

上海市工业生产比先进比多快好省展览会
化学工业技术交流参考资料

有机硅、聚氯乙烯及其他塑料

路連堉等編



科学技術出版社

有机硅、聚氯乙烯及其他塑料

目 录

1. 有机硅·····路連墀編著 1
2. 有机硅化合物·····沈澤普編 33
3. 聚氯乙烯·····蔣蘭蓀、沈思約編 44
4. 聚苯乙烯·····范新发編 73
5. 羧基甲基纖維(C.M.C.)·····郭坤一編著 101
6. 聚乙烯最近的发展·····樓亨达編 119

1

有 机 硅

目 录

一、工业化简史	2
二、有机硅的基本化学	4
三、有机硅的品种及其应用	7
1. 有机硅树脂	7
2. 有机硅橡胶	8
3. 有机硅液	9
四、生产方法	12
1. 单体的合成	12
2. 单体分馏	19
3. 单体的水解及缩合	21
参考文献	31

一、工业化簡史

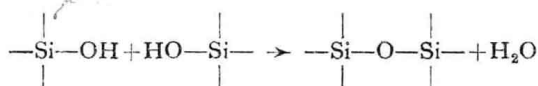
硅是构成天然介石英(SiO_2)的主要成分, 硅化学开始于十九世紀的初期, 最早合成的硅化合物是 SiCl_4 和 SiHCl_3 , Friedel and Crafts 通过 $(\text{Et})_2\text{Zn}$ 及 SiCl_4 的分解反应合成了帶有机基的硅化合物, 并且对这一类的物质(甲基及乙基)作了初步的探討, 为了了解硅化学和碳化学的关系 Friedel and Ladenbury 在 SiHCl_3 , SiCl_4 上又作了很久深入的研究, 并且从 SiCl_4 合成了 $\text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ 他們最大的貢獻是在 1871 年从 $(\text{Et})_2\text{Zn}$ 合成了 $(\text{Et})_2\text{Si}(\text{OEt})_2$, Ladenbury 于 1872 年从 $(\text{Et})_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ 在酸溶液中水解得到油状产物, 并发现这一油状物在 -15°C 仍不冻结, 并且还将苯基代替乙氧基制成了 $(\text{Et})_3\text{SiC}_6\text{H}_5$, 1896 年 Fredel 将 Si 及 Cu 粉混合通入 HCl 气制成 SiHCl_3 , 十九世紀末叶的这些成就对于后来的有机硅化学奠定了基础。

到了二十世紀(1912)Stock 等合成了各种硅烷, 从 SiH_4 到 Si_4H_{10} 及卤代硅烷 SiH_2Br_2 , 并且又由 $(\text{Me})_2\text{Si}(\text{OMt})_2$ 水解而得到油状产物, 他們发现硅烷性質很不稳定, 并发现代入氯基或有机基可使变为稳定, 并且发现代入基的多少及大小可以决定稳定作用的大小。

二十世紀初期在这方面工作最多的要算 Kipping, 在深入探討碳化合物化学及硅化合物化学的規律性上, 他作了以下的工作和論断:

(a) 有机硅化合物水解所成的胶状物是不同于普通分子

的大型分子，这种大型分子是由二个不同分子上的“OH”基脱水而成的氧桥连系而成。



(b)他发现应用格林納試剂可以将有机基代上硅原子而成有机硅化合物，他简化并采用这一方法而使硅有机硅化合物的制备运比采用危险的 R_2Zn 容易。

以上所有这些工作的結論中都沒有說明有机硅化合物的特性及其工业价值，1937 年苏联化学家 Andrianov 首先指出有机硅化合物可用以制造許多种聚合物質，这些聚合物有各种宝贵的性質，他发表了关于烷基代正硅酸乙酯及芳基代正硅酸乙酯的制法及应用方面的系統研究工作報告，1938~1939 年他又发表了关于有机硅单体的工业合成及水解等工作報告。

除了苏联化学家所作的突出貢獻，在另方面有 Staudinger 及 Carothers 等在高分子化学及聚合的理論上所作的研究工作，他們在天然的及合成的高分子物質性質上的研究方面作出了具体而有力的結論，这些由宝贵經驗而形成的結論对一切高分子物及硅有机化合物的近代发展起了决定性作用，起初因为人們对于高分子物沒有得到正确的觀念及研究方法，所以 1872 年以后經過六十多年才找到了工业上的用途和发展。

根据“科学的发生和发展是由生产所决定的”原則，在苏联的社会主义建設中由于工业上广泛的需要这种性質的产品，在二次大战前硅有机化学已在很快的发展，在美国有机硅的发展是被几个公司所壟断，1943 年美国才有 Dow Cor-

ning Co. 的第一个厂全部生产,在第二次大战期间供给军用,战后又有几个厂相继开始生产,硅橡胶是战后才开始生产的。

二、有机硅的基本化学

硅与碳属于同族元素而具有不同原子核半径,由于硅原子半径较大、电荷较多,它与负性元素形成化学键的倾向也较大,这一点形成了硅化学和碳化学规律性的基本不同。

硅化合物的稳定性决定于与它化合的元素的原子半径及电荷多少,半径小而电荷少的或是电负性较强的元素能与硅原子形成坚牢的化学键,极化度大而电负性弱的元素则不易与硅原子形成坚牢的化学键。

几种元素的电负性

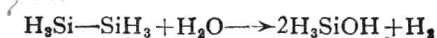
Si	1.8	Br	2.8
H	2.1	Cl	3.0
I	2.4	O	3.5
C	2.5	F	4.0

硅和某些元素的键能(仟卡/克分子)

	C—C	58.6		
Si—Si	42.5		Si—H	75
Si—C	57.6		Si—Cl	85.8
Si—S	60.9		Si—O	89.0
Si—Br	69.3		Si—F	143.0

Si—Si 键远比 C—C 键易于分解,因为它们是由两个电

正性的硅原子相连接的， $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$ 在水的存在下很容易水解：



$\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$ 也很易被 RmgX 等试剂作用而生成单硅烷。

高级硅烷的不稳定性随硅原子的数目而俱增，但当硅烷上代入烷基或芳基后则稳定性可以因而增高，完全烷基或芳基化了的硅烷则相当稳定。

硅卤键 $\text{Si}-\text{X}$ 的卤原子也象烷基或芳基一样的对于硅烷有稳定的作用。

$\text{Si}-\text{C}$ 键几乎是单键的共价键，它的稳定性和形成能都和 $\text{C}-\text{C}$ 键很接近， $\text{Si}-\text{C}$ 键是有机硅分子的重要部分，它供给硅氧键以适当的有机性，下面将有机硅的特性和它的化学构造的关系作一简单介绍。

1. 热稳定性

从键能上看除 $\text{Si}-\text{F}$ 键外硅的化学结构中以 $\text{Si}-\text{O}$ 键为最牢固，它是有机硅高分子物的骨干结构，所以也是有机硅耐热性的主要原因。

从化学组成上来看，有机硅可以说是在无机与有机原理的结合，也可以说是将玻璃构造中部分氧键代以烷基或芳基，有机硅的分子中主要包括两部分，一部分是 $\text{Si}-\text{C}$ 键，它贡献着适当的有机性——韧性、弹性、及可塑性，另外一部分就是 $\text{Si}-\text{O}$ 键，它代表着硅酸盐聚合物的特性——耐高温、耐氧化、耐水，适当的选择与配合可使有机硅的耐热性能达 $180 \sim 250^\circ\text{C}$ 。

2. 热粘度稳定性

热粘度系数上由于硅原子直径较大，它与氧形成较大的键角及硅氧烷的电离特性，在没有外力作用时，聚硅氧烷的分子可能是略呈螺旋形的，加热时螺旋形发生一定程度的伸展，这一变形所引起的粘度增高，可以平衡因热而造成的粘度下降，因为引长分子的粘度要比卷曲分子的粘度大，证明这一点可以看当所代羟基过大过多时，因这一伸缩作用受了阻碍，于是它的热粘度系数就变大，或是将 $\text{Si}-\text{O}$ 键换为 $\text{Si}-\text{C}$ 键时由于键角及偶极作用的改变，其可能引起的伸缩作用较小，它的热粘度稳定性也因而降低。

3. 耐水及介电性：

硅化合物的分子因含有羟基而呈极性，极性的大小不仅是决定于羟基的多少，同时也受着硅原子所代非极性基的影响，非极性的有机基越多或是越大，则硅醇的极性作用越低。

由于硅和氧两种原子的特大亲力含羟基的硅化合物，具有进行脱水缩合生成氧键的倾向，特点是在同一硅原子上有两个羟基时，它们便脱水而成两个氧键而不生成一个双键，三个羟基便生成三个氧键。硅化合物中还没有三键的，也没有醛、酮、肟及腈状的结构。

由于部分缩合的硅氧烷分子上保留有残余的羟基或氢原子，当使用时，这些羟基和氢原子便与接触物体表面的游离羟基结合通过加热脱水，而使它牢固的和该物体连系起来，因而就显露出分子的非极性侧基，同时因加热时，分子伸长使它与物体表面接触点增加，就更牢固而匀密的形成了一层碳氢基的表面，这层碳氢化合物的微膜便产生了拒水的作用。

这样的非极性侧基和硅氧烷聚合体的分子对称性是造成它有高度介电性能的主要原因。

三、有机硅的品种及其应用

1. 有机硅树脂

(1) 绝缘树脂: 根据使用性能, 最优越的是甲基及甲基苯基树脂, 有机硅树脂的主要用途是在电机工业方面, 代表性的用途是马达的绝缘, 马达全部采用有机硅树脂绝缘后可以在高温高湿度下继续操作, 可以耐油, 耐多数化学蒸汽的腐蚀, 并且可以在强负荷及可能超负荷的操作场合使用。

有机硅树脂绝缘的马达不但可以增加操作安全, 还可缩小马达体积, 减轻重量, 因而也节约钢铁, 一只 9 匹的马达只相当于一匹 5 匹的体积。

以玻璃纤维填充的有机硅绝缘材料的平均数值:

介电常数	2.5~4.5
损失角	$1\sim7\times10^{-3}$
绝缘强度	$10^9\sim10^{17}$ 欧/大分
击穿电压	40~60 仟伏/大毫

除马达外, 为了提高安全、可靠、缩小体积重量, 在一般电工器材的绝缘上, 也是需要的。

(2) 耐热涂层树脂: 有机硅树脂的突出性能是耐热, 耐热能力可达 250°C , 特别制备的可达 500°C , 耐水性能达 168 小时, 0.2% 的吸水率, 对于化学腐蚀, 除 100% 的醋酸, 松节油酮类或浓酸, 浓碱外, 一般都可抵抗。

使用时先将施用面彻底洗净, 施用后, 再经高温硬化, 硬化也可以采干燥剂。

最常用的溶剂为甲苯或二甲苯，有时以有机硅与有机涂料混合使用。

(3)层压树脂：有机硅层压材料生产方法大致和酚醛，尿醛层压材料的生产方法相似，因为硬化温度及使用湿度的要求只能用无机填充物，最普通的是玻纖維织物，象其他层压材料一样，有高压及常压两种生产方法，也可以制成层压成形品。

玻布填充的有机硅层压材料可以在 250°C 的温度下 200 小时而不变形。

(4)脱膜树脂：硅化合物对外物的惰性一方面常常造成配合及附着的困难，但利用它的拒水，拒油，拒脏等拒外物性质却给若干分离工作上以很大的帮助，能够用于分离技术的有机硅材料有油状的及树脂两种，比较起来油状脱离剂用途较广，树脂在食品的加工上用途较多。

(5)模塑树脂：近代航空及通讯工程的迅速发展，所需绝缘的器材的性能也大为提高，有些操作条件已不能应用现有的一般器材，在特殊高温高潮湿及强大的电压下只有有机硅树脂制成的零件可以应用，最近的成就已经能用有机硅树脂加以 SiO_2 或玻棉填充制成模塑粉，其成型时间及制件的机械强度可与酚醛塑料相比。

2. 有机硅橡胶

(1)有机硅橡胶的性质：硅橡胶最突出的性能是它能在 -60°C 至 $+200^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内应用，一般有机硅橡胶在受热超过限度时则逐步变粘，硅橡胶则在 200°C 以上逐渐变硬以至变脆。

除耐热外，硅橡胶的突出性能，是耐油，耐溴氧，半小

时即可硬化变形有机橡胶的情况下，硅橡胶可以支持 2,000 小时。

它的 Shore 氏硬度为 40~80，伸展度可达 400%，耐化学腐蚀及绝缘性能都很好。

有机硅橡胶的抗张力比较差，只有 70 公斤/平方公分，最大弱点是它会被过热的水蒸汽渐渐解聚而变形。

有机橡胶极易被燃，冒黑烟余留灰分约 5%，硅橡胶很难燃烧，烧时冒白烟余留灰分约 90%。

(2) 有机硅橡胶的品种：根据使用的要求不同，硅橡胶可以制成不同的形态，通常有液状、糊状及块状三种，液状的可用于喷、涂、刷或浸渍等场合。制法即将分碎的硅橡胶溶于甲苯、二甲苯或汽油内，使用后，先蒸去溶剂再于 150°C 热处理。

糊状硅橡胶为不含溶剂的稠液，因稠度较高，只能用力涂抹而不能采用与溶液同法，有各种不同稠度的胶糊，其生产方法是根据选用不同硅氧烷聚合体，并不是采用溶剂稀释。

块状硅橡胶：块状硅橡胶的形态及加工方法都和有机橡胶差不多，模塑时间较短，但温度较高（约 150°C），成型后需经过在 250°C 热处理。

用活性的 SiO_2 填充可以制得透明成品。

3. 有机硅液（硅油及硅脂）

液态有机硅的一切用途都根据它比有机液体具有一些特殊性质，上面已经说明缩聚度及所代有机基是决定它的性能的主要条件，例如甲基聚硅氧烷耐氧化温度可达 200°C，乙基是 130°C，丁基只有 120°C，热粘度稳定性因所代分子增大而降低，其他如折光系数，表面张力，及比重则相应升高，

同时因有机基分子的增大而使聚硅氧烷具有更高的有机化合物的性质

苯基可使聚硅氧烷，更能耐热，但純苯基聚硅氧烷则为較脆的固体，所以最多用的聚硅氧烷液是甲基的，其次便是甲基苯基的，甲基苯基硅液可于 250°C 繼續受热 1,500 小时不焦化。

这些液体除热稳定性外，还有极低的热粘度系数，油状滑潤性，耐压性及灭泡性等。

硅液(硅油、硅乳、硅脂)。

硅液都是无色、无味、无嗅、透明、具有不同粘度的液体，它們具有极低的热粘度变化及极高的热稳定性，低凝固点，高着火点，对于金属及塑料皆无损坏作用，对人体无毒，并有热稳定的介电性能。

工业上最重要的硅液有二甲基硅液甲基苯基硅液及一甲基硅液几种，硅液的性质：甲基硅液耐氧化温度可达 180°C ，含苯基的硅液可达 250°C ，高于这个温度則开始側基的逐漸氧化，引起交鏈，直到变稠而胶化，但在絕氧下可达 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ 。过热可以解聚，解聚体可以燃燒，对于多数化学品的腐蝕皆有一定的抵抗力。对于有机橡胶稍有收縮作用。吸收氮气及二氧化碳，可溶于四氯化碳，甲苯、二甲苯、汽油、乙醚等。它們是完全拒水的，但不能抵抗水蒸汽，其拒水能力大致与石蜡相等，由于不能抵抗水蒸汽，所以硅液不能用作金属防銹层。

它們的沸点根据分子的构造而不同，也随分子的聚合度而增加，例如二聚体为 100°C ，而 8 聚体則为 $185^{\circ}\text{C}/20\text{mm}$ ，但凝固点統为 (-60°C) 至 (-80°C) 而不随分子量变化。

硅液和碳氢化合物比較，它們突出性能，是热粘度稳定性及压缩性，見于下表：

溫度 (°C)	粘 度 C.S.	
	硅 油	矿 油
98.9	40	10.8
37.8	100	100
-17.8	350	11,000
-37.2	660	23,000
-56.7	1560	—

甲基硅油及碳氢化合物油类在不同压力下的压缩百分数：

25°C 时	500 公斤/平方公分	2500 公斤/平方公分	20,000 公斤/平方公分	40,000 公斤/平方公分
12.8 厘泡甲基硅油	4.5	12.9	29.1	35.3
100 厘泡甲基硅油	4.5	12.7	28.6	34.0
350 厘泡甲基硅油	4.5	12.8	28.9	35.2
1,000 厘泡甲基硅油	4.6	12.7	28.2	35.5
正 庚 烷	5.0	14.3	凝 固	
正 辛 烷	4.4	13.3	—	
正 癸 烷	4.0	12.3	—	
正 十二 烷	3.5	凝 固	—	

甲基硅液具有极低的表面張力，約在 18~22 达因/公分之間，因而具有去泡作用，它的比热和碳氢化合物相似。

甲基硅油的潤滑力比好的矿物油还要差些，对于鋼和鋼組成的軸承中不能构成滿意的潤滑膜。

它們既有优良的防水性也有极强的介电性能。

介电常数 2.2~2.6。

击穿强度为 10,000~20,000 伏/毫米。

绝缘强度为 10^{14} 欧姆厘米。

由于它们有以上的各种突出的优越性能，所以就很广泛的应用在多种工业上，例如玻璃和陶瓷的增水薄膜，各种耐水泡光材料，防震油，液压机油，液体弹簧，刹车油，及可以久不加油的润滑油，此外由于它对化学及生理的惰性已在医学上逐步采用，用硅油，帮助各种塑铸加工上的脱模作用，比任何已知润滑剂为优越。

作为助剂的用途方面，使用极微量硅油即可改进涂料的性能，一般抛光剂中加入硅油后，皆可增加面层的抗水、抗脏作用。

一甲基硅液的主要用途是织物的防水处理，经过这样处理的织物不但可以防水，防脏，还可以延长使用，服用舒适，缝制容易。

硅乳、硅脂就是用硅液掺乳化剂制成的。

四、生产方法

有机聚硅氧烷的不同性能与形态，根本上决定于所采用的有机卤硅烷，有机卤硅烷所具有的官能基的数目(0~4)以及所代有机基的选定(甲基、乙基、苯基等……)。单体的不同水解缩合过程也可以生成不同构造及性能的有机聚硅氧烷。

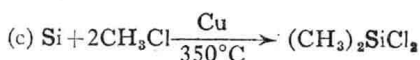
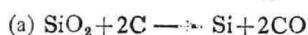
1. 单体的合成

羟基卤硅烷在硅烷系化合物中与卤代硅烷(SiX_4)及正硅酸酯 $[\text{Si}(\text{OR})_4]$ 同为重要系统，[而由于羟基卤硅烷是高分子有机硅化合物单体，于是就形成了突出的重要。在不同羟

基的卤硅烷中，最多应用的是甲基、乙基及苯基卤硅烷，在苏联因为乙醇产量丰富，所以多用乙基及乙苯混基卤硅烷，我们的条件是适于采用甲基或苯甲混基卤硅烷，甲基氯硅烷。

工业上合成甲基氯硅烷有三个常用的方法：

(1) 直接法：



将石英与焦炭在高温电炉中加热即可以得到深灰色微带闪光的元素硅，它的比重是 2.42，熔点 $1,420^\circ\text{C}$ ，我国撫順所产硅素纯度已达 $85 \pm \%$ 。

甲烷的产量在四川最富，上海四郊也有少量甲烷，氯化即可得到氯甲烷。

直接法即在高温下 ($300 \sim 500^\circ\text{C}$) 将氯甲烷气体于硅及催化剂铜两者的熔融物或混合物上通过，而将硅元素一次变为既有甲基又有氯根的有机卤硅烷。

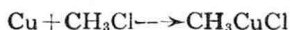
反应时可以不用催化剂，但反应很慢，并且产物不合要求，铜的催化剂有低温及高温两种：

(一) 高温法 将磨细的硅粉及铜粉均匀混合，以 5,000 公斤/公分² 的压力压成小片，然后在 $1,060^\circ\text{C}$ 的温度下以氢气还原，使成多孔熔融体小粒，或打成粉状合金即可使用。

(二) 低温法 使硅和 10~20% 的氧化铜或氯化铜粉混合干燥，并在 300°C 下通氢还原，还原后即可开始反应。

实验室中进行合成：将准备好的硅铜合金或混合物放入

一根燃燒管中，加熱至 300°C 開始以每分鐘約 200 c.c. 之流速通入乾燥氯甲烷氣體，約半小時左右即可自管之尾端開始產生氣體，經冷凝管而凝結為微黃色液體，未反應的 CH_3Cl 可以通過干冰丙酮冷卻液化回收再用，這一反應的機理現在各方尚未一致，比較接近的可能這樣：氯甲烷與金屬銅作用生成甲基氯化銅。



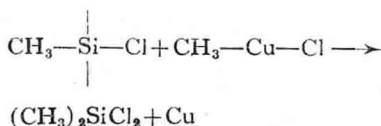
在高温及元素硅存在下，甲基氯化銅分解生成游离的甲基及氯根



游离的甲基氯根再与元素硅进行作用



下一步是另一甲基氯化銅分子加成到已經初步被取代的硅原子上，从而生成二甲基二氯硅烷：



由于操作温度接近生成物的分解温度，所以产物的成分并不仅仅是 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ，主要有下列几类副产物：

(a) $(\text{CH}_3)_4\text{SiCl}_4 - n$ 类的其他产物 ($n=0 \sim 4$)，如：
 CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, SiCl_4 ;

(b) $(\text{CH}_3)_n\text{SiH}_m\text{Cl}_4 - (n+m)$ 类的化合物，主要有
 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 及 SiHCl_3 ;

(c) 含有 2~7 个碳原子的碳氢化合物；

(d) 少量的 H_2 , CH_4 , 及 CH_3Cl ;

(c) 由于高温碳化而产生的少量的碳。

一般实验情况： $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 的含量在混合物产物里可达 60~70%， CH_3Cl 的利用率接近 100%，Si 的利用率可达 90%，24 小时部分反应可达 20~25%。

工业上生产的方式各采用不同的反应设备，多数是保密的，很多人主张采用流动反应床，可以提高催化剂效用，Andrianv 曾建议采用可循环的管状流动反应装置，不但可以提高催化效应而且可以连续作业。

直接合成甲基氯硅烷的方法显然是比其他方法更有工业价值，他的主要缺点，除了不易控制产物成分外，就是不能用以制取带有混合基的羟基氯硅烷，直接合成法的继续研究工作中主要在求得如何提高 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 及简化生产手续。

甲基氯硅烷的稳定界限温度是 250°C ，高于这个温度就可以观察到歧化作用，在一篇专刊文献中报道在 375°C 用 2% 无水 AlCl_3 为催化剂，经过 7~10 小时当歧化作用达到平衡时，三甲基氯硅烷发生下式的重排。



平衡时混合物的成分为：

$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	6.9%
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	80.8%
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	12.3%

另一报道谓将 CH_3SiCl_3 及 CH_3Cl 的混合蒸气通入 450°C 的铝粒填充管同时通入 H_2 气以逐出反应物，产生一部分 AlCl_3 升华物，反应物冷凝后加以分馏发现其成分为：

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	21%
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	11%