—NH—) 时，即为聚硅氧烷或聚硅氮烷，它们是这类化合物中最重要的代表。当 n 值较大时，一般在名称前冠以“聚”字，以示聚合物之意。对于一端或两端带有官能基的聚合物，可在聚字前相应标以希腊文 α- 或 ω-，同时写出端基名称。

(3) 环型聚合物 以重复 Si—Y 键为主链的环型聚合物（单环低聚物）可用通式 $\left[\text{R}_2\text{SiY} \right]$ 表示，或者用简化式 (R₂SiY)_n 表示。当 Y 为氧 (—O—) 或亚氨基 (—NH—) 时，称为环硅氧烷或环硅氮烷。

(4) 立体构型聚合物 由三官能硅烷 $\text{RSi}(\text{OH})_3$ 脱水缩合形成的聚合物, 可用通式 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 表示 (R 为有机基); 若由四官能硅单体如 $(\text{HO})_2\text{RSiCH}_2\text{SiR}(\text{OH})_2$ 脱水缩合形成的产物, 则很难用通式表示。由于立体构型聚合物结构复杂, 使用系统命名法更难以表述。下面介绍的几种立体构型聚合物中, ①为梯形聚硅氧烷 (简称苯梯或苯“T”); ②及③分别称为六甲基六硅倍半氧烷及八甲基八硅倍半氧烷。



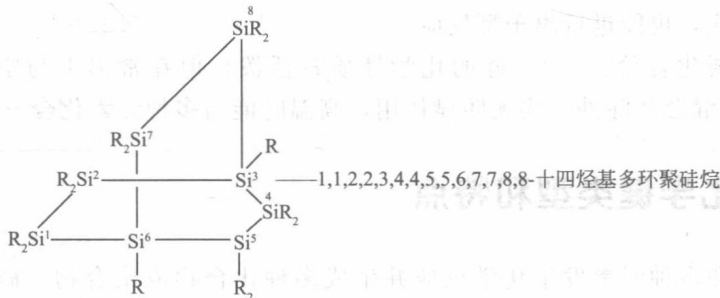
(5) 聚硅烷 这是一类以 $\text{Si}-\text{Si}$ 为主链的聚合物。其中, 线型聚硅烷可用 $(\text{R}_2\text{Si})_n$ ($n \geq 2$) 表示; 环状聚硅烷可用 $(\text{R}_2\text{Si})_m$ ($m \geq 4$) 表示。此外, 还有支链型及多环型聚硅烷, 举例如下:



$(\text{CH}_3)_3\text{Si}[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ —— α,ω -双(三甲硅基)聚二甲基硅烷

$\langle \text{MePhSi} \rangle_n$ —— 聚甲基苯基硅烷

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{SiH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ —— 1,1,1,3,3,3-六甲基-2-(三甲硅基)三硅烷



(6) 含金属或准金属原子或原子团的有机硅化合物 含金属或准金属原子或原子团的有机硅化合物可用通式: $(\text{R}_3\text{Si})_n\text{M}$ 及 $(\text{R}_3\text{SiY})_m\text{M}$ 表示。式中, Y 为氧及亚烷基等; M 为 Li、Na、K、B、Al、Si、Sn、Ce、Ti、Zr、As、Sb、VO、PO、AsO、 SO_2 等。其命名法举例如下:

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiK}$ ——三苯基硅基钾

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiONa}$ ——三苯基硅醇钠

$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{B}$ ——三(三甲硅氧基)硼

$[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_4\text{Sn}$ ——四(三甲硅基亚甲基)锡

倘若金属杂原子取代部分硅原子进入聚合物主链, 则称为杂(金属)硅氧烷, 如铝硅氧烷、锡硅氧烷、钛硅氧烷等。

1.3 硅元素物理化学性质

1.3.1 硅元素的物理性质

硅存在 3 种稳定的同位素, 其自然丰度分别为: ^{28}Si (92.23%), ^{29}Si (4.67%), ^{30}Si (3.10%)。平均相对原子质量为 28.0855。此外, 还有 7 种人造同位素—— ^{24}Si 、 ^{25}Si 、 ^{26}Si 、 ^{27}Si 、 ^{31}Si 、 ^{32}Si 、 ^{33}Si 。硅有晶态和无定形两种同素异形体。晶态硅硬而脆且有光泽。硅具有半导体性质, 又称为准金属元素。密度 $2.33\text{g}/\text{cm}^3$, 熔点 1414°C , 沸点 2355°C 。热导率 (298.2K) $1.49\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$, 比热容 (300K) $702\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。无定形硅为灰黑色粉末, 实际是微晶体。

1.3.2 硅元素的化学性质

在元素周期表中, 硅是处于第三周期第 IV A 族(碳族)元素, 原子序数 14。硅原子核外电子: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^0$, 价电子轨道杂化的主要形式是 sp^3 , 硅原子的核外电子轨道除了 s 轨道和 p 轨道之外, 它还有可以成键的 5 个空的 d 轨道, 因此硅的配位数可以超过 4。硅原子能够失去电子显示正化合价, 也能够接受电子显示负化合价。硅与各种非金属元素形成的是共价键, 因为硅的电负性较小, 构成共价键时共享电子对偏向于电负性较大的元素, 即形成的共价键有一定的离子化成分, 相当于 $\text{Si}^{\delta+}-\text{Y}^{\delta-}$ 的极化形式, 正因如此, 很多有机硅化合物既能进行自由基型反应, 也能进行离子型反应。

硅的主要化合价: +4。硅的化学性质较活泼, 但在常温下与空气、水和酸(氢氟酸或其混合酸除外)均无明显作用, 高温时能与多种元素化合。

1.4 硅化学键类型和特点

硅可以和多种元素发生化学反应并生成多种化合物或聚合物。硅与不同元素反应生成各类化学键分述如下。

1.4.1 硅-氢键化合物

硅和氢的化合物称为硅烷。最简单的硅烷是 SiH_4 。 $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$ 称为二硅烷;

$\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_3$ 称为三硅烷……。与烃类化合物系列类似，硅-氢化合物系列称之为聚硅烷，其通式为 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 。

1.4.1.1 硅-氢键化合物的合成

有多种方法可以制得硅-氢化合物。最早期探索合成硅烷的方法是用无机酸分解硅化物制得硅烷，例如：



还可以用硅-卤素化合物或硅-烷氧基化合物与金属氢化物反应，或在高温下用氢还原硅-氯键化合物等化学反应制备硅烷。在直接法合成甲基氯硅烷单体技术充分发展的当代，工业应用的含硅-氢键有机硅单体主要来源于合成目标产物二甲基二氯硅烷反应的副产物，其中包括 HSiCl_3 、 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ 等。

1.4.1.2 硅-氢键化合物的化学性质

硅-氢键要比碳氢键弱得多，因此硅烷的化学性质相当活泼。它容易和多种化学物质发生化学反应，硅烷中的氢原子如果被烷基或芳基逐步取代，硅-氢键的化学活性也随之渐次减弱。

元素周期表中大部分元素都能与硅氢化合物中的 $\text{Si}-\text{H}$ 键反应，硅-氢键与周期表中第ⅣA、ⅥA、ⅦA族元素的反应，经常被用于有机硅化合物的合成制备。

在铂系催化剂存在下，硅-氢化合物与不饱和烃进行加成反应，其结果形成硅-碳键。此化学反应经常被用于加成型硅橡胶或硅树脂的交联固化。

在高温下，硅-氢键可以与芳香烃、脂肪烃基卤素发生缩合反应，硅-氢键中的氢被取代，脱去卤化氢或氢气，此反应也形成硅-碳键。

硅-氢化合物容易被氧化。最简单的硅烷与氧可发生剧烈反应，如 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 Si_4H_{10} 等接触空气即会自燃甚至爆炸。将氯原子或烃基引进硅烷分子中，可抑制这种自燃倾向，但仍很容易被氧化。

硅-氢化合物可被水、酸、碱分解。硅氢化合物的水解反应需要有催化剂，一般玻璃仪器的碱性就足以催化水解反应发生。无机碱、有机碱都是硅氢化合物水解反应的强催化剂。在有催化剂存在时，硅氢化合物容易与醇、酚或酸反应，如无催化剂则反应比较困难，甚至不发生反应。有效的催化剂种类很多，如碱金属的氧化物、氢氧化物、烷氧基化合物、有机碱、金属（Zn、Al、B、Sn、Cr、Co、Pt、Pd）的卤化物及其它金属Ni、Fe、Cu、Co、Pd、Pt等。

硅氢化合物中的氢原子可以被卤素取代，其反应方式有两种，其一是卤素直接与 $\text{Si}-\text{H}$ 键作用，其二是有机卤化物或无机卤化物对硅氢化合物的卤化。

1.4.2 硅-碳键化合物

硅-碳键化合物和聚合物是有机硅化学的基础物质。硅-碳键化合物和聚合物的合成与应用是有机硅化学的基本内容。

1.4.2.1 硅-碳键化合物的合成

合成硅-碳键化合物的化学方法有多种，其合成路线分为两大类：一类是将元