



“十二五”国家重点图书
合成树脂及应用丛书

有机硅树脂 及其应用

■ 赵陈超 章基凯 编著



化学工业出版社



“十二五”国家重点图书
合成树脂及应用丛书

有机硅树脂 及其应用

■ 赵陈超 章基凯 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

有机硅树脂是一类高性能特殊材料，也是近年来发展较快应用较广的新材料之一，一直受到广泛关注。本书较为全面、系统地介绍了有机硅树脂各方面的内容，在阐述有机硅树脂制备的一般知识与基本理论的基础上，深入而系统地介绍了有机硅树脂、改性有机硅树脂的制备方法、性能与应用等。全书共五章，包括概述、有机硅树脂的制备、改性有机硅树脂的制备、有机硅树脂的性能、有机硅树脂的应用及其相关硅胶方面论述等。

本书内容详实丰富，文字浅显，选材新颖，既有一定的理论深度，更有较强的实用性、知识性和手册性，是从事有机硅树脂研究与开发、生产与应用的科技工作者的有益的参考书，并可作为大专院校师生的参考书。也是关心有机硅树脂发展与应用，需要了解这一内容的广大读者必要的工具书和参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机硅树脂及其应用/赵陈超，章基凯编著. —北京：
化学工业出版社，2011.8
(合成树脂及应用丛书)
ISBN 978-7-122-11018-3

I. 有… II. ①赵…②章… III. 有机硅化合物-
合成树脂 IV. TQ322.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 067215 号

责任编辑：仇志刚
责任校对：王素芹

文字编辑：徐雷华
装帧设计：尹琳琳

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）

印刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装订：三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张27 字数522千字 2011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：78.00 元

版权所有 违者必究

京化广临字 2011—29 号

Preface 序



合成树脂作为塑料、合成纤维、涂料、胶黏剂等行业的基础原料，不仅在建筑业、农业、制造业（汽车、铁路、船舶）、包装业有广泛应用，在国防建设、尖端技术、电子信息等领域也有很大需求，已成为继金属、木材、水泥之后的第四大类材料。2010年我国合成树脂产量达4361万吨，产量以每年两位数的速度增长，消费量也逐年提高，我国已成为仅次于美国的世界第二大合成树脂消费国。

近年来，我国合成树脂在产品质量、生产技术和装备、科研开发等方面均取得了长足的进步，在某些领域已达到或接近世界先进水平，但整体水平与发达国家相比尚存在明显差距。随着生产技术和加工应用技术的发展，合成树脂生产行业和塑料加工行业的研发人员、管理人员、技术工人都迫切希望提高自己的专业技术水平，掌握先进技术的发展现状及趋势，对高质量的合成树脂及应用方面的丛书有迫切需求。

化学工业出版社急行业之所需，组织编写《合成树脂及应用丛书》（共17个分册），开创性地打破合成树脂生产行业和加工应用行业之间的藩篱，架起了一座横跨合成树脂研究开发、生产制备、加工应用等领域的沟通桥梁。使得合成树脂上游（研发、生产、销售）人员了解下游（加工应用）的需求，下游人员了解生产过程对加工应用的影响，从而达到互相沟通，进一步提高合成树脂及加工应用产业的生产和技术水平。

该套丛书反映了我国“十五”、“十一五”期间合成树脂生产及加工应用方面的研发进展，包括“973”、“863”、“自然科学基金”等国家级课题的相关研究成果和各大公司、科研机构攻关项目的相关研究成果，突出了产、研、销、用一体化的理念。丛书涵盖了树脂产品的发展趋势及其合成新工艺、树脂牌号、加工性能、测试表征等技术，内容全面、实用。丛书的出版为提高从业人员的业务水准和提升行业竞争力做出贡献。

该套丛书的策划得到了国内生产树脂的三大集团公司（中国石化、中国石油、中国化工集团），以及管理树脂加工应用的中国塑料加工工业协会的支持。聘请国内 20 多家科研院所、高等院校和生产企业的骨干技术专家、教授组成了强大的编写队伍。各分册的稿件都经丛书编委会和编著者认真的讨论，反复修改和审查，有力地保证了该套图书内容的实用性、先进性，相信丛书的出版一定会赢得行业读者的喜爱，并对行业的结构调整、产业升级与持续发展起到重要的指导作用。

袁晴棠

2011 年 8 月

Foreword 前言



聚硅氧烷是第一个在工业上获得应用的元素高分子，也是元素有机高分子领域中发展最快的一个分支。自 20 世纪 40 年代问世以来，有机硅就以其独特的结构而具有许多优异的性能，如良好的耐高低温性、耐候性、防潮、绝缘、介电性、生理惰性、透气性、表面疏水性以及较低的表面张力、玻璃化温度等，广泛地应用于电子、电器、交通、纺织、造纸、皮革、食品、医药、卫生等部门，是一种很有发展前途的新型绿色材料。

随着聚合的理论和技术的发展，作为有机硅系中的重要产品之一——有机硅树脂受到了国内外学者的高度重视，早在 1937 年美国 J. F. 海德首先制成浸涂电绝缘用玻璃布的有机硅树脂。1943 年美国陶-康宁公司建成甲基苯基硅树脂中间试验工厂，1945 年实现了工业化生产。国内始于 1952 年建立了有机硅产品（硅油、硅橡胶、硅树脂）的研究和工业生产，配合了国民经济和国防工业的发展需要。除单纯的聚硅氧烷的树脂外，相继开发出各种系列和牌号的改性有机硅树脂、有机硅树脂的乳液、固态有机硅树脂、粉末有机硅树脂等，有机硅树脂主要作为绝缘漆（包括清漆、瓷漆、色漆、浸渍漆等）浸渍 H 级电机及变压器线圈，以及用来浸渍玻璃布、玻璃布丝及石棉布后制成电机套管、电器绝缘绕组等。用有机硅绝缘漆黏结云母可制得大面积云母片绝缘材料，用作高压电机的主绝缘。此外，硅树脂还可用作耐热、耐候的防腐涂料，金属保护涂料，建筑工程防水防潮涂料，脱模剂，黏合剂以及二次加工成有机硅塑料，在电子、电气和国防工业中，作为半导体封装材料和电子、电器零部件的绝缘材料等领域的应用也日趋广泛，相关的理论研究也得到了发展。

本书以编者在长期技术积累的基础上，整理以往编写发表的资料和文章，并参考了近年来国内外有关有机硅树脂合成及有机硅树脂应用技术的专著及论文编写而成，比较全面阐述和总结了各种类型有机硅树脂合成与应用技术，试图为从事有机硅树脂合成与应用技术开发这一领域工作的人们提供参考与帮助。在编写过程中，参

考并引用了国内外同行专家的文献资料，在此表示感谢。

有机硅树脂作为一类新型的高科技材料，其品种层出不穷，应用技术日新月异，限于编者水平和时间仓促，书中可能有不少疏漏之处，敬请诸位同行专家和广大读者给予补充和指正，不胜感谢。

编者

2011年3月于上海



第 1 章 绪言 1

1.1 有机硅发展简史	2
1.1.1 有机硅化学的发展历程	2
1.1.2 有机硅工业发展状况	5
1.2 硅树脂的结构单元	7
1.3 硅树脂的分类	9
1.3.1 按主链结构来划分	9
1.3.2 按照交联固化反应机理划分	10
1.3.3 按照固化条件来区分	11
1.3.4 按照产品的形态区分	12
1.4 有机硅材料技术发展趋势	13
1.4.1 交联方式	13
1.4.2 聚合物的化学改性	14
1.4.3 配合技术和新型添加剂	15
参考文献	16

第 2 章 有机硅树脂的制备 18

2.1 有机硅单体的制备	18
2.1.1 有机金属合成法	19
2.1.2 直接合成法	23
2.1.3 硅氢加成法	25
2.1.4 热缩合法	28
2.1.5 歧化(再分配)法	31
2.2 重要的有机硅单体及其性质	33
2.2.1 有机氯硅烷单体的性质	33
2.2.2 有机硅醇	36
2.2.3 有机烷氧基硅烷	37
2.2.4 有机酰氧基硅烷	38
2.2.5 有机硅胺	39
2.2.6 甲基苯基二氯硅烷	39
2.2.7 含有机官能团的有机硅烷	39
2.3 有机硅树脂的制备原理	40
2.3.1 有机硅树脂合成路线	40

2.3.2	有机硅树脂的合成工艺过程	41
2.3.3	有机硅树脂的合成主要工序	42
2.4	有机硅树脂的配方设计原则	43
2.4.1	R/Si 值, Ph/R 值	44
2.4.2	取代基的类型	46
2.5	纯硅树脂的制备及实例	47
2.5.1	缩合型硅树脂的制备	47
2.5.2	过氧化物型硅树脂的制备	63
2.5.3	加成型硅树脂的制备	64
	参考文献	65

第3章 改性有机硅树脂的制备 68

3.1	醇酸树脂改性有机硅树脂	69
3.1.1	有机硅改性醇酸树脂的物理法	69
3.1.2	有机硅改性醇酸树脂的化学法	70
3.1.3	有机硅改性醇酸树脂的合成工艺及其性能	71
3.1.4	有机硅改性醇酸树脂实例	76
3.2	有机硅改性聚酯树脂	82
3.2.1	物理共混法	82
3.2.2	化学改性法	83
3.2.3	大分子共聚改性法	83
3.2.4	单体共聚改性法	90
3.3	环氧树脂改性有机硅树脂	93
3.3.1	共混改性	94
3.3.2	共聚改性	99
3.3.3	实例	114
3.4	酚醛树脂改性有机硅树脂	118
3.4.1	有机硅改性酚醛树脂的经典制法	120
3.4.2	影响有机硅改性酚醛树脂性能的因素	121
3.4.3	有机硅改性酚醛树脂的制备实例	124
3.5	丙烯酸树脂改性有机硅树脂	128
3.5.1	改性原理	129
3.5.2	物理共混法	129
3.5.3	化学改性法	130
3.6	有机硅改性聚酰亚胺的合成	141
3.6.1	改性原料和方法	142
3.6.2	共聚改性法制备有机硅改性聚酰亚胺	143
3.7	有机硅改性聚氨酯树脂	157
3.7.1	物理改性	158

3.7.2	化学改性	159
3.8	有机硅改性氟树脂	177
3.8.1	物理共混法	178
3.8.2	化学改性	181
3.9	有机硅改性其他树脂	188
3.9.1	有机硅改性聚烯烃	188
3.9.2	有机硅改性 SBS	190
3.9.3	反应性有机硅改性肉桂酸酯类紫外线吸收剂	191
3.9.4	硅氧烷改性聚碳酸酯	193
3.9.5	有机硅改性聚异丁烯	193
3.9.6	硅氧烷改性聚氯乙烯	194
3.9.7	有机硅改性腰果酚醛聚合物	195
3.9.8	硅氧烷改性聚苯乙烯	196
3.9.9	有机硅改性菜油皮革加脂剂	196
3.9.10	硅氧烷改性聚酰胺	198
3.9.11	有机硅改性三聚氰胺甲醛树脂	199
3.9.12	硅氧烷改性聚苯醚	199
3.9.13	有机硅改性萘烯树脂	200
3.9.14	硅氧烷改性聚苯硫醚	202
3.9.15	有机硅改性 VAc/BA/AA 共聚乳液	202
3.9.16	硅氧烷改性聚甲醛或共聚甲醛	204
3.9.17	有机硅改性醋丙乳液	205
3.9.18	硅氧烷改性饱和聚酯	206
	参考文献	207

第 4 章 有机硅树脂的性能 212

4.1	硅树脂组成与性能的关系	212
4.2	耐热性、耐寒性	215
4.2.1	分子结构特点决定硅树脂高耐热性	215
4.2.2	有机硅树脂分子中不同侧基对耐热性的影响	216
4.2.3	与其他有机树脂耐热性比较	218
4.3	电性能(电绝缘性)	222
4.4	耐候性	225
4.5	相容性与防粘性	228
4.6	机械强度——力学性能	228
4.7	耐化学试剂性	230
4.8	憎水性	232
4.9	透湿性	233
4.10	耐辐射性	233
	参考文献	233

5.1 有机硅绝缘漆	235
5.1.1 线圈浸渍漆	238
5.1.2 云母粘接用绝缘漆	243
5.1.3 玻璃布及套管浸渍漆	245
5.1.4 玻璃布层压板用浸渍漆	246
5.1.5 低温或室温固化有机硅漆	247
5.1.6 绝缘覆盖磁漆-有机硅钢片绝缘漆	249
5.1.7 有机硅电器元件用涂料	250
5.1.8 专用有机硅电绝缘涂料	251
5.2 有机硅涂料	253
5.2.1 有机硅耐热涂料	253
5.2.2 耐候涂料	277
5.2.3 耐磨涂料	284
5.2.4 防黏脱模涂料	293
5.2.5 防水、防潮涂料	295
5.2.6 耐核辐照涂料	300
5.2.7 有机硅示温涂料	301
5.2.8 塑料保护用有机硅涂料	302
5.2.9 其他有机硅涂料	303
5.3 有机硅胶黏剂	313
5.3.1 硅树脂型胶黏剂	313
5.3.2 有机硅压敏胶黏剂	329
5.4 有机硅塑料	349
5.4.1 有机硅层压塑料	349
5.4.2 有机硅模压塑料	351
5.4.3 有机硅泡沫塑料	357
5.4.4 微粉及梯形聚合物	358
5.5 有机硅改性密封胶	358
5.5.1 有机硅改性密封胶的原料	359
5.5.2 典型配方	361
5.5.3 硅改性密封胶的特点	365
5.5.4 技术进展	366
5.6 有机硅树脂乳液在涂料工业中的应用	368
5.6.1 有机硅乳液作成膜聚合物的特点	369
5.6.2 有机硅乳液涂料实例	370
5.7 有机硅改性聚合物皮化材料	389
5.7.1 有机硅改性丙烯酸树脂	389

5.7.2	有机硅改性聚氨酯	390
5.7.3	有机硅改性硝化棉	392
5.7.4	有机硅改性酪素	392
5.8	有机硅树脂石材防护剂	396
5.8.1	石材防护剂种类	397
5.8.2	有机硅树脂石材防护剂	398
5.8.3	有机硅树脂石材防护剂的制备	400
5.8.4	有机硅树脂石材防护剂性能	400
5.9	有机硅树脂在其他方面的应用	402
5.9.1	有机硅改性环氧树脂的电子封装材料	402
5.9.2	有机硅改性环氧树脂在油墨中的应用	404
5.9.3	有机硅树脂作为补强材料	405
5.9.4	有机硅树脂作为增黏剂	405
5.9.5	有机硅树脂在精纺纯毛织物防缩整理中的应用	406
5.9.6	有机硅树脂在特种纸加工中的应用	408
5.9.7	有机硅改性聚氨酯用作弹性体	408
5.9.8	有机硅改性聚氨酯在医学上的应用	409
5.9.9	水性聚氨酯-含硅丙烯酸酯织物涂层胶	410
5.9.10	有机硅乳液手套涂覆液	411
5.9.11	有机硅乳液用作金属表面的憎水膜	412
5.9.12	有机硅乳液用作脱模剂	412
5.9.13	有机硅改性丙烯酸酯类水基压敏胶	414
	参考文献	415

第 1 章 绪言

硅元素熔点为 1420℃，是世界上分布最广的元素之一，地壳中约含 21.75%，主要以二氧化硅和硅酸盐存在，自然界中常见的化合物有石英石、长石、云母、滑石粉等耐热难熔的硅酸盐材料。二氧化硅熔点为 1710℃。硅和碳是在元素周期表中同属 IV A 族的主族元素，原子序数 14，因此碳、硅两元素具有许多相似的化学性能。最早的研究工作是将硅与碳相类比，一些科学工作者热心追求硅取代碳的分支化学，或结合起来的硅-碳化学。初期研究的是寻找带硅-碳键的化合物的途径和方法，这种键在任何天然物质中是没有已知模型的。天然的硅的化合物是以硅酸盐的形式存在，是几千年来人类最早利用的一种原料。

凡是含 Si—C 键的化合物通称为有机硅化合物，习惯上也常把那些通过氧、硫、氮等使有机基与硅原子相连接的化合物也当作有机硅化合物。有机硅树脂即聚有机硅氧烷是含 Si—O—Si 键、硅原子上至少连接一个有机基团

($\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{—Si—O—} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$ 结构单元，R₁、R₂ 是烷基或芳基) 接成主链的高聚物。Silicone

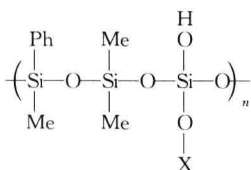
一词，有关词典译为(聚)硅酮，通式为 R₂SiO₂ 与酮 R₂CO 相对应。有的译为“硅珙”，用它泛指含 Si—C 键的单体或聚合的有机硅化合物，有时用作各类有机硅聚合物的集合名词；也有狭义地用来指含 Si—O—Si 键的有机硅聚合物，其中硅原子通过氧原子而相互连接起来，没有被氧占用的硅的

化合价被至少一个有机基团所饱和。其线型聚硅氧烷含有 1000 多个 $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{—Si—O—} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$

单元，称为硅橡胶。少于 1000 个 $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{—Si—O—} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$ 单元的封端线型聚硅氧烷为油状

流体(硅油)，如 Me₃SiO $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{—Si—O—} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ _nOSiMe₃。具有高度交联网状结构的聚有机硅

氧烷，是以 Si—O 键为分子主链，并具有高支链度的有机硅聚合物的是有机硅树脂，又称硅树脂：



Ph 代表芳基，Me 代表甲基，X 代表交联的基团， n 代表聚合度。其通式为 $R_n\text{SiO}_{(4-n)/2}$ ，实际上有机硅氧烷单元也可以用这个化学式表示，基中 n 的值为 1~3。

以硅氧键（—Si—O—Si—）为骨架组成的聚硅氧烷，是有机硅化合物中为数最多，研究最深、应用最广的一类，约占总用量的 90% 以上。有机硅产品含有 Si—O—Si 键，在这一点上基本与形成硅酸和硅酸盐的无机物结构单元相同；同时又含 Si—C 键（烃基），而只有部分有机物的性质，是介于有机和无机聚合物之间的聚合物。由于这种双重性，使有机硅聚合物除具有一般无机物的耐热性、耐燃性及坚硬性等特性外，又有绝缘性、热塑性和可溶性等有机聚合物的特性，因此被人们称为半无机聚合物。由于有机硅产品兼备了无机材料与有机材料的性能，因而有机硅树脂具有比其他有机聚合物更高的热稳定性和较高的抗氧化性。在广泛温度范围里，和其他烃类聚合物相比，有机硅树脂能保持初始的物理性质。它具有耐高低温、电气绝缘、耐臭氧、耐辐射、难燃、憎水、耐腐蚀、无毒无味以及生理惰性优异特性，广泛应用于电子电气、建筑、化工、纺织、轻工、医疗等各行业，应用有机硅的主要功能包括：密封、封装、黏合、润滑、涂层、层压、表面活性、脱膜、消泡、发泡、交联、防水、防潮、惰性填充等。并且随着有机硅数量和品种的持续增长，应用领域不断拓宽，形成化工新材料界独树一帜的重要产品体系，许多品种是其他化学品无法替代而又必不可少。

1.1 有机硅发展简史

1.1.1 有机硅化学的发展历程

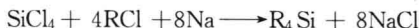
1.1.1.1 创始时期

1863~1880 年，法国科学家弗里得尔（C. Friedel）和克拉夫茨（J. M. Crafts）以及稍后的拉登堡（A. Ladenberg）等做了大量工作。他们已注意到了硅和硅碳化合物，并进行了广泛、深入的研究。将四氯化硅和二乙基锌在封管中加热到 160℃，合成了第一个含 Si—C 键的有机硅化合

物——四乙基硅烷：



1885年，化学家波利斯（Polis）利用伍兹（Wurtz）反应成功地合成了硅的芳烃化合物：

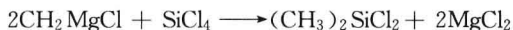


式中，R为苯基、甲基或苯甲基。

此后，弗里得尔与拉登堡不用封管，由二乙基锌与三乙氧基氯硅烷和金属钠反应制得了各种取代基的硅烷，如乙基氯硅烷、乙基乙氧基氯硅烷、苯基氯硅烷等。1863~1903年四十年间是有机硅化学的创始时期，习惯上称为第一期。

1.1.1.2 成长时期

从1904~1937年这一阶段，即1904年英国科学家基平（F. S. Kipping）采用格林纳试剂与四氯化硅成功地合成了含有硅-碳键的化合物——二甲基二氯硅烷，从而为有机硅的研究奠定了基础：



不但合成了许多有机硅简单化合物R—Si—X，而且也出现了环体和线型聚硅氧烷（以—Si—O—Si—键为骨架的材料）。除此以外，在试验过程中发现：得到了含有可水解的官能团的部分烷基取代的硅烷时，二甲基二氯硅烷的化学性质十分活跃，它水解后可生成硅醇，通过硅二醇与硅三醇分子之间的缩合，可以生成硅—氧键为骨架的高聚物原理，打开了有机硅树脂合成道路。这些高聚物有的为油状，有的像树脂状，有的是胶状，这就是今天所得到的各种硅油、硅树脂和硅橡胶，但当时忽视了所见到的聚合现象，未能认识到这一领域中聚合作用的重要性，因此，把这些聚合物作茧自缚为讨厌的副产物分离出来。

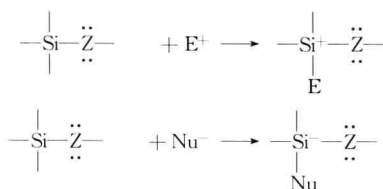
基平在有机硅化学领域工作了45年，前后发表了54篇研究论文，最后他得出结论：有机硅化学领域不能和碳化学相比拟，二者的差别比相同点要大得多：

(1) 相同点 硅烷和碳氢组成的烷一样有四个共价键、同样具有正四面体排列特点。

(2) 不同点

① 硅为第二周期元素，原子共价半径比碳大，不能形成(p-p)π多重键，在与氧结合时只能形成(d-p)π键。硅原子比碳原子大20%，并且要重。

② 硅比碳的电负性小，即硅电正性大。不仅在Si—C键中Si显正电性，而且在Si—H键中也是如此。所以在Si—O、Si—C、Si—H等键中，在化学分解时，硅原子是受亲核试剂(Nu⁻)攻击，而O、C和H等是受亲电试剂(E⁺)的攻击，见下式：



③ 硅的最外层电子排列是 3s3p, 3d 是空轨道, 容易与其他元素形成配位键, 所以在有利条件下, 硅配位数大于 4。

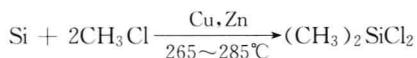
基平被公认为世界有机硅化学的卓越奠基人。他的功绩在于找出了合成有机硅化合物的途径, 并得出了为数众多的明确的有机硅化合物, 奠定了有机硅化学的基础。但这不是当今有机硅化学之起点。

在理论工作方面, 已开始了不对称硅原子化合物的合成, 为有机硅光活性异构物的研究创造了条件。这三十多年是有机硅化学的成长时期, 也是有机硅化学作为系统研究的开始, 习惯上称为第二期。

1.1.1.3 发展时期

美国道康宁公司 (DOW-CORNING CO.) 的海德 (G. F. Hyde)、通用电气公司 (G. E. CO) 的帕特诺得 (W. J. Patnode)、罗乔 (E. G. Rochowt), 认识到有机硅高聚物很有应用前途, 他们对合成高聚物的原料——有机硅单体的合成方法进行了积极改进, 使其走上工业化的道路。到了 20 世纪 30 年代末, 道康宁公司以格氏反应为基础的, 特别是罗乔于 1941 年发明了“直接合成法”合成有机硅树脂中间体——有机氯硅烷的方法, 促进了有机硅树脂工业化时期的到来。使有机硅的生产掀起了一场大革命, 有机硅的工业化生产成为可能, 为有机硅化合物的大规模发展奠定了技术基础。

被称为“直接合成法”合成甲基氯硅烷, 它包括两个步骤: 第一步是让硅石 (SiO₂) 在电炉中煅烧制得纯净的硅块, 再经研磨成为硅粉; 第二步是使氯甲烷在铜催化剂存在下, 与硅粉直接作用生成二甲基二氯硅烷, 其反应式表示如下:



生成物除 (CH₃)₂SiCl₂ 以外, 还有许多副产物, 如 (CH₃)₃SiCl, CH₃SiCl₃, (CH₃)₄SiCl, SiCl₄, CH₃HSiCl₂, SiHCl₃ 以及少量的 H₂、Cl₂、CH₄、C 等。

1944 年美国道康宁公司开始发展有机硅工业, 1947 年美国通电气公司用直接法生产甲基氯硅烷单体, 以后该法为世界各国所采用。在一些主要国家进行工业化生产的同时, 又发明了聚有机硅氧烷的平衡化反应, 并建立了一整套近乎完善的工业化技术。各种性能优异的硅油、硅橡胶、硅树脂、偶联剂相继出现, 大大加快了有机硅的发展, 1938~1965 年这一发展时期习惯称为第三期。

1.1.1.4 繁荣时期

自 1966 年至今,人们除了把已有成果巩固、发展、改进、利用外,又转向有机硅新领域,过去认为不可能合成的化合物,现在也可以合成出来了。近期发展的最快的一支,是硅-金属键化合物,特别是硅与过渡元素形成的化合物,更有理论意义和实用价值。各种发明如雨后春笋般涌现,有机硅化学结出了丰硕的成果。因此从 1966 年以来,人们称为繁荣的第四期。

1.1.2 有机硅工业发展状况

科学发展促进了生产建设,生产部门反过来又对科研提出新要求。在工业上,特别在电器工业上需要耐热材料,但一般有机高聚物远远不能满足要求,人们早已知天然硅酸盐含有一 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键,但又因为是体型的结构,性脆。因此想到只要把硅原子上引入有机基团,即有可能变成线型结构或低度交联的高聚物,从而形成柔韧(或弹性)的材料,其应用范围就变得广泛了。从这个目的出发,开始了有机聚硅氧烷的研究。康宁玻璃厂化学家海德首先把有机硅化学和高分子化学结合在一起,取得了有机硅高分子聚合反应的经验;之后,在他的指导下康宁玻璃厂生产了用于电绝缘玻璃布的有机硅树脂、涂料和浸渍剂。在 1938~1941 年期间,海德与其合作者又研制出了许多聚有机硅氧烷产品。与此同时,道化学(Dow Chemical)公司也开始了聚有机硅氧烷的生产研制,于 1942 年建立了二甲基硅油和甲基苯基硅树脂中试装置。1943 年道化学公司与康宁玻璃公司合资(各 50%)成立了道康宁公司。1947 年通用电气公司成立有机硅部,采用直接法生产甲基氯硅烷,并制造聚硅氧烷产品。

在第二次世界大战以后,由于有机硅树脂耐热的优点,美、德、法、英、日、前苏联等竞相发展,有机硅产品在军工生产的成功应用,使得主要工业国都投入了大量资金进行有机硅的研究和生产,有机硅树脂推向了市场。20 世纪 50 年代,一些有机硅生产企业相继诞生,如,德国瓦克(Wacker, 1951 年)、拜耳(Bayer, 1952 年)、日本信越化学(1953 年)、法国的罗纳-普朗克(Rhone-Poulenc)、美国的联合碳化物(Union Carbide。1956 年,已转入 Witeo 公司)公司等纷纷建立有机硅生产装置。经多次兼并重组,目前世界上生产有机硅产品的主要跨国公司有 DC、GE、Wacker、信越、Rhodia、Degussa、Crompton。后两家公司的有机硅产品主要是硅烷偶联剂。

新中国成立前,我国在有机硅方面的研究和生产是一个空白。新中国成立后,始于 1952 年建立了有机硅产品(硅油、硅橡胶、硅树脂)的研究和工业生产,配合了国民经济和国防工业的发展需要。由于产品基本上都用于高科技领域,需求量十分有限,发展比较缓慢。到 20 世纪 80 年代初,甲基氯硅烷生产不仅规模小(千吨左右),且水平很低(粗单体中二甲基二氯硅